



HAL
open science

Bicouches orientées de cristaux liquides colonnaires pour applications photovoltaïques

Olivier Thiebaut

► **To cite this version:**

Olivier Thiebaut. Bicouches orientées de cristaux liquides colonnaires pour applications photovoltaïques. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT: . tel-00591978

HAL Id: tel-00591978

<https://theses.hal.science/tel-00591978>

Submitted on 10 May 2011

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

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

École doctorale des Sciences physiques et de l'ingénieur

par

OLIVIER THIEBAUT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Lasers, Matière et Nanosciences

**BICOUCHES ORIENTÉES DE CRISTAUX LIQUIDES COLONNAIRES
POUR APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES**

Soutenue le 3 février 2011

Devant la commission d'examen formée de :

Eric GRELET	Chargé de recherche au CNRS	Co-directeur
Pascale JOLINAT	Maître de conférences à l'Université Toulouse III	Examineur
Emmanuelle LACAZE	Directeur de recherche au CNRS	Rapporteur
Denis MORINEAU	Directeur de recherche au CNRS	Rapporteur
Philippe RICHETTI	Directeur de recherche au CNRS	Co-directeur
Alois WÜRGER	Professeur à l'Université Bordeaux I	Examineur

Remerciements

Je souhaite remercier au travers de ces quelques lignes les nombreuses personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à Philippe Richetti pour m'avoir accueilli au sein du Centre de Recherche Paul Pascal. Je remercie également mon directeur de thèse Eric Grelet pour m'avoir encadré au cours de ce travail et inculqué sa rigueur scientifique.

Je suis très reconnaissant envers Harald Bock pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons pu partager, celles-ci ayant grandement participé à l'avancement de mon travail. Son attention et ses précieux conseils m'ont véritablement été d'une grande aide. Mes remerciements aussi à Hassan Saadaoui pour les mesures AFM, effectuées en toutes circonstances avec la bonne humeur qui le caractérise. Merci à Carlos Drummond pour son aide sur les évaporations sous vide ainsi que pour sa patience, notamment lors de la mésaventure de la cloche... Les discussions échangées avec Gilles Sigaud sur la thermodynamique de nos composés m'ont également été d'une précieuse aide.

Une grande pensée pour Tomas Brunet avec qui j'ai pris grand plaisir à travailler et qui a apporté une belle dynamique à mon travail. Je garderai d'excellents souvenirs de nos conversations passées dans le laboratoire autour du four Mettler, ainsi que de notre séjour passé à Cracovie à l'occasion de l'ILCC 2010.

Je tiens à remercier chaleureusement Julien Kelber et Emilie Pouget avec qui il a été un grand plaisir de partager mon bureau pendant la quasi-totalité de cette thèse. Je leur souhaite une bonne continuation, dans la science comme dans la vie en général, tout comme à ces nombreuses personnes que j'ai pris grand plaisir à côtoyer au long de ces trois années, avec entre autres Sylvain Lannebère, Damien Bazin, Simon Jestin, Tatiana Bladé ou encore Fabienne Grillard.

Je garderai également d'excellents souvenirs des repas partagés avec le groupe de 13h15, composé notamment de Victoria Flexer, Emmanuel Suraniti et Antonin PrévotEAU. Nos conversations aussi riches que variées m'ont souvent permis de retourner travailler l'après-midi avec le sourire.

Merci à Ahmed Bentaleb pour sa disponibilité et son efficacité à réparer aussi bien des fours à cristaux liquides que des Peugeot 309, mais aussi pour m'avoir fait retrouver le chemin des filets lors de matchs de foot effectués avec le CRPP United.

De manière générale, je tiens à remercier l'ensemble des membres du CRPP, à savoir par exemple le personnel du service informatique ou encore de l'atelier mécanique.

Cette période de ma vie est également associée à mes amis Olivier Belli, Frédéric Cabanne, Frédéric Madsen et à mon frère, avec lesquels j'ai certainement vécu mes plus beaux moments bordelais au travers de moments uniques passés du côté de l'océan.

Enfin, ma dernière pensée va pour ma maman, elle aussi unique, qui fait tant de choses pour moi depuis maintenant plus de 28 ans.

Table des matières

Introduction générale.....	3
I. Cristaux liquides et cellules photovoltaïques.....	9
1. Les cristaux liquides.....	11
2. Les cristaux liquides colonnaires formés de molécules discotiques.....	17
3. Les cellules photovoltaïques.....	28
4. Présentation des composés étudiés.....	45
II. Orientation homéotrope de films minces uniques de cristaux liquides colonnaires.....	63
1. Orientation de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires : état de l'art	66
2. Transition d'ancrage de films minces de cristaux liquides colonnaires confinés entre deux électrodes.....	79
Annexe : Mesure des épaisseurs par AFM.....	99
III. Orientation planaire uniaxe de films minces de cristaux liquides colonnaires.....	105
1. Alignement planaire uniaxe sur Téflon.....	108
2. Détermination des propriétés optiques.....	117
3. Mélanges de cristaux liquides colonnaires pour la réalisation d'un polariseur.....	132
Annexe : Comparaison de l'absorption optique du composé <i>PePEG</i> en solution et en film mince avant et après recuit.....	144
IV. Bicouches orientées de cristaux liquides colonnaires.....	151
1. La bicouche modèle <i>PePEG-Py4CEH</i>	155
2. Les bicouches d'intérêt <i>PePEG-Bp2I372CEH</i> et <i>PePEG-Bp2I692CEH</i>	182
Annexe : Influence de l'organisation de la première couche et du recuit en phase liquide isotrope de la seconde couche dans une bicouche de cristaux liquides colonnaires.....	204
Conclusion générale.....	211

Introduction générale

Cette thèse de doctorat effectuée au Centre de Recherche Paul Pascal porte sur l'étude de films minces de cristaux liquides colonnaires constitués de molécules discotiques. Une attention particulière est portée sur les applications photovoltaïques, avec notamment la réalisation de bicouches orientées pouvant jouer le rôle d'hétérojonctions donneur – accepteur dans une cellule solaire.

D'importants efforts de recherche sont actuellement consacrés au développement des énergies renouvelables comme l'énergie solaire photovoltaïque, qui provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. A l'heure du réchauffement climatique et de l'explosion des besoins énergétiques, les chercheurs travaillent en effet à de nouvelles solutions pour les années à venir. La production d'énergie au niveau mondial est actuellement basée sur l'utilisation des combustibles fossiles (80 %), du nucléaire (7 %) et des énergies renouvelables (13 %) [1]. Or selon certains experts, l'approvisionnement en pétrole ou encore en gaz ne pourra plus satisfaire la demande énergétique d'ici quelques dizaines d'années [2]. De plus, la consommation de ces combustibles fossiles entraîne l'augmentation des gaz à effet de serre, responsables du réchauffement climatique. Un tel contexte, mêlant épuisement des ressources non-renouvelables et changement climatique, amène politiques et scientifiques à penser à des solutions alternatives. Celles-ci pourraient se baser en partie sur l'exploitation des énergies renouvelables dont dispose notre planète. Parmi ces dernières, l'énergie solaire occupe une place importante. En plus d'être inépuisable, celle-ci est extraordinairement abondante puisque le rayonnement solaire sur la Terre en un an représente plus de dix mille fois la consommation mondiale actuelle d'énergie primaire, toutes formes et tous usages confondus [3]. Le secteur photovoltaïque connaît ainsi partout dans le monde un fort développement, avec une croissance soutenue de l'ordre de 40 % par an depuis dix ans.

L'effet photovoltaïque est obtenu au moyen de cellules constituées de semi-conducteurs, le plus souvent en silicium cristallin, pouvant atteindre des rendements allant jusqu'à environ 25 % [4]. Mais le prix de revient des modules photovoltaïques en silicium élevé (qui entraîne un coût du kWh environ dix fois supérieur à celui du kWh nucléaire), l'utilisation de produits hautement toxiques pendant la fabrication des cellules ou encore la

grande quantité d'énergie nécessaire à leur réalisation ont amené les spécialistes vers de nouveaux axes de recherche. Parmi ces derniers, les cellules photovoltaïques organiques possèdent des caractéristiques qui pourraient leur permettre d'occuper un rôle important dans les énergies du futur. En plus de réduire les coûts de production, l'utilisation de semi-conducteurs organiques donne accès à des marchés inaccessibles aux technologies classiques, en permettant notamment la réalisation de cellules flexibles, légères ou encore semi-transparentes. En contrepartie, cette technologie n'offre actuellement que de faibles rendements, de l'ordre de 5 %, principalement à cause des faibles longueurs de diffusion des excitons et mobilités de charges des matériaux organiques. Parmi ces derniers, les cristaux liquides colonnaires formés de molécules discotiques possèdent les caractéristiques requises pour être utilisés en tant que couches actives dans des dispositifs photovoltaïques.

Les cristaux liquides sont des états de la matière intermédiaires entre la phase cristalline, parfaitement ordonnée, et la phase liquide isotrope, complètement désorganisée [5]. En plus de leurs applications technologiques dans les afficheurs LCD (Liquid Crystal Display), la découverte de nouvelles phases cristal-liquides constituées de molécules en forme de disque laisse entrevoir de nouvelles utilisations possibles des cristaux liquides dans des domaines de recherche innovants comme l'électronique organique [6]. Certaines molécules « discotiques » ont en effet la capacité de s'empiler pour former des colonnes, celles-ci constituant elles-mêmes un réseau bidimensionnel pouvant être de symétries différentes : les cristaux liquides colonnaires. Grâce à un bon recouvrement des orbitales π entre les cœurs aromatiques des molécules empilées, ces mésophases présentent de bonnes propriétés de transport de charges le long des colonnes, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques tels que des cellules photovoltaïques [7]. De plus, ils ont l'avantage de pouvoir s'auto-organiser en grands monodomains par rapport à leurs homologues cristallins [8]. Pour profiter à bien de leurs propriétés optoélectroniques, les cristaux liquides colonnaires doivent être déposés en films minces d'épaisseurs inférieures à 100 nm. Leur orientation aux interfaces doit également être contrôlée. Un ancrage homéotrope où les colonnes sont perpendiculaires au substrat est ainsi nécessaire pour conduire efficacement les charges aux électrodes dans une cellule solaire, tout en évitant le démouillage de ces films susceptible de créer des courts-circuits dans un tel dispositif [9]. L'influence d'une cathode métallique déposée par évaporation sous vide sur les couches organiques doit également être étudiée. De plus, l'obtention d'un module photovoltaïque efficace nécessitant l'association de deux composés complémentaires électroniquement [10],

la dernière étape consiste à réaliser des bicouches orientées de cristaux liquides colonnaires servant d'hétérojonctions donneur – accepteur dans une cellule solaire.

Ce manuscrit s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre introduit les notions au centre de ce travail, en définissant tout d'abord les cristaux liquides et notamment la mésophase colonnaire constituée de molécules discotiques. Il est démontré que ces dernières possèdent les qualités requises pour être utilisées dans un dispositif photovoltaïque, dont le principe de fonctionnement est également explicité. La présentation des molécules étudiées au cours de ce travail conclut cette première partie introductive.

Le second chapitre décrit les stratégies d'alignement en ancrage homéotrope de cristaux liquides colonnaires déposés en couches d'épaisseur submicronique. Un état de l'art sur l'orientation des films minces supportés ouverts de mésophases colonnaires est d'abord présenté. Après avoir montré qu'il est impératif de les réorganiser par rapport à leur configuration initiale, la méthode préalablement développée au laboratoire pour contrôler l'ancrage de ces films est exposée. Puis une autre stratégie d'orientation tirant profit du confinement du cristal liquide colonnaire entre un substrat solide et une fine couche d'argent est proposée. Grâce à la présence de cette nouvelle interface, une transition d'ancrage planaire – homéotrope est observée. Celle-ci permet d'obtenir des films homogènes dont l'épaisseur se situe dans la gamme visée pour les applications photovoltaïques. Une analyse quantitative de la cinétique de ces transitions d'ancrage est ensuite présentée.

Le troisième chapitre de ce manuscrit traite de l'autre alignement uniaxe possible pour une mésophase colonnaire. Grâce au dépôt d'une couche de Téflon sur les substrats, les films de cristaux liquides s'orientent en ancrage planaire uniaxe. Une méthode basée sur des mesures d'absorption de ces films permet alors de remonter aux propriétés optiques d'un composé discotique, avec notamment la détermination des deux indices optiques anisotropes complexes (indices de réfraction et coefficients d'extinction). Des mélanges miscibles de cristaux liquides colonnaires avec une molécule dichroïque ont également été orientés en ancrage planaire uniaxe. Les résultats obtenus laissent envisager la réalisation d'un polariseur optique à base de composés discotiques.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de mélanges non miscibles de cristaux liquides colonnaires. La réalisation d'une bicouche ouverte orientée avec un ancrage homéotrope des deux couches est présentée, accompagnée d'une caractérisation approfondie du composite utilisé. La réalisation de cette bicouche modèle ouvre la voie pour la réalisation d'hétérojonctions organiques à haut rendement composées de cristaux liquides colonnaires.

