



HAL
open science

Assemblage et organisation de nanoparticules semi-conductrices dans des réseaux de défauts topologiques smectiques

Laurent Pelliser

► **To cite this version:**

Laurent Pelliser. Assemblage et organisation de nanoparticules semi-conductrices dans des réseaux de défauts topologiques smectiques. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066300 . tel-01467097

HAL Id: tel-01467097

<https://theses.hal.science/tel-01467097v1>

Submitted on 14 Feb 2017

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.

Université Pierre et Marie Curie

ED397 – Physique et Chimie des Matériaux

Institut des Nanosciences de Paris / Physico-Chimie et dynamique des surfaces

Assemblage et organisation de nanoparticules semi-conductrices dans des réseaux de défauts topologiques smectiques

Par Laurent Pelliser

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Emmanuelle Lacaze

Présentée et soutenue publiquement le 08 juin 2016

Devant un jury composé de :

LACAZE Emmanuelle – Directrice de thèse

DORU Constantin – Rapporteur

GACOIN Thierry – Rapporteur

LOPEZ-LEON Teresa – Examinatrice

PERZYNSKI Régine – Examinatrice

ROSENBLATT Charles – Examineur

A Thibault,

Remerciements :

Cette thèse, ces années passées à l'Institut des Nanosciences de Paris, ont été chargées de physique et d'expérience, bien sûr, mais tout autant d'individus, de personnes présentes tout au long de ce voyage que de celles et ceux qui n'ont fait que passer. La première personne que je dois remercier est celle sans qui rien n'aurait été possible, à plusieurs points de vue, et il s'agit bien évidemment d'Emmanuelle Lacaze, ma directrice de thèse. Je me suis décidé, il y a quatre ans, en cherchant un stage avec débouché en doctorat, non pas sur un laboratoire ou un sujet, mais sur une personne, sur quelqu'un qui avait une passion en me parlant de ce qu'elle faisait. Je n'ai pas regretté ce choix parce que j'ai été encadré par quelqu'un qui m'a aidé et poussé lorsque cela était nécessaire, qui m'a laissé le champ libre à d'autres moments, et qui ne demande pas plus que ce qu'elle donne, à savoir le maximum.

Je tiens aussi à remercier mes rapporteurs, Constantin Doru et Thierry Gacoïn, pour le temps pris à évaluer ce travail et au reste du jury, Teresa Lopez-Leon, Régine Perzynski et Charles Rosenblatt, pour m'accompagner durant cette dernière épreuve. A Charles Rosenblatt je dois d'autres remerciements pour m'avoir accueilli dans son équipe à Case Western Reserve University durant deux étés consécutifs, où j'ai pu découvrir un environnement de travail et de vie différent de tout ce que j'avais pu expérimenter jusqu'alors, et pour avoir été une personne mémorable avec qui discuter. Merci à Agnès Maître, Luigi Carbone, Raul Rodriguez et Alberto Bramati pour leur aide décisive dans mes expériences, mettant à ma disposition leur temps et leur équipement pour me permettre de réaliser mes objectifs.

Ce voyage a aussi eu des compagnons de route, en premier lieu les autres doctorant(e)s et stagiaires avec qui j'ai eu la chance d'avoir de bons moments tant au travail qu'en-dehors. Delphine, bien sûr, qui m'a appris presque tout ce que je sais sur la façon de faire mes échantillons, sur mon travail en tant que doctorant et comme rappel permanent que même lorsque les choses sont dures, elles restent possible. Ian, notre géant d'outre-Atlantique avec qui j'ai pu avoir d'excellentes (et souvent hilarantes) discussions tous les jours où nous étions du même côté de l'océan. Iryna, souriante et enjouée même aux moments les plus sombres, Brigita, excellentes collègues aux attentions touchantes, Inès, qui ne fait jamais rien à moitié, Sharif, sans qui notre bureau ne serait définitivement pas le même (and, if you read this, it's "Hedwig"), Nathalie, toujours pleine d'entrain comme au premier jour, Francia et nos longues discussions en salle de chimie, Anja, la sainte-patronne des stagiaires, Yoann et Loïc, notre paire de stagiaires voyageurs, et la nouvelle génération, Syou P'heng, qui prend la suite pour quelques années mémorables. En-dehors de notre équipe, il y a eu celles et ceux parmi les doctorants avec qui j'ai travaillé des jours durant, Mathieu, Lo'an, Stefano, Amit, Godefroy, pour faire fonctionner des expériences pourtant simples (en théorie, du moins).

Au niveau du laboratoire, j'ai profité d'une excellente ambiance jour après jour (et quelques nuits aussi), et je désire remercier celles et ceux qui font tout fonctionner : le personnel de soutien. Depuis le personnel d'entretien à la gestion informatique, financière et au secrétariat, j'ai trouvé des personnes à qui parler, à écouter et à apprécier jour après jour. Merci aux François, Natalia, Lucdivine et aux autres !

Merci à celles et ceux du laboratoire qui m'ont aidé au jour le jour, Bernard, Yves, Jean-Noël, Olivier, Patricia, Sébastien, Nadine, Geoffroy et Michel !

Mais quoi qu'en disent les rumeurs et les horaires, il existe aussi une vie en-dehors de la thèse (si, si), et avec elle, d'autres personnes à remercier pour m'avoir aidé à rester en un seul morceau pendant tout ce temps. Rémi, pour nos discussions et la possibilité d'avoir un peu d'influence sur ton processus créatif, Jérémy, pour avoir été là à l'époque et m'avoir appris beaucoup sur moi-même, Angeline et Emilie, pour avoir supporté "le cas" pendant ces soirées et ces sorties, Ernest Hart, pour m'avoir fait plonger dans le rêve de Lauren F., au grand désespoir (amusé) de presque toutes mes connaissances, à Alexandre, pour d'excellentes sorties et discussions dans un domaine presque aussi technique mais entièrement différent que ma thèse, à Jorge Cham pour m'avoir fait rire, comme des milliers d'autres doctorants, pendant toutes ces années (et le cycle s'achève, puisque c'est moi qui vais cette fois-ci fournir la *free food*). To you guys on SB. All of you.

Et probablement les personnes les plus importantes : ma famille. Merci à mes parents, qui m'ont soutenu de toutes les façons possibles et imaginables depuis bien avant ce doctorat. Vie de dingue, hein ?

Table des matières :

Remerciements :	3
Introduction	8
Chapitre 1 : Cristaux liquides et auto-assemblage de nanoparticules	10
1.1. Introduction aux cristaux liquides	10
1.1.1. Structure et historique	10
1.1.2. Phases smectique et nématique	11
1.2. Défauts dans les cristaux liquides smectiques	14
1.2.1. Dislocations coin et vis	14
1.2.2. Disinclinaisons	15
1.2.3. Joints de grain et coniques focales	15
1.3. Coûts énergétiques dans une structure de cristal liquide	17
1.3.1. Energie des déformations	17
1.3.2. Joints de grain	21
1.3.3. Energie d'ancrage	22
1.4. Stries huileuses	23
1.4.1. Contrôle des stries huileuses par ancrage	24
1.4.2. Etat des connaissances sur les structures de stries huileuses smectiques	27
1.5. Auto-organisation de particules dans des cristaux liquides	33
1.5.1. Interaction des particules avec les cristaux liquides	33
1.5.2. Travaux actuels sur le piégeage de particules dans les stries huileuses	38
1.6. Nanoparticules semiconductrices	40
1.6.1. Propriétés des nanoparticules semi-conductrices	40
1.6.2. Propriétés des particules de type core-shell et dot-in-rod	44
1.6.3. Dot-in-rods utilisés dans les travaux	46
1.6.4. Auto-organisation et alignement de nanoparticules	47
1.7. Conclusions	49
Chapitre 2 : Films de 8CB pur sur substrats de polymère	52
2.1. Protocole expérimental	52
2.1.1. Préparation des substrats	52
2.1.2. Protocole expérimental	54
2.1.3. Etude des échantillons par microscopie optique en polarisation	56
2.2. Observation et caractérisation des stries huileuses par diffraction en rayons X	62
2.2.1. Protocole expérimental	64
2.2.2. Analyse des données de diffraction	68
2.2.3. Affinement du modèle de stries huileuses	71
2.3. Mesures en ellipsométrie	73

2.3.1.	Protocole expérimental	73
2.3.2.	Résultats.....	75
2.4.	Discussion	79
2.5.	Caractérisation de l'influence de paramètres additionnels par microscopie optique	81
2.6.	Conclusion.....	89
Chapitre 3 :	Alignement de nano-objets individuels dans des stries de cristal liquide	92
3.1	Protocole expérimental et unicité des particules.....	92
3.1.1	Préparation des solutions de dot-in-rods.....	92
3.1.2	Observation des particules par photoluminescence	93
3.1.3	Mesure de l'unicité des particules observées.....	95
3.2	Polarisation de la photoluminescence.....	97
3.2.1	Mesure directe.....	97
3.2.2	Mesure par défocalisation	102
3.3	Degré de polarisation de particules uniques.....	104
3.3.1	Hypothèse d'un décalage zénithal.....	106
3.3.2	Influence de la dimension des particules sur les propriétés d'alignement et de degré de polarisation.....	109
3.4	Vérification du phénomène d'alignement à échelle macroscopique	116
3.5	Conclusion.....	117
Chapitre 4 :	Structuration et organisation d'amas de particules au sein de stries huileuses	121
4.1	Observation d'amas multiples de particules par photoluminescence.....	121
4.1.1	Préparation des échantillons et du dispositif expérimental.....	121
4.1.2	Traitement initial des images	125
4.1.3	Analyse des images.....	125
4.1.4	Mesure de particules uniques – calibration des données.....	128
4.2	Auto-organisation des particules dans les échantillons	130
4.2.1	Relation entre la structure et la réponse optique d'un amas de particules	130
4.2.2	Effets généraux des particules sur les structures de stries huileuses.....	133
4.3	Interprétation des données de surface et d'intensité.....	140
4.3.1	Résultats.....	140
4.3.2	Localisation des spots dans les stries – Discussion.....	146
4.4	Analyse des données de polarisation.....	148
4.4.1	Mesure des degrés de polarisation	148
4.4.2	Différences de comportement entre les structures de cristal liquide.....	153
4.4.3	Analyse de la structure des spots de degré de polarisation connu	156
4.4.4	Correction de l'intensité d'une particule unique.....	157
4.5	Conclusions	167
Conclusion	169

Annexe 1 : programme de traitement	172
Annexe 2 : abaque des teintes de Newton.....	178
Bibliographie	179

Introduction

Nous proposons d'étudier au cours de cette thèse l'auto-assemblage et l'organisation d'émetteurs de photons uniques, ici des nanoparticules anisotropes de configuration cœur/coquille, au sein des défauts topologiques d'une structure de cristal liquide. Ce type de matériau hybride nanoparticule/cristal liquide suit une philosophie de travail dans laquelle un matériau est utilisé comme un support pour induire des propriétés spatiales ou d'organisation dans un second, les cristaux liquides représentant un candidat régulièrement utilisé pour un tel rôle (Bisoyi, 2011) (Lagerwall, 2012).

En effet, les cristaux liquides représentent eux-mêmes un ensemble de matériaux que l'on pourrait qualifier de "hybrides", avec une structure interne et des contraintes sur leurs molécules, mais gardant en même temps un plus grand nombre de degrés de liberté qu'un système cristallin et caractérisés par des structures de défauts.

L'usage des cristaux liquides, et plus précisément de la structure présentée et étudiée dans cette thèse, vient se positionner dans le prolongement des travaux réalisés par notre équipe, tant pour comprendre la structuration interne du phénomène dit de stries huileuses, mais aussi pour utiliser celles-ci comme un support facilitant l'auto-organisation de particules et comprendre les phénomènes sous-jacents. La capacité des "stries huileuses" à capturer des particules et à former des structures anisotropes avec celles-ci a été explorée préalablement (Coursault, 2013) et ouvre ainsi la voie pour notre objectif principal qui est, en outre de poursuivre nos efforts vers une meilleure compréhension de la structure de ces stries, de pouvoir contrôler l'orientation et les propriétés électromagnétiques de particules semiconductrices anisotropes, au-delà des nanoparticules sphériques étudiées jusque là. Ainsi, nous serions en mesure de démontrer que les propriétés de capture des particules présentées par les défauts des stries huileuses peuvent être utilisés sans distinction de matériau, mais aussi que ces défauts représentent une méthode d'auto-assemblage capable d'imposer non seulement la position de particules, mais leur orientation, ce qui constitue l'un des paramètres les plus importants pour les applications utilisant des nano sources de lumière polarisée.

Ce travail est donc divisé en quatre chapitres :

- Nous présentons dans le premier chapitre les différents matériaux avec lesquels nous allons travailler, depuis les cristaux liquides jusqu'au dot-in-rods semi-conducteurs, en explorant leurs propriétés structurales et électromagnétiques. Ensuite, nous discutons de leurs interactions, lorsque des particules de taille micro- et nanométrique sont insérées dans des structures de cristal liquide, et, de façon plus générale, les travaux réalisés jusqu'ici sur l'auto-assemblage de nanorods, en particulier dans l'optique d'une structuration semblable aux cristaux liquides ou utilisant des cristaux liquides.
- Le deuxième chapitre traite de façon poussée des stries huileuses dans le 8CB et présente les travaux réalisés sur celles-ci avec des études en microscopie optique polarisée, diffraction de rayons X et en ellipsométrie. L'analyse de ces données, la modélisation et le test des hypothèses ayant résulté de celles-ci sont ensuite présentés pour aboutir à un modèle de la structure interne des stries huileuses et de son évolution suivant plusieurs paramètres.

- Dans le troisième chapitre, nous discutons de l'auto-organisation de particules individuelles anisotropes, par ailleurs émetteurs de photons uniques au sein des défauts dans les cristaux liquides, en détaillant les moyens utilisés pour non seulement observer ces particules, mais les caractériser de façon plus poussée en étudiant leur unicité et leur polarisation. Ces résultats, en particulier ceux des degrés de polarisation, sont analysés de façon statistique afin de discuter du comportement des particules une fois piégées dans les stries huileuses.
- Dans le quatrième chapitre, l'étude s'élargit pour aborder les *amas* de particules davantage que les particules individuelles. Nous y présentons le développement d'outils de traitement du signal spécifiques à ces expériences, qui nous permettent d'analyser des volumes élevés de données de façon à détecter et analyser des tendances sur des zones contenant des milliers de particules. Ces éléments sont discutés en détail et analysés avec le recul donné par les chapitres précédents pour pousser encore plus loin notre compréhension des stries huileuses, de la façon dont les particules s'y font piéger et de l'influence de l'agrégation elle-même sur leurs propriétés.

Chapitre 1 : Cristaux liquides et auto-assemblage de nanoparticules

1.1. Introduction aux cristaux liquides

1.1.1. Structure et historique

Les cristaux liquides représentent une catégorie de matériaux aux propriétés étudiées depuis environ un siècle et demi, à partir du moment où ils ont été identifiés pour leurs caractéristiques différentes des matériaux cristallins ou amorphes conventionnels. Le nom de cristal liquide a été donné au XIX^{ème} siècle par Lehmann (Lehmann, 1889) et leurs propriétés spécifiques ont ensuite été analysées et classifiées au début du XX^{ème} siècle par Friedel (Friedel, 1922).

La propriété la plus importante est, comme leur nom l'indique, de s'organiser suivant une phase intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide présents dans les autres matériaux. Les conditions d'apparition de cette phase supplémentaire, dite phase mésomorphe, vont dépendre du cristal liquide considéré. Dans le premier cas, la nouvelle phase apparaîtra pour des valeurs de températures spécifiques et le matériau sera appelé "thermotrope". Dans le second cas, on parlera de cristal liquide "lyotrope", et la phase mésomorphe se formera lors de la dilution du matériau dans un solvant, à certaines concentrations.

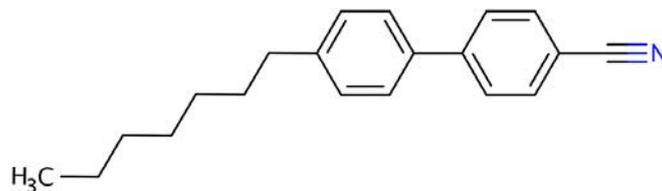


Figure 1 : molécule de 4-octyl-4'-cyanobiphényle (8CB) avec sa tête composée d'un groupe CN et de deux groupes phényle, et sa chaîne carbonée.

Le cristal liquide étudié et utilisé dans les travaux présentés ici, le 4-octyl-4'-cyanobiphényle, ou 8CB, est un matériau thermotrope. Ceux-ci peuvent être catégorisés de façon plus précise suivant la forme de leurs molécules, qui peut avoir l'apparence d'un bâtonnet ou d'un disque, matériaux respectivement appelés "calamitiques" et "discotiques". La molécule de 8CB, composée d'un groupe CN, de deux groupes phényle et d'une chaîne de huit carbones, appartient à une phase dite des nCB, où n correspond à la longueur de la chaîne alkyle du matériau (ici, 8 carbones dans la chaîne alkyle, Figure 1), et dont les températures de transition dépendent de celle-ci (Oswald, et al., 2005). Ces molécules appartiennent aux groupes calamitique et thermotrope et sont composées de deux parties : une tête ou un cœur (le groupe CN et les groupes phényle), et une chaîne (la chaîne alkyle). La chaîne et la tête de la molécule, considérées indépendamment l'une de l'autre, ne vont pas être miscibles, et l'apparition d'une phase de cristal liquide sera liée à cette "contradiction" inhérente à la molécule. Les différentes propriétés

de transition de phase vont causer la formation de phases intermédiaires entre l'état cristallin et l'état isotrope/liquide. En effet, lorsque l'on a des phases non-miscibles pour chacun de ces éléments, qui font néanmoins partie intégrante d'une même molécule, celle-ci va se retrouver confrontée à un conflit interne lorsque les deux éléments de la molécule seront à l'état liquide, puisque la non-miscibilité va s'opposer au mélange entre les phases, qui sont cependant mises ensemble par leur appartenance commune à la molécule. Le 8CB présente un groupe octane et un groupe biphenyl-4-carbonitrile. Le premier est en phase liquide entre -60 °C et $125,6\text{ °C}$, tandis que le second reste solide jusqu'à $28,5\text{ °C}$ et devient gazeux à $42,5\text{ °C}$. Pour des températures suffisamment faibles mais au-delà de la transition de phase de chaque "fragment" de la molécule, la non-miscibilité va avoir un effet au niveau de l'organisation des molécules : on observe dans la Figure 2 l'apparition de deux phases intermédiaires, nommées "smectique A" et "nématique", apparaissant à partir de la température où les deux composants de la molécule seraient en phase liquide isotrope de leur côté.

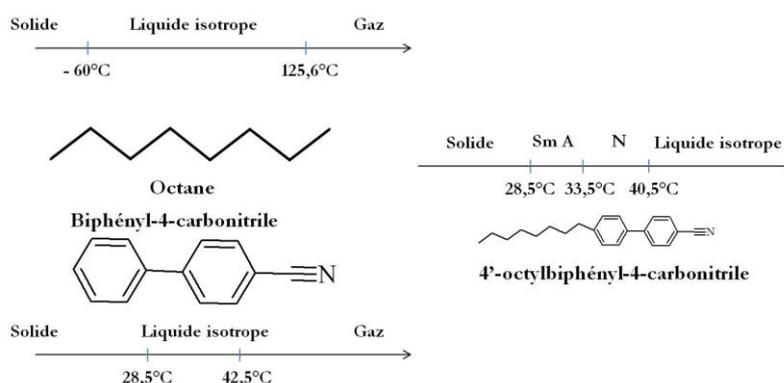


Figure 2 : propriétés de changement de phase du 8CB et de ses composants, chaîne octane et tête biphenyl-4-carbonitrile.

Le matériau présente une réponse spécifique à ce conflit de miscibilité entre les deux moitiés de ses molécules : l'organisation de celles-ci en "micro-phases" où les deux groupes sont séparés autant que possible sans pour autant briser les molécules, ce sont les phases cristal liquide.

1.1.2. Phases smectique et nématique

La phase nématique, présente dans le 8CB entre $33,5\text{ °C}$ et $40,5\text{ °C}$, est définie comme une rupture de la symétrie d'orientation de la phase liquide. Les molécules vont avoir tendance à s'orienter autour d'une direction spécifique, le directeur (n sur la Figure 3, haut). Elles gardent une liberté de mouvement, mais l'orientation imposée traduit une manière de réduire la mixité entre les deux groupes non-miscibles. Cependant, il est nécessaire de réaliser que l'orientation ne sera pas imposée de façon absolue et que la phase aura un paramètre d'ordres dépendant directement de la distribution de cette orientation, suivant qu'elle soit plus ou moins large autour du directeur (angle θ par rapport au directeur).

$$S = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle$$

Cette phase est caractérisée par une symétrie de translation et deux symétries de rotation, une suivant le directeur pour des angles quelconques et une pour les autres axes pour des angles multiples de 180° . Cet axe privilégié le long d'un directeur pour un système composé de molécules en forme de bâtonnets se manifeste sous la forme d'un axe de propagation extraordinaire de la lumière, parallèle au vecteur directeur, avec un indice de réfraction, l'indice extraordinaire n_e et, dans le plan perpendiculaire au directeur, un indice ordinaire n_o . Ces deux indices provoquent l'apparition d'un phénomène dit de biréfringence, observé dès les débuts de l'étude des cristaux liquides, et qui est une des propriétés permettant les observations présentées dans cette thèse. Un matériau est dit biréfringent lorsque la lumière se propage de façon anisotrope, lorsqu'il y a plusieurs indices de réfraction au sein du matériau, au nombre de deux ou trois pour la plupart des matériaux biréfringents, suivant que le milieu présente un ou deux axes optiques (un, dans le cas du 8CB en phase nématique ou smectique A).

Phase smectique A

Lorsque la température diminue, réduisant le désordre de la structure, le 8CB passe de la phase nématique à une phase dite smectique A. Les deux groupes de la molécule sont toujours dans la même phase, mais s'arrangent différemment : la phase smectique A correspond alors à un niveau d'ordre intermédiaire entre la phase cristalline (position et orientation fixées) et la phase nématique (orientation globalement fixée mais non absolue, associée à une liberté de position) : il y a cette fois-ci une perte de liberté de position, les molécules devenant fixées sur l'axe du directeur. Elles forment des couches périodiques perpendiculaires au directeur, composées de molécules en moyenne parallèle à celui-ci mais libres de se déplacer au sein de la couche.

Cette structure s'explique en considérant chaque molécule comme un assemblage des deux groupes non miscibles décrits plus haut : chaque couche se comporte comme deux sous-couches, une composée du groupe biphényle, l'autre du groupe octane, et qui adoptent cette configuration pour se mélanger le moins possible, réduisant pour chaque groupe le nombre de voisins de l'autre groupe. Ces couches ont été mesurées comme étant d'épaisseur égale à 3,16 nm (Leadbetter, et al., 1976).

Cette phase (Figure 3) est caractérisée elle aussi par des indices ordinaire et extraordinaire, donc par de la biréfringence (indice ordinaire, perpendiculaire aux molécules, égal à 1.518 et indice extraordinaire, parallèle à celles-ci, égal à 1.673).

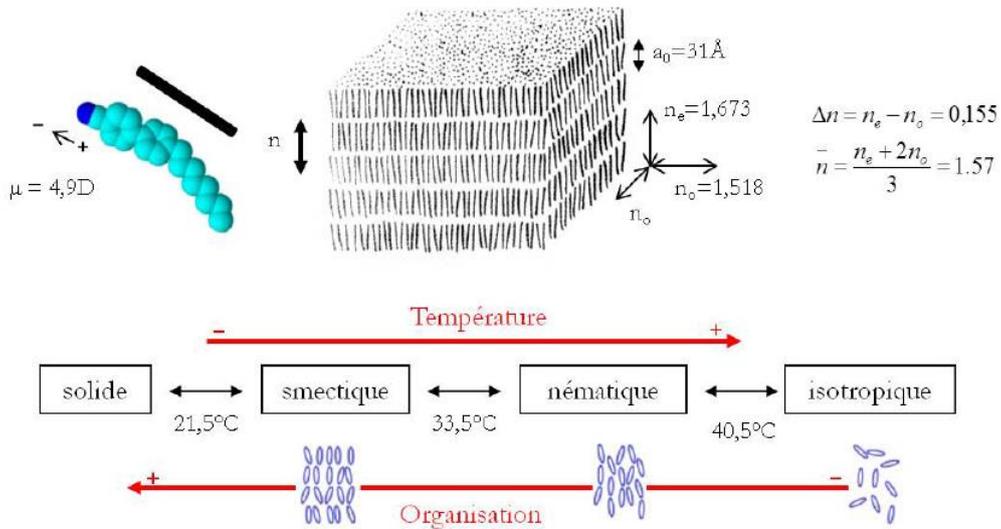


Figure 3 : haut : structure d'un cristal liquide en phase smectique, organisation des molécules en couches et variabilité de l'indice optique suivant l'axe, bas : phases du 8CB

On notera aussi l'existence d'autres phases caractéristiques des cristaux liquides, à savoir d'autres phases smectiques (B, C, etc.) présentes dans des matériaux différents et la phase dite cholestérique, chirale, qui est caractérisée par une rotation des molécules de cristal liquide suivant l'axe du directeur, les molécules restant parallèles les unes aux autres dans les plans perpendiculaires au directeur lui-même (Kleman, 1977). On peut généraliser les phases smectiques autour du schéma présenté en Figure 4, avec les axes caractéristiques de la couche smectique : l'axe k , perpendiculaire à la couche, l'axe c , parallèle à la couche et coplanaire à l'axe des molécules et l'axe p , perpendiculaire au plan formé par k et c . A ces axes s'ajoute le vecteur directeur n de la couche, qui est l'axe principal des molécules au sein de celle-ci. Dans le cas de la phase smectique A présente dans le 8CB, les axes n et k sont confondus, et c et p n'ont pas d'orientations privilégiées.

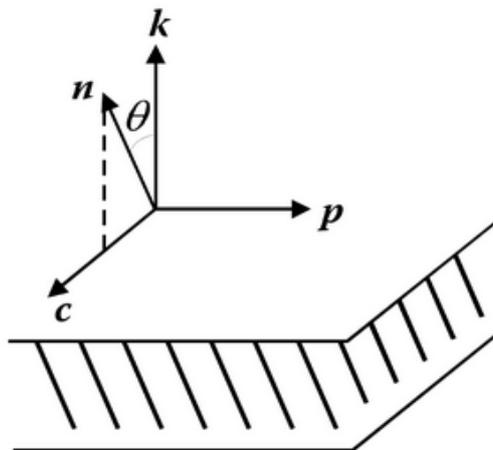


Figure 4 : représentation d'une couche smectique C (Jakli, et al., 2006)

1.2. Défauts dans les cristaux liquides smectiques

1.2.1. Dislocations coin et vis

Si on considère ici la phase smectique, la configuration normale du cristal liquide est, comme décrit plus haut (Figure 3), un empilement de couches parallèles les unes aux autres au sein desquelles les molécules de cristal liquide peuvent se déplacer tout en gardant une orientation en moyenne identique. Cependant, il va nécessairement exister des défauts, des zones ponctuelles ou linéaires dans lesquelles les molécules ne vont pas pouvoir s'organiser dans la phase smectique, pour des raisons de contraintes subies par le milieu environnant (et d'impuretés dans le milieu).

La première dislocation à considérer ici est la dislocation dite coin (Figure 5, gauche). On considère une structure de cristal liquide faite d'un grand nombre de couches parallèles les unes aux autres, suivant un plan $\langle xy \rangle$. On définit ensuite une ligne suivant l'axe x ou l'axe y et on introduit une nouvelle couche entre deux couches existantes à partir de cette ligne. Les couches pré-existantes vont alors s'écarter et repousser à leur tour leurs voisines pour permettre à la nouvelle structure de se normaliser. La dislocation est donc une ligne appartenant au plan des couches du cristal liquide avec un vecteur de Burgers perpendiculaire à ce plan (on a rajouté une couche – ou plusieurs – et le vecteur est l'épaisseur de la ou les couche(s) en plus).

Une dislocation vis est un autre défaut linéaire qui va être caractérisé par un phénomène de rotation hélicoïdal autour de la ligne du défaut. Cette ligne va, contrairement au cas de la dislocation coin, être perpendiculaire au plan des couches de cristal liquide, et autour d'elle les couches vont se séparer partiellement, comme illustré en Figure 5, droite. Le vecteur de Burgers de la dislocation sera à nouveau perpendiculaire au plan des couches de cristal liquide.

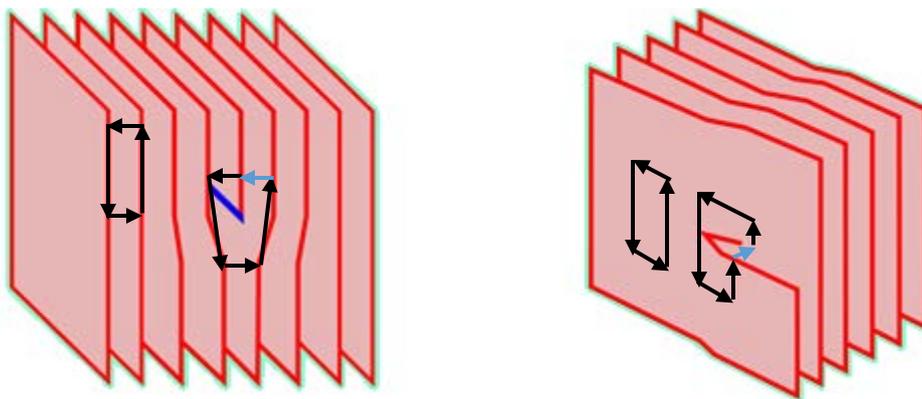


Figure 5 : illustration des dislocations coin (gauche) et vis (droite) pour des couches de cristal liquide. Vecteur de Burgers représenté en bleu.

1.2.2. Disinclinaisons

Une disinclinaison est un défaut linéaire autour duquel les couches de cristal liquide vont se courber, de façon positive (telle une parabole autour de son foyer) ou négative (hyperbole autour du foyer), le défaut étant présenté sur la Figure 6 avec L la ligne de défaut et les parois des couches représentées autour de celle-ci.

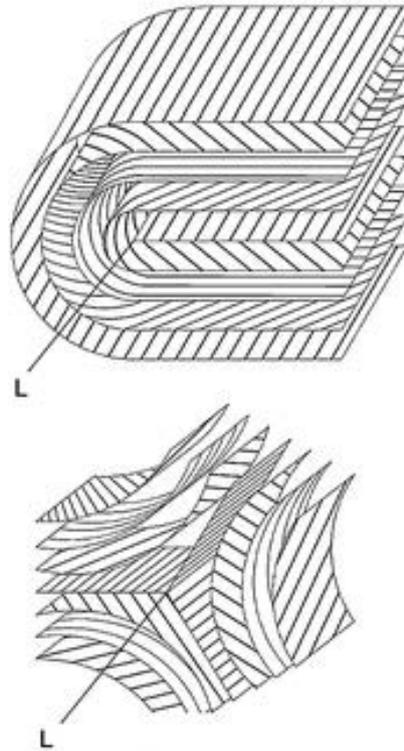


Figure 6 : défauts de type disinclinaison (Rey), disinclinaison à courbure positive (haut) et à courbure négative (bas)

Les dislocations coin et vis sont caractérisées par un décalage d'une ou plusieurs couches d'une distance multiple de l'épaisseur d'une couche individuelle, avant de revenir à leur configuration normale en s'éloignant, elles sont des défauts de translation. Les disinclinaisons présentées ci-dessus sont caractérisées, au contraire, par la rotation des couches présentes à proximité de l'axe du défaut : elles sont des défauts d'orientation.

1.2.3. Joints de grain et coniques focales

Coniques focales

Les défauts d'orientation et de translation décrits plus haut sont unidimensionnels, présents autour d'un axe. Il existe cependant des catégories de défauts s'organisant autour de structures bidimensionnelles. En premier lieu, on peut considérer les coniques focales. Il s'agit d'une combinaison de défauts d'orientation et de translation sur deux courbes autour desquelles les couches de cristal liquide vont être en rotation : une hyperbole et une ellipse. On peut voir sur la Figure 7 la structure locale d'un de ces défauts, avec les couches formant d'une part une

structure ressemblant à un tore autour de l'ellipse, avec une courbure positive autour de celle-ci, et étant en rotation autour de l'hyperbole (ligne quasi-v verticale sur la Figure 7). Les deux courbes caractéristiques de la conique focale sont intrinsèquement connectées l'une à l'autre, puisque le sommet d'une courbe passe nécessairement par le foyer de la seconde. Cet agencement est indispensable au maintien d'une distance intercouche constante en-dehors du cœur de défaut (l'hyperbole et l'ellipse) où le paramètre d'ordre smectique peut ne plus être défini (il n'y a plus de structure de couche).

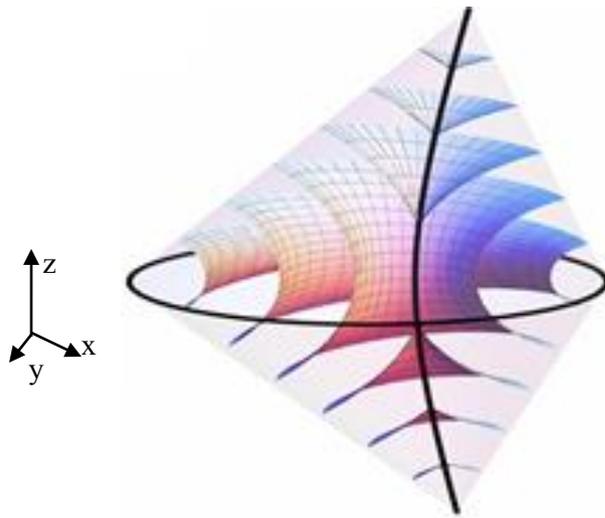


Figure 7 : coniques focales, combinaison d'une ellipse (dans le plan xy) et d'une hyperbole (dans le plan xz) (Honglawan, et al., 2013)

Ces défauts, bien plus complexes, ne peuvent se former sur des épaisseurs trop petites, et sont très aisément visibles en microscopie optique de par leur grande taille.

Joint de grain

Au contact entre deux domaines de cristal liquide, on va avoir une surface de séparation, un défaut bidimensionnel dit de "joint de grain", dont l'organisation va dépendre de la désorientation des couches entre chaque domaine. La principale structure de ces surfaces est la paroi de flexion, lorsque les deux domaines sont constitués de couches orientées différemment dans un même plan. Les couches vont alors avoir tendance à se courber de chaque côté de la paroi pour se raccorder proprement. Le comportement des couches va cependant dépendre de l'angle θ de désorientation entre chaque domaine et la paroi, puisque le coût en énergie de la dilatation va augmenter avec cet angle.

On se retrouve dans une situation où il est nécessaire de comprendre et de quantifier le coût énergétique des différents types de défauts existants au sein du cristal liquide pour déterminer la structure que va prendre le défaut lui-même

1.3. Coûts énergétiques dans une structure de cristal liquide

1.3.1. Energie des déformations

Energie d'une phase smectique

L'énergie libre d'un domaine de cristal liquide est définie par deux valeurs, l'énergie présente dans ses déformations et défauts, que nous allons aborder immédiatement, et l'énergie d'ancrage, dans une sous-partie suivante. En déterminant les coûts en énergie des différentes configurations que les couches du cristal liquide peuvent adopter, on peut déterminer quelle sera, dans un cas ou un autre, la structure la plus favorable et dans quelles conditions celle-ci changera au profit d'une autre.

Lorsque l'on considère une zone du cristal liquide, les déformations pourront modifier la structure des couches, au travers de leur vecteur directeur n de plusieurs façons différentes (on considère ici les vecteurs définis dans la Figure 4). La décomposition des déformations en des composantes élémentaires et le calcul de l'énergie de celles-ci a été effectué par Franck d'après les travaux de Oseen sur les écoulements de fluides incompressibles. Tout d'abord, un défaut peut induire une évolution du vecteur directeur d'une couche le long de celles-ci. Dans ce cas, il va y avoir un coût en énergie associé au rayon de courbure R de la couche et à un module d'élasticité K_1 . Il s'agit des déformations dites de splay (Figure 8), pour lesquelles on va exprimer ce coût comme :

$$E_1 = K_1 \cdot (\text{div}(\vec{n}))^2 \approx \frac{K_1}{R^2}$$

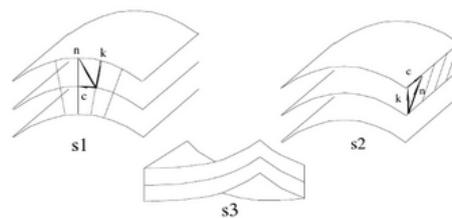


Figure 8 : illustration des déformations de type splay pouvant être subies par des couches smectiques. Les cas présentés ici ne sont pas différentiables dans le cas des couches smectiques A (le vecteur c n'étant pas défini de façon physique par l'orientation moyenne des molécules de cristal liquide) (Jakli, et al., 2006)

Le second type de modification que le vecteur directeur peut théoriquement subir dans les couches de cristal liquide est une flexion, une situation où n varie de façon progressive d'une couche à l'autre. Ce type de déformation a un coût en énergie qui s'exprime alors suivant $K_2(\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2$, avec K_2 un module d'élasticité associé aux déformations de flexion. Enfin, le dernier type de déformation pouvant présenter un coût en énergie local est la déformation en torsion, dans laquelle le vecteur directeur n tourne autour d'un vecteur a perpendiculaire à n lorsque l'on progresse suivant a . Le coût local en énergie de ce dernier type de déformation est

$K_3(\mathbf{n} \wedge \text{rot } \mathbf{n})^2$, avec K_3 un dernier module d'élasticité pour le matériau considéré. La densité d'énergie libre F_d initialement définie pour une phase nématique peut donc s'écrire suivant l'équation de Franck-Oseen :

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \wedge \text{rot } \mathbf{n})^2$$

Cependant, si l'on prend en compte les contraintes associées à la phase smectique que nous étudions, certains termes peuvent disparaître. Nous sommes en effet dans une configuration smectique A qui, comme indiqué lors de la discussion initiale autour de la Figure 4, simplifie grandement la situation pour nous, puisque le vecteur \mathbf{n} va rester globalement perpendiculaire aux couches du cristal liquide. Cela implique que, si on est dans un ensemble de couches parallèles les unes aux autres, il ne pourra pas y avoir de flexion à un niveau autre que négligeable, puisqu'une flexion impliquerait un changement progressif de l'angle de chaque couche du cristal liquide, une morphologie qui n'est pas compatible avec la structure étudiée. Le second terme de l'équation de Franck-Oseen est donc nécessairement nul. Dans le dernier terme, on considère la rotation du vecteur directeur, mais celui-ci va, à nouveau, garder une orientation globalement constante tant le long de chacun des axes du plan des couches que perpendiculairement à celui-ci. On se retrouve donc à éliminer le dernier terme.

L'orientation perpendiculaire aux couches du directeur dans la phase smectique A implique que les phénomènes de compression-dilatation vont rester faibles puisque les molécules ne pourront pas s'incliner dans le plan des couches. Ces éventuels phénomènes peuvent être exprimés suivant un terme simplifié $B\varepsilon^2$ (Kleman, 1977) avec le paramètre B le module de compressibilité associé au cristal liquide et ε la dilatation relative de la couche de cristal liquide par rapport à son épaisseur normale. La validité de cette approximation tient à la condition que la courbure associée aux déformations de splay reste inférieure à l'ordre de grandeur de la compression. Si l'on considère l'équation simplifiée, on a :

$$F_d = \frac{K_1}{2R^2} + B\varepsilon^2$$

Il faut alors, pour rester dans l'approximation, que le premier terme, de splay, soit caractérisé par un rayon de courbure suffisamment élevé pour éviter d'atteindre l'ordre de grandeur des perturbations de compression. Cela équivaut à avoir $R < \sqrt{\frac{K_1}{B}} = \lambda$, avec le paramètre λ , rayon de courbure limite, évalué aux alentours de 10 Å [De Gennes, 1995], avec K_1 valant approximativement 7.10-12 J/m d'après Bradshaw et (Zappone, et al., 2008). La faible valeur de λ indique que l'on peut avoir un phénomène de dilatation des couches demeurant très localisé dans la structure de notre cristal liquide et que le coût en énergie des phénomènes de compression-dilatation des couches est particulièrement élevé. Cette relation laisse à supposer que, dans le cas où la zone de déformation peut être résolue soit par un tel phénomène, soit par

la rotation des couches, la rotation deviendra rapidement le choix énergétiquement favorable avec l'augmentation de la taille, mais aussi que si la rotation simple n'est plus possible, des défauts vont être introduits dans la structure.

Energie des défauts unidimensionnels

Si l'on revient aux défauts unidimensionnels décrits précédemment, nous avons des défauts de translation, les dislocations, et des défauts de rotation, les disinclinaisons. Un défaut de type disinclinaison, comme décrit plus haut, est une ligne autour de laquelle les couches vont tourner, avec une courbure négative ou positive (Figure 6), davantage associé en termes énergétiques aux déformations de splay. D'après (Gennes, et al, 1995), un tel type de structure va avoir un coût en énergie dépendant de l'énergie de courbure K par unité de longueur, de a_0 la distance entre les couches individuelles de cristal liquide, r_c le rayon de coupure (la distance au cœur de la disinclinaison en-dessous de laquelle l'énergie élastique du cristal liquide n'est plus prédominante), b le vecteur de Burgers pris autour du défaut et E_C l'énergie du cœur du défaut :

$$E_{disinclinaison} = \frac{\pi}{2} K \ln \frac{ba_0}{2r_c} + E_C$$

Dans le cas d'un défaut de type coin tel que présenté en Figure 9, les déformations tiennent davantage des dilatations et compressions à proximité du défaut lui-même. Ces dilatations et compressions vont se propager de couche en couche depuis le défaut jusqu'à la normalisation de la structure. La distance entre le défaut et le retour à la normale de l'épaisseur des couches est appelée la distance de pénétration de la déformation, notée ξ . Cette distance va caractériser la zone dans laquelle le défaut va influencer sur la structure des couches et est présentée en Figure 10, où l'on voit l'effet d'une déformation locale (ici un relief) sur les couches voisines de cristal liquide. On a alors une énergie en :

$$E_{coin} = \frac{Kb^2}{2\lambda\xi} + E_C$$

Le premier terme de cette énergie représente le coût en énergie des courbures et dilatations subies par des couches autour du défaut, le second est le coût en énergie de l'interruption des différentes couches, avec E_C proportionnelle au vecteur de Burgers. Dans le cas de petites dislocations telles que celle de la Figure 9.a, ξ peut s'exprimer comme $\xi = b\sqrt{B\lambda/2\pi\gamma_C}$ (Oswald, et al., 2005) et l'énergie de la dislocation peut alors s'exprimer, avec $\gamma_C = EC/\xi$, sous la forme (Kleman, 1977) :

$$E_{coin} = \sqrt{2/\pi} \cdot \sqrt[4]{BK\gamma_C} \cdot b$$

L'énergie d'une dislocation coin est donc en fait proportionnelle à son vecteur de Burgers associé.

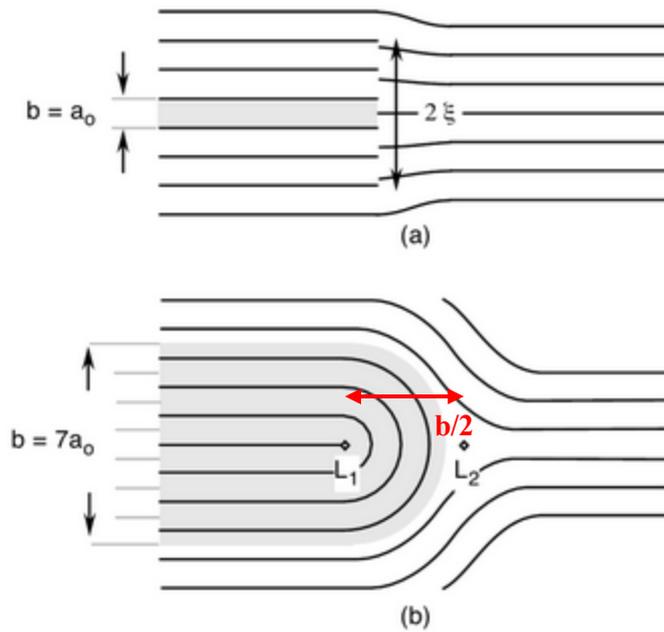


Figure 9 : remplacement d'une dislocation coin (en haut) par deux disinclinaisons (en bas)

Pour une dislocation impliquant un grand nombre de couches (habituellement plus de 5), d'après Williams et Kléman, la dislocation va laisser place à une structure constituée de deux disinclinaisons séparées de la moitié telle que présentée en Figure 9.b. Dans ce cas, l'énergie du cœur des dislocations va s'exprimer de façon légèrement différente, avec une modification de l'énergie de cœur suivant :

$$E = \frac{\pi K}{2} \ln \left(\frac{b}{2 \cdot r_c} \right) + E_c$$

Dans ce cas, on a le premier terme qui représente l'énergie de courbure des couches intermédiaires avec r_c le rayon du cœur de chacune des disinclinaisons et E_c est l'énergie de cœur de celles-ci.

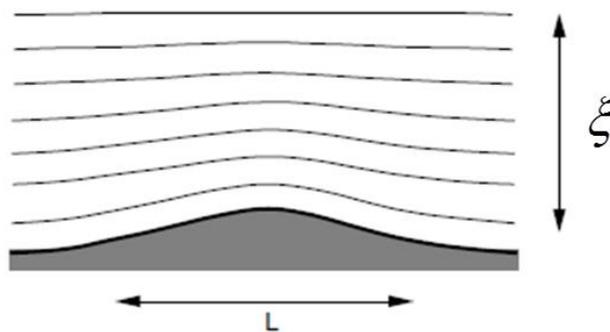


Figure 10 : longueur de pénétration d'une déformation dans les couches de cristal liquide

On voit ici que le coût d'un défaut de type dislocation coin (défaut de translation) augmente avec le nombre de couches décalées, là où un défaut de type disinclinaison (défaut de rotation) a son coût augmentant suivant le logarithme de ce même nombre. Le seuil au-delà duquel la

disinclinaison devient préférentielle est couramment atteint au-delà de cinq couches (Oswald, et al., 2005) (Figure 9). Un de ces défauts sera de courbure positive, permettant aux couches "en excès" de se recourber ensemble, tandis que l'autre sera de courbure négative, permettant aux couches suivantes de passer autour de la zone avec les couches fermées.

1.3.2. Joints de grain

Avec les éléments énergétiques discutés dans la sous-partie précédente, nous pouvons maintenant explorer de façon plus claire la structure du défaut bidimensionnel de type joint de grain abordée précédemment. Comme indiqué alors, au contact entre deux zones avec des couches d'orientation différentes, les couches auront tendance à s'incurver pour effectuer la transition sans se briser, comme illustré en Figure 11. Une telle configuration va avoir un coût en énergie de dilatation, menant à EC par unité de surface de la paroi exprimée suivant l'angle θ entre les couches et le joint de grain. Cette expression, d'après (Williams, et al., 1975) est, avec B le module de compressibilité du cristal liquide :

$$E_c = \frac{2}{3} \sqrt{KB} \theta^3$$

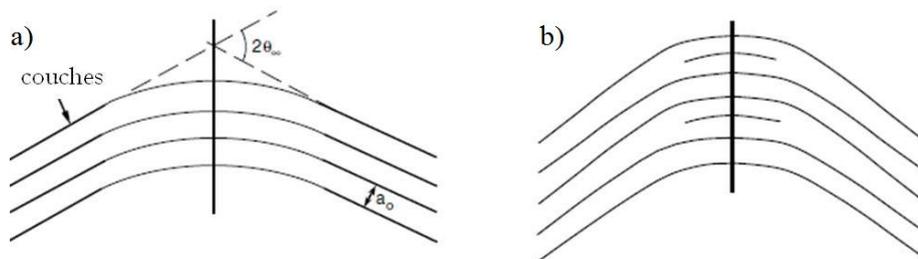


Figure 11 : a) Paroi de flexion pour petits angles, b) Paroi de flexion pour angles supérieurs à quelques degrés, apparition de dislocations

Le coût énergétique augmente avec le cube de θ , et on s'attend à ce qu'une seconde structure devienne avantageuse : on assiste autour de la paroi à l'apparition de multiples dislocations coin, qui vont créer localement des couches s'interrompant avant de rentrer pleinement dans chaque domaine, mais qui vont néanmoins occuper une partie de la surface (Figure 11b). Dans une telle configuration, la paroi entre les domaines va avoir une énergie par unité de surface augmentant suivant le carré de θ :

$$E_c = \frac{K}{a_0} \theta^2$$

Ces dislocations sont cependant montrées par C. Williams comme n'étant pas stables et, lorsque les angles atteignent des valeurs supérieures à environ 25° , avec une densité de dislocation trop

importantes, elles laissent la place aux coniques focales décrites plus haut. Il y a alors une structure où les ellipses se forment parallèlement à la paroi et les hyperboles se forment dans le plan de courbure des couches du cristal liquide. Cependant, il est à noter que ceci ne sera valable que pour de grandes épaisseurs, laissant la possibilité aux coniques focales de se mettre en place.

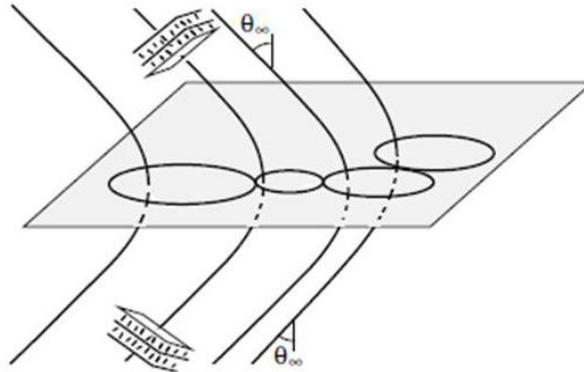


Figure 12 : coniques focales se formant dans un joint de grain pour un angle de courbure important (les ellipses sont dans le plan du joint de grain)

1.3.3. Energie d'ancrage

A l'énergie libre des déformations du cristal liquide va se rajouter l'énergie d'interface, qui correspond à l'interaction des couches du cristal liquide avec une surface de contact, et qui s'exprime en énergie par unité de surface, et l'énergie d'ancrage, qui indique le coût en énergie d'une déviation par rapport à une orientation privilégiée du directeur (Kleman, et al., 2002). L'ancrage sur une surface aura tendance à favoriser une orientation particulière des molécules, suivant un angle zénithal (dans le plan perpendiculaire à l'interface) et un angle azimutal (dans le plan parallèle à l'interface). L'énergie d'ancrage $\omega\theta$ ou $\omega\Phi$ est alors exprimée en fonction de la différence entre l'angle du directeur et celui imposé, selon (Rapini et al., 1969) :

$$\omega_\theta = \frac{1}{2}\omega_\theta \sin^2(\theta - \theta_0) \text{ et } \omega_\Phi = \frac{1}{2}\omega_\Phi \sin^2(\Phi - \Phi_0)$$

On parle d'ancrage homéotrope lorsque l'orientation favorable des molécules les conduit à être alignées perpendiculairement à l'interface, et planaire lorsqu'elles sont parallèles à celle-ci. Dans le cas d'un ancrage planaire, les molécules peuvent être en outre orientées avec un angle azimutal commun, un ancrage planaire uniforme, ou bien ne pas avoir d'alignement dans ce plan, l'ancrage planaire dégénéré (Figure 13).

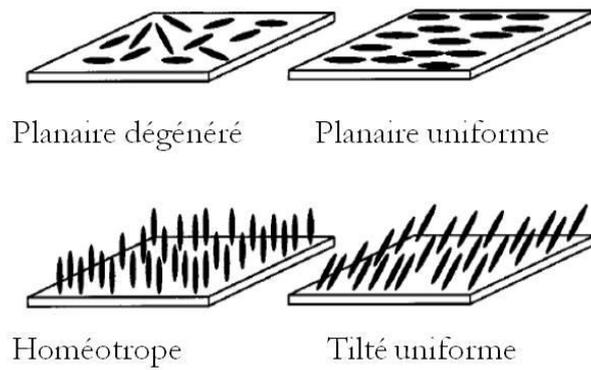


Figure 13 : types d'ancrages sur un substrat (Dierking, 2006)

1.4. Stries huileuses

Les structures présentées et utilisées dans ces travaux sont le résultat de la présence de deux surfaces d'interaction entre le cristal liquide et un matériau voisin, avec chaque surface créant un ancrage différent de l'autre. Ces deux ancres, dits antagonistes, vont imposer aux couches smectiques de surface du cristal liquide des désorientations de 90° , l'un est parallèle au plan de l'échantillon (ancrage planaire), l'autre perpendiculaire (ancrage homéotrope). Une telle rotation du vecteur directeur devrait normalement aboutir à la formation de coniques focales, mais si le film de cristal liquide demeure suffisamment mince – de l'ordre de 350 nm (Michel J. , 2002) (Zappone, et al., 2008) (Zappone, et al., 2012) – la structure avec conique focale ne se forme pas dans le cas où l'ancrage est non seulement planaire mais unidirectionnel. Si l'on impose un ancrage planaire uniforme plutôt qu'un ancrage dégénéré, on va donc assister à la formation d'une structure d'apparence unidimensionnelle qui ressemble en microscopie optique à un ensemble de lignes suivant l'axe perpendiculaire à l'axe d'ancrage sur le substrat : les stries huileuses (Figure 14). Celles-ci constituent le cœur des expériences présentées ici, représentant une structure complexe mais régulière de cristal liquide caractérisée par une orientation spécifique contrôlée elle-même par l'ancrage.



Figure 14 : stries huileuses de 8CB sur substrat de PVA observées en microscopie optique et d'épaisseur 300 nm. Largeur de l'image 20 μm .

1.4.1. Contrôle des stries huileuses par ancrage

L'orientation des molécules de cristal liquide, menant aux stries huileuses, a été observée de façon relativement précoce lors de l'étude des cristaux liquides, [Lehman, O., 1904]. On la retrouve depuis, induite par la surface de surfaces cristallines, chez Mauguin et Grandjean (Mauguin, 1913) (Grandjean, 1937) et divers modèles ont été envisagés pour expliquer l'apparence particulière des stries huileuses, particulièrement dans le cas de cristaux liquides lyotropes (Boltenhagen, et al., 1991), principalement le modèle des disinclinaisons, qui présente les stries huileuses comme des paires de disinclinaisons droites (Kléman, et al., 1976) (Asher, et al., 1979) ou ondulées (Schneider, et al., 1984), chaque paire étant assimilable à une dislocation.

L'autre modèle historiquement considéré, dit modèle de Friedel (Friedel, 1922), présente les stries huileuses comme des chaînes de domaines coniques focaux normaux provenant d'une dislocation coin se séparant en une paire de dislocations. Dans ce modèle, le phénomène de stries est causé par les hyperboles des coniques focales, perpendiculaires à l'axe des stries huileuses. Ce second modèle, néanmoins, est soumis à discussion par manque d'observations expérimentales venant valider ses prédictions.

Ancrage planaire unidirectionnel sur des substrats cristallins

La formation de ces stries huileuses requiert cependant dans tous les cas la présence d'un substrat capable d'imposer un ancrage planaire uniforme aux molécules de cristal liquide

déposées à sa surface. Il est possible d'utiliser des substrats cristallins, sur lesquels il a été montré pour certains cristaux liquides tels que ceux de la famille des nCB qu'une couche cristalline d'épaisseur unitaire (Smith, et al., 1989) (Iwakabe, et al., 1992) se forme. Dans le cas du substrat de MoS₂, par exemple, on peut avoir la présence de différents domaines pour lesquels l'orientation à la surface sera distincte pour chaque domaine (Figure 15). La monocouche de 8CB qui va se former à la surface de ces substrats orientés va à son tour imposer l'orientation de ses molécules aux couches smectiques déposées par-dessus (Lacaze, et al., 2004) (Lacaze E. , et al., 2004), le même résultat étant ensuite démontré pour l'ensemble des nCB (Lacaze, et al., 2011) en phases smectique et nématique.



Figure 15 : Dépôt de cristal liquide sur du MoS₂. On peut voir les axes distincts induits par l'ancrage sur chaque zone du substrat. L'ancrage est dirigé dans la direction perpendiculaire aux lignes observées. (Coursault, 2013)

L'utilisation de ces substrats cristallins, simple puisqu'utilisant la structure de ces matériaux eux-mêmes (une surface naturellement orientée privilégiant un ancrage planaire uniforme), présente néanmoins certaines limitations dès lors que l'on désire contrôler de façon plus poussée la formation et l'orientation des stries huileuses. En effet, la Figure 15 montre comment un dépôt de cristal liquide sur ce type de substrats peut aisément mener à un ensemble très hétérogène de stries alors que la surface (ici de MoS₂) va présenter un grand nombre de zones avec des directions privilégiées différentes. Le travail sur le contrôle des stries passerait donc par un travail sur le contrôle fin du substrat et de sa surface, qui est possible mais complexifie l'étude et les potentielles utilisations de ces structures.

Substrats frottés

On peut donc s'attarder sur les travaux réalisés sur d'autres types de substrats et la faisabilité des stries huileuses sur ceux-ci. En premier lieu, on peut remonter aux travaux de Mauguin (Mauguin, 1911) sur les matériaux amorphes qui, après frottement, ont été présentés comme capables d'induire une orientation dans les molécules de cristal liquide. Les effets du frottement du substrat sur l'ancrage ont été analysés de façon plus exhaustive depuis lors (Castellano,

1983), et la formation d'une "couche d'alignement" a été observée pour des matériaux amorphes (verre, céramique), mais aussi des polymères organiques, et ce dans la mesure où la surface elle-même peut être orientée par des méthodes mécaniques (frottement, abrasion, etc.), physiques (sublimation dans le vide suivant des angles spécifiques, travail de la surface par laser ou bombardement ionique) ou chimiques. La méthode par frottement, historiquement la plus étudiée et celle utilisée dans ces travaux, a été interprétée aussi bien comme l'orientation mécanique de longues particules que le résultat de la formation de sillons dans la surface organique ou encore des interactions physico-chimiques entre les polymères et les tissus utilisés pour le frottement. Le résultat cependant obtenu pour les polymères et largement étudié (entre autres par diffraction de rayons X) (Tobolsky, 1960) est l'alignement de ceux-ci à la surface de l'échantillon.

Au-delà des dépôts et frottements de polymères, la création d'un substrat permettant l'alignement des molécules de cristal liquide peut être réalisée avec des films non-organiques, en particulier du monoxyde de silicium. La méthode utilisée dans ce cas consiste à présenter le substrat à un angle quasi-vertical et à déposer le film à sa surface, l'orientation de cette dernière entraînant la formation d'un film mince (environ 10 nm) dans la direction de formation. Les molécules de cristal liquide déposées ensuite s'alignent avec l'axe de formation du film (Janning, 1972), l'angle critique permettant la structuration d'un substrat avec alignement étant d'environ 45° avec un changement supplémentaire de l'axe d'alignement lorsque l'angle atteint des valeurs trop élevées. L'inconvénient de ces substrats est qu'ils sont très rugueux et que la formation des stries huileuse n'a pu y être démontrée.

Si l'on considère ici les polymères, que nous utilisons dans ces travaux, l'alignement induit par le frottement va différer suivant la structure des polymères utilisés. Par exemple, la présence de chaînes secondaires dans les polymères du substrat cause tout aussi bien une réduction du paramètre d'ordre nématique du cristal liquide déposé, mais aussi une inclinaison ("tilt") verticale du cristal liquide déposé à sa surface. (Zhuang, et al., 1994) ont montré que du 8CB déposé sur une surface de polyimide (PI) frotté subit un ancrage tilté verticalement d'environ 10° et son paramètre d'ordre nématique est réduit à 0,3, alors que les expériences de (Wei, et al., 2000) montrent que, sur de l'alcool polyvinyle (PVA), le tilt se réduit à environ 2° , pour un paramètre d'ordre presque deux fois plus élevé, égal à 0,54. La principale différence morphologique entre le PI et le PVA est l'existence de chaînes secondaires sur le PI, absentes sur le PVA, ces chaînes empêchant les molécules de polymère de s'orienter idéalement, induisant un désordre qui se répercute à son tour sur le cristal liquide déposé en surface.

1.4.2. Etat des connaissances sur les structures de stries huileuses smectiques

Comme indiqué au début de cette sous-partie, nous utilisons pour la formation des stries huileuses smectiques la présence d'un ancrage induit par le dépôt de couches de cristal liquide sur un polymère de type PVA ou une surface cristalline telle que le mica ou le MoS₂ avec l'ancrage causé par l'air. Ces deux ancrages induisent des orientations perpendiculaires entre elles pour les molécules de cristal liquide situées au niveau de chaque interface, et sont dits "antagonistes". En effet, le substrat va induire un ancrage planaire uniforme, les molécules de cristal liquide s'orientant parallèlement au plan du substrat, tandis que l'air va induire un ancrage homéotrope, les molécules s'orientant perpendiculairement à l'interface. Si l'on considère les interfaces seules, sans frottement pour le PVA, on obtient un ancrage planaire dégénéré à la surface de ce dernier qui viendrait se concilier avec l'ancrage homéotrope par une structure de coniques focales couvrant la surface de l'échantillon, ainsi qu'illustré en (Figure 16, gauche). Celles-ci sont des déformations se formant autour d'un cercle posé sur l'interface avec le substrat, parallèle à celui-ci, et d'hyperboles – étirées en droites – aux points de contact entre les cercles. Les couches de cristal liquide viennent s'arranger autour de ces deux courbes, de la façon présentée en Figure 17.

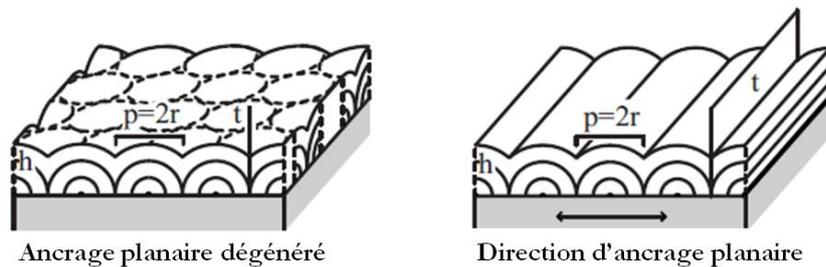


Figure 16 : structure d'un film de cristal liquide situé entre un substrat et de l'air (Zappone, et al., 2008), gauche : structure à la surface d'un substrat n'orientant pas les molécules de cristal liquide, droite : structure à la surface d'un substrat forçant une direction spécifique aux molécules à son contact.

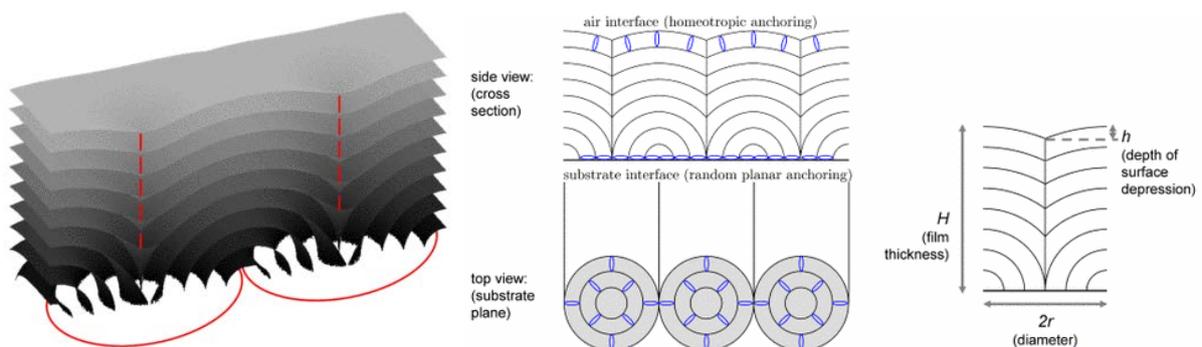


Figure 17 : structure locale des couches à proximité du substrat dans le cas d'un ancrage planaire dégénéré (Guo, et al., 2009).

En passant d'un ancrage dégénéré à homogène, le modèle qui a longtemps été considéré est celui présenté en Figure 16, droite, où les couches de surface tournent autour de la disinclinaison

pour former des hémicylindres parallèles au substrat et perpendiculaires à la direction du frottement. Il est aisé de le visualiser en reprenant les représentations en tranche de la Figure 17 (milieu-haut) : dans le cas de l'ancrage planaire dégénéré, la structure est symétrique autour des axes verticaux – l'hyperbole de la conique focale – tandis que dans le cas de l'ancrage planaire homogène, ces axes sont des plans de symétrie, perpendiculaires à l'axe de frottement du substrat. Cette configuration requiert néanmoins que le film de cristal liquide reste suffisamment mince, sans quoi l'on voit les coniques focales se former complètement (Michel J. , 2002) (Zappone, et al., 2008) (Zappone, et al., 2012). L'épaisseur critique au-delà de laquelle les stries huileuses se convertissent en coniques focales va cependant être de l'ordre de 350 nm, comme montré dans (Michel J. , 2002).

Ces stries huileuses ont cependant fait l'objet d'études plus approfondies par notre équipe depuis plusieurs années, nous donnant tant un savoir-faire dans leur fabrication et manipulation qu'une meilleure compréhension de leur structure interne, qui s'avère nettement plus complexe que la première approximation présentée en Figure 16 et Figure 17. L'étude de stries créées sur des substrats de MoS₂ par microscopie en force atomique (AFM), microscopie optique et en diffraction de rayons X a ainsi permis de raffiner les modèles internes par l'intermédiaire de mesures effectuées. Les mesures AFM ont permis d'observer l'interface cristal liquide/air tandis que la microscopie optique, par les observations des teintes de Newton et de biréfringence, a fourni des informations sur l'épaisseur et la structure générale des stries, la diffraction en rayons X donnant elle accès à l'intérieur des stries elles-mêmes, permettant de percevoir des détails internes inaccessibles par les autres mesures, en particulier ce qui concerne la présence de défauts.

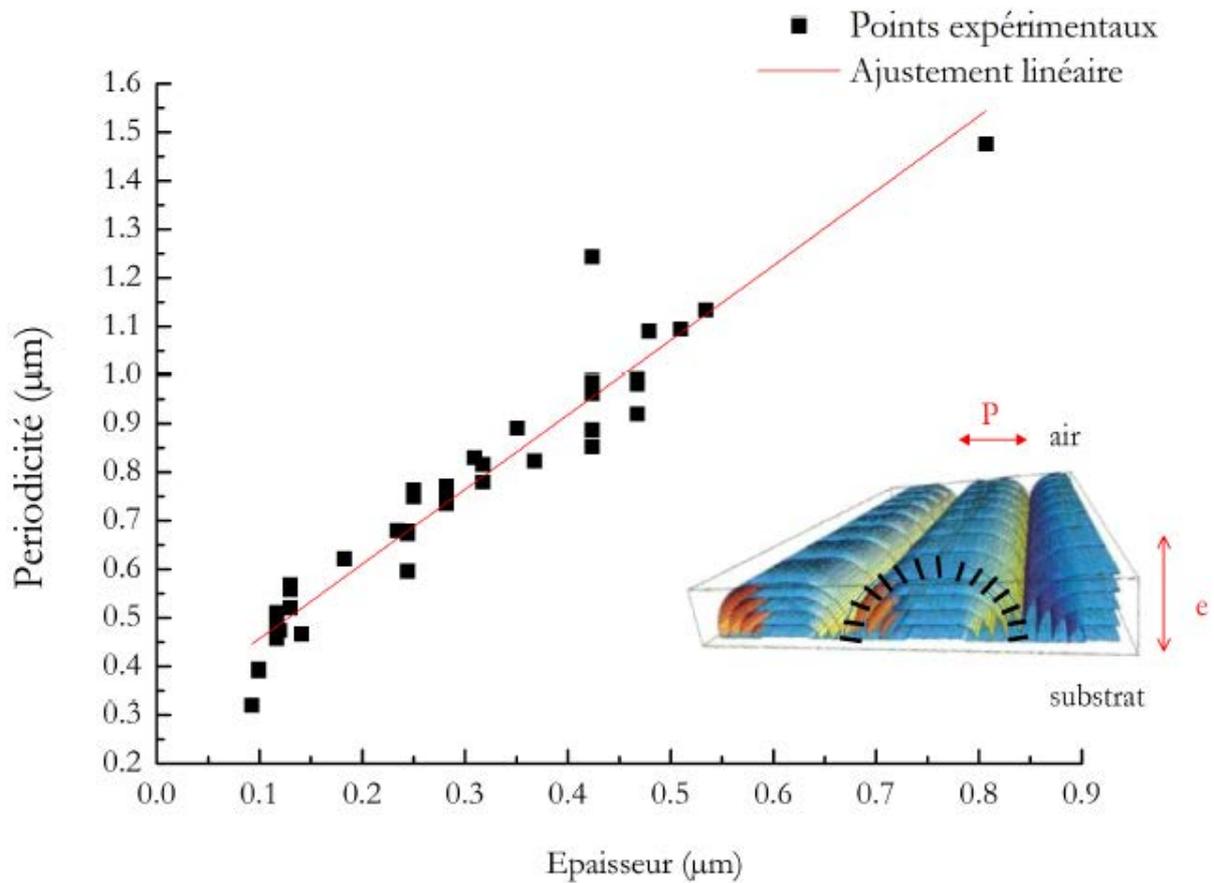


Figure 18 : relation entre la période et l'épaisseur des stries huileuses (Coursault, 2013)

L'observation en microscopie optique permet de localiser rapidement les stries huileuses du fait de la biréfringence du cristal liquide et de l'alternance entre les zones où les molécules sont plutôt parallèles et plutôt perpendiculaires au plan du substrat. En outre, la faible épaisseur des stries cause un phénomène d'interférences constructives de la lumière réfléchiée avec chacune des deux interfaces (cristal liquide – substrat et cristal liquide – air), faisant apparaître colorée la réflexion de la lumière sur le film (Figure 19), les couleurs sont directement corrélées avec l'épaisseur du film, les observations et l'analyse de celles-ci étant expliquées plus en détail dans le chapitre 2. Enfin, la relation entre la période et l'épaisseur des stries huileuses a été établie par Coursault avec des mesures en microscopie optique (Coursault, 2013).



Figure 19 : stries huileuses observées en réflexion par microscopie optique polarisée. Les couleurs sont dues à l'interférence des réflexions sur les deux interfaces du film de cristal liquide, et peuvent être directement associées à l'épaisseur du film, en fonction de l'indice optique de celui-ci.

Le résultat obtenu par ces observations est une mise en relation de la périodicité des stries huileuses avec l'épaisseur du cristal liquide les formant. A ces mesures viennent s'ajouter des observations faites en microscopie à force atomique qui ont montré que, entre deux stries consécutives, l'épaisseur ne varie que d'une trentaine de nanomètres, à comparer avec une épaisseur environ dix fois supérieure (Michel, et al., 2004). Cette observation implique que la rotation des stries ne se poursuit pas jusqu'à la surface du substrat (puisque l'on verrait une variation d'épaisseur de l'ordre de grandeur de l'épaisseur elle-même du film), mais vers un joint de grain situé entre les stries huileuses (Figure 20).

Ces résultats, obtenus par microscopies en force atomique et optique, indiquent un relief limité au niveau de l'interface des stries huileuses avec l'air et l'observation que la période des stries est supérieure au double de leur épaisseur. Cela implique alors que le modèle présenté en Figure 16 ne peut pas représenter correctement la réalité, les stries ne pouvant pas être des hémicylindres idéaux, elles auraient une forme aplatie, telles que présentée en Figure 20.

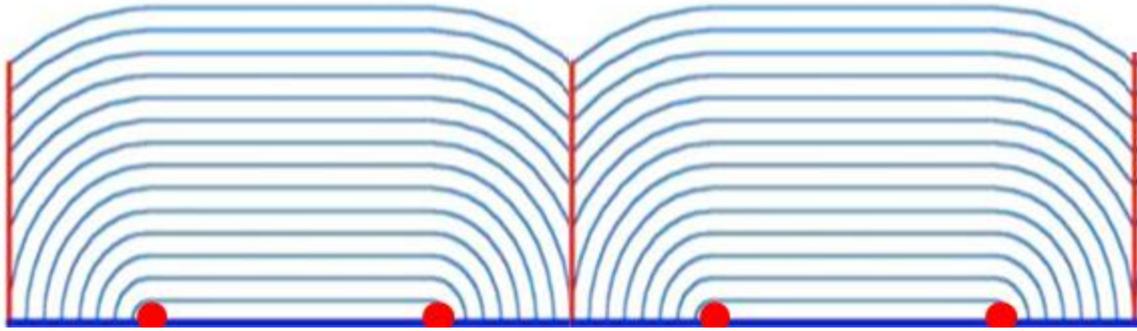


Figure 20 : structures d'hémicylindres aplatis, les points rouges représentant les centres de courbure et les lignes rouges les joints de grain entre les différentes stries.

En considérant une structure en héli-cylindre aplati, des mesures en diffraction de rayons X sur substrat de MoS₂ ont permis d'obtenir plus d'informations sur la configuration interne des couches pour développer les modèles des stries huileuses. Ce type de mesure consiste à examiner l'intensité du signal reçu lorsqu'un échantillon est soumis à un faisceau incident de rayons X à des angles connus, définis par la loi de Bragg : $2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda$, où d est la période de la structure diffractante, ici les couches. Le signal n'est diffracté vers le détecteur que s'il fait un angle spécifique avec les couches. Ainsi, cette mesure permet, en suivant l'évolution de l'intensité quand le vecteur de transfert tourne, de déterminer la distribution des couches en fonction de leur orientation au sein des stries et de modéliser la structure de ces dernières. Les mesures sur des stries épaisses (films de 400 nm ou plus) ont montré une intensité constante sur les angles mesurés pour les couches smectiques par rapport au substrat (10 à 85°), indiquant que les couches tournent bien de façon continue dans les stries, formant deux parties tournantes encadrant une zone aplatie. Les molécules de cristal liquide sont ancrées de façon homéotrope sur la surface de contact avec l'air, minimisant l'énergie d'ancrage. Les zones tournantes seraient centrées sur des lignes de disinclinaison parallèles à l'axe des stries et situées à la surface du substrat (spots rouges sur la Figure 20).

