



HAL
open science

Films minces de cristaux liquides

François Vandembrouck

► **To cite this version:**

François Vandembrouck. Films minces de cristaux liquides. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001. Français. NNT: . tel-00001559

HAL Id: tel-00001559

<https://theses.hal.science/tel-00001559>

Submitted on 17 Aug 2002

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.

Thèse de Doctorat présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris VI

Spécialité :

Physique des Liquides

par

FRANÇOIS VANDENBROUCK

Sujet :

FILMS MINCES DE CRISTAUX LIQUIDES

Soutenue le 13 Juillet 2001 devant le jury composé de

MME ANNE-MARIE CAZABAT

M. JEAN DAILLANT *Rapporteur*

MME ELISABETH DUBOIS-VIOLETTE *Président*

M. JEAN-BAPTISTE FOURNIER *Rapporteur*

M. JEAN-PIERRE HULIN

MME MARIE-PIERRE VALIGNAT

Remerciements

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette thèse au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France. Je remercie le Professeur Pierre-Gilles de Gennes et Claudine Williams de m'y avoir accueilli.

C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime ici ma profonde gratitude à Anne-Marie Cazabat, qui m'a accueilli dans son équipe dès mon stage de DEA et qui a ensuite accepté de diriger ma thèse. Ces quelques lignes suffisent-elles à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a témoignée, pour l'attention jamais relâchée qu'elle a porté à mon travail? La rigueur du travail scientifique à ses côtés et nos discussions sur la physique en général auront fortement contribué à mon épanouissement scientifique. Je repars riche de cet enseignement et je constate déjà dans mon métier de professeur à quel point il m'est utile.

Mon travail doit aussi beaucoup à Marie-Pierre Valignat. Sa confiance, son enthousiasme, sa disponibilité, son aide toujours décisive auront beaucoup compté. Marie-Pierre m'a fait partager au quotidien sa compétence dans la physique du mouillage. Comme Anne-Marie, elle a fait preuve de beaucoup de patience à mon égard. Qu'elle en soit ici sincèrement remerciée.

Je mesure la chance d'avoir préparé ma thèse dans un environnement scientifique aussi riche et vivant que le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France. Voilà pourquoi je tiens à remercier tous les membres de

ce laboratoire, du 1er et du 5eme étage, pour leur accueil chaleureux. Merci, Claudine, Booboo, David, Elie et Virginie, pour votre patience.

Merci à Jean Daillant, Jean-Baptiste Fournier, mes consultants scientifiques favoris. Je leur exprime ici toute ma gratitude d'accepter le rôle de rapporteur.

Merci à Elisabeth Dubois-Violette et Jean-Pierre Hulin de me faire l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.

Merci à Raymond Ober, qui m'a initié aux secrets de la réflectivité des rayons X et au mystère des fits qui s'accordent à tous les points expérimentaux !

Mario, Tinico, Théo, Xavier, José, Damien, Denis, Achod, Stéphanie, Dimitri, Remmelt, Anne-Laure, Seb, Pascale, Mauricio, Frédérique, Thomas, Maude, Cyprien, Paul : tous ont contribué à rendre la vie au labo particulièrement sympathique.

Merci à Michel Crasson, Gérard Barthélémy et Daniel Détry pour leur aide technique, à Marie-France Jestin et Françoise David, qui m'ont soulagé de nombreuses tâches administratives, à Gilles Jandea, pour son aide en informatique, et à Josette Come-Gary et Florence Bonamy pour m'avoir guidé avec efficacité dans ce labyrinthe qu'est la bibliothèque.

Merci à mes amis, Ludovic Berthier et François Gheusi, pour leur aide.

Les derniers remerciements vont à ceux qui me sont particulièrement chers : mes parents, mon frère et Élise dont la présence illumine chacun de mes jours.

Ce qui est créé par l'esprit est plus
vivant que la matière.

C. Baudelaire

Première partie

Présentation

La découverte des cristaux liquides remonte au XIX^{ème} siècle. Ce sont les biologistes Planer, en 1861, et Reinitzer, en 1888, qui rapportent les premières observations de l'opacité optique et de couleurs iridescentes qui apparaissent dans les esters de cholestérol lorsqu'ils fondaient à partir de la phase cristalline ou lorsqu'ils refroidissaient à partir de la phase liquide isotrope. Une correspondance abondante entre Reinitzer et Otto Lehmann conduit ce dernier à publier en 1890 dans le *Zeitschrift für Physikalische Chemie* un article intitulé *Über fließende Kristalle*. La dénomination de cristal liquide fait alors son apparition. Le fait le plus surprenant qui émerveille Lehmann est que ces « cristaux qui coulent » ont la propriété paradoxale d'être des fluides doués de biréfringence, au point que Lehmann écrit :

Si l'on considérait comme correcte l'interprétation des observations, ce serait à l'heure actuelle le seul cas, où une substance cristalline, douée d'une très forte biréfringence, aurait la tenue mécanique si faible qu'elle ne soit pas en mesure d'opposer la résistance à l'action de son propre poids.

Un siècle plus tard, les cristaux liquides constituent un matériau courant de la vie quotidienne : les cristaux liquides nématiques utilisés dans les dispositifs d'affichage, ou les cristaux liquides cholestériques dans la confection de thermomètres en sont deux exemples. D'un point de vue plus fondamental, les cristaux liquides ont été et restent un sujet de recherche scientifique particulièrement vivant. En particulier, dans le but d'améliorer les procédés d'affichages utilisant des cristaux liquides nématiques, un gros effort de recherche a été déployé pour mieux caractériser le comportement d'un cristal liquide au voisinage d'une surface solide. En conséquence, depuis une vingtaine d'années, nombre d'articles ont été consacrés aux mécanismes d'ancrage [56, 94], à l'ordre d'orientation induit par la surface [27] ou encore à la notion de mouillage orientationnel [28, 29].

L'étude du comportement d'un liquide, fût-il un cristal liquide, au voisinage

d'une surface solide, en présence d'une phase vapeur, porte le nom de mouillage. Les activités de recherche du groupe d'Anne-Marie Cazabat au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, fort de son expérience acquise dans l'étude du mouillage aux échelles mésoscopique et moléculaire, se sont notamment orientées vers l'étude des propriétés de mouillage d'une surface solide par des cristaux liquides. La thèse de Sébastien Bardon [5] est la première thèse du groupe consacrée à cette étude. S. Bardon a notamment étudié l'organisation moléculaire et la stabilité des films de pré-mouillage qui apparaissent lors de l'étalement d'un composé cyanobiphényle (8CB) sur une plaquette de silicium. Pour mener cette étude à bien, il a eu recours à des techniques expérimentales complémentaires : l'ellipsométrie, la réflectivité des rayons X et la microscopie à force atomique en mode tapping ou encore la microscopie à force polarisée.

La thèse que nous présentons s'inscrit dans le prolongement de cette étude. Elle est consacrée à l'étude de la stabilité de films minces de cristaux liquides sur des plaquettes de silicium. Notre travail s'est plus particulièrement porté sur la phase nématique. Les premiers travaux du groupe sur ce sujet sont relatifs à la caractérisation de gouttelettes nématiques de 5CB déposées sur des substrats de silicium [81] et constituent le socle sur lequel s'est bâti le travail présenté dans ce manuscrit.

Après une partie qui présente les notions essentielles à la lecture du manuscrit et le contexte de ce travail de thèse, nous présentons l'évolution en température de l'épaisseur d'équilibre de gouttelettes nématiques déposées sur des plaquettes de silicium. Ce travail expérimental a été effectué en relation avec le modèle théorique de la « crêpe élastique » développé par M.P. Valignat et al. Nous avons complété cette étude par une caractérisation des propriétés de mouillage statique et dynamique par la phase isotrope. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'une transition de mouillage au voisinage de la transition nématique-isotrope.

Cette étude a aussi été l'occasion de mettre en valeur le rôle primordial que joue l'organisation des premières couches moléculaires dans les propriétés de mouillage par les phases nématiques et isotropes. Par ailleurs, les profils ellipsométriques des gouttes nématiques permettent d'obtenir l'allure des isothermes de pression de disjonction du système que nous étudions.

L'état d'équilibre d'une goutte nématique est sensible aux variations de température et il est parfois possible d'observer la déstabilisation de la surface libre des gouttes nématiques. Le manuscrit se poursuit par l'étude de la stabilité de films minces nématiques, dont l'étalement a été forcé par spin-coating. Cette étude expérimentale a mis en évidence une instabilité de surface des films nématiques. Nous avons étudié la dynamique des structures qui se forment à la surface de films instables en utilisant avec succès les modèles théoriques associés à la dynamique des transitions de phase du premier ordre. Ceci souligne la ressemblance entre l'instabilité que nous avons mise en évidence et le processus de décomposition spinodale qui se produit dans les mélanges binaires. Ceci nous a conduit à proposer un modèle hydrodynamique de cette instabilité, qui donne un bon accord quantitatif avec les expériences. Nous montrons comment l'élasticité nématique est capable de stabiliser des films d'épaisseur mésoscopiques sur des surfaces a priori hostiles. Ajoutons que cette étude a suscité la réflexion de théoriciens spécialistes des cristaux liquides.

Nous concluons la partie relative au mouillage par la phase nématique par une discussion de nos résultats expérimentaux et théoriques afin de souligner que l'étude que nous présentons dans ce manuscrit, même si elle donne une interprétation unifiée des expériences de mouillage du 5CB nématique et isotrope sur des surfaces de silicium, n'en reste pas moins objet de controverse sur certains points. En ce sens, notre travail n'est que le point de départ d'études complémentaires, tant du point de vue expérimental que théorique.

Le manuscrit se termine par la présentation des résultats expérimentaux que

nous avons obtenus à propos de la phase smectique où l'étude dynamique de l'étalement des gouttes smectiques, en bon accord avec le modèle théorique de de Gennes-Cazabat relatif à l'étalement d'une goutte stratifiée incompressible, révèle que les gouttes smectiques présentent des épaisseurs caractéristiques qu'il ne semble pas possible de relier aux propriétés élastiques comme nous avons pu le faire pour la phase nématique.

Deuxième partie

Généralités

Chapitre 1

Aspect théorique des phénomènes de mouillage

Dans ce chapitre, nous introduisons les grandeurs physiques fondamentales qui interviennent dans l'étude de films de mouillage. Nous distinguerons le cas des états d'équilibre (mouillage statique) et le cas des films en étalement (mouillage dynamique). L'exposé qui suit s'inspire de la présentation que N. Fraysse donne dans sa thèse [44].

1.1 Mouillage statique

Les premières études des phénomènes interfaciaux remontent au XIX^{ème} siècle. Il s'agit bien sûr de travaux relatifs à des phénomènes macroscopiques, dans une approche de mécanique newtonienne. Nous montrerons comment l'aspect thermodynamique permet de pallier l'insuffisance des descriptions mécaniques.

1.1.1 Notion de tension superficielle

On considère dans cette partie, une phase condensée liquide en équilibre avec sa vapeur saturante. Il s'agit donc d'un système diphasique à l'équilibre, chaque

phase a une extension macroscopique, c'est-à-dire largement supérieure à la portée des forces intermoléculaires. L'interface est définie comme la région fine où les propriétés physiques varient continûment d'une phase à l'autre. Notons que cette définition illustre en fait combien l'épaisseur de l'interface est mal définie : tout dépend en fait de l'échelle à laquelle on observe le système. Disons que la région interfaciale a une extension comparable à la portée des forces intermoléculaires (*i.e.* quelques dizaines de nanomètres). La description de Gibbs d'un tel système consiste en deux phases semi-infinies, séparées par une surface géométrique de volume nul, appelée l'interface.

Expérimentalement, on constate qu'un accroissement réversible de l'aire de l'interface d'une quantité infinitésimale dA , alors que la température et le volume du système sont maintenus constants, nécessite un travail δW_{ext} , de la part du milieu extérieur à ce système, proportionnel à dA :

$$\delta W_{ext} = \gamma dA \quad (1.1)$$

où le coefficient de proportionnalité γ , positif, représente la tension superficielle du liquide.

L'existence de ce travail peut être comprise à partir des forces intermoléculaires, responsables de la cohésion de la phase liquide considérée. Une molécule à l'intérieur de la phase liquide est soumise à l'interaction de ses plus proches voisins, ce qui contribue à une réduction de son énergie potentielle : les forces intermoléculaires tendent à stabiliser la phase condensée. Prenons l'énergie potentielle d'une telle molécule dans le volume du liquide, comme valeur zéro d'énergie potentielle. Une molécule située à l'interface aura moins de voisins qu'une molécule située dans le volume du liquide : son énergie potentielle sera moins réduite que celle d'une molécule dans le volume. Autrement dit, une molécule située à l'interface a une énergie potentielle positive. La distance intermoléculaire moyenne

dans la phase vapeur est beaucoup plus élevée que dans la phase liquide : les forces intermoléculaires sont négligeables. Par conséquent, on peut associer à chaque molécule dans la phase vapeur une énergie potentielle positive, qui n'est autre en réalité que la chaleur latente de vaporisation du liquide.

Augmenter l'aire de l'interface nécessite de déplacer des molécules depuis le volume du liquide jusqu'à l'interface, ce qui représente un accroissement de l'énergie potentielle du système. Ce gain d'énergie est égal au travail fourni par le milieu extérieur. La tension superficielle correspond donc à ce gain d'énergie potentielle pour une aire de valeur unité. Cette description mécanique de la notion de tension superficielle a le mérite de faire jouer un rôle de tout premier plan aux forces intermoléculaires : on peut s'attendre à ce que la tension superficielle dépende de la structure moléculaire de l'interface. On verra que cela est sensible dans le cas d'interfaces de cristaux liquides, qui sont l'objet de cette thèse.

Une autre interprétation de γ peut être donnée par un raisonnement thermodynamique. Quel est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des phénomènes interfaciaux ? Lorsque les variables indépendantes qui caractérisent le système sont la pression extérieure et la température, alors le potentiel thermodynamique associé est l'enthalpie libre de Gibbs G . C'est par exemple le cas d'un film, d'extension infinie, déposé sur une surface solide, en équilibre thermodynamique avec sa vapeur. Si le système est caractérisé par son volume (fini) et la température, alors le potentiel thermodynamique adapté est l'énergie libre de Helmholtz F : cette situation correspond par exemple à l'étude de l'état d'équilibre d'une goutte déposée sur une surface solide. Nous choisissons de poursuivre cet exposé en raisonnant sur l'enthalpie libre de Gibbs. Les deux phases et l'interface contribuent à l'enthalpie libre G :

$$G = G_1 + G_2 + G_s \tag{1.2}$$

où les indices 1 et 2 sont relatifs aux deux phases en présence, et l'indice s se rapporte à l'interface. La définition (1.2) est compatible avec les propriétés d'extensivité de G tant que la portée des forces intermoléculaires reste négligeable devant l'extension des deux phases. Les grandeurs thermodynamiques associées à l'interface sont appelées grandeurs d'excès [1]. Les principes de la thermodynamiques montrent que dans des conditions isothermes et isobares (qui sont les conditions expérimentales usuelles), la différentielle de G se réduit au travail de la force de tension superficielle :

$$dG = dG_1 + dG_2 + dG_s = \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_{is} \quad (1.3)$$

L'équation (1.3) permet d'écrire que :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial A} \right)_{T,P,N_{is}} \quad (1.4)$$

Cette définition de γ doit être considérée comme fondamentale. D'un point de vue expérimental, les tensions interfaciales entre fluides sont aisément mesurables [1], même si les mesures sont particulièrement sensibles à la pollution des interfaces. La tension interfaciale entre un liquide et sa vapeur saturante, couramment notée γ_{LV} , diffère peu, loin du point critique, de la tension interfaciale entre ce même liquide et l'air, γ_{L0} . Nous les confondrons par la suite sous la dénomination de tension superficielle du liquide considéré et nous adopterons la notation γ . L'ordre de grandeur de la tension superficielle des cristaux liquides étudiés dans cette thèse est de $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Notons que, dans cette description, la tension superficielle d'un liquide pur apparaît comme indépendante de l'aire de l'interface, ce qui différencie les liquides des solides élastiques. Autrement dit, l'image qui consiste à comparer une goutte de liquide à un ballon de baudruche n'est pas adéquate. En effet, tout accroissement de l'aire de l'interface nécessite, pour un liquide, que des molécules soient

amenées à l'interface : la distance moyenne intermoléculaire reste constante et la tension superficielle ne varie pas.

1.1.2 Loi de Laplace, loi d'Young, angle de contact, paramètre d'étalement.

Dans cette partie, nous nous proposons d'appliquer les lois thermodynamiques énoncées ci-dessus à des systèmes constitués de deux ou plusieurs phases, afin de caractériser leurs états d'équilibre. Cela revient à minimiser le potentiel thermodynamique adéquat.

1. Système diphasique :

Considérons un système fermé diphasique à l'équilibre : les deux phases en présence sont repérées par les indices α et β . Le système est supposé être à l'équilibre chimique, de sorte que la masse de chacune des deux phases reste constante. On suppose que la température reste constante. Pour un tel système qui est caractérisé par son volume et sa température, le potentiel thermodynamique à minimiser est l'énergie libre de Helmholtz F . Le volume total du système restant constant, on a :

$$dV_\alpha = -dV_\beta$$

Afin de diminuer son énergie, le système a intérêt à diminuer l'aire de l'interface. Mais ceci conduit à une réduction du volume de la phase 1 par exemple, ce qui tend à augmenter l'énergie du système. L'aire de l'interface résulte d'un compromis entre ces deux tendances. Dans des conditions isothermes, comme la conservation du système global impose que $dV_\alpha = -dV_\beta$, la différentielle de F s'écrit :

$$dF = (p_\beta - p_\alpha) dV_\alpha + \gamma dA \quad (1.5)$$

À l'équilibre thermodynamique, $dF = 0$. Ce qui donne : $p_\alpha - p_\beta = \gamma \frac{dA}{dV_\alpha}$.

Considérons un élément d'interface entre les deux phases (*cf.* figure (1.1)) dont la normale \vec{n} est orientée depuis la phase α vers la phase β .

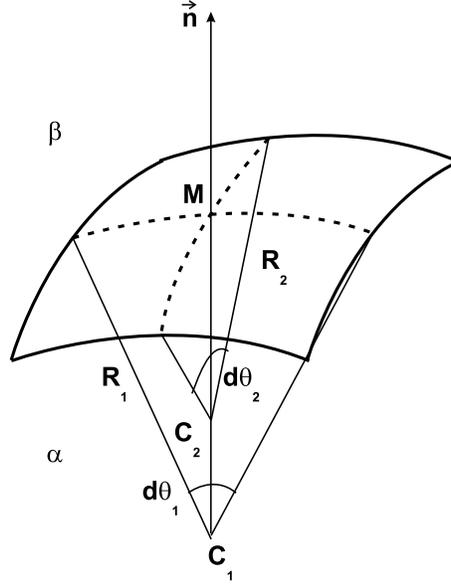


FIG. 1.1: Élément d'interface entre les phases α et β . R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux de cet élément d'interface. C_1 et C_2 sont les centres de courbure principaux.

Les deux rayons de courbure principaux de cet élément de surface sont notés R_1 et R_2 : ce sont deux quantités algébriques ($R_1 = \overline{C_1 M} \cdot \vec{n}$ et $R_2 = \overline{C_2 M} \cdot \vec{n}$). Avec les notations de la figure (1.1), on peut écrire que l'aire de cet élément de surface vaut : $dS = R_1 R_2 d\theta_1 d\theta_2$. On envisage maintenant la transformation suivante : on augmente, à température constante et à volume total constant, chaque rayon de courbure d'une quantité infinitésimale dR (cette transformation correspond à une expansion de l'interface à T et V constants). Au cours de cette transformation, l'aire de l'élément d'interface considéré s'accroît de la quantité (au premier ordre en dR) : $dA = (R_2 + R_1) dR d\theta_1 d\theta_2$, alors que le volume balayé par cet élément d'interface au cours de son expansion (cela correspond à la variation de volume de la phase α) vaut (au premier ordre en dR) : $dV_1 = R_1 R_2 d\theta_1 d\theta_2 dR$.

Comme au cours de cette transformation $dF = 0$, on en déduit la loi de Laplace :

$$p_\alpha - p_\beta = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.6)$$

Dans le cas d'une goutte sphérique de liquide, immergée dans la vapeur saturante correspondante, $R_1 = R_2 = R$ et

$$p_l - p_g = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.7)$$

2. Système triphasique :

Dans cette seconde situation, on s'intéresse à la condition d'équilibre d'une goutte de liquide déposée sur un substrat solide (cf. Figure (1.2)). La

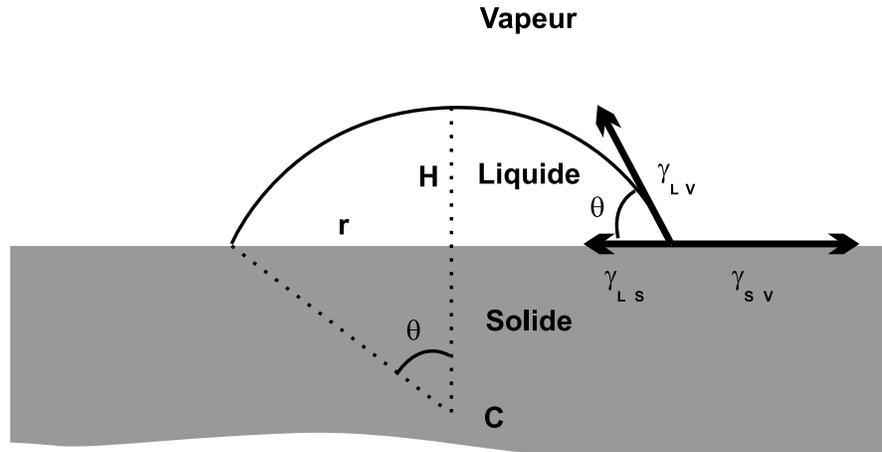


FIG. 1.2: Goutte de liquide déposée sur un substrat solide. C est le centre de courbure de l'interface liquide-vapeur

variation infinitésimale de l'énergie libre du système s'écrit :

$$dF = \gamma_{LV} dA_{LV} + \gamma_{LS} dA_{LS} + \gamma_{SV} dA_{SV} \quad (1.8)$$

Puisque l'aire du substrat solide est constante, on a $dA_{LS} = -dA_{SV}$. Alors :

$$dF = \gamma_{LV} dA_{LV} + (\gamma_{LS} - \gamma_{SV}) dA_{LS} \quad (1.9)$$

Dans son état d'équilibre, la goutte a la forme d'une calotte sphérique ¹, de hauteur H et dont la base a un rayon r . Comme le volume V de la goutte est fixé, on a les relations suivantes :

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{6}\pi H(3r^2 + H^2), \\ A_{LV} &= \pi(r^2 + H^2), \\ A_{LS} &= \pi r^2. \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} dV &= \pi H r dr + \frac{\pi}{2}(r^2 + H^2) dH = 0, \\ dA_{LV} &= \frac{r^2 - H^2}{r^2 + H^2} 2\pi r dr \quad (V \text{ fixé}), \\ dA_{LS} &= 2\pi r dr \quad (V \text{ fixé}). \end{aligned}$$

Si l'on note θ , l'angle de contact de la goutte sur le solide, qui est tel que

$$\cos \theta = \frac{r^2 - H^2}{r^2 + H^2}, \quad (1.10)$$

on obtient que :

$$dF = (\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{LS} - \gamma_{SV}) 2\pi r dr = 0 \quad (1.11)$$

On en déduit la condition d'équilibre :

$$\boxed{\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}}} \quad (1.12)$$

La relation (1.12) est habituellement appelée loi de Young-Dupré [1]. L'angle de contact de la goutte sur la surface solide est seulement déterminé par les tensions interfaciales des trois interfaces.

¹On néglige dans cette étude l'influence de la gravité. Ceci est légitime tant que $r \ll \kappa^{-1}$, où κ^{-1} est la longueur capillaire $\sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$.

- Lorsque $\left| \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \right| < 1$, l'angle de contact est défini par la relation (1.12).
On est en situation de mouillage partiel.
- Le cas où $\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \geq 1$ correspond à la situation de mouillage total.
Le solide se couvre donc d'un film de liquide qui s'étend sur toute la surface solide disponible. L'interface S/V a alors disparu.
- Dans le cas où $\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} < -1$, on est dans une situation symétrique de la précédente : le solide se couvre d'un film de vapeur et l'interface S/L disparaît.

Imaginons qu'un substrat solide soit mis en présence de la vapeur du liquide considéré. Le problème est de savoir si le solide est mouillé macroscopiquement par un film de liquide. Comme l'on s'intéresse ici à des situations d'équilibre thermodynamique, la vapeur considérée est nécessairement saturante. Le potentiel thermodynamique adapté à cette étude est donc l'enthalpie libre de Gibbs. Pour prévoir l'état d'équilibre final, on est amené à comparer les deux situations suivantes :

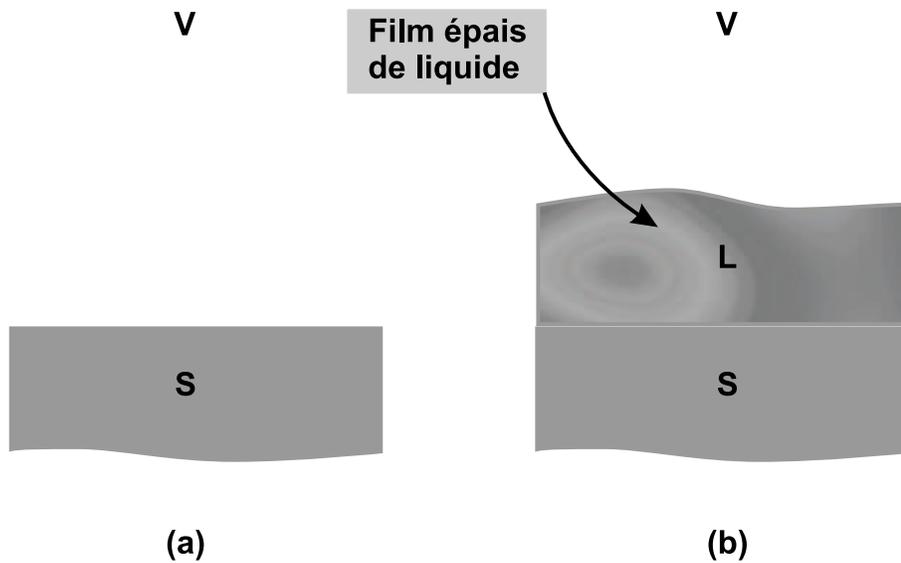


FIG. 1.3: *Substrat solide face à la vapeur saturante (a) et substrat solide mouillé (b).*

La différence d'enthalpie libre par unité de surface entre les situations (a) et (b), représentées sur la figure (1.3), est couramment appelée paramètre d'étalement. Dans la situation (a), l'enthalpie par unité de surface vaut γ_{SV} , alors que dans la situation (b), elle vaut $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$, à condition que le film liquide soit suffisamment épais ². Le paramètre d'étalement S s'écrit donc :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (1.13)$$

Le signe du paramètre d'étalement donne un critère de mouillage à l'échelle macroscopique :

- $S < 0$ lorsque $\gamma_{SV} < \gamma_{LS} + \gamma_{LV}$: cela correspond à la situation de mouillage partiel. L'angle de contact d'une goutte avec le substrat solide est donné par la loi d'Young (1.12), que l'on peut réécrire sous la forme :

$$\cos \theta = 1 + \frac{S}{\gamma_{LV}} \quad (1.14)$$

- Le paramètre d'étalement S ne peut être strictement positif à l'équilibre thermodynamique : dès que $S = 0$, il se forme un film de liquide entre le solide et la vapeur. L'interface solide/vapeur disparaît au profit des deux interfaces solide/liquide et liquide/vapeur. Cela correspond à la situation de mouillage total pour laquelle $\gamma_{SV} \geq \gamma_{LS} + \gamma_{LV}$.

Les lois que nous venons de rappeler, s'inscrivent toutes dans le cadre de la thermodynamique classique, où chaque phase est nécessairement macroscopique. Les phénomènes physiques prépondérants à l'échelle microscopique n'apparaissent pas en tant que tels dans ce formalisme. Aussi peut-on se demander comment on décrit les états d'équilibre de films minces, c'est-à-dire d'épaisseur telle que les régions interfaciales interagissent.

²L'épaisseur du film doit être telle que l'on puisse négliger les interactions entre les deux interfaces.

1.1.3 Films minces. Pression de disjonction.

Définition de la pression de disjonction

Lorsque l'épaisseur du film est telle que les deux interfaces sont en interaction, les paramètres intensifs nécessaires à la description thermodynamique du film dépendent de l'épaisseur du film. Si l'on veut prolonger l'approche thermodynamique, il faut considérer l'épaisseur du film comme une variable thermodynamique.

Pour former un film mince à partir d'un film d'épaisseur infinie, dans des conditions isothermes et quasistatiques, un opérateur doit fournir une énergie correspondant au travail d'une force par unité de surface, appelée pression de disjonction. D'un point de vue thermodynamique, on peut définir la pression de disjonction à partir du potentiel chimique du film. Pour ce, on considère la situation de la figure (1.4).

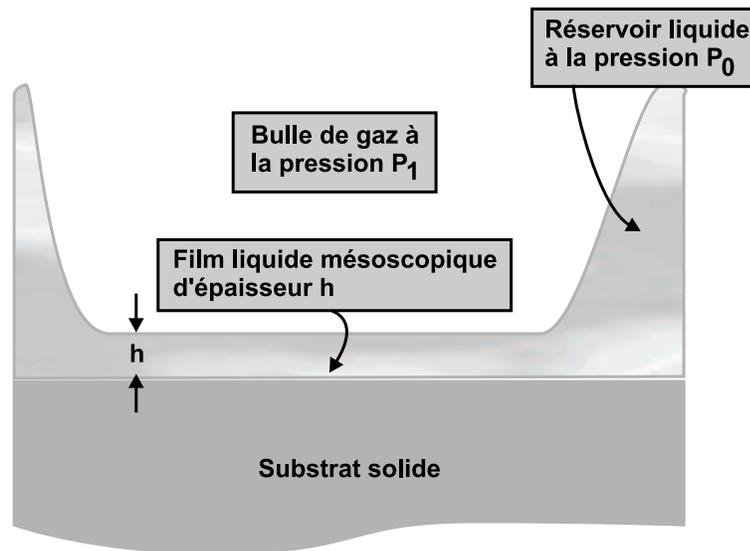


FIG. 1.4: *Film mince mésoscopique en équilibre avec un réservoir liquide.*

Grâce à une bulle de gaz, dont la pression P_1 est ajustée, on crée un film d'épaisseur h , en équilibre avec un réservoir liquide macroscopique, dont la pression est P_0 . Le rôle de la bulle est purement mécanique : le liquide est supposé

non volatil, et il n'y a donc pas d'équilibre chimique liquide-vapeur.

Le film est plat de sorte qu'en vertu de la loi de Laplace (1.6), la composante normale du tenseurs des pressions est P_1 . La condition d'équilibre thermodynamique entre le film et le liquide en volume dans le réservoir s'écrit :

$$\mu_F(h) = \mu_L(P_0), \quad (1.15)$$

où $\mu_F(h)$ et $\mu_L(P_0)$ sont les potentiels chimiques respectifs du film et du réservoir ³. Écrivons la loi de Gibbs-Duhem dans le liquide en volume :

$$\mu_L(P_0) = \mu_L(P_1) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T (P_0 - P_1) \quad (1.16)$$

Sachant que $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v_m$, où v_m est le volume moléculaire ⁴, et en utilisant l'équation (1.15), on en déduit que :

$$\boxed{P_1 - P_0 = \Pi(h) = \frac{\mu_L(P_1) - \mu_F(h)}{v_m}} \quad (1.17)$$

Cette définition thermodynamique présente l'avantage d'être sans ambigüité, quelle que soit l'épaisseur du film, car le potentiel chimique est toujours défini. Il en ressort que l'existence de la pression de disjonction n'est que le reflet des variations du potentiel chimique d'un film en fonction de son épaisseur : un film d'épaisseur h a un potentiel chimique différent du liquide en volume. Le raisonnement exposé ci-dessus permet en outre de faire le lien avec la définition mécanique originelle de la pression de disjonction [35], introduite dès 1936 par Derjaguin. La pression de disjonction apparaît comme l'excès (algébrique) de pression qu'un opérateur extérieur (dans la situation traitée ci-dessus, la bulle de gaz joue le rôle d'un opérateur extérieur) doit exercer pour maintenir l'épaisseur h d'un film formé à partir d'un film épais. Ainsi, la pression de disjonction peut s'interpréter comme la force d'interaction par unité de surface qui s'exerce entre

³Le potentiel chimique du réservoir n'est autre que le potentiel chimique du liquide en volume.

⁴On rappelle que μ représente ici le potentiel chimique d'une molécule.

les interfaces solide/liquide et liquide/vapeur du film. Une pression de disjonction positive correspond à une force répulsive et favorise la formation d'un film épais. A contrario, une pression de disjonction négative tend à rapprocher les deux interfaces, ce qui amincit le film.

Imaginons maintenant que le film soit en équilibre avec sa vapeur à la pression partielle P_V . Il y a alors égalité des potentiels chimiques des deux phases en présence : le film d'épaisseur h et la phase vapeur qui le surmonte. On a donc :

$$\mu_F(h) = \mu_V$$

Dans le cas d'un équilibre chimique liquide-vapeur, le liquide en volume est nécessairement en équilibre avec la vapeur saturante. Donc, son potentiel chimique $\mu_{L\text{vol}}$ est égal au potentiel chimique de la vapeur saturante, dont la pression est notée P_{sat} . Dans l'hypothèse où les gaz peuvent être considérés comme parfaits, on obtient alors que :

$$\mu_{L\text{vol}} - \mu_F(h) = kT \ln \frac{P_{\text{sat}}}{P_V}$$

On en déduit l'expression de la pression de disjonction lorsque le film d'épaisseur h est en équilibre avec sa vapeur à la pression P_V :

$$\Pi(h) = -\frac{kT}{v_m} \ln \frac{P_V}{P_{\text{sat}}} \quad (1.18)$$

Équilibre thermodynamique

L'étude de l'équilibre thermodynamique se fait dans le cadre du formalisme de Gibbs. Le film étudié peut être modélisé par une phase en volume de composition homogène, limitée par deux interfaces liquide/solide et liquide/vapeur. Ces deux surfaces de séparation sont assimilées à des surfaces mathématiques, c'est-à-dire de masse et d'épaisseur nulle. Chaque grandeur thermodynamique extensive contient une contribution associée à la phase en volume et une contribution surfacique, appelée grandeur d'excès. L'épaisseur h du film est définie alors comme suit :

$$h = \Gamma v_m$$

où Γ représente le nombre de molécules par unité de surface. Cette définition de l'épaisseur du film coïncide généralement avec l'épaisseur physique mesurée.

Dans le cadre de ce formalisme, il est possible de mettre en évidence une relation de type Gibbs-Duhem [1] :

$$d\gamma - h d\Pi + s_s dT + n_s d\mu = 0$$

où s_s est l'entropie par unité de surface, et n_s le nombre de molécules par unité de surface. Lorsque le potentiel chimique et la température sont maintenus constants, il vient :

$$d\gamma = h d\Pi \quad (1.19)$$

Cette équation permet de faire le lien entre la pression de disjonction et la pression de film, définie comme l'opposée de la variation d'enthalpie libre de surface du solide lors de l'adsorption du liquide sur le solide lorsque celui-ci, initialement nu, est mis en présence d'une phase vapeur.

L'équilibre thermodynamique est caractérisé par un minimum du potentiel thermodynamique adapté aux conditions expérimentales, relativement à toutes les variables thermodynamiques. La condition de stabilité de cet équilibre est donnée par :

$$\left(\frac{\partial^2 G_s}{\partial \Pi^2} \right)_{A,T,\mu} < 0$$

ce qui se traduit par

$$\frac{\partial \Pi}{\partial h} < 0 \quad (1.20)$$

Nous utiliserons cette équation dans la discussion qui suit.

Exemples d'isothermes de pression de disjonction

L'analyse d'isothermes de pression de disjonction permet de discuter des différents états d'équilibre possibles pour un film liquide déposé sur un substrat solide. Considérons à titre d'exemple les isothermes de pression de disjonction

représentées sur la figure (1.5) (seul le domaine d'épaisseurs mésoscopiques a été représenté).

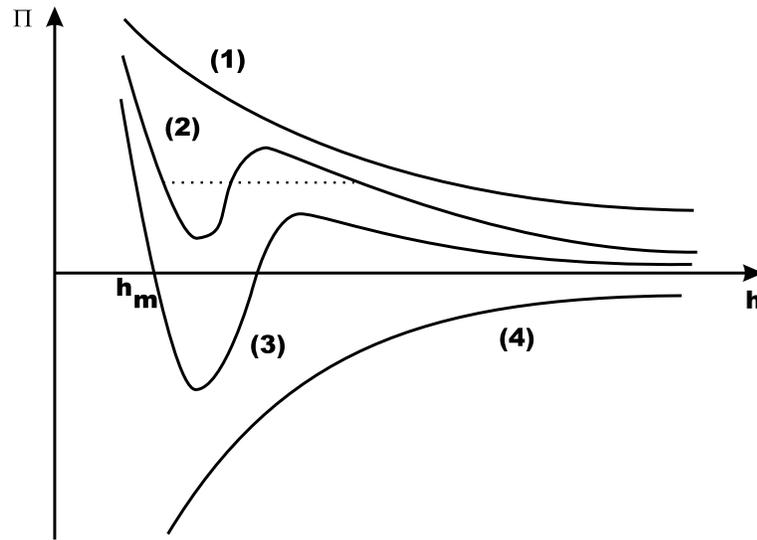


FIG. 1.5: Quatre exemples d'isothermes de pression de disjonction.

Dans les quatre exemples choisis, la force entre les interfaces :

- est toujours répulsive quelle que soit l'épaisseur du film dans le cas de l'isotherme (1) ou (2).
- est attractive ou répulsive selon l'épaisseur du film dans le cas de l'isotherme (3).
- est toujours attractive quelle que soit l'épaisseur dans le cas de l'isotherme (4).

Chacun des points de la courbe $\Pi(h)$ est un état d'équilibre du système. Nous avons vu dans la partie 1.1.3 que la condition de stabilité était donnée par l'équation (1.20).

Il est possible de retrouver cette condition à l'aide d'un argument mécanique.

Considérons un état où l'épaisseur à l'équilibre d'un film est h_0 . Admettons qu'une bulle gazeuse maintienne l'équilibre mécanique du film en exerçant la pression extérieure adéquate. On suppose qu'une fluctuation modifie l'épaisseur du film de la valeur h_0 à la valeur $h_0 + \delta h$. Fixons $\delta h > 0$ pour simplifier notre raisonnement (ceci ne restreint en rien la généralité du résultat démontré). Deux cas se présentent alors :

- Si $\left(\frac{d\Pi}{dh}\right)_{h_0} > 0$, alors l'augmentation de h_0 s'accompagne d'une augmentation de la pression de disjonction. La bulle exerce alors une pression extérieure inférieure à celle qu'il faudrait exercer pour ramener le film à l'épaisseur h_0 : la fluctuation est amplifiée. Le film est alors instable.
- Si $\left(\frac{d\Pi}{dh}\right)_{h_0} < 0$, alors l'augmentation de h_0 s'accompagne d'une diminution de la pression de disjonction. Ceci signifie que la bulle exerce une pression extérieure supérieure à celle qu'il faudrait exercer pour ramener le film à l'épaisseur h_0 : la fluctuation régresse, preuve que le film est stable.

Dans le cas où la pression de disjonction présente une oscillation, comme dans les cas (2) et (3), il existe donc une gamme d'épaisseurs pour lesquelles le film est instable. L'analyse de ce type de situation est tout à fait analogue à celle que l'on peut mener lors de l'étude des isothermes relatives à un fluide associé à l'équation d'état de van der Waals [21]. Considérons par exemple l'isotherme de pression de disjonction schématisé sur la figure (1.6) et discutons l'évolution du système lorsqu'on varie la pression de disjonction. Cet isotherme a une intégrale positive, nous montrerons ultérieurement que cela correspond à une situation de mouillage total.

Partant d'une pression de disjonction élevée, on peut diminuer progressivement la pression de disjonction (évolution repérée par la flèche sur la figure (1.6)) en augmentant par exemple la pression de la phase vapeur. On obtient alors un

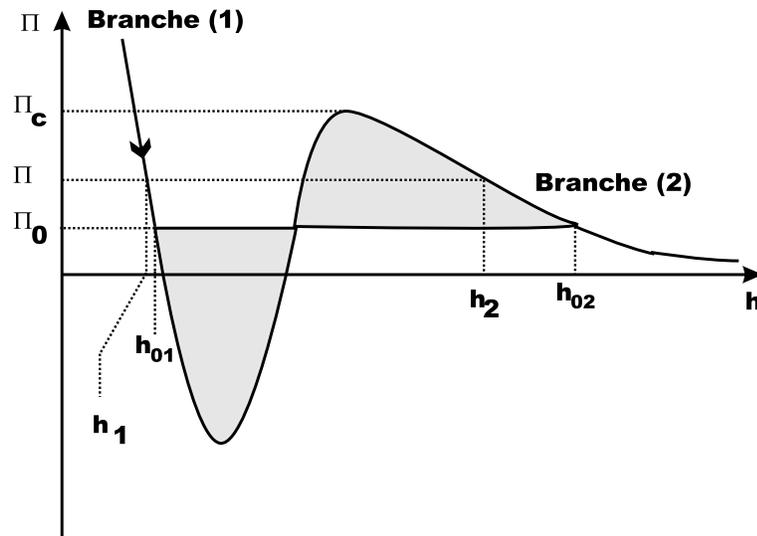


FIG. 1.6: *Isotherme de pression de disjonction donnant lieu à une transition d'épaisseur (situation mouillante).*

film dont l'épaisseur augmente continûment à mesure que Π diminue.

Lorsque la valeur de la pression de disjonction dépasse la valeur critique Π_c , il existe deux épaisseurs possibles correspondant à des équilibres stables. Sur la figure (1.6), on voit qu'à la valeur Π correspondent les états d'équilibre stable caractérisés par les épaisseurs h_1 et h_2 . Suivant l'évolution indiquée par le sens (1), on observera alors, par continuité, l'épaisseur h_1 .

Lorsque la pression de disjonction atteint la valeur Π_0 , on observe une transition d'épaisseur. Il s'agit d'une transition de phase du premier ordre tout à fait analogue à la transition liquide-vapeur que l'on met en évidence à partir de l'équation d'état de van der Waals pour un fluide réel. Pour la valeur particulière Π_0 de la pression de disjonction, on observe la coexistence d'un film d'épaisseur h_{01} et d'un film d'épaisseur h_{02} . La valeur de la pression de disjonction est telle que les aires grisées sur la figure (1.6) soient égales. On peut montrer que cette construction, analogue au palier de Maxwell de la transition liquide-vapeur, équi-

vaut à exprimer l'égalité des énergies libres de Gibbs des deux phases (*i.e.* des deux films) en coexistence :

$$\gamma_2 - \gamma_1 = \int_{\Pi(h_{01})}^{\Pi(h_{02})} h \, d\Pi = 0$$

Pour une pression de disjonction inférieure à Π_0 , on observe des films dont l'épaisseur est donnée par « l'autre branche » de la courbe de pression de disjonction (branche 2), c'est-à-dire une épaisseur de type h_2 . Il est possible d'observer des films d'épaisseur de type h_1 , c'est-à-dire correspondant à un point de la courbe de pression de disjonction sur la branche 1, pour une pression de disjonction inférieure à Π_0 : un tel film est alors métastable. Une perturbation du système le fait alors évoluer vers l'épaisseur correspondante sur la branche 2. Inversement, pour $\Pi > \Pi_0$, on peut observer des films métastables dont l'épaisseur est de type h_2 .

Dans le cas de l'isotherme que nous venons d'analyser, on voit qu'il est possible, en augmentant progressivement la pression partielle de la vapeur jusqu'à saturation (*i.e.* en diminuant la pression de disjonction jusqu'à la valeur zéro), d'obtenir la formation d'un film épais de liquide sur le solide. Certes, l'évolution de l'épaisseur n'est pas continue puisqu'il existe une transition d'épaisseur. Cette situation correspond néanmoins à une situation de mouillage total.

L'analyse de l'isotherme de pression de disjonction permet de savoir si la situation étudiée est caractéristique d'une situation de mouillage total ou non. Il est donc possible d'établir un lien entre le paramètre d'étalement et l'isotherme de pression de disjonction.

Lien avec le paramètre d'étalement

Dans la définition du paramètre d'étalement que nous avons donnée, la tension interfaciale solide/vapeur γ_{SV} se rapporte à l'état d'équilibre du système ou la pression de vapeur est égale à P_{sat} . En vertu de l'équation (1.18), cela correspond

à une situation où la pression de disjonction est nulle. Cet état d'équilibre peut être déduit de l'isotherme de pression de disjonction.

- Cas du non mouillage

Dans ce cas, lorsqu'on augmente la pression partielle de la vapeur, ce qui revient à diminuer la pression de disjonction jusqu'à la valeur zéro, on peut observer, sur le substrat solide, un film de liquide dont l'épaisseur augmente jusqu'à la valeur finie h_m , obtenue à la saturation. Cette épaisseur correspond à une pression de disjonction nulle. C'est le cas, par exemple, de l'isotherme (3) de la figure (1.5)). On écrit alors :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) = \int_{\infty}^{h_m} d\gamma$$

En utilisant la relation (1.19), on obtient :

$$S = - \int_{h_m}^{\infty} h d\Pi = \int_{h_m}^{\infty} \Pi dh \quad (1.21)$$

La valeur du paramètre d'étalement est donc obtenue par intégration de l'isotherme de pression de disjonction à partir de l'épaisseur h_m . Dans ce cas, $S \leq 0$.

Les isothermes (3) et (4) de la figure (1.5) correspondent à cette situation. Il est à noter toutefois que dans le cas de l'isotherme (4), on n'observe pas le solide nu, mais couvert d'un film dont l'épaisseur est submoléculaire. En effet, lorsque la pression partielle de la vapeur tend vers zéro, la pression de disjonction tend vers $+\infty$. Cette remontée de la pression de disjonction aux épaisseurs submoléculaires, est associée à la formation de ce film d'épaisseur submoléculaire.

- Cas du mouillage total

Dans ce cas, il est possible, lorsqu'on augmente la pression partielle de la vapeur jusqu'à saturation, d'observer la formation d'un film épais de

liquide sur le solide. C'est le cas, par exemple des isothermes (1) et (2) de la figure (1.5), ou de l'isotherme de la figure (1.6). Pour l'isotherme (1), on observe un film dont l'épaisseur croît de façon continue lorsqu'on augmente la pression partielle de la phase vapeur. Dans le cas de l'isotherme (2) ou de l'isotherme de la figure (1.6), l'évolution de l'épaisseur n'est pas continue, puisque dans ces deux cas, il existe des épaisseurs instables qui donnent lieu à une transition d'épaisseur.

Une situation de mouillage total est caractérisée par une intégrale positive de l'isotherme de pression de disjonction : $\int_0^\infty \Pi dh > 0$. Comme nous le précisons dans la partie suivante, concernant le mouillage dynamique, cette intégrale s'identifie au paramètre d'étalement « initial » S_0 , positif dans le cas du mouillage total. Cette quantité est définie pour des situations dynamiques, donc hors équilibre thermodynamique. Toutefois, l'étalement est un processus lent à l'échelle temporelle des observations expérimentales. Autrement dit, il s'agit d'un processus quasi-statique, constitué d'une succession d'états proches d'états d'équilibre.

1.2 Mouillage dynamique

Nous présentons dans cette partie les grandes lignes de l'hydrodynamique du mouillage macroscopique. Le cours de J.P. Hulin au DEA de Physique des Liquides de l'Université Paris VI contient une description précise de l'hydrodynamique du mouillage [51]. L'aspect dynamique aux échelles mésoscopique et moléculaire sera détaillé au besoin au cours de ce manuscrit.

À l'échelle macroscopique, la façon dont s'étale une goutte est connue dans les grandes lignes. Reste qu'une analyse précise de ce phénomène se heurte à des difficultés théoriques non totalement résolues.

Nous restreignons notre présentation au cas du mouillage sec, c'est-à-dire du mouillage d'une surface solide par une phase liquide en présence d'un gaz inerte (le liquide étudié doit donc être peu volatil). Une étude du mouillage humide a été conduite par Teletzke [78, 79].

Le paramètre d'étalement qui apparaît dans cette étude est le suivant :

$$S_0 = \gamma_{S0} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$$

Ce paramètre d'étalement initial peut indifféremment être positif ou nul (il y a alors étalement) ou négatif (il n'y a pas d'étalement). On peut le définir comme la variation d'enthalpie libre de surface lorsqu'on passe du solide nu au solide recouvert d'un film infiniment épais. Il s'identifie donc à l'intégrale de l'isotherme de pression de disjonction. On peut alors écrire que :

$$S_0 = \int_0^\infty \Pi dh$$

Au cours de l'étalement d'une goutte, l'angle de contact de la goutte diffère de sa valeur à l'équilibre donnée par la loi d'Young (1.12). Cet angle est alors appelé angle de contact dynamique. Étudions le cas du mouillage total. Il existe toujours dans ce cas, en amont de la goutte, un film précurseur [47] dont on peut détecter la présence par exemple par ellipsométrie. Dans ce cas, l'angle de contact θ doit être défini comme un angle de contact apparent à l'échelle macroscopique, différent a priori de l'angle de contact microscopique θ_m , comme l'illustre la figure (1.7).

Comme l'angle dynamique diffère de la valeur à l'équilibre, le bilan mécanique qu'exprime la loi d'Young n'est plus équilibré : il existe une force résultante non nulle qui agit sur la ligne de contact et qui provoque le déplacement de cette interface à la vitesse V . La composante horizontale de la force qui s'exerce sur une unité de longueur de la ligne de contact s'écrit : $F = \gamma_{S0} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta = S_0 + \gamma(1 - \cos \theta)$ avec $\gamma = \gamma_{LV}$. On considère que dans cette force, la partie S_0

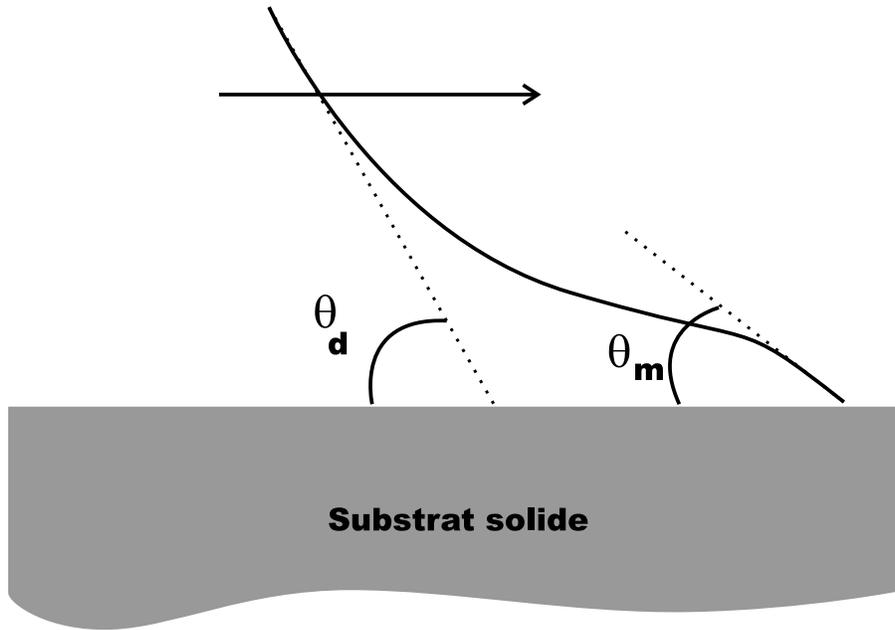


FIG. 1.7: Différence entre l'angle de contact dynamique apparent θ_d et l'angle de contact microscopique θ_m .

sert à former le film précurseur. Par conséquent, la force résultante à prendre en compte est ⁵ $F_r = F - S_0 = \gamma(1 - \cos \theta)$.

Cette force est motrice : elle fournit un travail positif qui fait avancer le front liquide. En régime stationnaire, on écrit que cette énergie est équilibrée par l'énergie associée à la dissipation visqueuse dans le ménisque. Une solution approchée des équations hydrodynamiques, qui suppose que l'écoulement généré dans le ménisque est du type écoulement de Poiseuille dans un coin liquide, permet d'évaluer l'énergie dissipée. On obtient alors la loi de Tanner [77]. Nous donnons ici l'expression de cette loi proposée par de Gennes [31] :

$$\boxed{\theta^3 = 6 \frac{\eta V}{\gamma} \ln \left(\frac{x_M}{x_m} \right)} \quad (1.22)$$

⁵Dans le cas du mouillage partiel, cette expression de la force se généralise à $F = \gamma(\cos \theta_e - \cos \theta)$.

où x_M et x_m sont deux longueurs de coupure introduites afin d'éviter une divergence de la dissipation visqueuse dans le coin du ménisque. On peut admettre que la borne supérieure x_M correspond à une longueur de l'ordre de la taille globale de la goutte. La borne inférieure x_m est déterminée ensuite par la condition de raccordement avec le film précurseur.