Une transition d'ancrage a ensuite été testée pour orienter la seconde couche d'une bicouche constituée de matériaux d'intérêt électronique. Enfin, les résultats obtenus sur une autre bicouche ouverte orientée dont l'un des composants présente une mésophase colonnaire rectangulaire à température ambiante concluent ce chapitre.

Bibliographie

- [1] http://www.cea.fr/fr/pedagogie/Energie_ms/energie_aujourd'hui.htm
- [2] M.G. Salameh, *Applied Energy* **75**, 33 (2003).
- [3] <http://www.photovoltaique.info/L-energie-solaire.html>
- [4] P. Destruel and I. Seguy, *Techniques de l'ingénieur : Les cellules photovoltaïques organiques*, réf : RE25 (2004).
- [5] P. Oswald and P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* Tome 1 (GB Science Publishers, CPI, Paris, 2002).
- [6] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva and K.A. Suresh, *Pramana* **9**, 471 (1980).
- [7] S. Sergeyev, W. Pisula and Y.H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902 (2007).
- [8] R.J. Bushby and O.R. Lozman, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **7**, 343 (2002).
- [9] E. Grelet and H. Bock, *Europhys. Lett.* **73**, 712 (2006).
- [10] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).

Chapitre I : Cristaux liquides et cellules photovoltaïques

1.	Les cristaux liquides.....	11
1.1.	Définition générale.....	11
1.2.	Différentes phases cristal-liquides.....	13
1.3.	Transition de phase et paramètre d'ordre.....	16
2.	Les cristaux liquides colonnaires formés de molécules discotiques.....	17
2.1.	Définition.....	17
2.2.	Propriétés des cristaux liquides colonnaires.....	20
2.2.1.	Ancrages aux interfaces.....	20
2.2.2.	Propriétés optiques.....	21
2.2.3.	Propriétés électriques.....	24
2.2.4.	Auto-organisation.....	27
3.	Les cellules photovoltaïques.....	28
3.1.	Les dispositifs inorganiques.....	28
3.1.1.	Principe de fonctionnement.....	28
3.1.2.	Performances et limites.....	30
3.2.	Les dispositifs organiques.....	31
3.2.1.	Principe de fonctionnement.....	31
3.2.2.	Structure et mise en œuvre.....	34
3.2.3.	Performances.....	37
3.2.4.	Les cristaux liquides colonnaires dans les dispositifs photovoltaïques.....	38
3.3.	Utilisation des cristaux liquides colonnaires pour le photovoltaïque : état de l'art.....	41
3.3.1.	Les mélanges à base de cristaux liquides colonnaires.....	41
3.3.2.	Les dispositifs photovoltaïques à base de cristaux liquides colonnaires.....	43
4.	Présentation des composés étudiés.....	45
4.1.	Le composé à cœur pyrène <i>Py4CEH</i>	45
4.2.	Les composés à cœur pérylène.....	46
4.2.1.	Les pérylènes tétraesters à chaînes aliphatiques.....	46
4.2.2.	Le composé pérylène à chaînes polaires <i>PePEG</i>	49
4.2.3.	Les pérylènes imido-diesters.....	50

4.3. Les composés à cœur benzopérylène	50
4.3.1. Le composé benzopérylène tétraesters <i>Bp4CEH</i>	50
4.3.2. Les benzopérylènes diimido-diesters <i>Bp2I372CEH</i> et <i>Bp2I692CEH</i>	52
4.3.3. Les benzopérylènes triimides	56
Conclusion.....	56
<i>Bibliographie</i>	57

Chapitre I

Cristaux liquides et cellules photovoltaïques

Ce chapitre introduit les notions nécessaires à la compréhension de ce travail. Les cristaux liquides sont tout d'abord définis de manière générale, avant d'aborder plus en détail la mésophase colonnaire. Après avoir montré que les molécules discotiques présentant ce genre de phases sont des candidats prometteurs pour la réalisation de cellules solaires, le principe de fonctionnement de ce type de dispositif est détaillé. Enfin, les différents composés étudiés dans ce travail sont présentés avec leurs principales caractéristiques.

1. Les cristaux liquides

1.1. Définition générale

La matière se présente généralement sous trois formes différentes : gazeuse, liquide et solide. Cependant, certaines molécules organiques peuvent présenter des états dont les structures sont intermédiaires entre celles des liquides et des solides cristallins. Ces mésophases (du grec *méso* = intermédiaire), appelées également cristaux liquides, présentent ainsi un degré d'organisation compris entre celui du solide cristallin, parfaitement ordonné dans les trois directions de l'espace avec un ordre orientationnel et positionnel à longue portée, et celui du liquide isotrope, où les molécules diffusent librement sans orientations particulières de leurs axes (Figure 1). Les cristaux liquides possèdent donc au minimum un ordre d'orientation à longue portée tout en conservant un désordre de type liquide dans une direction de l'espace au moins. Il en découle des propriétés originales : certaines mésophases coulent comme des liquides ordinaires, conséquence du manque d'ordre positionnel, tout en présentant des propriétés anisotropes comme la biréfringence due à l'ordre orientationnel.

Les cristaux liquides peuvent être classés en deux grandes familles suivant le paramètre physique pouvant induire une transition de phase :

- Les cristaux liquides thermotropes, qui possèdent une mésophase sur une certaine gamme de températures. La géométrie des molécules qui les constituent conditionne fortement les structures mésomorphes. Généralement, elles possèdent une forme très anisotrope constituée d'un cœur rigide formé de cycles aromatiques et entouré de chaînes plus flexibles.
- Les cristaux liquides lyotropes, qui présentent une mésophase sur une certaine gamme de concentrations dans un solvant. La température peut aussi jouer un rôle sur les transitions de phase, mais seulement en association avec l'action d'un solvant. C'est le cas des molécules amphiphiles qui possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Sous l'action des paramètres physico-chimiques du système tels que la concentration, ces molécules ont tendance à s'auto-assembler pour former différents motifs.

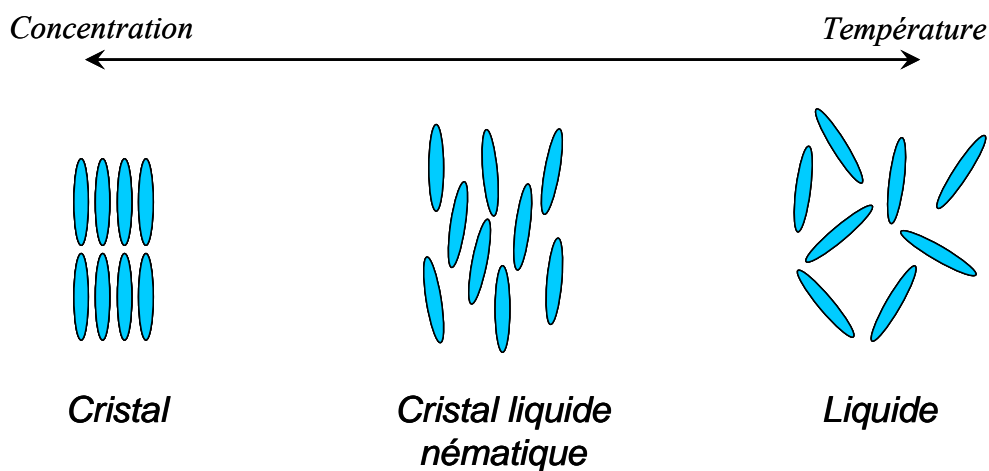


Figure 1 : Représentations schématiques de l'organisation moléculaire des phases solide, cristal-liquide et liquide de la matière.

L'existence des mésophases est fondamentalement liée à la forme anisotrope des molécules qui les composent. Cette anisotropie est répercutée à plus grande échelle sur les forces intermoléculaires responsables de l'ordre dans le cristal liquide, principalement d'origines stérique et dispersive. Les différentes forces de cohésion donnent ainsi lieu à des degrés d'ordre différents au sein de la mésophase suivant la direction de l'espace. Il en résulte

des phases présentant un degré d'ordre intermédiaire entre l'ordre parfait du cristal et le désordre de la phase liquide isotrope. La forme et la structure chimique de ces molécules qualifiées de mésogènes ont donc une importance capitale sur la symétrie des mésophases. Comme illustré sur la Figure 2, les mésogènes présentent essentiellement une forme allongée (molécules calamitiques) ou de disque (molécules discotiques), bien que d'autres structures puissent également donner naissance à des phases cristal-liquides. Les molécules à cœur courbe surnommées molécules « bananes » en sont un exemple. Ces différents motifs vont alors donner lieu à différentes mésophases aux symétries variées.

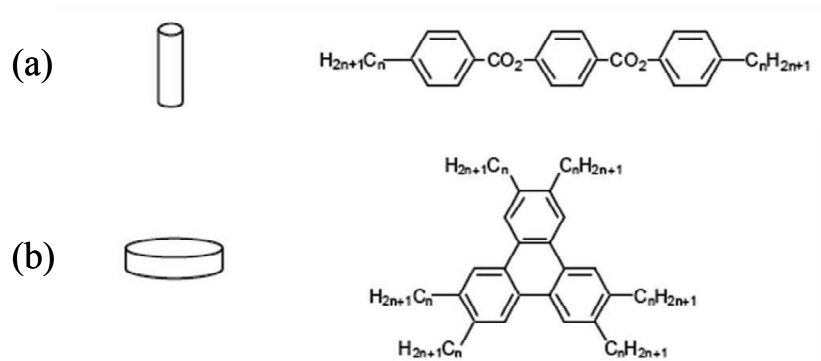


Figure 2 : Représentations schématiques et exemples de composés calamitique (a) et discotique (b). Figure extraite de la référence [1].

1.2. Différentes phases cristal-liquides

Les mésophases sont généralement classées en fonction de leur degré d'organisation qui découle de la brisure de symétrie par rapport à la phase liquide isotrope [2]. En effet, un liquide est caractérisé par une invariance du système par rapport à toutes transformations, les molécules étant complètement désorganisées et pouvant donc prendre toutes les orientations et positions spatiales avec une même probabilité. Dans les solides cristallins, les symétries translationnelle et rotationnelle sont simultanément brisées car la densité n'est invariante que par rapport aux éléments d'un des 230 groupes d'espace. Bien que cette brisure de symétrie soit moindre dans les mésophases, un cristal liquide perd certaines de ces propriétés d'invariance avec le système qui tend à s'organiser, les molécules s'alignant par exemple avec leurs axes longs plus ou moins parallèles [3]. Les mésophases possèdent un polymorphisme

élevé, avec l'existence de plusieurs phases cristal-liquides classées en fonction de leur symétrie ou degré d'organisation. Celles-ci sont présentées dans le paragraphe suivant. Certaines molécules peuvent former plusieurs de ces mésophases suivant la température ou la concentration. On parle alors de polymorphisme mésomorphe, en analogie avec le polymorphisme cristallin. Voici une brève revue des phases cristal-liquides les plus fréquemment rencontrées dans la littérature.

- La phase nématique correspond à l'état le moins ordonné des phases cristal-liquides. Les molécules sont en moyenne alignées avec leurs axes longs orientés suivant une même direction définie par le directeur \bar{n} . Cette phase présente donc uniquement un ordre orientationnel à longue portée qui la distingue d'un liquide conventionnel. La phase nématique est fluide, conséquence de l'absence d'ordre positionnel à longue portée. Les phases nématiques peuvent être constituées par des molécules de forme allongée (phase nématique calamitique, Figure 3 (a)) ou de disque (phase nématique discotique, Figure 3 (b)). Ces derniers peuvent de plus s'auto-organiser en colonnes qui s'alignent parallèlement entre elles [4]. Dans la phase nématique chirale dite cholestérique, l'orientation moyenne des molécules tourne dans une direction perpendiculaire au directeur \bar{n} appelée axe hélicoïdal (Figure 3 (c)). La phase cholestérique est donc considérée comme une phase nématique torsadée. Elle est caractérisée par le pas cholestérique, qui représente la distance effectuée par les molécules pour faire un tour complet sur elles-mêmes. La phase cholestérique ne peut exister qu'en présence de molécules chirales, c'est-à-dire non superposables à leur image dans un miroir, cas des esters de cholestérol à l'origine de son nom.

