HAL
open science

Influence des termes d'ordre supérieur dans l'énergie d'ancrage de cristaux liquides nématiques : transitions d'ancrage, application aux ancrages faibles

Luc Faget

To cite this version:

Luc Faget. Influence des termes d'ordre supérieur dans l'énergie d'ancrage de cristaux liquides nématiques : transitions d'ancrage, application aux ancrages faibles. Physique [physics]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2003. Français. NNT : . tel-00132822

HAL Id: tel-00132822

https://theses.hal.science/tel-00132822v1

Submitted on 22 Feb 2007

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 de l'Ecole Doctorale de Sciences Physiques de l'ENS de Cachan

Spécialité : Sciences Physiques

Présentée par Luc Faget

pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole Doctorale de l'ENS de Cachan

Influence des termes d'ordre supérieur dans l'énergie d'ancrage de cristaux liquides nématiques Transitions d'ancrage Application aux ancrages faibles

Soutenue le 12 Décembre 2003

Jury

Prof. Jean-Louis de Bougrenet de la Tocnaye	Directeur de thèse
Prof. Marc Warenghem	Rapporteur
M. Maurizio Nobili	Rapporteur
M. Michel Dumont	
M. Philippe Auroy	
Prof. Philippe Martinot Lagarde	
M. Jacques Angelé	

Remerciements

Je tiens à remercier les membres du jury, Jean-Louis de Bougrenet de la Tocnaye, qui a accepté la direction de ce travail de thèse, Maurizio Nobili et Marc Warenghem, qui ont accepté la mission de rapporteur, Michel Dumont, Philippe Auroy, Philippe Martinot-Lagarde et Jacques Angelé.

Merci également à Alain Boissier, Président de Nemoptic, pour m'avoir invité à partager l'aventure de l'afficheur nématique bistable. Ce fût très formateur de participer ainsi à une activité importante de Recherche & Développement en étant confronté aux nombreux impératifs d'une jeune société.

Je remercie également Joseph Zyss, pour m'avoir accueilli au LPQM et pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Souvent au cours de ce travail, des phénomènes inattendus (donc captivants) se sont manifestés dans nos échantillons. Inutile de préciser combien les discussions avec Ivan Dozov et Philippe Martinot-Lagarde furent appréciées (et bénéfiques) dans ces moments là. Ce travail n'aurait sans doute pas été ce qu'il a été sans eux. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Je remercie aussi Philippe Auroy qui m'a invité au sein de son laboratoire de l'Institut Curie pour m'apprendre entre-autres les techniques de préparation des surfaces à base de polystyrène greffé. Leur étude a donné les résultats les plus positifs de cette thèse.

Je remercie également Daniel Pascal et René Laval qui m'ont accueilli à l'Institut d'Electronique Fondamentale afin que je puisse réaliser les substrats nécessités par la dernière partie de ce travail.

Merci également à Laurent Dupont pour son encadrement.

Il m'est impossible d'oublier les indispensables, Michelle Gelot, Jérôme Coubrun et Frédérique Genty, sans qui les conditions matérielles de cette thèse auraient sans doute été plus difficiles.

Enfin, une mention spéciale pour mes collègues partageant mon bureau - Sandrine Lamarque, Didier Gallaire et Mélanie Pellouard- étant de ce fait parmi les plus exposés à mes intuitions et/ou contrariétés expérimentales. Daniel Stoenescu et Jean-Claude Dubois furent également d'une grande aide. D'une manière générale, je remercie l'ensemble du personnel de Nemoptic, avec lesquels il est très agréable d'alterner les séances de travail et les instants de détente. Leurs conseils, leurs encouragements, dans la préparation de la soutenance par exemple, furent des plus utiles.

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement de l'afficheur nématique bistable. Ce nouveau dispositif électro-optique nécessite une compréhension plus fine des mécanismes d'ancrage d'un cristal liquide nématique sur une couche d'alignement pour concilier deux propriétés souvent antagonistes : faible ancrage zénithal et fort ancrage azimutal. L'énergie d'ancrage est modélisée ici par son développement en série de Fourier, en se limitant aux deux premiers termes. Les techniques de mesures optiques et électro-optiques utilisées ont permis d'étudier des systèmes présentant des ancrages très faibles, d'observer des transitions d'ancrage, et de discuter les limitations de ce modèle. Cette étude a également mis en évidence un nouveau type d'ancrage prédit par le modèle : l'ancrage anti-conique. Enfin, la combinaison d'une couche d'ancrage faible avec un substrat fortement anisotrope permet d'obtenir une surface fonctionnelle pour l'afficheur nématique bistable.

Abstract :

This work is part of the development of a bistable nematic display. This new electro-optical device requires a better understanding of the anchoring interactions between a nematic liquid crystal and an alignment layer, in order to reach two properties often contradictory: a weak zenithal anchoring and a strong azimuthal anchoring. Our model for the anchoring energy is based on the first two terms of the Fourier expansion. The optical and electro-optical techniques were used to study very weak anchorings, to observe anchoring transitions, as well as to discuss the validity of the model. Based on this model, the study predicted and showed a new anchoring: the anti-conical anchoring. Ultimately, combining a weak anchoring layer with a strongly anisotropic substrate yields surfaces suitable for the nematic bistable display.

TABLE DES MATIERES

Introduction 7

I. Les cristaux liquides : un nouvel état thermodynamique de la matière 9
A. Définition d'un paramètre d'ordre 11
B. Modèle de Landau-de Gennes 12
C. Longueur de cohérence du nématique 14
D. Théorie élastique du continuum 14
E. Interaction avec un champ électrique 15
1. Transition de Fréedericksz sous champ électrique 16
2. Longueur de cohérence électrique 17
3. Murs de Fréedericksz 18
F. Propriétés optiques 19

II. Propriétés de surface des cristaux liquides 23
A. Propriétés d'ancrage aux interfaces 23
B. Classification des ancrages 24
C. Approche macroscopique de l'énergie d'ancrage 25
D. Termes d'ordres supérieurs – Ancrage conique 27
E. Longueur d'extrapolation de l'ancrage 27
F. Notion d'ancrage fort et d'ancrage faible 30
G. Alignement des cristaux liquides par la surface 30
1. Utilisation d'un surfactant 31
2. Couche d'ancrage en oxyde de Silicium 31
3. Alignement par brossage de la surface 32
4. Alignement par un réseau 33
5. Alignement par la Mémoire 35
H. Conclusion 36

III. L'afficheur Nématique-Bistable Binem® 39
A. Historique du bistable 39
B. La technologie Binem® 39
C. Cassure du 2nd ordre d'un ancrage planaire 40
D. Mécanismes de commutation d'une texture à l'autre 42
1. Retour vers la texture en torsion 43
2. Retour vers la texture uniforme 44
3. Compétition entre le couplage hydrodynamique et le couplage élastique 44
E. Cassure 1er ordre d'un ancrage incliné 45
F. Dopage du cristal liquide 47
G. Caractéristiques optiques de l'afficheur Binem® 48
H. Synthèse 49

IV. Techniques de mesure et de caractérisation 51
A. Ellipsomètrie 51
B. Microscopie à force atomique (AFM) 53
C. Mesure de l'orientation de l'axe facile 54
D. Mesure de l'énergie de l'ancrage zénithal 57
1. Méthodes géométriques 57
2. Mesure par diffusion de la lumière 57
3. Techniques de mesure électro-optiques 58
E. Mesure de l'ancrage azimutal 61

V. Modélisation de l'énergie d'ancrage par un développement de Fourier 65

A. Développement de l'énergie de l'ancrage zénithal en série de Fourier 65
B. Transitions d'ancrage 68
1. Transitions Homéotrope ←→ Conique ←→ Planaire 68
2. Transitions Planaire ←→ Anti-Conique ←→ Homéotrope 69
C. Application d'un champ électrique : Cassure de l'ancrage zénithal 70
1. Cassure 1er ordre de l'ancrage zénithal 70
2. cassure 2nd ordre de l'ancrage zénithal (ancrage conique et Planaire) 75
D. Conclusion 75

VI. Couches de faible énergie d'ancrage zénithal 77
A. Ecrantage par une couche d'ancrage à base de silanes 78
1. Dépôts de silanes et caractérisation des ancrages 78
2. Synthèse des résultats et conclusion 81
B. Modification de polyimides 81
1. Dépôts des polyimides et caractérisation des ancrages 82
2. Synthèse des résultats 83
3. Conclusion 84
C. Couche d'ancrage à base de polymères greffés 84
1. Préparation des couches d'ancrage 85
2. Premières observations 85
3. Cassure de l'ancrage conique vers le planaire 87
4. Transition d'ancrage contrôlée par la densité de greffage 88
5. Transition d'ancrage en fonction de la température 91
6. Coexistence de deux textures sous champ électrique : cassure du 1er ordre 96
7. Mise en évidence et observations de la phase anti-conique 99
8. Etude du retour à la texture homogène dans le régime anti-conique 101
9. Discussion 105

VII. Orientation d'une couche d'ancrage azimutalement dégénérée par un réseau 109
A. Techniques de fabrication des réseaux 109
B. Partie expérimentale : réalisation de réseaux 110
1. Fabrication d'un réseau périodique dans l'ITO par insolation holographique 111
2. Réseaux périodiques obtenus par insolation holographique en champ proche 114
C. Ancrage sur un réseau gravé périodique nu 115
D. Dépôt d'une couche d'ancrage sur un réseau gravé périodique 118
1. Couche d'ancrage à base de polystyrène greffé 118
2. Autres résultats intéressants de l'ancrage sur un réseau 120
E. Conclusions 122

Conclusions 123

Bibliographie 125

VIII. Annexes 129
A. Minimisation de l'énergie libre par la méthode d'Euler-Lagrange 129
B. Matériaux d'ancrage étudiés 132
C. Perte de charge dans un diélectrique 135
D. Techniques de fabrication des réseaux 137
E. Biréfringence de forme 141

INTRODUCTION

Dans le cadre du développement d'un nouveau type d'afficheurs bistables à cristaux liquides par la société Nemoptic, nous avons été amené à nous intéresser à l'interaction d'un cristal liquide avec le substrat. En effet, pour ce type d'afficheur, les effets de surface jouent un rôle prépondérant dans la commutation entre les deux textures d'équilibre. Ce n'est pas le cas de la plupart des dispositifs monostables que commercialise l'industrie des afficheurs à cristaux liquides (LCD), d'où la nécessité de mettre au point des matériaux aux propriétés de surface bien particulières.

Les objectifs de ce travail sont :

- L'exploration des mécanismes d'interaction d'un cristal liquide avec un substrat de manière à concevoir des matériaux à faible énergie d'ancrage zénithal.
- La stabilisation de l'orientation de ces couches d'ancrage par un substrat fortement anisotrope modèle.

Le premier chapitre sera consacré à la description des propriétés de volume de la phase nématique. Le deuxième chapitre abordera les propriétés d'ancrage de ces cristaux liquides, et le chapitre III le principe de fonctionnement de l'afficheur Binem® développé par Nemoptic.

Au chapitre IV seront présentées les techniques de mesure retenues pour caractériser les couches d'ancrage. L'ellipsométrie et la Microscopie à Force Atomique permettent de caractériser les surfaces fabriquées. Les propriétés d'ancrage sont évaluées par des méthodes optiques et électro-optiques.

Dans le chapitre V, je présenterai une modélisation de l'énergie de l'ancrage zénithal d'une interface azimutalement dégénérée. Nous verrons que ce modèle, obtenu en ajoutant un terme d'ordre supérieur à l'énergie d'ancrage de type Rapini-Papoular, explique les ancrages planaires, homéotropes et coniques déjà recensés dans la littérature, et prévoit l'existence d'un nouvel ancrage que nous avons baptisé "anti-conique". Ce nouvel ancrage quasi-bistable, prédit et observé pour la première fois, possède une direction d'ancrage stable et une direction métastable.

Le chapitre VI présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la recherche de couches d'ancrage de faible énergie. Deux approches sont testées, consistant à déposer une couche d'ancrage organique sur le substrat, soit pour écranter son interaction avec le cristal liquide, soit pour induire du désordre dans la couche de cristal liquide proche de la surface. Ces

travaux présentent également les premières études d'un d'ancrage anti-conique observé dans une couche d'ancrage composite constituée d'une brosse de polystyrène gonflée par le cristal liquide.

Enfin, le chapitre VII présente un exemple de stabilisation d'un ancrage azimutalement dégénéré par un substrat présentant une forte anisotropie, à savoir un réseau gravé périodique. Ces expériences préliminaires montrent que l'ancrage azimutal et zénithal ne sont pas toujours découplés, ouvrant la possibilité de réaliser des ancrages multistables.

I. LES CRISTAUX LIQUIDES : UN NOUVEL ETAT THERMODYNAMIQUE DE LA MATIERE

La fin du XIXième siècle a vu la découverte des phases mésomorphes. Dans ce nouvel état de la matière, le degré de l'ordre moléculaire est intermédiaire entre l'ordre de position et d'orientation tridimensionnel que l'on connaissait pour les cristaux solides, et l'absence d'ordre à longue portée propre aux liquides isotropes, aux gaz ou aux solides amorphes. Les propriétés de ces matériaux, associant l'anisotropie à la fluidité, les rendirent remarquables aux premiers témoins de ces phénomènes.

Durant les premières années qui suivirent cette découverte, de plus en plus de molécules présentant un comportement cristal liquide furent identifiées et étudiées. Les observations rendirent compte de la pluralité de l'état cristal liquide : tous les cristaux liquides n'ont pas les mêmes propriétés, traduisant des organisations moléculaires différentes. Un même matériau peut de plus présenter des transitions entre phases mésomorphes.

Une première classification est établie sur la base des changements d'état du matériau. Comme pour les matériaux plus classiques, les changements de température induisent le changement de phase solide – cristal liquide – liquide isotrope. Le matériau est alors dit thermotrope. L'autre classe de cristaux liquides dont le changement de phase peut être induit non seulement par la température, mais par sa concentration au sein d'un solvant est appelée lyotrope. On peut citer à titre d'exemple dans cette classe les molécules tensioactives dont les propriétés d'organisation en micelles ou en phases lamellaires sont bien connues.

Un pas important dans la compréhension de la nature physico-chimique des cristaux liquides fut franchi lorsque Friedel [Friedel 1922] publia en 1922 la première classification des états mésomorphes de la matière, basée sur les observations des textures au microscope en lumière polarisée. Il les divisa en deux classes (cf. Figure I-1) : La première dite smectique (σμεγμα signifiant savon) était alors observée dans la plupart des savons, et reconnaissable à sa texture à coniques focales. La deuxième dite nématique, du Grec νημα (fil) en référence à la forme en fils des défauts caractéristiques de sa texture. Ses principales caractéristiques sont l'absence d'ordre à grande échelle du centre de gravité des molécules, opposé à un ordre directionnel de longue portée. Il distingua deux sous-classes au sein de la phase nématique, selon les propriétés de chiralité des molécules : les molécules achirales constituent la phase nématique, les molécules chirales, pouvant s'organiser en hélice, constituant la phase cholestérique. Enfin, la mobilité des molécules caractérise ces trois phases.

La phase smectique est un peu plus ordonnée que la phase nématique puisque à l'ordre directionnel s'ajoute un ordre positionnel sur une dimension (organisation en couches lamellaires). En abaissant la température d'un cristal liquide, on passe donc de la phase isotrope à la phase nématique, puis à la phase smectique, cristalline ou vitreuse. Pour certains composés, la température de transition Nématique-Isotrope est inférieure à leur température de fusion. Si l'on peut obtenir la phase nématique en refroidissant la phase isotrope, on passe directement de la phase cristalline à la phase isotrope en chauffant. Le matériau est alors dit monotrope.

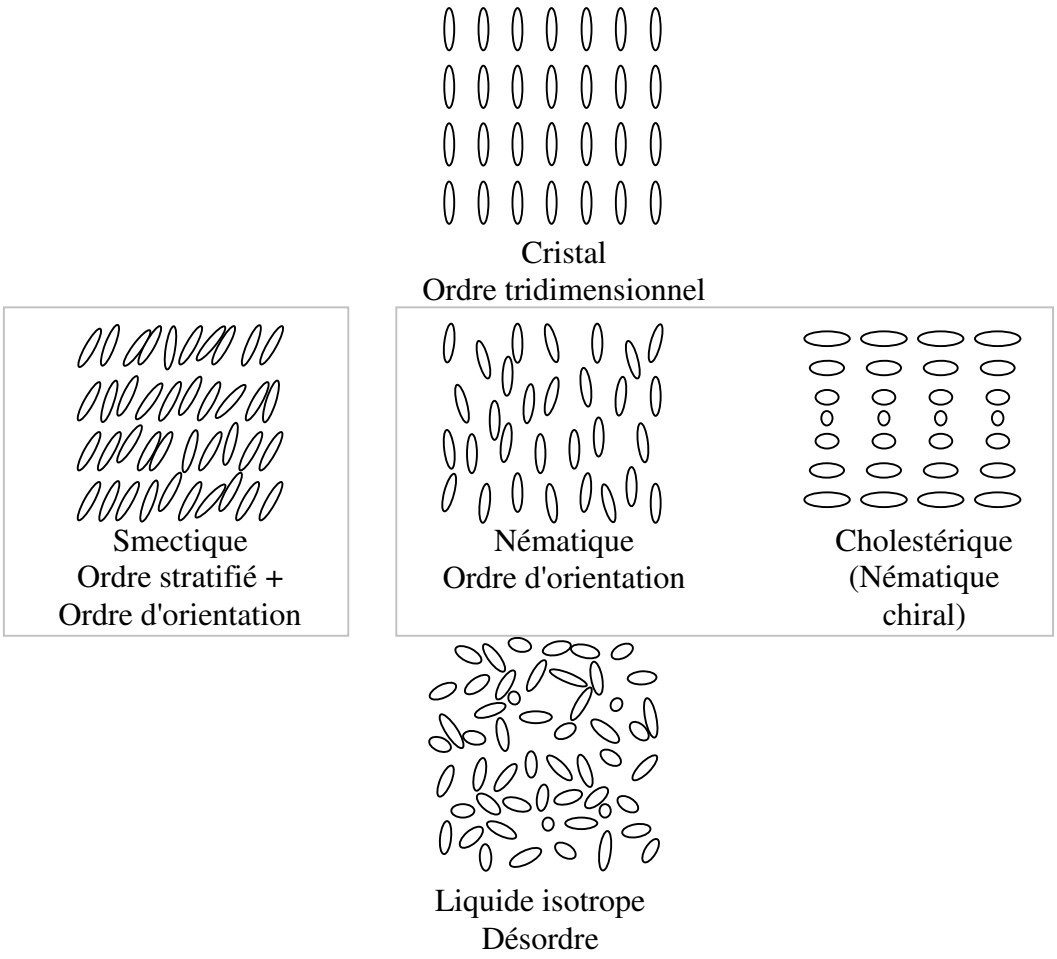


Figure I-1 Phases des cristaux liquides

La classification est basée sur les symétries des phases mésomorphes. Depuis les travaux de Friedel sur la nomenclature et la caractérisation des états mésomorphes de la matière, cette classification a évolué, sans être fondamentalement bouleversée : la distinction entre cholestérique et nématique n'est plus aussi évidente. On parlera de nématique chiralisé lorsque le pas de l'hélice est grand devant la longueur d'onde de la lumière, le terme cholestérique demeurant dans le cas inverse. Comme nous le verrons plus loin, cette caractéristique se traduit par des propriétés optiques différentes. Par ailleurs, la classe smectique a été divisée en sous-classes, rendant compte, entre autre, des différences de symétrie et des propriétés ferroélectriques et anti-ferroélectriques. Enfin, de nouvelles classes de cristaux liquides ont été découvertes (phases discotiques, TGB). La classification actuelle des cristaux liquides prend aujourd'hui en compte la brisure de symétrie par rapport à la phase liquide isotrope et l'ordre à courte et longue distance. Ainsi, le cristal liquide nématique est la phase dont seule la

symétrie d'orientation est brisée et où le paramètre d'ordre est quadrupolaire. Nous préciserons plus loin ce que signifie cette deuxième caractéristique.

Le cadre d'étude de ces travaux se limite à la plus simple, la phase nématique. Composée de molécules allongées fortement polarisables, elle se situe entre l'état liquide isotrope et la phase smectique, cristalline ou vitreuse. Pour des composés purs, la gamme de température de la phase nématique varie de quelques dixièmes de degrés à quelques dizaines de degrés. Il est possible d'étendre cette gamme en mélangeant plusieurs composés nématogènes.

L'orientation de la phase nématique nous permet de définir un axe local **n** parallèle à la direction moyenne des molécules. **n** est appelé le directeur du cristal liquide. C'est un axe de symétrie de rotation ($D_{\infty h}$). Cette orientation influe sur les propriétés optiques puisqu'un cristal liquide nématique est un milieu optique uniaxe, l'axe optique étant parallèle à **n**. Dans tous les cas connus, il y a complète symétrie de rotation autour de l'axe **n** [de Gennes, et al. 1993]. De plus, les état **n** et **–n** sont équivalents en phase nématique. A priori, **n** peut prendre toutes les directions de l'espace. Les propriétés d'orientation à longue distance du cristal liquide font que le champ du directeur est imposé par les conditions d'orientation du directeur aux surfaces. Le directeur peut également être réorienté par de faibles forces (champs électriques ou magnétiques, …).

A. Définition d'un paramètre d'ordre

On souhaite décrire le degré d'alignement des molécules parallèlement au directeur **n**. Dans le repère cylindrique (**n**, θ, φ), l'état d'alignement des molécules peut être décrit par une fonction de distribution $f(\theta, \varphi).d\Omega$ donnant la probabilité de trouver la molécule dans un angle solide $d\Omega=\sin\theta.d\theta.d\varphi$ autour de la direction (θ, φ). La symétrie cylindrique du système rend *f* indépendante de *φ*. De plus, $f(\theta) = f(\pi-\theta)$ puisque **n** est identique à **–n**. L'allure de f(θ) est représentée ci-dessous :

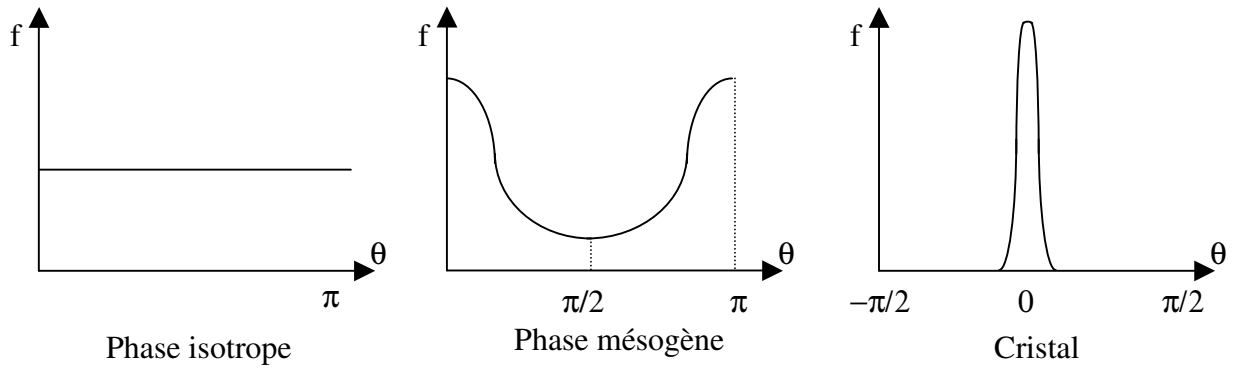


Figure I-2 Allures de quelques fonctions de distributions. Aucune direction n'est privilégiée dans la phase isotrope ; dans la phase cristalline, la fonction de distribution est proche d'un pic de Dirac.

On cherche à construire un paramètre d'ordre qui s'annule en phase isotrope, et qui vaut 1 lorsque toutes les molécules sont alignées dans la même direction (phase cristalline). Le paramètre

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle = \langle P_2(\cos\theta)\rangle^{1} = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} f(\theta)(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta d\theta \qquad \textbf{Équation I-1}$$

s'annule bien en phase isotrope, est différent de 0 en phase nématique et vaut 1 lorsque toutes les molécules sont alignées parallèlement à **n**. *S* tend vers -½ lorsque $\cos\theta \rightarrow 0$. C'est un cas un peu atypique où les molécules sont toutes perpendiculaires à **n**. Dans les nématiques ordinaires cependant, *S* est toujours positif [Oswald, et al. 2000] et compris entre 0,3 et 0,8.
S ainsi défini est cependant insuffisant pour caractériser l'ordre du cristal liquide. En effet, un scalaire ne peut pas rendre compte de l'anisotropie. Un vecteur ne convient pas non plus (la symétrie **n** ⇔ **-n** ne pourrait alors pas être respectée). Le paramètre de plus bas degré décrivant complètement l'ordre de la phase nématique est un tenseur d'ordre 2. Si l'on considère les molécules de nématique comme des bâtonnets rigides, le tenseur **Q** défini par

$$\mathbf{Q} = \tfrac{1}{2} S.(3\mathbf{n}*\mathbf{n}-I) \text{ soit } Q_{ij} = \tfrac{1}{2} S.(3n_i n_j - \delta_{ij}) \qquad \textbf{Équation I-2}$$

est le paramètre d'ordre tensoriel du cristal liquide.

Dans le système cartésien de coordonnées local ayant l'axe Z parallèle à **n**, **Q** est diagonal, sans trace, uniaxe, similaire à un quadrupole. De plus, sa contraction par **n** permet de retrouver le paramètre d'ordre scalaire *S*.

$$\mathbf{Q} = S\begin{pmatrix} -\tfrac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\tfrac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ et } \mathbf{Q}.\mathbf{n} = S\mathbf{n} \qquad \textbf{Équation I-3}$$

La plupart des propriétés physiques macroscopiques sont proportionnelles à **Q**. L'anisotropie est une conséquence directe de cet ordre tensoriel.

B. Modèle de Landau-de Gennes

Les transitions nématique-isotrope sont du premier ordre. De Gennes [de Gennes, et al. 1993] proposa de généraliser le modèle de Landau des transitions du deuxième ordre pour décrire les transitions faiblement du premier ordre. On cherche à développer l'énergie libre du système près de la transition en série de puissances du paramètre d'ordre et de son gradient. A l'ordre nécessaire le plus bas, en ne gardant que les termes qui sont invariants par changement de référentiel, il reste [2] :

$$\begin{aligned} F = \; & F_0 + \frac{1}{2} a(T) Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} b(T)\, Q_{\alpha\beta}.Q_{\beta\gamma}.Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4} c(T)\,(Q_{\alpha\beta}.Q_{\beta\alpha})^2 \\ & + \frac{1}{2} L_1 \partial_i Q_{jk}\partial_i Q_{jk} + \frac{1}{2} L_2 \partial_i Q_{ij}\partial_k Q_{kj} \end{aligned} \qquad \textbf{Équation I-4}$$

---

[1] P_2 est le second polynôme de Legendre.

[2] Convention de sommation des indices répétés : $Q_{\alpha\beta}.Q_{\beta\gamma}.Q_{\gamma\alpha} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha}$ et $\partial_i Q_{ij}\partial_k Q_{kj} = |\mathrm{div}\, Q|^2$

$Q_{\alpha\beta}.Q_{\beta\alpha} = \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} = \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha\beta}^2$ car **Q** est un tenseur symétrique. C'est la contraction de **Q** par lui même.

On remarque que le terme du 1er ordre en **Q** est nul. En effet, il n'est pas possible de faire un scalaire (l'énergie) qui soit linéaire en **Q** (tenseur d'ordre 2 à trace nulle).

L'Équation I-4 peut être simplifiée pour s'exprimer en fonction du paramètre d'ordre scalaire *S*.

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2} AS^2 - \frac{1}{3} BS^3 + \frac{1}{4} CS^4 \\ & + \frac{1}{2} \{ L_1(\nabla S)^2 + L_2(\nabla S)^2 + 3(\nabla S.\mathbf{n})^2 \} \\ & + 3/2\, S^2[(L_1+L_2/2)(\mathrm{div}\, n)^2 + L_1(n.\mathrm{rot}\, n)^2 + (L_1+L_2/2)(n \wedge \mathrm{rot}\, n)^2] \end{aligned}$$

Équation I-5

Pour étudier la transition Nématique-Isotrope, on considère la phase nématique sans distorsion (∇.**n**) ni gradient de l'ordre(∇S). Ceci revient à se placer dans le volume du cristal liquide, loin de toutes perturbations. Il ne subsiste donc que la première partie de l'équation. La phase nématique étant stable à basse température, il existe une température T^* telle que **Q=0** pour $T>T^*$ (liquide isotrope) et **Q≠0** pour $T<T^*$. En effet, si $T>T^*$, *F* est minimale pour **Q=0**, ce qui impose de plus que $A(T)>0$. Pour $T<T^*$ par contre, *F* doit être minimale pour une valeur de **Q** différente de 0, et A(T) doit être négatif. Un modèle simple consiste à prendre $A(T) = A_0.(T- T^*)$ et à considérer *B* et *C* constants et positifs au voisinage de la température de transition nématique-isotrope. L'évolution de l'énergie libre du cristal liquide en fonction de la température est représentée sur la Figure I-3.

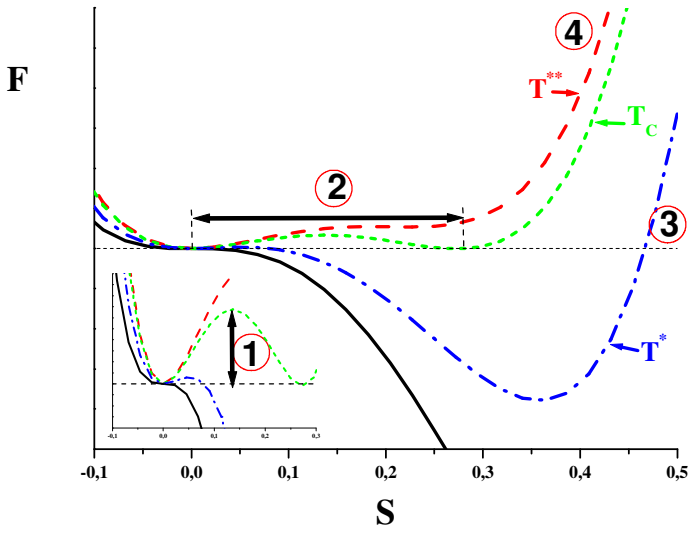


Figure I-3 Energie libre de Landau – de Gennes en fonction du paramètre d'ordre ***S*** à plusieurs températures au voisinage de la température de transition nématique-isotrope. L'échelle dilatée en énergie sur l'encart en bas à gauche nous permet de constater

1) l'existence d'une barrière énergétique permettant la surfusion de la phase isotrope pour $T^*<T<T_c$;
2) la discontinuité du paramètre d'ordre lors de la transition
3) en dessous de *T**, la phase isotrope est complètement instable
4) au dessus de T**, la phase nématique est complètement instable

C. Longueur de cohérence du nématique

A la coexistence de la phase nématique et de la phase isotrope, l'ordre nématique est perturbé sur une longueur ξ_N [de Gennes, et al. 1993 , Jérôme 1991]. Lorsque le système est loin d'une transition de phase, ξ_N est de l'ordre de la longueur moléculaire, et définit l'épaisseur de la zone de transition entre la phase nématique et la zone perturbée. ξ_N peut être également vue comme la longueur nécessaire pour retrouver l'ordre nématique autour d'une perturbation. Lorsque la phase nématique est proche de la transition de phase nématique-isotrope, ξ_N augmente proportionnellement à $|L/A|^{1/2}$ et peut atteindre des valeurs mesoscopiques.

D. Théorie élastique du continuum

La théorie du continuum considère le cristal liquide comme un milieu continu et anisotrope. Le champ vectoriel des directeurs **n** est utilisé pour décrire l'orientation du cristal liquide. On considère ici que les distorsions microscopiques n'ont aucune conséquence pour décrire la plupart des effets macroscopiques. Cette théorie suppose que l'ordre *S* est constant, et reste valide tant que la longueur caractéristique de la déformation associée à la contrainte est grande devant une dimension moléculaire *a* et ξ_N ($a.\nabla\mathbf{n} << 1$). Les travaux de Oseen, Zocher puis Franck [Frank 1958, Oseen 1933, Zocher 1933] ont démontré l'existence d'une densité d'énergie élastique *f* qui est fonction de **n** et des variations spatiales de **n** (distorsions).

$$f = f(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n})$$ **Équation I-6**

Quelques relations peuvent être tirées de la symétrie des nématiques : puisque les états **n** et **–n** sont équivalents, $f(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n}) = f(-\mathbf{n}, -\nabla\mathbf{n})$. De même, l'invariance par rotation de l'ensemble entraîne $f(\mathbf{n}, \nabla\mathbf{n}) = f(P.\mathbf{n}, P.\nabla\mathbf{n}.P^T)$, où P est une matrice orthogonale. Ces raisonnements sur la symétrie de la phase nématique permettent d'aboutir à l'équation

$$\begin{aligned} f = {} & \frac{k_{11}}{2}(\mathrm{div}\,\vec{n})^2 + \frac{k_{22}}{2}(\vec{n}.\mathrm{rot}\,\vec{n} + q_0)^2 + \frac{k_{33}}{2}(\vec{n}\times\mathrm{rot}\,\vec{n})^2 \\ & - \frac{k_{24}+k_{22}}{2}\mathrm{div}\left[(\mathrm{div}\,\vec{n}).\vec{n} + \vec{n}\times\mathrm{rot}\,\vec{n}\right] + k_{13}.\mathrm{div}\left[(\mathrm{div}\,\vec{n}).\vec{n}\right] \end{aligned}$$ **Équation I-7**

où k_{11} est la constante élastique d'une déformation en éventail (splay), k_{22} la constante élastique de torsion (twist) et k_{33} la constante élastique de flexion (bend), $q_0 = 2\pi/p$ est un terme introduit pour rendre compte de la torsion spontanée (dans le cas d'un cristal liquide nématique chiral de pas d'hélice *p*).

Les distorsions du cristal liquide auxquelles se rapportent les 3 premiers termes sont représentées sur la Figure I-4.

Lors du calcul de l'énergie élastique du cristal liquide, les deux derniers termes de l'énergie *f* peuvent être ramenés à une intégrale aux surfaces. On peut donc les supprimer si les conditions aux surfaces sont imposées géométriquement (conditions aux limites rigides). Dans la théorie élastique, toute déformation dans le volume peut se décomposer sur la base des trois distorsions élémentaires décrites ci-dessus.

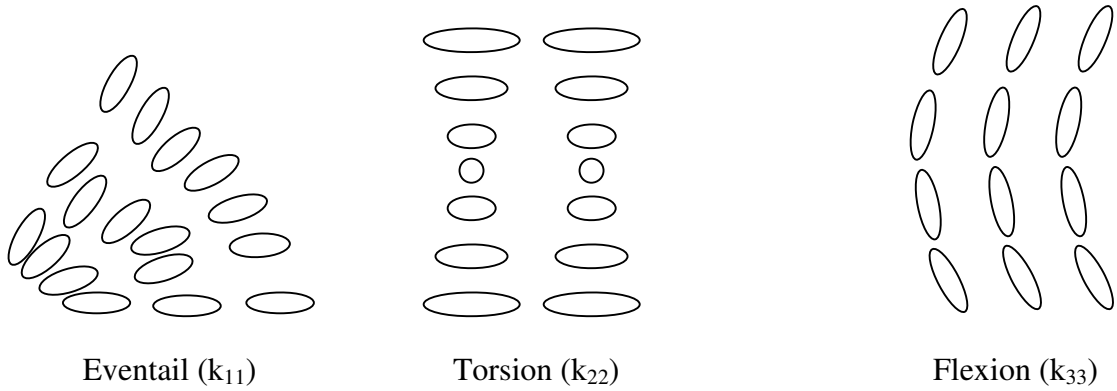


Figure I-4 Modes de déformations principaux de la phase nématique

Si les raisonnements sur la symétrie de la phase permettent de modéliser la contribution élastique à l'énergie libre du système et la définition de constantes élastiques, rien ne peut être déduit sur l'ordre de grandeur de ces constantes, ni sur leur évolution en fonction de la température. On peut cependant aboutir à la même équation en partant du développement de l'énergie libre du modèle de Landau – De Gennes, en utilisant la seconde partie de l'Équation I-5 page 13.

On identifie alors :

$k_{11} = k_{33} = 3(L_1 + ½ L_2)S^2$
$k_{22} = 3L_1S^2$

On peut donc en déduire que les constantes élastiques décroissent rapidement avec la température puisqu'elles varient comme S^2.

E. Interaction avec un champ électrique

Dans un matériau diélectrique anisotrope, l'interaction avec un champ électrique externe **E** est caractérisée par une densité d'énergie libre à champ constant :

$$f_e = -\frac{1}{2}\,\mathbf{D.E} \qquad \textbf{Équation I-8}$$

où **D=ε.E** représente le déplacement électrique et **ε** le tenseur de permittivité électrique. Compte tenu de la spécificité de la phase nématique, **D** dépend de l'orientation du directeur **n**, doit être linéaire en **E** et symétrique par le changement **n** ⇔ -**n**. Comme la plupart des propriétés physiques du cristal liquide, l'anisotropie de **ε** a pour source **Q** et les composantes du tenseur diélectrique, prenant en compte le comportement collectif des molécules de cristal liquide, ont pour expression :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0\left[\left(\varepsilon_{\perp_1} + \frac{\varepsilon_{0_1}}{3}\right)\delta_{ij} + \frac{2}{3}\varepsilon_{a_1}Q_{ij}\right] \qquad \textbf{Équation I-9}$$

avec $\varepsilon_{\perp 1}$ la permittivité diélectrique perpendiculaire à **n** et $\varepsilon_{a1} = \varepsilon_{//1} - \varepsilon_{\perp 1}$ l'anisotropie diélectrique relative, calculées pour S=1.

En fonction de S, on peut écrire $\varepsilon_a = \varepsilon_{a1}S$ et $\varepsilon_\perp = \varepsilon_{\perp 1} + \frac{\varepsilon_{a1}}{3}(1-S)$

On peut réécrire la densité d'énergie électrique à champ constant

$$f_e = -\frac{1}{2}\ \varepsilon_0\ [\varepsilon_\perp E^2 + \varepsilon_a (n.E)^2] \qquad \textbf{Équation I-10}$$

Le premier terme de l'équation ne dépend pas de **n** et peut donc être rajouté dans le terme constant de l'énergie libre totale. Le signe et la valeur de l'anisotropie diélectrique déterminent la réponse (réorientation) d'un cristal liquide sous l'effet d'un champ électrique. Le deuxième terme nous permet de constater que pour un cristal liquide d'anisotropie diélectrique positive, l'énergie diélectrique est minimale lorsque le directeur du cristal liquide s'aligne parallèlement au champ électrique.

1. Transition de Fréedericksz sous champ électrique

La transition de Fréedericksz permet de sentir l'effet de la compétition entre les forces élastiques et l'effet d'un champ électrique sur le cristal liquide. Pour un cristal liquide d'anisotropie diélectrique positive, confiné entre deux surfaces parallèles dont le directeur de surface est orienté à plat sur la surface, dans la même direction, la texture au repos est la texture uniforme, minimisant l'énergie élastique de déformation puisqu'elle n'induit aucune distorsion élastique. Lorsqu'on applique un champ électrique perpendiculairement aux surfaces, nous avons vu que le directeur cherche à s'aligner selon ce champ électrique. On constate cependant l'existence d'un champ critique E_c (seuil de Fréedericksz) en dessous duquel la texture reste uniforme, et au dessus duquel le directeur se réoriente vers la direction du champ électrique. Cette réorientation se produit d'abord pour les molécules du volume du cristal liquide, au centre de la cellule.

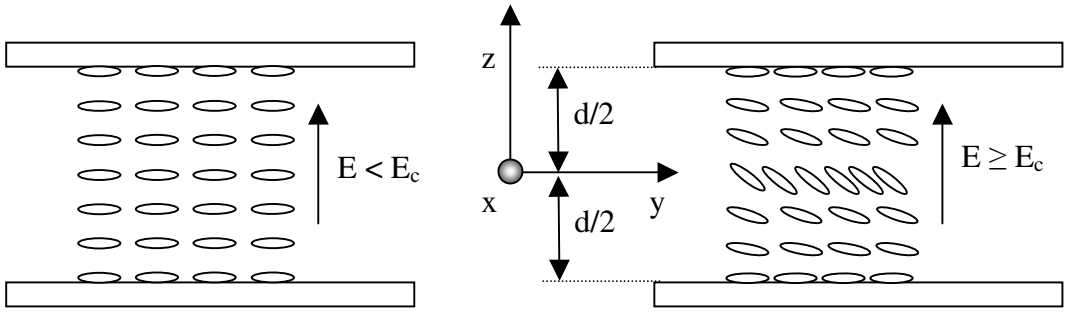


Figure I-5 Transition de Fréedericksz dans une cellule Planaire-Planaire

L'énergie libre est donnée par

$$f = f_0 + f_{élastique} + f_{électrique} \qquad \textbf{Équation I-11}$$

où $f_{élastique}$ et $f_{électrique}$ sont donnés par l'Équation I-7 et l'Équation I-10.

L'origine du seuil de cette transition provient du fait que tant que le champ électrique reste inférieur au seuil, les couples Γ_S exercés par les surfaces et transmis par l'élasticité du cristal liquide restent supérieurs au couple électrique Γ_E réorientant les molécules de cristal liquide selon la direction du champ électrique. La texture uniforme est donc la texture stable. Lorsque $\Gamma_E > \Gamma_S$, la texture uniforme devient instable, et la moindre fluctuation est entraînée vers la texture distordue, correspondant au minimum d'énergie. La transition s'effectue pour la valeur de tension correspondant à l'égalité de ces couples :

$$U_F = \pi\sqrt{\frac{k_{11}}{\varepsilon_0\varepsilon_a}} \qquad \textbf{Équation I-12}$$

2. Longueur de cohérence électrique

Il est souvent utile d'introduire la longueur de cohérence (ou de corrélation) du champ électrique [de Gennes, et al. 1993]. Pour interpréter le sens physique de cette longueur, nous allons analyser le cas simple d'un échantillon nématique semi-infini, soumis à un champ électrique **E** parallèle à la normale. On suppose que l'orientation θ_s du directeur de surface est imposée et demeure constante quelque soit le champ électrique appliqué (approximation d'un ancrage infiniment fort). Si on applique un champ électrique sur un cristal liquide, la densité d'énergie libre de volume devient

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K.\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_a E^2 \sin^2\theta = f_0 + \frac{1}{2}K\left(\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + \frac{1}{\xi_E^2}\sin^2\theta\right) \qquad \textbf{Équation I-13}$$

où $k_{11}=k_{33}=K$: approximation uni-constante

θ est l'angle du directeur **n** du cristal liquide par rapport à la normale à la surface.

θ_S est l'angle du directeur de surface $\mathbf{n_s}$ du cristal liquide par rapport à la normale à la surface.

$\xi_E = \frac{1}{E}\sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0\varepsilon_a}}$ est la longueur de cohérence électrique

Pour minimiser l'énergie libre du système, on applique la condition d'Euler-Lagrange (cf. Annexe VIII.A page 129). On obtient

$$\frac{d^2\theta}{dz^2} = \frac{1}{\xi_E^2}\sin\theta\cos\theta \qquad \textbf{Équation I-14}$$

que l'on peut intégrer, si l'on suppose ξ constant, en

$$\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 = \frac{1}{\xi_E^2}\sin^2\theta, \text{ soit } \frac{d\theta}{dz} = -\frac{1}{\xi_E}\sin\theta \qquad \textbf{Équation I-15}$$

L'Équation I-15 s'intègre finalement en

$$\tan\frac{\theta}{2} = \tan\frac{\theta_S}{2}\exp\left(-\frac{z}{\xi_E}\right) \qquad \textbf{Équation I-16}$$

La longueur de cohérence électrique[3] s'interprète comme la longueur caractéristique de relaxation de **n** au voisinage d'une perturbation (de volume ou en surface). Plus généralement, c'est la distance sur laquelle une perturbation locale du directeur va relaxer dans l'espace (cf. Figure I-6). Elle traduit la compétition entre l'élasticité du cristal liquide et le champ électrique.

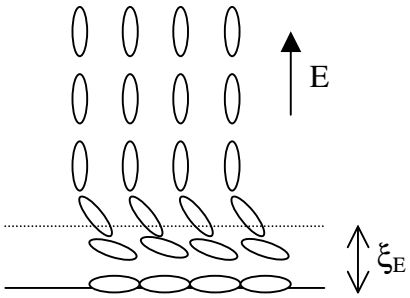


Figure I-6 Couche limite de déformation sous l'action d'un champ électrique au voisinage d'une surface d'ancrage planaire fort (θ_S=90°).

Le seuil de Fréedericksz correspond à

$$\xi_E = \frac{d}{\pi}$$ **Équation I-17**

3. Murs de Fréedericksz

Dans une cellule planaire-planaire (cf. Figure I-7), l'application d'un champ électrique suffisamment élevé entraîne la réorientation des molécules pour s'aligner parallèlement au champ électrique (si $\Delta\varepsilon>0$). Il existe deux textures symétriques par rapport à la normale aux surfaces, qui ont la même énergie. Elles sont séparées par un défaut, que nous appellerons mur de réorientation, correspondant à une brusque variation du directeur. Entre polariseurs croisés, ces murs de Fréedericksz apparaissent comme des filaments.

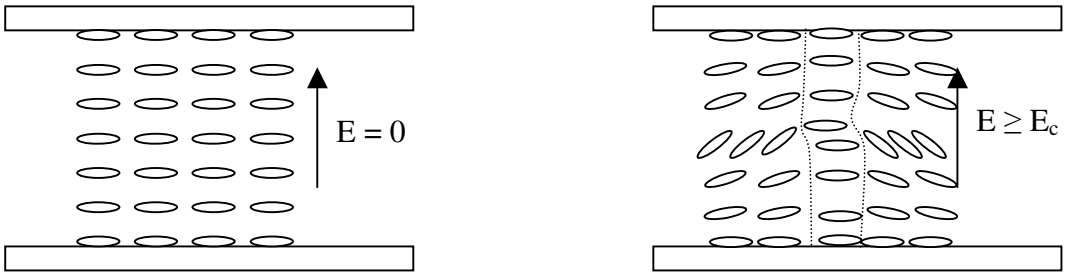


Figure I-7 Création d'un mur de Fréedericksz sous l'action d'un champ électrique supérieur au seuil dans une cellule planaire-planaire. Les deux textures de part et d'autre du mur ont la même énergie et sont donc stables l'une par rapport à l'autre.

---

[3] A titre d'information, on peut également définir une longueur de cohérence magnétique lorsqu'on traite l'interaction d'un champ magnétique *H* avec un cristal liquide :

$$\xi_H = \frac{1}{B}\sqrt{\frac{\mu_0 K}{\chi_a}}$$

où χ_a est l'anisotropie magnétique

F. Propriétés optiques

Les fluctuations de l'orientation du cristal liquide en phase nématique entraînent des variations de l'indice optique du milieu. Lorsque ces variations sont de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, celle ci est diffusée. La phase nématique diffuse dans le visible et apparaît donc opaque[de Gennes, et al. 1993].

Les premières observations au microscope polarisant sur les formes mésomorphes ont révélé le caractère fortement biréfringent des cristaux liquides. Ces propriétés optiques découlent de la symétrie de la phase nématique, qui rend le tenseur de permittivité diélectrique $\boldsymbol{\varepsilon}$ uniaxe. Le matériau est donc optiquement uniaxe, le directeur **n** étant axe de symétrie. L'anisotropie de polarisabilité de chaque molécule est forte. Grâce à l'ordre nématique, la polarisabilité macroscopique devient fortement anisotrope.

Il existe deux modes de propagation propres de la lumière :

- le mode de propagation ordinaire est polarisé perpendiculairement au directeur du cristal liquide. Son indice optique est noté n_o ($n_o^2 = \varepsilon_\perp$).
- le mode de propagation extraordinaire est polarisé dans le plan formé par le directeur et la direction de propagation. Son indice n_e dépend de la direction de propagation de l'onde lumineuse. Pour une lumière se propageant dans une cellule cristal liquide selon l'axe z, on peut simplement relier l'indice extraordinaire de chaque couche à l'angle d'orientation du directeur $\theta(z)$ par rapport à la direction de propagation :

$$n_e(z) = \frac{n_{//}.n_\perp}{\sqrt{n_{//}^2.\cos^2\theta + n_\perp^2.\sin^2\theta}} \qquad \textbf{Équation I-18}$$

où $n_{//}$ est l'indice optique du cristal liquide selon le directeur **n**
$n_\perp = n_0$

Lorsque $\Delta n = n_{//} - n_0$ est positif, le milieu est dit uniaxe positif. C'est le cas des cristaux liquides calamitiques utilisés dans cette étude.

Les deux modes ne se propageant pas à la même vitesse dans le matériau, les rayons ordinaire et extraordinaire seront déphasés à la traversée de la lame biréfrigente. La phase nématique uniaxe non distordue est donc optiquement biréfringente et uniaxe, ce qui lui confère des propriétés optiques très intéressantes dans le domaine qui nous intéresse dans le cadre de ce travail, à savoir les applications d'afficheurs à cristaux liquides. En effet, la biréfringence d'une lame de cristal liquide dépendant fortement de l'orientation du directeur, nous avons la possibilité de varier le déphasage introduit par la cellule en réorientant le cristal liquide, sous l'effet d'un champ électrique par exemple.

Pour calculer la propagation de la lumière dans les milieux anisotropes, plusieurs formalismes ont été introduits. On peut ici se limiter au formalisme de Jones [Yeh, et al. 1999]. Ce formalisme consiste à décrire l'état de polarisation de la lumière par le vecteur de Jones **V** :

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \end{pmatrix} \qquad \textbf{Équation I-19}$$

où x et y sont les axes du laboratoire, la lumière se propageant le long de l'axe z. V_x et V_y portent l'information de l'amplitude et de la phase des projections du champ électrique sur les direction x et y.

La texture uniforme se comporte comme une lame biréfringente. La propagation de la lumière à travers ce milieu se calcule simplement. On projette tout d'abord le vecteur de Jones sur les axes ordinaire et extraordinaire de la lame.

$$\begin{pmatrix} V_e \\ V_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi \\ -\sin\psi & \cos\psi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \end{pmatrix} = \mathbf{R}(\psi) . \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \end{pmatrix}$$ **Équation I-20**

où $\mathbf{R}(\psi)$ est la matrice de rotation pour se ramener du référentiel du laboratoire (x,y) au référentiel ayant les axes optiques de la lame pour base (rotation autour de la direction de propagation de la lumière).

Le nouvel état de polarisation d'un onde à la sortie de la lame biréfringente s'exprime dans le repère défini par les axes ordinaires et extraordinaires de la lame :

$$\begin{pmatrix} V_e' \\ V_o' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i.n_e \frac{2\pi}{\lambda} d} & 0 \\ 0 & e^{-i.n_o \frac{2\pi}{\lambda} d} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_e \\ V_o \end{pmatrix} = \mathbf{M} . \begin{pmatrix} V_e \\ V_o \end{pmatrix}$$ **Équation I-21**

où d est l'épaisseur de la cellule, λ est la longueur d'onde, n_o et n_e les indices ordinaires et extraordinaires de la lame, et **M** la matrice de Jones de la lame. Cette matrice est de dimension 2x2.

La traversée de la lame se traduit par un retard de phase $\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o).d$ entre les 2 ondes,

qui permet de réécrire **M** en $e^{-i\varphi} \begin{pmatrix} e^{-\frac{i\Gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{i\Gamma}{2}} \end{pmatrix}$

En raison de la faible épaisseur d de nos cellules, Γ est inférieur à 2π. Par ailleurs, le terme de phase $e^{-i\varphi} = e^{-i\frac{1}{2}(n_e+n_o)\frac{2\pi}{\lambda}d}$ n'induisant pas de déphasage d'une polarisation par rapport à l'autre, il peut être négligé la plupart du temps.

Cas de la texture en torsion :

Pour une texture uniformément torsadée : On découpe la cellule en N lames suffisamment fines pour pouvoir considérer l'indice constant dans chacune d'elle. Le formalisme de Jones nous permet de traiter la propagation de l'onde à travers ce milieu comme un produit des fonctions de transfert de chaque tranches. La matrice de transfert de Jones, obtenue pour $N \rightarrow \infty$, devient

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi \\ -\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} \cos X - i\frac{\Gamma}{2}\frac{\sin X}{X} & \Phi\frac{\sin X}{X} \\ -\Phi\frac{\sin X}{X} & \cos X + i\frac{\Gamma}{2}\frac{\sin X}{X} \end{pmatrix}$$ **Équation I-22**

où $X=\sqrt{\Phi^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$ et Φ est l'angle de torsion total dans la cellule.

On peut exprimer la transmission d'une telle cellule en fonction des positions respectives de ses différents éléments (Polariseur d'entrée, orientation du directeur de la face de sortie et polariseur de sortie) par rapport à l'orientation du directeur de la face d'entrée [Raynes 1987].

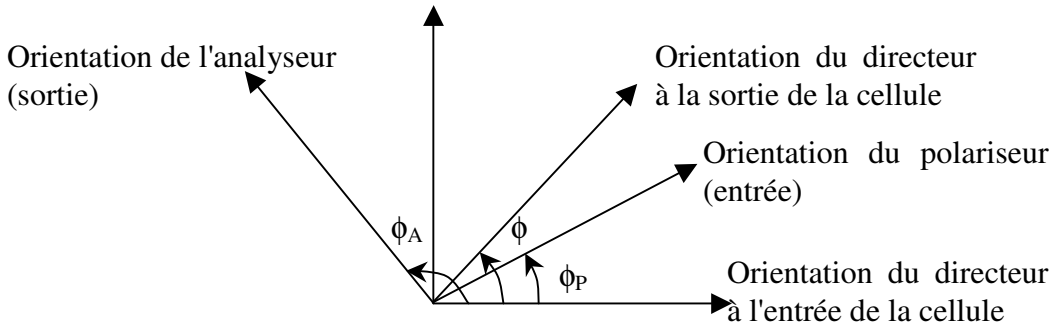


Figure I-8 Positionnement des différents éléments optiques.