La seconde modification majeure au modèle préétabli est venue avec l'analyse de mesures similaires de diffraction de rayons X faites sur des films plus minces, toujours sur MoS₂ (épaisseur entre 100 et 400 nm). Il est apparu que le signal de diffraction s'éloigne de plus en plus de celui associé à un hémicylindre encadré par des murs de courbure (Figure 21). On peut voir que, dans le cas de la réduction des épaisseurs, la proportion de couches avec un angle compris entre 10° et 20° augmente significativement par rapport au reste. L'hypothèse alors considérée est que les couches proches du substrat restent identiques pour les stries des différentes épaisseurs, tandis que la structure des couches situées près de l'interface avec l'air s'amincit. Il en vient un modèle impliquant un joint de grain tournant près du substrat, une sous-structure qui vient se placer au niveau des centres de courbures des stries huileuses (les disinclinaisons) et demeurant constante avec l'évolution de l'épaisseur des stries (Michel, et al., 2006) (Figure 22 b). Le modèle présente par ailleurs une large zone au contact du substrat où les couches sont parallèles à celui-ci alors que l'ancrage demande des couches perpendiculaires, d'où un coût a priori élevé en énergie d'ancrage.

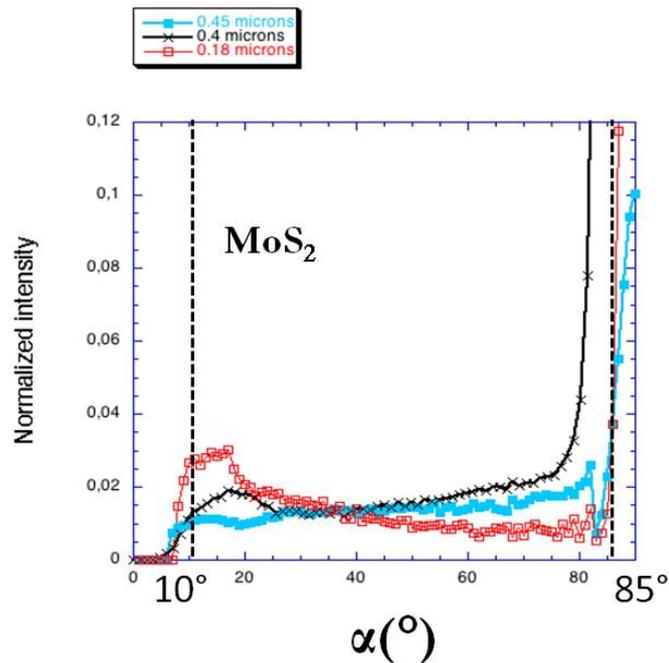


Figure 21 : évolution de la diffraction en rayons X des stries huileuses sur MoS₂ en fonction de leur épaisseur, l'intensité relative pour chaque angle indiquant la quantité de couches faisant cet angle au sein des stries huileuses de l'échantillon considéré. L'angle α est fait par rapport à la normale au substrat.

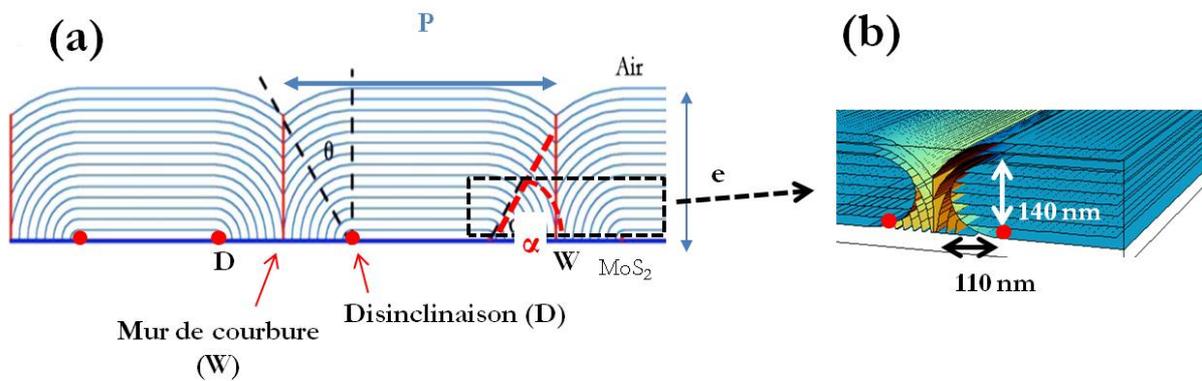


Figure 22 : a) stries huileuses vues de tranche avec les centres de courbure indiqués par les points rouges et les joints de grain par les traits rouges, b) zone des joints de grains tournants, située à proximité immédiate du substrat, et ne variant peu ou pas avec les changements d'épaisseur des stries elles-mêmes.

Alors que de nouveaux modèles se présentent au fur et à mesure des expériences réalisées, la stabilité de ceux-ci est considérée au travers de leur coût énergétique (Zappone, et al., 2008). Pour cela, on prend en compte trois valeurs : l'énergie de courbure de l'interface entre le cristal liquide et l'air, l'énergie des défauts (courbure, dilatation, compression), et le coût de passage de l'ancrage planaire avec le substrat à l'ancrage homéotrope avec l'air. Cette dernière énergie correspond à l'énergie théorique d'une structure uniforme. Si la somme des deux premières énergies – donc l'énergie du modèle considéré – est inférieure à la troisième, alors le modèle est plus favorable qu'une structure uniforme :

$$\Delta F = F_v + 2(l - r)\sigma - 2r\Delta\sigma$$

avec F_v l'énergie des défauts (incluant les disinclinaisons et les murs de courbure), σ l'énergie de surface de l'interface entre le cristal liquide et l'air, l la longueur de l'interface air-cristal liquide dans la partie courbe de la strie huileuse, r le rayon de l'hémicylindre et $\Delta\sigma$ l'énergie d'ancrage. Le terme $2(l - r)\sigma$ correspond alors à l'énergie requise pour obtenir une forme arrondie à l'interface avec l'air, et le dernier terme, $2r\Delta\sigma$, représente la différence entre l'énergie de surface pour un alignement homéotrope et un alignement planaire à l'interface avec le substrat. Les calculs théoriques montrent que le coût énergétique associé aux couches parallèles à l'interface entre le cristal liquide et le substrat, dans le modèle présenté en Figure 22 est trop important pour permettre la stabilité des stries dans ce cas, impliquant que le modèle doit être complété afin de pouvoir décrire correctement la réalité expérimentale.

Des expériences supplémentaires ont été réalisées au cours de cette thèse pour affiner notre compréhension des structures de stries huileuses, et seront présentées et analysées dans le chapitre suivant. Le second élément qui a fait ici l'objet de recherches et d'expérimentations est l'utilisation de ces stries huileuses, des réseaux de défauts au sein de cristaux liquides, pour permettre l'auto-organisation de nanoparticules, en taille, mais aussi l'alignement, en piégeant celles-ci dans le cœur de ces défauts. Pour ce faire, nous allons utiliser dans les chapitres suivants des particules semi-conductrices choisies aussi bien pour leurs propriétés opto-électroniques que pour leur morphologie, puis des particules d'or dans le dernier chapitre.

1.5. Auto-organisation de particules dans des cristaux liquides

L'organisation et l'assemblage de nanoparticules a fait l'objet de travaux présentant des approches diverses telles que l'utilisation des interactions interparticulaires (Mirkin, et al., 1996), l'utilisation de substrats ou de grandes particules, couverts de patterns (Van Blaaderen, et al., 1997) ou l'influence de champs électriques (Duan, et al., 2001). On commence néanmoins à voir, dès la fin des années 1990, l'utilisation de cristaux liquides pour contrôler la structuration de métaux à l'échelle nanométrique (Attard, et al., 1997). Lynch et al. montrent ensuite (Lynch, et al., 2002), qu'il est possible d'influer sur l'orientation de nanotubes de carbones à paroi simple ou multiple par dispersion dans des cristaux liquides nématiques.

1.5.1. Interaction des particules avec les cristaux liquides

Particules colloïdales, antagonisme entre élasticité et ancrage en phase nématique

Si l'on considère les propriétés des cristaux liquides décrites précédemment dans ce chapitre, il apparaît que ceux-ci permettent de former, dans certaines conditions et pour certains matériaux, des ensembles de taille macroscopique présentant une structuration d'échelle nanométrique. En

effet, ces matériaux vont s'organiser avec une orientation générale des molécules, qui, depuis plusieurs décennies, est étudiée comme un support potentiel pour la synthèse ou la conception de nouveaux matériaux. La structure-même des cristaux liquides, en raison de la similarité en taille des nanoparticules et des paramètres structurels des cristaux liquides présentent a priori un fort intérêt lorsqu'il s'agit de manipuler ces objets.

Plusieurs types de phénomènes d'auto-organisation et d'alignement de nanoparticules ont ainsi été observés dans des structures de cristal liquide. La dimension des particules et des molécules elles-mêmes peut ou non être du même ordre de grandeur, autour de quelques nanomètres au maximum pour les molécules, et les interactions entre ces deux matériaux vont dépendre en premier lieu de ces paramètres. Historiquement et pour des raisons évidentes d'ingénierie, il a d'abord été documenté l'alignement de particules de taille micrométrique au sein de phases nématiques suivant l'orientation de la matrice de cristal liquide (Cladis, et al., 1971) (de Gennes, et al., 1995) (Rault, 1971), mais l'étude de ce type de phénomène en tant que tel est plus récente (Poulin, et al., 1997). Il est aussi intéressant de noter une approche sensiblement différente, mais non utilisée dans cette thèse, qui tient des cristaux liquides sans pour autant utiliser des cristaux liquides, à savoir des structures de nanoparticules dans lesquelles celles-ci se comportent directement comme des molécules d'un cristal liquide. Ce dernier phénomène permet d'ores et déjà de réaliser des structures organisées de nanoparticules inorganiques (Lekkerkerker, et al., 2013) et de nanotubes de carbone (Zakri, et al., 2013). Les nanorods de CdSe/CdS ont en outre montré une propension à s'auto-aligner, formant des supermatrices (Talpin, et al., 2004) (Ghezelbash, et al., 2006) similaires à des cristaux liquides smectiques ou nématiques (Slyusarenko, et al., 2014) (de la Cotte, et al., 2015) (Kim, et al., 2014).

Si l'on considère une nanoparticule de taille R immergée dans un cristal liquide thermotrope composé de molécules de taille d , la particule va avoir tendance à déformer la structure avoisinante. Cette déformation élastique va alors avoir un coût en énergie associé aux tailles relatives des deux éléments, approximativement égal à $k_B TR/d$ avec k_B la constante de Boltzmann et T la température (Blanc, et al., 2013). Dans le cas où les particules sont de taille inférieure à celle des molécules, leur effet sur la structure va être assimilable à celui d'impuretés moléculaires dans le cristal liquide. Dans le cas considéré ici, en revanche, les particules présentent une taille très supérieure, la structure locale du cristal liquide va alors s'arranger autour de celles-ci et être modifiée de façon plus conséquente, avec l'apparition d'interactions à longue distance et des phénomènes d'ancrage. L'ancrage va ici être celui des molécules sur les nanoparticules, rajoutant encore d'autres coûts énergétiques proportionnels à la surface de la particule ($W.R^2$). Lorsque la particule augmente en taille, l'influence de l'énergie d'ancrage va augmenter relativement à celle de la déformation élastique jusqu'à ce que la taille soit suffisante pour que le cristal liquide se structure en priorité en fonction de l'ancrage plutôt que des déformations élastiques, avec la taille limite entre les deux systèmes étant évaluée à $a = K/W$, où $K = k_B T/d$. La question va être de savoir si, suivant ces paramètres, la déformation élastique va être prédominante (la particule s'insère dans le cristal liquide avec une déformation locale, comme le ferait par exemple une aiguille dans un tissu, décalant les fils autour d'elle) ou si l'ancrage va imposer des modifications beaucoup plus drastiques à l'orientation locale des

molécules de cristal liquide. Si l'on considère ce dernier cas, on va observer des modifications dépendant du type d'ancrage. Pour un ancrage homéotrope, on verra la formation d'une structure dite "hedgehog" (hérisson) présentée en Figure 23.a si l'ancrage se fait autour d'un défaut et en "Saturn ring" s'il se crée une boucle de dislocation (Figure 23.b), tandis que dans le cas d'un ancrage planaire, on observe la formation d'une structure dite "boojum", en Figure 23.c.

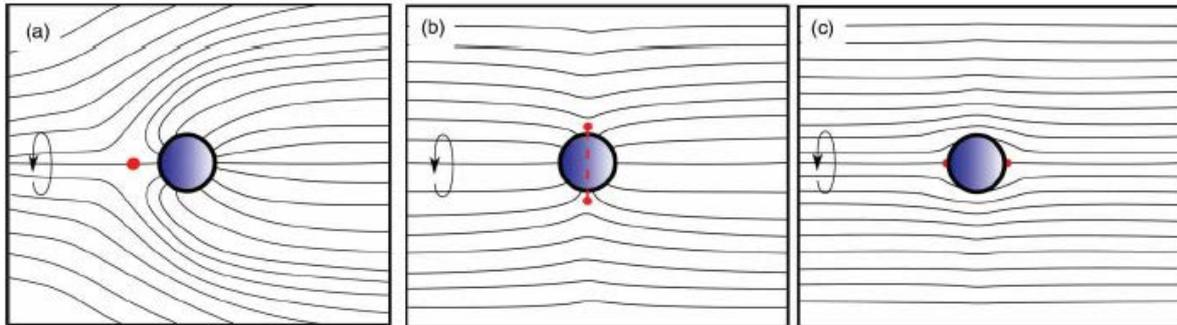


Figure 23 : a) et b) schéma représentant le cristal liquide autour d'une particule induisant un ancrage homéotrope (molécules perpendiculaires à la surface) avec une influence décroissante de l'ancrage par rapport aux déformations élastiques de la structure. c) schéma associé à une particule induisant un ancrage planaire. En rouge sont indiqués les défauts induits par la particule.

On peut voir que la situation minimisant l'énergie à proximité de la particule va être un compromis entre les deux phénomènes d'ancrage et d'élasticité et, dans le cas d'une forte influence du phénomène d'ancrage sur la particule, la structure locale va évoluer en conséquence, comme calculé dans (Nobili, et al., 1992) (Fournier, et al., 2005). Une distorsion forte de la structure de cristal liquide dans le cas d'une structure hedgehog va créer des défauts hyperboliques induisant une interaction attractive entre les particules. Ces interactions vont alors mener à la formation des chaînes de particules micrométriques minimisant le volume total des déformations, et ont été observées dans des cristaux liquides en phase nématique (Poulin, et al., 1997) (Poulin et al., 1998). On observe donc une stabilisation de la position des particules dans une structure organisée en chaînes. De façon similaire, il a été possible de faciliter la formation de structures bidimensionnelles de microsphères (Mušević, et al., 2008) (Mušević, et al., 1998) (Ognysta, et al., 2008) et plus récemment tridimensionnelles (Nych, et al., 2013). Une importante classe de particules étudiées pour leurs propriétés d'orientation au sein de cristaux liquides est celle des particules anisotropes, pour lesquelles un rapport d'aspect élevé induit un alignement plus facile. En effet, un effet critique à considérer pour des particules allongées dans une phase nématique, est l'existence d'un torseur favorisant l'alignement de ces particules dans la direction du vecteur directeur principal du cristal liquide. Ce phénomène, théorisé par de Gennes (Brochard, et al., 1970) pour expliquer un alignement observé de microrods, a pu être confirmé plus récemment (Tkalec, et al., 2008).

Piégeage de microparticules dans des défauts

Il a été en outre observé par (Voloschenko, et al., 2002) que les micro- et nanoparticules présentaient une préférence de position pour les zones les plus désordonnées d'un cristal liquide en phase nématique, entraînant un gain d'énergie élastique lorsque la zone déformée est

remplacée par la particule. On a en effet un gain en énergie $\Delta E = -E_V + \Delta E_S + E_{ind}$, avec $E_V = KV/\xi^2$ l'énergie élastique gagnée par le remplacement (K étant la constante de déformation élastique, V le volume de la particule et ξ le rayon de courbure de la distorsion nématique), ΔE_S l'énergie d'ancrage à la surface de la particule et E_{ind} l'énergie élastique des distorsions causées par la particule dans le cristal liquide avoisinant. Ce gain en énergie vient se mettre en compétition avec l'entropie des particules kT , et l'attractivité des défauts ne devient dominante que si $\Delta E > kT$. Cette condition n'est remplie que si le rayon de courbure de la distorsion est suffisamment faible, $\xi < \sqrt{4/3K\pi R^3 kT}$. Autrement dit, si l'énergie élastique initiale, éliminée par la particule, est suffisamment forte. Ce phénomène cause ainsi une attraction sur les micro- et nanoparticules voisines, et est particulièrement marqué pour des nanoparticules, qui sont plus susceptibles de se déplacer dans le cristal liquide en suivant le gradient de déformation vers les zones les plus déformées.

Particules nanométriques, impuretés contrôlées dans du cristal liquide

Depuis une dizaine d'années, l'intérêt pour les phénomènes d'auto-assemblage et d'alignement s'est étendu à l'échelle nanométrique, avec l'utilisation potentielle de particules métalliques, semi-conductrices, ferroélectriques, magnétiques et de nanotubes de carbone. Les travaux de recherche se sont en effet élargis à l'étude de particules de plus petites tailles (Hegmann, Qi, & Marx, 2007) (Bai, et al., 2011) (Bisoyi, et al., 2011) (Lagerwall, et al., 2012) (Krahne, et al., 2011) (Blanc, et al., 2013). Les objectifs dans ce contexte peuvent être soit de doper le cristal liquide pour en contrôler ses propriétés, de modifier les propriétés des nanoparticules par auto-assemblage ou bien de contrôler les propriétés d'un grand nombre de particules par un positionnement et une orientation choisie et imposée par le cristal liquide. Dans le premier cas, si l'on veut contrôler le cristal liquide lui-même, il va falloir obtenir une structure homogène et stable pour que le cristal liquide soit dopé de la même façon partout dans l'échantillon. Si l'on veut modifier les propriétés des particules, il faut pouvoir contrôler de façon sûre le positionnement des particules relatives les unes aux autres, tant en distance qu'en orientation, pour maîtriser les interactions qu'elles vont avoir les unes avec les autres. Enfin, pour généraliser des propriétés spécifiques à des nanoparticules existantes, on va vouloir contrôler leur orientation et les maintenir de façon individuelle si possible, cet objectif étant un de ceux sur lesquels portent le chapitre 3, le chapitre 4 portant sur les interactions.

Suivant le but recherché, on va chercher à contrôler des paramètres spécifiques de la distribution des particules en considérant les spécificités dues à leur petite taille. En effet, lorsque l'on considèrerait l'auto-assemblage à l'échelle micrométrique, la distorsion du cristal liquide était directement dépendante de la taille des particules, ce qui n'est plus le cas lorsque l'on atteint des ordres de grandeur inférieurs à 500 nm, mais cette distorsion va continuer à exister jusqu'à des tailles d'environ 50 nm, voire même 20 nm en situation d'ancrage fort (Ryzhkova, et al., 2013). En-dessous d'environ 10 nm, lorsque les particules atteignent l'ordre de grandeur de la dimension des molécules elles-mêmes, les interactions vont changer alors que le concept d'ancrage s'estompe pour des particules semblables en dimension aux molécules du cristal liquide.

L'orientation observée dans les phénomènes d'auto-organisation de nanoparticules fortement anisotropes (avec un diamètre de quelques nanomètres et une longueur pouvant atteindre le micromètre) tels que des nanotubes de carbone dans des cristaux liquides en phase nématique a été déterminée comme dépendant de l'ancrage. Un ancrage planaire linéaire induit ainsi une orientation suivant l'axe du directeur (Burylov, et al., 1994) (Burylov, et al., 1990), tandis qu'un ancrage homéotrope induit une orientation qui pourra être parallèle ou perpendiculaire au directeur, suivant que le rayon du nanotube est respectivement supérieur ou inférieur à la taille limite discutée pour les particules micrométriques (Lynch, et al., 2004), cette limite étant comprise entre 100 nm et 10 μ m. Ces observations et interprétations des interactions entre nanoparticules et cristaux liquides ne sont cependant pas parfaites, comme le démontre l'existence d'exception avec par exemple des nanorods d'or d'ancrage homéotrope s'alignant avec le directeur du cristal liquide malgré leur petite taille (Senyuk, et al., 2012). Le phénomène d'alignement dans des smectiques a aussi été observé avec des particules en forme de disque (Shoute, et al., 2007).

De l'auto-organisation de nanotubes dans un cristal liquide en phase nématique a été réalisée par (Lynch, et al., 2002), un phénomène observé par la suite pour les objets anisotropes allongés en général. Les propriétés de photoluminescence de particules piégées dans une structure de cristal liquide ont en outre été mesurées par (Danilov, et al., 2010) pour offrir des informations supplémentaires sur les particules, et montrent déjà des effets d'orientation des nanorods. (Basu, et al., 2009), puis (Mukhina, et al., 2012) ont montré que des nanorods dilués dans un cristal liquide de la famille des nCB étaient entraînés par ce dernier, en modifiant l'orientation des rods, et donc la polarisation moyenne de leur fluorescence par l'exposition du cristal liquide à un champ électrique extérieur pour orienter celui-ci. Cette observation a été réalisée en outre aussi bien pour des nanotubes de carbone (Lynch, et al., 2002) que des nanorods fluorescents (Chen, et al., 2010).

Alignement de nanoparticules sphériques

Des nanoparticules sphériques vont se comporter différemment suivant le type d'ancrage qu'elles induisent sur le cristal liquide environnant (la question de l'ancrage s'appliquant pour des particules suffisamment grandes, bien sûr), un ancrage homéotrope créant habituellement de plus grandes déformations qu'un ancrage planaire. En-dessous de 10 nm, la notion d'ancrage perd rapidement de son sens et est remplacée par des perturbations dans la structure du cristal liquide, tant en phase nématique que smectique (Qi, et al., 2009). Il est alors difficile d'imposer directement un ordre ou une structure à l'auto-assemblage de ces objets. Cependant, les petites particules vont, de même que celles de plus grande taille, conserver une attirance pour les distorsions au sein du cristal liquide en vue de réduire l'énergie élastique de la structure en remplaçant ceux-ci (Voloschenko, et al., 2002) (Coursault, et al., 2012). Le gain d'énergie attendu lorsqu'une particule de rayon R remplace une zone de déformation élastique va être approximé comme étant $4.K.R^3/D^2$, où D est la distance au centre de courbure du cristal liquide, impliquant qu'une nanoparticule suffisamment proche va être attirée par celui-ci. Pour K de l'ordre de 10-11 N, on trouve, pour un rayon de 10 nm de la particule, un gain supérieur à KT

pour D de l'ordre de 100 nm. Cependant, des phénomènes d'attraction sont parfois vus à plus de 3 μm (Senyuk, et al., 2012), l'attraction subie par les particules pouvant jusqu'à ces distances surpasser l'effet du mouvement Brownien, suggérant que la nature exacte des déformations peut jouer un rôle important. Différents exemples de positionnement privilégié ont été observés avec des nanoparticules piégées dans des défauts créés par exemple par des microparticules (Škarabot, et al., 2008) (Ryzhkova, et al., 2013). Pour une utilisation en vue d'un auto-assemblage, il faut privilégier un coût en énergie aussi important que possible pour stabiliser des nanoparticules dispersées initialement dans le cristal liquide. Pour cela, on préfère une zone de cœur de défaut, que l'on peut considérer comme un cristal fondu, qui, en contrastant avec la phase normalement présente (smectique ou nématique), va encourager un fort gain en énergie par son remplacement avec une particule. Les dislocations et disinclinaisons discutées au début du chapitre sont donc de bons candidats pour le piégeage des particules (Coursault, et al., 2012) (Cordoyiannis, et al., 2013) (Milette, et al., 2012), dans la mesure où la partie de la particule dépassant d'un défaut plus petit qu'elle-même ne provoque pas de distorsion trop importante (Ravnika, et al., 2011). Un concept qui est alors considéré pour réaliser un alignement de nanoparticules dans une direction particulière est l'utilisation de défauts linéaires de diamètre sensiblement égal à celui des nanoparticules insérées. De cette façon, il est supposé possible de pouvoir ranger les nanoparticules le long de ces défauts, accomplissant l'objectif d'auto-organisation recherché, qui est de pouvoir contrôler le positionnement et éventuellement l'orientation d'objets de taille nanométrique par une approche bottom-up. On a alors une façon de contrôler l'auto-organisation de nanoparticules sphériques de petite taille qui utilise le contrôle de la formation et de l'orientation de défauts dans des cristaux liquides, avec en particulier (Coursault, et al., 2012) où les stries huileuses décrites plus tôt sont utilisées pour réaliser la formation de chaînes de nanosphères d'or toutes parallèles les unes aux autres.

1.5.2. Travaux actuels sur le piégeage de particules dans les stries huileuses

Comme indiqué dans la sous-partie précédente, les stries huileuses ont été utilisées par notre équipe, avant le début de cette thèse, dans le but de réaliser un auto-assemblage contrôlé de nanoparticules en utilisant les défauts supposés présents dans les stries huileuses. Ces stries, ont été faites avec du 8CB déposé sur deux types de substrats différents, du disulfide de molybdène (MoS_2) et de l'alcool polyvinyle (PVA). Les particules utilisées, des nanosphères d'or de 5 nm de diamètre, ont été déposées en même temps que le cristal liquide sur un substrat chauffé à 60°C , au-delà de la température de transition nématique-isotrope, avant refroidissement à température ambiante (correspondant à la phase smectique A). Après confirmation de la présence des stries huileuses sur les échantillons, des observations en microscopie électronique à balayage après l'élimination du cristal liquide ont montré sur MoS_2 l'arrangement des nanosphères en chaînes sur plusieurs centaines de nanomètres (Figure 24). Ces chaînes, parallèles entre elles, sont espacées du même intervalle que celui séparant les murs joignant les stries individuelles. Qui plus est, certaines chaînes supplémentaires de particules ont été observées à une distance similaire de celle séparant un mur des disinclinaisons, indiquant le possible piégeage additionnel des particules dans ces dernières. Qui plus est, dans le cas du

dépôt sur MoS₂, la couche de cristal liquide est divisée en domaines associés aux cristallites individuels et les joints de grain au bord de ceux-ci se révèlent être des zones de piégeage préférentielles pour les particules, avec une plus grande attraction que les stries huileuses elles-mêmes. Ces observations ont permis de vérifier une "hiérarchie" des défauts, attirant de façon plus ou moins prioritaire les particules présentes à proximité.

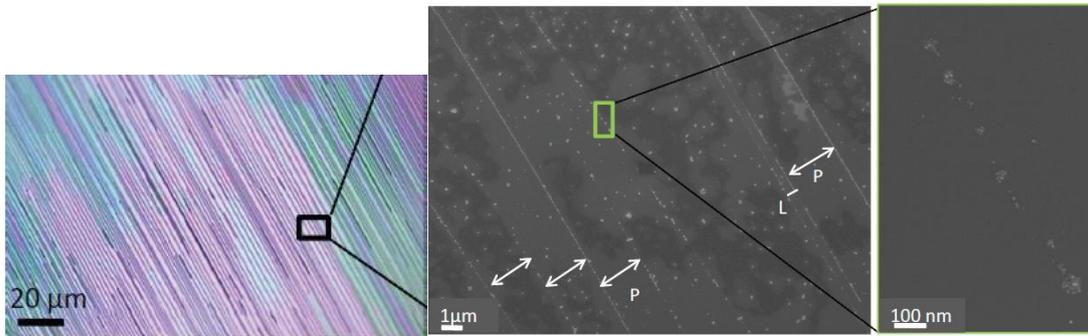


Figure 24 : gauche, stries huileuses observées sur un substrat de MoS₂, centre, chaînes de quantum dots photoluminescents alignés suivant l'axe des stries huileuses, droite, zoom sur des spots individuels causés par les quantum dots

La nature des chaînes elles-mêmes a été étudiée par microscopie en fluorescence et mesure de la résonance plasmonique des particules piégées dans des stries. Des quantum dots photoluminescents, monodisperses et de même diamètre que les particules d'or ont ainsi été observés par fluorescence, leur densité dans les défauts les montrant comme étant approximativement tous piégés dans les défauts associés aux stries huileuses, formant des chaînes de plusieurs centaines de microns. Des échantillons de particules d'or à plus forte densité ont ensuite été analysés en spectroscopie UV-visible, montrant un décalage anisotrope du pic d'absorption plasmonique associé aux particules d'or individuelles. Ce décalage, beaucoup plus intense dans le cas d'une polarisation incidente parallèle aux stries que perpendiculaire, démontre ainsi l'existence de nombreuses chaînes de particules suffisamment proches les unes des autres dans les chaînes pour obtenir un couplage de leurs plasmons. En revanche, une augmentation supplémentaire de la densité de particules d'or provoque l'apparition d'un décalage en polarisation perpendiculaire, témoignant cette fois-ci d'un couplage, plus léger, dans l'axe perpendiculaire aux stries, indiquant la formation de structures assimilables à des "rubans" dans les défauts des stries huileuses (Figure 25).

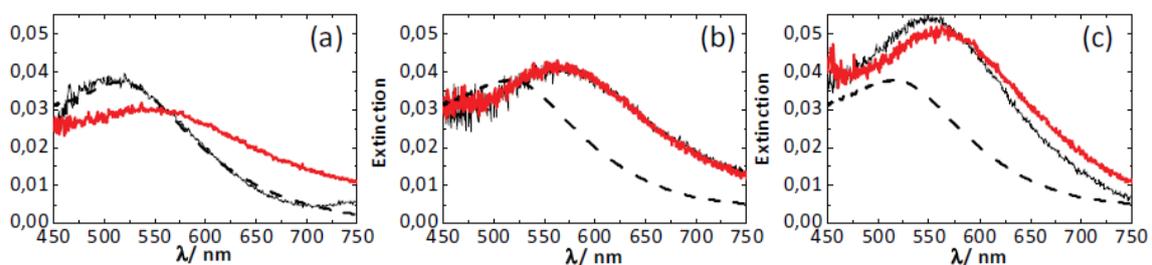


Figure 25 : spectres d'extinction observés sur des échantillons avec nanoparticules d'or, le spectre rouge est associé à une polarisation incidente parallèle aux stries, le noir à une polarisation perpendiculaire, la courbe pointillée étant la référence pour les nanoparticules d'or en solution. Courbe a) $3 \cdot 10^{16}$ particules par litre, présence de stries huileuses, b) $3 \cdot 10^{16}$ particules par litre, seules sur PVA, c) $6 \cdot 10^{16}$ particules par litre, présence de stries huileuses

Ces mesures, réalisées peu de temps avant le début des travaux de cette thèse, confirment la possibilité attendue du piégeage de nanoparticules au sein des défauts des stries huileuses, des défauts linéaires devant être présents pour créer des chaînes de nanoparticules piégées, motivant ainsi la poursuite des expériences avec des objets de morphologie et de propriétés intrinsèques différentes, aussi bien pour affiner la compréhension de la structure des stries huileuses que pour étudier l'évolution de ces propriétés lors du phénomène d'auto-assemblage de nanoparticules et enfin, étudier à quels types d'auto-assemblage on peut s'attendre en fonction de la forme des nanoparticules. L'attraction causée par les défauts peut être utilisée en combinaison avec les stries huileuses, dont la structure comprend une zone de défauts linéaire qui s'avère potentiellement intéressante pour organiser des particules anisotropes. Le déplacement et la fixation des particules seront motivées par des questions de gains en énergie au travers du remplacement d'une zone de défaut par ces mêmes particules. La conséquence logique à laquelle nous nous attendons est qu'une particule en forme de bâtonnet, exposée à un défaut unidimensionnel, irait non seulement se positionner à l'intérieur de celui-ci, mais s'orienterait suivant son axe, de façon à maximiser le volume de cristal liquide remplacé. Il s'agirait ici de pouvoir réaliser non seulement un contrôle de position de nanoparticules individuelles, mais bien un contrôle de l'orientation des nanoparticules au niveau de particules isolées et potentiellement en chaîne.

1.6. Nanoparticules semiconductrices

Les propriétés optiques et électroniques des matériaux semi-conducteurs subissent des évolutions considérables dès lors que l'on considère des tailles réduites à l'échelle sub-micrométrique voire nanométrique. Depuis les premiers travaux effectués sur ce type d'objets, (Rossetti, et al., 1983) (Efros, 1982) (Ekimov, et al., 1982) (Henglein, 1982), tant l'étude de leurs propriétés et de leur synthèse a fait l'objet d'importants efforts de recherche.

1.6.1. Propriétés des nanoparticules semi-conductrices

La propriété probablement la plus fondamentale des nanoparticules semi-conductrices est la présence d'un fort effet de photoluminescence aux caractéristiques contrôlables par la taille de celles-ci, qui contrôle leur bande interdite. Ce phénomène, le contrôle fin de l'émission par les paramètres physiques de la particule, offre en soi des applications dans des domaines aussi différents que les télécommunications, les usages biomédicaux ou la cryptographie, dans l'hypothèse où l'on peut savoir précisément quelles sont les propriétés d'émission pour des morphologies données et que l'on est en mesure de produire de façon fiable des particules avec la morphologie désirée.

Ces particules sont constituées d'éléments semi-conducteurs, appelés ainsi pour la nature de leurs niveaux d'énergie autorisés. Si l'on considère un ensemble massif de semi-conducteur, du bulk, les niveaux d'énergie individuels vont se chevaucher et former une bande de conduction

et une bande de valence, caractérisées par un intervalle entre elles-deux, appelé "bande interdite", ou "band-gap", où les électrons ne trouvent pas de niveau d'énergie autorisé. Si l'on excite le matériau semi-conducteur par un champ électromagnétique, un ou plusieurs électrons vont quitter la bande de valence et rejoindre la bande de conduction, créant dans le matériau une paire électron-trou, ou exciton, un objet virtuel constitué de la particule réelle (l'électron) et de son emplacement initial, désormais chargé positivement (trou). C'est la désexcitation radiative de cette paire qui produit la luminescence. Une propriété critique de cette paire est d'être délocalisée, à savoir qu'elle ne va pas avoir d'emplacement spécifique au sein de la matrice cristalline du matériau, mais sera diffuse dans un volume défini par le rayon de Bohr, dépendant la masse effective M de l'exciton et de la constante diélectrique ϵ du matériau. La masse effective de l'exciton, dépendant de m_e , la masse de l'électron, ainsi que m_h , la masse du trou, est égale à :

$$M = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}$$

Le rayon de Bohr, dépendant de la constante de Planck, de la charge élémentaire et des paramètres précédents, est alors égal à :

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{M \cdot e^2}$$

Ce rayon va varier avec les matériaux utilisés, et dans l'exemple cadmium sélénium (CdSe), matériau avec lequel nous avons travaillé ici, le rayon de Bohr va être approximativement égal à 5,6 nm (Manceau, 2014). Les phénomènes intéressants commencent lorsque l'on travaille avec des particules semi-conductrices dont la taille va s'approcher du rayon de Bohr, puisque le comportement de l'exciton va se mettre à dépendre directement de l'objet et non des propriétés électromagnétiques du bulk : on parle ici de confinement, pour lequel deux régimes spécifiques existent. Lors du phénomène de confinement, l'électron excité va se comporter de façon intermédiaire entre le niveau moléculaire et le bulk, avec le nombre de niveaux d'énergie autorisés devenant plus faible que dans le bulk et augmentant donc la taille de la bande interdite. La relation entre la bande interdite – la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction – et le rayon de la nanoparticule a été déterminée par (Brus, 1984) :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot R^2 \cdot M} - \frac{1,8 \cdot e^2}{\epsilon \cdot R}$$

Le premier terme de l'expression correspond à l'effet du phénomène de confinement lui-même, tandis que le second est associé à l'énergie de Coulomb. Dans la première situation, si le rayon de Bohr est inférieur à la taille de la particule, on assiste à un phénomène de confinement faible, où celui-ci est considéré comme une perturbation par rapport aux interactions de Coulomb. Dans le second cas, si une particule est plus petite que le rayon de Bohr, le confinement sera dit fort, étant la cause majoritaire des phénomènes alors observés lors de la recombinaison électron-trou, jusqu'au cas extrême où la particule aura des propriétés optiques indifférenciables d'une molécule, avec des niveaux d'énergie singuliers plutôt que des bandes.

Lorsqu'une telle nanoparticule est excitée et forme un ou plusieurs excitons, ces derniers vont initialement se relaxer par des interactions non-radiatives avec leur environnement ou des défauts de structure (relaxation Auger), réduisant la probabilité qu'un électron soit émis après l'excitation : il s'agit ici du rendement quantique, le taux de relaxation radiative divisé par ceux de relaxation radiative et non-radiative. Lorsque les excitons sont créés, on observe la relaxation non radiative au travers la création de phonons, eux-mêmes affectés par le confinement et réduits à des niveaux d'énergie spécifiques. Cette discrétisation rend ce processus de relaxation moins efficace que dans un matériau massif où des gammes d'énergies plus larges sont disponibles.

On peut aussi observer des transferts énergétiques entre porteurs par les forces de Coulomb : il s'agit de l'effet Auger, où un électron transfère son énergie vers un trou, qui se relaxe ensuite par une émission successive de phonons d'énergie totale égale à celle transférée. Le phénomène se produit notamment avec un plus grand nombre de porteurs de charge, où des paires électron-trou se recombinent pour transférer leur énergie vers un troisième porteur ou un autre exciton. Cette recombinaison multiexcitonique est la cause de l'émission par certains nanocristaux de photons uniques alors même que plusieurs paires électron-trou sont créées lors de l'absorption de photons incidents.

L'efficacité de la diffusion Auger dans ce type de confinement dépend alors de plusieurs paramètres :

- la taille du nanocristal, dans la mesure où elle est assimilable au volume du confinement des charges.
- l'interface de confinement joue sur l'efficacité, augmentant pour une interface abrupte.
- l'interaction avec l'interface entre les matériaux

On voit donc que les propriétés optiques des particules semi-conductrices de taille suffisamment faible vont grandement dépendre de la taille de celles-ci et de leur morphologie. Pouvoir contrôler de façon fiable ces paramètres est logiquement l'autre facette des travaux de recherche sur ces objets. Ici, nous avons travaillé avec des objets composés d'un cœur de cadmium sélénium (CdSe). L'un des avantages de ce matériau est que ses propriétés ont fait l'objet de très nombreuses études depuis près de vingt-cinq ans et que sa synthèse est de mieux en mieux maîtrisée. L'étude de nanosphères de CdSe a montré une large bande d'absorption pour ces particules connectée à un spectre d'émission étroit (Medintz, et al., 2005) et une grande flexibilité pour les types de ligands pouvant s'attacher aux particules colloïdales (Freeman & Willner, 2012). Ces particules ont déjà trouvé des usages dans des applications d'émission de lumière, utilisées comme émettrices dans des diodes électroluminescentes (Coe, Woo, Bawendi, & Bulović, 2002) et comme milieux lasants (Klimov, et al., 2000). Une des applications émergentes, et qui est utilisée dans cette thèse, est leur capacité à se comporter comme des émetteurs de photons uniques, une propriété mise en évidence par (Lounis, et al., 2000) (Pisanello, et al., Room temperature dipolelike single photon source with a colloidal dot-

in-rod, 2010) et vérifiée à notre tour durant ces travaux, témoignant du phénomène de recombinaison qui se produit à l'intérieur des particules.

Ces propriétés ont été améliorées dès lors qu'il a été possible d'introduire des "coquilles" autour de ces nanocristaux afin de produire des hétérostructures, et le contrôle de la forme, taille et environnement de ces dernières permet de modifier à leur tour les propriétés de ces hétérostructures. De cette façon, il a été possible de neutraliser des défauts tels qu'un faible degré de polarisation de la lumière émise (Empedocles et al., 1999), un clignotement de l'émission (Nirmal, et al., 1996) et une diffusion spectrale (Empedocles et al., 1999).

Les nanocristaux de CdSe ont été synthétisés depuis les années 1980, aussi bien dans des matériaux solides (Ekimov, et al., 1985) qu'à travers des solutions colloïdales (Alfassi, et al., 1982), des suspensions de cristaux eux-mêmes couverts de ligands organiques. La méthode la plus couramment utilisée à présent est cependant une synthèse organométallique qui permet de contrôler la taille des cristaux avec une faible dispersion et produisant les nanocristaux dans une solution colloïdale (Murray, et al., 1993). Les particules de CdSe adoptent une structure cristalline de type wurtzite, caractérisée par l'existence d'un axe principal causant une anisotropie du matériau (Dabboussi, et al., 1997). La présence cet axe permet de diriger la croissance de cristaux de CdSe, mais cause aussi une tendance à prendre une forme ellipsoïde même dans des conditions favorisant une croissance circulaire. Des synthèses différentes peuvent mener à une structure cristalline cubique symétrique, les deux structures pouvant dans certains cas coexister au sein d'un même nanocristal.

Ces objets, alors que l'on contrôle de mieux en mieux leur morphologie et, par conséquent, leurs propriétés, présentent d'ores et déjà des applications en ingénierie et d'autres domaines de recherche. Une première, et probablement évidente, utilisation de ces nanoparticules, est dans l'émission de lumière elle-même, puisque l'on est en mesure de contrôler physiquement leur bande interdite et donc leurs propriétés d'émission. Des réalisations pratiques, impliquant l'intégration de nanoparticules émettrices dans des diodes électroluminescentes, ont vu le jour (Schlamp, et al., 1997) (Mattoussi, et al., 1998) (Gaponik, et al., 2000) et montrent une amélioration de l'efficacité de ces dispositifs par l'utilisation de ces particules comme sources d'émissions. On peut retrouver également ces particules dans le développement de cellules photovoltaïques utilisant une combinaison de particules semi-conductrices à large bande interdite et des colorants permettant d'absorber les photons dans le spectre visible et injecter des électrons dans la bande de conduction de ces particules, augmentant de façon considérable la capacité d'absorption de la lumière incidente et son taux de conversion en électricité (O'Reagan, et al., 1991). Ce type de cellules solaires a été développé au niveau industriel et commercial (cellules Grätzel), atteignant des rapports efficacité-coût s'approchant des sources énergétiques fossiles conventionnelles, démontrant ainsi les applications pratiques des

propriétés de nanoparticules semi-conductrices (ici TiO_2). Dans un tout autre registre, la capacité de certaines de ces particules à se comporter comme des émetteurs uniques et polarisés offre des opportunités de développement envisagées depuis plusieurs décennies quant à la cryptographie quantique (Bennett, et al., 1984).

1.6.2. Propriétés des particules de type core-shell et dot-in-rod

Les particules utilisées dans ces travaux, comprenant un cœur de CdSe, présentent néanmoins une morphologie particulière, étant composées d'un corps appelé "coquille" au sein duquel se situe le cœur et formé de Cadmium-Soufre (CdS). L'étude de particules complexes, composées de plusieurs nanoparticules individuelles, s'est développée aux alentours de la fin des années 1980, lorsqu'il est apparu que celles-ci pouvaient présenter une meilleure efficacité que les particules simples, voire de nouvelles propriétés (Henglein, 1989) (Spanhel, et al., 1987) (Youn, et al., 1988). Le concept de particules concentriques, avec un cœur et une coquille tous deux semi-conducteurs et appelées "core-shell" est apparu relativement peu de temps après, au début des années 1990 (Hoener, et al., 1992) (Honma, et al., 1993) (Zhou, et al., 1994). On a assisté alors à un large développement des méthodes de synthèse de ces particules, pour obtenir des formes de plus en plus complexes, telles que des cubes, des prismes, des octaèdres ou, dans le cas des particules qui vont être étudiées en parallèle des stries huileuses, des rods, ou bâtonnets, et ce, avec un développement au-delà des seuls matériaux semi-conducteurs. Les formes elles-mêmes représentent une façon supplémentaire de contrôler les propriétés des particules considérées (Song, et al., 2004) (Chen, et al., 2005), avec une influence de celles-ci observée sur l'activité catalytique (Wang, et al., 1997) (Zheng, et al., 2006) (Narayanan et al., 2004) (Lee, et al., 2006), les propriétés électriques (Lieber, 1998) (Smalley, et al., 1998), optiques ou encore la température de fusion des matériaux, sans compter, ainsi qu'il en sera discuté dans cette thèse, des propriétés de diffusion Raman et de la résonance plasmon.

Un grand nombre de combinaisons de matériaux sont possibles pour des particules de type core-shell, et celles utilisées ici appartiennent à la catégorie des particules semi-conducteur/semi-conducteur, caractérisées par une intensification de leur activité optique et de leur stabilité grâce à la présence de la coquille (Figure 26). L'ajout d'une carapace, ici de Cadmium-Soufre (CdS), a ainsi tendance à améliorer grandement l'efficacité de l'émission, en éliminant le problème d'une surface non passivée entièrement par les ligands. Quand il y a des doublets non liants près du cœur du nanocristal, un effet d'atténuation de la photoluminescence est induit, causant des rendements quantiques habituellement proches de 10 %. Parmi les particules au cœur et à la coquille faites d'un matériau semi-conducteur, on distingue trois principales catégories, les particules de Type I, de Type I inversé et de Type II, suivant la bande interdite de la coquille. Dans une particule de Type I, le matériau de la coquille présente une plus grande bande interdite

que le cœur, donc les électrons et les trous ne vont pas pouvoir entrer dans la coquille, et c'est le cœur qui va déterminer l'énergie d'émission de la particule. La coquille améliore les propriétés optiques du cœur par la passivation de sa surface et le protège de son environnement. Cependant, plus la coquille est épaisse, plus le rendement quantique de la particule sera réduit, et pourra causer un red shift de l'émission du cœur. Dans le cas du Type I inversé, le cœur a une plus grande bande interdite, et tant les électrons que les trous vont donc être confinés dans la coquille, dont l'épaisseur déterminera la longueur d'onde d'émission, ces particules étant caractérisées par un faible rendement quantique. Enfin, dans le cas du type 2, les deux bandes interdites sont "décalées" l'une par rapport à l'autre, avec l'un des deux constituants ayant à la fois sa bande de valence et sa bande de conduction plus hautes que ses équivalents dans l'autre élément. Cela cause une séparation des porteurs de charge, l'électron et le trou pour un exciton étant chacun dans l'une des deux moitiés de la particule.

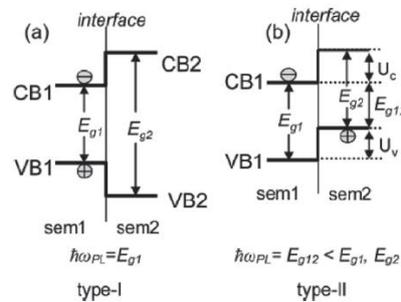


Figure 26 : diagrammes d'énergie de particules core-shell de Type I et de Type II (Chaudhuri, et al., 2011).

Les nanocristaux de CdSe/CdS sont considérés comme des structures dites de "quasi-type II", à savoir des hétérostructures dont les fonctions d'onde des porteurs de charge se recouvrent partiellement et où l'une des charges est délocalisée sur l'ensemble de la structure tandis que l'autre reste confinée dans l'un des deux matériaux, propriété qui sera fondamentale pour certaines des observations présentées dans ces travaux. Dans le cas de ces nanocristaux, le trou d'un exciton est confiné dans le cœur de CdSe là où l'électron est délocalisé dans l'ensemble du bâtonnet.

Cette délocalisation est intéressante pour le contrôle des propriétés de photoluminescence du cristal, puisqu'en modifiant la taille de la carapace de CdS, on va modifier la fonction d'onde de l'électron sans pour autant toucher à celle du trou, ce dernier restant confiné dans le cœur de CdSe, d'où une grande importance de la taille et de la forme de la carapace.

Les particules avec lesquelles nous travaillons ici sont appelées des dot-in-rods, des cœurs de CdSe confinés dans un bâtonnet de CdS : des nanocristaux tels que ceux présentés dans la partie précédente, avec cependant la coquille de CdS étant fortement allongée plutôt que quasi-sphérique. La synthèse de ce type de morphologie non-sphérique existe depuis 2000 (bien qu'avec des bâtonnets de CdSe et non des dot-in-rod). Une propriété observée rapidement fut celle d'une polarisation de la lumière réémise, propriété utilisée largement au cours des travaux présentés ici. Cette propriété est due à la combinaison de la structure de Type II et à la forme

de la particule, pour laquelle le cœur est décalé vers une des extrémités du bâtonnet, provoquant une asymétrie. Comme indiqué plus tôt, lors de la formation d'un exciton, l'électron et le trou seront à deux endroits différents, l'électron étant délocalisé dans le bâtonnet de CdS et le trou confiné dans le cœur de CdSe. On a donc la formation d'un dipôle, discuté plus en détail dans le chapitre 3, avec le cœur décalé comme charge positive et l'électron situé en moyenne au centre de masse de la particule comme charge négative, le dipôle étant donc aligné avec l'axe du bâtonnet.

Les techniques utilisées pour les bâtonnets de CdSe ont permis de créer par la suite ces dots-in-rods, des particules mélangeant un point de dimension 0 avec une structure de dimension 1, lorsque des coquilles de CdS sont formées et grandissent autour de cœurs de CdSe par l'ajout de précurseurs de Cd et S dans une solution de ces cœurs, chauffée entre 120 et 150 °C. La percée a en revanche été faite en 2007, avec une nouvelle méthode permettant un rapport d'aspect bien plus grand et, surtout, une meilleure homogénéité des dot-in-rod produits (Carbone, et al., 2007). Au lieu de rajouter le Cd et le S à une solution de cœurs de CdSe, il s'agit ici de rajouter rapidement un mélange de soufre et de cœurs de CdSe à une solution de CdO dans un mélange d'oxyde de trioctylphosphine, d'acide hexylphosphonique et d'acide octadecylphosphonique, à des températures entre 350 et 380 °C. Un aspect important, outre l'homogénéité des dot-in-rod, est leur très bon rendement quantique, atteignant des valeurs jusqu'à 75 %, et leurs propriétés d'émetteur de photons uniques.

Ces particules sont utilisées ici pour leurs propriétés de photoluminescence permettant l'émission de photons uniques. Elles vont, à l'instar des particules présentées plus haut, absorber des rayonnements incidents pour fluorescer à des longueurs d'onde différentes. Ces dot-in-rod possédant une coquille de CdS, on va observer une forte absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm, tandis que le cœur de CdS va légèrement renforcer ce pic et causer une légère absorption aux alentours de 590 nm (à comparer au pic à 557 nm d'un cœur isolé de CdSe, le décalage étant causé par le confinement dans la particule). L'émission va, elle, être caractérisée par un simple pic aux alentours de 600 nm (Lupo, 2008).

1.6.3. Dot-in-rods utilisés dans les travaux

Nos dot-in-rods, synthétisés par l'équipe de Luigi Carbone, sont constitués d'une coquille de CdS faisant 22 nm de long pour un diamètre de 7 nm, entourant un cœur de CdSe de 2,7 nm de diamètre. Leur émission en photoluminescence est centrée sur 605 nm avec une largeur du pic à mi-hauteur de 60 nm, et elle est caractérisée par sa capacité à émettre des photons uniques et équivalente à celle d'un dipôle (Pisanello, 2010). Ils nous ont été offerts à plusieurs reprises au cours de ces travaux dans le cadre d'une collaboration très fructueuse entre nos deux équipes, chaque solution de particules présentant les mêmes caractéristiques.

DR22 (DRT4351-22)

March - October 2011

Growth: T=350 °C time=20 min
CdO=0.060 gr

PL emission= 605 nm +/- 30
(30nm = 102 meV)

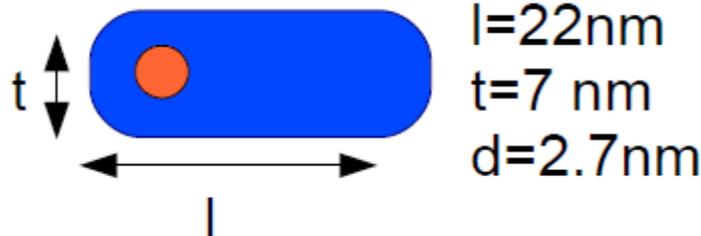
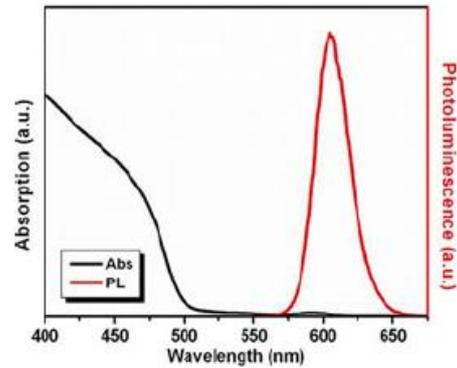


Figure 27 : caractéristiques des dot-in-rods utilisés principalement dans ces travaux fournis par L. Carbone. Gauche : image prise en microscopie électronique à balayage. Droite : courbe d'absorption et de photoluminescence de ces particules. Bas : représentation schématique d'un dot-in-rod du type utilisé.

Nous pouvons voir sur la Figure 27 une image prise en microscopie électronique à balayage des particules qui nous ont été fournies, et on considèrera avec attention leur très grande homogénéité, qui est caractéristique de la méthode développée par l'équipe de L. Carbone (Carbone, et al., 2007). Cette homogénéité est critique pour l'ensemble des mesures faites par la suite, puisque ces particules ont pu être considérées comme identiques pour l'étude de structures de cristal liquide aux propriétés légèrement différentes de l'une à l'autre.

1.6.4. Auto-organisation et alignement de nanoparticules

L'auto-assemblage et l'alignement de nanorods semi-conducteurs et métalliques représente en soi un domaine de recherche relativement prolifique, étant donné l'anisotropie des propriétés de ces particules. Le contrôle des propriétés d'émission associées à des nanocristaux semi-conducteurs représente en effet un domaine permettant des nouvelles avancées facilitées par les progrès réalisés dans le contrôle de la taille et de la forme lors de la synthèse de nanoparticules. Une maîtrise des propriétés d'émission de ces particules présente de nombreuses applications, en particulier lorsqu'un contrôle fin de la polarisation en émission est requis, par exemple dans le domaine des cavités photoniques (Qualtieri, et al., 2010) (Pisanello, et al., 2010) ou de la cryptographie quantique (Bennett & Brassard, 1984). Ce contrôle de la polarisation, cependant,

est intimement lié au contrôle de l'orientation des particules, jusqu'au niveau individuel, ce qui présente une motivation importante pour obtenir des auto-assemblages de nanorods et de dot-in-rods à l'échelle unique si l'on veut pouvoir exploiter leurs propriétés spécifiques plutôt qu'un résultat moyen.

L'auto-assemblage a été étudié de façon plus large que pour les semi-conducteurs, pour des nanorods d'Ag (Korgel, et al., 1998), de BaCrO₄ (Kim, et al., 2001) (Li, et al., 1999), de Au (Nikoobakht, Wang, & El-Sayed, 2000), de Co ou, de façon plus proche de ce avec quoi nous travaillons, de CdSe (Talpin, et al., 2004) (Li, et al., 2002), démontrant une auto-organisation complexe de nanorods qui se comportent eux-mêmes comme les molécules d'un cristal liquide. Cependant, le principal résultat observé est simplement une agrégation des nanorods (Dumestre, et al., 2003), où seulement très localement on peut trouver une orientation définie pour les nanorods

En revanche, il nous est possible de retrouver des éléments précurseurs de nos travaux chez (Artemyev, 2003), où un alignement de nanorods de CdSe a été obtenu en travaillant sur la manufacture d'un substrat favorable unidimensionnel. Une couche d'épaisseur nanométrique de ZnS est déposée entre deux autres couches, et le "sandwich" ainsi créé est alors utilisé sur le côté, pour ne présenter qu'une fine ligne de ZnS, sur lesquels les nanorods vont se positionner de façon privilégiée. La largeur de la couche fait que les particules sont forcément alignées dans une seule direction d'une surface qui se comporte finalement comme un défaut au sein d'une strie huileuse, aux propriétés contrôlées directement par l'expérimentateur. L'inconvénient néanmoins est de n'orienter qu'un très petit nombre de nanorods.

Une méthode d'alignement qui se rapproche plus encore de notre procédé a été décrite par (Amit, et al., 2012). Elle consiste à frotter un substrat sur lequel ont été déposés de très grandes quantités de nanorods (couverture totale du verre par les nanorods) pour aligner mécaniquement ceux-ci. Cette méthode, remarquable par son approche directe pour résoudre le problème de l'alignement, présente néanmoins divers problèmes pour l'exploitation des propriétés d'anisotropie des nanorods, entre autres la très forte densité de particules requise ou encore l'agressivité de la méthode aussi bien sur le substrat que sur les matériaux déposés à sa surface.

La question de l'assemblage des nanorods entre eux, mais surtout de leurs interactions spécifiques, a été présentée par (Ghezelbash, et al. 2006), où l'on voit la formation de stries composées de nanorods (ici de CdS) lorsque ceux-ci sont déposés depuis une solution de chloroforme, ils s'auto-assemblent pour former des structures linéaires, des stries linéaires de particules alignées les unes avec les autres. La présence d'un fort moment dipolaire entre ces nanorods induit en outre une préférence dans leur orientation et la structure qu'ils prennent en formant les stries, avec soit des particules tête à queue, soit des particules anti-parallèles avec une distance de séparation mesurée de approximativement 2 nm et une attraction dipôle-dipôle égale à :

$$E_{dipôle} = \frac{-\mu^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3}$$

Avec une attraction calculée comme étant 130 fois supérieure dans le cas anti-parallèle par rapport au cas linéaire, la configuration parallèle est théoriquement favorisée, mais ce sont des chaînes dans la direction des rods qui sont observées expérimentalement, avec des distances interparticulaires presque constantes avec des rods en contact par un grand axe, le phénomène ayant été interprété comme résultant de la cinématique du séchage. On remarque aussi que dans ce cas, il y a différentes orientations visibles sur un même échantillon.

Il est donc intéressant de trouver comment orienter des nanorods émetteurs uniques le long d'une seule direction, mais aussi de trouver d'autres types de contrôle pour l'auto-assemblage, et nous cherchons ici à utiliser une structure de défauts topologiques à une dimension pour contrôler la position et l'orientation de particules à l'échelle individuelle d'une manière aussi indépendante que possible des propriétés chimiques et électromagnétiques de celles-ci.

1.7. Conclusions

Nous avons pu voir ici tout d'abord que les cristaux liquides, en particulier celui utilisé dans ces travaux, le 8CB, présentent une structure partielle qui est caractérisée par une grande flexibilité par rapport à des matériaux en phase cristallines, autorisant des déformations et des discontinuités en leur sein. Ces imperfections de structure viennent cependant introduire dans les domaines du cristal liquide des défauts dislocations et disinclinaisons, qui viennent non seulement modifier l'arrangement des couches de cristal liquide, mais présentent une influence locale, modifiant la structure du matériau autour d'eux. Ces modifications viennent cependant avec un coût en énergie, et nous avons pu voir les façons dont les défauts interagissent entre eux, se combinant ou créant de nouvelles structures de toutes pièces afin de réduire leur coût total.

Nous avons ensuite retrouvé cette dynamique au niveau non plus interne à la structure d'un cristal liquide, mais sur les frontières avec d'autres matériaux ou d'autres objets, le phénomène d'*ancrage*, qui tend à réorganiser les couches smectiques elles-mêmes pour donner aux particules des orientations particulières. Ce phénomène a mené aux stries huileuses, une structure complexe de cristal liquide qui vient former ce qui s'apparente à des hémicylindres sur divers types de substrats et qui continue de faire l'objet d'études au niveau de leur structure interne, qui va être détaillée de façon plus poussée dans le chapitre 2.

En abordant la seconde partie de notre sujet d'étude, nous avons discuté des propriétés des nanoparticules, de forme et de taille quelconque, à interagir avec les structures propres aux cristaux liquides, tant les réseaux de couches smectiques et nématiques que les phénomènes d'ancrage avec des molécules de cristal liquide et les interactions spécifiques avec les défauts, interactions qui s'avèrent exister à courte comme à longue distance. A cela se rajoute les discussions sur les réalisations faites jusqu'à présent autour de ce qui constitue l'objectif de notre thèse, à savoir l'auto-organisation, et le contrôle de la position et de l'orientation de

nanoparticules, et ce aussi bien à l'intérieur d'un domaine de cristal liquide que lorsque les particules sont laissées à elles-mêmes. Il a été que, avec des supports adéquats, des nanoparticules de forme et de taille similaires aux nôtres peuvent se structurer elles-mêmes, et les questions principales que nous nous posons désormais sont de savoir comment se structurent les stries huileuses, mais aussi de déterminer si elles peuvent faciliter un phénomène d'auto-assemblage.

Chapitre 2 : Films de 8CB pur sur substrats de polymère

Dans le chapitre précédent, il a été présenté brièvement le concept des stries huileuses, causées par la présence de deux interfaces aux ancrages antagonistes. Ceux-ci, associés à la surface du substrat d'un côté et de l'air de l'autre côté induisent normalement un ensemble de coniques focales, défauts complexes centrés autour d'une ellipse et d'une hyperbole, mais, pour une épaisseur de film suffisamment faible, ces coniques sont incapables de se former proprement (Michel J. , 2002) (Zappone, et al., 2008) (Zappone, et al., 2012). On assiste alors à la formation d'une structure périodique d'apparence unidimensionnelle, appelée "stries huileuses". La création de ces structures, tant sur substrat cristallin de type MoS_2 que sur des couches de polymères, tient maintenant d'un savoir-faire établi et nous avons acquis un contrôle sur certaines de leurs propriétés. Grâce à ceci, il a été possible d'étudier de façon plus poussée les caractéristiques physiques et la structure interne des stries huileuses, aussi bien à l'aide d'observations optiques que par des moyens plus lourds tels que de la diffraction par rayons X.

2.1. Protocole expérimental

2.1.1. Préparation des substrats

Là où des travaux précédents ont étudié les propriétés des stries huileuses sur des substrats de MoS_2 et mica, en particulier dans la thèse de J.-P. Michel (Michel, 2002), les échantillons sur lesquels cette thèse repose utilisent un substrat de polyvinylalcool (PVA), un polymère, frotté. Nous considérons ainsi ici le dépôt d'un film de cristal liquide avec pour objectif l'observation et l'étude des stries huileuses à la surface de celui-ci. Un tel échantillon va fondamentalement être constitué d'un film de cristal liquide, ici du 8CB, déposé à la surface d'un substrat, le PVA, lui-même déposé à la surface d'une lame de verre, qui servira de support à l'échantillon. Il va être important, cependant, de traiter le PVA de façon à permettre l'ancrage linéaire homogène nécessaire à la formation des stries huileuses.

Nous avons utilisé pour ceci deux types de support : soit des lamelles couvre-objet utilisées habituellement en microscopie optique, de forme carrée de côté 18 mm et d'épaisseur 0,1 mm, ou des lames de verre épaisses (épaisseur 1,1 mm) et de taille 20 par 20 mm ou 20 par 25 mm. Dans le cadre de l'observation par microscopie optique en polarisation, l'utilisation de l'une ou l'autre des lames ne présente pas de différence particulière si ce n'est une plus grande facilité de manipulation pour les lames épaisses là où les lames minces requièrent une plus grande dextérité pour maintenir leur intégrité structurelle tant au cours de la fabrication comme de l'observation. Ces lames sont cependant plus utiles pour des mesures en transmission telles que certaines de celles réalisées par diffraction de rayons X et présentées dans ce chapitre. En supposant un type de lame choisie, il est nécessaire de nettoyer leur surface de façon aussi complète que possible pour assurer un dépôt idéal du polymère par la suite. En conséquence, nous nous sommes décidés sur une immersion dans de la soude (NaOH) de densité 1 mol.L^{-1} , le conteneur avec les lames immergées étant lui-même introduit dans un bain à ultrasons pendant une durée au moins égale à vingt minutes. Les vibrations permettent à la soude de

maximiser son effet sur le verre et de réduire fortement voire d'éliminer les traces de matériaux organiques à la surface des lames. Une fois ceci fait, chaque lame est prise individuellement, nettoyée à l'acétone puis au toluène pour ensuite être rincée avec de l'eau ultra-pure. Les dernières traces d'eau à la surface peuvent ensuite être évacuées à l'aide d'un jet d'azote pressurisé, en s'assurant qu'il ne reste plus de pollutions visibles à la surface du verre (une observation par transparence de la lame face à une source de lumière s'avère donner une estimation suffisante pour réaliser des échantillons valables).

Les lames ainsi nettoyées doivent être recouvertes d'une solution de PVA. Ce polymère présente une solubilité limitée dans l'eau avec une cinétique très lente aux conditions normales de laboratoire, et la préparation d'une solution apte à être utilisée requiert elle aussi l'emploi d'un protocole adéquat pour éviter des pertes de temps considérables. Le PVA, obtenu chez Sigma-Aldrich, est sous une forme de poudre, et est pesé de façon à être dilué dans de l'eau ultra-pure pour créer une solution de concentration 0,5 % en masse. Pour permettre la dilution dans un laps de temps raisonnable, il est nécessaire d'utiliser un agitateur magnétique avec une vitesse de rotation au moins égale à 600 tours par minute ainsi qu'une plaque chauffante pour mettre la solution en limite d'ébullition (une température supérieure à 90°C est recommandée) et ensuite patienter deux heures. Une fois la dilution effectuée, en revanche, la solution est aisément conservable à température ambiante sans précipitation du PVA. Le dépôt du PVA se fait ensuite par l'utilisation d'un spin-coater, la lame utilisée étant couverte d'une goutte de 50 µL de la solution de PVA à 0,5 % en masse, pour ensuite procéder à une rotation de 20 secondes à 3000 tours par minute et une accélération de 300 tours/minute par seconde. La couche de PVA déposée, les lames sont alors mises dans une étuve chauffée à 120 °C pendant une durée de une heure au minimum de façon à éliminer toute trace d'eau à la surface (une durée supérieure n'altère néanmoins pas les caractéristiques de l'échantillon).

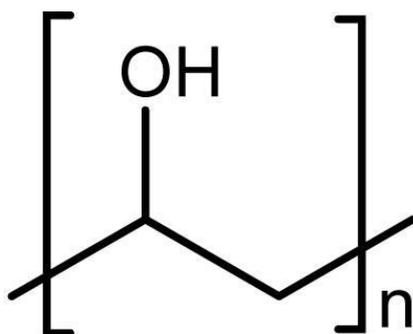


Figure 28 : monomère du PVA

Enfin, la préparation des lames de verre couvertes de PVA se conclut par leur frottement, destiné à orienter les molécules de PVA en surface. Un frottement "manuel" est possible, par l'utilisation de coton-tiges d'origine commerciale. L'échantillon est alors frotté délicatement afin de ne pas arracher la couche de PVA, chaque frottement se faisant dans la même direction et le même sens, répété jusqu'à ce que l'ensemble de la surface de la lame soit frottée. Cependant, nous avons rapidement arrêté cette méthode, tant pour des raisons de répétabilité

(chaque frottement ne sera pas identique au précédent, tant au niveau de l'intensité que de la direction) que de considérations pratiques (pénibilité du frottement lorsque des lames fines – très fragiles – sont impliquées, temps pour le frottement). La méthode utilisée actuellement est mécanique, avec une machine [marque B&B Motor & Control Corp., Type 33A5BEPM] dédiée à cette tâche, maintenant la lame en position par une pompe à vide tandis qu'un rouleau de velours, dont la hauteur par rapport au support est contrôlable, est mis en rotation pour frotter l'échantillon.

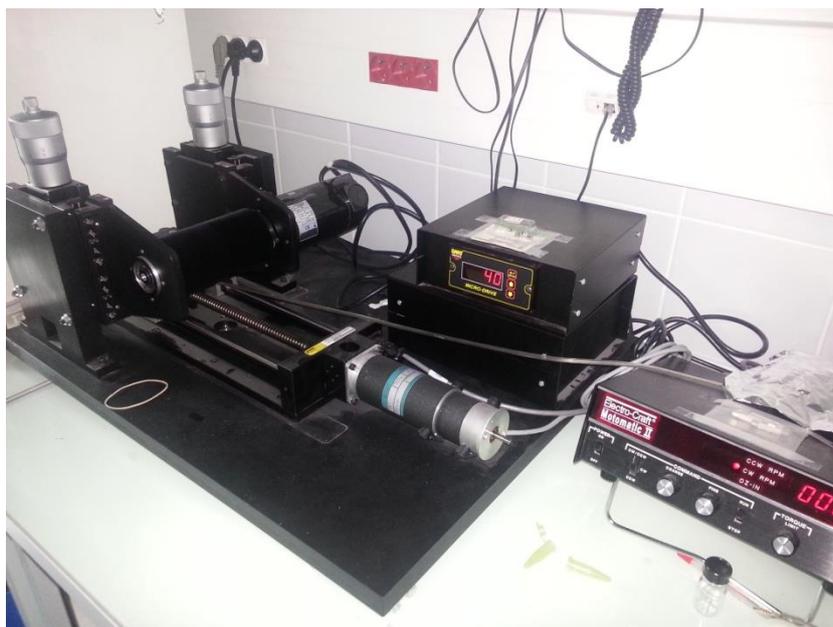


Figure 29 : machine à frotter utilisée pour orienter les surfaces de polymère

2.1.2. Protocole expérimental

Le dépôt de cristal liquide sur les lames ainsi préparées peut suivre deux protocoles différents : le dépôt dit par goutte et le dépôt en spin-coating. Ces deux méthodes doivent être considérées au vu de l'utilisation voulue pour l'échantillon. Le dépôt par goutte est caractérisé par une variabilité des résultats en épaisseur sur l'échantillon, mais permet de connaître très précisément ce qui a été déposé sur l'échantillon. Le dépôt par spin-coating, lui, produit des échantillons d'épaisseur identique ou presque à chaque essai, mais la méthode-même implique qu'une grande partie, non précisément connue, de la solution déposée, sera éjectée de l'échantillon.

Dépôt par goutte

Pour un dépôt par goutte sur un échantillon de la taille choisie, le premier paramètre que l'on fera varier sera la quantité de cristal liquide sur la goutte déposée afin de contrôler l'épaisseur finale du dépôt. Pour obtenir les épaisseurs de travail habituelles sur une surface de 18 mm par 18 mm, il est nécessaire de déposer approximativement 0,4 μmol de 8CB sur l'ensemble de la

lame, soit habituellement 20 μL d'une solution de toluène avec du 8CB à concentration 0,02 mol.L^{-1} avec couramment de 20 à 40 μL de toluène pur ajoutés à la solution pour faciliter la dispersion sur l'ensemble de la lame. Le toluène utilisé comme solvant va ensuite s'évaporer sous une hotte, ne laissant que le cristal liquide (et autres additifs éventuels, comme vu dans les chapitres suivants). La dynamique de l'évaporation constitue l'autre variable critique de ce type de dépôt, et peut être partiellement contrôlée suivant différentes configurations expérimentales :

- il est possible de simplement laisser la goutte sécher sous une hotte, avec ou sans ventilation (cependant, dans le second cas, il est nécessaire pour des raisons de sécurité, de fermer autant que possible la hotte et d'éloigner l'échantillon de son ouverture afin de réduire les possibilités que des vapeurs de toluène quittent l'environnement confiné),
- l'échantillon peut être laissé sur une plaque chauffante à une température de 65°C et le dépôt effectué dans ces conditions,
- l'échantillon peut être laissé à température ambiante puis posé sur une plaque chauffante à 65°C juste après le dépôt du cristal liquide,
- l'échantillon peut être laissé dans un espace confiné saturé en vapeurs de toluène (près d'un bêcher avec du toluène et le tout sous un bêcher renversé),
- dans le cas d'un dépôt avec plaque chauffante, l'échantillon peut être retiré brusquement après séchage ou bien être laissé à refroidir lentement vers la température ambiante.

Ces différentes configurations et leurs combinaisons permettent d'accélérer ou de ralentir la vitesse d'évaporation du toluène et d'obtenir différents résultats pour le séchage. Nous nous sommes néanmoins décidés sur l'utilisation d'un protocole consistant à déposer la solution sur la lame, et seulement ensuite allumer la plaque chauffante tout en maintenant l'ensemble dans un environnement clos, pour enfin conclure par un refroidissement lent après chauffage. Cette méthode a été choisie pour réduire autant que possible les variations des conditions expérimentales : pas de courant d'air, contrôle de la température en montée et en descente.

Dépôt par spin-coating

Dans le cadre du dépôt par spin-coating, les paramètres à changer pour contrôler les caractéristiques de l'échantillon vont être la concentration de la solution et l'accélération du spin-coater. Cependant, il est intéressant de remarquer que, pour ce type de dépôt, la concentration de la solution déposée n'aura qu'une influence mineure sur l'épaisseur du cristal liquide, mais va principalement modifier la répartition de celui-ci à la surface de l'échantillon. Les premières séries d'expériences en début de thèse ont montré qu'il était préférable d'utiliser 50 μL d'une solution de concentration 0,2 mol.L^{-1} afin d'obtenir une répartition homogène du cristal liquide à la surface de l'échantillon et, par la suite, l'ensemble des échantillons réalisés en spin-coating ont conservé ce paramètre intact.