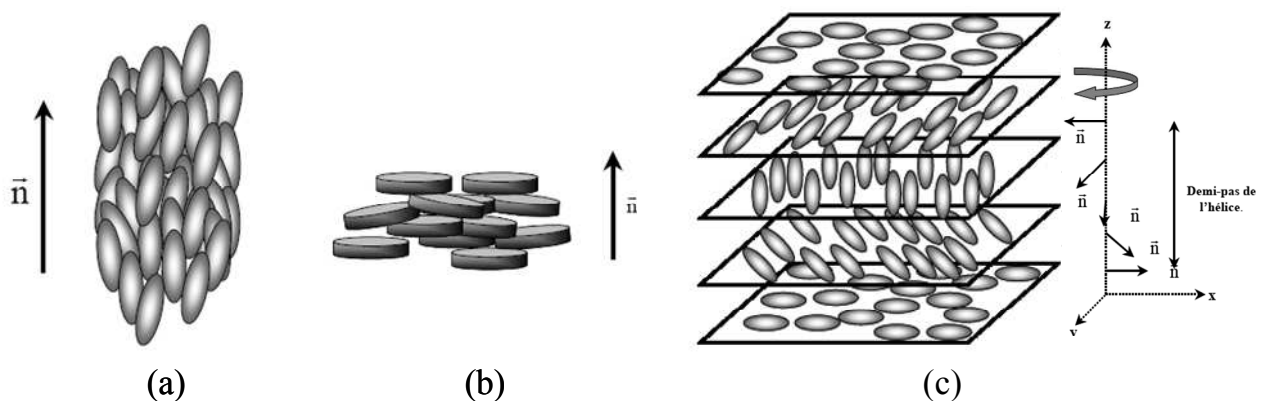


Figure 3 : Représentations schématiques de phases nématique calamitique (a), nématique discotique (b) et cholestérique ou nématique chirale (c).

- Les phases smectiques, en plus de présenter un ordre orientationnel à longue portée, possèdent un ordre de position de type solide dans une direction de l'espace \bar{z} . Cette dernière caractéristique conduit à une structure en couches parallèles entre elles et régulièrement espacées. Les molécules n'ayant pas d'ordre de position à longue portée à l'intérieur des couches, ces dernières sont considérées comme liquides. De nombreuses phases smectiques sont répertoriées dans la littérature. Elles se distinguent par des arrangements différents des molécules dans les couches et dans la direction orthogonale. Les molécules en forme de bâtonnets peuvent présenter une inclinaison par rapport à la normale aux couches. Par exemple dans la phase smectique A, les molécules sont en moyenne normales au plan des couches (Figure 4 (a)). Le milieu est donc uniaxe, avec l'axe optique perpendiculaire aux couches. Dans la phase smectique C, les molécules sont inclinées d'un certain angle par rapport à la normale aux couches (Figure 4 (b)). Le milieu est alors optiquement biaxe et la période des couches est environ de $a \cdot \cos \theta$, a étant la longueur moléculaire. La ferroélectricité dans les cristaux liquides fut introduite à partir de ces phases [5]. Enfin, citons les phases hexatiques caractérisées par l'existence d'un ordre d'orientation à longue portée des liaisons des molécules voisines. Ces phases sont donc plus ordonnées que les précédentes. Par exemple dans la phase hexatique B, les molécules normales aux couches sont disposées dans un réseau hexagonal dont l'orientation est conservée à longue distance, contrairement aux centres de gravité des molécules dont les positions ne sont corrélées qu'à courte portée (Figure 4 (c)).

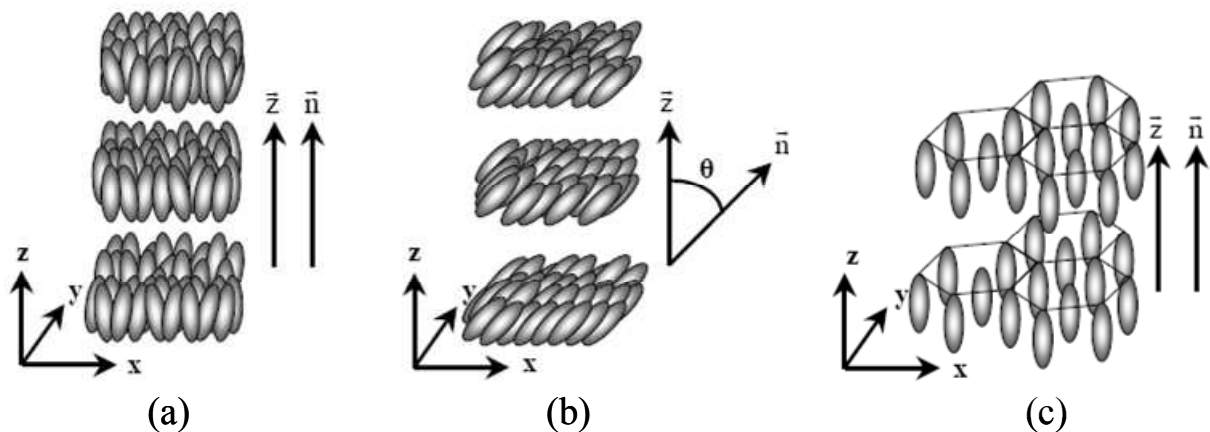


Figure 4 : Représentations schématiques de phases smectique A (a), smectique C (b) et hexatique B (c).

- Enfin, les phases bleues sont des cas particuliers et complexes de phases cristallines chirales. Expérimentalement, leur observation s'est longtemps avérée difficile puisque ces phases existent généralement sur une très petite gamme de températures entre la phase liquide isotrope et la phase cholestérique. Les phases bleues présentent généralement une symétrie cubique liée non pas à un ordre positionnel à longue portée, mais plutôt à un ordre orientationnel dans les trois directions de l'espace. Celui-ci définit la symétrie des phases bleues, qui sont ainsi considérées comme les homologues tridimensionnels de la phase cholestérique [6]. La taille de la maille est beaucoup plus grande que celle des cristaux ordinaires : une maille compte plus de 10^7 molécules pour une dimension de plusieurs centaines de nanomètres. L'étude de ces phases connaît depuis peu un nouvel essor. En 2005, Coles *et al.* ont ainsi démontré la stabilisation de phases bleues sur une large gamme de températures ($\sim 50^\circ\text{C}$) incluant la température ambiante [7]. Quelques années plus tard, en 2008, Samsung développait le premier écran LCD (Liquid Crystal Display) à phase bleue pouvant afficher une fréquence de rafraîchissement inégalée dans l'industrie de 240 Hz [8].

A l'heure actuelle, un grand nombre de mésophases de symétries différentes est connu, et il semble que certaines soient encore à découvrir.

1.3. Transition de phase et paramètre d'ordre

De façon générale, un paramètre d'ordre est une quantité qui caractérise l'état d'un système physique au cours d'une transition de phase. Lors d'une transition de phase, cette quantité passe d'une valeur nulle dans la phase désordonnée à une valeur non nulle dans la phase dite ordonnée. Sa variation se fait de manière discontinue pour une transition de phase du premier ordre, et continue pour une transition de phase du second ordre. Les transitions de phase observées dans ce travail sont toutes du premier ordre puisqu'une coexistence de phases est toujours observée par microscopie optique dans les composés étudiés.

Dans le cas des cristaux liquides, on parle de paramètre d'ordre orientationnel S puisque ces derniers sont au moins caractérisés par un ordre d'orientation à longue portée (cas des nématiques). Il permet de quantifier l'ordre au sein de la mésophase, c'est-à-dire le degré

souvent stimulées par leurs potentielles applications technologiques [12]. Les cristaux liquides colonnaires sont généralement constitués de molécules en forme de disque (ou de « planche » dans certains cas) composées d'un cœur aromatique rigide relié à des chaînes flexibles par l'intermédiaire de fonctions dipolaires telles que des éthers (Figure 6). Ce sont ces chaînes qui confèrent au matériau le caractère désordonné nécessaire à l'existence de la mésophase.

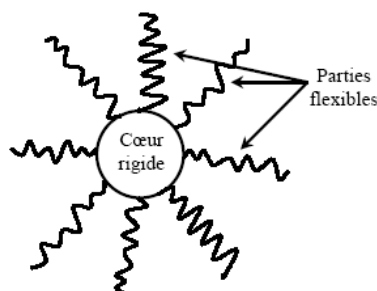


Figure 6 : Représentation schématique d'un composé discotique.

Suivant la température ou la concentration, ces molécules s'empilent pour constituer des colonnes qui forment elles-mêmes un réseau bidimensionnel de différentes symétries. Cet empilement est favorisé par l'attraction entre les disques dû au recouvrement entre les orbitales π des cœurs aromatiques. Au sein des colonnes, les molécules sont irrégulièrement espacées avec une distance moyenne d'environ 3.5 Å [4]. De plus, leur axe principal peut être légèrement incliné d'un angle quelconque par rapport à l'axe des colonnes. Cette absence d'ordres de position et d'orientation dans la direction le long des colonnes confère à ces mésophases un caractère de type liquide. Les cristaux liquides colonnaires peuvent donc être considérés comme un arrangement de colonnes fluides formant une maille cristalline bidimensionnelle qui peut être hexagonale, rectangulaire ou oblique. Ces symétries variées donnent ainsi lieu à différentes mésophases colonnaires classées en fonction de leur symétrie (Figure 7).



Figure 7 : Représentation schématique d'une phase cristal-liquide colonnaire hexagonale.

Les molécules peuvent présenter une inclinaison par rapport à l'axe des colonnes. Dans la mésophase colonnaire hexagonale, les molécules s'empilent les unes sur les autres perpendiculairement à l'axe des colonnes. La représentation en coupe des colonnes est circulaire. Dans les mésophases colonnaires oblique et rectangulaire, les molécules sont en général inclinées par rapport à l'axe des colonnes. La représentation en coupe des colonnes est alors elliptique (Figure 8).

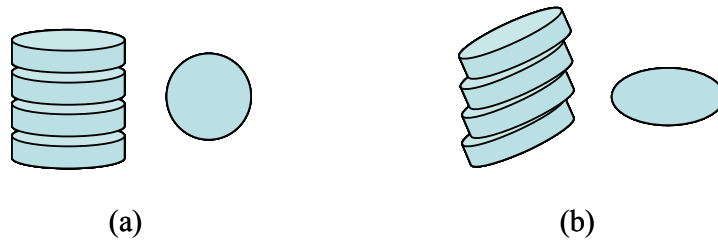


Figure 8 : Représentations schématiques en vue de côté et selon une coupe des colonnes de sections circulaire (a) et elliptique (b).

La symétrie du réseau bidimensionnel formé par l'arrangement des colonnes permet de distinguer les mésophases colonnaires hexagonale, oblique et rectangulaire (Figure 9) [13]. Ces deux dernières présentent une symétrie plus basse que celle de la phase cristal-liquide colonnaire hexagonale. Ainsi, pour un composé thermotrope présentant une succession de mésophases, la phase cristal-liquide colonnaire hexagonale se situera immédiatement en dessous de la phase liquide isotrope et au-dessus des mésophases colonnaires oblique et rectangulaire, la symétrie présente dans la phase augmentant généralement avec l'élévation de la température (mis à part quelques rares exceptions de composés).

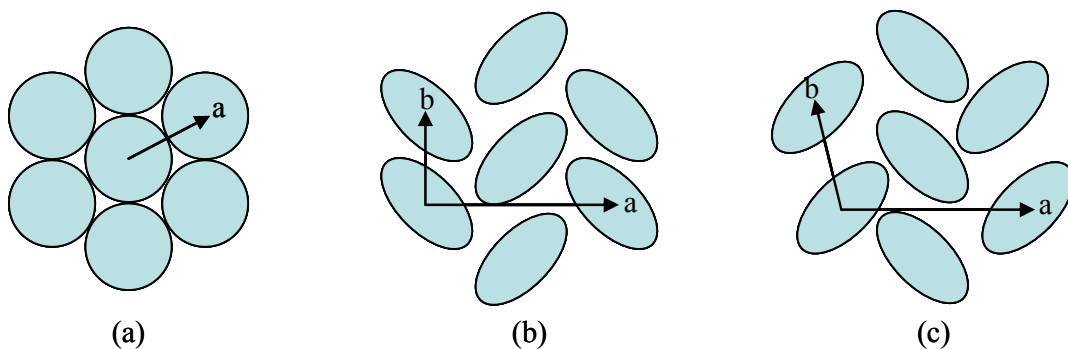


Figure 9 : Disposition des sections des colonnes en coupe dans les phases cristal-liquides colonnaires hexagonale (a), rectangulaire (b) et oblique (c).

Dans la suite de ce travail, les cristaux liquides colonnaires ainsi que la phase cristal-liquide colonnaire seront nommés par l'abréviation CLC.