La transmission de la cellule vaut

$$T = \cos^2(\Phi-\Phi_A+\Phi_P) + \sin^2 X.\sin 2(\Phi-\Phi_A).\sin 2\Phi_P + \frac{\phi}{2X}\sin 2X.\sin 2(\Phi-\Phi_A+\Phi_P) - \Phi^2\frac{\sin^2 X}{X^2}.\cos 2(\Phi-\Phi_A).\cos 2\Phi_P$$ **Équation I-23**

L'Équation I-23 est valide sauf dans une gamme proche de $p\ n_0 < \lambda < p\ n_e$ (ces limites correspondant à la bande de réflexion totale pour l'onde circulaire tournant dans le sens de l'hélice). On atteint là les limites du formalisme de Jones. En effet, les matrices de transfert ne font ici intervenir que la transmission des composantes ordinaires et extraordinaires, sans prendre en compte leur réflexion. Les réflexions ne deviennent plus négligeables quand leurs interférences sont constructives. Elles doivent alors être prises en compte. Le formalisme de Berreman [Berreman 1972a] permet de traiter la réflexion et la transmission des composantes de la lumière sur chaque couche de cristal liquide. La dimension des matrices passe à 4x4 et les calculs s'en trouvent compliqués par rapport au formalisme de Jones.

Ceci ne concerne pas les conditions de notre application. Pour une cellule Binem® en texture torsadée, $p.n_0$ est supérieur à 6µ, soit un ordre de grandeur au dessus de λ. En dehors de la bande de réflexion, 2 cas particuliers sont intéressants à mentionner :

<u>$\Phi \ll \Gamma$:</u>

Si p est le pas de l'hélice, cette condition revient à $\lambda << p\ \Delta n$, c'est à dire que l'hélice ne tourne pas trop vite par rapport à la longueur d'onde de la lumière.

La matrice **M** devient $\begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi \\ -\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\Gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix}$

Considérons le cas d'une onde polarisée selon l'axe extraordinaire de la face d'entrée de la cellule :

$$\begin{pmatrix} V_e \\ V_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

L'état de polarisation en sortie de cellule devient $e^{-i\frac{\Gamma}{2}} . \begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi \\ -\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

C'est à dire que l'état de polarisation tourne de l'angle de rotation des molécules dans la cellule. En d'autres termes, la direction de polarisation de la lumière se propageant dans la cellule tourne de façon identique à la direction du directeur dans la cellule, et l'onde garde donc sa polarisation linéaire dans la cellule. Le même raisonnement s'applique à une onde polarisée selon l'axe ordinaire de la face d'entrée. La cellule est dans un régime de guide d'onde, dit régime de Mauguin. Cette propriété est à la base du fonctionnement des afficheurs à cristaux liquides des technologies TN (Twisted Nematic).

$\Phi >> \Gamma$

La texture se comporte alors comme un faible pouvoir rotatoire. La polarisation tourne faiblement à la traversée de la cellule, quelle que soit sa direction d'entrée.

Remarque : La plupart du temps, le comportement optique de nos cellules peut être correctement modélisé par le formalisme de Jones. Les calculs présentés ci-dessus sont valables sous incidence normale uniquement.

II. PROPRIETES DE SURFACE DES CRISTAUX LIQUIDES

Au chapitre précédent, les éléments généraux de la théorie des cristaux liquides en phase nématique ont été abordés. Je présenterai maintenant leurs propriétés de surface.

A. Propriétés d'ancrage aux interfaces

Dans le volume du cristal liquide, toutes les directions de **n** sont équivalentes. Ce n'est plus vrai au contact d'une surface, où la symétrie de la phase nématique est brisée par la présence d'une phase autre que le cristal liquide. Au voisinage d'une interface, en l'absence de contraintes extérieures, le cristal liquide est aligné, le directeur de surface $\mathbf{n_s}$ parallèle à une direction privilégiée $\mathbf{n_f}$ appelée axe facile. Cet axe correspond à l'orientation qui minimise l'énergie de l'interface, dont la partie anisotrope est appelée énergie d'ancrage. Toute déviation de $\mathbf{n_s}$ par rapport à $\mathbf{n_f}$ augmente l'énergie du système et crée un couple de rappel (couple d'ancrage) qui tend à ramener $\mathbf{n_s}$ parallèle à $\mathbf{n_f}$.

L'ancrage est très important pour les études fondamentales (physique de surface des cristaux liquides), mais aussi pour les applications. La plupart des technologies d'afficheurs à cristaux liquides utilisent des couches d'alignement pour définir la texture du cristal liquide au repos ou sous champ.

Pour caractériser l'orientation d'un cristal liquide aux interfaces, nous prendrons les conventions suivantes, rappelées dans la Figure II-1 : on appelle angle zénithal θ_S (respectivement angle azimutal φ_S), les angles du directeur du cristal liquide à l'interface par rapport à la normale (respectivement dans le plan de l'interface).

Le complémentaire à 90° de l'angle zénithal θ_S est appelé angle d'inclinaison. C'est l'angle que fait le directeur avec la surface.

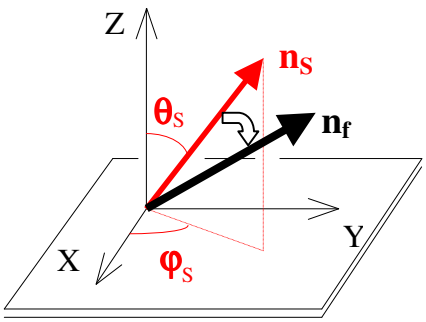


Figure II-1 Repère définissant l'orientation d'un cristal liquide sur une interface et couple de rappel vers l'axe facile

B. Classification des ancrages

- Selon le nombre des états de surface stables:
  - Monostable : une seule direction d'orientation $\mathbf{n_f}$ (équivalence $\mathbf{n_f} \Leftrightarrow \mathbf{-n_f}$). C'est le cas le plus répandu.
  - Bistable : Deux orientations possibles
  - Multistables : Plusieurs orientations possibles
  - Dégénéré : continuum d'états

- Selon la direction de l'axe facile : cas des ancrages monostables
  - l'ancrage homéotrope où la direction moyenne des molécules de cristal liquide est perpendiculaire à la surface (//Z sur la Figure II-2). C'est le cas par exemple à l'interface libre Air/5CB[4], ou sur des surfaces de verre recouvertes de DMOAP[5].
  - l'ancrage planaire, où le directeur de surface est orienté dans le plan du substrat (plan XY).
  - Enfin, on parlera d'ancrage incliné lorsque le directeur de surface fait un angle compris entre 0° et 90° avec la normale à la surface.

L'ancrage d'un cristal liquide sur une surface dépend des interactions physico-chimiques avec le substrat.

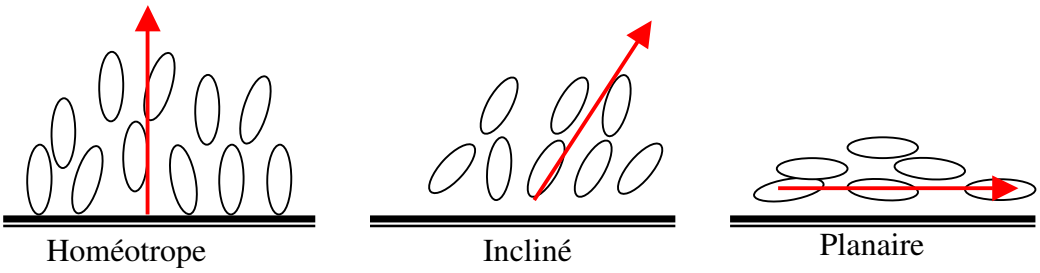


Figure II-2 Ancrages aux interfaces en l'absence de contraintes extérieures. La fléche indique la direction de l'axe facile

A titre d'information, le Tableau II-1 donne quelques exemples d'ancrage à diverses interfaces :

---

[4] 5CB : 4-Pentyl-4'-**C**yano**B**iphényl.
[5] DMOAP : Chlorure de N,N-diméthyl-N-Octadecyl-trimethoxysilyl-propylammonium

Interface	Ancrage	Orientation
Air/5CB	Monostable	Homéotrope [Gannon, et al. 1978, Vandenbrouck 2001]
DMOAP/5CB	Monostable	Homéotrope [Cognard 1983]
Téflon/5CB	Monostable	Planaire [Cognard 1983, Hubert, et al. 1995]
PVA[6]/5CB	Monostable	Incliné [Nakamura 1981]
Polystyrène/5CB	Dégénéré	Conique [Ou Ramdane, et al. 2000]
SiO évaporé/5CB	Bistable	Incliné [Jérôme, et al. 1988, Monkade, et al. 1988]
PVMC[7] sur SiO évaporé/5CB	Bistable	Planaire, 2 directions perpendiculaires [Barberi, et al. 1998a]

Tableau II-1 Ancrages du 5CB à diverses interfaces

On pourrait penser que l'orientation de la première couche de cristal liquide au contact de l'interface va fixer l'orientation. En fait, cela peut être plus complexe puisque l'ancrage peut être incliné bien que l'orientation des molécules dans les premières couches de cristal liquide soit parallèle à la surface [Guyot-Sionnest, et al. 1986, Jerôme 1998]. Sans doute doit on prendre en compte l'ensemble des interactions dans la couche de distorsion proche de la surface. Mais cette approche microscopique de l'ancrage basée sur les interactions physico-chimiques entre les molécules de cristal liquide et la surface se révèle rapidement très complexe. On développera donc une approche macroscopique basée sur les observations.

C. Approche macroscopique de l'énergie d'ancrage

Pour décrire l'énergie d'interaction Cristal liquide/Surface, on introduit une densité superficielle d'énergie:

$$\gamma(\theta_s,\varphi_s) = \gamma_0(\theta_0, \varphi_0) + g(\theta_s-\theta_0,\varphi_s- \varphi_0) \qquad \textbf{Équation II-1}$$

où θ_s et φ_s sont les coordonnées du directeur à la surface.

Le premier terme, isotrope, est l'analogue de la tension superficielle dans les liquides isotropes. Le deuxième terme, anisotrope, est l'énergie d'ancrage, qui existe pour les cristaux liquides[8].

Dans la plupart des expériences, on fait varier soit θ, soit φ. On approche alors la fonction d'énergie d'ancrage comme la somme des composantes zénithale et azimutale :

$$g = g_z(\theta_s-\theta_0) + g_a(\varphi_s- \varphi_0) \qquad \textbf{Équation II-2}$$

ce qui revient à négliger le couplage pouvant exister entre ces deux composantes.

[6] Alcool polyvinylique brossé

[7] Le **P**oly**V**inyl 4-**M**ethoxy-**C**innamate est déposé sur une couche de SiO évaporé. Ce polymère photo-orientable est ensuite traité pour donner une orientation perpendiculaire à celle imposée par le SiO.

[8] Ce terme anisotrope existe également dans le cas des cristaux, et est responsable de leur croissance en facette. (orientation de l'interface par le volume). L'effet est cependant beaucoup plus important dans le cas des cristaux liquides puisqu'il permet en plus l'orientation du volume du cristal liquide par l'interface.

La distribution spatiale de l'énergie d'ancrage possède quelques propriétés remarquables dues à la symétrie du cristal liquide. C'est une fonction π-périodique des angles zénithal et azimutal. On peut donc la développer autour de la position d'équilibre sur la base des fonctions $\{\sin^k(\theta_s-\theta_0)\}_k$. Le premier terme non nul est le terme en $\sin^2(\theta_s-\theta_0)$. Le modèle de Rapini-Papoular [Rapini, et al. 1969] pour les ancrages propose de prendre comme approximation de l'énergie d'ancrage zénithale son développement au premier ordre autour de la position d'équilibre θ_0.

On généralise au modèle suivant pour l'énergie d'ancrage :

$$g(\theta_s,\varphi_s) = \tfrac{1}{2}W_z \sin^2(\theta_s-\theta_0) + \tfrac{1}{2}W_a \sin^2(\varphi_s-\varphi_0) \qquad \textbf{Équation II-3}$$

W_z (>0) et W_a (>0) sont appelés énergies d'ancrage zénithal (ou polaire) et azimutal. C'est une densité d'énergie par unité de surface.

Dans le cas d'un ancrage zénithal planaire : $g(\theta_s) = \tfrac{1}{2}W_z \cos^2\theta_s$

D'une manière générale, on peut définir deux forces de l'ancrage zénithal (respectivement azimutal), correspondant aux déviations par rapport à l'axe facile autour d'un axe facile (θ_0,φ_0), par la dérivé seconde de l'énergie d'ancrage $g(\theta_S,\varphi_S)$ par rapport à l'angle zénithal, à angle azimutal fixé (respectivement la dérivé seconde de l'énergie d'ancrage par rapport à l'angle azimutal, à angle zénithal fixé, [Jérôme 1991]

$$W_z = \left.\frac{\partial^2 g}{\partial \theta_S^{\,2}}\right|_{\theta_0,\varphi_0} \qquad \textbf{Équation II-4}$$

$$W_a = \left.\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_S^{\,2}}\right|_{\theta_0,\varphi_0} \qquad \textbf{Équation II-5}$$

Toutes les mesures d'ancrage zénithal donnent des valeurs de W_z comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} J/m^2 et des valeurs d'ancrage azimutal W_a un ou deux ordres de grandeur en dessous. Cette différence peut s'expliquer par des arguments de symétrie. En effet, dans le cas de l'ancrage zénithal, l'interface brise la symétrie et l'énergie d'ancrage est non nulle, même dans le cas d'un substrat isotrope. Par contre, l'énergie d'ancrage azimutal ne peut être non nulle que dans le cas d'un substrat anisotrope. Les deux termes peuvent être du même ordre seulement pour un substrat qui serait aussi anisotrope que le cristal liquide.

Le couple de rappel zénithal (respectivement azimutal) exercé sur le directeur de surface est quant à lui la dérivée de l'énergie d'ancrage par rapport à θ_S, à φ_0 fixé (respectivement par rapport à φ_S, à θ_0 fixé)

$$\Gamma_z(\theta_S) = \left.\frac{\partial g(\theta_S,\varphi_S)}{\partial \theta_S}\right|_{\varphi_0} \qquad \textbf{Équation II-6}$$

$$\Gamma_a(\varphi_S) = \left.\frac{\partial g(\theta_S,\varphi_S)}{\partial \theta_S}\right|_{\theta_0} \qquad \textbf{Équation II-7}$$

D. Termes d'ordres supérieurs – Ancrage conique

Des études de la variation de l'énergie d'ancrage en fonction de θ révèlent des écarts à la loi de Rapini-Papoular. Certains suggèrent de rajouter des termes d'ordre plus élevés dans le développement de $g(\theta_s,\varphi_s)$ (terme suivant en $\sin^4(\theta_s-\theta_0)$). S'il s'agit souvent d'une petite correction pour les ancrages monostables, ce terme est exigé par la symétrie de l'ancrage conique. Le modèle de dépendance en θ_S de l'énergie d'ancrage proposé prend en compte le terme d'ordre 4 du développement de g sur la base des $\{\cos^{2k}\theta\}_k$:

$$g(\theta_S)=\tfrac{1}{2}.A\cos^2\theta_S + \tfrac{1}{4}.B\cos^4\theta_S \qquad (B>-A>0) \qquad \textbf{Équation II-8}$$

que l'on peut transformer [Ou Ramdane, et al. 2000] de manière à faire apparaître l'angle d'équilibre θ_C (en posant $\cos^2\theta_C = -A/B$ et au terme constant près)

$$g(\theta_S)= \tfrac{1}{4}.B(\cos^2\theta_S - \cos^2\theta_C)^2 \qquad \textbf{Équation II-9}$$

L'ancrage conique a pour la première fois été observé par Bouchiat et Langevin en 1971 [Bouchiat, et al. 1971], à la surface libre du MBBA[9]. Plus rare sur substrat solide, il se rencontre dans le cas de surfaces polymères dont les chaînes sont solubles dans le cristal liquide [Ou Ramdane, et al. 2000]. Le directeur de surface peut se déplacer librement sur un cône de révolution, d'où l'appellation "conique" donnée à ce type d'ancrage. Son origine est attribuée au désordre induit par la surface. En effet, la pénétration du cristal liquide au sein des chaînes isotropes de polymères se traduit par une baisse de l'ordre du cristal liquide. Ce gradient d'ordre donne naissance à une polarisation P_o dite ordo-électrique [Barbero, et al. 1986], dont la contribution au terme d'énergie est proportionnelle à $(\nabla S)^2 (\cos^2 \theta_s - 1/3)^2$. Cette contribution s'annule pour l'angle magique $\theta_S = 54.7°$. On peut noter que la contribution aux coefficients d'énergie d'ancrage de l'Équation II-8 est toujours négative pour A et positive pour B, favorisant toujours l'ancrage conique.

E. Longueur d'extrapolation de l'ancrage

Pour caractériser l'ancrage, on définit [de Gennes, et al. 1993] :

$$L_e = \frac{k}{W} \qquad \textbf{Équation II-10}$$

Ce rapport traduit la compétition entre la force d'ancrage et l'élasticité du cristal liquide (k étant la constante élastique appropriée).

<u>Interprétation physique de L_e</u> : L_e a la dimension d'une longueur. Sous l'action d'un champ extérieur, la distribution du champ de directeurs **n** varie dans la cellule. Pour une énergie d'ancrage infinie, l'axe du directeur à la surface correspond à l'axe facile (pas de déviation). Pour un ancrage faible, l'axe du directeur à la surface dévie de l'axe facile. Imaginons que l'on remplace la surface d'ancrage finie en z=0 par une surface dont l'énergie d'ancrage est infinie en $z=-L_e$, alors la distribution de **n** pour la partie de la cellule z>0 sera identique (cf. Figure II-3).

[9] MBBA : p-methoxybenzylidène-p-butylaniline

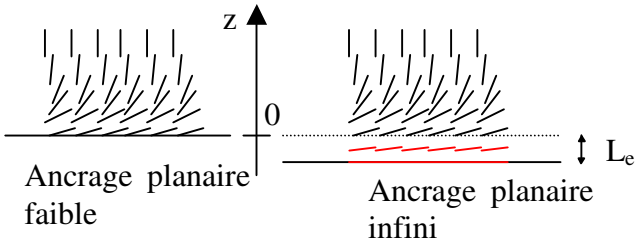


Figure II-3 Interprétation physique de la longueur d'extrapolation de l'ancrage.

En d'autres termes, il y a équivalence entre une cellule d'épaisseur ***d***, d'énergie d'ancrage finie et une cellule d'épaisseur $\boldsymbol{d+L_e}$ d'énergie d'ancrage infinie.

Pour un ancrage défini par son axe facile (θ_0,φ_0), on introduit :

$$L = \frac{k}{\left|\left.\frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2}\right|_{\theta_0,\varphi_0}\right|}$$ **Équation II-11**

où *k* est la constante élastique appropriée.

Pour un ancrage de type Rapini-Papoular : L = k/W. C'est la longueur d'extrapolation de l'ancrage définie par de Gennes [de Gennes, et al. 1993].

On peut généraliser cette définition à tous les extréma (θ_i,φ_i) de la courbe d'énergie d'ancrage, qu'ils soient axes faciles ou axes difficiles. Pour l'ancrage planaire le plus général (2 extrema en θ=0 et θ=90°), ces longueurs d'extrapolation peuvent être différentes (cf. figure sur l'ancrage "Cas général" dans le Tableau II-2). L'interprétation physique de la longueur d'extrapolation correspond à la longueur définie par le minimum de l'énergie d'ancrage.

Pour un ancrage de type conique, il y a trois longueurs d'extrapolation correspondant à la position d'équilibre stable (L_C pour $\theta_S = \theta_C$), et aux orientations d'équilibre instable planaire ($L_{//}$ pour θ_S = 0°) et homéotrope ($L_\perp$ pour θ_S = 90°).

Les variations spatiales de l'énergie correspondant aux différents modèles de l'énergie d'ancrage sont représentées dans le Tableau II-2.

La conversion de l'énergie d'ancrage en longueur d'extrapolation de l'ancrage, tout comme l'équivalence entre énergie électrique et longueur de cohérence électrique, est une notion très pratique. En effet, elle permet de comparer les divers phénomènes physiques mis en jeu (force d'ancrage, champ électrique, champ magnétique, géométrie de la cellule) avec une échelle commune, qui plus est facilement tangible par tout le monde.

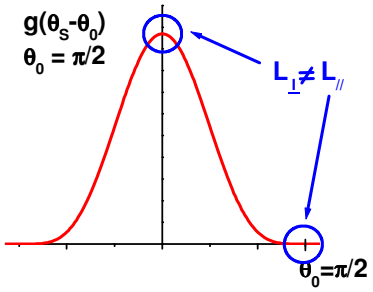
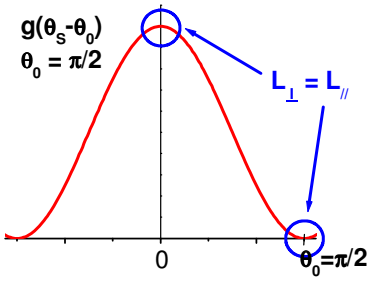
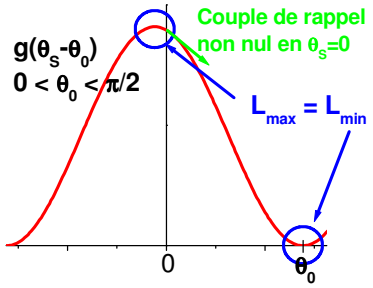
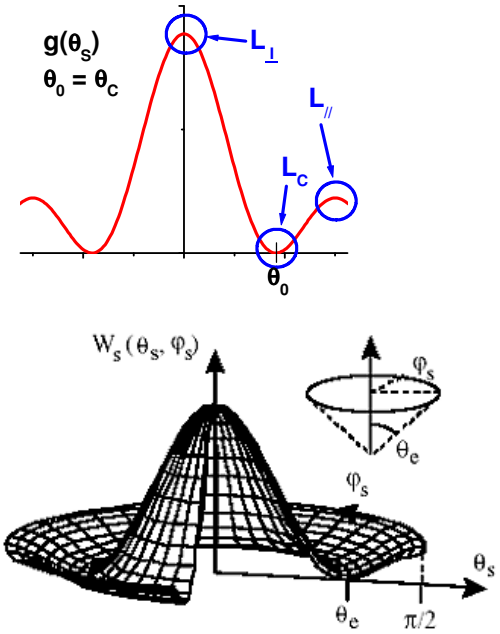
Ancrage	Courbe d'énergie	Caractéristiques
Planaire Cas général		Symétrie par rapport à la position homéotrope $L_\perp$ peut être différent de $L_{//}$
Planaire de type Rapini-Papoular		$g(\theta_S)=½.A.\cos^2\theta_S$ $L_{//} = L_\perp = \frac{k}{W_z}$ (approximation uni-constante) Pas de couple de rappel en position homéotrope
Oblique de type Rapini-Papoular		$g(\theta_S)=½.A.\sin^2(\theta_S-\theta_0)$ Couple de rappel non nul en position homéotrope
Conique		$g(\theta_S)= ¼.B.(\cos^2\theta_S - \cos^2\theta_C)^2$ $\theta_S= \theta_C$ $L_C=\frac{k_{11}\sin^2\theta_C + k_{33}\cos^2\theta_C}{2B\sin^2\theta_C\cos^2\theta_C}$ $\theta_S= 0$ $L_\perp=\frac{k_{33}}{B\sin^2\theta_C}$ $\theta_S= \pi/2$ $L_{//}=\frac{k_{11}}{B\cos^2\theta_C}$ Pas de couple de rappel en position homéotrope ni en position planaire

Tableau II-2 Récapitulation des variations spatiales des énergies d'ancrage pour trois types d'ancrage. Il est important de noter pour la suite l'équilibre instable des positions homéotropes des ancrages planaire et conique, alors que la position homéotrope de l'ancrage oblique n'est pas une position d'équilibre.

F. Notion d'ancrage fort et d'ancrage faible

La force de l'ancrage dépend des interactions physico-chimiques, de la topographie de la surface, etc… Lorsque la longueur d'extrapolation de l'ancrage est très faible devant toutes les autres longueurs du système (longueur d'extrapolation électrique ξ_E, longueur d'extrapolation des autres ancrages, …), l'ancrage est dit fort. En pratique, les déviations du directeur de surface par rapport à l'axe facile de l'ancrage fort sont négligeables.

A titre d'exemple, un ancrage faible se traduit sur le seuil de Fréedericksz par une dépendance du seuil en fonction de l'épaisseur *d* de la cellule. En effet, au seuil de Fréedericksz, d'après l'Équation I-17,

$$\xi_E = \frac{d}{\pi}$$

Lorsque l'épaisseur est suffisamment fine pour que L_e ne soit plus négligeable devant ξ_E, on a alors :

$$U_F\,(W,d) = U_F(W_\infty).\frac{d}{d+L_e} \qquad \textbf{Équation II-12}$$

où L_e est la longueur d'extrapolation de la surface
$U_F(W_\infty)$ le seuil de Fréedericksz lorsque l'ancrage est infiniment fort. On retrouve cette valeur lorsque $L_e \rightarrow 0$.

Remarques :

- L'Équation II-12 n'est valable que dans la limite où L_e reste petite devant *d*. Lorsque l'ancrage zénithal devient infiniment faible sur l'une des lames (mais reste infiniment fort sur l'autre lame), le seuil de Fréedericksz tend alors vers $\frac{1}{2}U_F(W_\infty)$.
- La longueur d'extrapolation à prendre en compte dépend de la géométrie de la cellule et de l'expérience : dans le cas du seuil de Fréedericksz d'une cellule planaire 1-planaire 2, il faut remplacer dans l'Équation II-12 L_e par la somme de $L_{//_1}$ et $L_{//_2}$.

L'ancrage peut donc être modélisé par une direction d'orientation et une énergie de rappel (ou un couple de rappel). Voyons maintenant les traitements des surfaces permettant de contrôler ces paramètres.

G. Alignement des cristaux liquides par la surface

Les interfaces imposent leurs conditions d'orientation, qui se propagent dans le volume du nématique. Il est donc de première importance d'être capable d'orienter correctement les cristaux liquides aux surfaces en vue d'obtenir les propriétés optiques voulues dans les dispositifs les mettant en œuvre.

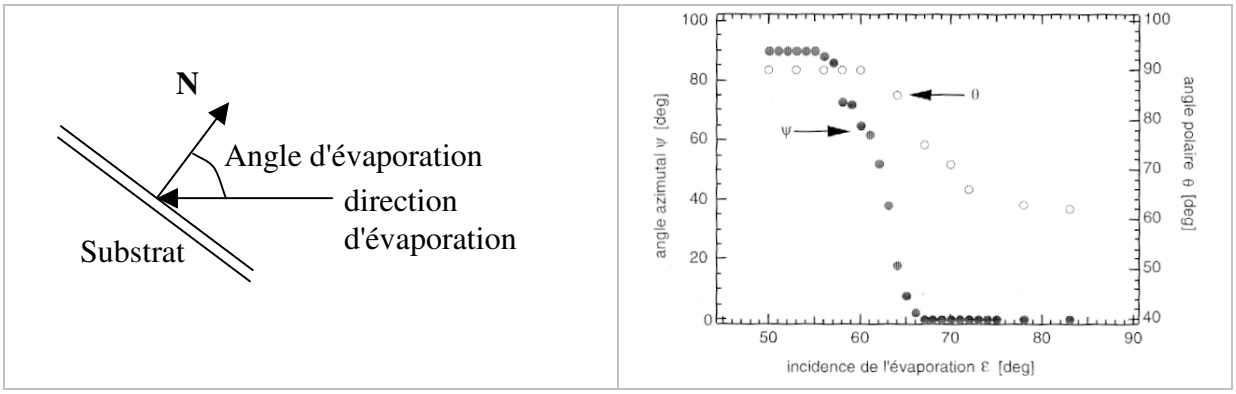
Plusieurs techniques d'alignement sont utilisées, les unes basées sur la topographie de la surface, les autres sur la modification de la physico-chimie de la surface, certaines mélangeant ces deux voies.

1. Utilisation d'un surfactant

On peut obtenir des alignements homéotropes en utilisant des surfactants. Ces derniers peuvent être soit déposés sur la surface, soit mélangés au cristal liquide. Les mécanismes d'alignement proposés sont en général liés aux propriétés d'auto-assemblage de la couche de surfactant. Dans le cas du DMOAP par exemple, les têtes polaires s'adsorbent sur la surface et les chaînes aliphatiques pointent vers le cristal liquide. Pour des raisons d'encombrement stérique, la couche aliphatique présente des trous dans lesquels les chaînes aliphatiques du cristal liquide peuvent s'introduire et transmettre leur orientation homéotrope au reste du cristal liquide. Ce mécanisme ne peut cependant expliquer toutes les orientations homéotropes du cristal liquide. L'OTS[10] peut être déposé sur du verre en couches denses et compactes, ne permettant pas la pénétration du cristal liquide. Cette interface induit cependant un ancrage homéotrope [Cognard 1983].

2. Couche d'ancrage en oxyde de Silicium

L'évaporation sous vide d'oxyde de Silicium permet de réaliser des couches d'ancrage dont on peut contrôler la nature, la direction et l'énergie en variant les conditions d'évaporation (angle d'évaporation par rapport à la normale **N** du substrat et épaisseur déposée). Ainsi pour des angles d'évaporation inférieurs à 60°, l'ancrage est planaire et la direction d'orientation des molécules de 5CB est perpendiculaire à la direction d'évaporation. Si on augmente l'angle d'évaporation vers l'incidence rasante, l'ancrage devient oblique et la direction des molécules appartient alors au plan d'évaporation [Monkade, et al. 1988]. Pour des valeurs d'angles d'évaporation intermédiaire, on observe un ancrage bistable avec $\theta<90°$ et deux orientations azimutales symétriques et équivalentes $\pm\varphi$, avec $0°<|\varphi|<90°$.



Gauche Schéma de principe de l'évaporation sous angle d'incidence

Figure II-4 *Droite* Variation de la direction d'ancrage sur un film d'oxyde de Silicium de 200Å d'épaisseur en fonction de l'angle d'incidence d'évaporation [Jérôme, et al. 1988, Oswald, et al. 2000]

La topographie des dépôts ainsi réalisés semble être directement responsable de l'orientation observée. En effet, dans le cas de dépôts aux petits angles d'incidence, il résulte des sillons alignés le long de la perpendiculaire au plan d'évaporation. Le cristal liquide s'aligne le long

[10] OTS : **O**ctadécyl**T**richloro**S**ilane

de ces vallées pour minimiser ses déformations élastiques (cf. §II.G.4 page 33). Aux grands angles d'évaporation par contre, on observe la croissance de petites aiguilles par un effet d'auto-ombrage (self-shadow) qui ont pour effet d'orienter le cristal liquide dans le plan d'évaporation.

Figure II-5 Topographie des surfaces obtenues par évaporation de SiO sous incidence

Cet effet topographique de l'orientation ne peut cependant pas expliquer totalement l'ancrage. En effet, on constate que la direction d'orientation de l'ancrage oblique n'est pas colinéaire à la direction des aiguilles. La forte rugosité de la surface de SiO évaporé perturbe l'ordre du cristal liquide (allant jusqu'à la fusion de l'ordre nématique) [Barbero, et al. 1986, Barbero, et al. 1991, Monkade, et al. 1997, Papanek, et al. 1996], favorisant un ancrage dégénéré conique. L'ancrage résultant est donc une combinaison de l'orientation due à la topographie et de cette contribution ordo-électrique.

Enfin, l'humidité affecte les propriétés d'ancrage de telles surfaces. Leur stockage dans des conditions contrôlées peut améliorer la reproductibilité des résultats.

3. Alignement par brossage de la surface

Depuis les expériences de Zöcker [Zocher 1933] et Chatelain [Chatelain 1943], on sait qu'il est également possible d'orienter le cristal liquide sur une surface en brossant celle-ci. Le brossage d'une surface inorganique permet en général d'aligner le cristal liquide le long de la direction de brossage, avec un angle d'inclinaison de 1 à 2° [Cognard 1983]. L'utilisation de matériaux polymères pour recouvrir avant le brossage la surface à fonctionnaliser permet l'obtention d'angle d'inclinaison plus élevés (jusqu'à 7° avec des polyimides [Cognard 1983]) et des orientations plus reproductibles. Là aussi, la direction d'orientation des molécules de cristal liquide sur la surface est la plupart du temps parallèle à la direction de brossage. La technique du brossage est largement utilisée dans l'industrie du LCD car sa mise en œuvre est relativement simple, plus rapide et plus reproductible si on la compare aux techniques d'évaporation. Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer cette orientation :

- Le brossage a pour effet de créer des microsillons anisotropes dans le substrat, et les molécules de cristal liquide vont s'aligner le long de ces sillons pour minimiser les distorsions élastiques dans la texture [Berreman 1972b, 1973]. Ce mécanisme d'alignement est détaillé plus loin (cf. Alignement par un réseau).

- Les chaînes de polymère peuvent être étirées et orientées le long de la direction de brossage, ou encore des fibres du matériau servant au brossage peuvent être déposées et orientées sur la surface, créant ainsi une anisotropie.

La première explication est certainement celle contribuant le plus à l'énergie d'ancrage azimutal, mais la deuxième n'est pas à exclure, en particulier pour certains matériaux polymères spécifiques dont l'orientation du cristal liquide est perpendiculaire à la direction de

brossage. Ceci se trouve dans les polymères possédant des chaînes latérales ayant de fortes interactions avec le cristal liquide [Ishihara, et al. 1989] : si la chaîne principale du polymère est bien orientée dans la direction de brossage, les chaînes latérales sont perpendiculaires à celle-ci et vont imposer l'orientation du cristal liquide.

4. Alignement par un réseau

Un alignement uniforme du cristal liquide est facilement obtenu sur surfaces rayées. Ces rayures peuvent être produites par brossage, polissage unidirectionnel, évaporation tangentielle, gravure des oxydes par faisceau d'ion tangentiel, ou la formation d'un réseau sur la surface. Pour expliquer l'orientation du cristal liquide par de telles surfaces, Berreman a proposé un modèle théorique qui calcule l'énergie élastique du cristal liquide perturbé par une modulation périodique de la surface [Berreman 1972b, 1973].

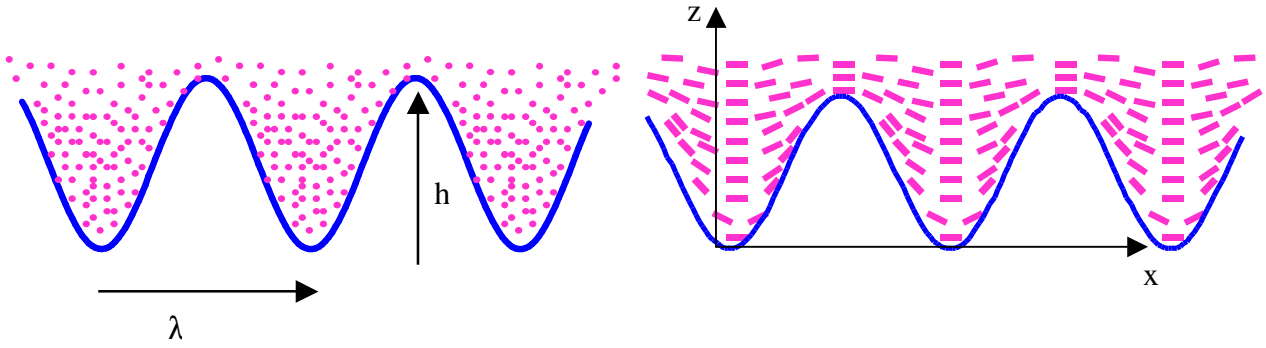


Figure II-6 Déformation élastique d'un cristal liquide au voisinage d'un réseau
Gauche Le directeur est parallèle aux cannelures du réseau.
Droite Le directeur est perpendiculaire aux cannelures du réseau.

Si **z**= ½ **h**.sin(2π.x/λ) est le profil de la surface, on peut calculer l'énergie $E_\perp$ de la texture où les molécules sont dans le plan (x,z). Moyennant quelques hypothèses :

1) $k_{11}=k_{33}=k$
2) l'ancrage est planaire fort et localement azimutalement dégénéré
3) l'amplitude *h* est petite devant le pas du réseau

Berreman aboutit à

$$E_\perp=\pi^3h^2K/2\lambda^3 \qquad \textbf{Équation II-13}$$

La texture alignée le long des rainures du réseau n'engendre aucune déformation élastique, et ne coûte donc aucune énergie selon le modèle de Berreman. D'un point de vue énergétique, c'est donc l'alignement parallèle qui est le plus stable. L'énergie de l'ancrage azimutal, correspondant à l'énergie qu'il faut fournir pour passer d'une configuration à l'autre, est la différence entre ces deux énergies, à savoir $\pi^3h^2K/2\lambda^3$. La dépendance angulaire de l'énergie d'ancrage azimutal est de type Rapini-Papoular : $W_a(\varphi) = E_\perp \sin^2\varphi$.

Les hypothèses de Berreman sont fortes. On peut difficilement avoir par exemple une énergie de l'ancrage zénithal infinie associée à une énergie de l'ancrage azimutal nulle. Cependant, il explique bien le principe de la stabilisation de l'ancrage azimutal par la topographie de surface : bien que W_a s'applique à une énergie de surface, c'est une contribution volumique à l'énergie de l'ancrage azimutal. C'est la distorsion du cristal liquide au voisinage de la surface et sa propagation dans le volume qui est à l'origine de la stabilisation de l'ancrage par le réseau. La quasi totalité de cette énergie vient de la fine couche d'épaisseur $\lambda/2\pi$ proche de la surface.

Que devient cette énergie de l'ancrage azimutal dans le cas où l'énergie d'ancrage zénithale est finie. Faetti a affiné le calcul en prenant en compte une énergie d'ancrage zénithale de type Rapini-Papoular [Faetti 1987]

$$W(\theta) = W_z.\cos^2\theta$$

On aboutit à une réduction de l'ancrage azimutal :

$$W'_a = \frac{W_a}{1+\frac{\pi K}{2\lambda W_Z}}$$ **Équation II-14**

On retrouve, pour $W_z >> \pi.K/\lambda$ (i.e. $L_z << \lambda/\pi$), le modèle de Berreman. La minimisation de l'énergie libre du système se fait par distorsion de la texture dans le volume du cristal liquide.

Par contre, si $W_z << \pi.K/\lambda$, W_a est entièrement due à la contribution de l'énergie d'ancrage zénithale :

$$W_a \sim \frac{\pi^2 h^2 W_Z}{\lambda^2}$$ **Équation II-15**

La minimisation de l'énergie libre se fait alors par distorsion du champ des directeurs de surface.

Une autre hypothèse implicite du calcul de Berreman est de considérer que les constantes élastiques du cristal liquide ne varient pas au voisinage de la surface. Cette hypothèse reste raisonnable tant que l'on est loin d'une transition de phase.

Des confirmations expérimentales de l'alignement des cristaux liquides le long des rainures d'un réseau sont recensées dans la référence [Flanders, et al. 1978].

Cependant une surface périodique n'entraîne pas toujours une orientation parallèle au réseau. La déformation induite par la surface peut également induire un alignement métastable perpendiculaire au réseau [Wolff, et al. 1973]. Par ailleurs, le principe d'alignement utilisé dans le dispositif d'afficheur à cristaux liquide ZBD (Zenithal Bistable Display) montre également une orientation perpendiculaire à la direction du réseau. Cet effet est cependant obtenu avec des réseaux s'écartant fortement des hypothèses de Berreman :

1) la surface est recouverte d'un surfactant imposant une orientation homéotrope.
2) la profondeur du réseau n'est plus petite devant son pas (h~30 à 80% de λ)
3) utilisation de réseaux non-symétriques (profil en dent de scie)

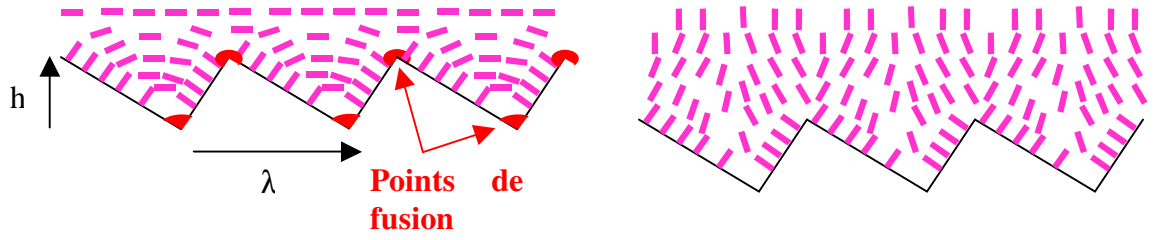


Figure II-7 Alignement perpendiculaire à la direction du réseau et homéotrope (surface bistable) [Cognard 1983, Parry-Jones, et al. 2003]

La Figure II-7 gauche montre que l'orientation est stabilisée par des défauts aux maxima et minima du réseau. Le cristal liquide préfère fondre localement pour concilier les conditions d'ancrage antagonistes en ces points. Cette dernière surface présente en fait une bistabilité de surface puisque l'orientation homéotrope est également possible (cf. Figure II-7 droite).

5. Alignement par la Mémoire

Friedel a également constaté que des substrats de verre isotropes mis au contact de cristal liquide orienté devenaient anisotropes. Cette capacité d'une surface à mémoriser l'orientation des molécules est appelée l'*effet mémoire*. Les origines de la mémoire sont encore mal comprises. Deux explications sont envisagées [Stoenescu, et al. 1999]:

- l'adsorption des molécules à la surface créent une couche d'orientation solidement attachée au substrat (en fait on peut considérer cette couche comme faisant partie du substrat). Cette explication est envisageable pour toutes les surfaces.

- si la surface est un polymère mou, la déformation plastique et la réorientation des chaînes de polymère sous l'effet des interactions avec les premières couches de nématique créent l'anisotropie de surface.

La mémoire est un effet parasite qui renforce les énergies d'ancrage, jusqu'à être parfois la source principale de l'énergie d'ancrage [Barberi, et al. 1998b, Faetti, et al. 1999]. Ce renforcement est directement lié au comportement collectif des molécules de cristal liquide, et peut prendre quelque temps (un renforcement des ancrages au cours du temps peut être le signe d'une mémoire non négligeable). La mémoire se manifeste également sur la surface par sa capacité à "marquer" cette dernière par les défauts du cristal liquide. Ces marques peuvent être tenaces, puisque plusieurs cycles de passage *phase nématique* ←→ *phase isotrope* n'arrivent pas toujours à les effacer.

Ce phénomène se manifeste principalement sur les surfaces de haute énergie [Cognard 1983]. Parfois, l'écoulement de cristal liquide obtenu lorsqu'on l'introduit dans une cellule de fine épaisseur suffit à provoquer une orientation. L'orientation peut également être donnée par un champ externe (magnétique, électrique ou couple mécanique). Cette orientation sera meilleure lorsque le cristal liquide est introduit en phase isotrope et que l'on le laisse refroidir lentement vers la phase nématique.

On ne peut cependant pas utiliser uniquement la mémoire pour orienter les molécules de cristal liquide si l'on souhaite obtenir un ancrage azimutal dont la direction reste bien

définie au cours du temps. En effet, la direction mémorisée peut glisser lentement sous l'action d'un couple externe. Les adsorptions/désorptions de molécules de cristal liquide sur la surface entraînent un remplacement plus ou moins rapide des molécules de cristal liquide appartenant à la première couche mobile de cristal liquide par un mécanisme décrit dans la Figure II-8. A cause du couple exercé par le volume, la molécule nouvellement absorbée aura une orientation légèrement différente de celle de la molécule qu'elle remplace sur la surface, entraînant à plus ou moins long terme le glissement de l'axe facile. De fait, la mémoire rajoute une composante non élastique dans l'expression de l'énergie d'ancrage azimutal. Il est cependant très difficile (voire impossible) d'estimer cette contribution dépendant du temps et des contraintes exercées sur la surface par le volume du cristal liquide [Faetti, et al. 2003].

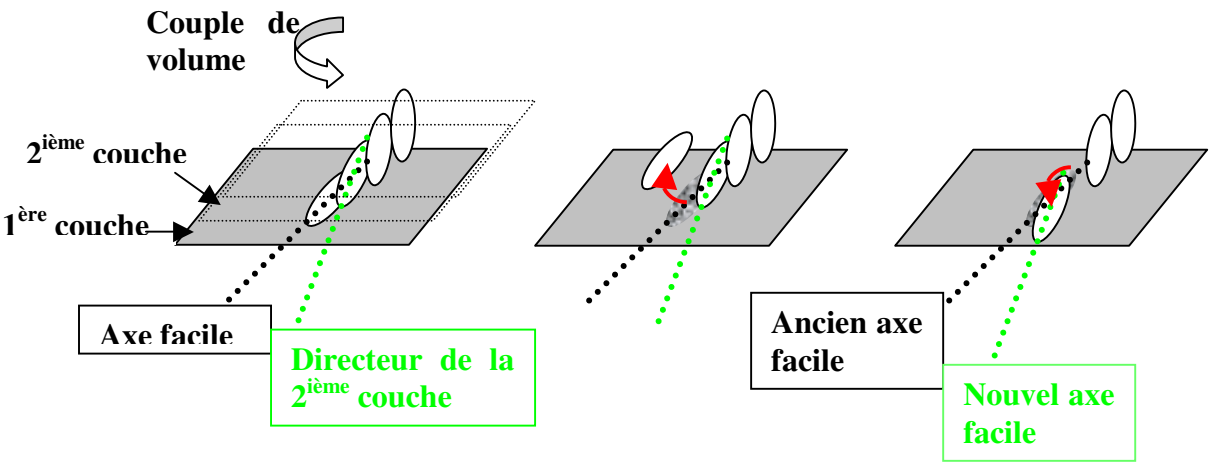


Figure II-8 Mécanisme de glissement de l'axe facile sous l'effet d'un couple de volume.
Gauche La première couche de cristal liquide est adsorbée sur la surface.
Milieu Une molécule de la première couche est désorbée de la surface et migre vers le volume de cristal liquide.
Droite Une molécule de la deuxième couche vient occuper le site d'adsorption vide et fixe la nouvelle direction de l'axe facile selon l'orientation de la deuxième couche.

Dans la plupart des applications LCD où la surface ne joue aucun rôle sur la commutation des textures (TN, STN), on peut stabiliser l'ancrage azimutal par une forte mémoire, à condition de doper le cristal liquide de telle sorte que le couple élastique exercé sur la surface soit nul. De plus, lorsqu'on souhaite étudier une couche d'ancrage sans l'orienter par les techniques décrites précédemment, l'introduction du cristal liquide en phase isotrope dans une cellule fine avec une contre-lame d'ancrage planaire fort ayant une orientation bien définie suffit en général pour obtenir une bonne orientation. Cette technique d'alignement ne convient cependant pas pour l'application nématique bistable car une forte mémoire s'accompagne généralement d'un ancrage zénithal fort. De plus, le glissement de l'axe facile entraîne la non-bistabilité des deux textures, et empêche même le fonctionnement de l'afficheur lorsqu'il devient trop important.

H. Conclusion

Les mécanismes d'ancrage sont très complexes et ne peuvent la plupart du temps être décrits par des théories simples. L'ancrage semble en fait résulter de la combinaison de plusieurs effets mettant en jeu la topographie de la surface, les interactions physico-chimiques

au niveau moléculaire, la perturbation de l'ordre nématique par la surface… Les natures du substrat et du cristal liquide privilégieront plus ou moins l'un ou certains de ces effets. Tant qu'une théorie microscopique de l'ancrage n'aura pas été validée, nous devrons nous contenter de l'approche macroscopique.

A ce stade, nous avons présenté les propriétés de volume (transitions de phase, élasticité, effet d'un champ externe) et de surface (ancrage) du cristal liquide. Passons maintenant à l'application qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse.

III. L'AFFICHEUR NEMATIQUE-BISTABLE BINEM®

Dans ce chapitre, je présenterai les éléments théoriques complémentaires spécifiques au fonctionnement des afficheurs à cristaux liquides, et à l'afficheur nématique bistable Binem® plus précisément.

A. Historique du bistable

La bistabilité d'un afficheur est une caractéristique très intéressante pour les applications industrielles. D'une part elle offre la possibilité de multiplexer "à l'infini" avec des matrices passives de haute résolution. D'autre part la conservation de l'image affichée sans consommation d'énergie augmente l'autonomie et donc la portabilité des applications nomades (téléphones mobiles, assistants personnels, …). Les premières cellules présentant des propriétés de bistabilité furent à base de cristaux électriques ferroélectriques. Mais leur sensibilité mécanique et les difficultés à les orienter convenablement aux surfaces ont freiné leur développement. Moins sensibles, des dispositifs à base de cristaux liquides nématiques ont alors été proposés. L'afficheur à cristaux liquide cholestériques présente une texture en hélice tournant rapidement, qui réfléchit la lumière (réflexion de Bragg), et une texture désordonnée, à forte densité de défaut, qui est transparente. Ce dispositif a l'avantage de travailler sans polariseur. Un autre type de dispositif bistable repose sur une commutation dans le volume de cristal liquide entre une texture uniforme et une texture torsadée de 360° [Berreman, et al. 1981]. Enfin, la commutation peut également être réalisée en mettant en jeu des effets de surface [Bryan-Brown, et al. 1994, Dozov, et al. 1997, Giocondo, et al. 1999, Wood, et al. 2002]. Le cadre de cette thèse concerne un de ces derniers types d'afficheurs, l'afficheur Binem®.

B. La technologie Binem®

L'afficheur Nématique Bistable (Binem®) utilise les deux textures présentées dans la Figure III-1. L'une, pour laquelle les directeurs nématiques sont sensiblement parallèles les uns aux autres, est appelée texture uniforme. La seconde texture diffère de la première par une torsion de ±180°. Le nématique est chiralisé afin d'obtenir un pas spontané P proche de quatre fois l'épaisseur de la cellule pour égaliser l'énergie des deux textures. Sans champ électrique, les deux textures sont les états d'énergie minimale. Il est impossible de passer d'une texture à l'autre par une réorientation uniquement dans le volume du cristal liquide : ces deux textures sont topologiquement incompatibles. La cellule est donc bistable et la commutation implique

de modifier l'ancrage sur l'une des deux surfaces. Sous fort champ, une texture quasiment homéotrope est obtenue. L'ancrage est alors cassé sur une des lames : le directeur de surface $\mathbf{n_S}$ pour cet ancrage est perpendiculaire à la surface. Cette cassure du 2nd ordre (faiblement du 1er ordre) de l'ancrage planaire faible est indispensable pour commuter d'une texture vers l'autre. Le paramètre d'ordre de cette transition est l'angle θ_S du directeur sur la surface. A la fin de l'impulsion de commande, la cellule revient vers l'une ou l'autre des textures, selon la vitesse de retour des molécules prés de la surface dont l'ancrage n'était pas cassé. Un retour lent favorise le couplage élastique et conduit à la texture uniforme. Un retour rapide donne l'état torsadé par couplage hydrodynamique.

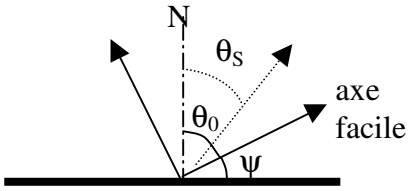
Figure III-1 Les deux textures bistables

Les paramètres importants du fonctionnement de cet afficheur sont détaillés dans les paragraphes suivants.

C. Cassure du 2nd ordre d'un ancrage planaire

Dans une cellule semi-infinie, pour un ancrage monostable (d'inclinaison de l'axe facile θ_0), l'orientation du directeur à la surface sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire à la surface est régie par l'Équation III-1 exprimant l'équilibre des couples de surface et de volume :

$$\frac{1}{L}\sin[2(\theta_0-\theta_S)] = \frac{2}{\xi_E}\sin\theta_S \qquad \textbf{Équation III-1}$$



Dans le cas d'un ancrage planaire, $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$ ($\psi = 0$), la solution est :

$$\theta_S = \mathrm{Arccos}\frac{L}{\xi_E} \text{ pour } \xi_E > L_\perp \ (E<E_C) \qquad \textbf{Équation III-2}$$

$$\theta_S = 0 \text{ en deçà}$$

On constate l'existence d'un seuil électrique E_c, au dessus duquel le directeur de surface est perpendiculaire à la surface. Par ailleurs, le couple de rappel exercé sur le directeur de surface

en position homéotrope est alors nul. La position homéotrope est une position d'équilibre (instable lorsque le champ électrique est coupé).

L'équation ci-dessus peut également être résolue graphiquement[11] :

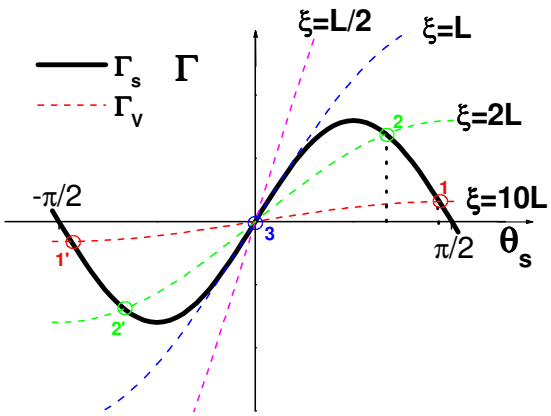


Figure III-2

Couples de surface et de volume en fonction de l'angle du directeur à la surface. L'égalité des couples donne les positions d'équilibre du directeur de surface sous champ électrique.

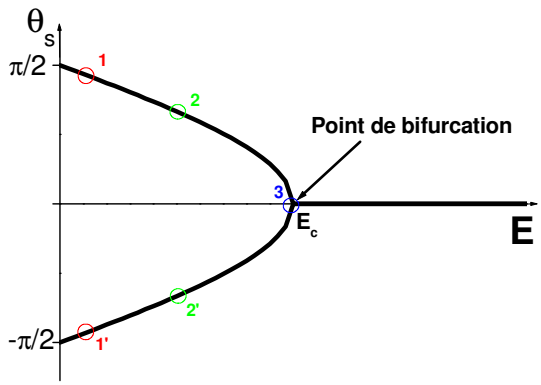


Figure III-3

Variation de l'angle d'inclinaison du directeur de surface en fonction d'un champ électrique perpendiculaire à la surface

L'égalité des couples de surface est une condition nécessaire d'équilibre. La Figure III-2 ci-dessus permet de discuter de la stabilité des points d'équilibre. Le couple total exercé sur le directeur de surface est donné par la différence des couples de volume et de surface.

$$\Gamma = \Gamma_V - \Gamma_S$$ **Équation III-3**

Lorsque cette différence est positive, le directeur est entraîné vers la position homéotrope. Lorsque Γ est négatif, le directeur est ramené vers la surface.