L'accélération représente cependant le paramètre primordial pour le dépôt en spin-coating, étant directement responsable de l'épaisseur obtenue après rotation. La valeur choisie pour la tournette est une vitesse de croisière de 3000 tours par minute pendant 30 secondes, l'accélération étant variée autour d'une valeur de 400 tours minute par seconde, une plus forte accélération entraînant une réduction de l'épaisseur observée. En revanche, comme indiqué précédemment, la nature-même de cette méthode de dépôt entraîne l'éjection d'une grande partie de la solution déposée initialement, avec pour conséquence qu'il est impossible de dire avec exactitude quelle quantité de cristal liquide (ou d'additifs tels que des nanoparticules) demeurent à la surface de l'échantillon après le dépôt (à part bien évidemment en évaluant au coup par coup l'épaisseur moyenne de cristal liquide sur l'échantillon).

Dans le cas du dépôt en présence de nanoparticules, il est apparu que des contraintes supplémentaires se sont ajoutées. Entre autres, certaines de nos nanoparticules étant diluées dans du chloroforme, la solution diluée dans le toluène est toujours faisable (compatibilité du toluène et du chloroforme), mais il est nécessaire de prendre en compte l'agressivité du chloroforme sur les plastiques. En effet, des dilutions utilisant une très faible quantité de chloroforme dans le toluène (1 μL dans 100 μL de toluène) ont montré des effets particulièrement néfastes sur les échantillons. Le solvant attaque les containers en plastique (eppendorf) et malgré plusieurs dilutions subséquentes dans du toluène, une partie du produit de réaction vient polluer la solution de 8CB et de nanoparticules déposée sur les lamelles de PVA frotté. Cette pollution prend la forme d'une "plaque" transparente qui vient se former à la surface de contact entre le cristal liquide et le verre, détruisant la structure recherchée des stries huileuses et rendant les teintes de Newton extrêmement pâles, au point où elles sont à peine discernables en microscopie optique. Il arrive que dans certains cas cette couche ne se forme pas, mais ces situations restent rares et hautement aléatoires. De plus, même lorsque les stries sont globalement visibles, de tels échantillons demeurent couverts de petites gouttelettes qui accumulent les nanoparticules et rendent l'épaisseur de l'échantillon très hétérogènes. Pour pallier ce problème, il est nécessaire d'utiliser des containers en verre pour l'ensemble des étapes de la dilution, qui empêcheront toute réaction parasite venant polluer la solution.

2.1.3. Etude des échantillons par microscopie optique en polarisation

Avant toute analyse de la structure des stries et de leur composition interne, tout échantillon produit est initialement observé par microscopie optique. La première observation que l'on peut faire est très basique, mais s'avère utile pour faire un premier diagnostic : une observation à l'œil nu. En observant la réflexion de la lumière sur la surface du cristal liquide (nécessitant d'ajuster l'angle de l'échantillon par rapport à l'œil), il est possible de distinguer rapidement la présence des couleurs associées aux teintes de Newton, ainsi qu'une anisotropie (une orientation de l'échantillon réfléchissant mieux les couleurs que l'autre). On peut alors évaluer l'épaisseur moyenne de l'échantillon pour procéder à d'éventuels ajustements, voir la présence

de problèmes tels que le film de plastique décrit précédemment ou encore évaluer la dispersion du cristal liquide lors d'un dépôt en spin-coating.

Une fois l'échantillon confirmé comme étant utilisable, il est évalué à l'aide d'un microscope optique en polarisation, où l'on éclaire un échantillon par de la lumière visible polarisée linéairement pour observer la réflexion au travers d'un analyseur. Cette méthode, brièvement discutée dans le Chapitre 1, permet de visualiser l'orientation des stries huileuses, leur périodicité dans l'axe perpendiculaire au frottement et, par l'intermédiaire des teintes de Newton, de calculer l'épaisseur de ces stries.



Figure 30 : Zone de 60 par 80 μm d'un échantillon de 8CB sur PVA frotté, observé en réflexion avec polariseur et analyseur croisés

Les couleurs observées sur la Figure 30 sont une conséquence directe de la présence d'un film de très faible épaisseur à la surface d'un substrat réfléchissant. Lorsque la lumière arrive sur l'échantillon, elle rencontre tout d'abord une interface entre l'air et le cristal liquide, et une partie de la lumière se réfléchit sur cette interface, tandis que le reste passe au travers. Cette seconde partie du faisceau va traverser le cristal liquide, d'indice n_{8CB} , pour ensuite rencontrer le substrat et avoir à nouveau une partie de la lumière se réfléchissant sur l'interface. La seconde réflexion va ensuite ressortir de l'échantillon avec un retard de marche égal à deux fois le trajet correspondant à l'épaisseur du cristal liquide. Cette épaisseur est suffisamment faible (inférieure à l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du visible) pour que, malgré la source incohérente de lumière, la réflexion sur le substrat va pouvoir interférer avec la réflexion sur le cristal liquide. Lorsqu'elle est observée à travers un analyseur, cette lumière va apparaître d'une couleur dépendant de la différence de phase entre les deux réflexions et de l'orientation relative de l'analyseur par rapport au polariseur en amont de l'échantillon. La différence de marche δ entre les deux ondes interférant l'une avec l'autre va dépendre de l'épaisseur e du film de cristal liquide et de l'indice optique n de celui-ci :

$$\delta = 2 \cdot e \cdot n$$

Le cristal liquide utilisé est un matériau dit biréfringent, c'est-à-dire qu'il a deux indices optiques suivant l'axe de polarisation de la lumière par rapport à un axe dit "ordinaire" et un axe dit "extraordinaire". Pour l'orientation de l'échantillon avec les stries perpendiculaires au polariseur, le faisceau passant au travers du film de 8CB va croiser des couches smectiques orientées de façon variable et s'associant aux deux indices optiques (indice ordinaire n_o égal à 1,518 et indice extraordinaire n_e égal à 1,673). On peut alors considérer que l'indice effectif perçu par le faisceau transmis sera approximativement égal à $\frac{2.n_o+n_e}{3}$. On a donc la relation suivante permettant de retrouver l'épaisseur du film de cristal liquide à partir de la différence de marche indiquée par la couleur locale :

$$e = \frac{3.\delta}{2.n_o + n_e} = \frac{\delta}{1,570}$$

Ici, δ correspond à la différence de marche perçue entre les deux réflexions avant leur interférence, et des abaques indiquent l'équivalence entre celle-ci et la couleur observée dans nos conditions, avec le polariseur parallèle à l'analyseur :

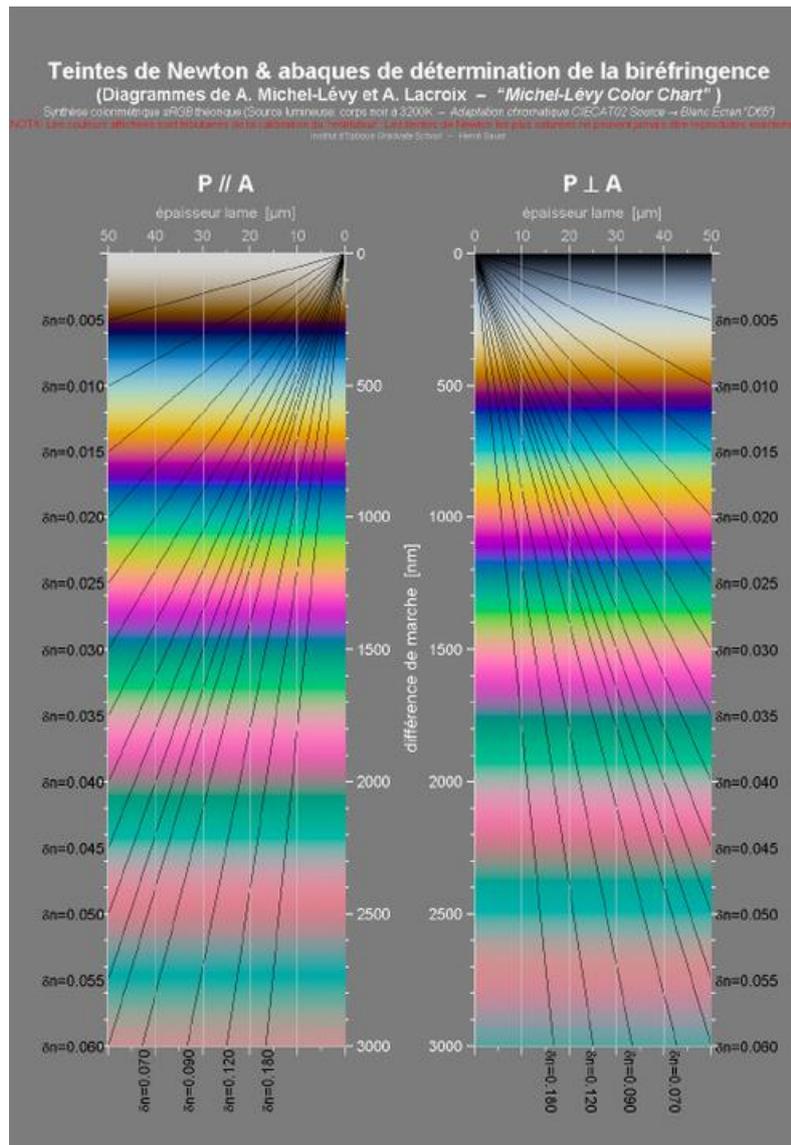


Figure 31 : abaque des teintes de Newton, présentant la couleur en fonction de la différence de marche (double de l'épaisseur du film fois son indice optique), suivant que l'analyseur est parallèle ou perpendiculaire au polariseur.

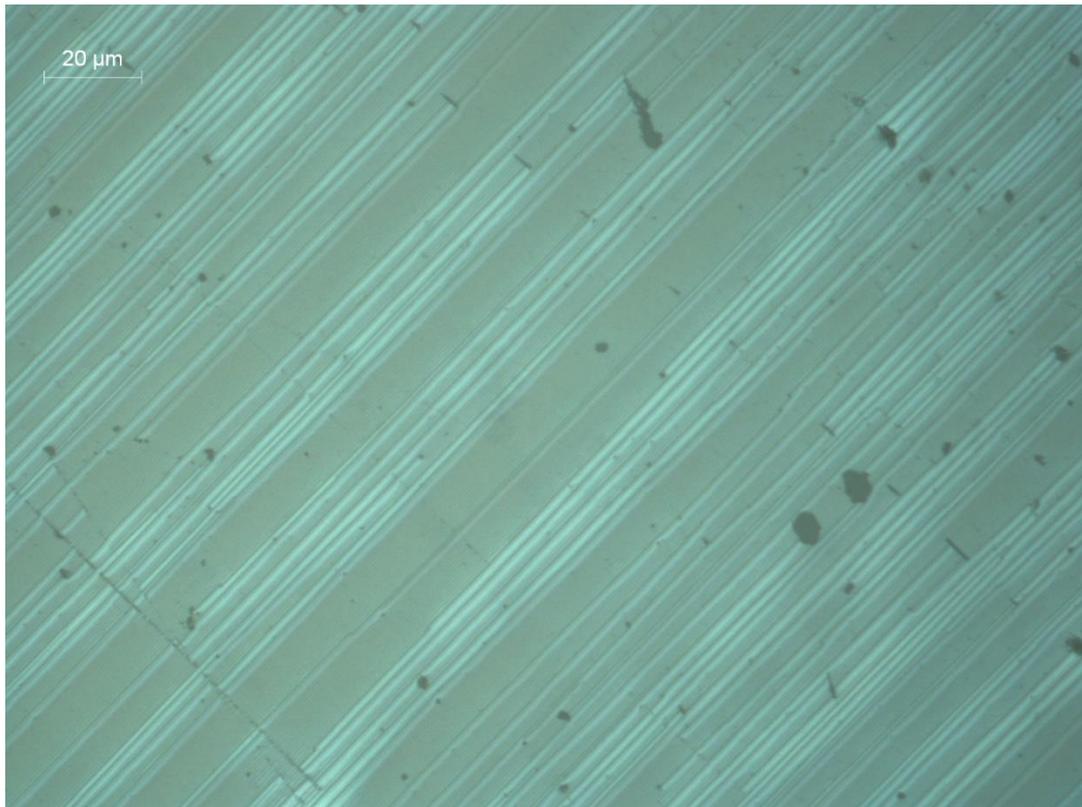


Figure 32 : observation en microscopie optique par réflexion (objectif zoom 50) de stries huileuses avec analyseur perpendiculaire au polariseur

Dans la configuration utilisée pour la Figure 32, le polariseur est orienté perpendiculairement à l'analyseur. Comme on peut le voir sur la Figure 33, le vecteur directeur du cristal liquide dans les stries huileuses va être perpendiculaire à celles-ci. Si la lumière incidente arrive sur la partie centrale, plate, d'une strie, elle ne va voir que des molécules de cristal liquide orientées parallèlement à son axe de propagation et donc un indice ordinaire. La réflexion aura la même polarisation que la lumière incidente et sera bloquée par l'analyseur, impliquant que la partie centrale des stries va apparaître comme sombre. En revanche, lorsque la lumière incidente arrive sur les bords d'une strie, les molécules de cristal liquide vont être inclinées, et puisque l'échantillon est orienté à 45° de l'axe du polariseur (et de l'analyseur), alors les deux polarisations de l'onde incidente (dans le plan des stries) vont voir deux indices différents, ordinaire et extraordinaire. Il en résulte alors une rotation de l'onde alors qu'elle traverse dans un sens, puis dans l'autre, le film de cristal liquide, menant à une onde réfléchi ayant tourné en polarisation et passant à travers l'analyseur, d'où la couleur claire des bords des stries huileuses dans cette configuration.

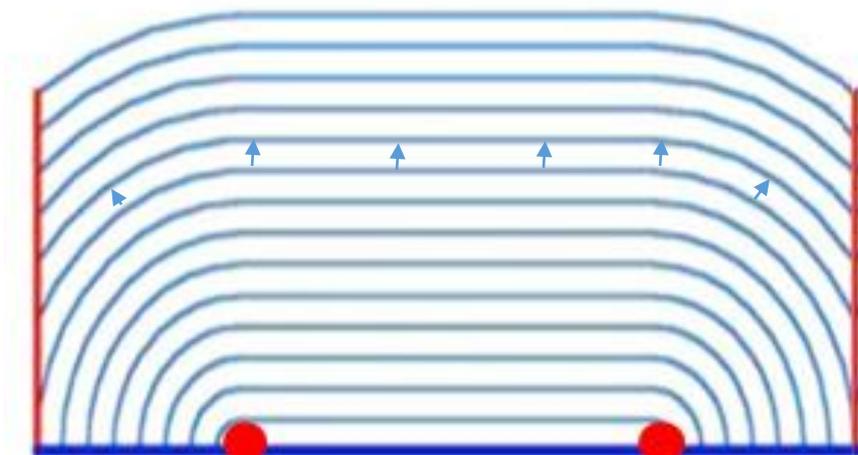


Figure 33 : schéma en tranche d'une strie huileuse avec le vecteur directeur du cristal liquide indiqué par des flèches et l'axe des stries est indiqué par les disques rouges – axe perpendiculaire au plan de la feuille

On pourra donc utiliser ces couleurs pour déterminer l'épaisseur du film de cristal liquide sur une zone, tandis que leur largeur peut être mesurée directement par observation des images, les images en polariseur/analyseur croisés étant utilisées préférentiellement pour une telle mesure (Figure 32). On notera que l'observation avec polariseur et analyseur croisés nécessite d'avoir l'échantillon tourné de 45° , donc nous cherchons habituellement des repères reconnaissables sur chaque image pour corréler les deux informations.

Avec ces informations, il est donc possible de mesurer l'épaisseur d'un échantillon nouvellement produit simplement en observant la couleur des teintes de Newton et de sélectionner celui ou ceux pouvant servir dans les expériences supplémentaires décrites dans les sous-parties suivantes. Cette méthode d'observation nous a fourni, au niveau de la réalisation des échantillons, des informations importantes pour caractériser les stries et contrôler les paramètres de taille de celles-ci au cours des mesures avec nanoparticules. Cependant, même dans le cas des films purs, cette mesure d'épaisseur s'est avérée utile dans la compréhension de la structure interne des stries huileuses.

Ces données d'épaisseur peuvent alors être mises en relation avec les mesures de largeur des stries correspondantes effectuées entre polariseur et analyseur croisés pour avoir une méthode supplémentaire d'étude du comportement des stries huileuses. Au début de cette thèse, la courbe de la période en fonction de l'épaisseur (Figure 34) a été tracée par D. Coursault, mettant en évidence une courbe assimilable à une droite de pente 1,5 et d'offset 300 nm, effectivement associée à la formation d'hémicylindres aplatis pour presque toutes les épaisseurs, la période étant plus de deux fois supérieure à l'épaisseur.

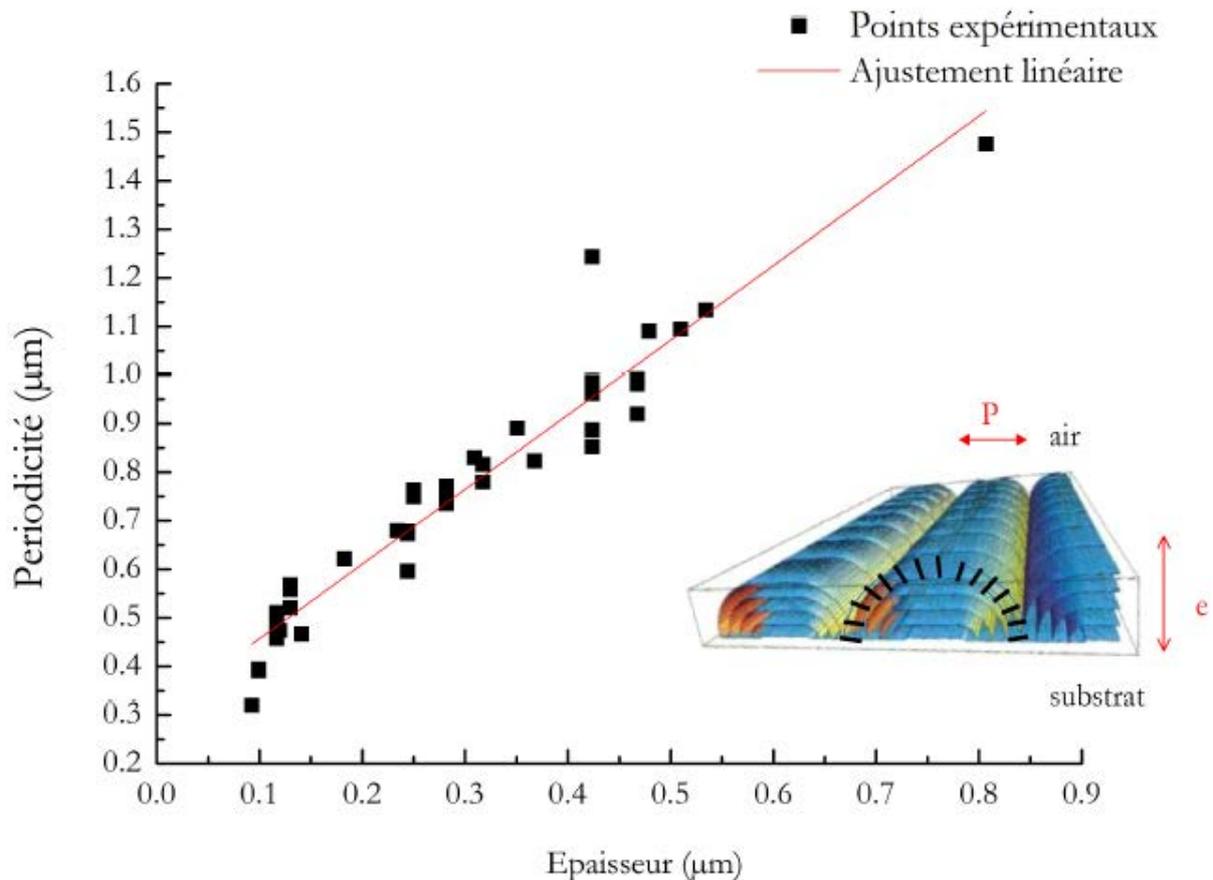


Figure 34 : relation entre la période et l'épaisseur des stries huileuses (Coursault, 2013)

2.2. Observation et caractérisation des stries huileuses par diffraction en rayons X

Les stries huileuses sont constituées d'une structure de couches de cristal liquide dont nous cherchons à percevoir l'arrangement pour affiner nos modèles et mieux prévoir et/ou interpréter leur comportement dans un deuxième temps, en particulier en présence de nanoparticules. Ces couches, qui sont en phase smectique, constituent une structure périodique suivant le directeur, à savoir l'axe normal aux couches. En conséquence, il est possible d'observer un phénomène de diffraction. Etant donné la taille du motif, ici l'épaisseur des stries, il est nécessaire d'utiliser un rayonnement incident avec une courte longueur d'onde. Nous nous servons ici de rayons X.

Si on considère un électron individuel soumis à un champ électromagnétique incident \vec{E} d'amplitude E_0 et de fréquence ω , il va subir une force $-\vec{E}.e$, avec e la charge unitaire de l'électron. Il se comporte alors comme un oscillateur, et, soumis aux lois de la mécanique, a le déplacement suivant :

$$m\gamma = F$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = e E_0 e^{i(\omega t - k_i x)}$$

$$y = \frac{E_0 e}{m \omega^2} e^{i(\omega t - k_i x)}$$

On a alors une oscillation d'amplitude $\frac{E_0 e}{m \omega^2}$, la distance à la position de repos étant définie par la suite comme r . Selon (J.J. Thomson, 1906), une charge q , d'accélération a , va rayonner un champ électromagnétique qui peut s'assimiler, à grande distance, à une onde plane égale à :

$$E = \frac{q \cdot a \cdot \sin \theta}{r \cdot 4\pi \epsilon_0 c^2}$$

L'accélération a va être égale ici à :

$$a = \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{e E_0 e^{i(\omega t - k_i x)}}{m}$$

$$E = \frac{q \cdot e \cdot E_0 \cdot \sin \theta}{r \cdot 4\pi \epsilon_0 c^2 \cdot m} e^{i(\omega t - k_D x)} = \frac{e^2 \cdot E_0 \cdot \sin \theta}{r \cdot 4\pi \epsilon_0 c^2 \cdot m} e^{i(\omega t - k_D x)}$$

Ce que l'on veut considérer ici, cependant, n'est évidemment pas un électron unique mais davantage une distribution de charges. Si l'on prend alors une telle distribution, avec une densité $\rho(\vec{r})$, on peut calculer le champ émis par une petite portion dv de cette distribution en un point M situé à une distance D de l'origine et D' de la zone dv (avec $D' = D - r$, r étant négligeable par rapport à D ou D' , puisque s'agissant de l'amplitude d'oscillation de l'électron par rapport à des distances macroscopiques) :

$$dE = \frac{e^2 \cdot \rho(\vec{r}) \cdot dv \cdot E_0 \cdot \sin \theta}{D' \cdot 4\pi \epsilon_0 c^2 \cdot m} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{D}')} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$

$$\frac{dE}{dv} = \frac{e^2 \cdot \rho(\vec{r}) \cdot E_0 \cdot \sin \theta}{D' \cdot 4\pi \epsilon_0 c^2 \cdot m} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot (\vec{D}' - \vec{r}))} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = \frac{e^2 \cdot \rho(\vec{r}) \cdot E_0 \cdot \sin \theta}{D' \cdot 4\pi \epsilon_0 c^2 \cdot m} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{D}')} e^{i(\vec{k}_D - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}}$$

$$E = \int \frac{e^2 \cdot \rho(\vec{r}) \cdot E_0 \cdot \sin \theta}{D' \cdot 4\pi \epsilon_0 c^2 \cdot m} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{D}')} e^{i(\vec{k}_D - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} \\ = \underbrace{\int \rho(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}_D - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} dv}_{\text{Transformée de Fourier de } \rho(\vec{r})} \cdot \frac{e^2 \cdot E_0 \cdot \sin \theta}{D' \cdot 4\pi \epsilon_0 c^2 \cdot m} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{D}')}$$

$$I = E \cdot E^* = |TF\rho(\vec{r})|^2 \cdot |E|^2$$

On identifie, dans cette expression du champ électromagnétique et dans son intensité diffusée à longue distance, la transformée de Fourier de la densité de la distribution de charges, ce qui rend possible l'étude de la périodicité de cette distribution. En effet, en considérant la faible quantité de matière diffractant ici dans nos films minces, nous pouvons utiliser l'approximation cinétique, et pour un angle α donné, l'intensité intégrée $I(\alpha)$ va être proportionnelle au nombre de couches smectiques dont la normale fait un angle α avec le substrat. Ainsi, si l'on considère un échantillon au plan de coupe tel que présenté en **Figure 39**, en faisant varier le vecteur de diffusion, il est possible d'observer le signal diffracté pour des couches d'orientation variable.

2.2.1. Protocole expérimental

Notre équipe a travaillé au synchrotron SOLEIL, une source de rayons X de longueur d'onde compatible avec nos besoins expérimentaux. Là où des premières séries de mesures ont été effectuées au cours des années précédentes sur des échantillons de cristal liquide déposé sur substrat cristallin (Michel J.-P., et al., 2004) (Michel J., et al., 2006) (Zappone 2008), nous avons pu ici travailler avec des substrats de PVA sur la ligne SIXS (Surface Interface X-Ray Scattering) pour exposer les couches de cristal liquide à des rayons X. Cette ligne a été utilisée pour réaliser deux types d'expériences : en transmission et en réflexion. Une mesure en réflexion (faisceau de rayons X presque parallèle au substrat) va permettre d'obtenir directement le signal diffracté sur les différentes orientations de couches tandis qu'une mesure en transmission (faisceau de rayons X presque perpendiculaires au substrat) ne fournira de signal diffracté que pour les couches directement parallèles à l'axe du faisceau.

La ligne SIXS elle-même émet un faisceau de rayons X d'énergie 18,41 keV (équivalent à une longueur d'onde de 68,8 pm) et de largeur 300 μm en direction d'un système porte-échantillon. Cette énergie a été utilisée malgré la faible valeur qu'elle implique pour $\sin(\theta) = \lambda/d$ pour une trop grande absorption par le substrat de verre. Le système porte-échantillon est constitué d'un plateau contrôlé en position et en orientation depuis la salle de contrôle. Nous avons attaché sur le plateau un porte-échantillon conçu pour les besoins de l'expérience par Michel Goldmann et Denis Limagne et réalisé par Christophe Rafailac ; ce porte-échantillon permet de fixer une lame fine (ici, un échantillon de stries huileuses) et, le cas échéant, de la chauffer par connexion avec un contrôleur de température. En outre, il est associé à un couvercle hermétique transparent aux rayons X permettant de maintenir l'échantillon sous une atmosphère d'hélium, réduisant les dégradations qu'il subirait au contact de l'air lors de son illumination aux rayons X. Cette atmosphère est maintenue à pression constante par un flux d'hélium compensant les fuites au travers du film transparent. Une fois l'échantillon mis en position dans l'axe du faisceau, que ce soit pour une mesure en réflexion ou en transmission, un obstacle est installé devant le détecteur 2D XPAD, avec pour objectif d'éviter un impact du faisceau direct, très énergétique, sur celui-ci. La position et l'orientation précises de l'échantillon font alors l'objet d'une calibration, faite initialement et de façon grossière avec un faisceau laser. Le positionnement et l'orientation précis sont ensuite déterminés par une mesure du signal reçu par le détecteur XPAD, l'échantillon étant considéré comme étant dans une position correcte une fois le signal de diffraction apparaissant comme un cercle symétrique sur l'XPAD et le signal de transmission étant symétrique également (Figure 35).

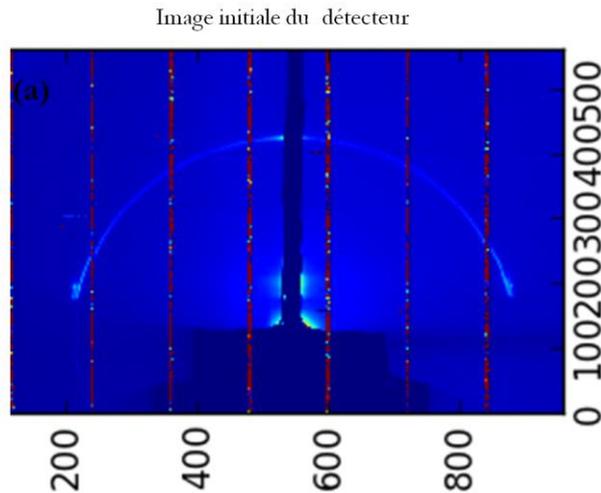


Figure 35 : signal brut reçu en réflexion – type GISAXS – par le détecteur XPAD, le signal diffracté apparaît comme un cercle centré autour de l'échantillon, le faisceau direct étant bloqué par un obstacle.

Mesures en réflexion

Dans une mesure en réflexion, le faisceau arrive avec un très faible angle (supérieur cependant à l'angle critique de réflexion totale, sans quoi il n'y aura aucune mesure de faite) par rapport à l'échantillon, et va pénétrer la couche de cristal liquide sur une grande longueur en raison de son incidence presque nulle. Pour éviter la réflexion totale, on doit donc rester à un angle d'incidence supérieur à l'angle critique $\sin^{-1}\left(\frac{n_{8CB}}{n_{air}}\right)$, avec l'indice du 8CB considéré pour la longueur d'onde utilisée. Dans le cas des mesures en rayons X, on considère que cet indice a pour valeur $n = 1 - \delta - i\beta$ (X-Ray Data Booklet, Thompson *et al.*, Lawrence Berkeley National Laboratory), où $\delta = \frac{r_e \lambda^2 \rho_e}{2\pi}$ avec r_e le rayon d'un électron et ρ_e la densité électronique du matériau, tandis que le terme β peut être négligé, d'après (Michel, 2002), donnant un angle critique de $89,813^\circ$ par rapport à la normale à la surface. Il est nécessaire d'avoir l'échantillon orienté de façon à avoir les couches parallèles à l'axe du faisceau, afin que celui-ci puisse voir la structure périodique et diffracter de façon symétrique (Figure 36a). On reçoit alors un signal réfléchi de type GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) qui a l'apparence d'un demi-cercle (Figure 35). L'intensité le long de ce "cercle" sera définie par son angle α et sa distance au centre. La distance par rapport au centre du détecteur est fonction de la période des couches, donc va rester constante à condition que les couches ne soient pas dilatées, et l'angle dépend de celui fait par les couches elles-mêmes. Une partie du signal passe aussi à travers le cristal liquide et le substrat, mais avec une transmission très faible et donc difficilement mesurable, le GTSAXS (Grazing Transmission Small Angle X-Ray Scattering). Au niveau de la limite entre ces deux signaux (transmission et réflexion), le signal de diffusion subit un pic d'intensité, l'exaltation dite de Vineyard (Vineyard 1982), causée par des réflexions internes totales dans l'échantillon pour des angles proches de l'angle critique α , et qui empêche une mesure précise du signal diffracté à proximité de l'angle critique.

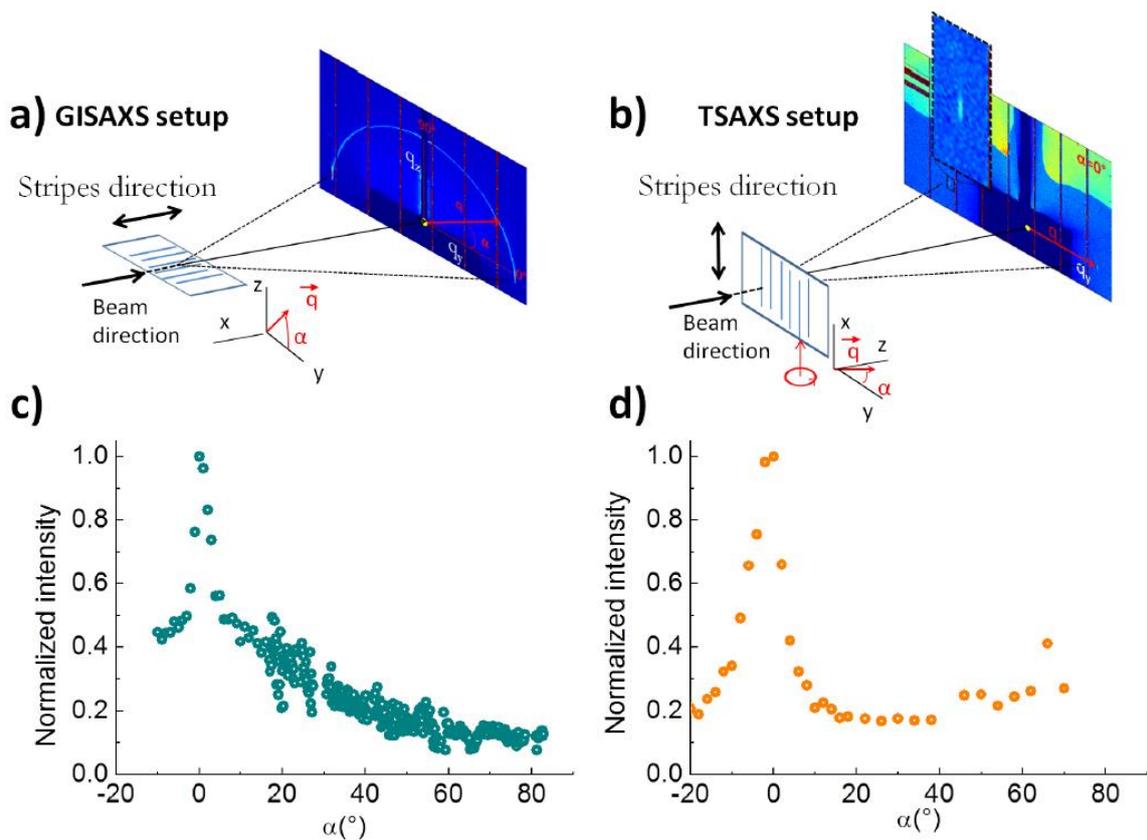


Figure 36 : Comparaison des données de diffraction de rayons X obtenues par réflexion et transmission.

Mesures en transmission

Nous avons en outre réalisé des mesures en transmission de façon à compléter les données obtenues par réflexion, pour lesquelles manquaient les mesures pour α compris entre -10° et 10° à cause de la présence de la réflexion totale. Dans ce type de mesure l'échantillon fait directement face au faisceau, avec un angle α entre -10° à $+30^\circ$ assimilable à l'angle α le long du cercle de réflexion, contrôlé par le plateau du diffractomètre sur une portion beaucoup plus petite de l'échantillon (un carré de $300 \mu\text{m}$ de côté). Le phénomène de diffraction ne se manifestera alors que pour les couches dont le plan sera parallèle à l'axe du faisceau, c'est-à-dire les couches perpendiculaires au substrat lorsque l'angle du diffractomètre est nul. On obtient deux signaux symétriques localisés sous le XPAD (Figure 35b) On peut alors faire tourner l'échantillon entre $\alpha = -10^\circ$ et $\alpha = +30^\circ$ pour observer le signal diffracté par des couches avec un angle variant entre -10° et $+30^\circ$ dans la prolongation des variations d'intensités observées le long du cercle. Comme pour une mesure en réflexion GISAXS, on isole les deux zones d'intérêt et on les associe à des zones voisines sans signal afin de retirer le bruit de fond de ces dernières (Figure 37). Par intégration sur l'axe radial de l'arc de cercle (qui est alors assimilable à une droite, vu la faible étendue des angles mesurables par cette méthode), on obtient pour chaque angle l'intensité corrigée de la lumière diffractée, que l'on pourra associer aux mesures en réflexion pour compléter le signal de -80° à $+80^\circ$. Nous avons également analysé durant cette thèse de plus vieilles données obtenues à l'ESRF en transmission entre -20° et $+70^\circ$ (Figure 36b).

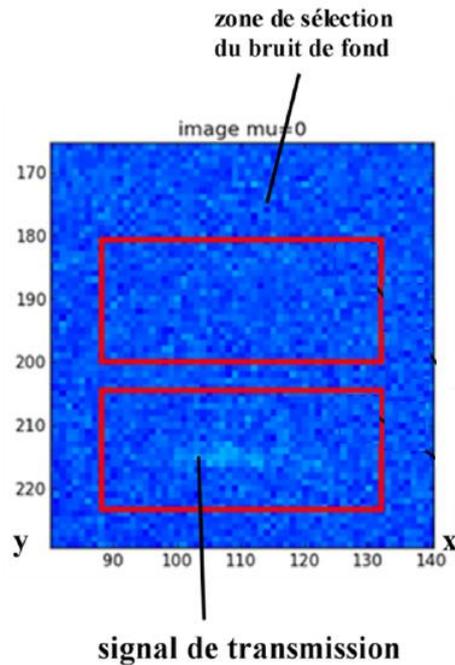


Figure 37 : signal de transmission typique comparé au bruit de fond

Analyse

Une fois les données enregistrées, elles sont traitées par un programme d'analyse écrit par Frédéric Picca, ingénieur sur le synchrotron SOLEIL, faisant à la fois une mise en forme et une présentation des données pour prendre en compte les spécificités du capteur XPAD. L'objectif premier du programme est d'interpréter les intensités reçues au niveau de chaque pixel afin de prendre en compte l'espacement réel de chaque pixel du capteur et de compenser les effets de recouvrement. Il devient ensuite nécessaire de traiter les questions de bruit de fond (travail effectué par Athmane Boulaoued lors de son stage de master 2) pour ensuite relier les intensités mesurées à l'angle fait par les couches de cristal liquide par rapport au substrat ($\alpha=0^\circ$ correspond aux couches perpendiculaires). Il faut tout d'abord calibrer l'image pour déterminer les angles associé au demi-cercle formé par les faisceaux diffractés. Ce demi-cercle est en effet centré sur l'image de la zone illuminée dans l'échantillon, zone qui est normalement occultée par le *beamstop*, rendant nécessaire l'observation de la même zone sans *beamstop*, mais avec une série d'écrans réduisant fortement l'intensité reçue et permettant de localiser précisément les coordonnées du centre du cercle. Avec ces coordonnées, il devient possible d'identifier l'angle associé à chaque point du cercle de la mesure. Pour retirer le signal de fond, on sélectionne une zone de forme similaire à celle du demi-cercle que l'on cherche à utiliser, et de préférence voisine à la zone d'intérêt mais à l'extérieur de celle-ci. L'intensité de la zone considérée est retirée du demi-cercle pour en éliminer le bruit de fond.

Echantillons observés

Pour étudier la structure interne des stries de cristal liquide d'un film pur, nous avons réalisé les mesures de diffraction de rayons X décrites plus haut sur un échantillon de 8CB pur déposé sur un substrat de PVA frotté. Cet échantillon a été fabriqué par spin-coating d'une solution de 8CB diluée à 0,1 mol/L dans du toluène sur le substrat lui-même déposé sur une lame de verre

de 160 μm d'épaisseur et de 18 mm de côté. Pour obtenir l'homogénéité et l'épaisseur voulues au niveau expérimental, nous avons utilisé comme paramètre de la tournette une accélération de 400 tours par minute par seconde (400 rpm/s) et une vitesse maximale de 4000 tours par minute (4000 rpm). Nous avons alors obtenu un échantillon qu'il a été possible d'observer en microscopie optique en réflexion. Cette observation a été faite avec polariseur et analyseur croisés de façon à mesurer précisément la période des stries huileuses formées. En plus de cela, nous avons établi une carte complète de l'échantillon en prenant une grande série de photos contiguës de celui-ci afin de pouvoir localiser plus aisément les zones à observer par diffraction de rayons X. Nous avons alors sélectionné une zone d'épaisseur comprise entre 70 et 130 nm sur des longueurs de l'ordre de 200 microns afin de pouvoir obtenir des résultats correspondant à une épaisseur aussi bien définie que possible. Pour ceci, nous cherchons à établir une relation entre l'intensité I mesurée et l'angle α fait par les molécules (elles-mêmes perpendiculaires aux couches de cristal liquide) par rapport au substrat dans le plan perpendiculaire à l'axe des stries huileuses, puisque l'intensité sera proportionnelle au nombre de couches. En combinant les mesures par réflexion (GISAXS, Figure 38) et par transmission (TSAXS) sur l'échantillon d'épaisseur moyenne 100 nm, on obtient alors les données présentées en Figure 36 avec l'intensité normalisée en fonction de l'angle α , qui varie entre -20° et $+80^\circ$ grâce à cette combinaison et présenté sur cet intervalle dans la Figure 38.

2.2.2. Analyse des données de diffraction

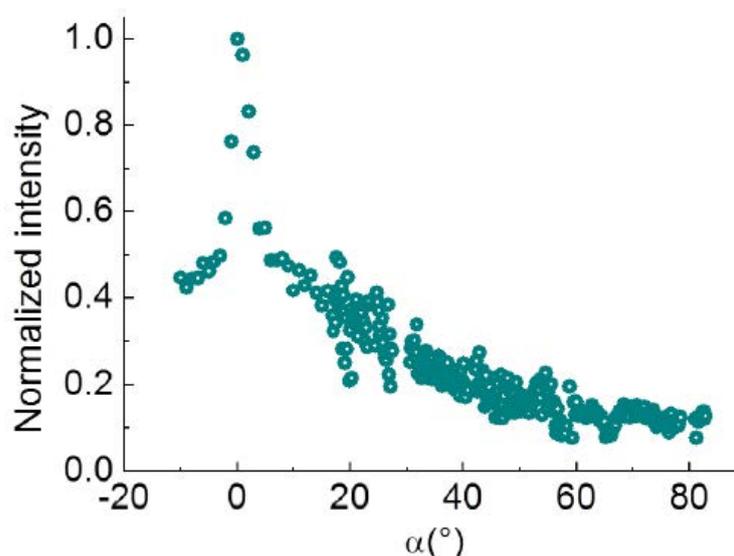


Figure 38 : Intensité normalisée de la diffraction des rayons X projetés en réflexion sur un échantillon de stries huileuses.

La première observation que l'on peut faire de ces résultats est que le cercle présenté en Figure 35 est bien un cercle, ce qui signifie que q est constant, ce qui à son tour confirme que la majorité des couches smectiques est de période constante, avec les zones dilatées minoritaires. De plus, l'intensité n'est absolument pas constante sur la zone $0^\circ - 80^\circ$, qui correspond aux couches en rotation dans la structure de stries huileuses. Ce résultat exclut alors la possibilité d'un système avec des couches tournant de façon régulière dans un hémicylindre aplati constitué de deux arcs

de cercles espacés d'une zone plate, proche des modèles initiaux décrits dans le chapitre 1 (qui serait alors associé à une intensité quasi-constante avec l'angle α). On trouve en outre un pic autour de 0° , qui correspond aux couches de cristal liquide perpendiculaires au substrat. Cette observation s'explique par le fait que lorsque l'on observe la configuration expérimentale décrite dans la Figure 36, le signal diffusé par les couches perpendiculaires contribue dans les deux directions de balayage du signal ($\alpha \geq 0$ et $\alpha \leq 0$) tandis qu'une couche non perpendiculaire ne contribuera qu'une fois. On trouve donc à $\alpha=0^\circ$ une intensité double de celle aux angles légèrement différents, ce qui constitue un simple artefact (Figure 38). En outre, la décroissance de l'intensité lorsque l'angle dépasse 5° met en évidence une réduction du nombre de couches lorsque α augmente, ce qui peut s'interpréter comme la perte de couches tournantes par rapport à une structure d'hémicylindre parfait, de façon similaire à ce qui avait été observé sur MoS_2 .

Les profils d'intensité obtenus par le passé (Michel J.-P. , et al., 2004) (Michel J. , et al., 2006), considérés avec les données existantes telles que la forme aplatie de l'hémicylindre, ont permis d'établir un modèle basé autour de celui présenté dans le chapitre 1 : un système de joint de grain tournant où les couches d'angle α suffisamment élevé disparaissent au profit de couches horizontales (Figure 39). Ces couches sont elles-mêmes séparées par un mur de courbure, que l'on définit par un angle ω que fait le sommet du mur par rapport au centre de courbure des couches smectiques (Figure 38). Nous avons alors des données sur PVA plus complètes, avec des angles α compris entre -20° et 80° , qui nous permettent de préciser le modèle issu des données obtenues sur le MoS_2 et présenté en Figure 39. Nous essayons de déterminer le profil exact du joint de grain tournant, défini comme la courbe polaire d'amplitude $r(\alpha)$.

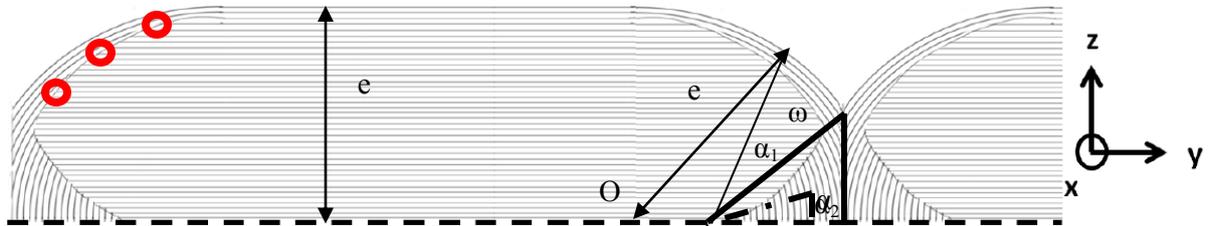


Figure 39 : Modèle de strie huileuse avec joints de grain tournants, vu dans l'axe x des stries, avec représentation des angles α et ω . Sur la gauche, les dislocations induites en haut du joint de grain tournant sont indiquées en rouge.

D'après la Figure 39, pour α supérieur à ω , le nombre de couches dont la normale fait un angle α_1 avec le substrat sera proportionnel à l'épaisseur. En revanche, pour α_2 inférieur à ω , le mur de courbure va supprimer des couches. On obtient la relation suivante, avec A le facteur de proportionnalité entre le nombre de couches et l'intensité diffractée :

$$I(\alpha) = \begin{cases} A \left(e \frac{\cos(\omega)}{\cos(\alpha)} - r(\alpha) \right) & \text{pour } \alpha_2 < \omega \\ A(e - r(\alpha)) & \text{pour } \alpha_1 \geq \omega \end{cases}$$

A partir de cette relation et des données mesurées, on peut alors, dans l'hypothèse du modèle avec joint de grain tournant, déterminer $r(\alpha)$ en fonction de l'épaisseur des stries, du facteur A et de l'angle ω associé au mur de courbure :

$$r(\alpha) = \begin{cases} A \left(\frac{I(\alpha)}{A} - e \frac{\cos(\omega)}{\cos(\alpha)} \right) \text{ pour } \alpha < \omega \\ A \left(\frac{I(\alpha)}{A} - e \right) \text{ pour } \alpha \geq \omega \end{cases}$$

On remarque que, sur la Figure 38, l'intensité devient à peu près constante pour α supérieur à 60° , ce qui limite ω au maximum à cette valeur. Pour déterminer A , plusieurs hypothèses ont été faites en ce qui concerne la distance entre le centre de courbure des couches et la base du joint de grain tournant, soit $r(0^\circ)$. Par définition, $I(0^\circ) = A.(e.\cos(\omega) - r(0^\circ))$, avec $I(0^\circ)$ la valeur I obtenue à $\alpha = 0^\circ$. La valeur de l'épaisseur e correspond, elle, à l'épaisseur entre le centre de courbure et le sommet de la strie (**Figure 39** Figure 36). Plusieurs valeurs de $r(0^\circ)$ ont ensuite été considérées : 0, 20, 40 et 60 nm. Dans les différentes hypothèses, celle d'un centre de courbure confondu avec la base du joint de grain tournant pour $r(0^\circ) = 0$ nm ou non confondu pour $r(0^\circ) = 20$ nm, 40 nm ou 60 nm, le profil du joint de grain a été tracé pour $\omega = 0^\circ$ (Figure 40). Chaque tracé a été comparé à une courbe calculée de ce que serait un joint de grain séparant des couches qui tournent de couches horizontales. De façon géométrique, on trouve facilement que cette courbe s'écrit $Z_{\text{no-dislocation}}(y) = \frac{y^2 - r(0^\circ)}{2.r(0^\circ)}$ Pour les valeurs de $r(0^\circ)$ et des valeurs de $r(0^\circ)$ de 0, 20 et 60 nm, les profils $r(\alpha)$ calculés pour un profil de joint de grain sans dislocation et expérimentaux (Figure 40 a) divergent très fortement dès les plus faibles valeurs de α , où elles devraient coïncider. En revanche, pour une distance de 40 nm entre la base du joint de grain tournant et le centre de courbure des couches, $r(0^\circ) = 40$, les valeurs théoriques et expérimentales se superposent de façon bien plus nette pour les angles faibles. Des modélisations supplémentaires ont alors été faites avec cette hypothèse $r(0^\circ) = 40$ nm, pour plusieurs valeurs de ω , afin d'améliorer la corrélation (Figure 40 b-d), montrant de bons résultats pour des ω égaux à 20° et 30° (Coursault, et al., 2016).

Nous obtenons donc que ω est autour de 30° un modèle de joint de grain tournant qui va être constitué d'une partie sans dislocation, près du substrat, et d'une partie entraînant la formation d'environ trois dislocations quadruples ou quintuples (**Figure 39**).

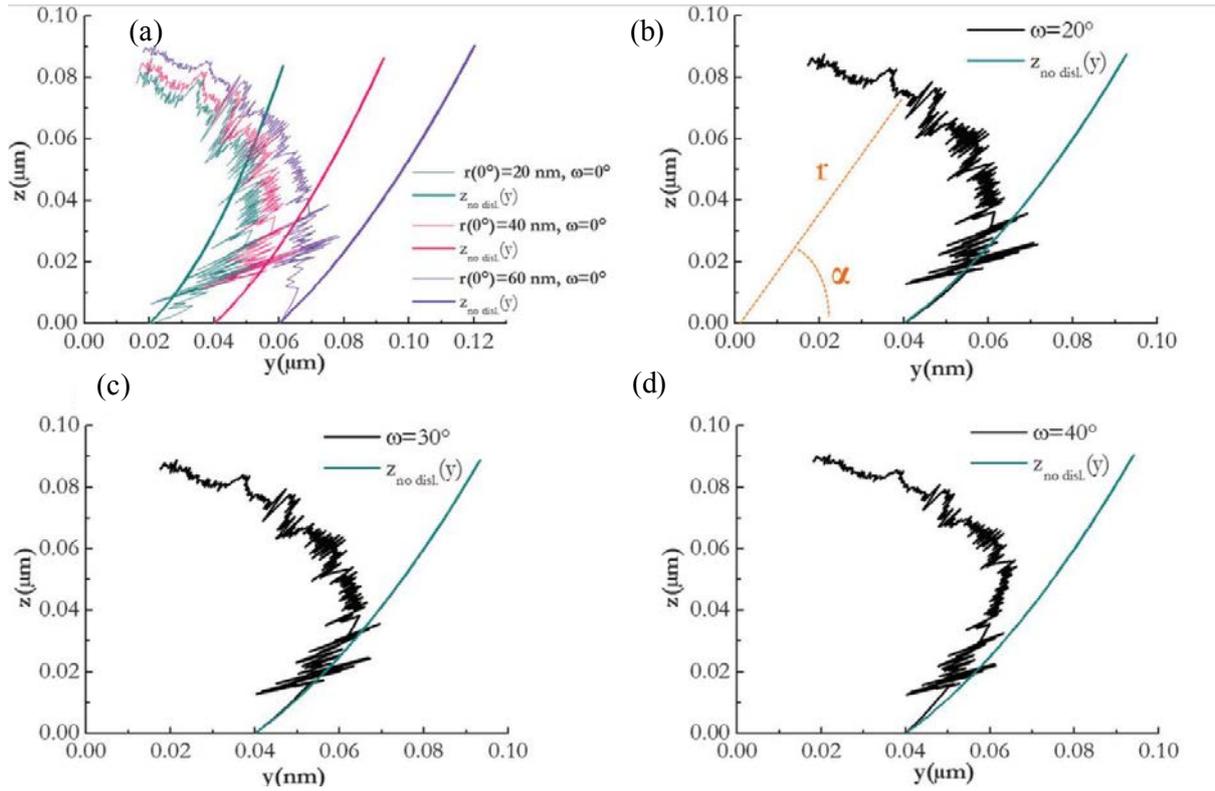


Figure 40 : a) Comparaison du profil du joint de grain tournant mesuré et simulé pour différentes positions du centre de courbure, b-d) Comparaison du profil du joint de grain tournant mesuré et calculé pour une distance de 40 nm entre le centre de courbure et la base du joint de grain, pour différentes valeurs de l'angle fait par le sommet du mur de courbure.

2.2.3. Affinement du modèle de stries huileuses

Des mesures supplémentaires ont été effectuées sur des films épais (épaisseur d'environ 230 nm) afin d'étudier l'évolution de la structure des stries huileuses avec l'épaisseur du cristal liquide, mesures effectuées cette fois en transmission (TSAXS) sur la ligne D2AM de l'ESRF (Figure 36 d). L'intensité relative des couches perpendiculaires par rapport aux autres couches devient alors bien plus importante, et l'on observe en outre une valeur quasi-constante de l'intensité entre 20 et 40°, suivie d'une légère augmentation pour atteindre un petit plateau aux angles élevés, l'augmentation suggérant un angle ω du mur de courbure environ égal à 45 ~ 50°. Les couches perpendiculaires représentent alors une quantité beaucoup plus importante des couches de cristal liquide, la surface intégrée du pic à 0° atteignant 30% de la surface intégrée des intensités mesurées, soustraite du pic à 0°.

Le plateau observé sur les angles faibles indique que la structure de la strie huileuse de 230 nm d'épaisseur tient plus de l'hémicylindre aplati idéal que celle de 100 nm d'épaisseur, ce qui s'expliquerait par une constance du joint de grain tournant, qui garde la même taille quelle que soit l'épaisseur de la strie huileuse. Dans ce cas, l'influence du joint de grain tournant devient plus faible à mesure que la strie s'épaissit et le signal correspond à celui que donnerait un tel hémicylindre aplati.

La sous-couche d'orientation 0° , et ici d'importance considérable par rapport au reste de la strie (30% des couches qui tournent). Elle correspond à une sous-couche de transition proche du substrat qui couvre nécessairement non seulement la zone liée au joint de grain tournant – les couches en rotation – mais aussi la zone centrale de l'hémicylindre, composée théoriquement de couches parallèles au substrat. Une telle sous-couche de transition présenterait l'avantage non négligeable de pouvoir palier le problème énergétique de l'ancrage de ces couches smectiques parallèles venant se poser directement sur le polymère frotté. Plusieurs hypothèses ont été faites quant à la structure de cette sous-couche de transition sont présentées en Figure 41. On notera bien que les schémas présentés dans cette image sont extrêmement simplifiés par rapport au modèle réel, définis comme cela de façon à permettre une simulation ultérieure. Le joint de grain tournant est en effet représenté comme deux droites (en rouge sur les schémas) là où il correspond réellement à la courbe calculée plus haut, mais ces modèles permettent d'avoir une évaluation relativement correcte de la quantité de couches smectiques orientées horizontalement, verticalement et en biais.

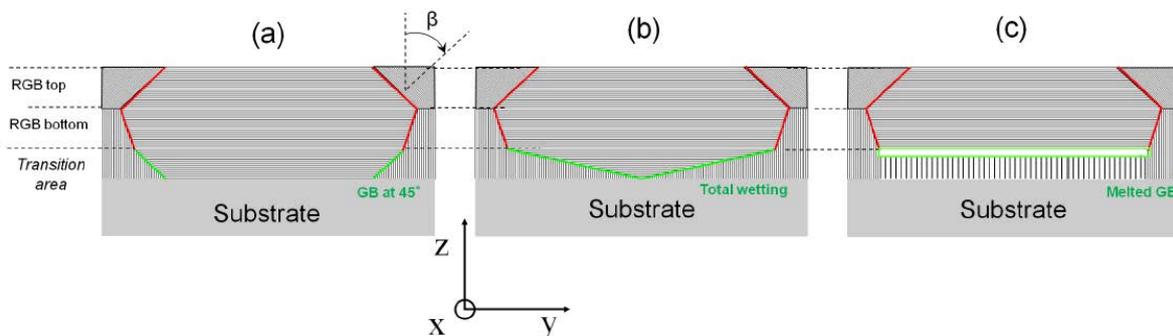


Figure 41 : modèles de structure d'une strie huileuse décrivant les résultats obtenus en diffraction de rayons X. a) Couverture partielle de l'interface avec le substrat par des couches verticales, séparées des couches horizontales du centre par un joint de grain à 45° éliminant les dislocations. b) Couverture totale de l'interface avec le substrat par des couches verticales, séparées des couches horizontales du centre par un joint de grain d'angle faible provoquant de nombreuses dislocations. c) Remplissage complet de la zone de transition par des couches verticales, séparées des couches horizontales du centre par une couche de cristal liquide fondu.

Chacun des modèles simplifiés présentés en Figure 41 constitue un cas extrême d'organisation des couches de 8CB en vue de répondre à un impératif énergétique. Dans la situation A, les couches parallèles et perpendiculaires de la zone de transition se joignent en nombre égal sur un joint de grain (en vert sur les schémas), éliminant une coûteuse dislocation locale, mais au prix d'une grande zone de contact défavorable entre des couches parallèles au substrat et le substrat lui-même. Au vu de la surface intégrée du pic de couches perpendiculaires par rapport à l'intensité intégrée des couches qui tournent et de l'épaisseur du film de cristal liquide, la sous-couche aurait alors une épaisseur approximative de 59 nm, une valeur que l'on peut calculer en considérant notre connaissance de l'épaisseur des stries en fonction de la période pour utiliser les couches en rotation comme calibration de l'intensité sur les différents angles. Dans la seconde configuration, B, cette zone de contact avec le substrat est éliminée, mais l'interface entre les couches horizontales et verticales n'est alors plus à 45° de celles-ci, causant la formation d'une série de dislocations au niveau de la sous-couche, cette fois d'épaisseur 37 nm. Enfin, une dernière possibilité s'est présentée, retirant aussi bien cette zone de dislocations que la zone de contact entre des couches horizontales et le substrat dans un joint de grain tilté.

Elle est schématisée dans le cas C. Cette configuration implique une séparation entre les couches horizontales et verticales se faisant à proximité de la base des joints de grains tournants avec un joint de grain plat et parallèle au substrat. L'épaisseur de la sous-couche, cette fois-ci homogène sur l'ensemble de la strie, serait de 20 nm, et permet le passage de stries verticales à des stries horizontales sur une très faible épaisseur. On peut faire l'hypothèse selon laquelle le cristal liquide dans cette zone spécifique serait en phase nématique pour accommoder plus facilement la rotation brutale du directeur de 90°, au prix d'une fusion locale des couches smectiques.

Afin de distinguer le modèle qui se rapprocherait le plus de la structure interne réelle des stries huileuses observées ici, nous avons réalisé une seconde série de mesures expérimentales par ellipsométrie.

2.3. Mesures en ellipsométrie

2.3.1. Protocole expérimental

L'ellipsométrie mesure le changement d'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion spéculaire à la surface d'un matériau. Dans le cas d'un film mince déposé sur un substrat, ce changement d'état de polarisation est relié aux indices du substrat et du film mince ainsi qu'à l'épaisseur du film. Nous pouvons utiliser cette méthode pour l'étude des stries huileuses puisque celles-ci sont formées d'un cristal liquide biréfringent (qui présente deux indices de réfraction différents, un indice ordinaire et un indice extraordinaire). Cet indice est associé à l'orientation locale des molécules du matériau, et donc à celle de ses couches, ce qui permet de relier une connaissance de l'indice de réfraction local avec la morphologie interne des stries huileuses. L'analyse des mesures ellipsométriques en lien avec la structure du film n'est pas directe. Elle nécessite d'élaborer un modèle optique dont les propriétés vis-à-vis de la polarisation de la lumière seront comparées à celles mesurées.

Il s'agit ici d'exposer à un faisceau de lumière polarisée une zone circulaire de 20 μm de large d'un échantillon, un film mince de cristal liquide 8CB sur un substrat de PVA frotté. Le faisceau réfléchi passe ensuite par un analyseur avant d'être capturé et considéré en coordonnées cartésiennes $x=\sin(\theta).\cos(\varphi)$ et $y=\sin(\theta).\sin(\varphi)$ dérivées des coordonnées polaires, θ étant l'angle zénithal et φ l'angle azimutal. L'orientation du polariseur et de l'analyseur sont connues et modifiables, de façon à avoir différentes configurations du faisceau incident et du signal reçu, qui sont analysées pour obtenir la matrice de Mueller de la zone observée. Les états de polarisation incidents et réfléchis sont exprimés par un vecteur de Stokes S à quatre composantes telles que $S = (I_p + I_s, I_p - I_s, I_{+45} - I_{-45}, I_{s+} - I_{s-})$ avec I_p et I_s les intensités en polarisation p et s, I_{+45} et I_{-45} les intensités en polarisation à +45 et -45 degrés, I_{s+} et I_{s-} les intensités en polarisations circulaires droites et gauches. La matrice de Mueller de l'échantillon relie le vecteur de Stokes réfléchi au vecteur de Stokes incident. Elle peut être vue comme une matrice regroupant les coefficients de réflexion des états de Stokes incidents vers les états de Stokes réfléchis.

La mesure elle-même a été réalisée avec un système de micro-ellipsométrie utilisant une source à 633 nm, schématisée en Figure 42. Ce système a été développé à l'Ecole Polytechnique, dans le laboratoire LPICM, par Antonello de Martino, avec qui nous avons collaboré pour l'étude de nos stries huileuses, l'interprétation de nos données ayant pu avoir lieu grâce à un modèle mis en place à l'INSP, par Bruno Gallas.

Le microscope utilisé permet deux configurations de mesure. Dans la première configuration on image sur le détecteur directement la surface, dans la deuxième on image la surface dans le plan de Fourier de la lentille objectif, ce qui permet d'avoir une mesure en fonction des angles θ et φ . Le premier mode permet de choisir la zone à observer sur l'échantillon. Le second mode sera utilisé pour déterminer la matrice de Mueller de l'échantillon pour la zone choisie. La source consiste en une lampe halogène filtrée à 633 nm qui est polarisée avec un générateur d'état de polarisation (PSG) (cf. schéma de la Figure 1) avant d'être envoyée grâce à une séparatrice et focalisée dans le plan focal arrière (BFP) de la lentille objectif. Chaque point de la source dans le BFP donne sur la surface un faisceau parallèle formant un angle θ avec l'axe optique du microscope, à un azimuth φ , et illuminant, comme indiqué plus tôt, une zone circulaire de l'échantillon. Le faisceau réfléchi se refocalise dans le BFP avant de passer dans l'analyseur d'état de polarisation (PSA). Un système de lentille permet alors de choisir le type d'imagerie à faire. Le polariseur et l'analyseur sont alors tournés dans différentes positions pour obtenir les différentes matrices de Mueller utilisées dans ces mesures.

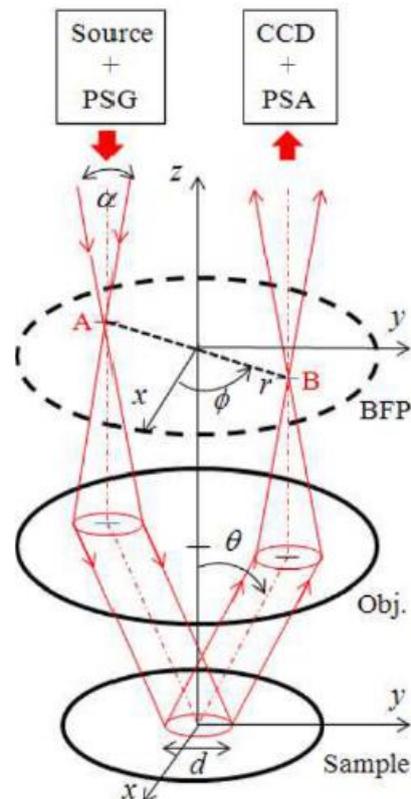


Figure 42 : Schéma du système de mesure d'ellipsométrie.

2.3.2. Résultats

Les données obtenues dans le plan de Fourier de l'objectif sont présentées en Figure 43. En raison de la configuration de l'expérience, l'image de l'échantillon apparaît ici sous la forme d'une mesure polaire définie par les angles θ et Φ , respectivement l'angle azimutal et zénithal par rapport au plan de l'échantillon. L'échantillon observé, un film de cristal liquide d'épaisseur moyenne 170 nm (mesurée par l'utilisation des teintes de Newton et de la période des stries locales – voir la sous-partie sur la microscopie optique polarisée en réflexion, partie 2.4) est caractérisé par une structure périodique à une dimension (l'axe des stries), ce qui implique des conditions de symétrie (Coursault, et al., 2014) (Novikova, et al., 2011) ; (Li L., 2000) sur les différents éléments de la matrice de Mueller mesurée :

- symétrie par rapport à la diagonale de la matrice des éléments (1,2), (1,4) et (2,4),
- antisymétrie des éléments (1,3), (2,3) et (3,4),
- invariance pour les éléments de la diagonale, (1,2), (2,1), (3,4) et (4,3) quand l'angle Φ devient $(-\Phi)$ ou $(180^\circ - \Phi)$,
- inversion des autres éléments de la matrice dans le cas précédent,
- (1,3), (1,4), (2,3) et (2,4) s'annulent si Φ est un multiple de 90° .

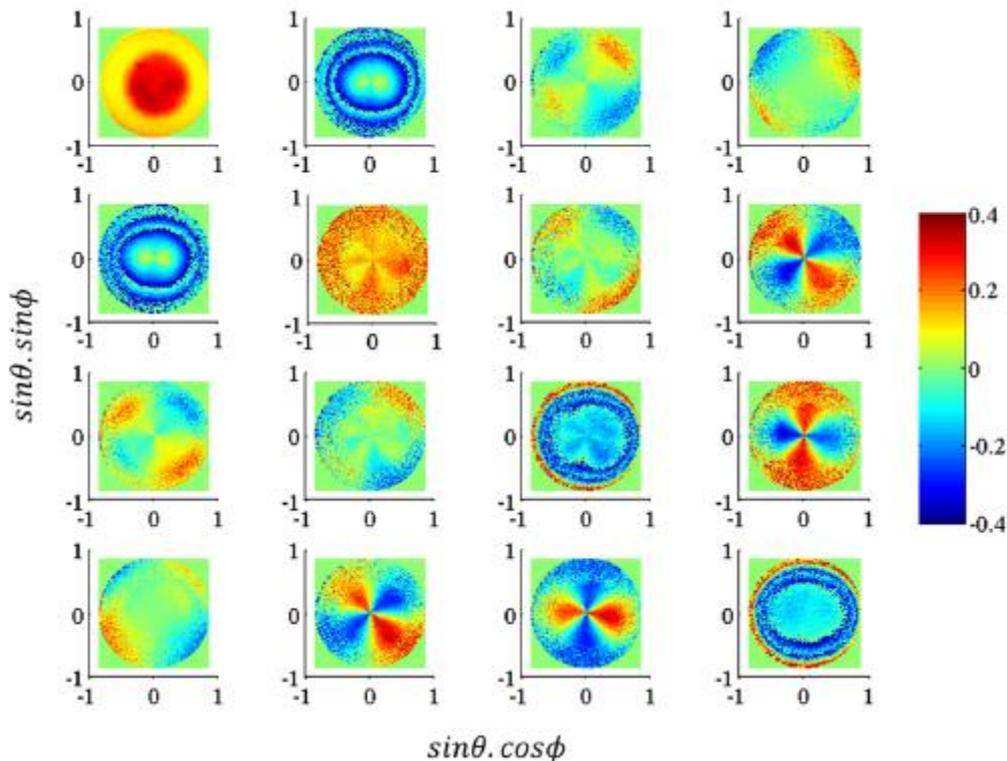


Figure 43 : Résultats d'ellipsométrie sur l'échantillon observé, présentés sous la forme d'une matrice de Mueller radiale.

Les éléments de cette matrice sont alors utilisés afin de tester la validité des modèles de la structure interne des stries huileuses présentés en Figure 41. Ceux-ci sont simplifiés de façon schématique en un groupe de domaines d'orientation spécifique, avec plusieurs modèles où l'on considère des configurations différentes pour l'interface entre le film de cristal liquide et le substrat. Ils peuvent alors être simulés en vue de produire une matrice de Mueller radiale dans

les conditions expérimentales utilisées, pour ensuite les comparer à ces résultats (Figure 43). La simulation suppose certaines conditions spécifiques sont remplies au niveau de la structure de l'échantillon, principalement l'uniformité de l'échantillon et la cohérence de la lumière sur la zone de mesure, en vue d'éviter une dépolarisation de la lumière réfléchie (Coursault, et al., 2014). Les modèles présentés sont associés à une strie huileuse unique, de largeur inférieure au micron, mais la surface observée sur l'échantillon est bien plus large – un disque de 20 microns de diamètre – et il est critique que l'ensemble de cette surface soit décrite par le modèle pour que celui-ci puisse servir à simuler un résultat expérimental. En conséquence, nous avons porté une attention particulière à la zone observée sur l'échantillon, choisissant une surface homogène en épaisseur (et, de façon corrélée, en période des stries huileuses) pour éviter ce problème. La seconde condition nécessaire pour l'utilisation d'une simulation avec un tel modèle est que le signal mesuré soit cohérent sur la structure observée, donc sur la largeur d'une strie huileuse. Nous avons alors choisi parmi les zones homogènes une d'épaisseur environ égale à 170 nm de façon à s'assurer que la largeur d'une strie individuelle soit suffisamment faible pour assurer la cohérence, avec ici une valeur de 550 nm en période. On obtient donc les résultats présentés en Figure 43 (Coursault, et al., 2016).

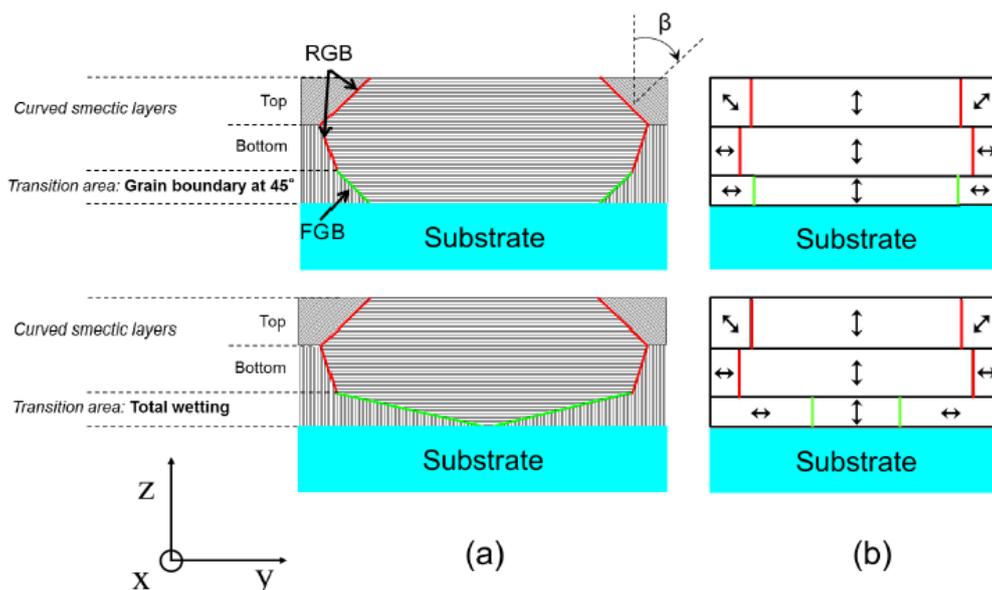


Figure 44 : a) représentation de la simplification des modèles pour une strie unitaire avec les modèles a et b de la Figure 41, b) modèles équivalents avec des domaines aux axes optiques constants.

La Figure 44 présente deux des modèles concurrents utilisés pour modéliser une strie huileuse. La strie huileuse est vue en coupe et elle est supposée infinie suivant l'axe x. L'orientation des couches de 8CB est d'abord simplifiée (Figure 44a) puis transformée en domaine optiques anisotropes (Figure 44b). Les modèles simplifiés considèrent une couche de PVA d'épaisseur 10 nm isotrope déposée sur un substrat de verre semi-infini (l'ensemble est appelé le substrat dans la Figure 44) utilisant les paramètres optiques mesurés sur un échantillon de référence ($n_o = 1,518$ et $n_e = 1,673$) tandis que les indices optiques du 8CB sont utilisés pour la couche de cristal liquide d'épaisseur définie égale à 170 nm. Chaque sous-couche est considérée suivant son modèle, avec, suivant les domaines, un indice pouvant correspondre à l'indice ordinaire,

extraordinaire ou à une combinaison des deux (Figure 44b). Cet indice dépend du vecteur de permittivité de chaque domaine (ϵ_o et ϵ_e), lui-même dépendant de l'angle β fait entre les couches de cristal liquide et le substrat, selon :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_o & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_e \sin^2(\beta) + \epsilon_o \cos^2(\beta) & \sin(\beta) \cdot \cos(\beta) \cdot (\epsilon_o - \epsilon_e) \\ 0 & \sin(\beta) \cdot \cos(\beta) \cdot (\epsilon_o - \epsilon_e) & \epsilon_o \sin^2(\beta) + \epsilon_e \cos^2(\beta) \end{bmatrix}$$

Chaque sous-couche est ensuite considérée comme la moyenne pondérée des fractions volumiques des différents domaines d'orientation spécifique, avec les paramètres suivants d'angle et de pondération :

	Joint de grain à 45° (a)	Ancrage idéal (b)	Joint de grain central (c)
	Part de couches non-horizontales β	Part de couches non-horizontales β	Part de couches non-horizontales β
Sommet de la strie	0,28 $\pm 45^\circ$	0,28 $\pm 45^\circ$	0,28 $\pm 45^\circ$
Partie intermédiaire	0,21 90°	0,21 90°	0,21 90°
Sous-couche de transition	0,33 90°	0,69 90°	1 90°

On obtient un modèle stratifié d'empilement de couches anisotropes biaxes dont les propriétés optiques macroscopiques peuvent être facilement calculées (Berreman, 1972) et comparées à celles mesurées. Les résultats des calculs de simulation associés aux trois modèles simulés sont présentés en Figure 46, considérés dans le même ordre que dans la Figure 41, respectivement la configuration avec une couche de transition présentant un contact entre le substrat et des couches parallèles (joint de grain à 45°), une sous-couche de transition avec deux joints de grain se rejoignant au milieu de l'interface avec le PVA (ancrage idéal) et une sous-couche de transition séparée avec un joint de grain central, possiblement fondu, et positionnée approximativement entre les bases des joints de grain tournants. Il apparaît que, de ces trois matrices de Mueller calculées, celle associée au modèle C, est la plus semblable à celle mesurée expérimentalement et présentée en Figure 43 et en Figure 46d. On a donc fitté les données avec le modèle en prenant comme paramètre l'épaisseur. D'après ces mesures, il apparaît alors que les stries huileuses d'épaisseur 170 nm sont caractérisées par une couche de transition d'épaisseur environ égale à 20 nm qui vient se former au contact avec le substrat et qui assure une réduction du coût en énergie de l'ancrage du cristal liquide avec le polymère orienté à la surface du verre, au prix de la formation d'un joint de grain central, qui pourrait être fondu.