2.2. Propriétés des cristaux liquides colonnaires

2.2.1. Ancrages aux interfaces

Dans le cas d'un cristal liquide nématique, l'orientation du directeur \vec{n} est uniforme et de direction arbitraire en l'absence de surfaces et par conséquent de forces imposées. La présence d'une interface, qu'elle soit de nature gazeuse, liquide ou solide, a une grande influence sur l'orientation du directeur de la mésophase. Ceci est en partie dû à la brisure de symétrie induite par la présence de la surface, ainsi qu'aux interactions spécifiques de la mésophase avec l'interface. Le choix d'une direction privilégiée du directeur à une interface constitue ce que l'on nomme l'ancrage. L'énergie interfaciale dépend entre autres de l'orientation des molécules dans la mésophase. Cette énergie possède des minimas pour certaines directions du directeur appelées directions d'ancrage, qui dépendent à la fois du cristal liquide et de la surface considérée. L'ancrage est dit fort si l'énergie de surface est très supérieure à l'énergie de déformation élastique, ce qui aura pour conséquence de fixer définitivement les molécules dans une direction d'ancrage. Dans ce cas, l'effet sur le directeur est un effet non local, c'est-à-dire qu'en l'absence de contraintes extérieures la direction d'ancrage sera transmise à tout le volume. Au contraire, l'ancrage est dit faible si l'orientation du directeur dépend de la contrainte de volume [14][15].

Dans le cas de CLC déposés sur un substrat solide, trois alignements différents sont possibles. L'ancrage est dit homéotrope si les colonnes sont perpendiculaires aux interfaces (Figure 10 (a)) et planaire si les colonnes sont parallèles (Figure 10 (b)). Enfin, l'ancrage est dit hybride si le cristal liquide présente deux alignements antagonistes aux interfaces, avec par exemple une orientation planaire à l'interface avec l'air et homéotrope à l'interface avec le solide (Figure 10 (c)). Dans la suite de ce travail, nous verrons que les ancrages homéotrope et planaire uniaxe correspondent à différentes applications des CLC.

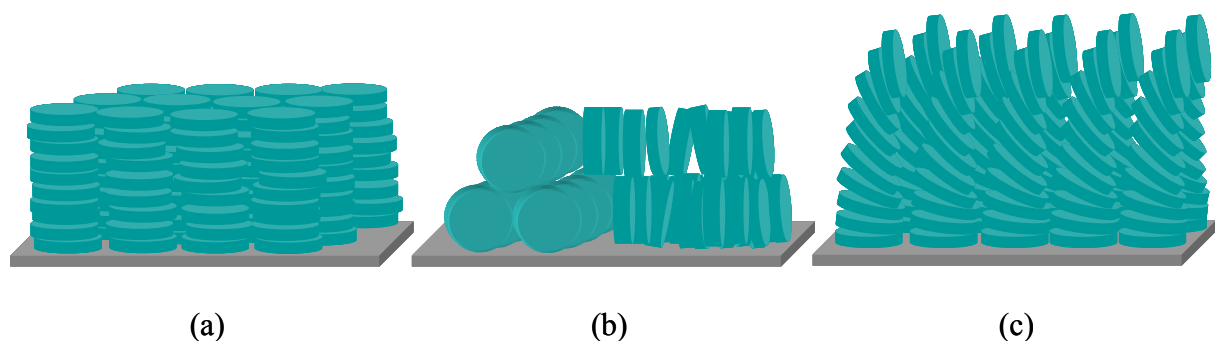


Figure 10 : Représentations schématiques des ancrages homéotrope (a), planaire (b) et hybride (c) pour un CLC déposé sur un substrat solide.

La symétrie de la mésophase colonnaire a une grande influence sur l'alignement des molécules discotiques aux interfaces solides. Dans le cas des phases « tiltées » (rectangulaire et oblique), l'alignement homéotrope n'est pas favorisé car le plan moyen des disques de chaque colonne fait un angle par rapport au plan normal à l'axe des colonnes. De plus, les disques sont souvent inclinés d'une colonne à l'autre, et donc les molécules ne sont généralement pas parallèles entre colonnes adjacentes. Il en résulte que les phases rectangulaire et oblique ont une forte tendance à s'aligner avec un ancrage planaire aux interfaces solides. Au contraire, la mésophase colonnaire hexagonale adopte préférentiellement un alignement homéotrope sur des surfaces polaires. Cette configuration permet aux noyaux aromatiques riches en électrons d'interagir avec de telles interfaces.

2.2.2. Propriétés optiques

2.2.2.1 Indices optiques

Les CLC sont des milieux uniaxes d'axe optique parallèle aux colonnes [16]. Ils sont donc caractérisés par deux indices optiques : l'indice extraordinaire \tilde{n}_e , dans la direction de l'axe optique, et l'indice ordinaire \tilde{n}_o , dans la direction perpendiculaire. De plus, les CLC étant des composés absorbants, leurs indices optiques sont des valeurs complexes. Ils sont donc composés d'une partie réelle n appelée indice de réfraction, liée à la vitesse de la lumière v dans le milieu et définie par $n = \frac{c}{v}$ (c étant la vitesse de la lumière dans le vide), et d'une partie imaginaire k appelée coefficient d'extinction, liée à l'absorption du composé. Les indices optiques extraordinaire et ordinaire des CLC étant par ailleurs dépendants de la longueur d'onde λ et de la température T , ils sont définis par :

$$\tilde{n}_e(\lambda, T) = n_e(\lambda, T) + ik_e(\lambda, T)$$

$$\tilde{n}_o(\lambda, T) = n_o(\lambda, T) + ik_o(\lambda, T)$$

Eq. I - 2

2.2.2.2 Biréfringence

La biréfringence est une des propriétés de base des mésophases. Ce phénomène s'explique par l'existence d'indices de réfraction différents selon les directions de propagation

et de polarisation de la lumière. Dans le cas d'un milieu uniaxe comme un cristal liquide, ces indices sont au nombre de deux, alors qu'un milieu biaxe en possède trois. Dans un milieu biréfringent, la lumière se propage de façon anisotrope. Ainsi, une lumière polarisée linéairement va se séparer en deux composantes en traversant le milieu : ce sont les ondes extraordinaire et ordinaire, de polarisations respectivement parallèle et perpendiculaire au plan contenant l'axe optique. Les vitesses de ces ondes vont être différentes, puisqu'elles sont liées à l'indice de réfraction extraordinaire ou ordinaire correspondant. Les vitesses des ondes extraordinaire et ordinaire sont alors respectivement définies par :

$$v_e = \frac{c}{n_e}$$

$$v_o = \frac{c}{n_o}$$

Eq. I - 3

En traversant l'objet à étudier, une des deux ondes va prendre du retard par rapport à l'autre. Ainsi, à la sortie de l'échantillon, lorsque les deux ondes vont se recombiner, elles présenteront un déphasage $\Delta\varphi(\lambda, T)$ de :

$$\Delta\varphi(\lambda, T) = \frac{2\pi \cdot e}{\lambda} (n_e(\lambda, T) - n_o(\lambda, T))$$

Eq. I - 4

où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Ce décalage dépend donc de l'épaisseur de l'échantillon mais aussi de la différence $\Delta n(\lambda, T)$ entre les indices de réfraction $n_e(\lambda, T)$ et $n_o(\lambda, T)$. La biréfringence est donc la valeur sans dimension définie par [17] :

$$\Delta n(\lambda, T) = n_e(\lambda, T) - n_o(\lambda, T)$$

Eq. I - 5

Lorsque qu'un échantillon est placé entre deux polariseurs croisés, la lumière incidente est d'abord polarisée linéairement par le premier polariseur. La polarisation de l'onde va alors tourner à la traversée d'un matériau biréfringent : il en résulte une lumière polarisée elliptiquement à la sortie de l'échantillon. Lorsque cette lumière atteint le second polariseur, il subsiste alors une composante du vecteur champ électrique parallèle à l'axe du deuxième polariseur. L'observateur percevra donc une intensité lumineuse avec l'apparition de couleurs irisées fonction de λ et de e , mais aussi de l'angle de l'axe optique par rapport aux axes des polariseurs [18].

2.2.2.3 Observations optiques des cristaux liquides colonnaires

De par leur caractère biréfringent, l'outil de base de l'étude des cristaux liquides est le microscope optique polarisant. L'échantillon est généralement placé sur une platine chauffante qui permet de suivre l'évolution des textures en fonction de la température et des transitions de phase correspondantes. Dans le cas où les textures optiques sont bien développées et possèdent un certain nombre de caractéristiques bien marquées, il est possible d'identifier par ce biais le type de mésophase observé.

De plus, la microscopie optique polarisée permet de différencier les différents types d'ancrage des CLC. En effet, pour un ancrage planaire, l'axe optique du cristal liquide se situe dans le plan d'observation. L'onde incidente est donc sensible aux deux indices optiques. Il en résulte un déphasage du faisceau lumineux à la sortie de l'échantillon. Un échantillon possédant un ancrage planaire (et un ancrage hybride également puisque la projection de l'axe optique dans le plan n'est pas nulle) apparaît donc coloré en microscopie optique polarisée. Au contraire, pour un ancrage homéotrope, l'axe optique se situe perpendiculairement au plan d'observation. Une onde lumineuse polarisée linéairement n'est donc sensible qu'à un seul indice de réfraction, l'indice ordinaire n_o . En conséquent, aucune anisotropie optique n'est détectée par microscopie optique, et l'échantillon apparaît noir entre polariseurs croisés (Figure 11 (a)). Il est alors important d'introduire une autre technique de microscopie optique permettant une observation fine des textures non biréfringentes d'échantillons possédant un ancrage homéotrope. Il peut en effet être difficile de distinguer cette organisation de la phase liquide isotrope en lumière blanche. La microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (DIC) apparaît alors comme une technique très utile (Figure 11 (b)).

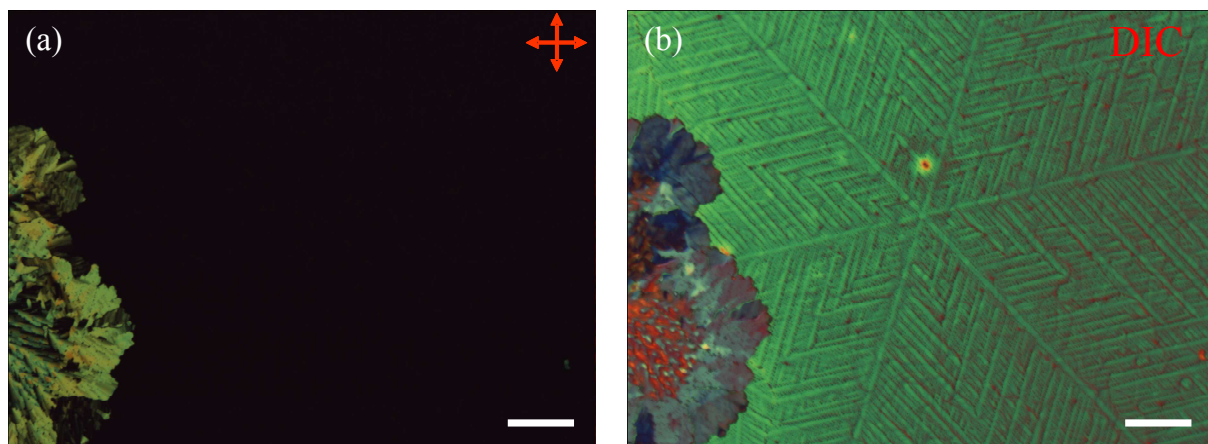


Figure 11 : Clichés de microscopie optique d'un film mince supporté ouvert de CLC hexagonal. La photo prise entre polariseurs croisés (a) permet de bien distinguer les domaines possédant un ancrage planaire de ceux possédant un ancrage homéotrope qui apparaissent noirs. La même région observée en contraste interférentiel différentiel (b) permet de visualiser la texture de ces régions homéotropes avec un domaine présentant une symétrie six reflétant la symétrie microscopique du réseau hexagonal. La barre d'échelle représente 100 μm .

La microscopie optique à contraste interférentiel différentiel est une technique sensible au gradient de l'indice de réfraction du milieu observé. Elle permet l'observation fine de la topologie d'un film à ancrage homéotrope, de la croissance d'un germe hexagonal dans sa phase liquide isotrope ou encore de défauts comme les joints de grain entre domaines orientés avec un alignement homéotrope.