Le problème de la divergence de la dissipation visqueuse ne peut être résolu qu'à partir d'une analyse du système à l'échelle moléculaire.

Une loi analogue à la loi de Tanner (1.22) peut être dérivée dans le cas du mouillage partiel. Nous en reparlerons ultérieurement lors de l'étude de la relaxation des angles de contact de gouttes (*cf.* partie 7.2).

À partir de la loi de Tanner, on peut caractériser la dynamique de l'étalement de gouttes de petite dimension dans des conditions de mouillage total. Les lois d'échelles théoriques vérifiées par le rayon $R(t)$ de la goutte sont :

$$R(t) = \Omega^{3/10} \left(\frac{\gamma t}{\eta} \right)^{1/10} \quad \text{si } R \ll \kappa^{-1}$$

$$R(t) = \Omega^{3/8} \left(\frac{\rho g t}{\eta} \right)^{1/8} \quad \text{si } R \gg \kappa^{-1}$$

où κ^{-1} est la longueur capillaire, Ω le volume de la goutte, η la viscosité du liquide et t le temps. Les résultats expérimentaux obtenus dans le cas de l'étalement de gouttes d'huiles silicones [77, 23] sont en très bon accord avec les lois d'échelle écrites ci-dessus.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

2.1 Cristaux liquides et substrats solides

2.1.1 Cristaux liquides

Nous avons utilisé les cristaux liquides de la famille des *nCB* (cyanobiphényles). On y trouve plusieurs composés, dont le 5CB ou le 8CB, dont les propriétés physico-chimiques ont été étudiées depuis quelques décennies. La connaissance de ces données physico-chimiques, comme, par exemple, la tension de surface, facilite grandement l'interprétation des résultats expérimentaux. De plus, les composés de la famille des cyanobiphényles ont l'avantage de présenter des phases mésogènes à des températures aisément accessibles.

Comme composé nématique, nous avons essentiellement utilisé le 5CB. Nous avons représenté la formule semi-développée de ce composé dans la figure (2.1).

La molécule de 5CB est constituée de l'association de deux entités dont les propriétés chimiques diffèrent : une chaîne aliphatique linéaire associée à une tête polaire $-CN$, par l'intermédiaire de deux noyaux aromatiques. C'est cette architecture, consistant en l'association de ces deux parties aux propriétés chimiques antagonistes, qui confère au composé son caractère mésogène.

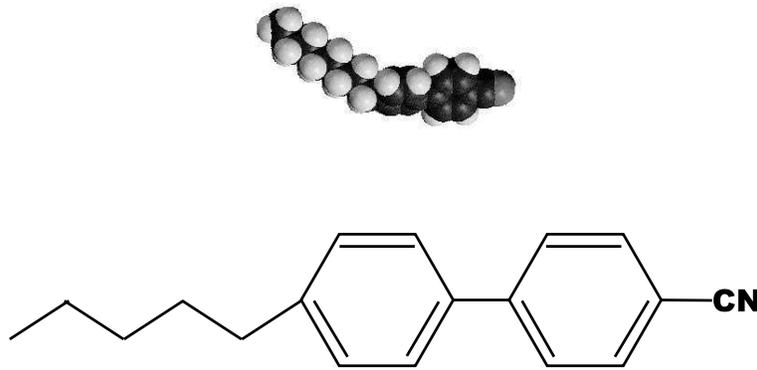
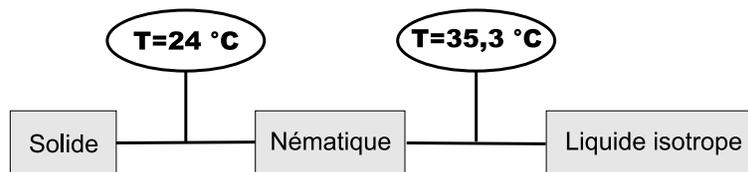


FIG. 2.1: Représentation tridimensionnelle et formule semi-développée du 5CB.

Le 5CB présente en effet une phase nématique. Les températures des différentes transitions de phase sont les suivantes :



À température ambiante, on observe que le 5CB est encore nématique. En fait, ce composé est connu pour être surfondu bien en-deça de la température théorique de transition solide-nématique. Nos échantillons sont produits par Merck. La pureté des échantillons est, selon le fabricant, supérieure à 98 %. Le 5CB est une molécule très stable mais de nombreux auteurs, dont Beaglehole [7], ont constaté que le 5CB, lorsqu'il est en contact avec l'atmosphère, peut absorber des contaminants, et en particulier, l'eau. Cela conduit, en général, à une diminution de la température de transition nématique-isotrope, sans que les phénomènes associés à cette transition soient pour autant modifiés.

Le tableau suivant présente les températures de transition des autres composés nCB que nous avons utilisés (essentiellement 8CB, 9CB et 10CB) :

n	S/Ném	Ném/Iso	n	S/SmA	SmA/Ném	Ném/Iso
5	24	35.3	8	21.5	33.5	40.5
6	14.5	29	9	42	48	49.5
7	30	42.8				

n	S/SmA	SmA/Iso
10	44	50.5
11	53	57.5
12	48	58.5

Les références [57, 49] contiennent de nombreuses données au sujet des principales grandeurs physiques des nCB (masse volumique, indices optiques, paramètre d'ordre, ...) et de leur évolution en température.

2.1.2 Substrats solides

Les substrats que nous utilisons, sont des plaquettes de silicium, commercialisées par Siltronic. Nos expériences ne sont pas sensibles à certaines propriétés physiques de ces substrats comme la nature du dopage ou le plan cristallographique du silicium qui constitue la surface de la plaquette. Cette dernière propriété pourrait avoir une incidence importante sur les conditions d'ancrage du cristal liquide à la surface solide si les pastilles de silicium n'étaient pas recouvertes d'une couche amorphe d'oxyde natif dont l'épaisseur est voisine de 2 nm. Nous précisons que cette couche d'oxyde (non nécessairement stœchiométrique) SiO_x , n'évolue pas à l'échelle temporelle caractéristique de nos expériences (au plus quelques heures). Ces substrats présentent des avantages manifestes : un fort contraste optique avec l'air et les films organiques que nous étudions, une rugosité faible ($\sigma_{RMS} = (0.4 \pm 0.1)$ nm), une bonne planéité, une énergie de surface suffisamment élevée pour favoriser l'étalement des liquides que nous étudions.

Nous n'utilisons pas ces substrats directement. En effet, en raison de leur énergie de surface relativement élevée, ils sont facilement pollués. Afin d'obtenir la meilleure reproductibilité des mesures, nous soumettons, avant utilisation, chaque substrat à un traitement systématique que nous appelons « UV-ozone » [85]. Le substrat est d'abord soumis à un rayonnement ultra-violet en présence de dioxygène pendant une heure. Ce traitement a pour but de procéder à une oxydation complète de toutes les impuretés organiques adsorbées à la surface. La plaquette de silicium est alors immédiatement mise en présence d'une atmosphère de dioxygène saturée en vapeur d'eau pendant 15 minutes. Cette opération a pour but de réaliser une « pollution » contrôlée et reproductible de la surface solide en favorisant l'adsorption de molécules d'eau. Ainsi le substrat est protégé d'une pollution organique incontrôlée lorsqu'il est remis à l'air libre.

Les gouttes sont ensuite déposées à l'aide d'un fil métallique, le plus fin possible, préalablement trempé dans l'échantillon de cristal liquide. La photographie (2.2) illustre le dépôt d'une goutte sur une pastille de silicium préalablement traitée par le procédé « UV-ozone ».



FIG. 2.2: *Dépôt d'une goutte de cristal liquide sur une pastille de silicium à l'aide d'un fil métallique fin.*

Cette technique ne permet pas parfois de déposer des gouttes suffisamment petites. Nous avons eu aussi recours au microscope optique pour déposer des gouttes si petites qu'elles sont invisibles à l'oeil nu, ce qui n'est pas le cas lorsque les gouttes sont déposées à la main. Grâce à un bras manipulateur, on peut contrôler précisément la position de l'extrémité du fil enduite de cristal liquide. Sous microscope optique, on peut ensuite contrôler avec une précision remarquable le contact du fil avec le substrat afin de déposer une quantité minimale de cristal liquide.

Précisons enfin que la température des substrats est contrôlée à l'aide de régulations thermiques utilisant une circulation d'eau. La précision que nous obtenons, quant à la mesure de la température directement sur le support de l'échantillon, est de l'ordre de ± 0.5 °C. Notons que le gradient de température perpendiculairement à l'échantillon peut être négligé dans la mesure où la hauteur maximale des gouttes ou des films que nous étudions est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

2.2 Méthodes optiques

Cette partie concerne les différentes méthodes optiques auxquelles nous avons eu recours pour étudier les films de cristal liquide. En particulier, nous présenterons l'ellipsométrie, nous discuterons de la biréfringence des films nématiques.

2.2.1 Réflexion et transmission d'une onde lumineuse entre deux milieux diélectriques

On considère dans cette partie une onde plane progressive monochromatique (OPPM) dont la polarisation est supposée rectiligne. Nous nous proposons de montrer comment réagit une OPPM à des conditions aux limites particulières.

Lorsqu'une OPPM incidente arrive sur un dioptre séparant deux milieux diélectriques parfaitement isolants et sans pertes, linéaires, homogènes et isotropes, d'indices optiques n_1 et n_2 , elle donne naissance à une OPPM réfléchie dans le milieu 1 et une OPPM transmise dans le milieu 2. L'onde incidente est caractérisée par son vecteur d'onde \vec{k}_1 et le champ électrique \vec{E}_i . Le plan d'incidence est le plan défini par le vecteur \vec{k}_1 et le vecteur normal \vec{n} au dioptre. Le champ électrique \vec{E}_i peut être décomposé en une composante $\vec{E}_i^{(p)}$ contenue dans le plan d'incidence et une composante $\vec{E}_i^{(s)}$ orthogonale au plan d'incidence. La figure (2.3) illustre la géométrie du problème étudié.

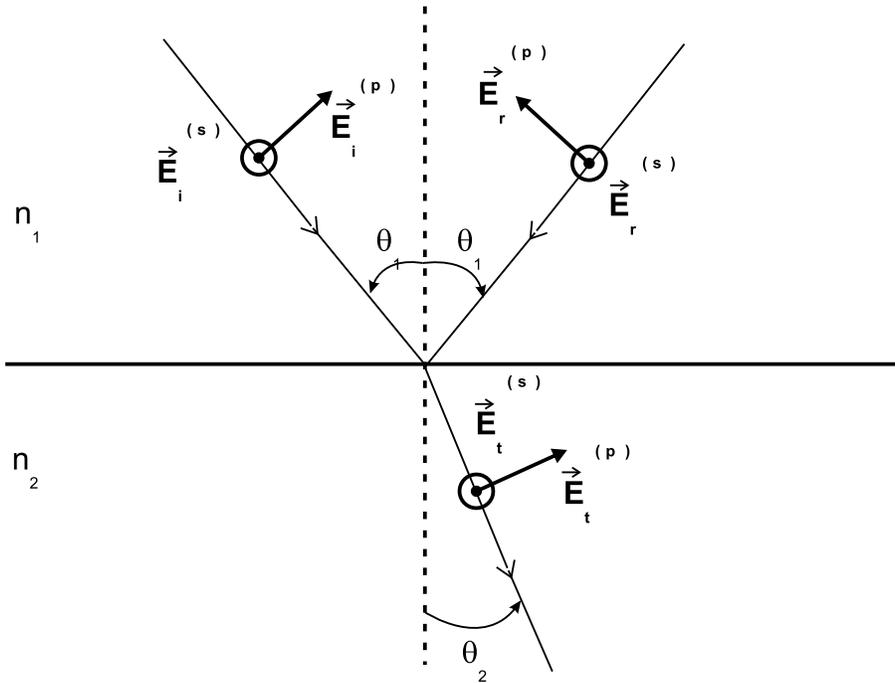


FIG. 2.3: Réflexion et transmission d'une OPPM sur un dioptre plan.

Les conditions de passage du champ électromagnétique au niveau du dioptre séparant les milieux 1 et 2 conduisent aux expressions suivantes des coefficients de réflexion et de transmission en amplitude (les conventions d'orientation sont

celles de la figure (2.3)) [54].

$$r_s = \frac{E_r^{(p)}}{E_i^{(p)}} = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (2.1)$$

$$r_p = \frac{E_r^{(s)}}{E_i^{(s)}} = -\frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (2.2)$$

$$t_s = \frac{E_t^{(p)}}{E_i^{(p)}} = \frac{2 \cos \theta_1 \sin \theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (2.3)$$

$$t_p = \frac{E_t^{(s)}}{E_i^{(s)}} = \frac{2 \cos \theta_1 \sin \theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2)} \quad (2.4)$$

Les formules (2.1) à (2.4) constituent les *formules de Fresnel*. Les angles θ_1 et θ_2 sont liés par la loi de Snell-Descartes de la réfraction :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.5)$$

2.2.2 Interférences localisées

Lorsqu'un dispositif interférentiel est éclairé à l'aide d'une source étendue, les interférences produites sont localisées sur une surface, lieu des points où se coupent les deux rayons provenant d'un même rayon de la source. Avec une source étendue, on ne peut former des interférences que par division d'amplitude. Dans ce paragraphe, nous nous contentons de rappeler brièvement le principe de la formation d'interférences localisées.

Franges d'égale inclinaison

Considérons le dispositif représenté sur la figure (2.4) où l'on étudie les interférences produites par une lame mince, d'épaisseur e , constituée d'un milieu diélectrique, d'indice optique n , comprise entre deux milieux diélectriques supposés semi-infinis et d'indices optiques respectifs n_1 et n_2 , et éclairée, sous une incidence θ_1 , par une source étendue, monochromatique de longueur d'onde λ .

La différence de marche entre deux rayons consécutifs et qui interfèrent à

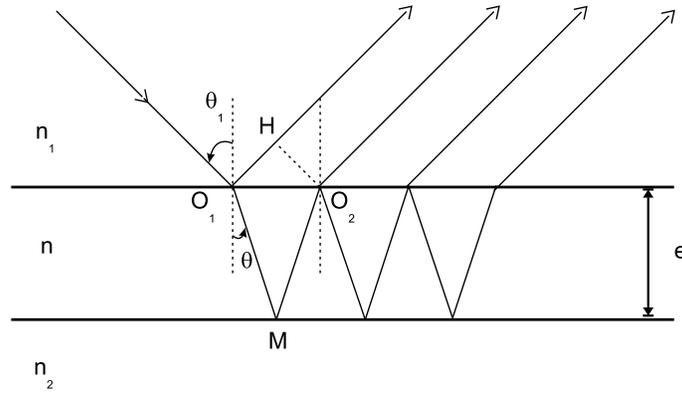


FIG. 2.4: *Lame mince diélectrique éclairée, sous l'incidence θ_1 , par une source étendue, monochromatique de longueur d'onde λ .*

l'infini, se calcule aisément :

$$\delta = 2ne \cos \theta \quad (2.6)$$

En sommant sur tous les rayons qui interfèrent, on obtient le coefficient de réflexion en intensité du dispositif :

$$R_k = \frac{r_k + r'_k e^{-j\phi}}{1 + r_k r'_k e^{-j\phi}} \quad (2.7)$$

où $\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$ et où l'indice k désigne l'une des deux polarisations (s) ou (p). Le coefficient de réflexion en amplitude r est relatif au dioptré entre les milieux d'indice n_1 et n , alors que le coefficient de réflexion r' est relatif au dioptré entre les milieux d'indice n et n_2 .

Franges d'égale épaisseur

Considérons le cas où l'épaisseur de la lame varie faiblement devant la longueur d'onde moyenne du rayonnement incident. On se place de plus en incidence normale, où la distinction des polarisations (s) et (p) n'a plus de sens. On peut montrer dans ce cas, qu'en raison de la variation d'épaisseur, les interférences que l'on obtient sont localisées au voisinage de la lame. Puisque l'épaisseur e varie

lentement, la formule (2.6) reste toujours valable et s'écrit :

$$\delta = 2ne \quad (2.8)$$

En éclairage monochromatique, la lame mince apparaît striée de franges sombres et claires. Les franges de même intensité correspondent aux mêmes valeurs de δ , donc de e . En quelque sorte, les franges dessinent les courbes de niveau, correspondant à la même épaisseur de la lame. C'est ce phénomène que nous utilisons pour déterminer les angles de contact des gouttes, puisqu'au voisinage de la surface solide, une goutte constitue un bon exemple de lame d'épaisseur variable. En définissant l'ordre d'interférence $p = \frac{\delta}{\lambda}$, on obtient qu'une frange sombre d'ordre p correspond à une épaisseur :

$$e = \left(p + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2n} \quad (2.9)$$

L'épaisseur e définie par la formule (2.9) correspond au cas où l'on a une réflexion vitreuse au point M (*cf.* figure (2.4)).

Ellipsométrie

Dans ce paragraphe, on envisage le cas d'un film de cristal liquide, d'indice optique n , déposé sur un substrat de silicium. Par conséquent, pour reprendre la schématisation de la figure (2.4), le milieu 1 est l'air, d'indice optique $n_1 = 1$ et le milieu 2 est le substrat de silicium dont l'indice optique est $n_2 = 3,88 + j0,019$ pour la longueur d'onde du laser ($\lambda = 632,8$ nm) que nous utilisons.

La formule (2.7) montre que le coefficient de réflexion varie suivant que l'onde est polarisée parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence. Par conséquent, une OPPM polarisée rectilignement acquiert une polarisation elliptique après réflexion sur le film. L'ellipsométrie consiste à analyser la polarisation de l'onde réfléchie.

Pour une étude plus détaillée du principe de l'ellipsométrie on renvoie le lecteur à la thèse de Marie-Pierre Valignat [80]. Nous nous contenterons ici d'en exposer le principe.

On définit la quantité :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (2.10)$$

que l'on nomme *ellipticité*. Les paramètres Ψ et Δ sont nommés *angles ellipsométriques*. En théorie, si l'on modélise le système, comme sur la figure (2.4), par exemple, on peut établir la relation théorique liant ρ , Ψ et Δ . La confrontation du modèle et de l'expérience permet donc d'extraire deux paramètres du système.

Le modèle d'un film diélectrique homogène placé entre deux milieux diélectriques semi-infinis est couramment utilisé. En notant $X = e^{-2j\phi}$, l'ellipticité est une fonction de X :

$$\rho = f(X) = \frac{A + BX + CX^2}{D + EX + FX^2} \quad (2.11)$$

La mesure expérimentale de ρ permet de déterminer X , par inversion de l'équation (2.11) et donc l'épaisseur du film e (à une période $\frac{\lambda}{2n} \cos \theta$ près), si l'indice est supposé connu.

La figure (2.5) représente les variations des angles ellipsométriques en fonction de l'angle d'incidence, lorsqu'on considère un film diélectrique d'épaisseur e , d'indice optique $n = 1.4$ (comparable à l'indice moyen du 5CB), déposé à l'air libre sur une pastille de silicium. Précisons que les angles ellipsométriques sont calculés à partir de la formule (2.10).

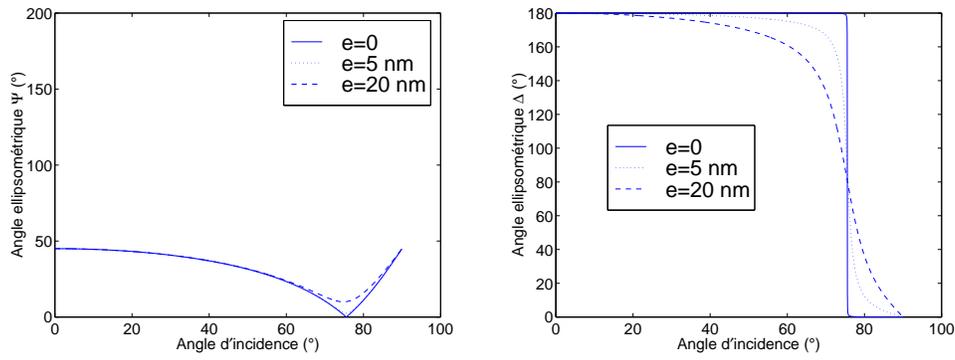


FIG. 2.5: Évolution des angles ellipsométriques Ψ et Δ en fonction de l'angle d'incidence d'une OPPM se réfléchissant sur un substrat de silicium après traversée d'un film mince d'indice optique $n = 1.4$, supposé homogène. Nous avons tracé ces angles pour trois épaisseurs différentes $e = 0$ nm, $e = 5$ nm, $e = 20$ nm.

On constate que l'angle Ψ , image du module du rapport des coefficients de réflexion, passe par un minimum non nul pour un angle d'incidence $\theta_1 = 75.54^\circ$, appelé pseudo-angle de Brewster. Pour cette incidence particulière, on constate que l'angle Δ est particulièrement sensible à l'épaisseur du film adsorbé sur le substrat de silicium. C'est cette configuration que l'on choisit expérimentalement.

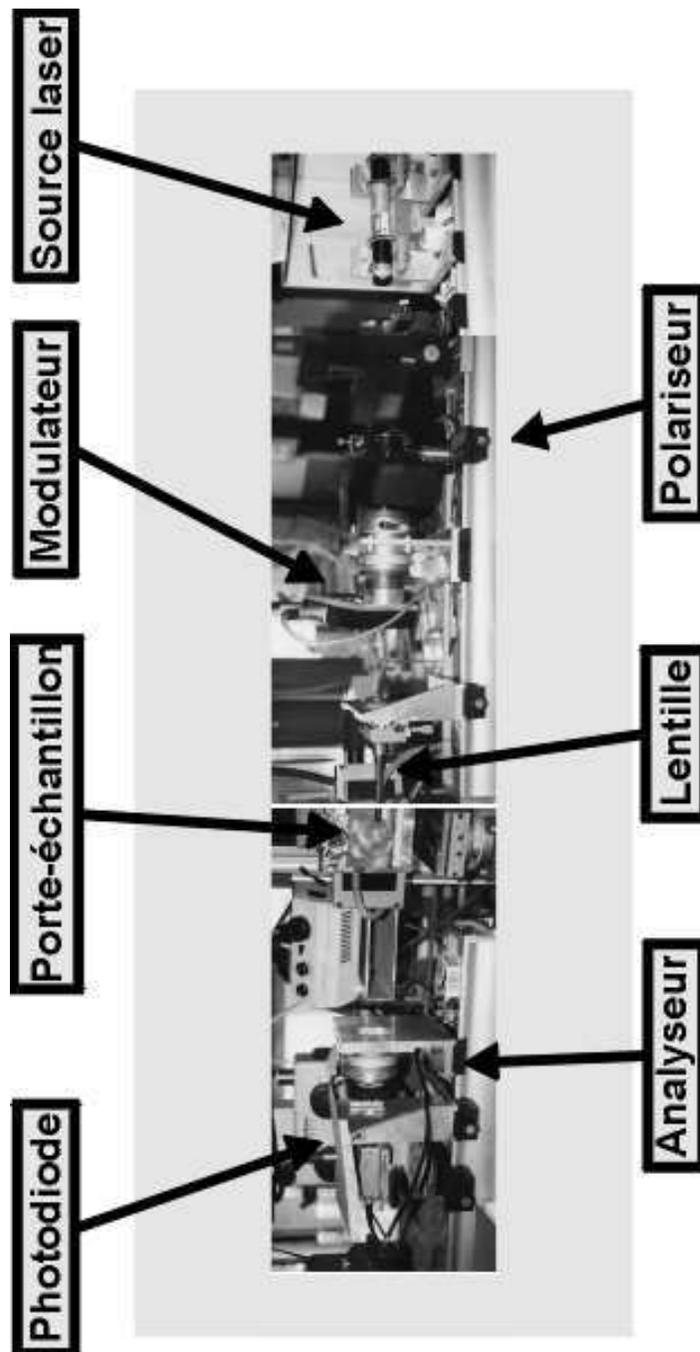
Nous venons d'illustrer le principe de l'ellipsométrie pour des films isotropes et homogènes, ce qui n'est pas le cas des films de cristaux liquides que nous étudions. Le lecteur trouvera dans les thèses de Marie-Pierre Valignat [80] et de Sébastien Bardon [5], une discussion de la pertinence de nos mesures ellipsométriques pour des films biréfringents de cristaux liquides. Nous supposons que les films étudiés sont des films homogènes, d'indice moyen égal à 1.6. Sébastien Bardon arrive à la conclusion que ce modèle, où l'on néglige la biréfringence, peut conduire à une erreur systématique sur l'évaluation de l'épaisseur du film relativement élevée. Dans les cas les moins favorables, cette erreur peut atteindre 40 %. Toutefois, la sensibilité de cette technique aux variations d'épaisseur, de densité est si bonne qu'elle en justifie l'utilisation. À titre d'exemple, précisons que la sensibilité aux

variations d'épaisseur est de l'ordre de la fraction d'angström !

Notre ellipsomètre

L'ellipsomètre que nous utilisons a été spécialement construit par notre groupe afin d'étudier la structure et la dynamique d'étalement de films de prémouillage [48]. La résolution en épaisseur a donc été privilégiée en choisissant de travailler à l'incidence de Brewster. L'acquisition des mesures se fait grâce à un ordinateur, qui peut piloter lui-même le déplacement de l'échantillon. Le temps caractéristique de mesure est de l'ordre de quelques millisecondes, il s'agit en fait du temps caractéristique du circuit électronique qui traite le signal optique recueilli par une photodiode. Cette rapidité de mesure permet d'étudier aisément des situations dynamiques. Notre ellipsomètre a une résolution latérale améliorée grâce à une lentille de telle sorte que l'empreinte du faisceau lumineux sur l'échantillon est une ellipse dont les axes mesurent respectivement $20 \mu\text{m}$ et $80 \mu\text{m}$. Ainsi, si l'on déplace l'échantillon parallèlement au petit axe de l'ellipse, on obtient une résolution latérale de $20 \mu\text{m}$. Cela a pour conséquence en particulier de complètement moyennner la rugosité des substrats et des films étudiés.

La figure (2.6) est un montage photographique, représentant les éléments essentiels de notre ellipsomètre. Nous précisons que sur cette figure, l'angle entre les deux bras de l'ellipsomètre, correspondant à l'angle de Brewster, a été supprimé.

FIG. 2.6: *Notre ellipsomètre*

Chapitre 3

Des cristaux liquides

3.1 Les phases mésomorphes

La dénomination « cristal liquide » traduit le caractère ambigu de ces composés : leur fluidité leur apporte un caractère typique de liquide alors que leur anisotropie est plutôt caractéristique d'une phase solide. Ces composés, autrement appelés mésomorphes, présentent donc des propriétés de symétrie intermédiaires entre celles d'un liquide isotrope et d'un solide cristallin [33, 24]. Ces propriétés physiques originales pour des liquides (anisotropie optique, existence d'une susceptibilité magnétique, propriétés élastiques) en font des matériaux particulièrement attractifs pour l'industrie. L'application principale que l'on peut citer est la réalisation d'afficheurs. Les cristaux liquides ont été par ailleurs l'objet d'un effort de recherche intensif au point qu'il s'est constitué une véritable physique théorique et phénoménologique des cristaux liquides.

Parmi tous les composés mésomorphes, on distingue deux grandes catégories : les composés thermotropes, dont la succession des phases s'obtient par modification de la température, et les composés lyotropes, correspondant à des solutions de molécules amphiphiles, où les proportions relatives des solutés déterminent la

nature de la phase mésomorphe ainsi constituée. Une quantité importante de mésophases sont connues à ce jour. Dans ce manuscrit, nous nous limitons à présenter les phases nématiques et smectiques dans le cas de cristaux liquides thermotropes.

Prenons une espèce chimique qui donne lieu à l'apparition de phases mésomorphes. L'anatomie chimique d'une telle molécule correspond généralement à l'association covalente de deux composés non miscibles [67]. La liaison covalente qui les lie empêche toute démixtion. Dans un domaine de température précis, ces molécules trouvent une réponse à leur frustration en générant une mésophase. Cette architecture est en particulier celle des cristaux liquides que nous étudions : les cyanobiphényles où une chaîne aliphatique est reliée à un groupement polaire par l'intermédiaire de deux noyaux aromatiques.

Considérons un échantillon d'une telle espèce initialement en phase isotrope. Lorsqu'on diminue la température, on peut observer, par exemple, la succession de phases représentées sur la figure (3.1).

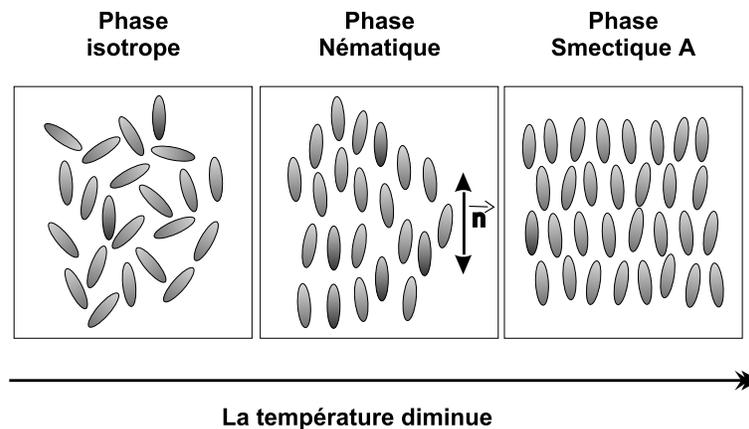


FIG. 3.1: Succession des phases isotrope, nématique, smectique A lorsque la température diminue.

En phase isotrope, l'orientation des molécules est tout à fait quelconque et la distribution des centres de masse des molécules est désordonnée. Si l'on refroidit

l'échantillon étudié, on voit apparaître la phase nématique. Elle se caractérise par un aspect laiteux. On peut observer des défauts topologiques qui s'étirent comme des fils ($\nu\tilde{\eta}\mu\alpha$ en grec).

En phase nématique, les molécules, de forme allongée, s'orientent en moyenne selon une direction commune, alors que la distribution des centres de masse reste aléatoire. On retrouve le même phénomène orientationnel dans un banc de poissons ou dans un vol de flamants roses (*cf.* figure (3.2)). L'orientation locale commune des molécules définit le directeur $\vec{n}(\vec{r})$.

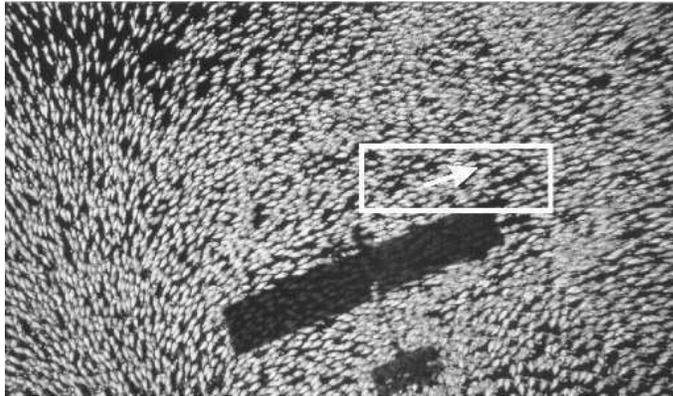


FIG. 3.2: *Vol de flamants roses vus d'avion : localement les flamants roses s'orientent dans la même direction, c'est ce que symbolise la flèche blanche que nous avons superposée à cette photographie.*

Lorsqu'on continue à refroidir l'échantillon, le liquide prend un aspect pâteux. Il s'agit de la phase smectique où l'ordre orientationnel se double d'un ordre positionnel inexistant en phase nématique. Les centres de masse des molécules se distribuent en couches parallèles. Dans la phase smectique A , les molécules sont orientées perpendiculairement aux couches.

Le scénario que nous venons de présenter n'est qu'un exemple. Il existe d'autres phases mésomorphes : les cristaux liquides cholestériques, les cristaux liquides SmC et la phase antiferroélectrique SmC^* ou les phases Twisted Grain Boundary TGB en sont quelques exemples parmi d'autres.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé des composés ne présentant que les phases nématiques et smectiques *A*. Et notre étude s'est plus particulièrement orientée vers la phase nématique. Voilà pourquoi nous consacrons le prochain paragraphe à l'examen de quelques propriétés de la phase nématique.

3.2 Quelques propriétés des cristaux liquides nématiques

L'existence de la phase nématique est directement reliée à l'architecture moléculaire des composés qui donnent naissance à cette phase mésomorphe particulière. Schématiquement, on peut dire que la forme allongée des molécules, similaires à des bâtonnets, limite leurs mouvements de translation à un mouvement parallèle à l'orientation locale commune des molécules, qui définit le directeur $\vec{n}(\vec{r})$. Précisons que la phase nématique reste invariante lors de l'opération qui transforme \vec{n} en $-\vec{n}$: il n'existe pas donc pas de phase nématique ferroélectrique, comme Born l'avait envisagé pour décrire l'état nématique. C'est en raison de l'équivalence $\vec{n}/-\vec{n}$ que nous avons représenté le directeur par une double flèche sur la figure (3.1).

On peut donc associer l'existence de la phase nématique à des effets stériques, qui contraignent les molécules à s'aligner. L'ordre résultant correspond à une diminution de l'entropie. C'est ce gain entropique qui stabilise la phase nématique [62, 33]. Malgré tout, cette description reste très simplifiée dans la mesure où interviennent d'autres interactions entre molécules, comme les interactions dipolaires par exemple.

3.2.1 Élasticité nématique

Dans ce paragraphe, nous rappelons la théorie de Landau-de Gennes de l'élasticité nématique [33].

- Définition du paramètre d'ordre nématique

Le directeur, représentant l'orientation locale des molécules, est repéré par ses coordonnées sphériques (*cf.* Fig. (3.3)).

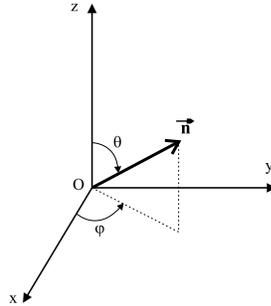


FIG. 3.3: *Repérage du directeur*

Les coordonnées du directeur sont :

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

On définit par $f(\theta, \varphi)$ la fonction de distribution angulaire du directeur. La quantité $f(\theta, \varphi) d\Omega$ représente la probabilité que le directeur soit orienté dans l'angle solide $d\Omega$. Dans le cas d'un cristal liquide uniaxe, seul l'axe (Oz) doit être privilégié, de sorte que l'on ait invariance de la distribution du directeur par rotation autour de l'axe (Oz). Par conséquent, $f(\theta, \varphi)$ ne saurait dépendre de φ . On a $f(\theta, \varphi) = f(\theta)$. De plus, l'équivalence $\vec{n} \Leftrightarrow -\vec{n}$ impose que $f(\pi - \theta) = f(\theta)$. Cela revient à dire que la distribution angulaire des directeurs a un moment dipolaire moyen nul. Enfin, la fonction de distribution $f(\theta)$ doit être correctement normée : $\int_0^\pi f(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta = 1$. L'allure de $f(\theta)$ est représentée sur la figure (3.4).

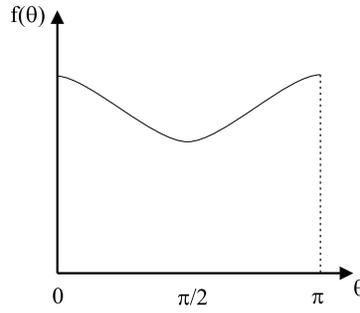


FIG. 3.4: *Fonction de distribution angulaire du directeur*

Pour définir un paramètre d'ordre orientationnel, le choix le plus simple serait de prendre le moment dipolaire moyen. Mais on a vu plus haut que ce moment dipolaire était nul. On doit donc choisir le moment quadrupolaire et l'on définit ainsi un paramètre d'ordre scalaire :

$$Q = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta \quad (3.2)$$

Q est une mesure du degré d'alignement des molécules par rapport à l'axe (Oz). En effet :

- alignement parfait : c'est le cas où la fonction f est « très piquée » autour de $\theta = 0$ et $\theta = \pi$. Alors, on obtient $Q = 1$.
- distribution angulaire aléatoire : dans ce cas, $f(\theta)$ ne dépend pas de θ et $Q = 0$.

On peut considérer que Q est une fonction de la position \vec{r} : $Q(\vec{r})$ définit le degré d'alignement des molécules dans un volume centré autour de la position \vec{r} . Cependant, un scalaire comme $Q(\vec{r})$ ne peut être le paramètre d'ordre d'un système anisotrope. Le vecteur \vec{n} ne peut pas non plus convenir à la description de la phase nématique. En effet, puisque \vec{n} et $-\vec{n}$ représentent des états physiquement équivalents, le paramètre d'ordre recherché doit être contenir une combinaison d'ordre pair de \vec{n} . À partir d'un vecteur unitaire, les termes d'ordre pair les plus bas sont un scalaire et

un tenseur d'ordre deux. Par conséquent, on retiendra comme paramètre d'ordre un tenseur d'ordre deux construit à partir du vecteur \vec{n} :

$$Q_{ij}(\vec{r}) = Q(\vec{r})(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}). \quad (3.3)$$

Le tenseur Q_{ij} a de plus la propriété d'être symétrique et de trace nulle. Le scalaire $Q(\vec{r})$ représente donc l'amplitude du paramètre d'ordre.

- Développement de Landau-de Gennes de l'énergie libre

Dans le cadre d'une théorie de type Landau, l'énergie libre peut se développer autour d'un état de référence en puissances successives du paramètre d'ordre. Pour l'étude de la phase nématique, l'énergie libre peut s'écrire sous la forme :

$$F = F_0 + aQ_{ij}Q_{ij} + bQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + c(Q_{ij}Q_{ij})^2 + dQ_{ij}Q_{jk}Q_{kl}Q_{li} \quad (3.4) \\ + k_1 \partial_i Q_{jk} \partial_i Q_{jk} + k_2 \partial_i Q_{ij} \partial_i Q_{ij}$$

Dans cette expression de l'énergie libre, on ne doit retenir que des quantités scalaires que l'on obtient soit comme produits de tenseurs, soit comme traces de tenseurs. Grâce à l'expression (3.3), on peut écrire l'énergie libre comme une fonction de $Q(\vec{r})$, de $\nabla Q(\vec{r})$, de \vec{n} et de ses dérivées. Par exemple, le terme $Q_{ij}Q_{ij}$ se développe en $\frac{2}{3}Q^2(\vec{r})$. Le terme $\partial_i Q_{jk} \partial_i Q_{jk}$ se développe en $\frac{2}{3}[\nabla Q(\vec{r})]^2 + 2Q^2(\vec{r})(\partial_i n_j)^2$. L'expression réduite que l'on obtient est la suivante (on néglige les termes contenant $\nabla Q(\vec{r})$) :

$$F = F_0(T) + \frac{1}{2}A(T - T^*)Q^2(\vec{r}) + \frac{1}{3}BQ^3(\vec{r}) + \frac{1}{4}CQ^4(\vec{r}) \quad (3.5) \\ + Q^2(\vec{r}) \left[D_1(\text{div } \vec{n})^2 + D_2(\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2 + D_3(\vec{n} \wedge \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2 \right]$$

Les coefficients figurant devant les termes $(\text{div } \vec{n})^2$, $(\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2$ et $(\vec{n} \wedge \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2$ sont des coefficients d'élasticité dont on voit qu'ils varient comme $Q^2(\vec{r})$. Pour connaître la dépendance en température des constantes élastiques, il faut déterminer la dépendance en température du paramètre d'ordre.

- Dépendance en température des constantes élastiques

On adopte le modèle Landau-de Gennes développé plus haut. Dans le cas d'un système homogène, il est aisé de trouver le paramètre d'ordre à l'équilibre Q_0 . En effet, on a :

$$\Delta F = \frac{1}{2}a(T - T^*)Q^2 + \frac{1}{3}bQ^3 + \frac{1}{4}cQ^4 \quad (3.6)$$

On définit $\tau = \frac{T - T^*}{T_{NI} - T^*}$. Par minimisation de l'énergie libre, on obtient :

$$\tau \geq 1 \quad Q_0 = 0 \quad (3.7)$$

$$\tau < 1 \quad Q_0 = -\frac{b}{6c} \left[3 + \sqrt{9 - 8\tau} \right] \quad (3.8)$$

Pour la phase isotrope ($\tau \geq 1$), le paramètre d'ordre est nul. On obtient une valeur non nulle, fonction de la température, pour la phase nématique ($\tau < 1$). On peut déduire de l'équation (3.8), l'expression de la constante élastique [42], dont on rappelle qu'elle est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre.

$$K = K_{NI} \left(\frac{3 + \sqrt{9 - 8\tau}}{4} \right)^2 \quad (3.9)$$

Des mesures systématiques des constantes élastiques de Franck ont été réalisées pour le 5CB par Bunning et al. [19]. La figure (3.5) présente les mesures effectuées par Bunning et al. ainsi qu'un tracé de l'expression (3.9) avec $K_{NI} = 2$ pN et $T_{NI} - T^* = 4.25$ K. L'accord entre théorie et expérience est très bon au voisinage de la transition ($T_{NI} - T < 10$ K). Au-delà se manifestent des écarts sensibles. Mais la courbe théorique fournit cependant des ordres de grandeur satisfaisants. Dans la suite de ce manuscrit, nous retiendrons la même expression de la constante élastique que celle retenue par Fournier et al. [42] (*cf.* Figure (3.6)).

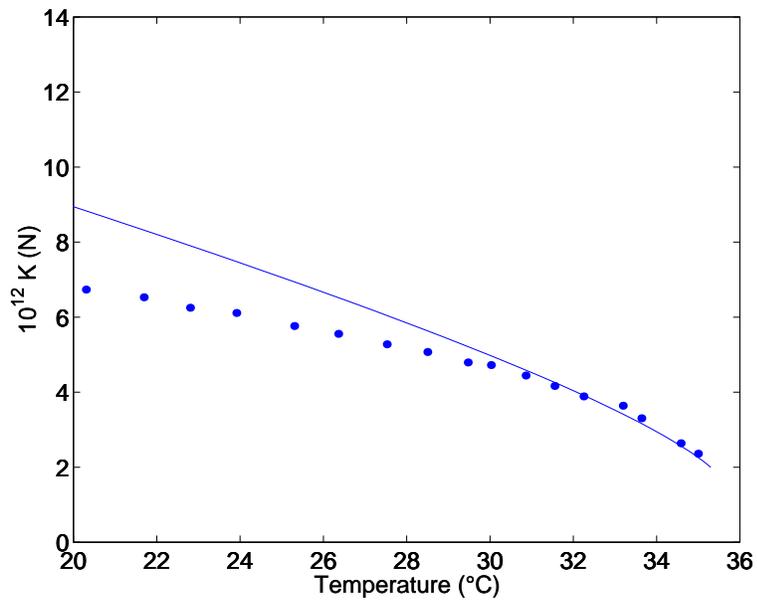


FIG. 3.5: Mesures de la constante de splay K_1 du 5CB par Bunning et al. et courbe théorique résultant du modèle Landau-de Gennes.

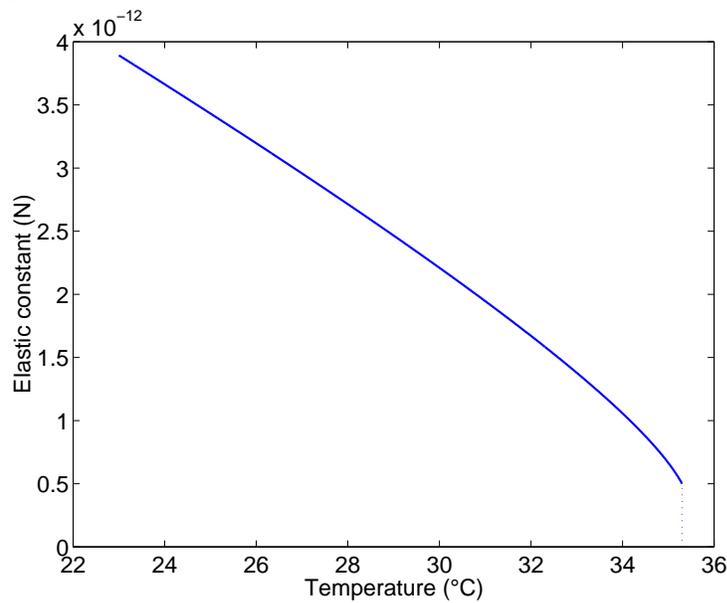


FIG. 3.6: Modélisation des variations de la constante élastique en fonction de la température [42].

3.2.2 Notion d'ancrage

On désigne par ancrage le processus qui conduit à la configuration spécifique qu'adopte le directeur au voisinage d'une interface qui limite l'échantillon nématique. Ce sujet a été l'objet d'une quantité si importante de travaux qu'il serait difficile de proposer dans ce paragraphe une bibliographie exhaustive. Nous renvoyons donc le lecteur aux articles de B. Jérôme [56] et de H. Yokoyama [94]. Notre objectif dans ce paragraphe est de rappeler comment on peut définir une orientation du directeur au voisinage de la surface solide. Nous ne soulèverons pas le problème des différents mécanismes responsables de ce phénomène. Nous évoquerons l'aspect mécanique du phénomène d'ancrage.

Orientation des molécules au voisinage d'une surface solide et ancrage

L'étude du phénomène d'ancrage nécessite de préciser les échelles de grandeur caractéristiques des différents phénomènes qui caractérisent l'organisation du cristal liquide au voisinage d'une interface.

La surface solide induit en son voisinage immédiat une organisation spécifique des premières couches moléculaires. Ceci constitue ce que B. Jérôme nomme une couche interfaciale d'épaisseur caractéristique ξ , qui est comparable aux dimensions moléculaires, loin d'une transition de phase du matériau en volume. Il est d'ailleurs parfois difficile de faire correspondre l'organisation dans cette couche interfaciale à celle d'une mésophase.

Comme cela est illustré sur la figure (3.7), au-delà de l'épaisseur ξ , se développe une orientation typique du cristal liquide en volume, à ceci près que l'orientation moyenne des molécules est imposée par la surface. On dit alors que l'orientation du directeur « à la surface solide » est imposée par cette même surface. Cette direction privilégiée est appelée direction facile. Dans le cas d'une surface isotrope, pour des raisons de symétries, la direction facile peut être re-

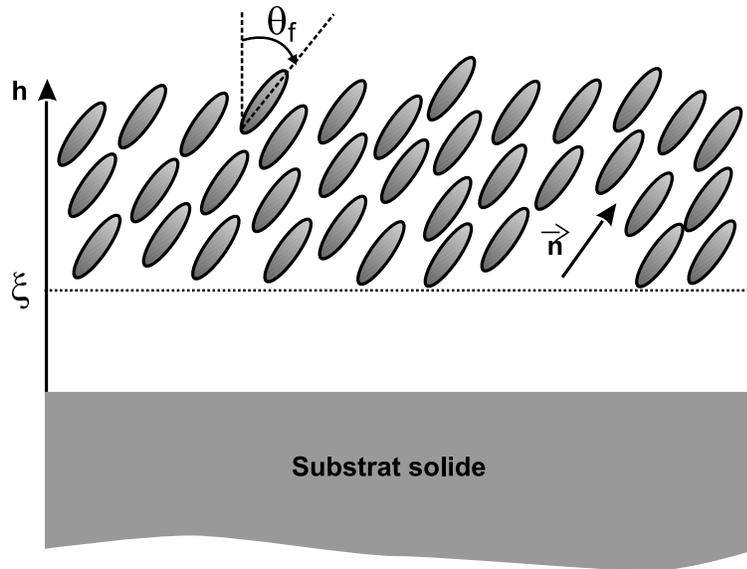


FIG. 3.7: Au-delà d'une couche interfaciale d'épaisseur caractéristique ξ , une orientation particulière du directeur se manifeste : elle correspond à l'angle θ_f d'ancrage du nématique sur la surface solide considérée. Cette figure est tirée de l'article de B. Jérôme [56].

pérée par le seul angle zénithal θ_f , appelé angle facile, car l'ancrage est dégénéré dans le plan de la surface. L'angle entre le directeur à la surface solide et la normale à cette même surface est appelé angle d'ancrage. En l'absence de toute contrainte (ce qui suppose que l'autre interface de l'échantillon est suffisamment éloignée et qu'il n'existe aucun champ de force s'exerçant sur le cristal liquide en volume), l'angle d'ancrage s'identifie à l'angle facile θ_f .

La notion d'ancrage est définie dans le cadre d'une théorie de milieu continu. Récemment, J.B. Fournier et P. Galatola ont affiné cette description [42]. Selon ces auteurs, il existe une échelle caractéristique Λ^{-1} , supérieure à ξ , sur laquelle le potentiel d'interaction microscopique entre le cristal liquide et le solide est moyenné. Ceci conduit à une renormalisation de l'énergie d'ancrage : celle-ci correspond à un « lissage » du potentiel d'interaction microscopique, d'autant plus

efficace que la température est élevée. L'échelle caractéristique Λ^{-1} peut être interprétée comme étant la taille caractéristique du volume sur lequel la moyenne de l'orientation individuelle des molécules permet de définir une orientation commune, c'est-à-dire le vecteur \vec{n} .

En conclusion, il est possible de définir l'ancrage d'un nématique au voisinage d'un solide comme étant l'orientation du directeur imposée par cette surface. Mais cette définition, qui fait intervenir la notion de directeur, découle d'une théorie de milieu continu où les grandeurs macroscopiques considérées sont obtenues après un lissage des grandeurs microscopiques. Les échelles caractéristiques sous-jacentes sont les suivantes : à l'échelle moléculaire, l'orientation des molécules au contact de la surface solide est largement perturbée par la présence de cette dernière. Ceci constitue une couche interfaciale, d'épaisseur caractéristique ξ au-delà de laquelle on retrouve une organisation moléculaire analogue à celle du liquide en volume, mais imposée par la surface solide. C'est à une échelle Λ^{-1} supérieure à ξ que l'on peut définir des grandeurs macroscopiques après lissage des grandeurs microscopiques.

Aspect mécanique

Nous avons mentionné ci-dessus l'existence d'un angle particulier, dit « facile », associé à l'orientation moyenne des molécules imposée par la surface solide. Tout écart de l'angle d'ancrage par rapport à cette valeur d'équilibre se traduit par un coût énergétique. Rapini et Papoular ont proposé une expression phénoménologique de ce coût énergétique en développant l'énergie de surface suivant $\vec{n}_s \cdot \vec{n}_f$ où \vec{n}_s est le directeur à la surface considérée et \vec{n}_f correspond à la direction facile [70] :

$$W(\theta) = W_0 [1 - (\vec{n}_s \cdot \vec{n}_f)^2] = W_0 \sin^2(\theta - \theta_f) \quad (3.10)$$

où W_0 , homogène à une énergie par unité de surface, mesure la force de l'interaction entre le cristal liquide et la surface solide considérée. Il est parfois tentant d'interpréter ce terme comme étant la partie anisotrope de la tension de surface [66, 93]. À cette énergie par unité de surface, on peut associer un couple par unité de surface :

$$C = -\frac{dW}{d\theta} \quad (3.11)$$

Dans le cas de l'ancrage conique, la surface est isotrope. Ceci impose pour des raisons de symétrie que les angles d'ancrage $\theta = 0$ et $\theta = 90^\circ$ soient aussi des états d'équilibre. L'énergie d'ancrage et le couple surfacique d'ancrage ont alors l'allure représentée sur le graphe de la figure (3.8) (cas d'un angle facile égal à 50°).

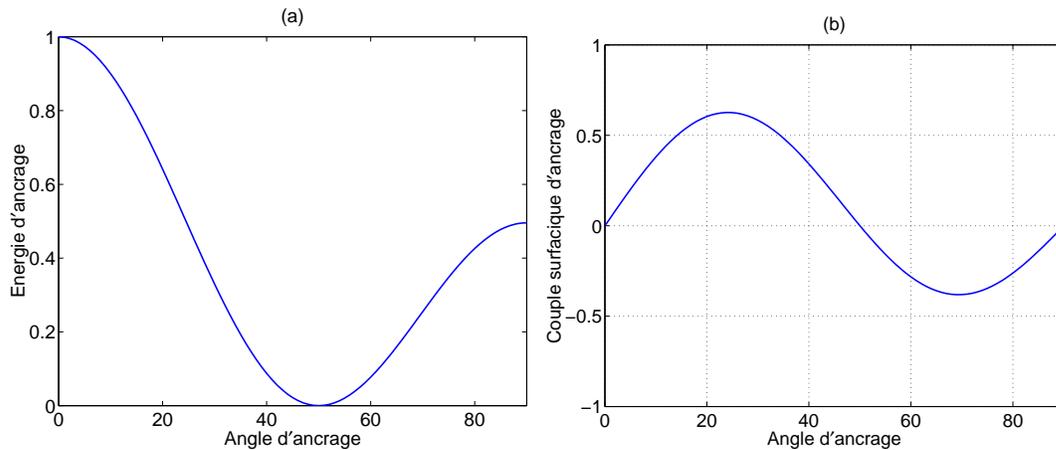


FIG. 3.8: (a) *Énergie d'ancrage (adimensionnée) en fonction de l'angle d'ancrage*; (b) *Couple surfacique d'ancrage en fonction de l'angle d'ancrage*.