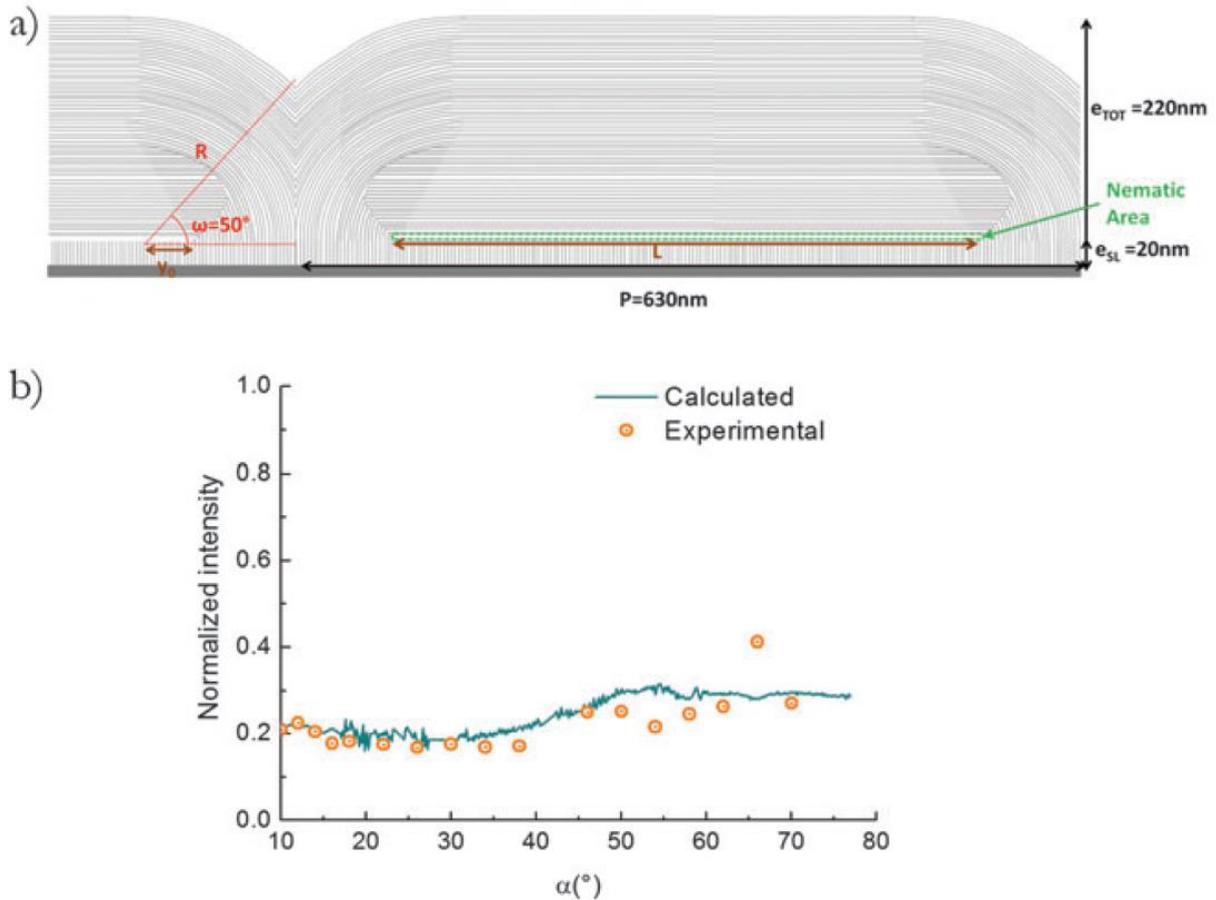


Figure 45 : (a) schéma d'une strie huileuse d'épaisseur totale 240 nm avec une sous-couche de transition d'épaisseur 20 nm. (b) Comparaison du signal théorique de diffraction pour la strie en (a) avec le signal mesuré réellement.

Ce résultat vient compléter les données obtenues précédemment par l'analyse des données de diffraction en rayons X pour nous offrir une vision plus complète de la structure interne des stries, qui seraient constituées d'une couche de surface d'approximativement 20 nm d'épaisseur sur le substrat lui-même, qui se forme pour des épaisseurs de stries supérieures à 100 nm (en-dessous, il s'agirait d'une couche défavorable, parallèle au substrat et en contact avec celui-ci, les mesures pour des échantillons extrêmement fins montrant une absence de couches perpendiculaires supplémentaires). Etant donné que l'on obtient 20 nm comme la meilleure valeur de l'épaisseur de cette sous-couche de transition pour le fit en ellipsométrie de l'échantillon d'épaisseur totale 170 nm, identique à l'épaisseur de la sous-couche obtenue pour l'échantillon d'épaisseur totale 230 nm et vérifiée par simulation du signal de diffraction Figure 45, nous pouvons dire que cette sous-couche reste d'épaisseur identique lorsque l'épaisseur totale augmente. Au-dessus, il y a la zone de rotation, avec le joint de grain tournant qui ne change pas non plus là où l'angle ω fait avec le sommet du mur va naturellement augmenter, mais peu, de 30° à 50° .

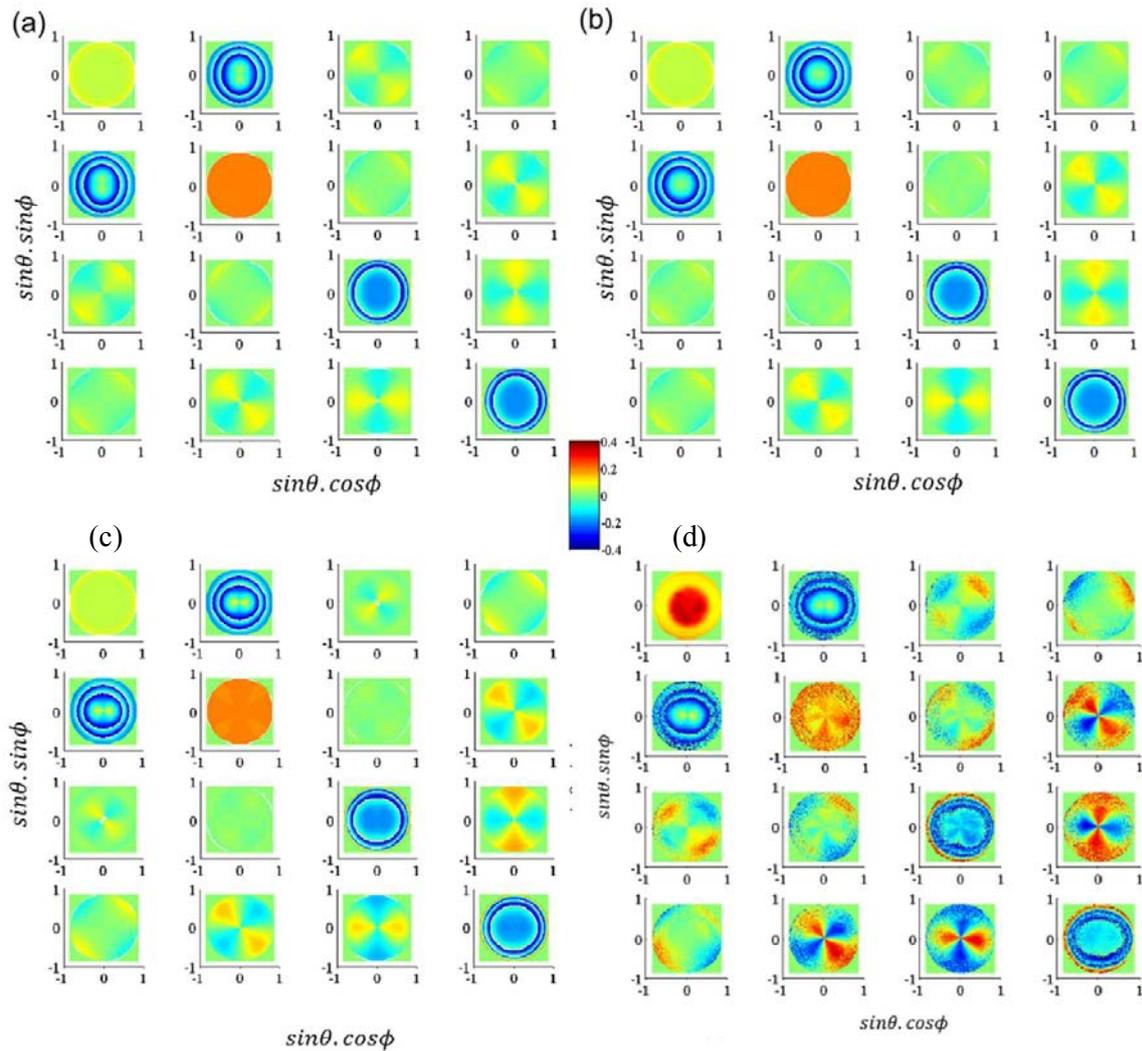


Figure 46 : (a à c) – Matrices de Mueller radiales associées aux modèles de structure des stries huileuses présentés en Figure 41 (a à c). (d) – Résultats expérimentaux de la Figure 43.

2.4. Discussion

Nous avons donc une version complète du modèle des stries huileuses, avec une explication de la façon dont les stries s'organisent pour répondre aux contraintes imposées par les ancrages antagonistes. A ces contraintes d'ancrage viennent se rajouter celles d'une réduction de l'énergie de surface à l'interface 8CB-air et la minimisation de l'énergie des défauts tels que l'énergie des joints de grain. L'interface 8CB-air est morphologiquement flexible, pouvant théoriquement adopter diverses formes, mais son aplatissement réduit au maximum son énergie de surface élevée ($30 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), ce qui cause la forme en hémicylindre aplati. Les défauts vont ensuite se former à la base des murs de courbure situés entre les stries et sur ces murs, puis sur les joints de grain tournants. La géométrie des couches smectiques voisines des murs de courbure à la limite entre les stries implique que les défauts seront des dislocations coin, qui vont avoir tendance à se concentrer vers le bas de ce mur (Williams, et al., 1975), mais tout en restant au-dessus de la sous-couche de transition, où les couches smectiques sont toutes verticales. La structure des joints de grain tournants permet de coupler les couches smectiques

tournantes sur les côtés des hémicylindres avec les couches smectiques verticales et horizontales sur respectivement la sous-couche de transition et le centre de la structure. Nous avons en outre vu que, pour minimiser la présence de dislocations, et donc le coût en énergie, il existe une géométrie expulsant les dislocations au sommet du joint de grain tournant. Ceux-ci forment une structure indépendante de l'épaisseur des stries (du moins tant que celle-ci est supérieure à 80–100 nm) qui permet aux couches sur les extrémités d'une strie de tourner entre le mur de courbure et l'interface avec l'air en réduisant au maximum le nombre de défauts à fort coût en énergie, ceux-ci étant éliminés de la base et concentrés au sommet de la structure, soit en un groupe de dislocations de vecteur de Burgers 4, soit en une dislocation géante. Les parties latérales des hémicylindres, concentrant les stries tournantes, vont conserver leur taille, s'exprimant suivant $(L - 2 y_0 - 2 \cdot e_{sl}) \cdot \cos(\omega)$. L'interface entre le 8CB et le PVA frotté, la sous-couche de transition, va dépendre de l'épaisseur, les stries les plus fines (aux alentours de 100 nm et moins) vont avoir des couches horizontales sur le substrat, malgré l'ancrage très défavorable, mais une fois que l'épaisseur augmente (pour des épaisseurs de 120 nm ou plus), ces couches vont se positionner perpendiculairement, avec la formation entre les couches perpendiculaires et parallèles d'une fine couche de cristal liquide en phase nématique, dont le coût en énergie est plus faible que celui de l'ancrage défavorable.

Le coût pour les deux configurations peut être calculé. La couche de cristal liquide en phase nématique, d'épaisseur δ , va avoir pour coût volumique la densité d'énergie de Landau–de Gennes, qui est de $3 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le 8CB à température ambiante (25°C). A cette énergie l'on ajoute la distorsion nématique, puisque dans cette phase, le vecteur directeur des molécules de 8CB va devoir tourner de 90° pour passer des couches verticales du bas aux couches horizontales du haut, ce coût supplémentaire étant de $K/2 (\pi/2)^2 / \delta$, avec K, la constante élastique de courbure du 8CB à 25°C , valant $7 \cdot 10^{-12} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$. L'énergie totale de la couche nématique est minimisée pour un δ de 5,3 nm, et on considère ici une épaisseur de 5 à 10 nm, pour une énergie par unité de surface entre 32 et 39 mJ par m^2 .

On sait que, pour une épaisseur – et donc période – élevée, cette couche nématique sera plus économe en énergie que l'ancrage défavorable, donc celle-ci devrait avoir un coût supérieur à 30 mJ par m^2 , ce qui est soutenu par des mesures sur des films de cristal liquide d'échelle nanométrique, mais reste supérieur à de nombreuses valeurs d'ancrage zénithal de cristaux liquides. De plus, la formation du défaut nématique bidimensionnel pourrait aussi s'expliquer comme une configuration minimisant les coûts en énergie de la structure en général, puisque sans celui-ci, nous ferions face à des joints de grains obliques formant de très grandes dislocations, qui est calculée dans (Coursault, et al., 2016) comme valant $6 \cdot 10^{-9} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$, tandis que la valeur associée à la structure nématique potentielle est de $18 \cdot 10^{-9} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$, du même ordre de grandeur et indiquant donc une possible facilité pour passer de l'un des systèmes à l'autre.

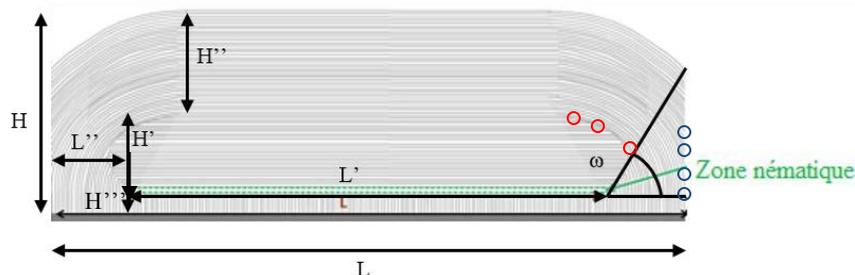


Figure 47 : schéma d'une strie huileuse vue en tranche dans l'axe perpendiculaire à celui du frottement, défaut horizontal possiblement nématique en vert, dislocations coin au sommet du joint de grain tournant en rouge, dislocations coin du mur de courbure en bleu..

Nous avons ici une description presque complète des stries huileuses, qui sont caractérisée par la présence de trois types de défauts topologiques particuliers. En premier lieu, nous avons ceux présents sur la base des murs de courbure séparant les stries les unes des autres, causés par le brusque changement d'angle entre les couches smectiques tournantes de chaque côté. Ce sont des dislocations coin de vecteur de Burgers variable incluant des dislocations élémentaires (cercles bleus). A ceux-ci viennent se rajouter les dislocations coin présentes au sommet du joint de grain tournant, de vecteur de Burgers 4 ou 5 (cercle rouge). Ce joint de grain tournant permet à la couche intermédiaire, de période H' presque invariante, de faire coexister les couches smectiques horizontales de la partie centrale avec les couches smectiques tournantes des bords de l'hémicylindre. Enfin, nous avons, au sommet de la sous-couche de transition, un défaut horizontal possiblement nématique de taille L' par rapport à la période L de la strie, dans lequel les molécules de cristal liquide subissent une rotation rapide entre une orientation horizontale en bas, une couche d'épaisseur $H'' \sim 20$ nm orientée de façon à avoir un ancrage préférentiel sur le 8CB et une orientation verticale en haut. Néanmoins, la question de savoir s'il s'agit d'une structure d'équilibre est posée. En effet, il est clair qu'un échantillon classique ne se compose presque jamais uniquement de stries huileuses, que nous nommons souvent "stries fines" par opposition avec une autre structure avec laquelle elles cohabitent, et appelée "stries larges". Pour cela, nous revenons à la méthode décrite initialement dans ce chapitre, la microscopie optique en polarisation, avec laquelle nous pouvons observer le comportement des stries lorsque varient différents paramètres liés au substrat, à la solution de cristal liquide et à la méthode de dépôt de cette dernière, de façon à voir si l'on peut dévier de la courbe période/épaisseur présentée dans le chapitre 1.

2.5. Caractérisation de l'influence de paramètres additionnels par microscopie optique

Stries larges

Un phénomène régulièrement observé lors de la fabrication et l'observation d'échantillons de stries huileuses est l'apparition de ce que nous appelons "stries larges". Cette structure, visible

dans la Figure 32 est, comme son nom l'indique, plus large qu'une strie normale, mais présente une luminosité différente de celles de stries normales, qui apparaît de façon notable lorsque l'on considère un échantillon plus épais, avec des stries huileuses normales de largeur plus élevée. La cause de cette différence peut soit être une différence de structure ou d'épaisseur. Ces stries larges constituent expérimentalement l'un des obstacles les plus importants pour les travaux sur les stries huileuses, puisqu'elles présentent apparemment une plus grande stabilité que les stries normales, qui seront appelées par la suite "stries huileuses", quand il s'agit d'échantillons plutôt épais en particulier. Nous observons en effet sur un grand nombre d'échantillons une évolution temporelle consistant en une transformation progressive des stries fines en stries larges. De plus, la propension à former des stries larges augmente avec l'épaisseur, rendant plus difficile l'étude de stries fines à période (ou épaisseur) élevée. Cette évolution et les paramètres la contrôlant ont été un élément récurrent de l'ensemble des travaux de notre équipe, aboutissant à une étude des très nombreux paramètres régissant la fabrication d'un échantillon, mais aussi à un savoir-faire expérimental sur le procédé de création et de stabilisation des stries huileuses. Il est nécessaire de souligner l'importance de l'acquisition de ce savoir-faire par les membres de notre équipe, puisque celui-ci peut faire la différence entre un échantillon tel que celui présenté en Figure 48a. et celui présenté en b. Dans le premier cas, l'échantillon est couvert de stries larges et ne convient pas pour les mesures que nous cherchions initialement à faire avec des nanoparticules, là où le second est viable pour les interactions désirées avec des nanoparticules et présentées par la suite.

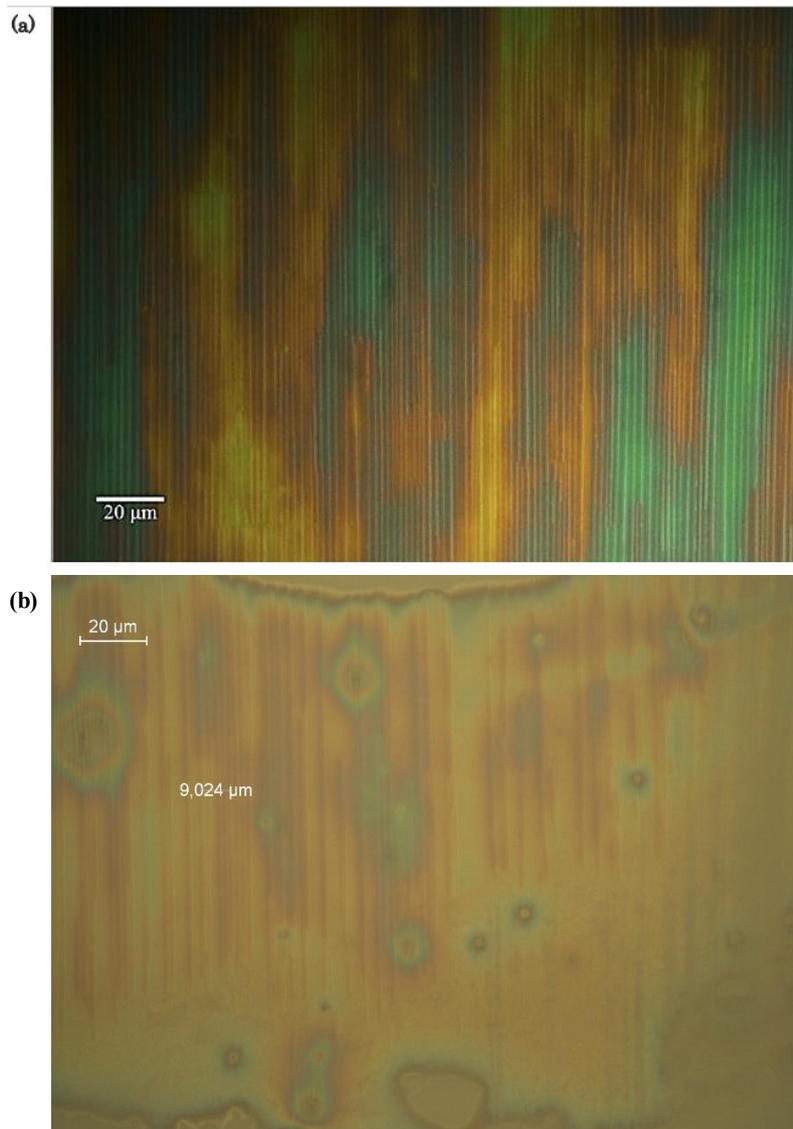


Figure 48 : a, échantillon de stries huileuses couvert de stries larges, b, échantillon avec faible proportion de stries larges.

Stabilisation des stries par recuit

Une des premières méthodes utilisées, considérée après comparaison des différents protocoles employés au cours du temps, est ce que nous appelons un recuit. Par cela, nous essayons de rendre aussi homogène que possible le phénomène de formation des stries en contrôlant la température de l'échantillon lors de celui-ci. Le 8CB utilisé ici présente deux températures de transition de phase importantes pour nous, de la phase smectique A à la nématique et de la phase nématique à la phase isotrope, respectivement à 33,5 °C et 40,5 °C.

La première modification dont nous avons observé les effets a donc été ce contrôle de température, en déposant la solution de cristal liquide dilué dans du toluène sur un substrat, qui est ensuite chauffé à 60°C, bien au-delà de la température de transition vers la phase isotrope. Ce chauffage va assurer une homogénéité du cristal liquide sur la surface du substrat, dont la température va rester homogène, puisque l'on utilise une large plaque chauffante couverte et

que l'épaisseur de la lame de verre est particulièrement faible, réduisant donc les problèmes de propagation de la chaleur en son sein. Le système est alors réglé pour réduire sa température d'approximativement un degré par minute jusqu'à revenir à la température ambiante. La faible vitesse de refroidissement est alors utile pour permettre une transition lente d'une phase à l'autre et obtenir la formation des stries de façon plus propre et contrôlée, avec pour objectif d'obtenir une structure sans stries larges, ou au moins avec une quantité réduite de celles-ci.

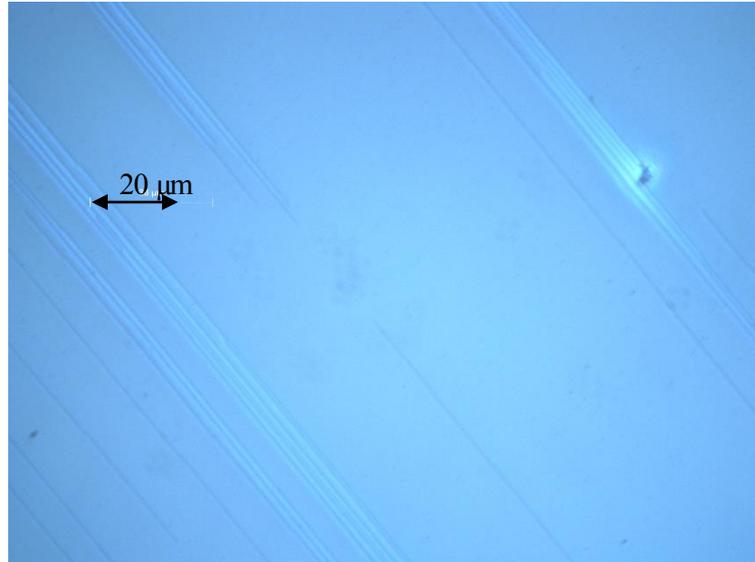


Figure 49 : échantillon observé avec polariseur et analyseur croisé après recuit.

Il apparaît alors de façon consistante que la proportion de stries large diminue très fortement par l'application de cette méthode, les stries larges qui couvraient alors régulièrement plus de la moitié d'un échantillon étant ramenées à une très faible proportion, y compris dans des zones d'épaisseur avoisinant les 220 nm, habituellement la limite au-delà de laquelle les stries fines se raréfient fortement. Ce résultat peut mieux s'interpréter en considérant les données discutées précédemment, à savoir la relation entre la largeur et l'épaisseur des stries. Dans le cas du recuit, une dizaine de zones d'épaisseurs différentes ont été observées et, sur chacune d'elles, la largeur des stries a été mesurée sur des emplacements de couleur – et donc d'épaisseur – identique. Ces données sont présentées en Figure 50. Elles sont comparées à la courbe de la période fonction de l'épaisseur, présentée au début du chapitre (Figure 34), spécifique aux stries fines.

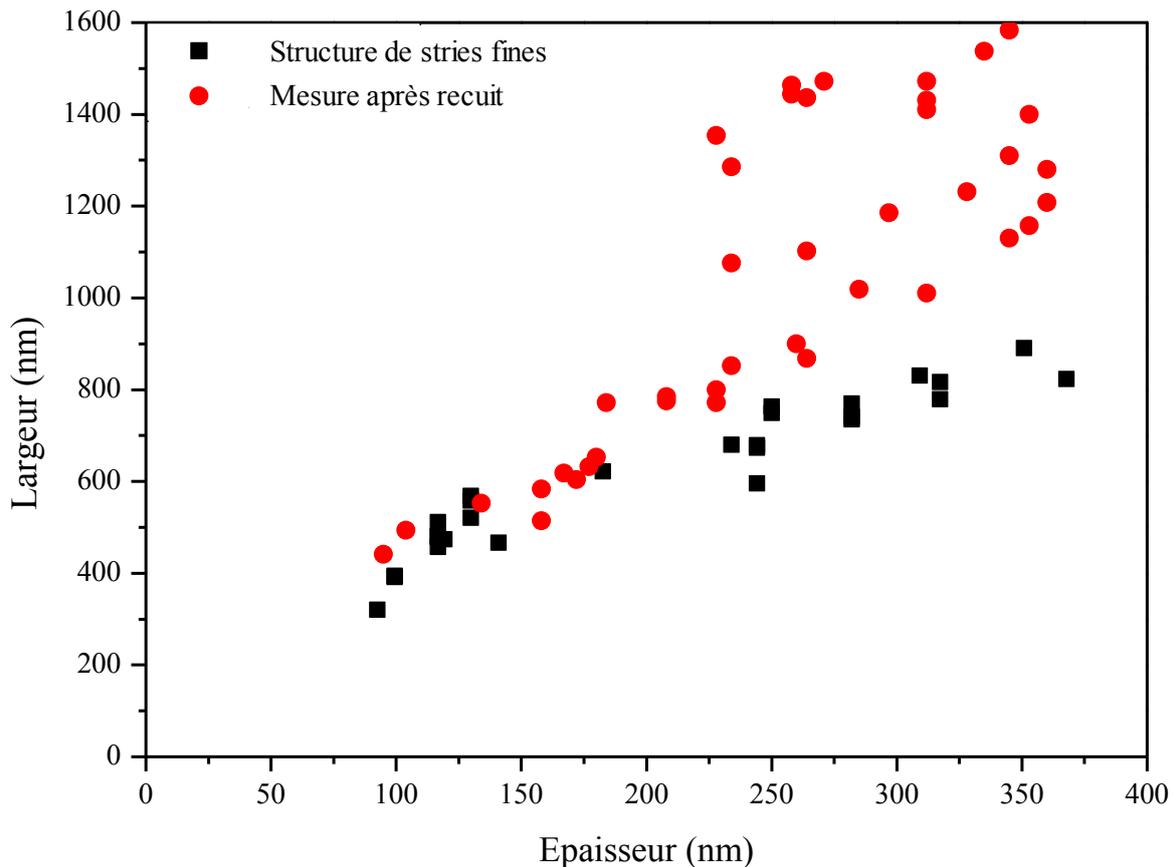


Figure 50 : largeur des stries suivant leur épaisseur, mesure noire montrant les résultats de D. Coursault, mesure rouge montrant nos résultats sur un échantillon ayant subi un recuit.

Nous pouvons voir sur le graphe de la largeur en fonction de l'épaisseur que le comportement des stries diffère avec l'ajout du recuit au protocole expérimental, les stries de grande épaisseur étant alors caractérisées par des largeurs variables, plus élevées que celles attendues pour des stries huileuses. Il apparaît donc que le recuit change la structure des stries, mais seulement pour une épaisseur suffisante, à partir de laquelle la relation largeur/épaisseur observée dans les travaux précédents (Coursault, et al., 2013) ne semble plus valable. On conclut par ailleurs de ces résultats que les stries fines sont les structures d'équilibre pour les épaisseurs inférieures à 230 nm, mais que ce sont les stries larges pour les épaisseurs supérieures.

Etude des stries larges par ellipsométrie

En premier lieu, il a été montré que des stries larges pouvaient être réalisées de façon généralisée à faible épaisseur, mais aussi que la formation de ces stries peut être induite par la modification de certains paramètres lors du dépôt. Ces observations viennent s'ajouter à nos propres expériences, dans lesquelles nous avons vu qu'un dépôt fait par une méthode dite de *wetting*, non utilisée dans le reste de nos travaux, encourage la formation de stries larges. Il s'agit ici de prendre du 8CB pur et d'en déposer une goutte de taille extrêmement fine (habituellement une pointe d'aiguille) sur l'échantillon, qui est lui-même chauffé au-delà de la température de transition de phase nématique-isotrope du 8CB. Le cristal liquide change alors de phase et s'étale lentement pour recouvrir une partie de l'échantillon, qui est alors retiré de la plaque

chauffante. Une fois le cristal liquide à température ambiante, et donc en phase smectique, il est possible d'observer le bord de la zone qu'il recouvre, afin d'isoler des épaisseurs de l'ordre de grandeur de la centaine de nanomètres, où les stries sont visibles. L'observation de celles-ci fournit les résultats présentés en Figure 51. Cela suggère qu'il est possible de stabiliser la structure métastable que forment les stries larges à faible épaisseur.

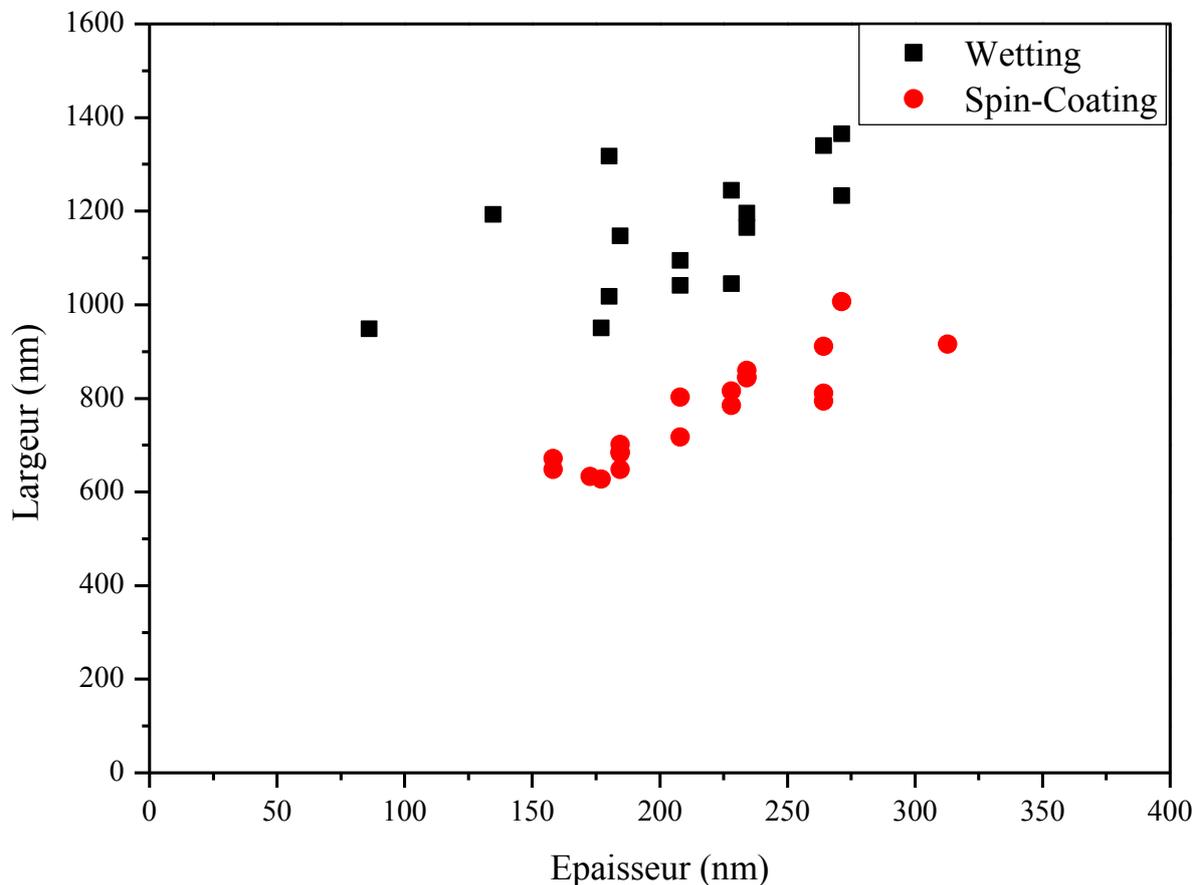


Figure 51 : comparaison des données de largeur et d'épaisseur suivant les méthodes de dépôt en spin-coating (formation de stries fines) et en wetting (formation de stries larges).

En général, nous avons aussi observé un accroissement de la proportion de stries larges formées sur un substrat au cours du temps, en ce sens où cette proportion avait tendance à augmenter pour des échantillons fabriqués plusieurs jours après le précédent, jusqu'à arriver, en quelques semaines, à des échantillons saturés en stries larges. Egalement des échantillons de 8CB utilisant du toluène avec impuretés, aussi bien que d'éventuelles poussières, traces de plastique des embouts à pipette ou l'humidité ambiante, influent sur la formation de ces stries larges qui envahissent les échantillons. Cela suggère soit qu'en présence d'impuretés l'ancrage change, soit que les propriétés élastiques – le coût des défauts – changent, la première hypothèse semblant la plus probable. En parallèle des travaux présentés dans les chapitres suivants sur l'interaction des stries huileuses avec des nanoparticules, Sharif Shahini, de notre équipe, a réalisé une série d'analyses sur les stries larges, afin de fournir une meilleure compréhension de celle-ci. Pour cela, il a réalisé une nouvelle série de mesures d'ellipsométrie sur un échantillon de 8CB de différentes épaisseurs et organisés en stries larges (Figure 52a).

Si l'on compare les données d'ellipsométrie mesurées entre un échantillon de stries larges de 180 nm d'épaisseur Figure 52b avec la mesure sur des stries fines de 170 nm d'épaisseur (Figure 46), elles sont clairement très différentes, impliquant que la structure interne de ces stries aura varié lors du passage aux stries larges.

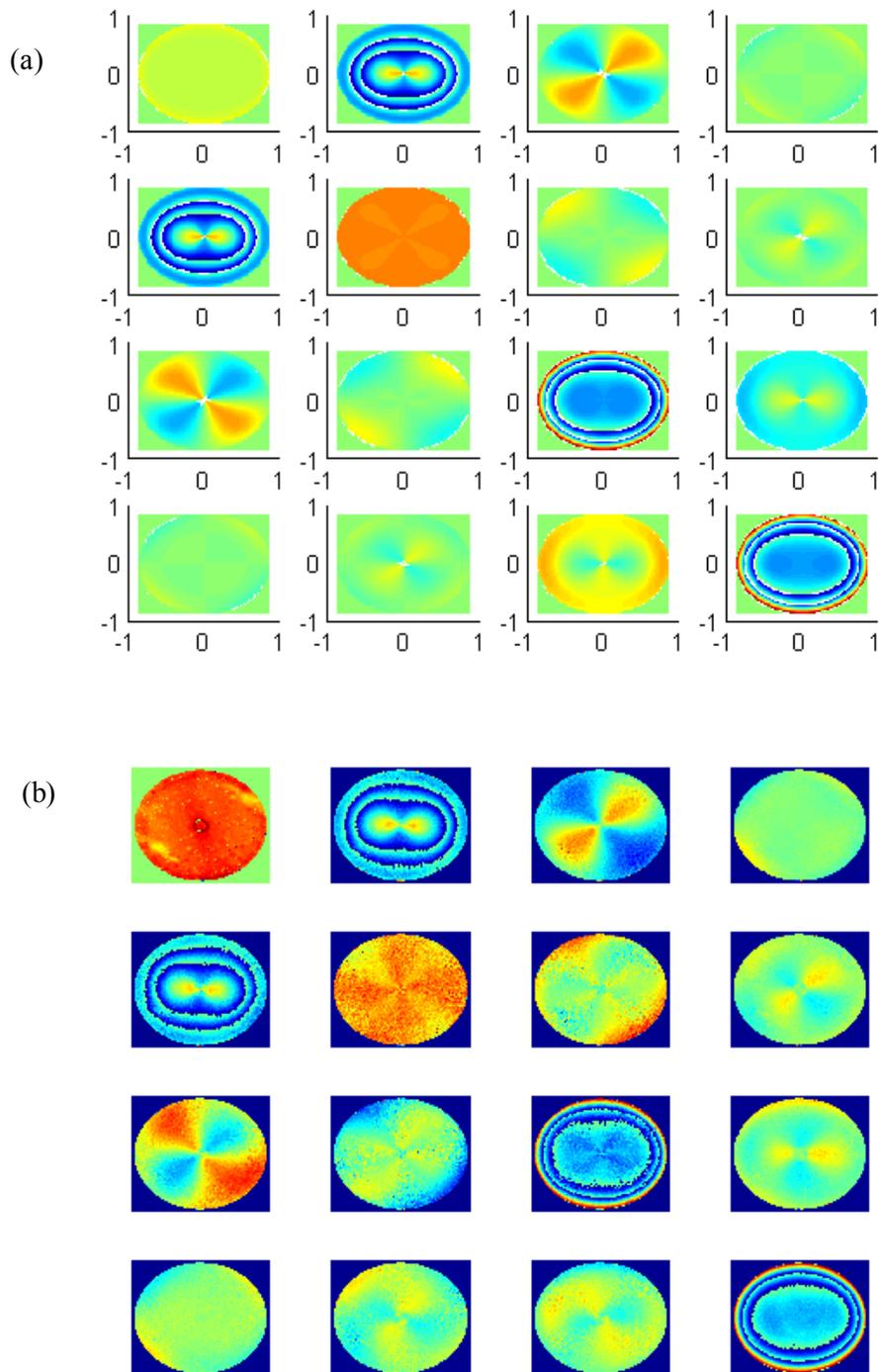


Figure 52 : (a) matrice de Mueller théorique obtenue pour le modèle théorique considéré ; (b) matrice de Mueller expérimentale obtenue pour un échantillon de stries larges d'épaisseur 180 nm.

Dans le cadre de ses travaux, il a également fait les calculs permettant d'obtenir la matrice de Mueller associée à plusieurs modèles, considérés de la même façon que dans la Figure 41, où l'on simplifie la structure des stries en une série de couches d'orientations spécifiées. Ici, le modèle dont les résultats sont présentés en Figure 52a est en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Il correspond au modèle b de la Figure 41, avec la sous-couche de transition modifiée pour comprendre approximativement 60% de couches de 8CB perpendiculaires au substrat là où le modèle original en comprenait 50% et une épaisseur de 25 nm (Figure 53).

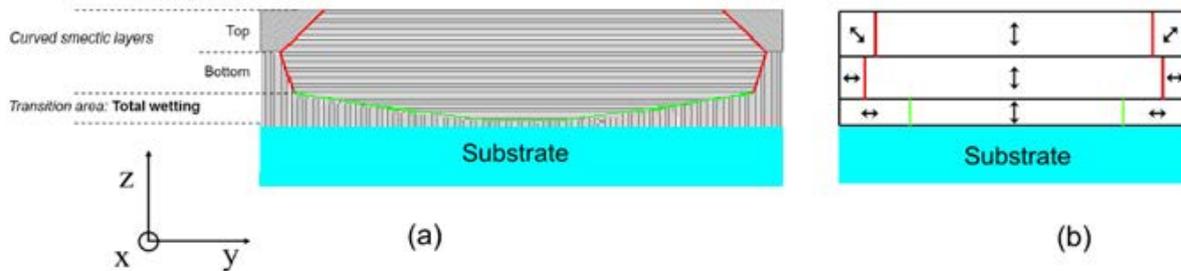


Figure 53 : schéma possible de la structure d'une strie large.

	Strie large	
	Part de couches non-horizontales	β
Sommet de la strie	0,07	$\pm 45^\circ$
Partie intermédiaire	0,06	90°
Interface avec le PVA	0,65	90°

On retrouve des modèles théoriques en très bon accord avec les données expérimentales pour cinq épaisseurs entre 120 nm et 180 nm, démontrant une constance autour de 60% de couches smectiques perpendiculaires dans la sous-couche de transition. Cette configuration, qui se caractérise par une zone de transition différente de celle des modèles des stries huileuses, est caractérisée dans nos observations par une période habituellement beaucoup plus importante que celle des stries huileuses (d'où une grande largeur de la zone centrale de la structure), et se forme d'autant plus facilement que l'épaisseur du film de cristal liquide est importante. Notre hypothèse est que cette structure gagne en stabilité par rapport aux stries huileuses à cause du coût croissant des défauts situés dans le mur séparant chaque hémicylindre lorsque l'épaisseur des stries huileuses augmente. En effet, la transition vers des stries larges avec une très grande période permet de diminuer le nombre de ces murs, car réduisant leur densité sur l'ensemble du film (), un phénomène qui va s'avérer critique dans le travail présenté au chapitre 4.

La structure exacte de la sous-couche de transition n'est pas connue, mais on s'attend à ce qu'elle remplace dans une structure d'équilibre le joint de grain central des stries huileuses pour les grandes épaisseurs. Contrairement aux stries huileuses, la sous-couche de transition des stries larges varierait en épaisseur pour permettre de réduire le nombre de dislocations le long de ses joints de grain, ce qui permet de comprendre pourquoi elle devient plus favorable à grande épaisseur (Figure 53a). Par ailleurs, étant donné qu'elle est favorisée quand l'ancrage change, on s'oriente vers une structure où une partie du substrat est non couverte avec un joint

de grain non entièrement droit, comme sur la Figure 53, mais de forme plus complexe pour permettre en même temps l'existence de 60 % de couches perpendiculaires. Il est à noter qu'un remplacement du joint de grain central par un joint de grain oblique n'est pas surprenant. Pour une épaisseur de la sous-couche de 20 nm associée aux stries huileuses, on a vu que le joint de grain central a une énergie par unité de longueur estimée entre 32 et 39 mJ par m². Pour deux joints de grains obliques d'angle 7,5° qui remplaceraient le joint de grain central, on aurait 2,05.10⁻¹¹ J.m⁻¹ pour chaque dislocation dispersée le long des joints de grain (18 au total, de vecteur de Burgers 7) auxquelles il faut rajouter une énergie de joint de grain par unité de surface, $e_{GB} = 7.10^{-3}$ J.m⁻² calculée pour une désorientation de 45° entre les couches smectiques (Géminard, et al., 1998). Cela mène à une énergie pour les deux joints de grain obliques autour de 6.10⁻⁹ J.m⁻¹, d'énergie très proche de celle du défaut central (Coursault, et al., 2016).

2.6. Conclusion

Par la combinaison de trois méthodes différentes de mesure, nous avons été en mesure de déterminer de façon beaucoup plus précise la structure interne des stries huileuses de 8CB sur PVA frotté, confirmant la présence d'un joint de grain tournant et, à l'aide de la diffraction de rayons X, la position et la taille de ce joint de grain a été calculée. Celui-ci cause la formation d'environ trois dislocations quadruples ou quintuples qui vont constituer un coût en énergie non négligeable pour l'ensemble de la structure, phénomène que nous exploitons dans les chapitres suivants. Cependant, nous avons pu calculer une courbure à cette structure qui élimine les défauts sur le bas de celle-ci, limitant donc leur nombre et le coût en énergie associé.

Les mesures d'ellipsométrie réalisées ensuite ont permis de mettre en évidence l'existence d'une sous-couche de transition située entre le substrat et la position approximative de la base du joint de grain tournant. Les données observées ont montré une forte corrélation avec un modèle présentant non pas des joints de grain obliques pour faire la transition entre les couches verticales et horizontales de la structure, mais une zone de cristal liquide en phase nématique occupant une large partie du milieu de la structure (Figure 47) et constituant un nouveau type de défaut topologique. L'existence celui-ci est assez binaire, cependant, puisque pour de faibles épaisseurs (moins de 100 nm), cette sous-couche de transition va être remplacée par un ensemble de couches smectiques en ancrage défavorable sur le PVA frotté, mais une fois la sous-couche de transition formée, son épaisseur ne varie pas avec l'épaisseur du film de 8CB lui-même.

Les travaux de S. Shahini ont ensuite été réalisés pour déterminer la morphologie d'une seconde structure que nous avons observé régulièrement durant les mesures expérimentales, des stries se formant sur les zones de grande épaisseur de nos échantillons et de période anormalement élevée, nommées en conséquence "stries larges". La comparaison de mesures d'ellipsométrie sur ces stries larges avec celles sur des stries huileuses d'épaisseur presque identique a montré une morphologie très proche de celle des stries huileuses, mais avec une structure centrale étendue et surtout une structure de sous-couche de transition différente par rapport à celle des

stries huileuses avec des joints de grain obliques remplaçant le joint de grain central, lui-même étant peut-être fondu et une zone nématique.

La nature précise de cette couche de transition reste à déterminer avec précision, ce qui constitue l'un des objectifs de notre équipe, bien que les observations faites dans le chapitre 4 sur des stries larges chargées de nanoparticules donnent des premières indications sur ce que nous allons y trouver. Néanmoins nous pouvons conclure que nous savons maintenant contrôler, en particulier par l'épaisseur, deux types de structures qui toutes deux constituent des réseaux de défauts topologiques, que maintenant nous avons précisément déterminés et qui sont susceptibles de créer différents types d'auto-organisation de nanoparticules.

Chapitre 3 : Alignement de nano-objets individuels dans des stries de cristal liquide

Comme il a été observé dans le chapitre précédent, ainsi que dans les travaux réalisés par notre équipe au cours des dernières années (Coursault, et al., 2013), les structures de stries huileuses présentent une capacité d'interaction avec des nanoparticules d'or de l'ordre de grandeur du nanomètre. Il a été en effet montré que ces particules ont un effet stabilisateur sur les stries, favorisant l'une des deux structures spécifiques observées, mais en outre que les particules dans les stries ont tendance à se positionner dans l'axe de celles-ci. Les mesures du plasmon de nanosphères d'or effectuées par D. Coursault montrent que les particules forment des chaînes ou des rubans. Ce que nous cherchons à déterminer dans ces travaux est la possibilité non pas d'utiliser des points pour former ces chaînes ou ces rubans, mais d'utiliser des particules elles-mêmes de dimension 1, des bâtonnets, pour observer leur comportement au sein des structures de stries huileuses.

3.1 Protocole expérimental et unicité des particules

Les particules utilisées pour ces expériences ont été décrites au Chapitre 1, des dot-in-rods (DiR) de CdSe:CdS : des bâtonnets (coquille) de Cadmium-Soufre entourant un cœur de Cadmium-Selenium. Ces particules ont une forme approximativement unidimensionnelle, avec une coquille de longueur 22 ± 3 nm et de largeur 7 nm entourant un cœur de 2,9 nm de diamètre, et sont couvertes de ligands organiques, de la trioctylphosphine (TOP) et de l'acide octadecylphosphonique (ODPA). Diluées dans du chloroforme 10^{-7} M, elles sont caractérisées par leurs bandes d'absorption et de photoluminescence, respectivement sur les longueurs d'onde inférieures à 500 nm et sur la bande 550 à 650 nm (Figure 54).

3.1.1 Préparation des solutions de dot-in-rods

Les particules sont diluées dans du toluène (solvant compatible avec le chloroforme), avec une concentration finale dépendant de l'objectif recherché, une attention particulière étant portée à l'utilisation de containers en verre pendant la dilution de façon à éviter une attaque des traces de chloroformes restantes sur des containers en plastique, qui conduit elle-même à l'apparition d'impuretés fatales à l'échantillon. Chaque étape de la dilution est en outre marquée par un passage de la solution intermédiaire dans un bain à ultrasons afin de réduire la formation d'agrégats. Ici, nous cherchons à caractériser des particules uniques, ce qui implique un dépôt de particules suffisamment dispersées pour être observées individuellement. Ces particules sont, avant dépôt, diluées dans une solution de 8CB de concentration 0,2 M. Les particules étant déposées sur une plaque de verre de 18 mm de côté, il a été décidé après plusieurs séries de mesures empiriques de déposer par spin-coating 10^{-13} mol de dot-in-rods sur celle-ci, soit approximativement 6.10^{10} particules sur une surface de $356.10^6 \mu\text{m}^2$. L'utilisation d'un système de spin-coating entraîne une perte importante du nombre de particules déposées

(approximativement 90 %), permettant d'aboutir à des concentrations de l'ordre de grandeur de la particule au μm^2 .

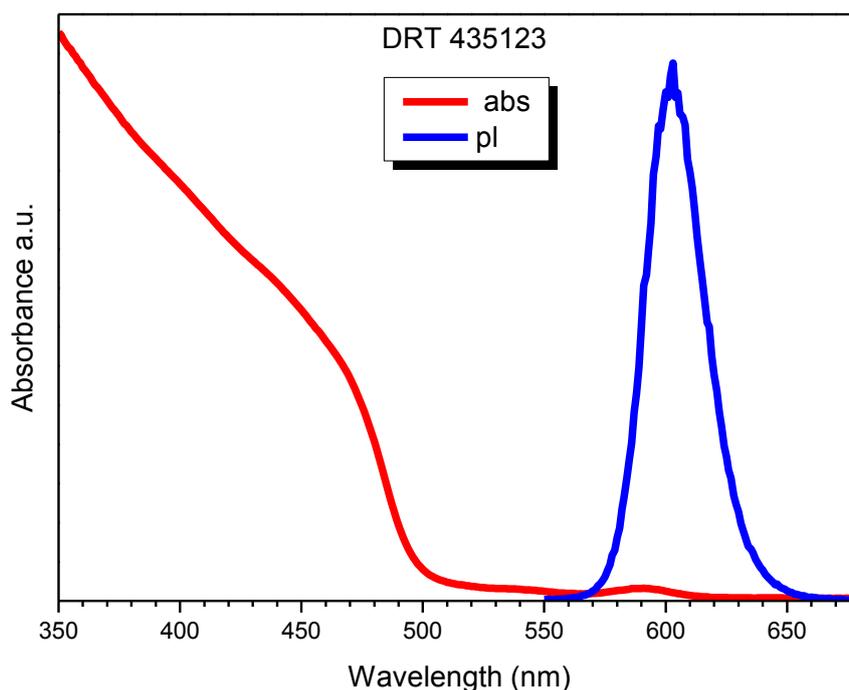
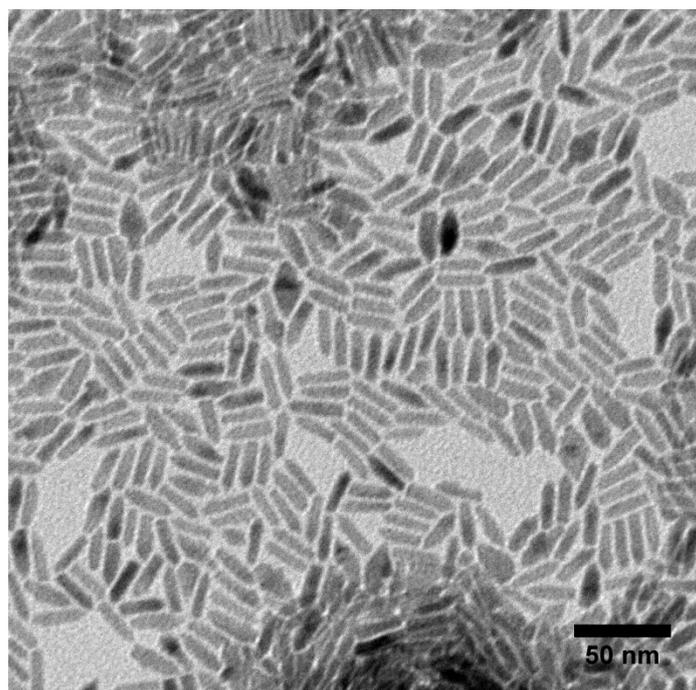


Figure 54 : (haut) Dot-in-Rods – DiR – de Cadmium-Sélénium/Cadmium-Soufre observés au MEB. (bas) Spectre d'absorption et de photoluminescence des DiR de CdSe:CdS avec le pic de réémission autour de 610 nm.

3.1.2 Observation des particules par photoluminescence

Ces échantillons ont été observés à l'aide d'un dispositif expérimental mis au point par l'équipe d'Alberto Bramati (Laboratoire Kastler Brossel) et initialement aménagé pour les expériences par Godefroy Leménager, Mathieu Manceau et Stefano Vezzoli, avec qui j'ai collaboré pour le

travail présenté dans ce chapitre. Ce dispositif est centré sur un setup Hanbury, Brown et Twiss, auquel est associé un système d'observation optique, l'ensemble posé sur un banc optique stabilisé. Le système présente deux sources d'éclairage, une lampe à mercure et un laser bleu (longueur d'onde de 405 nm, largeur de l'impulsion 100 ps, taux de répétition 2,5 MHz), qui vont être utilisées respectivement pour l'observation d'une zone ou pour les mesures sur des particules individuelles. Dans le cas du laser, celui-ci est polarisé circulairement afin de retirer une anisotropie pouvant corrompre les mesures, puis est réfléchi sur une lame dichroïque avant de se diriger vers l'objectif. La lumière émise par la lampe à mercure est elle aussi réfléchi sur le dichroïque, qui va filtrer les longueurs d'onde supérieures à 500 nm. La lumière incidente, quelle que soit son origine, passe ensuite par un objectif à air d'ouverture 0,95 pour arriver sur l'échantillon, qui est maintenu en position avec le film de cristal liquide faisant face à l'objectif. L'échantillon lui-même est posé sur un support dont la position est contrôlée par des piézoélectriques dans les trois dimensions pour obtenir un contrôle fin de la position durant les mesures. Le protocole expérimental requiert alors de commencer par une illumination avec la lampe à mercure pour observer l'échantillon lui-même. Une partie de la lumière réfléchi traverse alors le dichroïque et est redirigée vers une caméra CCD (CoolSnap ES, Roper Scientific, efficacité quantique de 60 % à 600 nm) pour observation. Les réglages peuvent alors être faits pour focaliser l'objectif sur les stries huileuses et obtenir, par leur période (voir chapitre 1 et 2), l'épaisseur du film de cristal liquide. En outre, il est possible de vérifier si la zone observée contient une proportion suffisamment importante de stries huileuses par rapport à la structure de stries larges, que l'on cherche ici à éviter. Cette observation permet en outre d'avoir une confirmation de l'orientation physique des stries huileuses dans le référentiel du montage expérimental.

La seconde étape consiste à rajouter sous le dichroïque un filtre supplémentaire éliminant les longueurs d'ondes inférieures à 550 nm. Cette configuration va virtuellement éliminer toute réflexion, puisque le dichroïque va absorber les hautes longueurs d'onde et le filtre les basses. Cependant, les dot-in-rods vont avoir un comportement spécifiquement favorable dans cette situation, puisqu'ils vont absorber les faibles longueurs d'onde, qui ont pu passer le dichroïque et réémettre à des longueurs d'onde plus élevées, capables de passer à travers le filtre. Il est cependant nécessaire d'augmenter fortement le temps d'exposition (en passant d'environ 2 ms à 100 voire 200 ms) pour voir de façon claire la photoluminescence des particules de CdSe:CdS. Les particules apparaissent comme des spots de taille et d'intensité liées au nombre de particules les constituant (voir chapitre 4), et il est possible de superposer les deux images obtenues, celle des stries et celle de photoluminescence, pour avoir une carte de l'échantillon et sélectionner un spot à observer (si l'on cherche une particule unique, il sera préférable de choisir l'un des spots les moins intenses).

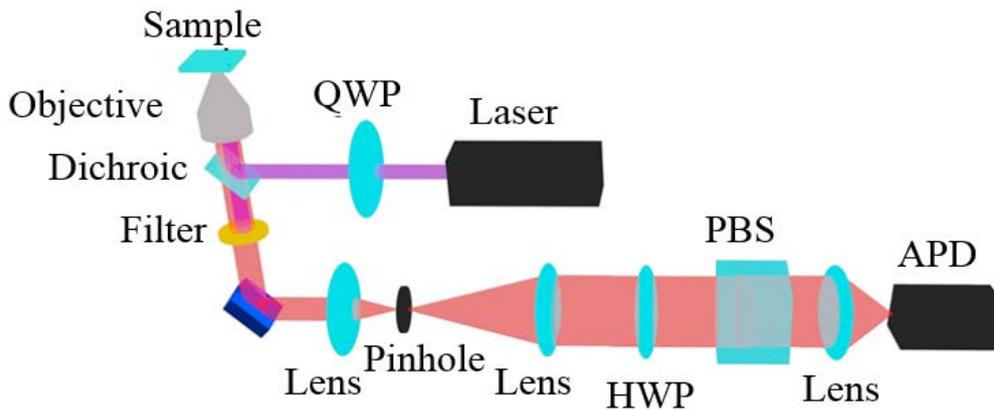


Figure 55 : schéma du dispositif Hanbury-Brown-Twiss utilisé pour mesurer la polarisation des particules

L'observation précise se fera ensuite avec le laser, qu'il est nécessaire de calibrer proprement. Cette calibration se fait en se servant de deux miroirs intermédiaires permettant de jouer à la fois sur la position finale du laser et son angle d'approche par rapport à l'échantillon, les deux devant être précisément réglés avant le début de la campagne expérimentale. Lors de l'observation elle-même, on commence par remplacer la source incidente par le laser à l'aide d'un sélecteur optique, le système étant alors configuré sans le filtre additionnel. La réflexion du laser, observée pour des questions évidentes de sécurité avec la caméra CCD uniquement, est localisée sur une partie de l'écran, qui sera mise en évidence sur le logiciel d'observation. Pour observer un spot, il sera alors nécessaire de déplacer l'échantillon avec les piézoélectriques sous illumination de la lampe à mercure jusqu'à ce que le spot choisi soit positionné sur la zone d'impact du laser. Il convient nécessairement de choisir un spot suffisamment distant de ses voisins pour que la zone d'impact ne recouvre pas ceux-ci. Lorsque le point est positionné dans la zone en surbrillance, l'illumination avec le laser le gardera visible, seul sur l'image.

3.1.3 Mesure de l'unicité des particules observées

Le laser, va émettre des impulsions à une fréquence de 2,5 MHz. La période (400 ns) étant supérieure au temps de relaxation des particules (de l'ordre de grandeur de 10 ns), il en résulte que l'émission en photoluminescence d'une particule unique sera en réalité séparée en des pics associés à chaque impulsion du laser. Qui plus est, les propriétés de ces particules, décrites dans le chapitre 1, en font des émettrices de photons uniques, ce qui implique que si le spot considéré correspond effectivement à une particule unique, le rayonnement observé est constitué d'un grand nombre de photons uniques émis individuellement pour chaque impulsion reçue par la particule. Le dispositif de Hanbury, Brown et Twiss associé à ce montage va être capable de distinguer ce type de signal d'un signal associé à un plus grand nombre de particules (donc à plusieurs photons émis à chaque impulsion). Ce dispositif est caractérisé par la présence de deux compteurs de photons (APDs, Excelitas SPCM-AQRH14) qui vont être en aval du signal après que celui-ci soit séparé de façon égale en deux faisceaux par un cube *beam-splitter*. Ces compteurs de photons sont des diodes à avalanche capables de détecter la présence d'un photon unique dans les délais nécessaires pour isoler le signal associé à une impulsion individuelle du laser, et sont connectés à un même dispositif de mesure, avec des câbles de longueur différente

en vue de compenser la différence de longueur des deux chemins optiques. Le système de mesure est alors configuré avec l'un des compteurs de photons utilisé comme déclencheur et le second utilisé pour l'enregistrement lui-même. Lorsqu'un signal est émis par le spot observé, il traverse les divers composants optiques jusqu'à arriver au *beam-splitter*. Si un seul photon a été émis, il passera sur l'un des chemins en aval, mais s'il y en a eu plusieurs, alors les deux chemins seront parcourus par des photons. Dans le premier cas, le photon peut soit arriver sur l'enregistreur, soit sur le détecteur. S'il arrive sur l'enregistreur, il ne se passera rien, l'enregistrement des données n'ayant pas été activé. S'il arrive sur le détecteur, alors l'enregistrement pourra commencer, mais lors de la période de démarrage de l'enregistrement, il n'y aura pas de signal reçu puisque seul un photon a été émis et a été "utilisé" pour l'activation. Pour les périodes suivantes, il sera possible de mesurer les photons émis à ce moment-là, produisant un signal d'apparence caractéristique, avec le pic associé à l'instant d'activation d'un cycle d'enregistrement largement plus faible que les pics des périodes suivantes. Si, au contraire, plusieurs photons ont été émis par le spot, la première période présentera un signal similaire aux suivantes, puisque lorsque le photon initial activera la détection, d'autres photons seront arrivés sur le compteur de mesure.

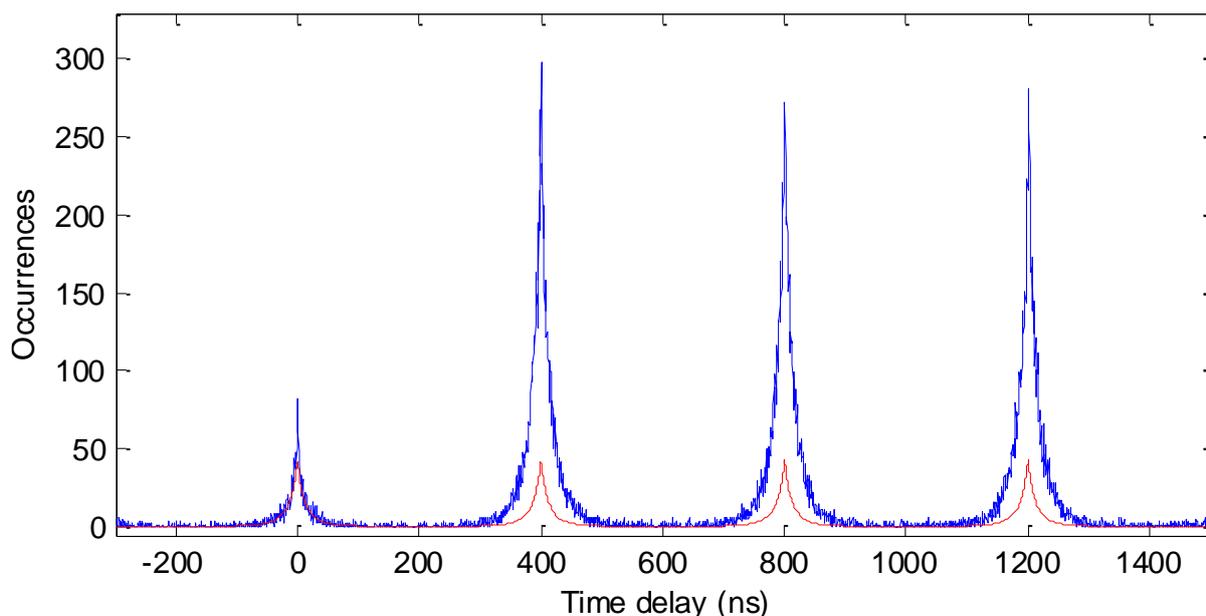


Figure 56 : données reçues par un compteur de photons durant une mesure d'antibunching sur une particule unique (bleu) et le signal modélisé pour la fluorescence du cristal liquide dans les conditions de l'expérience (rouge).

Les mesures d'unicité sur les différents spots permettent de faire un tri et d'isoler les particules unique pour une mesure supplémentaire: une mesure de la polarisation du signal émis en photoluminescence. La Figure 56 montre un exemple de signal obtenu qui nous a permis d'isoler une particule unique. Le signal a été analysé en tenant compte du film de cristal liquide environnant. Le pic résiduel au délai nul peut être attribué à la contribution du 8CB au bruit de fond, qui a été calculée par Laurent Coolen, de l'INSP, à partir des travaux de (Vion, et al., 2012), comme il l'est montré sur la Figure 56, où l'on voit que le signal calculé explique bien

la valeur du pic initial, pour un intervalle entre les impulsions de 400 ns, une mesure de durée totale 120 s et un temps de relaxation de 0,5 ns.

3.2 Polarisation de la photoluminescence

3.2.1 Mesure directe

Mesure de la polarisation émise

Une des caractéristiques de l'émission des nanoparticules que nous observons ici est leur polarisation, due à leur morphologie linéaire asymétrique. Les dot-in-rods se comportent effectivement comme des dipôles, avec des ions dans le cœur formant une charge positive excentrée et des électrons délocalisés dans la coquille formant une charge négative, et induisent une émission polarisée déjà observée dans (Talapin, et al., 2003) (Pisanello, et al., 2010) (Hadar, et al., 2013) (Diroll, et al., 2013). En considérant les dot-in-rods comme ayant un dipôle 1D, dans des coordonnées sphériques avec l'axe z correspondant à l'axe du microscope, perpendiculaire au substrat, l'orientation d'un dipôle peut être décrite par son angle azimutal Φ et son angle zénithal θ , l'intensité de l'émission suivant l'angle de l'analyseur α étant de la forme $I(\alpha) = I_{min} + (I_{max} - I_{min}) \cdot \cos^2(\Phi - \alpha)$, avec I_{max} et I_{min} respectivement le maximum et minimum d'intensité (Lethiec, et al., 2014). L'axe de polarisation du signal émis en photoluminescence étant aligné azimutalement avec le dipôle, celui-ci représente une information utilisable pour étudier l'orientation physique des particules. Le protocole de mesure requiert alors de rajouter sur le chemin optique du signal réémis une lame demi-onde. Celle-ci est caractérisée par un axe principal et induit une rotation de l'axe de polarisation d'un signal incident polarisé linéairement. Le signal sortant est alors polarisé avec un angle symétrique à l'angle de polarisation incident par rapport à l'axe principal de la lame. Ainsi, suivant les orientations relatives du signal et de la lame demi-onde, le signal sortant, qui se dirige vers l'un des compteurs de photons, aura tourné d'un angle variable :

$$\theta_{sortie} - \theta_{\lambda/2} = \theta_{\lambda/2} - \theta_{entrée}$$

$$\theta_{sortie} = 2 \cdot \theta_{\lambda/2} - \theta_{entrée}$$

L'angle $\theta_{\lambda/2}$ va être connu, puisqu'il s'agit de l'angle physique fait par la lame demi-onde, donc il suffit de pouvoir connaître la valeur de θ_{sortie} pour retrouver celle de $\theta_{entrée}$. Pour cela, nous utilisons le cube séparateur (beam splitter) utilisé précédemment pour effectuer la mesure d'unicité : ce cube va en effet séparer le faisceau incident suivant sa polarisation, la partie du faisceau polarisée horizontalement et celle polarisée verticalement allant dans deux directions différentes. Il en résulte que, pour un compteur de photons positionné en aval de l'une des deux directions de sortie du cube séparateur, le signal mesuré va être la partie correspondante du signal transmis par la lame demi-onde. Le dernier élément du dispositif, permettant d'effectuer la mesure recherchée, est de pouvoir faire tourner la lame demi-onde sur elle-même à une

vitesse constante, en utilisant un système de contrôle informatisé. Puisque $\theta_{entrée}$ va rester constant, θ_{sortie} va bouger de deux degrés pour chaque degré de rotation subi par la lame demi-onde, et si l'on enregistre le signal reçu tout au long de la rotation de la lame, on observera un signal sinusoïdal au fur et à mesure que θ_{sortie} s'approche puis s'éloigne de la polarisation optimale associée au chemin de sortie du cube. Si l'on considère une valeur arbitraire de $\theta_{entrée}$ de 10° et le compteur de photons positionné après la sortie du cube laissant passer les signaux polarisés à 90° , alors le signal reçu sera maximal lorsque $\theta_{\lambda/2}$ sera égal à 50° , et minimal pour $\theta_{\lambda/2}$ à 5° . En ayant ces points de référence et en connaissant le sens de rotation de la lame demi-onde, nous sommes donc en mesure de retrouver la polarisation de $\theta_{entrée}$ à partir du signal θ_{sortie} mesuré. Ce signal $\theta_{entrée}$ associé à la polarisation à l'entrée de la lame demi-onde, peut être ramené aisément au signal émis par l'échantillon en effectuant un étalonnage du dispositif expérimental : un laser 633 nm a été installé au préalable à la place de l'échantillon avec une lame polarisante, et l'expérience décrite ci-dessus a été réalisée pour différentes valeurs de polarisation connues. Nous avons donc, à partir de la phase du signal mesuré θ_{sortie} une valeur de l'angle du dipôle observé.

Le signal est constitué de plusieurs milliers de points et, étant capturé sur une durée de plusieurs minutes pour obtenir plusieurs rotations de la lame demi-onde, s'expose aux irrégularités de mesure, en particulier le phénomène dit "d'extinction", où la particule peut cesser d'émettre pendant une durée variable. Les données sont donc "fittées" par une méthode des moindres carrés pour être associées à un signal sinusoïdal propre correspondant aux données utilisables.

Résultats

Une première mesure a été effectuée sur un échantillon dont le PVA a été frotté manuellement (utilisation d'un coton-tige plutôt que d'une machine à frotter) afin d'avoir un frottement délibérément non idéal, présentant de nombreuses zones de substrat non orienté. Nous avons ensuite sélectionné trois particules à la surface d'une zone de cet échantillon, avec deux de ces particules situées sur les zones avec stries, donc frottées, et une sur les zones désordonnées. Les mesures de polarisation, présentées en Figure 58 montrent tout d'abord qu'on peut fitter, comme attendu pour un dipôle, la polarisation par une fonction \cos^2 . Ensuite, elles montrent que, dans le cas des particules situées sur les zones striées, les données mesurées sont en phase, indiquant un alignement des dipôles associés avec l'angle des stries huileuses elles-mêmes, tandis que la particule située sur une zone non frottée présente un signal déphasé, ce qui fournit une première indication de l'effet d'alignement des stries sur les dipôles de ces particules.

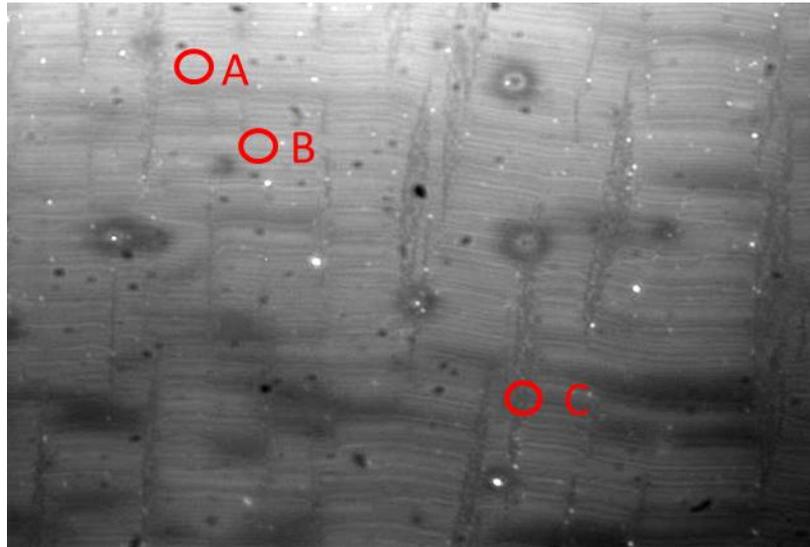


Figure 57 : superposition des images de réflexion et de photoluminescence d'un échantillon frotté manuellement. Les emplacements des particules uniques étudiées sont entourés et étiquetés en rouge sur l'image.