2.2.3. Propriétés électriques

L'anisotropie des CLC se répercute aussi sur leurs propriétés électriques. Il a notamment été démontré que la mobilité des charges est environ mille fois plus élevée le long des colonnes que dans la direction perpendiculaire [19]. Ces propriétés de transport anisotropes s'expliquent par la faible distance des molécules dans une même colonne (en moyenne 3.5 Å) comparée à la distance inter-colonnes (environ 20 Å) qui mène à un recouvrement important des orbitales π de leurs cœurs aromatiques. De plus, les parties des molécules en contact d'une colonne à l'autre sont les chaînes aliphatiques flexibles, qui constituent les parties électriquement isolantes des molécules discotiques. La structure en colonnes des CLC entraîne l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie jusque là interdits pour les molécules isolées : les bandes d'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Celles-ci jouent un rôle équivalent aux bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs inorganiques, avec une largeur de bande interdite (ou « gap ») variant d'une fraction d'électron-volt (eV) à quelques eV [20]. Les CLC présentent un transport de charges majoritairement électronique, avec un déplacement des électrons et des trous, contrairement aux phases nématiques de molécules calamitiques qui présentent un transport de charges principalement ionique [21].

L'organisation en colonnes des CLC offre donc une possibilité unique de transport de charges unidimensionnel efficace. L'empilement des cœurs aromatiques permet aux charges et aux excitons, définis comme des paires électron – trou liées par attraction électrostatique, de se déplacer facilement d'une molécule à l'autre et d'ainsi parcourir de grandes distances le long des colonnes. Des valeurs de longueur de diffusion des excitons dépassant les 70 nm ont ainsi été trouvées dans cette direction dans des dérivés de triphénylène en phase CLC [22]. Ces valeurs représentent un ordre de grandeur de plus que ceux des polymères conjugués conventionnels. Le recouvrement important des orbitales π est aussi illustré par des propriétés de transport de charges élevées le long des colonnes. Ainsi, des valeurs de mobilité

électriques allant de 10^{-3} à $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été mesurées dans des phases CLC de dérivés de triphénylène [23]-[25]. Ces valeurs dépassent considérablement la mobilité des semi-conducteurs organiques classiques. Des mobilités de charges allant jusqu'à $0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont ensuite été mises en évidence dans des composés à cœur hexabenzocoronène [26]. Finalement, une valeur record de $1.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été rapportée dans un composé pérylène diimide CLC à température ambiante [27]. Cette valeur est supérieure à celle trouvée dans le silicium amorphe (environ 0.1 à $0.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

A l'heure actuelle, un des enjeux de la recherche sur les CLC est de développer des structures moléculaires permettant d'améliorer le transport des charges [28]. Par ingénierie chimique, il est possible d'augmenter ces valeurs de mobilité, en jouant par exemple sur la taille du cœur aromatique de la molécule discotique. Un cœur aromatique de grande taille favorise ainsi une mobilité des porteurs de charges élevée (Figure 12).

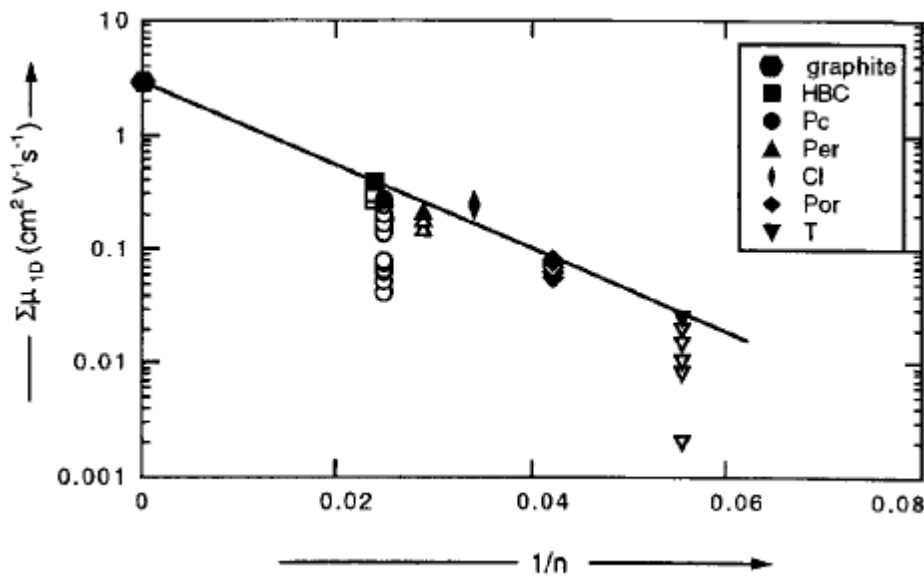


Figure 12 : Conductivité intra-colonne dans la phase CLC hexagonale de divers composés possédant des cœurs aromatiques de différentes tailles n . Plus la taille du cœur est grande, plus la conductivité est élevée. Figure extraite de la référence [29].

Cet effet est dû à plusieurs phénomènes. Premièrement, plus la taille du cœur est grande, plus le recouvrement des orbitales π est important. Par conséquent, le nombre d'électrons délocalisés entrant en jeu dans la conduction est plus élevé. De plus, un cœur aromatique de grande taille favorise les interactions de type Van der Waals entre les molécules d'une même colonne. Ceci va avoir pour conséquence de mieux fixer les

molécules dans une position donnée en limitant les déplacements latéraux et rotationnels, et ainsi d'augmenter l'ordre au sein d'une colonne [29]. Au contraire, la nature des chaînes périphériques n'a que très peu d'influence sur les valeurs de mobilité. Par contre, la nature des groupements qui relie le cœur aromatique aux chaînes joue aussi un rôle important sur les propriétés de transport de charges [29][30]. Des groupements volumineux ont pour effet de limiter les fluctuations positionnelles des molécules en limitant les possibilités de déplacements latéraux et rotationnels au sein d'une colonne. Ceci va entraîner une réduction du désordre statique et dynamique, favorisant ainsi le transport de charges intra-colonne.

De façon générale, les valeurs de mobilité de charges dépendent aussi fortement de la morphologie et de l'ordre présent au sein de la mésophase. Cette dépendance des propriétés de transport de charges avec la structure est une caractéristique des CLC. En conséquent, la phase dans laquelle se trouve le composé joue un rôle essentiel dans les propriétés de conduction. La conductivité est la plus élevée pour les structures les plus ordonnées rencontrées aux basses températures [31]. Ce phénomène est bien illustré sur la Figure 13 qui montre l'évolution de la mobilité de charges dans un dérivé de triphénylène en fonction de la température et des différentes phases. La mobilité est maximale lorsque le composé se trouve en phase cristalline. Elle diminue ensuite lors du passage en phase CLC pour atteindre une valeur minimale en phase liquide isotrope.

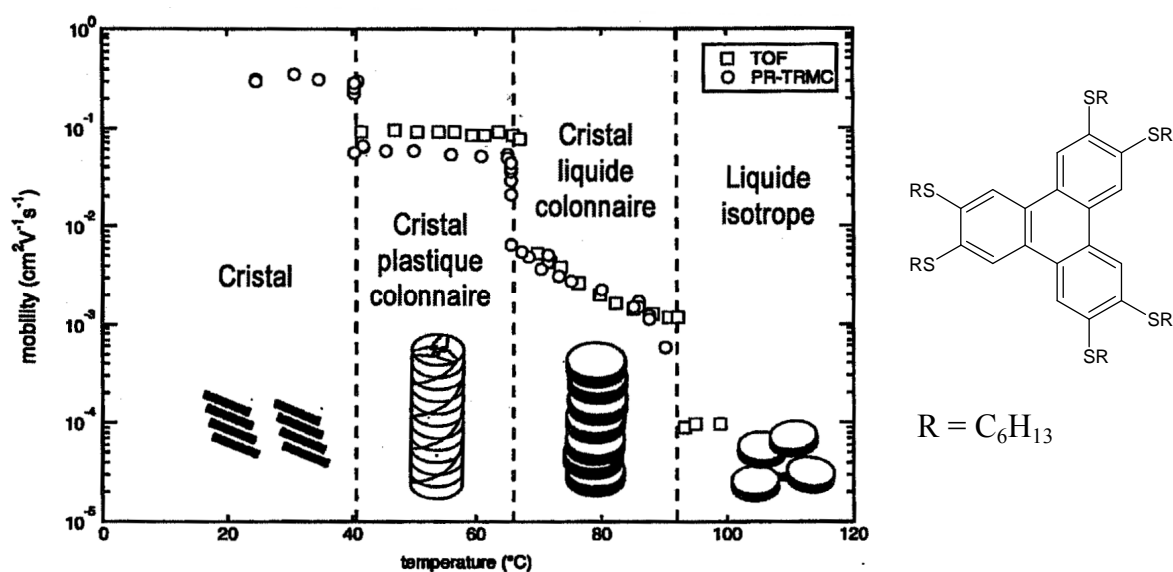


Figure 13 : Mobilité de charges en fonction de la température et des différentes phases pour le composé à cœur de triphénylène représenté à droite. La mobilité augmente avec l'ordre. Figure extraite de la référence [31].

En résumé, les propriétés de transport de charges des CLC dépendent non seulement des caractéristiques électroniques de la molécule individuelle, mais aussi de l'ordre supramoléculaire dans la mésophase, particulièrement au sein des colonnes. L'étendue du recouvrement des orbitales π entre molécules voisines, facteur déterminant de la mobilité des charges, va dépendre de ces caractéristiques [32]. Les valeurs élevées de mobilité mesurées dans les CLC sont ainsi principalement attribuées à l'auto-organisation de ces mésophases qui mène à un degré d'ordre structurel élevé. Cette caractéristique compense le faible couplage électronique entre les molécules discotiques comparé aux liens covalents présents dans les polymères conjugués. Les propriétés de transport de charges des CLC, aussi bien de mobilité de charges que de longueur de diffusion des excitons, sont ainsi bien supérieures à celles mesurées dans les matériaux organiques amorphes comme les polymères photoconducteurs (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Les valeurs mesurées s'approchent de celles observées dans les monocristaux organiques (environ $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et peuvent être considérées comme les valeurs ultimes atteignables pour des composés non-covalents [33]. Cependant, pour bénéficier des bonnes propriétés de transport de charges de ces matériaux anisotropes dans un dispositif, il est nécessaire de contrôler leur structure, et notamment l'orientation des colonnes par rapport aux électrodes.

2.2.4. Auto-organisation

Comparés à leurs homologues cristallins, les CLC peuvent s'auto-organiser pour former de grands monodomains contenant peu de défauts (comme les joints de grains) susceptibles de piéger les charges. Il est aussi plus aisé de contrôler la croissance de ces domaines que dans le cas de cristaux, notamment en ce qui concerne leur organisation aux interfaces. En effet, la cristallisation est un procédé difficilement contrôlable qui mène à des croissances rapides et par conséquent très inhomogènes. Ceci est en parti dû au phénomène de surfusion, responsable de nucléation hors équilibre thermodynamique. Au contraire, la croissance de domaines CLC peut être parfaitement maîtrisée en refroidissant lentement le composé discotique à partir de sa phase liquide isotrope. L'obtention de grands domaines orientés dans la direction du transport de charges est donc plus aisée en phase cristal-liquide qu'en phase cristalline. La phase cristal-liquide apparaît donc essentielle pour diminuer le nombre de défauts topologiques et obtenir des domaines avec l'orientation désirée dans les

matériaux organiques. Elle permet également leur mise en œuvre dans des dispositifs par des procédés simples tels que le dépôt par évaporation ou en solution.

Grâce à leurs propriétés électroniques et d'auto-organisation exceptionnelles, les CLC apparaissent comme des matériaux très prometteurs pour être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques [25][32][34]. La réalisation d'OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) [35] ou encore d'OFETs (Organic Field Effect Transistors) [36] incorporant des CLC est ainsi en cours de développement. Les CLC peuvent également jouer le rôle de couches actives dans des cellules photovoltaïques [37][38], celles-ci nécessitant des matériaux avec des valeurs de mobilité de charges et de longueur de diffusion des excitons élevées. C'est cette dernière application, dont le fonctionnement est détaillé dans le paragraphe suivant, qui est visée dans ce travail de thèse centré sur la mise en forme des CLC.

3. Les cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques transforment l'énergie lumineuse en énergie électrique. Le principe est le suivant : la lumière pénètre la cellule photovoltaïque et crée des charges dans les matériaux qui la composent. Ainsi libérées, ces charges sont orientées par un champ électrique interne. C'est le mouvement de ces électrons qui génère un courant électrique. A l'heure actuelle, la majorité des dispositifs photovoltaïques commercialisés est constituée de matériaux inorganiques (94 % de la production mondiale), principalement du silicium. Le fonctionnement de ce type de cellule solaire est présenté dans le paragraphe suivant.