On constate que la valeur θ_f de l'angle d'ancrage correspond à un état d'équilibre stable. Les configurations $\theta = 0$ et $\theta = 90^\circ$ sont instables. Le couple surfacique d'ancrage joue le rôle d'un couple de rappel vers la direction facile. Il est nécessaire de tenir compte de ce couple surfacique d'ancrage pour écrire l'équilibre mécanique des interfaces dans le cas d'un échantillon nématique soumis à une distortion élastique en volume.

3.2.3 Couplage entre élasticité et ancrage

Considérons un film nématique mince d'épaisseur h déposé sur un substrat solide. L'ancrage à la surface libre est supposé homéotrope et infiniment fort (l'énergie d'ancrage associée est donc infinie). À la surface solide, l'ancrage est supposé planaire (les molécules ont donc tendance à s'aligner parallèlement à la surface solide) et faible : l'angle d'ancrage θ_0 à la surface solide est libre de s'écarter de la valeur $\frac{\pi}{2}$. L'énergie par unité de surface correspondant à un angle d'ancrage θ s'écrit $\frac{1}{2}W \cos^2 \theta$.

Les conditions d'ancrage antagonistes induisent une distortion élastique dans le film si bien que l'énergie du film par unité de surface s'écrit :

$$F(\theta, h) = \frac{1}{2}W \cos^2 \theta + \int_0^h \left[\frac{1}{2}K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right] dz \quad (3.12)$$

où K est une constante élastique. L'angle d'ancrage $\theta(z)$ est une fonction de l'épaisseur du film h et de la valeur de l'angle d'ancrage θ_0 à la surface solide. La fonction $\theta(z)$ minimisant $F(\theta, h)$ est donnée par une équation de Lagrange :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{\theta}} = 0 \quad (3.13)$$

où $\varepsilon(\theta, \dot{\theta}) = \frac{1}{2}K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2$: il s'agit de l'énergie de distortion élastique. L'équation (3.13) se réduit à :

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} = 0 \quad (3.14)$$

Les conditions aux limites associées à l'équation (3.14) correspondent à la contrainte d'ancrage infiniment fort à la surface libre et à l'égalité des couples surfaciques d'ancrage et élastique au niveau de l'interface cristal liquide nématique/substrat solide : $\theta(z = h) = 0$ et $-K\dot{\theta}(z = 0) - \frac{1}{2}W \sin(2\theta_0) = 0$. La solution de l'équation (3.14) vérifiant ces conditions aux limites s'écrit :

$$\theta(z) = \theta_0 \left(1 - \frac{z}{h} \right) \quad (3.15)$$

avec la condition :

$$\sin(2\theta_0) = \frac{L}{h} 2\theta_0 \quad (3.16)$$

où $L = \frac{K}{W}$ est couramment appelée « longueur d'extrapolation ». La condition (3.16) montre que l'angle d'ancrage θ_0 est non nul *si et seulement si* $h > L$. Pour des films d'épaisseur inférieure à L , l'orientation du directeur est homogène dans tout l'échantillon. Il n'y a plus alors de distortion élastique. C'est l'ancrage le plus fort qui impose l'orientation du directeur dans l'ensemble du film. La figure 3.9 illustre la condition (3.16). On obtient pour chaque valeur de h une valeur déterminée de θ_0 .

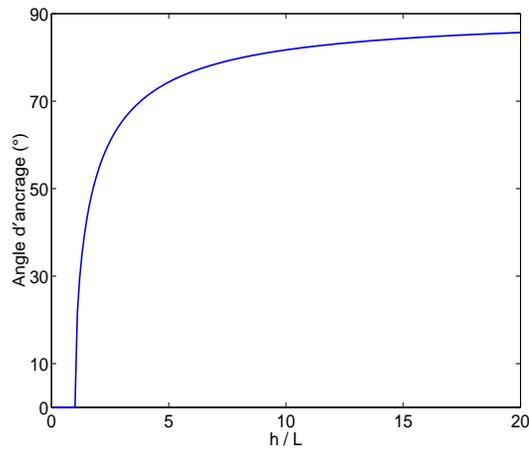


FIG. 3.9: Angle d'ancrage à la surface solide en fonction de l'épaisseur du film

On constate donc qu'il s'exerce une compétition entre l'énergie d'ancrage et l'énergie élastique : en deçà d'une certaine épaisseur, appelée « longueur d'extrapolation de l'ancrage », il est plus coûteux d'un point de vue énergétique de maintenir une distortion élastique dans le film pour essayer de diminuer au mieux l'énergie associée à l'ancrage faible que d'accepter une configuration homogène du directeur, correspondant à l'ancrage le plus fort, quitte à ne plus satisfaire la condition d'ancrage à l'interface où celui-ci est faible.

Cette discussion nous a permis d'introduire la notion de longueur d'extrapolation dont il sera largement question par la suite. Nous reprendrons ultérieurement cette analyse dans l'hypothèse plus générale où les énergies d'ancrage aux deux

interfaces sont quelconques (*cf.* partie 8.3.2).

3.3 Mouillage par du 5CB : observations macroscopiques

3.3.1 L'interface 5CB/air

Tension superficielle

Gannon et Faber ont mesuré par la méthode de la lame de Wilhelmy, la tension de surface entre le 5CB, que nous avons largement utilisé dans cette thèse, et l'air [45]. Leurs résultats sont reproduits dans la figure (3.10). Ils ont effectué deux séries principales de mesures, avec deux traitements de surface différents de la lame favorisant un ancrage planaire et un ancrage homéotrope. Les résultats montrent que l'orientation du cristal liquide sur la lame n'influe pas sur la valeur de la tension interfaciale 5CB/air : les auteurs montrent que les corrections dues à une éventuelle distorsion élastique du cristal liquide sont négligeables devant la tension de surface apparente mesurée (à titre indicatif, les variations en température des constantes élastiques participent à hauteur de quelques pour cents aux variations de tension de surface observées).

On peut immédiatement constater que la tension de surface 5CB/air augmente avec la température. Il s'agit d'un comportement tout à fait original, en regard de ce que l'on connaît des liquides usuels. La transition nématique/isotrope est marquée par une discontinuité de la tension de surface. Immédiatement au-delà de la transition nématique-isotrope, la tension de surface croît avec la température. Quelques degrés au-dessus de la transition, on retrouve un comportement classique : la tension de surface décroît lorsque la température augmente.

D'un point de vue thermodynamique, les variations de tension de surface

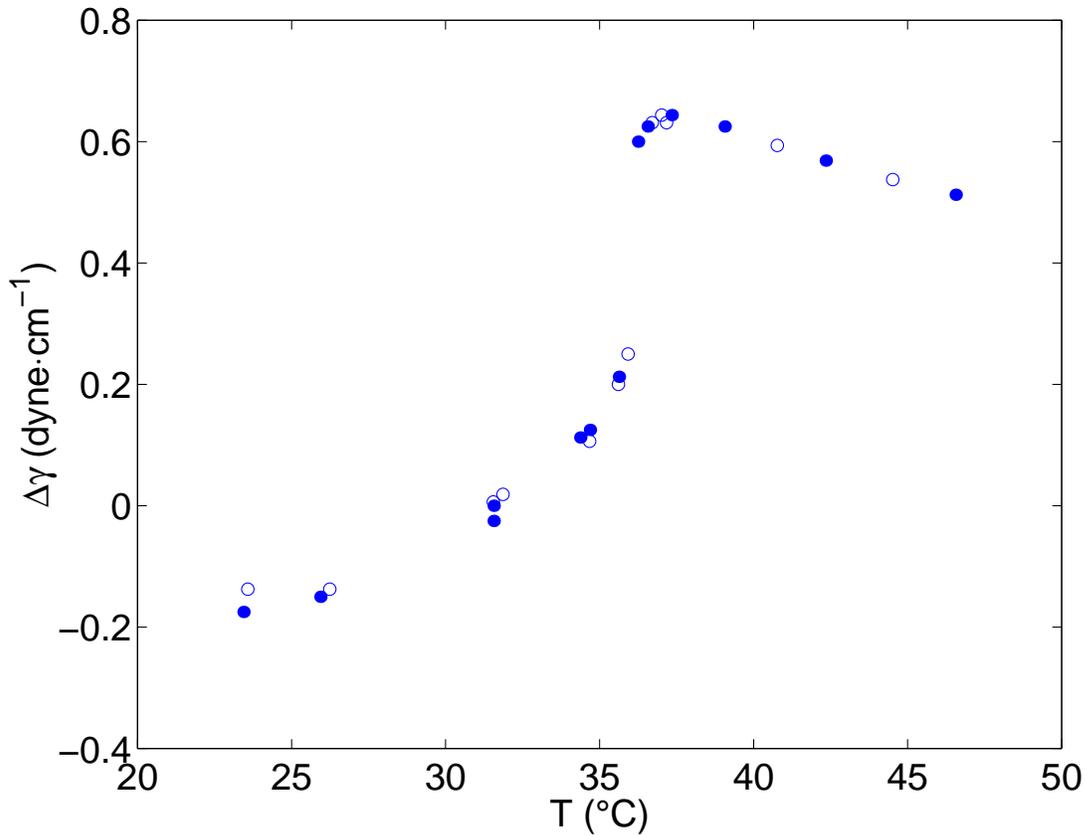


FIG. 3.10: Tension de surface 5CB/air relative à sa valeur à 31.5°C. D'après Gannon et Faber [45]. Cercles pleins : alignement homéotrope sur la lame. Cercles vides : alignement planaire sur la lame.

avec la température sont reliées à l'entropie de surface σ : $\frac{\partial \gamma}{\partial T} = -(\sigma_{surface} - \sigma_{volume})$ [24]. Si γ croît avec la température, cela signifie que le liquide est plus organisé près de la surface qu'en volume. Gannon et Faber tirent parti de ce résultat pour élaborer un modèle phénoménologique simple. Grâce à un développement de type Landau-de Gennes [33] de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre nématique Q , ils modélisent les variations spatiales du paramètre d'ordre nématique qui est plus élevé au voisinage de la surface qu'en volume. Leur modèle est formellement identique à celui qu'utilisa Cahn pour décrire le profil de concentration à l'interface d'un mélange binaire liquide [20]. Le modèle de Gannon et

Faber reproduit qualitativement leurs mesures mais non quantitativement : les auteurs présument qu'il existe un ordre de type smectique au voisinage de la surface libre.

Beaglehole [7] a aussi observé par des mesures d'ellipticité un excès d'ordre à la surface libre du 5CB.

Conditions d'ancrage

Orientation Depuis les travaux de Gannon et Faber [45] sur l'interface 5CB/air, il est couramment admis que cette interface favorise un ancrage homéotrope. Les travaux de Beaglehole [7] complètent ceux obtenus par Gannon et Faber : des mesures d'ellipticité à la surface libre suggèrent aussi une orientation homéotrope. Les queues alkyles des molécules sont orientées vers l'air, et les groupes polaires -CN évitent ainsi la surface libre. Cette orientation n'est pas sans rappeler l'organisation de surfactants aux interfaces.

Énergie d'ancrage Une mesure du degré d'anisotropie de la tension superficielle 5CB/air a été réalisée par Proust et al. [68]. Les auteurs observent à l'aide d'un microscope optique polarisant un film de 5CB étalé sur de l'eau. L'eau impose un ancrage planaire alors que l'air favorise une orientation homéotrope, qui se manifeste pour des épaisseurs supérieures à $2,5 \mu\text{m}$ (la tension superficielle est alors γ_{\perp}). Pour les films plus minces, l'orientation planaire s'impose sur tout l'échantillon (la tension de surface est alors γ_{\parallel}). Les mesures conduisent à :

$$\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

Notons que la différence $\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ est égale au coefficient d'ancrage de Rapini-Papoular W , si l'énergie surfacique d'ancrage est considérée comme la partie anisotrope de la tension superficielle. La longueur d'extrapolation associée à

cette mesure est ¹ :

$$L = \frac{K}{W} \sim 200 \text{ nm}$$

Lavrentovich et Pergamenschchik ont mesuré par réflectométrie optique, en adoptant la technique utilisée par Faetti et al. [40], le coefficient d'ancrage de Rapini-Papoular pour l'interface 5CB/air [60] d'un film de 5CB de 2 mm d'épaisseur. Ils obtiennent :

$$W_{5CB/air} = (1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

On peut en déduire un ordre de grandeur immédiat de la longueur d'extrapolation associée à cet ancrage :

$$L = \frac{K}{W} \sim 100 \text{ nm}$$

Les mesures de Proust et de Lavrentovich donnent donc des ordres de grandeur similaires de l'énergie d'ancrage du 5CB à l'interface avec l'air, de l'ordre de $10^{-5} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. À titre indicatif, nous faisons remarquer que cette valeur est d'un ordre de grandeur supérieure à l'énergie surfacique d'ancrage mesurée à l'interface nématique/isotrope dans le cas du 7CB, composé similaire au 5CB. Par réflectométrie optique, Faetti et Palleschi ont évalué l'énergie surfacique d'ancrage à l'interface nématique/isotrope, à la valeur de $(1.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Reste maintenant à comparer l'énergie d'ancrage à la surface libre à celle que l'on peut mesurer à l'interface 5CB/solide : c'est l'objet du paragraphe suivant.

3.3.2 Ancrage du 5CB à la surface solide

Nous présentons ici une brève revue des mesures de l'énergie d'ancrage surfacique du 5CB mis en contact avec différentes surfaces solides. Il n'existe dans la littérature aucune mesure de l'énergie d'ancrage du 5CB sur des pastilles de silicium telles que nous les utilisons. Mais on trouve de nombreuses mesures sur

¹On rappelle que l'ordre de grandeur de la constante élastique K est 10^{-12} N .

des surfaces comparables.

Mesures de Van Sprang et al. [75]

Les auteurs ont étudié des cellules de 5CB, réalisées à l'aide de plaques de verre recouvertes d'une couche d'orientation, et soumises à des champs électriques importants. Les auteurs étudient en fait le seuil de la transition de Freedericksz [67] par des mesures de biréfringence optique. Deux types d'échantillons ont été étudiés : certains présentent une orientation homogène, les autres correspondent à des films hybrides avec des conditions d'ancrage antagonistes. Nous reportons ici partiellement leurs résultats :

couche d'orientation	Homogène		Hybride	
	$T_{NI} - T$ (K)	W ($J \cdot m^{-2}$)	$T_{NI} - T$ (K)	W ($J \cdot m^{-2}$)
polyparaxylylène	1.7	$2 \cdot 10^{-5}$	2.0	$4 \cdot 10^{-5}$
	6.3	$2 \cdot 10^{-5}$	6.2	$4 \cdot 10^{-5}$
polyimide	2.0	$3.5 \cdot 10^{-5}$		
	6.0	$5 \cdot 10^{-5}$		
SiO _x (60°) (silice évaporée)	1.9	$1 \cdot 10^{-5}$	2.4	$1.25 \cdot 10^{-5}$
	5.9	$1.5 \cdot 10^{-5}$	6.2	$1.25 \cdot 10^{-5}$

Mesures de Faetti et al. [39]

L'énergie d'ancrage à l'interface entre le 5CB et une plaque de verre traitée par évaporation oblique de SiO est déduite de la mesure du couple exercée par l'échantillon nématique orienté par un champ magnétique. L'épaisseur de silice évaporée est de 20 nm. Les auteurs rappellent que ce traitement de surface induit un alignement homogène et parallèle (planaire) du directeur [55]. La figure (3.11) est extraite de l'article [39].

On peut constater que les mesures de l'énergie d'ancrage sont correctement

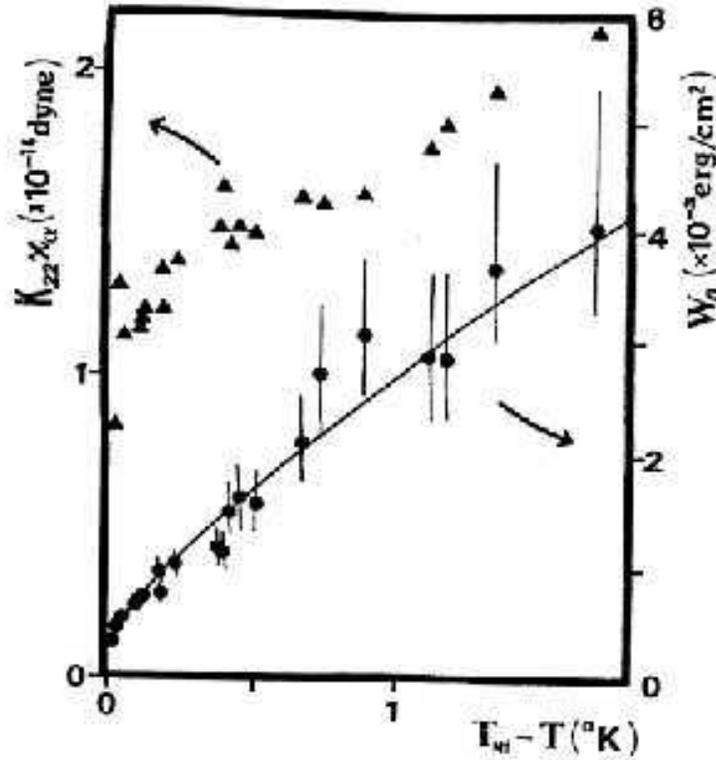


FIG. 3.11: Coefficient d'ancrage W_0 en fonction de $T_{NI} - T$ (cercles pleins). Les points expérimentaux sont ajustés par l'équation (3.17). Cette figure, qui représente aussi $K_{22}\chi_\alpha$ en fonction de $T_{NI} - T$ est extraite de la référence [39].

ajustés par une loi du type :

$$W_0 = \left[a + b\sqrt{T_{NI} - T} \right]^2 \quad (3.17)$$

Les auteurs réalisent le meilleur ajustement de leurs points expérimentaux pour les valeurs suivantes :

$$a = 4.74 \cdot 10^{-4} \text{ J}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{m}^{-1} \quad b = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ J}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{K}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{m}^{-1}$$

On constate que l'ordre de grandeur de W_0 , mesuré par Faetti et al., est $10^{-5} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Cette valeur est tout à fait comparable aux mesures de Van Sprang et al.

sur silice évaporée.

Mesures de Yokoyama et al. [95]

Les auteurs mesurent l'énergie d'ancrage polaire à l'interface entre le 5CB et une couche de SiO évaporée à 60° sur des plaques de verre, en fonction de la température. L'épaisseur de la couche de SiO est de 60 nm. Les auteurs mesurent à la fois la biréfringence et la capacité électrique de la cellule de 5CB soumise à une différence de potentiel. Le tableau ci-dessous reproduit partiellement leurs résultats.

$T_{NI} - T$ (K)	Énergie d'ancrage ($10^{-5} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$)
5.15	13.7 ± 2.0
3.92	14.8 ± 3.6
3.00	15.2 ± 3.7
2.41	14.7 ± 4.1
1.77	9.2 ± 0.8
1.42	7.6 ± 0.7
1.17	6.8 ± 0.5

$T_{NI} - T$ (K)	Énergie d'ancrage ($10^{-5} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$)
0.864	5.8 ± 0.4
0.645	5.0 ± 0.2
0.431	4.0 ± 0.2
0.245	2.9 ± 0.1
0.114	1.85 ± 0.05
0.043	1.13 ± 0.03
0	...

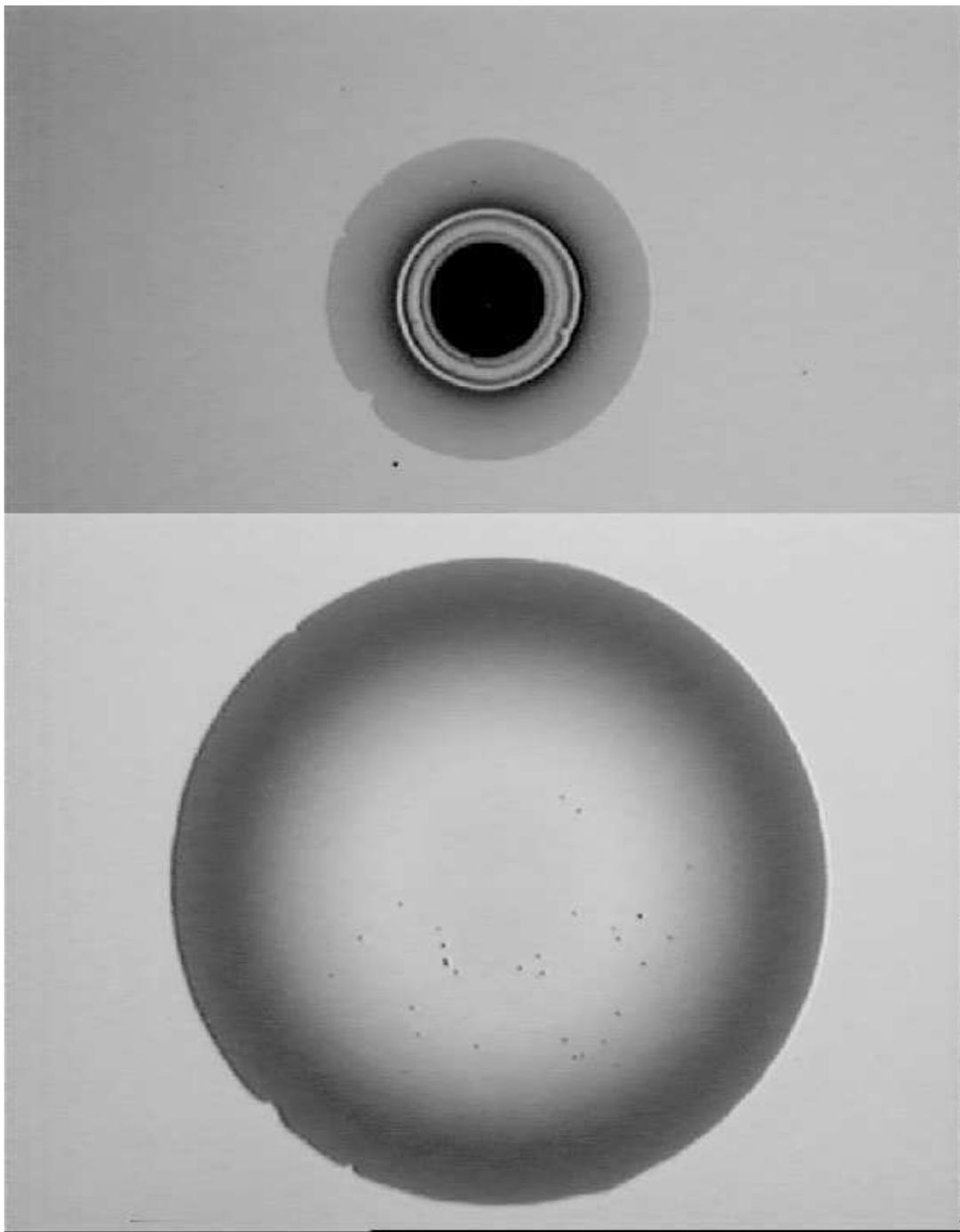
Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles précédemment citées. L'ordre de grandeur de l'énergie d'ancrage polaire du 5CB sur des surfaces de silice évaporée est de 10^{-5} à $10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

3.3.3 Comportement mouillant du 5CB sur des plaquettes de silicium oxydées

Avant d'entrer dans le détail des expériences, il convient de présenter quelques résultats sur le comportement du 5CB sur des plaquettes de silicium. Des observations macroscopiques permettent d'obtenir les résultats suivants :

- La phase nématique mouille complètement les pastilles de silicium. Une observation au microscope optique (*cf.* figure (3.12)), montre qu'à partir du réservoir central se développe un film marron (dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nanomètres). Nous donnerons ultérieurement plus d'informations sur le scénario d'étalement d'une goutte nématique.
- La phase isotrope est en situation de mouillage partiel. Les gouttes isotropes ont un angle de contact non nul, et qui vérifie la loi d'Young (1.12). La figure (3.13) présente une goutte isotrope, observée sous microscope optique à l'aide d'un filtre interférentiel ($\lambda = 546$ nm, $\delta\lambda = 5$ nm). Le relevé des franges d'égale épaisseur permet de reconstruire le profil d'épaisseur de la goutte, selon le principe décrit dans la partie II-2.2.2.

Par conséquent, on déduit, à partir de ces simples observations, qu'il existe une transition de mouillage au voisinage de la transition nématique isotrope.



1 mm

FIG. 3.12: Deux exemples de gouttes nématiques de 5CB en cours d'étalement sur des pastilles de silicium. Noter l'apparition d'un film mince (de couleur marron) qui se développe à partir du réservoir central. La photographie du bas correspond à un stade d'étalement plus avancé que la photographie supérieure où apparaît encore le réservoir macroscopique central.

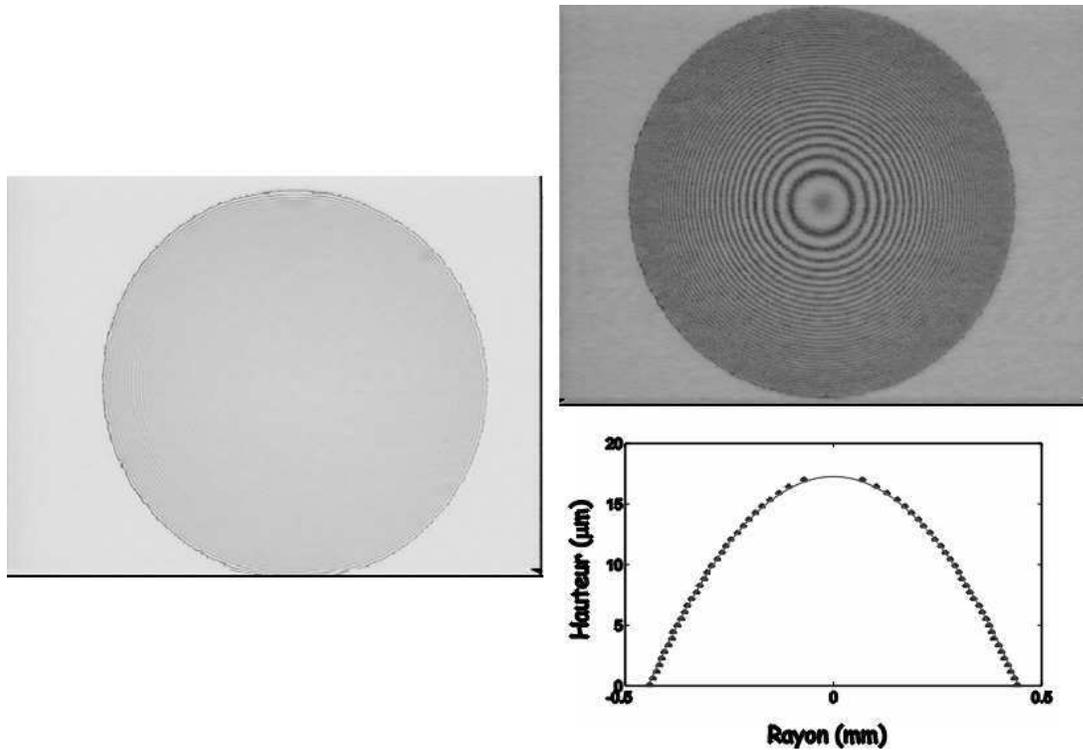


FIG. 3.13: Photographies d'une goutte isotrope sur un wafer de silicium sans et avec filtre interférentiel ($\lambda = 546 \text{ nm}$, $\delta\lambda = 5 \text{ nm}$). Sous la photographie prise avec le filtre interférentiel est présenté le profil d'épaisseur (points), établi à partir du relevé des franges d'égale épaisseur, ainsi que l'ajustement par une calotte sphérique (ligne continue). Le rayon de la goutte est évalué à 0.46 mm . La hauteur maximale de la goutte est de $17 \mu\text{m}$. On en déduit, d'après la formule (1.10), l'angle de contact : $\theta = 4.2^\circ$.

Troisième partie

Mouillage par la phase nématique

Introduction

Les cristaux liquides répondent avec une extrême sensibilité aux conditions aux limites (conditions d'ancrage). Il en résulte une structuration spécifique de l'échantillon, film étendu ou goutte, qui affecte ses propriétés de mouillage, observables aux échelles macro- ou mésoscopiques. C'est pourquoi l'étude des propriétés de mouillage d'un cristal liquide nématique est un élégant moyen d'obtenir des informations sur les interactions microscopiques qui s'exercent entre l'échantillon nématique et le substrat solide. Nous verrons même que des effets moléculaires spécifiques peuvent influencer les propriétés de mouillage à des échelles macroscopiques.

Nous proposons dans cette partie une modélisation théorique et une étude expérimentale du comportement de films ou de gouttes de 5CB sur des substrats de silicium recouverts d'une couche d'oxyde natif, que nous appelons de façon probablement impropre « silice ».

Les bases de l'étude présentée dans cette thèse correspondent aux travaux de M.P. Valignat et al. [81]. Après une brève revue des études qui ont été consacrées aux propriétés de mouillage d'une surface solide par un cristal liquide nématique, nous présenterons les résultats de M.P. Valignat et al. Le modèle que ces auteurs ont développé nous permettra de caractériser la transition de mouillage qui intervient au voisinage de la transition nématique/isotrope. Ensuite, nous proposons

une extension de ce modèle, qui permet d'interpréter, outre le comportement des gouttes nématiques, les conditions de stabilité de films minces nématiques dont l'étalement est forcé. Cette modélisation théorique nous a permis de conduire une étude expérimentale quantitative d'une instabilité de surface d'un film de cristal liquide nématique où apparaissent des structures similaires à celles observées dans les processus de décomposition spinodale.

Chapitre 4

Mouillage par un nématique : revue sommaire

Peu d'études expérimentales ont été consacrées à l'étalement d'un nématique sur un substrat solide. Citons les travaux de Bortchagovsky et Tarakhan [13] qui ont étudié l'étalement du 5CB à température ambiante sur des substrats amorphes d'oxyde de silicium : silice fondue ou pastille de silicium recouverte d'une couche d'oxyde de quelques dizaines de nanomètres. À l'échelle macroscopique, ils observent la croissance du rayon de la goutte de 5CB jusqu'à une valeur de l'ordre du millimètre. Par ellipsométrie, ils détectent la présence d'un film précurseur en avant de la goutte, dont la vitesse de croissance semble décrite par une loi en t^{-1} (où t est la durée écoulée depuis le dépôt de la goutte) jusqu'à ce que le film précurseur cesse de progresser. L'analyse des angles ellipsométriques Ψ et Δ conduit les auteurs à conjecturer que le film précurseur est d'épaisseur moléculaire.

M.P. Valignat et al. [81] ont étudié par ellipsométrie les profils d'épaisseur de gouttes nématiques sur des wafers de silicium. Ces profils révèlent deux épaisseurs caractéristiques, respectivement de quelques nanomètres et de quelques dizaines de nanomètres. Un modèle exprimant la compétition entre les énergies

d'ancrage, de distortion élastique et d'étalement, permet de rendre compte de l'épaisseur supérieure mise en évidence par les profils ellipsométriques. L'épaisseur inférieure correspond à un film précurseur, dont l'épaisseur croît linéairement avec le nombre de groupes alkyle dans la chaîne carbonée du cyanobiphényle étudié. Cette épaisseur est estimée, par ellipsométrie, à 33 Å dans le cas du 5CB. Ce film a été aussi observé lors de l'étalement de gouttes de 8CB et caractérisé précisément par S. Bardon [5]. Il est constitué d'une monocouche ferroélectrique au contact du substrat solide, surmontée d'une bicouche de type smectique. Son épaisseur, mesurée par réflectivité des rayons X et par ellipsométrie, est estimée à 45 Å.

Des études du mouillage d'un nématique (5CB) sur une brosse sèche de polymère (PS) ont été plus récemment conduites par O. Ou Ramdane [69]. Nous retenons les résultats suivants. Le 5CB nématique apparaît comme un mauvais solvant du PS alors que la phase isotrope est un bon solvant du PS. Cela crée une condition aux limites originale pour le cristal liquide : le paramètre d'ordre nématique doit s'annuler à l'interface entre le polymère et le cristal liquide. Cette interface induit un ancrage conique complètement dégénéré, de telle sorte que la configuration du cristal liquide est globalement la même que celle étudiée par M.P. Valignat et al. [81], à savoir un film nématique soumis à des conditions d'ancrage antagonistes. La formation d'un film précurseur, d'épaisseur évaluée à 45 Å, en avant d'une goutte nématique est observée. L'expansion du film précurseur semble suivre « une loi sous-diffusive caractérisée par un exposant voisin de 0.4 ». La longueur d'extrapolation de l'ancrage a été mesurée : elle augmente avec la température et diverge à la transition nématique-isotrope.

Dans la suite, nous commençons par rappeler le modèle de la crêpe élastique développé par M.P. Valignat et al. [81]. Cet article jette les bases des travaux effectués dans l'équipe d'Anne-Marie Cazabat sur les propriétés de mouillage d'une

surface solide par un cristal liquide. Une première étape a été de prolonger ces travaux pour caractériser la transition de mouillage, qui se produit au voisinage de la transition nématique–isotrope. Ensuite, nous avons réalisé un effort de modélisation théorique plus avancé de notre système, qui permet de rendre compte de la totalité des phénomènes observés : étalement de gouttes nématiques, existence d’une transition de mouillage à la transition nématique/isotrope, métastabilité de films minces dont l’étalement est forcé.

Chapitre 5

Étalement d'une goutte nématique

L'ellipsométrie (*cf.* partie II-2.2.2) est particulièrement adaptée au suivi des gouttes nématiques, en situation de mouillage total. La figure (5.1) est tirée de l'article [81] et montre l'évolution du profil d'épaisseur d'une goutte de 5CB sur des plaquettes de silicium traitées par évaporation de silice sous incidence oblique [64].

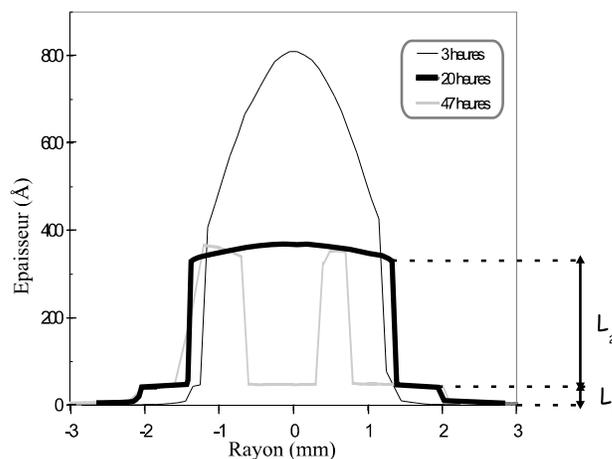


FIG. 5.1: Profil d'épaisseur typique d'une goutte nématique sur un substrat de silice évaporée (angle d'évaporation de 75° , et épaisseur évaporée de 50 \AA).

Au cours de la présente thèse, nous avons utilisé des substrats de silicium, recouverts d'une couche d'oxyde natif. Sur ces substrats, le comportement du

5CB est tout à fait similaire à celui observé sur des surfaces de silice évaporée comme en témoignent les profils ellipsométriques de la figure (5.2). De plus, on voit apparaître sur le profil (a) une structure spécifique induite par la présence de la surface solide : on observe la formation de bicouches de type smectique au voisinage de la surface solide [83]. Comme on le verra par la suite, ces effets moléculaires peuvent avoir une importance cruciale sur les conditions de mouillage de la goutte.

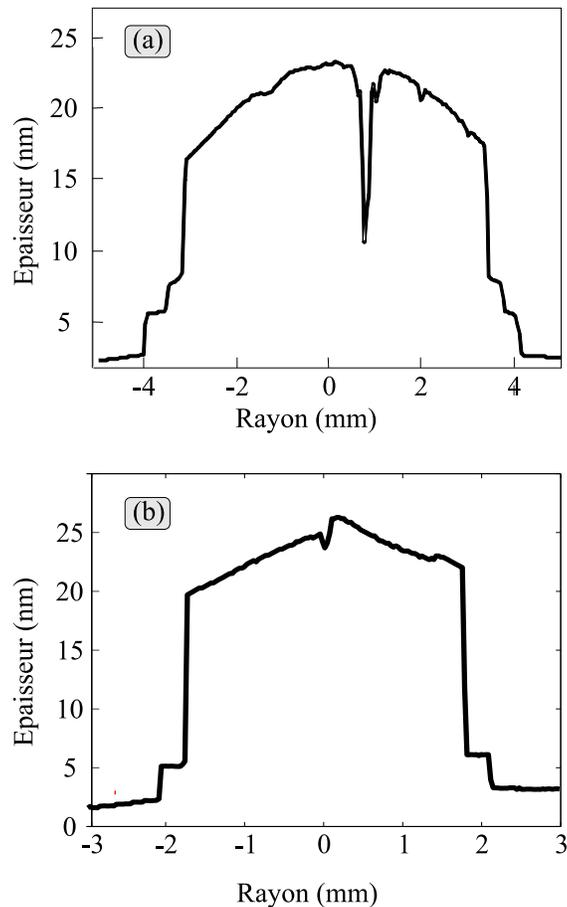


FIG. 5.2: Profils d'épaisseur d'une goutte nématique sur une pastille de silicium. La ligne de base à 2 nm correspond à la couche d'oxyde natif. Sur le profil (a), on note l'apparition d'une bicouche juste au-dessus de l'épaisseur L_1 .

5.1 Existence de deux épaisseurs caractéristiques

L'étalement d'une goutte de 5CB sur des pastilles de silicium suit le scénario suivant. Quelques heures après le dépôt de la goutte (*cf.* profil $t = 3$ h de la figure (5.1)), le film de prémouillage que nous appellerons aussi précurseur, commence à se développer. L'épaisseur de ce film est notée L_1 (*cf.* Figure (5.1)). Parallèlement, un épaulement se dessine à une hauteur de quelques dizaines de nanomètres (ici à peu près 30 nm). Cette seconde épaisseur caractéristique est notée L_2 (*cf.* Figure (5.1)). La goutte se stabilise ensuite à l'épaisseur L_2 et prend la forme d'une « crêpe ». Nous utilisons cette dénomination par analogie avec la « crêpe » mésoscopique étudiée par P.G. de Gennes [31]. On voit donc apparaître, de façon tout à fait reproductible, deux terrasses qui correspondent à des états d'équilibre.

Film de prémouillage

Le film de prémouillage apparaît pour tous les composés cyanobiphényles que nous avons pu étudier : 5CB, 8CB, 9CB, 10CB et 7 OCB. L'étude précise des films de prémouillage a fait l'objet de la thèse de S. Bardon [5] dont nous rappelons brièvement quelques résultats.

Il est bien connu que les films de prémouillage peuvent avoir des conséquences sur les conditions d'étalement d'un liquide. Citons, par exemple, le cas de l'effet autophobe, où une goutte macroscopique d'un liquide donné, qui présente une affinité prononcée pour une surface solide (*i.e.* le paramètre d'étalement $S > 0$), ne mouille finalement pas cette surface car la présence d'un film de prémouillage rend le substrat solide hostile au point que ce dernier n'est plus mouillant à l'échelle macroscopique. Cet effet est aussi à l'origine des « gouttes filantes » [74]. En ce qui concerne les cristaux liquides, il a déjà été observé qu'une surface isotrope

peut acquérir des propriétés d'ancrage azimuthal lorsqu'elle est mouillée par un cristal liquide orienté [25].

La structure du film de prémouillage, dans le cas des gouttes de 8CB, a été étudiée par réflectivité des rayons X [5] et par ellipsométrie [81, 5]. Ce sont des techniques qui ont permis de conclure que le film de prémouillage est constitué d'une monocouche, adsorbée au substrat solide, de type ferroélectrique puisque le moment dipolaire résultant de cette organisation est non nul, surmontée d'une bicouche de type smectique. Cet exemple d'organisation est représenté sur la figure (5.3).

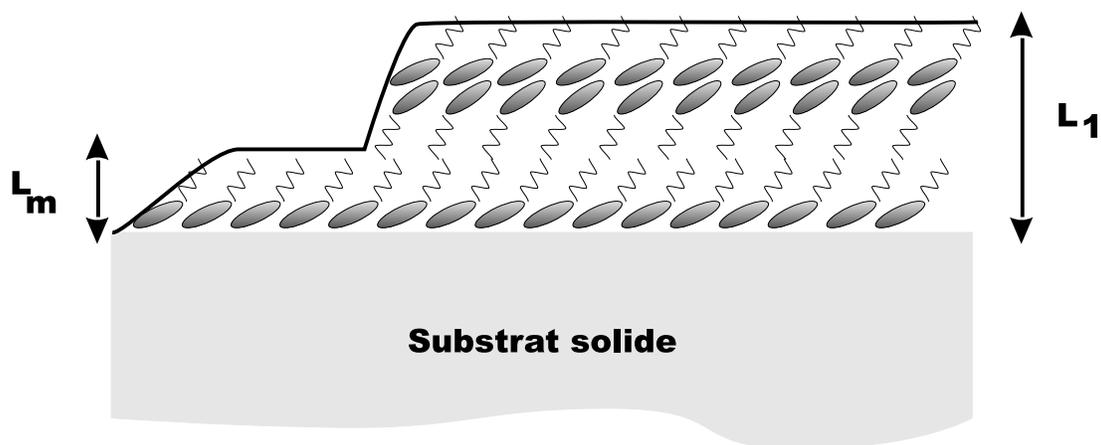


FIG. 5.3: Structure du film de prémouillage de composés cyanobiphényles sur des substrats de silicium, d'après [5].

Dans le cas du 8CB, S. Bardon a comparé l'épaisseur L_m à la longueur d'une molécule L_{8CB} pour évaluer l'angle moyen d'inclinaison des molécules dans la monocouche par rapport à la normale à la surface solide, à $(63 \pm 6)^\circ$. L'épaisseur de la bicouche qui surmonte la monocouche a une épaisseur, toujours dans le cas du 8CB, de $(33 \pm 2) \text{ \AA}$, voisine de la périodicité smectique du 8CB ($31,4 \text{ \AA}$). Les résultats de S. Bardon sont compatibles avec les résultats d'expériences de génération de seconde harmonique qui montrent que le 8CB commence par former

une monocouche polaire lors de son évaporation sur la silice [65, 6]. Rappelons que d'autres groupes expérimentaux ont aussi vu apparaître cette structure de tricouche dans des films de Langmuir de 8CB et de 5AB [92, 34, 52].

Ajoutons que le film de prémouillage a une stabilité remarquable, son épaisseur reste constante lorsque la température varie [5]. Ainsi, dans le cas du 8CB, ce film précurseur a été observé depuis 16° en dessous de la transition Solide/Smectique jusqu'à 20° au-dessus de la transition Nématique/Isotrope. En phase isotrope, cette tricouche démouille lentement. Le film précurseur a donc un comportement qui semble indépendant de celui du réservoir macroscopique. Il arrive aussi que la monocouche se manifeste de façon indépendante de la tricouche comme le montre la figure (5.4).

Nous émettons l'hypothèse que la monocouche est une organisation imposée directement par le substrat : les têtes polaires des molécules viennent se mettre en contact avec la surface de silice hydrophile. C'est pourquoi il est fort probable que la monocouche que l'on identifie dans le film précurseur, subsiste « sous » le réservoir macroscopique. Quant à la bicouche qui surmonte la monocouche précédemment évoquée, il est clair qu'elle satisfait à la condition attendue à l'interface avec l'air : les parties alkyles des molécules sont en contact avec l'air. On ne sait pas si cette structure subsiste dans le réservoir macroscopique de la goutte, ce qui montrerait qu'elle est induite par la surface solide. Il est bien connu que les premières couches moléculaires d'un cristal nématique sont perturbées par la surface solide et que l'orientation moyenne imposée par l'ancrage ne se dessine qu'au-delà de ces premières couches moléculaires soumises à des interactions spécifiques à courte portée de la part du substrat solide [56]. Autrement dit, le problème qui consiste à savoir si la structure du film précurseur subsiste « à l'intérieur » du réservoir macroscopique n'est pas encore résolu. Nous apporterons ultérieurement quelques éléments de réponse à cette question.

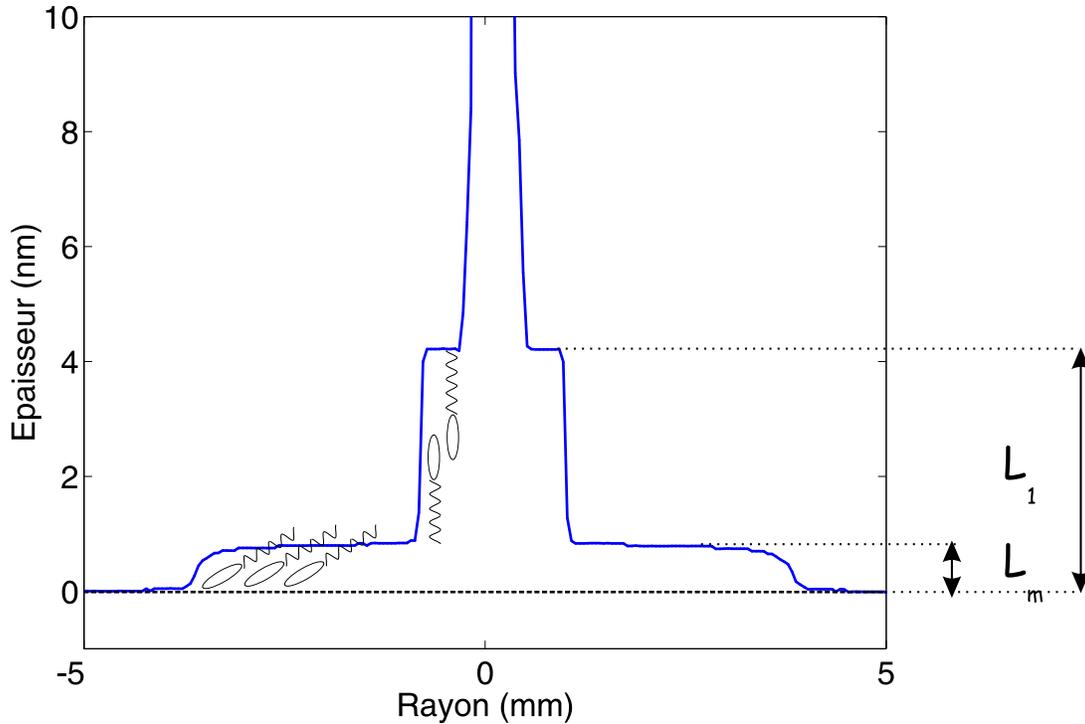


FIG. 5.4: Profil ellipsométrique d'une goutte de 8CB à température ambiante et à humidité élevée ($RH = 98\%$), d'après [5]. On peut observer l'étalement de la monocouche compacte. On sait que la présence d'eau sur le substrat accélère la cinétique d'étalement de la monocouche, comme cela a été mis en évidence par S. Villette dans le cas de films de polymères sur les mêmes substrats [86]. Toutefois, il est possible que la présence d'eau contribue aussi à stabilité thermodynamique de la monocouche [92].

5.2 Transition d'épaisseur par la formation de trous

Lorsque la goutte a atteint l'épaisseur L_2 , l'étalement se poursuit par la formation de trous circulaires (*cf.* profil $t = 47$ h sur la figure (5.1)) qui connectent alors le film précurseur au film dont l'épaisseur L_2 reste inchangée. Des observations au microscope optique montrent que la distribution de taille de ces trous est poly-disperse et que leur rayon croît jusqu'à ce que la crêpe disparaisse.

La figure (5.5) est une photographie au microscope optique d'une goutte nématique en cours d'étalement. On distingue nettement quelques trous, qui se forment préférentiellement à la périphérie de la goutte. La distance moyenne entre des trous immédiatement voisins peut être évaluée à $130 \mu\text{m}$.

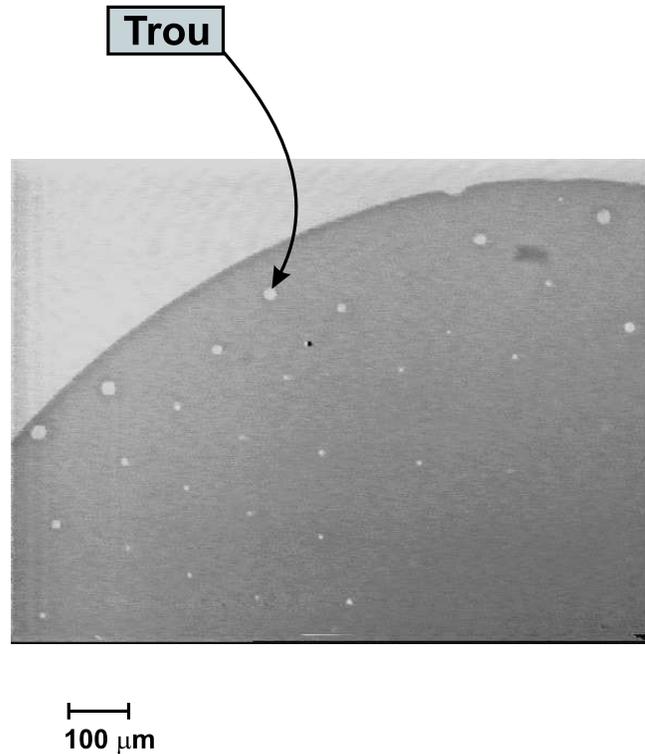


FIG. 5.5: *Trous en formation dans une goutte nématique de 5CB sur un substrat de silicium, à la température de 26°C .*

Sur le profil $t = 47 \text{ h}$, on peut constater, qu'à la résolution latérale de l'ellipsomètre près, le bord de ces trous est raide. Ne subsiste alors que le film précurseur qui finit à son tour par se rompre et disparaître.

Chapitre 6

Mouillage et ancrage : modèle de la crêpe élastique

6.1 Présentation du modèle

Nous présentons ici le modèle et les résultats de l'article [81]. Le scénario d'étalement de la goutte montre l'existence d'une épaisseur d'équilibre L_2 , dont la durée de vie est limitée : il s'agit d'un état métastable de la goutte.

Cette épaisseur caractéristique est associée à la longueur d'extrapolation de l'ancrage [4, 90]. En effet, les conditions d'ancrage du nématique sont antagonistes : l'ancrage est supposé homéotrope à la surface libre [56] et quasi-planaire à la surface solide [81]. L'énergie d'ancrage W_2 à la surface libre est supposée supérieure à l'énergie d'ancrage W_1 à la surface solide. L'orientation des molécules varie continûment d'une interface à l'autre et la goutte emmagasine de l'énergie de déformation élastique (*cf.* Figure (6.1)). Une telle goutte, en situation de mouillage total, a tendance à couvrir la totalité de la surface solide qui lui est offerte. Mais en raison de ses propriétés élastiques, elle ne peut pas s'amincir indéfiniment et, tirillée entre deux tendances opposées (s'étaler complètement

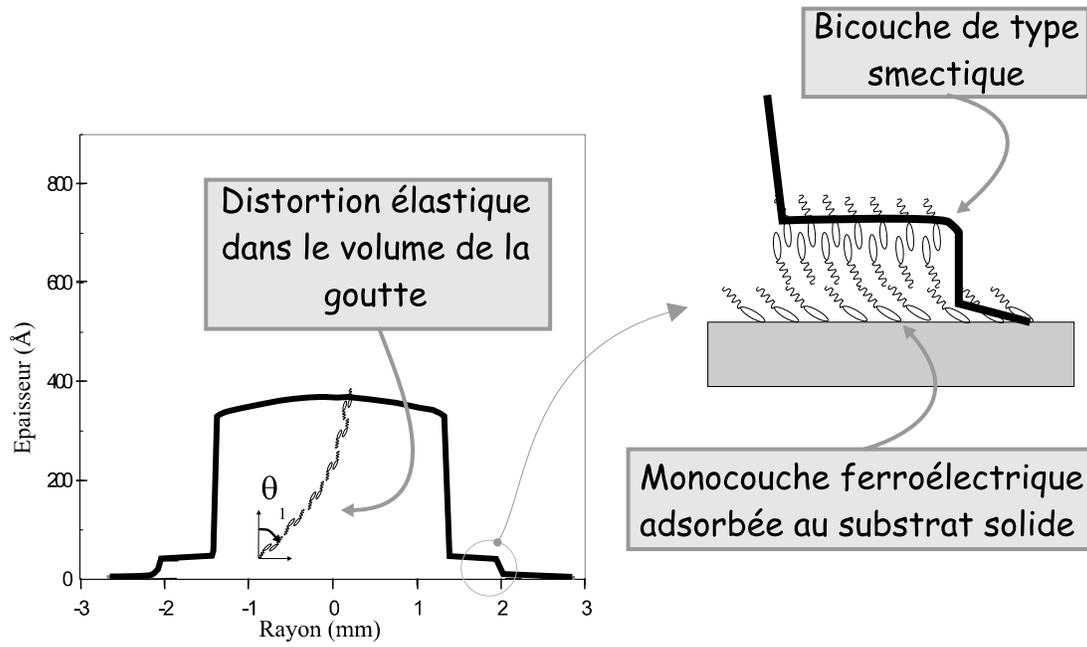


FIG. 6.1: *Modèle d'organisation moléculaire au sein de la goutte.*

pour respecter les conditions de mouillage ou se redresser afin de minimiser la distortion élastique), elle trouve une réponse à sa frustration lorsqu'elle se stabilise à une certaine épaisseur.