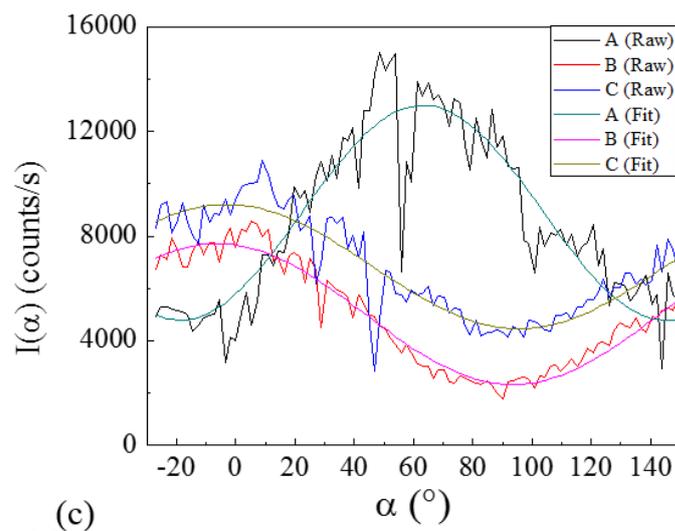
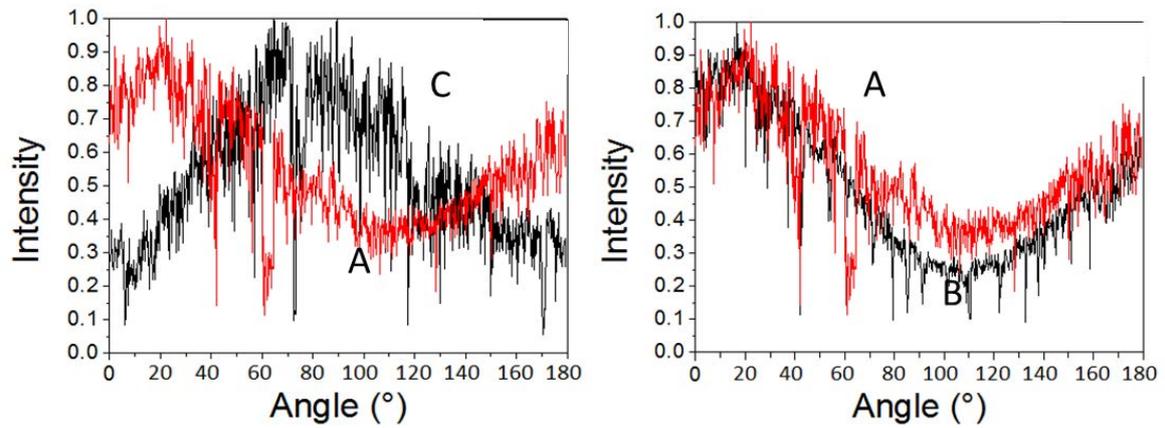


Figure 58 : comparaison normalisée des données de polarisation obtenues pour les DiR individuels (a et b), fit des courbes associées.

Deux séries de mesures ont ensuite été effectuées sur des échantillons différents, chacun frotté de façon correcte avec une machine dédiée, afin d'obtenir des statistiques sur le phénomène d'alignement observé. Dans le premier cas, vingt particules ont été observées sur une zone, dans le second, cinquante-deux particules sur deux échantillons différents. Pour la première mesure, en Figure 60, on trouve que les données de polarisation indiquent un alignement des dipôles autour d'une valeur de $29,9^\circ$, avec un écart-type de $5,6^\circ$, un angle qui correspond à l'axe observé des stries sur les images de l'échantillon prises en mode réflexion.



Figure 59 : échantillon de stries huileuses obtenu avec la machine à frotter. Les particules uniques mesurées pour les données de la Figure 60 sont localisées en rouge.

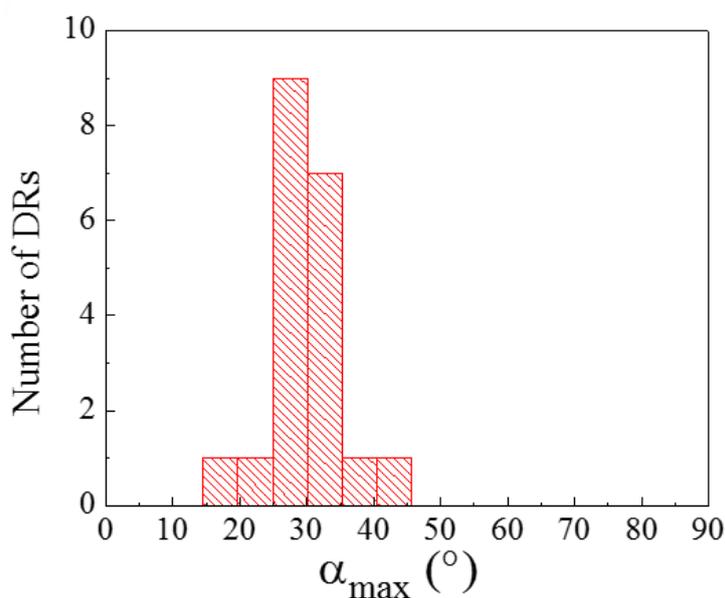


Figure 60 : histogramme des angles de polarisation associé au signal réémis en photoluminescence par les particules observées en Figure 59. L'origine des angles correspond à l'horizontale sur la Figure 59.

Dans le second cas, on trouve que, après correction des angles pour prendre en compte les décalages entre les deux échantillons, les données associées aux particules observées sont à nouveau centrées autour de l'axe des stries huileuses, avec cette fois-ci un écart-type de 8° . Ces

résultats confirment donc l'observation préliminaire, qui indique une corrélation claire entre l'orientation des stries huileuses et celle des dipôles des particules immergées dans le cristal liquide. La position des dipôles par rapport à celle des particules a été déterminée par des expériences réalisées indépendamment de notre équipe (Hadar, et al., 2013), où le maximum de fluorescence a été montré aligné avec l'axe de dot-in-rods individuels observés par microscopie à force atomique. Ce résultat permet donc d'indiquer que les particules elles-mêmes sont alignées avec l'axe des stries huileuses, ce qui vient conforter l'hypothèse faite précédemment, à savoir de dot-in-rods venant se positionner dans les défauts des stries huileuses afin de réduire le coût total en énergie de leur structure. Les particules ayant une largeur totale (environ 7 nm) proche du diamètre attendu pour le cœur des dislocations des stries, il advient que le positionnement optimal pour un dot-in-rod, est un alignement de la particule, qui maximise alors le volume de 8CB au niveau du cœur des dislocations éliminé par la présence des dot-in-rods. D'un point de vue quantitatif, le coût en énergie du cœur d'une dislocation de 8CB a été évalué à $0,5 kT \cdot \text{Å}^{-1}$ (k étant la constante de Boltzmann), faisant qu'une seule particule de longueur 220 Å serait équivalente à un gain de 115 kT (Géminard, et al., 1998).

De plus, il a été observé expérimentalement sur de nombreux échantillons des déplacements rapides de particules le long de stries huileuses, les spots observés en photoluminescence se déplaçant sur un axe unique. Ces déplacements peuvent se manifester suivant deux amplitudes différentes, certaines particules ne faisant qu'osciller autour d'une position d'équilibre sans s'en éloigner de plus d'un micron, certaines au contraire se déplaçant à des vitesses de plusieurs μm par seconde, pouvant traverser la zone observée de part en part. Ces observations viennent s'imposer comme des confirmations supplémentaires que le positionnement des particules est lié à l'axe principal des stries huileuses. Les mouvements suivant une seule direction témoignent d'un "canal" privilégié au sein des stries huileuses, qui pourrait correspondre aux dislocations.

Nos résultats montrent donc que des stries huileuses orientées dans une seule direction par le frottement du polymère au niveau du substrat, étant donné qu'elles constituent un ensemble de dislocations orientées le long de l'axe des stries (voir chapitre 2), permettent d'induire une orientation azimutale des dot-in-rods le long d'une direction unique, la direction des dislocations qui est celle des stries. On remarquera que ce résultat est à l'inverse de ce qu'on peut obtenir avec un film nématique qui en général, pour la majorité des ancrages cristal liquide sur la particule, induit une orientation le long du directeur cristal liquide, qui, dans nos systèmes, est perpendiculaire aux stries, puisque parallèle au frottement (Pelliser, et al., 2015). Par ailleurs, la présence d'un grand nombre de défauts, empêche la formation d'agrégats, au contraire de la plupart des films nématiques, on le retrouvera au chapitre 4, quand les concentrations seront augmentées.

3.2.2 Mesure par défocalisation

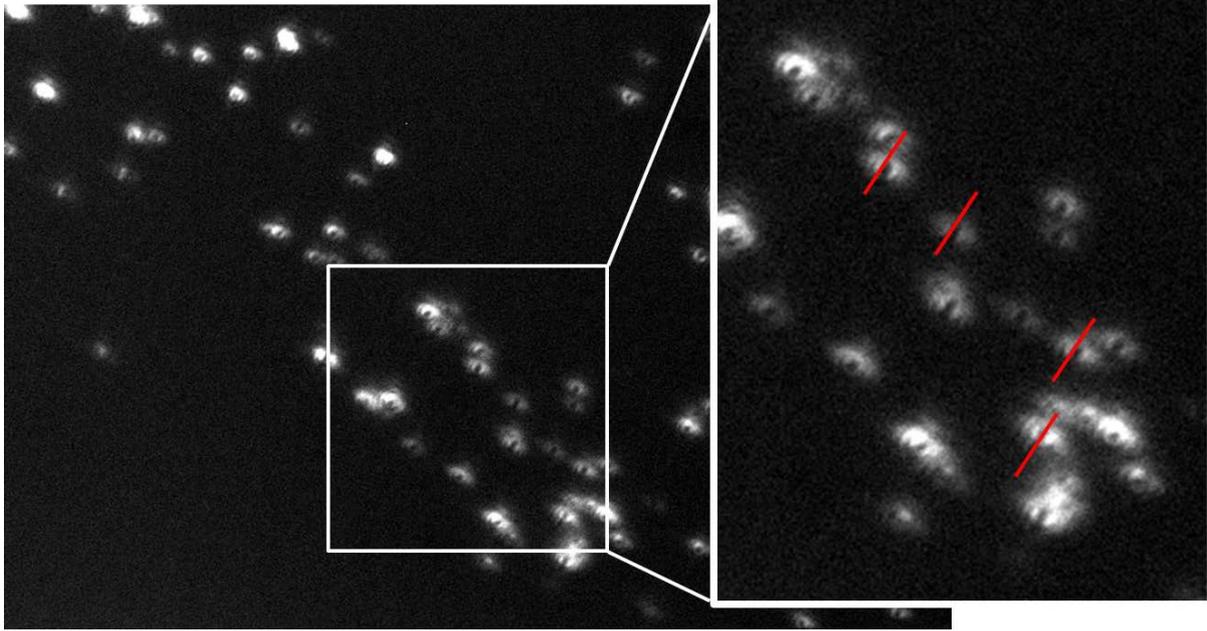


Figure 61 : image de photoluminescence de DiR prise avec une défocalisation délibérée, l'axe des patterns de défocalisation est mis en surbrillance en rouge sur le zoom de l'image.

Une seconde mesure, dite de défocalisation, a été effectuée pour confirmer l'orientation du dipôle observée par leurs données de polarisation et obtenir des informations sur leur alignement zénithal. Dans ce type de mesure, l'objectif est délibérément déplacé en-dehors du plan focal, à approximativement 500 nm de celui-ci, avec cette fois-ci un objectif à huile d'ouverture numérique 1,4, le film de cristal liquide étant positionné à l'opposé de l'objectif par rapport au substrat de verre (pour bien évidemment éviter le contact entre l'huile et la partie utile de l'échantillon). Cette observation, déjà utilisée dans de nombreux autres travaux pour visualiser l'orientation d'objets uniques (Zander, et al., 2002), montre autour de chaque particule des figures liées au diagramme d'émission de la particule, dont la forme et l'intensité sont associées à l'orientation zénithale et azimutale de la particule ainsi qu'à l'environnement diélectrique de l'objet observé et de la configuration physique du système échantillon/objectif. On considère ici un dipôle électrique oscillant d'amplitude \mathbf{p} contenu dans un milieu d'indice n_0 situé à une distance z_0 de l'interface avec un milieu d'indice n . Dans ce cas, l'amplitude du champ électrique dans le second milieu, à une distance z de l'interface, peut s'exprimer, d'après (Hellen, et al., 1987) (Enderlein, et al., 1999) suivant l'expression :

$$E = \frac{ik_0^2}{2\pi} \iint \frac{dq}{w_0} [\mathbf{e}_p T_p(\mathbf{e}_{op} \cdot \mathbf{p}) + \mathbf{e}_s T_s(\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{p})] \times e^{iq \cdot (\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_0) + iw_0 |z_0| + iwz}$$

Ici, les couples $(\rho ; z)$ et $(\rho_0 ; z_0)$ correspondent respectivement aux coordonnées polaires du point d'observation et du dipôle, w et w_0 sont les composantes en z du vecteur d'onde dans chaque milieu, T_p et T_s sont les coefficients de transmission de Fresnel pour chaque polarisation à l'interface entre les deux milieux pour l'angle d'incidence du faisceau (défini par la loi de

Snell-Descartes), k_0 le vecteur d'onde dans le vide de la lumière émise, e_s correspond au vecteur unitaire dans l'axe parallèle à l'interface et perpendiculaire au vecteur de propagation (polarisation s) tandis que e_{0p} et e_p sont les vecteurs unitaires pour l'axe de polarisation p dans chacun des deux milieux de propagation.

La distribution angulaire qui résulte de cette expression a alors été calculée par (Böhmer, et al., 2003) pour différentes configurations du dipôle émetteur et du point d'observation, avec les résultats simulés et observés présentés en Figure 62. On reconnaît aisément, dans le cas d'une orientation verticale, à savoir un signal non polarisé, la structure de défocalisation observée couramment en microscopie et constituée d'anneaux concentriques au nombre augmentant avec la distance entre l'émetteur et le plan focal. Les signaux provenant de dipôles partiellement ou complètement parallèles au plan focal présentent en revanche un signal différent, caractérisé par la présence d'un à deux axes de symétrie suivant l'angle du dipôle.

Dans la situation sur laquelle nous travaillons, à savoir des dipôles linéaires, l'image défocalisée observée sur la Figure 61, deux lobes situés autour d'un axe de symétrie, indique la présence de dipôles situés dans le plan de celui-ci, mais avec une orientation non nulle par rapport au plan du substrat, témoignée par la dissymétrie par rapport à la normale de l'axe du dipôle. On observe donc que la majorité des spots défocalisés sont alignés avec l'axe des stries huileuses et présentent en outre un décalage zénithal similaire d'une particule à l'autre (Pelliser, et al., 2015).

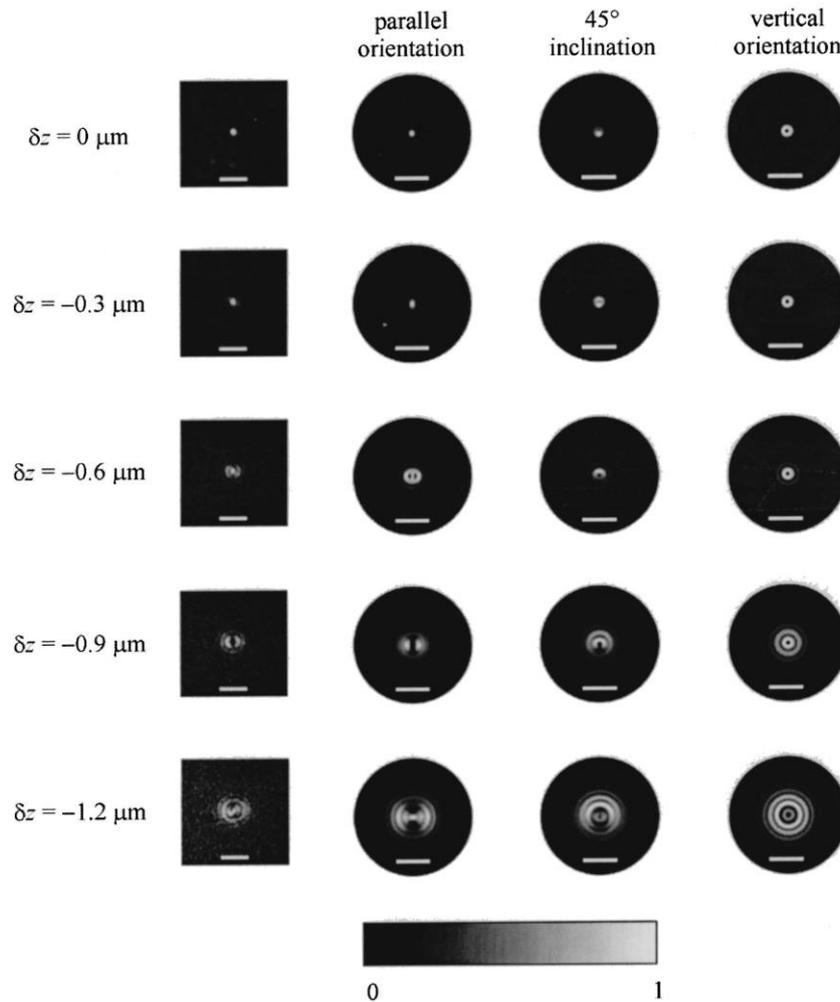


Figure 62 : presentation des patterns de défocalisation théoriques et observés suivant l'orientation zénithale du dipôle par rapport au plan focal et la distance de défocalisation [Böhmer and Enderlein, *J. Opt. Soc. Am. B*, 20, 3, 2003].

3.3 Degré de polarisation de particules uniques

L'apparent décalage zénithal observé précédemment vient poser des questions importantes tant au niveau des propriétés d'alignement des stries de cristal liquide que sur celles d'émission des dot-in-rods. Pour étudier les propriétés d'orientation zénithale, nous avons cherché à utiliser les données de polarisation déjà obtenues avec l'exploitation d'un paramètre dérivé de celles-ci : le degré de polarisation. Cette valeur, associée à un signal polarisé est comprise entre 0 et 1 et définie comme :

$$\delta = \frac{(I_{max} - I_{min})}{(I_{max} + I_{min})}$$

I_{min} est ici défini comme la valeur minimale du signal mesuré et I_{max} sa valeur maximale, considérés au niveau de la corrélation faite à partir du signal expérimental (au bruit de fond retiré) vers un signal sinusoïdal au carré théorique Figure 56. Le degré de polarisation, associé à la part du signal reçu qui va être polarisée (qui va varier avec le passage dans un analyseur linéaire), a été récemment reliée à l'orientation zénithale d'un dipôle émetteur par rapport à l'axe optique du microscope (l'axe perpendiculaire au plan focal et ici au substrat) (Lethiec, et

al., 2014). Dans le cas d'un dipôle idéal à une dimension (dipôle 1D), le degré de polarisation sera maximal, égal à 1, si le dipôle est parfaitement horizontal, et va diminuer au fur et à mesure que celui-ci se redresse, jusqu'à émettre un signal non polarisé pour un dipôle parallèle à l'axe optique du microscope (Figure 63). Cette hypothèse du dipôle 1D a été considérée à partir de mesures réalisées par (Lethiec, et al., 2014) depuis une expérience conçue par (Chung, et al., 2003) sur des particules de CdSe:ZnS de structure semblable à nos dot-in-rods.

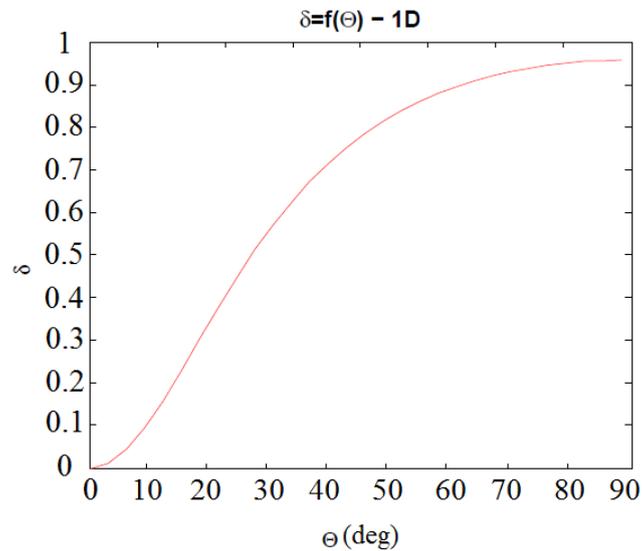


Figure 63 : degré de polarisation δ d'un dipôle de dimension 1 idéal en fonction de l'angle θ fait avec la normale au plan focal (Lethiec, et al., 2014)

L'expérience de Lethiec *et al.* différencie les dipôles 1D des dipôles 2D, à deux dimensions, en observant l'anisotropie du signal réémis par des particules observées avec une configuration de Hanbury-Brown-Twiss. Les données observées pointant vers une probable configuration en dipôle 1D, nous avons considéré, en collaboration avec C. Lethierc, L. Coleen et A. Maître de l'INSP, une simulation de l'influence de l'orientation zénithale du dipôle sur le degré de polarisation observé dans les conditions expérimentales propres à nos mesures, avec un objectif d'ouverture numérique égale à 0,95. Cette simulation est présentée en Figure 63.

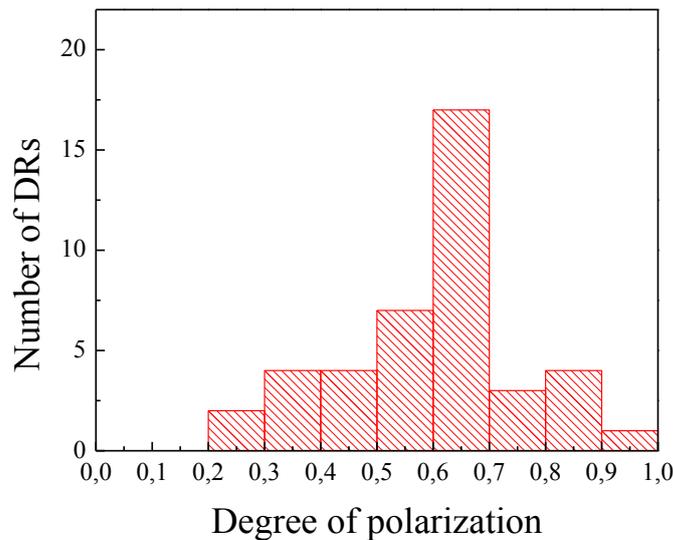


Figure 64 : histogramme des degrés de polarisation des DiR individuels observés dans la Figure 59.

Les données obtenues dans la mesure des 52 dipôles présents sur des stries huileuses ont donc été à nouveau utilisées, mais cette fois-ci pour en mesurer le degré de polarisation à partir des signaux fittés sur une forme sinusoïdale. Puisque l'objectif est ici d'étudier l'orientation zénithale du dipôle pour des particules alignées avec le cristal liquide, nous avons retiré de la mesure les dot-in-rods situés au-delà de l'écart-type de l'échantillonnage réalisé précédemment. Pour les 42 dot-in-rods restants, on observe une distribution des degrés de polarisation montrant un pic très marqué entre 0,6 et 0,7, avec une moyenne à 0,602 et un écart-type de 0,16. Ces valeurs correspondent à deux explications potentielles : la première est que les dipôles eux-mêmes ne sont polarisés que de façon partielle par rapport à un dipôle considéré comme idéal, tandis que la seconde est une inclinaison du dipôle par rapport au plan focal du microscope, c'est-à-dire par rapport au substrat, et qui serait d'environ 35° par rapport à la normale au substrat d'après la Figure 62. Il est enfin possible qu'il s'agisse d'une combinaison de ces deux phénomènes (Pelliser, et al., 2015). Dans la littérature il a été d'ores et déjà démontré par des mesures d'ensembles de dot-in-rods que la polarisation n'était en général pas celle d'un dipôle idéal (Talapin, et al., 2003) (Hadar, et al. 2013) (Diroll, et al., 2013), avec en particulier le rôle du rapport entre diamètre du coeur et diamètre de la coquille qui apparaît comme crucial influençant la valeur absolue du degré de polarisation (Diroll, et al., 2013)

3.3.1 Hypothèse d'un décalage zénithal

Si l'on considère certaines des données de défocalisation, cependant, il apparaît de façon assez claire que pour certains échantillons, les dipôles présentent un angle zénithal non nul. On peut penser qu'il s'agit d'un angle entre l'axe physique des nanorods et le dipôle lui-même, plutôt qu'une désorientation de la nanorod. En effet, l'observation de mouvements rapides des particules le long des stries limite forcément tout décalage potentiel des dot-in-rods eux-mêmes, puisque si l'angle devient suffisamment important pour que la particule ne soit plus entièrement confinée dans la dislocation, son mouvement viendrait arracher de très nombreuses molécules,

avec un coût énergétique important. Ces deux observations suggèrent donc un phénomène où le dipôle est désaligné avec sa particule associée. Un tel décalage aurait en revanche pour conséquence que la particule, n'ayant pas de contrainte en rotation autour de son axe principal, azimuth et zénith variant suivant la rotation de la particule sur elle-même. Ce décalage n'est pas visible, les dipôles gardant la même orientation où le dipôle reste localisé dans le plan défini par le substrat et l'axe des stries, en accord avec la bonne définition azimuthale de la polarisation (Figure 59 et Figure 60). L'hypothèse du décalage entre les particules et leurs dipôles implique donc que soit les particules au sein des dislocations dans les stries huileuses doivent présenter une contrainte en rotation autour de leur axe, soit le dipôle est maintenu dans une position spécifique par une possible interaction dipolaire avec les molécules de 8CB, connues pour leur fort moment dipolaire de 4.9 D, qui pourrait interagir avec les charges de surface connues pour exister dans ce type de nanorods (Krishnan, et al., 2004) (Müller, et al., 2005).

En vue de mieux caractériser le comportement des dipôles associés aux dot-in-rods, nous avons réalisé une expérience supplémentaire visant à mesurer le degré de polarisation des dipôles rattachés à des particules d'orientation zénithale connue. Pour cela, nous avons déposé des dot-in-rods identiques à ceux mesurés sur une surface de silicium couverte de polymère. Les échantillons réalisés de cette manière ont été observés avec un microscope électronique à balayage permettant de visualiser les particules individuelles (Figure 65). Les particules en question présentant une grande homogénéité en termes de dimensions, la mesure de longueur des DiR observés correspondant à leur longueur théorique a confirmé que les particules étaient physiquement allongées sur le substrat.

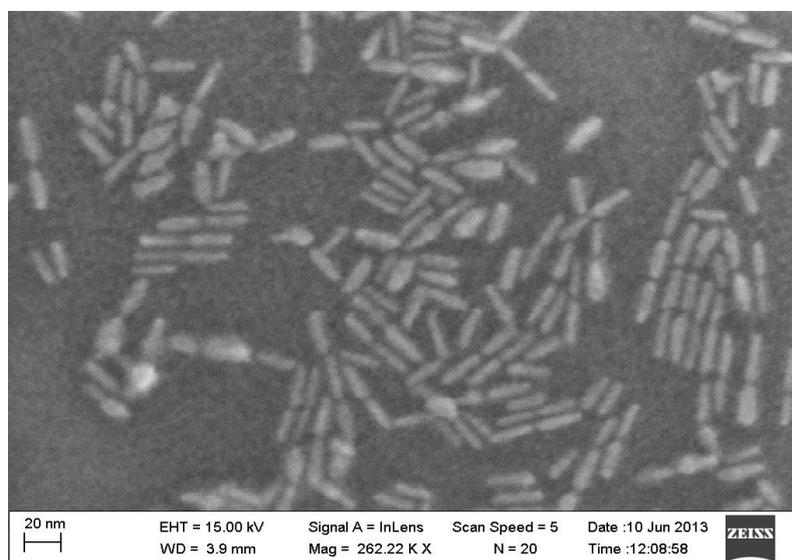


Figure 65 : DiR observés par MEB sur un échantillon de silicium couvert de PMMA.

Il a ensuite été possible d'observer cet échantillon avec le dispositif expérimental utilisé précédemment, en cherchant à nouveau des particules uniques pour en mesurer le degré de polarisation, cette fois-ci en connaissant l'orientation zénithale. Il convient cependant de noter que, sans surprise, les particules déposées sans cristal liquide ne présentent aucune propriété d'alignement au-delà de l'auto-assemblage local pouvant se produire de façon localisée pour des amas de DiR.

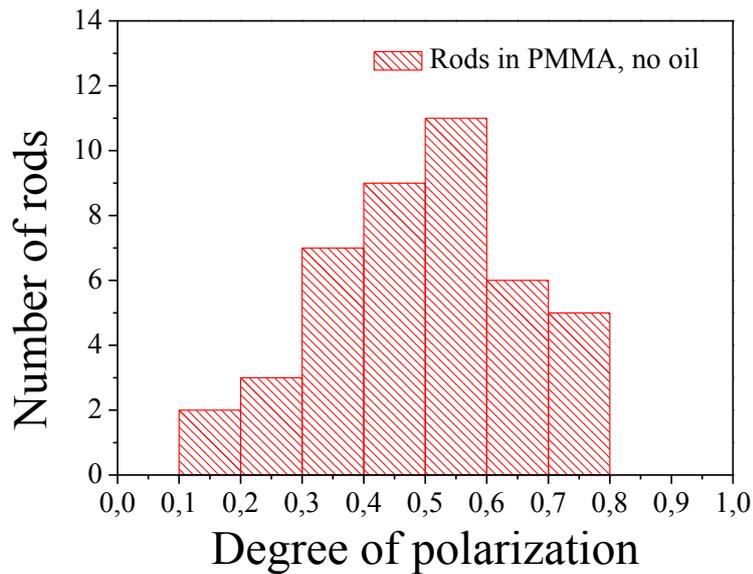


Figure 66 : degrés de polarisation associés aux DiR observés sur l'échantillon couvert de PMMA présenté en Figure 65.

La mesure du degré de polarisation de 43 particules sur cet échantillon a mené aux résultats présentés dans l'histogramme de la Figure 66. On trouve une valeur moyenne à 0,491., un peu inférieure celle de l'histogramme dans les stries huileuses (Figure 64) Par ailleurs, on observe la présence d'un maximum du degré de polarisation à 0,8 et la disparition du pic bien défini autour de 0,6 qui apparaissait dans la mesure sur les particules orientées dans le cristal liquide. Ces résultats excluent d'emblée la possibilité d'un dipôle simultanément entièrement polarisé et aligné avec l'axe physique de sa particule associée, puisque l'on verrait à ce moment-là un nombre important de degrés de polarisation proches de 1. L'hypothèse suivante, qui consiste à avoir un dipôle entièrement polarisé mais tilté par rapport à sa particule, impliquerait une distribution des degrés de polarisation qui reste calculable, en considérant le graphe de corrélation entre les degrés de polarisation et l'angle zénithal du dipôle, l'angle du tilt et une hypothèse d'une liberté de rotation des DiR sur leur axe.

L'hypothèse d'une liberté de rotation des DiR sur leur axe peut se convertir en une distribution de l'axe zénithal du dipôle, si l'on considère une équiprobabilité de l'angle de rotation. Cette distribution va être de la forme $p(z) = \cos(r)$, où $p(z)$ correspond à la probabilité d'avoir un angle zénithal z compris entre 0 et α (l'angle de tilt entre le dipôle et l'axe de la particule) et r l'angle fait dans le PMMA entre le plan contenant le dipôle et la particule avec le plan du substrat. On devrait donc assister à une distribution des degrés de polarisation traduisant un plus grand nombre d'angles zénithaux faibles associés à un nombre décroissant de dipôles orientés avec des angles plus élevés. Cette distribution se traduirait, sur un histogramme tel que celui présenté en Figure 66, par une augmentation du nombre de dipôles mesurés à des degrés de polarisation plus importants, puisque, comme indiqué dans la Figure 63, un degré de polarisation élevé correspond à un angle zénithal faible. Or on mesure un degré de polarisation maximal à 0.8, en contradiction avec ce résultat.

Une autre explication aux degrés de polarisation observés existe cependant au niveau d'autres études réalisées sur la polarisation de dot-in-rods de CdSe:CdS, en particulier dans les travaux de M. Manceau (Manceau, 2014) et trouvant son origine dans les propriétés des particules. Il apparaît ici nécessaire de considérer l'anisotropie des coquilles, dont la morphologie peut favoriser des axes spécifiques pour les champs électrique et la structure de l'exciton, puisque les transitions peuvent présenter un moment angulaire induisant à son tour une polarisation linéaire ou circulaire.

Dans des travaux dédiés à l'étude des propriétés électromagnétiques de dot-in-rods de même composition et de morphologie proche, la question du degré de polarisation a été abordée de façon plus théorique afin de proposer une explication aux observations réalisées tant dans nos propres travaux que dans ceux de l'équipe du LKB. Comme indiqué plus tôt, l'hypothèse d'un dipôle désaligné par rapport à sa particule principale laisse certains résultats observés inexplicables, par exemple dans le fait que le désalignement discuté ne soit présent que sur un axe unique tandis que la particule ne devrait pas avoir de problème à tourner sur elle-même autour de son axe long, en tout cas dans le PMMA, qui n'a pas de propriétés anisotropes particulières, contrairement au 8CB.

Pour cela, nous considérons les mesures supplémentaires sur des dot-in-rods de tailles proches, et qui ont été réalisées en parallèle par notre équipe à l'INSP et par l'équipe du LKB.

3.3.2 Influence de la dimension des particules sur les propriétés d'alignement et de degré de polarisation

Nous avons procédé à une série de mesures supplémentaires des degrés de polarisation sur des lots différents de dot-in-rods, caractérisés par une structure identique (cœur de Cadmium-Sélénium contenu dans un bâtonnet de Cadmium-Soufre) mais des dimensions différentes. Les DR 26 ont un cœur de diamètre 2,7 nm dans un bâtonnet de 7 nm de diamètre et 58 nm de long, tandis que les DR 46 sont constituées d'un cœur de 3 nm de diamètre dans un bâtonnet de 3,9 nm de diamètre et environ 65 nm de long. Nos DR 22, on le rappelle, font 22 nm de long pour 7 nm de diamètre, avec un cœur de 2,9 nm de diamètre.

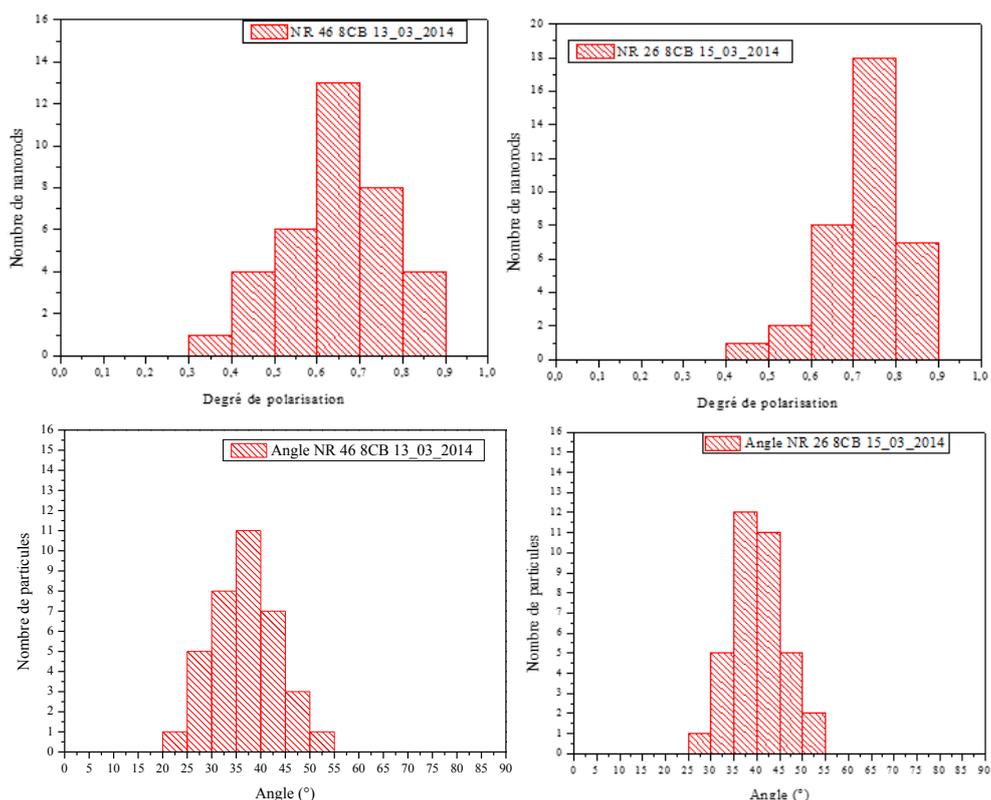


Figure 67 : (haut – gauche) degrés de polarisation associés à un échantillon de DiR de type NR46 dans des stries de cristal liquide. (bas – gauche) angle de polarisation des mêmes dipôles de DiR de type NR46. (haut – droite) degrés de polarisation associés à un échantillon de DiR de type NR26 dans des stries de cristal liquide. (bas – droite) angle de polarisation des mêmes dipôles de DiR de type NR26.

On retrouve à nouveau l'alignement des particules dans une direction commune, confirmant le phénomène recherché d'orientation des bâtonnets suivant une direction unique, la direction des stries huileuses, pour différentes dimensions de dot-in-rods. Cependant, il apparaît une évolution tant de la dispersion des angles que de la distribution des degrés de polarisation. Les DR 26, présentant un bâtonnet plus long que ceux des particules observées initialement (DR 22), montrent une dispersion angulaire caractérisée par un écart-type de 5,9 degrés, tandis que les DR 46, avec des bâtonnets très fins, présentent un écart-type angulaire de 7,2 degrés. En outre, les degrés de polarisation apparaissent nettement plus concentrés dans les mesures sur les DR 26 que sur les deux autres types de particules, avec tant les valeurs maximales que la moyenne plus élevées que pour les DR 22.

Influence géométrique de la morphologie

Cette dernière observation peut trouver une cause dans la morphologie elle-même des particules, puisque le dipôle de celles-ci est causé par le décalage entre le cœur de Cadmium-Sélénium et le centre de masse de la coquille de Cadmium-Soufre. Les charges négatives sont délocalisées sur l'ensemble de la coquille tandis que les charges positives restent localisées dans le cœur, comme indiqué dans la présentation de ces particules dans le chapitre 1. La conséquence, d'un point de vue qualitatif, est que le dipôle sera d'autant mieux défini que la particule se rapprochera d'une structure unidimensionnelle et que sa longueur (donc la séparation entre le cœur et le centre de masse de la coquille) sera élevée. Ce que l'on observe

ici, cependant, est un degré de polarisation maximisé pour les DR 26, effectivement plus longues que les DR 22, bien que de même diamètre, mais en même temps des particules de plus grand diamètre que les DR 46.

Il faut alors considérer un second paramètre pouvant se rajouter à la morphologie elle-même des dot-in-rods, qui est la structure des défauts et l'interaction des particules avec ceux-ci une fois introduites dans les stries huileuses. L'alignement des particules est causé par leur insertion dans un défaut unidirectionnel qui est causé par la structure des stries huileuses, avec la contrainte principale étant que la particule se positionne de façon à maximiser le volume du cœur de défaut occupé. Pour une particule de diamètre réduit, les positions compatibles avec cette contrainte sont plus nombreuses si son diamètre est inférieur à celui du cœur de défaut, et incluent des orientations légèrement décalées par rapport à l'axe du défaut. La différence entre la contrainte d'alignement pour des particules fines et des particules larges est présentée en Figure 68, et montre que, pour des particules telles que les DR 46, celles-ci peuvent se positionner de telle façon que leurs dipôles, même dans l'hypothèse où ils sont légèrement mieux définis, sont désalignés avec l'axe des stries huileuses.

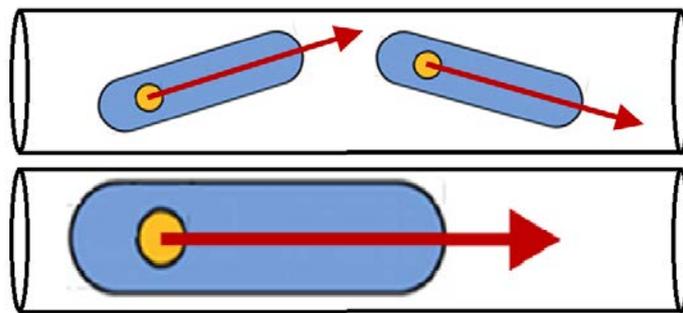
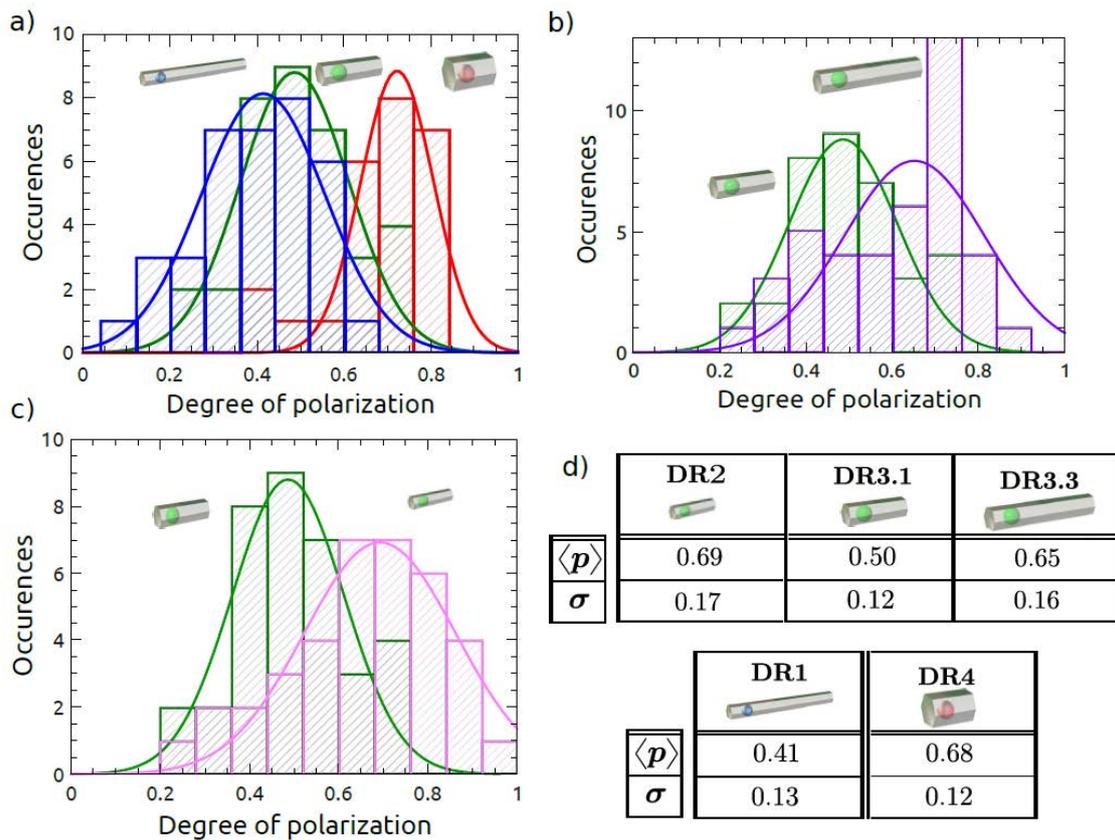


Figure 68 : représentation schématique de l'effet des défauts du cristal liquide sur l'alignement de DiR suivant la taille de ceux-ci par rapport au défaut.

Ce phénomène de désalignement au sein des défauts peut ainsi venir expliquer l'augmentation de l'écart-type angulaire (désalignement dans le plan du substrat) ainsi que la réduction du degré de polarisation (désalignement dans le plan perpendiculaire au substrat et parallèle aux stries) observé pour les DR 46 par rapport aux DR 26. Cela implique donc une limitation à prendre en compte pour les propriétés d'alignement des nanoparticules au sein des stries huileuses, qui est qu'un diamètre trop faible entrainera une dispersion au sein du défaut. Ces résultats par ailleurs suggèrent que les nanorods se placent de façon préférentielle dans des défauts topologiques de cœur de défaut supérieur à 4 nm, autrement dit pas les dislocations élémentaires dans lesquelles il a été démontré récemment que les chaînes de nanosphères au contraire se formaient de façon préférentielle (Coursault, et al., 2015).

Des mesures sur des dot-in-rods de même composition mais de dimensions encore différentes de celles observées plus haut ont été présentées dans (Manceau, 2014), avec des rapports d'aspect de la coquille (longueur par rapport à largeur) et des diamètres de cœur différents.



	Core diameter (nm)	Thickness (nm)	Length (nm)	Core diameter (% of thickness)	Aspect ratio
DR1	2	3.6	51	61%	14.2
DR2	3.3	4	22	82.5%	5.5
DR3.1	3.3	7	22	47%	3.1
DR3.3	3.3	7	58	47%	8.3
DR4	4.6	11	29	42%	2.6

Figure 69 : comparaison des degrés de polarisation pour cinq types de DiR CdSe:CdS différents déposés sur verre, groupés par propriétés. a) taille du cœur, largeur et longueur de coquilles toutes différentes, b) largeur de coquille et taille du cœur identiques, longueurs différentes, c) taille de cœur et longueur identiques, largeur de coquille différentes. Présentation en d) de la moyenne et l'écart-type des degrés de polarisation observés pour chaque type de DiR. Tableau présentant les dimensions des particules observées. (Manceau, 2014)

L'interprétation des données obtenues a été en tout premier lieu qu'une augmentation du rapport d'aspect (longueur par rapport à largeur) peut être reliée à une augmentation du degré de polarisation (Figure 69 b et c) pour un cœur identique, mais la Figure 69 a) montre que ce paramètre n'est pas suffisant pour prédire l'évolution de la distribution des degrés de polarisation. L'augmentation du diamètre du cœur cause en effet une augmentation du degré de polarisation moyen observé. Ces deux observations initiales sont cohérentes avec les mesures effectuées précédemment. D'après (Sitt, et al., 2011) et (Diroll, et al., 2013) :

Diamètre du cœur	Longueur de la coquille	Largeur de la coquille	Moyenne du degré de polarisation
3,7 nm	20 nm	4,8 nm	0,65
3,9 nm	65 nm	5 nm	0,71

On retrouve à nouveau une augmentation de la moyenne des degrés de polarisation avec l'augmentation du rapport d'aspect et des coeurs de diamètre presque identique. Cet aspect morphologique a été rapporté dans la littérature aux propriétés électromagnétiques de ce type de particules, discutées ci-dessous.

Influence électromagnétique de la morphologie

Il existe différentes études présentant les propriétés électromagnétiques d'émetteurs uniques de forme similaire à celle des dot-in-rods étudiés ici, dans ce cas, des ellipsoïdes (Cassette, et al., 2012) (Shabaev & Efros, 2004) (Kamal, et al., 2012). Ces particules sont caractérisées par la réémission de champs électriques d'amplitudes distinctes pour l'axe long et les axes courts lorsqu'elles sont soumises à une excitation extérieure. Cette différence est caractérisée par la mesure que nous avons effectuée, à savoir le degré de polarisation. Si l'on considère un champ incident de polarisation quelconque, on peut exprimer l'évolution entre le champ d'excitation alors qu'il arrive dans la particule et lorsqu'il est dans la particule pour l'axe long et pour les axes courts :

$$\frac{E_{long}(extérieur)}{E_{long}(intérieur)} = \frac{\epsilon_{milieu} + (\epsilon_{particule} - \epsilon_{milieu}) \cdot \alpha_{long}}{\epsilon_{milieu}}$$

$$\frac{E_{court}(extérieur)}{E_{court}(intérieur)} = \frac{\epsilon_{milieu} + (\epsilon_{particule} - \epsilon_{milieu}) \cdot \alpha_{court}}{\epsilon_{milieu}}$$

Ici, chaque terme α correspond à un paramètre de dépolarisation qui va traduire l'anisotropie de la réémission de la particule et donc les modifications par rapport à la polarisation du champ incident [J. Avelin et al., Polarizability analysis of canonical dielectric and bi-anisotropic scatterers. Helsinki University of Technology, 2003] [A. Sihvola, "Dielectric polarization and particle shape effects," Journal of Nanomaterials, vol. 2007, 2007]. La forme ellipsoïdale étant particulièrement adaptée à la modélisation numérique, les facteurs associés à celle-ci ont été calculés avec une solution analytique, donnant leur valeur en fonction du paramètre d'excentricité $e = \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}}$ avec a la taille de la particule sur l'un de ses axes courts et c la taille de la particule sur son axe long :

$$\alpha_{long} = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right)$$

$$\alpha_{court} = \frac{1}{2} (1 - \alpha_{long})$$

On retrouve alors le rapport entre les signaux réémis suivant l'axe long et les axes courts :

$$\frac{E_{long}(extérieur)/E_{long}(intérieur)}{E_{court}(extérieur)/E_{court}(intérieur)} = \frac{\epsilon_{milieu} + (\epsilon_{particule} - \epsilon_{milieu}) \cdot \alpha_{long}}{\epsilon_{milieu} + (\epsilon_{particule} - \epsilon_{milieu}) \cdot \alpha_{court}}$$

On considère ici le milieu comme étant le cristal liquide, d'indice 1,65 et une coquille de CdS d'indice 2,53 et une particule très excentrée donc avec $\alpha_{long} < \alpha_{court}$. Le ratio va donc être

inférieur à 1. Si l'on considère alors un champ ce qui implique que l'entrée dans la particule va provoquer une atténuation plus importante du champ incident sur les axes courts que sur l'axe long. Dans le cas des particules que nous avons utilisées, faisant 22 nm par 7 nm, le facteur d'excentricité est égal à environ 0,95, ce qui mène à un amortissement du champ incident 2,2 fois supérieur sur les petits axes que sur le grand axe, ce facteur augmentant avec le rapport d'aspect d'une particule. On obtient donc une absorption anisotrope du champ électrique incident, qui vient expliquer la polarisation croissante des dot-in-rods quand le rapport d'aspect augmente, observée dans nos travaux et ceux réalisés au LKB.

La réémission elle-même, discutée dans (Manceau, 2014), va être provoquée par la relaxation radiative de plusieurs niveaux excités du cœur de CdSe, l'un d'entre eux, $|0^U\rangle$, réémettant des photons polarisés linéairement suivant l'axe long de la particule, le dipôle à une dimension (1D) et quatre niveaux, $|\pm 1^L\rangle$ et $|\pm 1^U\rangle$, réémettant des photons polarisés circulairement. D'après (Shabaev & Efros, 2004), l'émission linéaire par $|0^U\rangle$ augmente en intensité avec l'augmentation du rapport d'aspect ainsi qu'avec la présence d'un milieu environnant présentant un indice de réfraction anisotrope. Cependant, le dipôle ne va pas être parfaitement unidimensionnel, s'écartant donc du modèle utilisé pour la Figure 63 et expliquant la majorité de la divergence entre le signal théorique et le signal mesuré.

Après la formation du dipôle observé dans les dot-in-rods par les différentes transitions du cœur, l'observation des dipôles associées à ces dernières ($|0^U\rangle$, $|\pm 1^L\rangle$ et $|\pm 1^U\rangle$) va dépendre, tout comme dans l'hypothèse précédente d'un dipôle idéal 1D, des conditions d'observation. On considère le dipôle résultant comme étant la somme d'un dipôle 1D et d'un dipôle 2D, avec le dipôle 2D oscillant dans un plan perpendiculaire à l'axe du dot-in-rod. Le signal polarisé total va donc être la somme d'un signal dont le maximum est dans l'axe de la particule et d'un signal pour lequel ce maximum sera perpendiculaire à cet axe. Le degré de polarisation, qui est défini comme :

$$\delta = \frac{(I_{max} - I_{min})}{(I_{max} + I_{min})}$$

pourra être défini d'après les paramètres des deux dipôles, avec l'hypothèse que le dipôle 1D est dominant en intensité par rapport au 2D (une hypothèse qui se justifie par l'observation de l'alignement des dipôles résultants avec l'axe des stries huileuses) :

$$\delta = \frac{(I_{max,1D} + I_{min,2D} - I_{min,1D} - I_{max,2D})}{(I_{max,1D} + I_{max,2D} + I_{min,1D} + I_{min,2D})}$$

Dans le cas de dipôles idéaux, observés avec un objectif d'ouverture numérique nulle, les valeurs minimales des deux dipôles seront nulles. Dans nos expériences, avec un objectif d'ouverture numérique 0,95 (Pelliser, et al., 2015), le degré de polarisation pour le dipôle 1D sera approximativement égal à 1 tandis que celui pour le dipôle 2D aura un degré de polarisation proche de 0,45 pour les conditions d'observations idéales (une particule parallèle au plan focal). On a donc :

$$\delta = \frac{(I_{max,1D} + I_{min,2D} - I_{max,2D})}{(I_{max,1D} + I_{max,2D} + I_{min,2D})} ; 0,45 = \frac{(I_{min,2D} - I_{max,2D})}{(I_{max,2D} + I_{min,2D})}$$

L'intensité de chaque dipôle est dépendante des paramètres d'interaction électron-trou et de la séparation entre les bandes dites de "trou léger" et de "trou lourd". Le calcul de ces paramètres pour les types de particules utilisées dans nos travaux n'a pas été fait dans la littérature. Cependant, il a été réalisé sur les particules présentées en Figure 69, de structure identique aux nôtres et de dimensions voisines, les résultats étant présentés en Figure 70 (Manceau, 2014).

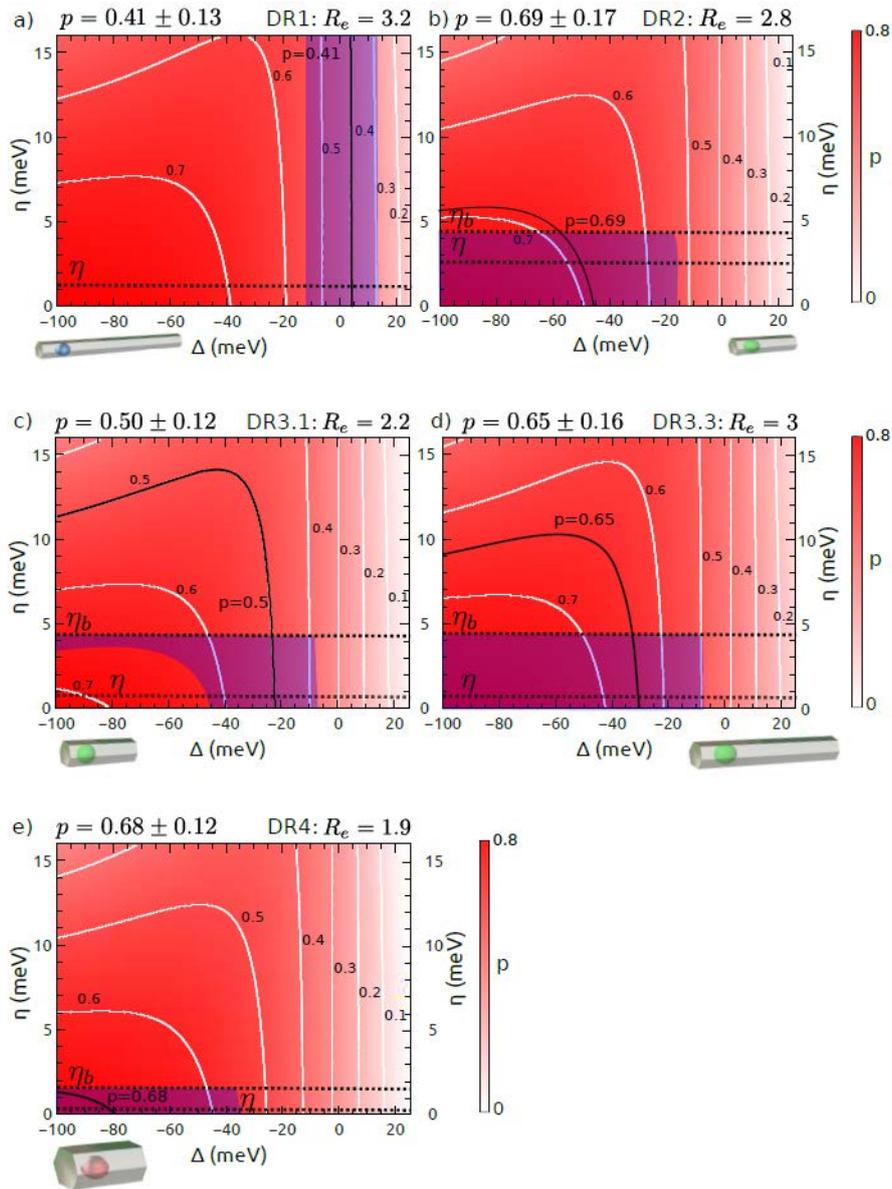


Figure 70 : évolution du degré de polarisation de différents dot-in-rods de CdSe:CdS suivant les paramètres de leur cœur. Valeurs moyennes des degrés de polarisation indiquées en noir, dimensions des particules indiquées en Figure 69

Les particules observées dans nos expériences sont de taille presque identiques à celles intitulées NR 3.3 et présentes dans la Figure 70.d, avec un degré de polarisation moyen attendu de 0,65. Cette valeur théorique attendue est proche de celle obtenue dans nos propres expériences présentées en Figure 64 (moyenne de 0,602). Cependant, le degré de polarisation théorique

étant supérieur à celui observé expérimentalement, il est donc probable qu'un phénomène de décalage dipolaire par rapport à l'axe des bâtonnets ait également lieu. L'observation d'un degré de polarisation de l'ordre de 0.6 serait donc bien le résultat de deux phénomènes conjugués: la présence d'un dipôle tilté par rapport à l'axe de la particule et le fait que dans un ellipsoïde, on ait en même temps une caractéristique 2D et 1D de l'émission en fluorescence

3.4 Vérification du phénomène d'alignement à échelle macroscopique

L'observation du phénomène d'alignement faite précédemment l'a été sur un nombre de particules limité, avec chaque particule observée et caractérisée individuellement. L'évolution de la polarisation et sa relation avec l'axe des stries huileuses a été confirmée d'un point de vue quantitatif sur une sélection d'objets sélectionnés suivant leur unicité (émetteurs de photons uniques). Nous avons cependant cherché à vérifier une des propriétés critiques du phénomène étudié ici, à savoir la possibilité de réaliser cette orientation de façon large et homogène sur de grandes zones.

L'importance de cette propriété tient dans le fait que d'autres méthodes d'alignement existent mais restent soit très localisées, soit demandent un effort actif pour maintenir l'orientation, là où nous cherchons à fournir un procédé fonctionnant de façon passive pour un grand nombre d'objets individuels. La méthode d'observation utilisée ici est une modification du dispositif expérimental ayant servi dans les mesures de polarisation précédentes : au lieu d'utiliser une lame $\lambda/2$ en face d'un cube séparateur, une simple lame de polarisation linéaire a été installée en face de la caméra. Les images de la Figure 71 montrent la figure de réflexion des stries huileuses sur un échantillon frotté, suivie des images en photoluminescence prises avec l'analyseur parallèle puis perpendiculaire à l'axe des stries huileuses.

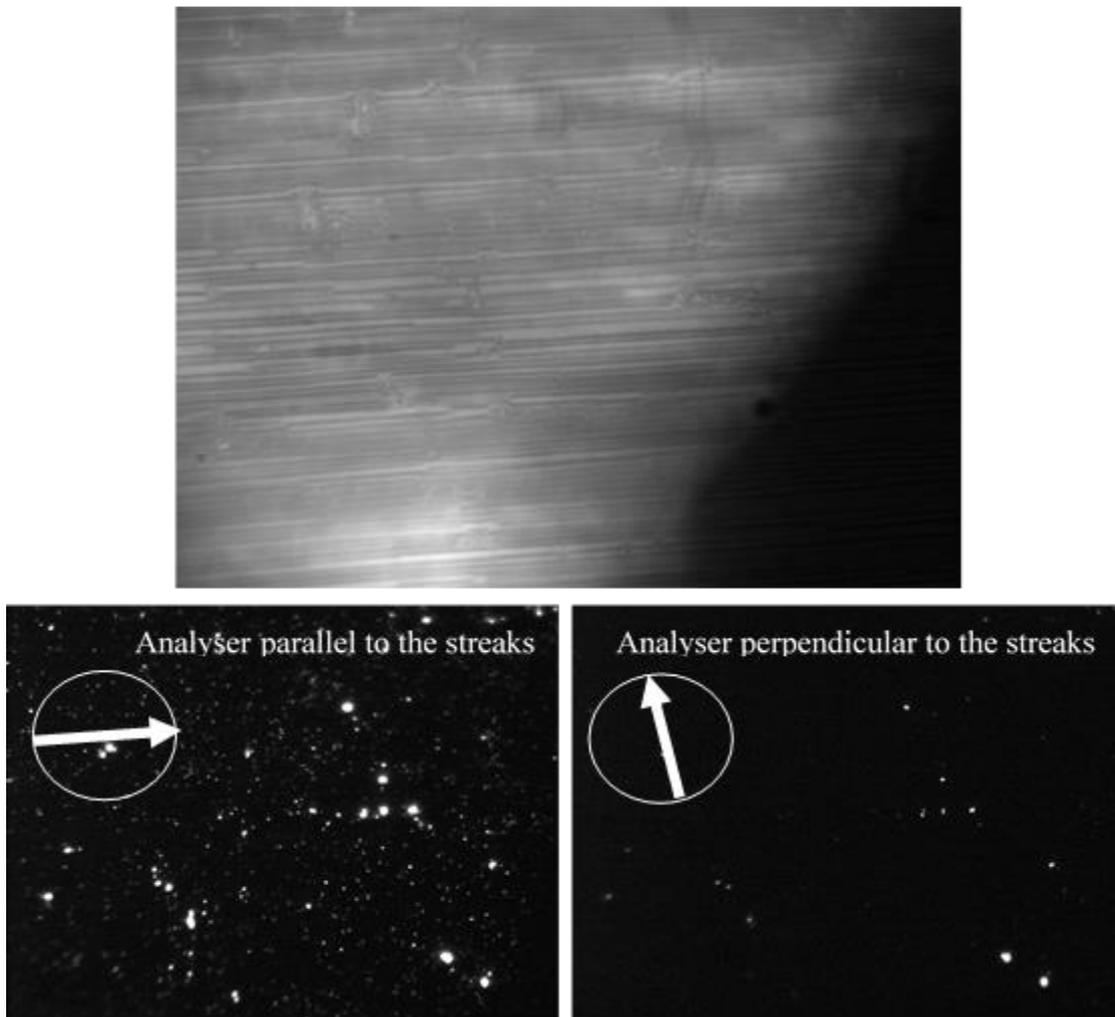


Figure 71 : (haut) photo en réflexion d'un échantillon de stries huileuses frotté avec la machine à frotter. (bas – gauche) photo en photoluminescence de la même zone de l'échantillon avec un analyseur placé devant la caméra, d'orientation parallèle à l'axe des stries huileuses. (bas – droite) photo en photoluminescence de la même zone de l'échantillon avec un analyseur placé devant la caméra, d'orientation perpendiculaire à l'axe des stries huileuses.

Ces images, bien que moins précises qu'une mesure avec un compteur de photons uniques, mettent cependant en évidence de façon particulièrement marquante le phénomène d'alignement de la photoluminescence des dot-in-rods. On peut y voir très clairement un effondrement massif et généralisé de l'intensité des spots lorsque l'analyseur est perpendiculaire à l'axe des stries, indiquant un alignement des dipôles avec celui-ci., l'analyse statistique plus poussée de ces mesures fait l'objet du chapitre 4.

3.5 Conclusion

Les expériences réalisées avec les dot-in-rods de Cadmium-Sélénium/Cadmium-Soufre dans des stries huileuses de 8CB ont mis en évidence un ensemble d'observations compatibles avec le modèle de stries huileuses discuté dans les chapitres précédents. où il a été démontré que les stries huileuses sont associées à un ensemble de défauts topologiques, en particulier des dislocation de divers vecteurs de burgers toutes parallèles les unes aux autres, susceptibles de piger des nanoparticules, de types nanosphères, mais, nous le montrons ici, également susceptibles d'orienter des nano-bâtonnets. Les résultats présentés dans ce chapitre viennent se

rajouter à ceux obtenus dans les travaux de D. Coursault, où il a été démontré une préférence de positionnement de nanosphères d'or dans l'axe des stries huileuses, et confirment ainsi que l'origine du phénomène n'est pas lié à la nature du matériau utilisé pour les particules, ce que nous démontrons dans ce chapitre. De plus, l'observation d'une perte d'alignement causée par un faible diamètre des particules vient renforcer l'hypothèse d'une origine géométrique à cet alignement et suggère que ces dot-in-rods se localisent le long de dislocations non élémentaires dans les stries huileuses, contrairement aux nanosphères de petit diamètre (4nm) (Coursault et al, 2015).

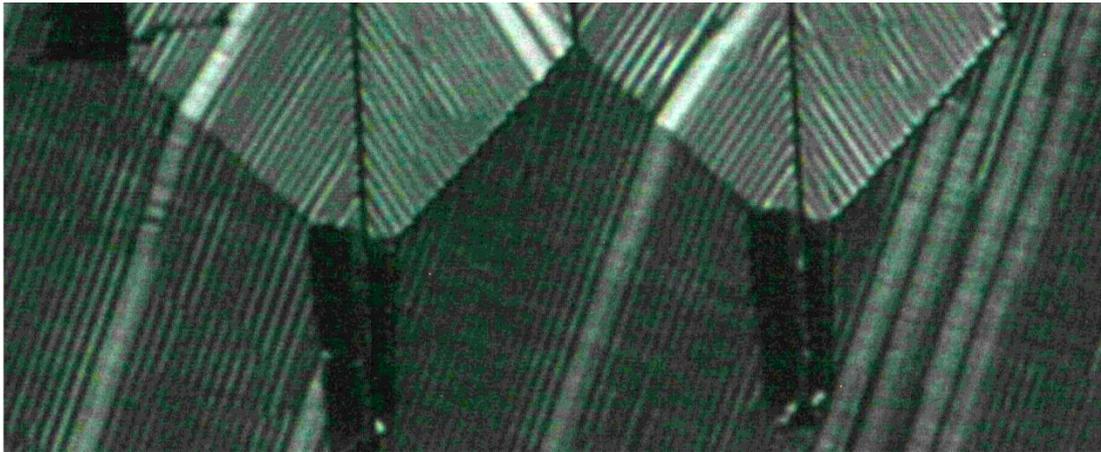


Figure 72 : stries huileuses réalisées à l'aide d'un schéma tracé à l'aide d'une pointe d'AFM sur un substrat frotté à Case Western Reserve University.

Cette capacité d'orientation de nanoparticules, et tout particulièrement l'origine de celle-ci, distincte de propriétés chimiques ou électromagnétique des corps orientés, présente ainsi de nombreuses opportunités dans le domaine de la recherche et de l'ingénierie à l'échelle nanométrique. Tout d'abord, cette méthode ne présente pas d'incompatibilité avec l'utilisation voisine de structures sensibles aux radiations électromagnétiques, rendant possible son utilisation dans des environnements plus complexes pouvant présenter des contraintes de compatibilité électromagnétique. En outre, et il s'agit peut-être de la partie la plus importante ici, le contrôle de l'orientation est fait d'une telle manière qu'il permet de la lithographie à l'échelle microscopique, puisque l'axe des structures est défini par le frottement réalisé à la surface de la couche de polymère. Ce frottement a été réalisé avec des moyens relativement limités, allant du coton-tige à la machine à frotter, mais il est entièrement possible d'utiliser des outils de plus grande précision telles que des pointes d'AFM afin de réaliser des zones avec des orientations distinctes et connues sur un même échantillon (Figure 72), comme démontré lors d'une collaboration avec l'équipe de C. Rosenblatt à Case Western Reserve University (Ohio, USA). Une application évidente de cette propriété serait la réalisation de circuits plasmoniques complexes utilisant une matrice de cristal liquide dopée avec des nanorods d'or qui viendraient former des chaînes de formes définies par le frottement initial. Bien qu'une telle application nécessite évidemment des développements supplémentaires au niveau du contrôle fin et de la stabilisation des stries huileuses, il n'en demeure pas moins que l'autosuffisance de cette structure dans le phénomène d'alignement et la source géométrique de celui-ci ouvrent des opportunités supplémentaires par rapport aux méthodes utilisées jusqu'à présent. De plus, la

possibilité d'organiser sur une surface macroscopique des particules émettrices de photons uniques ouvre en soi des opportunités de développement au niveau des technologies de cryptographie quantique.

Les mesures effectuées ici ont, en outre, été réalisées avec des concentrations maintenues délibérément faibles afin de pouvoir mesurer les propriétés de particules individuelles, telles que leur polarisation, leur orientation ou la possible existence d'un décalage entre la particule physique et son dipôle associé. Cependant, comme indiqué précédemment, la structure de stries huileuses peut être utilisée pour des applications avec un grand nombre de particules. En conséquence, une partie importante des travaux réalisés au cours de cette thèse a été réalisée sur des échantillons de concentration plus élevée afin de mieux comprendre le comportement des particules au sein des stries huileuses si elles sont déposées en nombre suffisant pour interagir les unes avec les autres (chapitre 4).

Chapitre 4 : Structuration et organisation d'amas de particules au sein de stries huileuses

4.1 Observation d'amas multiples de particules par photoluminescence

En complément des mesures faites sur des particules individuelles, nous avons cherché à étudier le comportement des dot-in-rods de CdSe:CdS à des densités plus importantes, de façon à ne plus observer uniquement des particules isolées mais des amas de particules proches. L'objectif est alors de pouvoir comprendre l'auto-organisation des particules lorsqu'elles sont introduites dans des stries de cristal liquide, mais aussi d'obtenir des informations sur l'évolution de leurs propriétés optiques une fois qu'elles forment des amas. Pour ceci, nous avons travaillé sur un autre montage expérimental, celui-ci fourni par l'équipe d'Agnès Maître, à l'INSP, et reconfiguré pour nos expériences par Loan NGuyen et Amit Dhawan. Il s'agit ici d'un dispositif expérimental similaire à celui utilisé dans les travaux du chapitre précédent, mais permettant de coupler le montage Hanbury-Brown-Twiss de détection des particules uniques avec une observation optique polarisée qui n'était pas possible sur le setup mis à disposition par le LKB. Le montage permet donc d'illuminer un échantillon de stries huileuses avec particules par une lampe au mercure filtrée pour ne laisser passer que les longueurs d'onde du visible inférieures à 500 nm, puis d'observer soit la réflexion, soit la fluorescence, sur une caméra (Infinity 3-1M) en aval du système. On obtient alors des images semblables à celles fournies par le setup précédent. La présence d'un espace de travail supplémentaire en amont de la caméra permet d'insérer, sur le chemin optique de la lumière émise en fluorescence, un analyseur linéaire. Celui-ci permet, suivant son orientation, de réaliser le même rôle que la lame demi-onde du montage précédent, mais cette fois-ci sur l'ensemble de l'image. Ainsi, pour une zone donnée, il est possible d'observer la polarisation de tous les spots visibles plutôt que ceux d'une particule individuelle choisie. De cette façon, nous avons cherché à établir des statistiques aussi bien sur l'orientation que sur le degré de polarisation d'amas de particules, en fonction du nombre de particules et de leur organisation au sein d'un spot particulier.

4.1.1 Préparation des échantillons et du dispositif expérimental

Un échantillon a été fait avec un dépôt par goutte de 32 μL d'une solution de 8CB de concentration 0,01 M dans du toluène, dans laquelle a été diluée 100 fois une solution de dot-in-rods NR-22 de CdSe:CdS. La concentration initiale de cette solution a été calculée comme valant 10^{13} particules par litre et, une fois diluée et déposée, mène à une concentration variant entre 5 et 10 particules par μm^2 dans un film de 8CB d'épaisseur variant entre 100 et 400 nm

sur la majorité du substrat. Cet échantillon a été observé sur le setup dans différentes conditions : sans filtre afin d'observer les stries huileuses elles-mêmes (Figure 73), puis avec filtre pour voir les spots de photoluminescence des amas de particules. Dans cette dernière situation, des images ont été prises sans analyseur en début et fin d'expérience, ainsi qu'avec un analyseur présent suivant l'angle des stries, en Figure 74 et suivant un axe perpendiculaire à celui-ci, en Figure 75. Nous avons alors fait varier l'orientation de l'analyseur tous les 10° entre 0 et 180° pour obtenir des informations sur la polarisation des amas.

Etant donné que nous souhaitons entre autres étudier la désorientation éventuelle des amas par rapport aux dot-in-rods individuels vus au chapitre 3, nous avons choisi l'axe des stries huileuses comme l'origine des angles pour les mesures effectuées à partir de ce moment. Une calibration rapide (translation de l'échantillon pour confirmer l'axe physique des stries sur le montage) permet alors de positionner l'analyseur parallèlement à cet axe dans le faisceau sortant de la lumière émise par les spots de particules. Un temps d'exposition de 400 ms permet d'observer l'ensemble des spots qui apparaissent sur les oculaires. Il est cependant possible, pour des échantillons avec une trop forte concentration, que des spots visiblement associés à un grand nombre de particules viennent saturer les détecteurs de la caméra, rendant toute mesure quantitative impossible avec cette seule image. Dans ce cas, plusieurs temps d'exposition supplémentaires sont utilisés pour prendre des images de la même zone et pour le même angle de l'analyseur, avec les valeurs choisies pour rendre à chaque fois une partie des spots visibles et non saturés, l'objectif étant par la suite de compiler les différentes images ensemble pour obtenir une reconstitution non saturée de l'échantillon observé avec un temps d'exposition de 400 ms. La mesure a alors été faite par la capture d'images avec des temps d'exposition de 1, 4, 40, 100 et 400 ms pour chaque position de l'analyseur, qui a été placé avec des angles de 0 à 180° par rapport à l'axe des stries, avec une nouvelle série d'images tous les 10° .