3.1. Les dispositifs inorganiques

3.1.1. Principe de fonctionnement

Les cellules photovoltaïques inorganiques sont généralement composées de deux matériaux semi-conducteurs, l'un présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit. Ces

deux matériaux sont dits respectivement de type n et p . Lorsqu'ils sont mis en contact, les électrons en excès du matériau n diffusent dans le matériau p . Il en résulte que les couches initialement dopées n et p deviennent respectivement chargées positivement et négativement dans les zones se situant à proximité de l'interface entre les deux matériaux. Il se crée alors un champ électrique constant entre ces deux régions qui tend à repousser les électrons dans le matériau de type n et les trous dans le matériau de type p . Une jonction pn est formée dans cette zone dite RCE (Région de Charge d'Espèce), ne laissant passer le courant que dans un sens. Sous éclairage, les photons dont l'énergie est supérieure ou égale au « gap » du semi-conducteur peuvent être absorbés et créent des excitons. Sous l'effet du champ électrique, les charges se dissocient à la jonction et migrent chacune dans des directions opposées : l'électron vers la couche n et le trou vers la couche p . En appliquant un contact électrique entre les deux électrodes conductrices où les charges opposées s'accumulent, les électrons de la couche n vont rejoindre les trous de la couche p : le courant électrique circule. Un schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque standard à jonction pn en silicium est présenté dans la Figure 14.

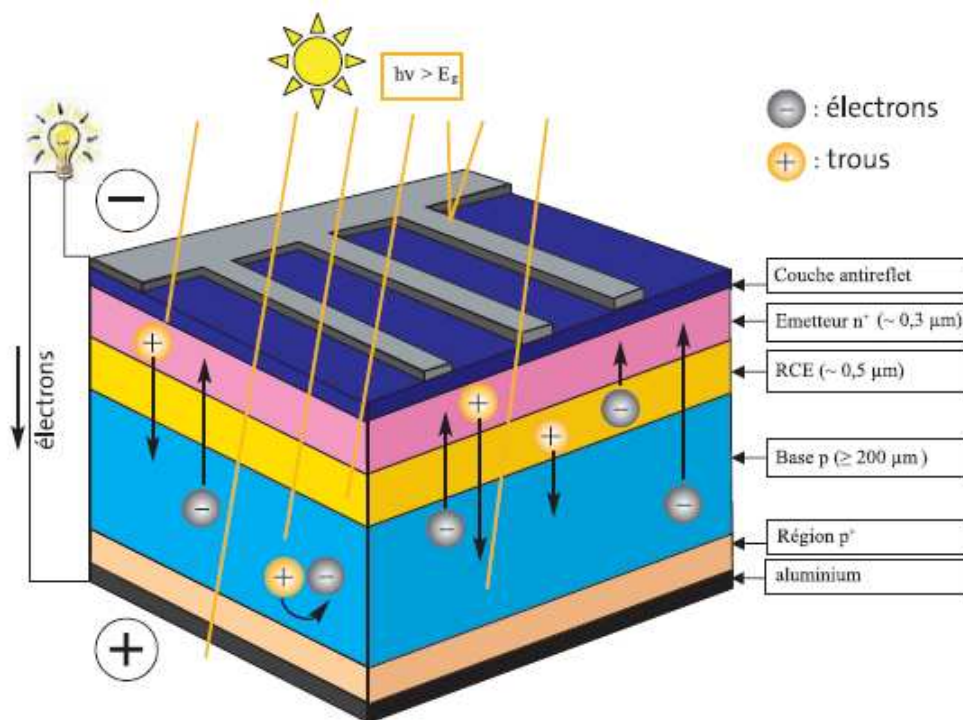


Figure 14 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque inorganique à jonction pn en silicium. Figure extraite de la référence [39].

3.1.2. Performances et limites

Actuellement, une grande partie des cellules photovoltaïques est réalisée à partir de silicium. Issu de l'industrie électronique, le silicium utilisé doit être très pur afin d'éviter les pièges à charges. Ce matériau a été choisi pour sa bonne conduction, sa large bande d'absorption dans le visible et l'infrarouge et encore sa facilité à être dopé de type *n* ou *p*. De plus, il offre actuellement le meilleur compromis entre coût de production et rendement. Il est exploité dans des dispositifs photovoltaïques sous sa forme monocristalline, présentant les meilleurs rendements (jusqu'à 24.7 %), polycristalline (19.8 %) ou amorphe. Cette dernière voie nécessite moins de matériau et d'énergie que pour des cellules au silicium cristallin, mais le rendement des cellules est plus faible (12.7 %) [40]. Enfin, citons les derniers axes de recherche se basant sur l'utilisation de couches minces associant par exemple du silicium amorphe à du silicium cristallin (rendements jusqu'à 22.3 %) ou encore les cellules multijonction qui comprennent d'autres matériaux inorganiques que le silicium. La société japonaise Sharp a récemment annoncé la réalisation d'une telle cellule présentant un rendement record de 35.8 % [41]. L'intégration de celle-ci dans des satellites est prévue d'ici 2012.

Bien que présentant les rendements les plus élevés du marché, les cellules solaires à base de silicium présentent cependant quelques inconvénients. Pendant longtemps, leur handicap résidait dans le fait que la quantité d'énergie nécessaire à leur fabrication dépassait celle qui pouvait être générée pendant toute leur durée de vie (garantie de 15 ans). Aujourd'hui, le temps de « retour sur investissement énergétique » a été réduit. Dépendant de l'ensoleillement, il est en moyenne de 3 à 7 ans pour les modules en silicium cristallin [40]. Cette technologie présente également d'autres inconvénients, tels que l'utilisation de produits hautement toxiques pendant leur fabrication ou encore leur prix de revient toujours élevé : un système photovoltaïque ne devient rentable qu'après environ 10 à 30 ans d'utilisation. Il est donc nécessaire de trouver des solutions alternatives qui ne présentent pas ces inconvénients. Parmi celles-ci, les cellules solaires organiques possèdent des caractéristiques qui pourraient leur permettre d'occuper un rôle important dans les énergies du futur. La production d'électricité d'origine photovoltaïque pourrait en effet se baser sur l'utilisation de matériaux organiques en complément du silicium. Plusieurs raisons justifient l'utilisation de matériaux organiques pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Apparues vers la fin des années 1980, les cellules solaires organiques constituent en premier lieu une tentative de réduction du prix de l'électricité photovoltaïque, principale barrière de cette technologie. Le photovoltaïque

organique apparaît comme une technologie peu onéreuse et propre s'inscrivant bien dans un contexte de développement durable. Ensuite, contrairement aux cellules à base de silicium, les dispositifs peuvent être fabriqués facilement sur des substrats souples et transparents, ce qui permettra leur intégration dans des objets courants (tuiles, vitrages...). Un des autres avantages de ces matériaux est leur facilité de mise en œuvre par des techniques simples issues de l'industrie de la microélectronique, par voie sèche (évaporation sous vide) ou par voie humide (centrifugation, jet d'encre). Le traitement en solution des semi-conducteurs organiques est une des principales méthodes d'incorporation de ces composés en films minces pour des applications électroniques. Dans certains cas, l'ordre supramoléculaire peut être modulé par le choix du solvant, de la concentration ou encore du traitement de surface du substrat [42]. De plus, les quantités de matériaux utilisées sont relativement petites, les films ayant des épaisseurs de l'ordre de 100 nm (contrairement au silicium qui impose des épaisseurs de plusieurs centaines de microns dû au faible coefficient d'absorption de ce matériau dans le visible). Au final, le développement de cellules organiques légères, flexibles, éventuellement semi-transparentes, et dont la production serait bien moins coûteuse et polluante que celle des dispositifs inorganiques, est aujourd'hui la cible de nombreux travaux de recherche dans le monde. Leur fonctionnement diffère légèrement de celui des cellules solaires en silicium précédemment explicité. Il est détaillé dans la partie suivante.

3.2. Les dispositifs organiques

3.2.1. Principe de fonctionnement

Les cellules solaires organiques mettent en œuvre deux types de matériaux, qualifiés de donneur ou d'accepteur d'électrons en fonction de leur électronégativité. Plus le matériau est électronégatif, plus il a le pouvoir d'attirer les électrons et donc plus son caractère accepteur est affirmé. Inversement, moins un matériau est électronégatif, plus il a tendance à repousser les électrons et donc plus son caractère donneur est affirmé. Si deux matériaux de types opposés sont en contact, le transfert de charge du donneur vers l'accepteur ne se produit pas spontanément : l'un d'eux doit d'abord être porté dans l'état excité, par exemple par photoabsorption. De plus, les charges créées ne se séparent pas spontanément à température ambiante, elles restent liées par attraction Coulombienne. C'est la principale différence par

rapport aux dispositifs en silicium. Une cellule solaire organique est donc constituée d'une hétérojonction entre un matériau donneur d'électrons et un matériau accepteur. Il existe des hétérojonctions bicouche où les couches de donneur et d'accepteur sont bien séparées (similairement aux cellules photovoltaïques en silicium), et des hétérojonctions en volume spécifiques aux matériaux organiques (voir § 3.2.2).

La conversion photovoltaïque dans une cellule organique est le résultat d'un enchaînement de plusieurs processus physiques entre l'instant où la lumière pénètre le dispositif et celui où les charges sont collectées aux électrodes : 1) la création d'excitons par photoabsorption, 2) la diffusion des excitons, 3) la dissociation des excitons et 4) le transport des porteurs de charges jusqu'aux électrodes (Figure 15).

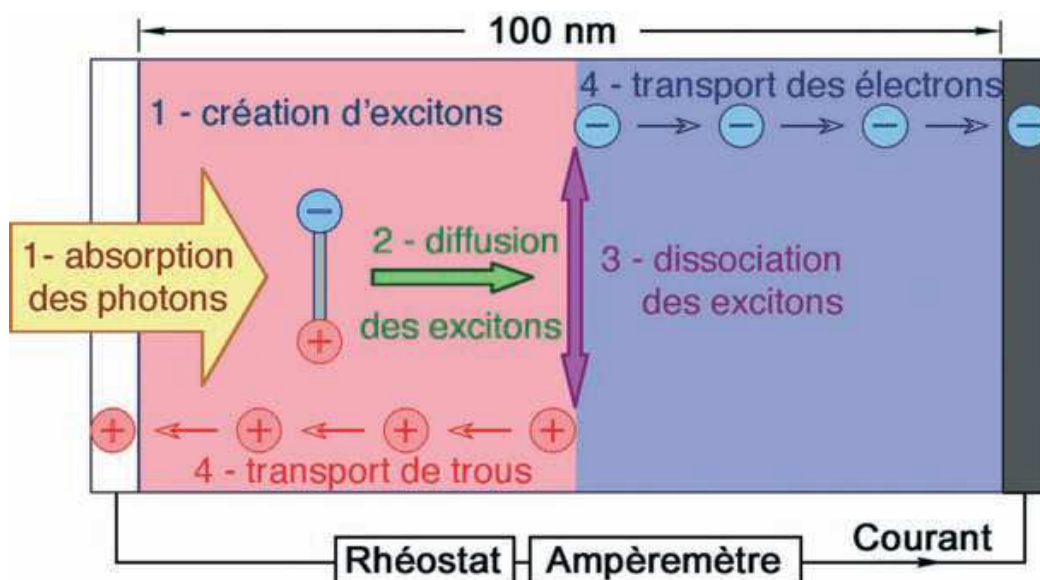


Figure 15 : Schéma des quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique : 1) création d'excitons par photoabsorption, 2) diffusion des excitons, 3) dissociation des excitons à l'interface donneur – accepteur et 4) transport des porteurs de charges jusqu'aux électrodes. Figure extraite de la référence [43].

1) Création d'excitons par photoabsorption

Tout d'abord, les photons incidents sont absorbés par les deux matériaux. Cette absorption se traduit par l'excitation d'un électron du niveau HOMO vers le LUMO. Cette transition entraîne l'apparition d'un trou dans le HOMO qui reste lié à l'électron excité par interaction électrostatique.

2) Diffusion des excitons

A la différence du silicium où la paire électron – trou créée est très faiblement liée ($E_{\text{Lex}} = 14.7 \text{ meV}$) et où les charges se séparent en conséquence quasi-spontanément à température ambiante, la valeur de l'énergie de liaison E_{Lex} d'un exciton est plus élevée dans les matériaux organiques (plusieurs centaines de meV). Par conséquent, l'énergie thermique n'est plus suffisante pour dissocier les deux charges liées. Durant leur durée de vie qui n'excède pas quelques dizaines de nanosecondes, les excitons diffusent dans la structure sur une certaine distance caractéristique du matériau (la longueur de diffusion des excitons) avant de se recombiner pour émettre un photon ou de la chaleur. Leur dissociation est possible s'ils atteignent l'interface donneur – accepteur où règne un champ électrique local, les électrons étant alors attirés par l'accepteur et les trous par le donneur.