Ajoutons que la transition d'épaisseur entre les films L_1 et L_2 est une transition de phase du premier ordre. Les épaisseurs intermédiaires n'apparaissent pas expérimentalement (certaines pourraient être métastables).

6.2 Les équations du modèle

Résumons les hypothèses du modèle proposé par Valignat et al. :

- Ancrage fort à l'interface CL/air.
- Ancrage faible à l'interface Solide/CL. L'énergie surfacique associée est le potentiel de Rapini-Papoular [70, 26] : $F_{anc} = W_1 \cos^2 \theta_1$, où θ_1 est l'angle entre le directeur à l'interface Solide/CL et la normale à la surface solide.

Les variations de l'angle d'ancrage en fonction de l'épaisseur z de l'échantillon sont négligées.

- Les déformations élastiques du cristal liquide nématique sont traitées dans le cadre de la théorie continue de l'élasticité nématique de Frank [43], dans l'approximation à une constante élastique, notée K . L'énergie surfacique associée à une goutte d'épaisseur z vaut : $F_{\text{élas}} = \frac{K\theta_1^2}{2z}$.
- Condition de mouillage total : le paramètre d'étalement $S = \gamma_{sa} - \gamma_{sn} - \gamma_{na}$ (avec a pour air, s pour solide et n pour nématique) est positif.
- Les effets de bord sont négligés. En particulier, il n'est pas tenu compte d'éventuels défauts topologiques.
- Il n'est pas tenu compte explicitement des interactions de van der Waals.
- Le modèle n'est valable que pour des épaisseurs mésoscopiques, où une théorie continue est encore valable. Autrement dit, ce modèle n'inclut pas d'effets moléculaires sensibles pour des épaisseurs comparables à celle du film précurseur (« la tricouche »).

Il convient d'insister sur le fait que la goutte est un système dont le volume reste constant au cours de l'étalement. Cela conduit à raisonner sur la densité volumique d'énergie libre de la goutte plutôt que sur l'énergie libre elle-même.

Alors, la densité volumique d'énergie de la goutte s'écrit :

$$F_v(z, \theta_1) = \frac{-S + W_1 \cos^2 \theta_1}{z} + \frac{K\theta_1^2}{2z^2} \quad (6.1)$$

Vu que les variables z et θ_1 sont considérées comme indépendantes, une double minimisation de l'énergie libre (6.1) est effectuée. La première est effectuée par rapport à z , tout en maintenant θ_1 constant. On obtient ainsi l'expression de l'épaisseur d'équilibre de la goutte, que l'on identifie à L_2 :

$$L_2 = \frac{K}{W_1} \frac{\theta_1^2}{\frac{S}{W_1} - \cos^2 \theta_1} \quad (6.2)$$

On reconnaît dans cette expression $\frac{K}{W_1}$, qui n'est autre que la longueur d'extrapolation L_c de l'ancrage. Pour calculer l'angle d'ancrage θ_1 à l'équilibre, on injecte l'expression (6.2) dans l'équation (6.1). Il vient :

$$F_v(\theta_1) = -\frac{(-S + W_1 \cos^2 \theta_1)^2}{2K\theta_1^2} \quad (6.3)$$

Une minimisation par rapport à θ_1 donne une équation qui détermine la valeur de θ_1 à l'équilibre :

$$\cos^2 \theta_1 + \theta_1 \sin(2\theta_1) - \frac{S}{W_1} = 0 \quad (6.4)$$

L'expression (6.4) fait apparaître un paramètre sans dimension, $\beta = \frac{S}{W_1}$, qui, dans cette description, contrôle en fait l'état d'équilibre de la goutte. Cela rejoint la description que nous donnions plus haut. L'ancrage induit une distortion élastique dans le volume de la goutte, qui vient contrarier le processus d'étalement. La figure (6.2) donne une représentation de l'énergie libre (6.3) en fonction de θ_1 (courbe supérieure), pour $\beta = 1.1$. La courbe inférieure illustre la condition (6.4). La droite horizontale correspond à $\beta = 1.1$. On voit qu'il existe alors deux valeurs de θ_1 qui satisfont à la condition (6.4) : seule celle correspondant à un état d'équilibre stable (*i.e.* minimum d'énergie) est observée expérimentalement.

Notons qu'il n'existe de solution que si $0 \leq \beta \leq \frac{1}{2} + \frac{\pi}{4}$. Autrement dit, si l'énergie d'ancrage W_1 est trop faible, comparée au paramètre d'étalement S , la distribution du directeur dans la goutte est alors homogène et uniforme : le directeur adopte une configuration homéotrope dans tout l'échantillon. Il n'existe plus de distortion élastique dans la goutte, donc, il n'y a plus, dans ce cas, d'épaisseur caractéristique lors de l'étalement. Il convient d'ajouter que nous n'avons jamais rencontré expérimentalement cette situation : l'épaisseur caractéristique L_2 apparaît de façon systématique et reproductible.

Il est à noter que le modèle ci-dessus n'inclut pas d'effets moléculaires spécifiques et ne permet d'interpréter des résultats expérimentaux qu'à une échelle

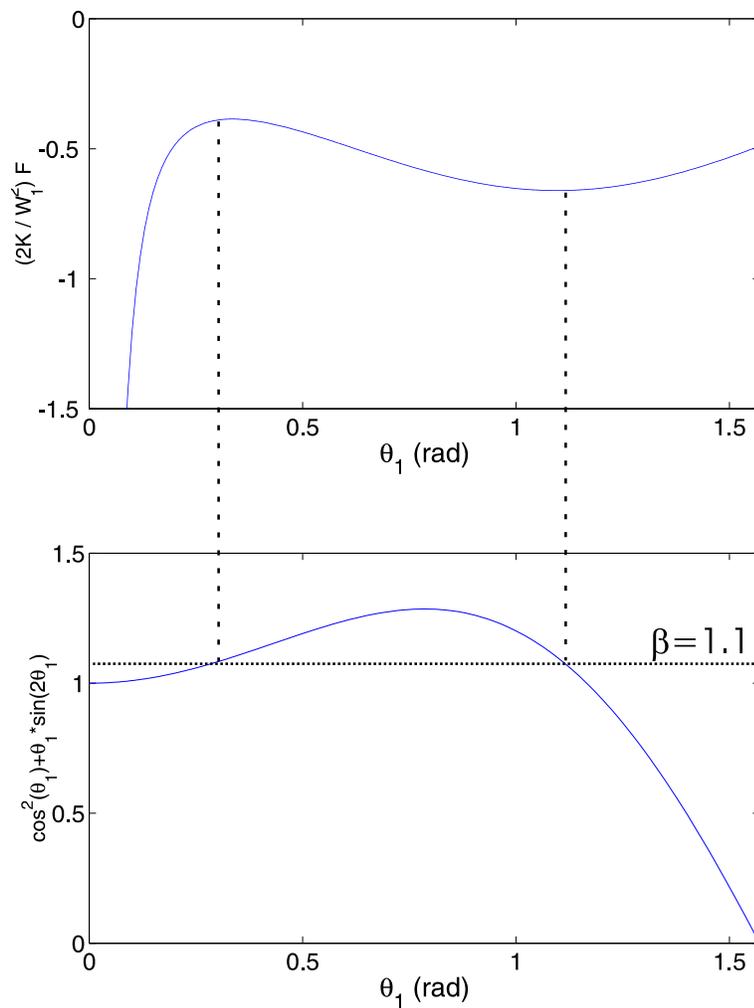


FIG. 6.2: Détermination de l'angle d'ancrage θ_1 à l'équilibre.

mésoscopique. Pourtant, comme nous le montrerons, les interactions moléculaires à l'interface Solide/CL peuvent avoir des répercussions sur les conditions de mouillage du cristal liquide nématique, observables à l'échelle macroscopique.

Conclusion

En conclusion de cette partie, retenons que ce modèle donne une explication de l'existence de l'épaisseur caractéristique des gouttes nématiques en étalement sur des pastilles de silicium : elle résulte d'une compétition entre l'élasticité nématique et les conditions de mouillage qui favorisent l'étalement complet de la goutte. Il semble finalement que « la physique » de notre système puisse être grossièrement résumée dans cet antagonisme. Cependant, la définition du paramètre d'étalement dans ce modèle initial reste imprécise. Ce terme permet simplement de rendre compte de la volonté de la goutte de couvrir la surface solide qui lui est offerte. Par ailleurs, si ce modèle permet de bien comprendre l'évolution en température de l'épaisseur des gouttes dont le volume est fini [82, 83, 5], nous avons dû l'adapter pour étudier la stabilité de films minces, étendus de cristal liquide nématique dont l'étalement est forcé par « spin-coating ».

Chapitre 7

Transition de mouillage à la transition nématique-isotrope

7.1 Du côté de la phase nématique

Nous avons systématiquement étudié l'évolution des gouttes de 5CB en phase nématique en fonction de la température. Les gouttes sont déposées selon la procédure décrite dans la partie (2.2.2). L'utilisation de surfaces de silicium recouvertes d'une couche d'oxyde natif offre une reproductibilité des mesures tout à fait remarquable. C'est pourquoi nous les utilisons plutôt que des surfaces de silicium recouvertes d'une couche de silice évaporée. Comme nous l'avons souligné précédemment, la phase nématique du 5CB est en situation de mouillage total sur des pastilles de silicium. L'ellipsométrie est donc une méthode de choix pour suivre de façon systématique l'évolution de l'épaisseur caractéristique des gouttes nématiques de 5CB.

Dans le modèle de la crêpe élastique, il apparaît que l'épaisseur caractéristique des gouttes nématiques L_2 est directement reliée à la longueur d'extrapolation de l'ancrage $\frac{K}{W}$ où K est une constante élastique associée à la distortion du directeur

dans le volume de la goutte. Les deux grandeurs K et W sont caractéristiques de la phase nématique. À l'approche de la transition nématique-isotrope, où le caractère nématique est de moins en moins prononcé, les valeurs de K et W diminuent considérablement. Ceci conduit à une variation de la longueur d'extrapolation non triviale en fonction de la température : cela a été l'objet d'études théoriques et expérimentales [95]. Nous avons souhaité aussi étudier l'évolution en température de l'épaisseur caractéristique L_2 des gouttes nématiques. Un relevé systématique de l'épaisseur L_2 de gouttes à différentes températures a été effectué. Les profils représentés sur la figure (7.1) en sont quelques exemples.

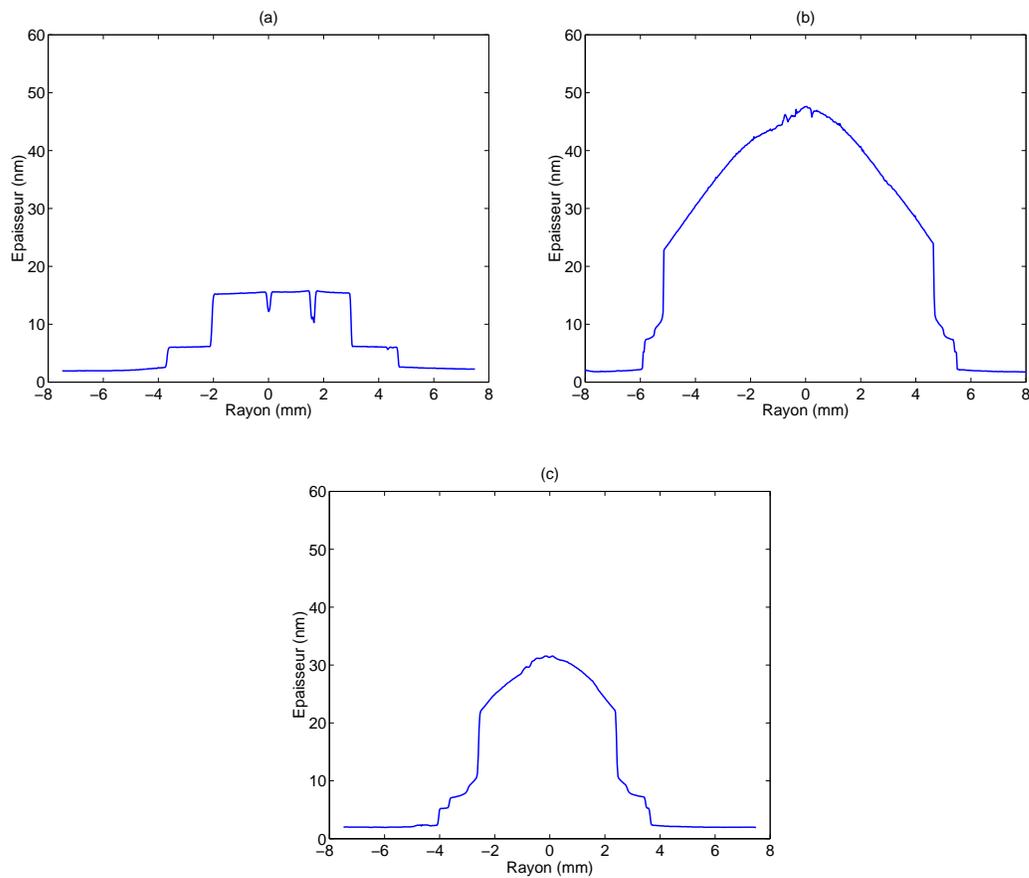


FIG. 7.1: (a) *Profils ellipsométriques de gouttes de 5CB à différentes températures : (a) 24 °C ; (b) 28 °C ; (c) 32 °C. On notera le stade assez avancé de l'étalement de la goutte représentée dans le profil (a), où l'on aperçoit la formation de trous dans le film d'épaisseur L_2 .*

On voit apparaître, en particulier sur le bord du profil (c), des marches, qui correspondent à des bicouches de type smectique. On peut émettre l'hypothèse que cette organisation en bicouches est forcée par la condition d'ancrage homéotrope au contact de l'air. Rien ne permet d'affirmer que ces structures persistent dans le volume de la goutte. Nous considérons donc que le modèle continu de crêpe élastique est applicable pour interpréter l'épaisseur caractéristique des gouttes. Notons enfin que nous observons aussi un étalement pour des températures correspondant à la phase solide du matériau massif. Cela ne doit pas paraître surprenant. Il est en effet connu que les cristaux liquides nématiques sont couramment surfondus. De plus, il est possible que le gain d'énergie associé au mouillage de la surface soit suffisant pour entraîner la fusion du matériau [3].

Les mesures que nous avons effectuées sont reportées sur la figure (7.2).

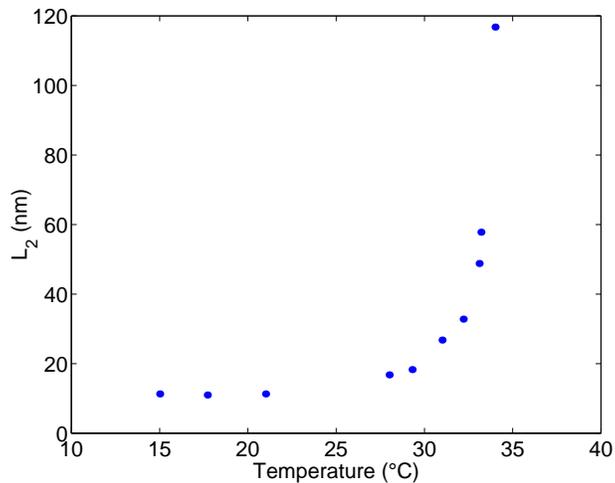


FIG. 7.2: Évolution en température de l'épaisseur caractéristique L_2 .

Nous précisons que les épaisseurs L_2 mesurées le sont depuis la tricouche d'épaisseur L_1 . Pour chaque mesure, nous attendons que le processus d'étalement de la goutte soit suffisamment avancé pour que l'étage L_2 se manifeste par un épaulement net. Autrement dit, nous n'avons pas mesuré la hauteur du sommet de la goutte, mais la hauteur de l'épaulement en bord de goutte.

On observe une augmentation très nette de l'épaisseur caractéristique des gouttes nématiques à l'approche de la transition nématique-isotrope. Du point de vue de la physique du mouillage d'une surface solide par un liquide, l'accroissement de l'épaisseur caractéristique d'une goutte est la signature d'une transition de mouillage : la surface apparaît de moins en moins favorable à une goutte nématique qui se rétracte. Afin d'obtenir une idée plus précise de la façon dont L_2 évolue avec la température, nous avons représenté l'épaisseur L_2 en fonction de $\frac{1}{(T^*-T)}$ (cf. Figure (7.3)).

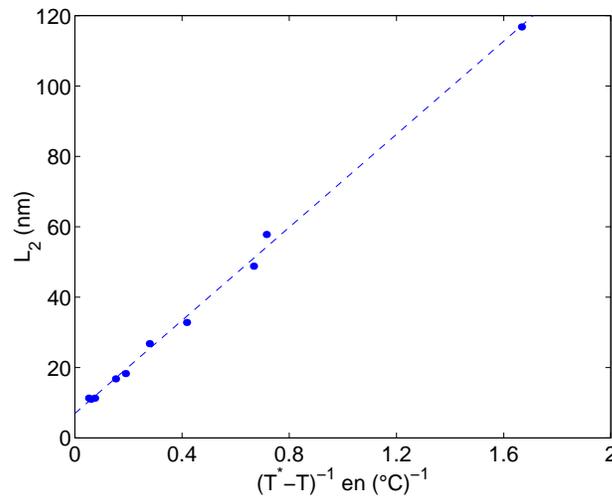


FIG. 7.3: Évolution de l'épaisseur caractéristique L_2 en fonction de $\frac{1}{(T^*-T)}$. La valeur de T^* est ajustée de façon à obtenir une droite s'accordant au mieux avec les points expérimentaux. On trouve $T^* = (34.6 \pm 0.2)$ °C. La droite en pointillés n'est qu'un guide facilitant la lecture de ce graphe.

Sur le graphe (7.3), il est possible d'obtenir une dépendance linéaire de l'épaisseur caractéristique des gouttes L_2 avec $1/(T^* - T)$:

$$L_2 \propto \frac{1}{(T^* - T)} \quad (7.1)$$

où T^* est un paramètre d'ajustement indépendant de la température T .

Nos mesures expérimentales suggèrent sinon une divergence, du moins une augmentation très nette de l'épaisseur L_2 à l'approche de la transition nématique-isotrope, avec un exposant caractéristique -1 . Nos mesures nous permettent de mettre en évidence une température caractéristique : $T^* = (34.6 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$. Il est naturel de comparer cette température à la température de transition nématique-isotrope de l'échantillon considéré, que nous avons pu estimer à la valeur de $(34.8 \pm 0.3) \text{ }^\circ\text{C}$, à partir d'observations d'échantillons macroscopiques sous microscope optique polarisant. La proximité de ces deux valeurs de température est remarquable : les gouttes nématiques présentent un comportement singulier, que nous interprétons comme une transition de mouillage, au voisinage de la transition nématique-isotrope.

Ajoutons que l'épaisseur L_2 apparaît donc comme la seule épaisseur caractéristique de la goutte dépendant effectivement de la température. Elle est le reflet de la dépendance en température de grandeurs de type champ moyen propres au cristal liquide étudié comme la constante élastique et l'énergie d'ancrage aux interfaces.

Le modèle de la crêpe nématique, premier modèle qui a été élaboré par le groupe d'Anne-Marie Cazabat pour interpréter le comportement de gouttes nématiques, et que nous avons rappelé dans le paragraphe 6, conduit à l'expression suivante de L_2 (équation (6.2)) :

$$L_2 = \frac{K}{W_1} \frac{\theta_1^2}{\frac{S}{W_1} - \cos^2 \theta_1}$$

Si l'on s'en tient strictement aux équations de ce modèle, on peut justifier que le seul terme responsable de l'augmentation significative de l'épaisseur L_2 , à la transition nématique-isotrope, est le terme $\frac{K}{W_1}$. L'argumentation que nous avons développée dans la référence [83], repose essentiellement sur une des hypothèses de base du modèle, à savoir que l'ancrage à la surface solide est nettement plus faible que l'ancrage à la surface libre. Alors, tant que L_2 existe, c'est à dire tant que $0 \leq \beta \leq \frac{1}{2} + \frac{\pi}{4}$, on obtient une configuration du directeur distordue

et le terme $\frac{S}{W_1} - \cos^2 \theta_1 = \beta - \cos^2 \theta_1$ garde une valeur finie. Ce qui permet de conclure que l'augmentation de l'épaisseur L_2 est similaire à l'augmentation de la divergence de la longueur d'extrapolation de l'ancrage $\frac{K}{W_1}$. Notons par ailleurs que l'augmentation de la longueur d'extrapolation de l'ancrage à l'approche de la transition nématique-isotrope est un fait expérimental avéré : citons, entre autres, les travaux de Yokoyama [95], où l'on trouve une justification théorique de la divergence de la longueur d'extrapolation avec un exposant -1 . Le graphe (7.4) présente nos mesures et, à titre de comparaison, les mesures de longueur d'extrapolation effectuées par Yokoyama et al. [95] (*cf.* rappel sur ces mesures dans le paragraphe 3.3.2), et par Chen et al. [37] (mesures de retard optique pour une cellule épaisse de 5CB).

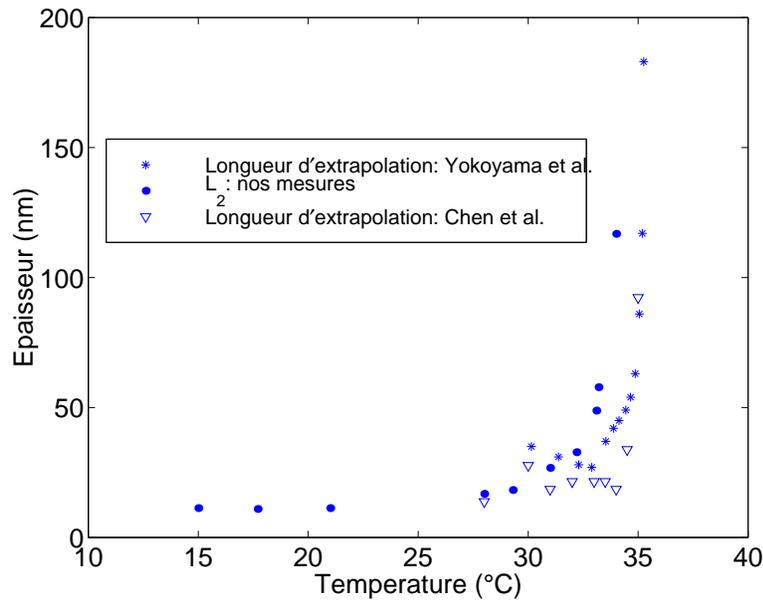


FIG. 7.4: Comparaison entre nos mesures de l'épaisseur L_2 et les mesures de la longueur d'extrapolation effectuées par Yokoyama et al. [95] et Chen et al. [37].

Nos mesures et celles effectuées par Yokoyama et al., ou Chen et al., présentent des caractéristiques communes : bonne concordance des ordres de grandeurs obtenus, et aussi existence d'une même singularité à l'approche de la transition nématique-isotrope. Il n'est a priori pas surprenant que la transition nématique-

isotrope n'intervienne pas précisément à la même température que pour les échantillons de Yokoyama ou Chen car il est bien connu que la moindre impureté dans un échantillon induit un décalage de la transition. Les similitudes importantes entre nos résultats et ceux de Yokoyama ou Chen confortent notre interprétation : l'épaisseur caractéristique L_2 a une évolution en température tout à fait analogue à la longueur d'extrapolation de l'ancrage. Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'épaisseur L_2 est déterminée par des propriétés mésoscopiques (caractéristiques de théorie de champ moyen) du cristal liquide. Elle est donc le reflet des variations en température du paramètre d'ordre nématique.

7.2 Du côté de la phase isotrope

L'étude systématique de l'épaisseur des gouttes nématiques en fonction de la température a révélé l'existence d'une transition de mouillage au voisinage de la transition nématique-isotrope. Nous avons souhaité caractériser cette transition de mouillage en étudiant le comportement de gouttes de 5CB en phase isotrope. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 3.3.3, la phase isotrope du 5CB sur des plaquettes de silicium est en situation de mouillage partiel.

7.2.1 Mesure des angles de contact d'équilibre

Nous avons mesuré de façon systématique l'évolution de l'angle de contact de gouttelettes isotropes en fonction de la température. Ces angles sont mesurés par interférométrie. Lorsqu'on éclaire une goutte isotrope en lumière monochromatique, on voit apparaître des franges d'égale épaisseur localisées au niveau de la goutte (*cf.* partie 2.2.2). Nous obtenons un éclairage monochromatique en utilisant un filtre interférentiel ($\lambda = 546$ nm et $\delta\lambda = 5$ nm).

Dans le cas où la goutte étudiée est suffisamment petite pour que l'on puisse

relever son profil d'épaisseur complètement (*cf.* figure (3.13)), on peut déduire l'angle de contact en mesurant le rayon et la hauteur de la goutte ¹ à l'aide de la formule (1.10). On peut aussi mesurer l'angle de contact en analysant le bord de la goutte assimilé à un coin comme le montre la figure (7.5). La figure (7.6) représente, elle, un cliché du bord d'une goutte isotrope de 5CB déposée sur un substrat de silicium.

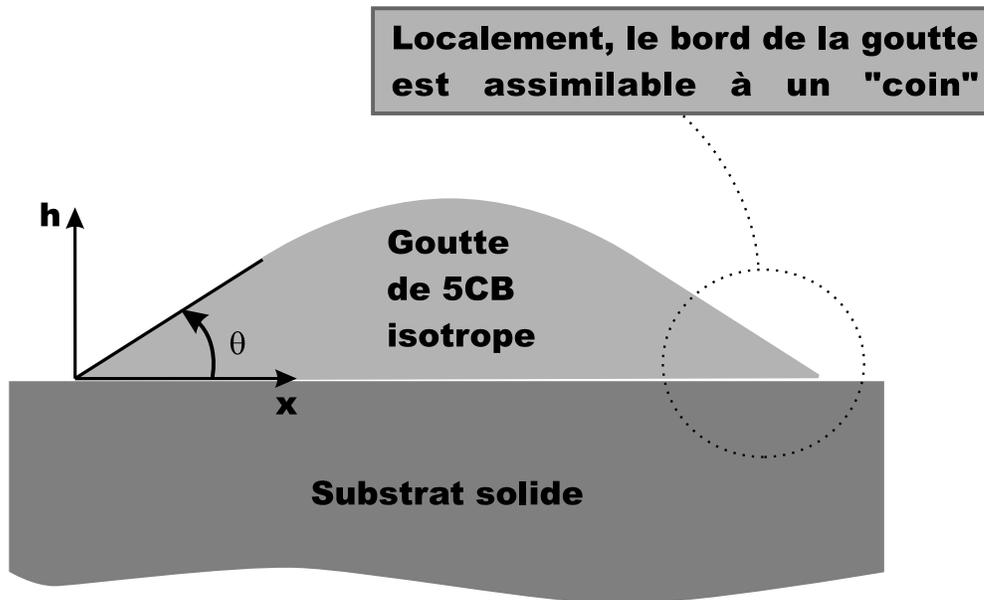


FIG. 7.5: Schématisation d'une goutte isotrope de 5CB déposée sur une plaquette de silicium.

À la distance x de la ligne de contact, la différence de marche entre un rayon réfléchi par la surface libre de la goutte et un rayon réfléchi sur le substrat solide est :

$$\delta = 2nx \tan \theta \quad (7.2)$$

où n est l'indice optique de la phase isotrope du 5CB.

¹Nous avons choisi d'associer l'épaisseur 0 à la première frange sombre au bord de la goutte. Cela signifie que l'épaisseur h est mesurée avec une incertitude de $\pm \frac{\lambda}{2n} = \pm 182$ nm où n est l'indice optique du 5CB en phase isotrope (nous avons pris $n = 1.5$).

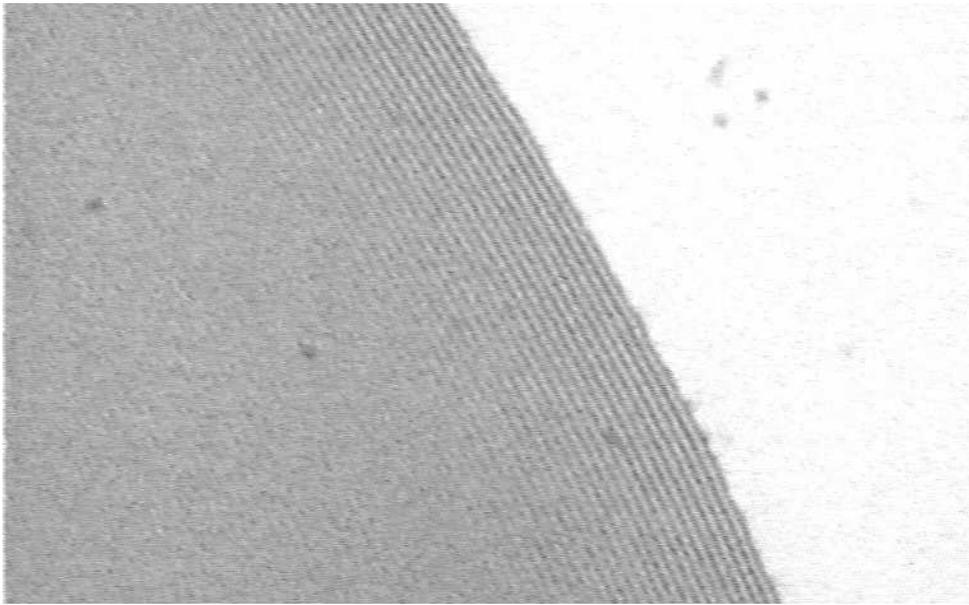


FIG. 7.6: Cliché du bord d'une goutte isotrope de 5CB déposée sur une plaquette de silicium et éclairée en lumière monochromatique. La température de cette goutte est 35.9 ± 0.1 °C. L'angle de contact est ici évalué à 5.9° .

La différence de marche est mesurée en comptant le nombre N de franges sombres sur une distance x : $\delta = N\lambda$ où $\lambda = 546$ nm est la longueur d'onde de la radiation monochromatique utilisée. La relation

$$\tan \theta = \frac{N\lambda}{2nx} \quad (7.3)$$

permet alors de mesurer l'angle de contact.

Lorsque la goutte est déposée sur le substrat, elle atteint son état d'équilibre en s'étalant. Cela signifie que les angles que nous avons mesurés sont tous des angles d'avancée. Les lois du mouillage dynamique, dans le cas du mouillage partiel, permettent d'évaluer le temps de relaxation de l'angle de contact vers sa valeur d'équilibre. Par souci de simplicité, l'évaluation de ce temps de relaxation sera faite dans le cas particulier où les angles de contact considérés sont faibles, à l'aide des mêmes arguments que ceux qui conduisent à la loi de Tanner (1.22).

Notons θ_0 l'angle de contact à l'équilibre et θ la valeur de l'angle de contact à un instant quelconque. On suppose que $|\theta - \theta_0| \ll \theta_0$. La force motrice résultante F_m sur la ligne de contact par unité de longueur vérifie d'après (1.12) :

$$F_m = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta = \gamma(\cos \theta_0 - \cos \theta) \quad (7.4)$$

où l'on a noté γ la tension superficielle liquide-vapeur. Dans la limite où les angles θ_0 et θ sont faibles, on a :

$$F_m \approx \gamma\theta_0(\theta - \theta_0) \quad (7.5)$$

La vitesse d'avancée $V = \frac{dr}{dt}$, où r est le rayon de la goutte, de la ligne de contact est obtenue en équilibrant, en régime lentement variable, la force motrice capillaire F_m à la force (résistante) F_r de dissipation visqueuse dans le fluide. En modélisant l'écoulement du fluide dans le coin de la goutte par un écoulement de Poiseuille, on obtient [31] :

$$F_r = \frac{3\eta V}{\theta} \ln \left(\frac{x_M}{x_m} \right) \quad (7.6)$$

où η est la viscosité du liquide. Les longueurs de coupure x_M (macroscopique) et x_m (moléculaire) sont introduites afin d'éviter une divergence de la dissipation visqueuse au voisinage de la ligne de contact [50, 36]. Nous avons discuté leur nature dans la partie 1.2.

Le volume Ω de la goutte, dans la limite où $\theta \ll 1$ est donné par la relation :

$$\Omega = \frac{1}{4}\pi r^3 \theta$$

On en déduit que :

$$\begin{aligned} V = \frac{dr}{dt} &= -\frac{1}{3} \left(\frac{4\Omega}{\pi\theta} \right)^{1/3} \theta^{-1} \frac{d\theta}{dt} \\ &\approx -\frac{1}{3} r \theta_0^{-1} \frac{d\theta}{dt} \end{aligned}$$

La compensation de la force motrice capillaire par la force résistante de dissipation visqueuse conduit à l'équation :

$$\tau \frac{d\varepsilon}{dt} + \varepsilon = 0 \quad (7.7)$$

avec $\varepsilon = \theta - \theta_0$ et $\tau = \frac{\eta}{\gamma} \ln\left(\frac{x_M}{x_m}\right) r \theta_0^{-3}$. L'équation précédente met en évidence une relaxation de l'angle de contact de la goutte vers son angle d'équilibre, déterminé par la loi d'Young, en un temps caractéristique τ qui dépend comme suit des caractéristiques physiques de la goutte :

$$\tau \propto r \frac{\eta}{\gamma} \theta_0^{-3} \quad (7.8)$$

Ce temps de relaxation dépend très fortement de l'angle d'équilibre θ_0 . Prenons les valeurs typiques suivantes : $\eta = 0.01$ P, $\gamma = 30$ mN · m⁻¹, $r = 0.1$ mm. On obtient alors les estimations suivantes :

$$\theta_0 = 10^\circ \quad \tau \approx 200\text{ms}$$

$$\theta_0 = 0.5^\circ \quad \tau \sim 6 \text{ h}$$

Pour les gouttes de 5CB isotrope que nous avons étudiées, les angles mesurés varient entre 5 et 15°. Par conséquent, comme chaque angle a été mesuré typiquement une heure après le dépôt de la goutte, on peut estimer que nous avons mesuré les valeurs à l'équilibre θ_0 de ces angles. Nous présentons ces résultats dans la figure (7.7).

Utilisant maintenant les valeurs de la tension superficielle γ mesurées par Gannon et Faber [45] (*cf.* aussi partie 3.2), nous avons pu calculer le paramètre d'étalement en fonction de la température. Nous rappelons que :

$$S = \gamma(\cos \theta_0 - 1)$$

Le tracé (7.8), qui présente un tracé de S^2 en fonction de la température T , suggère le résultat remarquable suivant : le paramètre d'étalement s'annule pour une température $T^{**} = 34.9 \pm 0.1$ °C. Notons que cette valeur de T^{**} est tout à fait compatible avec la valeur de la température T^* trouvée précédemment et avec la température de transition nématique-isotrope T_{NI} . Ce résultat, corroborant le

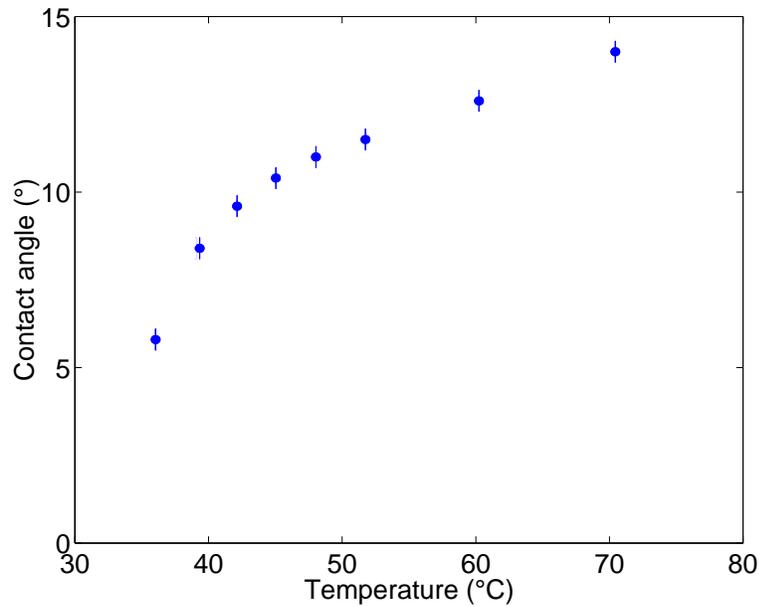


FIG. 7.7: Évolution en température des angles de contact de gouttes de 5CB isotrope déposées sur des plaquettes de silicium.

précédent concernant l'évolution des gouttes nématiques, montre qu'une transition de mouillage prend place au voisinage de la transition nématique-isotrope. En outre, nous obtenons que les variations du paramètre d'étalement en phase isotrope, au voisinage de la transition nématique-isotrope, sont caractérisées par une loi d'échelle :

$$\boxed{-S \propto (T - T^{**})^{0.5}} \quad (7.9)$$

En confondant T^{**} à la température critique de la transition de mouillage, nous pouvons donner le schéma suivant :

$$\begin{aligned} T < T^{**} & \quad -S = 0 \\ T > T^{**} & \quad -S \propto (T - T^{**})^{0.5} \end{aligned}$$

Les résultats que nous résumons brièvement dans le tableau ci-dessus rappellent ceux issus de la théorie de Landau des transitions de phase du premier ordre [8]. Nous pensons que la transition de mouillage que nous observons peut

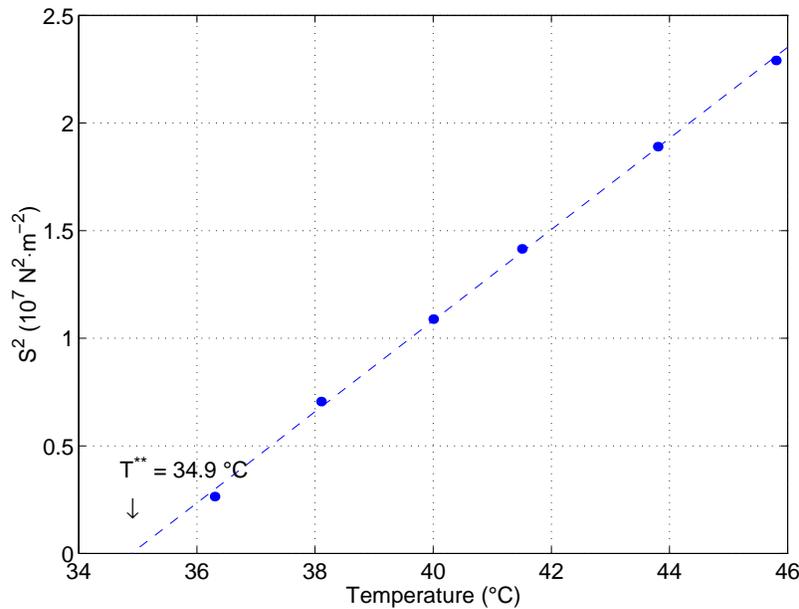


FIG. 7.8: Tracé du paramètre d'étalement au carré S^2 en fonction de la température. Le paramètre d'étalement s'annule pour une température $T^{**} = 34.9 \pm 0.1$ °C. La ligne droite correspond au meilleur ajustement des points expérimentaux.

donner lieu à une modélisation théorique, dans l'esprit de la théorie de Landau des transitions de phase.

7.2.2 Effets prétransitionnels

Nous avons observé au voisinage de la transition nématique-isotrope des effets prétransitionnels qui s'accompagnent d'une modification des conditions de mouillage de la phase isotrope.

Pour des écarts de température par rapport à la température de transition T_{NI} inférieurs à la dizaine de degrés Celsius, nous avons observé que l'angle de contact, pourtant parfaitement défini lorsque la goutte est posée (après le processus de relaxation que nous évoquons ci-dessus), commence à décroître après une durée caractéristique de l'ordre de plusieurs heures (6 heures à la température de

38.7 °C par exemple) ou de la journée, pour parvenir à une valeur stationnaire, finie et voisine de zéro que nous notons θ_∞ ($\theta_\infty = 1.3^\circ$ à $35.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $\theta_\infty = 0.3^\circ$ au plus près de la transition à $35.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$). On observe donc à l'état final une goutte qui s'est considérablement étalée. Ces gouttes sont en phase en isotrope car aucune manifestation de biréfringence n'est visible par observation au microscope polarisant ; de plus, elles conservent l'aspect translucide caractéristique de la phase isotrope, ce qui permet d'ailleurs de réaliser des franges d'égale épaisseur nettes. En avant de cette goutte est présent un film mince de mouillage. La séquence de photographies (7.9) à (7.11) montre qu'au cours de cette lente évolution de l'angle de contact, il se forme un film mince de mouillage en avant de la goutte.

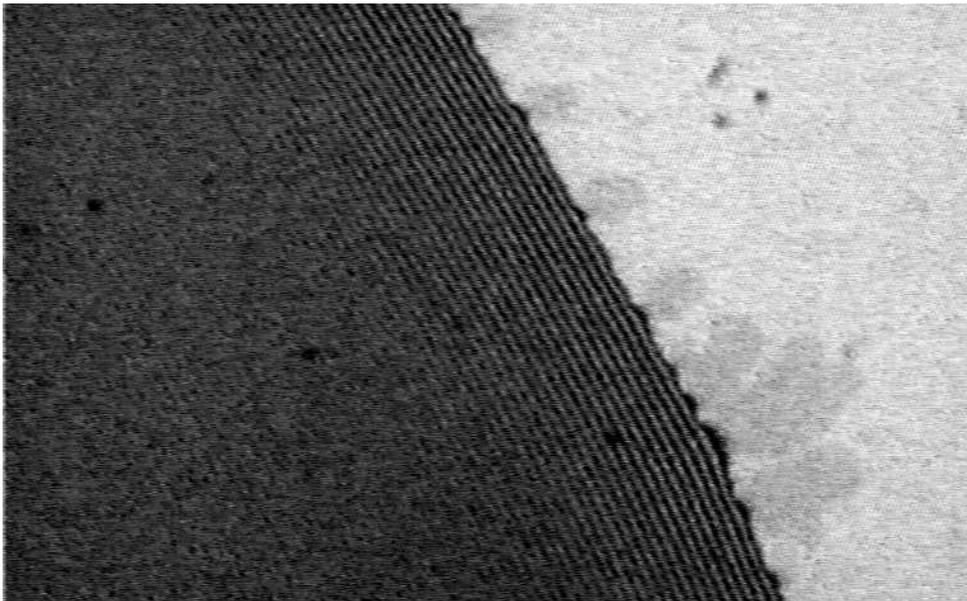


FIG. 7.9: *Premier cliché dont nous avons modifié le contraste et la luminosité afin de voir un film mince de mouillage « s'échapper » de la goutte isotrope. La température d'étude est $35.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Ce cliché a été pris 2645 s après le dépôt de la goutte. L'angle de contact vaut 5.9° .*

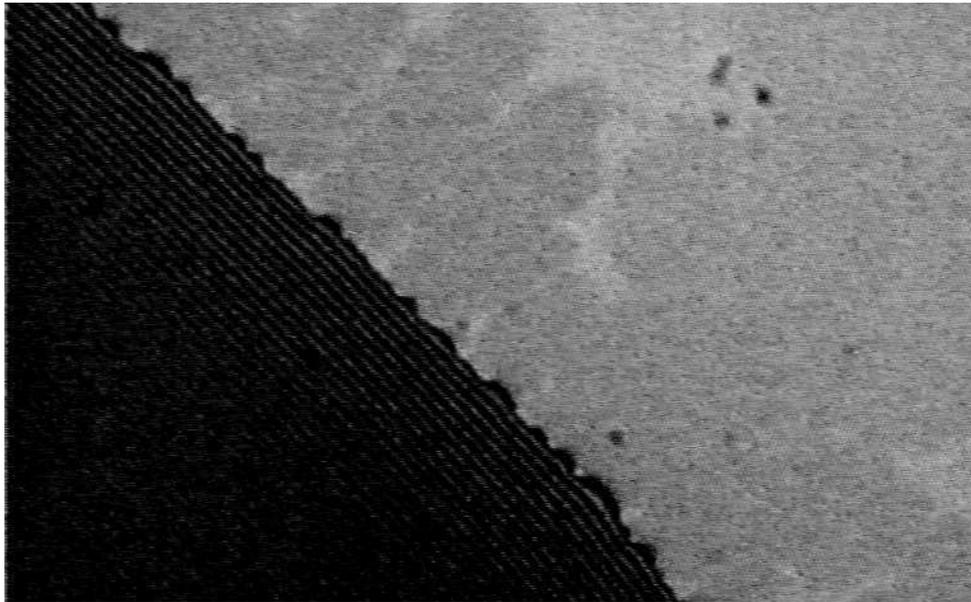


FIG. 7.10: *Second cliché de la même goutte, postérieur au premier. ($t = 3405$ s, $\theta = 5.7^\circ$).*

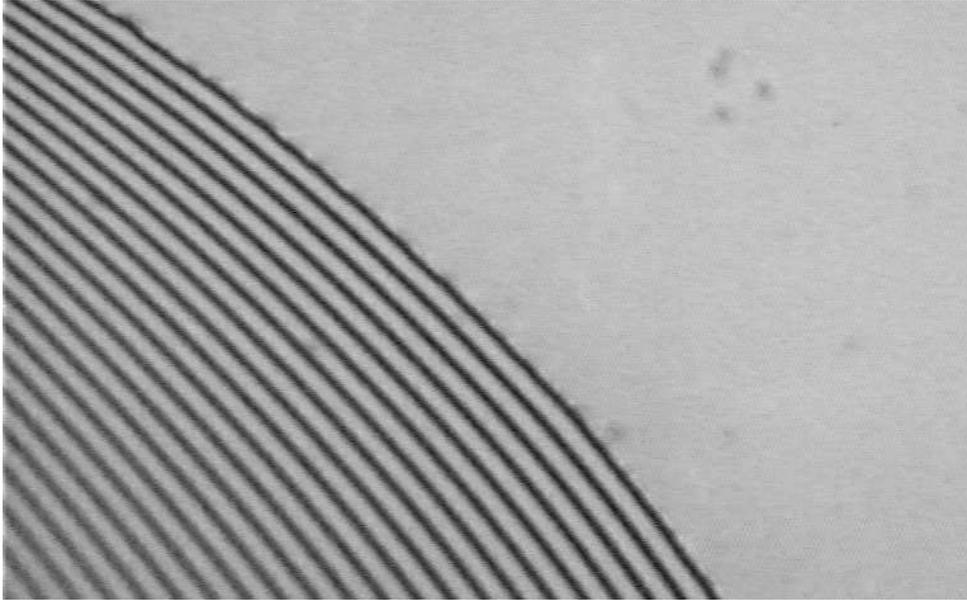


FIG. 7.11: *Troisième cliché pris à la fin de l'évolution de l'angle de contact ($t = 5825$ s). Un film mince de mouillage homogène se trouve en avant de la goutte : on ne peut pas mettre en évidence ce film en jouant sur le contraste et la luminosité de l'image car il est d'épaisseur homogène. Les franges d'égale épaisseur sont nettement espacées : l'angle de contact est faible, mais non nul : $\theta_\infty = 1.3^\circ$.*

Pour la goutte dont nous présentons les clichés dans les figures (7.9), (7.10) et (7.11), nous avons pu suivre l'évolution de l'angle de contact dans le temps : nous présentons ces mesures dans le graphe de la figure (7.12). Afin de bien visualiser la variation de l'angle de contact, la représentation de ce graphe a été limitée dans le temps. Il convient alors de préciser que la valeur stationnaire $\theta_\infty = 1,3^\circ$ est observée pour $t \geq 9000$ s (c'est d'ailleurs ainsi qu'elle est évaluée).

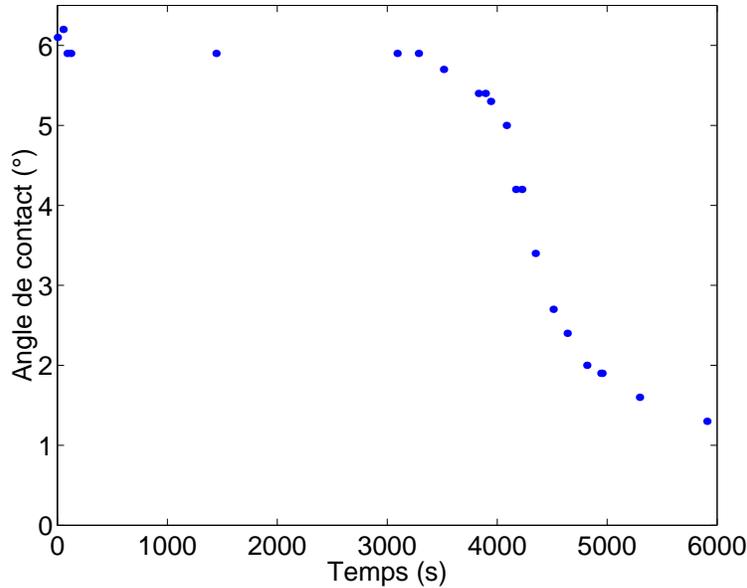


FIG. 7.12: Évolution dans le temps de l'angle de contact d'une goutte isotrope à la température de 35.9 ± 0.1 °C. On constate que l'angle de contact initial est parfaitement déterminé, et répond à la loi d'Young. Au-delà d'une certaine durée, cet angle commence à diminuer. L'instant $t = 0$ correspond au dépôt de la goutte.

Afin d'estimer le temps caractéristique d'évolution de cet angle, nous avons tracé $\ln \frac{\theta - \theta_\infty}{\theta_\infty}$ en fonction du temps. Ce graphe est présenté sur la figure (7.13). On constate que le régime transitoire correspondant à la relaxation de l'angle vers la valeur finale stationnaire $\theta_\infty = 1.3^\circ$ pour la goutte étudiée peut être caractérisé par une loi exponentielle :

$$\theta - \theta_\infty \propto e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7.10)$$

Sur la figure (7.13)(a), la droite correspond au meilleur ajustement de la loi (7.10). Sur la figure (7.13)(b) est représentée la loi (7.10). L'accord entre l'ajustement et les points expérimentaux est remarquable. Cette relaxation peut donc être caractérisée par un unique temps caractéristique. On peut évaluer ce temps de relaxation :

$$\tau = 480 \text{ s}$$

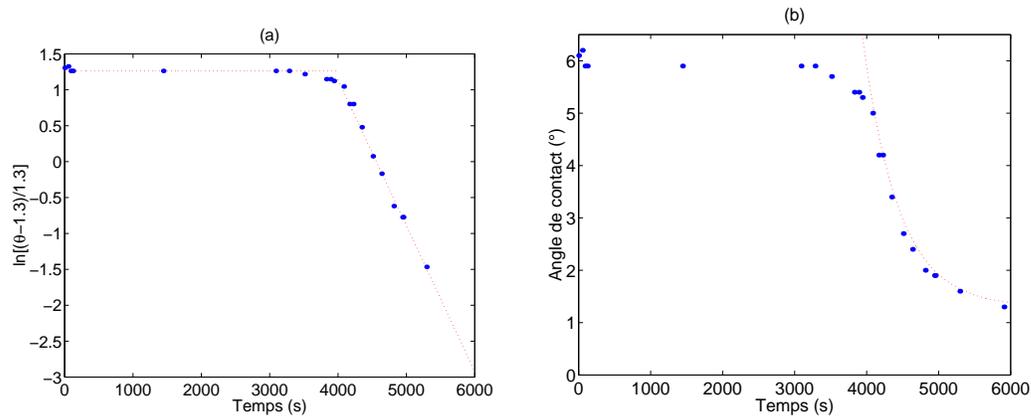


FIG. 7.13: (a) Tracé logarithmique illustrant la relaxation de l'angle de contact : pour $t > 4000$ s, les points s'alignent selon une droite, ce qui suggère qu'un modèle de relaxation exponentielle est justifié. La droite tracée pour $t > 4000$ s correspond au meilleur ajustement possible. (b) Nous avons ici superposé aux points expérimentaux la loi (7.10) avec $\tau = 480$ s.

Ajoutons à titre indicatif que pour une goutte étudiée au plus près de la transition nématique-isotrope, à $T = 35.6 \pm 0.1$ °C, nous avons observé la relaxation de l'angle de contact vers une valeur $\theta_\infty = 0.30^\circ$. Le même traitement numérique que celui détaillé ci-dessus livre un temps de relaxation de 2800 s, nettement plus important que celui mesuré précédemment, ce qui semble en accord qualitatif avec la relation (7.8). La relaxation de cet angle de contact est illustrée par le tracé logarithmique de la figure (7.14).