1er cas : $\xi_E > L_\perp$

On voit clairement que 3 positions d'équilibre sont possibles : deux, qui sont symétriques par rapport à l'origine, et la position homéotrope $\theta = 0$.

- Considérons le point d'équilibre référencé *1* de la Figure III-2. Si une perturbation fait augmenter θ, le couple de volume Γ_V devient supérieur au couple de rappel Γ_S. Le directeur est donc ramené vers la position d'équilibre 1. De même, si la perturbation diminue θ, c'est le couple de rappel Γ_S qui devient supérieur au couple de volume Γ_V, ce qui ramène également le directeur vers la position 1. Cette position correspond donc à un équilibre stable. La même analyse sur toutes les valeurs d'équilibre de θ

[11] En supposant ξ constant (approximation réaliste proche de la cassure d'ancrage)

appartenant aux intervalles [-90°,0[et]0,90°] conclut que toutes ces positions d'équilibre sont également stables.

- Par contre, la même analyse appliqué à la position d'équilibre référencée *3* (position homéotrope) conclut à son instabilité.

$2^{\text{ième}}$ cas : $\xi_E \leq L_\perp$

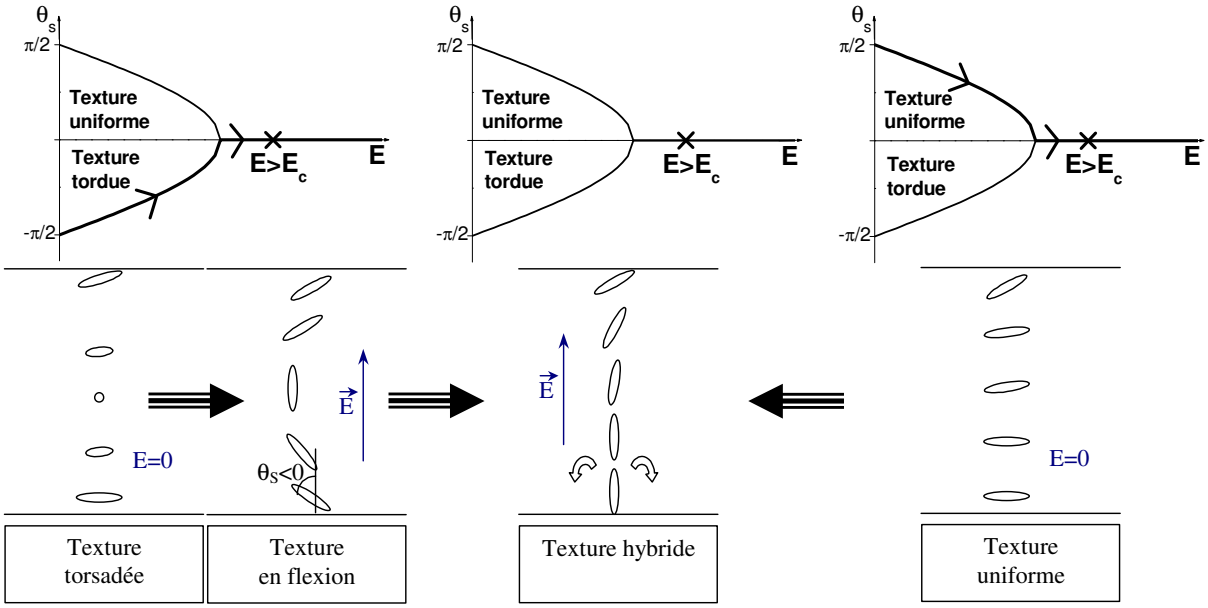
La seule position d'équilibre des couples est la position homéotrope, qui est stable.

Ainsi, si l'on part de la position planaire et qu'on augmente le champ électrique jusqu'à une valeur supérieure au champ de cassure, le directeur passe continûment de la position planaire à la position homéotrope. On parle alors de cassure de l'ancrage vers la position homéotrope, le directeur de surface ne subissant ainsi aucun couple. En prenant l'orientation du directeur de surface comme paramètre d'ordre, cette cassure est du 2nd ordre

Les deux branches de la Figure III-3 correspondant à des valeurs de θ_S symétriques par rapport à l'origine, sont symétriques en énergie et se joignent au point de bifurcation E_C, défini par $\xi_E = L_\perp$. Lorsqu'on parcourt le diagramme des champs forts ($E > E_C$) vers les champs faibles ($E < E_C$), le système peut indifféremment choisir l'une ou l'autre branche. En effet, le couple de rappel exercé par la surface et celui exercé par le volume sont alors nuls. Une petite perturbation suffit à engager le système vers l'une des deux branches. Le passage vers l'autre branche ne peut alors se faire par cassure du $2^{\text{ième}}$ ordre sans augmenter de nouveau le champ électrique au dessus du seuil critique E_C. Le pilotage de l'afficheur se fait par la forme du signal électrique [Giocondo, et al. 1999]. Concrètement, les mécanismes de commutation sont expliqués ci-dessous :

D. Mécanismes de commutation d'une texture à l'autre

La cellule Binem® est constituée d'une lame imposant un ancrage oblique fort et d'une lame imposant un ancrage planaire faible. Tout d'abord, que l'on soit initialement en texture uniforme ou en texture en torsion, on applique un champ électrique perpendiculaire aux surfaces supérieur à E_c pour obtenir une orientation homéotrope du directeur sur la surface faible, menant à une texture hybride. Lorsqu'on passe de la texture uniforme à la texture hybride, l'angle du directeur de surface reste positif. Le système se déplace sur la branche positive du diagramme décrivant l'évolution du directeur de surface θ_S sous champ électrique (cf. Figure III-4 en haut à droite). Lorsque l'on passe de la texture torsadée à la texture hybride, on transite par la texture en flexion (cf. Figure III-4 en bas à gauche), qui est topologiquement équivalente. θ_S alors est négatif (cf. Figure III-4 en haut à gauche). Une fois en texture hybride, c'est la façon de couper le champ électrique qui va nous permettre de piloter la cellule, en engendrant la petite perturbation adéquate :



Passage au dessus du seuil de cassure depuis les textures uniformes (*droite*) et torsadées (*gauche*).

Figure III-4 *Haut* Diagramme de variation de l'angle d'inclinaison θ_S du directeur de surface, par rapport à la normale, en fonction du champ électrique.
Bas Textures du nématique dans la cellule en fonction du champ électrique.

1. Retour vers la texture en torsion

Si le champ est coupé brusquement, le couplage hydrodynamique entre les molécules est prépondérant. Le couple de rappel exercé par la surface de la lame oblique ramène le directeur vers sa position d'équilibre, créant un flux hydrodynamique de cristal liquide se propageant instantanément [Dozov, et al. 1999] dans toute la cellule (cf. Figure III-5b ci-dessous). Ce mouvement d'ensemble entraîne les molécules sur toute l'épaisseur de la cellule. A proximité de la surface faible, l'écoulement exerce un couple sur le directeur de surface qui impose sa rotation vers les valeurs négatives de θ_S. Le système est guidé vers la branche négative du diagramme du directeur de surface de la Figure III-4 (haut). On passe par la texture intermédiaire et métastable décrite dans la Figure III-5c (texture en flexion). Comme $k_{22}<k_{33}$, cette dernière se réorganise spontanément en une texture stable formant une hélice de 180° (cf. Figure III-5d).

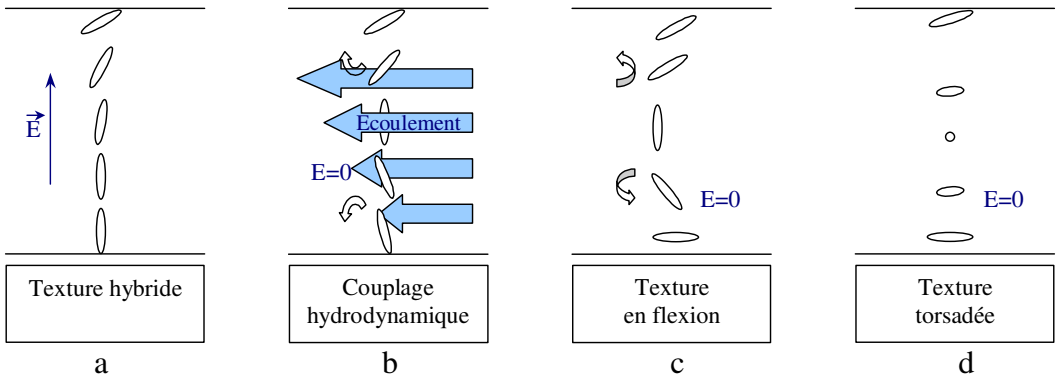


Figure III-5 Commutation vers la texture torsadée : Le flux hydrodynamique lancé par la lame maître et propagé à travers la cellule fait basculer le directeur de surface de la lame planaire faible du coté menant à la texture torsadée.

2. Retour vers la texture uniforme

Au dessus du seuil de cassure, le directeur de surface de la lame planaire n'est pas rigoureusement homéotrope. En effet, nous avons vu que le couple exercé par le champ électrique sur le cristal liquide est nul lorsque le directeur est aligné avec le champ électrique. Si le couple exercé par la surface planaire faible sur le directeur est également nul lorsque le directeur de surface est homéotrope, il n'en est pas de même du couple exercé par la lame forte inclinée et transmis par couplage élastique à travers la cellule. Le directeur de surface sur la lame faible dévie légèrement de la normale à la surface. Il existe donc un faible couple de rappel vers la surface. Si le champ est coupé progressivement, le couplage élastique devient prépondérant par rapport au flux hydrodynamique dans la cellule.

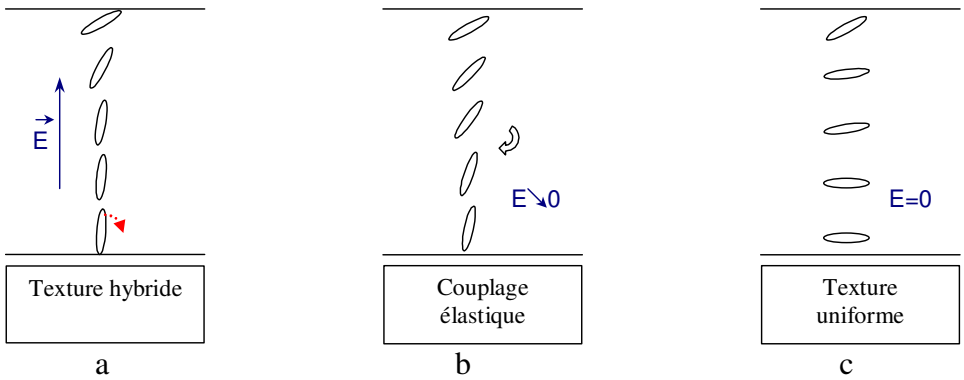


Figure III-6 Commutation vers la texture uniforme. Le couple de rappel (symbolisé par la flèche en pointillés) exercé par la surface faible entraîne le basculement du directeur de surface du coté menant à la texture uniforme.

3. Compétition entre le couplage hydrodynamique et le couplage élastique

Le couple élastique transmis par la lame oblique fort sur la surface faible décroît très rapidement avec l'épaisseur de la cellule. En effet, en première approximation,

$$\Gamma_{\text{élastique}} \sim \frac{K}{\xi_E}\theta_0 e^{-d/\xi_E}$$ **Équation III-4**

Par contre, Le gradient de vitesse dû à l'écoulement hydrodynamique induit un couple sur les molécules de cristal liquide de la surface faible, de signe opposé au couple élastique et inversement proportionnel à *d* [Dozov, et al. 1999]. Au seuil de cassure, $\xi_E \sim L_Z$, qui est en général un à deux ordres de grandeur plus faible que *d*. Le couplage hydrodynamique est donc rapidement prépondérant devant le couplage élastique. En coupant brusquement le champ, la texture torsadée est systématiquement obtenue.

E. Cassure 1er ordre d'un ancrage incliné

Ce mécanisme de commutation par cassure d'ancrage n'est valable que dans le cas d'un ancrage strictement planaire sur la lame faible. Si cet ancrage est légèrement incliné d'un angle ψ par rapport à la surface, la commutation s'opère par un mécanisme différent [Dozov, et al. 1998]. Il n'y a alors pas de solution analytique à l'Équation III-1. La résolution graphique, représentée dans la Figure III-7, permet néanmoins de calculer la variation du directeur de surface en fonction du champ électrique. En effet, aux faibles champs électriques, les couples de surface et de volume se compensent en trois points référencés *i, i'* et *i''*. Si on augmente le champ électrique, il existe une valeur critique (correspondant à une longueur de cohérence électrique ξ_C) pour laquelle les points *i'* et *i''* se rejoignent (point référencé *5'*).

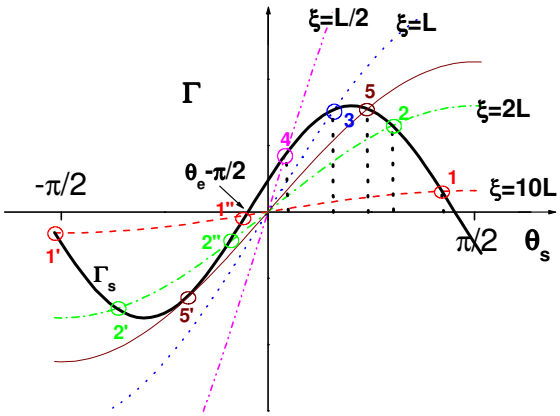


Figure III-7

Couple de surface (pour un angle d'inclinaison ψ de l'axe facile de l'ordre de 10°) et de volume (pour ξ_E variant de $L/2$ à $10L$) en fonction de l'angle du directeur de surface par rapport à la normale.

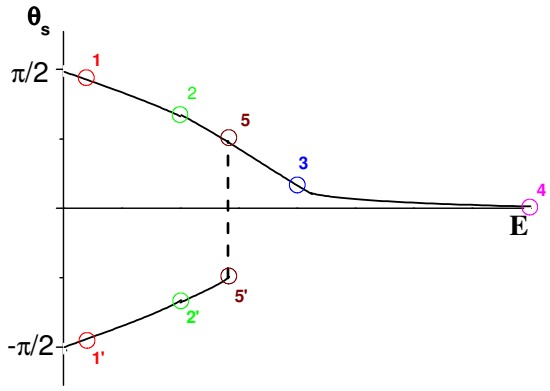


Figure III-8

Variation de l'angle d'inclinaison du directeur de surface par rapport à la normale en fonction du champ électrique (ψ~1°)

<u>1er cas : $\xi > \xi_C$ (champs électriques faibles)</u>

3 positions d'équilibre sont possibles, référencées *i*, *i'* et *i''* :

- Les points référencés *i* et *i'* sont des positions d'équilibre stables.

- Par contre, le point référencé *i″* est un point d'équilibre instable. En effet, lorsque le directeur se rapproche de la surface (θ diminue), le couple de rappel de la surface est supérieur au couple de volume. Le directeur s'éloigne donc encore plus de la position *i″*. De même, lorsque le directeur se rapproche de la normale, le couple de volume est supérieur au couple de surface. Là aussi, le directeur est entraîné encore plus hors de la position *i″*.

2ième cas : $\xi = \xi_C$

Deux positions d'équilibre sont possibles. La position référencée *5* est une position stable. Si le système est sur la position référencée *5′*, une augmentation infinitésimale du champ électrique entraîne un saut brusque du directeur de surface de *5′* à *5*. Cet équilibre est instable.

3ième cas : $\xi < \xi_C$ (champs électriques forts)

La seule position d'équilibre des couples est la position référencée *i*, qui est stable.

Sur la Figure III-8 droite, la branche supérieure (θ_S>0) est stable. La branche négative devient instable lorsque $\xi \leq \xi_C$. En choisissant toujours l'orientation du directeur de surface comme paramètre d'ordre, celui-ci est discontinu lors de la transition *5′* → *5*. On parle alors de cassure d'ancrage du 1er ordre. Cette transition ne se fait qu'à partir de la branche négative vers la branche positive. Ce type de cassure peut également engendrer une commutation entre la texture torsadée et la texture uniforme, dont le mécanisme plus complexe est présenté dans la Figure III-9 ci-dessous).

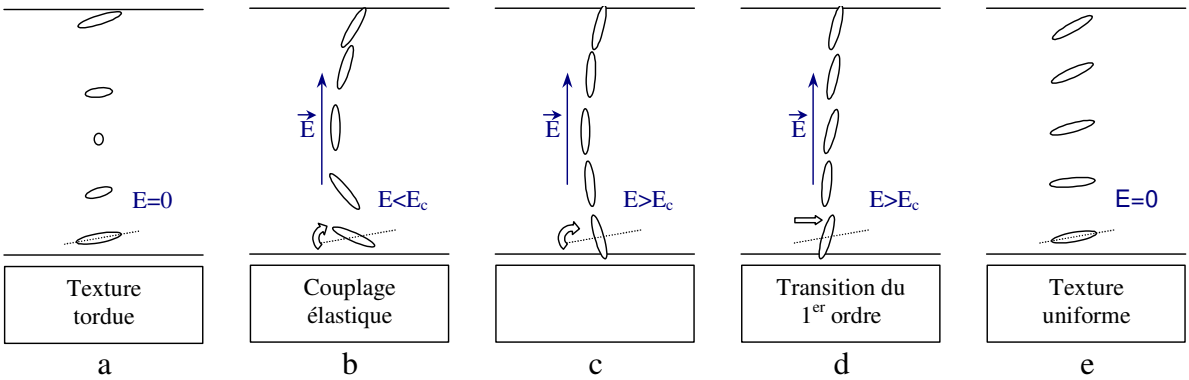


Figure III-9 Effacement par cassure d'ancrage du premier ordre sur une lame faible inclinée. L'axe facile sur la lame faible est indiqué ici en pointillé.

Contrairement à la cassure d'ancrage du deuxième ordre sur lame faible planaire, le couplage élastique est maintenant beaucoup plus favorisé. La commutation vers la texture torsadée est toujours possible selon le mécanisme décrit dans le cas de la lame planaire. En pratique cependant, il devient très difficile d'observer cette commutation lorsque l'angle d'inclinaison de la lame faible est trop élevé (ψ>1°), car le flux hydrodynamique créé dans la cellule lors de la coupure du champ électrique n'est plus assez fort pour lutter contre le couplage élastique.

F. Dopage du cristal liquide

Si l'on compare les deux textures, on s'aperçoit que la texture uniforme ne coûte pas (ou peu) d'énergie de déformation élastique, contrairement à la texture en torsion. Si l'ancrage azimutal n'est pas suffisamment fort, les domaines uniformes vont gagner sur les domaines torsadés par propagation des défauts qui séparent les deux textures. On peut modifier l'énergie des deux textures en rajoutant au cristal liquide un dopant qui introduit un pas spontané.

La densité volumique d'énergie s'obtient à partir de l'Équation I-7 page 14 en prenant en compte le terme de torsion :

$$f = \tfrac{1}{2}\, k_{22} \left[\frac{\partial\varphi}{\partial z} - \frac{2\pi}{P}\right]^2$$ **Équation III-5**

qui donne, par unité de surface

$$F = \frac{\pi^2}{2d} k_{22} \left(\frac{2d}{P}\right)^2 \text{ pour la texture uniforme}$$ **Équation III-6**

$$F = \frac{\pi^2}{2d} k_{22} \left(1 - \frac{2d}{P}\right)^2 \text{ pour la texture torsadée de } 180°$$ **Équation III-7**

L'ajout d'un cristal liquide cholestérique chiral peut imposer une torsion spontanée. La Figure III-10 représente la variation de l'énergie de volume du cristal liquide en fonction du pas *P* introduit par le dopant et de l'épaisseur de la cellule.

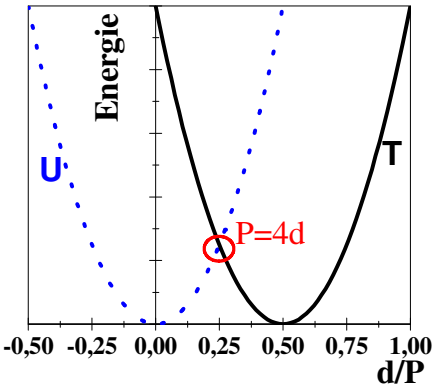


Figure III-10 Energie de volume du cristal liquide en fonction du rapport de l'épaisseur de la cellule *d* et du pas *P* introduit par le dopant chiral. (trait plein : texture torsadée à 180° ; trait pointillés : texture uniforme)

En ajustant la concentration du dopant chiral de façon à réaliser la condition *P*=4*d*, on obtient une vraie bistabilité puisque les textures uniformes et torsadées ont alors la même énergie. Pour les deux textures, le couple exercé sur les surfaces par le volume du cristal liquide vaut alors

$$\Gamma = \pm k_{22} \frac{\pi}{2d}$$ **Équation III-8**

Pour préserver la bistabilité, l'ancrage azimutal doit être suffisamment fort pour contrer ce couple. Dans le cas contraire, le système évoluera vers la texture en torsion à 90°, texture minimisant l'énergie de volume. Dans le cas de notre application, l'ancrage azimutal doit avoir une longueur d'extrapolation inférieure à 150 nm ($W_a > 3.10^{-5}$ J/m^2) pour que l'afficheur fonctionne correctement.

Une autre conséquence du dopant est de rendre la texture en flexion de la Figure III-5c complètement instable, améliorant la vitesse de commutation vers la texture torsadée.

G. Caractéristiques optiques de l'afficheur Binem®

Les propriétés optiques des deux textures sont très différentes. En première approximation, la texture uniforme se comporte comme une lame biréfringente alors que la texture torsadée (rotation de 180° sur une courte distance) se comporte quasiment comme un milieu optiquement isotrope. On peut, en sélectionnant judicieusement les polarisations de la lumière et l'épaisseur de la cellule, obtenir les 2 états "noir" et "blanc" propres à la fonction d'afficheur. L'optimum de contraste est obtenu lorsque les conditions suivantes sont réalisées :

- L'épaisseur de la cellule et la biréfringence du cristal liquide sont choisies de telle sorte que la texture uniforme soit équivalente à une lame demi-onde pour une longueur d'onde centrale dans le visible ($d\Delta n$ proche de $\lambda/2$)
- Les polariseurs sont croisés[12]
- La direction d'alignement des directeurs au surfaces est parallèle à la bissectrice des polariseurs

L'afficheur peut travailler indifféremment en mode transmissif ou en mode réflectif. Pour obtenir des substrats à la fois conducteurs et transparents, on dépose une couche mince d'ITO (Indium Tin Oxide, pour Oxyde d'Indium et d'Etain). On dépose ensuite successivement les couches d'ancrage, les espaceurs, un cordon de colle, puis les deux lames sont assemblées. La cellule est alors remplie de cristal liquide. Un exemple de transmission obtenue avec un tel afficheur est donné sur la Figure III-11.

[12] Du fait de l'approximation réalisée (la texture torsadée n'est pas exactement optiquement isotrope, mais possède un faible pouvoir rotatoire), on peut encore améliorer le contraste en décroisant légèrement les polariseurs.

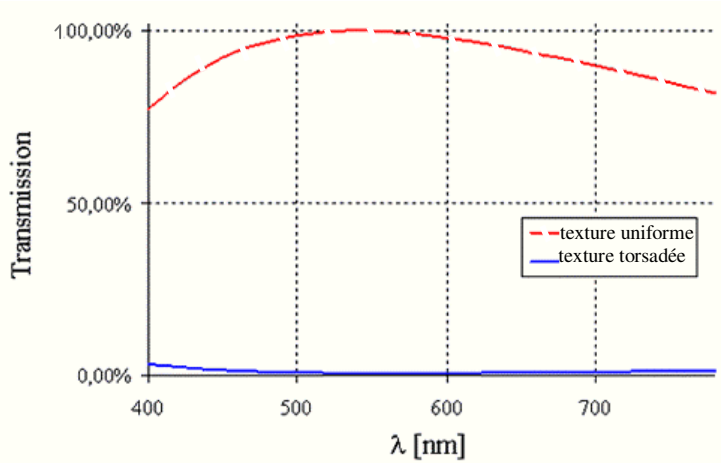


Figure III-11 Transmission de la cellule en fonction de la longueur d'onde λ. On peut constater que la transmission de l'état noir reste très faible, quelle que soit la longueur d'onde

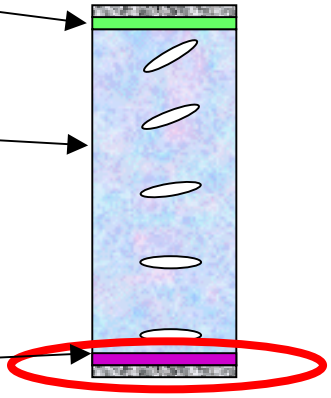
H. Synthèse

Dans la technologie Binem®, la lame possédant l'ancrage incliné est appelée lame maître. Nous venons de voir en effet qu'en lançant le flux hydrodynamique dans la cellule ou en ramenant "sagement" les molécules vers la texture uniforme, c'est elle qui pilote la commutation d'une texture à l'autre. La couche d'ancrage faible est appelée lame esclave.

Lame maître
- Polymère à ancrage fort incliné (ψ>3°)

Cristal liquide
- Large gamme de température
- Ancrage faible sur la lame esclave
- Forte anisotropie diélectrique

Lame esclave
- Ancrage zénithal faible planaire ou faiblement incliné
- Ancrage azimutal fort
- Stabilité dans le temps (mécanique, chimique, photochimique, électrochimique)
- Industrialisation : dépôt, brossage



Plusieurs matériaux permettant d'assurer les propriétés d'ancrage de la lame maître sont déjà disponibles sur le marché. Par contre, en raison de la spécificité de l'afficheur Binem®, aucun produit ayant une énergie d'ancrage assez faible pour être utilisé en tant que lame esclave dans notre afficheur n'a été développé par les fournisseurs habituels du marché des cristaux liquides. Les activités de recherche de Nemoptic sont donc axées sur la mise au point de mélanges de cristaux liquides et de matériaux d'ancrage faible possédant les propriétés adéquates pour l'application Binem®.

Le cadre de cette thèse se limite à l'étude des matériaux intéressants pour la couche d'ancrage faible. Les couches d'ancrage classiques développées jusqu'ici par dépôt du matériau (contrôle de l'ancrage zénithal) et brossage de celui-ci (contrôle de l'ancrage azimutal) voient leur propriétés d'ancrage zénithal et azimutal liées : un renforcement de l'ancrage azimutal se traduit généralement par un renforcement de l'ancrage zénithal. Ceci complique l'étude des propriétés d'ancrage des matériaux. Nous souhaiterions donc disposer d'une surface modèle permettant de mieux dissocier l'ancrage azimutal de l'ancrage zénithal en déposant la couche d'ancrage sur un réseau.

Dans le chapitre IV, je présenterai les techniques de caractérisation existantes ou développées à Nemoptic pour étudier les couches d'ancrage. Dans le chapitre V, je présenterai un nouveau modèle de l'énergie d'ancrage zénithal à deux coefficients, décrivant les différents ancrages possibles selon les paramètres d'énergie et je discuterai des possibilités de transition d'ancrage lorsque ces paramètres varient. Dans le chapitre VI, je présenterai les travaux de recherche de matériaux possédant une énergie d'ancrage zénithale faible, sans mémoire dans le plan azimutal, et la mise en évidence de l'ancrage "anti-conique", nouvel ancrage découlant du modèle présenté au chapitre V. Dans le chapitre VII, la couche d'ancrage présentant les propriétés les plus intéressantes du point de vue de l'application Binem® sera stabilisée en azimutal par un réseau (cf. Figure III-12).

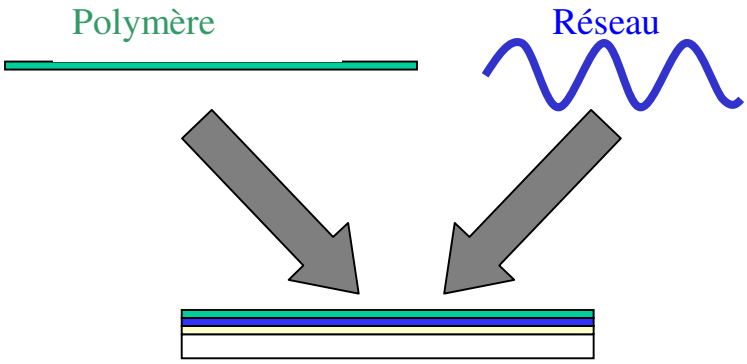


Figure III-12 Combinaison de l'énergie d'ancrage zénithal faible d'un matériau et de l'orientation et du renforcement de l'ancrage azimutal par un réseau pour réaliser des couches d'ancrages permettant de contrôler séparément l'ancrage azimutal et l'ancrage zénithal.

Enfin, nous souhaitons également démontrer la faisabilité de la commutation de type Nématique Bistable sur de telles surfaces.

IV. TECHNIQUES DE MESURE ET DE CARACTERISATION

Je présenterai dans ce paragraphe les techniques de mesure applicables pour la caractérisation des surfaces et des interfaces couche d'ancrage/cristal liquide. Tout d'abord, deux techniques de caractérisation de surface, l'ellipsométrie, utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche d'ancrage sur divers substrats, et la Microscopie à Force Atomique, qui nous renseigne sur le profil de la surface. Puis les techniques basées sur les propriétés optiques et électriques des cristaux liquides pour caractériser les ancrages zénithal et azimutal.

A. Ellipsomètrie

L'ellipsomètrie est une technique maintenant largement répandue, basée sur la mesure de la modification de la polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. En principe, la mesure des paramètres de l'ellipse de polarisation permet de remonter aux caractéristiques optiques et à l'épaisseur d'un système multicouche déposé sur un substrat connu.

Habituellement, on mesure 2 paramètres : ψ et Δ. Si R_p et R_s sont les coefficients de réflexion complexes alors les paramètres ellipsomètriques sont définis par

$$R_p/R_s = \tan \psi . e^{-i\Delta}$$ **Équation IV-1**

A priori, chaque couche de matériau est définie d'un point de vue optique par 3 paramètres : son indice optique, son coefficient d'absorption, et son épaisseur. Or chaque mesure de ψ et Δ ne permet de lever que 2 inconnues. Ceci suppose donc de connaître au préalable tous les paramètres de la surface à caractériser, sauf 2. C'est une forte limitation dans le cas de la caractérisation d'empilements multicouches.

On peut pallier cet inconvénient par l'acquisition spectroscopique de ψ et Δ. Moyennant l'introduction de modèles de dispersion adaptés à la nature de chaque couche (matériau conducteur, diélectrique, absorbant ou transparent), on peut alors lever les indéterminations sur plusieurs inconnues, même dans le cas d'empilements complexes.

Les avantages de l'ellipsomètrie sont sa précision, sa reproductibilité et sa sensibilité. De plus, il n'est pas nécessaire de mesurer la puissance lumineuse de la source puisque l'on mesure un rapport de puissance. C'est également un outil adapté à la caractérisation des milieux optiquement anisotropes.

Nous avons tout d'abord utilisé un ellipsomètre à annulation de flux à une longueur d'onde de mesure. Ceci nous a permis de caractériser les dépôts de polymère sur des substrats simples (wafer de Silicium). Par contre l'utilisation d'une seule longueur d'onde n'est pas adaptée à la mesure de dépôts sur une lame de verre recouverte d'ITO car nous devons caractériser alors un système multicouche composé de 7 matériaux, soit 10 paramètres à mesurer : 4 épaisseurs et une dispersion (6 paramètres). Nous nous sommes donc équipé d'un ellipsomètre spectroscopique.

Avec le développement de l'acquisition et du traitement numérique du signal, les techniques à base de modulation du signal (méthode à polariseur, analyseur ou compensateur tournant, méthode à modulation de phase) ont remplacé la technique par annulation de flux. Ceci permet de profiter avantageusement des possibilités spectroscopiques de l'instrument sans pénaliser le temps de mesure (pas d'ajustement sur le flux nécessaire, juste une mesure).

L'ellipsomètre à modulation de phase, que nous avons choisi, reprend les mêmes éléments classiques de l'ellipsomètrie (polariseur, analyseur), mais le compensateur est remplacé par un modulateur de phase que l'on place entre le polariseur et l'échantillon (cf. Figure IV-1). Il s'agit en fait d'un barreau de silice dont on induit une biréfringence variable et contrôlée par des éléments piézo-électriques.

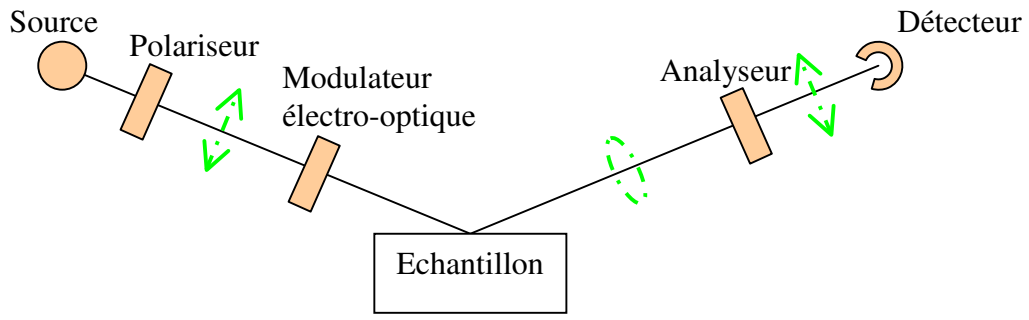


Figure IV-1 Schéma de principe de l'ellipsomètre à modulation de phase

Cette technique sans éléments optiques en rotation est plus robuste d'un point de vue mécanique. Son utilisation requiert toutefois une électronique capable de saisir et de traiter le signal à une vitesse compatible avec la fréquence de modulation (quelques dizaines de KHz).

<u>Traitement des données ellipsomètriques</u> :

Un point important à retenir : l'ellipsométrie ne mesure pas directement les épaisseurs des films ou leurs constantes optiques, mais ψ et Δ. Pour extraire les informations utiles, il faut modéliser la surface et ajuster les différents paramètres pour coller avec les valeurs de ψ et Δ mesurées. Les résultats vont donc varier selon les hypothèses effectuées sur la structure de la surface (nombre de couches, éventuellement épaisseur et indices optiques). La procédure est donc la suivante :

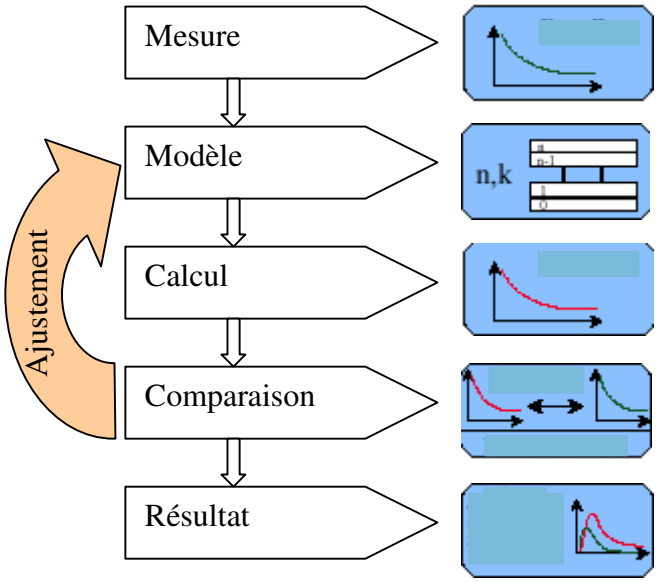


Figure IV-2 Principe d'ajustement des paramètres du modèle de surface à la mesure des paramètres ellipsomètriques par itérations

B. Microscopie à force atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique s'est fortement développée au cours des 20 dernières années pour devenir une technique privilégiée de caractérisation de surface. Le principe de mesure est de balayer la surface avec une pointe ultra-fine (d'un rayon de courbure de quelques nanomètres) et d'asservir le mouvement de cette pointe sur la variation des forces entre atomes de la pointe et atomes de la surface. Du fait de la décroissance très rapide de ces forces, la pointe est quasiment au contact (voire au contact) de la surface, ce qui permet en théorie d'imager la surface avec une résolution atomique. En asservissant sur les forces d'interaction de Van der Waals, on obtient une image assez proche de la topographie de la surface. Le choix des matériaux de la pointe et du mode d'imagerie (modes contact ou non contact) permet de varier la nature de l'interaction et d'accéder ainsi à d'autres informations (à titre d'exemples, on peut caractériser des domaines magnétiques avec une pointe magnétisée, la dissipation visco-élastique dans les polymères en mode oscillant, et bien d'autres [VEECO Instruments]).

Dans cette étude, la Microscopie à Force Atomique est utilisée pour contrôler le profil de surface des réseaux fabriqués (cf. §VII.B page 110). Compte-tenu des dimensions des réseaux (les largeurs des rainures sont inférieures à 250 nm et la hauteur varie de 50 à 120 nm), nous ne pouvions pas utiliser un profilomètre classique (résolution verticale limitée à 10nm, résolution latérale assez grossière devant la géométrie des réseaux). Le mode non contact oscillant a été choisi. D'une part il minimise les interactions avec la surface, ce qui peut s'avérer indispensable lorsque l'on souhaite caractériser des systèmes fragiles. D'autre part il utilise des pointes en Silicium, plus fines que les pointes en Nitrure de Silicium utilisées pour le mode contact (angle d'ouverture respectivement de 18° et 80°). Ainsi, cela permet d'obtenir une topographie plus proche de la réalité dans le cas de l'imagerie des réseaux fabriqués au §VII.B page 110. En effet, ces réseaux étant proche d'un profil en créneaux, la convolution du profil de surface avec la forme de la pointe n'est plus négligeable (cf. Figure IV-3).

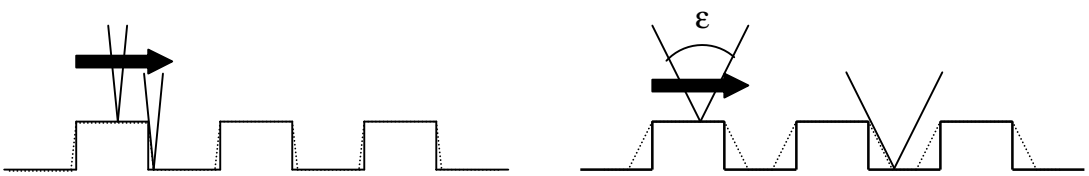


Figure IV-3 Criticité du choix de la pointe AFM dans le cas du contrôle de la topographie d'un réseau à bords verticaux. L'image résulte de la convolution du profil du réseau par la forme de la pointe.

Gauche L'angle au sommet de la pointe est suffisamment étroit. Le profil mesuré (en pointillé) est faiblement déformé par rapport à la topographie réelle.

Droite Pour des pointes plus ouvertes, l'image s'éloigne de la réalité topographique. Pour un réseau dont la profondeur est de l'ordre de la largeur de la cannelure, une pointe trop ouverte peut ne pas atteindre pas le fond de la cannelure. Le "profil" résultant sera triangulaire, la pente correspondant à la moitié de l'angle d'ouverture ε de la pointe.

C. Mesure de l'orientation de l'axe facile

Plusieurs techniques existent pour mesurer l'angle d'inclinaison du directeur de surface. Certaines, telles que la méthode de nul magnétique [Scheffer, et al. 1977] ou la technique du cristal tournant [Baur, et al. 1976], permettent d'obtenir une bonne précision (~0.1°), mais elles ne s'appliquent qu'à la mesure dans une cellule homogène composée de deux lames avec des angles d'inclinaison antiparallèles et égaux. Elles sont donc limitées aux cas où l'orientation de l'ancrage est bien définie, reproductible, et homogène sur une grande surface. La technique des domaines jumeaux évite cette limitation en utilisant une cellule composée de la lame à étudier et d'une contre-lame imposant un ancrage homéotrope. La précision est néanmoins moins bonne, et dépend de l'homogénéité de l'angle d'inclinaison sur la lame [Lelidis, et al. 1992].

Les techniques mentionnées ci-dessus ne sont pas adaptées aux couches d'ancrage azimutalement dégénérées, tels que l'ancrage conique, objet de cette étude. En effet, l'orientation du cristal liquide dans une cellule formée de deux lames azimutalement dégénérées est mal définie (l'orientation est alors gouvernée par la mémorisation sur la surface de l'écoulement créé lors de l'introduction du cristal liquide). Pour pallier ce problème, Nemoptic a développé une technique basée sur la mesure précise de la variation de la biréfringence dans une cellule homogène sous champ électrique [Lamarque-Forget, et al. 2001].

Dans une cellule fine formée de la lame à étudier et d'une contre-lame imposant un ancrage planaire fort d'orientation azimutale bien définie, l'orientation de la contre-lame peut être transmise par l'élasticité du cristal liquide sur la lame dégénérée (cf. §II.G.5 page 35 sur l'alignement par la mémoire). On obtient ainsi une cellule en texture uniforme, convenablement orientée. Lorsque l'on applique un champ alternatif d'amplitude égale à la moitié du seuil de Fréedericksz, le couple électrique compense exactement le couple élastique induit par la contre-lame. En mesurant la variation de biréfringence entre la cellule au repos et la cellule sous champ électrique, on peut remonter à la valeur de l'angle d'inclinaison de l'ancrage à l'équilibre.

En pratique, la mesure peut être effectuée à l'aide du montage expérimental décrit sur la Figure IV-4. La partie optique (sur la gauche de la Figure IV-4) se compose d'un microscope polarisant (polariseurs croisés), de la cellule en texture uniforme, l'axe du directeur étant orienté à 45° des axes des polariseurs, d'un compensateur tournant orienté de façon à compenser la biréfringence introduite par la cellule, et d'un photomultiplicateur. L'utilisation du microscope permet une mesure locale de l'angle d'inclinaison.

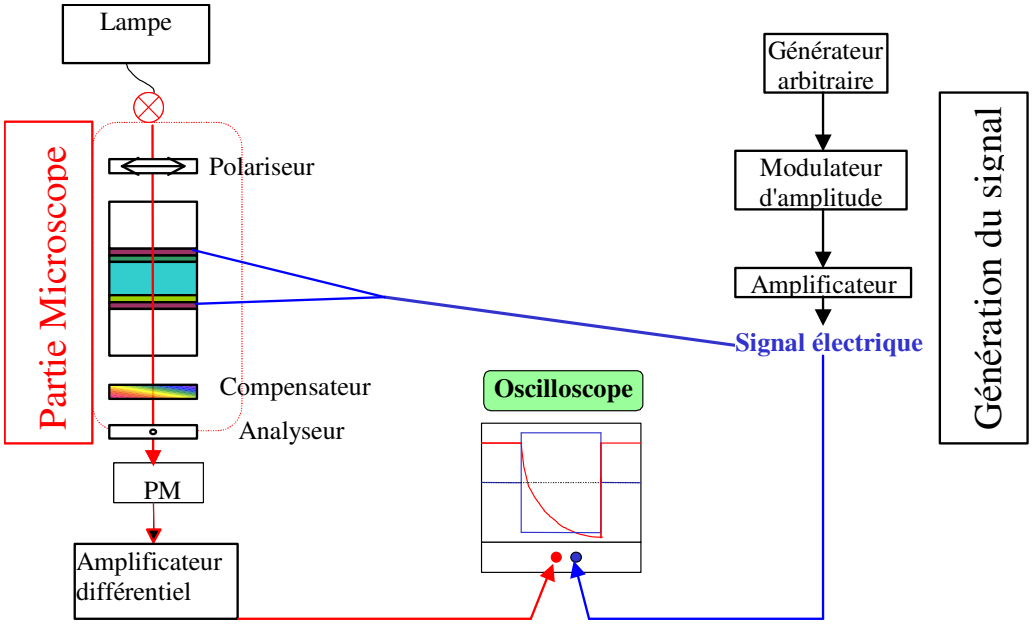


Figure IV-4 Montage expérimental utilisé pour la mesure de l'angle d'inclinaison dans la cellule.

L'épaisseur de la cellule est typiquement comprise entre 1 et 2 microns, et sa biréfringence l_0 est préalablement mesurée à l'aide du compensateur tournant. La différence de marche totale introduite par le cristal liquide et le compensateur vaut

$$l_T = l_{CL}(U) - l_C \qquad \textbf{Équation IV-2}$$

où $l_{CL}(U) = l_0 - \delta l(U)$ est la différence de marche introduite par le cristal liquide pour une tension U.
$-l_C$ est la différence de marche introduite par le compensateur.

L'intensité transmise $I = I_0 \sin^2(\pi l_T/\lambda)$ est mesurée par le photo-multiplicateur. L'intensité maximale I_0 est d'abord calibrée à champ électrique nul en ajustant le compensateur pour avoir $l_T = \lambda/2$. Puis le compensateur est réglé à $l_{C\,mesure}$ tel que l'intensité soit égale à environ $I_0/2$, correspondant à $l_T \sim \lambda/4$ (cf. Figure IV-5). On a alors

$$I(U) = I_0/2\,(1 + \sin(\frac{2\pi}{\lambda}\,\delta l(U)) \qquad \textbf{Équation IV-3}$$

Pour des faibles variations de biréfringence $\delta l(U)$, la variation de l'intensité transmise vaut alors

$$\delta I(U) \sim I - I_0/2 = \frac{\pi}{\lambda} I_0 \, \delta l(U)$$ **Équation IV-4**

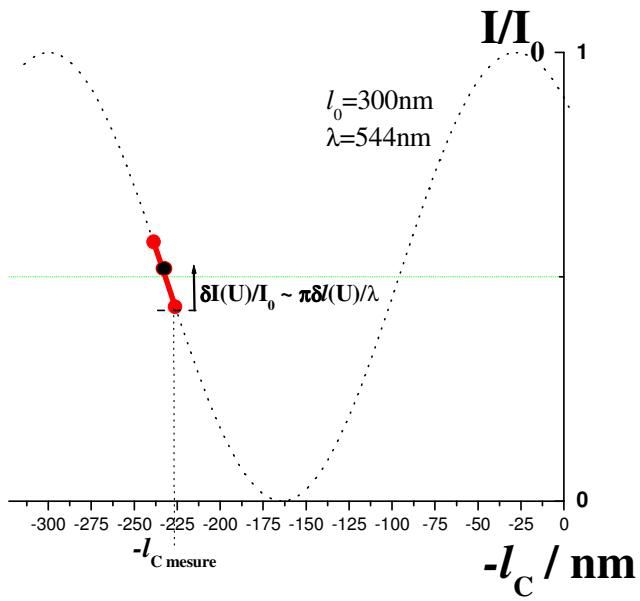


Figure IV-5 Variation de l'intensité transmise en fonction de la biréfringence $-l_C$ introduite par le compensateur (pointillés) et positionnement du compensateur en $-l_{C\ mesure}$ de manière à se placer dans la zone où la variation d'intensité en fonction de la biréfringence de la cellule est quasi-linéaire.

Pour mesurer $\delta I(U)$, on applique un créneau de champ électrique alternatif. L'amplificateur différentiel amplifie le signal issu du photo-multiplicateur, filtre le bruit et permet finalement d'augmenter la sensibilité de la mesure. Cette technique permet de mesurer des angles d'inclinaison aussi faibles que 1°.

La variation de la biréfringence $\delta l(U)$ en fonction du champ électrique peut être calculée et est représentée sur la Figure IV-6 à droite. Si l'on connaît le seuil de Fréedericksz, la mesure de δl pour ½U_F permet de déduire l'angle d'inclinaison grâce à un abaque propre à chaque cristal liquide. Aux faibles angles (jusqu'à 15° pour le 5CB), l'angle d'inclinaison ψ par rapport à la surface peut être raisonnablement approché par l'expression

$$\psi \cong 12 \frac{n_0^2}{n_e(n_e + n_0)} \frac{\delta l}{l_0} \text{ pour } U = \frac{U_F}{2}$$ **Équation IV-5**

Si le seuil de Fréedericksz est inconnu, on doit alors le déterminer conjointement avec l'angle d'inclinaison par une procédure d'ajustement de la courbe calculée et des données expérimentales de δl à plusieurs tensions.

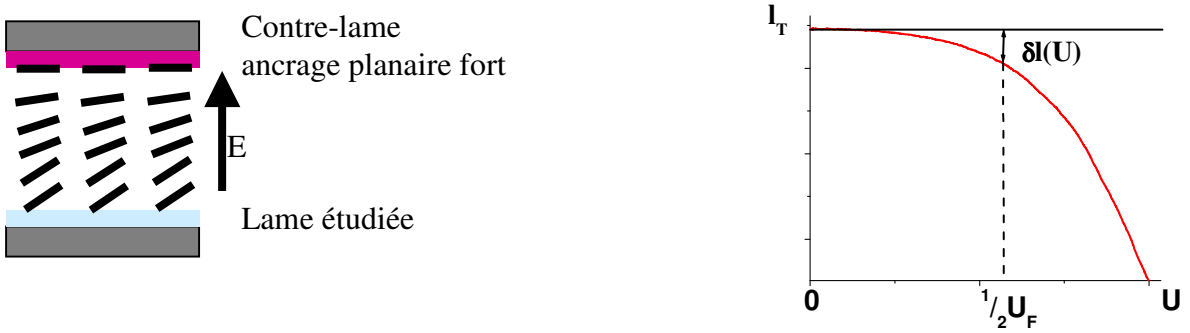


Figure IV-6 *Gauche* Géométrie de la cellule utilisée pour la mesure électro-optique de l'angle d'inclinaison de l'ancrage dans une cellule asymétrique.
Droite Variation de la biréfringence l_T pour de faibles tensions d'une cellule asymétrique placée entre polariseurs croisés (les directeurs sont orientés à 45° des axes des polariseurs).

D. Mesure de l'énergie de l'ancrage zénithal

Plusieurs techniques de mesure, utilisant des champs externes ou non, peuvent être utilisées pour caractériser l'ancrage zénithal. On trouvera quelques exemples dans la référence [Sonin 1995]. Les techniques décrites ci-dessous supposent que l'énergie d'ancrage est de type Rapini-Papoular $g(\theta_s)=½W_z \sin^2(\theta_0-\theta_s)$, où θ_0 est l'angle que fait l'axe facile avec la normale à la surface :

1. Méthodes géométriques

Elles consistent à appliquer un couple mécanique par rapprochement de deux surfaces d'ancrages antagonistes et à mesurer les déviations du directeur pour plusieurs épaisseurs de cellule [Barbero, et al. 1984b]. Les effets observables ne seront visibles que lorsque la distance entre les deux surfaces antagonistes sera de l'ordre de la longueur d'extrapolation de l'ancrage à mesurer. Pour des raisons pratiques, ces méthodes restent donc limitées à la mesure d'ancrages faibles ($W<10^{-5}J/m^2$). Dans le cas d'une cellule hybride composée d'une couche d'ancrage planaire de faible énergie et d'une couche d'ancrage homéotrope infiniment forte, la cassure de l'ancrage faible sera obtenue lorsque l'épaisseur de la cellule est inférieure à la longueur d'extrapolation $L_\perp$ de l'ancrage faible.

2. Mesure par diffusion de la lumière

Cette technique mesure les temps de relaxation des modes de fluctuations du directeur au voisinage de l'équilibre de l'axe facile dans des cellules fines pour en déduire l'énergie d'ancrage [Vilfan, et al. 2002]. En effet, pour des cellules très fines, dans le cas d'ancrages faibles, le temps de relaxation τ du mode fondamental dépend linéairement de l'épaisseur d de la cellule et est inversement proportionnel à l'énergie d'ancrage W.

$$\tau = \frac{\eta d}{2W}$$ **Équation IV-6**

où η est la viscosité rotationnelle
d l'épaisseur de la cellule

Cette technique nécessite la fabrication d'une cellule coin constituée de deux lames identiques et est limitée aux ancrages faibles.

3. Techniques de mesure électro-optiques

a) Méthode de Yokoyama et van Sprang

Elle nécessite la fabrication d'une cellule épaisse composée de 2 lames identiques que l'on souhaite caractériser. Les 2 lames sont assemblées en orientant leurs axes faciles parallèles, de manière à obtenir la texture uniforme. On applique un champ électrique alternatif (sinusoïdal) le long de la normale aux surfaces. La mesure de la biréfringence dans la cellule et de la capacitance en fonction du champ appliqué permet de remonter à W_z [Yokoyama, et al. 1985]. Les conditions de travail en cellule épaisses ($d \gg \xi_S$) obligent à travailler avec des tensions très fortes (de l'ordre de 100V). De plus, la mesure de la capacitance s'applique sur toute la cellule. Cette technique est donc très sensible aux inhomogénéités (d'une lame par rapport à l'autre, ainsi que sur une même lame).

b) Mesure proche de la cassure vers la position homéotrope

Les techniques de mesure présentées aux §IV.D.2 et IV.D.3.a) travaillent au voisinage de l'ancrage planaire. En d'autres termes, c'est la longueur d'extrapolation $L_{//}$ que l'on sonde. Dans le cas d'un ancrage de type Rapini-Papoular, la forme de l'énergie d'ancrage proche de la position planaire est identique à celle de l'énergie proche de la cassure d'ancrage. Mais pour un ancrage le plus général possible, ceci n'est pas vérifié (cf. Tableau II-2 page 29, cas général $L_{//} \neq L_{\perp}$). Or ce qui intéresse le fonctionnement de l'afficheur Binem®, c'est la cassure d'ancrage, proche de la position homéotrope. La technique de Nobili et Durand [Nobili, et al. 1992] semble plus adaptée à nos besoins. Ici, la lame à étudier est assemblée avec une contre-lame homéotrope, et un champ électrique alternatif (créneaux) à 100KHz est appliqué perpendiculairement aux surfaces. La mesure de la différence de chemin optique (avec une précision de +/- 0,5nm) en fonction du champ appliqué permet d'en déduire le couple de surface, la longueur d'extrapolation et le paramètre d'ordre. De plus, par rapport à la méthode de Yokohama et Van Sprang, cette technique permet de travailler très localement, sur une surface de $10 \times 10 \mu^2$. Enfin, la mesure ne dépend plus de la contre-lame.