3) Dissociation des excitons

Pour que la paire électron – trou soit dissociée, il est nécessaire que l'énergie de l'ensemble des deux charges séparées soit inférieure à celle de l'exciton initial, ce qui entraîne des conditions sur les positions relatives des niveaux énergétiques HOMO et LUMO des composants organiques (Figure 16). Pour obtenir une dissociation des excitons efficace, il est donc indispensable de contrôler les niveaux énergétiques des matériaux mis en regard.

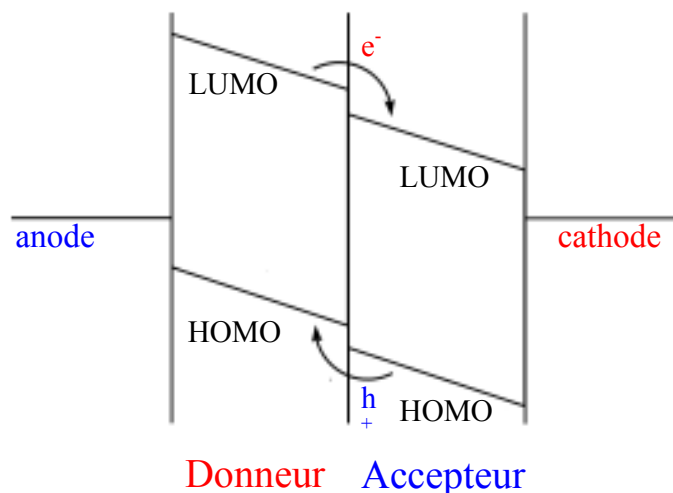


Figure 16 : Diagramme énergétique des matériaux donneur et accepteur dans une cellule solaire organique avec le transfert des charges à l'interface.

4) *Transport des charges jusqu'aux électrodes*

Finalement, les charges électriques générées à l'interface sont conduites et collectées aux électrodes et un courant électrique est recueilli. Pour que cette conduction soit efficace, les matériaux organiques doivent posséder des mobilités d'électrons et de trous les plus élevées possibles. Ces valeurs dépendent à la fois de la pureté du matériau et de l'ordre supramoléculaire. Par exemple, la présence d'impuretés ou de défauts structuraux joue le rôle de pièges pour les charges, faisant ainsi diminuer ces valeurs. Par ailleurs, il est important que les valeurs des mobilités des matériaux donneur et accepteur soient proches pour que les porteurs de charges n'arrivent pas plus vite à une électrode qu'à l'autre.

L'efficacité de la conversion photovoltaïque dépend de l'ensemble de ces processus. Si l'une de ces étapes est défaillante, l'ensemble du processus de conversion en est affecté et le rendement de la cellule est affaibli.

3.2.2. Structure et mise en œuvre

Une cellule photovoltaïque organique « standard » est composée d'un substrat transparent (et éventuellement flexible), des couches actives constituées du donneur et de l'accepteur d'électrons et de deux électrodes, généralement une transparente et l'autre métallique. Le substrat le plus couramment utilisé est le verre, bien qu'il soit parfois remplacé par du polyéthylène téréphtalate (PET) utilisé pour sa flexibilité. L'anode du dispositif est constituée par un film mince d'une centaine de nanomètres d'épaisseur d'un oxyde transparent et conducteur, généralement de l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) déposé sur le substrat. Une couche mince d'un polymère conducteur, le PEDOT : PSS, est souvent placée sur l'ITO pour faciliter l'injection des charges. Après le dépôt des couches actives, la cathode est déposée par évaporation d'un métal, généralement de l'aluminium. Celle-ci est parfois précédée du dépôt d'une couche supplémentaire qui permet de protéger les couches actives lors de la métallisation souvent agressive pour le film organique.

Nous avons vu que la réalisation de dispositifs photovoltaïques nécessitait l'association de deux matériaux complémentaires électroniquement, l'un à caractère donneur et l'autre accepteur d'électrons [38][44]. Ces hétérojonctions donneur – accepteur présentent

essentiellement deux types d'architecture : les hétérojonctions en bicouche, appelées aussi hétérojonctions planaires (Figure 17 (a)), et les hétérojonctions en volume qui peuvent donner, par contrôle de la morphologie du mélange, un réseau interpénétré des deux matériaux (Figure 17 (b)). Dans les deux cas, la réalisation d'hétérojonctions efficace nécessite un contrôle de la séparation de phase entre les deux composants. Pour des applications photovoltaïques, la séparation de phase idéale est obtenue à des échelles nanométriques comparables à la longueur de diffusion des excitons des matériaux (de l'ordre de 10 à 20 nm).

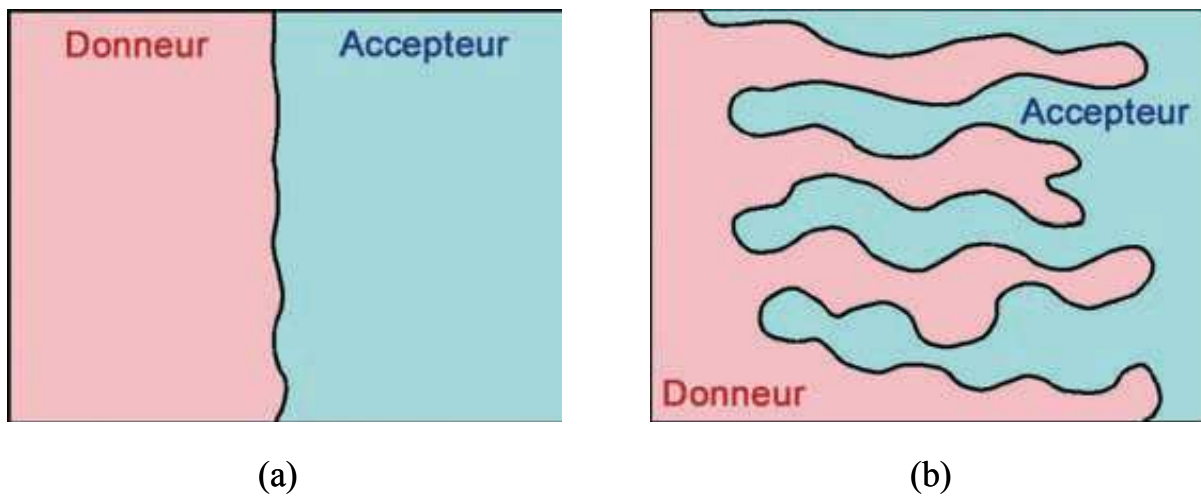


Figure 17 : Différents types d'hétérojonctions donneur – accepteur possibles pour une cellule solaire organique : (a) hétérojonction en bicouche (ou planaire) et (b) hétérojonction en volume avec réseaux interpénétrés. Figure extraite de la référence [43].

3.2.2.1 Les hétérojonctions en volume

Les hétérojonctions en volume sont les structures les plus fréquemment rencontrées dans la littérature en ce qui concerne les cellules organiques. Elles consistent en un mélange des matériaux donneur et accepteur [45]-[48]. Typiquement, ce type d'hétérojonction est préparé en déposant par centrifugation une solution du mélange donneur – accepteur. Le principal avantage des hétérojonctions en volume comparée aux hétérojonctions en bicouche est d'afficher une grande surface de contact donneur – accepteur liée à un réseau interpénétré des deux composants. Cette configuration favorise le taux de dissociation des excitons et crée des chemins de percolations séparés pour le transport des porteurs de charges dans leur phase

respective. Ceci a pour conséquence directe d'améliorer l'efficacité du dispositif. La morphologie de la couche active influence ainsi fortement les performances photovoltaïques, parfois d'un facteur supérieur à deux [49]. Par contre, ce type de structure est thermodynamiquement instable et peut, à long terme, évoluer vers une séparation de phase plus prononcée avec des domaines de taille macroscopique, dégradant irrémédiablement les performances du dispositif. La durée de vie de la cellule est donc intrinsèquement limitée par l'instabilité physique de la couche active. Le manque de contrôle de la morphologie de l'hétérojonction en volume peut aussi mener à la formation de domaines aux formes hasardeuses et par conséquent peu appropriés à la génération et au transport de charges. Il est donc nécessaire de maîtriser la séparation de phase menant à la création de domaines du donneur et de l'accepteur de dimensions optimales, c'est-à-dire en accord avec la longueur de diffusion des excitons. Différentes approches physiques (par structuration du substrat par exemple), physico-chimiques (principalement par recuit thermique de la couche active) ou encore par les matériaux [50] sont testées afin d'obtenir la structure optimale de la couche active. Les performances et la durée de vie d'un tel dispositif dépendent donc sensiblement de la structuration à l'échelle nanométrique de la couche active de la cellule. Les approches actuellement en cours de développement visent toutes un meilleur contrôle de la taille, de l'orientation et de la stabilité morphologique des domaines donneur et accepteur [51]. Une autre solution à ce problème consiste à moduler la séparation de phase entre les deux composés en jouant sur leur miscibilité. Dans ce but, les auteurs de la référence [50] ont fonctionnalisé un dérivé pérylène diimide avec des chaînes fluorées. Ainsi substitué, ce matériau accepteur d'électrons interagit fortement avec un dérivé à cœur hexabenzocoronène en présentant une séparation de phase à l'échelle locale (de l'ordre de la centaine de nanomètres) et non macroscopique. La structure résultante présente alors des domaines bien définis d'un composant dans une matrice de l'autre composé. Une telle morphologie est d'un grand intérêt pour des potentielles applications photovoltaïques. Il est donc possible de contrôler l'étendue de la séparation de phase (de l'échelle moléculaire à micrométrique) en jouant sur les chaînes périphériques des composants actifs. Cette stratégie de contrôle de séparation de phase à différentes échelles s'avère prometteuse pour les hétérojonctions en volume donneur – accepteur.

3.2.2.2 Les hétérojonctions bicouche

Pour des matériaux donnés, les hétérojonctions de type bicouche offrent généralement des rendements photovoltaïques plus faibles que leurs homologues en volume. Ceci est dû à leur surface de contact donneur – accepteur moins importante [72] qui impose aux excitons de parcourir une plus grande distance pour rejoindre l'interface [52]. Or les longueurs de diffusion des excitons étant généralement faibles dans les semi-conducteurs organiques, le taux de dissociation des excitons et par suite les performances du dispositif sont diminuées. Les hétérojonctions bicouche possèdent une structure similaire à celle des cellules solaires inorganiques avec la superposition des deux matériaux complémentaires électroniquement. Leur principal intérêt provient de leur stabilité thermodynamique. Elles s'avèrent alors particulièrement intéressantes dans le cas où les matériaux utilisés possèdent des longueurs de diffusion des excitons élevées, comme c'est le cas pour les CLC (voir § 2.2.3).

3.2.3. Performances

A l'heure actuelle, le rendement des cellules photovoltaïques organiques est encore assez faible (généralement de l'ordre de 5 %) comparé à celui des dispositifs à base de matériaux inorganiques. Cependant, des calculs théoriques montrent qu'un rendement de 10 % est envisageable à moyen terme [43]. Elles doivent par conséquent être sensiblement perfectionnées avant de pouvoir jouer un rôle important dans la production d'énergie photovoltaïque. La nature moléculaire des semi-conducteurs organiques autorise d'innombrables voies d'exploration pour augmenter les performances des dispositifs et optimiser les procédés de fabrication. Des grands progrès au niveau de l'efficacité ont déjà été réalisés depuis que Tang a introduit en 1986 la première cellule bicouche à jonction donneur – accepteur organique qui présentait un rendement de 1 % [44]. Cette évolution est due essentiellement au développement de nouveaux matériaux organiques structurés à l'échelle nanométrique ainsi mieux adaptés aux cellules photovoltaïques. Récemment, la première cellule solaire organique avec un rendement dépassant les 8 % a été développée par la société Solarmer Energy, Inc. [53]. Ce nouveau record confirme que le photovoltaïque organique est sur la bonne voie pour devenir une technologie compétitive.

3.2.4. Les cristaux liquides colonnaires dans les dispositifs photovoltaïques

On distingue deux grandes familles de matériaux organiques utilisés dans les cellules photovoltaïques. Ceux-ci sont classés en fonction de leur masse moléculaire : les composés macromoléculaires (polymères) et les molécules de petite taille.

Les polymères semi-conducteurs sont formés de chaînes macromoléculaires désorganisées dans la phase amorphe ou repliées sur elles-mêmes dans la phase cristalline. Généralement de type donneur d'électrons, ils sont souvent associés à des dérivés de fullerènes C60 tels que le PCBM qui constitue l'accepteur. Deux exemples de matériaux actuellement très utilisés dans le développement des cellules photovoltaïques organiques sont donnés en Figure 18.