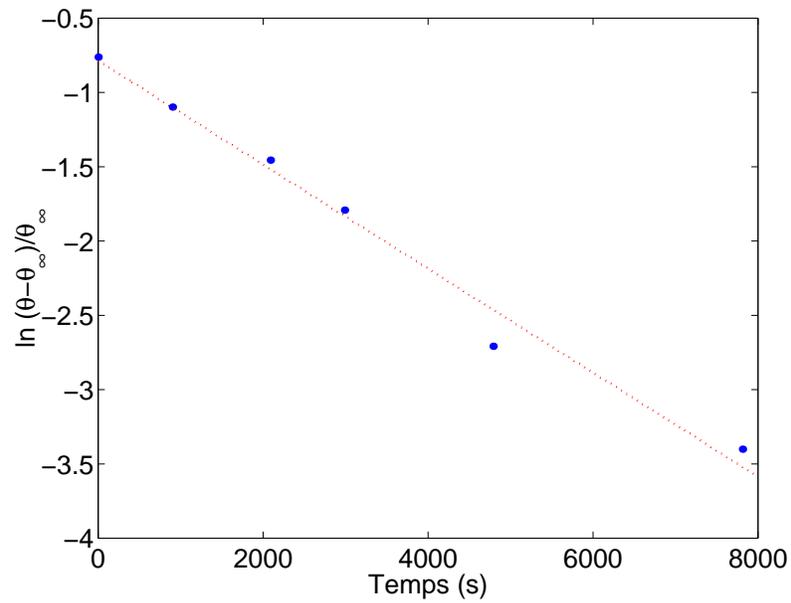


FIG. 7.14: *Relaxation de l'angle de contact vers $\theta_\infty = 0.30^\circ$ pour une goutte isotrope à la température de $35.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Ce tracé logarithmique permet de mettre en évidence un unique temps caractéristique, ici évalué à 2800 s.*

Les profils ellipsométriques de gouttes isotropes dont l'angle de contact a ainsi évolué sont clairs : on voit apparaître au voisinage de la surface solide une structuration de la goutte. On reconnaît les films moléculaires, déjà rencontrés lors de l'étude de gouttes nématiques : la « tricouche » surmontée d'une bicouche de type smectique. La figure (7.15) montre à titre de comparaison les profils ellipsométriques d'une goutte isotrope ($T = 37.9 \text{ }^\circ\text{C}$) trente minutes et 24 heures après son dépôt.

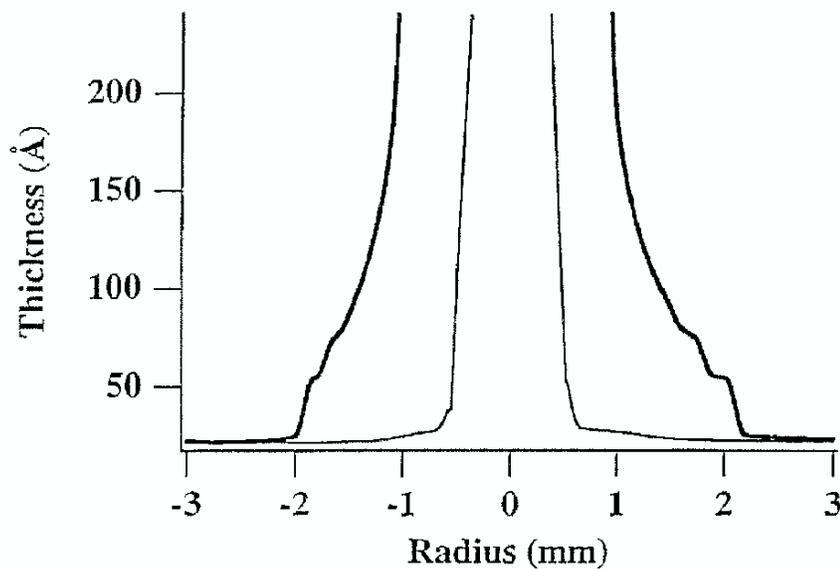


FIG. 7.15: *Profils ellipsométriques d'une goutte isotrope ($T = 37.9 \text{ }^\circ\text{C}$) 30 minutes et 24 heures après son dépôt. Une fois que la goutte s'est étalée sur le substrat solide, on voit apparaître les mêmes films moléculaires que ceux qui se développent au pied des gouttes nématiques.*

Ces effets soulignent par conséquent que la phase isotrope, toujours en situation de mouillage partiel, c'est-à-dire $S < 0$, mouille plus facilement le substrat solide lorsque la goutte a la possibilité de se structurer au voisinage du substrat. Cette organisation a donc pour effet de rendre le paramètre d'étalement « moins négatif » au point qu'il se rapproche de 0. L'équation (1.13) suggère alors que la structuration de la goutte s'accompagne d'une réduction de la tension super-

ficielle γ_{SL} .

En conséquence, nous pouvons proposer le schéma suivant qui précise les conditions de mouillage d'une plaquette de silicium, recouverte d'une couche d'oxyde natif, par la phase isotrope du 5CB.

- La température d'étude est suffisamment éloignée de la transition nématique-isotrope pour que le paramètre d'étalement soit « très » négatif. Il s'agit alors d'une situation de mouillage partiel.
- La température d'étude est suffisamment proche de la transition nématique-isotrope pour que la goutte puisse se structurer au voisinage du substrat. Ceci induit une réduction du paramètre d'ordre, qui reste « légèrement » négatif, puisque l'on n'observe pas un étalement complet de la goutte à l'instar de ce qui se passe en phase nématique. Devant la goutte s'est formé un film mince de mouillage, ce que révèlent les profils ellipsométriques de telles gouttes. Cette situation est donc caractéristique de non mouillage à l'échelle macroscopique accompagné de mouillage à l'échelle microscopique.

L'étude des conditions de mouillage de la phase isotrope peut être prolongée par une étude plus quantitative de la relaxation de l'angle de contact induite par l'organisation de la goutte au voisinage de la surface solide. Mais nous avons constaté que la durée de persistance de l'angle de contact initial (avant structuration) est largement dépendante de la qualité du substrat solide. Même si nous savons préparer des surfaces qui offrent des comportements reproductibles, ces mêmes surfaces s'avèrent pour l'instant trop hétérogènes pour conduire une étude plus précise et quantitative de la durée de structuration des gouttes isotropes au voisinage du substrat.

7.3 Conclusion

L'étude des conditions de mouillage des phases nématique et isotrope du 5CB sur des plaquettes de silicium recouvertes d'une couche d'oxyde natif révèle l'existence d'une transition de mouillage au voisinage de la transition nématique-isotrope.

En phase nématique, en situation de mouillage total, l'évolution de l'épaisseur d'équilibre L_2 des gouttes nématiques en fonction de la température conduit à une estimation de la température de transition de mouillage : $T^* = 34.6 \pm 0.2$ °C. L'étude quantitative de l'évolution de l'épaisseur L_2 souligne le caractère essentiel que joue l'élasticité nématique, mobilisée dès que les conditions d'ancrage sont différentes aux interfaces, dans les conditions de mouillage de la phase nématique. L'analyse précise des profils ellipsométriques des gouttes nématiques révèle l'existence d'un film de prémouillage en avant de la goutte.

En phase isotrope, l'évolution de l'angle de contact d'équilibre initial des gouttes isotropes en fonction de la température conduit à une loi d'échelle, caractérisant la dépendance en température du paramètre d'étalement :

$$-S \propto \sqrt{T - T^{**}},$$

où la température T^{**} a été évaluée à 34.9 ± 0.1 °C. Juste au-delà de la transition nématique-isotrope, les gouttes isotropes parviennent à se structurer au voisinage de la surface solide, où des profils ellipsométriques révèlent l'existence des mêmes films que ceux que l'on rencontre en avant des gouttes nématiques. Cette structuration induit une réduction significative du paramètre d'étalement, toujours négatif, qui conduit à une valeur stationnaire de l'angle de contact, plus faible que la valeur initiale, et non nulle. Il semble que le processus de relaxation de l'angle de contact puisse être décrit par une loi exponentielle, faisant intervenir un unique temps caractéristique. La structuration, à l'échelle moléculaire, de la

goutte isotrope au voisinage de la surface solide conduit celle-ci à un comportement de non mouillage à l'échelle macroscopique accompagné de mouillage à l'échelle microscopique.

Cette étude, en même temps qu'elle dresse un portrait des conditions de mouillage du 5CB sur une plaquette de silicium, recouverte d'une couche d'oxyde natif, souligne à quel point des effets moléculaires peuvent être sensibles à l'échelle macroscopique au point de modifier les propriétés de mouillage du système étudié. La suite de ce manuscrit se poursuit par une analyse de la stabilité de films nématiques de 5CB sur des plaquettes de silicium, qui viendra apporter un éclairage complémentaire à l'étude qui vient d'être présentée.

Chapitre 8

Stabilité de films minces nématiques

8.1 Introduction : allure de la pression de disjonction d'un film nématique

Une goutte de 5CB nématique est en situation de mouillage total sur les substrats de silicium, recouverts d'une couche d'oxyde natif, que nous utilisons. Le processus d'étalement que nous suivons par ellipsométrie est un processus dynamique. Cependant, le temps caractéristique d'acquisition des mesures (inférieur à la minute) est si faible en comparaison du temps caractéristique d'étalement complet de la goutte (de l'ordre du jour), que le processus d'étalement est, à l'échelle temporelle expérimentale, un processus quasistatique. Au cours de celui-ci, on peut donc voir se manifester des états d'équilibre métastables, de durée de vie par conséquent limitée, de la goutte (il s'agit précisément d'une goutte de volume donné s'étalant sur un substrat infini). Ce sont les épaisseurs caractéristiques qui apparaissent dans les profils ellipsométriques des gouttes étudiées.

Les profils ellipsométriques renferment aussi une information précieuse quant aux variations de la pression de disjonction avec l'épaisseur du film, comme nous l'avons rappelé dans la partie 1.1.3. Les structures en marches qui se développent

au pied des gouttes sont le signe d'oscillations de la pression de disjonction pour des épaisseurs moléculaires. Le passage de la monocouche en avant de la goutte à la tricouche (que nous avons appelée film de prémouillage) correspond à une première oscillation de la pression de disjonction. Sur certains profils ellipsométriques, on voit apparaître au moins une marche surmontant la tricouche. À cette structure, pas toujours reproductible, et dont nous ne savons pas prédire l'apparition, est associée une deuxième oscillation de la pression de disjonction. Ces oscillations correspondent à des transitions d'épaisseur immédiatement au voisinage de la surface solide et résultent donc d'interactions à courte portée spécifiques du cristal liquide et du substrat solide qui apportent une contribution répulsive à la pression de disjonction pour des épaisseurs moléculaires. La transition vers l'épaisseur L_2 correspond à une dernière oscillation de la pression de disjonction, mais qui se produit sur un domaine d'épaisseurs mésoscopiques. L'étude de l'évolution en température de L_2 nous a montré que cette épaisseur était directement reliée aux propriétés élastiques et d'ancrage du cristal liquide. On peut donc proposer le schéma (*cf.* figure (8.1)) illustrant l'allure de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur d'un film de 5CB déposé sur des pastilles de silicium, telles que nous les étudions.

L'allure de la courbe tracée dans la figure (8.1) présente les principales caractéristiques que nous avons pu relever sur les profils ellipsométriques. La courbe que nous avons tracée peut avoir une intégrale positive (nous rappelons qu'il s'agit du paramètre d'étalement), ce qui traduit un phénomène de mouillage total. Il apparaît que l'élasticité nématique apporte une contribution positive à cette intégrale : en ce sens, l'élasticité nématique est un facteur favorable au mouillage, c'est-à-dire à la formation de films épais. Le raccordement entre la partie répulsive de la pression de disjonction aux épaisseurs moléculaires et la partie répulsive à longue portée liée à l'élasticité nématique doit se faire par un terme correspondant à une interaction attractive prépondérante pour des épaisseurs mésoscopiques plus faibles que celles qui sont associées à l'élasticité nématique. Il est possible que ce

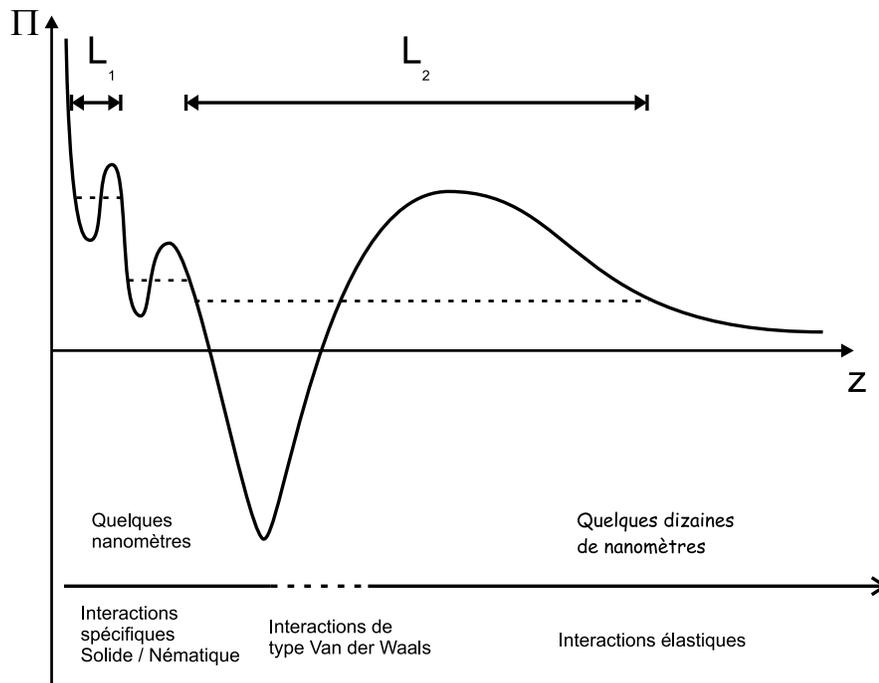


FIG. 8.1: Allure de la pression de disjonction d'un film nématique sur une pastille de silicium, d'après l'analyse des profils ellipsométriques.

terme contienne une contribution liée aux interactions de van der Waals.

Par ailleurs, on remarque qu'il existe une gamme d'épaisseurs pour lesquelles la pression de disjonction est croissante. On a vu dans la partie 1.1.3 que cela correspond à des films instables : autrement dit, pour ces épaisseurs, on doit pouvoir observer une instabilité de la surface libre des films nématiques. Sur la courbe (8.1), on voit même que la zone d'instabilité est caractérisée par une épaisseur maximale, correspondant au maximum relatif de la pression de disjonction qui se situe, selon la courbe tracée, dans la même gamme d'épaisseurs que L_2 . On constate aussi que cette épaisseur marginale doit être manifestement liée au caractère élastique du cristal liquide.

Nous avons donc exploré expérimentalement la partie de la courbe de pression de disjonction correspondant à des films instables [84]. Ce sont ces expériences

que nous présentons dans un premier temps. Nous avons proposé un modèle théorique pour ces expériences, nous le présenterons comme étant une possibilité d'interprétation de ces expériences, qui ont suscité par ailleurs d'autres interprétations théoriques, dont nous nous ferons aussi l'écho.

8.2 Étude expérimentale d'une instabilité de surface

8.2.1 La technique du « spin-coating »

Pour forcer l'étalement de films étendus à des épaisseurs que nous pouvons choisir nous-mêmes, nous avons opté pour la technique du « spin-coating », qui est largement utilisée pour obtenir des films d'épaisseur suffisamment homogène, de liquides non volatils. Le principe de cette technique est le suivant (*cf.* schéma (8.2)) : sur un substrat en rotation rapide, on dépose une gouttelette de liquide.

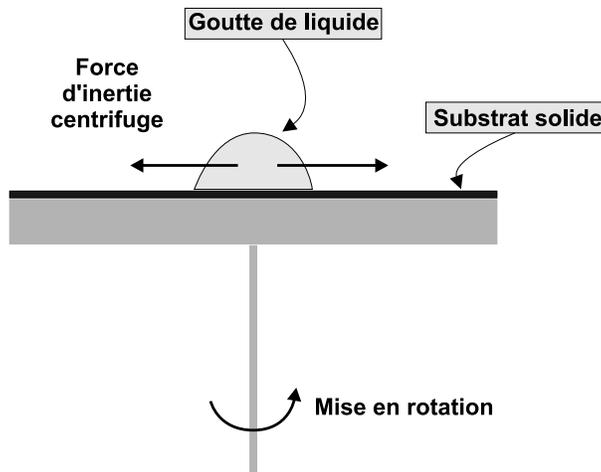


FIG. 8.2: Schéma illustrant la technique du spin-coating.

On ne peut pas utiliser le cristal liquide pur, car il est trop visqueux pour que l'on puisse obtenir rapidement un film étendu d'épaisseur homogène. C'est

pourquoi, on utilise une solution du liquide étudié dans un solvant volatil. Ainsi la solution que l'on dépose sur le substrat en rotation rapide s'étale sous l'effet des forces d'inertie centrifuges. Au cours de l'étalement, le solvant volatil s'évapore si bien que l'on obtient à la fin de l'opération, un film étendu du liquide voulu, caractérisé par une épaisseur bien homogène (ce que nous avons pu vérifier à l'aide de l'ellipsomètre : la variation de l'épaisseur est bien inférieure au nanomètre sur une extension du film de plusieurs millimètres), à l'exception des bords du substrat où l'on obtient en général un bourrelet, dû à l'accumulation de liquide.

Pour étaler des films étendus de 5CB, nous avons utilisé des solutions de 5CB dans du toluène avec des concentrations de l'ordre de 1% en volume. La vitesse de rotation de l'appareil que nous utilisons dépend de la tension d'alimentation du moteur :

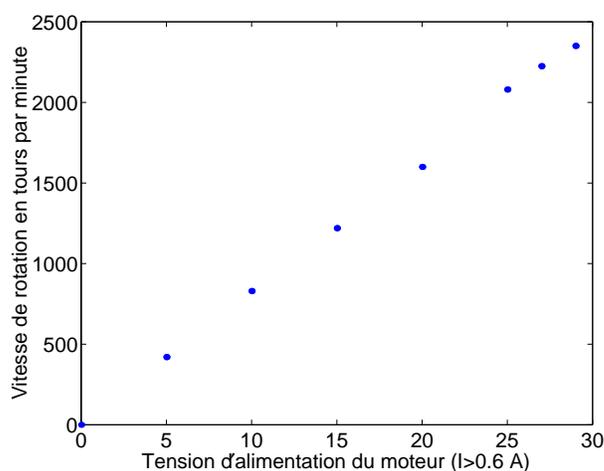


FIG. 8.3: *Vitesse de rotation du substrat en fonction de la tension d'alimentation du moteur.*

La vitesse de rotation typique que nous avons utilisée est de l'ordre de 2500 tours par minute. Afin d'obtenir des films d'épaisseur variables, nous avons fait varier, empiriquement, la concentration des solutions utilisées, tout en gardant toujours une vitesse de rotation maximale.

8.2.2 Observations expérimentales

Influence conjointe de l'épaisseur des films et de la température

Nous avons étudié la stabilité de films d'épaisseurs variables (mais mésoscopiques) à différentes températures. À température ambiante $T = (20 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, nous observons qu'un film de 17 nm se déstabilise et démouille quelques minutes après son dépôt alors qu'un film de 42.8 nm reste stable pendant plusieurs jours.

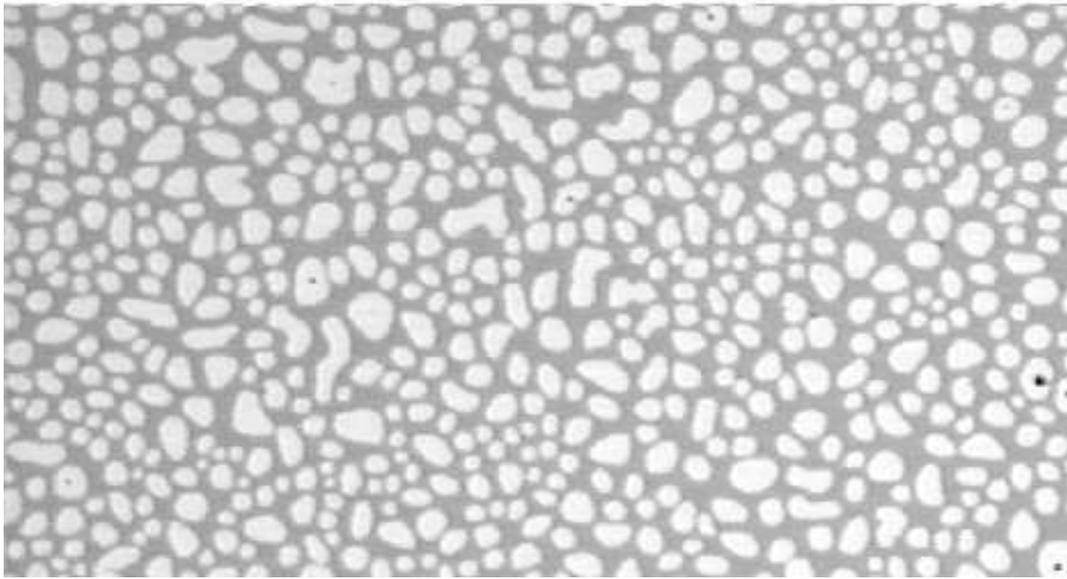


FIG. 8.4: *Film de 20 nm d'épaisseur à température ambiante après déstabilisation : on observe que le film n'est pas continu, des trous se sont formés. La taille de l'image est de $578 \mu\text{m} \times 1017 \mu\text{m}$.*

On en déduit le résultat important suivant :

À température donnée, les films les plus minces sont instables et démouillent alors que les films les plus épais restent stables.

L'épaisseur du film et la température sont donc deux paramètres majeurs dans l'étude de la stabilité de films nématiques.

Il existe donc une épaisseur marginale, en dessous de laquelle un film nématique démouille et au-dessus de laquelle il reste stable.
 Nous nommons h^* cette épaisseur de stabilité marginale.

Nous avons mentionné précédemment que lorsque nous étalons un film par spin-coating, il se forme un bourrelet à la périphérie de la pastille de silicium. Cela signifie que l'épaisseur du film augmente lorsque que l'on s'approche du bord du substrat. Nous avons profité de ce fait pour montrer qualitativement que seuls les films les plus minces sont instables.

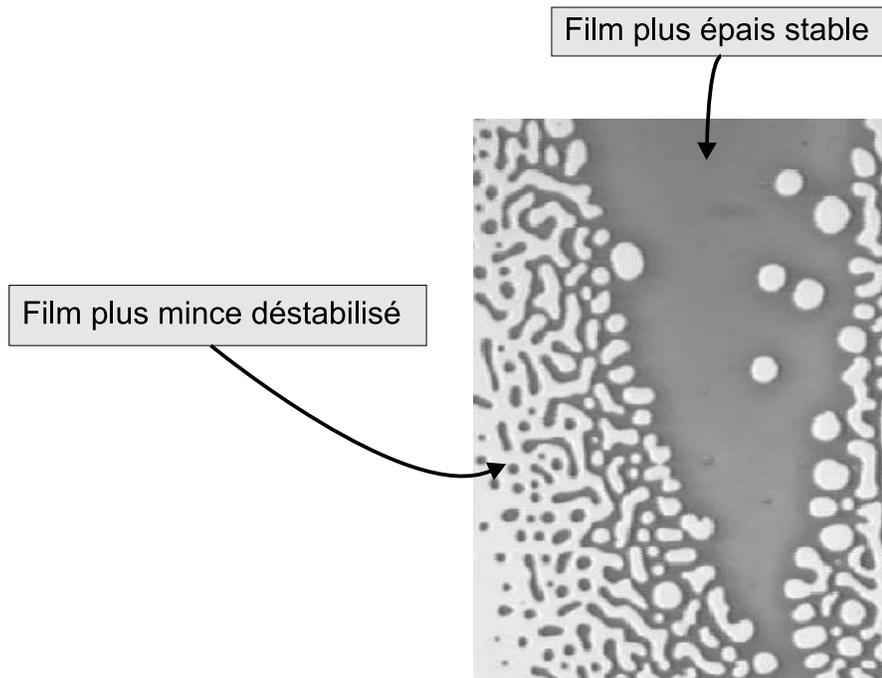


FIG. 8.5: Cliché montrant un film mince de 5CB déstabilisé et un bourrelet plus épais, au bord de la pastille de silicium, resté stable.

L'interprétation de ce que l'on peut observer sur la figure (8.5) est représentée figure (8.6).

Dès que l'épaisseur du film est inférieure à l'épaisseur h^* , on observe une instabilité alors que les parties du film d'épaisseurs supérieures à h^* restent stables. Le phénomène illustré a aussi été observé sur une goutte de 5CB qui a atteint un

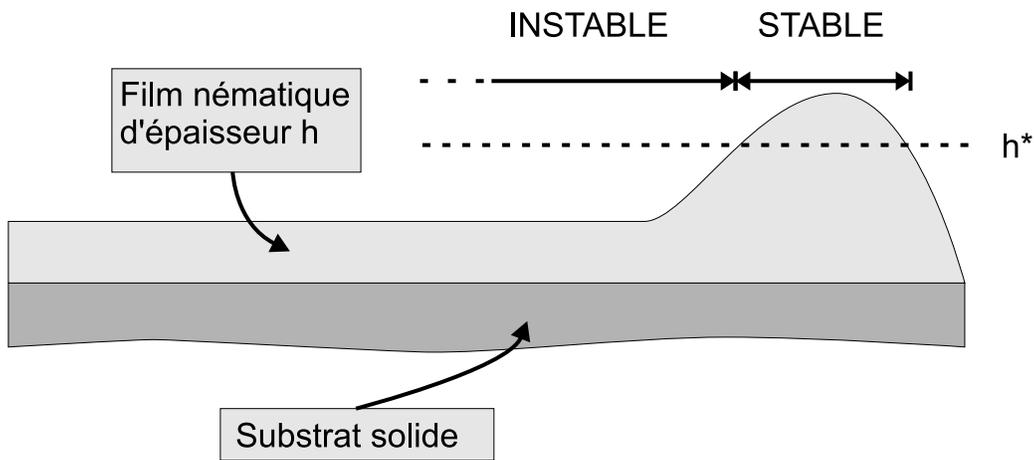


FIG. 8.6: Schéma montrant que les régions minces peuvent être déstabilisées alors que les régions plus épaisses restent stables.

stade d'étalement suffisamment avancé pour que l'épaisseur L_2 se manifeste (cf. figure (8.7)). Nous avons alors augmenté la température pour que le bord de la goutte, moins épais, corresponde à un film instable alors que le centre plus épais reste stable. On observe alors le développement de l'instabilité depuis le bord de la goutte vers le centre, sans que jamais celle-ci n'atteigne le centre de la goutte puisqu'il correspond à une épaisseur stable (cf. figure (8.7)).

Quelques exemples de motifs produits par l'instabilité

L'instabilité s'accompagne de la formation de motifs caractéristiques. Pour les films nématiques que nous étudions, nous n'obtenons pas de réseau polygonal de gouttelettes, comme on l'observe pour le démouillage de liquides usuels [71, 72]. Nous observons la formation de structures, que nous appelons îlots, d'épaisseur plus importante, sur un film plus mince. L'épaisseur de ces structures ne peut pas être mesurée précisément à l'aide l'ellipsomètre car leur taille latérale caractéristique est inférieure à la résolution latérale de notre ellipsomètre ($25 \times 200 \mu\text{m}^2$). Les clichés de la figure (8.8) illustrent les différents motifs que nous pouvons observer au cours de la déstabilisation des films de 5CB.

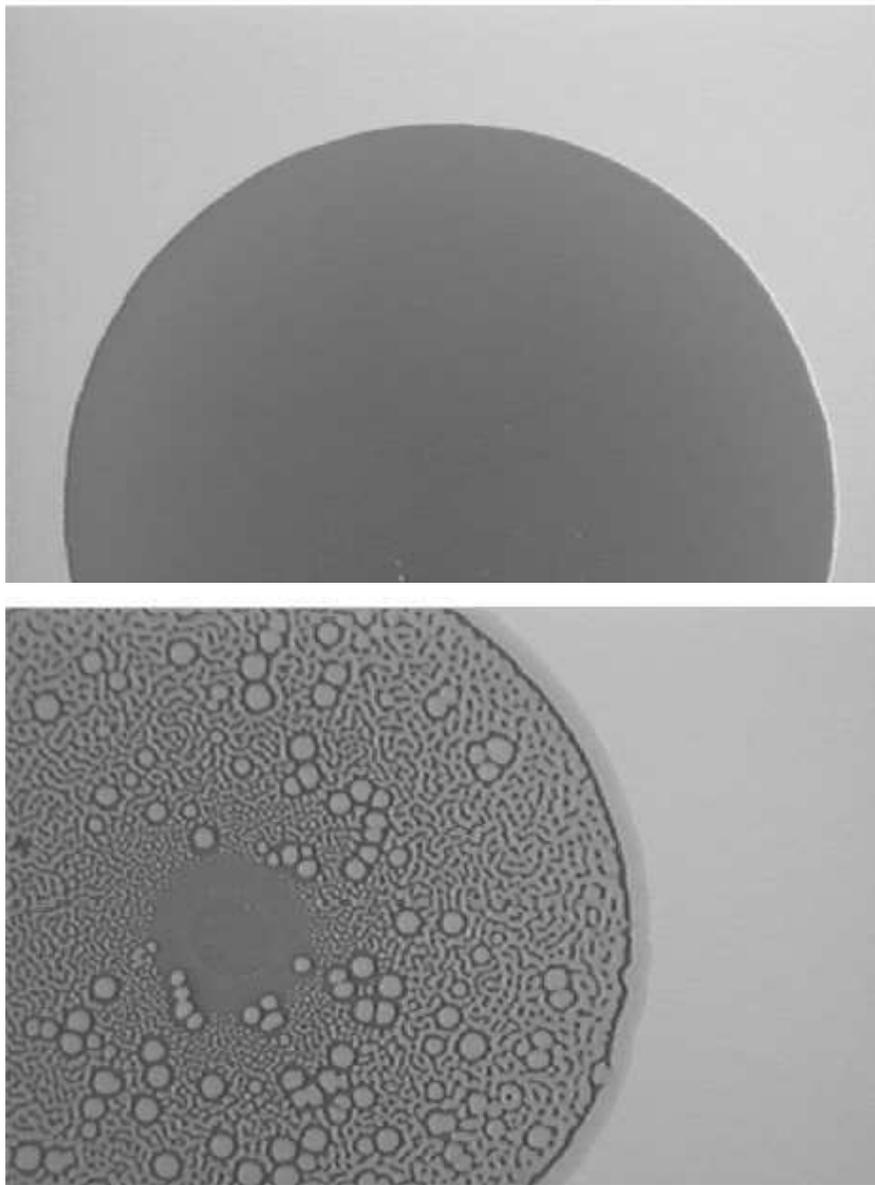


FIG. 8.7: Haut : *Goutte nématique stabilisée à l'épaisseur L_2* . Bas : *Déstabilisation de la même goutte nématique après que l'on ait augmenté la température pour rendre le bord de la goutte instable et le centre stable.*

Les motifs que l'on peut découvrir sur les figures (8.8) et (8.9) sont tout à fait réminiscents des motifs obtenus par Wilson lors de ses études du point critique de transitions de phase du second ordre [91]. Il est tout à fait possible

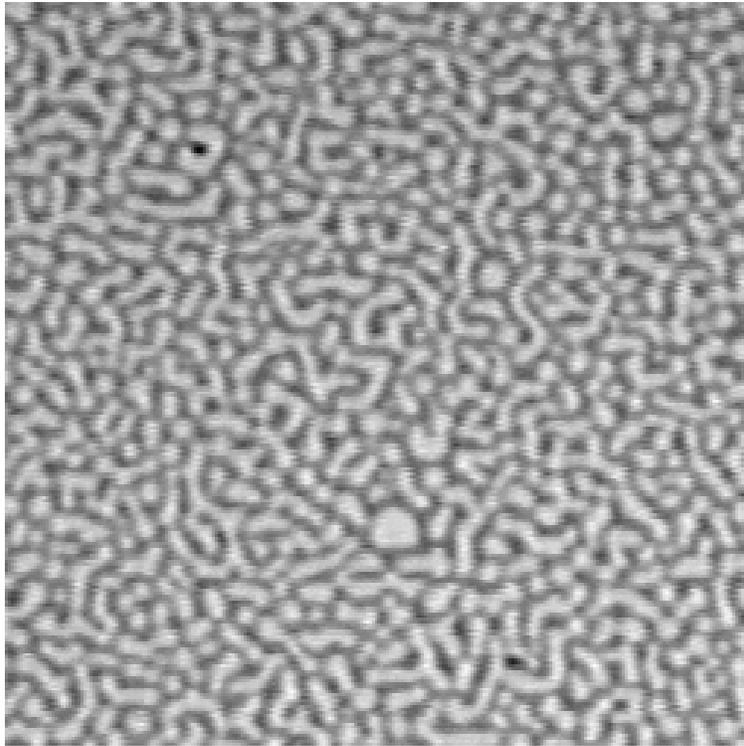


FIG. 8.8: *Motif observé sur un film de 42.8 nm d'épaisseur à la température de (33.5 ± 0.5) °C. La taille de l'image est de $460 \mu\text{m} \times 460 \mu\text{m}$.*

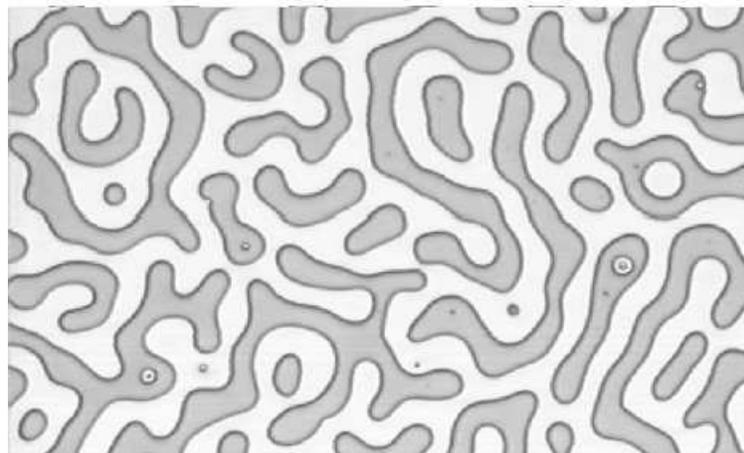


FIG. 8.9: *Motif observé sur un film de 106.2 nm d'épaisseur à la température de (34.7 ± 0.5) °C. La taille de l'image est de $1300 \mu\text{m} \times 770 \mu\text{m}$.*

que ce type d'instabilité puisse être de nature spinodale [88, 89, 73, 17]. À titre de comparaison, nous présentons dans la figure (8.10), un cliché issu de nos observations et une image correspondant à la simulation d'une décomposition spinodale dans un mélange binaire, gracieusement donnée par L. Berthier et al. [9].

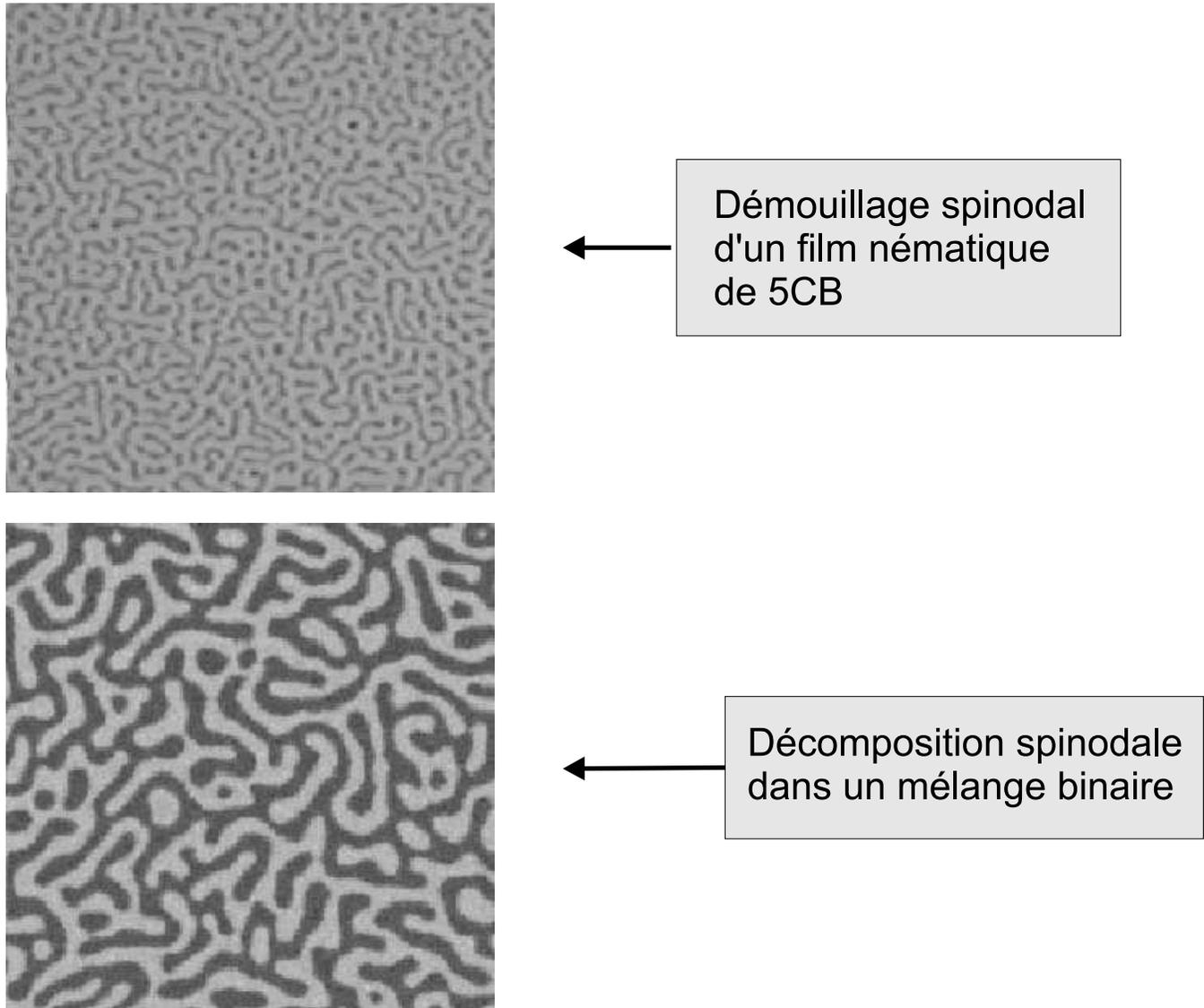


FIG. 8.10: *Comparaison entre les motifs correspondant à la déstabilisation d'un film nématique et les motifs issus d'une décomposition spinodale d'un mélange binaire.*

Toutefois, le motif de type spinodal n'est pas le seul que nous avons pu observer. Il arrive que l'instabilité se manifeste par la nucléation d'îlots, comme on peut le visualiser sur la figure (8.11).

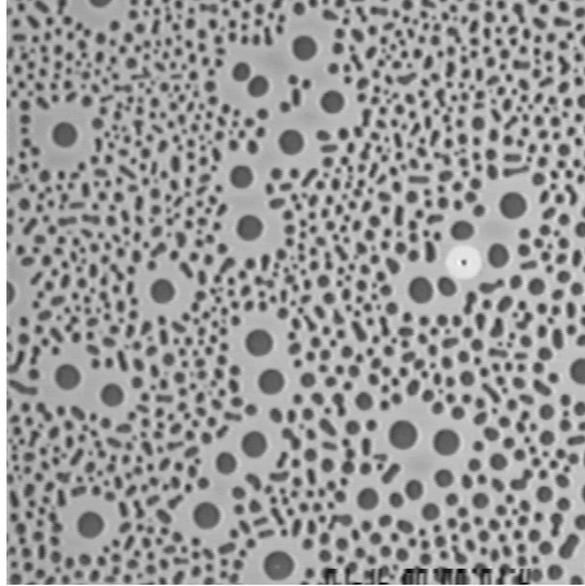


FIG. 8.11: *La déstabilisation d'un film nématique peut se faire par la nucléation d'îlots, qui correspondent à des zones plus épaisses, au sein d'un film d'épaisseur homogène et instable. La taille de l'image est $717 \mu\text{m} \times 717 \mu\text{m}$.*

Lorsque l'épaisseur du film n'est pas parfaitement homogène (c'est en particulier le cas lorsqu'on s'approche du bord du substrat solide), on voit le front de nucléation des îlots progresser des régions les moins épaisses et qui se déstabilisent en premier, vers les régions les plus épaisses au bord du film. Par ailleurs, on peut constater, sur la figure (8.11), qu'il existe deux types d'îlots. Une majorité est caractérisée par une taille caractéristique commune. Et l'on distingue des îlots, de taille caractéristique plus importante, entourés d'une zone de déplétion en îlots. On peut penser que ce phénomène est une conséquence de la conservation locale de la matière : l'épaisseur du film, moyennée à l'échelle de quelques îlots, est une constante.

Il n'est en réalité pas simple de distinguer les motifs de type spinodal et nucléation, car les structures produites par le processus spinodal ont tendance à évoluer, en raison de leur tension de ligne, comme on le verra ultérieurement, en îlots circulaires qu'on a bien du mal à distinguer de ceux créés par nucléation. Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à caractériser le seuil d'apparition de l'instabilité. Quant au mécanisme lui-même de l'instabilité, nous avons choisi d'étudier le processus de type spinodal. En conséquence, l'étude expérimentale fine des conditions d'apparition d'une instabilité de surface par nucléation ou de façon spinodale n'apparaîtra pas dans ce manuscrit et constitue une étude complémentaire au travail effectué au cours de cette thèse (thèse de D. Van Effenterre en cours).

8.2.3 Évolution temporelle de l'instabilité

Nous avons précisé dans le paragraphe précédent que l'instabilité formait des structures en îlots qui évoluent ensuite selon un processus de coalescence. La figure (8.12) présente quatre photographies de ce processus de coalescence pour un film d'épaisseur initiale égale à 25 nm, étudié à la température de (25 ± 0.5) °C.

Le processus de coalescence des îlots conduit à la formation d'un film nématique de 5CB d'épaisseur homogène et qui reste stable. Nous avons étudié la dynamique du processus de coalescence des îlots.

8.2.4 Étude quantitative du processus de coalescence des îlots

Traitement des images

Le traitement des images expérimentales du processus de coalescence que nous observons a été possible grâce aux précieux conseils que P. Guenoun a bien voulu

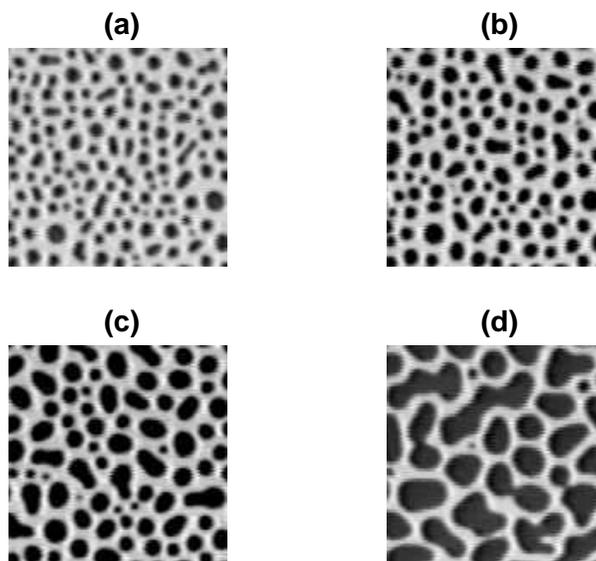


FIG. 8.12: *Processus de coalescence des îlots. Les clichés ont été pris aux instants successifs suivants : (a) $t = 0$ s ; (b) $t = 34$ s ; (c) $t = 126$ s ; (d) $t = 416$ s. L'origine des temps est arbitraire. Les zones les plus sombres sont aussi les plus épaisses. On observe clairement dans les clichés (c) et (d) que les îlots de courbure (dans le plan du film) importante se rétractent. La taille de chacune des images est de $230 \mu\text{m} \times 230 \mu\text{m}$.*

me prodiguer. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Le suivi ellipsométrique de la taille caractéristique des îlots n'est pas possible car la résolution latérale de notre ellipsomètre ne nous permet pas de dresser un profil d'épaisseur du film qui permette de distinguer individuellement les îlots. Nous avons donc choisi de suivre l'évolution des îlots sous microscope optique. La taille caractéristique des îlots peut alors être extraite par traitement des images, en particulier par une représentation de ces images dans l'espace réciproque de Fourier.

Le calcul de la transformée de Fourier 2D d'une image n'est pas immédiat. Il faut auparavant soumettre l'image initiale à une série de traitements, dont le but est d'augmenter autant que possible le rapport signal/bruit, que nous détaillons ci-dessous.

- Afin d'augmenter le contraste, nous avons binarisé les images, de telle sorte que les îlots correspondent à un signal égal 1 et les zones entre îlots correspondent au niveau 0.
- Le calcul d'une FFT 2D par le logiciel Scion PC Image nécessite d'avoir une image dont la taille en pixels soit une puissance de 2. Nous avons choisi d'extraire de nos clichés des images qui contiennent 256×256 pixels. Or, la taille finie d'une image est une gêne non négligeable pour le calcul de la transformée de Fourier.

Notons $f(x, y)$ le signal contenu dans une image carrée de taille L^2 pixels.

On désigne par $\Pi(x, y)$, la fonction créneau définie comme suit :

$$\Pi(x, y) = \frac{1}{L} \text{ pour } |x| \leq \frac{L}{2} \text{ et } |y| \leq \frac{L}{2} \quad (8.1)$$

$$= 0 \text{ sinon} \quad (8.2)$$

La transformée de Fourier de la fonction $\Pi(x, y)$ est égale à

$$\tilde{\Pi}(k_x, k_y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \operatorname{sinc}\left(\frac{k_x L}{2}\right) \operatorname{sinc}\left(\frac{k_y L}{2}\right)$$

où la fonction $\operatorname{sinc} x$ est le sinus cardinal de x , égal à $\frac{\sin x}{x}$.

Une image carrée de taille finie correspond au signal $f(x, y) \cdot \Pi(x, y)$. Sa transformée sera le produit de convolution suivant :

$$\tilde{\Pi} \star \tilde{f}$$

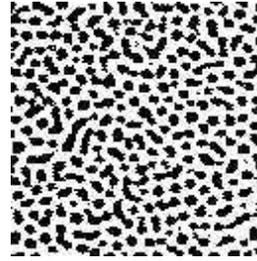
Dans l'espace réciproque, les oscillations induites par le sinus cardinal, et de fréquence spatiale K égale à $\frac{4\pi}{L}$, peuvent masquer l'information contenue dans \tilde{f} . Pour s'en affranchir, il faut que la période K soit la plus petite possible. Autrement dit, il faut que l'image ait une taille maximale. Remarquons que lorsque $L \rightarrow \infty$ alors la fonction $\Pi(x, y) \rightarrow \delta(x, y)$ où $\delta(x, y)$ est la distribution de Dirac. Dans cette limite, le produit de convolution écrit plus haut se simplifie en \tilde{f} et on retrouve, dans l'espace réciproque, l'intégralité de l'information contenue dans $f(x, y)$.

Nous avons donc choisi une taille d'image suffisamment grande pour s'affranchir de la limitation évoquée ci-dessus, et due au calcul d'une transformée de Fourier d'une signal d'extension finie, mais aussi suffisamment petite pour ne pas allonger la durée de calcul de la transformée de Fourier par l'ordinateur. Empiriquement, nous avons fixé $L = 512$ pixels.

En pratique, nous avons formé une image de 512×512 pixels, en dupliquant l'image originelle de 256×256 pixels. Ce procédé conserve l'intégralité de l'information que nous voulons obtenir. Tout au plus apparaissent dans le spectre de puissance (module au carré de la transformée de Fourier) des fréquences spatiales élevées dues aux variations rapides du signal au niveau du raccord entre deux images. Remarquons enfin que l'opération de binarisation initiale a aussi pour effet de faire apparaître dans le spectre des fréquences spatiales élevées qui ne gênent pas l'interprétation des spectres.

Le résultat typique de ce traitement est représenté sur la figure (8.13).

**Une partie de l'image
originelle est extraite,
puis binarisée.**



**Après avoir dupliqué
l'image binarisée, on
calcule la transformée
de Fourier à deux
dimensions**

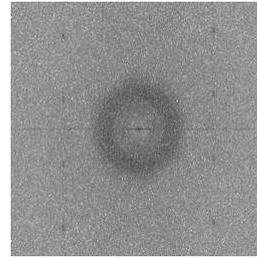


FIG. 8.13: De l'image originelle au spectre de puissance.

Existence d'une longueur caractéristique

On peut distinguer sur le spectre de puissance représenté figure (8.13) un anneau correspondant à une fréquence spatiale particulière. On notera aussi l'invariance par rotation selon un angle polaire du spectre de puissance obtenu. Ces deux caractéristiques nous amènent à conclure que la distribution des îlots peut être représentée par une taille caractéristique et que cette distribution est isotrope. Nous avons donc calculé la quantité $S(|\vec{k}|)$ représentant le spectre de puissance intégré sur les variables angulaires. Cette quantité n'est autre que le *facteur de structure* du système étudié et qui donne une image de la dispersion de la taille des îlots. La figure (8.14) présente un facteur de structure typique, obtenu après intégration du spectre de puissance sur les variables angulaires.

On constate que le facteur de structure obtenu présente un maximum mais reste malgré tout assez étalé, ce qui reflète une dispersion assez importante de

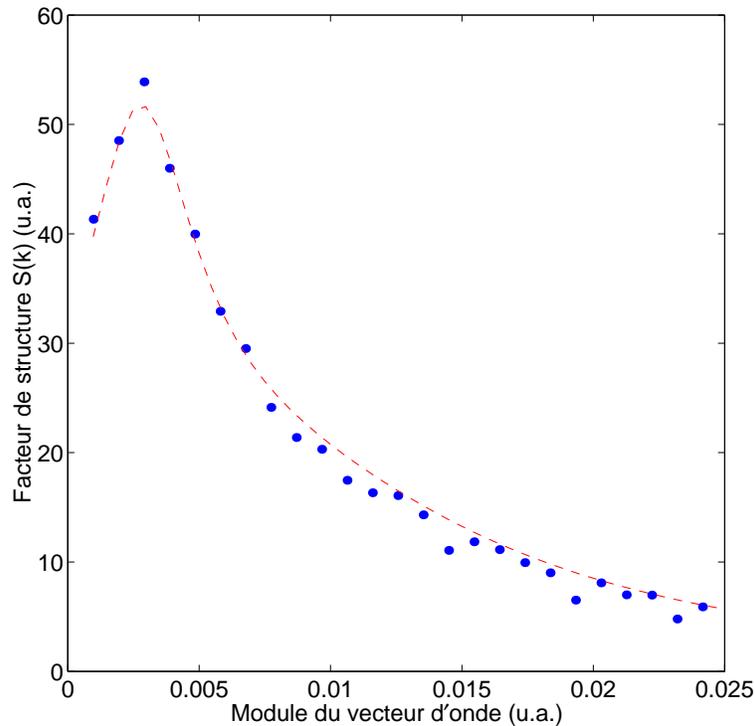


FIG. 8.14: *Facteur de structure et ajustement théorique.*

la taille des îlots étudiés (polydispersité). L'existence du maximum est le point important : le système peut être représenté par une longueur caractéristique.

Le procédé que nous venons de décrire permet d'obtenir la taille caractéristique des îlots, à une constante multiplicative près. En effet, à l'issue du procédé de calcul de la transformée de Fourier, nous obtenons le module du vecteur d'onde k dans une unité arbitraire. Par conséquent, la taille caractéristique est aussi obtenue dans une unité arbitraire. Cela n'est pas gênant par la suite car nous souhaitons seulement connaître l'évolution de cette longueur caractéristique dans le temps et non sa valeur numérique précise.

On peut toutefois établir une correspondance entre la valeur obtenue pour le module du vecteur d'onde et la valeur « réelle » en μm .

Les images traitées sont des images carrées de $N = 512$ pixels sur 512 pixels.

Le signal réel associé à ces images est un signal discret caractérisé par une fréquence d'échantillonnage $f_e = 1 \text{ pixel}^{-1}$. En vertu du théorème d'échantillonnage de Shannon, la totalité de l'information que l'on peut déduire du spectre de puissance est limitée à la fréquence spatiale maximale $f_{\max} = \frac{f_e}{2}$, soit 0.5 pixel^{-1} . Le calcul du spectre de puissance radial conduit à un fichier comprenant 256 couples de valeurs. L'abscisse correspondant au nombre d'onde ¹ σ en pixel^{-1} est donc donnée par la relation :

$$\sigma = f_{\max} \frac{i}{256} = \frac{i}{512},$$

où i est un entier compris entre 1 et 256.