Mais l'utilisation d'une contre-lame homéotrope n'est pas toujours pratique lorsque l'on étudie une couche d'ancrage qui n'induit pas d'alignement, ou qui induit un alignement inhomogène. Comme cela a été expliqué au §IV.C page 54, il est alors impossible d'avoir une orientation homogène sur la lame à étudier. L'utilisation d'une contre-lame planaire est alors souhaitable, pour définir et éventuellement mémoriser, sur la surface azimutalement dégénérée, une direction homogène. Ceci nous a amené à développer notre propre technique de mesure du seuil de cassure.

c) Cassure de l'ancrage avec contre-lame planaire

L'énergie d'ancrage zénithal est évaluée en appliquant un champ électrique fort, de façon à travailler au voisinage de la cassure d'ancrage vers la position homéotrope. La technique de mesure développée à Nemoptic mesure la variation de biréfringence associée à une tension donnée dans une cellule composée de la lame à étudier et d'une contre-lame imposant un ancrage planaire fort.

Principe de la mesure :

Nous avons vu au §I.E les équations régissant le comportement d'un cristal liquide sous l'action d'un fort champ électrique. La variation de l'angle polaire θ est donnée par l'Équation I-16 page 17, reprise ci-dessous :

$$\tan\frac{\theta}{2} = \tan\frac{\theta_S}{2}\exp\left(-\frac{z}{\xi_E}\right)$$

où θ_S est l'angle du cristal liquide par rapport à la normale à la surface

L'énergie du volume de cristal liquide est

$$F_V = \frac{k_{33}}{\xi_E}.(1-\cos\theta_S) \qquad \textbf{Équation IV-7}$$

Dans l'approximation de type Rapini-Papoular, l'énergie de surface d'un ancrage planaire peut être présentée sous la forme

$$F_S(\theta_S) = \frac{1}{2}\frac{k_{33}}{L_\perp}\sin^2\left(\frac{\pi}{2}-\theta_S\right) = \frac{1}{2}\frac{k_{33}}{L_\perp}\cos^2\theta_S \qquad \textbf{Équation IV-8}$$

La texture à l'équilibre est obtenue lorsque le couple de surface compense le couple de volume :

$$\Gamma_V = -\frac{dF_V}{d\theta_S} = -\Gamma_S = \frac{dF_S}{d\theta_S} \qquad \textbf{Équation IV-9}$$

qui aboutit après simplification à

$$\cos\theta_S = \frac{L_\perp}{\xi_E} = \frac{k_{33}}{W_z\xi_E} \qquad \textbf{Équation IV-10}$$

Cette équation nous donne la variation de l'angle à la surface en fonction de l'énergie d'ancrage et du champ électrique appliqué à la cellule, lorsque ce dernier est inférieur au seuil de cassure ($\xi > L_z$). Lorsque ce dernier est supérieur au seuil de cassure, les molécules sont en position homéotrope sur la surface, et $\cos\theta_S$ vaut 1.

La biréfringence l d'une cellule hybride planaire-homéotrope d'épaisseur d vaut :

$$l = \int_0^d (n_e - n_o).dz \qquad \textbf{Équation IV-11}$$

soit, en appliquant l'Équation I-18 page 19,

$$l = \int_0^d \left(\frac{n_{//}.n_{\perp}}{\sqrt{n_{//}^2.\cos^2\theta + n_{\perp}^2.\sin^2\theta}} - n_{\perp} \right).dz \qquad \textbf{Équation IV-12}$$

Lorsqu'on applique le champ électrique, les molécules de cristal liquide se réorientent d'abord dans le volume. Pour $z \gg \xi_E$, on peut considérer le directeur comme quasiment parallèle au champ électrique (en fait dès que $z \geq 5\xi_E$, l'axe du directeur fait un angle inférieur à 1° par rapport au champ électrique, même pour un ancrage planaire infiniment fort), et le cristal liquide n'introduit quasiment plus de déphasage ($n_e = n_o = n_{\perp}$). On s'aperçoit donc que l'épaisseur de cristal liquide contribuant au déphasage reste confinée près de la surface, dans une épaisseur de l'ordre de ξ_E.

Lorsque le champ électrique est proche de la cassure d'ancrage, la quasi-totalité des molécules sont parallèles à la normale aux surfaces. Alors le champ électrique est pratiquement constant dans la cellule et la longueur diélectrique vaut donc

$$\xi_E \sim \frac{1}{E}\sqrt{\frac{k_{33}}{\Delta\varepsilon\,\varepsilon_0}} \qquad \textbf{Équation IV-13}$$

que l'on peut réécrire en faisant apparaître le seuil de Fréedericksz U_F et l'épaisseur d de la cellule

$$\xi_E \sim \frac{U_F}{U}\frac{d}{\pi}\sqrt{\frac{k_{33}}{k_{11}}} \qquad \textbf{Équation IV-14}$$

Les molécules sont orientées de façon homéotrope sur la surface lorsque $\xi_E = L_{\perp}$

Nous sommes intéressés par la mesure de la biréfringence proche de la cassure ($\xi_E \sim L_{\perp}$). On a alors cos θ_S proche de 1, ($\theta_S \sim 0$). On peut donc simplifier l'Équation IV-12.

$$l \sim \frac{1}{2} n_{\perp}.\left(1 - \frac{n_{\perp}^2}{n_{//}^2}\right).(\xi_E - L_{\perp}) = A.(\xi_E - L_{\perp}) \qquad \textbf{Équation IV-15}$$

On peut noter que le coefficient A ne dépend que des propriétés optiques du cristal liquide. Il est donc indépendant de la surface mesurée.

Pour une cellule planaire-planaire, dès que le champ électrique est suffisamment élevé, on peut la considérer d'un point de vue optique comme deux ½ cellules hybrides planaire-homéotrope. Les variations de biréfringence s'ajoutent.

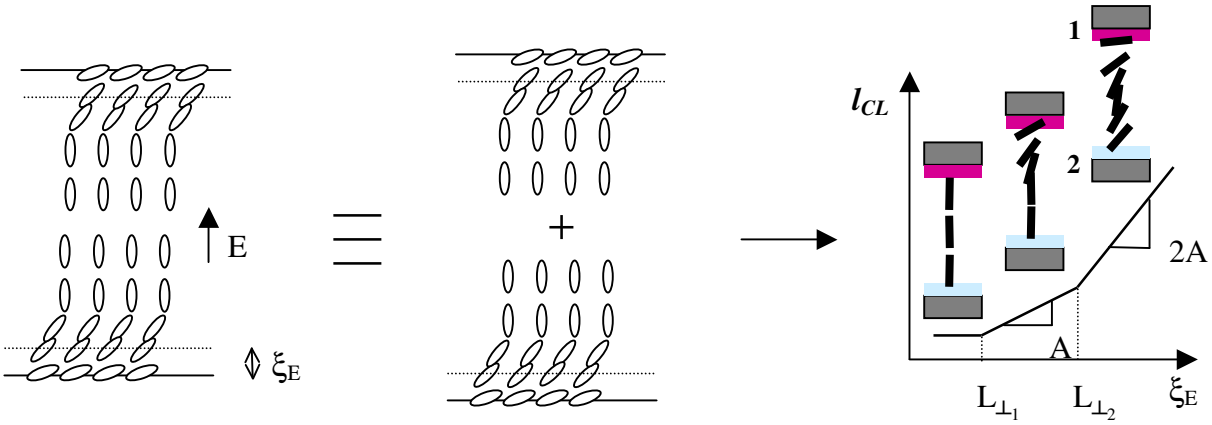


Figure IV-7 Variation de la biréfringence l_{CL} en fonction du champ électrique pour une cellule planaire-planaire dont les seuils de cassure de l'ancrage sont bien séparés ($L_{\perp 1} << L_{\perp 2}$)

Dans le cas d'une lame et d'une contre-lame planaires, la valeur du seuil de cassure est donc obtenue assez simplement de façon graphique. Il suffit de tracer la variation de la biréfringence de la cellule l_{CL} en fonction de ξ_E. Le seuil de cassure correspond à la rupture de pente. Le dispositif électro-optique nécessaire à cette mesure est identique à celui décrit pour la mesure de l'angle d'inclinaison (cf. §IV.C ci-dessus). Lorsque la cassure d'ancrage est mesurée à champ électrique fort (cas relativement fréquent), la biréfringence l_{CL} de la cellule est quasiment nulle. Il suffit alors de régler le compensateur à $l_C \sim \lambda/4$ pour se ramener dans la zone de mesure où le signal optique varie linéairement avec la biréfringence de la cellule.

Avantages :

- La contre-lame, planaire ou oblique, oriente les substrats azimutalement dégénérés.
- La longueur d'extrapolation est mesurée au maximum de l'énergie d'ancrage (proche de la cassure d'ancrage)

E. Mesure de l'ancrage azimutal

Une méthode à base de la mesure de la déviation de l'axe facile sous l'effet d'un couple a été proposée par Polossat & Dozov [Polossat, et al. 1996]. Cette technique est basée sur les propriétés de symétrie d'un cellule torsadée à 90°. La cellule est constituée de la lame à étudier, et d'une lentille à fort rayon de courbure comme contre-lame. Cette dernière est traitée de manière à assurer un ancrage azimutal fort (SiO évaporé sous incidence de 60° par exemple). Les deux lames sont mises en contact au centre de la cellule, de façon à pouvoir déduire en n'importe quel point l'épaisseur puisqu'on connaît le rayon de courbure. Pour des épaisseurs de l'ordre de la longueur d'extrapolation de l'ancrage azimutal, le couple exercé par le volume du cristal liquide sur la surface ne peut plus être équilibré par l'ancrage azimutal. Entre polariseurs croisés, la transmission est alors minimale lorsque la bissectrice des orientations du cristal liquide aux 2 surfaces est colinéaire à la bissectrice des orientations des polariseurs (c'est à dire orientée à 45° par rapport aux axes des polariseurs). On mesure la déviation du directeur $\delta\varphi$ en fonction de l'épaisseur. En appliquant l'équilibre des couples de volume Γ_v et de surface Γ_s

$$\Gamma_v = \frac{k_{22}}{d}\left(\frac{\pi}{2} - \delta\varphi\right) \text{ et } \Gamma_s = ½\, W_a \sin(2\delta\varphi)$$ **Équation IV-16**

on remonte au terme d'énergie W_a.

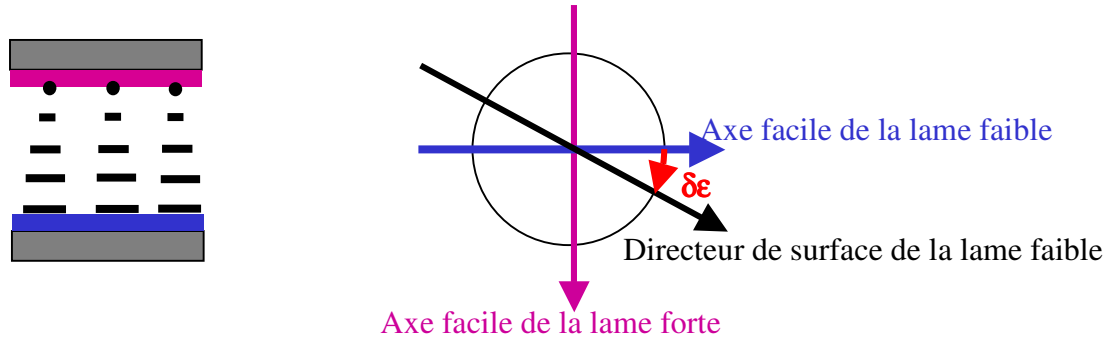


Figure IV-8 Schéma de principe de la mesure de l'ancrage azimutal par la méthode de Polossat et Dozov [Polossat, et al. 1996]

Cette technique est un peu lourde puisqu'elle nécessite la mesure de la déviation à plusieurs épaisseurs de cellule afin d'ajuster graphiquement le paramètre W_a. De plus elle est limitée à la mesure d'ancrage beaucoup plus faibles que celui de la contre-lame puisqu'on considère dans ce modèle que la déviation à l'axe facile est le fait de la lame étudiée seule.

Une méthode plus rapide a été mise au point à Nemoptic, basée elle aussi sur les propriétés de symétrie de la texture torsadée. On mesure la déviation du directeur de surface par rapport à l'axe facile, due au couple exercé sur la surface dans une texture "½ tour" (180° de rotation de l'axe du directeur d'une lame à l'autre). Plus l'ancrage est faible, plus cette déviation est importante.

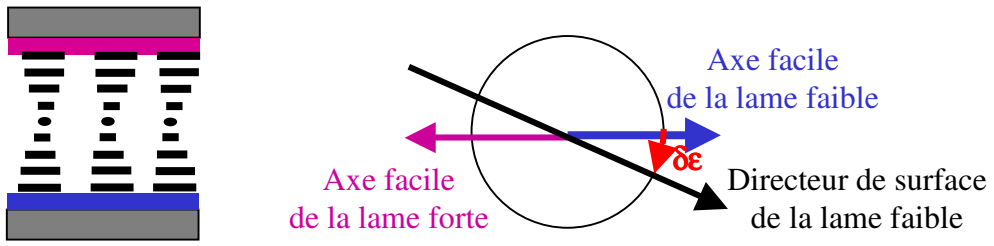


Figure IV-9 Schéma de principe de la mesure de l'ancrage azimutal par la méthode des ½ tours

La lame que l'on souhaite étudier est assemblée avec une contre-lame sphérique recouverte d'une couche d'ancrage planaire. On obtient ainsi une cellule d'épaisseur variable qui nous permet d'appliquer un couple variable.

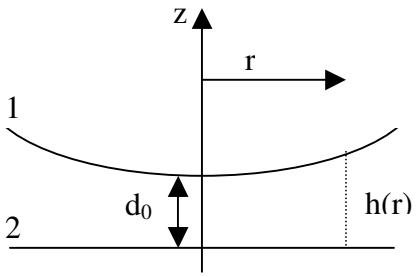


Figure IV-10 Schéma de la cellule constituée d'une lame plane et d'une contre-lame sphérique de rayon de courbure ***R***. Pour r<<R, l'épaisseur ***h(r)***peut être approchée par $d_0 + \frac{r^2}{2R}$

L'énergie libre totale d'une couche de cristal liquide nématique d'épaisseur *h(r)* est donnée par l'Équation IV-17 :

$$F = \tfrac{1}{2} k_{22} \left[\frac{\Delta\varphi}{h(r)}\right]^2 + W_1(\varepsilon_1) + W_2(\varepsilon_2) \qquad \textbf{Équation IV-17}$$

où ε_1 et ε_2 sont les déviations à l'axe facile sur les lames *1* et *2*.
W_1 et W_2 sont les énergies d'ancrage
$\Delta\varphi = \pi - \varepsilon_1 - \varepsilon_2$

Si on prend l'hypothèse d'un ancrage de type Rapini-Papoular $W_i = \frac{k_{22}}{2L_i}\sin^2\varepsilon_i$

L'équilibre des couples aux surfaces mène à

$$k_{22}\frac{\Delta\varphi}{h(r)} = \frac{\partial W_i}{\partial \varepsilon_i} \qquad \textbf{Équation IV-18}$$

Si on suppose enfin que l'ancrage azimutal sur la lentille *1* est beaucoup plus fort que sur la lame *2*, on a $\varepsilon_1 << \varepsilon_2$ et $\Delta\varphi = \pi - \varepsilon_2$

L'Équation IV-18 devient $$\sin(2\varepsilon_i) = \frac{2L_2}{L_1 + h(r)}\Delta\varphi \qquad \textbf{Équation IV-19}$$

d'où $$L_2 = (L_1 + h(r))\frac{\sin(2\varepsilon_2)}{\pi - \varepsilon_2} \qquad \textbf{Équation IV-20}$$

Entre polariseurs croisés, due à la propriété de symétrie d'une texture uniformément torsadée, le minimum de transmission est obtenu lorsque la bissectrice des orientations des directeurs aux surfaces est à 45° de la bissectrice des axes des polariseurs. Si ψ_1 (respectivement ψ_2) est l'orientation de la cellule pour laquelle la transmission est minimale dans la texture torsadée (respectivement uniforme), alors on a

$$\varepsilon_2 = 2|\psi_1 - \psi_2| \qquad \textbf{Équation IV-21}$$

D'un point de vue pratique, on peut créer les zones de torsion demi-tour dans la cellule par choc mécanique. Par ailleurs, la longueur d'extrapolation de l'ancrage de la contre-lame *1* est négligeable devant l'épaisseur *h(r)*. D'où

$$L_2 \sim h(r)\ \frac{\sin(2\varepsilon_2)}{\pi - \varepsilon_2} \qquad \textbf{Équation IV-22}$$

qui, lorsque ε_2 est petit, se simplifie encore en

$$L_2 = h(r)\ \frac{\varepsilon_2}{\pi - \varepsilon_2} \qquad \textbf{Équation IV-23}$$

On utilise un filtre monochromatique afin de mieux apprécier la position du minimum. Ce filtre permet également de mesurer l'épaisseur de la cellule.

En effet, en appliquant l'équation dans le cas de la texture uniforme, placée entre polariseurs croisés, la direction des directeurs de surface à 45° de celle des axes des polariseurs, la transmission de la cellule vaut :

$$T_U\ \alpha\ \sin^2\left(\pi\ h(r)\frac{\Delta n}{\lambda}\right) \qquad \textbf{Équation IV-24}$$

qui s'annule pour toutes les épaisseurs $h = m\frac{\lambda}{\Delta n}$; *m* entier

Il suffit alors de se placer sur une bande noire d'ordre *m* connu, de créer la zone de ½ tour par choc mécanique, puis d'y mesurer ε_2 pour en déduire l'ancrage azimutal.

Compte-tenu des dimensions de la cellule, cette méthode est bien adaptée aux ancrages dont la longueur d'extrapolation est supérieure à 100nm. Pour des ancrages plus forts, la déviation n'est plus assez forte pour être mesurée précisément et la technique perd fortement en précision. La précision diminue également lorsque l'énergie d'ancrage azimutal de la lame à mesurer n'est plus petite devant celle de la contre-lame qui sert de référence. Néanmoins, de tels ancrages sont suffisamment forts pour l'application Binem®.

V. MODELISATION DE L'ENERGIE D'ANCRAGE PAR UN DEVELOPPEMENT DE FOURIER

Plusieurs modélisations de l'énergie d'ancrage faisant intervenir des termes d'ordre supérieur à l'expression de Rapini-Papoular ont déjà été étudiées (Voir références [Barbero, et al. 1984a, Sonin 1995, Warenghem 1984] par exemple pour une revue). Les systèmes étudiés ne concernent cependant pas l'ancrage conique, et les termes d'ordre supérieur de l'énergie d'ancrage servent essentiellement à ajuster les petites dérives des résultats expérimentaux. De plus, Davidson & Mottram [Davidson, et al. 2002] ont récemment modélisé un ancrage zénithal bistable planaire-homéotrope par un terme d'énergie $\sin^2(2\theta_S)$. L'expression de l'énergie de surface en fonction de termes non orthogonaux n'est pas pratique puisque si l'on souhaite pousser le développement un ordre plus loin, les termes déjà développés doivent être calculés de nouveau. C'est le cas pour les développements en puissances paires de $\cos^{2n}\theta_S$. Le développement sur la base des polynômes pairs de Legendre $\{P_{2n}(\cos\theta_S)\}_n$ permet de pallier ce problème, mais travailler dans cette base complique énormément les calculs.

Nous proposons de développer l'énergie d'ancrage sur la base orthogonale des fonctions de Fourier, déjà introduite par Barbero & al. [Barbero, et al. 1984b]. Ce chapitre décrit les ancrages prévisibles en fonction des coefficients d'énergie propres à ce modèle et le comportement du directeur de surface auquel on peut s'attendre lorsqu'il est soumis à des champs externes.

A. Développement de l'énergie de l'ancrage zénithal en série de Fourier

Pour des raisons de symétrie de l'ancrage conique, seul les termes $\{\cos(2k\theta)\}_k$ apparaissent :

$$W(\theta_s) = \sum \frac{1}{2k} C_{2k} \cos(2k\theta_S)$$

En se limitant aux deux premiers termes,

$$W(\theta_s) = \frac{1}{2}\alpha\cos(2\theta_S) + \frac{1}{4}\beta\cos(4\theta_S) \qquad \textbf{Équation V-1}$$

Comme pour l'introduction du terme en $\cos^4\theta$ dans l'énergie d'ancrage, l'introduction du terme de quatrième ordre dans le développement de Fourier n'est pas une petite correction à l'énergie

d'ancrage. Il est tout simplement nécessaire à l'existence de l'ancrage conique. Etudions les variations de l'ancrage en fonction des coefficients d'énergie α et β.

$$\frac{dW}{d\theta_S}(\theta_s) = -\sin(2\theta_S)(\alpha + 2\,\beta\cos(2\theta_S))$$ **Équation V-2**

$$\frac{d^2W}{d\theta_S^2}(\theta_s) = -2\,\alpha\cos(2\theta_S) - 4\beta\cos(4\theta_S)$$ **Équation V-3**

L'Équation V-2 et l'Équation V-3 nous permettent de déduire la forme de la courbe d'énergie d'ancrage. Les extrema sont donnés par :

$$\begin{cases} \theta_S = 0 \text{ et } \theta_s = \dfrac{\pi}{2} \text{ pour } (\alpha,\beta) \text{ quelconque} \\ \theta_S = \dfrac{1}{2}\operatorname{Arccos}\left(-\dfrac{\alpha}{2\beta}\right) \text{ pour } |\beta| \geq \dfrac{|\alpha|}{2} \end{cases}$$

L'ancrage conique ne correspond qu'à une partie du plan (α,β) : celle où $|\alpha| \leq 2\beta$. En faisant varier α et β, on peut décrire d'autres types d'ancrages :

La partie du plan où $\alpha > 2|\beta|$ correspond à un ancrage planaire. Celle où $\alpha < -2|\beta|$ correspond à un ancrage homéotrope Dans les deux cas, l'ancrage est de type Rapini-Papoular lorsque $\beta = 0$.

Enfin, la partie du plan (α,β) où $2\beta \leq -|\alpha|$ correspond à un nouvel ancrage défini par une direction stable et une direction métastable. Nous le baptiserons ancrage "anti-conique", de par la symétrie de son énergie d'ancrage par rapport à celle de l'ancrage conique. En effet, le maximum d'énergie de cet ancrage est situé entre 0 et $\pi/2$.

Si la littérature recense de nombreux systèmes physiques montrant des ancrages homéotropes, coniques ou planaires, à notre connaissance, aucune observation d'un ancrage anti-conique sur surface plane n'avait été rapportée jusqu'à présent. Il s'agit d'un ancrage quasi-bistable (la position homéotrope et la position planaire étant les minima locaux de l'énergie de surface). Ce nouvel ancrage est en fait analogue à un ressort de constante de raideur négative fuyant la position instable θ_C. Si $\alpha > 0$, la position planaire est la position stable, la position homéotrope étant la position métastable. Si $\alpha < 0$, c'est le contraire. Pour $\alpha = 0$, la surface est bistable, les énergies des directions planaires et homéotropes étant égales. Un tel ancrage est très intéressant pour les dispositifs d'afficheur à cristaux liquides basé sur une commutation entre les positions planaire et homéotrope [Bryan-Brown, et al. 1994, Wood, et al. 2002].

On peut donc représenter les formes de l'énergie d'ancrage selon les cas (α,β) sur le diagramme de phase suivant :

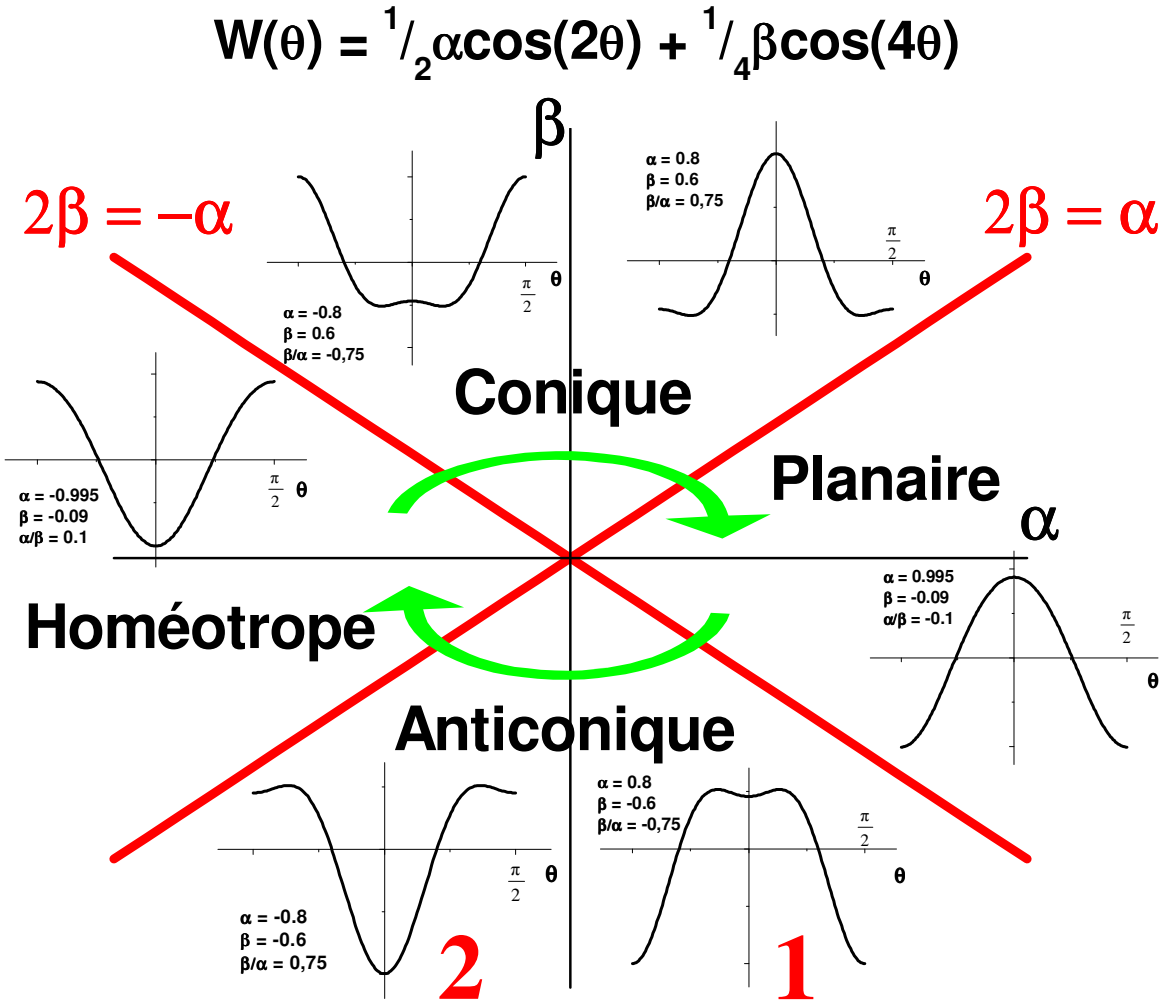


Figure V-1 Diagramme de phase représentant les allures des énergies d'ancrage en fonction des coefficients énergétiques α et β. Quatre zones sont visibles, séparées par les droites 2β= ±α. Les trajets fléchés au centre indiquent un chemin possible pour les transitions de phase autorisées par le modèle qui sont décrites au §V.B ci-après.

Les longueurs d'extrapolation définies par l'Équation II-11 s'expriment dans ce modèle comme :

$$L_C = \frac{k_{11}\sin^2(\theta_c) + k_{33}\cos^2(\theta_c)}{4|\beta|\left(1 - \frac{\alpha^2}{4\beta^2}\right)} \qquad \text{pour } \theta_S = \theta_C \qquad \textbf{Équation V-4}$$

$$L_\perp = \frac{k_{33}}{|2\alpha + 4\beta|} \qquad \text{pour } \theta_S = 0 \qquad \textbf{Équation V-5}$$

$$L_{//} = \frac{k_{11}}{|2\alpha - 4\beta|} \qquad \text{pour } \theta_S = \pi/2 \qquad \textbf{Équation V-6}$$

B. Transitions d'ancrage

Un tel modèle prévoit la possibilité de transition d'ancrage en fonction des paramètres α et β de l'énergie d'ancrage zénithale. Plus précisément, en fonction du rapport de ces deux coefficients. On peut étudier la nature de ces transitions en choisissant l'orientation de l'axe facile comme paramètre d'ordre :

1. Transitions Homéotrope ←→ Conique ←→ Planaire

Dans cette zone du diagramme de phase, $\beta > 0$. Si on part de l'ancrage homéotrope et que l'on se déplace selon le trajet et le sens défini sur la Figure V-1, une première transition d'ancrage vers la phase conique se produit lorsque $2\beta = -\alpha$. La longueur d'extrapolation de l'ancrage $L_\perp$ diverge vers l'infini dans la phase homéotrope et dans la phase conique. C'est également le cas de la longueur d'extrapolation L_C de l'ancrage conique. Lors de cette transition, l'orientation de l'axe facile reste continue (cf. Figure V-2).

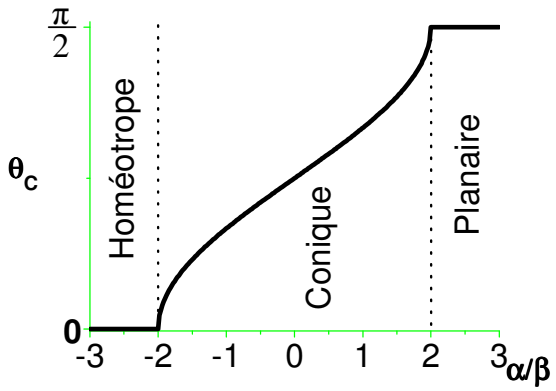


Figure V-2 Variation de l'orientation de l'axe facile en fonction du rapport de α sur β lors des transitions d'ancrage décrites en parcourant le trajet décrit dans la Figure V-1 dans la partie $\beta>0$.

Si l'on continue à se déplacer dans le sens d'une augmentation du rapport α sur β, l'axe facile évolue continûment vers une orientation de $\pi/2$, où se produit une nouvelle transition de phase lorsque $2\beta = \alpha$. Ici, c'est la longueur d'extrapolation de l'ancrage $L_{//}$ qui diverge vers l'infini, de même que celle de l'ancrage conique L_C.

La continuité de l'orientation de l'axe facile nous amène à qualifier ces transitions de transitions du 2nd ordre. Il faut noter que lors de ces transitions, deux longueurs d'extrapolations de l'ancrage conique divergent, la troisième restant finie. L'énergie d'ancrage ne s'annule pas, mais la cuvette de potentiel devient de plus en plus plate.

2. Transitions Planaire ←→ Anti-Conique ←→ Homéotrope

On peut appliquer le même raisonnement qu'au paragraphe précédent à la partie du diagramme où $\beta < 0$. En partant de la zone planaire, on se déplace toujours selon le trajet et le sens défini sur la Figure V-1, on passe dans la phase anti-conique lorsque $2\beta = -\alpha$. La longueur d'extrapolation de l'ancrage $L_\perp$ diverge vers l'infini, de même que la longueur d'extrapolation L_C de l'ancrage anti-conique. L'orientation de l'axe facile reste $\pi/2$, mais il apparaît une nouvelle orientation métastable selon la direction homéotrope (cf. Figure V-3).

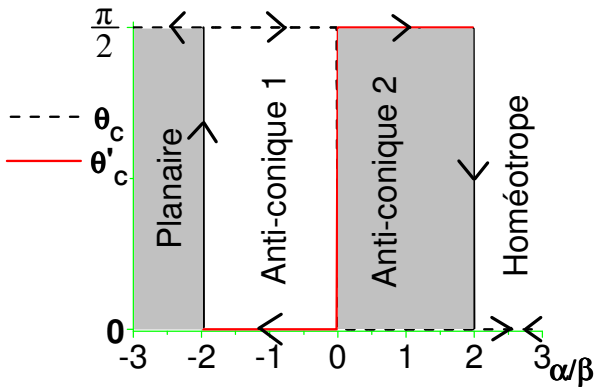


Figure V-3 Variation de l'orientation de l'axe facile en fonction du rapport de α sur β lors des transitions d'ancrage décrites en parcourant le trajet décrit dans la Figure V-1 dans la partie $\beta<0$. θ_C est l'orientation de l'axe facile. θ'_C est l'orientation de la position métastable qui apparaît dans la phase anti-conique.

Si on poursuit sur la trajectoire, ces deux orientations (axe facile et axe métastable) gardent leur positions respectives jusqu'à $\alpha=0$, où elles s'échangent : maintenant, l'axe facile est la position homéotrope, et l'orientation métastable est la position planaire. En poursuivant toujours vers une augmentation du rapport α sur β, l'axe facile conserve son orientation en position homéotrope, la position planaire restant métastable, jusqu'à $2\beta = \alpha$, où l'on repasse dans la phase homéotrope. La longueur d'extrapolation $L_{//}$ diverge à nouveau, de que même la longueur d'extrapolation L_C de l'ancrage anti-conique.

Le passage de l'ancrage planaire à l'ancrage homéotrope par la phase anti-conique peut être considérée comme une transition d'ancrage du 1er ordre, analogue à la transition nématique-isotrope du cristal liquide. Dans la phase anti-conique, les orientations planaire et homéotrope peuvent coexister, $\alpha = 0$ jouant un rôle analogue à la température T_C sur la Figure I-3 page 13.

Enfin, d'autres transitions sont possibles en passant par l'origine $(\alpha,\beta) = (0,0)$. Ces transitions d'ancrage sont du 1er ordre et l'énergie d'ancrage s'annule pour toutes les orientations du directeur de surface.

On peut noter que dans le modèle de Rapini-Papoular, seule la transition 1er ordre Planaire-Homéotrope est prévue. De plus, nous avons déjà souligné que lors de toutes les transitions d'ancrage prédites dans notre modèle (α,β) lorsqu'on décrit le chemin de la Figure V-1, bien que certaines longueurs d'extrapolation divergent, au moins une longueur d'extrapolation de l'ancrage reste finie. L'énergie d'ancrage ne s'annule donc pas. C'est une nouvelle différence avec la transition Planaire-Homéotrope prédite par le modèle de Rapini-Papoular.

C. Application d'un champ électrique : Cassure de l'ancrage zénithal

1. Cassure 1er ordre de l'ancrage zénithal

On souhaite connaître le comportement du directeur de surface vis à vis d'un champ électrique perpendiculaire à la surface. Dans le cas d'un ancrage planaire de type Rapini-Papoular (α>0 ; β=0), le comportement est décrit dans le §III.C page 40 sur la cassure 2nd ordre de l'ancrage planaire : lorsqu'on augmente le champ électrique depuis 0, le directeur de surface passe continûment de la position planaire à la position homéotrope.

La situation se complique singulièrement lorsque α et β rendent l'ancrage de type fortement non Rapini-Papoular. Prenons par exemple l'énergie d'ancrage définie dans la Figure V-4 et appliquons un champ électrique. On constate l'existence d'une gamme de champ électrique correspondant à $\xi_{E1}<\xi<\xi_{E2}$ dans laquelle l'équilibre du couple de surface et du couple électrique conduit à une position instable *I*. Le directeur de surface revient alors vers une position d'équilibre stable (position homéotrope *H* ou position S_1). Pour $\xi<\xi_{E1}$ (champs forts), la seule position d'équilibre est la position *H* homéotrope (qui est stable). Pour $\xi>\xi_{E2}$ (champs faibles), 2 positions d'équilibre sont possibles (*H* et S_2). Seule la position S_2 est alors stable.

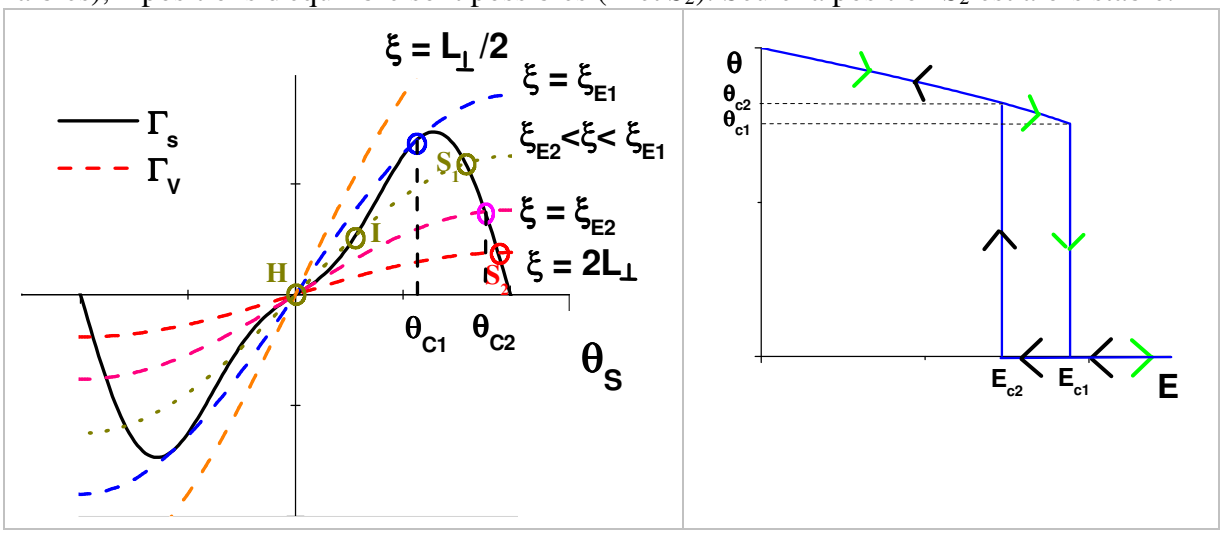


Figure V-4

Gauche Couple de surface Γ_S pour un ancrage planaire (β=-0.35α, $\alpha > 0$) et de volume Γ_V (champ électrique pour ξ_E variant de $L_\perp/2$ à $2L_\perp$) en fonction de l'angle du directeur de surface par rapport à la normale. Les angles $0 < \theta < \theta_{C1}$ sont des positions de déséquilibre, sauf en un point lorsque $\xi_{E2}<\xi<\xi_{E1}$, où il existe une position d'équilibre instable, référencée *I*.

Droite Boucle d'hystérésis de l'angle zénithal du directeur de surface en fonction du champ électrique.

On prévoit donc la possibilité d'une cassure d'ancrage du 1er ordre par le champ électrique. Dans l'approximation uni-constante, on peut déterminer le couple (θ_C, ξ_C) de cette cassure du 1er ordre : il suffit d'écrire l'égalité des couples et de leur tangente.

$$\begin{cases} 2\cos\theta_S \sin\theta_S\,(\alpha+2\beta\cos 2\theta_S) = \dfrac{K}{\xi}\sin\theta_S & \Gamma_S = \Gamma_V \quad \textbf{Équation V-7} \\ 2\,\alpha\cos 2\theta_S + 4\beta\cos 4\theta_S = \dfrac{K}{\xi}\cos\theta_S & \dfrac{d\Gamma_S}{d\theta} = \dfrac{d\Gamma_V}{d\theta} \quad \textbf{Équation V-8} \end{cases}$$

La mesure de θ_C et ξ_C permet de remonter facilement à α et β. Il suffit alors de résoudre un système de deux équations à deux inconnues α et β.

On peut également montrer que, dans la limite des approximations utilisées, θ_C ne dépend que du rapport de α et β. En effet, divisant l'Équation V-7 par tan θ_C, en égalant les termes de gauche, et en divisant par 2α, on aboutit à

$$\cos^2\theta_C\,(1+2\frac{\beta}{\alpha}\cos 2\theta_C) = \cos 2\theta_C + 2\frac{\beta}{\alpha}\cos 4\theta_C \qquad \textbf{Équation V-9}$$

θ_C ne dépend donc que du rapport $\frac{\beta}{\alpha}$

En transformant les termes $\cos 2k\theta_C$ de l'Équation V-9, on aboutit à une équation du 2nd degré en $\cos^2\theta_C$:

$$12\frac{\beta}{\alpha}\cos^4\theta_C - (14\frac{\beta}{\alpha}-1)\cos^2\theta_C + 2\frac{\beta}{\alpha}-1 = 0 \qquad \textbf{Équation V-10}$$

Pour $10\beta < -\alpha$, cette équation accepte deux solutions entre 0 et $\frac{\pi}{2}$:

$$\cos^2\theta_{C1} = \frac{2\frac{\beta}{\alpha}-1}{12\frac{\beta}{\alpha}} \qquad \textbf{Équation V-11}$$

$$\cos^2\theta_{C1} = 1 \qquad \textbf{Équation V-12}$$

$$\theta_{C1} = \pm\mathrm{Arcos}\sqrt{\frac{2\beta-\alpha}{12\beta}} \qquad \textbf{Équation V-13}$$

soit

$$\theta_{C1} = 0 \qquad \textbf{Équation V-14}$$

La première solution correspond à l'angle limite juste avant le saut vers la deuxième solution. La deuxième solution est la position homéotrope. Les bornes de définition de l'Équation V-13 définissent la zone référencée Planaire 1 sur la Figure V-5 : $-10 < \frac{\alpha}{\beta} \leq -2$.

Le champ électrique de cassure est déduit facilement à partir de l'Équation V-7

On aboutit à $\xi_{E1} = \dfrac{(k_{11} - k_{33})\alpha + (10k_{11} + 2k_{33})\beta}{2\alpha|\alpha - 2\beta|^{\frac{3}{2}}}\sqrt{3|\beta|}$ **Équation V-15**

Dans l'approximation uni-constante, l'Équation V-15 se résume à

$$\xi_{E1} = \frac{6\sqrt{3}|\beta|^{\frac{3}{2}}}{\alpha\,|\alpha - 2\beta|^{\frac{3}{2}}}$$ **Équation V-16**

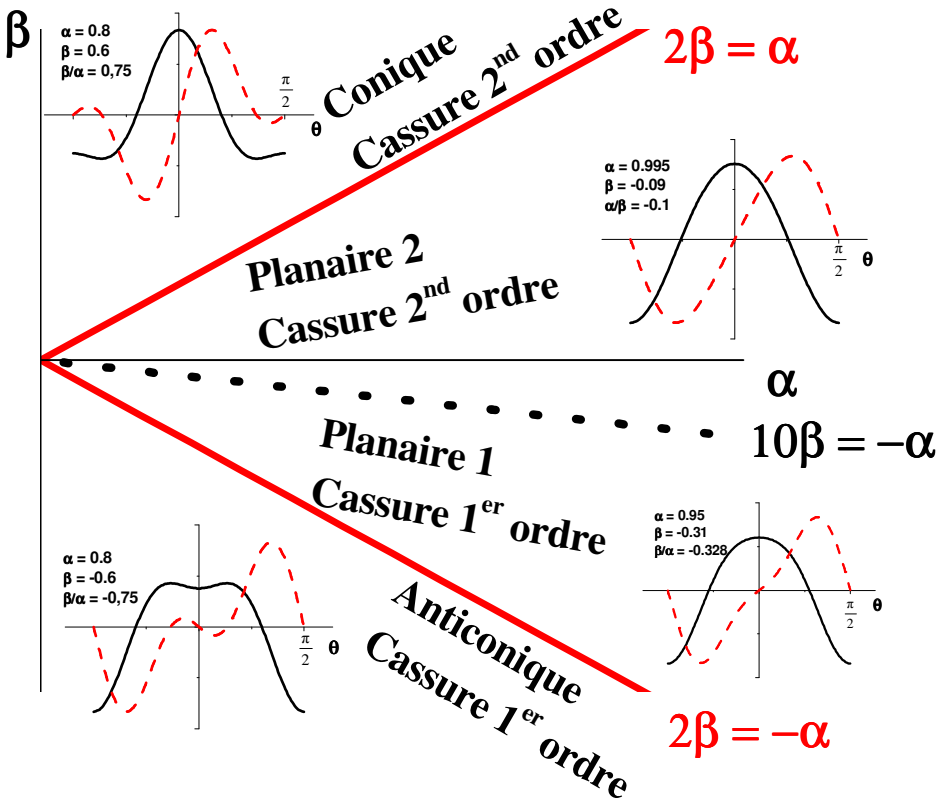


Figure V-5 Diagramme de phase de l'ancrage pour $\alpha > 0$. Les encarts représentent l'allure de l'énergie d'ancrage (trait plein) et du couple de surface (pointillés). Le comportement vis à vis d'un champ électrique perpendiculaire à la surface divise l'ancrage planaire en deux sous-phases (référencées Planaire ***1*** et ***2***) : Lorsque $10\beta \geq -\alpha$, la cassure d'ancrage vers l'homéotrope est du deuxième ordre. Lorsque $10\beta \leq -\alpha$, elle est du premier ordre.

Intéressons nous plus particulièrement à la partie du diagramme $-\frac{\alpha}{2} < \beta \leq -\frac{\alpha}{10}$, où $\alpha > 0$. La cellule est en configuration planaire-planaire à champ nul. Supposons que la cellule soit infiniment épaisse pour que l'influence de la contre-lame soit nulle. Lorsque le champ électrique augmente, le directeur de surface se lève (cf. Figure V-4 droite). Lorsque ξ_E

dépasse la valeur ξ_{E1} définie par l'Équation V-15, le directeur de surface saute brusquement vers la position homéotrope. Si l'on redescend le champ, le directeur de surface reste en position homéotrope jusqu'à une valeur de ξ_{E2} différente de ξ_{E1}, lorsque le couple électrique est à nouveau tangent au couple de surface. ξ_{E2} est donnée en appliquant l'Équation V-8 avec $\theta_S = 0$:

$$\xi_{E2} = \frac{K}{2\alpha + 4\beta} = L_{\perp} \qquad \textbf{Équation V-17}$$

Alors une nouvelle cassure d'ancrage du premier ordre se produit, lorsque la longueur de cohérence électrique égale la longueur d'extrapolation perpendiculaire de l'ancrage. Pour déterminer le nouvel angle d'équilibre, on applique l'Équation V-7 avec ξ_{E2}. On aboutit à résoudre une équation du troisième ordre en cos θ_C :

$$8\beta\cos^3\theta_C + 2(\alpha-2\beta)\cos\theta_C - (2\alpha+4\beta) = 0 \qquad \textbf{Équation V-18}$$

ayant cos $\theta_C = 1$ comme solution évidente

$$\text{soit } (\cos\theta_C - 1)(8\beta\cos^2\theta_C + 8\beta\cos\theta_C + 2\alpha+4\beta) = 0 \qquad \textbf{Équation V-19}$$

Le deuxième membre de Équation V-19 a pour solution :

$$\cos^2\theta_{C2} = -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{-\left(1+\frac{\alpha}{\beta}\right)} \qquad \textbf{Équation V-20}$$

or dans la zone référencée Planaire 1 qui nous intéresse, $-10 < \frac{\alpha}{\beta} \leq -2$:

Les bornes des solutions possibles sont donc

$-10 < \frac{\alpha}{\beta}$	$\cos^2\theta = 1 \rightarrow \theta = 0$ (racine double) $\cos^2\theta = -2$, qui n'a pas de solution
$\frac{\alpha}{\beta} \leq -2$	$\cos^2\theta = 0 \rightarrow \theta = \pm\frac{\pi}{2}$ $\cos^2\theta = -1$, qui n'a pas de solution

Dans tout le domaine Planaire 1, il existe une solution unique (et son symétrique) :

$$\theta_{C2} = \pm\text{Arcos}\sqrt{-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{-\left(1+\frac{\alpha}{\beta}\right)}} \qquad \textbf{Équation V-21}$$

Puis lorsqu'on diminue le champs vers 0, le directeur de surface retourne vers la position planaire.

Remarques :

- $\theta_{C1} < \theta_{C2}$. On a donc une hystérésis de l'angle du directeur de surface en fonction du champ électrique (cf. Figure V-4 droite), ce qui est attendu pour une transition du 1er ordre.
- Dans ce calcul, l'influence de la contre-lame est négligée. En fait, la présence de la contre-lame à proximité du substrat entraîne l'apparition d'un seuil de Fréedericksz puisque nous sommes alors dans une cellule Planaire-Planaire. On peut de plus s'attendre à ce que les valeurs calculées diffèrent puisque l'influence du couple élastique transmis par le cristal liquide depuis la contre-lame se fera sentir. Néanmoins, le raisonnement décrit précédemment reste valide pour expliquer la cassure d'ancrage du premier ordre.

La possibilité d'une cassure d'ancrage 1er ordre dépend non seulement de la forme du couple d'ancrage, mais aussi de celle du couple de volume, et donc de la nature de l'effet mis en jeu. La Figure V-4 montre que pour β=-0.35α, il existe un seuil de cassure 1er ordre ξ_{E1}. Ainsi, l'effet d'un champ électrique décrit ci-dessous conduit à une cassure du 1er ordre du planaire lorsque $10\beta \leq -\alpha$. Dans ce cas, le couple électrique varie en sinus de l'angle θ_S du directeur de surface. Si l'on considère la cassure d'ancrage par un couple mécanique provenant d'une contre-lame homéotrope par exemple, ce couple élastique varie proportionnellement à θ_S. La condition de cassure 1er ordre se transforme alors en une condition sur la concavité de la forme du couple de surface. S'il présente un point d'inflexion, la cassure 1er ordre est possible. Elle ne se produit plus lorsque $10\beta \leq -\alpha$ comme dans le cas d'un couple dû à un champ électrique, mais lorsque $8\beta \leq -\alpha$. Le raisonnement sur la stabilité des positions en fonction de l'épaisseur est identique à celui effectué plus haut pour le champ électrique en remplaçant ξ par d.

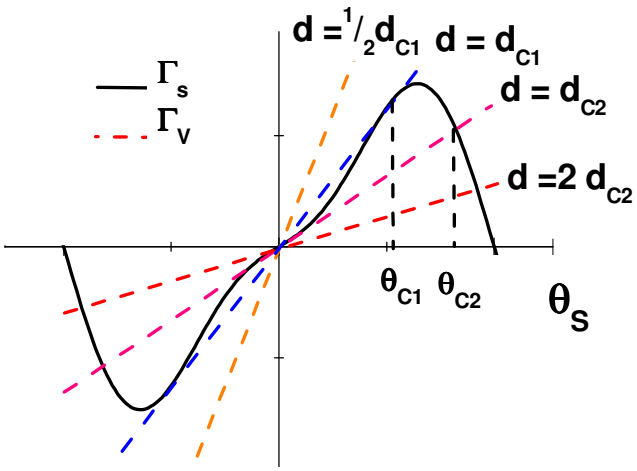


Figure V-6 Couple de surface Γ_S pour un ancrage planaire (β=-0.35α) et de volume Γ_V (couple mécanique imposé par une contre-lame homéotrope pour une épaisseur de cellule d) en fonction de l'angle du directeur de surface par rapport à la normale. d_{C1} (respectivement d_{C2}) est l'épaisseur de cassure en affinant la cellule (respectivement en épaississant une cellule d'épaisseur inférieure à d_{C1}). La aussi une hystérésis de l'angle du directeur de surface est prévisible ($d_{C1} < d_{C2}$). Les angles $0 < \theta < \theta_{C1}$ sont des positions de déséquilibre, sauf pour $d_{C1} < d < d_{C2}$ où il existe un point d'équilibre instable.

Cassure d'ancrage du premier ordre dans la zone anti-conique $-\infty<\beta\leq-\frac{1}{2}\alpha$:

Moyennant les mêmes hypothèses qu'au paragraphe précédent, le comportement du directeur de surface lorsqu'on augmente le champ électrique est identique jusqu'au saut vers la position homéotrope. Cependant, lors de la décroissance du champ électrique vers 0, le directeur de surface reste en position homéotrope. La cellule est en configuration finale hybride Planaire-Homéotrope.

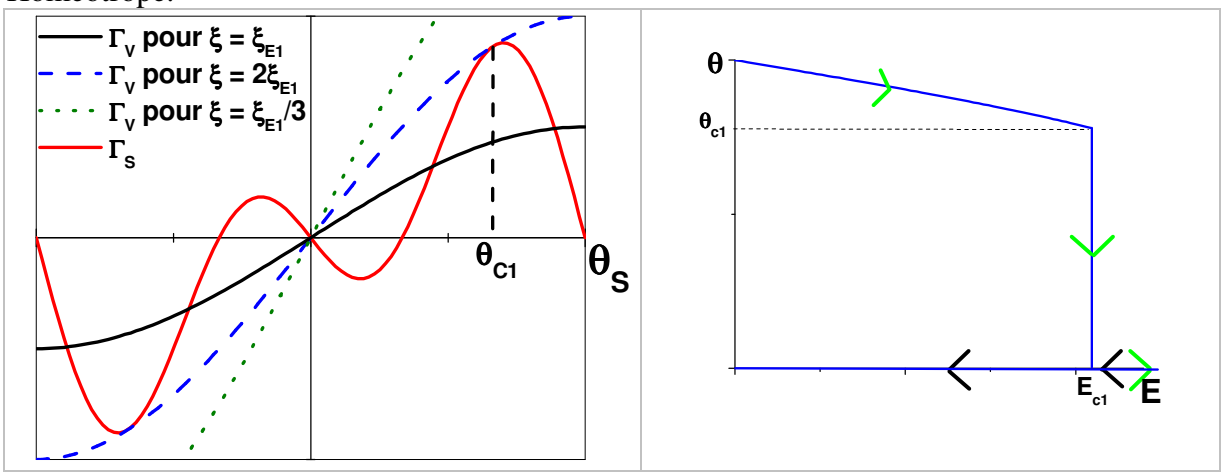


Figure V-7

Gauche Couple de surface Γ_S pour un ancrage anti-conique et de volume Γ_V (pour ξ_E variant de $\xi_E/3$ à $2\xi_E$) en fonction de l'angle du directeur de surface par rapport à la normale.

Droite Hystérésis de l'angle zénithal en fonction du champ électrique.

J'ai décrit la possibilité de cassure d'ancrage 1er ordre dans la zone planaire par un champ électrique ou par un couple mécanique appliqué par une contre-lame. Ces cassures ne sont pas les seules possibilités de cassure 1er ordre. D'autres sont possibles selon la géométrie de la cellule dans les zones Planaire et Homéotrope. Citons à titre d'exemple, la cassure de l'ancrage homéotrope vers le planaire en fonction de l'épaisseur de la cellule, par une contre-lame imposant un ancrage planaire fort lorsque $\frac{\alpha}{2}<\beta\leq\frac{\alpha}{8}$ (On a ici $\alpha<0$).