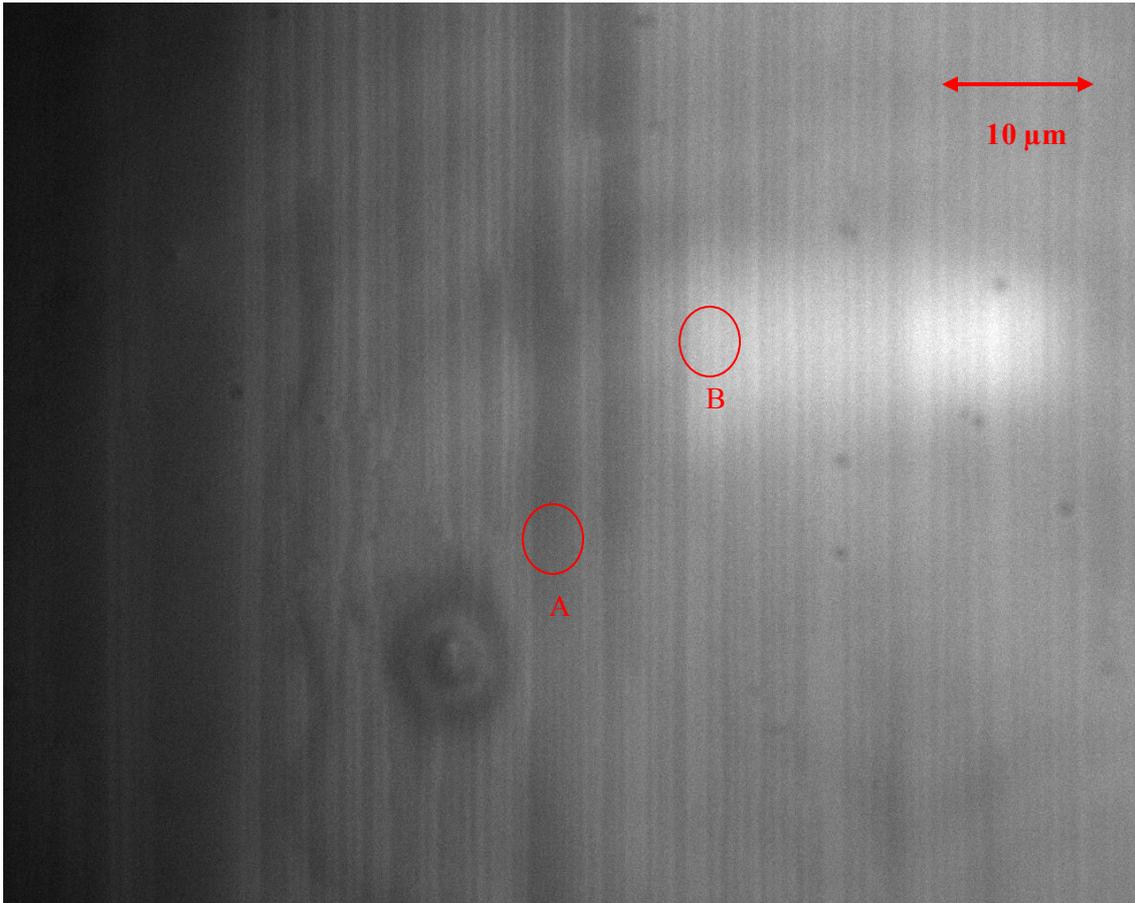


Figure 73 : échantillon observé en réflexion sur le setup utilisé pour les expériences du chapitre 4., image de 60 microns par 110 microns. La zone A correspond à des stries fines, la zone B à des stries larges.

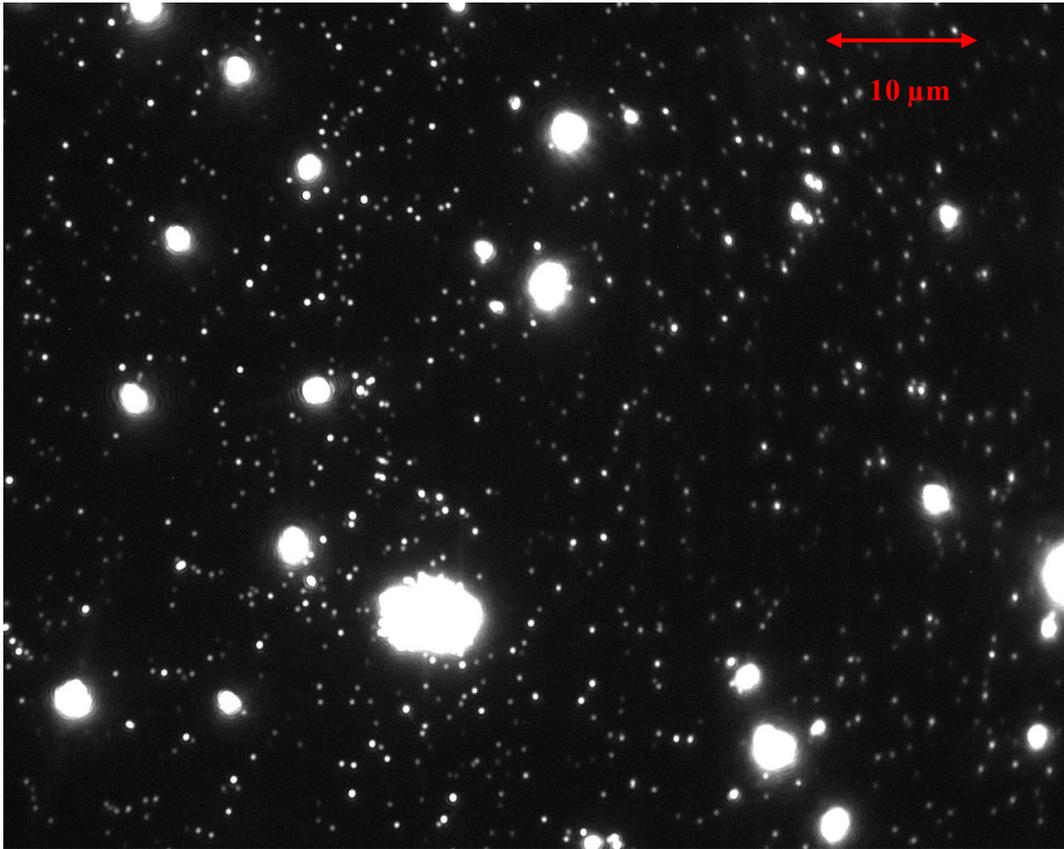


Figure 74 : zone de la Figure 73 observée en photoluminescence avec un analyseur parallèle à l'axe des stries

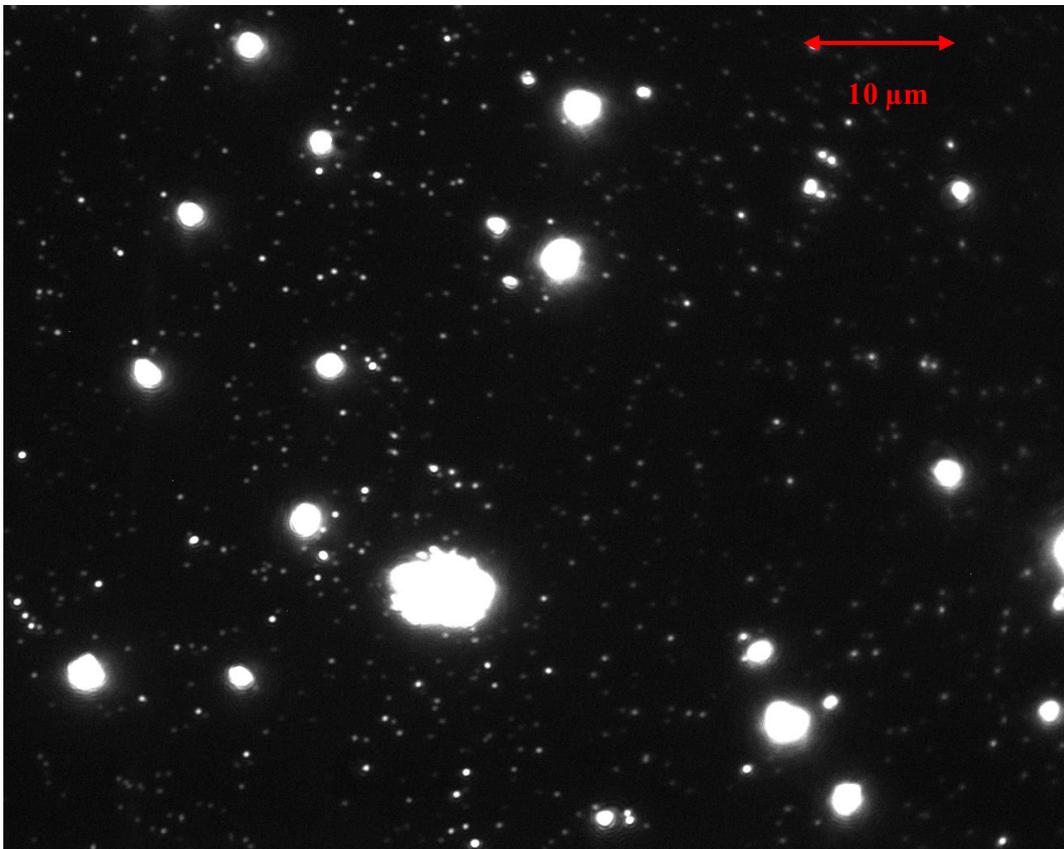


Figure 75 : zone de la Figure 73 observée en photoluminescence avec un analyseur perpendiculaire à l'axe des stries

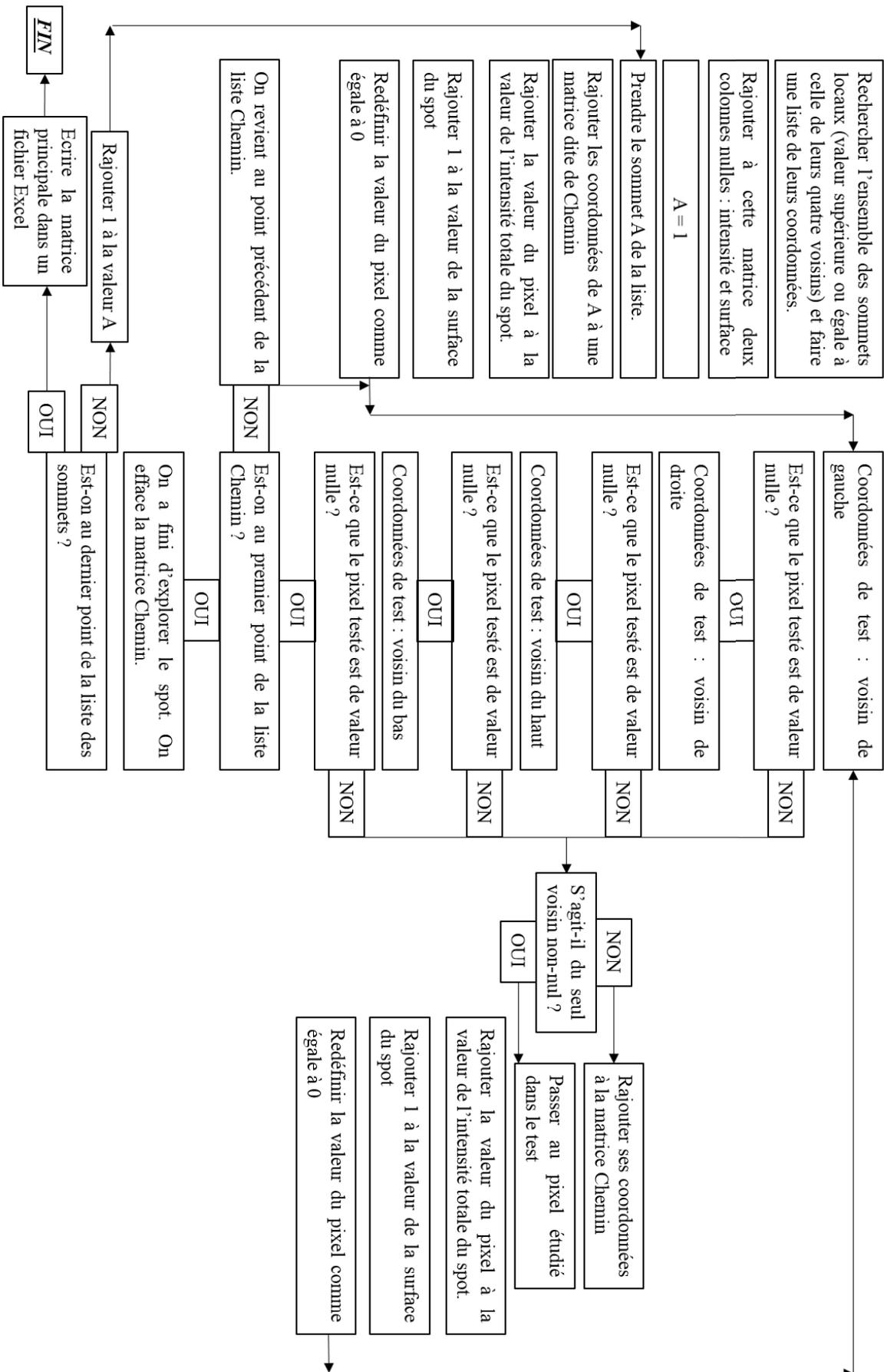
4.1.2 Traitement initial des images

La première observation résultant de ces images présentées en Figure 74 et en Figure 75 est une nette diminution de l'intensité alors que l'angle de l'analyseur par rapport à l'axe des stries augmente, indiquant de façon qualitative la présence d'une polarisation du signal émis par les particules dans les spots, polarisation qui semble rester alignée avec les stries huileuses. Pour la compilation des images prises aux différents temps d'exposition, il a fallu tout d'abord comparer avec le logiciel ImageJ les intensités de pixels non saturés associés aux mêmes endroits des différentes images, de façon à déterminer le paramètre pondérateur nécessaire pour rendre un spot équivalent à son intensité théorique pour une image de temps d'exposition 400 ms. Contrairement au setup utilisé pour la mesure de particules unique, le support porte-échantillon était basé ici sur des vis mécaniques micrométriques et non des piézoélectriques, avec pour conséquence de légères variations de position au cours du temps, inférieures au micron. Ces variations ont été compensées en prenant en compte, lors de la comparaison manuelle des images, la position précise des pixels associés à un même point. La correction subséquente implique que les pixels de la périphérie des images (environ 5 à 10 pixels, sur une image de 1380 par 1040 pixels) sont inutilisables pour l'analyse des pixels, mais cela n'a pas été considéré un problème, puisque l'algorithme de traitement utilisé par la suite mène lui aussi à l'exclusion de cette périphérie. Enfin, pour chaque image, le bruit de fond a été considéré par observation des valeurs individuelles des pixels situés en-dehors des spots. La création de l'image corrigée a été faite par l'utilisation d'un programme écrit dans le logiciel MATLAB, qui balaie l'ensemble de l'image de temps d'exposition 400 ms et localise tous les pixels saturés. Pour chacun de ces pixels, le système recherche le pixel équivalent dans l'image de temps d'exposition 100 ms en corrigeant le décalage de position, puis vérifie si ce pixel est saturé ou non, continuant vers les images de temps d'exposition les plus faibles jusqu'à trouver un pixel équivalent non saturé. Une fois celui-ci trouvé, le pixel saturé initial est remplacé par la valeur théorique prenant en compte le facteur de pondération du temps d'exposition, la valeur du pixel non saturé et le bruit de fond. On obtient alors une nouvelle image, de contraste extrêmement élevé par rapport à celui des différentes images prises initialement. Ce sont ces images, une pour chaque position de l'analyseur et pour les mesures sans analyseur, qui vont alors être traitées pour étudier la polarisation et l'organisation des particules au sein des différents spots.

4.1.3 Analyse des images

On cherche à présent à obtenir, pour chaque image à un angle de l'analyseur défini, des informations précises sur les spots de photoluminescence émise par les particules, à savoir la surface de chaque spot, son intensité totale et ses coordonnées. Pour ce faire, un autre code a été rédigé, lui aussi dans le logiciel MATLAB, afin d'extraire ces données. Son algorithme procède de la façon suivante lorsque l'on fournit au code une image au bruit de fond retiré manuellement :

Table 1



L'algorithme de traitement fonctionne en deux étapes importantes, à savoir la localisation puis l'analyse des spots individuels pour extraire les informations utiles de ceux-ci. La localisation initiale des spots se fait, une fois le bruit de fond retiré et les zones de bruit pur nivelées à zéro, en faisant une liste exhaustive des sommets non stricts présents sur l'image. Par sommet non strict, on entend ici des sommets locaux pour lesquels on tolère une valeur égale à un voisin. Cette liste va, de façon évidente, souvent présenter plus de points qu'il n'y a de spots puisqu'un même spot peut avoir des variations locales dans son intensité mesurée causant l'apparition de plusieurs sommets en son sein. L'algorithme pallie ce problème au cours de l'analyse individuelle des sommets, qui constitue le cœur du code.

Pour chaque sommet détecté, ses coordonnées sont gardées au sein d'une même liste, et l'analyse des spots va être effectuée sur chaque sommet de valeur non nulle, ce dernier critère permettant d'éliminer au cours du traitement les doublons au sein d'un même spot. Comme il a été indiqué plus tôt, les zones de bruit pur, à savoir celles en-dessous d'une valeur de seuil déterminée par une étude manuelle de l'image, sont ramenées à zéro, ce qui implique qu'un spot quelconque va être un ensemble de pixels contigus et non nuls entourés par des pixels de valeur nulle. On commence alors l'analyse par le sommet actuellement mesuré. La valeur de celui-ci est conservée dans une matrice, tant dans une colonne stockant l'intensité totale du spot que dans celle indiquant la valeur maximale. Les pixels voisins sont alors mesurés dans les quatre directions. Dans le cas où l'un d'entre eux au moins est non nul, l'analyse peut continuer et le programme considère si plus d'un est non nul, auquel cas le pixel est ajouté à une matrice de "chemin" stockant ses coordonnées pour usage ultérieur. Le programme écrase la valeur du pixel pour la ramener à zéro et passe ensuite à l'un des pixels non nuls suivant un ordre de priorité prédéfini, et l'observe à nouveau : sa valeur est ajoutée à celle de l'intensité totale et, si elle est supérieure à la valeur maximale actuelle, remplace cette dernière. L'analyse des pixels voisins est répétée, et le cycle se poursuit d'un pixel à l'autre jusqu'à arriver à un pixel entouré de pixels de valeur nulle. Dans ce cas, après mise à jour des valeurs du spot, le programme cherche le dernier élément ajouté à la matrice de chemin et l'analyse à nouveau : son intensité sera nulle, mais il lui restera des voisins non nuls à partir desquels reprendre l'analyse, jusqu'à à nouveau atteindre un pixel entouré de pixels nuls. Le cycle d'analyses et de retour à l'embranchement précédent se poursuit, comptant le nombre d'analyses effectuées sur des pixels non nuls, jusqu'au moment où l'on revient au pixel initial, celui du sommet de la toute première liste, l'analyse s'arrêtant s'il finit par être entouré de pixels nuls à son tour.

Ce cheminement suivant les pixels formant le spot considéré fournit finalement le nombre de pixels formant le spot – sa surface – ainsi que l'intensité maximale et l'intensité totale de celui-ci. On remarquera que si d'autres sommets locaux étaient présents, ils auront été écrasés par cette analyse et, lorsque leur tour arrivera pour une analyse, ils seront automatiquement exclus puisque déjà nuls et entourés de pixels de valeur nulle. Ces données sont alors enregistrées automatiquement au sein d'une feuille de tableur Excel, dans laquelle on peut rajouter des données additionnelles telles que le nom de l'image ayant été analysée.

Un traitement supplémentaire optionnel est effectué si l'on cherche à comparer plusieurs images entre elles. Dans ce cas, lorsque le programme analyse une série d'images, les coordonnées des

spots enregistrés dans la première image sont conservées en mémoire après avoir été sélectionnées suivant, par exemple, un critère de surface minimum (le nombre de pixels correspondant à la tache d'Airy). Pour chaque image supplémentaire, dès qu'un spot est cartographié, ses coordonnées sont comparées avec celles de la première image et, si la distance entre ces coordonnées est suffisamment faible (suivant des critères établis par l'utilisateur – ici une distance vectorielle de cinq pixels ou moins), le spot reçoit le même numéro que son spot associé dans la première image. Il est donc possible de suivre l'évolution des paramètres d'un spot sur plusieurs images de la même zone, dans la mesure où celui-ci ne se déplace pas trop entre chaque image. Il s'agira en particulier de suivre l'évolution de la polarisation des amas par la prise consécutive d'image lorsque l'analyseur est tourné de 10° .

4.1.4 Mesure de particules uniques – calibration des données

L'étape suivante consiste à normaliser ces données par rapport à celles associées à une particule unique. Pour cela, on fait l'hypothèse que l'intensité d'un spot de photoluminescence sera proportionnelle au nombre de particules présentes dans le spot, aux variations d'intensité individuelle près, l'émission de chaque particule étant décorrélée de celle de ses voisines au niveau de la fréquence et de la phase. On utilise alors un setup Hanbury-Brown-Twiss (HBT) similaire à celui présenté dans le chapitre précédent, mais différent dans l'absence de dispositif permettant de faire tourner une lame demi-onde (ou même la lame demi-onde en question, inutile pour l'usage prévu ici). Pour utiliser le setup HBT sur une zone de l'échantillon, nous reconfigurons le système pour modifier tant la source de lumière que la direction de retour depuis l'échantillon, pour utiliser un laser pulsé [450 nm, type PicoQuant, impulsions de 80 ps] comme source d'excitation et le dispositif HBT comme cible pour la lumière réémise. Une fois les précautions d'usage prises – en particulier l'élimination de toute source de lumière pouvant parasiter ou surcharger les deux compteurs de photons – on cartographie une zone de quinze microns de côté avec le laser visant un point précis sur l'échantillon alors déplacé automatiquement par des piézoélectriques. Cette cartographie permet alors de localiser des spots que l'on peut retrouver sur l'image générale, comme présenté en Figure 76, où l'on peut voir sur la gauche la zone balayée et sur la droite l'image excitée par la lampe à mercure, avec la localisation de l'endroit analysé encadrée en rouge.

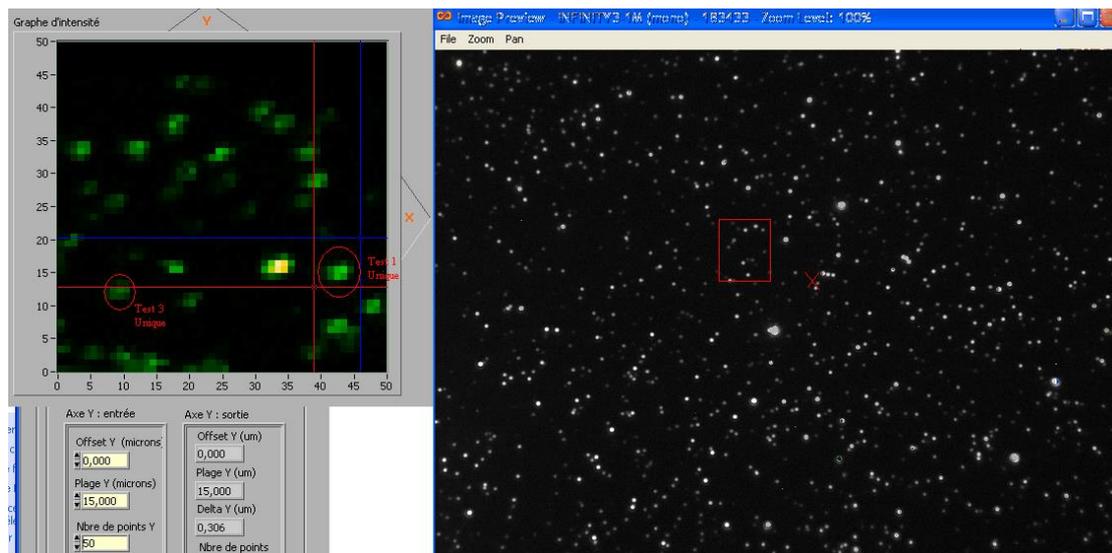


Figure 76 : exemple de visualisation de particules par balayage d'un laser et mesure par compteur de photons (gauche) et illumination avec lampe à mercure et mesure par caméra (droite)

Une fois une particule sélectionnée, une mesure d'antibunching, très similaire à celles du Chapitre 3, est réalisée et analysée aussitôt terminée. Si l'on vérifie l'unicité de la particule, au travers d'un premier pic d'intensité faible par rapport aux pics suivants, la particule est alors localisée et utilisée comme référence pour les mesures de photoluminescence où l'excitation est faite avec la lampe à mercure, pour déterminer l'intensité d'une particule unique dans cette configuration. On notera qu'il est nécessaire de minimiser autant que possible l'intensité du laser utilisé pour la mesure afin d'éviter de détruire la particule au cours de celle-ci. Nous avons alors trouvé l'histogramme en intensité mesuré sur 15 particules uniques, présenté en Figure 77. Il devient alors possible de commencer à exploiter les données que renferment les images de photoluminescence prises à divers angles de polarisation.

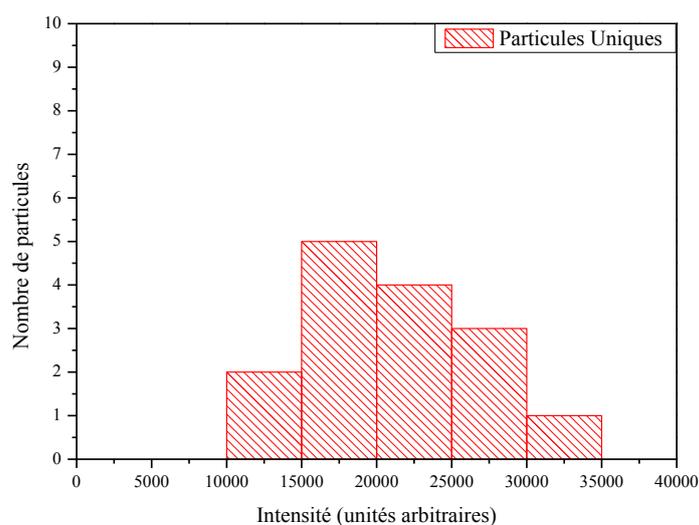


Figure 77 : histogramme des intensités mesurées pour les spots associés à quinze particules individuelles.

4.2 Auto-organisation des particules dans les échantillons

4.2.1 Relation entre la structure et la réponse optique d'un amas de particules

Une des caractéristiques importantes de la microscopie optique, en particulier dans l'étude d'objets de taille nanométrique, est la limite de résolution liée à la longueur d'onde utilisée. Nous travaillons dans le visible, ce qui implique que, pour des émetteurs de taille inférieure à l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, leur spot sera nécessairement de taille supérieure ou égale à celle dite de la tache d'Airy. Il s'agit ici de la tache de diffraction d'un point source pour une longueur d'onde $\lambda = 600 \text{ nm}$, θ l'angle minimum entre deux objets par rapport à la caméra d'ouverture de diamètre $d = 1 \text{ mm}$, en-dessous duquel les deux objets seront impossibles à distinguer l'un de l'autre :

$$\sin(\theta) \approx 1.22 \frac{\lambda}{d}$$

Pour les angles faibles (objets très proches), on peut approximer $\sin(\theta)$ par θ et θ par x/f , avec x la distance entre les deux objets et f la distance focale ($300 \mu\text{m}$).

$$x \approx 1.22 \frac{\lambda f}{d} = 0,2 \mu\text{m}$$

On voit donc qu'une particule unique donnera un spot de diamètre approximativement égal à 400 nanomètres. Il est alors important de réaliser que si l'on a, par exemple, une ou plusieurs particules proches les unes des autres, la forme du spot ne changera pas ou presque. Il en va de même pour les spots de plus grande taille, dont la surface sera la même pour des nombres de particules très différents : par exemple, quatre particules formant un carré de 100 nm de large feront un spot de taille sensiblement identique à ces mêmes particules entourant une cinquième au milieu. En revanche, l'intensité, elle, va être modifiée pour une même taille de spot selon que l'on observe des particules dispersées, espacées de quelques centaines de nanomètres les unes des autres, ou bien une couche compacte recouverte de nanoparticules en contact. Nous cherchons donc à déterminer, suivant la configuration interne des particules dans un spot, la relation entre l'intensité du spot et la surface de celui-ci. Pour cela, quatre configurations sont considérées :

- particules isolées, chaque particule étant éloignée de ses voisines d'une distance égale au diamètre de la tache d'Airy, créant un spot continu mais de densité en particules minimale
- chaîne de particules, les particules formant une ligne et étant relativement proches les unes des autres
- ruban de particules, les particules formant plusieurs lignes parallèles les unes aux autres, avec une distance connue
- amas compact, les particules couvrant de façon complète une zone du substrat, créant un spot de densité en particules maximale

Particules isolées :

On considère a le rayon de la tache d'Airy, I l'intensité totale du spot, n le nombre de particules du spot, I_0 l'intensité d'une particule individuelle, S la surface totale du spot. Si on suppose un maillage hexagonal des particules, avec une distance entre elles égale à $2.a$ (pour que les spots individuels se touchent), on a alors :

$$\begin{aligned}I &= n \cdot I_0 \\S &= 2n\sqrt{3}a^2 \\S &= I \cdot \frac{2\sqrt{3}a^2}{I_0}\end{aligned}$$

Chaîne de particules :

On considère les mêmes paramètres que dans la section précédente, plus un écart l entre les centres de masse des particules le long de la chaîne :

$$\begin{aligned}I &= n \cdot I_0 \\S &= \pi \cdot a^2 + 2 \cdot a \cdot (n - 1) \cdot l \\S &= \pi \cdot a^2 + 2 \cdot a \cdot \left(\frac{I}{I_0} - 1\right) \cdot l \\S &= [\pi \cdot a^2 - 2 \cdot a \cdot l] + I \cdot \frac{2 \cdot a \cdot l}{I_0}\end{aligned}$$

Ruban de particules :

On est dans la même situation que le cas précédent, si ce n'est que les n particules sont réparties suivant k chaînes parallèles espacées de l' les unes des autres :

$$\begin{aligned}I &= n \cdot I_0 \\S &= \pi \cdot a^2 + 2 \cdot a \cdot \frac{(n - 1)}{k} \cdot l + a \cdot (k - 1) \cdot l' + (k - 1) \frac{(n - 1)}{k} \cdot l \cdot l' \\S &= \pi \cdot a^2 + 2 \cdot a \cdot \frac{(I/I_0 - 1)}{k} \cdot l + a \cdot (k - 1) \cdot l' + (k - 1) \frac{(I/I_0 - 1)}{k} \cdot l \cdot l' \\S &= \pi \cdot a^2 + I \cdot \frac{2 \cdot a \cdot l}{k \cdot I_0} - \frac{2 \cdot a}{k} + a \cdot (k - 1) \cdot l' + \frac{I \cdot l \cdot l'}{I_0} - I \cdot \frac{l \cdot l'}{k \cdot I_0} + \frac{(1 - k)}{k} \cdot l \cdot l' \\S &= \left[\pi \cdot a^2 - \frac{2 \cdot a}{k} + a \cdot (k - 1) \cdot l' + \frac{(1 - k)}{k} \cdot l \cdot l' \right] + I \cdot \left[\frac{2 \cdot a \cdot l}{k \cdot I_0} + \frac{l \cdot l'}{I_0} - \frac{l \cdot l'}{k \cdot I_0} \right]\end{aligned}$$

Couche dense :

Dans cette configuration, on suppose les particules en contact les unes avec les autres pour former un disque de rayon r , la surface individuelle d'une particule étant $S' = (30 \text{ nm}).(7 \text{ nm}) = 210 \text{ nm}^2$:

$$I = n \cdot I_0$$

$$S = \pi \cdot (a + r)^2$$

$$\pi \cdot r^2 = n \cdot S'$$

$$r = \sqrt{\frac{n \cdot S'}{\pi}} = \sqrt{\frac{I \cdot S'}{I_0 \cdot \pi}}$$

$$S = \pi \cdot \left(a + \sqrt{\frac{I \cdot S'}{I_0 \cdot \pi}} \right)^2 = I \cdot \frac{S'}{I_0} + \sqrt{I} \cdot 2 \cdot a \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot S'}{I_0}} + \pi \cdot a^2$$

On voit que dans chacune des situations, la surface va dépendre d'un terme constant et d'un terme proportionnel à I , avec pour seule exception la configuration compacte, qui a un terme supplémentaire proportionnel à la racine carrée de I . On peut cependant considérer que, lorsque l'intensité I va augmenter, le terme prépondérant va être celui en I , et le point intéressant est de remarquer que, pour chaque type d'organisation, la pente de la courbe $S(I)$ va être différente.

On se positionne dans une situation où les particules formant une chaîne, un ruban ou une structure dense sont suffisamment proches les unes des autres pour être confondues au niveau de leur photoluminescence. La conséquence de cette hypothèse est que $l \ll a$ et $l' \ll a$, avec $l = O(l')$ (l est de l'ordre de grandeur de l'). En outre, si on considère que, pour des chaînes ou des rubans, les particules restent tout de même séparées les unes des autres, on a $S' \ll (l \cdot l')$ tant que l ou l' restent supérieurs aux dimensions du dot-in-rod. Ces hypothèses permettent alors de voir que les pentes des courbes théoriques se comportent comme :

$$\underbrace{\frac{2\sqrt{3}a^2}{I_0}}_{\text{pente pour des particules isolées}} > \underbrace{\frac{2 \cdot a \cdot l}{I_0}}_{\text{pente pour une chaîne de particules}} > \underbrace{\left[\frac{2 \cdot a \cdot l}{k \cdot I_0} + \frac{l \cdot l'}{I_0} - \frac{l \cdot l'}{k \cdot I_0} \right]}_{\text{pente pour un ruban de particules}} \sim \frac{2 \cdot a \cdot l}{k \cdot I_0} > \underbrace{\frac{S'}{I_0}}_{\text{pente pour une structure compacte}}$$

On peut donc calculer les pentes théoriques de la courbe $S(I)$ pour chaque type de structure et ensuite les comparer à la pente obtenue pour les données mesurées et analysées. En traçant S/S_0 en fonction de I/I_0 , avec $S_0 = \pi \cdot a^2 = 126,7 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ la surface de la tache d'Airy d'une particule unique, les pentes sont alors :

$$\underbrace{\frac{2\sqrt{3}a^2}{S_0}}_{\text{pente pour des particules isolées}} > \underbrace{\frac{2 \cdot a \cdot l}{S_0}}_{\text{pente pour une chaîne de particules}} > \underbrace{\left[\frac{2 \cdot a \cdot l}{k \cdot S_0} + \frac{l \cdot l'}{S_0} - \frac{l \cdot l'}{k \cdot S_0} \right]}_{\text{pente pour un ruban de particules}} \sim \frac{2 \cdot a \cdot l}{k \cdot S_0} > \underbrace{\frac{S'}{S_0}}_{\text{pente pour une structure compacte}}$$

4.2.2 Effets généraux des particules sur les structures de stries huileuses

4.2.2.1 Dispersion des spots

Plusieurs séries de mesures ont été effectuées sur des échantillons préparés de façon similaire à ceux du chapitre 3, des lames de PVA frotté couvertes d'une solution de 8CB et de dot-in-rods de CdSe:CdS. Cependant, on rappelle que la concentration en particules a été, comme indiquée dans la partie 4.1.1, augmentée par rapport à celle des échantillons du chapitre 3. Lorsqu'une zone de stries fines a été trouvée, les différentes images ont alors été prises avec des angles de polarisation variables pour observer l'évolution du signal réémis en photoluminescence par les spots. Les images ont ensuite été analysées avec le programme appliquant l'algorithme décrit précédemment, et ont fourni des données exploitables tant pour la considération du rapport surface-intensité que pour les données de polarisation elles-mêmes. Par contraste avec les images présentées en Figure 74 et en Figure 75, les zones choisies pour des analyses plus poussées ont été sélectionnées de façon à éviter la présence d'agrégats massifs, ceux-ci ayant tendance à illuminer les zones voisines et fausser le bruit de fond, l'image de la Figure 78 étant représentative du type de distribution recherché. Notre hypothèse pour les grands agrégats est que ceux-ci s'étaient formés dans la solution elle-même, leur quantité s'effondrant pour les échantillons dont la solution a été traitée avec un bain à ultrasons. Nous voyons cependant, dans les échantillons traités de cette façon, que la distribution des dots se fait de façon assez hétérogène, tant en position qu'en taille, et ce de façon quasi-systématique. La concentration des particules va varier au niveau local, avec une concentration pouvant atteindre 7 à 8 DiR par μm^2 . Les particules s'assemblent à la surface sous la forme de spots avec une distance moyenne de 2,5 μm entre chaque spot. Cette distance dépend de la concentration locale, et l'on voit que dans certaines zones, on peut avoir une concentration plus ou moins élevée.



Figure 78 : image en photoluminescence d'un échantillon-type après filtrage de la lumière réfléchiée par les stries huileuses.

Ces spots, nous avons pu le voir dans certains échantillons au séchage particulièrement hétérogène, présentent une dépendance au séchage et à l'épaisseur locale de la couche de cristal liquide.

Il est arrivé néanmoins une fois qu'un second type d'échantillon soit observé. En effet, nous avons pu voir qu'avec une solution de particules synthétisées peu de temps avant la préparation de l'échantillon de 8CB, un autre type de distribution a été observé, à savoir un échantillon extrêmement homogène en structure, fait de particules individuelles réparties sur l'ensemble de la surface. Un tel échantillon est présenté en Figure 79, avec sa courbe S/I caractéristique présentée en Figure 80. Cette dernière présente, comme on peut le voir, un nuage principal avec une pente très voisine de 1, indiquant que les particules de ses spots sont distantes les unes des autres, sans interaction ni agrégation dans les stries huileuses : il n'y a presque pas de recoupement entre les taches d'Airy associées à des particules individuelles. L'échantillon associé à ces données a malheureusement été réalisé près d'un an avant le début des analyses systématiques en polarisation et n'était plus, au moment où le dispositif expérimental requis était prêt, de qualité suffisante pour se prêter à des analyses. Cette perte en qualité au bout d'un an est due à un autre phénomène qui se produit pour l'ensemble des échantillons de 8CB réalisés en cellule ouverte, à savoir la formation de stries larges au cours du temps, un phénomène discuté dans la partie 2.4. Il est intéressant de noter, en outre, que l'échantillon en question contient plus de dot-in-rods que les échantillons habituels, 50% de particules en plus par rapport

à celui de l'image présentée en Figure 78, mais a une dispersion des spots causant une image d'apparence entièrement différente.

Cependant, ce type d'échantillon n'a été, comme indiqué, obtenu qu'une seule fois, à l'occasion de la première série de mesures sur une nouvelle solution de nanoparticules. L'interprétation de l'évolution des échantillons entre les tout premiers, associés à une dispersion homogène de particules uniques, et les échantillons faits par la suite, toujours caractérisés par la formation d'amas plus concentrés en dot-in-rods en moyenne séparés de 1 à quelques microns, peut être liée à une variation dans l'évaporation du solvant. Pour les tout premiers échantillons, l'évaporation aurait lieu de façon homogène, permettant une dispersion presque parfaite des dot-in-rods dans le film de cristal liquide. L'introduction d'impuretés, par la suite, lorsque la solution a vieilli, doit causer une hétérogénéité locale du séchage menant à la formation d'inhomogénéités dans l'évaporation, causant à leur tour des concentrations locales associées aux amas lors de la formation de films hybrides. On remarquera que ces inhomogénéités n'affectent pas le cristal liquide lui-même et ne créent pas de variations d'épaisseur à la même échelle. On peut quand même remarquer que notre intérêt se porte sur les *amas* de particules plutôt que des particules individuelles séparées. En effet, ces dernières ont déjà été étudiées de façon détaillée dans le chapitre 3 et un tel échantillon, avec des particules séparées de plusieurs centaines de nanomètres les unes des autres, n'offre un intérêt que somme toute très limité pour l'étude du comportement d'agrégats de particules.

Afin d'obtenir des densités de particules suffisantes pour permettre l'acquisition d'une quantité suffisante de données, la méthode de dépôt par *spin-coating*, expulsant une grande majorité de la solution déposée sur le substrat de PVA frotté, s'est avérée inadéquate. Nous sommes donc revenus à une méthode de dépôt dite par goutte afin de conserver l'ensemble des particules déposées dans la structure finale de cristal liquide. Etant donné que la concentration initiale de la solution de particules était inconnue, nous avons procédé par expérimentation empirique afin d'aboutir à une gamme de dilutions permettant de réaliser des échantillons non constitués de particules uniques, mais dont les amas représentés par les spots en photoluminescence ne se toucheraient pas, rendant ainsi leur analyse possible par le programme de traitement algorithmique du signal. Le nombre de particules a pu alors être calculé sur plusieurs zones suivant l'épaisseur (donc le volume) de cristal liquide sur ces zones, ce qui nous a permis de retrouver la concentration initiale de la solution indiquée au début de ce chapitre, et de définir une dilution permettant d'arriver aux objectifs pour nos échantillons, ici une dilution de facteur 100.

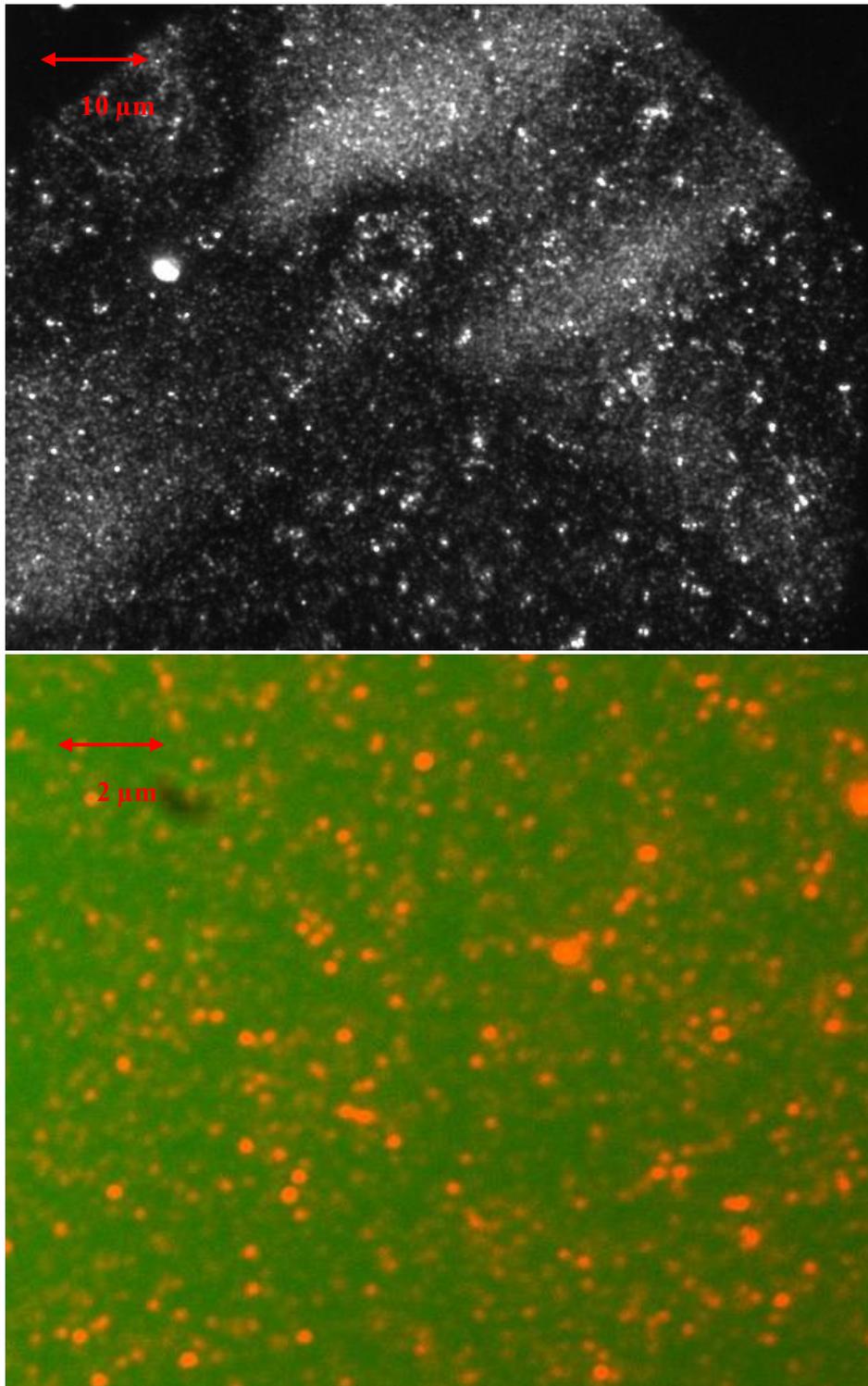


Figure 79 : Echantillon homogène de DiR sur stries huileuses, image brute (haut), zoom avec mise en surbrillance des spots individuels (bas)

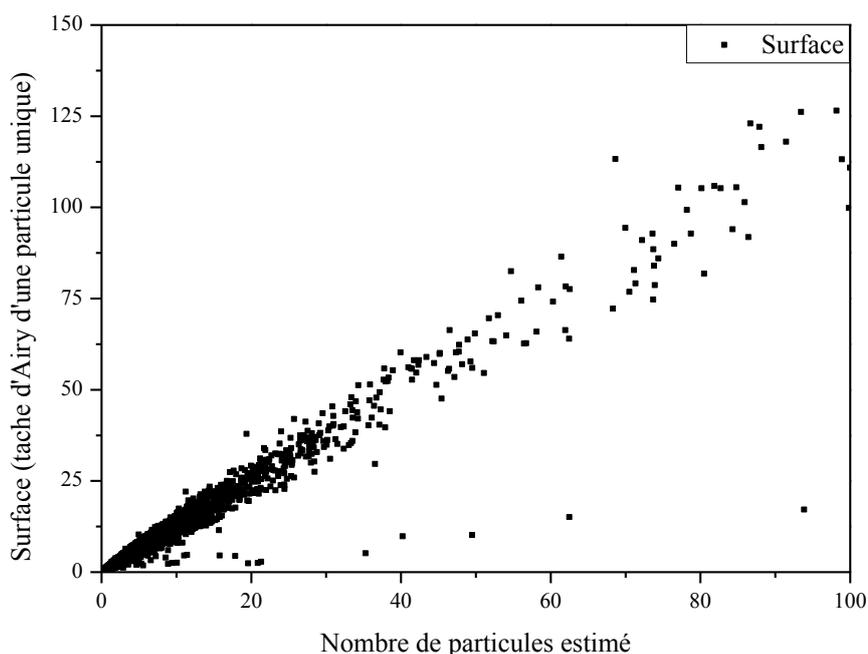


Figure 80 : courbe surface-intensité estimée de l'échantillon présenté en Figure 79, avec un nuage principal de pente 1 correspondant à un très grand nombre de spots formés de particules individuelles, et un nuage secondaire de pente 0,15 correspondant à des spots de densité intermédiaire, de type chaîne ou ruban.

4.2.2.2 Stabilisation des stries fines

Le type d'images de photoluminescence obtenu en Figure 78 et ayant servi pour la Figure 88 présente, en soi, une information importante pour la compréhension de nos échantillons et des phénomènes se produisant à leur surface. Nous avons déposé une solution de dot-in-rods dispersés dans du 8CB et du toluène, mais la dispersion observée est non seulement hétérogène, elle montre la formation de très nombreux agrégats de tailles variées, allant de la particule unique à des agrégats pouvant faire plusieurs microns de côté (Figure 74 et Figure 75). Ces agrégats, cependant, comme on peut le voir dans la Figure 88, restent circulaires alors même que l'intensité change d'un ordre de grandeur. Cette simple observation a elle aussi une importance non négligeable au niveau de la physique de l'auto-assemblage des particules dans les stries huileuses. En effet, si l'on fait l'hypothèse que les particules forment par exemple une unique chaîne de dix objets en contact et tous alignés dans l'axe de la chaîne, on considère donc une structure de plus de 200 nanomètres de long et de 7 nanomètres de large. La tache d'Airy associée à une telle structure aurait un rapport d'aspect différent de 1, et ce de façon suffisante pour que l'on puisse voir les taches être anisotropes lors de l'observation, ce qui n'est le cas nulle part. Nous avons donc la formation d'amas, probablement formés de plusieurs chaînes parallèles, au sein des stries huileuses.

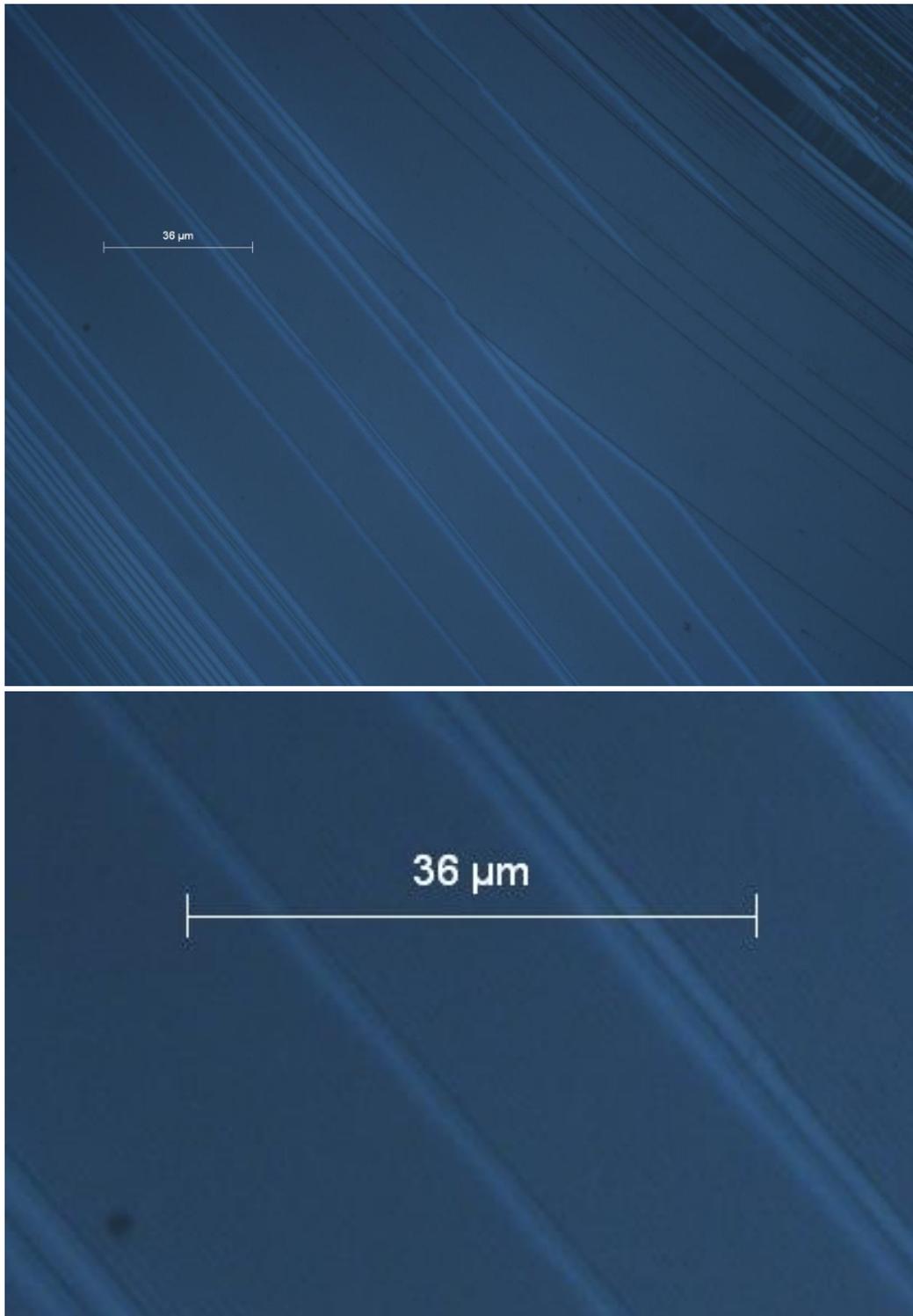


Figure 81 : échantillon de 8CB pur observé en microscopie optique avec polariseur et analyseur croisés (haut), zoom sur une structure de stries fines régulières avec stries larges initiales isolées (bas)

Il a été discuté à la fin du chapitre 2 que, au-delà des stries larges formées en même temps que le reste de la structure, un échantillon observé au cours du temps va progressivement se recouvrir de stries larges remplaçant les stries huileuses. En effet, celles-ci, dont nous avons discuté dans le chapitre 2, sont moins stables que les stries larges pour de grandes épaisseurs, et peuvent disparaître (particulièrement pour ces grandes épaisseurs) avec le temps.

Cependant, ce qui est vrai dans le cas d'un dépôt de cristal liquide pur sur une couche de PVA frotté ne l'est plus lorsque le 8CB est dopé avec des nanoparticules, dans notre cas les dot-in-rods. En effet, l'ajout de nanoparticules à la solution déposée entraîne un phénomène de stabilisation des stries huileuses, contrant la formation initiale des stries larges, permettant la formation de stries fines à des épaisseurs expérimentalement impossibles à atteindre pour des échantillons de 8CB pur, avec par exemple les stries fines présentées dans la Figure 83, qui dominent très nettement la structure d'un échantillon d'épaisseur supérieure à 300 nm. Ce phénomène trouve son explication dans le positionnement des particules au sein des défauts des stries huileuses, causant une réduction de leur coût en énergie et donc une stabilisation de leur structure. Cette observation suggère en particulier une plus petite densité en défauts aptes à piéger des dot-in-rods de diamètre 7 nm dans les stries fines par rapport aux stries larges. On peut également observer voir dans les deux images (Figure 82 et Figure 83) de légères taches informes plus claires, qui sont ici des amas concentrés de nanoparticules, suffisamment concentrées pour déformer localement les stries huileuses.

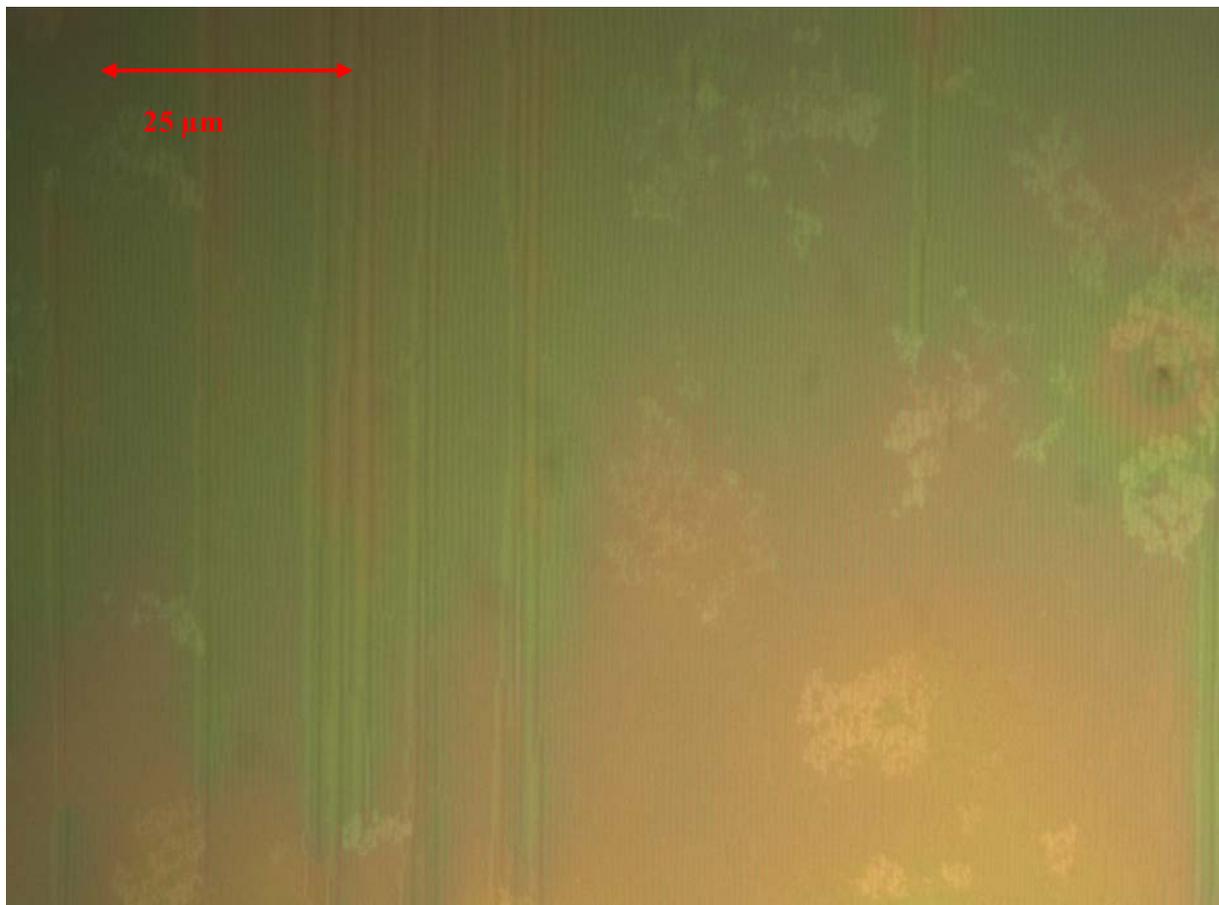


Figure 82 : échantillon de cristal liquide avec concentration élevée de nanoparticules, entraînant une stabilisation des stries fines à des épaisseurs dépassant les 300 nm, phénomène presque impossible à observer sans la présence de particules.

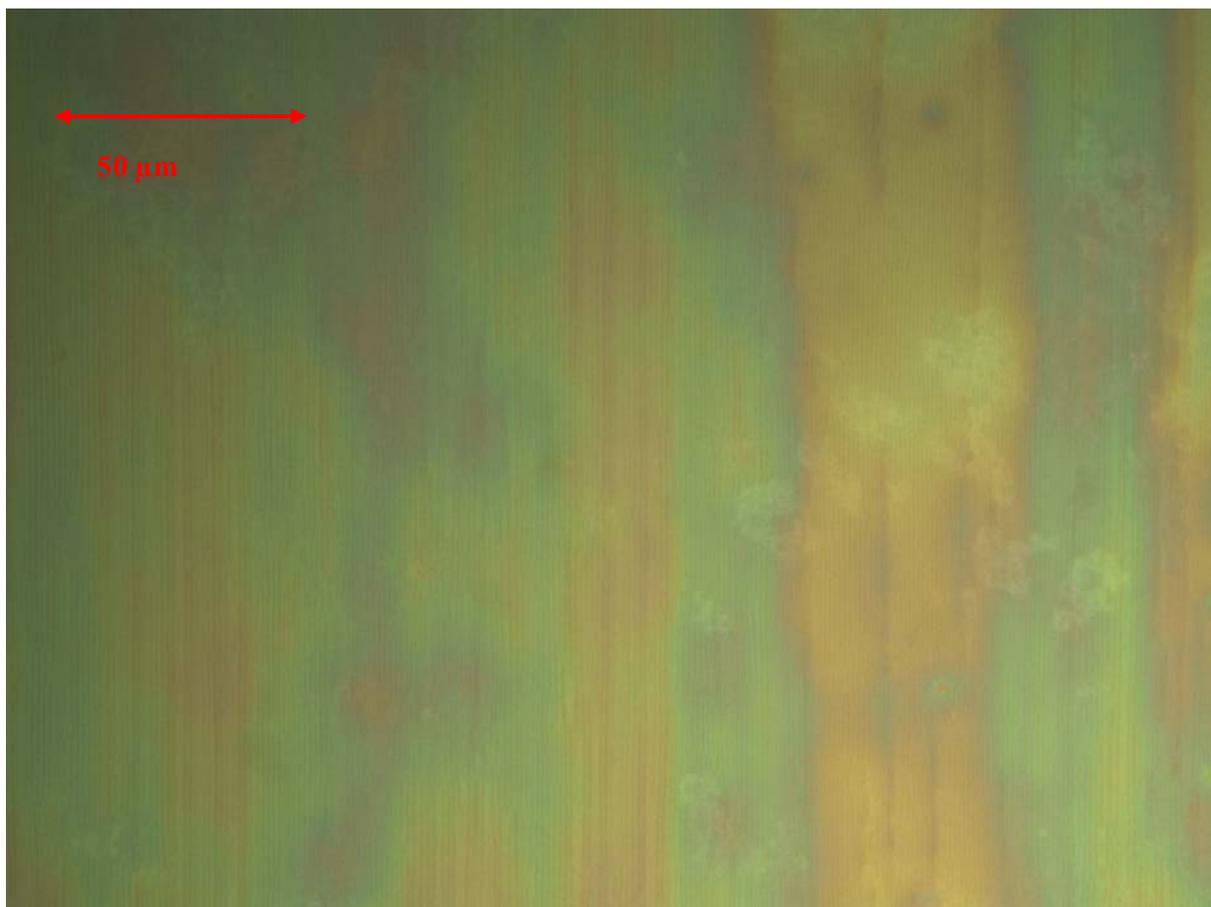


Figure 83 : échantillon épais stabilisé par des nanoparticules.

Si la présence de particules permet de stabiliser initialement les stries huileuses, elle n'empêche pas, sur une période de plusieurs jours, de voir l'apparition sur une grande partie de l'échantillon de stries larges venant recouvrir celui-ci et remplacer les stries huileuses, le phénomène ayant pu être observé aussi bien en microscopie optique polarisée que sur le setup de microscopie en photoluminescence, avec comme aspect important du phénomène que les amas de particules ne subissent pas de déplacement apparent ou de changement de taille lors de la transition d'une structure de stries fines à une structure de stries larges.

4.3 Interprétation des données de surface et d'intensité

4.3.1 Résultats

Pour la configuration utilisée dans les mesures présentées ici, la surface S_0 associée à une particule unique est évaluée à environ $125 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ et la surface S' à 154 nm^2 (22 nm par 7 nm pour les particules). Pour simplifier la lecture des données et leur interprétation, il apparaît utile de travailler non pas avec la surface et l'intensité des spots, mais davantage avec le rapport de ceux-ci avec les valeurs S_0 et I_0 associées à une particule unique. De cette façon, on peut considérer chaque spot en nombre de particules et en surface équivalente. Pour cela, nous avons donc besoin de connaître l'intensité associée à une particule unique.

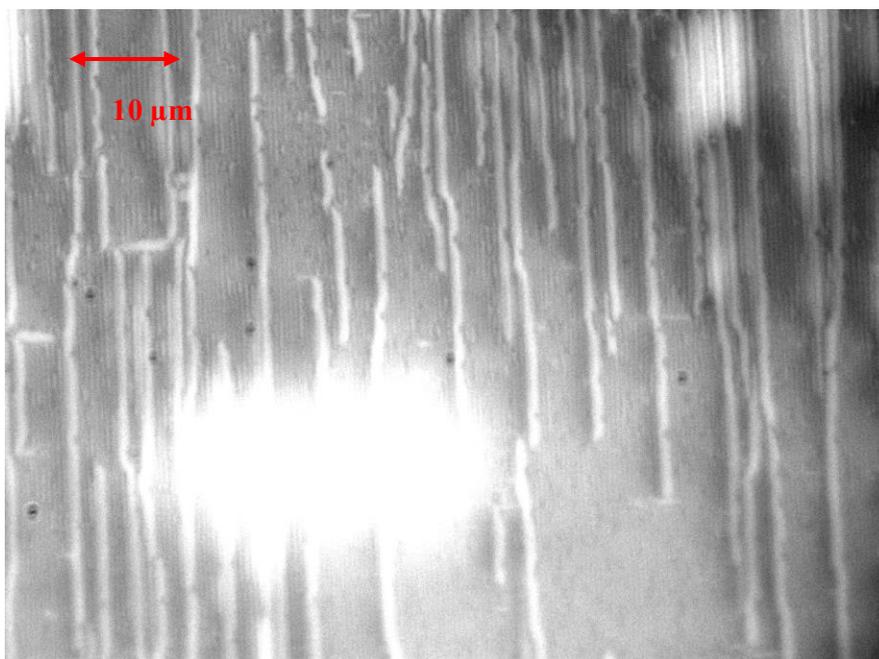
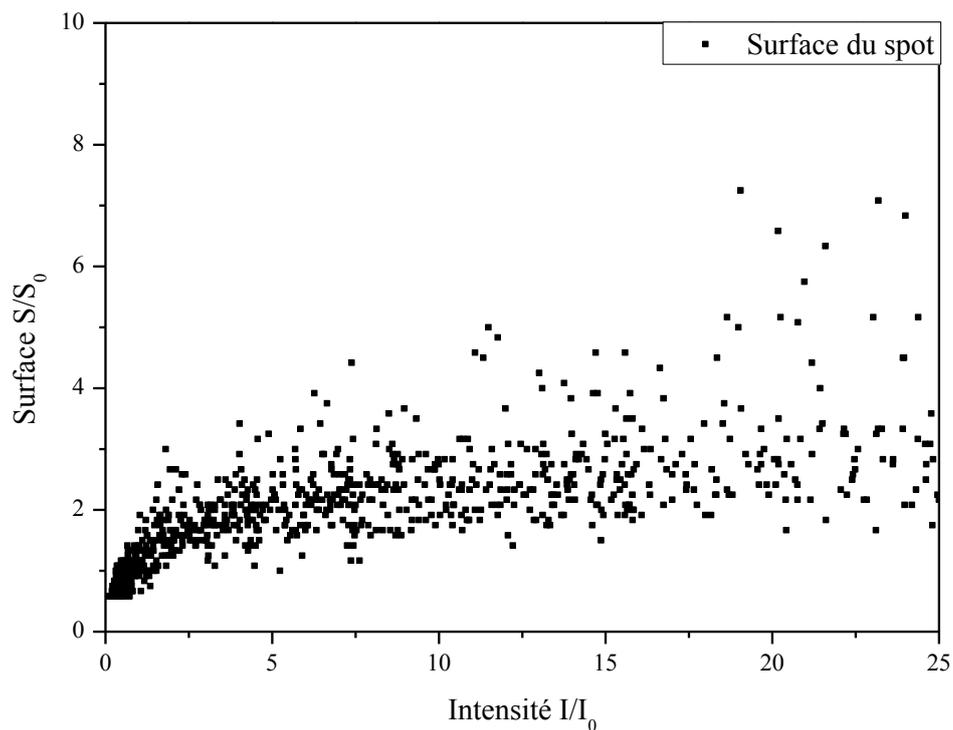


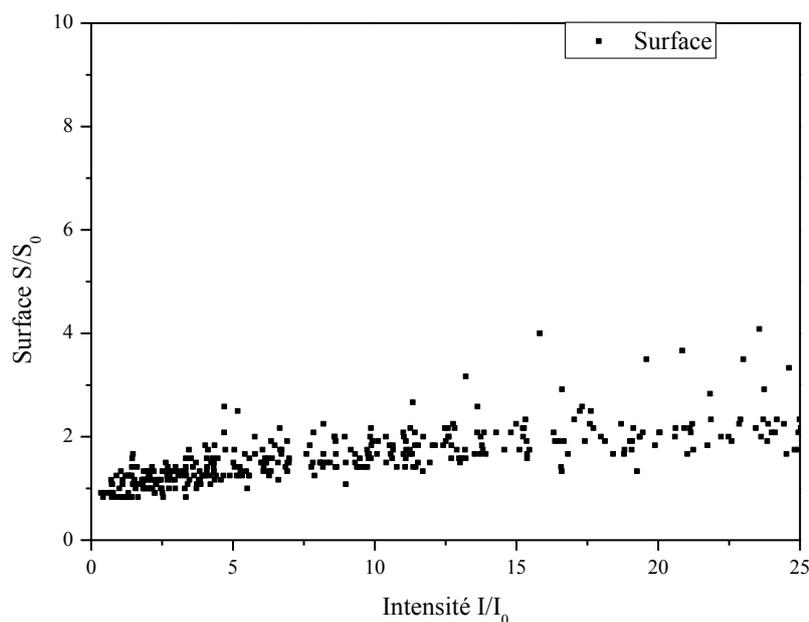
Figure 84 : nuage $S(I)$ d'un échantillon de grande épaisseur, approximativement 260 nm (haut) et image en réflexion du même échantillon (bas)

La mesure de l'intensité de référence I_0 présentée dans la partie 4.1.4 et a été initialement utilisée comme référence ($I_0 = 21500$). Cependant, il s'est avéré nécessaire par la suite de la modifier d'un facteur 2, comme il le sera expliqué de façon plus détaillée dans la partie suivante. Nous obtenons avec cette nouvelle valeur de I_0 des graphes normalisés, pour lesquels les pentes critiques s'expriment comme :

$$\underbrace{1}_{\substack{\text{pente pour} \\ \text{des particules} \\ \text{isolées}}} > \underbrace{2,88 \cdot 10^{-3} l}_{\substack{\text{pente pour} \\ \text{une chaîne} \\ \text{de particules}}} > \underbrace{\left[\frac{2 \cdot a \cdot l}{k \cdot S_0} + \frac{l \cdot l'}{S_0} - \frac{l \cdot l'}{k \cdot S_0} \right]}_{\substack{\text{pente pour un ruban de} \\ \text{particules}}} \sim \frac{2,88 \cdot 10^{-3} l}{k} > \underbrace{1,1 \cdot 10^{-3}}_{\substack{\text{pente pour} \\ \text{une structure} \\ \text{compacte}}}$$

Nous avons alors étudié des zones de diverses épaisseurs et de couverture par stries fines et larges obtenues après dépôt d'une solution de cristal liquide chargée d'une dilution d'un facteur 100 de la solution-mère de dot-in-rods. L'épaisseur locale du film de cristal liquide est connue grâce à la relation présentée dans les chapitres 1 et 2 entre la période des stries et leur épaisseur dans le cas des stries fines. Les stries larges, elles, ne présentent pas de relation aussi connue, mais, étant donné la dynamique de leur formation au cours du temps et les observations de couleur avec de la microscopie optique en polarisation, elles sont supposées être d'épaisseur voisine de celles des stries huileuses proches. Nous avons, dans la zone présentée en Figure 84, une épaisseur d'environ 260 nm, dans la Figure 85 autour de 150 nm, une épaisseur inférieure à 110 nm dans la Figure 86 et de 240 à 300 nm dans la Figure 87, suivant les endroits dans cette zone. Les densités moyennes en dot-in-rods sur ces échantillons sont comprises entre 7 et 8 particules par μm^2 .

La courbe représentant la surface en fonction de l'intensité, présentée en Figure 84, apparaît comme on peut bien le voir suivant un nuage de points avec différentes zones. Pour les intensités situées entre 0 et 1, on voit un premier nuage de pente approximativement égale à 1, qui s'interprète comme la variabilité d'intensité propre aux nanoparticules fluorescentes uniques que nous étudions dans ces travaux. Le reste du nuage, à savoir les points à partir d'une intensité unitaire, est caractérisé par une variabilité des pentes, s'échelonnant entre environ 0,02 pour le bas du nuage et 0,2 pour le haut (ici les valeurs extrêmes), et une poignée de points dans le prolongement de la pente initiale. Nous pouvons donc commencer le travail d'interprétation de ces données en fonction des calculs faits précédemment.



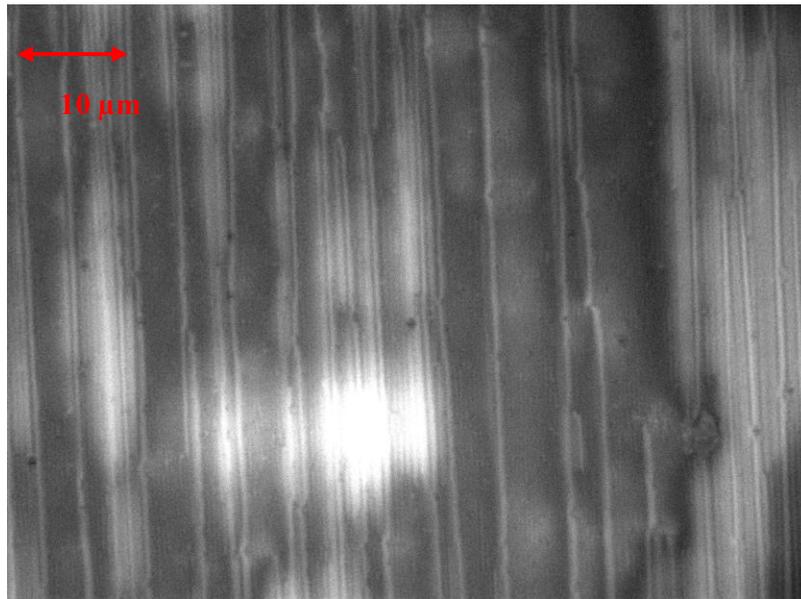


Figure 85 : nuage $S(I)$ d'un échantillon d'épaisseur 150 nm (haut) et image en réflexion du même échantillon (bas)

Lorsque l'on compare différents échantillons observés, on vérifie la présence continue d'un nuage large de pente 0,035 mais, comme présenté en Figure 85 pour un échantillon environ d'épaisseur 150 nm, on peut constater une densité de points bien plus faible pour la zone de pente élevée.