Par ailleurs, nous avons pris soin de toujours utiliser le microscope avec le même réglage de façon à pouvoir établir une correspondance entre la taille d'une image en pixels et sa taille réelle. Cet étalonnage a permis d'établir que, pour le grossissement utilisé, un pixel correspond à $1.78 \mu\text{m}$. Par conséquent, le module du vecteur d'onde q , exprimé en μm^{-1} , est donné par la relation :

$$q = 2\pi \frac{\sigma}{1.78} \quad (8.3)$$

Cette loi de correspondance n'est en fait pas particulièrement utile dans ce qui suit immédiatement où nous nous sommes plutôt attachés à caractériser la dépendance temporelle de la taille caractéristique des îlots. Par contre, nous l'utiliserons plus tard pour comparer la valeur de la taille caractéristique initiale à celle que fournit une modélisation théorique de cette instabilité.

Mise en évidence d'une loi d'échelle

Nous avons constaté que la position du pic du facteur de structure, ou de façon équivalente, l'anneau obtenu dans le spectre de puissance évoluait en fonction du temps, lorsque le processus de coalescence des îlots progresse, comme en témoigne la figure (8.15).

¹À un facteur 2π près, il s'agit du module du vecteur d'onde.

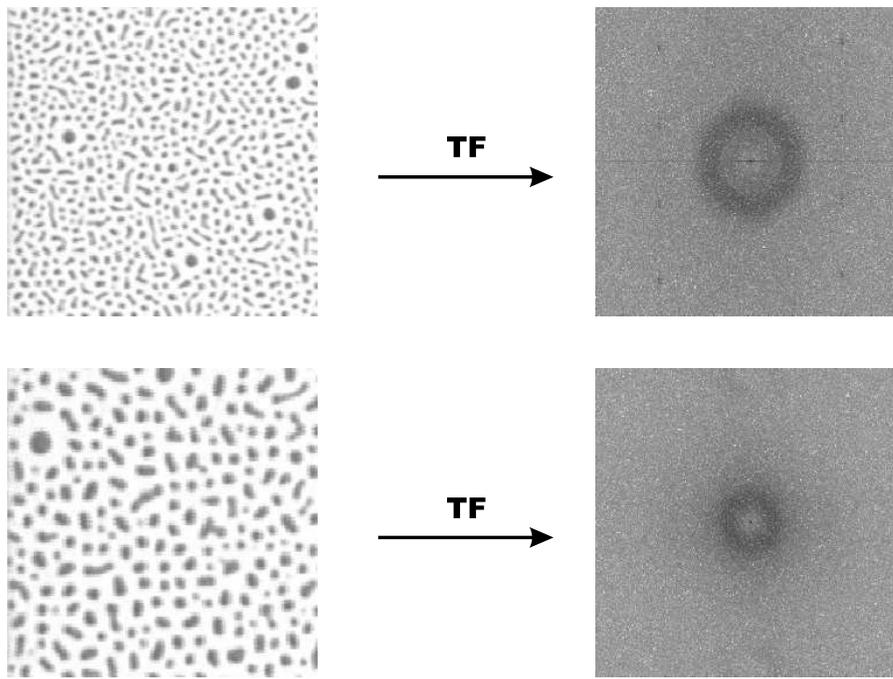


FIG. 8.15: Deux clichés des îlots au cours du processus de coalescence et spectres de puissance correspondants. Le temps s'écoule lorsqu'on parcourt les images du haut vers le bas. On constate que l'anneau caractéristique du spectre de puissance se resserre : la longueur caractéristique du problème croît dans le temps. Il est à noter que la présence de quelques « noyaux » à la surface du film n'affecte pas la détermination de la longueur caractéristique.

On en conclut que la longueur caractéristique représentative de la distribution des îlots varie dans le temps : on la note $L(t)$. Afin de déterminer avec un maximum de précision, la position du pic du facteur de structure, nous avons ajusté les courbes expérimentales du facteur de structure par une expression théorique.

L'aspect cinétique des transitions de phase du premier ordre, où l'on observe des processus de décomposition spinodale, de nucléation, de croissances de domaines, ont été largement étudiées. On en trouvera un résumé complet dans la référence [16]. Pour ajuster nos courbes expérimentales, nous avons choisi d'uti-

liser le facteur de structure que Binder et Stauffer ont proposé dans leur théorie de la dynamique de clusters [11] :

$$S(k, t) = \frac{A_1}{\frac{1}{L^2(t)} + k^2} \left[1 - \exp \left(-A_2 D(t) k^2(t) \right) \right] \quad (8.4)$$

Le premier facteur, lorentzien, correspond au facteur de structure type Ornstein Zernike [8, 38] alors que le deuxième facteur est introduit afin de rendre compte d'une relaxation diffusive vers l'équilibre. Le coefficient de diffusion $D(t)$ dépend a priori du temps t . La quantité $L(t)$ désigne la taille caractéristique des îlots. On peut constater sur la figure (8.14) que l'accord entre les points expérimentaux et la courbe représentant le facteur de structure de Binder-Stauffer est plutôt bon.

Si l'on veut maintenant mettre en évidence une loi d'échelle caractéristique de la dynamique de coalescence des îlots, on est amené à poser que $A_2 D(t) t = A_3 L^2(t)$ où A_3 est une constante. Cette hypothèse repose sur l'idée naturelle que le coefficient de diffusion que l'on introduit ne peut être construit qu'à l'aide de la seule longueur caractéristique apparaissant dans le problème et du temps (« scaling ansatz »). On peut alors construire une fonction d'échelle où le temps n'intervient plus explicitement :

$$F_{BS}(x) = \frac{A_1}{1 + x^2} \left[1 - \exp \left(-A_3 x^2 \right) \right] \quad (8.5)$$

Ceci permet d'écrire le facteur de structure de Binder-Stauffer sous la forme suivante :

$$S(k, t) = L^2(t) F_{BS}(x) \quad (8.6)$$

Il convient maintenant de vérifier l'hypothèse de scaling que nous avons faite. On peut donc tracer $L^{-2}(t) S(k, t)$ en fonction de $x = kL(t)$ pour mettre en évidence la fonction d'échelle universelle $F_{BS}(x)$. C'est ce que nous avons réalisé en calculant les facteurs de structure associés aux images représentées sur la figure (8.12). Le tracé correspondant est représenté sur la figure (8.16).

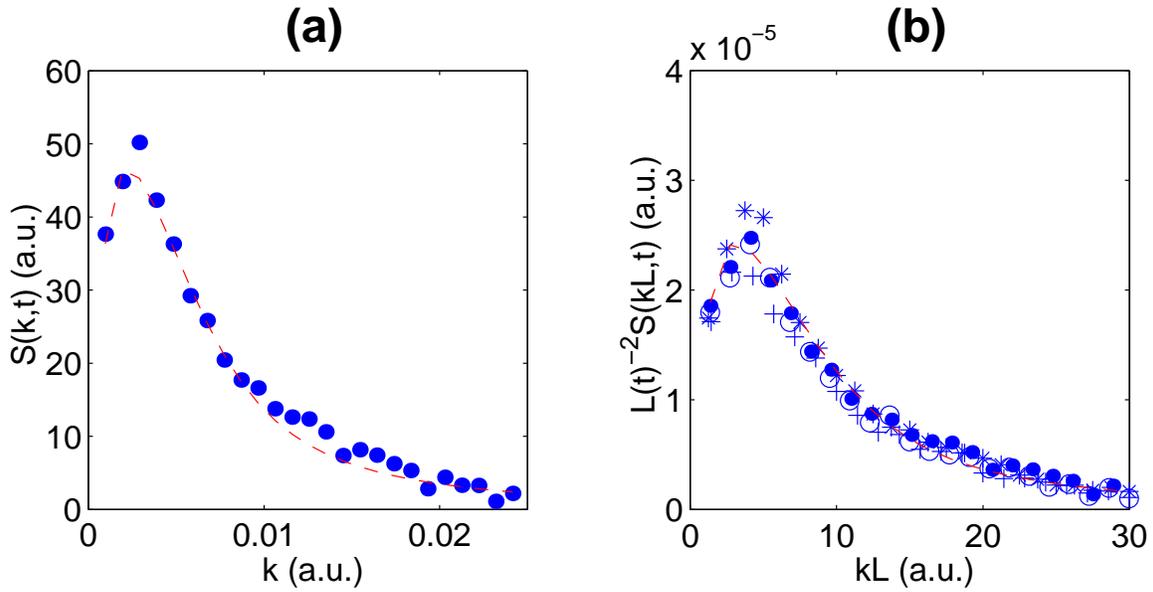


FIG. 8.16: (a) Facteur de structure expérimental (points) en fonction de k et l'ajustement des mesures par le facteur de structure de Binder-Staufffer. (b) Vérification de l'hypothèse de scaling : les courbes expérimentales $L^{-2}(t)S(k,t)$ (avec $t = 126$ s, $t = 206$ s, $t = 266$ s et $t = 326$ s) se confondent sur une courbe maîtresse représentant $F_{BS}(kL)$ (ligne en pointillés).

Le bon accord entre les points expérimentaux et l'ajustement par un facteur de structure théorique nous permet de conclure quant à la validité de l'hypothèse d'une loi d'échelle afin de décrire la dynamique de coalescence des îlots. Nous avons donc cherché la loi de puissance qui régit l'évolution dans le temps de la taille caractéristique $L(t)$. Le graphe de la figure (8.17)(a) contient une représentation de $L(t)^3$ en fonction du temps t .

Le bon alignement des points expérimentaux dans la figure (8.17)(a) suggère que la taille caractéristique des îlots, $L(t)$, vérifie la loi d'échelle suivante :

$$\boxed{L(t) \propto t^{\frac{1}{3}}} \quad (8.7)$$

La détermination de la taille caractéristique $L(t)$ par transformée de Fourier n'est plus possible lorsque les îlots ont commencé à fusionner. Nous avons donc

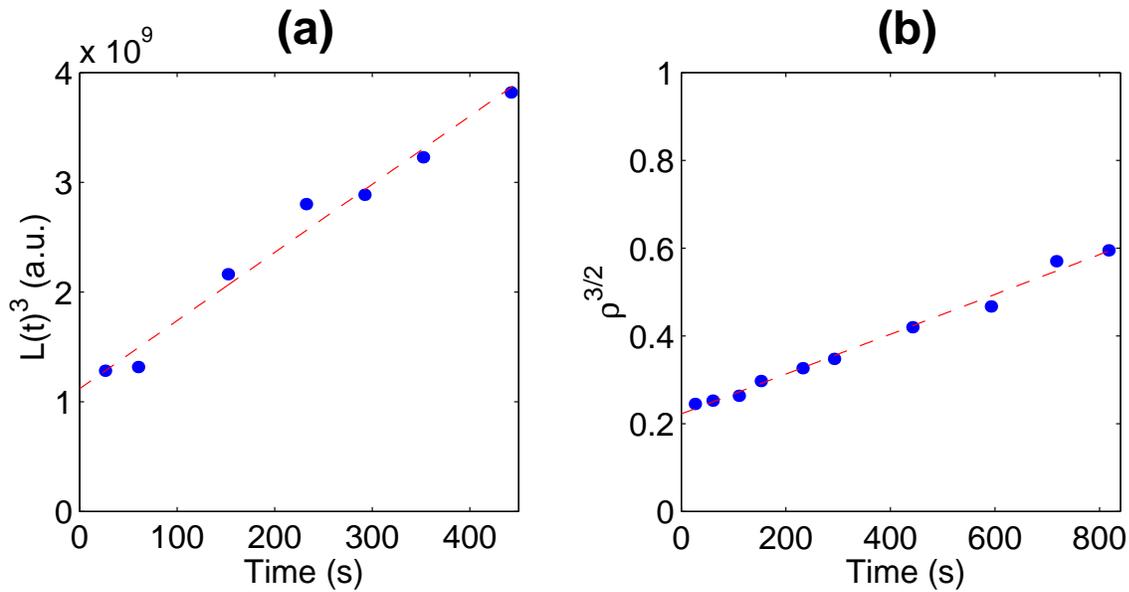


FIG. 8.17: (a) Cube de la longueur caractéristique $L(t)$ (en unités arbitraires) représenté en fonction du temps t . L'origine du temps est aussi arbitraire (un tracé de L^3 en fonction de t n'est pas sensible au choix de l'origine des temps et est donc indiqué si l'on veut montrer que $L(t)$ est proportionnelle à $t^{1/3}$. Ce ne serait pas le cas d'un tracé de $L(t)$ en fonction de $t^{1/3}$). La droite que l'on obtient suggère que $L(t) \propto t^{1/3}$. La ligne en pointillés est une aide à la lecture de ce graphe. (b) Ce second graphe représente le taux de couverture ρ des îlots à la puissance $3/2$ en fonction du temps. On obtient un excellent alignement des points expérimentaux, matérialisé par la droite en pointillés, qui ne constitue qu'une aide à la lecture du graphe. On en déduit que le taux de couverture ρ vérifie la loi d'échelle $\rho \propto t^{2/3}$. Cette loi d'échelle semble rester valable alors que les îlots ont commencé à fusionner ($t \geq 400$ s).

cherché à savoir si la loi d'échelle mise en évidence était encore valable lorsque les îlots, n'existant plus de façon individuelle, forment des structures connectées. Admettons que $L(t)$ soit la taille caractéristique d'un îlot. Alors la surface caractéristique de cet îlot s'écrit $L^2(t)$. En choisissant une image suffisamment grande pour que le nombre d'îlots qu'elle contient reste sensiblement constant pendant

le processus de coalescence, on peut estimer que la surface occupée par îlot est proportionnelle à $L^2(t)$ et varie donc comme $t^{2/3}$ si $L(t) \propto t^{1/3}$. On définit alors le taux de couverture ρ des îlots comme étant le rapport de la surface occupée par les îlots à la surface totale de l'image. Cette quantité doit donc suivre la même loi de puissance en $t^{2/3}$ que la surface totale occupée par les îlots, du moins, tant que ceux-ci restent individualisés.

Nous avons évalué le taux de couverture des îlots à partir d'images binarisées. La figure (8.17)(b) représente un tracé de ρ à la puissance $3/2$ en fonction du temps. On obtient l'alignement de tous les points expérimentaux sur une droite, ce qui suggère que ρ obéit donc à la loi de puissance attendue.

Nous avons aussi évalué le taux de couverture lorsque les îlots ont commencé à fusionner pour former des structures connectées : sur la figure (8.17)(b), cela correspond aux instants $t \geq 400$ s. On constate que le taux de couverture suit toujours la même loi d'échelle. On en conclut donc que la loi dynamique que nous avons révélée lors de l'étude de la croissance d'îlots individualisés, peut aussi caractériser la dynamique des structures connectées que les îlots forment en fusionnant.

Cette loi de croissance, dérivée il y a près de quarante ans par Lifshitz et Slyozov (1961) et indépendamment par Wagner (1961), est particulièrement typique des processus de coalescence. Elle est en général valable dans le régime asymptotique de coalescence, c'est-à-dire après une phase initiale de l'instabilité où une longueur d'onde particulière se manifeste dans le système. Nous discuterons ultérieurement ce phénomène de sélection de longueur d'onde. Autrement dit, cette loi est vérifiée lorsque l'instabilité est développée.

D'autres arguments peuvent être invoqués afin de renforcer la représentation de la dynamique observée par une loi d'échelle typique des phénomènes de coalescence par ailleurs connus [38, 8, 16, 76].

On peut remarquer sur les clichés de la figure (8.12) que certains îlots dont la

courbure dans le plan de l'image est élevée se rétractent. Ils disparaissent donc au profit d'îlots de courbure moindre. Ce phénomène est donc tout à fait similaire à un mûrissement d'Ostwald. On peut penser que le paramètre moteur de la disparition de ces îlots est leur tension de ligne σ .

Pourquoi une loi d'échelle ?

Nous nous proposons par des arguments qualitatifs basés sur les équations qui régissent le mouvement des parois de retrouver cette loi de croissance.

- Parois

Les limites entre îlots ou phases sont nommées parois. Dans le cas qui nous intéresse, la forme d'une paroi à l'équilibre peut être établie à partir de l'équation de Cahn-Hilliard en régime stationnaire

$$\nabla^2 \phi = V'(\phi)$$

où, conformément à la théorie de Landau, ϕ est le paramètre d'ordre du système (dans le cas particulier qui nous intéresse, on peut considérer que la valeur locale du paramètre d'ordre est égale à l'épaisseur locale du film diminuée de la valeur de l'épaisseur initiale du film) et V est une fonction potentiel (dont la forme habituelle dans la théorie de Landau est $\frac{b}{4}\phi^4 + \frac{\tau}{2}\phi^2$). En appelant n la coordonnée normale à la paroi, le profil est donné par :

$$\frac{d^2\phi}{dn^2} = V'(\phi)$$

avec les conditions aux limites $\phi(\pm\infty) = \pm 1$. On peut intégrer cette équation différentielle en multipliant les deux membres de la précédente équation par $\frac{d\phi}{dn}$:

$$\left(\frac{d\phi}{dn}\right)^2 = 2(V(\phi) - V_\infty).$$

On trouve l'équation de la paroi par intégration pour aboutir au résultat :

$$\phi(n) = \tanh^{-1}(n).$$

On peut montrer en linéarisant la fonction $\phi(n)$ lorsque $n \rightarrow \pm\infty$ que $\phi \sim \pm \left(1 - e^{-\sqrt{V''(\pm 1)}|n|}\right)$. Le paramètre d'ordre sature exponentiellement lorsque l'on s'éloigne des domaines. Comme la tension de ligne est donnée par

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} dn \left(\frac{d\phi}{dn} \right)^2,$$

la conclusion est donc que l'essentiel de l'énergie est contenu dans les parois. La force qui est à l'origine de la croissance des domaines est directement liée à la courbure de ceux-ci : la seule façon de diminuer l'énergie du système est de réduire la longueur totale des parois.

- Mouvement diffusif des parois

Le système que nous étudions est caractérisé par une conservation de la matière. Le mécanisme de croissance doit réduire la courbure. Ceci se fait par *diffusion* de matière depuis les zones où la courbure est forte jusqu'aux zones où celle-ci est plus faible.

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, la dynamique peut être donnée par l'équation phénoménologique :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

avec $\vec{j} = -\vec{\nabla} \mu$ où $\mu = V'(\phi) - \vec{\nabla}^2 \phi$ est le potentiel chimique. Notons n la coordonnée normale à la paroi. On écrit alors :

$$\vec{\nabla} \phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial n} \right) \vec{n}, \quad \vec{\nabla}^2 \phi = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial n^2} \right) + \left(\frac{\partial \phi}{\partial n} \right) \vec{\nabla} \cdot \vec{n}$$

La quantité $\vec{\nabla} \cdot \vec{n}$ est égale à la courbure K de l'interface. On peut alors réécrire l'équation donnant le potentiel chimique μ :

$$\mu = V'(\phi) - \left(\frac{\partial \phi}{\partial n} \right) K - \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial n^2} \right).$$

En multipliant finalement cette dernière équation par $\frac{\partial\phi}{\partial n}$ et en intégrant de $-\infty$ à $+\infty$, on trouve la valeur du potentiel chimique à l'interface [16] :

$$\mu = -\frac{\sigma K}{2} \quad (8.8)$$

où σ est la tension de ligne. Cette équation est connue sous le nom de condition aux limites de Gibbs-Thomson.

Ce résultat permet alors d'évaluer grossièrement la loi de croissance par des arguments d'échelle en caractérisant la vitesse des interfaces. Notons L la taille typique des domaines. L'ordre de grandeur de la vitesse de déplacement d'une interface s'écrit :

$$v \sim \frac{dL}{dt}$$

L'ordre de grandeur de la courbure s'écrit $K \sim \frac{1}{L}$ puisque L est la seule longueur caractéristique de ce problème. On en déduit alors l'ordre de grandeur du potentiel chimique à l'interface :

$$\mu \sim \frac{\sigma}{L}$$

Le courant $\vec{j} = -\vec{\nabla}\mu$, et donc la vitesse v a pour ordre de grandeur $|\vec{\nabla}\mu| \sim \frac{\sigma}{L^2}$. En fin de compte, il vient :

$$\frac{dL}{dt} \sim \frac{\sigma}{L^2}$$

En intégrant cette équation différentielle, on retrouve la loi d'échelle que nous avons mise en évidence expérimentalement :

$$\boxed{L(t) \propto (\sigma t)^{1/3}} \quad (8.9)$$

Ce développement théorique permet donc d'interpréter la loi de croissance trouvée expérimentalement. L'exposant caractéristique 1/3 est intimement associé à la contrainte de conservation de la matière [16]. Enfin, le mouvement des

parois des îlots peut être représentée théoriquement par une dynamique diffusive. Ce n'est donc pas surprenant que le facteur de structure de Binder-Stauffer qui nous a permis d'ajuster les courbes expérimentales fasse intervenir un coefficient de diffusion $D(t)$ dépendant du temps. Selon la définition de ce coefficient de diffusion, la loi d'échelle trouvée pour $L(t)$ impose que $D(t) \propto t^{-1/3}$. Vu que ce coefficient de diffusion n'a d'existence que théorique, nous nous garderons bien d'en donner une quelconque interprétation expérimentale.

La partie expérimentale que nous venons de présenter, a permis de mettre en évidence l'instabilité d'un film étendu de 5CB lorsque son épaisseur, à une température donnée, est trop faible. Cette instabilité conduit, comme nous l'avons vu, à des structures à la surface du film que nous avons appelées îlots. La dynamique de croissance de ces îlots a complètement été caractérisée : elle peut être interprétée comme résultant de la diffusion d'un paramètre d'ordre conservé depuis les domaines de courbure importante vers les domaines de plus faible courbure. La loi de croissance qui en résulte est typique des phénomènes de coalescence et de décomposition spinodale dans les mélanges binaires.

À ce stade des observations expérimentales, il nous a paru nécessaire de faire un effort de modélisation théorique afin de caractériser les premiers instants de l'instabilité de surface, notamment le seuil de l'instabilité et l'éventuelle sélection d'une longueur d'onde. Nous présentons et discutons notre modélisation théorique dans la partie suivante.

8.3 Équation dynamique de l'instabilité

Nous proposons dans cette partie un modèle hydrodynamique de l'instabilité. Malgré les limites de notre description, ce modèle nous permet d'interpréter quantitativement nos expériences. Il souligne en tout cas le rôle majeur que joue l'élasticité nématique dans les phénomènes observés. Ajoutons que notre

travail, tant expérimental que théorique a suscité d'autres réflexions sur les processus de déstabilisation des films nématiques dont nous nous ferons l'écho dans une autre partie de ce manuscrit.

Nous avons choisi, pour obtenir une équation dynamique de l'instabilité observée, d'adopter une description hydrodynamique. Le cristal liquide est assimilé à un liquide visqueux. Nous nous limitons au cas d'un tenseur de viscosité diagonal : c'est-à-dire que nous négligeons l'anisotropie de la viscosité du cristal liquide, car nous pensons qu'elle ne joue pas un rôle déterminant dans les phénomènes observés. L'équation dynamique peut être obtenue à partir des équations de Navier-Stokes.

8.3.1 Mise en équation

Nous considérons un film de cristal liquide d'épaisseur h déposé sur une surface solide uniformément plane (on néglige donc sa rugosité dans cette première approche dans la mesure où la rugosité des plaquettes de silicium que nous utilisons est largement inférieure aux épaisseurs caractéristiques des films). Nous supposons en outre que le film nématique est d'extension illimitée dans le plan parallèle au substrat. Ce système est représenté sur la figure (8.18).

Détermination du champ des vitesses

Le choix de cette géométrie simplifiée conduit à un champ des vitesses ² bidimensionnel :

$$\vec{v} = u(x, z)\vec{u}_x + w(x, z)\vec{u}_z \quad (8.10)$$

On suppose que l'écoulement est incompressible : le champ des vitesses est de divergence nulle. Ceci se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (8.11)$$

²Les vitesses sont définies par rapport au référentiel lié au substrat.

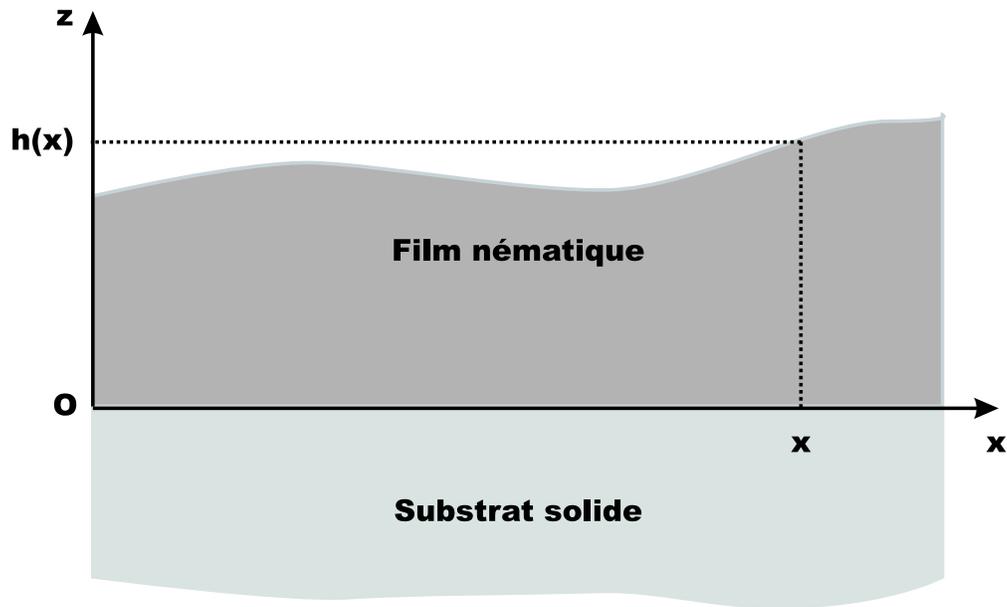


FIG. 8.18: Schématisation d'un film nématique d'épaisseur h variable sur un substrat solide. Le film est d'extension infinie dans le plan parallèle au substrat.

Nous considérerons que l'échelle de longueur longitudinale L (parallèle au substrat) est largement supérieure à l'échelle de longueur H normale au substrat (qui est l'épaisseur du film). Cette disparité géométrique permet d'effectuer une simplification des équations de Navier-Stokes. Notons U l'échelle de vitesse longitudinale et W l'échelle de vitesse transversale. L'équation (8.11) permet d'écrire la relation suivante :

$$\frac{U}{L} \sim \frac{W}{H}$$

Comme $H \ll L$, on a que $W \ll U$: la vitesse transversale, normale au substrat, peut être négligée au premier ordre en H/L par rapport à la vitesse longitudinale.

Le terme d'advection $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$ est de l'ordre de $\frac{U^2}{L}$. Le terme de diffusion $\nu \Delta \vec{v}$ (où ν est la viscosité cinématique) est de l'ordre de $\nu \frac{U}{H^2}$. Par conséquent, on peut écrire :

$$\frac{\text{Advection}}{\text{Diffusion}} \sim \frac{H}{L} Re$$

où le nombre de Reynolds Re s'écrit $\frac{UH}{\nu}$. On pourra donc négliger les termes d'advection devant les termes visqueux si $Re \ll \frac{L}{H}$.

Ceci constitue ce que l'on appelle l'approximation de lubrification, traditionnellement utilisée pour décrire l'hydrodynamique de films liquides minces [46]. Pour un écoulement supposé stationnaire, dans le cadre de cette approximation, les équations de Navier-Stokes s'écrivent sous la forme simplifiée suivante :

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (8.12)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} - \rho g \quad (8.13)$$

où η est la viscosité dynamique du cristal liquide étudié.

Le champ de pression est déterminé par l'équation (8.13) qui donne la contribution hydrostatique et par la loi de Laplace (1.7) :

$$p(x, z) = p_0 - \rho g z - \gamma \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \quad (8.14)$$

où γ désigne la partie isotrope de la tension superficielle liquide/vapeur. Cette quantité ne contient donc pas l'énergie par unité de surface associée à l'ancrage du nématique à la surface libre.

Notons H l'échelle de hauteur verticale caractéristique. On alors que :

$$\frac{\rho g z}{\gamma \frac{\partial^2 h}{\partial z^2}} \sim \frac{\rho g H}{\gamma \frac{1}{H}} = \kappa^2 H^2,$$

où $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ est la longueur capillaire. Prenons les ordres de grandeur suivants :

Tension superficielle	$\gamma \approx 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
Accélération de la pesanteur	$g \approx 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Masse volumique	$\rho \approx 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Épaisseur caractéristique des films	$H \approx 50 \text{ nm}$

On en déduit que $\kappa^{-1} \approx 2 \text{ mm}$. D'où : $\kappa^2 H^2 \approx 10^{-9} \ll 1$. On en conclut que la contribution hydrostatique du champ de pression $\rho g z$ peut être négligée.

L'équation (8.12) fait intervenir la quantité f qui représente la densité volumique d'énergie potentielle du film. Cette quantité s'identifie à l'opposé de la pression de disjonction : $f = -\Pi(h)$. Nous insistons sur le fait que nous ne précisons pas encore à ce stade des calculs les différents termes que contient la pression de disjonction afin d'aboutir à une équation dynamique la plus générale possible.

Aux équations de Navier-Stokes sont associées des conditions aux limites. L'absence de glissement du cristal liquide sur le substrat solide immobile, se traduit par les équations :

$$u(x, z = 0) = 0 \quad (8.15)$$

$$w(x, z = 0) = 0 \quad (8.16)$$

valables pour toute valeur de x .

Par ailleurs, à la surface libre, pour $z = h$, la contrainte tangentielle s'exerçant sur le film de cristal liquide doit être nulle. Ceci s'écrit :

$$\eta \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=h} = 0 \quad (8.17)$$

Nous pouvons maintenant calculer les vitesses horizontale $u(x, z)$ et verticale $w(x, z)$ à partir de ces équations.

Le gradient horizontal de pression vaut : $-\frac{\partial p}{\partial x} = \gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3}$. L'équation (8.12) conduit alors à :

$$\eta \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} - \frac{\partial \Pi}{\partial x}$$

En tenant compte des conditions (8.15) et (8.17), on trouve après intégration :

$$u(x, z) = -\frac{1}{2\eta} \left[\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right] z(z - 2h) \quad (8.18)$$

C'est la relation (8.11) qui permet de calculer l'autre composante du champ des vitesses. De la relation (8.18), on déduit :

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{2\eta} \left[\gamma \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} \right] z(z - 2h)$$

Or, cette dernière quantité n'est autre que $\frac{\partial w}{\partial z}$. Par intégration, on en déduit $w(x, z)$, en prenant soin de respecter la condition (8.16). On trouve :

$$w(x, z) = \frac{1}{2\eta} \left[\gamma \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} \right] z^2 \left(\frac{z}{3} - h \right) \quad (8.19)$$

Équation dynamique

L'équation qui caractérise l'instabilité est obtenue de la façon suivante. On note $F(x, z, t) = h(x, t) - z = 0$ l'équation de la surface libre. La fonction F ainsi définie est identiquement nulle. On a donc que $\frac{dF}{dt} = 0$. Or, $\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) F$. Comme $\vec{v} = u\vec{u}_x + w\vec{u}_z$ et $\vec{\nabla} F = \frac{\partial h}{\partial x} \vec{u}_x - \vec{u}_z$, on obtient finalement que :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + u(z=h) \frac{\partial h}{\partial x} - w(z=h) = 0 \quad (8.20)$$

En utilisant l'équation (8.11), on peut écrire que $-w(z=h) = \int_0^h \frac{\partial u}{\partial x} dz$. On peut alors effectuer le calcul suivant :

$$u(z=h) \frac{\partial h}{\partial x} - w(z=h) = \int_0^h \frac{\partial u}{\partial x} dz + u(z=h) \frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial(hU)}{\partial x}$$

où :

$$hU = \int_0^h u(x, z) dz$$

Grâce à l'équation (8.18), il est possible de calculer hU :

$$hU = \frac{h^3}{3\eta} \left[\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right]$$

On arrive donc à l'équation suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial(hU)}{\partial x} = 0$$

qui n'est autre qu'une équation de continuité associée au scalaire h . En explicitant la valeur de hU , on obtient l'équation qui régit la dynamique de l'instabilité.

$$\boxed{\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{3\eta} \left[\gamma h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + h^3 \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right] = 0} \quad (8.21)$$

Cette équation montre que l'évolution dans le temps de l'épaisseur locale du film est contrôlée par deux termes différents. Le premier $\frac{\gamma}{3\eta} \frac{\partial}{\partial x} \left[h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right]$ est un terme de flux qui traduit un transfert de matière depuis les régions où la courbure de l'interface est importante vers les régions où la courbure est plus faible. Ce terme est directement relié à la pression de Laplace, qui dans notre modèle unidimensionnel joue le rôle d'une force de rappel qui stabilise l'interface plane. En géométrie cylindrique, le terme analogue, traduisant un flux de matière depuis les régions de faible courbure vers les régions de courbure plus importante, est le moteur de l'instabilité de Rayleigh. Le second terme $\frac{\gamma}{3\eta} \frac{\partial}{\partial x} \left[h^3 \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right]$ fait intervenir la pression de disjonction du film. Si, dans notre modèle unidimensionnel, un terme provoque une déstabilisation de l'interface plane, il est alors forcément relié à la pression de disjonction. Nous soulignons là l'importance cruciale que joue la pression de disjonction dans cette instabilité.

Notons que l'équation dynamique (8.21) peut être le point de départ de deux types d'études. Le premier consiste à effectuer une analyse de stabilité linéaire afin de caractériser le seuil de l'instabilité. C'est ce que nous présentons dans la partie suivante. Le deuxième consiste en une étude numérique des solutions de l'équation (8.21). Comme cette équation est non linéaire, on peut s'attendre à voir apparaître une large variété de solutions. Ce fut le cas de X. Fanton lors de l'étude de films de mouillage soumis à un gradient de tension superficielle dont la dynamique est régie par une équation tout à fait similaire à celle que nous venons d'établir [41]. L'autre avantage que l'on peut tirer d'une étude numérique des solutions de cette équation est la possibilité de modéliser aussi précisément que possible la pression de disjonction et éventuellement de tester plusieurs modèles de cette pression de disjonction en prenant éventuellement en compte les interactions à courte portée. On peut aussi étudier par voie numérique l'instabilité développée et les structures spatio-temporelles qu'elle produit en relation avec l'étude expérimentale que nous avons présentée précédemment.

Nous pensons donc que l'instabilité que nous avons mise en évidence est à la base de comportements variés, dont l'analyse permet d'apporter des informations au sujet des interactions spécifiques qui s'exercent entre le cristal liquide nématique et le substrat solide.

8.3.2 Analyse de stabilité linéaire

Hypothèses d'étude

Afin de réaliser l'analyse de stabilité linéaire de l'équation dynamique (8.21), il faut se donner un modèle de pression de disjonction. Nous avons déjà dans ce manuscrit discuté la pression de disjonction d'un film nématique sur une plaque de silicium. Les profils ellipsométriques expérimentaux nous ont conduit à proposer une allure de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film (*cf.* figure (8.1)). Les interactions spécifiques entre le cristal liquide et le substrat solide induisent des oscillations de la pression de disjonction qui dominent pour les épaisseurs les plus faibles. D'autre part, l'énergie de distortion élastique, qui existe dès que les conditions d'ancrage aux deux interfaces sont différentes, apporte une contribution importante à la pression de disjonction pour les épaisseurs élevées. La question qui se pose est d'interpréter le raccordement entre ces deux contributions à la pression de disjonction. La modélisation de ce raccordement n'est pas aisée dans la mesure où nous ne disposons pas d'expression analytique pour les interactions à courte portée.

Nous choisissons de décrire ce raccordement par un terme de type van der Waals. La « constante de Hamaker » que nous associons à ce terme doit vraisemblablement être couplée aux interactions spécifiques de courte portée entre le cristal liquide et le substrat solide, dans la mesure où les oscillations de la pression de disjonction se produisent aussi dans une gamme d'épaisseurs où les forces de

dispersion de type van der Waals interviennent. Bref, le terme de raccordement que nous représentons par des interactions de van der Waals est corrélé aux interactions spécifiques de courte portée qui s'exercent entre le film nématique et la pastille de silicium.

Ajoutons que pour simplifier l'étude, nous avons choisi de négliger tout couplage entre l'épaisseur du film et les angles d'ancrage du cristal liquide nématique aux deux interfaces. Ceci revient à supposer que les angles d'ancrage ont une valeur fixée, indépendamment de l'épaisseur du film. Il est possible de juger la portée de cette hypothèse à partir d'une étude numérique de l'énergie surfacique d'interaction entre les deux interfaces du film nématique.

Discussion de l'hypothèse concernant l'ancrage du film nématique aux interfaces

Les films nématiques que nous étudions sont dits hybrides car ils sont soumis à des conditions d'ancrage antagonistes : ancrage homéotrope à la surface libre (angle facile égal à 0) et ancrage planaire à la surface solide (angle facile égal à $\frac{\pi}{2}$). Pour l'énergie d'ancrage, nous retiendrons la modélisation de Rapini-Papoular [70]. Si l'on note θ , l'angle du directeur au niveau d'une surface pour lequel l'angle facile est θ_f , l'énergie associée à cette configuration est :

$$W(\theta) = \frac{1}{2}W \sin^2(\theta - \theta_f)$$

Dans le cas qui nous concerne, les énergies d'ancrage à considérer sont :

$$\begin{aligned} W_1(\theta_1) &= \frac{1}{2}W_1 \cos^2(\theta_1) \\ W_2(\theta_2) &= \frac{1}{2}W_2 \sin^2(\theta_2) \end{aligned}$$

L'énergie surfacique d'interaction entre les deux interfaces du film nématique s'écrit donc :

$$P(h) = -\frac{1}{2} \sin^2(\theta_1) + \frac{1}{2}W_2 \sin^2(\theta_2) + \frac{K(\theta_2 - \theta_1)^2}{h} - \frac{A}{12\pi h^2}$$

où K est une constante élastique (approximation à une constante), h est l'épaisseur du film et le dernier terme $-\frac{A}{12\pi h^2}$ est le terme de raccordement, analogue à une interaction de type van der Waals. L'énergie $P(h)$ est définie à une constante près : on a choisi cette constante de telle sorte que $P(h)$ se réduise au terme de type van der Waals lorsque la distribution du directeur est homogène dans le film nématique.

Afin d'adimensionner $P(h)$, nous définissons les quantités suivantes : $x = \frac{W_1 h}{K}$ est l'épaisseur adimensionnée du film, $\omega = \frac{W_2}{W_1}$ et $\tilde{A} = \frac{AW_1}{12\pi K^2}$. On obtient alors :

$$\tilde{P}(x) = \frac{P(h)}{W_1} = -\frac{1}{2} \sin^2(\theta_1) + \frac{\omega}{2} \sin^2(\theta_2) + \frac{(\theta_2 - \theta_1)^2}{x} - \frac{\tilde{A}}{x^2}$$

Les angles θ_1 et θ_2 sont déterminés par les conditions aux limites : les couples d'ancrage et les couples élastiques s'équilibrent au niveau de chaque interface :

	$z = 0$	$z = h$
Couple élastique	$\frac{K(\theta_2 - \theta_1)}{h}$	$-\frac{K(\theta_2 - \theta_1)}{h}$
Couple d'ancrage	$\frac{1}{2}W_1 \sin(2\theta_1)$	$-\frac{1}{2}W_2 \sin(2\theta_2)$

En utilisant les quantités sans dimensions ci-dessus, on a :

$$\theta_2 - \theta_1 + \frac{1}{2}x\omega \sin(2\theta_2) = 0 \quad (8.22)$$

$$\theta_2 - \theta_1 + \frac{1}{2}x \sin(2\theta_1) = 0 \quad (8.23)$$

On a là toutes les données nécessaires à une étude numérique de l'énergie surfacique d'interaction entre les deux interfaces du film. En particulier, les

équations (8.22) et (8.23) permettent d'établir un diagramme de phase d'un film nématique hybride [69]. Il est déjà remarquable que les configurations homogènes $\theta_1 = \theta_2 = 0$ ou $\frac{\pi}{2}$ sont toujours des solutions des équations (8.22) et (8.23). Mais ces configurations ne sont pas nécessairement stables. Cela dépend de l'épaisseur du film et de l'intensité relative des deux énergies d'ancrage. À titre d'exemple, considérons le cas où $x\omega \gg 1$ (*i.e.* $h \gg \frac{K}{W_2}$ en variables dimensionnées). Les équations (8.22) et (8.23) conduisent aux solutions approchées suivantes :

$$\theta_2 = \frac{1}{x\omega}\theta_1 \ll \theta_1 \quad (8.24)$$

et

$$\frac{\sin(2\theta_1)}{2\theta_1} = x \quad (8.25)$$

Deux cas sont à envisager. Si $x < 1$, alors l'équation (8.25) admet une solution. Dans ce cas, sans tenir compte du terme de type van der Waals, l'énergie surfacique \tilde{P} vaut $-\frac{1}{2}\sin^2(\theta_1) - \frac{2\theta_1^2}{\sin(2\theta_1)}$. On obtient une valeur négative, montrant que, dans ce cas, c'est la configuration distordue qui est la plus stable. À l'opposé, si $x > 1$, l'équation (8.25) n'admet pas de solution. Et par conséquent, seule une configuration homogène du directeur $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ est possible. L'énergie surfacique vaut, toujours sans tenir compte du terme de type van der Waals, $-\frac{1}{2}(1-\omega)\sin^2\theta$. Tout dépend alors de ω . Si $\omega \gg 1$, alors on obtient $\theta = 0$, alors que dans la limite inverse où $\omega \ll 1$, on a $\theta = \frac{\pi}{2}$.

On a donc une transition du deuxième ordre pour $x = 1$. Pour trouver les lignes de transition, on peut linéariser le système des équations (8.22) et (8.23) autour de la configuration homogène correspondant à $\omega \ll 1$ et à $\omega \gg 1$. On obtient :

$$x = \frac{1}{\omega} - 1 \text{ pour } \omega \ll 1 \text{ et } x = 1 - \frac{1}{\omega} \text{ pour } \omega \gg 1$$

Le diagramme de phase représenté sur la figure (8.19) résume ces résultats.

Nous avons rappelé dans le chapitre 3.3.2 les ordres de grandeur des énergies d'ancrage 5CB/substrat solide que l'on trouve dans la littérature. Les valeurs que

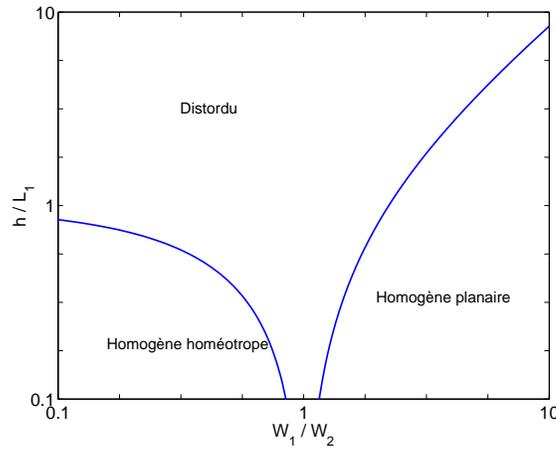


FIG. 8.19: *Diagramme de phase d'un film nématique hybride.*

nous avons mentionnées correspondent à des longueurs d'extrapolation $L_1 = \frac{K}{W_1}$ de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Le diagramme de phase (8.19) montre qu'une distortion peut exister dans un film d'épaisseur largement inférieure à L_1 , disons de quelques dizaines de nanomètres, si les énergies d'ancrage à la surface solide et à la surface libre sont proches, autrement dit si le paramètre ω est proche de 1. Or, les mêmes valeurs numériques que nous avons données dans le chapitre 3.3.2 montrent que ces deux énergies d'ancrage sont très proches.

Par conséquent, on ne peut pas exclure qu'il existe une distortion élastique dans les films hybrides nématiques que nous étudions, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Fixons, à titre indicatif, ω à la valeur 1.2. On suppose donc que l'énergie d'ancrage à la surface libre est légèrement plus importante que l'énergie d'ancrage à la surface solide, conformément aux valeurs mesurées de ces énergies, que nous avons présentées dans le chapitre 3.3.2. La résolution numérique des équations (8.22) et (8.23) permet de connaître les valeurs des angles θ_1 et θ_2 pour toute valeur de l'épaisseur adimensionnée x du film. Les variations de ces angles

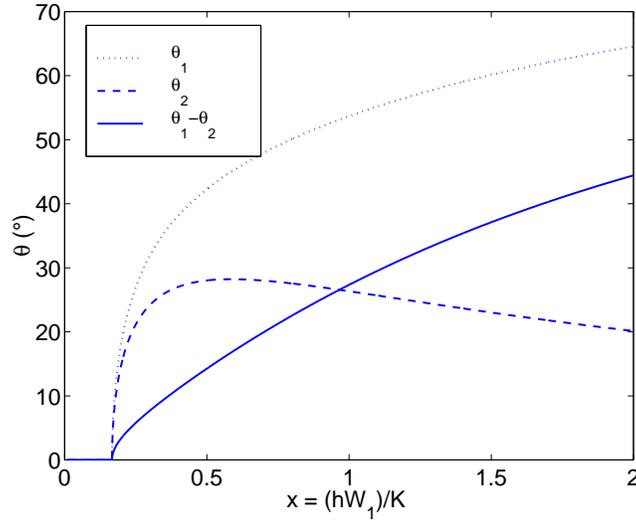


FIG. 8.20: Évolution des angles d'ancrage θ_1 et θ_2 en fonction de l'épaisseur adimensionnée $x = \frac{hW_1}{K}$, pour des énergies d'ancrage W_1 et W_2 voisines ($\omega = 1.2$).

avec x sont représentées dans le graphe de la figure (8.20).

Les films que nous étudions expérimentalement ont une épaisseur adimensionnée de quelques dixièmes. Le graphe (8.20) montre que, dans l'hypothèse où les énergies d'ancrage W_1 et W_2 sont voisines, la différence $|\theta_2 - \theta_1|$ varie peu et son ordre de grandeur est de quelques degrés, soit quelques dixièmes de radians.

Il semble donc raisonnable pour effectuer une analyse de stabilité linéaire simplifiée de l'équation (8.21) de ne pas considérer un couplage entre les angles d'ancrage et l'épaisseur du film. Cette hypothèse ne paraît justifiée que dans la mesure où les films étudiés ont des épaisseurs inférieures à quelques centaines de nanomètres et les énergies d'ancrage sont voisines (ce que suggèrent les valeurs de ces énergies trouvées dans la littérature). Toutefois, le faible écart entre les deux angles d'ancrage permet d'envisager un scénario alternatif, basé sur le pseudo-effet Casimir appliqué au cas des cristaux liquides nématiques. Cet effet, associé

aux fluctuations du directeur nématique, a été pris en compte dans un modèle que Zihler et al. ont développé pour interpréter nos expériences. Nous rapportons ces résultats théoriques dans la conclusion de ce chapitre et faisons le lien avec notre modèle.

Linéarisation de l'équation dynamique

On appelle h_0 l'épaisseur initiale d'un film nématique infini déposé sur le substrat solide. On envisage une déformation sinusoïdale unidimensionnelle de la surface libre du film dans la direction de l'axe (Ox) parallèle au substrat (*cf.* figure (8.18)). L'épaisseur locale du film s'écrit donc sous la forme :

$$h(x, t) = h_0 + \xi_0(t) \sin(qx)$$

où $\xi_0(t)$ et q représentent respectivement l'amplitude et le vecteur d'onde de la fluctuation considérée. Afin de linéariser l'équation (8.21), nous supposons que $\xi_0 \ll h_0$. Nous faisons remarquer que la forme choisie pour $h(x, t)$ respecte la conservation de la matière puisque $\langle h(x, t) \rangle = h_0$.

Avec les hypothèses retenues, la pression de disjonction peut se mettre sous la forme :

$$\Pi(h) = \frac{K\Delta\theta^2}{2h^2} - \frac{A}{6\pi h^3} \quad (8.26)$$

Le premier terme $\frac{K\Delta\theta^2}{2h^2}$ correspond à la distortion élastique du film. L'angle $\Delta\theta$ est égal, en vertu de la discussion précédente, à $\theta_2 - \theta_1$. Le deuxième terme $-\frac{A}{6\pi h^3}$ est le terme de raccordement que nous avons discuté précédemment : il traduit le caractère attractif de la pression de disjonction pour des épaisseurs mésoscopiques faibles (rappelons que pour une goutte isotrope, l'angle de contact d'équilibre θ_∞ est strictement positif, ce qui correspond forcément à une pression de disjonction négative). Nous rappelons que nous avons choisi de représenter analytiquement ce terme par une expression de type van der Waals.

Nous déduisons de cette expression de la pression de disjonction la quantité suivante nécessaire à la poursuite des calculs :

$$\frac{d\Pi}{dx} = \left(-\frac{K\Delta\theta^2}{h^3} + \frac{A}{2\pi h^4} \right) \frac{\partial h}{\partial x}$$

Pour linéariser le terme $\gamma h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3}$, on ne retient que le terme du premier ordre en ξ_0/h_0 :

$$\gamma h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} = -\gamma \xi_0 h_0^3 q^3 \cos(qx) + O(\xi_0^2)$$

De même :

$$h^3 \frac{d\Pi}{dx} = h_0^3 \xi_0 q \left(-\frac{K\Delta\theta^2}{h_0^3} + \frac{A}{2\pi h_0^4} \right) \cos(qx) + O(\xi_0^2)$$

On en déduit que :

$$\frac{1}{3\eta} \frac{\partial}{\partial x} \left[\gamma h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + h^3 \frac{d\Pi}{dx} \right] = \frac{h_0^3}{3\eta} q^2 \left[\gamma q^2 + \left(\frac{K\Delta\theta^2}{h_0^3} - \frac{A}{2\pi h_0^4} \right) \right] \xi_0 \sin(qx) + O(\xi_0^2)$$

Par ailleurs, on a : $\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{d\xi_0}{dt} \sin(qx)$. Finalement, la linéarisation de l'équation (8.21), conduit à l'équation (8.27) qui régit l'évolution temporelle de $\xi_0(t)$.

$$\boxed{\frac{d\xi_0}{dt} + \frac{h_0^3}{3\eta} q^2 \left[\gamma q^2 + \left(\frac{K\Delta\theta^2}{h_0^3} - \frac{A}{2\pi h_0^4} \right) \right] \xi_0 = 0} \quad (8.27)$$

L'évolution de la fluctuation dépend du signe du terme

$$s(q) = \frac{h_0^3}{3\eta} q^2 \left[\gamma q^2 + \left(\frac{K\Delta\theta^2}{h_0^3} - \frac{A}{2\pi h_0^4} \right) \right],$$

homogène à l'inverse d'un temps. Si $s(q) < 0$ les fluctuations thermiques peuvent être amplifiées (selon l'équation (8.27), la croissance est alors exponentielle), alors que dans le cas où $s(q) > 0$, ces fluctuations régressent. Une analyse brève de $s(q)$ montre que les termes liés à la tension superficielle γ et à l'élasticité nématique sont positifs : ils jouent le rôle de force de rappel et contribuent à la stabilité du film. Le seul terme de signe négatif pouvant induire une amplification des fluctuations thermiques est le terme de type van der Waals. En conséquence, l'instabilité du film peut être initiée par l'amplification de fluctuations thermiques de grande longueur d'onde (*i.e.* $q \rightarrow 0$) lorsque la constante A est positive de telle sorte que le terme $\left(\frac{K\Delta\theta^2}{h_0^3} - \frac{A}{2\pi h_0^4} \right)$ soit négatif.

Lien avec les expériences

Épaisseur de stabilité marginale

La condition d'amplification des fluctuations thermiques peut s'exprimer de façon différente. Le signe de $s(q)$ dépend (pour les fluctuations de grande longueur d'onde) de la façon dont l'épaisseur initiale du film h_0 se compare à une épaisseur de stabilité marginale h^* définie comme suit :

$$\boxed{h^* = \frac{A}{2\pi K \Delta \theta^2}} \quad (8.28)$$

L'instabilité prend naissance dès que $h_0 < h^*$, alors que le film reste stable si $h_0 > h^*$. Ce résultat est donc tout à fait conforme aux observations expérimentales que nous avons rapportées précédemment dans ce manuscrit : les films les plus minces se déstabilisent alors que les films les plus épais restent stables. Il semble que l'élasticité nématique soit un facteur tout à fait favorable à la stabilité des films : elle agit comme une force de rappel qui s'oppose aux déformations de la surface libre. Le terme moteur de l'instabilité est le terme de raccordement, que nous avons choisi d'exprimer sous la forme d'un terme de type van der Waals, qui, rappelons-le, permet de rendre compte du caractère attractif de la pression de disjonction pour des épaisseurs mésoscopiques faibles. Il est possible que ce terme soit relatif à des effets dispersifs (interactions de van der Waals) couplés à des effets spécifiques (interactions à courte portée entre le cristal liquide et le substrat solide).

L'évolution en température de l'épaisseur de stabilité marginale h^* est directement reliée aux variations en température du paramètre d'ordre nématique. Nous avons donné dans le chapitre 3.2 un rapide aperçu de la théorie de Landau-de Gennes qui permet de déterminer la dépendance en température du paramètre d'ordre nématique au voisinage de la transition nématique-isotrope. L'expression

que nous retenons pour la constante élastique est la suivante :

$$K = K_{NI} \left(\frac{3 + \sqrt{9 - 8\tau}}{4} \right)^2$$

où $K_{NI} = 5 \cdot 10^{-13}$ N, $\tau = \frac{T - T^*}{T_{NI} - T^*}$ avec $T_{NI} = 308.6$ K et $T^* = 307$ K.