2. cassure 2nd ordre de l'ancrage zénithal (ancrage conique et Planaire)

Dans la zone conique et dans la zone référencée Planaire 2, on peut toujours mesurer l'ancrage zénithal par cassure d'ancrage du 2nd ordre. Si l'on remplace dans l'Équation IV-8 l'énergie d'ancrage de type Rapini-Papoular par le développement de Fourier à l'ordre 4, on obtient la condition de cassure de l'ancrage lorsque

$$\xi_E = \frac{k_{33}}{2\alpha+4\beta}, \text{ c'est à dire } \xi_E = L_\perp \qquad \textbf{Équation V-22}$$

D. Conclusion

Nous avons donc décrit dans ce chapitre l'énergie d'ancrage zénithal en nous limitant aux deux premiers termes non nuls de son développement en série de Fourier :

$$W(\theta_s) = \frac{1}{2}\alpha\cos(2\theta_S) + \frac{1}{4}\beta\cos(4\theta_S)$$

L'étude de l'ancrage en fonction des coefficients d'énergie α et β permet

- d'expliquer les ancrages conique, planaire et homéotrope observés dont la littérature fournit de nombreux exemples.
- de prévoir un nouveau type d'ancrage baptisé anti-conique, caractérisé par une orientation stable et une orientation métastable. La position planaire est la position stable lorsque $\alpha > 0$, la position homéotrope devenant stable lorsque $\alpha < 0$.
- de prévoir des transitions d'ancrage entre les divers ancrages ainsi que l'ordre de ces transitions en faisant varier les coefficients α et β.
- de prévoir des cassures d'ancrage vers la position homéotrope en appliquant un champ externe (champ électrique, comme développé au §V.C page 70, ou couple mécanique). Ces cassures d'ancrage peuvent être du 1er ou 2nd ordre, selon la nature de l'ancrage (α, β) et la nature du couple externe mis en jeu.

Nous nous proposons maintenant de tester ce modèle et de mettre en évidence les différents ancrages et les phénomènes de transition et de cassure d'ancrage précédemment décrits. Dans la pratique, nous essayerons de provoquer ces transitions en jouant sur les caractéristiques de la couche d'ancrage, sur la nature du cristal liquide et sur la température du système, et de les étudier par l'application de champs électriques ou de couples mécaniques. C'est l'objet de l'étude du §VI.C, pages 84 à 105.

VI. COUCHES DE FAIBLE ENERGIE D'ANCRAGE ZENITHAL

Les lames servant à fabriquer les cellules sont en verre, recouvertes d'un film mince d'Oxyde d'Indium et d'Etain (ITO) pour réaliser les électrodes transparentes nécessaires à leur fonctionnement. La surface d'ITO sans traitement présente un ancrage planaire dont le seuil de cassure zénithal avec le 5CB est très fort (de l'ordre du seuil de cassure d'une couche d'ancrage obtenue par évaporation de SiO sous un angle de 60°). De plus, la structure granuleuse visible lorsqu'on observe une cellule composée d'une lame ITO et d'une contre-lame planaire fort indique une mauvaise orientation ainsi qu'une forte mémoire.

On souhaite donc modifier les propriétés d'ancrage de la surface d'ITO par dépôt d'un film mince organique. Pour une interface couche d'ancrage/cristal liquide, il est difficile de prévoir parmi ses propriétés physico-chimiques celles favorisant une faible énergie d'ancrage. Deux voies nous semblent possibles :

- Ecranter l'interaction entre l'ITO et le cristal liquide par une couche d'ancrage dont l'interaction avec le cristal liquide sera moindre.
- Détruire l'ordre du cristal liquide à proximité de la surface. Du fait des propriétés collectives de l'ensemble des molécules du cristal liquide, nous supposons que si la couche d'ancrage parvient à perturber l'ordre nématique proche de la surface, l'énergie d'ancrage doit diminuer.

La plupart des couches d'ancrage présentent des énergies d'ancrage zénithal et azimutal fortes. Nous cherchons parmi plusieurs familles de produits celles qui nous paraissent susceptibles de donner une faible énergie d'ancrage. Les silanes tout d'abord pour vérifier la possibilité d'écrantage de l'interaction avec l'ITO par une couche monomoléculaire. Les polyimides, comme écran également, et pour induire un peu de désordre par des chaînes latérales. Le polystyrène enfin, qui crée une couche mixte polymère/cristal liquide dans laquelle le désordre est favorisé.

On est souvent amené à assembler la lame à étudier avec une contre-lame imposant un ancrage planaire fort. Celle-ci est réalisée en déposant par évaporation, sous un angle de 60° par rapport à la normale, une couche d'oxyde de silicium.

A. Ecrantage par une couche d'ancrage à base de silanes

Ces matériaux ont déjà été utilisés comme couches d'ancrage. A titre d'exemple, citons les dépôts d'octadécyltriméthoxysilane sur verre qui conduisent à un alignement homéotrope du 5CB, alors qu'un film de methyltrimethoxysilane aligne ce même 5CB parallèlement à la surface [Cognard 1983]. Ces molécules nous intéressent à deux titres :

1. Tout d'abord elles possèdent un ou plusieurs groupement SiX (X=Cl, OR), très réactifs pouvant s'hydrolyser en Si-OH et ainsi se greffer sur la surface en formant des liaisons covalentes. Dans le cas de silanes poly-fonctionnels (SiX_3 par exemple), la tenue de la couche déposée sur la surface peut être renforcée par les ponts Si-O-Si ainsi créés entre molécules. Ceci peut permettre à la couche de résister à la dissolution par le cristal liquide si celui-ci est un bon solvant.
2. Il existe une grande variété de silanes organo-fonctionnels disponibles dans les catalogues, parmi lesquels nous pourrons choisir les molécules les plus susceptibles de réaliser nos objectifs et d'envisager des études sur l'influence d'un paramètre (longueur de chaîne, introduction de groupements aux interactions spécifiques, …).

1. Dépôts de silanes et caractérisation des ancrages

Le choix des silanes est basé sur 2 critères :

- leur capacité d'accrochage sur la surface par liaison chimique. La condensation du groupe SiOH est très rapide. L'étape limitante de la réaction est donc l'hydrolyse du groupe Si-X. Les réactivités des groupes disponibles (alcoxysilanes, chlorosilanes, monofonctionnels ou trifonctionnels) peuvent être classées comme suit :

$$\text{Si-Cl} > \text{Si-OCH}_3 > \text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$$

- la présence d'un groupe chimique dont on souhaite étudier l'influence sur l'ancrage du cristal liquide. On cherche ainsi à jouer sur l'interaction de la surface avec le cristal liquide en variant les fonctions chimiques présentes sur la chaîne alkyle : ajout d'un groupe phényl ou phénoxy dont le positionnement peut varier dans la chaîne alkyle, introduction d'atome de Fluor sur le cycle aromatique…

Les matériaux retenus pour cette étude, dont les formules développées sont données en annexe VIII.B page 132, sont les suivants :

- (3-phenylpropyl) dimethylchlorosilane (Mono-chlorosilane)
- (Benzoyloxypropyl) trichlorosilane (Tri-chlorosilane)
- (3-p-Methoxyphenylpropyl) trichlorosilane (Tri-chlorosilane)
- (Phenoxypropyl) Trichlorosilane (Tri-chlorosilane)
- (p-Chloromethylphenyl) trimethoxysilane (Tri-méthoxysilane)
- (Pentafluorophenylpropyl) trimethoxysilane (Tri-méthoxysilane)
- Bis[(3-methyldimethoxysilyl) propyl] oxyde de propylene (2xTri-méthoxysilane)

Ce sont des silanes à chaînes relativement courtes. Le premier silane, mono-fonctionnel, n'autorise pas la possibilité de croissance d'une couche à 3 dimensions. Ce n'est pas le cas des autres produits (Silanes tri-fonctionnels).

Les silanes sont déposés à la tournette en solution à 1% dans le butane-1-ol ou dans un mélange isopropanol - eau (90-10). Cette technique a été privilégiée afin d'obtenir simplement des films très minces. Les résultats obtenus sont inégaux. Le dépôt est soit homogène, soit démouille à plus ou moins grande échelle (cf. Figure VI-1). Parfois, le dépôt démouille avant que le solvant ne soit évaporé pour donner un dépôt inhomogène.

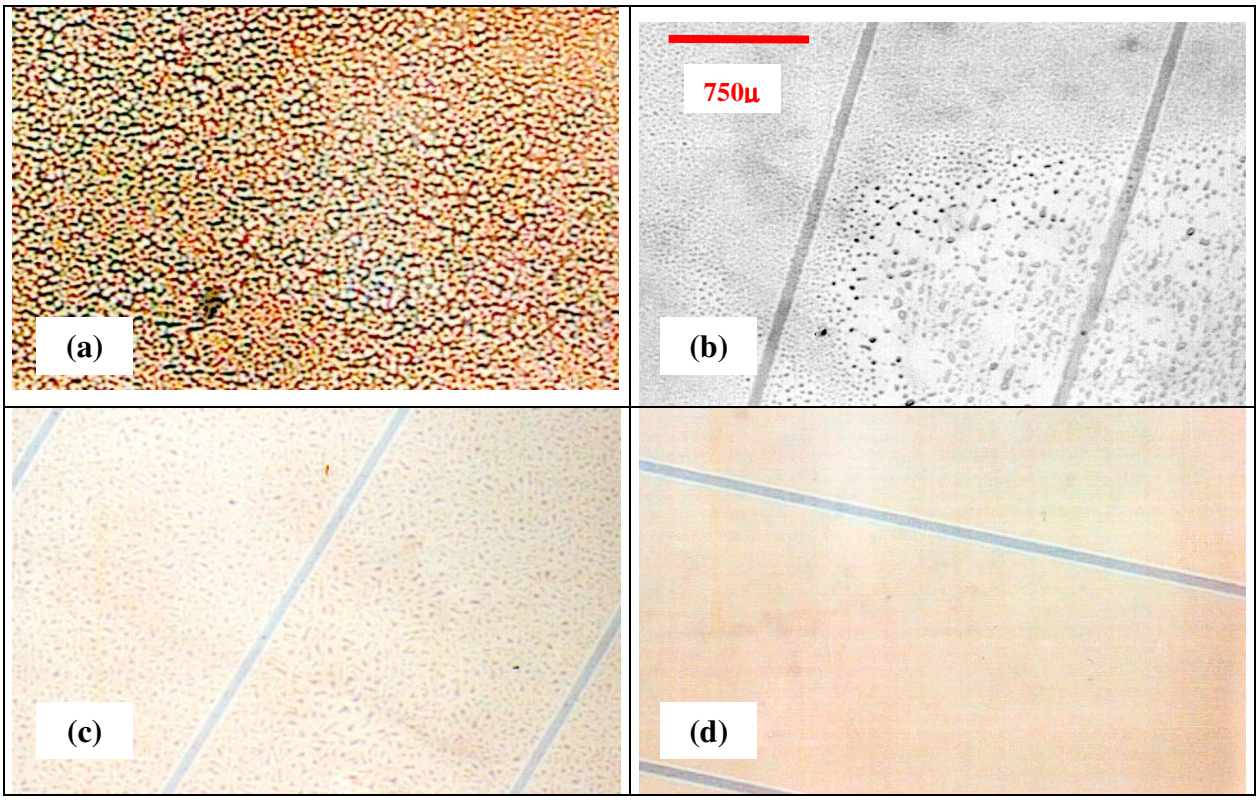


Figure VI-1

Observation au microscope optique des dépôts obtenus à partir d'une solution à 1%de silane dans un mélange alcool-eau 90-10:

(a) Dépôt de Bis[(3-methyldimethoxysilyl) propyl] oxyde de propylene
(b) Dépôt de (Benzoyloxypropyl) trichlorosilane
(c) Dépôt de (3-p-Methoxyphenylpropyl) trichlorosilane
(d) Dépôt homogène de (p-Chloromethylphenyl) trimethoxysilane

Lorsque le dépôt est suffisamment homogène pour pouvoir être étudié (les 4 cas répertoriés dans le Tableau VI-1), la lame est rincée puis collée sur un montage spécial. Ce montage, qualifié de "cellule ouverte", dont le principe est représenté sur la Figure VI-2, permet, sans abîmer la lame à étudier, de changer la contre-lame (nous disposons au choix de contre-lames imposant un ancrage planaire fort, homéotrope ou incliné) et d'approcher la contre-lame en contrôlant l'épaisseur de la cellule (épaisseur typique de travail de l'ordre de 2µ). La mesure de l'épaisseur s'effectue à l'aide d'un compensateur. Ce montage permet également de tourner la lame par rapport à la contre-lame, afin d'aligner les orientations des deux lames, ou d'imposer un couple de torsion (dans le cas de la mesure de l'énergie de l'ancrage azimutal par exemple).

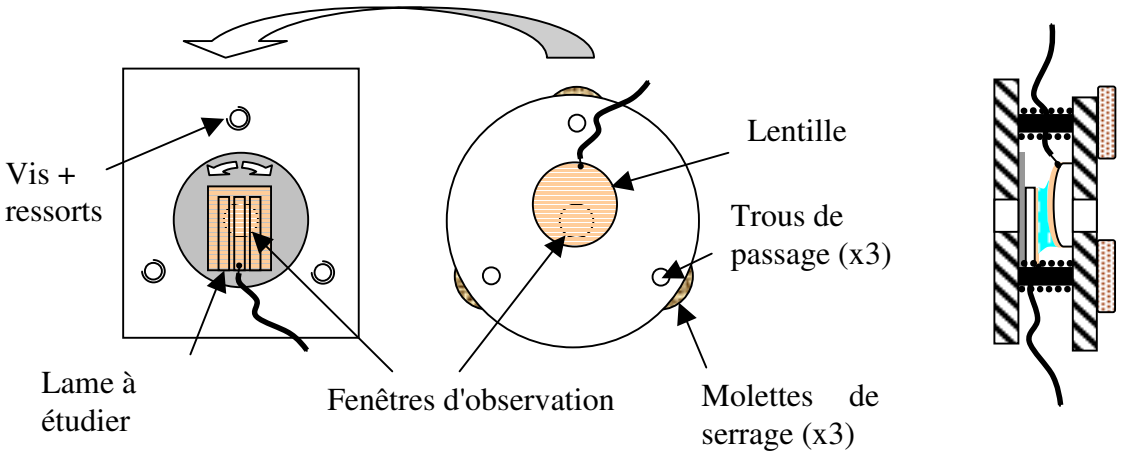


Figure VI-2 Principe du montage dit "cellule ouverte" permettant de changer de contre-lame, de faire varier l'épaisseur de la cellule et d'appliquer des couples en faisant pivoter la lame à étudier autour de l'axe d'observation.
Gauche Avant assemblage
Droite Cellule assemblée et cristal liquide introduit

Les résultats de la caractérisation des meilleurs dépôts obtenus à partir de ces silanes sont résumés dans le Tableau VI-1 ci-dessous. Le cristal liquide 5CB est introduit en phase isotrope dans une cellule fine utilisant le montage de la Figure VI-2 (la contre-lame impose un ancrage planaire fort).

Silane	Dépôt	Ancrage
Bis[(3-methyldimethoxysilyl) propyl] oxyde de propylene	Pas toujours homogène	// $L_{\perp}$=26,5 nm
(3-p-Methoxyphenylpropyl) trichlorosilane	Homogène	//, mémoire $L_{\perp}$=32 nm
(3-phenylpropyl) dimethylchlorosilane	Non homogène	**I**, mémoire
(Pentafluorophenylpropyl) trimethoxysilane	Homogène	**I**, mémoire

Tableau VI-1 Films de silanes déposés sur surface d'ITO et leur interaction avec le 5CB. Les ancrages sont notés **//** pour un alignement du cristal liquide parallèle à la surface, ⊥ pour un ancrage homéotrope, **I** pour un ancrage incliné

L'ancrage du 5CB sur certaines de ces couches présente une forte mémoire. Dans le cas d'une couche d'ancrage Pentafluorophenylpropyltrimethoxysilane, l'axe facile ne glisse que de 23° lorsqu'il est soumis à un fort couple de torsion pendant 72h (ϕ_0 ~ 55° sur quelques centaines de nm), correspondant à une réduction du couple d'environ 50%.

L'ancrage zénithal du (3-p-Methoxyphenylpropyl) trichlorosilane avec le 5CB semble intéressant au premier abord. Il est moyennement faible juste après introduction du cristal liquide dans la cellule ($L_{\perp}$=32 nm), mais il se renforce avec le temps. Cependant, l'aspect visuel de la cellule indique une forte mémoire (les lignes de défaut se mémorisent sur la surface et, lorsqu'on applique un fort couple azimutal pendant quelques minutes, la direction de l'axe facile reste celle mémorisée lors de l'introduction du cristal liquide. Les autres ancrages sont forts dès l'introduction du cristal liquide.

2. Synthèse des résultats et conclusion

Aucun des dépôts réalisés sur l'ITO utilisant ces silanes n'a donné les propriétés d'ancrage recherchées. On peut essayer d'expliquer ces résultats peu encourageants. Les silanes utilisés sont hydrolysés en solution, à des concentrations importantes (1% massique). Ils peuvent donc se condenser pour former des oligomères avant d'être déposés sur le substrat. Cette condensation n'est pas vraiment maîtrisée et l'âge de la solution devient alors un paramètre de plus à ajouter à une liste déjà longue (concentration, paramètres de la tournette, recuits, …). Il est donc difficile de réaliser des dépôts reproductibles par ce moyen.

Le renforcement dans le temps de l'énergie de l'ancrage zénithal de l'interface (3-p-Methoxyphenylpropyl) trichlorosilane/5CB peut être attribuée à la dissolution progressive de la couche d'ancrage dans le cristal liquide (échec du greffage) ou à la mémoire. De plus, les molécules organiques sont peut-être trop courtes pour pouvoir écranter l'interaction de l'ITO. Les problèmes de démouillage rencontrés nous ont incité à essayer également de modifier la surface en trempant les lames dans une solution contenant le silane à déposer, de manière à obtenir un dépôt auto-assemblé sur la surface d'ITO. Des essais complémentaires ont été menés à Nemoptic et n'ont pas permis non plus d'obtenir des résultats satisfaisants du point de vue de l'ancrage. Ces travaux ont également mis en évidence un effet de l'âge de la solution, responsable d'une forte dispersion des résultats.

Compte-tenu de la faible longueur des molécules de silane choisies, un doute persiste sur la nature de la couche d'ancrage déposée : ont-ils été correctement greffés sur toute la surface en couche mono-moléculaire, ont-ils créé un empilement tridimentionnel? Afin de mieux contrôler les dépôts, ils serait souhaitable de greffer des chaînes plus longues, susceptible de former des dépôts auto-assemblés ("tapis moléculaire") dont on pourrait commencer par vérifier l'intégrité grâce au microscope à force atomique.

Les dépôts de silane à courte chaîne n'ayant pas donné de résultats satisfaisants en terme de reproductibilité et d'ancrage faible, nous nous sommes tournés vers d'autres candidats. Formés de longues chaînes, les polymères sont davantage susceptibles de fournir des matériaux filmogènes. De plus, ces macromolécules peuvent interagir avec le substrat en de nombreux endroits de leur chaîne, favorisant l'adhérence de ces matériaux sur le substrat d'ITO.

B. Modification de polyimides

Les polyimides sont bien connus comme couche d'ancrage pour cristal liquide dans l'industrie du LCD. Cependant, la forte interaction des noyaux aromatiques du 5CB avec les systèmes aromatiques du polyimide rend l'ancrage très fort. Dans le même esprit que l'étude sur les silanes, nous avons cherché à faire varier la structure chimique d'une famille de polyimide afin d'en étudier l'interaction avec le cristal liquide. Plusieurs polymères ont été synthétisés et fournis à cet effet par le Laboratoire CNRS des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques de Vernaison. Pour atteindre cet objectif, la démarche consiste à introduire des groupes latéraux[13] sur chaque motif élémentaire de la chaîne macromoléculaire afin de limiter par un effet d'encombrement stérique les interactions fortes entre les éléments

[13] Les groupes latéraux concernés par cette étude sont des chaînes alkyles de longueur variable, des groupes phényles ou bi-phényles, ainsi que des chaînes alkyles fluorées.

constitutifs de la chaîne et le cristal liquide. Une autre approche consiste à modifier la chaîne principale.

1. Dépôts des polyimides et caractérisation des ancrages

Les polyimides sont disponibles dans leur solvant (N-MéthylPyrrolidinone ou Tétrahydrofurane). Divers essais de dépôt à la tournette en variant les concentrations ont été menés. Les meilleurs états de surface et la caractérisation des ancrages correspondant sont récapitulés dans le Tableau VI-2 :

	Polyimide	Aspect	Ancrage
A	BCDA-ODA	Aspect granuleux	// $L_\perp$<12 nm
B	BCDA-**CARDO**	Aspect correct	// $L_\perp$=12 nm
C	**ODPA - APC$_8$H$_{17}$**	Aspect granuleux Orientation homogène Particules de polymère en suspension dans le cristal liquide	// $L_\perp$<12 nm
D	ODPA - **APC$_{10}$H$_{21}$**	Aspect correct	// $L_\perp$<12 nm
E	ODPA – AP**C$_4$H$_8\phi$**	Aspect correct	// $L_\perp$<12 nm
F	ODPA – AP**C$_6$H$_{12}\phi_2$**	Aspect correct	//, forte mémoire $L_\perp$=34nm
G	ODPA - AP**C$_8$H$_4$F$_{13}$**	Orientation homogène, pas de défauts	Incliné, 16°
H	**6FDA – APC$_8$H$_{17}$**	Aspect faiblement granuleux Bonne orientation	//, un peu de mémoire $L_\perp$=42nm
			//, forte mémoire *$L_\perp$ s'est renforcé*
I	6FDA - AP**C$_8$H$_4$F$_{13}$**	Orientation non homogène	//, forte mémoire Ancrage non mesurable
J	6FDA – AP**C$_{10}$H$_4$F$_{17}$**	Très difficile à déposer (démouillage parfois)	Homéotrope ou conique selon dépôt

Tableau VI-2 Récapitulation des matériaux testés et résultats en cellule avec le cristal liquide 5CB à température ambiante : texte normal: résultat immédiatement après introduction (t<4h) ; *en italique* : résultat après avoir laissé le cristal liquide au contact pendant une nuit. La limitation à $L_\perp$>12nm est due au fait qu'il est peu raisonnable d'appliquer des champs électriques supérieurs sans risque d'endommager définitivement la cellule. Les formules des polymères sont données en annexe VIII.B page 132.

D'une manière générale, ces polymères se sont révélés difficiles à déposer sur l'ITO, sans doute à cause de la limitation dans le choix des solvants de dépôt (solvants utilisés :

THF[14] ou NMP[15]). L'ajout de Butoxyéthanol, que l'on peut utiliser pour diminuer la tension superficielle de la solution et favoriser le dépôt, a conduit la plupart du temps à précipiter le polymère. Bien que n'ayant pas de mesure précise sur la masse moyenne des polymères, certains d'entre eux doivent être de forte masse, en regard de la viscosité élevée de leur solution pour des concentrations comprises entre 0,5% et 5%. Le contact avec le cristal liquide révèle souvent un aspect granuleux de la couche, qui est difficilement visible au microscope après le dépôt. Parfois, cet aspect granuleux n'est pas révélé tout de suite, mais devient de plus en plus visible au cours du temps. Ceci peut venir d'une dissolution progressive du polymère dans le cristal liquide, ou de la manifestation d'un fort effet mémoire propre au polymère. Les mesures de l'énergie d'ancrage sont effectuées tant que $L_{\perp}$>12nm.

2. Synthèse des résultats

Structure de la chaîne principale inchangée :

Effet de la modification de la longueur de la chaîne alkyle latérale :

Aucune des chaînes latérales alkyles introduites n'a permis de réduire l'ancrage de manière significative. On constate cependant dans le cas du polymère modifié *C* des particules en suspension, indiquant une instabilité de la couche au contact du cristal liquide. Ces particules ne sont pas visibles dans le polymère *D*. Soit le polymère est insoluble dans le cristal liquide (faible probabilité puisqu'on s'attend à ce que la solubilité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle latérale), soit le polymère est trop soluble dans le cristal liquide et ne forme donc pas d'agrégats en solution.

L'effet est plus visible dans le cas de l'allongement de la chaîne latérale fluorée : On observe une transition de planaire → conique ou homéotrope en remplaçant le polymère *I* par le polymère *J* (Chaîne principale 6FDA, allongement de la chaîne latérale $C_8H_4F_{13}$ → $C_{10}H_4F_{17}$). Cependant quelques réserves sur la reproductibilité du dépôt de polymère *J* et sa stabilité sont de mise.

Introduction de groupes fluorés :

L'introduction de groupes fluorés dans la chaîne latérale permet de modifier l'ancrage de façon significative :

- Transition planaire fort à incliné du polymère *C* au polymère *G* (Chaîne principale ODPA, modification de la chaîne latérale C_8H_{17} → $C_8H_4F_{13}$).
- Augmentation de la mémoire du polymère *H* au polymère *I* (Chaîne principale 6FDA, modification de la chaîne latérale C_8H_{17} → $C_8H_4F_{13}$).

La transition d'ancrage observée entre les polymères *C* et *G* peut être expliquée par une plus grande solubilité du polymère G dans le cristal liquide. Le polymère reste cependant accroché sur la surface.

La transition observée entre les polymères *H* et *I* peut être expliquée par une trop grande solubilité du polymère *I* dans le cristal liquide, le polymère ne restant pas sur la surface.

[14] THF : TétraHydroFuranne
[15] N-Méthyl Pyrolidinone

Effet de l'introduction de cycles aromatiques dans la chaîne latérale :

L'introduction d'un groupe biphényle au bout d'une chaîne latérale de six carbones permet de réduire l'ancrage avec le 5CB. Par contre, la même structure de chaîne principale avec une chaîne latérale de quatre carbones terminée par un seul cycle phényle ne permet pas de réduire l'ancrage zénithal. Il est difficile là aussi de conclure puisque les longueurs de chaînes latérales sont différentes. Il serait intéressant de synthétiser le polyimide avec une chaîne latérale comprenant 6 carbones et un groupe phényle pour comparaison.

Effet de l'introduction d'un groupe CARDO :

L'introduction d'un groupe Cardo (polymère B) ne semble pas réduire l'énergie d'ancrage de manière significative. En effet, on arrive à la limite de la technique de mesure (champ fort). Même si une cassure a pu être devinée à 12 nm, l'énergie d'ancrage reste forte.

Modification de la structure de la chaîne principale :

L'introduction de groupes CF_3 dans la chaîne principale change radicalement l'ancrage : on s'attend à une plus grande solubilité du polymère. La comparaison des polymères *C* et *H* (Chaîne latérale C_8H_{17}, modification de la chaîne principale ODPA → 6FDA) va dans le sens d'une augmentation de la solubilité (l'ancrage planaire fort devient faible). La comparaison des polymères *G* et *I* (Chaîne latérale $C_8H_4F_{13}$, modification de la chaîne principale ODPA → 6FDA) est plus difficile : l'ancrage incliné devient planaire à mémoire, mais peut-être est-ce dû à de mauvaises conditions de dépôt du polymère *I*. Mais là aussi une trop forte solubilité du polymère *I* peut expliquer ce résultat.

3. Conclusion

La voie de modification chimique de polyimides (chaînes principales ou chaînes latérales) n'a pas donné de résultats réellement satisfaisants. Soit l'énergie d'ancrage reste trop forte, soit l'ancrage n'est pas stable dans le temps, que ceci soit dû à un fort effet mémoire du polymère ou à une dissolution progressive de celui-ci dans le cristal liquide. De plus, l'aspect des surfaces est souvent granuleux. Cet effet peut être attribué soit à la réapparition de l'interaction de l'ITO, ce qui plaiderait en faveur d'une forte solubilité du polymère, soit au polymère lui même. Enfin, la masse supposée élevée des chaînes de polymère, et ses conséquences sur la solubilité du polymère dans le cristal liquide, peut également être responsable des forts ancrages mesurés sur certains polymères. Pour ces raisons, nous abandonnons cette voie pour chercher parmi d'autres familles de polymères les candidats à l'ancrage faible.

C. Couche d'ancrage à base de polymères greffés

Dans ce chapitre sont présentées les propriétés des couches d'ancrages obtenues par greffage d'un polymère sur le substrat. Deux types de substrats sont utilisés : Silicium et ITO.

Pour détruire l'ordre du cristal liquide en surface, on peut penser soit à augmenter la rugosité à l'échelle des molécules, soit à utiliser un polymère gonflé par le cristal liquide. Le

5CB est un solvant du polystyrène, et l'ancrage sur des films minces de ces composés est effectivement faible. En contrepartie, le polymère n'est pas stabilisé au contact du cristal liquide et est rapidement dissout au long des observations. Pour pallier cette dissolution, et donc la dégradation des propriétés d'ancrage dans le temps, on choisit d'accrocher les molécules de polymère sur la surface au moyen d'extrémités réactives.

1. Préparation des couches d'ancrage

Nous disposons de polystyrène dont une extrémité est terminée par le groupe réactif $-Si\phi_2Cl$ (M_W~27000-30000g/mol). Sa synthèse a été réalisée par Philippe Auroy dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Curie. Les premiers essais de greffage ont également été faits à l'Institut Curie. De même que pour les silanes étudiés ci-dessus (c'est en fait la même réaction), l'hydrolyse de ce groupement en $-Si\,\phi_2OH$ permet de former sur une surface possédant des groupements -OH des ponts -O-Si-OR et de greffer ainsi le polymère sur la surface (brosse de polymère). Nous espérons par ailleurs nous affranchir des problèmes de reproductibilité rencontrés lors du greffage de petites molécules silanes. Tout d'abord, chaque macromolécule de polystyrène comportant une seule extrémité réactive, la concentration en tête réactive s'en trouve considérablement diminuée. Le risque de réaction de condensation intermoléculaire est donc réduit. De plus, si deux chaînes de polystyrène se condensent, elles ne peuvent plus se fixer sur le substrat. Enfin, le solvant de dépôt dans lequel le polymère sera dissout est le toluène anhydre. Ainsi, l'hydrolyse des têtes silanes ne peut avoir lieu qu'au contact de la surface. En effet, sauf à traiter spécialement les surfaces, une couche de contamination d'eau plus ou moins épaisse est toujours présente à la surface.

Deux types de substrats sont utilisés :

- Wafer de Silicium fournis par Siltronix
  - Diamètre 1", épaisseur 300 ou 600µ
  - Orientation (100)
  - Dopage : intrinsèque
  - Surface polie
  - Nettoyage de la surface au toluène
- Lame de verre recouverte d'ITO fournis par Corning ou Nagase
  - 15x20mm^2, épaisseur 1.1mm pour le substrat de verre
  - Couche d'ITO d'environ 100nm d'épaisseur, de résistivité 16Ω/□.
  - Rugosité RMS du substrat : 1.5 à 2 nm sur une zone de 10x10µ^2.
  - Nettoyage de la surface par trempage dans des bains successifs de solvants organiques et de tensioactifs. Le rinçage final s'effectue à l'eau désionisée.

Avant le greffage, la surface des lames est activée soit par un plasma Oxygène pendant 5 mn, soit par un flux d'ozone créé par un rayonnement ultraviolet dans une enceinte alimentée en Oxygène pendant au moins 30 mn. Ce traitement élimine les impuretés organiques sur la surface et crée une couche d'oxyde de silicium d'environ 20 Å sur les wafers de Silicium.

2. Premières observations

Les premiers dépôts sont préparés à partir de solutions contenant 5% en masse de polystyrène greffable dans du toluène anhydre. Des gouttes de 5CB de tailles différentes sont déposées à l'aide d'un capillaire très fin sur un wafer de Silicium sur lequel est greffé un film

de 14 nm d'épaisseur. L'observation de la goutte la plus petite (d'un diamètre de l'ordre de 500µ) en réflexion au microscope polarisant montre les "schlierentextures" caractéristiques de cette géométrie. Le défaut vient se placer au centre de la goutte car c'est là que l'épaisseur est maximale. Ainsi, la relaxation des déformations peut se faire sur une distance plus grande. Si on augmente la taille de la goutte, plusieurs noyaux apparaissent, raccordés entre eux par des lignes de défauts. Si l'on souffle sur la goutte, les bandes noires bougent puis reviennent : un écoulement est induit qui réoriente le champ des directeurs sur la surface. En chauffant, les défauts disparaissent.

L'ancrage est donc faible, sans mémoire. L'observation du bord de goutte nous apporte également des informations. Sans polariseurs, un monochromateur (λ = 546 nm) nous permet de voir les franges d'interférence dues à la variation d'épaisseur en bord de goutte. Les franges noires apparaissent tous les $\lambda/2n_0$, la première frange apparaissant lorsque l'épaisseur vaut $\lambda/4n_0$, c'est à dire 90 nm. Lorsqu'on tourne la cellule entre polariseurs croisés, on constate que le bord de goutte reste noir. Il n'est pas biréfringent : l'ancrage zénithal est cassé par l'ancrage homéotrope fort imposé par l'interface libre du 5CB, sur une zone allant légèrement au delà de la première frange. La longueur d'extrapolation $L_\perp$ de l'ancrage conique sera donc de l'ordre de grandeur de l'épaisseur maximale de la goutte dans la zone de cassure, c'est à dire environ 90nm.

Lorsqu'on vient appliquer une contre-lame sphérique imposant un ancrage planaire fort et que l'on affine cette cellule, elle apparaît d'un noir très homogène entre polariseurs croisés lorsqu'elle est orientée parallèlement aux axes des polariseurs. La direction d'ancrage de la contre-lame planaire fort a été imposée sur la surface conique. Si l'on tourne la contrelame planaire fort par rapport à la lame étudiée, l'extinction est à nouveau obtenue lorsque la direction de la contre-lame est parallèle aux axes des polariseurs. Le nouvel axe facile de l'ancrage conique suit cette direction. Ceci confirme que l'ancrage est bien dégénéré. De plus, on distingue nettement deux domaines de même biréfringence, séparés par une ligne de défaut, identifiant l'ancrage conique. Ces deux domaines jumeaux (cf. Figure VI-3 droite) sont dus au fait que la direction d'orientation imposée par la contre-lame planaire a partiellement levé la dégénérescence de l'ancrage azimutal conique.

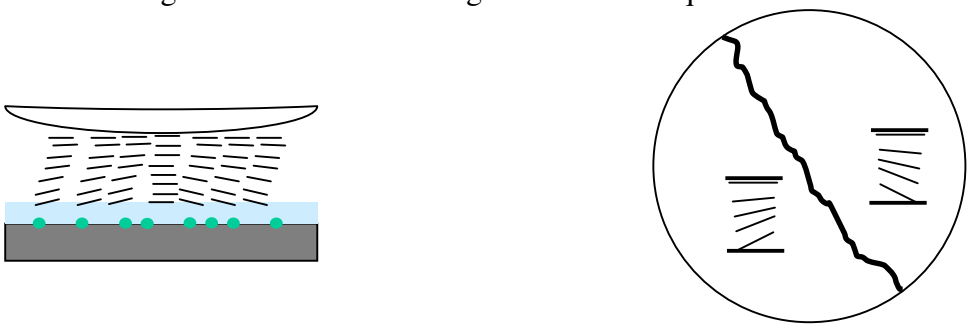


Figure VI-3 Domaines coniques jumeaux (à gauche), et cassure vers le planaire de l'ancrage conique (à droite) dans la zone de la cellule où l'épaisseur est inférieure à $L_{//}$.

Ces résultats confirment les travaux de Ou Ramdane & al. [Ou Ramdane 1998, Ou Ramdane, et al. 2000].

3. Cassure de l'ancrage conique vers le planaire

Si l'on affine encore la cellule, la ligne de défaut semble disparaître là où l'épaisseur de la cellule est la plus fine (cf. Figure VI-4). Le couple élastique imposé par la contre-lame planaire fort se transmet par l'élasticité du cristal liquide et rabat le directeur de surface de l'ancrage conique vers la surface. Lorsque ce couple élastique de volume est supérieur au couple de surface, l'ancrage conique est cassé vers le planaire. C'est à dire que le directeur est dans le plan de la surface. Le couple qui s'exerce sur lui est alors nul. Cette cassure de l'ancrage conique vers le planaire se produit lorsque l'épaisseur de la cellule est inférieure à la longueur d'extrapolation de l'ancrage $L_{//}$ (cf. Figure VI-5). C'est une cassure du 2ième ordre. Aucun couple n'est appliqué sur le directeur lorsqu'il est en position planaire.

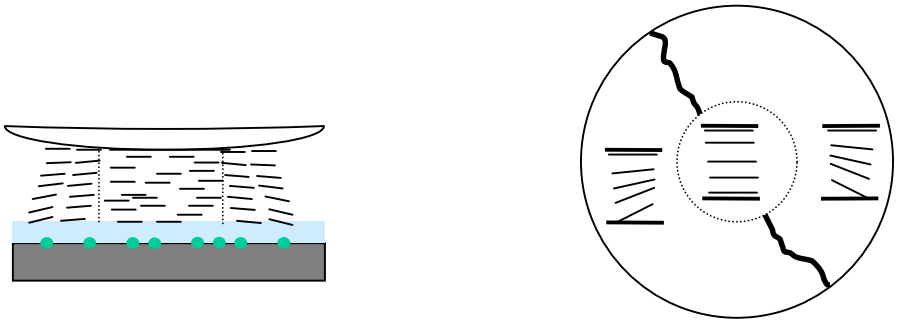


Figure VI-4 Cassure vers le planaire de l'ancrage conique dans la zone de la cellule où l'épaisseur est inférieure à $L_{//}$. La ligne de défaut séparant les deux domaines jumeaux s'étale maintenant sur toute la surface du disque correspondant à une épaisseur de cellule inférieure à $L_{//}$.

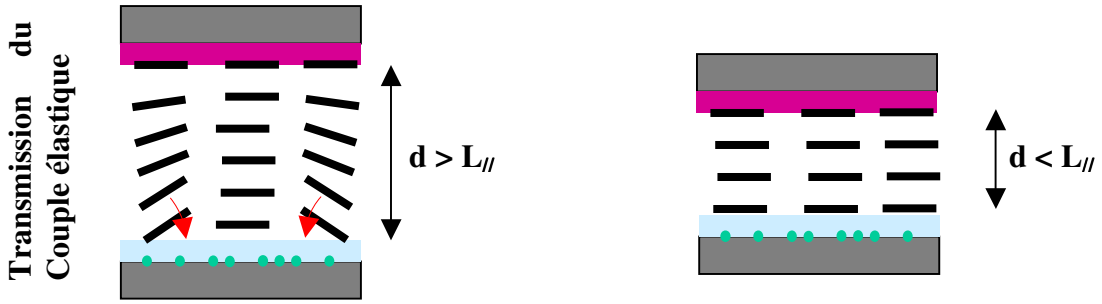


Figure VI-5 Cassure de l'ancrage conique vers le planaire dans une cellule hybride Planaire fort – Conique.

Gauche Epaisseur de la cellule supérieure à $L_{//}$: le couple élastique entraîne le directeur de surface de l'ancrage conique (lame du bas) vers la position planaire. La ligne de séparation entre deux domaines coniques reste visible.

Droite Epaisseur de la cellule inférieure à $L_{//}$: le directeur de surface est cassé vers le planaire par le couple élastique transmis par le cristal liquide.

De la même façon que la technique géométrique de mesure de l'ancrage zénithal décrite au §IV.D.1 page 57, l'épaisseur mesurée à la limite de la zone de cassure vers le planaire de l'ancrage conique nous fournit ainsi l'ordre de grandeur de la longueur d'extrapolation $L_{//}$

($L_{//}$~700 nm à température ambiante pour une couche de polystyrène d'épaisseur 10nm greffée sur un wafer de Silicium).

On assemble maintenant une cellule constituée de deux lames Verre+ITO, de manière à pouvoir appliquer un champ électrique. L'ancrage est planaire fort sur une lame, conique sur l'autre lame. Proche de la transition nématique-isotrope, $L_{//}$ devient supérieur à l'épaisseur de la cellule (environ 1.75µ). Les lignes séparant les domaines jumeaux ont disparu puisque l'ancrage conique est cassé vers le planaire dans toute la cellule. Si on applique un champ électrique, les lignes séparant les domaines coniques apparaissent de nouveau lorsque le couple électrique contrebalance le couple élastique qui tend à plaquer le directeur sur la surface (cf. Figure VI-6). Si l'on coupe et applique le champ électrique plusieurs fois, l'apparition des domaines est aléatoire, indiquant une fois de plus l'absence de mémoire de l'ancrage conique.

Figure VI-6

Cassure de l'ancrage conique vers le planaire et effet d'un champ électrique sur une cellule hybride Planaire fort – Conique d'épaisseur inférieure à $L_{//}$.

Gauche Aucun champ électrique n'est appliqué : le directeur de surface est cassé vers le planaire par le couple élastique transmis par le cristal liquide.

Droite Le champ électrique compense le couple élastique et les domaines coniques jumeaux apparaissent à nouveau. La ligne de séparation est marquée par la flèche blanche.

4. Transition d'ancrage contrôlée par la densité de greffage

Nous pouvons aller plus loin dans le contrôle de l'ancrage aux surfaces en jouant sur le taux de greffage. Des essais préliminaires en variant la concentration n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Pour mieux contrôler les dépôts, on va mélanger dans la solution les chaînes polystyrène terminées par le groupement réactif silane avec un excès de chaînes polystyrène terminées par des extrémités non réactives (cf. Figure VI-7). En occupant une partie des sites réactifs de la surface, ces molécules non greffables vont empêcher les chaînes de polystyrène greffable de s'accrocher. Il suffit de laver ensuite le film ainsi formé avec un bon solvant du polymère (toluène) pour obtenir une couche mince d'épaisseur d'autant plus faible que le taux de greffage est bas.

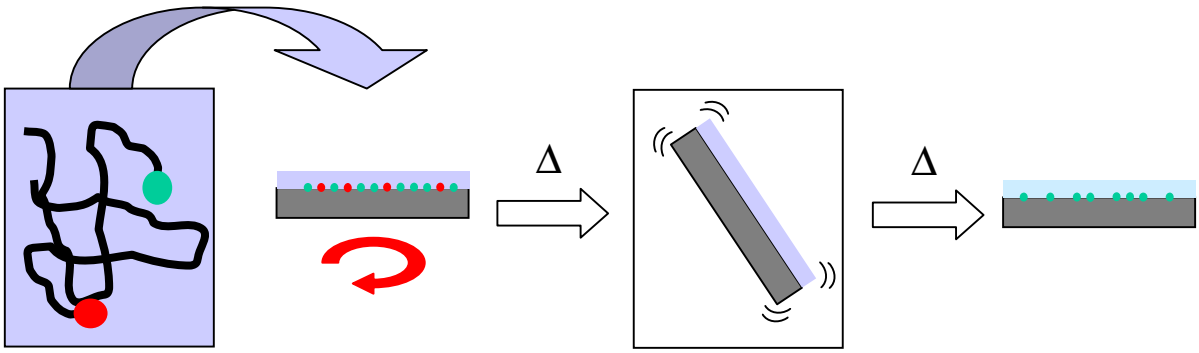


Figure VI-7 Préparation des couches d'ancrage par greffage de polystyrène sur la surface. En variant les concentrations des chaînes possédant une extrémité réactive et des chaînes possédant une extrémité non réactive, on peut contrôler les propriétés d'ancrage (cf. §VI.C.4).

On fabrique par ce procédé un wafer de silicium recouvert d'une couche de polystyrène plus fine d'épaisseur 3.6 nm, qu'on assemble en cellule fine avec une contre-lame planaire fort. On introduit le cristal liquide 5CB en phase nématique. L'orientation n'est pas très homogène : la contre-lame n'impose pas de direction sur le substrat. La mémoire est forte et a fixé la direction résultant de l'écoulement dans la cellule lors de son remplissage. Si l'on chauffe jusqu'à passer en phase isotrope et que l'on revient dans la phase nématique, les orientations sur la lame ne sont pas modifiées. Enfin, l'ancrage est planaire.

Le contrôle de l'épaisseur du dépôt nous permet donc de faire varier l'ancrage de conique dégénéré sans mémoire (correspondant au taux de greffage le plus fort) à planaire avec forte mémoire (lorsque seulement 1% de polystyrène possède une extrémité réactive). Les propriétés de surface sont alors étudiées pour les dépôts sur substrat ITO. Les ancrages obtenus sont résumés dans le Tableau VI-3. Les mesures de l'angle zénithal de l'axe facile par rapport à la normale et la longueur d'extrapolation $L_\perp$ de l'ancrage sont reportées sur la Figure VI-8. Ces valeurs sont mesurées au moins 12 heures après l'introduction du cristal liquide pour laisser l'ancrage se stabiliser. On constate en effet que l'énergie de l'ancrage zénithal se renforce dans les premières heures au contact du cristal liquide avant de se stabiliser.

L'ancrage est conique, sans mémoire, pour les épaisseurs de polystyrène correspondant à un régime de brosse (h^2/S devient grand devant 1). L'énergie de l'ancrage reste très faible (cf. Figure VI-8), mais se renforce lorsque l'épaisseur de polystyrène diminue. Puis l'angle de l'axe facile saute brusquement vers 90°, indiquant la transition vers un ancrage planaire. De plus, la couche d'ancrage mémorise maintenant l'orientation donnée par la contre-lame. D'une manière qualitative, on peut donc dire que les coefficients d'énergie α et β de notre modèle de l'énergie d'ancrage augmentent lorsque l'épaisseur diminue, leur rapport restant constant jusqu'à la transition vers le planaire où β/α devient brusquement inférieur à ½.

	Composition	Epaisseur ***h*** mesurée sur Wafer de Silicium[16]	h^2/S	Type d'ancrage sur ITO	Mémoire
1	**0.05** - 4.95 - *95*	3,1 nm	0.58	Planaire	Forte
2	**0.1** - 4.9 - *95*	3,7 nm	1	Planaire[17]	Oui
3	**0.25** - 4.75 - *95*	4,9 nm	2,4	Conique	Non
4	**0.5** - 4.5 - *95*	6,7 nm	6	Conique	Non
5	**5** - 0 - *95*	14,3 nm	58,5	Conique	Non

Tableau VI-3 Variation de l'ancrage du 5CB en fonction de l'épaisseur de polystyrène déposée (MW = 30000g/mol). Les trois pourcentages sont respectivement les fractions massiques de polymère réactif (**en gras**), de polymère non réactif et de *toluène*. La somme des fractions de polymères représente toujours 5% de la solution. *S* est la surface moyenne occupée par une chaîne.

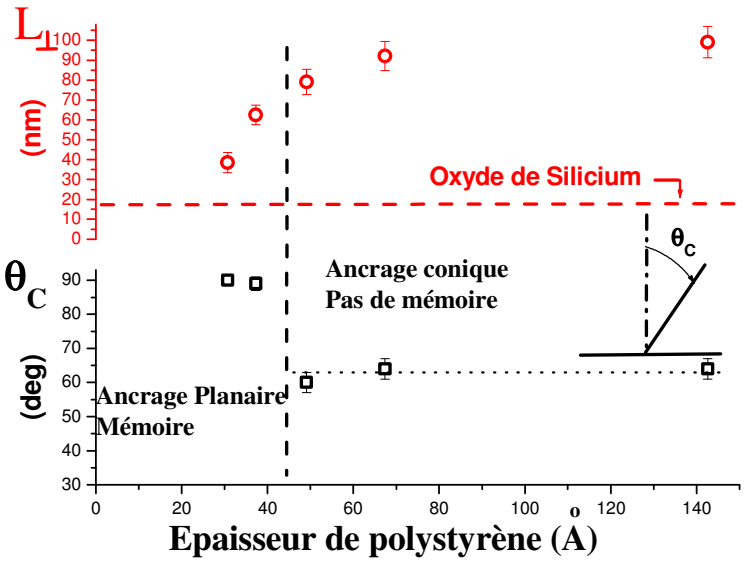


Figure VI-8 Variation de la longueur d'extrapolation $L_\perp$ de l'ancrage (en haut) et de l'angle zénithal de l'axe facile (en bas) en fonction de l'épaisseur de la couche de polystyrène déposé. Le cristal liquide est du 5CB. La longueur d'extrapolation de l'ancrage du 5CB sur un dépôt d'oxyde de silicium est donnée à titre indicatif (paramètre de dépôt : épaisseur "équivalente incidence normale 45nm", angle d'évaporation 60°, donnant un ancrage planaire avec le 5CB).

Si l'on compare la longueur d'extrapolation d'une couche d'oxyde de silicium imposant un ancrage planaire fort, on constate que les énergies d'ancrage des couches de polystyrène sont

[16] Lors de ces expériences, il n'était pas encore possible de mesurer l'épaisseur des dépôts de polystyrène sur ITO car nous ne disposions pas d'un ellipsomètre spectroscopique. Des dépôts ont donc été faits dans les mêmes conditions sur wafer de silicium. C'est un système bien mieux défini pour l'ellipsométrie, nous permettant de vérifier l'évolution de l'épaisseur de polymère lorsque qu'on fait varier le rapport Polystyrène greffable/Polystyrène non greffable.

[17] Le comportement de l'échantillon 2 lors de l'introduction du cristal liquide est particulier. En fait, il s'agit d'une transition d'ancrage au cours du temps après introduction du cristal liquide. Dans un premier temps, l'ancrage est conique, avec un peu de mémoire. Puis au bout d'une heure environ, l'ancrage devient planaire. Cette transition n'est pas due à la température, qui se stabilise en quelques minutes, mais est attribuée à la pénétration progressive de la couche d'ancrage par le cristal liquide. Cependant, on retrouve l'ancrage conique lorsqu'on chauffe l'échantillon près de la transition.

environ 2 à 6 fois plus faibles. Ce système de brosse de polystyrène est donc très intéressant puisqu'il nous permet de contrôler la mémoire de la surface ainsi que la force de l'ancrage zénithal en conservant des énergies de l'ancrage zénithal variant de raisonnables à très faibles.

Les hypothèses envisagées pour expliquer cette transition d'ancrage due à l'épaisseur de la couche d'ancrage sont présentées dans la discussion (cf. §VI.C.9 page 105)

Mais cette transition d'ancrage Conique ←→ Planaire à l'interface polystyrène greffé/5CB en fonction de l'épaisseur de la couche d'ancrage est très brutale : on passe d'un ancrage dont l'axe facile est incliné d'environ 65° à un ancrage planaire lorsque l'épaisseur de polystyrène déposé varie de seulement 1.3 nm. Or chaque point mesuré nécessite la fabrication d'une nouvelle cellule, et il est difficile de contrôler précisément l'épaisseur de la couche d'ancrage dans cet intervalle étroit. Il n'est donc pas très aisé de fabriquer une série d'échantillons permettant d'étudier continûment la variation de l'ancrage. C'est pourquoi nous avons estimé plus pratique de chercher les transitions de l'ancrage en fonction de la température.

5. Transition d'ancrage en fonction de la température

Interface Polystyrène/5CB

Nous avons donc greffé sur de l'ITO une couche d'ancrage de polystyrène d'une épaisseur d'environ 10 nm. La lame ainsi préparée est assemblée avec une contre-lame (couche d'ancrage planaire fort) pour former une cellule d'une épaisseur d'environ 1,75 µ. On fait varier la température. On mesure en premier le seuil de cassure de l'ancrage vers l'homéotrope ($L_\perp$). L'angle d'inclinaison de l'axe facile par rapport à la normale est ensuite obtenu en ajustant les paramètres α, β et U_F dans un programme de simulation numérique sous Mathcad, les autres paramètres du cristal liquide étant tirés de la littérature (anisotropie élastique, indices optiques [Karat, et al. 1977], ou de nos mesures ($L_\perp$). Les résultats sont reportés sur la Figure VI-9.

Aucune transition d'ancrage n'a été mise en évidence sur ce système entre 5°C et 35°C[18] : l'ancrage reste conique sur toute cette gamme. Si l'on descend encore la température, le cristal liquide finit par cristalliser. Les valeurs de α et β calculées sont données sur la Figure VI-10. On constate que l'énergie de l'ancrage zénithal se renforce lorsque la température diminue, ce qui est ce à quoi on s'attend.

[18] Bien que la plage nématique du 5CB aille de 22°C à 35°C, il est possible de conserver le cristal liquide en phase nématique en dessous de 22°C. Le cristal liquide est alors en surfusion. Cette absence de cristallisation est favorisée par le confinement du cristal liquide dans une cellule d'épaisseur inférieure à 2 microns, utilisée dans cette étude.

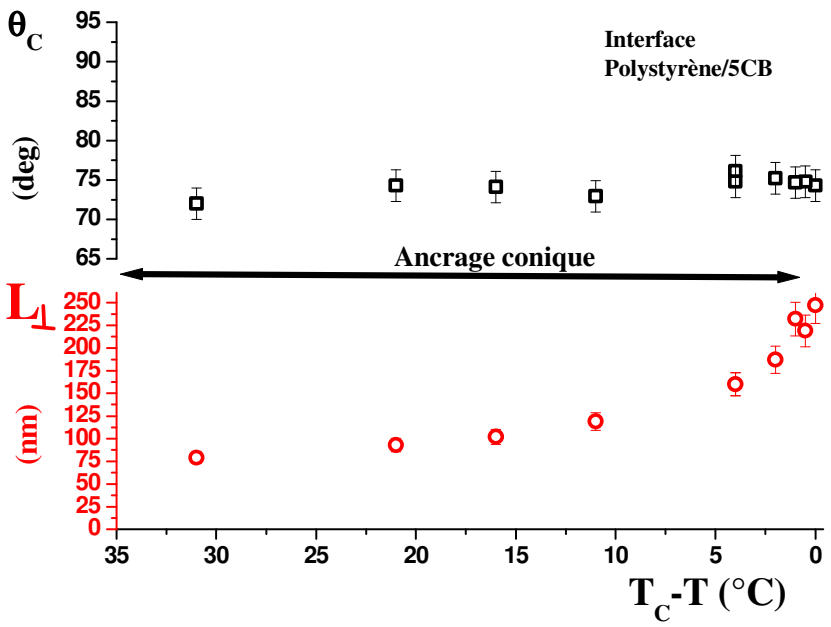


Figure VI-9 Variation de la longueur d'extrapolation $L_\perp$ de l'ancrage (en bas) et de l'angle zénithal de l'axe facile (en haut) en fonction de T_C-T. L'axe des température est inversé de sorte que les températures les plus élevées sont situées à droite. La couche de polystyrène a une épaisseur de 10 nm, le cristal liquide est du 5CB.