Dans l'échantillon, d'épaisseur 150 nm (Figure 85), observé sur des stries d'épaisseur plus faible, on assisterait alors à une structuration plus marquée, mais qui présente néanmoins des données très différentes de ce que produirait, par exemple, une agrégation compacte. Le nuage visible est compris entre des pentes moyennes de 0,12 et de 0,025, qui correspondent respectivement à un écart de 42 nm environ entre les particules et un écart de 9 nm. Cette dernière valeur impliquant une structure avec une partie des particules parallèles les unes aux autres dans une chaîne perpendiculaire à leur grand axe, puisque cette distance est inférieure à la longueur des particules elles-mêmes. On voit aussi une forte réduction du nombre de spots associés aux faibles densités, à savoir les pentes élevées. Cette réduction est à nouveau observée pour un autre échantillon de très faible épaisseur, inférieure à 110 nm :

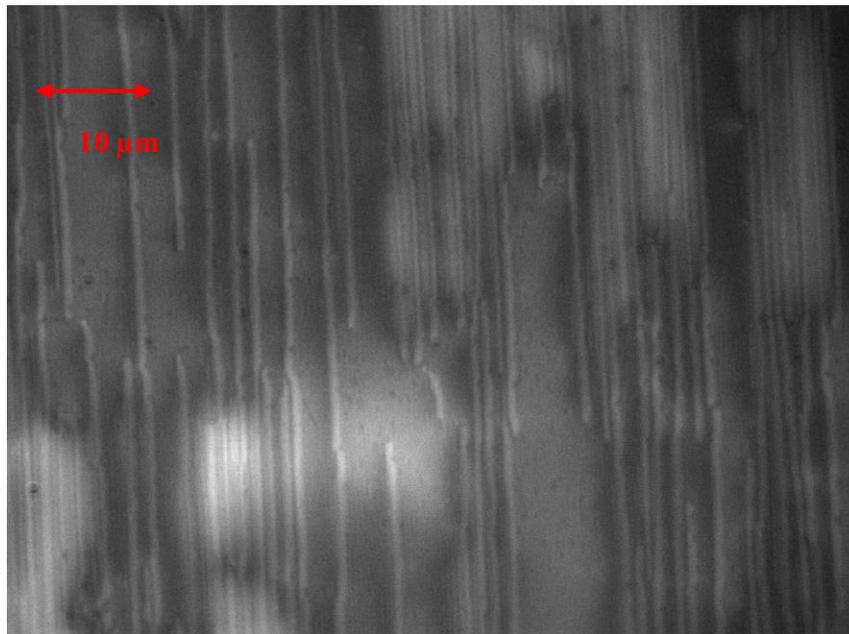
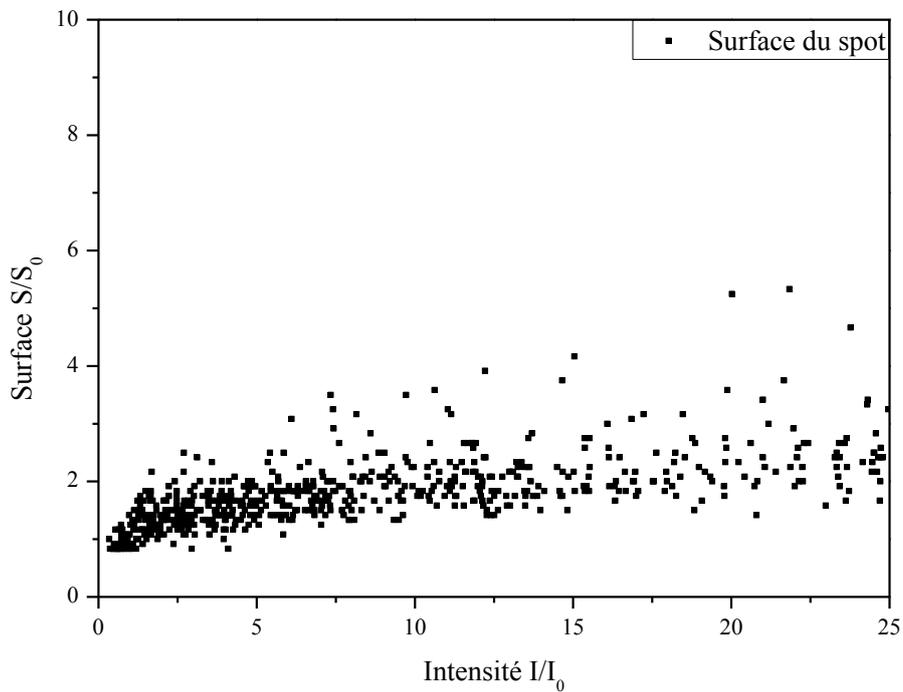


Figure 86 : nuage $S(I)$ d'un échantillon d'épaisseur inférieure à 110 nm (haut) et image en réflexion du même échantillon (bas)

On voit à nouveau, dans cet échantillon, une pente pour le nuage principal aux alentours de 0,035, suggérant la présence de particules proches et parallèles, tandis que, dans le cas de stries épaisses (jusqu'à 300 nm), les spots à faible densité font un retour apparent dans la distribution des particules au sein des stries huileuses (Figure 87) avec une courbe $S(I)$ plus proche de la première (Figure 84).

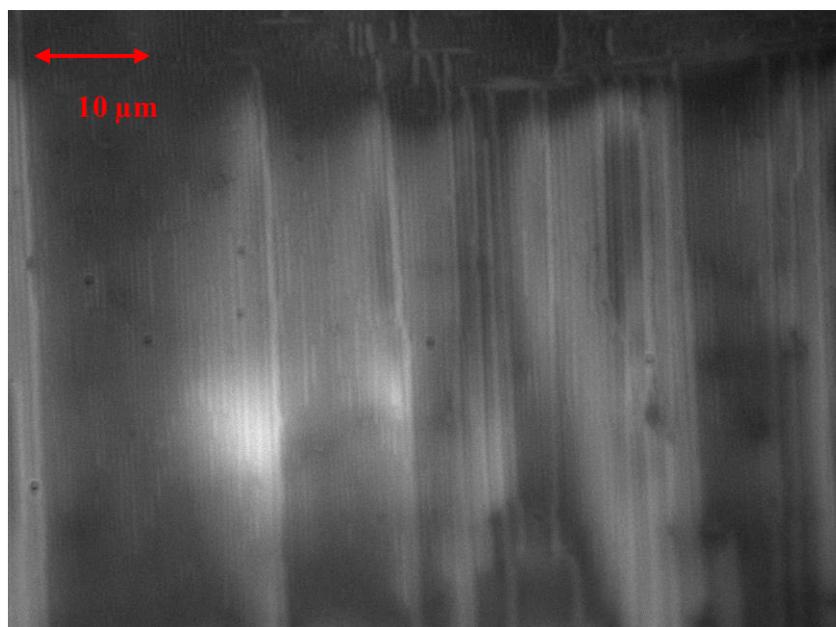
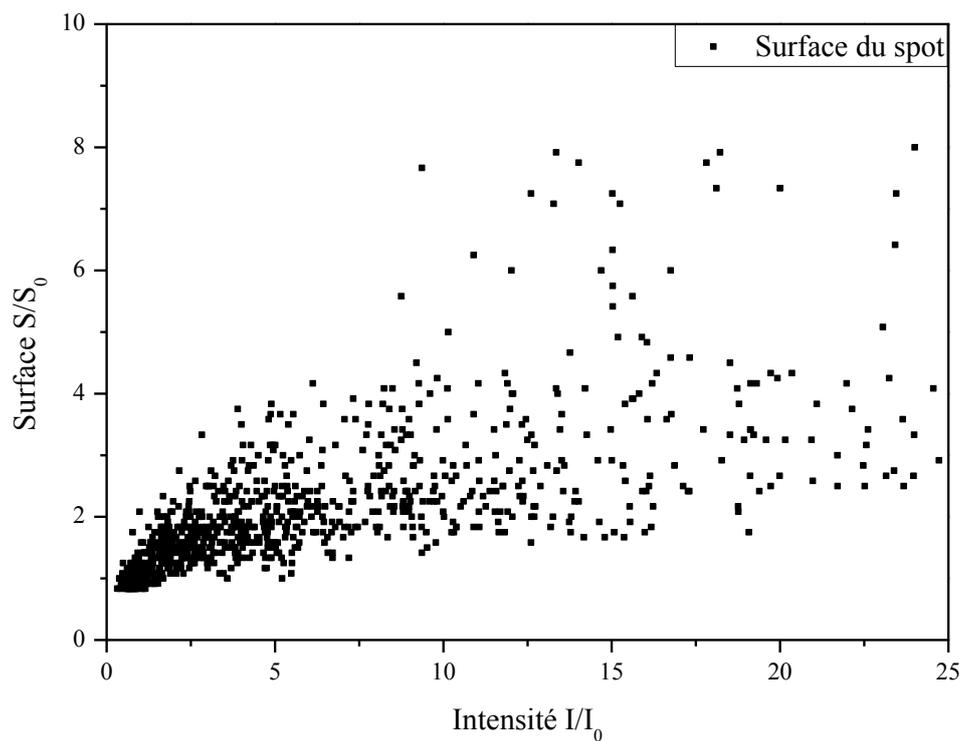


Figure 87 : nuage $S(I)$ d'un échantillon d'épaisseur proche de 300 nm(haut) et image en réflexion du même échantillon (bas)

Il semble donc exister une corrélation entre l'épaisseur du film – et donc la largeur des stries huileuses et l'auto-assemblage des particules en leur sein, allant au-delà du phénomène d'alignement observé dans le chapitre 3, une grande épaisseur facilitant la formation de spots de grande taille et de faible densité. Les faibles épaisseurs, elles, permettent toujours la formation de spots avec un grand nombre de particules, mais avec une densité bien plus élevée.

4.3.2 Localisation des spots dans les stries – Discussion

Un tel phénomène implique une possible modification dans l'interaction des particules avec les stries lorsque l'épaisseur de celle-ci change. Pour déterminer la corrélation de la densité en dot-in-rods et de l'épaisseur des stries observées, nous avons cherché de façon spécifique les spots à faible densité pour vérifier le positionnement et la nature des spots sur les images brutes. Il apparaît rapidement lors de cette vérification, en particulier sur les zones à forte épaisseur, que les spots de faible densité ne sont pas à proprement parler des spots, mais plus exactement des paires de spots, que l'on peut voir par exemple dans la Figure 88, avec un doublon et même un trio de spots en contact les uns avec les autres. Si l'on a plusieurs spots en contact et que ceux-ci ne présentent pas la même structure, ils vont alors être perçus par le programme de traitement algorithmique des spots comme un seul objet aux caractéristiques hybrides. Les données de celui-ci vont donc être faussées par la présence du plus petit spot qui induit un déplacement sur les deux axes par rapport à la position réelle du spot principal. De plus, lors des mesures de polarisation, lorsque l'intensité des deux spots va varier, mais de façon différente, il y aura une séparation et donc soit une perte du signal, soit de lourdes incohérences dans son apparence. De tels systèmes ne peuvent donc pas être retenus ni pour l'analyse des courbes $S(I)$, ni des mesures de polarisation cohérentes.

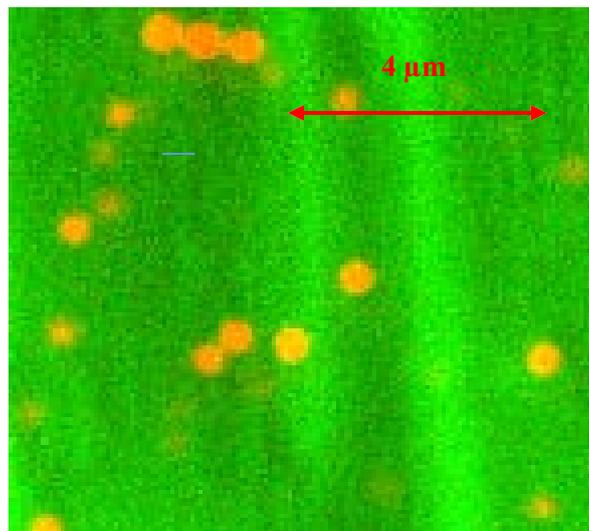


Figure 88 : zoom sur la partie centrale de l'échantillon de la Figure 84 (épaisseur ~ 110 nm, période ~ 520 nm)

Cela peut déjà, en soi, présenter une explication quant au phénomène que nous avons observé au niveau de la relation entre la largeur des stries et la présence de spots à faible densité, le nuage à pente élevée (donc densité faible) observé sur les zones de grande épaisseur étant un artefact dû à la façon dont les données sont traitées. Il a été considéré de modifier l'algorithme pour essayer de différencier ce type de points, mais un tel projet n'était pas compatible avec les contraintes de temps de notre projet. La conséquence est que, pour l'extraction de données telles que la densité ou la polarisation, nous excluons par la suite les spots de ce nuage. *La conclusion est également que les courbes $S(I)$ ne varient pas de façon significative avec l'épaisseur, avec*

une pente majoritaire autour de 0,035, qui ne peut être associée à des chaînes uniques de dot-in-rods, mais plutôt à des rubans.

L'influence de l'épaisseur des stries sur la propension de ces paires à apparaître dans les données finales peut alors s'expliquer de façon géométrique. Si nous considérons des spots venant se positionner aléatoirement sur la surface, on n'attend pas plus de doublons sur les zones épaisses plutôt que sur des zones fines. En revanche, si deux d'entre eux finissent leur trajet sur des stries voisines l'une de l'autre dans une zone spécifique des stries, leur distance serait alors supposée égale à l'intervalle des stries (si l'on fait l'hypothèse que les particules viennent se positionner non pas n'importe où dans une strie mais bien à des emplacements spécifiques). Dans le cas d'une strie de faible période, les deux taches d'Airy vont se recouvrir très fortement, limitant donc l'augmentation artificielle de surface, tandis que pour un échantillon plus épais, où la période des stries est plus grande, les taches d'Airy vont à peine se toucher, et former une structure qui correspond aux doublons discutés précédemment.

L'hypothèse nécessaire pour expliquer la relation entre les paires de spots et l'épaisseur des stries donne des informations sur l'arrangement des particules de CdSe:CdS dans les stries de cristal liquide, qu'il peut être alors intéressant d'explorer de façon plus poussée. Pour cela, nous avons simplement observé la superposition de l'image de réflexion et de photoluminescence pour déterminer où se positionnent, dans des stries visibles, les spots de particules. Nous connaissons la signification des zones claires et sombres des stries dans une configuration en polariseur et analyseur croisés, mais dans celle utilisée ici, sans polariseur, ces deux couleurs sont, d'après nos observations, inversées. Il apparaît alors que les spots viennent préférentiellement, presque uniquement, en fait se positionner à la limite entre les lignes blanches et noires, qui, dans une configuration en polariseur et analyseur croisés, correspondent respectivement aux zones plates et aux murs des stries huileuses. Lorsque l'on considère la structure des stries huileuses, telle que présentée dans la Figure 89, on voit que les particules se positionnent soit dans le joint de grain tournant, soit dans les extrémités de la couche nématique des stries. Cependant, cette dernière peut être exclue puisqu'il n'y a pas de raison pour que les particules évitent le centre de cette couche en faveur de ses extrémités. Il apparaît en particulier clairement que la zone de joint de grain plat, parallèle au substrat et au centre des stries, n'est pas favorable pour les dot-in-rods.

Si l'on considère alors un positionnement préférentiel dans les joints de grain tournants, on a habituellement trois dislocations parallèles dans lesquelles les particules peuvent se placer (ou une dislocation géante), ce qui est entièrement compatible avec les densités observées dans l'étude du nuage de points S(I), avec plusieurs chaînes parallèles formant un ruban. Notons néanmoins que la bonne orientation des dot-in-rods dans les stries, observée pour toutes les densités, n'est pas compatible avec une localisation dans un cœur de défaut trop large de type "dislocation géante". L'observation des spots eux-mêmes permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la structuration des particules, tout particulièrement pour les grands spots. En effet, si les chaînes deviennent trop longues par rapport à la largeur des rubans, les spots perdraient leur forme circulaire pour prendre une apparence déformée, d'ellipse, ce qui n'est pas observé même pour de très grands spots. Ceci implique en particulier que la longueur des

chaines dans les dislocations va rester du même ordre de grandeur que l'écart maximal entre les dislocations des joints de grain tournants.

On remarque aussi que le fait que les amas ne se positionnent pas dans les zones sombres, ici les murs de courbure, mais que certains spots de très faible intensité s'y trouvent, semble indiquer un critère de taille pour ces défauts particuliers. En effet, le positionnement de nanoparticules d'or de 4 nm de diamètre avait été réalisé auparavant avec un positionnement dans ceux-ci (Coursault, 2013).

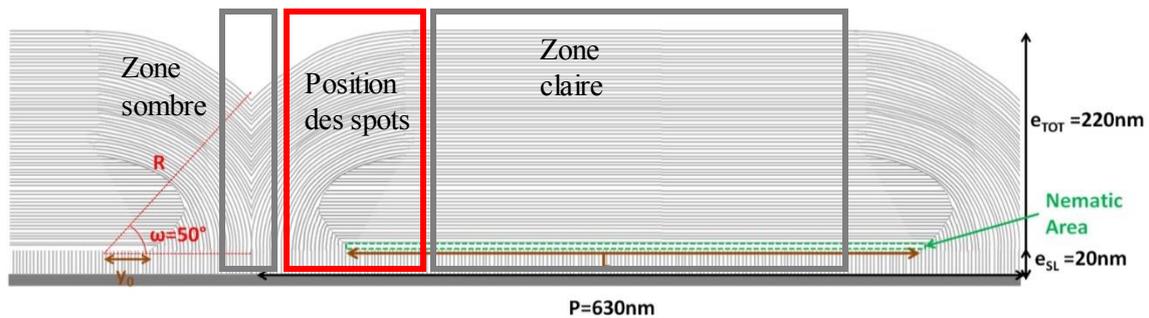


Figure 89 : schéma de la structure d'une strie fine, avec mise en évidence des zones observées dans la Figure 88

4.4 Analyse des données de polarisation

4.4.1 Mesure des degrés de polarisation

Nous avons analysé les degrés de polarisation des deux zones associées aux images de la Figure 84 (épaisseur des stries 260 nm ; période des stries 800 nm) et de la Figure 86 (épaisseur des stries 110 nm ; période des stries 520 nm). Après les mesures et leur analyse, l'algorithme va présenter une liste de spots avec leurs spots associés dans les images prises aux autres angles de polarisation, dans la mesure où ceux-ci ne se déplacent pas trop loin de leur position initiale durant la mesure et ne tombent pas sous le seuil d'intensité minimale. Cependant, il apparaît rapidement que les résultats obtenus vont être influencés par différents paramètres additionnels, rendant un certain nombre de spots non mesurables en polarisation. En effet, lors de l'observation en temps réel, il apparaît que certains des spots vont se déplacer, spécifiquement dans l'axe des stries huileuses, avec pour conséquence de sortir de la zone de reconnaissance de leur spot équivalent sur la première image, voire de l'image elle-même. Un autre phénomène observé est celui dit de clignotement, qui avait été remarqué aussi dans les mesures effectuées sur des particules uniques comme cause d'échec de nombreuses mesures, et qui est très visible sur l'observation microscopique. Les spots associés à des particules individuelles ou non vont être susceptibles de subir de brusques pertes d'intensité non liées à la polarisation relative de leur dipôle et du dispositif de sélection de la polarisation. Ce phénomène a cependant été vérifié comme étant lié directement à l'intensité du signal d'excitation envoyé sur les particules, tant avec la lampe à mercure qu'avec le laser dans le cas des mesures d'antibunching. Nous avons donc cherché à réduire la puissance transmise sur l'échantillon jusqu'à quasiment éliminer le problème, tout en maintenant une intensité suffisamment importante pour obtenir des données utilisables pour les spots des différentes tailles. Une observation individuelle des spots présents sur les 37 images considérées montre qu'au problème de déplacement, on rajoute un autre

élément réduisant le nombre de points mesurés avec succès, qui est cette fois-ci lié à l'algorithme de reconnaissance des points. Celui-ci a pour objectif d'associer d'une image à l'autre les spots, ceux-ci étant définis dans leur position par celle de l'un des pixels de forte intensité. D'une image sur l'autre, cependant, un même spot peut être localisé de façon légèrement différente si les pixels changent d'intensité localement par combinaison du bruit de fond et de déplacement des particules du spot, avec pour conséquence potentielle de faire quitter au spot d'une image intermédiaire la zone de reconnaissance définie avec l'image de référence. Il s'agit d'un problème qui affecte de façon aléatoire les spots sur l'échantillon mais qui n'en retire pas suffisamment de la mesure finale pour nuire à la valeur scientifique de celle-ci. Enfin, nous avons à considérer les doublons qui avaient été discutés au préalable. Nous observons donc, parmi les données brutes, deux types de spots : ceux avec un degré de polarisation mesurables, comme en Figure 90, et ceux que nous allons exclure. De ces derniers, nous avons tout d'abord les amas qui se sont formés dans la solution et qui se sont déposés sur le substrat, et qui sont caractérisés par des intensités importantes sans polarisation mesurable, ils représentent 16 % des spots détectés. Leur intensité moyenne est de 24 particules par spot, ce qui renforce l'hypothèse qu'il s'agit bien de larges amas, probablement formés en solution. Il y a ensuite une seconde catégorie de spots éliminés, qui se manifestent par une variabilité en intensité et en surface très importante, avec un rapport signal sur bruit trop faible pour permettre une mesure de degré de polarisation ou d'orientation : ces spots sont formés de doublets ou de particules qui clignent. Ces derniers pourraient éventuellement être exploités avec une intensité incidente plus faible, mais il faudrait pour cela disposer d'un équipement et d'un environnement suffisamment améliorés pour minimiser aussi bien le bruit de fond que le signal réfléchi par le cristal liquide (filtres de qualité encore supérieure). 12 % des spots détectés tombent dans cette catégorie. Enfin, nous avons la catégorie des spots dont le signal est tout simplement incomplet. Il s'agit de spots pour lesquels le programme n'a pas été en mesure de détecter suffisamment de points pour permettre un fit sinusoïdal, avec pour causes principales le déplacement des spots, la destruction des particules et les artefacts de mesure. Le déplacement, se faisant sous la forme de va et vient le long des stries sur de petites amplitudes lorsque l'échantillon a fini de sécher, peut aisément faire quitter la zone de détection associée à un spot particulier. A cela s'ajoute le phénomène complémentaire du clignotement, l'effondrement rapide de l'intensité de certaines particules, habituellement qualifié de "mort" de la particule, qui se produit lorsqu'un seuil de puissance est reçu par la particule, au-delà de celui causant le clignotement et qui diffère pour chaque particule. Ces éléments constituent la principale cause de perte de signal expérimentée par notre méthode, avec environ 34 % des spots concernés, nombre d'entre eux n'étant rien de plus qu'un spot trouvé lors de la mesure initiale et perdu presque aussitôt.

Nous avons donc, parmi les spots détectés, 66 % d'entre eux avec un signal analysable, et de ceux-ci, 56 % peuvent être utilisés. Des améliorations de l'algorithme sont là aussi prévues par la suite pour optimiser l'exploitation des données expérimentales brutes, pouvant pallier certaines des causes de perte de signal (doublets, déplacement), mais pas d'autres (clignotement, extinction).

Dans le cas des particules restant stables et subissant un faible déplacement durant les mesures, on retrouve cependant des données de polarisation semblables à celles obtenues dans le chapitre précédent avec les compteurs de photons. On peut voir sur la Figure 90 les données associées à un petit amas de cinq dot-in-rods, qui a subi un très bref clignotement lors du premier passage à son maximum.

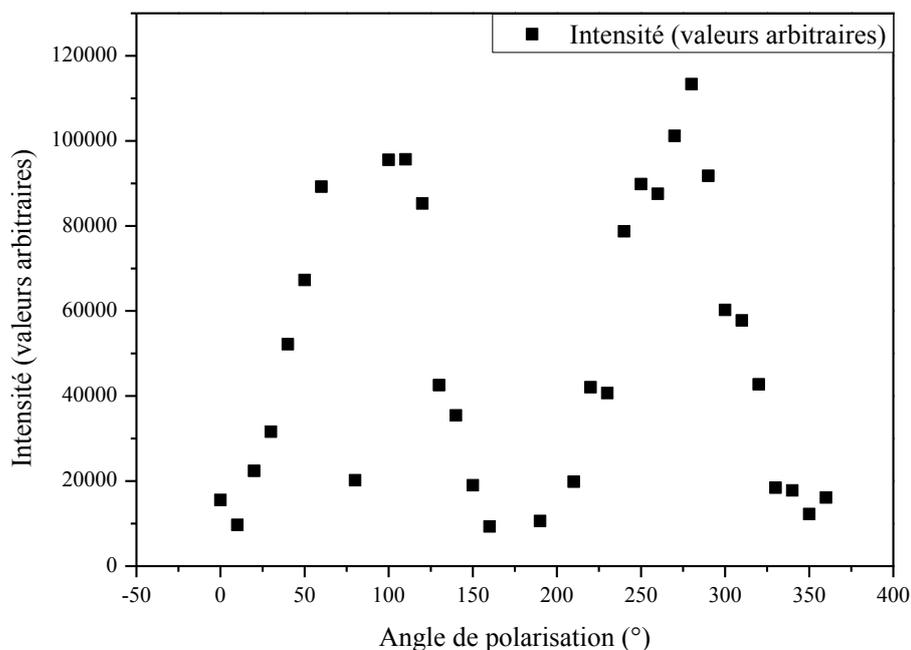


Figure 90 : nuage de polarisation pour un spot mesuré avec le setup décrit en début de chapitre

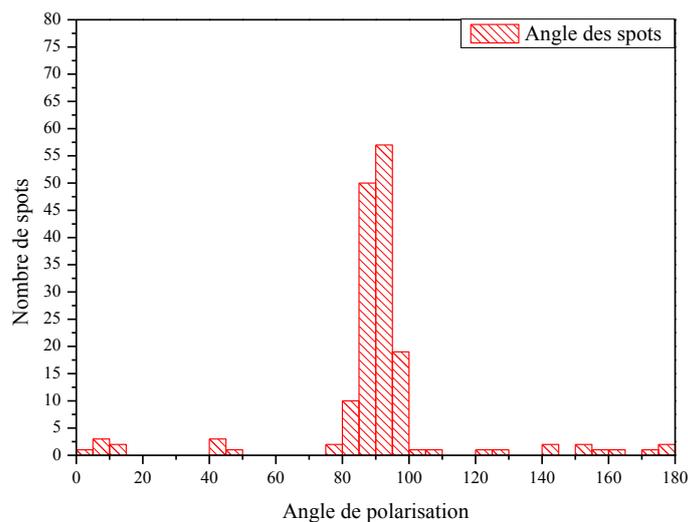


Figure 91 : histogramme de polarisation pour les spots sur l'échantillon fin

Les mesures réalisées ici ont été faites avec pour objectif une caractérisation des propriétés de polarisation associées aux divers spots visibles par microscopie en fluorescence. Ces données, présentées par exemple en Figure 90, peuvent être analysées de façon similaire à ce qui a été fait dans le chapitre 3, à savoir considérer l'orientation et le degré de polarisation des objets. Le principal ajout par rapport à cette série d'expériences est que nous observons ici des spots de nature largement plus variée que dans le chapitre précédent, où l'étude avait été limitée à des particules individuelles, émettrices de photons uniques. Comme présenté sur les graphes des figures précédentes, sont étudiés des amas de particules avec une variation de la quantité des émetteurs entre une et – pour des cas presque uniques et éloignés du nuage principal – cinquante particules, leur densité et, puisque pour chaque spot étudié nous avons ses coordonnées, la nature des stries (stries huileuses ou stries larges) dans lesquelles le spot est positionné est également un paramètre que nous pouvons prendre en compte.

Le premier résultat concerne l'orientation des amas, où l'on voit sur la Figure 91 que 140 des 162 spots mesurés forment un pic correspondant à l'orientation des stries huileuses (approximativement 90° dans le référentiel utilisé, $91,8^\circ$ lorsque l'on mesure l'angle fait par les stries par rapport à la référence du système), avec une moyenne à $88,9^\circ$ et un écart-type de $4,4^\circ$. Celui-ci est, on le remarque, plus petit que l'écart-type observé pour les particules uniques, ce qui peut être un effet de l'agrégation elle-même. *Nous observons donc un résultat fort en ce sens où les amas de particules sont orientés suivant l'axe des stries huileuses.*

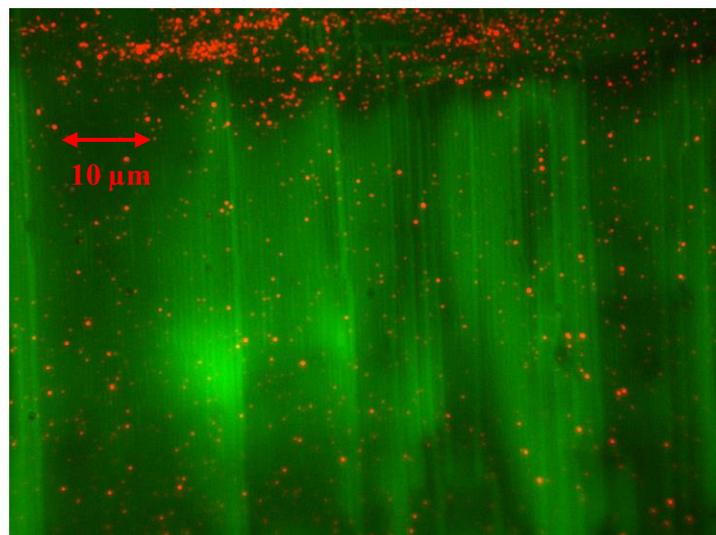


Figure 92 : superposition des images de réflexion et de photoluminescence pour l'échantillon de la Figure 88

L'étude des échantillons commence, comme pour les questions de structure discutées précédemment, par l'analyse des particules uniques, avec ici pour objectif de vérifier la cohérence de nos observations par rapport à celles du chapitre précédent.

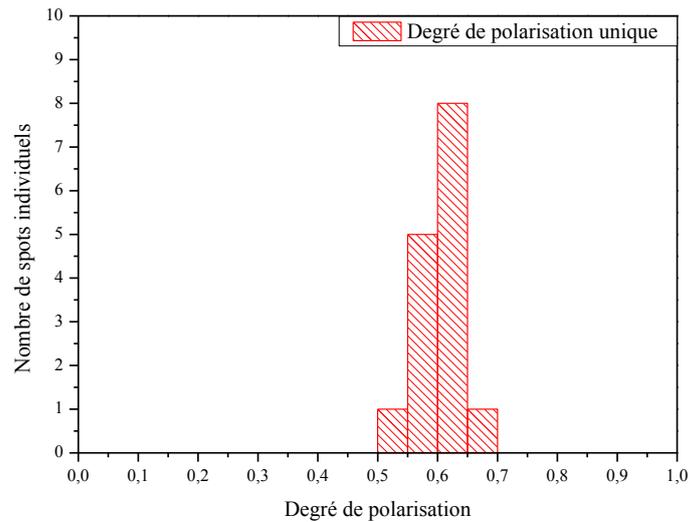


Figure 93 : histogramme des degrés de polarisation mesurés sur les particules uniques observées sur l'échantillon épais

Vingt-quatre particules uniques ont été trouvées et vérifiées avec la mesure d'antibunching. Les mesures présentées ci-dessus montrent les degrés de polarisation pour les quinze de ces particules uniques qui ont pu être localisées avec succès sur les images de photoluminescence, et qui confirment que nous avons un signal semblable à celui du chapitre précédent, validant la méthode de mesure utilisée pour obtenir un degré de polarisation crédible, de valeur moyenne 0,605 et d'écart-type 0,034, plus centré que dans les mesures effectuées dans le chapitre 3, où le degré de polarisation avait une valeur moyenne de 0,602 et un écart-type de 0,12.

En revanche, les données générales, incluant les amas, présentent une distribution sensiblement différente, tant sur un échantillon avec des stries huileuses de forte que de faible épaisseur :

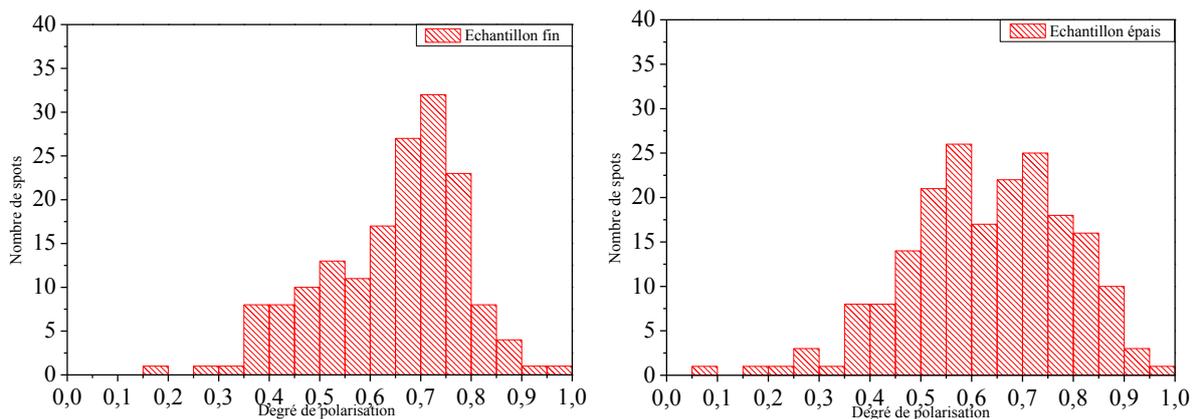


Figure 94 : comparaison des histogrammes généraux de degré de polarisation pour l'échantillon de 110 nm d'épaisseur (gauche) et l'échantillon de 260 nm d'épaisseur (droite)

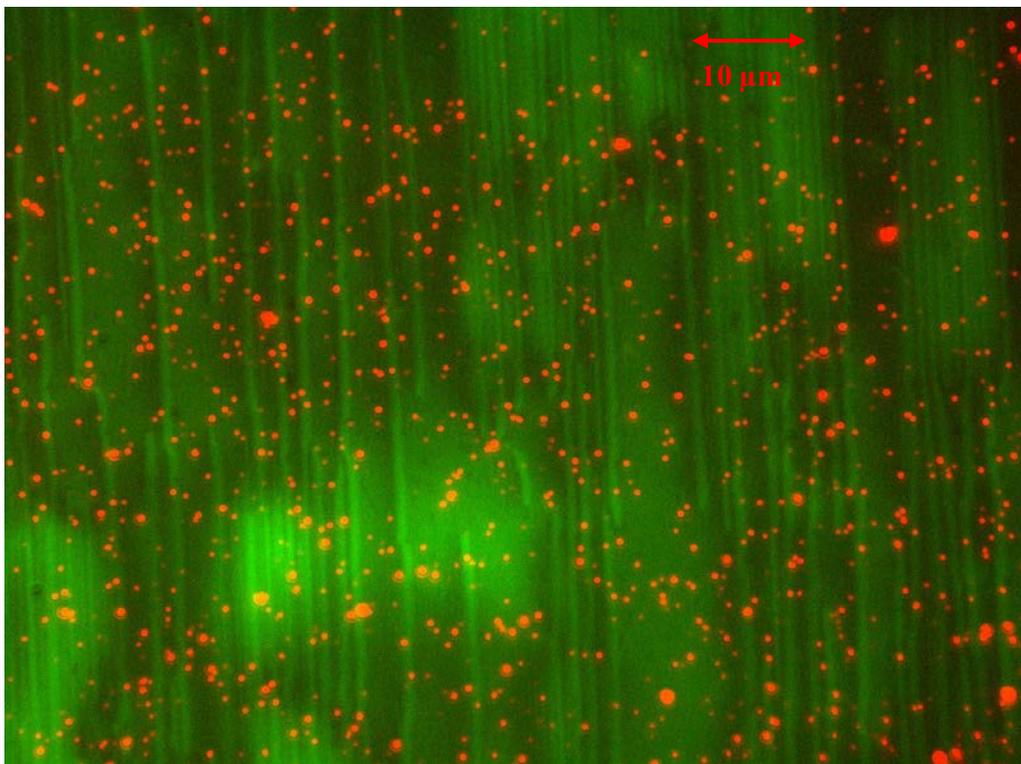
Le premier résultat, très clair, qui concerne les degrés de polarisation est que, contrairement à ce qu'on aurait pu penser intuitivement, ils ne diminuent pas, et soit ils sont très semblables en valeur à ceux des particules uniques (échantillon épais), soit les degrés de polarisation sont légèrement supérieurs (échantillon fine). Cela démontre d'ores et déjà que dans les auto-

organisations de dot-in-rods liées aux différents amas, la grande majorité des particules doit être orientée de la même façon, parallèlement aux stries.

4.4.2 Différences de comportement entre les structures de cristal liquide

La distribution en degrés de polarisation des spots présentée en Figure 94, se distingue fortement de celle des particules uniques, où elle était bien plus étroite et centrée autour d'une moyenne de 0,605. La première observation que nous pouvons faire est que, pour des mesures similaires, le comportement des degrés de polarisation semble différent pour deux échantillons aux épaisseurs différentes, 110 et 260 nm, ce qui tend à indiquer une influence des stries elles-mêmes sur le signal mesuré. Il est donc nécessaire de poursuivre l'analyse sur des données pour lesquelles nous sommes sûrs de la nature des stries associées. Ensuite, nous pouvons voir que, de façon surprenante, les degrés de polarisation tendent à légèrement augmenter par rapport à ceux de particules individuelles, alors que l'on se serait attendu à une décroissance lors de la formation d'amas, qui serait liée à une désorganisation des dot-in-rods, moins bien orientés dans les amas. L'étape suivante a été de localiser chaque spot à la surface des échantillons mesurés et de définir avec certitude leur position pour savoir si tel degré de polarisation vient d'un spot sur des stries fines ou des stries larges, dont la structure présente des différences supplémentaires pouvant avoir elles-mêmes un effet sur le résultat calculé.

Nous considérons donc la superposition des deux images, en réflexion et en photoluminescence, telle que présentée en Figure 95 et, pour chaque échantillon considéré, séparons les spots appartenant aux stries fines de ceux appartenant aux stries larges.



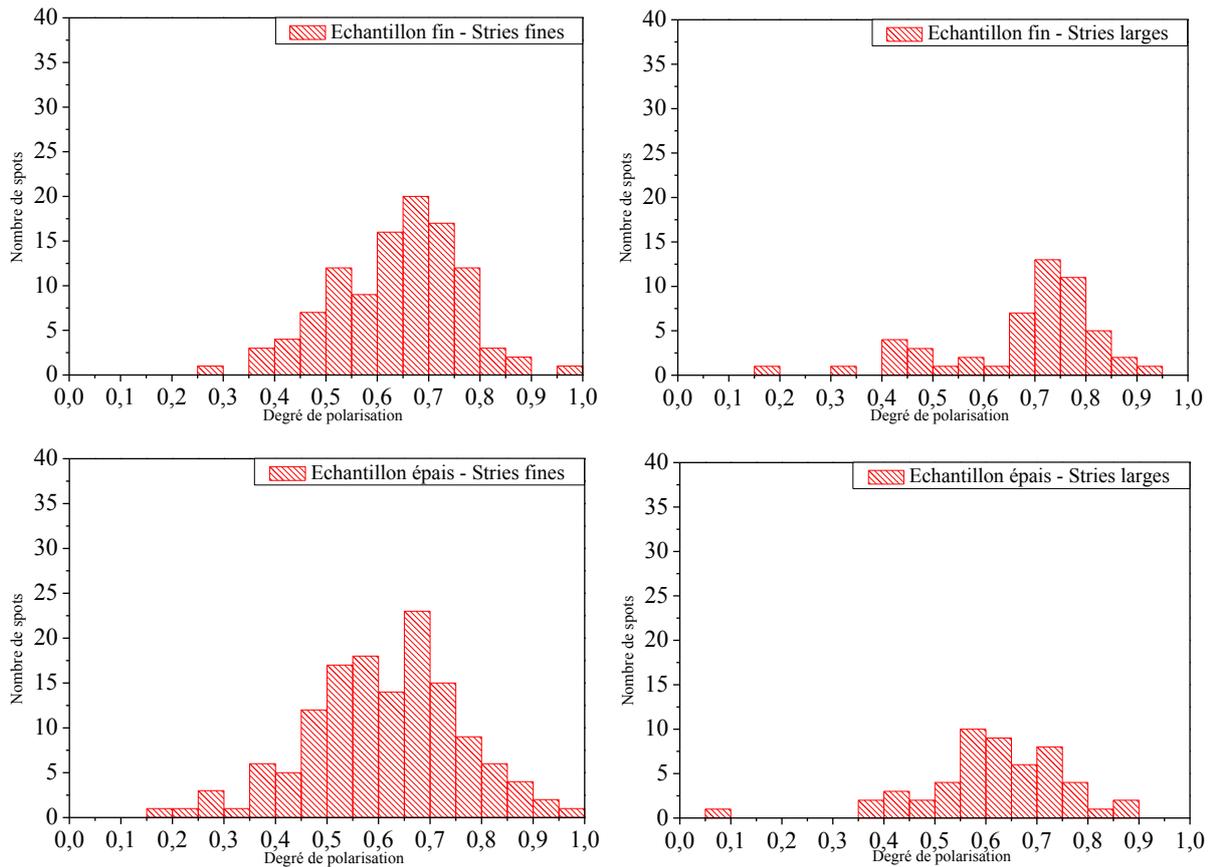


Figure 95 : mise en évidence du positionnement des spots sur des stries fines et stries larges de la zone d'épaisseur 110 nm (haut), histogrammes des degrés de polarisation des spots sur la zone fine, avec séparation des spots sur stries fines et stries larges (milieu), histogrammes des degrés de polarisation des spots sur la zone épaisse, avec séparation des spots sur stries fines et stries larges (bas)

Nous avons, sur l'échantillon fin, 106 spots mesurés sur des stries fines et 54 sur des stries larges tandis que l'échantillon épais a 138 spots sur des stries fines et 52 sur des stries larges. Une observation des échantillons par réflexion montre une proportion légèrement supérieure de stries larges sur l'échantillon de faible épaisseur par rapport à celui aux épaisseurs élevées. La zone fine observée présente environ 34% de sa surface couverte de stries larges tandis que la zone épaisse n'a que 27% de sa surface avec celles-ci. Les proportions de stries larges sur les zones observées correspondent ainsi à celles du nombre de spots observés sur les stries larges, ce qui implique que les spots n'ont pas de préférence de dépôt sur l'une ou l'autre des structures. Par contre, la moyenne des *intensités* sur les spots dans les stries fines et les stries larges est différente pour chacun des échantillons, plus élevée dans les spots sur les stries larges (environ 9 particules par spot pour les stries huileuses des deux zones, 10 particules pour les stries larges de la zone épaisse et 13 particules pour les stries larges de la zone fine). L'observation que la distribution des spots ne dépend pas de la localisation confirme un rôle majeur de l'évaporation du solvant. On peut alors se poser la question de savoir si la formation des amas se fait avant ou après la formation des structures de stries larges. Le traitement de la solution avant dépôt, avec l'utilisation d'un bain à ultrasons, tend à indiquer que les particules initialement déposées vont être séparées les unes des autres au moment du dépôt pour former des amas par la suite, pendant l'évaporation du substrat. Nos résultats suggèrent que les stries se forment avec une préférence des stries larges pour les amas denses, les stries de cristal liquide se formant dans un

deuxième temps, après que la concentration locale ait été déterminée par l'évaporation. Une deuxième hypothèse est celle d'une mobilité accrue des particules dans les stries larges, qui modifient pour les concentrations le nombre de dot-in-rods dans les stries, au détriment des particules uniques.

Les données traitées montrent une autre différence de comportement suivant l'épaisseur des échantillons, à savoir que dans le cas d'un échantillon épais, les degrés de polarisation se dispersent de façon similaire que l'on soit sur des stries fines ou des stries larges tandis que sur un échantillon de faible épaisseur, les spots sur les stries larges présentent des degrés de polarisation plus élevés que ceux sur des stries fines (DDP moyen pour les stries fines sur la zone fine égal à 0,638, il vaut 0,683 pour ses stries larges et, dans le cas de la zone épaisse, 0,613 pour les stries fines et 0,617 sur les stries larges, à comparer à 0,605 pour les particules uniques). Nous avons ensuite comparé la répartition des spots suivant le nombre de particules compris dans ceux-ci, en considérant l'hypothèse d'intensité des particules uniques obtenues sur les dot-in-rods sélectionnés par antibunching.

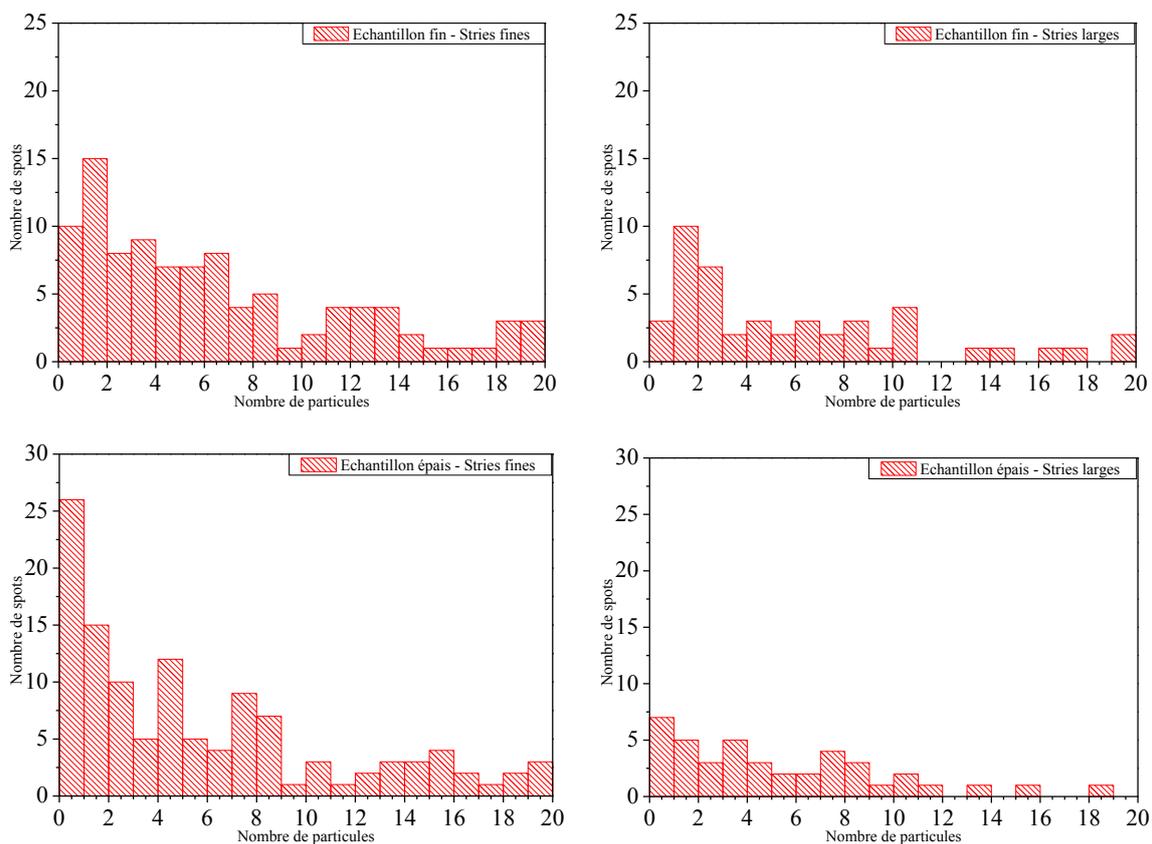


Figure 96 : histogrammes du nombre de spots sur la zone fine, avec séparation des spots sur stries fines et stries larges (haut), histogrammes du nombre de spots sur la zone épaisse, avec séparation des spots sur stries fines et stries larges (bas).

A nouveau, nous voyons une différence de comportement entre les zones au niveau de leur épaisseur, les spots sur la zone épaisse ayant tendance à avoir un maximum de spots associés à une particule unique, au contraire de l'échantillon fin. Il apparaît aussi que les spots sur l'échantillon épais présentent une décroissance progressive du nombre de spots lorsque la taille

de ces derniers augmente, proche de celle des stries fines sur la zone fine, mais très différente des spots déposés sur des stries larges. Cette décroissance n'apparaît initialement presque pas pour les stries larges de la zone fine, où l'on observe un pic entre 2 et 4 particules.

On revient alors à deux des éléments discutés avant, à savoir l'homogénéité du nombre de spots et l'hétérogénéité du nombre de particules, ainsi que la stabilisation des stries de grande épaisseur par la présence des nanoparticules. Nous avons ici un échantillon avec des stries de faible épaisseur (entre 100 et 150 nm) et un avec des stries de grande épaisseur (entre 240 et 300 nm). La zone fine a été étudiée le jour-même de la production de l'échantillon, et il est donc probable que les stries larges observées se soient formées dès le dépôt de la solution. Au contraire, la zone sur les stries épaisses a été mesurée le lendemain, et présente des stries de grande épaisseur très bien stabilisées, ce qui suggère que l'on se situe dans une configuration telle que celle de la Figure 83, dans laquelle les stries larges se sont formées au cours du temps.

Cette différence de formation des stries larges a alors une conséquence très concrète, qui est que les spots larges, qui se sont formés en même temps que les stries, vont s'être tous formés dans les mêmes conditions sur l'échantillon épais, puisque lors du dépôt, cette zone avait des stries fines de grande taille partout sur l'emplacement de l'image. De l'autre côté, pour l'échantillon fin, une partie des spots va s'être déposé sur une zone où se formaient immédiatement des stries larges. Cette hypothèse est renforcée par les valeurs moyennes mesurées sur les spots de chaque système. Dans les stries fines sur chaque échantillon, il y a approximativement neuf particules en moyenne sur chaque spot, tandis que pour les stries larges, on a une moyenne légèrement supérieure à dix particules par spot sur l'échantillon épais, et de treize particules sur l'échantillon fin, ce qui suggérerait que les stries se sont plutôt formées autour des amas concentrés. Les spots sur l'échantillon épais sont très semblables que l'on soit sur une configuration de stries fines ou de stries larges, n'ayant pas été réorganisés lorsque les stries fines ont été remplacées par des stries larges, tous les spots s'étant formés sur des stries fines. Au contraire, les spots des stries larges de l'échantillon fin se sont formés dans des conditions différentes, dès les premiers instants de l'échantillon, et présentent alors une configuration différente de leurs voisins des stries fines.

Nous voyons donc une différence dans l'auto-organisation des particules suivant qu'elles se déposent sur une zone fine ou épaisse, mais surtout suivant leur organisation sur des stries fines ou des stries larges dans les premiers instants de l'échantillon, quand les particules s'assemblent pour former des amas.

4.4.3 Analyse de la structure des spots de degré de polarisation connu

Enfin, nous pouvons comparer les deux courbes de surface fonction de l'intensité pour ces échantillons, en ne conservant que les particules pour lesquelles on a le degré de polarisation :

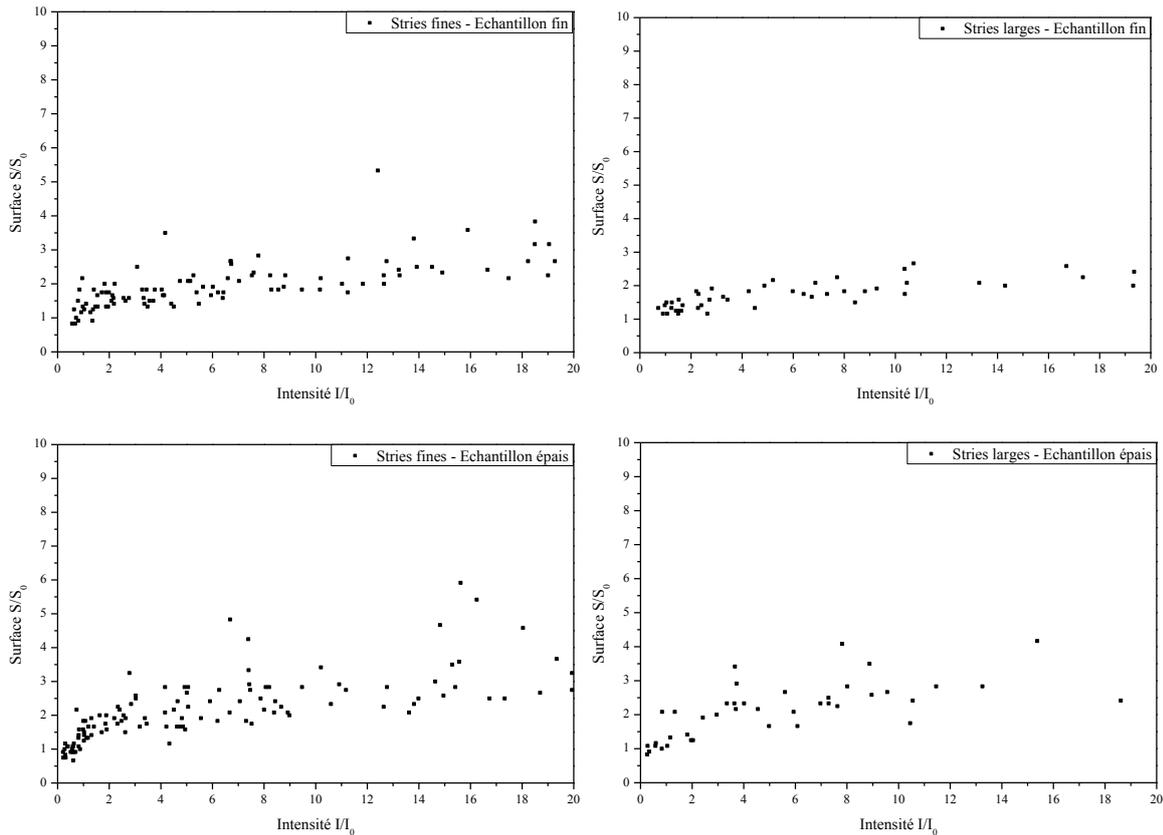


Figure 97 : courbes $S(I)$ des spots sur les stries pour la zone de faible épaisseur (haut) et de grande épaisseur (bas).

On voit ici deux éléments importants à considérer dans notre étude des effets de l'épaisseur sur l'assemblage des particules : en premier lieu, la pente principale de chacun des nuages de points est très similaire à l'exception de celle associée aux stries larges de la zone fine, où elle vaut environ 0,015. Ensuite, on observe sur le nuage associé à l'échantillon fin le faible nombre de points d'intensité réduite observé dans les histogrammes précédents, qui n'est pas observé dans l'échantillon épais. Au contraire, on y trouve un nuage de points centré sur la moitié de la valeur initiale de I_0 (calculée directement à partir des mesures sur particules uniques décrites plus tôt). Si l'on considère ces différentes données, on peut trouver plusieurs causes à celles-ci. Tout d'abord, l'intensité d'une particule unique pourrait être différente d'une zone à l'autre. Ensuite, on pourrait avoir des objets émettant un signal polarisé d'intensité approximativement deux fois plus faible que celui d'une particule unique et qui ne seraient pas des dot-in-rods. Enfin, la zone d'épaisseur fine pourrait présenter moins de particules uniques, qui seraient celles de très faible intensité visibles dans les données de l'échantillon épais, ce qui suggère que la valeur initiale de I_0 doit être corrigée.

4.4.4 Correction de l'intensité d'une particule unique

La première hypothèse est particulièrement improbable, puisque les observations ont été faites avec des conditions expérimentales identiques au niveau de l'illumination, des matériaux utilisés et des paramètres de mesures avec une absorption du 8CB suffisamment faible pour ne pas être une cause d'erreur à considérer. La seconde manque aussi de crédibilité, puisqu'il faudrait avoir des objets indifférenciables de nos nanoparticules, absorbant et réémettant aux

bonnes longueurs d'ondes tout en étant polarisés de façon similaire et d'intensité moitié moins grande que celle d'une particule unique, faisant une série de coïncidences difficile à envisager sérieusement.

Lors de la mesure initiale des particules uniques, vingt-quatre de celles-ci avaient été trouvées, mais seulement quinze de ces vingt-quatre ont été détectées de façon correcte et permettant de calculer leur degré de polarisation, laissant neuf particules non mesurées, venant renforcer la possibilité que la valeur moyenne calculée est incomplète. L'intensité réelle des particules uniques serait donc associée à ces valeurs manquantes, plus d'un tiers des valeurs totales, que nous évaluons en considérant qu'elles constituent l'extrémité basse du nuage comprenant le reste des points mesurés. L'observation des données obtenues avec le laser permet en outre d'évaluer l'intensité de ces particules "cachées", puisque celles-ci apparaissent comme des spots avec des teintes allant graduellement du vert sombre au blanc et pour lesquelles nous avons une échelle. En comparant ces spots avec ceux des particules connues, nous pouvons donc remonter à une estimation de l'intensité des particules inconnues. Par exemple, sur la Figure 98, nous avons la particule annotée "Test 1 Unique" qui avait été repérée avec une valeur de 25796 et la particule "Test 3 Unique" est l'une des particules manquantes. L'intensité totale des spots connus et inconnus sont mesurées manuellement avec le logiciel ImageJ et on trouve pour le spot inconnu 45,2% de l'intensité du spot connu, soit une valeur en intensité dans l'image en photoluminescence de 11659. En travaillant de cette façon et en considérant en outre les spots de faible intensité détectés sur le reste des images et présentés dans les graphes S(I), nous avons pu définir des valeurs estimées pour les différents spots non mesurés. On aboutit à une valeur moyenne d'environ 12500.

Cependant, si cette valeur confirme une diminution de I_0 , l'intensité des particules uniques, par rapport aux mesures issues de l'antibunching, nous avons privilégié une modification d'un facteur 2, en lien avec l'observation du nuage de point centré sur 0,5 des échantillons épais.

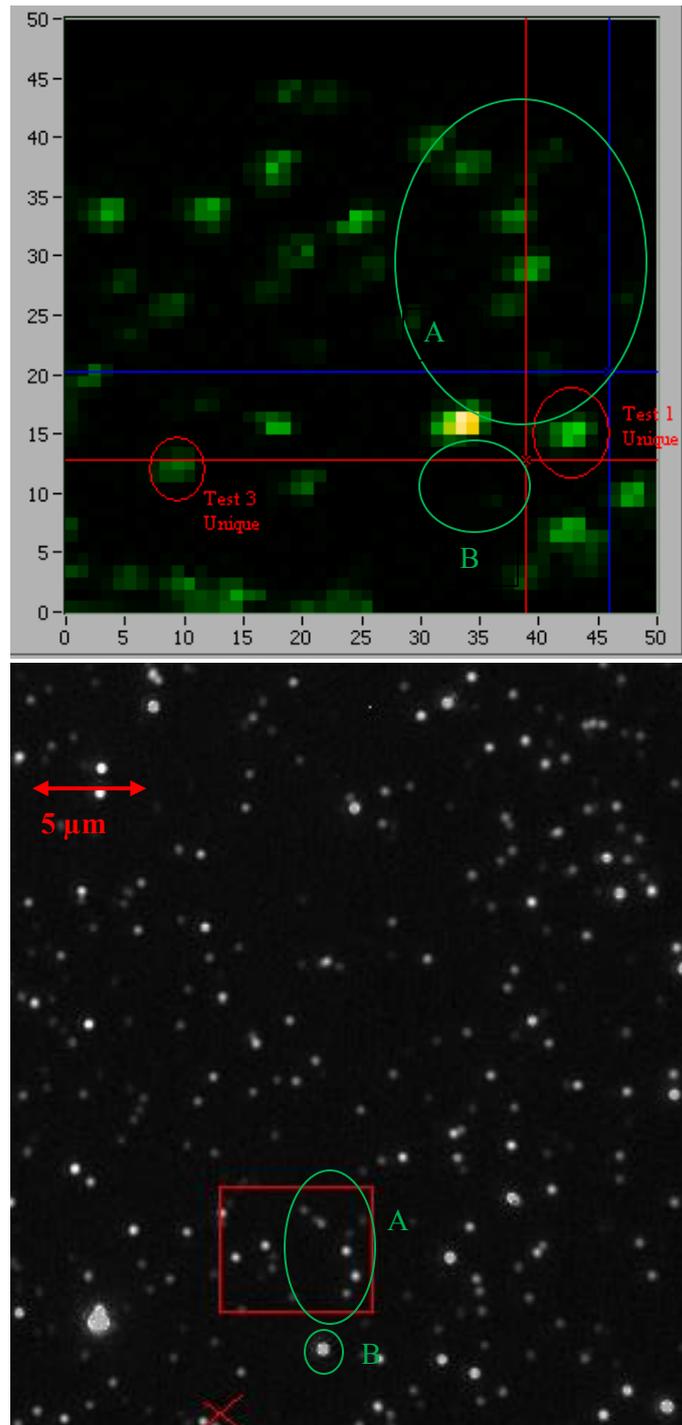


Figure 98 : comparaison des méthodes de repérage des particules et amas, avec le résultat du balayage de l'échantillon par un laser sur un carré de $15 \mu\text{m}$ de côté (haut) et une partie de l'image en photoluminescence (bas). Les patterns reconnaissables sur les deux images, A et B, sont entourés en vert.

En conséquence, nous devons reconsidérer les données existantes. Dans le cas des courbes $S(I)$, les nuages de points ne changent pas, si ce n'est avec une multiplication des valeurs dans l'axe des abscisses.

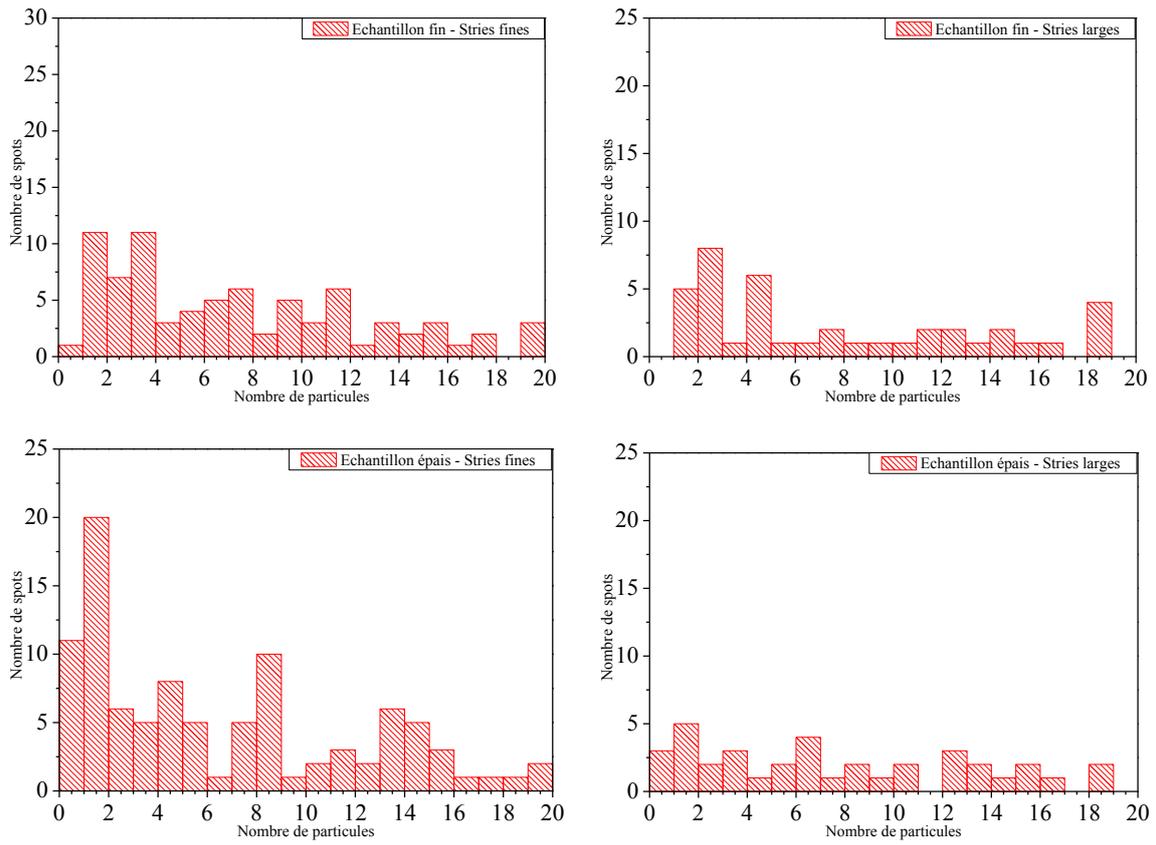


Figure 99 : histogrammes corrigés du nombre de spots sur la zone fine, avec séparation des spots sur stries fines et stries larges (haut), histogrammes corrigés du nombre de spots sur la zone épaisse, avec séparation des spots sur stries fines et stries larges (bas).

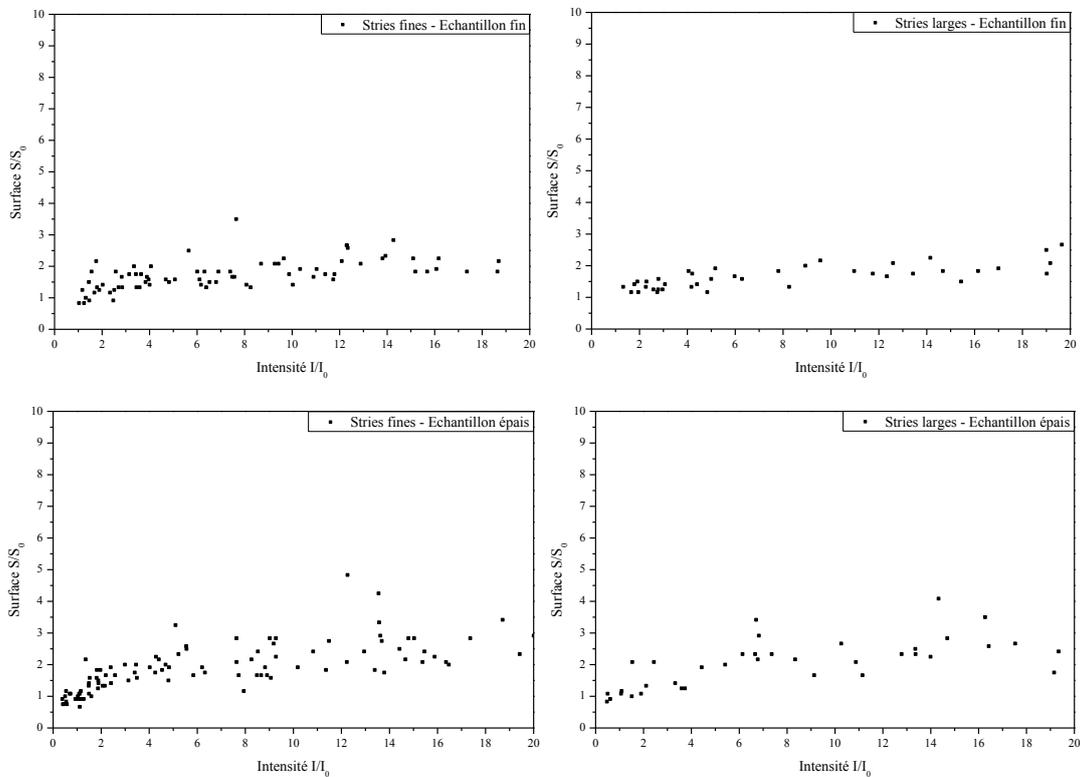


Figure 100 : courbes $S(I)$ des spots pour la zone de faible épaisseur (haut) et de grande épaisseur (bas) pour I_0 corrigé.

La correction des valeurs de l'intensité unique rend encore plus marquée la différence entre la zone fine et la zone épaisse, avec un pic important entre I_0 et $4.I_0$ là où les spots dans l'échantillon épais, tant pour les stries fines que les stries larges, gardent leur pic principal autour de I_0 , donc de une particule, ce que cela suggère est que la zone de faible épaisseur, en particulier dans ses stries larges formées dès le dépôt de la solution, encourage la structuration des nanoparticules uniques vers des paires de particules et petits amas, causant non seulement les différences visibles ici entre les histogrammes, mais aussi les degrés de polarisation plus élevés vus en Figure 95. Il est intéressant de noter que, quel que soit le phénomène menant à la formation de ces paires, il n'est pas limité aux stries larges, puisque le degré de polarisation moyen dans les stries huileuses de la zone fine est lui aussi supérieur à celui attendu d'après les mesures sur les particules uniques. Leur organisation au sein des spots de grande taille dénote une densité élevée, puisque la pente des nuages une fois que l'agrégation commence (au-delà de deux à trois particules) est de environ 0,035 pour les différentes zones observées à l'exception des stries larges sur la zone de faible épaisseur. Sur cette zone, le nuage ne présente pas le début du nuage associé aux particules uniques et au début de l'agrégation, mais une seule pente de valeur approximée à 0,02, qui implique un positionnement des particules à faible distance les unes des autres, de façon presque compacte, *mais qui ont un degré de polarisation supérieur à celui de particules individuelles.*

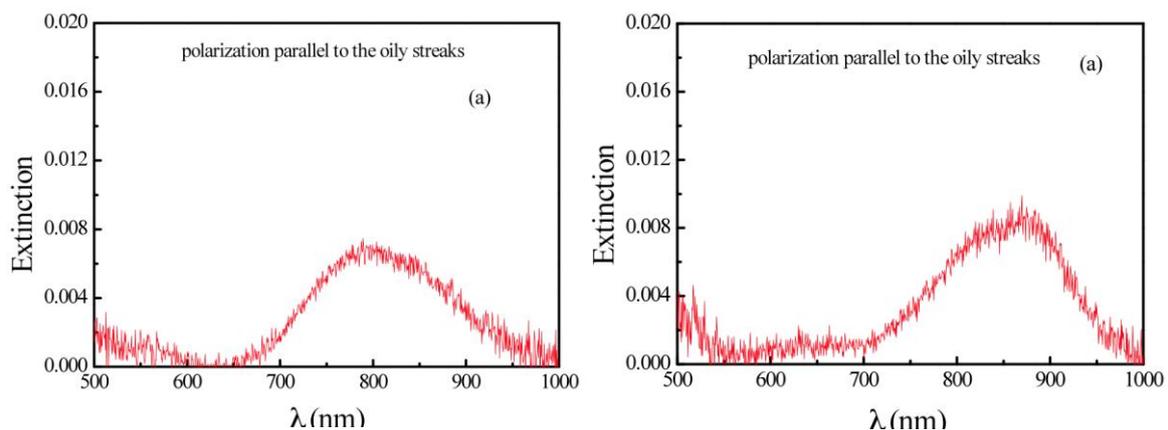


Figure 101 : (a) Deuxième pic de l'extinction plasmon obtenu sur des nanorods de rapport d'aspect 3 pour une concentration de 7 nanorods par micromètre carré. On retrouve une bande d'extinction à 800nm, caractéristique des nanorods isolées. (b) Extinction pour une concentration de 29 nanorods par micromètre carré. On a une bande décalée de 900nm, caractéristique d'une organisation en chaînes parallèles au grand axe. Des simulations effectuées par B. Gallas de l'INSP, nous donnent un espacement de 1nm si les chaînes sont des dimères.

La question qui se pose dans le cas de ces possibles paires est de savoir comment elles s'organisent, tant au niveau du phénomène qui mène à ces structures que de la structure elle-même. Nous considérons alors les travaux de Brigita Rožič, dans notre équipe, qui a observé par mesure de la résonance plasmon associée, la formation dans les défauts de stries huileuses de chaînes de nanorods d'or de dimensions semblables à nos nanoparticules semiconductrices, les chaînes étant parallèles à l'axe des stries huileuses (article en cours de rédaction) et par ailleurs composées d'un faible nombre de dot-in-rods. Ces chaînes, cependant, se sont formées avec une concentration de particules bien plus élevée que dans notre situation, environ quatre fois plus grande. Néanmoins, ses échantillons étaient plus épais, plus semblables à celui dit "épais" de notre étude. Cela suggère que pour créer une majorité de paires ou de petits amas

plutôt qu'une majorité de particules uniques dans un échantillon épais, il est nécessaire de couvrir celui-ci avec une grande concentration de particules, malheureusement impossible à mesurer en photoluminescence à cause de cette même densité.

Tout d'abord, nous considérons la différence de structure entre les stries fines et les stries larges. Comme discuté au chapitre 2, la principale différence entre ces stries est située à une vingtaine de nanomètres du substrat, où l'on a dans les stries fines une couche de cristal liquide en phase nématique, comme présenté dans la Figure 89, alors que dans une strie large, cette zone est remplacée par deux lignes de dislocations inclinées vers le substrat encadrant une série de couches horizontales en contact avec ce dernier. Les deux structures gardent cependant leurs joints de grain tournants où sont aussi situées plusieurs dislocations. La valeur identique de la densité en spots sur les différents types de stries indique que les spots se forment au même moment que les stries et vont établir l'auto-organisation associée des dot-in-rods lorsque le cristal liquide adopte l'une des deux structures. Nous avons en plus vu que les spots se mettent dans la zone intermédiaire entre les lignes claires et sombres, ce qui indique que, dans le cas des stries fines, les particules se positionnent dans les dislocations du joint de grain tournant. En revanche, dans les stries larges, il y a deux types d'emplacements compatibles avec cette observation : les dislocations du joint de grain tournant, comme dans les stries fines, mais aussi les dislocations obliques de la zone proche du substrat.

Il a été aussi observé que la formation de stries larges qui vont remplacer des stries fines lors d'une transformation au cours du temps de l'échantillon – en contraste avec la formation de stries larges dès le dépôt et séchage de la solution – ne déplace pas les particules. Nous pouvons donc en déduire un autre phénomène physique, qui est que dans le cas d'une strie large ayant remplacé des stries fines, les particules et les amas seront très probablement aussi dans le joint de grain tournant plutôt que dans les dislocations obliques, alors que cette contrainte n'existe pas dans les stries larges formées lors du séchage.