Nous supposons que la constante A ne dépend pas de façon significative de la température. Nous avons en effet mentionné que les interactions spécifiques de courte portée ne varient pas de façon notable avec la température puisque les effets qu'elles induisent ne semblent pas sensibles aux variations de température. De plus, l'ordre de grandeur des forces dispersives ne varie pas significativement dans la gamme de température étudiée.

On peut alors exprimer l'épaisseur de stabilité marginale en fonction de la température réduite τ :

$$h^* = \frac{A}{2\pi K_{NI} \Delta\theta^2} \left(\frac{4}{3 + \sqrt{9 - 8\tau}} \right)^2 = h_{NI}^* \left(\frac{4}{3 + \sqrt{9 - 8\tau}} \right)^2 \quad (8.29)$$

Nous avons évalué expérimentalement cette épaisseur de stabilité marginale en procédant de la façon suivante.

On prépare par spin-coating un film d'épaisseur donnée. On augmente progressivement la température et l'on repère la température à laquelle le film se déstabilise. Comme nous le verrons ci-dessus, l'apparition de l'instabilité est caractérisée par un temps caractéristique qui diverge à l'approche du seuil de l'instabilité (notons que c'est une propriété de nombreuses instabilités). Ceci pose bien sûr un problème pratique dans l'évaluation de h^* . Nous avons donc choisi de patienter systématiquement une vingtaine de minutes avant d'augmenter la température. Si nous avons choisi ce laps de temps particulier, c'est parce qu'il correspond à la durée maximale pendant laquelle nous avons dû patienter avant d'observer la déstabilisation d'un film. Pour une température d'étude T_e donnée, si le film ne se déstabilise pas pendant ce laps de temps, on considère qu'il est stable. S'il se déstabilise, nous considérons que la température d'étude T_e est telle que l'épaisseur du film étudié soit égale à $h^*(T_e)$. Cette procédure nous

donne une évaluation par excès de h^* . Le graphe (8.21) présente nos mesures. Les barres d'erreur qui y figurent sont directement reliées aux imprécisions qui découlent de la procédure de mesure suivie.

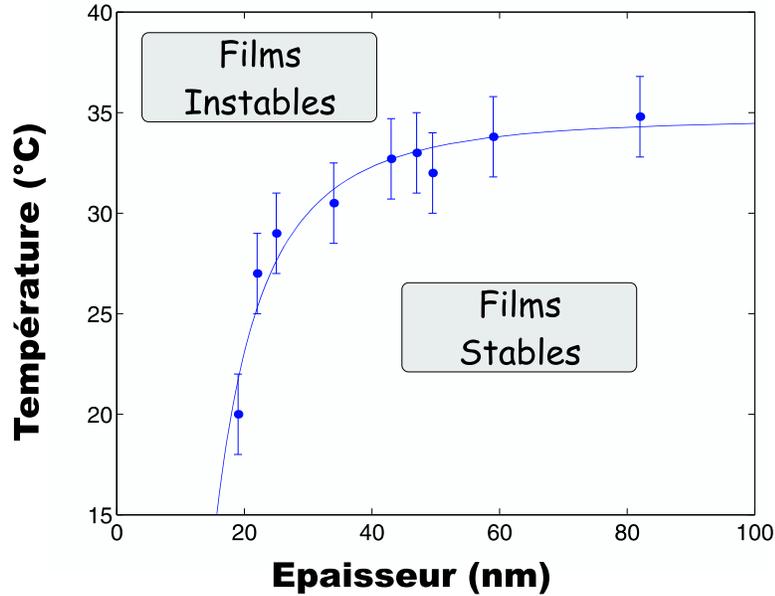


FIG. 8.21: Valeurs de l'épaisseur de stabilité marginale h^* en fonction de la température. Les barres d'erreur qui figurent sont directement liées à la procédure de détermination de h^* . La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement réalisé à partir de l'équation (8.29).

La courbe en trait plein qui a été tracée dans la figure (8.21) correspond à un ajustement théorique réalisé à partir de l'équation (8.29). Pour la constante A , nous avons choisi une valeur fixe de l'ordre de grandeur de $k_B T$ (avec T une température de l'ordre de 300 K), ce qui correspond à l'ordre de grandeur usuel des constantes de Hamaker. L'ajustement se fait donc en recherchant la meilleure valeur de $\Delta\theta$. Nous avons trouvé :

$$\Delta\theta \sim 0.15 \text{ rad}$$

soit pratiquement 10 degrés.

L'ajustement que nous obtenons est tout à fait remarquable et nous laisse penser que l'évolution de l'épaisseur de stabilité marginale h^* en fonction de la température est le reflet des variations en température du paramètre d'ordre nématique. Et c'est le point important de la comparaison entre notre modèle théorique et les points expérimentaux : nous montrons le rôle important de l'élasticité nématique dans la stabilité de films hybrides minces de 5CB nématique sur des plaquettes de silicium.

Quant à la valeur obtenue pour $\Delta\theta$, nous remarquons simplement qu'elle est compatible avec la discussion que nous avons menée précédemment au sujet des angles d'ancrage. Il ne faut pas attacher plus d'importance à cette estimation, dans la mesure où cette valeur dépend de la valeur que nous avons choisie pour la constante A , dont la définition même n'est pas connue. Retenons simplement que la concordance des ordres de grandeur souligne qu'une distortion élastique, même faible, permet donc de stabiliser des films hybrides minces de cristal liquide nématique. Au-delà de la modélisation théorique, le graphe de la figure (8.21) peut être interprété comme un diagramme de phase d'un film hybride mince nématique déposé sur une plaquette de silicium. La courbe que nous avons tracée délimite deux zones : celle où les films sont stables et celle où ils ne le sont pas.

La valeur maximale de h^* , notée h_{NI}^* , est obtenue à la transition nématique-isotrope lorsque la température réduite τ vaut 1. L'ajustement précédent permet d'évaluer h_{NI}^* :

$$h_{NI}^* = 142 \text{ nm}$$

Le sens physique de cette quantité apparaît clairement : tout film nématique d'épaisseur supérieure à h_{NI}^* ne pourra pas être le siège de l'instabilité étudiée.

À l'approche de la transition nématique-isotrope, la constante élastique est

réduite. Elle est même nulle en phase isotrope, ce qui conduit à une valeur infinie de h^* . La conséquence est qu'un film étalé en phase isotrope n'est pas stable. C'est ce qui a été observé expérimentalement : un film de 5CB isotrope, dès qu'il est étalé par spin-coating, se met à démouiller : des trous se forment dans le film, croissent et l'on obtient finalement un réseau de gouttelettes isotropes sur le substrat solide. Ce scénario est tout à fait compatible avec les observations que nous avons rapportées précédemment : les conditions de mouillage de la phase isotrope sont celles d'un mouillage partiel.

Épaisseur de stabilité marginale et épaisseur d'équilibre des gouttes nématiques

D'après la figure (8.1), l'épaisseur de stabilité marginale h^* est inférieure à l'épaisseur totale d'une goutte $L_2 + L_1$. Ceci est schématisé dans la figure (8.22).

Imaginons que l'on soumette une goutte nématique en équilibre à la température T_A (point A sur le graphe (8.22)) à un échelon de température. Deux cas peuvent alors se présenter.

- L'échelon de température est négatif

La goutte est donc refroidie et amenée à un nouvel état d'équilibre symbolisé par le point B sur le graphe (8.22). La goutte, pour atteindre ce nouvel état d'équilibre, doit s'étaler. Comme l'échelon de température s'effectue en une durée caractéristique considérablement inférieure au temps caractéristique d'étalement de la goutte, on peut admettre qu'il est instantané. La transformation envisagée se fait donc bien en suivant le chemin (1) sur le diagramme de phase (8.22). Au cours de cette transformation, le point qui symbolise l'état de la goutte dans le diagramme de phase (8.22) reste dans la zone de stabilité. Cela signifie que la surface libre de la goutte ne se déstabilise pas. Ce fait est observé expérimentalement.

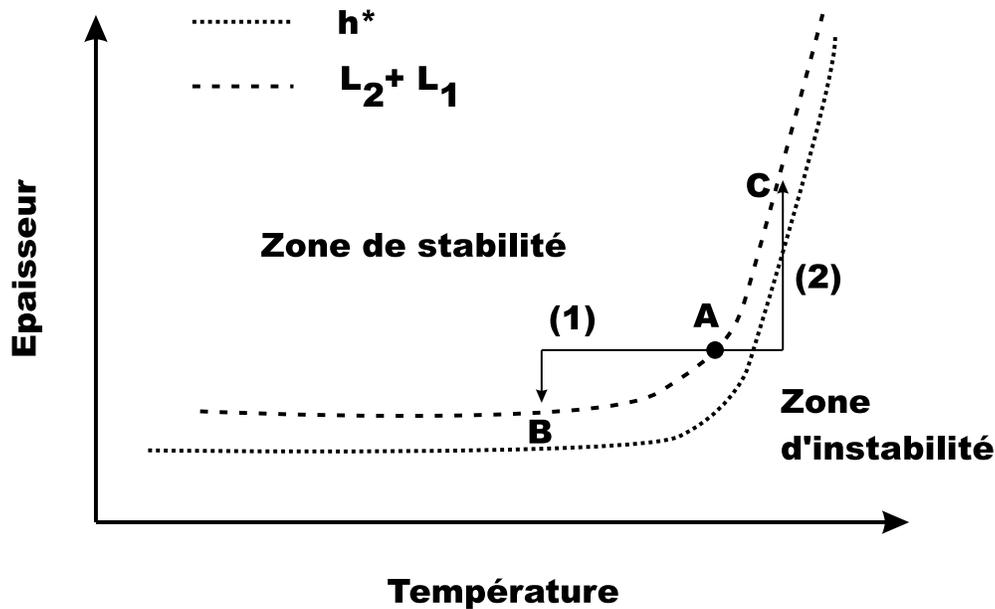


FIG. 8.22: Évolution d'une goutte nématique soumise à un échelon de température. Lors de la transformation (1), la goutte est refroidie. Elle s'étale sans que sa surface libre soit déstabilisée. Lors de la transformation (2), la goutte est réchauffée. Pourvu que l'échelon de température soit suffisamment important, lorsque la goutte se rétracte, sa surface libre se déstabilise.

- L'échelon de température est positif

La goutte est donc réchauffée. Elle doit atteindre un nouvel état d'équilibre symbolisé par le point C dans le diagramme de phase (8.22). Pour atteindre ce nouvel état d'équilibre, la goutte doit se rétracter. Comme l'échelon de température peut être considéré comme instantané, le point qui représente l'état de la goutte dans le diagramme de phase suit la trajectoire (2). Et l'on constate que si cet échelon de température est suffisamment important, cette trajectoire passe par la zone d'instabilité : la surface libre de la goutte se déstabilise. Ce phénomène est observé expérimentalement comme en témoignent les clichés présentés dans la figure (8.7). Ce phénomène est d'autant plus facile à observer que l'on s'approche de la transition

nématique-isotrope.

Par ailleurs, l'isotherme de pression de disjonction que nous avons représentée dans la figure (8.1), nous permet de retrouver l'accroissement de l'épaisseur d'équilibre L_2 des gouttes nématiques à l'approche de la transition nématique-isotrope.

En effet :

$$\Pi(h^*) \propto K^3 \rightarrow 0 \text{ lorsque } T \rightarrow T_{NI}$$

On en conclut que le maximum relatif de la pression de disjonction, associé à h^* , voit son amplitude diminuer et se décale vers les épaisseurs importantes lorsque la température augmente. Par conséquent, l'épaisseur d'équilibre des gouttes L_2 s'accroît. Le schéma présenté dans la figure (8.23) illustre ce phénomène.

Par l'analyse de l'isotherme de pression de disjonction, nous mettons donc en évidence un lien entre l'épaisseur de stabilité marginale h^* et l'épaisseur d'équilibre des gouttes nématiques L_2 . Nous pensons que l'isotherme de pression de disjonction que nous utilisons est satisfaisante car elle nous permet d'interpréter de façon cohérente plusieurs phénomènes expérimentaux concernant les propriétés de mouillage de la phase nématique.

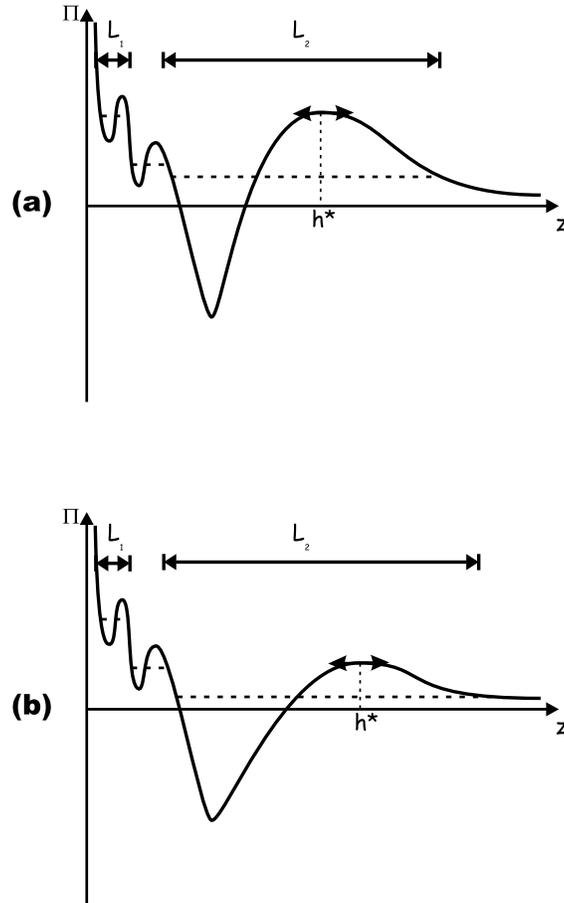


FIG. 8.23: Évolution conjointes des épaisseurs de stabilité marginale h^* et d'équilibre d'une goutte nématique L_2 : toutes les deux s'accroissent à l'approche de la transition nématique-isotrope. La situation (b) correspond à une température plus élevée que la situation (a).

Sélection de longueur d'onde

L'analyse de stabilité linéaire que nous avons effectuée précédemment permet de mettre en évidence une sélection de longueur d'onde au seuil de l'instabilité. Reprenons l'expression de

$$s(q) = \frac{h_0^3}{3\eta} q^2 \left[\gamma q^2 + \left(\frac{K\Delta\theta^2}{h_0^3} - \frac{A}{2\pi h_0^4} \right) \right],$$

qui permet d'apprécier le seuil de l'instabilité. Le vecteur d'onde critique q_c qui apparaît comme la valeur maximale du vecteur d'onde d'une fluctuation amplifiée, a l'expression suivante :

$$q_c = \sqrt{\frac{A}{2\pi\gamma h_0^4} \left(1 - \frac{h_0}{h^*} \right)}$$

Il existe une valeur particulière du vecteur d'onde q_m , correspondant à une fluctuation amplifiée, et qui conduit à une valeur $|s(q)|$ maximale. Parmi toutes les fluctuations instables, celle-ci croît le plus vite. Lorsque l'instabilité démarre, ce mode domine et se manifeste par la longueur d'onde :

$$\lambda_m = \frac{2\pi}{q_m} = \sqrt{\frac{16\pi^3\gamma h_0^4}{A \left(1 - \frac{h_0}{h^*} \right)}} \quad (8.30)$$

Le temps caractéristique associé à cette longueur d'onde est :

$$\tau_m = \frac{1}{s(q_m)} = \frac{48\pi^2 h_0^5 \gamma \eta}{A^2 \left(1 - \frac{h_0}{h^*} \right)^2} \quad (8.31)$$

En prenant des valeurs typiques pour les différents paramètres physiques de notre modèle ($h_0 \sim 40$ nm, $\gamma = 30$ mN·m⁻¹, $\eta = 0.01$ P, $A \sim 10^{-20}$ J), on trouve $\tau = 145$ s : l'ordre de grandeur de τ est donc la minute. On remarque toutefois qu'au seuil de l'instabilité, lorsque h_0 tend vers h^* , ce temps caractéristique diverge.

Nous avons précisé précédemment, que pour juger de la stabilité d'un film, nous avons choisi un délai de vingt minutes. Pour une épaisseur moyenne $h^* =$

40 nm et un temps caractéristique τ_m de vingt minutes, la formule (8.31) donne une épaisseur $h_0 = 0.80h^*$. À titre indicatif, ajoutons que pour un temps caractéristique de deux heures, on obtient une épaisseur $h_0 = 0.89h^*$. Ceci montre qu'un délai d'attente de l'ordre de la vingtaine de minutes ou de l'heure, conduit à des incertitudes comparables quant à l'épaisseur d'un film.

Le graphe présenté dans la figure (8.24) montre l'évolution dans le temps de la longueur caractéristique observée lors de la déstabilisation d'un film nématique de 42,8 nm d'épaisseur à la température de 34 °C. La valeur de la longueur caractéristique est extraite de l'analyse du spectre de puissance d'une image du film, conformément à la procédure que nous avons décrite dans le paragraphe 8.2.4. Pour une détermination de la « vraie » valeur de la longueur d'onde, nous avons utilisé la formule de correspondance (8.3).

La figure (8.24) montre clairement l'existence d'une longueur d'onde caractéristique privilégiée qui se manifeste au début de l'instabilité. On retrouve ensuite la loi de croissance en $t^{1/3}$ que nous avons étudié précédemment.

Nous avons évalué la longueur d'onde initiale pour des films d'épaisseurs variées. Nous avons choisi de déstabiliser ces films de façon violente en les approchant de la transition nématique-isotrope où l'épaisseur h^* est importante et l'on a $\lambda_m \sim \frac{h_0^2}{a}$ où a est homogène à une longueur d'ordre de grandeur moléculaire [17]. L'évaluation de la longueur d'onde initiale n'est pas aisée : comme on le voit sur la courbe représentée dans la figure (8.24), on ne connaît pas l'instant initial et l'on est donc contraint de réaliser une extrapolation. Un autre problème se pose par ailleurs : pour les films les plus minces, la longueur d'onde initiale est faible et l'analyse d'images ne permet pas d'évaluer avec suffisamment de précision une longueur d'onde correspondant à quelques pixels. À titre indicatif, 5 pixels correspondent à 9 μm . En conséquence, la résolution des images que nous traitons, ne permet pas d'évaluer des longueurs d'onde inférieures à la dizaine de

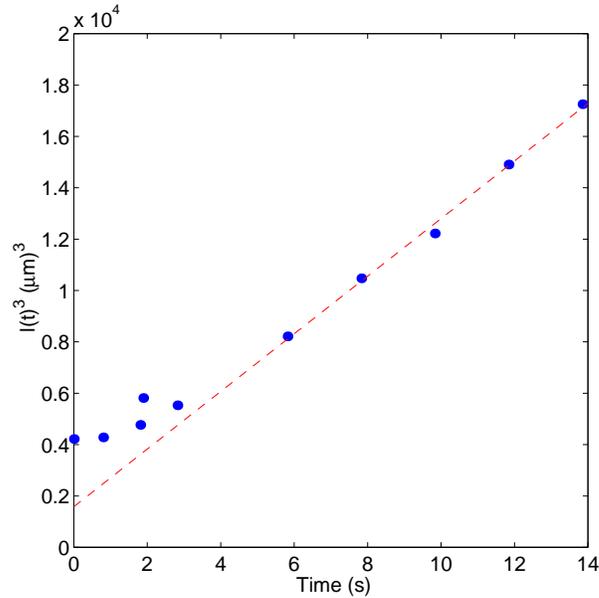


FIG. 8.24: Évolution dans le temps de la longueur caractéristique se manifestant lors de la déstabilisation d'un film d'épaisseur initiale de 42,8 nm à la température de 34 °C. On constate qu'il existe au démarrage de l'instabilité une longueur d'onde particulière. On retrouve ensuite la loi de croissance en $t^{1/3}$ précédemment étudiée.

micromètres. La résolution des images fait aussi que les barres d'erreur sur ces mesures sont relativement importantes : une incertitude de 5 μm correspond à 3 pixels sur l'image. Le graphe (8.25) représente nos mesures. Nous avons ajouté, à titre indicatif, une courbe parabolique qui doit être considérée comme un guide de lecture du graphe et qui s'ajuste de façon correcte à nos points expérimentaux, ce qui suggère que nos mesures ne semblent pas déraisonnables, malgré leur imprécision.

Conformément à ce que prédit notre modèle, la longueur d'onde initiale augmente lorsque l'épaisseur du film augmente. En prenant les valeurs typiques pour les différents paramètres physiques de notre modèle ($h_0 \sim 30 \text{ nm}$, $\gamma = 30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $A \sim 10^{-20} \text{ J}$), l'équation (8.30) conduit à l'estimation $\lambda_m \sim 30 \mu\text{m}$. Nous voyons même que l'ordre de grandeur de la longueur d'onde fourni par notre modèle

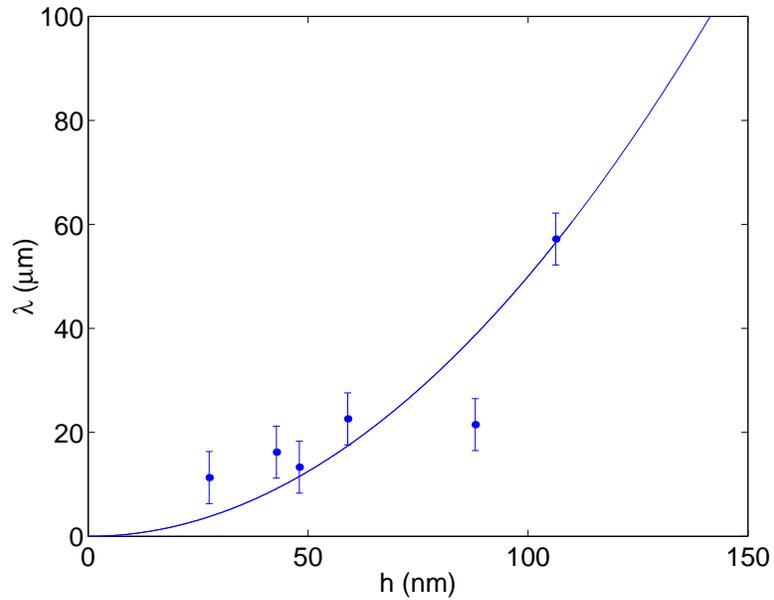


FIG. 8.25: Évolution de la longueur d'onde initiale se manifestant lors de la déstabilisation de films nématiques d'épaisseurs variées. La courbe en trait plein fait figure de guide de lecture du graphe.

est tout à fait satisfaisant en comparaison des valeurs obtenues expérimentalement. Toute fois, une meilleure modélisation de la sélection de la longueur d'onde initiale de l'instabilité semble nécessaire.

Chapitre 9

Conclusion et perspectives

9.1 Discussion de nos résultats

L'étude que nous avons menée sur la stabilité des films nématiques s'est imposée après avoir étudié les configurations d'équilibre de gouttes nématiques. Nous avons en effet remarqué que, lorsque l'on modifiait la température, il était possible, dans certaines circonstances que nous avons précisées, d'observer la déstabilisation de la surface libre de ces gouttes. Afin de pouvoir étudier les structures spatiales issues de cette instabilité, il était nécessaire de disposer de films étendus, ce qui permet de réaliser un traitement efficace des images.

La déstabilisation de la surface libre d'un film fait apparaître deux épaisseurs différentes, qui constituent deux phases. Nous avons étudié d'un point de vue quantitatif l'évolution des domaines que nous avons appelés « îlots » et qui apparaissent à la surface d'un film déstabilisé, dans l'esprit des études dynamiques des transitions de phase du premier ordre. Nos observations expérimentales sont en très bon accord avec les modèles théoriques : nous observons une loi de croissance caractéristique d'un phénomène de coalescence.

Nous avons recherché ensuite le seuil de cette instabilité. Expérimentalement, on met en évidence une épaisseur de stabilité marginale en dessous de laquelle les films étudiés sont instables. Un modèle hydrodynamique associé à une modélisation de la pression de disjonction nous permet d'interpréter quantitativement ces résultats. Nous arrivons à un portrait de phase des films nématiques sur des substrats de silicium, recouverts d'une couche d'oxyde natif. Ce diagramme précise les conditions de mouillage du cristal liquide nématique sur ces substrats et permet d'interpréter le comportement de gouttes nématiques lorsqu'on les soumet à des variations de température.

Malgré tout, le bon accord entre notre interprétation théorique et les expériences repose sur une modélisation de la pression de disjonction particulière, qui peut sembler « ad hoc ». Pour modéliser le caractère attractif de la pression de disjonction dans une gamme d'épaisseurs mésoscopiques faibles, nous avons en effet choisi de raccorder la partie courte portée répulsive de l'isotherme de pression de disjonction à la partie longue portée répulsive correspondant à l'élasticité nématique par un terme de type van der Waals, dont la « constante de Hamaker » doit avoir un signe positif. Nous avons pris soin de préciser cependant que la valeur de cette constante devait vraisemblablement être corrélée aux interactions spécifiques entre le cristal liquide et le substrat qui se manifestent dans les premières couches moléculaires. Ayant fait ce choix, nous interprétons l'instabilité observée comme étant une compétition entre l'élasticité nématique et ce terme qui traduit que le substrat considéré est hostile au composé étudié : à condition d'avoir une épaisseur suffisante, pour que l'élasticité puisse jouer comme une force de rappel qui stabilise la surface libre du film, un film nématique restera stable sur nos surfaces. Quant à l'épaisseur d'équilibre des gouttes nématiques, elle est associée à une transition d'épaisseur qui correspond à une oscillation de la pression de disjonction. Enfin, l'évolution avec la température des épaisseurs caractéristiques du problème, à savoir l'épaisseur d'équilibre des gouttes et l'épaisseur de

stabilité marginale, apparaît comme intimement reliée à l'élasticité nématique : ces deux épaisseurs augmentent à l'approche de la transition nématique-isotrope, conséquence de l'affaiblissement des propriétés élastiques du cristal liquide nématique lorsqu'on s'approche de la transition nématique-isotrope. Il s'agit d'un point qui nous apparaît important : l'élasticité nématique joue un rôle majeur dans la stabilité de films minces nématiques.

Un des mérites de notre modèle est qu'il permet de donner une image unifiée des comportements observés en phase isotrope et en phase nématique.

La phase isotrope donne lieu, suffisamment loin de la transition nématique isotrope, à un comportement de mouillage partiel avec une absence de film précurseur en avant des gouttes. Ceci peut être vu comme une conséquence de l'hostilité de la surface vis-à-vis du composé utilisé. Dans ce cas, le paramètre d'étalement, considéré comme l'intégrale de la pression de disjonction depuis 0 jusqu'à l'infini, est négatif et la constante de Hamaker est positive [18]. Lorsque la température est proche de la température de transition nématique-isotrope, les gouttes isotropes sont en situation de mouillage pseudo-partiel : en avant de la goutte, dont l'angle de contact est *non nul*, il se forme un film précurseur. Le paramètre d'étalement, ici considéré comme l'intégrale de l'isotherme de pression de disjonction depuis une épaisseur moléculaire, associée à ce film précurseur, jusqu'à l'infini, reste négatif mais de valeur absolue plus faible que dans le cas précédent, ce qui peut expliquer que l'on observe un angle de contact plus faible, très proche de zéro lorsqu'on se rapproche au plus près de la transition nématique-isotrope. Cette situation est compatible avec $S < 0$ et $A > 0$. On peut dire qu'en ce qui concerne la phase isotrope, lorsque l'on se rapproche de la transition nématique-isotrope, les effets moléculaires qui se manifestent, tendent à réduire la tension de surface solide/liquide γ_{SL} . Ceci peut suffire à produire un basculement d'une situation de mouillage partiel à une situation de mouillage pseudo-partiel. Enfin, en phase nématique, à condition que le film soit suffisam-

ment épais, l'élasticité nématique permet de contrarier le caractère hostile de la surface ($A > 0$) et de stabiliser le film.

Il est sûr que ce que nous avons pris en compte par commodité en l'appelant interaction de van der Waals n'est pas réellement une interaction de van der Waals caractérisée par les constantes de Hamaker disponibles dans la littérature. En effet, les modèles théoriques de constantes de Hamaker (voir par exemple la référence [53]) donnent, dans le cas précis du système que nous étudions silicium/silice/5CB/air, une constante de Hamaker négative pour des épaisseurs supérieures à 3 nm et positive pour des épaisseurs plus faibles, en raison essentiellement du silicium qui est favorable au mouillage macroscopique alors que la couche d'oxyde natif s'y oppose. Marie-Pierre Valignat a décapé à l'acide fluorhydrique nos plaquettes de silicium afin de supprimer la couche d'oxyde : le comportement de mouillage est radicalement changé. La phase isotrope et la phase nématique sont en situation de mouillage total. À l'inverse, des plaquettes de silicium où l'on a évaporé de la silice, s'avèrent complètement hostile au 5CB : sur une plaquette caractérisée par une épaisseur de silice de 80 nm, il s'est avéré tout à fait impossible d'étaler par spin-coating un film nématique de 5CB. Ces résultats soulignent le caractère essentiel joué par la silice dans les propriétés de mouillage de notre système mais ne nous disent rien sur la nature de ces interactions. Il est tout aussi vraisemblable que ces différences soient liées au caractère anisotrope de la surface de silicium décapée, alors que la surface d'oxyde natif est isotrope. L'anisotropie de la surface peut lever la dégénérescence de l'ancrage planaire. Ajoutons que récemment, d'autres expériences de démouillage sur des pastilles de silicium ont montré un comportement non conforme avec la valeur théorique de la constante de Hamaker : un liquide polymérique s'est avéré instable alors que la constante de Hamaker théorique est favorable à la stabilité du film liquide [58].

Une exploration expérimentale plus approfondie de notre système est donc nécessaire. Rappelons qu'au cours de cette thèse, nous avons observé cette instabilité pour la première fois dans notre système et que nous nous sommes par conséquent attachés à décrire son seuil d'apparition. Les expériences que nous avons présentées ici et que nous avons tenté d'interpréter, ne sont que le début d'une belle histoire.

Il reste encore à préciser les conditions dans lesquelles on observe soit une décomposition par nucléation soit de type spinodal. L'état final vers lequel conduit cette instabilité n'a pas été encore complètement caractérisé. Si le processus de coalescence des îlots que nous avons étudié montre que l'état final peut être constitué d'un film d'épaisseur homogène et stable, il est parfois arrivé que ce processus se bloque. Est-ce pour des raisons cinétiques (on peut imaginer que les forces de courbure, moteur de ce processus, ne sont plus suffisantes, lorsque la taille caractéristique des îlots est importante, pour faire évoluer le système à l'échelle de temps pendant lequel on l'observe) ou peut-on imaginer que l'état d'équilibre soit la coexistence de deux épaisseurs avec une proportion relative déterminée par une règle des moments, conséquence de la conservation de la matière, analogue à celle que l'on observe dans les transitions de phase du premier ordre ?

Néanmoins, malgré les limites que nous avons mentionnées, l'étude que nous avons réalisée au cours de cette thèse a suscité la réflexion de groupes de théoriciens des cristaux liquides. F. Braun et H. Yokoyama ont discuté le démouillage spinodal d'un film nématique déstabilisé par des forces de van der Waals dans le cas de conditions d'ancrage non antagonistes ou en présence d'un champ magnétique [15, 14]. Le groupe de S. Žumer et plus particulièrement P. Zihlerl, a proposé une interprétation théorique alternative à nos expériences [97, 96]. Cette interprétation est basée sur l'analogie mécanique de l'effet Casimir que Ajdari et al. ont transposé au cas des cristaux liquides nématiques [2]. Pour Zihlerl et al., notre expérience pourrait être considérée comme la première manifesta-

tion expérimentale de l'effet Casimir dans les cristaux liquides. Nous présentons schématiquement les résultats de Zihelr et al. dans le paragraphe suivant.

9.2 Une interprétation alternative : le pseudo-effet Casimir

À l'origine, l'effet Casimir désigne la force qui s'exerce entre deux surfaces conductrices non chargées. Il s'agit d'une conséquence de l'électrodynamique quantique. Pour une distance de séparation r , la force par unité de surface qui s'exerce entre les deux plaques conductrices est égale à :

$$f(r) = \frac{\pi^2 \hbar c}{120 r^4}$$

Cette expression fut dérivée par le physicien néerlandais Casimir en 1948 [22]. Il compara la structure des modes électromagnétiques entre les deux plaques parallèles à distance finie ou infinie. La force d'interaction entre les plaques est alors associée à une variation de la densité totale d'énergie électromagnétique lorsque les plaques sont proches. Ce résultat est remarquable en partie parce que ce fut la mise en évidence d'une conséquence physique directe de fluctuations d'origine quantique. Ajoutons que l'effet Casimir a en particulier comme manifestation l'interaction à longue portée entre atomes ou molécules (interaction de van der Waals retardée), entre un atome et une surface matérielle (interaction de Casimir-Polder) ou l'attraction entre deux milieux matériels [61]. On trouvera dans la référence [59] un article de revue complet sur l'effet Casimir.

Dans le domaine des cristaux liquides, Ajdari et al. [2] ont mis en évidence que les fluctuations associées au directeur nématique dans un échantillon nématique pouvaient donner lieu à une force d'interaction entre les deux interfaces de cet échantillon.

Nous nous contentons ici de reporter brièvement les résultats obtenus par Zihlerl et al. [97]. Il convient de préciser tout d'abord que cette force d'interaction de Casimir est négligeable devant la force d'interaction élastique. Zihlerl et al. supposent donc que toute distortion élastique est absente des films que nous étudions. Pour évaluer cette force d'interaction entre les deux interfaces, il faut comparer l'épaisseur de l'échantillon aux longueurs d'extrapolation associées à chacun des deux ancrages. Les auteurs supposent que l'ancrage homéotrope à la surface libre est plus fort que l'ancrage planaire à la surface solide. Les longueurs d'extrapolation associées sont notées λ_H pour l'ancrage homéotrope et λ_P pour l'ancrage planaire. La force relative des deux ancrages est déterminée par $\Lambda = \frac{\lambda_H}{\lambda_P}$. L'hypothèse d'un ancrage homéotrope de force supérieure à l'ancrage planaire impose $\Lambda < 1$.

- Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est très faible, c'est à dire largement inférieure à $\lambda_P - \lambda_H$, alors on peut montrer que la force d'interaction de Casimir qui s'exerce entre les deux interfaces est attractive :

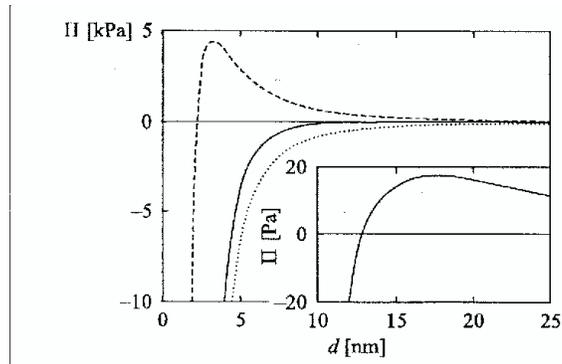
$$\Pi(h) \propto - \left(\frac{K_{33}}{K_{11}} + \frac{K_{33}}{K_{22}} \right) \frac{kT}{h^3}$$

où les constantes K_{11} , K_{22} et K_{33} sont les constantes élastiques respectivement associées aux déformations de type « splay », « twist » et « bend ».

- Lorsque l'épaisseur devient plus importante ($\lambda_H < h < \lambda_P$), la force d'interaction devient répulsive :

$$\Pi(h) \propto \left(\frac{K_{33}}{K_{11}} + \frac{K_{33}}{K_{22}} \right) \frac{kT}{h^3}$$

Dans le modèle de Zihlerl et al., cette force d'interaction est associée à la force d'interaction de van der Waals telle qu'on peut la calculer à partir de la théorie de Lifshitz. La figure (9.1) est reproduite de la référence [97]. Elle donne l'allure de l'isotherme de pression de disjonction qui résulte des calculs de Zihlerl et al.



Disjoining pressure in 5CB film on oxidized silicon wafer: van der Waals force (dashed line), structural force ($\lambda P=200$ nm, $\lambda H=165$ nm: dotted line) and their sum (solid line). In the inset, the behavior of the total force in the vicinity of the marginal thickness is shown in detail. Spinodal dewetting occurs at d 's smaller than 17.6 nm.

FIG. 9.1: Allure de l'isotherme de pression de disjonction telle qu'elle est calculée par Zihlerl et al.

On voit que l'allure de l'isotherme de pression de disjonction que Zihlerl et al. obtiennent, est une fonction non monotone de l'épaisseur. Elle est donc à même d'interpréter nos expériences et de mettre en évidence une épaisseur de stabilité marginale h^* . Par ailleurs, même si les auteurs supposent qu'il n'existe aucune distortion élastique dans nos échantillons, l'évolution en température qu'ils proposent pour l'épaisseur de stabilité marginale est liée à l'évolution température des constantes K_{11} , K_{22} et K_{33} qui interviennent dans l'expression de la force d'interaction de Casimir. Par conséquent, l'évolution en température qu'ils proposent pour expliquer les variations de h^* est liée aux variations du paramètre d'ordre nématique avec la température.

Nous modélisation nous conduit à la même conclusion : l'évolution en température de l'épaisseur de stabilité marginale est due aux variations en température du paramètre d'ordre nématique. Notre modélisation de la pression de disjonction contient un terme attractif dominant aux faibles épaisseurs en $-\frac{A}{6\pi h^3}$ et à un terme répulsif dominant aux épaisseurs plus importantes que nous avons écrit $\frac{K\Delta\theta^2}{2h^2}$. Vu l'ordre de grandeur que nous avons retenu pour $\Delta\theta$, il est possible que notre formulation théorique du problème soit en fait une version particulièrement

simplifiée de la modélisation de Zihler et al. basée sur l'effet Casimir appliqué aux cristaux liquides nématiques. L'angle $\Delta\theta$ que nous faisons intervenir pourrait alors être assimilé à l'amplitude des fluctuations du directeur nématique.

En revanche, à notre connaissance, le modèle de Zihler et al. ne permet pas de rendre compte de façon unifiée des propriétés de mouillage des phases nématique et isotrope du 5CB sur des pastilles de silicium puisque ce modèle ne permet pas d'interpréter le caractère attractif de la pression de disjonction en phase isotrope.

En conclusion, la variété des phénomènes observés ainsi que les différentes possibilités d'interprétation soulignent, comme l'écrivent Braun et Yokoyama, « les multiples façons dont l'ordre nématique peut se coupler au démouillage spinodal ».

Quatrième partie

À propos de la phase smectique

Chapitre 10

Étude de la dynamique d'étalement d'une goutte smectique

10.1 Introduction

Au cours de cette thèse, nous avons entrepris une étude des propriétés de mouillage d'une plaquette de silicium par une phase smectique de la même manière que ce que nous avons fait pour l'étude de la phase nématique. Ce travail revêt deux aspects : une étude dynamique de l'étalement des gouttes smectiques qui montrent combien le volume de la goutte influe sur sa dynamique d'étalement, suivie d'une réflexion théorique sommaire qui montre pourquoi les arguments que nous utilisons au sujet de la phase nématique ne peuvent pas être transposés au cas de la phase smectique.

Nous présentons donc dans un premier temps les observations expérimentales relatives à l'étalement de gouttes smectiques sur des plaquettes de silicium. Nous rappelons que la dynamique du film précurseur, caractéristique des gouttes de 8CB [5], a déjà été étudiée par J. Daillant et al. [30]. Les résultats sont qu'à la température de 26 ± 1 °C et sous atmosphère contrôlée (taux relatif d'humidité

inférieur à 1%), aux temps longs (c'est-à-dire de 10 à 150 heures après le dépôt de la goutte), où la goutte est complètement stratifiée, l'évolution du film précurseur suit une loi diffusive.

Au cours de mon stage de DEA, nous avons tenté de caractériser la dynamique d'étalement de la partie macroscopique de gouttes de 8CB déposées sur des plaquettes de silicium, en mesurant en fonction du temps le rayon de ces gouttes à partir de photographies optiques. Il s'est avéré complètement impossible de mettre en évidence une loi reproductible caractéristique de cette dynamique. Nous avons alors choisi d'étudier les corrélations entre la dynamique du film précurseur et celle du réservoir macroscopique de la goutte [82]. Nous résumons ici les résultats obtenus. Ayant remarqué que le mouillage macroscopique des gouttes de 8CB était facilité par la présence d'un film précurseur en avant de la goutte, nous avons stocké à température ambiante T_0 des gouttes de façon à laisser un film précurseur se développer. Ces gouttes sont ensuite amenées à une température supérieure T . Lorsque cet échelon de température suffit à provoquer le mouillage macroscopique de la goutte, on observe un régime transitoire où le bord du réservoir macroscopique rattrape le front avant du film précurseur avant que celui-ci, aux temps plus longs, n'avance plus vite que le réservoir macroscopique. Nous avons montré qu'il apparaissait une constante de temps caractéristique de ce régime transitoire à une température donnée. Nous avons choisi de caractériser l'évolution de ces temps caractéristiques en fonction de la température à l'aide d'une loi de type Arrhénius, ce qui conduit à définir une énergie d'activation que nous avons estimée à $90kT$ où T est de l'ordre de grandeur de la température ambiante 300 K. C'est une valeur qui semble élevée pour un processus moléculaire.

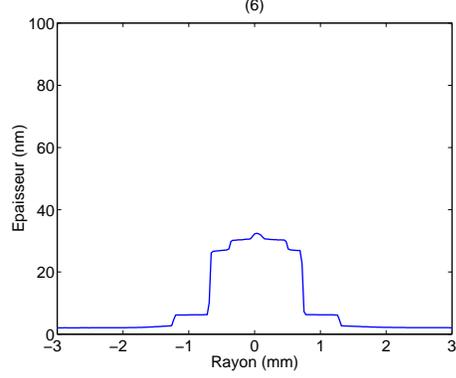
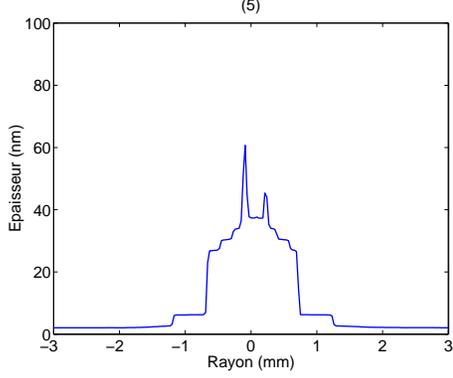
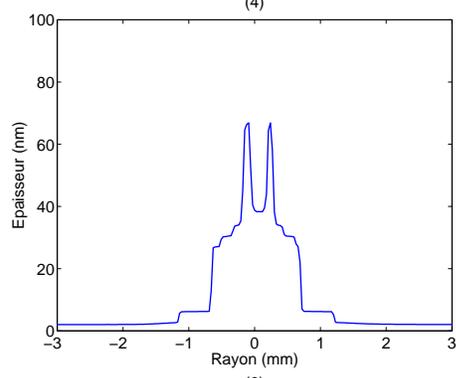
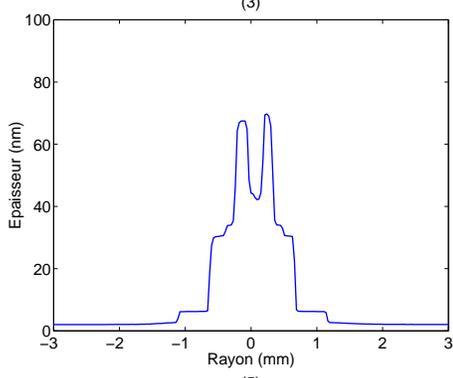
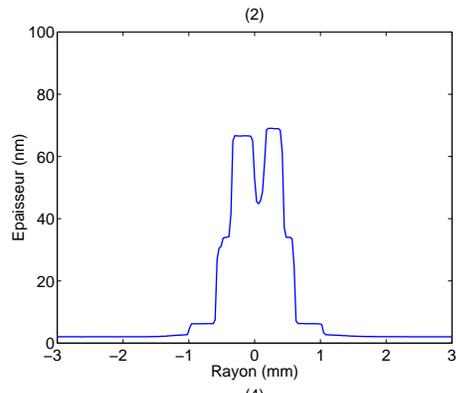
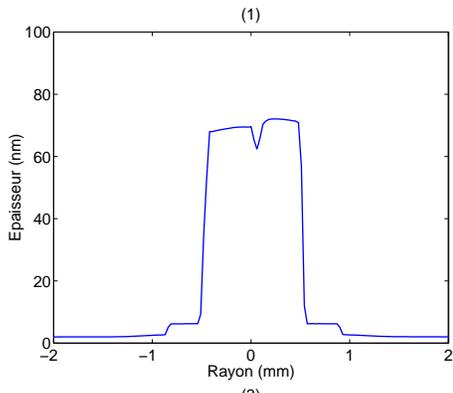
Ce qu'il faut retenir de cette étude est que c'est vraisemblablement la présence de défauts qui freine l'étalement d'une goutte smectique de 8CB sur une plaquette de silicium. Cette observation rejoint celle de J. Daillant et al. qui observent que

les gouttes de 8CB n'apparaissent stratifiées qu'aux temps longs. Par conséquent, nous avons choisi, afin de réaliser une étude dynamique de l'étalement de gouttes smectiques, un autre composé que le 8CB pour pouvoir travailler à des températures plus élevées. Notre choix s'est orienté vers le 9CB qui possède une phase smectique pour des températures comprises entre 42 °C et 48 °C.

10.2 Mouillage dynamique du 9CB

10.2.1 Profils ellipsométriques

Afin de suivre de façon continue l'étalement de gouttes de 9CB à une température correspondant à la phase smectique, nous avons programmé notre ellipsomètre afin de lancer l'acquisition régulière de profils ellipsométriques. La séquence de profils ellipsométriques, présentée dans les figures (10.1) et (10.2), illustre l'étalement de deux gouttes de 9CB à la température de 47,5 °C.