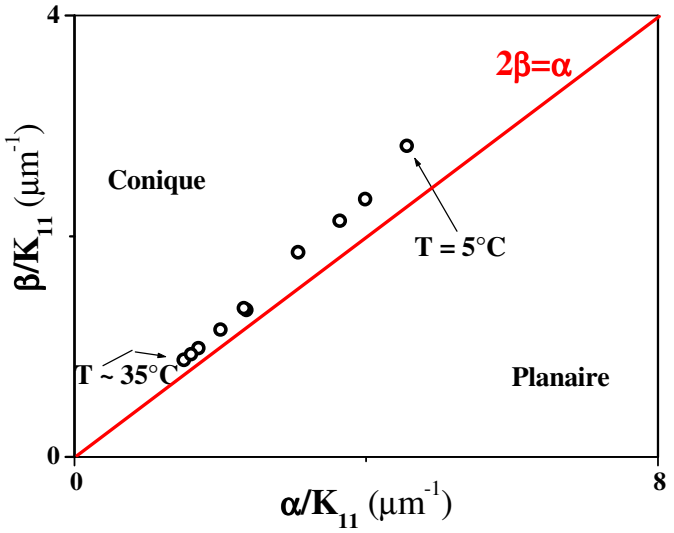


Figure VI-10 Variation des paramètres α et β (normalisés par rapport à la constante élastique K_{11}) de la modélisation de l'énergie d'ancrage.

Les valeurs calculées de α et β nous permettent de calculer $L_{//}$

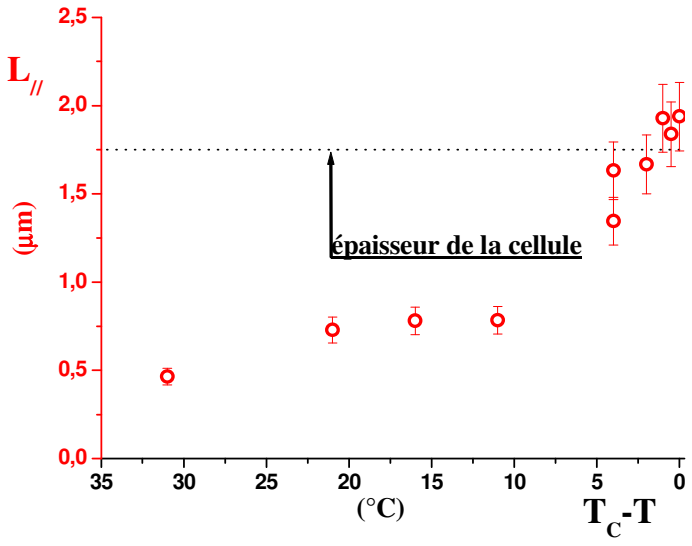


Figure VI-11 Variation de la longueur d'extrapolation $L_{//}$ de l'ancrage en fonction de T_C-T. L'axe des abscisses T_C-T est inversé de sorte que les températures les plus élevées sont situées à droite, comme d'habitude. $L_{//}$ est calculée à partir des valeurs de α et β de la Figure VI-10 et de l'Équation V-6 page 68.

En comparant les résultats de mesure de $L_{//}$ avec l'épaisseur de la cellule (cf. Figure VI-11), on s'aperçoit que l'ancrage conique devrait être cassé au dessus de T_C-T = 1°C. Or ce n'est pas ce qu'on observe dans la cellule puisque les domaines jumeaux ne disparaissent qu'à moins de 0.5°C de la température de transition nématique ←→ isotrope. Ceci peut-être la première mise en évidence de la limite de validité de notre modèle de l'énergie d'ancrage à 2 coefficients α et β. En effet, s'il faut prendre en compte un ordre supplémentaire $\gamma \cos(6\theta_S)$ dans le développement en série de Fourier de l'énergie d'ancrage, les longueurs d'extrapolations de l'ancrage conique deviennent

$$L_{\perp} = \frac{k_{33}}{|2\alpha + 4\beta + 6\gamma|} \qquad \text{pour } \theta_S = 0 \qquad \textbf{Équation VI-1}$$

$$L_{//} = \frac{k_{11}}{|2\alpha - 4\beta + 6\gamma|} \qquad \text{pour } \theta_S = \pi/2 \qquad \textbf{Équation VI-2}$$

L'angle conique est également modifié et il n'est pas possible d'obtenir les trois coefficients d'énergie à partir des 2 mesures expérimentales. De plus, les ancrages possibles se multiplient et le "diagramme de phase" correspondant devient très complexe.

Le deuxième système candidat à une transition d'ancrage est une couche de polystyrène d'épaisseur plus faible sur ITO. Dès l'introduction du cristal liquide 5CB, l'ancrage est conique. Puis il devient planaire à température ambiante. Si l'on chauffe immédiatement, l'ancrage redevient conique. Mais après quelques temps de vieillissement, aucune transition d'ancrage n'a pu être mise en évidence en chauffant l'échantillon avant que le cristal liquide ne passe en phase isotrope. En observant l'échantillon, on remarque cependant que l'ancrage est conique dans l'interpixel. Deux explications peuvent être envisagées :

- le substrat de verre peut être plus susceptible de former des liaisons covalentes avec la tête réactive du polymère. L'épaisseur de polymère pourrait donc être plus importante dans l'interpixel que sur l'électrode en ITO.
- Si le substrat favorise un ancrage planaire et la couche polymère un ancrage conique, l'ancrage résultant d'une couche de polymère sur le substrat planaire sera une combinaison de ces deux ancrages. On peut donc imaginer que, pour une couche de polymère d'épaisseur identique, l'interaction avec le substrat varie avec la nature du substrat.

Interface Polystyrène/7CB

Pour mettre en évidence les différentes phases prévues par le modèle, nous avons conservé la couche d'ancrage de polystyrène d'une épaisseur d'environ 10nm et changé de cristal liquide. Le cristal liquide E7[19] permet d'élargir la gamme de température puisqu'il reste nématique de -10°C à 58°C. Aucune transition de l'ancrage du E7 sur une couche d'ancrage polystyrène n'a été observée entre la température ambiante et sa température de transition nématique-isotrope. De plus, des études préliminaires ont révélé une hystérésis des propriétés d'ancrage : les seuils de tension de cassure mesurés en montant la température sont différents de ceux mesurés en la baissant. Nous attribuons ce comportement à la complexité introduite par le mélange de cristaux liquides, pouvant entraîner des phénomènes de ségrégation dans la couche d'ancrage. Nous sommes donc retournés vers la recherche d'un corps pur.

Le 7CB est le cristal liquide le plus proche du 5CB. Son interaction avec la couche d'ancrage polystyrène s'est cependant révélée beaucoup plus intéressante. Ce cristal liquide est introduit à 60°C dans une cellule hybride Polystyrène/SiO 60°, et de ce fait dans sa phase isotrope. Le refroidissement vers la phase nématique permet de constater que la direction imposée par la contre-lame Si0 60° s'est bien transmise à la lame Polystyrène (l'extinction est excellente entre polariseurs croisés, l'orientation de la lame SiO 60° étant parallèle aux axes des polariseurs). Proche de la température T_C de transition Nématique ←→ Isotrope, les domaines coniques jumeaux sont mis en évidence par leur ligne de séparation. Mais l'angle d'inclinaison de l'axe facile par rapport à la normale augmente lorsque la température diminue et l'ancrage devient planaire 12°C en dessous de T_C. (cf. Figure VI-12). A notre connaissance, c'est la première mesure quantitative de la transition d'ancrage du conique vers le planaire en fonction de la température sur un substrat solide.

On constate que les cassures d'ancrage se produisent pour des champs électriques très faibles (U_C < 3V/µ sur toute la gamme de température mesurée). De plus, l'énergie d'ancrage augmente lorsque la température diminue puis stagne sur une gamme de température de 6°C dans la partie conique juste avant la transition, puis augmente à nouveau dans la phase planaire.

Les valeurs de α et β calculées sont données sur la Figure VI-13. α et β augmentent lorsque la température diminue. Contrairement à ce qu'on a pu observer sur l'interface polystyrène 5CB, on peut voir le rapport β/α constamment diminuer sur une large gamme de température,

[19] Le cristal liquide E7 est un mélange commercial de cristaux liquides de composition :
- 47% 5CB
- 25% 7CB : 4-Heptyl-4'-**C**yano**B**iphényl. Ce cristal liquide est de même nature que le 5CB, mais sa chaîne aliphatique comporte deux groupes méthyle de plus.
- 18% 8OCB : 4-Octyl-**O**xy- **C**yano**B**iphényl
- 10% 5CT : 4-Pentyl-4'-**C**yano**T**erphenyl

jusqu'à la transition ($\beta/\alpha = ½$ à T~30°C). De plus, le champ électrique de cassure de l'ancrage vers l'homéotrope stagne juste avant la transition dans la partie conique.

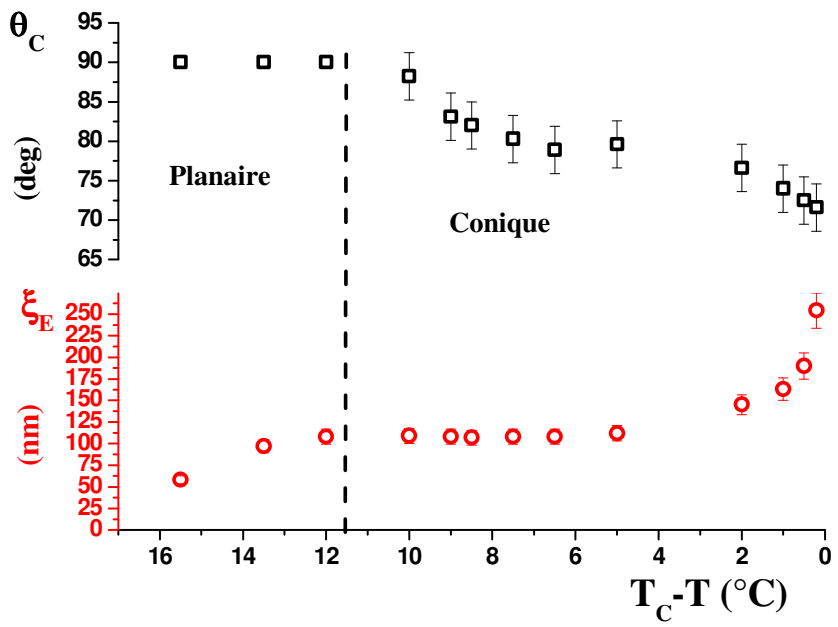


Figure VI-12 Variation de la longueur de cohérence électrique ξ_E correspondant à la cassure de l'ancrage (en bas) et de l'angle zénithal de l'axe facile (en haut) en fonction de T_C-T. L'axe des abscisses T_C-T est inversé de sorte que les températures les plus élevées sont situées à droite, comme d'habitude. La couche de polystyrène a une épaisseur de 10 nm, le cristal liquide est du 7CB.

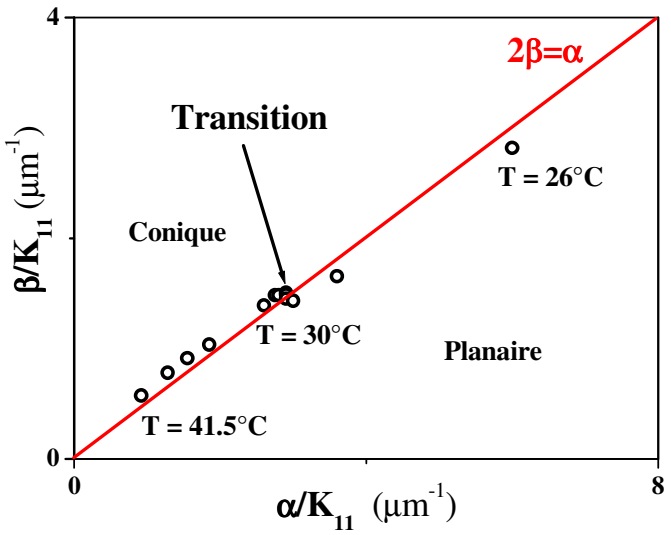


Figure VI-13 Variation des paramètres α et β (normalisés par rapport à la constante élastique K_{11}) de la modélisation de l'énergie d'ancrage. La transition Conique ←→ Planaire a lieu vers 30°C.

Les valeurs calculées de α et β nous permettent de calculer $L_{//}$ (cf. Figure VI-14 ci-dessous).

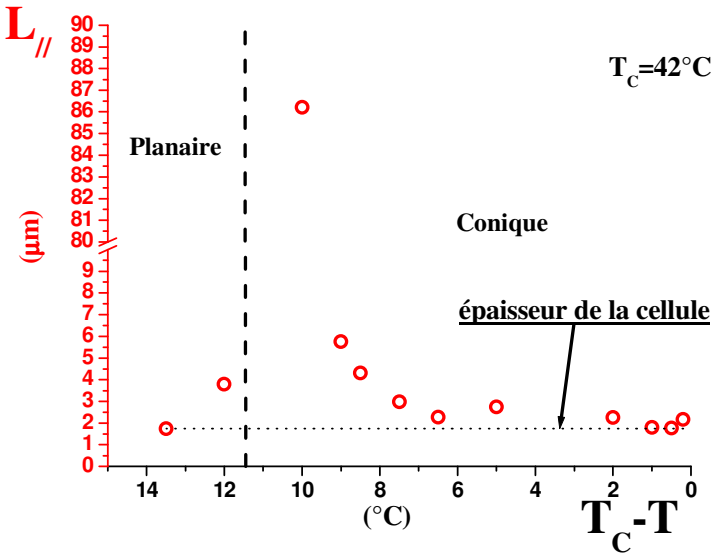


Figure VI-14 Variation de la longueur d'extrapolation $L_{//}$ de l'ancrage en fonction de T_C-T. L'axe des abscisses T_C-T est inversé de sorte que les températures les plus élevées sont situées à droite, comme d'habitude. $L_{//}$ est calculée à partir des valeurs de α et β de la Figure VI-13 et de l'Équation V-6 page 68.

Les valeurs de $L_{//}$ calculées sont supérieures à l'épaisseur de la cellule dans toute la gamme de température. On s'attend donc à ce que l'ancrage conique soit constamment cassé vers le planaire. Or, ce n'est pas ce que l'on observe dans la cellule, sauf très proche de la transition nématique-isotrope et proche de la transition Conique ←→ Planaire. Ceci est peut-être un nouveau signe de la limitation de notre modèle restreint à deux coefficients.

6. Coexistence de deux textures sous champ électrique : cassure du 1er ordre

On continue de baisser la température. La cellule est maintenant étudiée en appliquant un champ électrique. On constate l'existence d'une tension U_e pour laquelle on a équilibre entre deux domaines de biréfringences différentes (cf. Figure VI-15).

Les domaines apparaissant comme les plus clairs sur la Figure VI-15 correspondent à la texture de gauche sur la Figure VI-16, les plus sombres correspondant à la texture hybride de droite. La compatibilité de la figure conoscopique de la texture sombre avec celle d'une texture hybride a été vérifiée.

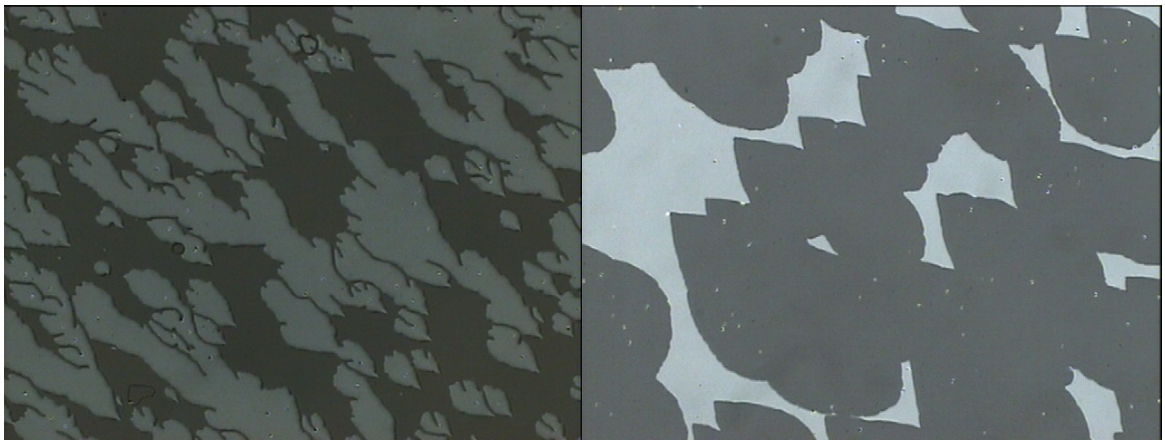


Figure VI-15 Coexistence des deux domaines à la tension d'équilibre U_e à une température de 25°C (gauche) et 17°C (droite)

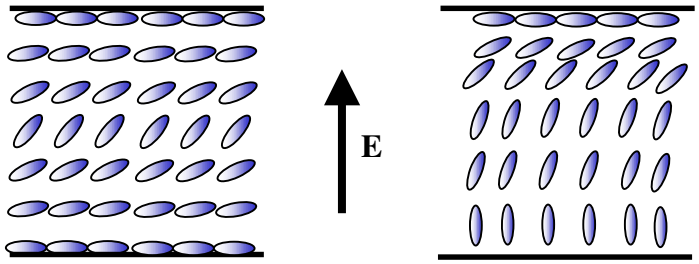


Figure VI-16 Texture des deux domaines "Homogène" et "Hybride" observés sous champ.

Les deux domaines coexistent. Si l'on augmente le champ électrique, le domaine "Hybride" gagne sur le domaine "Homogène". Tout ceci est caractéristique [Jérôme 1991] d'une transition d'ancrage du 1er ordre à la surface polystyrène/7CB.

Les frontières des domaines observés sur la Figure VI-15 droite ont l'air beaucoup mieux définies que celles observées dans la Figure VI-15 gauche, qui présente des structures digitales. Nous pensons que l'ancrage à basse température sur la lame polystyrène correspond à un comportement que nous nous attendons à trouver pour un ancrage anti-conique. D'autres observations détaillées au §VI.C.7 viennent étayer cette hypothèse.

Lorsque le champ est coupé et que la cellule est revenue en texture uniforme planaire-planaire, on note que la surface est marquée dans les zones où se situait la texture hybride : entre polariseurs croisés, la cellule orientée parallèlement à l'axe des polariseurs, la surface a un aspect moutonneux, attribué à un glissement de l'ancrage. Ceci suggère une modification de la surface à l'endroit où les domaines hybrides ont été créés. Lorsque l'on repasse dans la phase conique, cet aspect moutonneux disparaît.

On étudie maintenant la variation de biréfringence de la cellule en fonction de la tension appliquée. Pour mesurer la biréfringence absolue dans la cellule en fonction du champ, nous avons procédé de la façon suivante :

- Mesure à champ nul de la biréfringence l_0 de la cellule à l'aide du compensateur
- Mesure de la variation de la biréfringence en fonction du champ à l'aide du montage expérimental décrit au §IV.C page 54. Mais puisque la variation de biréfringence est

importante, nous ne pouvons plus la considérer comme linéaire par rapport au signal optique. En réécrivant l'Équation IV-3 page 55, et en tenant compte du passage par un maximum d'intensité $I=\frac{I_0}{2}$ lorsque $\delta l = -\frac{\lambda_0}{4}$ on a alors :

$$\delta l = -\frac{\lambda_0}{2\pi}\mathrm{Arcsin}\left(2\frac{I}{I_0}\right) \qquad \text{pour } -\frac{\lambda_0}{4} \leq \delta l \leq 0 \qquad \textbf{Équation VI-3}$$

$$\delta l = -\frac{\lambda_0}{2}+\frac{\lambda_0}{2\pi}\mathrm{Arcsin}\left(2\frac{I}{I_0}\right) \qquad \text{pour } -\frac{3\lambda_0}{4} \leq \delta l \leq -\frac{\lambda_0}{4} \qquad \textbf{Équation VI-4}$$

La biréfringence absolue vaut $l = l_0 - \delta l$. La précision sur la mesure au compensateur est estimée meilleure que 6 nm. Une erreur supplémentaire est introduite lors du raccordement des courbes au passage du maximum d'intensité. Cependant, pour une tension de l'ordre de quatre fois le seuil de Fréedericksz, la biréfringence est de l'ordre d'un dixième de la biréfringence l_0 à champ électrique nul. C'est cohérent avec la longueur de cohérence électrique estimée à un dixième de l_0 pour cette tension. Nous pensons donc que la précision est suffisante pour tirer quelques informations :

- L'existence ou non d'un seuil de Fréedericksz permet de déterminer si l'ancrage est conique ou planaire/anti-conique.
- La présence ou non d'un seuil de cassure premier ordre.

On mesure la biréfringence de la cellule en fonction de la tension appliquée. Les mesures effectuées dans la phase conique pour des températures comprises entre T_C-5.5°C et T_C montrent une cassure de l'ancrage du 2nd ordre (non représentée sur la Figure VI-17). Pour les températures inférieures, à T_C-5.5°C, les mesures mettent clairement en évidence une boucle d'hystérésis attribuée à une cassure du 1er ordre. Plusieurs comportements types, représentés sur la Figure VI-17, sont mis en évidence.

La cassure du 1er ordre de l'ancrage planaire est prévue par le modèle de l'énergie d'ancrage à 2 coefficients, présenté au chapitre V. La boucle d'hystérésis indique que nous sommes dans la zone référencée Planaire 1, et que nous nous approchons de l'ancrage anti-conique. La cassure 1er ordre de l'ancrage conique par contre ne correspond pas à un tel modèle. L'introduction d'un terme supplémentaire $\gamma\cos(6\theta_S)$ avec $\gamma < 0$ est nécessaire pour l'expliquer.

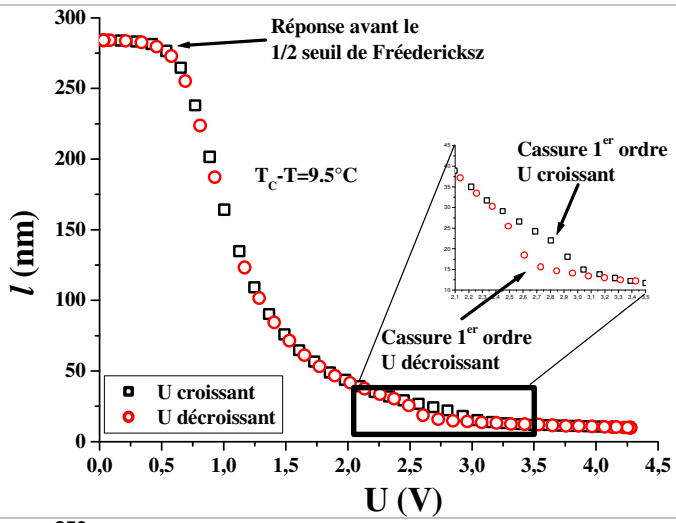
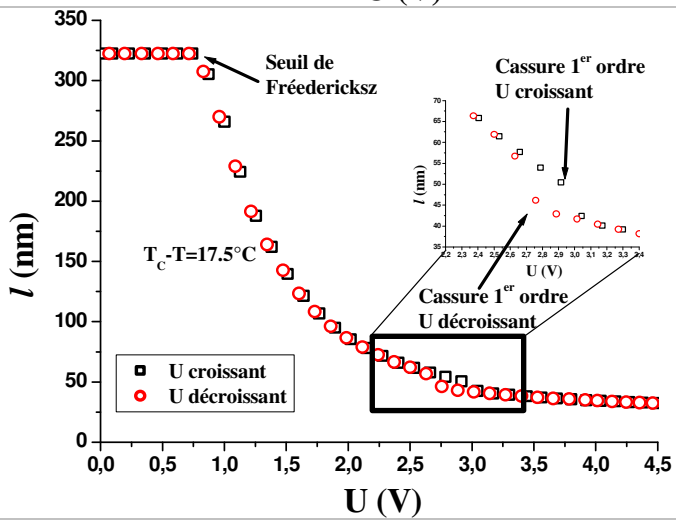
(a) Ancrage conique Les molécules commencent à se réorienter dans la cellule avant le ½ seuil de Fréedericksz.	
(b) Ancrage planaire La biréfringence ne change pas jusqu'au seuil de Fréedericksz.	

Figure VI-17 Variation de la biréfringence de la cellule en fonction de la tension appliquée à deux températures différentes. La cellule est constituée d'une lame de polystyrène (dépôt de 10 nm) assemblée avec une contre-lame imposant un ancrage planaire fort. Le cristal liquide est du 7CB. L'ancrage de la lame polystyrène varie avec *T* : conique **(a)** et planaire **(b)**. Les carrés représentent les mesures faites en augmentant la tension, les cercles en diminuant la tension, une fois le seuil de cassure 1er ordre dépassé.

7. Mise en évidence et observations de la phase anti-conique

Lorsque la température est inférieure à 20°C, l'hystérésis est irréversible (cf. Figure VI-18). Si on observe bien un saut de biréfringence en augmentant la tension, aucun saut de biréfringence n'est observé en la baissant. De plus, les biréfringences de la cellule aux champs faibles ne coïncident plus à l'aller et au retour.

Ancrage anti-conique
La biréfringence ne change pas jusqu'au seuil de Fréedericksz. Après la cassure 1er ordre, la biréfringence de la texture à champ nul est environ la moitié de celle de la texture de départ.

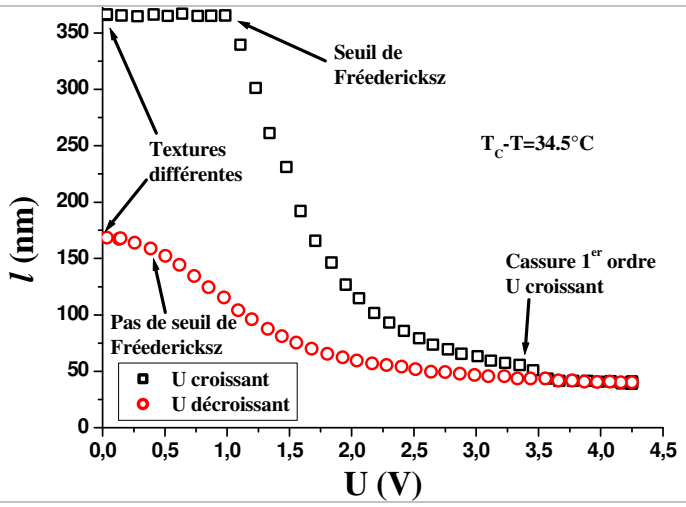


Figure VI-18 Variation de la biréfringence de la cellule en fonction de la tension appliquée à basse température. La cellule est constituée d'une lame de polystyrène (dépôt de 10 nm) assemblée avec une contre-lame imposant un ancrage planaire fort. Le cristal liquide est du 7CB. L'ancrage de la lame polystyrène est anti-conique. Les carrés représentent les mesures faites en augmentant la tension, les cercles en diminuant la tension, une fois le seuil de cassure 1er ordre dépassé.

L'absence de seuil de Fréedericksz au retour signifie que l'ancrage sur une des lames n'est plus planaire. La forte valeur de la variation de biréfringence mesurée pour des faibles tensions indique que l'angle d'inclinaison par rapport à la surface est très élevé, proche de l'homéotrope. La texture stable à champ nul est une texture hybride Planaire-Homéotrope. Dans l'approximation uni-constante élastique, et pour des ancrages forts aux deux lames, la biréfringence de la texture hybride vaut exactement la moitié de la biréfringence de la texture planaire. Comme k_{33} est supérieur à k_{11} (la déformation en flexion est plus coûteuse en énergie que la déformation en éventail), l'énergie de déformation élastique est minimisée en tirant le directeur vers la normale. Ceci a pour effet de diminuer légèrement la biréfringence totale de la texture hybride. C'est effectivement ce que l'on constate puisque le rapport des biréfringences des deux textures vaut 0.45.

Nous interprétons cette stabilité de l'ancrage homéotrope issu de la cassure premier ordre comme la première observation, à notre connaissance, de l'ancrage anti-conique prédit par notre modèle de l'énergie de l'ancrage zénithal à 2 coefficients (cf. §**V** page 65).

Les valeurs des sauts de biréfringence correspondant à la cassure 1er ordre et la tension à laquelle ce saut se produit sont mesurées en fonction de la température et récapitulées dans la Figure VI-19 ci-dessous. Les mesures sont assez bruitées, surtout pour celles effectuées dans les phases conique et planaires. Les mesures effectuées en baissant la tension sont également plus bruitées. Les sources possibles de ce bruit de mesure sont discutées au §VI.C.9 page 105.

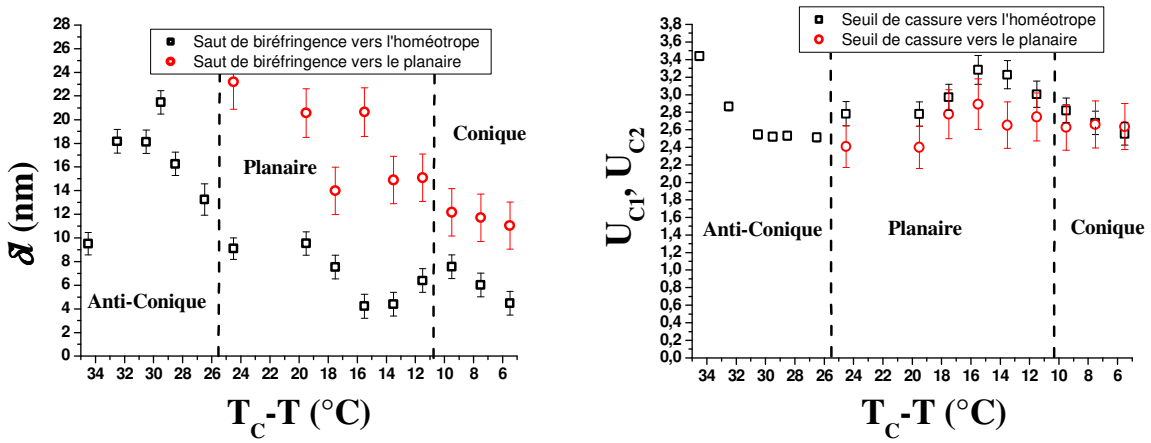


Figure VI-19 Saut de biréfringence et tension correspondant à la cassure 1er ordre. U_{C1} est la tension de cassure 1er ordre lorsque l'on augmente la tension, U_{C2} (s'il existe) lorsque l'on diminue la tension depuis $U > U_{C1}$.

En principe, à partir des valeurs mesurées U_{C1} des tensions de cassure 1er ordre, nous pouvons calculer ξ_{E1} et utiliser l'Équation V-16 page 72 pour obtenir une première relation entre les coefficients α et β de l'énergie d'ancrage. De plus, si l'on fait l'approximation que le saut de biréfringence δl ne provient que de la cassure du directeur de la surface anti-conique, alors

$$\delta l \sim \xi_{E1} \int_0^{\theta_{C1}} \left(\frac{n_{//}.n_{\perp}}{\sqrt{n_{//}^2.\cos^2\theta + n_{\perp}^2.\sin^2\theta}} - n_{\perp} \right) \frac{d\theta}{\sin\theta} \qquad \textbf{Équation VI-5}$$

qui nous permet de calculer θ_{C1}. En réinjectant la valeur de θ_{C1} dans l'Équation V-13 page 71, on obtient une seconde relation sur α et β, que l'on peut donc déterminer en résolvant un système de deux équations à deux inconnues. Cependant, les résultats obtenus ne cadrent pas avec les observations : certains des couples (α, β) calculés à partir des mesures réalisés dans le domaine anti-conique sont situés dans le domaine planaire du plan (α, β). Le raffinement des calculs en utilisant une méthode de simulation numérique pour éliminer l'approximation faite dans l'Équation VI-5 ne résout pas ce problème. Là encore, nous y voyons une influence du terme d'ordre supplémentaire, qui sera également discutée au §VI.C.9.

Enfin, on constate que pour l'ancrage anti-conique, il n'existe pas de saut au retour vers la tension nulle. En fait, le passage de la texture Hybride à la texture Homogène se fait par le mécanisme expliqué au §VI.C.8 ci-dessous.

8. Etude du retour à la texture homogène dans le régime anti-conique

Dans une cellule polystyrène – planaire fort, on applique un champ électrique supérieur au seuil de cassure 1er ordre, puis on le coupe lentement. Le cristal liquide se trouve alors en texture hybride planaire – homéotrope. Cette texture coûte de l'énergie de distorsion, contrairement à la texture planaire – planaire qui n'est pas distordue.

Si l'on diminue la température pour que l'ancrage soit anti-conique, alors la texture hybride devient métastable. Même si cette texture coûte plus d'énergie de déformation élastique que la texture homogène, il ne peut pas transiter vers ce dernier sauf par propagation de lignes de

défaut. D'où la nécessité de points de nucléation pour pouvoir revenir vers la zone homogène. Ce sont les billes servant d'espaceurs, ou une impureté, qui vont jouer le rôle de points de nucléation. Ceci est complètement différent de ce que nous observons à plus haute température dans les phases planaire et conique, où la texture hybride est instable et éclate en tout points de la cellule (Le phénomène est alors trop rapide pour l'étudier avec nos moyens d'observation).

Dans la phase anti-conique, on observe que la texture homogène gagne progressivement sur la texture hybride. Les deux zones sont alors séparées par une paroi qui se déplace à vitesse très rapide lorsqu'on est proche de la température de transition Anti-conique ←→ Planaire. Lorsque l'on diminue la température, la vitesse de déplacement de la paroi ralentit. A 34,5°C en dessous de la température T_C de transition Nématique-Isotrope, la vitesse est suffisamment ralentie pour que la cellule soit étudiée correctement. On voit clairement la coexistence des orientations planaire et homéotrope sur la lame polystyrène et des photos sont prises à intervalles réguliers (cf. Figure VI-20). Les zones de la texture homogène ont la forme d'un "bateau", avec deux dimensions caractéristiques r_1 et r_2 correspondant respectivement au petit axe et au grand axe. Le grand axe est parallèle à la direction d'orientation imposée par la contre-lame. La forme des frontières entre les textures hybride et homogène porte des informations sur l'anisotropie élastique du cristal liquide. On voit également que lorsque deux domaines se rencontrent, les parois coalescent.

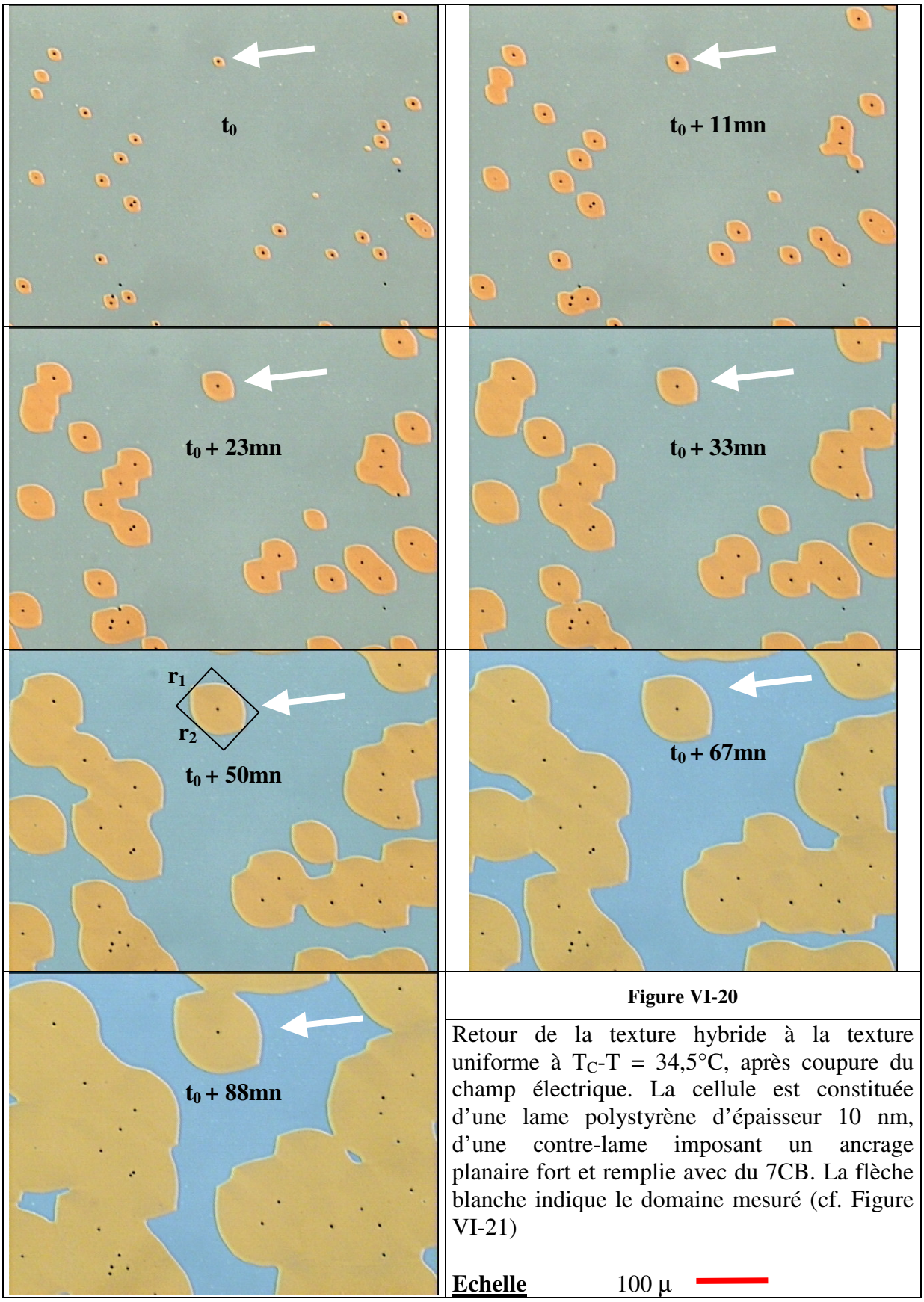


Figure VI-20

Retour de la texture hybride à la texture uniforme à T_C-T = 34,5°C, après coupure du champ électrique. La cellule est constituée d'une lame polystyrène d'épaisseur 10 nm, d'une contre-lame imposant un ancrage planaire fort et remplie avec du 7CB. La flèche blanche indique le domaine mesuré (cf. Figure VI-21)

Echelle 100 µ

Les valeurs mesurées de r_1 et r_2 sont reportées sur la Figure VI-21. On constate que les vitesses de propagation du défaut dans les deux directions orthogonales sont constantes.

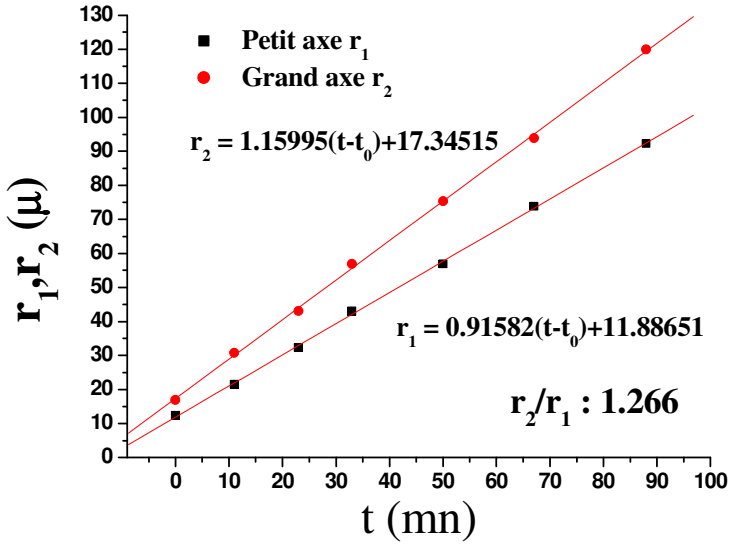


Figure VI-21 Variation des petit et grand axes r_1 et r_2 au cours du temps du domaine repéré par la flèche blanche sur la Figure VI-20, après coupure du champ électrique (T_C-T=34,5°C)

Dans l'hypothèse simpliste que l'ancrage anti-conique est suffisamment fort pour que le directeur reste homéotrope dans la texture hybride, la différence d'énergie par unité de surface entre les deux textures dans une cellule d'épaisseur ***d*** vaut

$$\Delta E = \frac{K\pi^2}{8d} - \alpha \qquad \textbf{Équation VI-6}$$

Le moteur de la force agissant sur la ligne de défaut est cette différence d'énergie entre les deux domaines. Comme la vitesse est constante, cette d'énergie est entièrement dissipée par la viscosité dans le volume et à la surface. L'énergie du mur n'intervient pas.

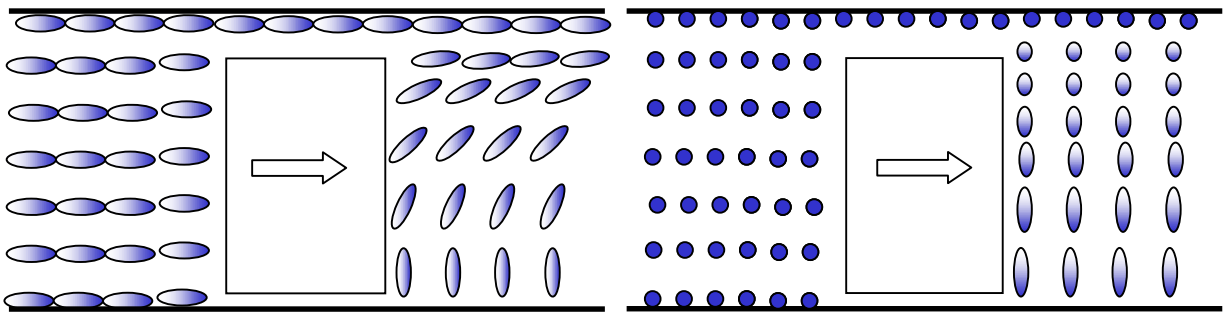


Figure VI-22 Propagation de la ligne de défaut
Gauche Propagation selon le directeur, imposé par la contre-lame planaire fort.
Droite Propagation perpendiculairement au directeur

A la basse température, le retour vers la texture homogène est très lent (ce n'est pas un phénomène inertiel), mais sans point d'accrochage du mur de défaut sur la surface (pas de "pinning"). Ceci indique un système visqueux, sans friction solide. Une étude statique et dynamique des défauts représentés sur la Figure VI-22 nous donnerait des informations sur l'ancrage, sur la viscosité de surface et l'éventuelle réorganisation de l'interface polystyrène/cristal liquide.

9. Discussion

On ne connaît pas les causes microscopiques de l'ancrage, mais on peut émettre des hypothèses pour expliquer les transitions d'ancrage observées :

Transition Conique ←→ Planaire en fonction de la densité de greffage de polystyrène

La pénétration du cristal liquide dans les chaînes de polystyrène résulte en un gradient d'ordre nématique ∇S. Lié à la solubilité du polymère dans le cristal liquide, on s'attend à ce que ∇S augmente lorsque la température augmente. Le cristal liquide nématique possède une densité de quadrupole électrique **q** = e**Q**, à l'origine du phénomène d'ordo-électricité [Durand 1990]. Ce désordre apporte une contribution à l'énergie d'ancrage :

$$W_{ordo}(\theta_S) = \frac{9}{8\,\varepsilon\varepsilon_0} e^2 \xi_P (\nabla S)^2 (\cos^2\theta_S - 1/3)^2 \qquad \textbf{Équation VI-7}$$

où *e* est de l'ordre de 300mV.
ξ_P est la longueur de pénétration de l'ordre du cristal liquide dans la couche d'ancrage (cf. Figure VI-23). ξ_P est de l'ordre du nm
∇S est de l'ordre de $\xi_P^{-1} S_V$

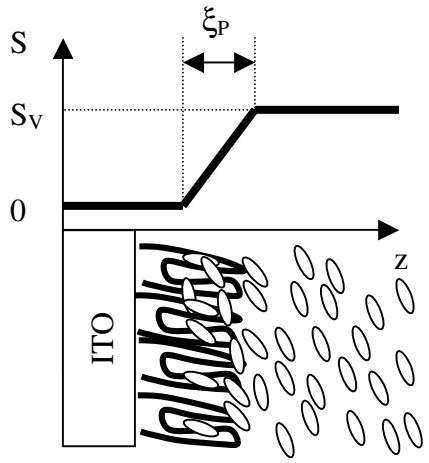


Figure VI-23 Pénétration de l'ordre du cristal liquide dans la couche d'ancrage polymère.

Dans le cas d'un ancrage dont l'origine est uniquement ordo-électrique, l'énergie propre du système est minimale lorsque les dipôles s'orientent à l'angle magique par rapport à la normale à la surface.

En projetant sur la base des $\{\cos 2k\theta\}_{2k}$, l'Équation VI-7 s'écrit

$$W_{ordo} = \frac{1}{2}\alpha_{ordo}\cos 2\theta_S + \frac{1}{4}\beta_{ordo}\cos 4\theta_S + \text{constante}$$ **Équation VI-8**

où $$\alpha_{ordo} = \frac{3}{8\,\varepsilon\varepsilon_0}\, e^2 \xi_P\, (\nabla S)^2$$

$$\beta_{ordo} = \frac{9}{16\,\varepsilon\varepsilon_0}\, e^2 \xi_P\, (\nabla S)^2$$

Elle est donc positive pour α et β, avec des coefficients différents. De plus, lorsque $(\nabla S)^2$ augmente, θ tend vers l'angle magique. L'ordo-électricité suffit à expliquer l'origine de l'ancrage conique.

L'angle conique observé vers 65° résulte d'un compromis entre l'influence du substrat (influence α_0 vers un ancrage planaire avec le 5CB) et l'influence de l'ancrage "purement ordo-électrique". L'ancrage devient planaire lorsque h^2 est de l'ordre de S, la surface occupée par une chaîne de polystyrène. La transition d'ancrage semble se produire lorsque l'on passe du régime de brosse de polystyrène au régime faiblement greffé. Dans ce dernier régime, on s'attend à une modification de l'interaction des chaînes de polymère avec la surface, entraînant une moindre perturbation de l'ordre du cristal liquide. Deux effets peuvent se produire selon l'interaction entre le polymère et le cristal liquide [Auroy, et al. 1991] :

- Si le cristal liquide est mauvais solvant du polymère, les chaînes vont se coucher sur la surface, diminuant l'écrantage du substrat ITO.
- Si le cristal liquide reste bon solvant du polymère, les chaînes n'ont plus d'interaction entre elles (régime champignon), et la surface d'ITO est mise à nue.

Ces deux phénomènes jouent dans le même sens : une augmentation de l'angle d'ouverture du conique vers le planaire. Le 5CB étant un bon solvant du polystyrène, c'est la deuxième hypothèse qui est la plus probable.

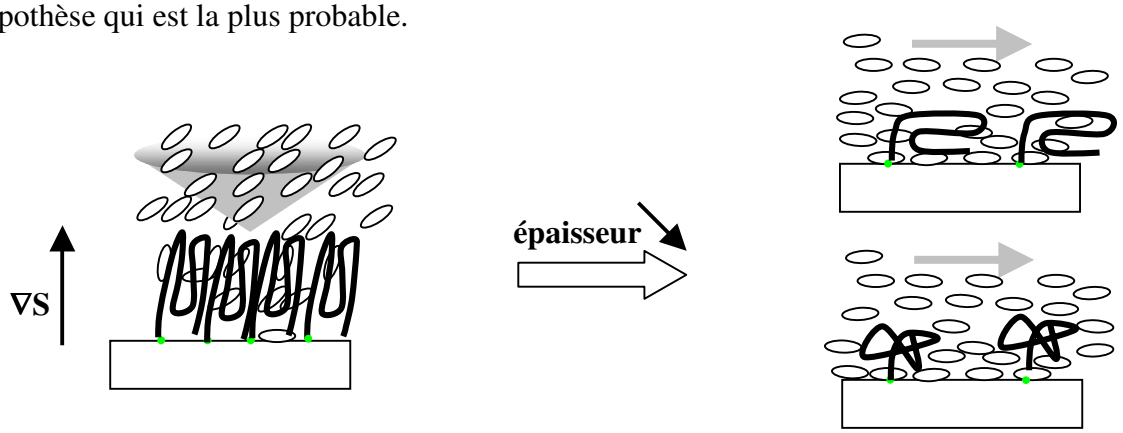


Figure VI-24 Schéma possible de la transition d'ancrage provoquée par la diminution de l'épaisseur de la couche de polymère

Gauche Désordre induit par la pénétration des molécules de cristal liquide dans le polymère gonflé (régime brosse - ancrage conique)

Droite La perturbation de l'ordre du cristal liquide à proximité de la surface et l'écrantage des interactions de l'ITO sont plus faibles, résultant en un ancrage planaire.

Transition Conique ←→ planaire en fonction de la température :

Ici, la baisse de température peut diminuer la solubilité du polystyrène dans le cristal liquide. Celui-ci est alors expulsé de la couche de polymère au fur et à mesure que la température descend. En conséquence, l'ordre du cristal liquide est moins perturbé et l'effet ordo-électrique s'en trouve donc diminué. Par ailleurs, le polymère étant moins gonflé, il écrante également beaucoup moins les interactions du cristal liquide avec l'ITO, ce qui favorisera un ancrage planaire.

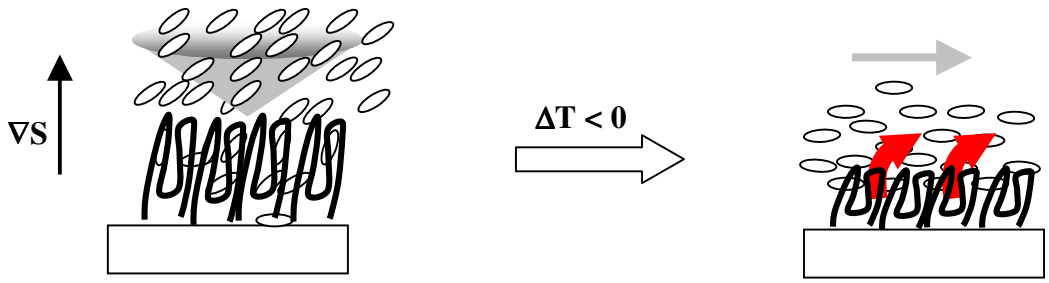


Figure VI-25 Schéma possible de la transition d'ancrage provoqué par la diminution de la température
Gauche Désordre induit par la pénétration des molécules de cristal liquide dans le polymère gonflé (régime brosse - ancrage conique)
Droite Expulsion du cristal liquide hors du polymère sous l'effet de la diminution de sa solubilité

Transition Planaire-Anticonique en fonction de la température :

L'ordo-électricité ne peut pas expliquer l'ancrage anti-conique. En effet, nous avons vu plus haut que sa contribution au terme β de l'énergie d'ancrage est toujours positive.

La métastabilité de la position homéotrope de l'ancrage anti-conique est peut-être provoquée par une modification de la structure de la couche d'ancrage composite Polystyrène/cristal liquide, sous l'effet du couple de volume. En effet, l'interface substrat/cristal liquide n'est pas brutale, mais se compose d'une couche de polystyrène gonflée par le cristal liquide, d'une épaisseur de quelques nanomètres.

L'ancrage résulte donc de l'interaction entre deux systèmes "mous" (cristal liquide et polymère plastifié par le cristal liquide qui pénètre plus ou moins dans les chaînes). Quelques phénomènes observés nous amènent à penser que la couche de polymère gonflé subit une réorganisation lorsqu'elle est soumise à un couple extérieur :

- Le marquage des surfaces dans les zones où la texture hybride est passée, attribué à un glissement de l'ancrage, est d'autant plus fort que la texture hybride est demeurée longtemps sur la zone concernée.
- Lorsque la cellule est soumise à un champ électrique faible et constant, des changements lents du signal optique à des échelles de temps allant de quelques dixièmes de seconde à quelques secondes, incompatibles avec les temps de réorientations du cristal liquide (plutôt de l'ordre de quelques millisecondes) sont observés.
- De plus, dans la phase conique et planaire (proche de la phase conique), les transitions 1er ordre sous champ électrique ne sont visibles que lorsque la tension est montée progressivement, sur des temps de plusieurs secondes. Lorsque la tension est montée

brusquement (passage de 0 à U_{max} en moins de 500ms), comme c'est le cas lors la mesure de l'énergie d'ancrage zénithal (cf. Figure VI-12 page 95), on observe une cassure de l'ancrage du 2nd ordre.

- Enfin, la lente propagation des murs de défaut lors du retour vers la texture homogène est probablement le signe d'une viscosité de surface liée à la réorganisation des chaînes dans la couche d'ancrage.

Nous attribuons ces dépendances temporelles à une réorganisation des chaînes de polymère plastifiées par le cristal liquide. Si le couple appliqué varie trop rapidement, l'interface répond comme un système rigide. Si la variation du couple appliqué est lente, l'interface a le temps de se déformer. Ceci peut être assimilé à une visco-élasticité de surface, qui a longtemps été discutée dans le monde des cristaux liquides.

D'une manière générale, les transitions d'ancrage observées semblent donc plus complexes que ce que nous prédisions dans le modèle de l'énergie d'ancrage à 2 coefficients présenté au chapitre V page 65. La réorganisation de l'interface peut également expliquer les difficultés que nous avons à modéliser l'ancrage par un modèle à 2 coefficients d'énergie (nous avons vu que les coefficients α et β calculés à partir des données mesurées ne semblent pas décrire correctement les ancrages observés). En effet, en mesurant les C_{2k} en appliquant un champ électrique, nous faisons l'hypothèse implicite que les C_{2k} ne dépendent pas du couple volumique appliqué sur la surface. La complexité de l'interface composite rend cette approximation limitée. Il est donc difficile d'imaginer que le champ électrique va réorienter le cristal liquide sans modifier l'organisation du polymère. En d'autres termes, le champ électrique (ou tout couple réorientant le cristal liquide et le polymère dans cette interface composite) peut être vu comme un des moteurs possibles de la transition d'ancrage, au même titre que l'épaisseur du film ou la température. L'énergie d'ancrage devrait donc s'écrire

$$W(\theta_s, \Gamma, t) = \alpha(\Gamma,t)\cos(2\theta_S) + \beta(\Gamma,t)\cos(4\theta_S) \qquad \textbf{Équation VI-9}$$

où $\boldsymbol{\Gamma}$ est le couple de volume s'exerçant sur l'interface
t indiquant que la réorganisation de l'interface n'est pas forcément instantanée.