Structure et densité des stries en échantillon fin

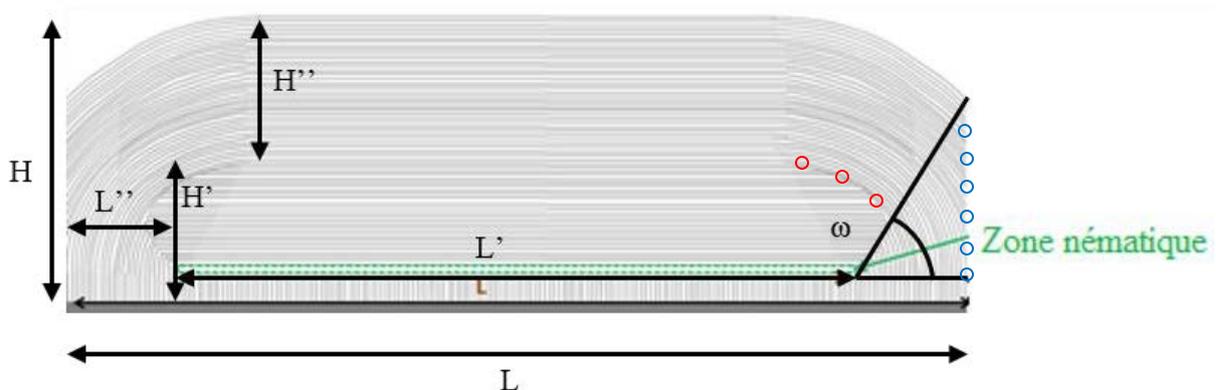


Figure 102 : schéma d'une strie huileuse vue en tranche dans l'axe perpendiculaire à celui du frottement.

Il y a donc plusieurs résultats à interpréter en lien avec la structure des stries :

- Pour les dot-in-rods, dans les stries fines comme larges de la zone épaisse, la courbe S(I) présente une pente d'environ 0,035, retrouvée dans les stries fines de la zone fine.

En revanche, les stries larges de cette zone présentent une pente deux fois plus faible, à 0,015.

- Dans les stries fines, et surtout les stries larges de l'échantillon fin, nous observons un grand nombre de petits amas entre 2 et 4 particules pour les stries fines, et entre 2 et 5 pour les stries larges.
- Dans les stries larges et, de façon moins claire, dans les stries fines, le degré de polarisation des particules est augmenté par rapport à celui des particules uniques.

Par ailleurs, si on considère maintenant la différence en densité de dislocations entre l'échantillon fin et l'échantillon épais, une épaisseur de 100 nm étant associée à une période de 450 nm (voir chapitre 2) alors que pour une épaisseur de 260 nm, la période est de 690 nm. On attend une densité en stries huileuses, et donc en joint de grain tournant, supérieure de 50 % pour l'échantillon fin. Par ailleurs, on sait qu'à 100 nm, le joint de grain tournant doit être complètement fermé (voir partie 2 du chapitre 2) (Coursault, et al., 2016) pour des épaisseurs aussi petites que 80 nm. Nos travaux récents montrent, également en accord avec de plus vieux résultats obtenus sur films très minces de 8CB déposés sur MoS₂ (Lacaze, et al., 2007), que le sommet du joint de grain tournant doit être "raboté" pour éliminer une partie des dislocations du sommet du joint de grain tournant (en rouge sur la Figure 102).

De plus, pour une épaisseur plus faible, le nombre de dislocations attendues au niveau du plan de courbure reliant deux hémicylindres voisins diminue également. Enfin, sur toute la zone fine, on attend une absence du défaut central (en vert sur la Figure 102 – voir partie 2 du chapitre 2 (Coursault, et al., 2016)) et donc une absence de la disinclinaison à la base du joint de grain tournant. On attend donc en moyenne nettement plus de la moitié des sites de piégeage éliminés sur les stries fines de l'échantillon fin, menant à une réduction nette des dislocations et disinclinaisons malgré l'augmentation de 50 % de la densité des stries.

En ce qui concerne les stries larges sur la zone fine, non seulement la densité de dislocations doit être considérablement diminuée par rapport aux stries fines voisines, la largeur des stries étant augmentée d'un facteur 3 à 4, mais le sommet du joint de grain tournant doit avoir presque disparu au profit de la sous-couche avec dislocations qui doit s'être conservée, au contraire de celle des stries fines. La zone de piégeage doit donc être différente entre stries larges et stries fines, contrairement au cas de l'échantillon épais, menant à la différence de structures et de degré de polarisation induite sur les stries larges.

Sur les stries fines de l'échantillon fin, la densité en dislocations et disinclinaison est plus faible, donc nous avons nécessairement plus de dot-in-rods par dislocation, avec la mobilité observée le long des stries. La combinaison de ces deux facteurs fait que les particules uniques ont une plus grande chance de rencontrer d'autres particules et de former des petits amas de trois ou quatre objets, et que l'on a, de la même façon, un plus faible nombre de particules demeurant isolées à la surface de l'échantillon.

Dans les stries larges de ce même échantillon, nous observons à nouveau un effondrement de la population de particules uniques, qui deviennent des petits amas, en lien avec le même type de réduction des sites de piégeage que sur les stries fines, arrivant à une situation où une seule

particule unique est localisée sur ces stries larges. Le résultat probablement le plus spectaculaire pour ces stries reste le fait que le degré de polarisation des petits amas est nettement plus élevé que celui des amas sur les stries fines de ce même échantillon. Cela montre tout d'abord qu'il est possible d'augmenter le degré de polarisation de dot-in-rods grâce à leur auto-organisation, mais aussi que cette auto-organisation est nécessairement différente entre les stries fines et les stries larges.

Dans les deux cas, les particules sont orientées parallèlement aux stries, de telle sorte que les deux types d'auto-organisation ne peuvent différer que par leur espacement dans l'auto-organisation ou la géométrie de celle-ci. Dans le cadre de l'étude de chaînes de nano-sphères d'or dans les stries de 8CB (Coursault, et al., 2015), il a été montré que l'évaporation du solvant jouait un rôle majeur dans l'espacement entre les nanoparticules le long des dislocations. La nature différente des dislocations attendues entre le sommet du joint de grain tournant et des sous-couches des stries larges peut jouer un rôle, mais mineur. On attend un espacement du même ordre de grandeur, très faible, associé à l'interdigitation des ligands entre dot-in-rods voisins. En conséquence, on attend que s'il y a une différence entre petits amas de stries fines et stries larges de l'échantillon fin, elle corresponde à une géométrie différente qui peut être essentiellement de deux types, comme montré en Figure 103 :

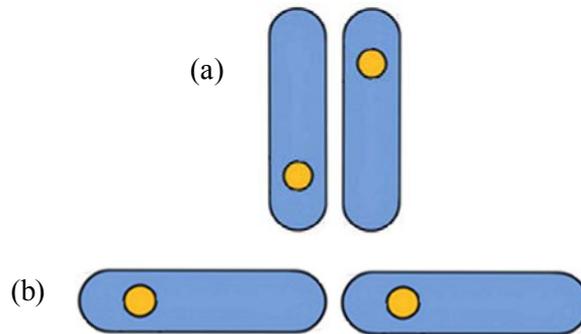


Figure 103 : géométries possibles de petits amas de dot-in-rods

Un calcul des interactions dipolaires entre les dot-in-rods, en supposant les dipôles alignés avec leurs particules associées, mène à une énergie d'interaction $w(r)$ de la forme (Israëlachvili) :

$$w(r) = -\mu_1\mu_2 [2 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) - \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \cos(\Phi)] / 4\pi\epsilon_0 r^3$$

Dans le cas de deux dipôles en chaîne, comme dans la configuration présentée en Figure 103b, cette énergie d'interaction se simplifie en $E_{chaîne} = \frac{-2\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$ tandis que pour deux dipôles parallèles l'un à l'autre, on a $E_{ruban} = \frac{-\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$. La distance r étant environ trois fois plus faible pour la structure parallèle que perpendiculaire pour des particules en contact, on s'attend à avoir un couplage près de quinze fois supérieur pour la configuration en ruban que celle en chaîne.

En revanche, si le diamètre des défauts empêche deux dot-in-rods de se positionner côte à côte, cette distance redevient équivalente, et avec elle l'énergie d'interaction entre ces particules.

Donc, pour des particules qui se sont déposées dans les défauts des joints de grain tournants (stries huileuses), il n'y aura, a priori, aucune raison de privilégier l'une ou l'autre des deux structures pour les stries fines ou les stries larges. En revanche, et c'est le cas qui nous intéresse, les défauts pour les stries larges seront suffisamment grands pour accueillir deux particules côte à côte. Si l'on considère que les dot-in-rods ne vont pas être en contact mais vont avoir un peu d'espace pour tourner et se positionner façon à avoir leur dipôle parallèle à l'axe des stries, on peut faire l'hypothèse d'une configuration avec une énergie d'interaction toujours dix fois supérieure à celle d'une chaîne. Nous avons alors la formation favorisée de ces petits amas, dont l'interaction interne va pouvoir mener à un degré de polarisation plus élevé.

Les histogrammes de la Figure 99 montrent que les amas privilégiés dans les stries larges contiennent de 2 à 4 particules. Si celles-ci étaient alignées suivant leur grand axe, on aurait des chaînes de longueur approximativement égale à 100 nm et large de 7 nm, qui apparaîtraient dans nos images en photoluminescence comme déformées par rapport aux spots circulaires que nous voyons à la place.

Par ailleurs, si on essaie d'interpréter l'observation d'une augmentation du degré de polarisation comme celle vue dans les stries larges, nous en revenons au chapitre 3 et à la démonstration d'un angle possible pour le dipôle par rapport à l'axe de la particule. Une augmentation de ce degré de polarisation correspondrait à un alignement des dipôles des deux particules voisines pour minimiser l'énergie d'interaction dipolaire. Cette dernière étant inversement proportionnelle à la distance centre à centre entre particules, elle peut jouer un rôle non négligeable dans la formation de l'une des structures de la Figure 103a. Cependant, pour aller plus loin dans l'analyse, il faudrait connaître l'origine précise du dipôle des dot-in-rods. Il est à noter que ces résultats suggèrent une possible désorientation de l'axe des stries dans leurs dislocations.

En revanche, dans les stries fines, la géométrie de la paire majoritaire serait celle de la Figure 103b, se formant au sein d'une même dislocation, en accord avec les résultats de Brigita Rožič sur des nanorods d'or. Des dislocations latéralement plus éloignées du sommet du joint de grain tournant favoriseraient moins une interaction stabilisante de type Van der Waals entre particules voisines par rapport à une paire en géométrie tête à queue d'une même dislocation.

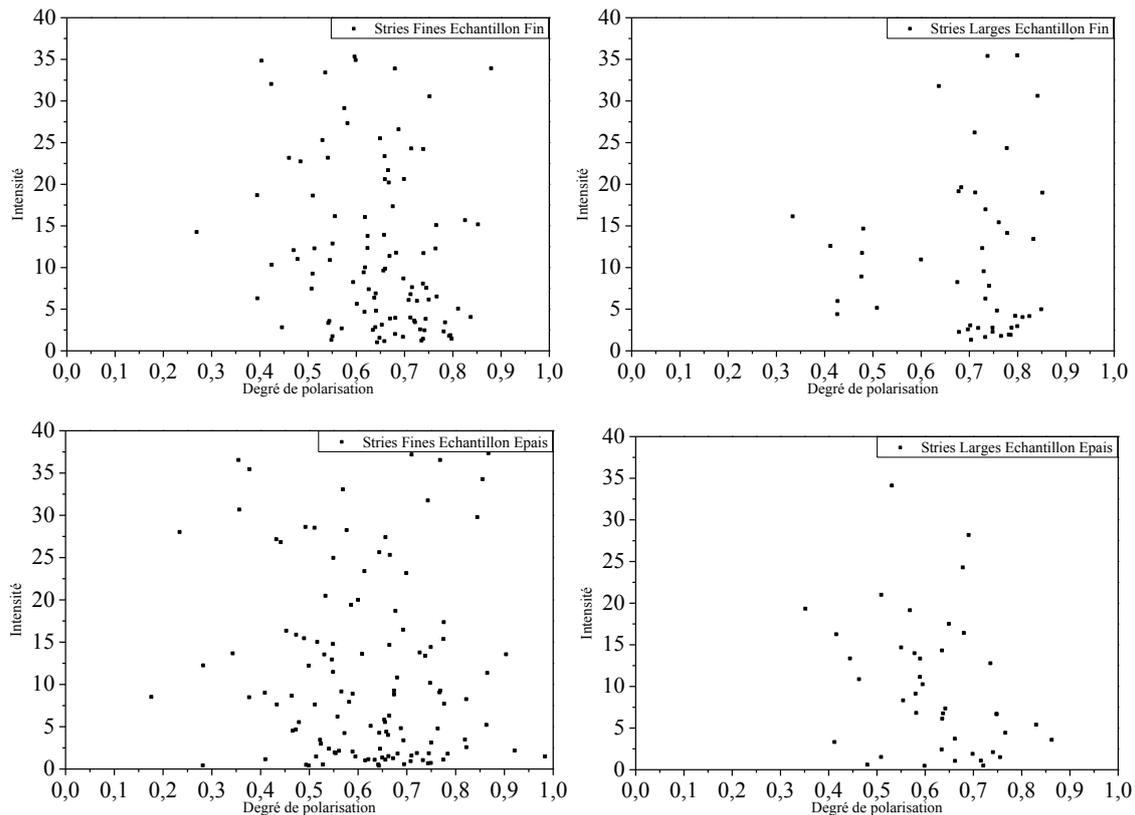


Figure 104 : nuages d'intensité des spots en fonction de leur degré de polarisation sur la zone fine (haut) et la zone épaisse (bas)

Dans toutes les autres configurations, celles associées au dépôt des particules et des amas sur les dislocations des joints de grain tournant, nous voyons une dynamique à peu près identique, à savoir un degré de polarisation qui se réduit progressivement alors que le nombre de particules dans les spots augmente. Au contraire, dans les spots qui sont probablement localisés dans les dislocations obliques des stries larges, le degré de polarisation reste stable, et si l'on regarde à nouveau les courbes $S(I)$ dans cette même optique, on voit que les spots dans les stries larges de la zone fine sont, là aussi, en moyenne plus denses que dans le reste des cas. Cette densité plus élevée peut s'expliquer plus facilement, par l'angle fait par la ligne de dislocation spécifique aux stries larges comparé à l'angle du sommet du joint de grain tournant, faisant que les chaînes de particules présentes dans les défauts vont être naturellement plus proches les uns des autres dans le défaut à la base des stries larges.

Auto-organisation au-delà des amas de 2 à 4 particules

Lors de l'augmentation de la concentration locale en dot-in-rods, on observe par ailleurs une pente pour la courbe $S(I)$ de 0,015, différente des trois autres types de courbes (Figure 100). Cela s'interprète par la formation d'amas denses où les unités de base sont de deux à quatre dot-in-rods avec la géométrie de la Figure 103a. La formation des amas de plus grande concentration a alors lieu de façon très différente des stries fines, en accord avec une localisation dans des structures différentes, les dislocations de la sous-couche au plus près du substrat, ce qui induit des histogrammes de spots différents des trois autres, en plus d'une pente $S(I)$ liée à

des amas denses, ce qui suggère une forte densité surfacique des dislocations au sein de la structure.

Pour les auto-organisations forcées dans les échantillons épais ou dans les stries fines d'un échantillon fin on s'attend à une majorité de dot-in-rods organisés au sein des défauts du joint de grain tournant. Nous avons alors une pente d'environ 0,035, qui ne peuvent correspondre qu'à des rubans ou, en considérant un remplissage local du joint de grain tournant, trois chaînes denses et à environ 25 nm les unes des autres, peuvent être formées exactement en accord avec la structure du joint de grain tournant et la localisation au sommet attendue pour les trois dislocations (partie 2.2.2). On formerait donc des rubans associant de petites chaînes dont la longueur ne peut dépasser sept ou huit dot-in-rods d'après la forme observée des spots.

4.5 Conclusions

Par l'intermédiaire d'une analyse des méta-données sur un grand nombre de spots composés de dot-in-rods déposés au sein de stries huileuses, nous avons obtenu des résultats supplémentaires sur l'auto-assemblage de ces particules alors même que les méthodes expérimentales utilisées – basées sur l'observation de la fluorescence – sont techniquement limitées à l'observation de phénomènes de taille très supérieure à celle des particules ou même des amas.

En tout premier lieu, il apparaît que l'alignement des particules avec l'axe des stries est maintenu même lorsque ces particules s'agglomèrent en amas de plusieurs dizaines d'objets individuels. Seule la concentration locale des amas va être dépendante du séchage de la solution déposée. On a démontré en effet que suivant la nature du séchage, les particules peuvent aussi bien se disperser de façon très homogène avec des objets individuels répartis sur l'ensemble de la surface comme former des séries de chaînes parallèles les unes aux autres et de densité dépendant de l'organisation des défauts eux-mêmes.

Nous avons assisté à une sélection préférentielle des défauts dans les stries fines, les particules comme les amas choisissant préférentiellement d'être piégés dans les joints de grain tournants plutôt que dans le mur de courbure, les joints de grain centraux ne piégeant presque pas les dot-in-rods. Cela démontre une efficacité supérieure des dislocations pour le piégeage, les dislocations non élémentaires étant préférées en lien avec le diamètre de 7 nm des dot-in-rods, en contraste avec les résultats obtenus pour de plus petites nanosphères.

Enfin, il apparaît que les propriétés optiques des dot-in-rods peuvent changer dans des conditions particulières. Notre structure de stries huileuses présente non seulement une capacité d'alignement de corps anisotropes, mais, dans le cas des stries larges formées dès le séchage, présente cette capacité grâce à une très forte densité locale, les défauts spécifiques de ces stries a priori espacés de distances de l'ordre de grandeur de la dizaine de nanomètres. A cette combinaison d'une orientation contrôlable et d'une proximité des emplacements de piégeage des particules vient se rajouter une dernière propriété, observée depuis le début des mesures en

photoluminescence, qui est la stabilité et la mobilité des amas. Ces amas, en outre, montrent une claire préférence pour les dislocations de vecteur de Burgers élevé alors que leur taille augmente. Les particules, aussi bien isolées qu'une fois formées en amas, peuvent se déplacer le long des stries huileuses, et, pour les amas, sans se disloquer, impliquant une interaction entre les particules de défauts proches. Cette interaction parvient, pour les densités les plus élevées, à introduire un phénomène d'augmentation du degré de polarisation associé aux particules constituant les amas. Nous interprétons ces observations par une interaction forte induite entre les dipôles des dot-in-rods orientés voisins qui n'a lieu que pour les stries larges de faible épaisseur. Pour les dot-in-rods dans les stries fines et les échantillons plus épais, l'auto-assemblage a lieu au sommet des joints de grain. Les structures induites sont donc des petites chaînes espacées de 25 nm par la distance latérale imposée par les dislocations.

La capacité de ces stries huileuses à associer non seulement des particules semi-conductrices, mais aussi des nanoparticules métalliques (travaux réalisés par Brigita Rožič) renforce encore plus l'intérêt que celles-ci présentent pour les travaux sur les nanomatériaux, puisque, comme nous venons de le démontrer, elles permettent de faciliter l'auto-assemblage de particules, mais aussi de permettre cet auto-assemblage avec une taille suffisamment petite pour permettre l'apparition de nouvelles propriétés optiques dans celles-ci.

Nous montrons en particulier comment les propriétés optiques sont imposées par la structure de cristal liquide, via l'organisation de ses défauts topologiques, avec donc le moyen de les contrôler entre stries fines et stries larges/échantillons fins.

Conclusion

Au cours des travaux réalisés dans cette thèse, nous avons tout d'abord combiné un ensemble de méthodes d'observation et de mesure, depuis la microscopie optique en polarisation jusqu'à la diffraction de rayons X et l'ellipsométrie pour explorer la configuration interne d'une structure de cristal liquide formée lorsque deux ancrages antagonistes se combinent pour exercer des contraintes d'ancrage à une échelle de quelques centaines de nanomètres.

La combinaison de cet ensemble de techniques nous a permis de préciser des résultats passés sur ces films de cristal liquide, démontrant une organisation complexe des couches smectiques qui se caractérise par la mise en place de défauts topologiques, en particulier des dislocations coin de différents vecteurs de Burger, de telle sorte qu'on peut associer ces systèmes smectiques contraints à de véritables réseaux de défauts topologiques, par ailleurs alignés par l'ancrage imposé par le substrat. Nous avons mis en évidence deux structures d'équilibre, chacune étant dominante pour des épaisseurs spécifiques du film. Ces deux structures, dites de "stries huileuses" et de "stries larges", se différencient principalement par leur période et leur sous-couche de transition, au plus près du substrat. Les deux modèles de la sous-couche qui ont été établis, de coût énergétique voisin, divergent dans leur organisation interne en défauts du cristal liquide et autorisent maintenant un contrôle dans la nature des défauts topologiques présents dans les stries quand on va varier l'épaisseur, ce contrôle constituant lui-même un des fils directeur de nos travaux en vue de réaliser l'objectif premier de cette thèse, à savoir le contrôle en positionnement et en orientation de nanoparticules semi-conductrices.

Les particules utilisées ici, des dot-in-rods constitués d'un cœur de CdSe dans une coquille de CdS, ont été choisis tant pour leur forme, des bâtonnets, que leurs propriétés optiques. La configuration de nanorod avec un quantum dot positionné en-dehors du centre de symétrie du rod offre des propriétés de photoluminescence qui nous ont permis d'observer et de caractériser ces particules de façon précise. En nous servant des propriétés d'émission polarisée et de photon unique de nos particules, nous avons pu tout d'abord les observer une fois déposées à l'intérieur d'une structure de stries huileuses, mais en outre étudier des particules, et ceci au niveau individuel. Ayant pu vérifier l'unicité de nombreux objets à la surface de nos échantillons, nous avons mesuré la polarisation de leur émission de façon à obtenir l'angle zénithal et l'angle azimutal du dipôle associé à ces particules, démontrant ainsi notre capacité à aligner des émetteurs individuels de photons uniques dans les stries huileuses. Nous avons montré que les dislocations coin, non élémentaires, formaient les défauts privilégiés pour orienter ces dot-in-rods et contrôler ainsi la polarisation d'émission de photons uniques. Qui plus est, cet alignement s'est fait au sein d'une structure présentant de nombreux avantages par rapport aux méthodes habituellement utilisées pour faciliter l'auto-organisation de nanorods et d'autres particules. En effet, l'alignement se fait de façon précise, mais à une échelle macroscopique, des particules éloignées de plusieurs centimètres les unes des autres étant alignées ensemble dans la mesure où le frottement initial du substrat a été fait correctement. La méthode de préparation des échantillons et des substrats est comparativement facile par rapport à différentes configurations présentées dans la littérature, et n'impose que peu de contraintes tant pour

l'expérimentateur que pour les objets à aligner. Enfin, la méthode d'alignement est à la fois passive et géométrique, ne nécessitant pas d'outils pour maintenir l'alignement et n'étant pas restreinte à des matériaux aux propriétés spécifiques. Nos études du degré de polarisation des nanoparticules dans les stries cristal liquide nous ont par ailleurs permis de confirmer que ces particules présentaient un dipôle associé non aligné avec l'axe des nanorods. Nous avons pour finir suivi l'évolution de l'alignement fonction de la géométrie des dot-in-rods pour établir les influences combinées de la géométrie des dot-in-rods et des défauts cristal liquide sur le degré de polarisation.

Nous avons alors poussé l'étude vers le phénomène d'auto-organisation au-delà de l'observation et de l'analyse des particules individuelles, pour caractériser des amas de particules. Ceux-ci, lorsqu'ils sont formés au sein des stries et non dans la solution avant le dépôt, présentent à nouveau des propriétés d'alignement très visibles qui ne diminuent pas avec le nombre de dot-in-rods dans les amas. Qui plus est, l'agrégation de ces particules a montré un effet supplémentaire surprenant, à savoir le maintien voire l'augmentation du degré de polarisation des amas par rapport à des particules individuelles. Cette valeur, traduisant la part de signal polarisée dans le signal réémis, est habituellement réduite lors de l'agrégation de particules aux dipôles désordonnés, mais nous observons ici un accroissement de cette valeur, qui témoignerait d'un alignement mutuel des dipôles, venant contrer un désalignement qui a été considéré comme explication des valeurs observées pour des particules uniques au cours du chapitre 3.

A ceci nous avons ajouté une analyse des méta-données des résultats de nos observations en photoluminescence, développant des outils informatiques dédiés afin de comparer le comportement des spots de toutes tailles dans différentes configurations de stries et d'épaisseur. Nous avons alors pu déterminer la densité locale des spots et en déduire leur morphologie à partir de nos connaissances sur la structure des défauts topologiques des stries huileuses et des stries larges, voyant entre autres une sélection des dislocations par les amas en fonction de leur taille, les dislocations de grand vecteur de Burgers étant choisie de façon exclusive pour l'accueil des dot-in-rods. Cela traduit une sélection par la taille des sites de piégeage dans les stries. Il nous est ensuite apparu que les stries larges dans un échantillon de faible épaisseur induisent une structuration différente des particules par rapport aux stries fine, en lien avec leur structure différente en termes de défauts topologiques au plus près du substrat. Le changement de la densité des défauts topologiques dans les stries larges par rapport aux autres configurations mène ainsi à une absence presque totale de particules individuelles, encourageant la formation d'amas dont l'unité de base n'est plus une particule unique mais des petits amas de deux à quatre particules alignées entre elles bord à bord et caractérisées par une augmentation du degré de polarisation, démontrant la possibilité de jouer sur ce degré de polarisation par l'auto-organisation induite en lien avec la structure initiale des défauts topologiques dans le cristal liquide.

Nous avons donc finalement mieux compris la structure des stries smectiques, par la détermination des différents défauts topologiques qui peuvent être formés, avec un possible contrôle de ces réseaux de défauts quand l'épaisseur évolue. Nous avons montré comment, au-

delà du contrôle anisotrope des propriétés optiques de nanosphères organisées en chaînes (Coursault2012), on accède à l'orientation de nanorods uniques, puis à l'auto-organisation de ces mêmes nanorods quand la concentration augmente. Le lien entre nature des défauts qui piègent et taille des nanorods a été établi, et, au-delà, comment différents types d'auto-organisations pouvaient être obtenus quand les défauts topologiques présents étaient modifiés, induisant en conséquence un possible contrôle sur le degré de polarisation des amas de nanoparticules anisotropes, qui peut même devenir supérieur à celui des particules uniques. L'évolution des résultats de l'étude de la photoluminescence de nos particules suivant la structure et l'épaisseur des stries nous ouvre de nouveaux axes de recherche au niveau de l'organisation des particules au sein des défauts topologiques, puisqu'il pourrait s'agir d'une méthode supplémentaire pour raffiner notre contrôle sur leur auto-assemblage. En parallèle de cela, notre équipe travaille sur l'étude de stries huileuses dopées avec des nanoparticules (d'or, cette fois-ci) par spectroscopie Raman, qui peut offrir des résultats supplémentaires dans l'étude de la structure interne des amas et des propriétés d'interaction entre les particules à l'intérieur de ceux-ci. Des résultats prometteurs ont en outre été obtenus dans les précédents mois quant au développement d'une méthode permettant de retirer très rapidement le cristal liquide après dépôt sur un substrat de polymère frotté, avec pour objectif idéal de pouvoir éliminer le cristal liquide sans détruire le contrôle de position et d'orientation obtenu sur les nanoparticules. Une réussite dans ce projet, réalisé avec nos partenaires à l'Université Technique de Chemnitz, en Allemagne, offrirait une méthode d'auto-organisation de nanoparticules avec un nombre encore plus réduit de contraintes expérimental, permettant potentiellement d'utiliser ce procédé dans un plus grand nombre d'applications.

Annexe 1 : programme de traitement

`function` Traitement_image(background) % Pour lancer le programme, il faut taper dans Matlab Traitement_image avec, comme argument, la liste des valeurs de bruit de fond dans l'ordre des fichiers spécifié dans « Liste ».

```
Excel=2;
```

```
Liste = {'000°','005°','010°','015°','020°','025°','030°','035°','040°','045°','050°','055°','060°','065°','070°','075°','080°','085°','090°','095°','100°','105°','110°','115°','120°','125°','130°','135°','140°','145°','150°','155°','160°','165°','170°','175°','180°'}; % ici, nous avons la liste des suffixes pour les différentes images utilisées pour une même zone, de façon à faire la comparaison angulaire
```

```
for nombre=1:37
```

```
adresse='E:\Donn es\18 avril 2016 Dilution 100\Zone 8 400 ms'; % il s'agit de l'adresse du dossier où se trouvent les images à analyser  
A=(strcat(adresse,Liste(nombre),'.tif'));
```

```
Image_bkgd=uint32([]);  
Valeur_Sommet=uint32([]);  
Surface=uint32([]);  
Somme=uint32([]);  
Image=uint32(imread(A{1}));
```

```
Sommet=uint32([]);  
a=size(Image,1);  
b=size(Image,2);  
Points=uint32([]);
```

```
% Code de traitement d'image optionnel pour des images spécifiques, on peut  
% l'oublier la plupart du temps, juste un outil bricolé sur mesure.
```

```
% for i=1:size(Image,1)  
% for j=1:size(Image,2)  
% Image2(i,j)=Image(i,j)-5000/sqrt(520*520+1392*1392)*sqrt(j*j+(i-520)*(i-520))-3000*j/1392;  
% end  
% end  
% Image=Image2;
```

```
% Fin du code spécifique. Le mettre en commentaire à moins de savoir ce que  
% l'on fait. Laurent.
```

```
Image_bkgd=Image-  
uint32(background(nombre)*ones(size(Image,1),size(Image,2))); % on retire ici un bruit de fond général à l'image.
```

```
Image_trait=imagesc(Image_bkgd)  
axis square  
axis off
```

```

title(strcat('Analysed picture'))
set(gca, 'Clim', [0 4000])

Ordre=0; % on définit ici la variable de numérotation des sommets

Image_bkgd(1,:)=0; % on définit les contours de l'image comme étant
égaux à 0 de façon à empêcher l'accès de l'algorithmme à ceux-ci durant
la procédure
Image_bkgd(:,1)=0; % on définit les contours de l'image comme étant
égaux à 0 de façon à empêcher l'accès de l'algorithmme à ceux-ci durant
la procédure
Image_bkgd(size(Image_bkgd,1),:)=0; % on définit les contours de
l'image comme étant égaux à 0 de façon à empêcher l'accès de
l'algorithmme à ceux-ci durant la procédure
Image_bkgd(:,size(Image_bkgd,2))=0; % on définit les contours de
l'image comme étant égaux à 0 de façon à empêcher l'accès de
l'algorithmme à ceux-ci durant la procédure

for i=3:a-2
    i
    size(Sommet,1)
    for j=3:b-2
        if Image_bkgd(i,j)<=0 % on vérifie si le point est un sommet
local
            Image_bkgd(i,j)=0; % on rajoute le sommet à la liste des
sommets
                end
                if Image_bkgd(i,j)>=Image_bkgd(i-
1,j)&&Image_bkgd(i,j)>=Image_bkgd(i,j-
1)&&Image_bkgd(i,j)>=Image_bkgd(i+1,j)&&Image_bkgd(i,j)>=Image_bkgd(i,j
+1)&&Image_bkgd(i,j)>0 % on vérifie si le point est un sommet local
                    Ordre=Ordre+1;
                    Sommet=[Sommet;i,j,Image_bkgd(i,j)]; % on rajoute le sommet
à la liste des sommets
                end
            end
        end
    end
end

% Il faudrait classer les sommets par ordre décroissant de valeurs et
les
% traiter dans ce sens, et éliminer ensuite les sommets de valeur
nulle.

%Sommet2=sortrows(Sommet,3);
%for i=1:size(Sommet2,1)
%for j=1:3
%Sommet(size(Sommet2,1)+1-i,j)=Sommet2(i,j);
%end
%end

Somme=zeros(size(Sommet,1),1);
Surface=zeros(size(Sommet,1),1);

for c=1:size(Sommet,1) % on fait la mesure pour chaque point de type
"sommet" pour utiliser l'algorithmme.

```

```

strcat(num2str(100*c/size(Sommet,1)), ' % du traitement terminé.')
```

```

Valeur_Max(c,1)=Image_bkgd(Sommet(c,1),Sommet(c,2));
```

```

Chemin=[Sommet(c,1),Sommet(c,2),Image_bkgd(Sommet(c,1),Sommet(c,2))] %
on définit le chemin en commençant par le sommet
Compteur=1;
```

```

    gauche=Image_bkgd(Chemin(Compteur,1),Chemin(Compteur,2)-1); % on
définit le point voisin par la gauche du point considéré
    droite=Image_bkgd(Chemin(Compteur,1),Chemin(Compteur,2)+1); % on
définit le point voisin par la droite du point considéré
    haut=Image_bkgd(Chemin(Compteur,1)-1,Chemin(Compteur,2)); % on
définit le point voisin par le haut du point considéré
    bas=Image_bkgd(Chemin(Compteur,1)+1,Chemin(Compteur,2)); % on
définit le point voisin par le bas du point considéré
```

```

while Compteur>0
    gauche=Image_bkgd(Chemin(Compteur,1),Chemin(Compteur,2)-1)
% on définit le point voisin par la gauche du point considéré
    droite=Image_bkgd(Chemin(Compteur,1),Chemin(Compteur,2)+1)
% on définit le point voisin par la droite du point considéré
    haut=Image_bkgd(Chemin(Compteur,1)-1,Chemin(Compteur,2)) %
on définit le point voisin par le haut du point considéré
    bas=Image_bkgd(Chemin(Compteur,1)+1,Chemin(Compteur,2)) %
on définit le point voisin par le bas du point considéré
```

```

    while haut>0||bas>0||gauche>0||droite>0
        test_voisins=0;
        if haut>0
            test_voisins=test_voisins+1;
        end
        if bas>0
            test_voisins=test_voisins+1;
        end
        if gauche>0
            test_voisins=test_voisins+1;
        end
        if droite>0
            test_voisins=test_voisins+1;
        end
    test_voisins
        if gauche>0
            Chemin=[Chemin;Chemin(Compteur,1),Chemin(Compteur,2)-
1,Image_bkgd(Chemin(Compteur,1),Chemin(Compteur,2)-1)];
            'g'
        elseif droite>0
```

```

Chemin=[Chemin;Chemin(Compteur,1),Chemin(Compteur,2)+1,Image_bkgd(Chemi
n(Compteur,1),Chemin(Compteur,2)+1)];
        'd'
        elseif haut>0
            Chemin=[Chemin;Chemin(Compteur,1)-
1,Chemin(Compteur,2),Image_bkgd(Chemin(Compteur,1)-
1,Chemin(Compteur,2))];
            'h'
        elseif bas>0
```

```

Chemin=[Chemin;Chemin(Compteur,1)+1,Chemin(Compteur,2),Image_bkgd(Chemi
n(Compteur,1)+1,Chemin(Compteur,2))];
        'b'
```

```

        end
size (Chemin,1)
Compteur
        Compteur=Compteur+1;

Somme (c,1)=Somme (c,1)+Image_bkgd (Chemin (Compteur,1),Chemin (Compteur,2))
;
        Surface (c,1)=Surface (c,1)+1;
        if
Image_bkgd (Chemin (Compteur,1),Chemin (Compteur,2))>Valeur_Max (c,1)
Valeur_Max (c,1)=Image_bkgd (Chemin (Compteur,1),Chemin (Compteur,2));
        end
        Image_bkgd (Chemin (Compteur,1),Chemin (Compteur,2))=0;

        if test_voisins==1&&Compteur>1
                Chemin (Compteur-1,:)=[];
                Compteur=Compteur-1
        end

        %Compteur
        %Chemin (Compteur,:)
        %test_voisins
        %gauche
        %droite
        %haut
        %bas

        gauche=Image_bkgd (Chemin (Compteur,1),Chemin (Compteur,2)-1)
% on définit le point voisin par la gauche du point considéré
        droite=Image_bkgd (Chemin (Compteur,1),Chemin (Compteur,2)+1)
% on définit le point voisin par la droite du point considéré
        haut=Image_bkgd (Chemin (Compteur,1)-1,Chemin (Compteur,2)) %
on définit le point voisin par le haut du point considéré
        bas=Image_bkgd (Chemin (Compteur,1)+1,Chemin (Compteur,2)) %
on définit le point voisin par le bas du point considéré

        Chemin (Compteur,:)
        end
        Chemin (Compteur,:)=[];
        Compteur=Compteur-1
        Surface (c,1)=Surface (c,1)-1;

        end
Points=[Points;[0,0];Chemin];
end

for i=1:size (Sommet,1)
Valeur_Sommet (i,1)=Image (Sommet (i,1),Sommet (i,2)); % liste des valeurs
associées au sommet de chaque pic
end

Results1={'Coordonnée Y','Coordonnée X','Intensité totale','Valeur
maximale','Surface du spot','Angle du spot','Numéro du spot'};
Points1={'Coordonnée X','Coordonnée Y','Intensité'};
MatA=Sommet (:,2);
MatB=Sommet (:,1);
MatC=Somme;
MatD=Valeur_Max;

```

```

MatE=Surface;
MatF=[];
MatG=[];
for ii=1:size(MatE,1)
    MatF=[MatF;Liste(nombre)];
end
Trait=size(MatE,1)
for ii=1:Trait
    size(MatE,1)
    if MatE(Trait+1-ii)<7
        class(MatA)
        MatA(Trait+1-ii)
        MatA(Trait+1-ii)=[];
        MatB(Trait+1-ii)=[];
        MatC(Trait+1-ii)=[];
        MatD(Trait+1-ii)=[];
        MatE(Trait+1-ii)=[];
        MatF(Trait+1-ii)=[];
    else
    end
end
end

% Prétraitement des spots, on établit d'abord la référence à partir de
la
% première image traitée.

if nombre==1
    MatARef=MatA;
    MatBRef=MatB;
    MatCRef=MatC;
    MatDRef=MatD;
    MatERef=MatE;
    MatFRef=MatF;
    for ii=1:size(MatE,1)
        MatG=[MatG;ii];
    end
end

% Essai de reconnaissance des spots.

if nombre>1
    for ii=1:size(MatE,1)
        MatG=[MatG;0];
    end
    for jj=1:size(MatARef,1)
        test_spot=0;
        while test_spot==0
            for kk=1:size(MatA,1)
                if MatG(kk)==0
                    if sqrt((double(MatA(kk))-
double(MatARef(jj)))*(double(MatA(kk))-
double(MatARef(jj)))+(double(MatB(kk))-
double(MatBRef(jj)))*(double(MatB(kk))-double(MatBRef(jj))))<5
                        MatG(kk)=jj;
                        test_spot=1;
                    end
                end
            end
            MatG(kk)=0;
            test_spot=1;
        end
    end
end

```

```

end
end

'Début Test'
size(MatA)
size(MatB)
size(MatC)
size(MatD)
size(MatE)
size(MatF)
size(MatG)
'Fin Test'
size(Sommet)
size(Somme)
size(Valeur_Sommet)
size(Surface)
Results2=[MatA,MatB,MatC,MatD,MatE];
if nombre==1
    xlsxwrite('E:\Données\18 avril 2016 Dilution
100\Analyse_Image_8.xlsx',Results1, strcat('Info spots'));
end
xlsxwrite('E:\Données\18 avril 2016 Dilution
100\Analyse_Image_8.xlsx',Results2, strcat('Info
spots'), strcat('A', num2str(Excel))); % on va enregistrer un gros
fichier Excel dans le dossier de travail Matlab, nommé
Résultats_Analyse_Image
xlsxwrite('E:\Données\18 avril 2016 Dilution
100\Analyse_Image_8.xlsx',MatF, strcat('Info
spots'), strcat('F', num2str(Excel)));
xlsxwrite('E:\Données\18 avril 2016 Dilution
100\Analyse_Image_8.xlsx',MatG, strcat('Info
spots'), strcat('G', num2str(Excel)));
Excel=Excel+size(MatA,1);
% Ce fichier va avoir deux feuilles pour chaque image analysée : une
% feuille avec les données brutes de l'image, une feuille avec les
% informations associées aux spots. Vu la méthode de sélection des
spots,
% je suggère fortement, une fois que vous avez les données, de demander
à
% Excel de trier les données des spots par ordre décroissant
d'intensité
% totale. On peut par exemple passer de 14 000 spots théoriques à 64
spots
% réels.
figure
Image_trait=imagesc(Image_bkgd)
axis square
axis off
title(strcat('Analysed picture ', char(Liste(nombre))))
set(gca, 'Clim', [0 5*mean(Valeur_Sommet)])
imwrite(Image_trait, strcat('Image traitée
', char(Liste(nombre)), '.png'));
    Valeur_Max=uint32([]);
end
end

% Institut des Nanosciences de Paris, Avril 2015
% Programme de traitement d'images pour analyse de spots
% Laurent Pelliser
% laurentpelliser@hotmail.fr

```

Annexe 2 : abaque des teintes de Newton

Différence de marche δ (nm)	F/A croisés	F/A parallèles	Epaisseur e (nm)
Premier ordre			
0	noir	blanc	0
40	gris de fer	blanc	12,53525541
97	gris lavande	blanc jaunâtre	30,39799436
158	bleu gris	blanc brunâtre	49,51425885
218	gris plus clair	brun jaune	68,31714196
234	blanc verdâtre	brun	73,33124412
259	blanc	rouge clair	81,16577875
267	blanc jaunâtre	rouge carmin	83,67282983
275	jaune paille pâle	brun rouge sombre teinte	86,17988092
281	jaune paille	violet sombre sensible	88,06016923
306	jaune clair	indigo	95,89470385
332	jaune vif	bleu	104,0426199
430	jaune brun	bleu gris	134,7539956
505	orangé rougeâtre	vert bleuâtre	158,2575995
536	rouge chaud	vert pâle	167,9724224
551	rouge plus foncé	vert jaunâtre	172,6731432
	teinte		0
Deuxième ordre			
	sensible		#VALEUR!
565	pourpre	vert plus clair	177,0604826
575	violet	jaune verdâtre	180,1942965
589	indigo	jaune d'or	184,5816359
664	bleu de ciel	orangé	208,0852397
728	bleu verdâtre	orangé brunâtre	228,1416484
747	vert	rouge carmin clair	234,0958947
826	vert plus clair	pourpre teinte	258,8530241
843	vert jaunâtre	pourpre violacé sensible	264,1805077
866	jaune verdâtre	violet	271,3882795
910	jaune pur	indigo	285,1770605
948	orangé	bleu sombre	297,0855531
998	orangé rougeâtre vif	bleu verdâtre	312,7546224
1101	rouge violacé foncé	vert	345,032905
	teinte		
Troisième ordre			
	sensible		
1128	violet bleuâtre clair	vert jaunâtre	353,4942024
1151	indigo	jaune sale	360,7019743
1258	bleu (teinte verdâtre)	couleur chair	394,2337825
1334	vert de mer	Rouge brun	418,0507678
1376	vert brillant	Violet teinte	431,212786
1426	jaune verdâtre	bleu violacé grisâtre sensible	446,8818552

Bibliographie

- Alfassi, Z., Bahnemann, D., & Henglein, A. (1982). "Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(24), 4656-4657.
- Amit, Y., Faust, A., Lieberman, I., Yedidya, L., & Banin, U. (2012). Semiconductor nanorod layers aligned through mechanical rubbing. *Physica Status Solidi A*, 235-242.
- Artemyev, M., Möller, B., & Woggon, U. (2003). Unidirectional Alignment of CdSe Nanorods. *Nano Letters*, 509-512.
- Asher, S. A., & Parshan, P. S. (1979). Alignment and defect structures in oriented phosphatidylcholine multilayers. *Biophys. J.*, 393-422.
- Attard, G., Corker, J., Göltner, C., Henke, S., & Templer, R. (1997). Liquid-Crystal Templates for Nanostructured Metals. *Angewandte Chemie International Edition*, 36(12), 1315-1317.
- Bai, Y., & Abbott, N. (2011). Recent Advances in Colloidal and Interfacial Phenomena Involving Liquid Crystals. *Langmuir*, 27, 5719-5738.
- Basu, R., & Iannacchione, G. (2009). Evidence for directed self-assembly of quantum dots in a nematic liquid crystal. *Physical Review E*, 010701.
- Bennett, C. H., & Brassard, G. (1984). Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing. *Proceedings of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing*, 175-179.
- Bisoyi, H., & Kumar, S. (2011). Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly. *Chemical Society Reviews*, 40, 306-319.
- Blanc, C., Coursault, D., & Lacaze, E. (2013). Ordering nano- and microparticles assemblies with liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*, 83-109.
- Böhmer, M., & Enderlein, J. (2003). Orientation imaging of single molecules by wide-field epifluorescence microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 554-559.
- Boltenhagen, P., Lavrentovich, O., & Kléman, M. (1991). Oily streaks and focal conic domains in La lyotropic liquid crystals. *J. Phys. II France*, 1233-1252.
- Brochard, F., & de Gennes, G. (1970). Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. *J. Phys.*, 691-708.
- Brus, L. E. (1984). Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.*, 4403.
- Burylov, S. V., & Raikher, Y. L. (1990). On the orientation of an anisometric particle suspended in a bulk uniform nematic. *Phys. Lett. A*, 279-283.
- Burylov, S. V., & Raikher, Y. L. (1994). Orientation of a solid particle embedded in a monodomain nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 358-367.

- Carbone, L., Nobile, C., De Giorgi, M., Sala, F. D., Morello, G., Pompa, P., . . . Franchini, I. R. (2007). Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach. *Nano Letters*, 7(10), 2942-2950.
- Cassette, E., Mahler, B., Guigner, J.-M., Patriarche, G., Dubertret, B., & Pons, T. (2012). Colloidal CdSe/CdS dot-in-plate nanocrystals with 2D-polarized emission. *ACS Nano*, 6741-6750.
- Castellano. (1983). Surface anchoring of liquid crystal molecules on various substrates. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 33-41.
- Chaudhuri, R. G., & Paria, S. (2011). Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.*, 2373-2433.
- Chen, H.-S., Chen, C.-W., Wang, C.-H., Chu, F.-C., Chao, C.-Y., Kang, C.-C., . . . Chen, Y.-F. (2010). Color-Tunable Light-Emitting Device Based on the Mixture of CdSe Nanorods and Dots Embedded in Liquid-Crystal Cells. *J. Phys. Chem. C*, 7995-7998.
- Chen, J., Herricks, T., & Xia, Y. (2005). Polyol Synthesis of Platinum Nanostructures: Control of Morphology through the Manipulation of Reduction Kinetics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2589-2592.
- Chung, I., Shimizu, K. T., & Bawendi, M. G. (2003). Room-Temperature Measurement of the 3D Orientation of Single CdSe Quantum Dots Using Polarization Microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci U.S.A.*, 405.
- Cladis, P. E., Kléman, M., & Piéranski, P. (1971). Sur une nouvelle méthode de décoration de la phase mésomorphe du p, n-méthoxybenzilidène p-bétylaniline (MBBA). *C. R. Acad. Sc. Paris*, 275-277.
- Coe, S., Woo, W.-K., Bawendi, M., & Bulović, V. (2002). Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, 420(6917), 800-803.
- Cordoyiannis, G., Jampani, V. S., Kralj, S., Dhara, S., Tzitzios, V., Basina, G., . . . Thoen, J. (2013). Different modulated structures of topological defects stabilized by adaptive targeting nanoparticles. *Soft Matter*, 3956-3964.
- Coursault, D. (2013). *Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or*. Paris: Université Pierre et Marie Curie.
- Coursault, D., Blach, J.-F., Grand, J., Coati, A., Vlad, A., Zappone, B., . . . Lacaze, E. (2015). Tailoring anisotropic interactions between soft nanospheres using dense arrays of smectic liquid crystal edge dislocations. *ACS Nano*, 11678-11689.
- Coursault, D., Grand, J., Zappone, B., Ayeb, H., Lévi, G., Félij, N., & Lacaze, E. (2012). Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays. *Adv. Mat.*, 1461-1465.
- Coursault, D., Ibrahim, B. H., Pelliser, L., Zappone, B., de Martino, A., Lacaze, E., & Gallas, B. (2014). Modeling the optical properties of self-organized arrays of liquid crystal defects. *Optics Express*.
- Coursault, D., Zappone, B., Coati, A., Boulaoued, A., Pelliser, L., Limagne, D., . . . Lacaze, E. (2016). Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films. *Soft Matter*, 678-688.
- Dabbousi, B., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F., Heine, J., Mattoussi, H., Ober, R., . . . Bawendi, M. (1997). (CdSe) ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(46), 9463-9475.

- Danilov, V., Baranov, A., Elyashevich, G., Orlova, A., Khokhlov, G., & Khrebtov, A. (2010). Features of fluorescence of CdSe/ZnS semiconductor quantum rods in multicomponent solutions with pentylcyanobiphenyl. *Optics and Spectroscopy*, 108(6), 941-946.
- de la Cotte, A., Merzeau, P., Kim, J. W., Lahlil, K., Boilot, J. P., Gacoin, T., & Grelet, E. (2015). Electric field induced birefringence in non-aqueous dispersions of mineral nanorods. *Soft Matter*, 6595-6603.
- Dierking, I. (2006). *Textures of Liquid Crystals*. John Wiley & Sons.
- Diroll, B. T., Dadosh, T., Koschitzky, A., Goldman, Y., & Murray, C. B. (2013). Interpreting the Energy-Dependent Anisotropy of Colloidal Nanorods Using Ensemble and Single-Particle Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 23928.
- Diroll, B. T., Koschitzky, A., & Murray, C. B. (2013). Tunable Optical Anisotropy of Seeded CdSe/CdS Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 85-91.
- Duan, X., Huang, Y., Cui, Y., Wang, J., & Lieber, C. (2001). Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, 409, 66-69.
- Dumestre, F., Chaudret, B., Amiens, C., Respaud, M., Fejes, P., Renaud, P., & Zurcher, P. (2003). Unprecedented crystalline super-lattices of monodisperse cobalt nanorods. *Angewandte Chemie International Edition*, 5213-5216.
- Efros, A. L. (1982). Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Soviet Physics Semiconductors USSR*, 772-775.
- Ekimov, A. I., & Onushchenko, A. A. (1982). Quantum Size Effect in the Optical Spectra of Semiconductor Micro-Crystals. *Sov. Phys. Semicond.*, 775.
- Ekimov, A., Efros, A. L., & Onushchenko, A. (1985). Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications*, 56(11), 921-924.
- Empedocles, S., & Bawendi, M. (1999). Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(11), 1826-1830.
- Empedocles, S., & Bawendi, M. (1999). Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy. *Nature*, 399(6732), 126-130.
- Enderlein, J., Ruckstuhl, T., & Seeger, S. (1999). Highly efficient optical detection of surface-generated fluorescence. *Appl. Opt.*, 724-732.
- Fleury, J., Pires, D., & Galerne, Y. (2009). Self-Connected 3D Architecture of Microwires. *Physical Review Letters*, 103, 267801.
- Fournier, J.-B., & Galatola, P. (2005). Modeling planar degenerate wetting and anchoring in nematic liquid crystals. *Europhysics Letters*, 403-409.
- Freeman, R., & Willner, I. (2012). Optical Molecular Sensing with Semiconductor Quantum Dots (QDs). *Chemical Society Reviews*, 41(10), 4067-4085.
- Friedel, G. (1922). *Les états mésomorphes de la matière, Annales de Physique* (Vol. 18).
- Gaponik, N. P., Talapin, D. V., Rogach, A. L., & Eychmüller, A. (2000). Electrochemical synthesis of CdTe nanocrystal/polypyrrole composites for optoelectronic applications. *J. Mater. Chem.*, 2163.

- Géminard, J.-C., Laroche, C., & Oswald, P. (1998). Edge dislocation in a vertical smectic-A film: Line tension versus film thickness and Burgers vector. *Phys. Rev. E*, 5923.
- Genes, P. d., & Prost, J. (1995). *The physics of liquid crystals. International Series of Monographs on Physics*. Clarendon Press.
- Ghezelbash, A., Koo, B., & Korgel, B. (2006). Self-Assembled Stripe Patterns of CdS Nanorods. *Nano Letters*, 6, 1832-1836.
- Goodby, J., Saez, I., Cowling, S., Gortz, V., Draper, M., Hall, A., . . . Raynes, E. (2008). Transmission and amplification of information and properties in nanostructured liquid crystals. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47, 2754-2787.
- Grandjean, F. (1937). *Autobiographie scientifique*.
- Guo, W., & Bahr, C. (2009). Influence of phase sequence on focal conic domains in smectic films. *Phys. Rev. E*, 061701.
- Hadar, I., Hitin, G. B., Sitt, A., Faist, A., & Banin, U. (2013). Polarization Properties of Semiconductor Nanorod Heterostructures: From Single Particles to the Ensemble. *J. Phys. Chem. Lett.*, 502.
- Hegmann, T., Qi, H., & Marx, V. M. (2007). Nanoparticles in liquid crystals: Synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 17, 483-508.
- Hellen, E. H., & Axelrod, D. (1987). Fluorescence emission at dielectric and metal–film interfaces. *J. Opt. Soc. Am. B*, 337-350.
- Henglein, A. (1982). Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. 2. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum. *J. Phys. Chem.*, 2291-2293.
- Henglein, A. (1989). Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.*, 1861-1873.
- Hoener, C. F., Allan, K. A., Bard, A. J., Campion, A., Fox, M. A., Mallouk, T. E., . . . White, J. M. (1992). Demonstration of a shell-core structure in layered cadmium selenide-zinc selenide small particles by x-ray photoelectron and Auger spectroscopies. *J. Phys. Chem.*, 3812-3817.
- Honglawan, A., Beller, D., Cavallaro, M., Kamien, R., Stebe, K., & Yang, S. (2013). Topographically induced hierarchical assembly and geometrical transformation of focal conic domain arrays in smectic liquid crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 34-39.
- Honma, I., Sano, T., & Komiyama, H. (1993). Surface-enhanced Raman scattering (SERS) for semiconductor microcrystallites observed in silver-cadmium sulfide hybrid particles. *J. Phys. Chem.*, 6692-6695.
- Israëlachvili, J. (s.d.). *Intermolecular and surface forces*. London: Academic Press Limited.
- Iwakabe, Y., Hara, M., Kondo, K., Ohara, S., Muko, A., & Sasabe, H. (1992). Anchoring structure of binary mixture of liquid crystal studied by scanning tunneling microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics part 2 - Letters*, 31, L1771-L1774.
- Jakli, A., & Saupe, A. (2006). *One- and Two-Dimensional Fluids: Properties of Smectic, Lamellar and Columnar Liquid Crystals*. CRC Press.
- Janning, J. L. (1972). Thin film surface orientation for liquid crystals. *Appl. Phys. Lett*, 173.

- Kamal, J. S., Gomes, R., Hens, Z., Karvar, M., Neyts, K., Compennolle, S., & Vanhaecke, F. (2012). Direct determination of absorption anisotropy in colloidal quantum rods. *Physical Review B*, 035126.
- Karatairi, E., Rozic, B., Kutnjak, Z., Tzitzios, V., Nounesis, G., Cordoyiannis, G., . . . Kralj, S. (2010). Nanoparticle-induced widening of the temperature range of liquid-crystalline blue phases. *Physical Review E*, 81, 041703.
- Kim, F., Kwan, S., Akana, J., & Yang, P. (2001). Langmuir-Blodgett Nanorod Assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, 4360–4361.
- Kim, J. W., Martinelli, L., Lahlil, K., Boilot, J. P., Gacoin, T., & Peretti, J. (2014). Optimized combination of intrinsic and form birefringence in oriented LaPO₄ nanorod assemblies. *Applied Physics Letters*.
- Kleman, M. (1977). *Points. Lignes. Parois. Dans les fluides anisotropes et les solides cristallins*. Les éditions de Physique.
- Kléman, M., Colliex, C., & Veysié, M. (1976). *Advances in Chemistry Series*, 71.
- Kleman, M., Lavrentovich, O., & Friedel, J. (2002). *Soft matter physics : An introduction. Partially Ordered Systems*. Springer.
- Klimov, V., Mikhailovsky, A., Xu, S., Malko, A., Hollingsworth, J., Leatherdale, C., . . . Bawendi, M. (2000). Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science*, 290(5490), 314-317.
- Koenig, G., de Pablo, J., & Abbott, N. (2009). Characterization of the Reversible Interaction of Pairs of Nanoparticles Dispersed in Nematic Liquid Crystals. *Langmuir*, 25, 13318-13321.
- Korgel, B. A., & Fitzmaurice, D. (1998). Self-Assembly of Silver Nanocrystals into Two-Dimensional Nanowire Arrays. *Advanced Materials*, 661.
- Krahne, R., Morello, G., Figuerola, A. G., Deka, S., & Manna, L. (2011). Physical properties of elongated inorganic nanoparticles. *Physics Reports - review section of Physics Letters*, 501, 75-221.
- Krishnan, R., Hahn, M. A., Yu, Z., Silcox, J., Fauchet, P. M., & Krauss, T. D. (2004). Polarization surface-charge density of single semiconductor quantum rods. *Phys. Rev. Lett.*, 216803.
- Lacaze, E., Alba, M., Goldmann, M., Michel, J., & Rieutord, F. (2004). Dimerization in the commensurate network of 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) molecules adsorbed on MoS₂ single crystal. *European Physical Journal B*, 39, 261-272.
- Lacaze, E., Apicella, A., Santo, M. P., Coursault, D., Alba, M., Goldmann, M., & Barberi, R. (2011). Ordered interfaces for dual easy axes in liquid crystals. *Soft Matter*, 7, 1078-1083.
- Lacaze, E., Michel, J., Goldmann, M., Gailhanou, M., de Boissieu, M., & Alba, M. (2004). Bistable nematic and smectic anchoring in the liquid crystal octylcyanobiphenyl (8CB) adsorbed on a MoS₂ single crystal. *Physical Review E*, 69, 041705.
- Lacaze, E., Michel, J.-P., Alba, M., & Goldman, M. (2007). Planar anchoring and surface melting in smectic A phase. *Phys. Rev. E*, 041702.
- Lagerwall, J., & Scalia, G. (2012). A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and micro-technology. *Current Applied Physics*, 12, 1387-1412.

- Leadbetter, A., Durrant, J., & Rugman, M. (1976). The density of 4-n-octyl-4-cyano-biphenyl (8CB). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 34, 231-235.
- Lee, H., Habas, S. E., KweSkin, S., Butcher, D., Somorjai, G. A., & Yang, P. Y. (2006). Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7824-7828.
- Lehmann. (1889). *über fließende Kristalle*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (Vol. 4).
- Lekkerkerker, H. N., & Vroege, G. J. (2013). Liquid crystal phase transitions in suspensions of mineral colloids: new life from old roots. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 20120263.
- Lethiec, C., Laverdant, J., Vallon, H., Javaux, C., Dubertret, B., Frigerio, J.-M., . . . Maître, A. (2014). Measurement of Three-Dimensional Dipole Orientation of a Single Fluorescent Nanoemitter by Emission Polarization Analysis. *Phys. Rev. X*, 021307.
- Li, L. (2000). Symmetries of cross-polarization diffraction coefficient of gratings. *J. Opt. Soc. Am.*, 881-887.
- Li, L., Walda, J., Manna, L., & Alivisatos, A. L. (2002). Semiconductor Nanorod Liquid Crystals. *Nano Letters*, 557-560.
- Li, M., Schnablegger, H., & Mann, S. (1999). Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization. *Nature*, 393-395.
- Li, Z., & Lavrentovich. (1994). Surface anchoring and growth-pattern of the field driven 1st order transition in a smectic A liquid-crystal. *Physical Review Letter*, 73, 280-283.
- Lieber, C. M. (1998). One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications. *Solid State Commun.*, 607-616.
- Lounis, B., Bechtel, H., Gerion, D., Alivisatos, P., & Moerner, W. (2000). Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. *Chemical Physics Letters*, 329(5), 399-404.
- Lynch, M. D., & Patrick, D. L. (2004). Controlling the Orientation of Micron-Sized Rod-Shaped SiC Particles with Nematic Liquid Crystal Solvents. *Chem. Mater.*, 762-767.
- Lynch, M., & Patrick, D. (2002). Organizing carbon nanotubes with liquid crystal. *Nano Letters*, 2, 1197-1201.
- M.G. Lupo, F. D.-R. (2008). Ultrafast Electron- Hole Dynamics in Core/Shell CdSe/CdS Dot/Rod Nanocrystals. *Nano Letters*, 8(12), 4582-4587.
- Manceau, M. (2014). *Single CdSe/CdS dot-in-rods fluorescence properties*. Paris: Université Pierre et Marie Curie.
- Mattoussi, H., Radzilowski, L. H., Dabbousi, B. O., Thomas, E. L., Bawendi, M. G., & Rubner, M. F. (1998). Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 7965.
- Mauguin, C. (1911). *Bulletin de la Société Française de Minéralogie Cristallographique* (Vol. 34).
- Mauguin, C. (1913). Orientation of liquid crystals by strips of Mica. *Compte-rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 156, 1246-1247.
- Medintz, I., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., & Mattoussi, H. (2005). Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Materials*, 4(6), 435-446.

- Michel, J. (2002). *Film smectique mince déposé sur un substrat cristallin*. Université de Cergy-Pontoise.
- Michel, J., Lacaze, E., Goldmann, M., Gailhanou, M., de Boissieu, M., & Alba, M. (2006). Structure of smectic defect cores : x-ray study of 8CB liquid crystal ultrathin films. *Physical Review Letter*, 96(2), 027803.
- Michel, J.-P., Lacaze, E., Alba, M., de Boissieu, M., Gailhanou, M., & Goldmann, M. (2004). Optical gratings formed in thin smectic films frustrated on a single crystalline substrate. *Phys. Rev. E*, 011709.
- Milette, J., Relaix, S., Lavigne, C., Toader, V., Cowling, S., Saze, I., . . . Reven, L. (2012). Reversible long-range patterning of gold nanoparticles by smectic liquid crystals. *Soft Matter*, 8, 6593-6598.
- Mirkin, C., Letsinger, R., Mucic, R., & Storhoff, J. (1996). A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature*, 382, 607-609.
- Mitov, M., Porter, C., Bourgerette, C., Snoeck, E., & Verelst, M. (2002). Long-range structuring of nanoparticles by mimicry of a cholesteric liquid crystal. *Nature Materials*, 1, 229-231.
- Mukhina, M., Danilov, V., Orlova, A., Fedorov, M., Artemyev, M., & Baranov, A. (2012). Electrically controlled polarized photoluminescence of CdSe/ZnS nanorods embedded in a liquid crystal template. *Nanotechnology*, 23(32), 325201.
- Müller, J., Lupton, J. M., Rogach, A. L., Feldmann, J., Talapin, D. V., & Weller, H. (2005). Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single CdSe/CdS CdSe/CdS nanodot/nanorod heterostructures. *Phys. Rev. B*, 205339.
- Murray, C., Norris, D. J., & Bawendi, M. G. (1993). Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19), 8706-8715.
- Mušević, I., & Škarabota, M. (2008). Self-assembly of nematic colloids. *Soft Matter*, 195-199.
- Mušević, I., Škarabot, M., Tkalec, U., Ravnik, M., & Žumer, S. (1998). Two-Dimensional Nematic Colloidal Crystals Self-Assembled by Topological Defects. *Science*, 954-958.
- Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2004). Changing Catalytic Activity during Colloidal Platinum Nanocatalysis Due to Shape Changes: Electron-Transfer Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 7194-7195.
- Nikoobakht, B., Wang, Z. L., & El-Sayed, M. A. (2000). Self-Assembly of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 8635–8640.
- Nirmal, M., Dabbousi, B., Bawendi, M., Macklin, J., Trautman, J., Harris, T., & Brus, L. (1996). Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature*, 383(6603), 802-804.
- Nobili, M., & Durand, G. (1992). Disorientation-induced disordering at a nematic-liquid-crystal–solid interface. *Phys. Rev. A*, R6174-6177.
- Novikova, T., Bulkin, P., Popov, V., Haj Ibrahim, B., & De Martino, A. (2011). Mueller polarimetry as a tool for detecting asymmetry in diffraction grating profiles. *J. Vac. Sci. Technol.*, 051804.
- Nych, A., Ognysta, U., Škarabot, M., Ravnik, M., Žumer, S., & Mušević, I. (2013). Assembly and control of 3D nematic dipolar colloidal crystals. *Nat. Commun.*, 1489.

- Ognysta, U., Nych, A., Nazarenko, V., Muševič, I., Škarabot, M., Ravnik, M., . . . Babič, D. (2008). 2D Interactions and Binary Crystals of Dipolar and Quadrupolar Nematic Colloids. *Phys. Rev. Lett*, 217803.
- Ohzono, T., & Fukuda, J. (2012). Zigzag line defects and manipulation of colloids in a nematic liquid crystal in microwrinkle grooves. *Nature Communications*, 3, 701.
- O'Reagan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 737.
- Oswald, P., & Pieranski, P. (2005). *Nematic and cholesteric liquid crystals: Concepts and physical properties illustrated by experiments* (Vol. 1 of Liquid Crystals book series). Taylor & Francis.
- Parente. (2014). Topological Defects in Topological Insulators and Bound States at Topological Superconductor Vortices. *Materials*, 1652-1686.
- Pelliser, L., Manceau, M., Lethiec, C., Coursault, D., Vezzoli, S., Leménager, G., . . . Lacaze, E. (2015). Alignment of Rod-Shaped Single-Photon Emitters Driven by Line Defects in Liquid Crystals. *Advanced Functional Materials*, 1719-1726.
- Pires, D., & Fleury, J. G. (2007). Colloid particles in the interaction field of a disclination line in a nematic phase. *Physical Review Letters*, 98, 247801.
- Pisanello, F., Martiradonna, L., Leménager, G., Spinicelli, P., Fiore, A., Manna, L., . . . de Vittorio, M. (2010). Room temperature dipolelike single photon source with a colloidal dot-in-rod. *Applied Physics Letters*, 96(3), 033101.
- Pisanello, F., Martiradonna, L., Leménager, G., Spinicelli, P., Fiore, A., Manna, L., . . . De Vittorio, M. e. (2010). Room temperature dipolelike single photon source with a colloidal dot-in-rod. *Applied Physics Letters*, 96(3), 033101.
- Pisanello, F., Qualtieri, A., Stomeo, T., Martiradonna, L., Cingolani, R., Bramati, A., & DeVittorio, M. (2010). High-Purcell-factor dipolelike modes at visible wavelengths in H1 photonic crystal cavity. *Optics Letters*, 1509-1511.
- Poulin, P., & Weitz, D. A. (1998). Inverted and multiple nematic emulsions. *Phys. Rev. E*, 626.
- Poulin, P., Stark, H., Lubensky, T. C., & Weitz, D. A. (1997). Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids. *Science*, 1770-1773.
- Pratibha, R., Park, W., & Smalyukh, I. (2010). Colloidal gold nanosphere dispersions in smectic liquid crystals and thin nanoparticle-decorated smectic films. *Journal of Applied Physics*, 107, 063511.
- Qi, H., Kinkead, B., Marx, V. M., Zhang, H. R., & Hegmann, T. (2009). Miscibility and Alignment Effects of Mixed Monolayer Cyanobiphenyl Liquid-Crystal-Capped Gold Nanoparticles in Nematic Cyanobiphenyl Liquid Crystal Hosts. *Chem. Phys. Chem.*, 1211-1218.
- Qualtieri, A., Pisanello, F., Grande, M., Stomeo, T., Martiradonna, L., Epifani, G., . . . DeVittorio, M. (2010). Emission control of colloidal nanocrystals embedded in Si₃N₄ photonic crystal H1 nanocavities. *Microelectric Engineering*, 1435-1438.
- Rabani, Hetényi, Berne, & Brus. (1999). Electronic properties of CdSe nanocrystals in the absence and presence of a dielectric medium. *The Journal of Chemical Physics*, 110(11).

- Rapini, A., & Papoular, M. (1969). Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique, conditions d'ancrage aux parois. *Journal de Physique Colloques*, 30, C4-54-C4-56.
- Rault, C. R. (1971). *C. R. Acad. Sci.*, 1275-1276.
- Ravnika, M., Alexander, G. P., Yeomans, J. M., & Žumer, S. (2011). Three-dimensional colloidal crystals in liquid crystalline blue phases. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 5188-5192.
- Rey, A. D. (s.d.). *Liquid crystal models of biological materials and processes*. Royal Society of Chemistry.
- Rossetti, E., Nakahara, S., & Brus, L. E. (1983). *J. Chem. Phys*, 1086.
- Ryzhkova, A. V., & Muševič, I. (2013). Particle size effects on nanocolloidal interactions in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 032501.
- Schlamp, M. C., Peng, X., & Alivisatos, A. P. (1997). Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer. *J. Appl. Phys*, 5837.
- Schneider, M. B., & Webb, W. W. (1984). Undulating paired disclinations (oily streaks) in lyotropic liquid crystals. *J. Phys. France*, 273-281.
- Senyuk, B., Evans, J., Ackerman, P., Lee, T., Manna, P., Vigderman, E., . . . Smalyukh, I. (2012). Shape-Dependent Oriented Trapping and Scaffolding of Plasmonic Nanoparticles by Topological Defects for Self-Assembly of Colloidal Dimers in Liquid Crystals. *Nano Letters*, 12, 955-963.
- Shabaev, A., & Efros, A. L. (2004). 1D exciton spectroscopy of semiconductor nanorods. *Nano Letters*, 1821-1825.
- Shoute, L., & Kelley, D. (2007). Spatial organization of gase quantum dots: Organic/semiconductor liquid crystals. *J. Phys. Chem. C*, 10233-10239.
- Sitt, A., Salant, A., Menagen, G., & Banin, U. (2011). Highly emissive nano rod-in-rod heterostructures with strong linear polarization. *Nano Letters*, 2054-2060.
- Škarabot, M., Ravnik, M., Žumer, S., Tkalec, U., Poberaj, I., Babič, D., & Muševič, I. (2008). Hierarchical self-assembly of nematic colloidal superstructures. *Phys. Rev. E*, 061706.
- Slyusarenko, K., Constantin, D., & Davidson, P. (2014). A two-dimensional nematic phase of magnetic nanorods. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*.
- Smalley, R. E., & Yakobson, B. I. (1998). The future of the fullerenes. *Solid State Commun.*, 597-606.
- Smith, D., Horber, H., Gerber, C., & Binnig, G. (1989). Smectic Liquid Crystal Monolayers on Graphite Observed by Scanning Tunneling Microscopy. *Science*(245), 43-45.
- Song, Q., & Zhang, Z. J. (2004). Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 6164-6168.
- Spanhel, L., Weller, H., & Henglein, A. (1987). Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. *J. Am. Chem. Soc.*, 6632-6635.
- Talapin, D. V., Koeppel, R., Gotzinger, S., Kornowski, A., Lupton, J. M., Rogach, A. L., . . . Weller, H. (2003). Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality. *Nano Letters*, 1677.

- Talpin, D., Shevchenko, E., Murray, C., Kornowski, A., Förster, S., & Weller, H. (2004). CdSe and CdSe/CdS nanorod solids. *JACS*, *126*, 12984-12988.
- Tkalec, U., Škarabot, M., & Muševič, I. (2008). Interactions of micro-rods in a thin layer of a nematic liquid crystal. *Soft Matter*, 2402-2409.
- Tobolsky, A. V. (1960). *Properties and Structure of Polymers*. New York: John Wiley & Sons.
- Van Blaaderen, A., Ruel, R., & Wiltzius, P. (1997). Template-directed colloidal crystallization. *Nature*, *385*, 321-324.
- Vion, C., Spinicelli, P., Coolen, L., Frigerio, J. M., Hermier, J. P., & Maître, A. (2012). Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface. *Optics Express*, 7440.
- Voloschenko, D., Pishnyak, O. P., & Lavrentovich, O. D. (2002). Effect of director distortions on morphologies of phase separation in liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 060701.
- Wang, Z. L., Ahmad, T. S., & El-Sayed, M. A. (1997). Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes. *Surf. Sci.*, 302-310.
- Wei, X., Hong, S., Zhuang, X., Goto, T., & Shen, Y. (2000). Nonlinear optical studies of liquid crystal alignment on a rubbed polyvinyl alcohol surface. *Physical Review E*, *62*, 5160-5172.
- Williams, C., & Kléman, M. (1975). Dislocation, Grain boundaries and focal conics in smectics A. *Journal de Physique Colloques*, C1-315-C1-320.
- Yoon, D. K., Choi, M. C., Kim, Y. H., Kim, M. W., Lavrentovich, O. D., & Jung, H.-T. (2007). Internal structure visualization and lithographic use of periodic toroidal holes in liquid crystals. *Nat. Mater.*, 866-870.
- Youn, H. C., Baral, S., & Fendler, J. H. (1988). Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed cadmium sulfide and zinc sulfide semiconductor particles: preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. *J. Phys. Chem*, 6320-6327.
- Zakri, C., Blanc, C., Grelet, E., Zamora-Ledezma, C., Puech, N., Anglaret, E., & Poulin, P. (2013). Liquid crystals of carbon nanotubes and graphene. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 20120499.
- Zander, C., Enderlein, J., & Keller, R. A. (2002). *Single Molecule Detection in Solution – Methods and Applications*. Berlin: Wiley-VCH.
- Zappone, B., & Lacaze, E. (2008). Surface-frustrated periodic textures of smectic-A liquid crystals on crystalline surfaces. *Physical Review E*, *78*, 061704.
- Zappone, B., Meyer, C., Bruno, L., & Lacaze, E. (2012). Periodic lattices of frustrated focal conic defect domains in smectic liquid crystal films. *Soft Matter*, *8*, 4318-4326.
- Zheng, Y., Cheng, Y., Wang, Y., Bao, F., Zhou, L., Wei, X., . . . Zheng, Q. (2006). Quasicubic α -Fe₂O₃ Nanoparticles with Excellent Catalytic Performance. *J. Phys. Chem. B*, 3093-3097.
- Zhou, H. S., Sasahara, H., Honma, I., Komiyama, H., & Haus, J. W. (1994). Coated Semiconductor Nanoparticles: The CdS/PbS System's Photoluminescence Properties. *Chem. Mater.*, 1534-1541.
- Zhuang, X., & Shen, L. M. (1994). Surface-monolayer induced bulk alignment of liquid crystals. *Physical Review Letters*, *73*, 1513-1516.