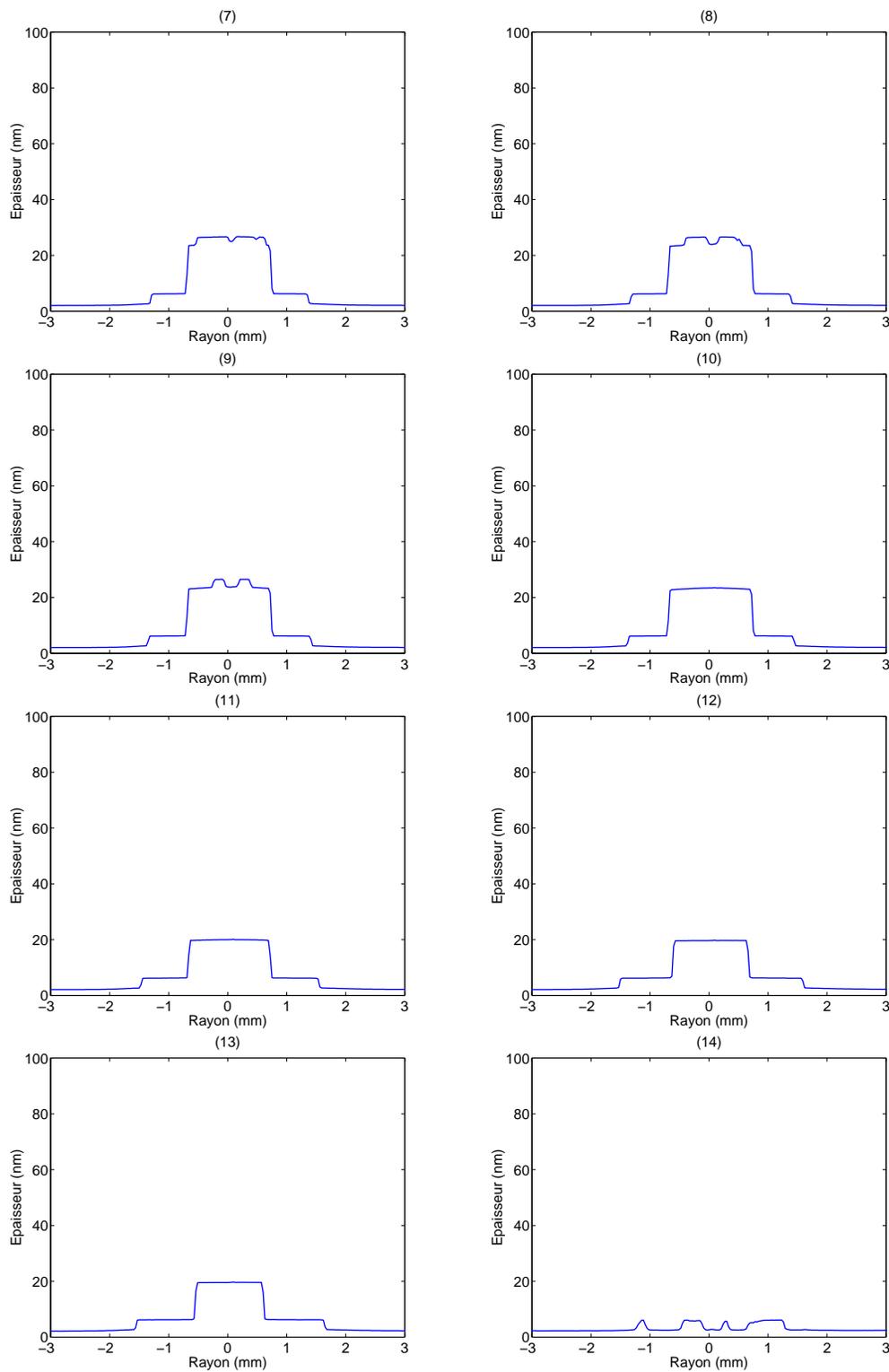
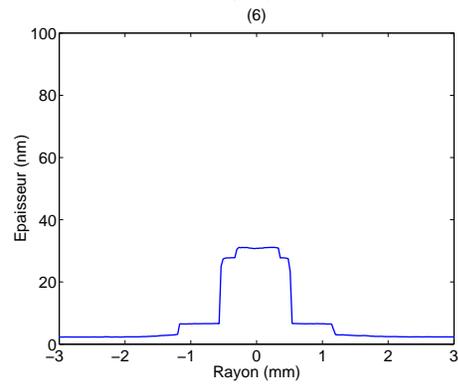
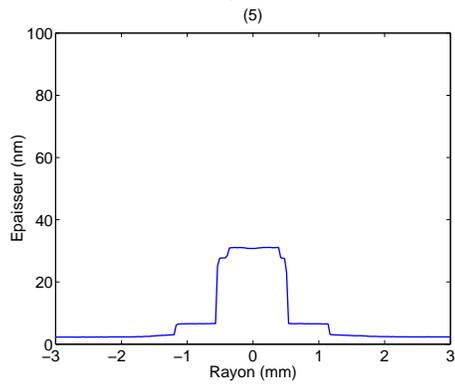
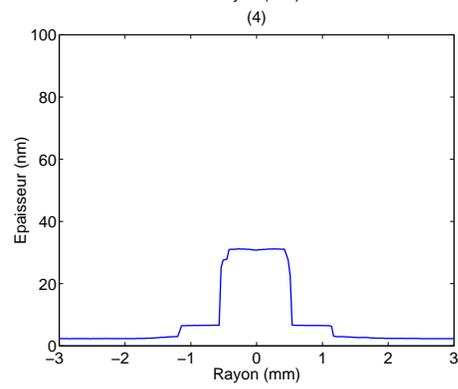
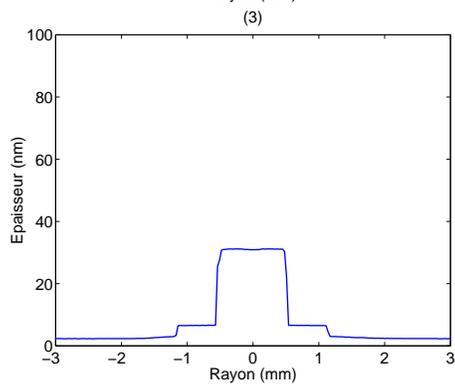
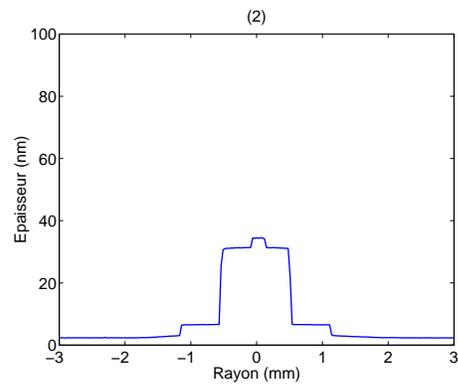
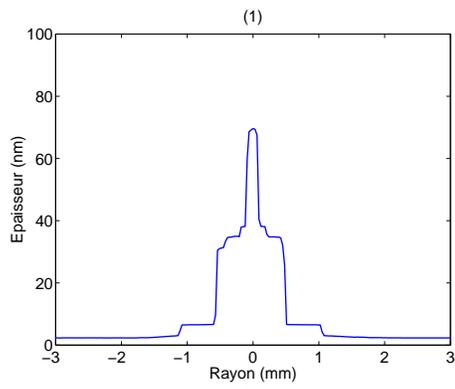
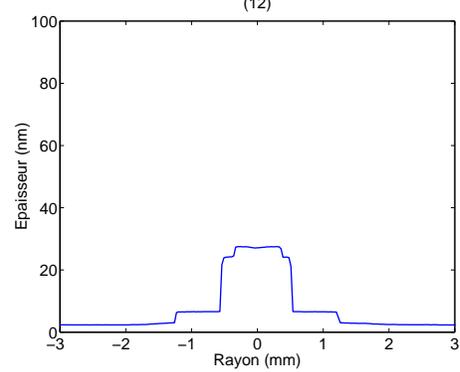
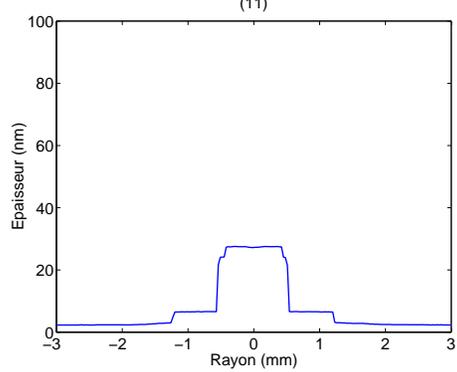
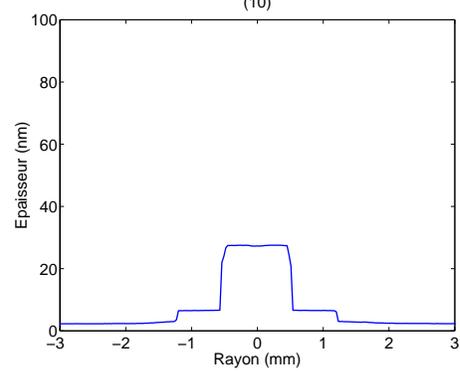
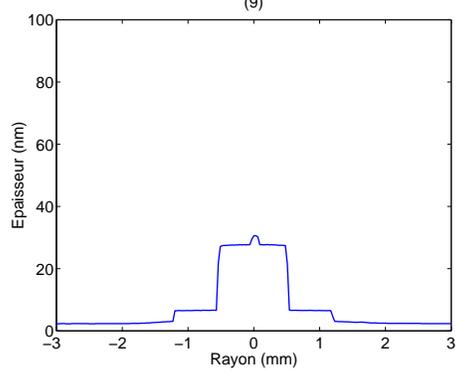
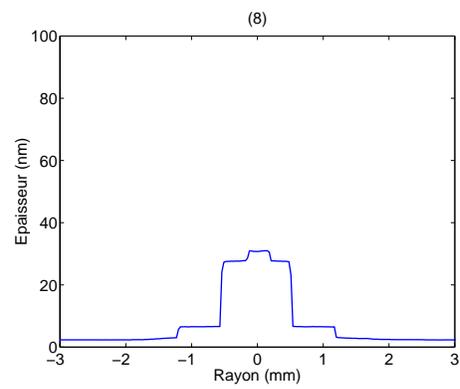
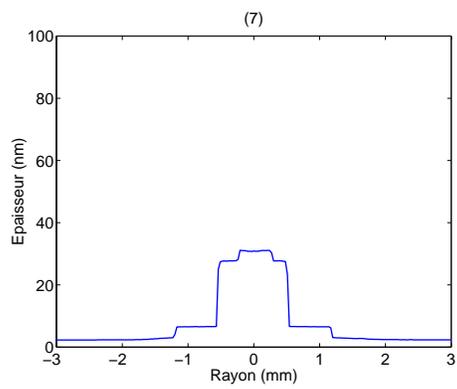
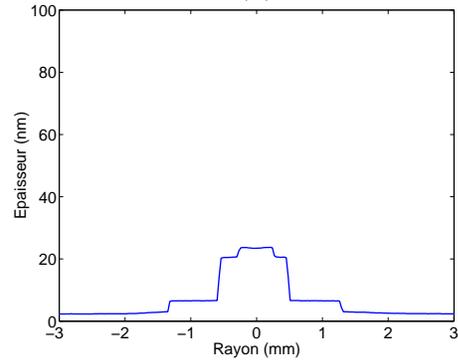
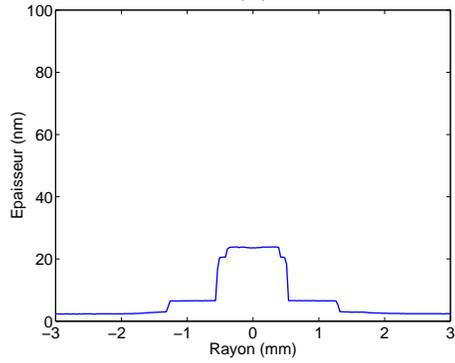
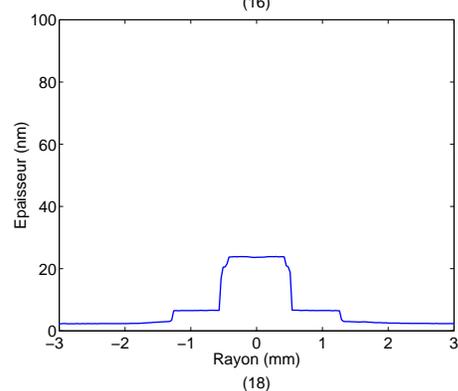
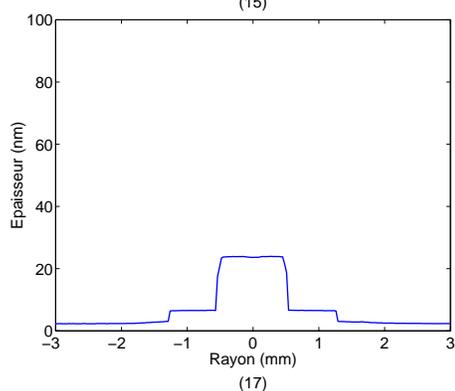
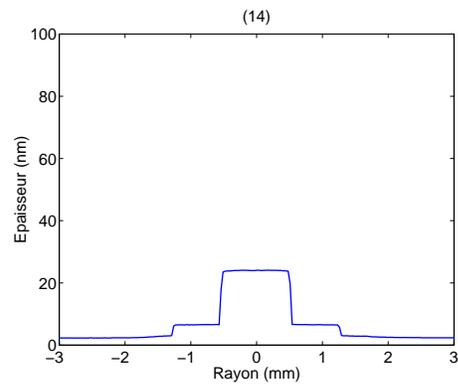
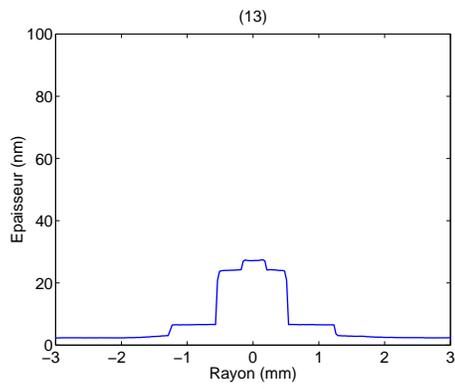


FIG. 10.1: Séquence de profils ellipsométriques illustrant l'étalement d'une goutte de 9CB à la température de 47.5 °C.







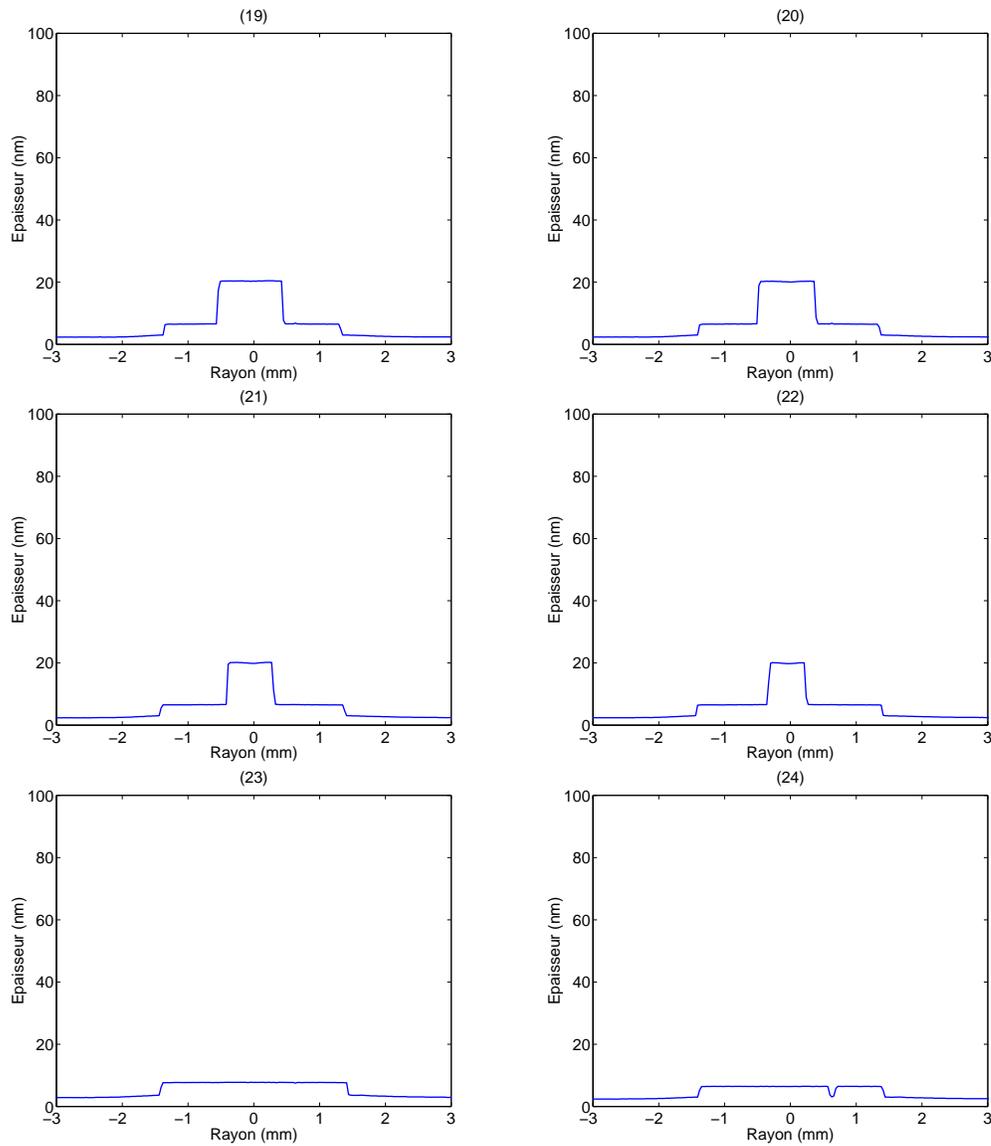


FIG. 10.2: Séquence de profils ellipsométriques illustrant l'étalement d'une autre goutte de 9CB à la température de 47.5 °C.

Pour les deux gouttes dont nous présentons l'étalement dans les figures (10.1) et (10.2), le mouillage macroscopique a débuté trois à quatre heures après que les gouttes aient été déposées. Il est tout à fait probable que ce temps soit lié à une relaxation structurale de la goutte, qui contient une multitude de défauts lorsqu'elle est déposée sur le substrat. Ajoutons que les profils que nous présentons sont tout à fait caractéristiques des gouttes de 9CB dont le scénario d'étalement est donc reproductible. Ces profils permettent de mettre en évidence les étages caractéristiques de ces gouttes (*cf.* figure (10.3)).

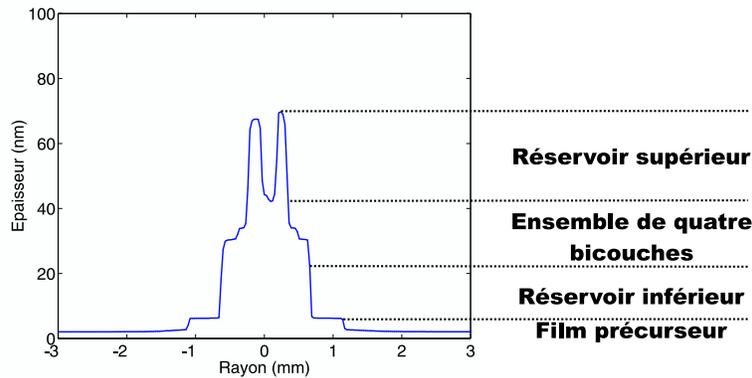


FIG. 10.3: *Structure d'une goutte smectique de 9CB.*

On peut donc distinguer :

- un réservoir supérieur qui lors de l'étalement se vide dans...
- ... un ensemble de quatre bicouches smectiques qui se rétractent successivement (*cf.* figure (10.2)) lorsque la goutte s'étale.
- un réservoir inférieur dont l'épaisseur est de 15.7 nm, ce qui est proche de quatre fois l'épaisseur d'une bicouche smectique. Lors de l'étalement, ce réservoir constitue un bloc à part entière qui se vide dans...
- ... un film précurseur qui finit par se rompre en fin d'étalement.

Aussi curieuse soit-elle, la structure que nous observons n'est pas sans rappeler certaines caractéristiques qui ont été signalées dans la littérature au sujet

de l'étalement de gouttes stratifiées. On peut remarquer sur les profils de la figure (10.1) l'existence d'un trou qui se manifeste au centre de la goutte à la fois dans le réservoir supérieur et dans l'ensemble des quatre bicouches. Ce trou n'est cependant pas toujours présent dans les profils que nous relevons. L'existence d'un trou au centre d'une goutte stratifiée à deux étages a aussi été observée et interprétée dans le cadre du modèle d'écoulement de gouttes stratifiées incompressibles de de Gennes-Cazabat (modèle dGC) [32], par Betelu et al. [10]. Par ailleurs, il a aussi récemment été observé, lors de l'étude de l'étalement de gouttes smectiques, l'existence de bicouches smectiques qui se rétractent [63].

Nous avons plutôt choisi de mettre en évidence une loi d'échelle caractéristique de la dynamique du film précurseur, qui est une structure fondamentale et reproductible des gouttes smectiques de composés cyanobiphényles sur des plaquettes de silicium.

10.2.2 Dynamique du film précurseur

La dynamique du film précurseur semble très influencée par le volume de la goutte. La figure (10.4), montre que pour les deux gouttes de 9CB dont nous avons présenté les profils ellipsométriques plus haut, les variations du rayon de ce film, compté depuis l'axe central de la goutte, sont très différentes.

Afin de s'affranchir de ces effets de volume, nous avons choisi de travailler avec des variables adimensionnées. Nous notons t_0 l'instant où le film précurseur « sort » de la goutte : il est alors visible sur les profils ellipsométriques. L'instant t_f que nous considérons comme étant l'instant final de l'étalement, correspond au moment où tout le volume de la goutte se retrouve dans le film précurseur compact. Le rayon final du film précurseur R_f dépend du volume de la goutte :

$$R_f = \sqrt{\frac{V}{\pi a}} \quad (10.1)$$

où V est le volume de la goutte et a l'épaisseur du film précurseur, que nous pouvons évaluer à 4.1 nm grâce aux profils ellipsométriques. Le rayon final R_f

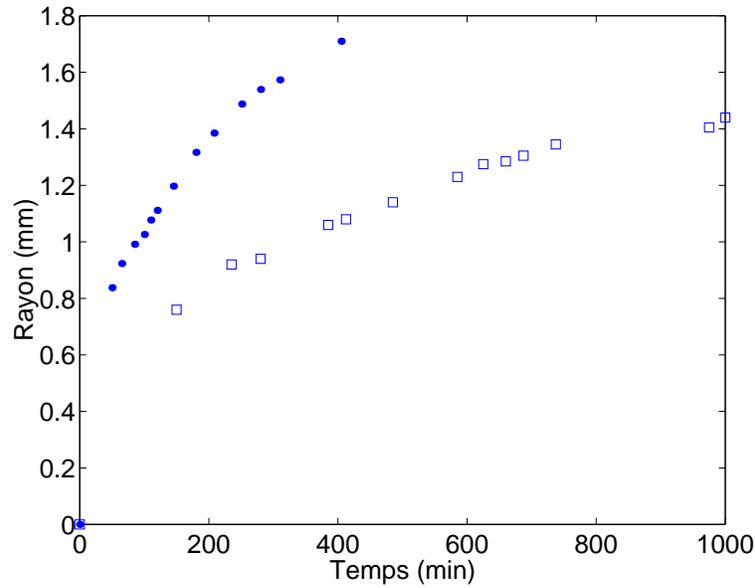


FIG. 10.4: Évolution dans le temps du rayon du film précurseur pour deux gouttes de 9CB à la température de 47.5 °C. L'origine des temps correspond à l'instant où le film précurseur « sort » de la goutte.

est une grandeur caractéristique de l'étalement ; elle nous permet de définir un rayon adimensionné. On aurait pu choisir de définir un rayon caractéristique en choisissant non pas l'épaisseur du film précurseur, mais l'épaisseur d'une bicouche smectique du composé étudié. Cela ne change pas la nature des résultats que nous montrons ici.

Les variables adimensionnées sont les suivantes :

- Temps réduit $\tau = \frac{t-t_0}{t_f-t_0}$. D'après cette définition $0 \leq \tau \leq 1$.
- Rayon réduit du film précurseur $r = \frac{R}{R_f}$. On a $0 \leq r \leq 1$.

Grâce à ces nouvelles variables, il est possible de mettre en évidence une loi caractéristique de la dynamique du film précurseur comme le montre la figure (10.5).

Les deux courbes expérimentales se confondent avec une courbe maîtresse. On met ainsi en évidence une loi dynamique caractéristique de la dynamique

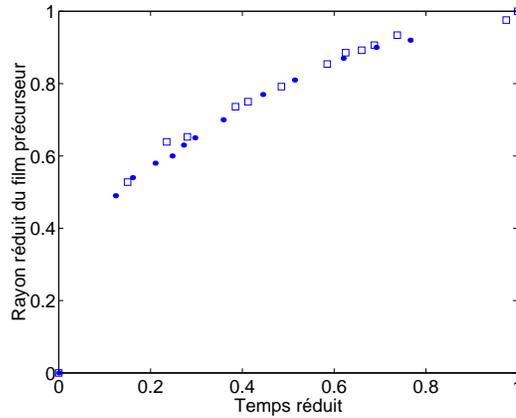


FIG. 10.5: *Évolution du rayon réduit du film précurseur en fonction du temps réduit pour deux gouttes de 9CB à la température de 47.5 °C. Les deux courbes se confondent avec une courbe maîtresse, ce qui met en évidence une loi dynamique caractéristique de l'étalement du film précurseur.*

d'étalement de la tricouche :

$$\boxed{\frac{R}{R_f} = \left(\frac{t - t_0}{t_f - t_0} \right)^{0.5}} \quad (10.2)$$

On peut même montrer que cette loi est indépendante de la température et du composé choisi. Ainsi, sur la figure (10.6), nous avons superposé les points expérimentaux correspondant au rayon réduit en fonction du temps réduit pour plusieurs gouttes de 9CB et de 10CB à des températures différentes. On peut mettre en évidence un comportement moyen correspondant à la loi (10.2) pour tous ces échantillons. Les disparités qui apparaissent sur cette courbe peuvent être attribuées aux erreurs de mesures associées à la détermination des instants t_0 et t_f , à la mesure du rayon (l'ellipsomètre doit être réglé de sorte que le profil ellipsométrique passe au plus près du centre de la goutte), à la normalisation du rayon (nous avons constaté que le volume d'une goutte, tel qu'il peut être évalué à partir des profils ellipsométriques à l'aide du théorème de Guldin, ne reste pas tout à fait constant dans le temps, ce qui fausse l'évaluation de R_f).

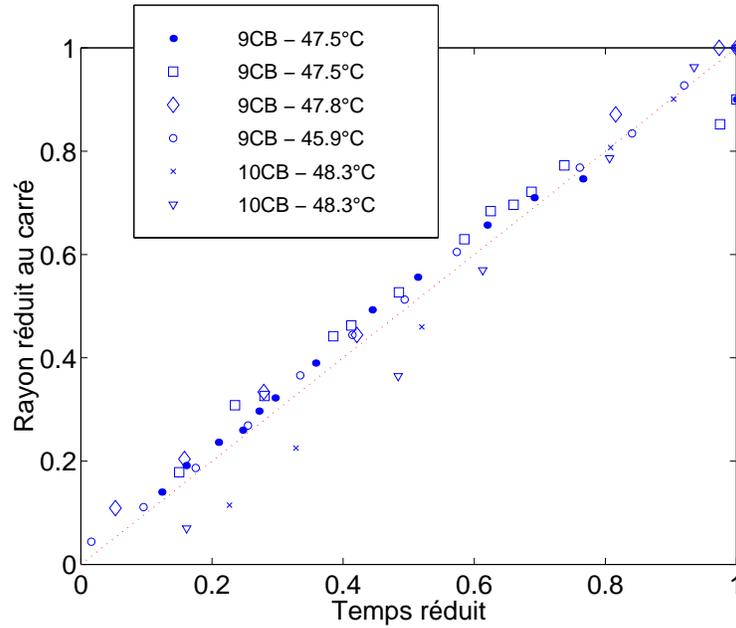


FIG. 10.6: Évolution comparée du rayon réduit en fonction du temps réduit pour différentes gouttes de 9CB et de 10CB à différentes températures. La ligne droite n'est qu'un guide de lecture.

On peut écrire la loi dynamique en fonction des variables dimensionnées :

$$R(t)^2 = D(t - t_0) \quad (10.3)$$

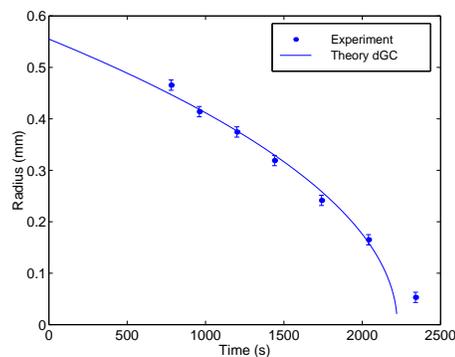
où D est un coefficient homogène à un coefficient de diffusion. Son expression est la suivante :

$$D = \frac{V}{\pi a(t_f - t_0)} \quad (10.4)$$

On constate que ce coefficient de diffusion fait intervenir explicitement le volume de la goutte. Son ordre de grandeur peut expérimentalement être évalué à $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. C'est un ordre de grandeur tout à fait compatible avec les coefficients de diffusion de films minces en étalement qui ont pu être mesurés par ailleurs [86, 80]. Par ailleurs, on peut penser que la durée de l'écoulement $t_f - t_0$ dépend notamment du coefficient de friction du film précurseur sur la surface et de la viscosité du liquide étudié (si tant est qu'on puisse parler de

viscosité pour un film moléculaire). Enfin, cette étude semble suggérer que le paramètre géométrique pertinent pour décrire le film précurseur est son rayon plutôt que son extension en avant de la goutte. Cela suggère qu'il est probable que l'organisation spécifique du film précurseur se retrouve aussi sous le réservoir macroscopique de la goutte. Ce dernier point demande à être étudié plus précisément, avec des techniques expérimentales plus appropriées (comme la génération de seconde harmonique par exemple).

En conclusion, notre étude de la dynamique du film précurseur d'une goutte smectique est caractérisée par une loi diffusive, comme le prévoit le modèle de Gennes-Cazabat [32]. Nous avons en outre mis en évidence l'influence du volume des gouttes sur cette dynamique.



Rétractation d'une bicouche lors de l'étalement d'une goutte smectique de 9CB et ajustement théorique par le modèle de Gennes-Cazabat. Il semble en outre que le modèle de Gennes-Cazabat puisse être appliqué avec succès à la description de la dynamique d'étalement de telles gouttes. Nous en voulons pour preuve l'ajustement théorique des points expérimentaux correspondant à une bicouche en train de se rétracter. Cet ajustement, réalisé grâce au modèle de Gennes-Cazabat, est présenté sur la figure ci-contre.

L'ajustement est excellent tant que le rayon est suffisamment important. Lorsque la bicouche est sur le point de disparaître, l'accord avec le modèle n'est plus satisfaisant. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où ce modèle n'est valable que pour des couches dont le rayon est suffisamment important, c'est-à-dire

supérieur à la taille caractéristique du ruban de perméation, situé à la périphérie de la couche, et à travers lequel cette couche se vide dans la couche inférieure.

10.3 Quelques réflexions sur les gouttes smectiques

L'étude dynamique que nous venons de présenter a suscité quelques réflexions théoriques élémentaires de notre part. Tout d'abord, il semble que les profils ellipsoïdiques de gouttes smectiques fassent apparaître des épaisseurs caractéristiques. La question qui se pose est de savoir si elles peuvent avoir un lien quelconque avec les propriétés élastiques d'un cristal liquide smectique. Nous avons donc essayé de transposer au cas des gouttelettes smectiques les arguments que nous avons appliqués avec quelque succès à l'étude des gouttes nématiques.

Remarquons tout d'abord que l'étude dynamique précédente montre que la phase smectique semble être en situation de mouillage total vis-à-vis de nos substrats. On peut traduire cette tendance en prenant un paramètre d'étalement positif. Examinons le cas d'une goutte smectique, incompressible, qui serait constituée d'un empilement de couches smectiques, ce que suggèrent les profils ellipsoïdiques que nous avons obtenus. Supposons en outre que les couches smectiques n'ondulent pas ni ne se compriment.

On peut écrire l'énergie totale d'une aire \mathcal{A} du substrat solide sur laquelle un cylindre smectique de hauteur h et de rayon R occupe une surface πR^2 :

$$F = 2\pi h R \gamma_{\perp} + \pi R^2 \gamma_0 + \pi R^2 \gamma_1 + (\mathcal{A} - \pi R^2) \gamma^*$$

où l'on a adopté les notations suivantes : γ^* correspond à la tension interfaciale solide/air, γ_1 correspond à la tension de surface smectique/air, γ_0 correspond à la tension de surface solide/smectique, γ_{\perp} est l'énergie par unité de surface latérale. En effet, pour un smectique, l'arrêt abrupt d'une couche correspond à une dislocation coin. En fait, toute la surface latérale est associée à l'existence

de dislocations coin. On peut interpréter le terme $D\gamma_{\perp}$ comme une tension de ligne. En écrivant la conservation du volume, on obtient :

$$F = \frac{2V}{R}\gamma_{\perp} + \pi R^2(\gamma_0 + \gamma_1 - \gamma^*) + \mathcal{A}\gamma^*$$

En minimisant cette énergie, on obtient l'épaisseur d'équilibre :

$$h_0 = \left(\frac{V}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\gamma_{\perp}}{-S}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

où $S = \gamma^* - \gamma_0 - \gamma_1$ est le paramètre d'étalement. On constate que cette épaisseur à l'équilibre ne peut exister que si $S < 0$, ce qui est contraire à l'hypothèse de mouillage total. La structure consistant à empiler des couches smectiques ne peut pas atteindre une épaisseur d'équilibre si l'on suppose qu'il y a mouillage total. Afin de mobiliser l'élasticité smectique, nous avons testé un autre type de configuration : celle où les couches sont repliées, puisque c'est la structure observée dans l'étude de films de Langmuir smectiques sur l'eau [34]. La conclusion à laquelle on arrive est que l'élasticité smectique ne peut s'opposer à la tendance irrépressible du smectique à s'étaler complètement : cette structure est instable. De plus, les deux configurations que nous avons testées sont telles que l'on ne peut pas mettre en évidence une densité volumique d'énergie. En conséquence, si l'on parvenait à trouver une quelconque épaisseur d'équilibre, elle dépendrait du volume de la goutte. En conclusion, nous ne comprenons donc pas quels sont les paramètres physiques qui conduisent aux épaisseurs caractéristiques qui se manifestent dans les profils ellipsométriques.

Par ailleurs, nous avons étalé par spin-coating des films nématiques de 8CB, que nous ne sommes jamais parvenus à faire démouiller en phase smectique. Nous avons tenté de transposer le modèle d'instabilité de démouillage au cas des smectiques. On suppose que les couches smectiques sont parallèles au substrat. Cette hypothèse est étayée par quelques observations expérimentales. Au bord des plaquettes de silicium sur lesquelles un film smectique a été étalé, on peut distinguer une succession de marches smectiques. En analysant de tels films par réflecti-

tivité des rayons X, on obtient un pic de Bragg dont la position correspond à la périodicité smectique : on peut au moins supposer qu'à l'échelle de l'empreinte du faisceau de rayons X sur notre film, il existe des couches parallèles au substrat.

On admet que la surface libre est soumise à une déformation sinusoïdale de la forme $h(x, t) = h_0 + \xi_0(t) \sin(qx)$ ($\lambda = \frac{2\pi}{q}$ est la longueur d'onde de la déformation), comme cela est représenté sur la figure (10.7).

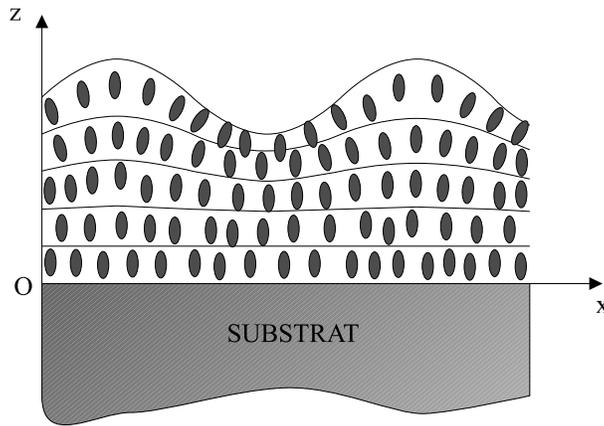


FIG. 10.7: Ondulation de la surface libre d'un film smectique

On peut calculer l'énergie élastique associée à cette déformation et la comparer à celle de l'état d'équilibre où toutes les couches sont parallèles au substrat solide et d'épaisseur nominale d . La déformation élastique est nulle pour cet état d'équilibre : l'énergie élastique associée est nulle. Il est clair que la situation déformée coûte de l'énergie élastique. Peut-on par un terme de type van der Waals parvenir à compenser ce coût énergétique d'origine élastique ?

L'énergie de déformation élastique peut s'écrire :

$$F = \frac{1}{h_0 \lambda} \int_0^{h_0} dz \int_0^\lambda dx \left[\frac{E}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{K}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 \right],$$

où $u(x, z)$ désigne le champ de déplacement des couches. La constante élastique K est une constante de splay (déformation en éventail, comme on peut le voir

sur la figure). La constante E désigne le module d'Young des couches et mesure donc leur compressibilité.

Analytiquement, on peut approcher la déformation des couches par le champ de déformation suivant :

$$u(x, z) = \xi_0 \sin(qx) \sin(kz),$$

où le vecteur d'onde k est choisi de façon à respecter les conditions aux limites suivantes :

- $u(x, z = 0) = 0$.
- $u(x, z = h_0) = \xi_0 \sin(qx)$.

On choisit donc :

$$k = \frac{\pi}{2h_0}.$$

À l'énergie de déformation élastique, on choisit d'ajouter un terme de type de van der Waals et l'énergie de surface correspondant à l'augmentation de la surface libre. En fin de compte, la variation d'énergie induite par la déformation de la surface libre s'écrit, au deuxième ordre en ξ_0 :

$$\Delta\mathcal{F}(q) = \frac{1}{4}\xi_0^2 \left(\gamma q^2 + \frac{\pi^2}{2h_0} E + 2h_0 K q^4 - \frac{A}{4\pi h_0^4} \right)$$

Si $A > 0$, on constate alors que $\Delta\mathcal{F}(q) < 0$ lorsque $q \rightarrow 0$ et $h_0 < \left(\frac{A}{2\pi^3 E}\right)^{\frac{1}{3}}$.

Un calcul d'ordre de grandeur ¹ donne :

$$\left(\frac{A}{2\pi^3 E}\right)^{\frac{1}{3}} \sim 0.2 \text{ nm}$$

La valeur de l'épaisseur critique de stabilité est vraiment faible. Par conséquent, le terme de van der Waals, s'il est favorable à un amincissement du film, ne suffirait pas à déstabiliser un tel film tant le coût élastique est important. Dans

¹La valeur typique du module de Young est $10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$.

le cas où $A < 0$, on obtient que le film reste stable.

Ce calcul, loin d'être un modèle de notre système, montre qu'il y a toutes les chances qu'un film smectique étalé par spin-coating reste stable, en raison du formidable coût énergétique qu'impose ses propriétés élastiques lorsque ce film se déforme, à moins qu'il ne soit très mince. Nous voyons donc mal comment l'élasticité smectique peut conduire à des épaisseurs caractéristiques de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres, telles qu'elles apparaissent dans les profils ellipsométriques.

Ajoutons que des expériences récentes et précises menées par A. Vix et al. [87] ont montré que des films smectiques de polymères cristaux liquides, dont les couches smectiques sont parallèles au substrat, apparaissent stables dès que leur épaisseur dépasse 10 nm et qu'un démouillage est observé pour des épaisseurs inférieures. Précisons enfin que l'organisation en couches parallèles au substrat n'est pas systématique. Il arrive pour des films smectiques plus épais (macroscopiques) que les couches se raccordent de façon perpendiculaire à l'interface, ce qui est induit des défauts topologiques particuliers [12].

En conclusion, la structure des gouttes smectiques déposées sur des plaquettes de silicum reste encore mystérieuse. Il semble difficile d'invoquer l'élasticité smectique pour stabiliser de telles gouttes à des épaisseurs mésoscopiques au vu des quelques expériences que nous avons menées. En ce sens, les gouttes smectiques ont un comportement qui semble bien différent de celui des gouttes nématiques. L'étude de films minces smectiques est maintenant poursuivie par D. van Effenterre dans le cadre de sa thèse : il a déjà montré le rôle crucial que jouent les défauts smectiques dans l'étalement de ces gouttes sur des substrats anisotropes.

Cinquième partie

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons donc étudié les propriétés de mouillage de plaquettes de silicium par des films minces de cristaux liquides. L'étude essentiellement expérimentale que nous avons menée s'est plus particulièrement dirigée vers l'étude des phases isotropes et nématiques du 5CB. Nos résultats sont les suivants :

- Loin de la transition nématique isotrope, les gouttes isotropes de 5CB sont en situation de mouillage partiel. Les angles de contact sont parfaitement définis, en conformité avec la loi d'Young. Le paramètre d'étalement, considéré dans ce cas comme l'intégrale de l'isotherme de pression de disjonction depuis 0 jusqu'à l'infini, est négatif. Son évolution avec la température suit une loi d'échelle que l'on rencontre habituellement dans la théorie de Landau des transitions de phase du premier ordre. Au voisinage de la transition nématique-isotrope, ce paramètre d'étalement s'annule : une transition de mouillage prend place au voisinage de la transition nématique-isotrope.
- Au voisinage de la transition nématique-isotrope, les gouttes isotropes se structurent dans les premières couches moléculaires au contact de la surface solide. Expérimentalement, nous avons montré que cette organisation s'accompagne d'une réduction de l'angle de contact de la goutte, que l'on peut interpréter comme une réduction de la tension interfaciale cristal liquide isotrope/solide. En conséquence, le paramètre d'étalement, correspondant dans ce cas à l'intégrale de l'isotherme de pression de disjonction depuis une épaisseur moléculaire jusqu'à l'infini, est réduit, mais reste négatif. Ceci montre que des effets moléculaires peuvent avoir une conséquence sur les propriétés de mouillage de ces gouttes à l'échelle macroscopique.
- Les gouttelettes nématiques de 5CB ont une épaisseur d'équilibre qui augmente lorsque la température croît et se rapproche de la transition nématique-isotrope. Ce comportement est la signature de la transition de mouillage

que nous venons de mentionner. Nous avons souligné le rôle que joue l'élasticité nématique dans ce comportement.

- L'étude de la stabilité de films minces étendus de 5CB nématique permet de souligner plus précisément le rôle de l'élasticité nématique. Nous avons constaté que les films les plus minces sont instables alors que les films les plus épais restent stables. Nous avons mis en évidence une épaisseur de stabilité marginale dont les variations semblent refléter les variations du paramètre d'ordre nématique : l'épaisseur de stabilité marginale varie comme l'inverse de la constante élastique. Si le modèle que nous proposons pour interpréter le seuil de l'instabilité, permet de souligner que l'élasticité agit comme une force de rappel efficace pour les films les plus épais, il n'en reste pas moins que le terme moteur de cette instabilité n'est pas encore clairement identifié. Cette étude que nous avons initiée au cours de cette thèse, est actuellement poursuivie et complétée par D. Van Effenterre dans le cadre de sa thèse.
- Lorsqu'elle est développée, l'instabilité de films nématiques produit des structures à la surface des films dont nous avons montré que l'évolution temporelle était similaire à celle caractérisant la décomposition spinodale de mélanges binaires.

En ce qui concerne les gouttes smectiques, les profils ellipsométriques révèlent des épaisseurs caractéristiques qu'il paraît difficile d'expliquer à partir des propriétés élastiques des cristaux liquides smectiques. Nous avons en outre montré que la dynamique d'étalement de ces gouttes est fortement influencée par des effets de volume. Ainsi on peut représenter la dynamique d'étalement du film précurseur de gouttes smectiques par une loi de type diffusive conforme au modèle théorique de de Gennes-Cazabat, et qui ne dépend ni de la température, ni du composé étudié, à condition de faire intervenir explicitement le volume de la goutte étudiée.

Notre étude des propriétés de mouillage d'une surface solide par des cristaux liquides met en évidence une variété importante de comportements. Nous en avons proposé une interprétation à l'échelle mésoscopique. Nos travaux ont par ailleurs suscité une véritable réflexion théorique où l'enjeu principal semble être de mieux comprendre comment on peut coupler la physique des cristaux liquides et la physique du mouillage. Nous avons montré au cours de cette thèse que la sensibilité des cristaux liquides à leurs conditions aux limites est telle que des effets moléculaires peuvent avoir des répercussions importantes à l'échelle macroscopique. C'est pourquoi une compréhension plus fine des mécanismes agissant à l'échelle moléculaire reste nécessaire.

Bibliographie

- [1] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, New York, 1982.
- [2] A. Ajdari, B. Duplantier, D. Hone, L. Peliti, et J. Prost. *J. de Physique II*, **2** 487, 1992.
- [3] R. Barberi, N. Scaramuzza, V. Formozzo, M.P. Valignat, R. Bartolino, et A.M. Cazabat. *Europhys. Lett.*, **34** 349, 1996.
- [4] G. Barbero et R. Barberi. *J. de Phys.*, **44** 609, 1983.
- [5] S. Bardon. *Organisation des cristaux liquides au voisinage d'une surface solide*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1999.
- [6] M. Barmantlo, F.R. Hoekstra, N.P. Willard, et R.W.J. Hollering. *Phys. Rev. A*, **43** 5740, 1991.
- [7] D. Beaglehole. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **89** 319, 1982.
- [8] M. Le Bellac. *Des Phénomènes Critiques aux Champs de Jauge*. InterÉditions / Éditions du CNRS, Paris, 1988.
- [9] L. Berthier, J.L. Barrat, et J. Kurchan. *European Physical Journal*, **B11** 635, 1999.
- [10] S. Betelu, B.M. Law, et C.C. Huang. *Phys. Rev. E*, **59** 6699, 1999.
- [11] K. Binder et D. Stauffer. *Phys. Rev. Lett.*, **33** 1006, 1974.

- [12] C. Blanc. *Étude de l'interface lamellaire éponge*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2000.
- [13] E.G. Bortchagovsky et L.N. Tarakhan. *Phys. Rev. B*, **47** 2431, 1993.
- [14] F.N. Braun. *J. Chem. Phys.*, **114** 1956, 2001.
- [15] F.N. Braun et H. Yokoyama. *Phys. Rev. E*, **62** 2974, 2000.
- [16] A.J. Bray. *Adv. Phys.*, **43** 357, 1994.
- [17] F. Brochard-Wyart et J. Daillant. *Can. J. Phys.*, **68** 1084, 1990.
- [18] F. Brochard-Wyart, J.M. di Meglio, D. Quéré, et P.G. de Gennes. *Langmuir*, **7** 335, 1991.
- [19] J.D. Bunning, T.E. Faber, et P.L. Sherrell. *J. Phys. (Paris)*, **42** 1175, 1981.
- [20] J.W. Cahn. *J. Chem. Phys.*, **42** 93, 1965.
- [21] H.B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [22] H.B.G. Casimir. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap*, **51** 793, 1948.
- [23] A.M. Cazabat et M.A. Cohen-Stuart. *J. Phys. Chem.*, **90** 5845, 1986.
- [24] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals (Second Edition)*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [25] N.A. Clark. *Phys. Rev. Lett.*, **55** 292, 1985.
- [26] J. Cognard. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Suppl. Ser. **1** 1, 1982.
- [27] G.P. Crawford, R. Stannarius, et J.W. Doane. *Phys. Rev. A*, **44** 2558, 1991.
- [28] G.P. Crawford, R. Stannarius, et J.W. Doane. *Phys. Rev. Lett.*, **70** 1838, 1993.

- [29] G.P. Crawford, R. Stannarius, et J.W. Doane. *Phys. Rev. E*, **53** 3647, 1996.
- [30] J. Daillant, G. Zalczer, et J.J. Benattar. *Phys. Rev. A*, **46** R6158, 1992.
- [31] P.G. de Gennes. *Review of Modern Physics*, **57** 827, 1985.
- [32] P.G. de Gennes et A.M. Cazabat. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **310-II** 1601, 1990.
- [33] P.G. de Gennes et J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [34] M.N.G. de Mul et J. Adin Mann. *Langmuir*, **10** 2311, 1994.
- [35] B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, et V.M. Muller. *Surface Forces*. Consultants Bureau, New York, London, 1987.
- [36] E.B. Dussan et S.H. Davis. *J. Fluid Mech.*, **65** 71, 1974.
- [37] J.Chen et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **275** 49, 1996.
- [38] J.D. Gunton et al. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, édité par C.Domb and J.L. Lebowitz, volume **8**. Academic Press, London, 1983.
- [39] S. Faetti, M. Gatti, V. Palleschi, et T.J. Sluckin. *Phys. Rev. Lett.*, **55** 1681, 1985.
- [40] S. Faetti et V. Palleschi. *J. Physique Lett.*, **45** L-313, 1984.
- [41] X. Fanton. *Étalement et instabilités de films de mouillage en présence de gradients de tension superficielle*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1998.
- [42] J.B. Fournier et P. Galatola. *Phys. Rev. Lett.*, **82** 4859, 1999.
- [43] F.C. Frank. *Discussions Faraday Soc.*, **25** 19, 1958.

- [44] N. Fraysse. *Étude ellipsométrique de films de mouillage ultra-minces l'équilibre (adsorption en phase vapeur) et en situation dynamique (étalement)*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1991.
- [45] M.G.J. Gannon et T.E. Faber. *Phil. Mag. A*, **37** 117, 1978.
- [46] E. Guyon, J.P. Hulin, et L. Petit. *Hydrodynamique Physique*. InterÉditions / Éditions du CNRS, Paris, 1994.
- [47] W.B. Hardy. *Phil. Mag.*, **38** 49, 1919.
- [48] F. Heslot, N. Fraysse, et A.M. Cazabat. *Nature*, **338** 640, 1989.
- [49] R.G. Horn. *J. Phys. (France)*, **39** 105, 1978.
- [50] C. Huh et L.E. Scriven. *J. Coll. Int. Sci.*, **35** 85, 1971.
- [51] J.P. Hulin. *Hydrodynamique du mouillage*. Cours de DEA de Physique des Liquides, Université Paris VI, 1997.
- [52] M. Ibn-Elhaj, H. Riegler, H. Moehwald, M. Schwendler, et C.A. Helm. *Phys. Rev. E*, **56** 1, 1997.
- [53] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, New York, 1991.
- [54] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics (2nd edition)*. John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [55] J.L. Janning. *Appl. Phys. Lett.*, **21** 173, 1972.
- [56] B. Jérôme. *Rep. Prog. Phys.*, **54** 391, 1991.
- [57] P.P. Karat et V. Madshusudana. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **36** 51, 1972.
- [58] T. Kerle, R. Yerushalmi-Rozen, J. Klein, et L.J. Fetters. *Europhys. Lett.*, **44** 484, 1998.

- [59] S.K. Lamoreaux. *Am. J. Phys.*, **67** 850, 1999.
- [60] O.D. Lavrentovich et V.M. Pergamenschchik. *Phys. Rev. Lett.*, **73** 979, 1994.
- [61] E.M. Lifshitz. *Sov. Phys. JETP*, **2** 73, 1956.
- [62] T.C. Lubensky. *Soft Condensed Matter Physics*. John Wiley, New York, 1996.
- [63] R. Lucht et C. Bahr. *Phys. Rev. Lett.*, **85** 4080, 2000.
- [64] M. Monkade, M. Boix, et G. Durand. *Europhys. Lett.*, **5** 693, 1988.
- [65] C.S. Mullin, P. Guyot-Sionnest, et Y.R. Shen. *Phys. Rev. A*, **39** 3745, 1989.
- [66] J.D. Parsons. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 31 79, 1975.
- [67] P. Pieranski. *Systèmes organisés*. Cours de DEA de Physique des Liquides, Université Paris VI, 1997.
- [68] J.E. Proust et L. Ter-Minassian-Saraga. *Colloid Polym. Sci.*, **259** 1133, 1977.
- [69] O. Ou Ramdane. *Brosses de Polymères et Solvants Nématiques : Propriétés de Mouillage et d'Ancrage*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1998.
- [70] A. Rapini et M. Papoular. *J. Phys. (Paris)*, Colloq. **30** C4, 1969.
- [71] G. Reiter. *Phys. Rev. Lett.*, **68** 75, 1992.
- [72] G. Reiter. *Langmuir*, **9** 1344, 1993.
- [73] E. Ruckenstein et R.K. Jain. *Faraday Trans. II*, **70** 132, 1974.
- [74] F. Domingues Dos Santos et T. Ondarçuhu. *Phys. Rev. Lett.*, **75** 2972, 1995.
- [75] H.A. Van Sprang et R.G. Aartsen. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **123** 355, 1985.

- [76] A. Steyer, P. Guenoun, D. Beysens, et C.M. Knobler. *Phys. Rev. A*, **44** 8271, 1991.
- [77] L.H. Tanner. *J. Phys. D*, **12** 1478, 1979.
- [78] G.F. Teletzke. *Thin Liquid Films : Molecular Theory and Hydrodynamics Implications*. Thèse de doctorat, Université du Minnesota, 1983.
- [79] G.F. Teletzke, H.T. Davis, et L.E. Scriven. *Revue de Physique Appliquée*, **23** 989, 1988.
- [80] M.P. Valignat. *Étude ellipsométrique de films minces de mouillage*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 1994.
- [81] M.P. Valignat, S. Villette, J. Li, R. Barberi, R. Bartolino, E. Dubois-Violette, et A.M. Cazabat. *Phys. Rev. Lett.*, **77** 1994, 1996.
- [82] F. Vandebrouck. *Propriétés de mouillage par les cristaux liquides*. Rapport de stage de DEA de Physique des Liquides, Université Paris VI, 1997.
- [83] F. Vandebrouck, S. Bardon, M.P. Valignat, et A.M. Cazabat. *Phys. Rev. Lett.*, **81** 610, 1998.
- [84] F. Vandebrouck, M.P. Valignat, et A.M. Cazabat. *Phys. Rev. Lett.*, **82** 2693, 1999.
- [85] J.R. Vig. *J. Vac. Sci. Techno. A*, **3** 1027, 1985.
- [86] S. Villette-Asnacios. *Étude ellipsométrique de films minces de mouillage (effets de l'hygrométrie et de la température)*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1996.
- [87] A. Vix, P. Mueller-Buschbaum, W. Stocker, M. Stamm, et J.P. Rabe. *Langmuir*, **16** 10456, 2000.

- [88] A. Vrij. *Discuss. Faraday Soc.*, **42** 23, 1966.
- [89] A. Vrij et J.Th.G. Overbeek. *J. Am. Chem. Soc.*, **90** 3074, 1968.
- [90] M. Warenghem. *Sur l'orientation des nématiques aux interfaces*. Thèse de doctorat, Université Lille I, 1984.
- [91] K. Wilson et J. Kogut. *Phys. Rep.*, **12C** 75, 1974.
- [92] J. Xue, C.S. Jung, et M.W. Kim. *Phys. Rev. Lett.*, **69** 474, 1992.
- [93] H. Yokoyama. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165 265, 1988.
- [94] H. Yokoyama. *Handbook of liquid crystals research*, 1997.
- [95] H. Yokoyama, S. Kobayashi, et H. Kamei. *J. Appl. Phys.*, **61** 4501, 1987.
- [96] P. Ziherl, F.K.P. Haddakan, R. Podgornik, et S. Žumer. *Phys. Rev. E*, **61** 5631, 2000.
- [97] P. Ziherl, R. Podgornik, et S. Žumer. *Phys. Rev. Lett.*, **84** 1228, 2000.

Table des matières

I	Présentation	1
II	Généralités	7
1	Aspect théorique des phénomènes de mouillage	9
1.1	Mouillage statique	9
1.1.1	Notion de tension superficielle	9
1.1.2	Loi de Laplace, loi d'Young, angle de contact, paramètre d'étalement.	13
1.1.3	Films minces. Pression de disjonction.	19
	Définition de la pression de disjonction	19
	Équilibre thermodynamique	21
	Exemples d'isothermes de pression de disjonction	22
	Lien avec le paramètre d'étalement	26
1.2	Mouillage dynamique	28
2	Techniques expérimentales	33
2.1	Cristaux liquides et substrats solides	33
2.1.1	Cristaux liquides	33
2.1.2	Substrats solides	35
2.2	Méthodes optiques	37

2.2.1	Réflexion et transmission d'une onde lumineuse entre deux milieux diélectriques	37
2.2.2	Interférences localisées	39
	Franges d'égale inclinaison	39
	Franges d'égale épaisseur	40
	Ellipsométrie	41
	Notre ellipsomètre	44
3	Des cristaux liquides	47
3.1	Les phases mésomorphes	47
3.2	Quelques propriétés des cristaux liquides nématiques	50
3.2.1	Élasticité nématique	51
3.2.2	Notion d'ancrage	56
	Orientations des molécules et ancrage	56
	Aspect mécanique	58
3.2.3	Couplage entre élasticité et ancrage	60
3.3	Mouillage par du 5CB : observations macroscopiques	62
3.3.1	L'interface 5CB/air	62
	Tension superficielle	62
	Conditions d'ancrage	64
3.3.2	Ancrage du 5CB à la surface solide	65
3.3.3	Comportement mouillant du 5CB	69
III	Mouillage par la phase nématique	73
	Introduction	75
4	Mouillage par un nématique : revue sommaire	77

5	Étalement d'une goutte nématique	81
5.1	Existence de deux épaisseurs caractéristiques	83
	Film de prémouillage	83
5.2	Transition d'épaisseur par la formation de trous	86
6	Mouillage et ancrage : modèle de la crêpe élastique	89
6.1	Présentation du modèle	89
6.2	Les équations du modèle	90
	Conclusion	94
7	Transition de mouillage à la transition nématique-isotrope	95
7.1	Du côté de la phase nématique	95
7.2	Du côté de la phase isotrope	102
	7.2.1 Mesure des angles de contact d'équilibre	102
	7.2.2 Effets prétransitionnels	108
7.3	Conclusion	117
8	Stabilité de films minces nématiques	119
8.1	Allure de la pression de disjonction	119
8.2	Étude expérimentale d'une instabilité de surface	122
	8.2.1 La technique du « spin-coating »	122
	8.2.2 Observations expérimentales	124
	Influence conjointe de l'épaisseur des films et de la température	124
	Quelques exemples de motifs produits par l'instabilité	126
	8.2.3 Évolution temporelle de l'instabilité	131
	8.2.4 Étude quantitative du processus de coalescence des îlots	131
	Traitement des images	131
	Existence d'une longueur caractéristique	135
	Mise en évidence d'une loi d'échelle	137
	Pourquoi une loi d'échelle?	143

8.3	Équation dynamique de l'instabilité	146
8.3.1	Mise en équation	147
	Détermination du champ des vitesses	147
	Équation dynamique	151
8.3.2	Analyse de stabilité linéaire	153
	Hypothèses d'étude	153
	Discussion de l'hypothèse concernant l'ancrage du film nématique aux interfaces	154
	Linéarisation de l'équation dynamique	159
	Lien avec les expériences	161
9	Conclusion et perspectives	173
9.1	Discussion de nos résultats	173
9.2	Une interprétation alternative : le pseudo-effet Casimir	178
IV	À propos de la phase smectique	183
10	Étude de la dynamique d'étalement d'une goutte smectique	185
10.1	Introduction	185
10.2	Mouillage dynamique du 9CB	187
10.2.1	Profils ellipsométriques	187
10.2.2	Dynamique du film précurseur	195
10.3	Quelques réflexions sur les gouttes smectiques	200
V	Conclusion générale	205
	Bibliographie	217