Il est assez difficile de déterminer la dépendance des coefficients d'énergie envers ces nouveaux paramètres. Cet effet peut être à l'origine des termes d'ordre supérieurs ($\boldsymbol{\gamma \cos 6\theta}$, voire au delà) qui nous semblent nécessaires pour décrire l'énergie d'ancrage.

Tout ceci est pour l'instant hautement spéculatif. Une suite possible des travaux serait l'étude en statique et en dynamique de la réorientation des noyaux benzéniques du polystyrène et du cristal liquide pour vérifier si cet effet existe. Une technique de mesure à base de Génération du Second Harmonique pourrait être adaptée à cette étude [Chen, et al. 1989, Guyot-Sionnest, et al. 1986]. Cette technique d'optique non linéaire mesure un signal au double de la fréquence d'excitation d'un laser. Pour des raisons de symétrie, les seules contributions permises dans ce procédé viennent de l'interface. C'est donc une technique privilégiée pour sonder les moments dipolaires du cristal liquide au dans le film polymère. Nous pourrions également envisager une technique de spectroscopie Infra-Rouge [Huang, et al. 1990, Lotoux 2002] pour différencier les noyaux benzéniques du polymère de ceux du cristal liquide.

VII. ORIENTATION D'UNE COUCHE D'ANCRAGE AZIMUTALEMENT DEGENEREE PAR UN RESEAU

Les résultats expérimentaux de la partie précédente nous démontrent la possibilité de réaliser une couche d'alignement en polystyrène dont les propriétés d'ancrage avec le 5CB varient :

Epaisseur de la couche d'ancrage	> 6 nm		~3-4 nm
Ancrage	Conique	←→	Planaire
Energie d'ancrage azimutal	Dégénérée		forte mémoire
Energie d'ancrage zénithale	très faible		raisonnablement faible

Des tentatives pour stabiliser l'ancrage par brossage n'ont pas apporté d'énergie d'ancrage azimutal satisfaisante. En effet, l'orientation n'est pas très uniforme, et s'estompe avec le temps au contact du cristal liquide. Nous avons donc essayé de stabiliser cet ancrage en greffant le polystyrène sur un substrat fortement anisotrope : un réseau périodique constitué de rainures parallèles.

A. Techniques de fabrication des réseaux

Les différentes techniques de fabrication des réseaux sont décrites en annexe VIII.D page 137. Une rapide phase de test des techniques de photolithographie classique, des réseaux holographiques, et d'un procédé de réplication a été menée. Je décrirai ici les deux techniques holographiques finalement retenues pour fabriquer les réseaux étudiés :

Les réseaux holographiques :

Utilisée commercialement depuis la fin des années 60, cette méthode est basée sur l'enregistrement photographique d'un champ de franges d'interférences stationnaires sur une résine photosensible. La modulation périodique de l'intensité est créée dans le plan de la surface par l'interférence de deux faisceaux arrivant sous des angles symétriques par rapport à la normale à cette surface. Selon le choix de la résine, les parties exposées à la lumière résisteront au développeur ou seront dissoutes. Cette technique nécessite l'utilisation d'un laser pour garantir la cohérence entre les faisceaux, source de l'interférence. Le pas théorique minimal du réseau que l'on puisse obtenir est $\lambda/2$ (voire $\lambda/2n$ si on expose à travers un liquide d'indice n)

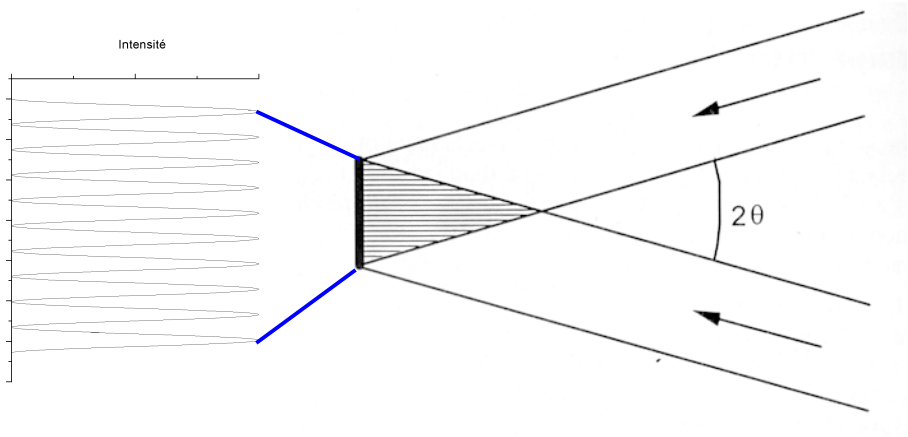


Figure VII-1 Principe de l'insolation holographique et profil d'intensité : la modulation d'amplitude est obtenue par interférence entre 2 faisceaux

Un autre procédé holographique consiste à placer un masque de phase au contact de la résine. Il permet alors de se dispenser de l'emploi d'un laser, un dispositif d'insolation de photolithographie classique étant suffisant. La modulation de l'intensité est obtenue par les interférences entre l'ordre +1 et l'ordre –1 de la diffraction à travers le masque de phase.

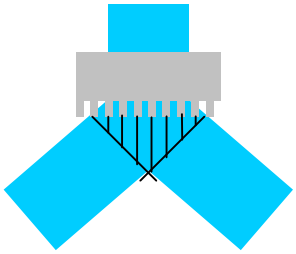


Figure VII-2 Principe de l'holographie champ proche : La figure d'interférence est obtenue après passage à travers le masque de phase

Une fois la résine insolée et développée, le substrat est gravé par gravure ionique, puis la résine est décapée (cf. Figure VII-3).

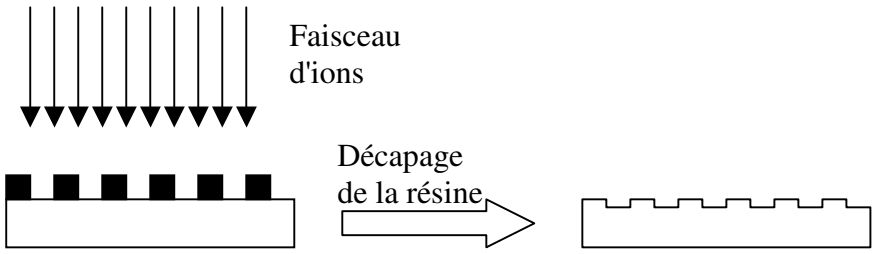


Figure VII-3 Réseau avant (en haut) et après transfert (en bas) du profil de la résine dans le substrat par usinage ionique

B. Partie expérimentale : réalisation de réseaux

Puisque nous souhaitons pouvoir appliquer un champ électrique aux bornes du cristal liquide, il est préférable que le réseau soit gravé directement dans l'ITO, ou que l'ITO soit

déposé sur un réseau. En effet, le dépôt d'une couche organique relativement épaisse dans laquelle serait gravé le réseau pose les problèmes suivants :

- Pourra-t-on accrocher le polystyrène sur une surface organique?
- La présence d'une couche diélectrique qui se comporte comme une capacité en série avec le cristal liquide provoque une chute de tension, d'autant plus forte que le rapport de la permittivité diélectrique du cristal liquide sur la permittivité diélectrique du polymère est grand (cf. annexe VIII.C page 135). Ceci peut s'avérer également problématique pour nos techniques de mesure électro-optiques puisqu'on ne sait plus dès lors quelle est la tension appliquée sur le cristal liquide.

Parmi les techniques décrites au paragraphe précédent, les procédés d'insolation holographique nous ont paru les plus faciles à mettre en œuvre pour fabriquer des réseaux d'un pas proche de 500 nm.

1. Fabrication d'un réseau périodique dans l'ITO par insolation holographique

Nous travaillons à partir de lames de verre recouvertes d'une couche d'ITO d'épaisseur 200nm, dont la résistivité est d'environ 10Ω/□. Cette lame est recouverte de résine photosensible et insolée avec le dispositif décrit sur la Figure VII-1. L'angle d'incidence des faisceaux est réglé de façon à créer un réseau d'interférence de pas 500nm. Quelques essais permettent de déterminer le temps d'exposition optimal pour avoir un développement de la résine qui met à jour la surface d'ITO. Les images prises au Microscope Electronique à Balayage d'un réseau dans la résine sont présentées Figure VII-4.

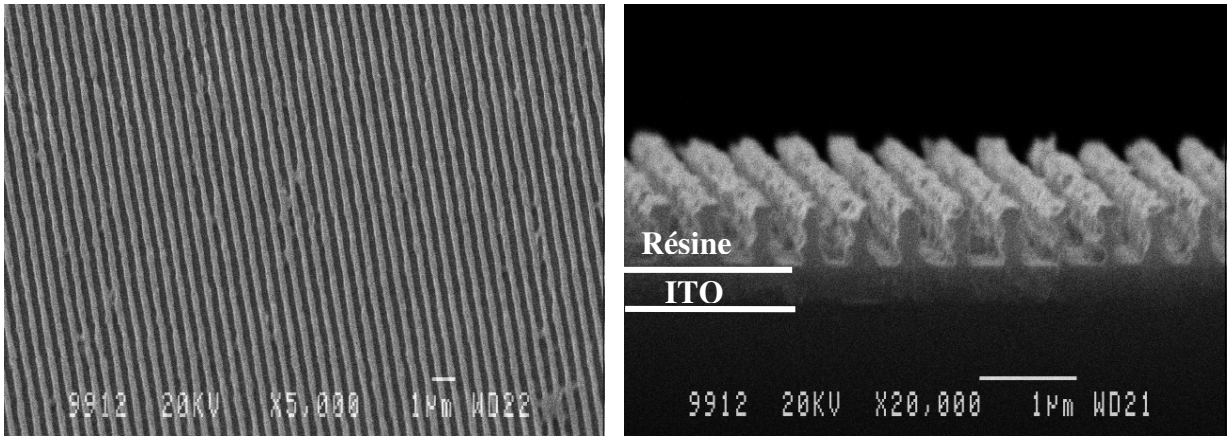


Figure VII-4 Réseau périodique en résine sur ITO, créé lors du développement de la résine, insolée dans des conditions optimales. L'image de droite montre bien que le développement de la résine va bien jusqu'à la surface d'ITO.

On s'aperçoit que le profil de la résine n'est pas régulier. En fait, à l'interférence entre les deux faisceaux utilisés pour créer la modulation de la lumière dans le plan de la lame viennent s'ajouter les interférences provenant des réflexions des faisceaux aux interfaces Verre/ITO et ITO/Résine. Ces dernières ajoutent une modulation supplémentaire de la lumière dans la direction normale à la surface qui est à l'origine du profil observé. En effet, des "nœuds d'intensité de la lumière"sont ainsi créés dans la résine au dessus de la surface. Le développement de la résine a bien ouvert le réseau, à l'exception de ces quelques points qui ont été sous-insolés (cf. Figure VII-5). Lors de la gravure, ces défauts seront transférés sur l'ITO puisque la surface est protégée à ces endroits là.

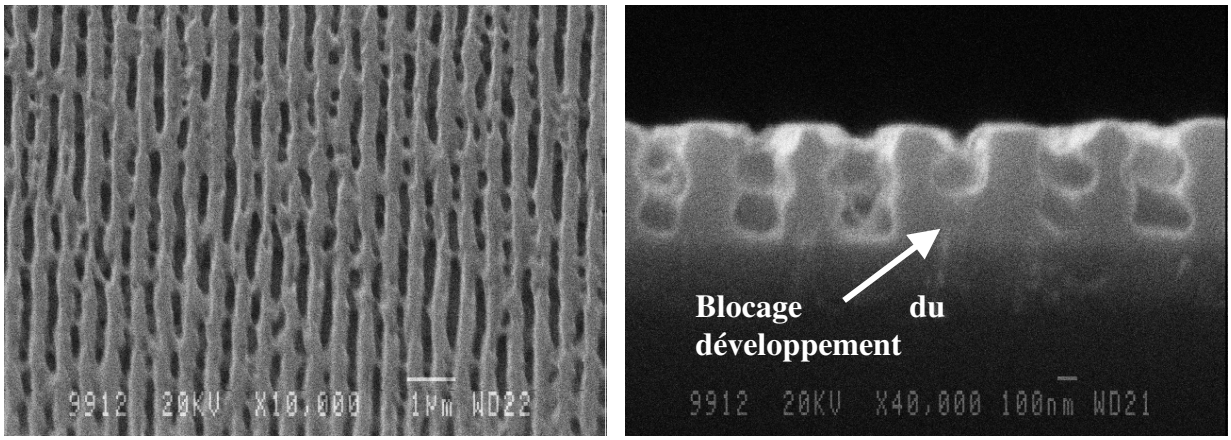


Figure VII-5 Dégradation du réseau résultant d'une sous-insolation

Si l'on augmente le temps d'exposition pour ouvrir totalement le réseau, alors la résine est beaucoup plus attaquée et n'est plus assez rigide pour tenir sur la surface : des bandes sont arrachées de la surface lors du développement, ou bien se sont écroulées les unes sur les autres (cf. Figure VII-6 ci-dessous).

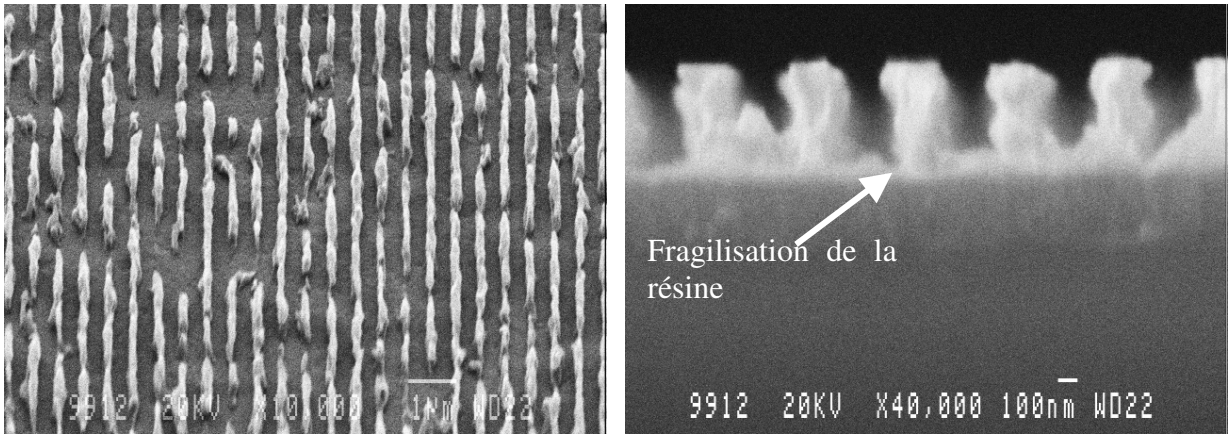


Figure VII-6 Dégradation du réseau résultant d'une sur-insolation

D'autres modulations à plus grande échelle sont visibles au microscope optique (aux échelles de quelques dizaines de microns, et de quelques mm), dont l'origine ne peut être attribuée avec certitude (cf. Figure VII-7). Elles pourraient être due à une non planéité à grande échelle des différentes interfaces et au fait que les surfaces d'onde ne sont pas rigoureusement planes.

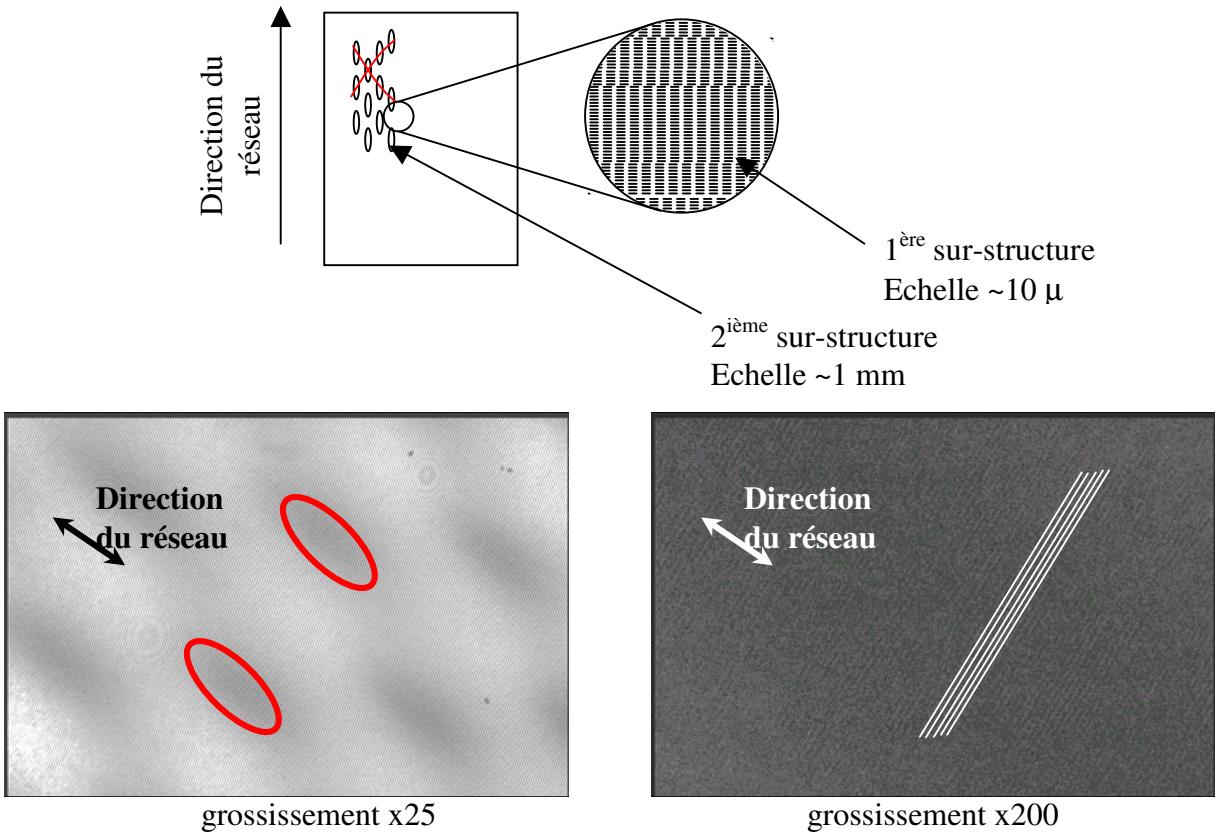
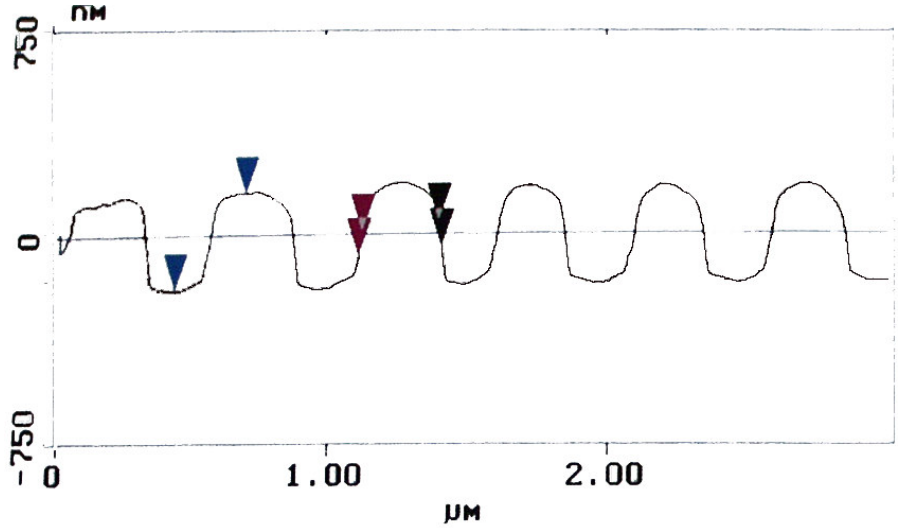
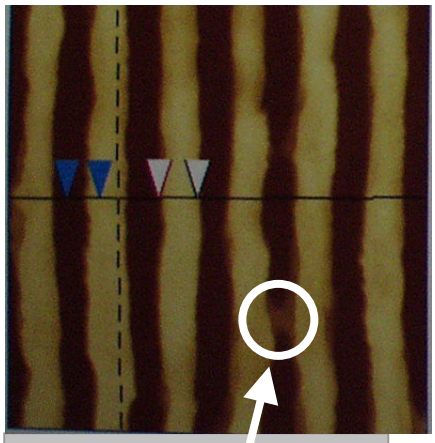


Figure VII-7 Modulations observées à diverses échelles attribuées aux interférences parasites lors de l'insolation. Ces modulations ne sont pas un artefact dû à la digitalisation de l'image, et sont même visibles à l'œil nu dans le cas de la 2ième sur-structure de taille caractéristique ~1mm.

Ces modulations entraînent l'impossibilité d'avoir le réseau correctement insolé sur l'ensemble de la lame. On doit donc trouver un compromis d'insolation permettant la gravure d'un réseau plus ou moins régulier sur l'ensemble de la surface.

Pour transférer le réseau de la résine dans l'ITO, l'échantillon est ensuite gravé par faisceau d'ion (Reactive Ion Etching) puis la résine est ensuite enlevée. La topographie est contrôlée par Microscopie à Force Atomique. On constate à l'échelle microscopique que le réseau est globalement irrégulier tant dans la profondeur de gravure que dans la largeur des rainures (cf. Figure VII-8).





Irrégularité de profondeur

Surface Distance	502.74	nm
Horizontal distance (L)	251.95	nm
Vert distance	349.83	nm
Angle	54.238°	
Surface Distance	88.547	nm
Horizontal distance (L)	11.719	nm
Vert distance	87.746	nm
Angle	82.393°	
Surface Distance	94.546	nm
Horizontal distance (L)	11.719	nm
Vert distance	93.817	nm
Angle	82.880°	
Spectral period	500nm	
Spectral freq		
Spectral RMS amp		

Figure VII-8 Caractérisation par microscopie à force atomique en mode Tapping® du réseau fabriqué selon le procédé d'insolation holographique décrit Figure VII-1 et gravure par faisceau d'ion : L'analyse topographique montre une profondeur de gravure d'environ 60 nm, pour un pas d'environ 500 nm

2. Réseaux périodiques obtenus par insolation holographique en champ proche

Une deuxième source de réseau a été parallèlement explorée. Ces réseaux sont également obtenus par insolation holographique, mais selon le procédé décrit sur la Figure VII-2 (holographie en champ proche). Ils ont été fabriqués par le Laboratoire de Traitement du Signal et d'Instrumentation de l'Université Jean Monet à Saint-Etienne. Leur surface est cependant limitée par la taille du masque à 2 mm par 1 mm. L'aspect optique du réseau est cependant meilleur. La topographie de surface (cf. Figure VII-9) montre également des irrégularités dans le réseau à l'échelle de quelques microns.

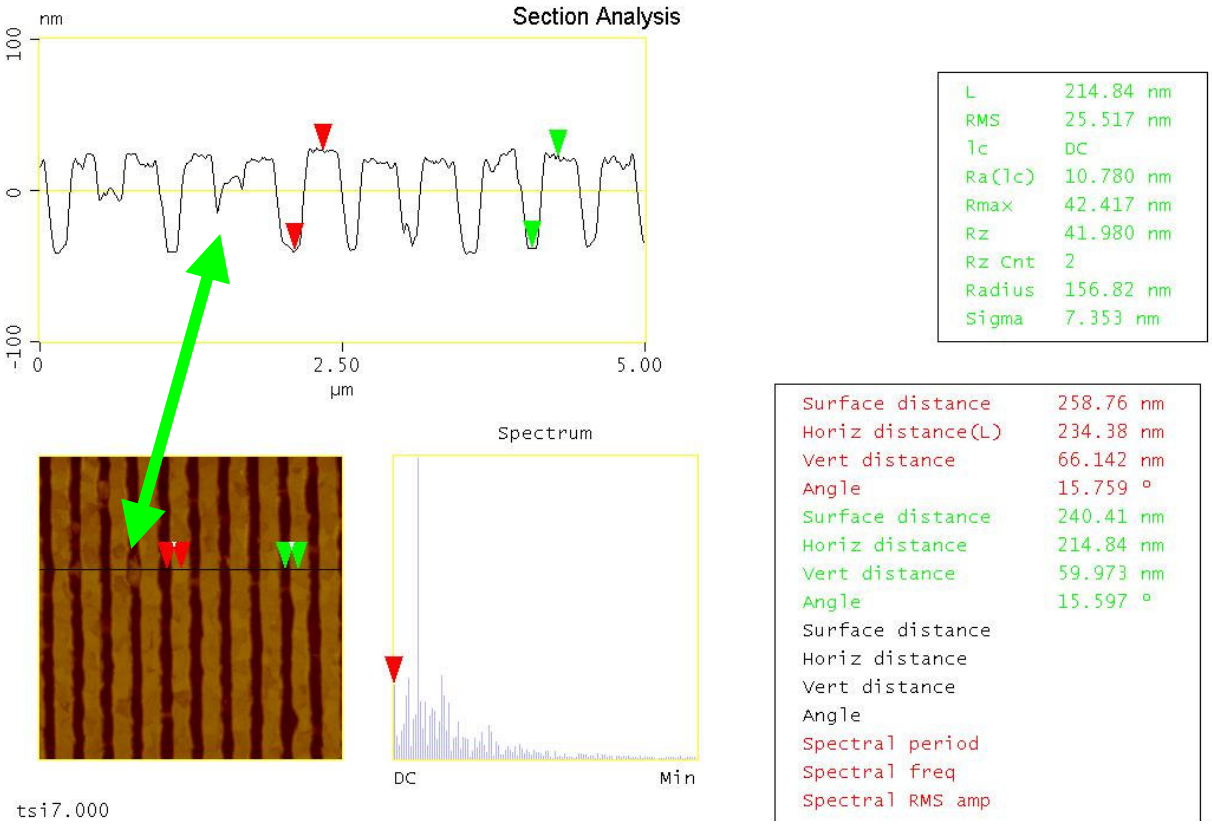


Figure VII-9 Caractérisation par microscopie à force atomique en mode Tapping® du réseau fabriqué selon le procédé d'insolation holographique décrit sur la Figure VII-2 et gravure par faisceau d'ion : L'analyse montre une profondeur de gravure d'environ 60 nm, pour un pas d'environ 500 nm. Quelques irrégularités de surface sont présentes (profondeur et largeur des rainures).

C. Ancrage sur un réseau gravé périodique nu

Un réseau de pas 500nm, de profondeur de gravure de l'ordre de 100 nm fabriqué selon la technique décrite au §VII.B.1 oriente le cristal liquide. Bien que des irrégularités soient dénombrées dans la topographie des réseaux, ces variations spatiales restent grandes à l'échelle de la molécule du cristal liquide et de la longueur de cohérence ξ_N de la phase nématique, et l'effet d'orientation dû au réseau demeure. L'ancrage azimutal est très fort (supérieur à l'ancrage azimutal de la lame planaire fort de référence) mais provient tant de la stabilisation due au réseau que du renforcement dû à la mémoire.

On dépose maintenant une goutte de 5CB sur le réseau de dimension 2x1mm^2 décrit au paragraphe précédent. Là aussi, l'effet d'orientation est clairement visible. (cf. Figure VII-10)

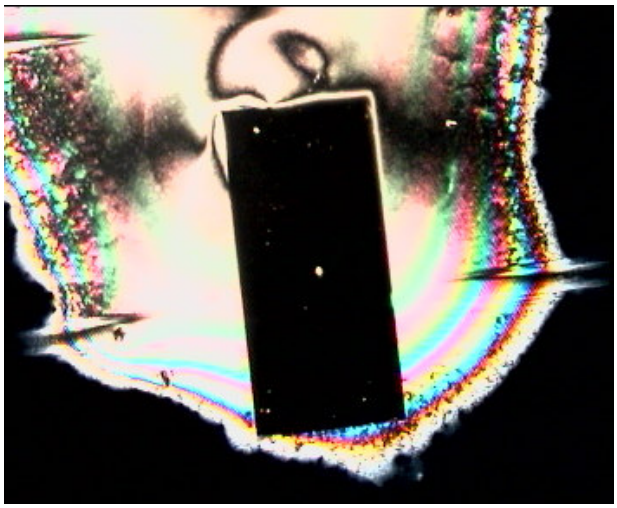


Figure VII-10 Goutte de 5CB déposée sur un réseau de pas 500 nm, d'amplitude environ 60nm, obtenu par insolation holographique en champ proche. Observation au microscope polarisant entre polariseurs croisés, lorsque l'axe des polariseurs est parallèle à l'orientation du cristal liquide. L'extinction sur toute la surface du réseau montre l'homogénéité de l'orientation du cristal liquide. Hors du réseau, aucune orientation particulière n'est imposée.

Une cellule est fabriquée à partir d'une autre lame sur laquelle est gravé dans l'ITO un réseau de pas 500nm, de profondeur 70nm, et d'une lame homéotrope. Elle est remplie de 5CB. Le réseau impose une orientation homogène. La lame est récupérée, nettoyée à l'acétone et à l'éthanol, puis montée avec une contre-lame assurant un ancrage planaire fort. L'orientation donnée par le réseau présente quelques défauts qui disparaissent lorsqu'on diminue l'épaisseur de la cellule. L'orientation est de nouveau homogène sur tout le réseau. Aucun angle d'inclinaison n'a pu être mis en évidence avec notre technique électro-optique.

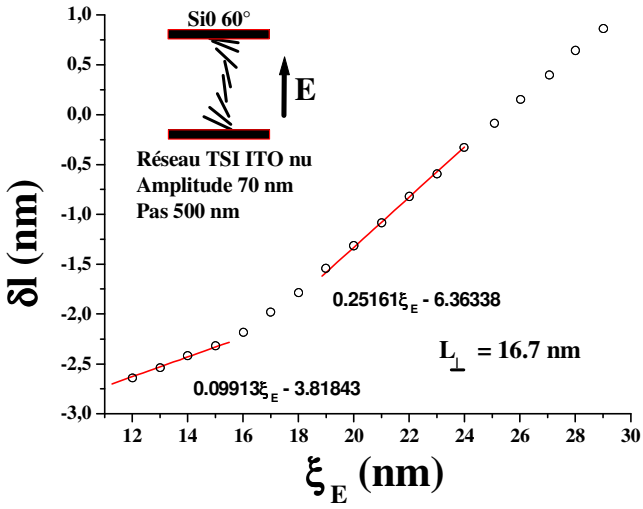


Figure VII-11 Variation, en fonction de la longueur d'extrapolation électrique du champ appliqué, de la biréfringence de la cellule constituée d'une lame planaire fort et d'une lame verre + ITO dans lequel est gravé un réseau périodique de pas 500nm, d'amplitude 70 nm. La lame "réseau" n'est fonctionnalisée par aucune couche d'ancrage.

La variation de biréfringence de cette cellule en fonction du champ électrique appliqué est représentée Figure VII-11. On mesure une longueur d'extrapolation de l'ancrage $L_\perp$ de l'ordre de 17 nm. Cette cassure d'ancrage est attribuée à la contre-lame planaire fort. En fait, l'ancrage sur le réseau gravé dans l'ITO ne semble pas casser pour $\xi_E > 12$ nm.

On note de plus que les pentes du graphe biréfringence $\delta l = f(\xi_E)$ sont sensiblement inférieures à celles attendues. Pour expliquer cet effet, nous avons envisagé plusieurs hypothèses :

1) Le réseau gravé dans l'ITO introduit une biréfringence de forme (sur tous les réseaux, elle a été mesurée inférieure à 20nm dans l'air). Cette biréfringence de forme dépend du profil du réseau et de la différence d'indice entre les 2 matériaux composant l'interface (ITO et cristal liquide). L'annexe VIII.E page 141 présente le calcul de cette biréfringence. Lorsque le champ électrique lève le directeur de surface, l'indice du cristal liquide change, et la biréfringence aussi. Cependant, on s'attend plutôt à l'effet inverse sur la pente.
2) Une deuxième explication est envisageable. Le champ électrique n'est probablement pas homogène dans le réseau, créant une modulation de l'indice dans la direction perpendiculaire au réseau. Ceci vient compliquer le calcul précédent en superposant au réseau topologique un réseau de phase dépendant de la tension. Compte-tenu des dimensions géométriques du réseau (le pas est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière), il diffracte la lumière dans l'ordre 0, 1 et -1 en transmission et en réflexion. Les répartitions des intensités électriques dans chaque ordre peuvent varier en fonction des indices optiques proche de la surface, c'est à dire en fonction de la dépendance de l'angle du directeur de l'interface réseau/cristal liquide par rapport à la direction perpendiculaire au réseau. Ce phénomène est certainement très faible, mais compte-tenu des champs électriques forts que l'on applique, c'est aussi le cas de la variation d'intensité que l'on cherche à mesurer.
3) La troisième explication possible est également liée à la non homogénéité du champ électrique selon la direction perpendiculaire au réseau. La biréfringence mesurée par notre montage correspond en fait à une moyenne des biréfringences d'une cellule sous un champ électrique variant périodiquement. De plus, notre modèle de cassure de l'ancrage zénithal ne marche que lorsque le champ électrique est appliqué selon la normale à la surface. Or le réseau ne module pas seulement l'intensité du champ électrique, mais également sa direction, qui s'écarte de la normale. Il n'est alors pas possible de casser l'ancrage zénithal en tout point où le champ n'est pas perpendiculaire à la surface.

Conclusion :

Il est clair que le réseau stabilise l'ancrage azimutal. Compte-tenu de la très forte énergie d'ancrage et de la mémoire de la surface, il est difficile d'estimer la contribution due à la mémoire dans le renforcement de l'énergie de l'ancrage azimutal. L'ancrage zénithal semble a priori lui aussi renforcé, puisque sur surface plane, la cassure de l'ancrage de l'ITO est mesurée pour ξ_E de l'ordre de 17 nm. Mais suite aux remarques sur la non homogénéité du champ électrique a proximité du réseau, il est difficile de conclure sur ce point.

D. Dépôt d'une couche d'ancrage sur un réseau gravé périodique

1. Couche d'ancrage à base de polystyrène greffé

Un premier essai de greffage de polystyrène (solution de 5% de polystyrène greffable dans du toluène) sur un des réseaux préparés à l'Institut d'Electronique Fondamentale montre que l'orientation due au réseau est bonne et parallèle au réseau. Cependant l'énergie de l'ancrage azimutal mesurée est très faible (la longueur d'extrapolation de l'ancrage azimutal est de l'ordre de 3 μ), et de ce fait insuffisante pour tenir le couple de torsion imposé par le volume dans un afficheur de type Binem®. On retrouve l'effet prédit par Faetti sur la dépendance de l'énergie de l'ancrage azimutal en fonction de l'énergie de l'ancrage zénithal [Faetti 1987]. On est cependant loin du compte en ce qui concerne l'ordre de grandeur de l'effet (Faetti prévoit une diminution d'environ 40% de l'énergie de l'ancrage azimutal, alors que nous constatons un effondrement de l'énergie d'ancrage azimutal). Mais le profil du réseau est loin d'être sinusoïdal et sa profondeur est de l'ordre du pas. Le profil carré du réseau crée des défauts le long des rainures, qui doivent apporter une contribution à l'énergie d'ancrage non prise en compte dans le calcul de Berreman, ni dans celui de Faetti.

L'étude de l'ancrage d'un dépôt de film polystyrène présentée au §VI.C.4 page 88 a démontré la possibilité de contrôler l'énergie d'ancrage zénithal et la mémoire de la surface en faisant varier l'épaisseur du dépôt, tout en conservant des énergies d'ancrage raisonnables. Nous avons donc cherché à renforcer l'ancrage azimutal en diminuant l'épaisseur déposée. Par ailleurs, nous avons utilisé un des réseaux fabriquées à l'Université de Saint-Etienne. D'une part ils sont mieux définis, d'autre part la surface n'est pas entièrement occupée par le réseau, ce qui nous permet de contrôler que le greffage s'est bien passé sur la surface plane hors réseau. En contrepartie, la surface occupée par le réseau est très limitée, ce qui rend la mesure de l'ancrage azimutal très délicate.

La surface est fonctionnalisée par greffage de polystyrène (M_W= 27000g/mol) à partir d'une solution de **polystyrène greffable** – polystyrène non greffable - *toluène* de composition respectivement **0.1** - 4.9 - *95*. C'est le taux de greffage qui nous a semblé le plus adapté pour pouvoir étudier les effets d'un réseau sur l'ancrage. En effet, l'ancrage sur surface ITO plane est planaire, avec un peu de mémoire, mais peut être cassé vers l'homéotrope pour des champs électriques relativement faibles.

Le premier réseau étudié a un pas de 500 nm et une profondeur d'environ 115 nm. Hors du réseau, l'ancrage est planaire à température ambiante, avec un peu de mémoire. Si on chauffe la cellule, l'ancrage devient conique (cf. Figure VII-12).

L'énergie de l'ancrage zénithal est mesurée dans une cellule ouverte, avec une contre-lame planaire : hors du réseau, la cassure de l'ancrage zénithal se produit pour une tension d'environ U_C=4.6V/μ, correspondant à une longueur d'extrapolation $L_\perp$ de 57 nm. C'est cohérent avec les valeurs mesurées au §VI.C.4 page 88 (le renforcement de 10% est attribuable à la différence de masse moléculaire du polystyrène). Sur le réseau, la cassure d'ancrage est mesurée pour une tension d'environ U_C=7,9V/μ. Ces valeurs sont significativement différentes. On retrouve donc ici aussi l'effet constaté sur le réseau nu d'un renforcement apparent de l'énergie de l'ancrage zénithal. Cependant, les mesures ne sont pas très précises. En effet, au lieu d'avoir deux portions de droites bien distinctes, la courbe est plutôt arrondie.

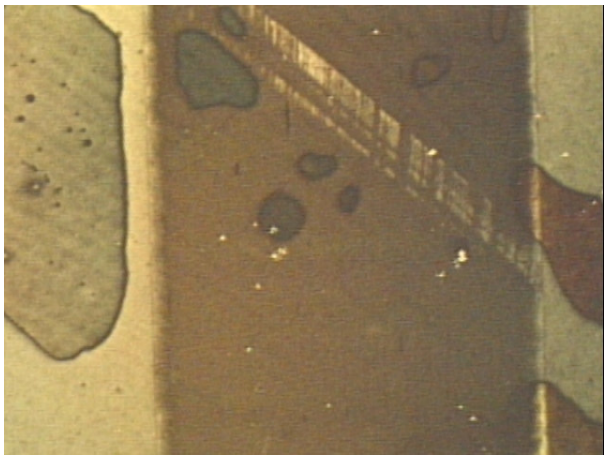


Figure VII-12 Réseau TSI 5-1 avec Polystyrène : Ancrage conique proche de la température de transition Nématique ←→ Isotrope. Le réseau occupe la partie centrale de l'image, la surface d'ITO plane sur les cotés.

La lame est ensuite rincée au toluène et assemblée avec une contre-lame imposant un ancrage incliné de 63° par rapport à la normale et un ancrage azimutal fort (obtenue par évaporation d'oxyde de Silicium sous un angle de 82,5° par rapport à la normale). On applique ensuite un champ électrique supérieur au seuil de cassure, puis on le coupe brusquement de manière à faire apparaître la texture torsadée (cf. Figure VII-13).

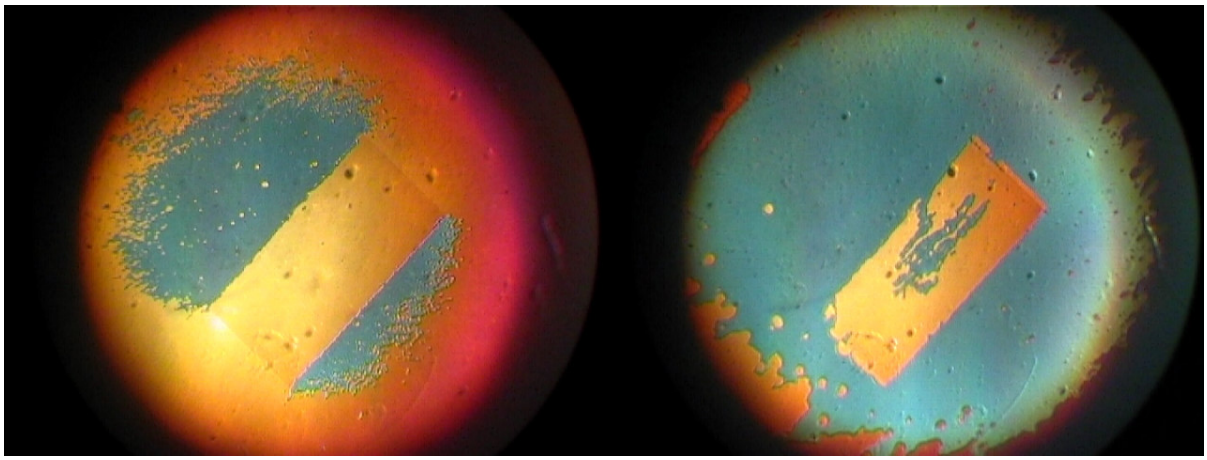


Figure VII-13 Création de la texture torsadée par commutation de type Binem® avec un cristal liquide non dopé. L'épaisseur de la cellule est minimale au centre de l'image. Le champ électrique nécessaire à la commutation est plus faible hors du réseau que sur le réseau.

Hors du réseau, la mémoire de la surface permet à l'ancrage azimutal d'être suffisamment fort pour que les zones torsadées soient stables quelques secondes, puis disparaissent lorsque le directeur de la surface dégénérée tourne dans le plan de la surface sous l'effet du couple imposé par la contre-lame. La forme circulaire de la zone inscrite provient de la différence d'épaisseur introduite par la lentille qui sert de contre-lame (rayon de courbure ~1m). Le champ électrique le plus fort est appliqué à l'épaisseur la plus faible, qui coïncide avec le centre du réseau. On constate que l'inscription se fait d'abord à l'extérieur du réseau, puis sur le réseau lorsqu'on augmente le champ électrique. Le réseau renforce donc le seuil de commutation. Le réseau renforce également fortement l'ancrage azimutal dû à la mémoire

puisque la texture torsadée reste stable plusieurs minutes et se défait par propagation de défauts (et non par cassure de l'ancrage azimutal).

La petite surface du réseau (2x1mm^2) rend impossible la mesure de l'ancrage azimutal. On essaye alors d'estimer le glissement sous couple. La lentille planaire fort est tournée de 90° et la cellule est affinée pour augmenter le couple de torsion. Hors du réseau, l'axe facile de la surface polystyrène glisse. Par contre, au niveau du réseau, c'est l'axe facile de la lame planaire fort qui glisse. L'ancrage azimutal imposé par le réseau est donc extrêmement fort. Même si la mémoire de la surface peut expliquer une partie de l'ancrage azimutal, la conservation de l'axe facile sous couple ne peut provenir que de l'anisotropie du réseau.

En appliquant les signaux de commutation spécifiques à l'afficheur Binem® (impulsion d'inscription de 10V pendant 1ms et rampe d'effacement de 10V sur 10ms) on passe à volonté de la texture uniforme à la texture torsadée et vice-versa sur tout le réseau. Ceci est la démonstration de la possibilité de stabiliser l'ancrage azimutal d'une couche d'ancrage dégénérée pour en faire une couche d'ancrage remplissant les spécifications de l'afficheur Binem®.

2. Autres résultats intéressants de l'ancrage sur un réseau

Un réseau fabriqué par TSI (pas 500nm , profondeur 115 nm) est fonctionnalisé par une couche d'ancrage conique (Polymère BP11, Nemoptic). Cette lame est assemblée avec une lentille contre-lame planaire fort. On introduit le 5CB en phase isotrope. La direction du réseau est parallèle à celle imposée par la lentille planaire. L'orientation du cristal liquide est homogène et parallèle à la direction du réseau. Les lignes de défaut mobiles séparant les domaines jumeaux de l'ancrage conique sont visibles hors du réseau, ainsi que sur le réseau. Entre polariseurs croisés, la cellule étant orientée à 45°, les domaines jumeaux ont la même biréfringence. Sur le réseau, deux zones d'orientation différentes (référencées ***1*** et ***2***) sont observées.

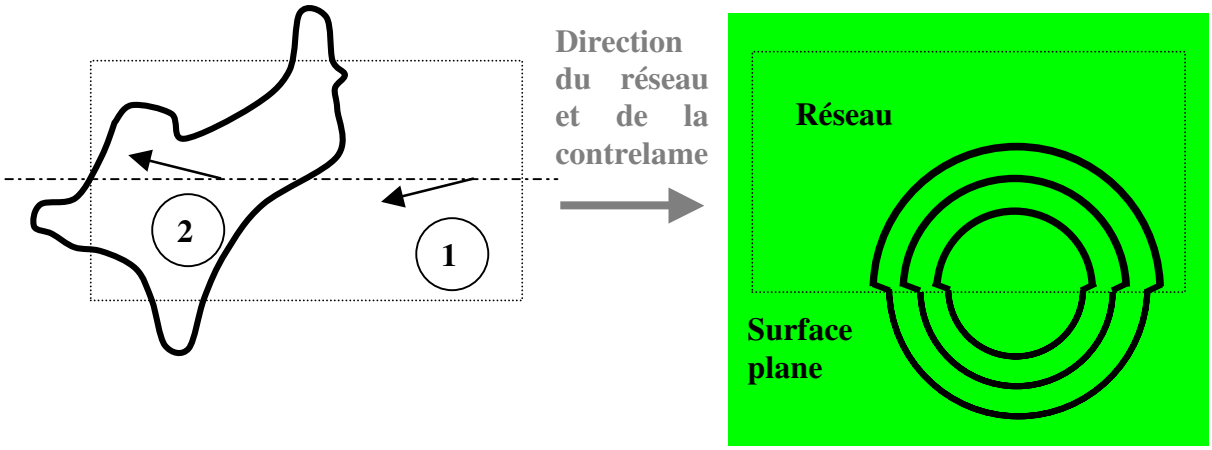


Figure VII-14

Gauche Domaines coniques observés en cellule épaisse sur réseau (délimité par les traits pointillés) et sur surface plane. Les flèches indiquent la direction de l'axe facile.

Droite Isochromatiques en lumière verte (λ=546 nm) et cellule fine

Si l'on épaissit la cellule pour se placer dans le régime de guide d'onde de Mauguin, on peut mesurer les orientations dans chaque domaine. Hors du réseau, la direction dans les deux

domaines coniques jumeaux est celle de la contre-lame. Par contre, sur le réseau, les directions d'orientation dans les domaines jumeaux sont symétriques par rapport à la direction du réseau (Les orientations de l'ancrage sur le réseau sont représentés par les deux flèches sur la Figure VII-14 gauche dans les zones ***1*** et ***2*** et montrent une déviation d'un angle de 14° par rapport à la direction du réseau).

En lumière monochromatique, les courbes d'égale biréfringence sont situées à des épaisseurs plus grandes sur réseau par rapport à la surface plane (cf. Figure VII-14 droite). Ceci indique une moindre biréfringence sur le réseau, ce qui indique un angle d'inclinaison plus élevé sur le réseau que sur la surface plane.

Nous proposons un modèle géométrique simple pour expliquer les deux directions d'ancrage symétriques de part et d'autre de l'axe de symétrie du réseau : les conditions d'ancrage sont antagonistes dans les rainures du réseau (2 plans verticaux, et 2 surfaces horizontales dans une direction). La couche d'ancrage souhaite imposer localement un ancrage conique. Les deux orientations symétriques de part et d'autre du réseau s'expliquent par des arguments de symétrie. Les intersections des cônes de l'axe facile donnent deux directions symétriques par rapport aux axes parallèle et perpendiculaire à la direction du réseau, représentés sur la Figure VII-15. De plus, la déformation élastique du volume du cristal liquide à proximité de la surface a la même symétrie (également imposée par le réseau). Les axes faciles, résultant de la combinaison de ces deux effets, auront donc cette symétrie.

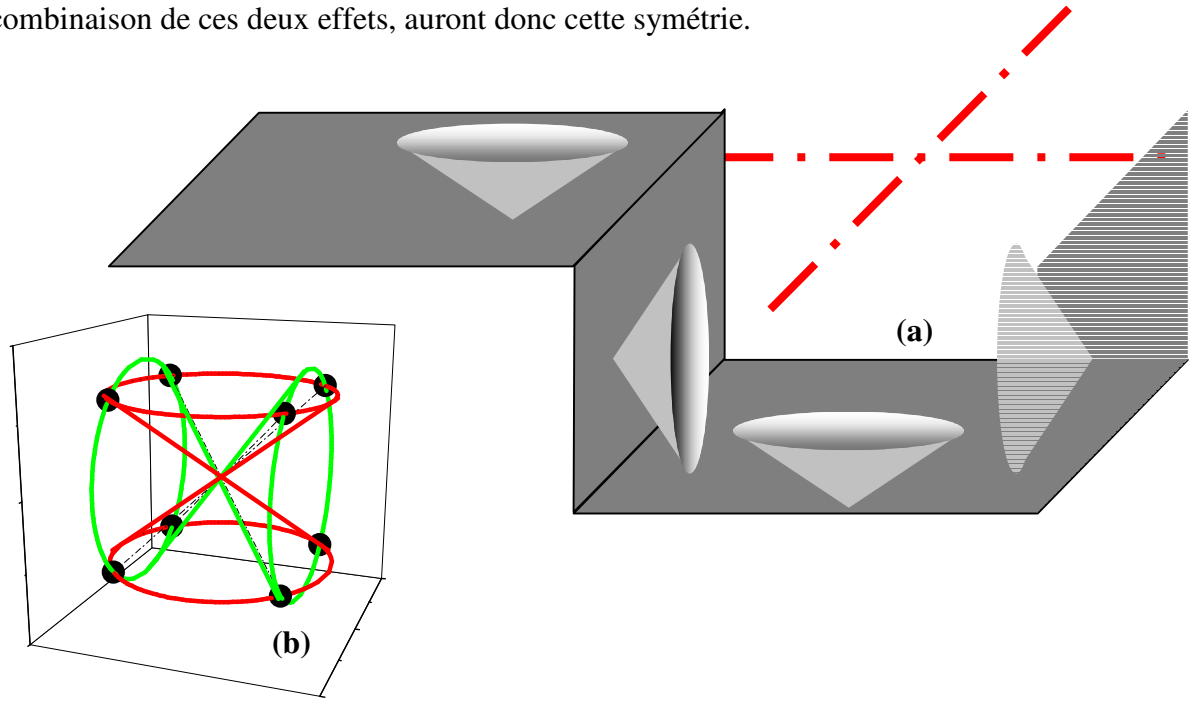


Figure VII-15

(a) Conditions d'ancrage antagonistes des domaines coniques dans un réseau à profil créneau. Les axes de symétrie des orientations permises par le système sont représentées en traits tirets.

(b) Lorsque les cônes sont ouverts de plus de 45°, les 4 directions correspondant aux intersections des cônes donnent 4 axes faciles

L'intersection des cônes faciles est théoriquement donnée par

$$\tan^2\left(\frac{\pi}{2}-\omega\right) = \tan^2\theta_C - 1$$

Équation VII-1

où ω est l'angle que fait la projection de l'axe facile sur le plan de la surface avec la direction des cannelures du réseau. L'angle conique correspondant à la valeur de 14° de l'orientation des domaines jumeaux mesurée pour notre échantillon est donc 13.5°.

Enfin, on tourne la contre-lame de 90° par rapport à la lame "réseau", et on affine la cellule pour imposer un fort couple de torsion (l'épaisseur de la cellule est de l'ordre du micron). Après environ 70 heures, la cellule est épaissie. Hors du réseau, l'ancrage a complètement glissé. Sur le réseau par contre, on mesure un léger glissement des orientations, maintenant légèrement asymétriques de part et d'autre du réseau. Après quelques minutes, on mesure de nouveau les deux orientations symétriques de ±14° de part et d'autre de la direction du réseau. L'orientation est de nouveau imposée par le réseau.

E. Conclusions

L'ancrage azimutalement dégénéré intrinsèque d'une couche polymère d'ancrage conique (respectivement planaire) déposée sur un réseau est modifié : la dégénérescence est partiellement levée (respectivement totalement) et une forte énergie d'ancrage azimutale est induite par le réseau. L'énergie d'ancrage azimutale est plus forte que celle d'une couche d'ancrage obtenue par évaporation d'oxyde de Silicium (notre référence d'ancrage planaire fort). Cette couche d'ancrage, obtenue en rassemblant les propriétés d'ancrage zénithal faible du matériau greffé et la forte anisotropie du substrat, permet la commutation de type Binem®.

Cependant, la combinaison d'une couche d'ancrage faible avec une surface fortement anisotrope s'avère plus compliquée que ce que nous prévoyions. La surface fonctionnalisée par une couche d'ancrage donnant un ancrage planaire oriente le cristal liquide parallèlement aux rainures du réseau. Mais l'orientation de l'axe facile sur réseau peut dépendre de l'orientation de l'axe facile de la couche d'ancrage faible dans le cas d'une couche d'ancrage conique. Un modèle géométrique a été proposé dans la cas d'un réseau à profil carré. Ce modèle prévoit la possibilité d'ancrage variés résumés ci-dessous :

- Une couche d'ancrage planaire déposée sur un tel réseau engendre un ancrage monostable planaire parallèle aux cannelures du réseau.
- Dans le cas d'une couche d'ancrage conique ($\theta \leq 45°$), l'ancrage est bistable, les deux axes faciles étant orientés perpendiculairement au réseau, avec un angle de 45° par rapport au plan du réseau.
- Dans le cas d'une couche d'ancrage conique ($\theta > 45°$), l'ancrage est quadristable, les 4 directions d'orientation étant obtenues d'après l'Équation VII-1.

Il est cependant difficile de valider ce modèle géométrique par ces expériences préliminaires car il n'est pas encore sûr que le dépôt d'une couche d'ancrage sur le réseau s'effectue de façon identique au dépôt sur surface plane. En effet, nous avons vu au §VI.C.5 page 93 que l'ancrage peut varier entre un dépôt greffé sur une surface ITO et un dépôt greffé dans l'interpixel. On peut donc se poser des questions sur l'homogénéité du dépôt sur un réseau.

Enfin, nos techniques électro-optiques classiques ne semblent pas très adaptées à l'étude des ancrages sur un réseau. La non-homogénéité du champ électrique semble être la source principale du problème. Pour étudier l'ancrage d'un cristal liquide sur un réseau, les techniques de mesure à base de champ magnétique nous semblent plus adaptées.

CONCLUSIONS

Au cours de l'étude d'une couche d'ancrage azimutalement dégénérée à base de brosse de polystyrène présentée au chapitre VI, un nouveau type d'ancrage aux propriétés intéressantes a été mis en évidence. Nous avons baptisé cet ancrage prédit par notre modèle de l'énergie à 2 coefficients "ancrage anti-conique", de part la symétrie de sa fonction d'énergie d'ancrage par rapport à celle de l'ancrage conique. Il se comporte comme un ressort à constante de raideur négative, repoussant le directeur de surface vers un axe facile planaire ou vers une position métastable homéotrope. De plus il a été démontré que la commutation de la texture homogène planaire-planaire vers la texture hybride planaire-homéotrope s'effectue par cassure d'ancrage du 1er ordre, en appliquant des champs électriques très faibles. Les propriétés de cet ancrage nous semblent prometteuses du point de vue des applications, et nous avons proposé plusieurs dispositifs d'afficheurs à cristaux liquides qui feront l'objet d'un dépôt de brevet.

Des transitions d'ancrage entre les ancrages conique, planaire et anti-conique ont été observées. La description de l'énergie d'ancrage zénithal en développement en série de Fourier sur la base des $\{\cos 2k\theta\}_k$ au deuxième ordre prévoit ces transitions d'ancrage, mais ne suffit pas à expliquer entièrement le comportement du directeur de surface lorsque la cellule est soumise à un champ électrique. En effet, si la cassure d'ancrage du 1er ordre vers la position homéotrope est prévue par un modèle à 2 coefficients d'énergie $\alpha \cos(2\theta_S)$ et $\beta \cos(4\theta_S)$, dans le cas des ancrages planaire et anti-conique, l'introduction d'un troisième terme $\gamma \cos(6\theta_S)$ avec $\gamma < 0$ est nécessaire pour expliquer la cassure d'ancrage du 1er ordre observée dans la phase conique. Nous pensons que l'origine physique de ce terme d'ordre supérieur est à chercher dans la réorganisation de l'interface molle cristal liquide/polymère plastifié par le cristal liquide sous l'effet d'un couple extérieur (couple électrique dans le cas de nos expériences).

Au chapitre VII, des expériences préliminaires ont démontré qu'un réseau gravé périodique stabilise l'ancrage azimutal d'une couche d'ancrage azimutalement dégénérée. Le réseau impose son orientation et lève la dégénérescence azimutale de la couche d'ancrage. De plus, sous fort couple mécanique, l'axe facile peut glisser. Lorsque l'on supprime le couple mécanique, le réseau a pour effet d'annihiler ce glissement en rappelant l'axe facile vers la position initiale résultant de l'orientation par le réseau.

Cependant, l'approche naïve consistant à séparer les fonctions zénithale et azimutale de l'ancrage n'est pas valide sur les systèmes étudiés. En effet, la combinaison d'une couche

d'ancrage conique avec une surface composée d'un réseau gravé périodique à profil carré peut résulter en deux domaines d'orientations symétriques par rapport à l'axe du réseau. Un modèle simple basé sur des considérations géométriques a été proposé pour prévoir la dépendance de l'orientation des deux axes faciles de cette surface bistable en fonction de l'angle d'ouverture de l'ancrage conique. Mais il est nécessaire de mener d'autres expériences pour cerner les limites de validité de ce modèle, en étudiant notamment l'influence du pas et de la profondeur du réseau, ainsi que l'influence de l'angle d'inclinaison de l'ancrage conique.

La non-homogénéité du champ électrique appliqué sur le réseau d'une part, la biréfringence de forme parasite d'autre part, semblent fortement perturber les mesures électro-optiques. De fait, ces techniques ne semblent pas être les plus adaptées pour caractériser ce type de surface. Il serait souhaitable de passer à des techniques à base de champ magnétique.

L'afficheur nématique bistable :

Les couches à base de polystyrène sont très intéressantes pour notre application en raison de la très faible énergie de l'ancrage zénithal, ou de leur capacité à casser vers la position homéotrope par des cassures d'ancrage du 1er ordre à champ électrique faible, surtout à basse température.

De plus, il a été démontré qu'on peut définir l'orientation de l'ancrage azimutal, et augmenter sa force, par un réseau orienté. La commutation entre les deux textures "Homogène" et "Torsadée" de l'afficheur Binem® a également été démontrée en appliquant les signaux de commutation propres à la technologie.

Mais la fabrication de réseaux gravés périodiques directement dans l'ITO n'est pas applicable d'un point de vue industriel. Les travaux futurs doivent viser à obtenir les mêmes résultats sur une surface orientée plus facile à mettre en œuvre, telle qu'un polymère brossé par exemple.

Des questions restent ouvertes :

L'origine de l'ancrage anti-conique n'est pas entièrement comprise. Pour décrire la dépendance de son énergie d'ancrage en fonction de l'orientation du directeur de surface, nous avons envisagé de pousser le développement aux ordres supérieurs. Il n'est pas certain que cela soit possible. En effet, la structure composite de l'interface polystyrène/cristal liquide doit jouer un rôle majeur, en se réorganisant sous l'effet du couple de volume. Cette réorganisation reviendrait à prendre en compte les dépendances des coefficients d'énergie de la couche d'ancrage avec le couple du volume exercé sur la surface et le temps, ce qui complique énormément le modèle. Une suite possible à donner à cette étude serait d'étudier les réorientations des chaînes de polymère et du cristal liquide dans la couche sous l'effet d'un champ électrique par des techniques à base de Génération du Second Harmonique par exemple.

Deux types d'ancrage n'ont pas été observés lors de nos expériences : l'ancrage homéotrope et la phase anti-conique dont la position stable serait la position homéotrope. On pourrait poursuivre également cette étude en mélangeant le polystyrène greffable avec un surfactant donnant un ancrage homéotrope. Si l'hypothèse d'un écrantage de l'interaction 7CB/surface est valide, on peut s'attendre alors à une transition Conique ←→ Homéotrope en diminuant la température.

BIBLIOGRAPHIE

Auroy, P., L. Auvray et L. Leger (1991) Macromolecules 24:5158-5166

Barberi, R., J. J. Bonvent, M. Giocondo, M. Iovane et A. L. Alexe-Ionescu (1998a) Journal of Applied Physics 84:1321-1324

Barberi, R., I. Dozov, M. Giocondo, M. Iovane, P. Martinot-Lagarde, D. Stoenescu, S. Tonchev et L. V. Tsonev (1998b) Eur. Phys. J. B. 6:83-91

Barbero, G., I. Dozov, J. F. Palierne et G. Durand (1986) Physical review Letters 56:2056-2059

Barbero, G. et G. Durand (1991) Molecular Crystals and Liquid Crystals 203:33-44

Barbero, G., N. V. Madhusunada et G. Durand (1984a) Z. Naturforsch 39a:1066-1076

Barbero, G., N. V. Madhusunada, J. F. Palierne et G. Durand (1984b) Physics Letters A 103A:385-388

Baur, G., V. Wittwer et D. W. Berreman (1976) Physics Letters A 56:142

Berreman, D. (1972a) Journal of the Optical Society of America 62:502-510

Berreman, D. W. (1972b) Phys. Rev. Lett. 28:1683-1686

Berreman, D. W. (1973) Mol. Cryst. and Liq. Cryst.:215

Berreman, D. W. et W. R. Heffner (1981) Journal of Applied Physics 52:3032-3039

Bouchiat, M. et D. Langevin-Cruchon (1971) Physics Letters 34A:331-332

Bryan-Brown, G. P., M. J. Towler, M. S. Bancroft et D. G. McDonnell (1994) Bistable nematic alignment using bigratings SID94 Digest, pp 209

Chatelain, P. (1943) Bulletin de la Société française de Minéralogie Janvier-Juin:105-130

Chen, W., M. B. Feller et Y. R. Shen (1989) Physical Review Letters 63:2665-2668

Cognard, J. (1983) Molecular Crystals and Liquid Crystals Supplement Series:1-77

Davidson, A. J. et N. J. Mottram (2002) Physical Review E 65

de Gennes, P. G. et J. Prost (1993) The physics of liquid crystals. Birman, Edwards, L. Smith et Rees; International Series Of Monographs on Physics;:600

Dozov, I. et G. Durand (1999) Pramana - Journal of Physics 53:25-35

Dozov, I. et P. Martinot-Lagarde (1998) Physical Review E 58:7442-7446

Dozov, I., M. Nobili et G. Durand (1997) Appl. Phys. Lett. 70:1179-1181

Durand, G. (1990) Physica A. 163:94-100

Faetti, S. (1987) Physical review A 36:408-410

Faetti, S. et G. C. Mutinati (2003) European Physics Journal E 10:265-279

Faetti, S., M. Nobili et I. Raggi (1999) Eur. Phys. J. B. 11:445-453

Fiorini, C., N. Prudhomme, G. de Veyrac, I. Maurin, P. Raimond et J.-M. Nunzi (1999) Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation EMRS Spring Meeting, Strasbourg, France

Flanders, D. C., D. C. Shaver et H. I. Smith (1978) Appl. Phys. Lett. 32:597-598

Frank, F. C. (1958) Discuss. Faraday Soc 25:19

Friedel, G. (1922) Annales de Physique 18:273

Gannon, M. G. J. et T. E. Faber (1978) Phil. Mag. A 37:117

Giocondo, M., I. Lelidis, I. Dozov et G. Durand (1999) Eur. Phys. J. AP. 5:227-230

Guyot-Sionnest, P., H. Hsiung et Y. R. Shen (1986) Physical Review Letters 57:2963-2966

Huang, J. Y., R. Superfine et Y. R. Shen (1990) Physical Review A 42:3660-3663

Hubert, P., H. Dreyfus, D. Guillon et Y. Galerne (1995) Journal de Physique II 5:1371-1383

Ishihara, S., H. Wakemoto, K. Nakazima et Y. Matsuo (1989) Liquid Crystals 4:669-675

Jerôme, B. (1998) Surface alignment. In: Demus, D., J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess et V. Vill (eds) Handbook of Liquid Crystals, vol 1: Fundamentals. Wiley-VCH, Weinheim; New-York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto

Jérôme, B. (1991) Rep. Prog. Phys. 54:391-451

Jérôme, B., P. Piéranski et M. Boix (1988) Europhysics Letters 5:693-696

Karat, P. P. et N. V. Madhusunada (1977) Molecular Crystals and Liquid Crystals 40:239-245

Lamarque-Forget, S., P. Martinot-Lagarde et I. Dozov (2001) Japanese Journal of Applied Physics 40:L349-L351

Lefin, P., C. Fiorini et J.-M. Nunzi (1998) Pure Applied Optics 7:71-82

Lelidis, I., A. Gharbi et G. Durand (1992) Molecular Crystals and Liquid Crystals 223:263

Lotoux, R. (2002) Nématique bistable : organisation du cristal liquide à l'interface de couches d'alignement minérales et polymère. Polymères, Interface et états amorphes; Université Montpellier II - Sciences et Technique du Languedoc

Monkade, M., M. Boix et G. Durand (1988) Europhysics Letters 5:697-702

Monkade, M., P. Martinot-Lagarde, G. Durand et C. Granjean (1997) J. Phys. II France 7:1577-1596

Nakamura, M. (1981) Journal of Applied Physics 52:4561

Nobili, M. et G. Durand (1992) Physical Review A 46:R6174-R6177

Oseen, C. W. (1933) Trans. Faraday Soc 29:883

Oswald, P. et P. Pieranski (2000) Les Cristaux liquides - Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences. Tome 1

Ou Ramdane, O. (1998) Brosses de polymères et solvants nématiques : Propriétés de mouillage et d'ancrage. Université Paris 6

Ou Ramdane, O., P. Auroy, S. Forget, E. Raspaud, P. Martinot-Lagarde et I. Dozov (2000) Physical Review Letters 84:3871-3874

Papanek, J. et P. Martinot-Lagarde (1996) Journal de Physique II 6:205-214

Parry-Jones, L. A., E. G. Edwards, S. J. Elston et C. V. Brown (2003) Applied Physics Letters 82:1476-1478

Polossat, E. et I. Dozov (1996) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 282:223-233

Rapini, A. et M. Papoular (1969) Journal de Physique Colloque C4, supplément au n°11-12, Tome 30:54-56

Raynes, E. P. (1987) Molecular Crystals and Liquid Crystals 4:159-163

Scheffer, T. J. et J. Nehring (1977) Journal of Applied Physics 48:1783

Sonin, A. A. (1995) The surface physics of liquid crystal. Taylor et Francis;:

Stoenescu, D. (1998) Statique et dynamique de l'ancrage moléculaire des cristaux liquides nématiques sur l'oxyde de silicium recouvert d'alcool polyvinylique. Université Paul Sabatier

Stoenescu, D. N., P. Martinot-Lagarde et I. Dozov (1999):

Thestrup, B., C. Dam-Hansen, J. Schou et P. M. Johansen (2000) J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2:196-199

Vandenbrouck, F. (2001) Films minces de cristaux liquides. Université Paris VI

VEECO Instruments http://www.veeco.com, accédé le 28/10/2003:

Vilfan, M., A. Mertelj et M. Copic (2002) Physical Review E 65:041712 1-1041712 7

Warenghem, M. (1984) Molecular Physics 53:1381-1397

Wolff, U., W. Greubel et H. Krüger (1973) Molecular Crystals and Liquid Crystals 23:187-196

Wood, E. L., G. P. Bryan-Brown, V. Hui, J. C. Jones et C. V. Brown (2002) Liquid crystal device Patent Cooperation Treaty (PCT). WO 02/08825 A1, Angleterre

Yeh, P. et C. Gu (1999) Optics of liquid crystals displays. Wiley Series in pure and applied optics;:

Yokoyama, H. et H. A. van Sprang (1985) J. Appl. Phys. 57:4520-4526

Zocher, H. (1933) Trans. Faraday Soc 29:945

VIII. ANNEXES

A. Minimisation de l'énergie libre par la méthode d'Euler-Lagrange

(d'après [Stoenescu 1998])

Soit une fonction à minimiser définie par

$$F = \iint_{xy} \left[\int_0^d f(x, y, z)dz + G(x, y) \right] dx\, dy$$

où *f(x,y,z)* est la densité locale d'énergie libre de volume
g(x,y) est la densité superficielle d'énergie d'ancrage moléculaire du cristal liquide sur les deux substrats (situés respectivement à z=0 et z=d).

La densité d'énergie libre de volume dépend de trois paramètres (les angles locaux respectivement polaire θ et azimutal ϕ et le paramètre d'ordre *S*), ainsi que de leurs dérivées spatiales. Si on note formellement les trois paramètres par $T^{(\alpha)}$ (α=1,2,3), ($T^{(1)}=\theta$, $T^{(2)}=\phi$, $T^{(3)}=S$), la densité d'énergie libre dans le volume de cristal liquide peut être écrite:

$$f = f\left(T^{(\alpha)}, \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i}, \ddot{T}^{(\alpha)}_{x_i x_j}, \ldots\right), \ (\alpha=1,2,3;\ x_i,\ x_j=x,\ y,\ z)$$

où $\dot{T}^{(\alpha)}_{x_i} = \dfrac{\partial T^{(\alpha)}}{\partial x_i}$; $\ddot{T}^{(\alpha)}_{x_i x_j} = \dfrac{\partial^2 T^{(\alpha)}}{\partial x_i \partial x_j}$.

La densité d'énergie d'ancrage du cristal liquide sur les deux substrats est:

$$g = g_1\left(T^{(\alpha)}_{(z=0)}, \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i(z=0)}, \ldots\right) + g_2\left(T^{(\alpha)}_{(z=d)}, \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i(z=d)}, \ldots\right).$$

Supposons que les paramètres $T^{(\alpha)}$ sont ceux qui assurent la valeur minimale de l'énergie libre. En ce cas, pour toute autre paire de paramètres ($T^{(\alpha)}+t^{(\alpha)}$) on doit avoir :

$\delta F = F\left(T^{(\alpha)} + t^{(\alpha)}\right) - F\left(T^{(\alpha)}\right) \geq 0$ et tend vers 0 lorsque $t^{(\alpha)}$ et ses dérivées successives tendent vers 0.

Pour des petites variations autour du point d'équilibre, la densité d'énergie libre dans le volume, ainsi que l'énergie superficielle d'ancrage, peuvent être développées en série de Taylor :

$$f\left(T^{(\alpha)}+t^{(\alpha)}\right)=f\left(T^{(\alpha)}\right)+t^{(\alpha)}\frac{\partial f}{\partial T^{(\alpha)}}+\sum_{i}\frac{\partial t^{(\alpha)}}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial f}{\partial \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i}}+\sum_{i\le j}\frac{\partial^2 t^{(\alpha)}}{\partial x_i\partial x_j}\cdot\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}^{(\alpha)}_{x_i x_j}}+\ldots$$

$$g\left(T^{(\alpha)}+t^{(\alpha)}\right)=g\left(T^{(\alpha)}\right)+t^{(\alpha)}\frac{\partial g}{\partial T^{(\alpha)}}_{(z=0)}+t^{(\alpha)}\frac{\partial g}{\partial T^{(\alpha)}}_{(z=d)}+\sum_{i}\frac{\partial t^{(\alpha)}}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial g}{\partial \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i}}_{(z=0)}$$

$$+\sum_{i}\frac{\partial t^{(\alpha)}}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial g}{\partial \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i}}_{(z=d)}+\ldots$$

La condition de minimum pour l'énergie libre totale F conduit à l'équation:

$$\delta F=\iiint_{xyz}\left[t^{(\alpha)}\frac{\partial f}{\partial T^{(\alpha)}}+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial t^{(\alpha)}}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial f}{\partial \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i}}+\sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{3}\frac{\partial^2 t^{(\alpha)}}{\partial x_i\partial x_j}\cdot\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}^{(\alpha)}_{x_i x_j}}\right]dxdydz+$$

$$\iint_{xy}\left[\left(t^{(\alpha)}\frac{\partial g}{\partial T^{(\alpha)}}+\sum_{i=0}^{3}\frac{\partial t^{(\alpha)}}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial g}{\partial \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i}}\right)_{(z=0)}+\left(t^{(\alpha)}\frac{\partial g}{\partial T^{(\alpha)}}+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial t^{(\alpha)}}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial g}{\partial \dot{T}^{(\alpha)}_{x_i}}\right)_{(z=d)}\right]dxdy+\ldots=0$$

Dans le cas des textures périodiques ou homogènes dans les directions *x* et *y*, en intégrant par parties, et en tenant compte du fait que les équations sont valables pour n'importe quel choix des fonctions indépendantes $t^{(\alpha)}$, il en résulte :

1. **les trois équations d'Euler-Lagrange (valides pour chaque paramètre : θ, ϕ et S)** pour la densité d'énergie libre de volume:

$$\frac{\partial f}{\partial T}-\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial \dot{T}_x}+\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial \dot{T}_y}+\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial f}{\partial \dot{T}_z}\right)+\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{xx}}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{yy}}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{zz}}+\right.$$

$$\left.+\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{xy}}+\frac{\partial^2}{\partial x\partial z}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{xz}}+\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{yz}}\right)+\ldots=0$$

2. **les équations aux interfaces (les conditions aux limites)**:

$$\left[\left(\frac{\partial g}{\partial T}-\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial \dot{T}_x}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial \dot{T}_y}+\ldots\right)-\left(\frac{\partial f}{\partial \dot{T}_z}-\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{xz}}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{yz}}-\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{zz}}+\ldots\right)\right]_{z=0}=0$$

$$\left[\left(\frac{\partial g}{\partial T}-\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial \dot{T}_x}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial \dot{T}_y}+\ldots\right)-\left(\frac{\partial f}{\partial \dot{T}_z}-\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{xz}}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{yz}}-\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial f}{\partial \ddot{T}_{zz}}+\ldots\right)\right]_{z=d}=0$$

<u>Observations</u>:

1. Pour chaque paramètre on obtient une équation d'Euler -Lagrange.
2. A partir de la définition de la fonction de l'énergie d'ancrage g, les termes $\frac{\partial g}{\partial \theta}$ et $\frac{\partial g}{\partial \phi}$ définissent les couples de surface, respectivement polaire et azimutal. Ils ont des dimensions de densités superficielles de couple. Les conditions aux limites sont interprétées comme des relations d'égalité des couples de surface avec les couples de volume définis par les relations :

$$\Gamma_\theta=\frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}_z}-\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial \ddot{\theta}_{xz}}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial \ddot{\theta}_{yz}}-\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial f}{\partial \ddot{\theta}_{zz}}+\ldots$$
$$\Gamma_\phi=\frac{\partial f}{\partial \phi\dot{\theta}_z}-\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial \ddot{\phi}_{xz}}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial \ddot{\phi}_{yz}}-\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial f}{\partial \ddot{\phi}_{zz}}+\ldots$$

Application au calcul de texture des cristaux liquides

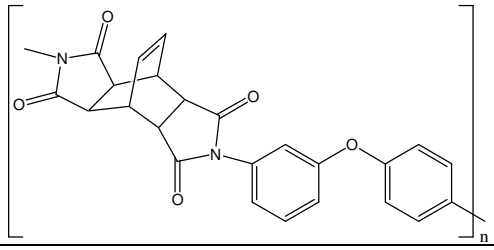
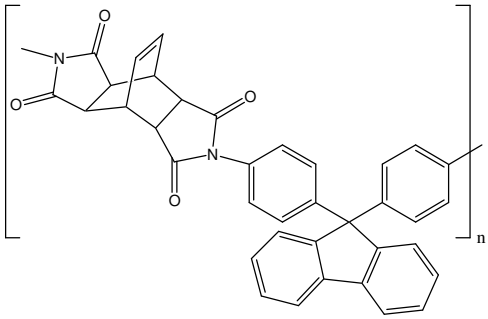
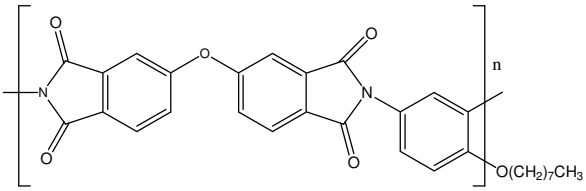
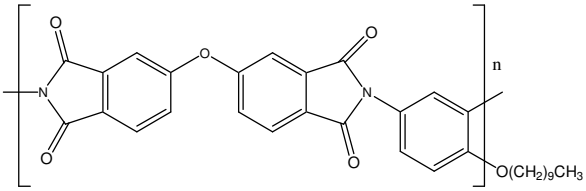
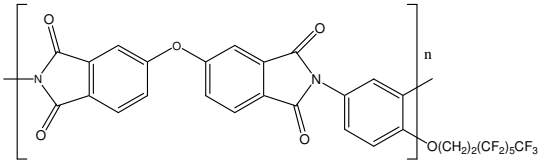
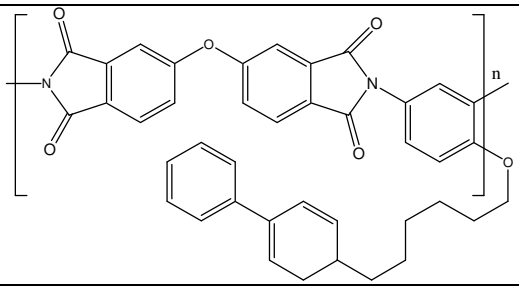
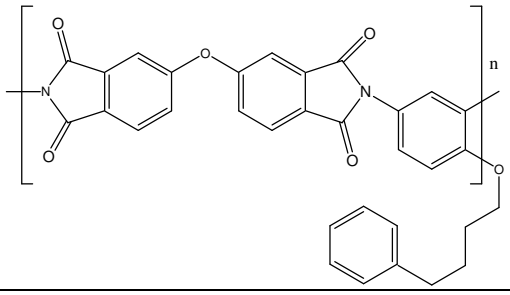
$$F=\iint_{xy}\left[\int_0^d f(\theta,\frac{\partial\theta}{\partial z})dz+G(\theta)\right]dx\,dy$$

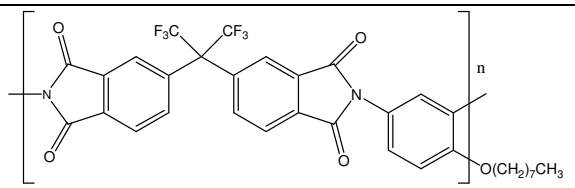
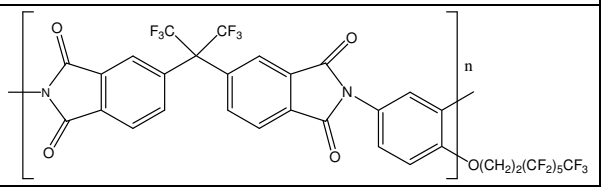
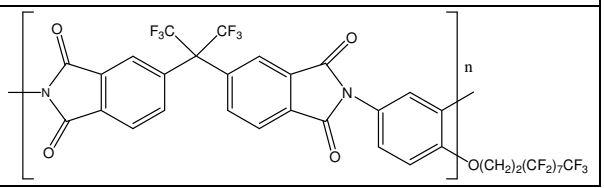
B. Matériaux d'ancrage étudiés

Silanes

(3-Phenylpropyl) dimethylchlorosilane $C_6H_5(CH_2)_3Si(CH_2)_2Cl$	
(Benzoyloxypropyl) trichlorosilane $C_6H_5COO(CH_2)_3SiCl_3$	
(3-p-Methoxyphenylpropyl) trichlorosilane $CH_3OC_6H_4(CH_2)_3SiCl_3$	
(Phenoxypropyl) Trichlorosilane $C_6H_5O(CH_2)_3SiCl_3$	
(p-Chloromethylphenyl) trimethoxysilane $ClCH_2C_6H_4Si(OCH_3)_3$	
Pentafluorophenylpropyltrimethoxysilane $C_6F_5(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	
Bis[(3-methyldimethoxysilyl) propyl] oxyde de propylene Il possède deux groupes $Si(OMe)_3$ lui permettant de s'accrocher à ses deux extrémités et une chaîne intermédiaire contenant 5 à 8 motifs d'oxyde de propylène. Ce n'est donc pas un composé pur, mais un mélange d'oligomères à courtes chaînes	

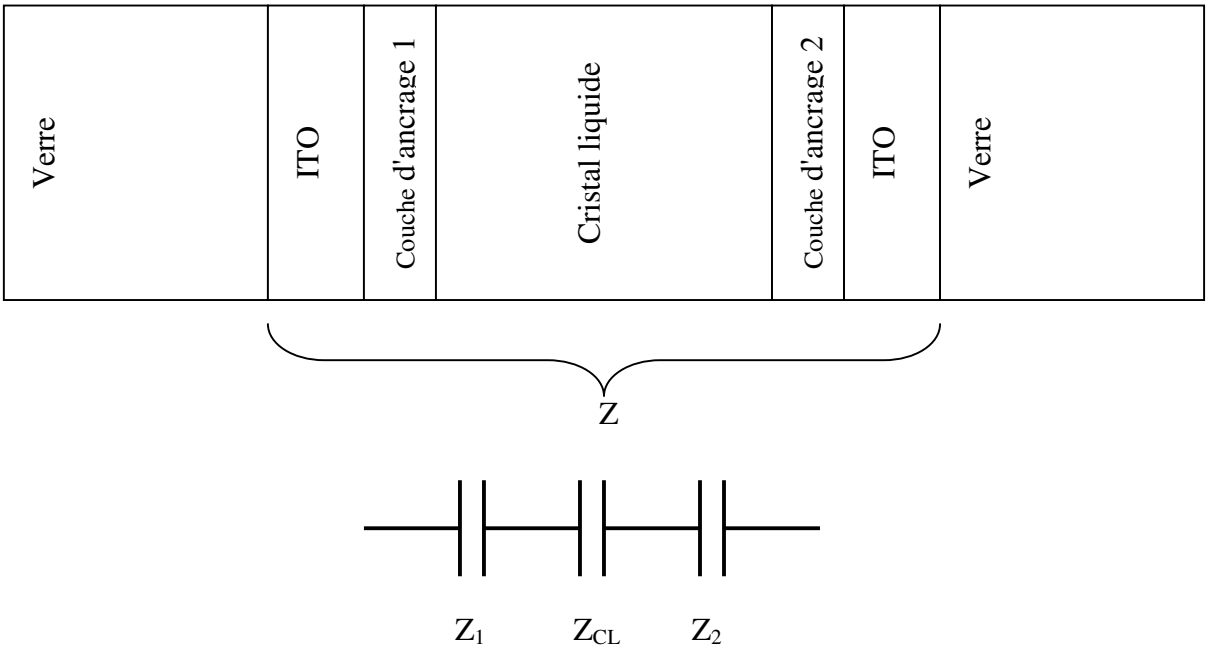
Polyimides modifiés

Polymère	Formule
BCDA – ODA	
BCDA - CARDO	
ODPA – APC_8H_{17}	
ODPA – $APC_{10}H_{21}$	
ODPA – $APC_8H_4F_{13}$	
ODPA – $APC_6H_{12}\phi_2$	
ODPA – $APC_4H_8\phi$	

6FDA - APC_8H_{17}	
6FDA – $APC_8H_4F_{13}$	
6FDA – $APC_{10}H_4F_{17}$	

C. Perte de charge dans un diélectrique

La structure d'une cellule est décrite dans la figure ci-dessous. C'est un empilement de couches conductrices ou diélectriques. La tension **U** est appliquée aux bornes des électrodes d'ITO.



Où $\mathbf{Z_1}$ et $\mathbf{Z_2}$ sont les impédances électriques des couche d'ancrage diélectriques 1 et 2, $\mathbf{Z_{CL}}$ l'impédance électrique du cristal liquide.
L'empilement *Couche d'ancrage 1 / Cristal liquide / Couche d'ancrage 2* a pour impédance électrique **Z**.

La cellule peut être modélisée par des capacités en série. On a alors :

$$Z=Z_1+Z_2+Z_{CL}$$

c'est à dire en posant $\mathbf{C_i}$ capacité de la couche *i*, l'impédance complexe **Z** à la pulsation $\boldsymbol{\omega}$ est définie par

$$Z=1/jC_1\omega+1/jC_2\omega+1/jC_{CL}\omega$$

or la capacité d'un condensateur de surface **S**, d'épaisseur $\mathbf{d_i}$ et dont la constante diélectrique du milieu est $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ vaut $C_i=\varepsilon_i S/d_i$

soit $Z=j\varepsilon_1 S/d_1 +j\varepsilon_2 S/d_2 + j\varepsilon_{CL} S/d_{CL}$

La tension aux bornes du cristal liquide valant $U_{CL}=Z_{CL}/Z.\ U$ (pont diviseur)

On a $U_{CL}= U\ (d_{CL}/\varepsilon_{CL})/(d_{CL}/\varepsilon_{CL+}\ d_1/\varepsilon_{1+}\ d_2/\varepsilon_2)$.

Soit, lorsque d_1 et d_2 sont petits devant d_{CL}, $U_{CL} \sim [1-(d_1\varepsilon_{CL}/\varepsilon_1 d_{CL} + d_2\varepsilon_{CL}/\varepsilon_2 d_{CL})].U$

Les termes $d_1\varepsilon_{CL}.U/\varepsilon_1 d_{CL}$ et $d_2\varepsilon_{CL}.U/\varepsilon_2 d_{CL}$ représentent les chutes de tension dans la cellule.

Le champ électrique dans le cristal liquide vaut $E=U/(d_{CL} + d_1\varepsilon_{CL} /\varepsilon_1 + d_2\varepsilon_{CL} /\varepsilon_2)$

De façon générale, si l'on superpose d'autres couches diélectriques dans la cellule (une couche de passivation de surface par exemple), on constate que les pertes diélectriques sont d'autant plus fortes que les constantes diélectriques des couches d'ancrage sont faibles et que celle du cristal liquide est élevée.

Essayons d'évaluer ces pertes pour notre application. Lorsqu'on applique le champ électrique nécessaire à la commutation Binem, les molécules sont quasiment homéotropes dans la cellule. La constante diélectrique à prendre en compte dans ce cas est $\varepsilon_{//}$. Dans le cas du 5CB et de nos polymères, on a ε_{CL} ~17, $\varepsilon_{polymère}$~3 à 1kHz. La chute de tension dans cellule d'épaisseur de 2µ en fonction de l'épaisseur des couches diélectriques est donnée à titre indicatif sur la Figure VIII-1. Si l'on dépose une couche diélectrique de 300 nm sur l'une des lames, la chute de tension est de l'ordre de 45%.

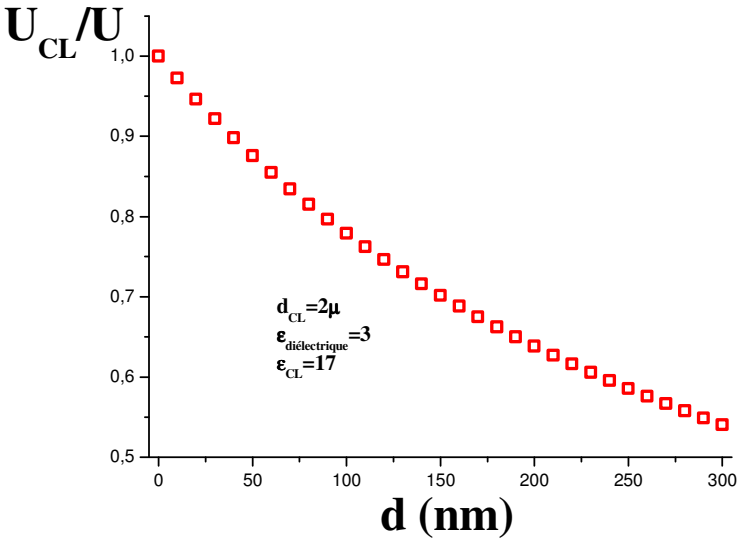


Figure VIII-1 Chute de tension dans une cellule pour une épaisseur de cristal liquide de 2µ en fonction de l'épaisseur des couches diélectriques

On constate qu'à cause de la très grande différence des constantes diélectriques entre les matériaux d'ancrage et les couches de passivation d'une part, et le cristal liquide d'autre part, il est préférable de diminuer l'épaisseur des couches diélectriques si on veut limiter les chutes de tension.

D. Techniques de fabrication des réseaux

Les réseaux sont depuis longtemps utilisés dans les applications industrielles pour leurs propriétés de séparation du spectre lumineux. Bien plus efficaces qu'un simple prisme, ils sont donc l'élément de base des monochromateurs présents dans bon nombres d'instruments de mesure (spectromètres, …). Pour ces applications, une grande qualité optique est demandée. Ceci se traduit par une régularité sans faille dans la précision du pas du réseau, de sa profondeur et de son profil. Les fabricants de réseaux ont développé de nombreuses techniques pour garantir ces performances sur des surfaces de plus en plus grandes, avec des pas de plus en plus petits (jusqu'à 10000 traits par mm).

Photolithographie classique

Le principe de la photolithographie est décrit ci-dessous. On dépose sur un substrat une résine qui est insolée à travers un masque, puis développée. Selon le choix de la résine, les parties exposées à la lumière résisteront au développeur ou seront dissoutes. Le réseau est alors transféré dans le substrat par gravure anisotrope (usinage ionique par exemple). La résolution est limitée par la diffraction de la lumière. De plus, il faut fabriquer le masque.

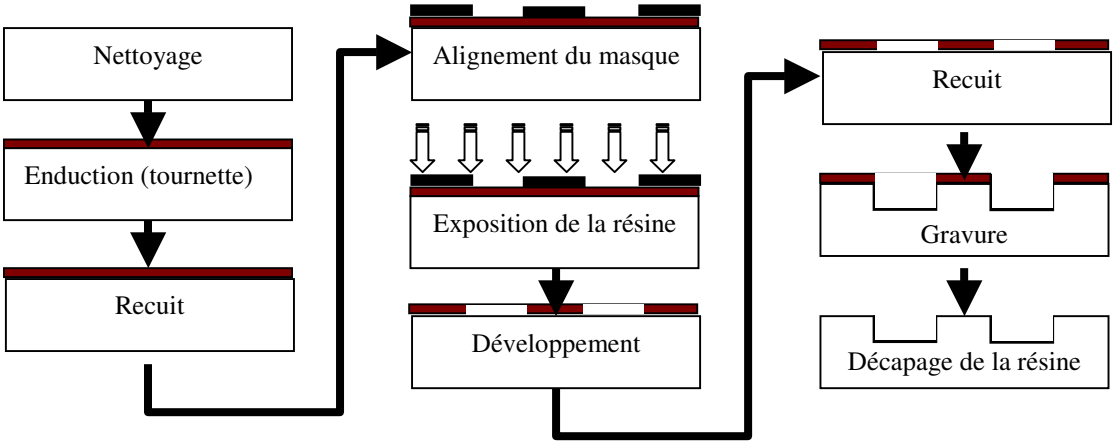


Figure VIII-2 Principe de fabrication d'un réseau par photolithographie

Les réseaux holographiques :

Les techniques de fabrication de ces réseaux ont déjà été décrites au chapitre VII.A page 109.

Ecriture par faisceau d'électron

Le réseau est écrit par ablation d'une résine par faisceau d'électron. Ceci peut se faire avec un microscope électronique à balayage. Le réseau est ensuite transféré dans le substrat par gravure anisotrope. La résolution est bien meilleure que par photolithographie classique, mais cette technique est limitée à de petites surfaces car le temps d'écriture est long.

Les réseaux issus de procédés d'insolation (holographie, photolithographie, gravure par faisceau d'électron) doivent être transférés de la résine sur le substrat par gravure ionique.

Durant la gravure, le profil du réseau peut être modifié en jouant sur les paramètres de gravure (angle du faisceau d'ion, rapport des vitesses de gravure de la résine et du substrat).

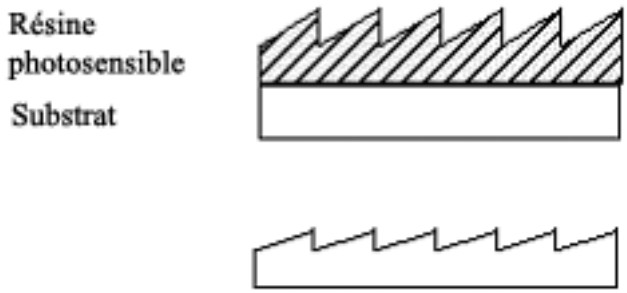


Figure VIII-3 Réseau avant (en haut) et après transfert (en bas) du profil de la résine dans le substrat

La réalisation de réseaux par les procédés décrits ci-dessus nécessitent deux étapes : tout d'abord on crée le réseau dans une résine déposée sur le substrat, puis on le transfère de la résine vers le substrat. Ils existe cependant quelques techniques qui permettent de créer le réseau directement dans le substrat.

Rules gratings : les réseaux directement gravés dans le matériau

Ces réseaux sont obtenus en gravant individuellement les rainures avec un outil diamant. Le profil de la rainure est celui de l'outil, ce qui rend le profil du réseau dépendant de l'usure de l'outil. La machine qui maintient l'outil peut contrôler sa position au nm prés, pendant tout le temps de la gravure (de 1 jour à 6 semaines selon la taille et le pas du réseau).

Les matrices sont gravés sur différents substrats: BK7, fused silica, ZeroDur®. La surface de départ est polie pour obtenir une rugosité inférieure à $\lambda/10$, soit 50nm. La température et la pression de la pièce sont contrôlées pour garantir la précision du système d'asservissement.

La fabrication d'une matrice par gravure est longue, lente et laborieuse (multiples contrôles pré-gravure, post gravure), mais permet d'obtenir des réseaux très "brillants", dont presque tout l'énergie de la lumière diffractée est concentrée dans une bande spectrale choisie. Cette technique permet de fabriquer des réseaux avec un profil contrôlé, pour des densités allant de 30 lignes/mm à 10000 lignes/mm (pas de 33µ à 100nm) sur des surfaces jusqu'à 150 x 200mm².

Les réseaux photo-inscrits :

Réseaux obtenus par photo-ablation [Thestrup, et al. 2000]

Un spot laser de très forte puissance permet de creuser une surface en vaporisant ses éléments. On peut donc vaporiser sélectivement en créant ici aussi un réseau par interférence.

Réseaux obtenus par déplacement des molécules sous l'effet de la lumière [Fiorini, et al. 1999, Lefin, et al. 1998].

On utilise les propriétés opto-mécaniques de composés organiques : en excitant la molécule par un photon d'énergie $\mathbf{h\nu}$, on passe de la configuration trans à la configuration cis. Puis la

molécule relaxe en configuration trans. Durant ce cycle, la molécule s'est déplacée d'une distance **L**. En greffant des composés colorés sur des polymères, on peut déplacer les chaînes.

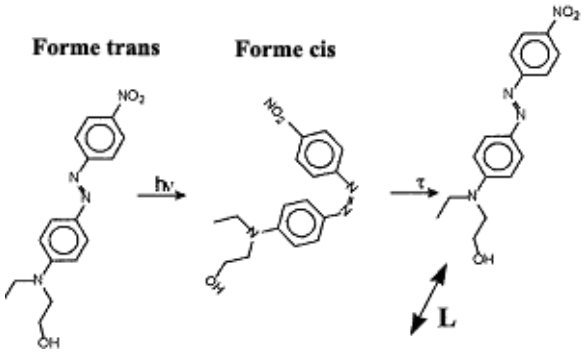


Figure VIII-4 Passage de la configuration trans à la configuration cis sous l'effet d'un photon puis retour à la configuration trans par relaxation.

Par un dispositif d'interférence (par exemple le montage utilisé en insolation holographique), on crée une modulation de la lumière sur le polymère. Le polymère fuit les zones éclairées. Dans les zones sombres, le moteur du déplacement est cassé, et la molécule s'arrête. D'où une modulation de la surface.

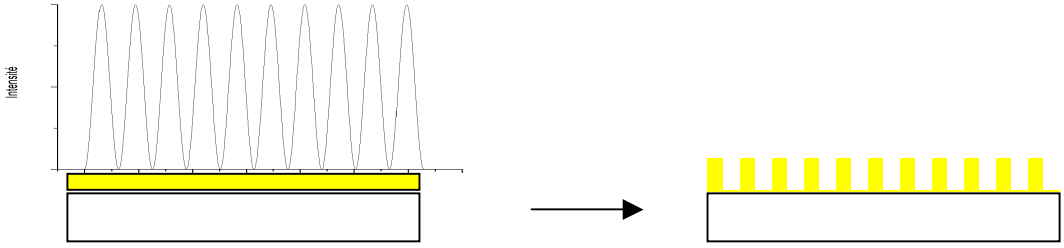
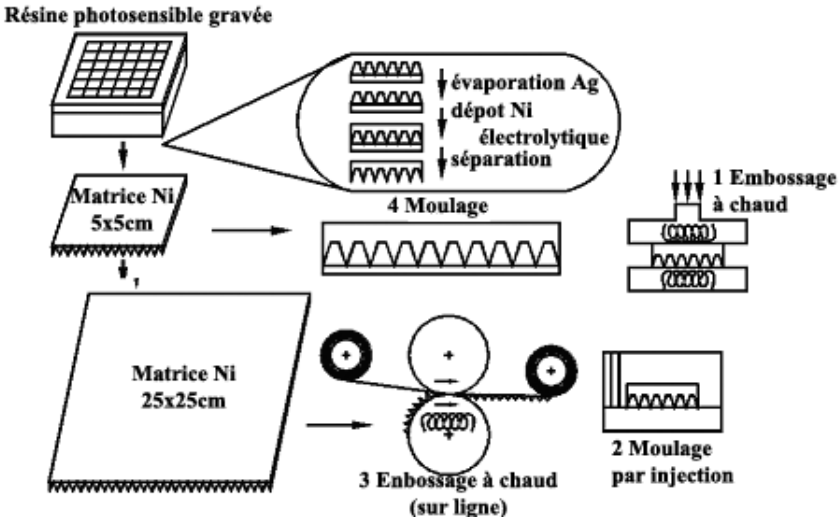


Figure VIII-5 Création d'un réseau dans le polymère par fuite des molécules des zones éclairées vers les zones sombres. La sinusoïde représente le profil d'intensité créé par les interférences.

Cette technique permet de déposer un réseau sur une couche d'épaisseur très fine (<100nm). Les principaux travaux portent sur du PMMA et des polyimides. Les amplitudes de modulation obtenues sont limitées par la résistance du polymère. En effet, les photons peuvent également avoir pour effet de casser la liaison N=N, qui ne participera donc plus aux mouvements du polymère.

Les méthodes précédentes conduisent à des coûts de revient élevés puisque les réseaux sont fabriqués un par un. Aussi des techniques de réplication ont été mises au point pour fabriquer plusieurs copies à partir d'une matrice. Un négatif de la surface à répliquer est fabriqué par dépôt électrochimique de Nickel sur la surface. Ce négatif sert ensuite de matrice. Les techniques de réplication consistent à embosser à chaud le profil de la matrice dans une résine epoxy. On peut également transférer le profil dans d'autres polymères par micro-moulage et casting. Si la matrice est transférée sur des rouleaux, on peut même produire en continu des bandes de réseau (cf. Figure VIII-6-3 Embossage à chaud). Une variante consiste à déposer sur le substrat une résine réticulable par UV. Le substrat peut être un polymère flexible, rigide ou du verre. Mise au contact de la matrice, la résine est réticulée

sous UV. Sur ligne de production, ce procédé est très rapide. L'adhésion est forte sur le substrat et faible avec la matrice.



Méthodes de réplication d'un réseau à partir d'une matrice

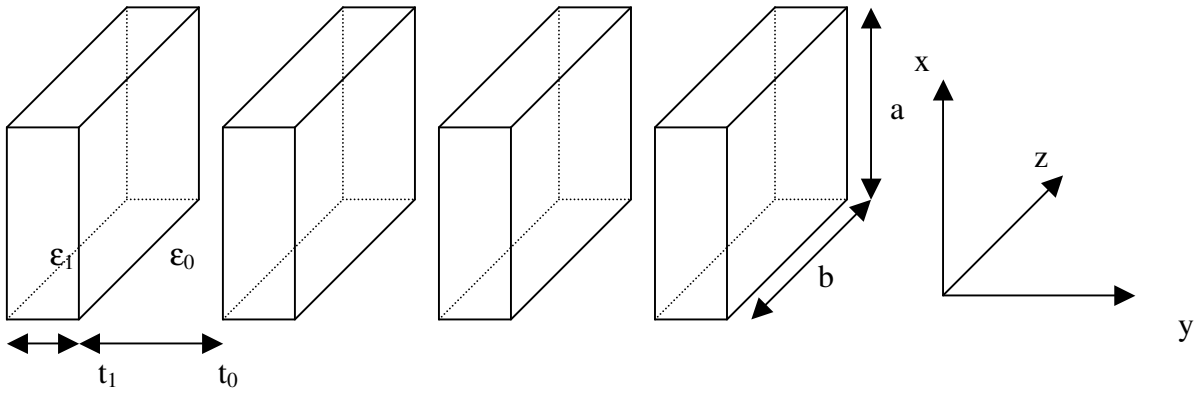
1. Embossage à chaud: le moule est pressé contre le polymère chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse
2. Micromoulage par injection: le matériau à mouler est injecté entre le moule et un substrat
3. Embossage à chaud en continu : le polymère passe en film et est pressé entre un rouleau contenant la matrice et un contre-rouleau
4. Moulage : le matériau est versé dans le moule

Figure VIII-6

Ces techniques ont permis de réduire les coûts de fabrication des réseaux puisque la réalisation d'une matrice permet la copie finale (en plusieurs générations) de plusieurs milliers de réseaux de qualité optique. Au delà, la qualité de matrice peut se dégrader.

E. Biréfringence de forme

Les propriétés de biréfringence du cristal liquide peuvent être expliquées en terme d'anisotropie des propriétés électriques des molécules qui le composent. La biréfringence peut cependant se manifester à des échelles plus grandes que l'échelle moléculaire, par exemple dans le cas d'un arrangement ordonné de matériaux isotropes dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Prenons le cas d'un réseau idéal carré dans l'ITO :



Si on suppose $t_1+t_0 \ll \lambda \ll a,b$, alors le champ compris dans l'ITO et dans l'air peut être considéré comme uniforme.

La composante $\mathbf{D_y}$ du déplacement électrique doit être constante à la traversée de l'interface ITO/Air.

Les champs électriques dans l'air et dans l'ITO valent respectivement $E_{0y} = D_y/\varepsilon_0$ et $E_{1y} = D_y/\varepsilon_1$, où ε_1 et ε_0 sont les constantes diélectriques de l'ITO et du milieu 0.

d'où un champ électrique moyen sur une période de $E_y = \dfrac{t_1 \dfrac{D_y}{\varepsilon_1} + t_0 \dfrac{D_y}{\varepsilon_0}}{t_1 + t_0}$

qui nous permet de déduire $\varepsilon_y = D_y/E_y = \dfrac{\varepsilon_1 \varepsilon_0}{f_1 \varepsilon_0 + f_0 \varepsilon_1}$

où f_1 et f_0 sont les fractions volumiques d'air et d'ITO.

La composante $\mathbf{E_x}$ du champ électrique est constante à la discontinuité de surface.

Les déplacements électriques respectifs valant donc $D_{1x} = \varepsilon_1 E_x$ et $D_{0x} = \varepsilon_0 E_x$,

le déplacement électrique moyen vaut donc $D_x = \dfrac{t_1 \varepsilon_1 E_x + t_0 \varepsilon_0 E_x}{t_1 + t_0}$

et $\varepsilon_x = D_x/E_x = f_1\varepsilon_1 + f_0\varepsilon_0$

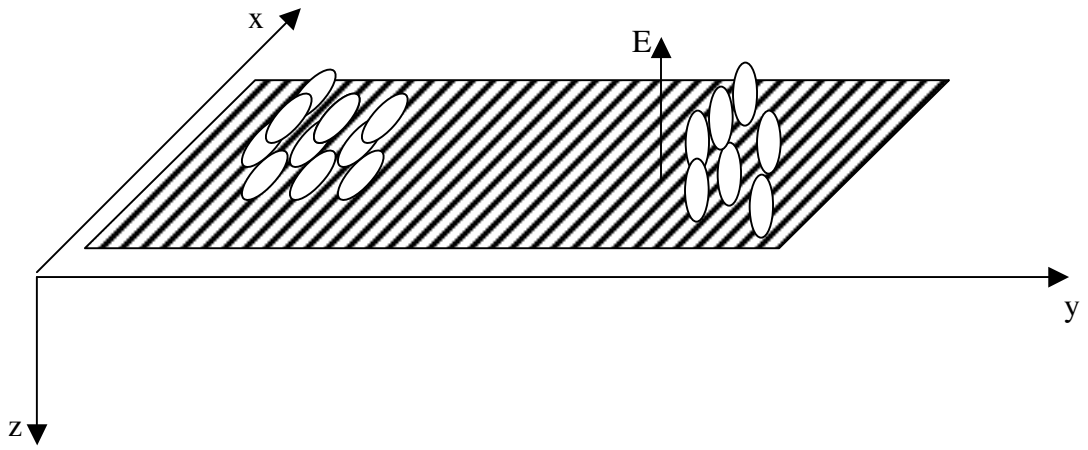
Le calcul est identique pour la composante suivant z.

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_x - \varepsilon_y = \dfrac{f_1 f_0 (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2}{f_0 \varepsilon_1 + f_1 \varepsilon_0}$ est toujours positif.

Le milieu se comporte donc comme un milieu biréfringent uniaxe négatif dont l'axe optique est perpendiculaire aux plans.

<u>Explication de la modification des courbes de biréfringences lors de la mesure du seuil de cassure zénithal</u> :

La situation se complique lorsque le milieu 0 est remplacé par du cristal liquide : Si le cristal liquide est orienté parallèlement au réseau.



$$\varepsilon_y = D_y/E_y = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_0}{f_1 \varepsilon_1 + f_0 \varepsilon_0}$$

$$\varepsilon_x = D_x/E_x = f_1\varepsilon_1 + f_0\varepsilon_0$$

Dans le repère (x, y, z), le tenseur diélectrique du cristal liquide a pour composantes :

Au repos	**Sous champ électrique supérieur à la cassure**
$\begin{pmatrix} \varepsilon_{par} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{perp} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{par} \end{pmatrix}$
$\varepsilon_y = D_y/E_y = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_{perp}}{f_1 \varepsilon_{perp} + f_0 \varepsilon_1}$	$\varepsilon_y = D_y/E_y = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_{perp}}{f_1 \varepsilon_{perp} + f_0 \varepsilon_1}$
$\varepsilon_x = D_x/E_x = f_1\varepsilon_1 + f_0\varepsilon_{par}$	$\varepsilon_x = D_x/E_x = f_1\varepsilon_1 + f_0\varepsilon_{perp}$

ε_y reste inchangé, tandis que ε_x diminue lorsque le champ électrique relève le directeur de surface. En faisant l'approximation que l'ITO est transparent dans le visible, il en sera de même pour n_y et n_x.

On s'aperçoit donc que la biréfringence de forme introduite par le réseau diminue lorsque les molécules se redressent. Ca va à l'encontre de ce qui est observé (amortissement des pentes). Ceci dit, notre système modèle est loin d'être réaliste pour représenter l'effet du réseau. En effet, t_0+t_1, de même que **b** sont du même ordre que λ. Le champ électrique ne peut donc pas être considéré comme homogène dans le réseau. Enfin, le profil du réseau n'est pas idéal non plus.

Par contre, lorsque les molécules sont homéotropes à la surface, la biréfringence n'évolue plus. Cet effet ne déplace donc pas la mesure du seuil de cassure. L'erreur introduite lors de la mesure de l'épaisseur (la biréfringence induite par le réseau et celle due au cristal liquide s'ajoutent) reste négligeable si la cellule est assez épaisse (ce qui est le cas puisque la biréfringence maximale mesurée sur les réseaux étudiés est de 20nm dans l'air). Elle sera inférieure lorsque le cristal liquide remplace l'air.