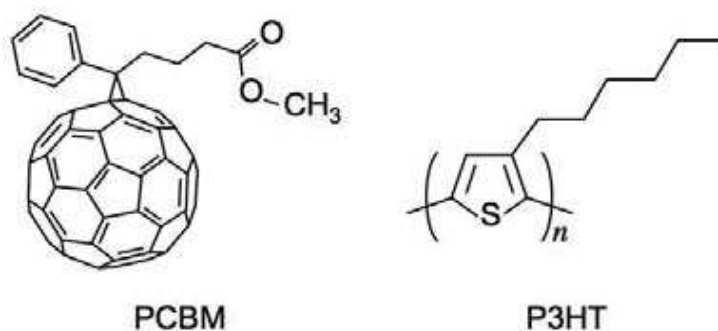


Figure 18 : Exemples de matériaux organiques utilisés pour la réalisation de cellules photovoltaïques : Phenyl-C-Butyric acid methyl ester (PCBM) comme accepteur d'électrons et Poly(3-Hexyl)Thiophène (P3HT) comme donneur. Figure extraite de la référence [43].

Les petites molécules semi-conductrices présentent l'avantage de pouvoir être déposées par sublimation (ou évaporation) sous vide. C'est notamment le cas des molécules discotiques qui forment des phases CLC. En plus de leurs remarquables qualités de transport de charges et d'auto-organisation (voir § 2.2.3 et § 2.2.4), les CLC peuvent répondre aux caractéristiques d'une cellule solaire précédemment évoquées.

- Il est en effet possible de créer une cellule photovoltaïque uniquement à base de CLC en jouant sur leur caractère donneur ou accepteur d'électrons modulable par ingénierie moléculaire. Avec son noyau benzénique riche en électrons, une molécule discotique présente naturellement un caractère donneur. En rajoutant des groupements connecteurs de type imide ou ester qui appauvrissent le cœur en électrons, il est possible d'obtenir des CLC de type accepteur [54].

- Il est également possible de contrôler par ingénierie moléculaire les propriétés d'absorption des CLC. La taille du cœur détermine ainsi l'absorption du composé : plus celui-ci est grand, plus l'absorbance est intense et décalée vers les grandes longueurs d'onde [55] (Figure 19).
- Par contre, les grands cœurs vont mener à des températures de clarification élevées (Figure 19). Or il est préférable que ces dernières soient plutôt basses, notamment pour effectuer les traitements thermiques nécessaires à l'orientation des couches. De plus, dans le but de favoriser un ancrage homéotrope, il est préférable que les composés soient en phase CLC à température ambiante (voir § 2.2.1). En jouant sur la taille, la ramification ou encore la nature des chaînes périphériques, ces températures peuvent être modulées [56][57]. Allonger les chaînes ou les ramifier diminue ainsi les températures de clarification et de cristallisation des composés discotiques [58]. Par contre, des chaînes longues vont avoir tendance à diminuer la partie électroniquement active de la molécule par rapport à sa surface totale, ce qui est susceptible de dégrader les performances d'un dispositif photovoltaïques [56]. Un compromis doit donc être trouvé dans la longueur des chaînes pour obtenir des températures de transition suffisamment basses sans détériorer les caractéristiques électroniques du composé.

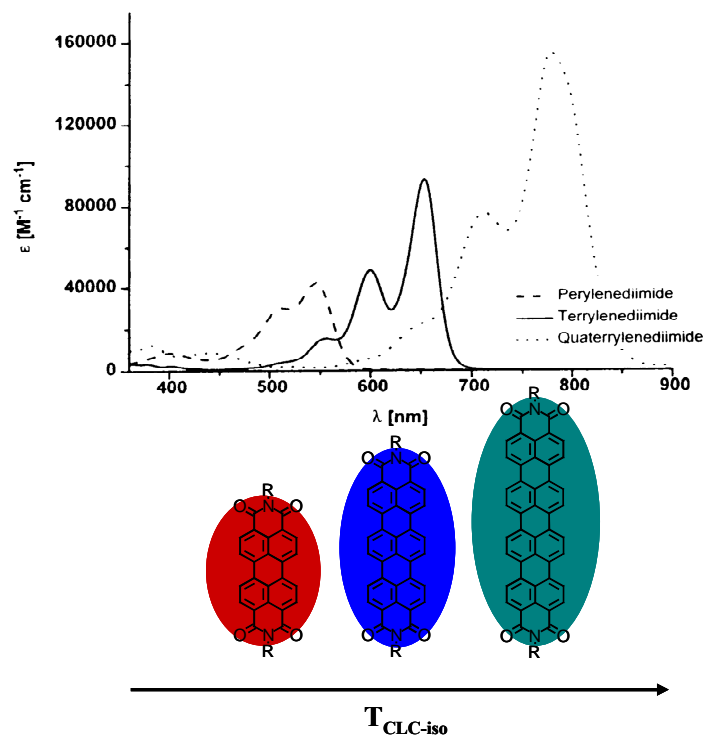


Figure 19 : Influence de la taille du cœur aromatique sur les propriétés thermotropes et d'absorption d'une famille de CLC. Plus la taille du cœur est grande, plus les températures de clarification sont élevées et plus l'absorption est décalée vers les grandes longueurs d'onde pour des groupements R identiques. Figure extraite de la référence [55].

- D'autre part, ces composés doivent présenter une bonne solubilité dans les solvants organiques afin de permettre leur dépôt par centrifugation (ou « spin-coating »). De plus, dans l'optique de réaliser une hétérojonction de type bicouche à base de CLC, le solvant utilisé pour solubiliser la seconde couche ne doit pas altérer la première. En conséquence, les composés discotiques utilisés doivent également présenter des solubilités sélectives dans différents solvants organiques.

Par ingénierie moléculaire, il est donc possible de créer des composés CLC avec les propriétés physiques nécessaires à la réalisation d'une cellule solaire : un caractère donneur ou accepteur d'électrons marqué, une absorption et des températures de transition ajustables et une solubilité sélective dans les solvants organiques. Enfin, pour profiter à bien de leurs qualités de transport de charges unidimensionnelle, il est nécessaire d'organiser les CLC en films ultra-minces orientés et mouillants. L'épaisseur des couches doit être un compromis entre d'une part l'absorption du CLC favorisée pour des films épais, et d'autre part la mobilité de charges et la longueur de diffusion des excitons qui obligent à travailler avec de faibles épaisseurs. En prenant en compte ces différents facteurs, il est démontré que l'épaisseur optimale de chaque couche active dans une cellule photovoltaïque organique se situe autour de 50 nm. Or ces faibles dimensions ne permettent pas de travailler en cellule fermée. En effet, l'épaisseur d'une couche préparée en cellule fermée est de quelques centaines de nanomètres (cf. les couleurs de Newton visibles entre deux lames de verre en contact), et dépasse donc considérablement la dimension des couches actives requise dans un dispositif. Les cellules solaires sont donc généralement réalisées par dépôt séquentiel des couches organiques sur le substrat qui constitue l'anode, la cathode métallique étant déposée à la suite par évaporation sous vide. Il est donc nécessaire de travailler en films ouverts, c'est-à-dire avec une interface libre. Pour que les charges puissent migrer efficacement d'une électrode à l'autre en profitant du bon transport de charges uniaxial des CLC le long des colonnes, ces films minces doivent présenter un ancrage homéotrope par rapport aux interfaces (Figure 20) [59]. Ainsi, il est fortement souhaitable de travailler avec des composés présentant une phase CLC hexagonale à température ambiante (voir § 2.2.1). Les films doivent également être parfaitement mouillants et homogènes aux interfaces car la présence de démoillage pourrait entraîner entre autres des courts-circuits dans la cellule. En conclusion, le contrôle de l'organisation aux interfaces est un point essentiel en vue d'optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques à base de CLC.

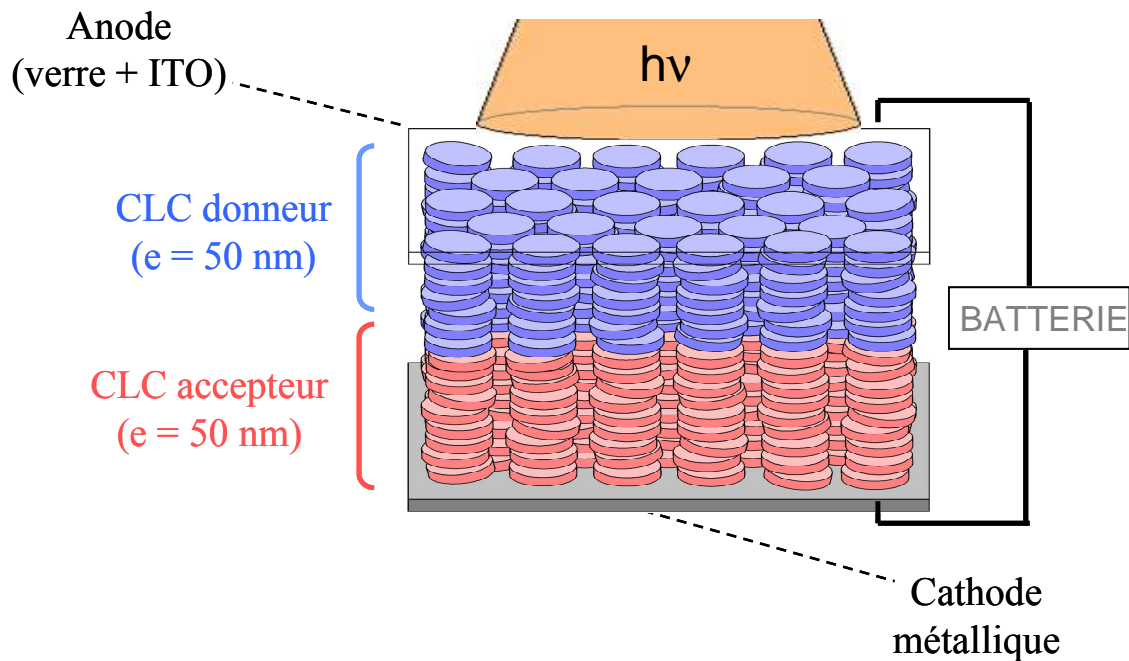


Figure 20 : Schéma d'une cellule solaire de type hétérojonction bicouche formée à partir de CLC. Les deux couleurs distinguent les deux composés aux caractères électroniques antagonistes : bleu pour le donneur d'électrons et rouge pour l'accepteur.

3.3. Utilisation des cristaux liquides colonnaires pour le photovoltaïque : état de l'art

3.3.1. Les mélanges à base de cristaux liquides colonnaires

A l'heure actuelle, les CLC sont utilisés à différents escients dans des dispositifs photovoltaïques. Ils peuvent tout d'abord être incorporés dans des couches actives pour bénéficier de leur qualité d'auto-organisation. En effet, dans certains cas, ils ne sont pas directement utilisés comme composant actif (c'est-à-dire en tant que donneur ou accepteur d'électrons) mais plutôt comme additif dans la couche active. Leur présence entraîne alors une augmentation de l'ordre au sein de celle-ci, améliorant considérablement les performances du dispositif [60]. Dans la référence [61], le mélange d'un CLC avec un composé non mésogène à cœur pérylène présente, pour une certaine fraction de composants, une unique phase CLC hexagonale plus ordonnée et plus stable en température que celle du

CLC pur. Les auteurs en déduisent que cette nouvelle phase est formée par l'insertion du composé pérylène à des positions non fixées dans les colonnes du CLC. Une telle incorporation semble donc améliorer l'ordre au sein de ce dernier. De plus, cette nouvelle mésophase colonnaire s'aligne avec un ancrage homéotrope entre deux interfaces solides. Ce type de mélange possédant un degré d'ordre élevé se révèle prometteur pour des applications photovoltaïques. Des mélanges binaires de CLC (des dérivés de triphénylène) ont été étudiés dans les références [62]-[64]. De façon générale, le mélange de deux composés discotiques peut mener à différentes structures allant de la séparation de phase macroscopique à la formation d'un système monophasique homogène pouvant alors donner lieu à une nouvelle organisation supramoléculaire (Figure 21). Les composés ainsi formés sont stabilisés par des liaisons non-covalentes de type donneur – accepteur, liaisons hydrogène ou encore par des interactions entre dipôles (Van der Waals) et quadripôles. Ils peuvent alors former des phases CLC plus ordonnées et stables en température que celles de leurs constituants purs, avec dans certains cas une alternance des deux composés dans les colonnes de manière à former des empilements de type *A-B-A-B* (Figure 21 (c)) [65][66]. En général, plus les molécules sont complémentaires électroniquement, plus la mésophase résultant du mélange présente un degré d'ordre élevé [67]-[69]. Une forte interaction électronique entre les deux composés mène donc parfois à la stabilisation ou à la formation de nouvelles structures colonnaires auto-assemblées avec alternance du donneur et de l'accepteur dans une même colonne. Dans l'ensemble, ces études démontrent la possibilité d'obtenir des mélanges de CLC possédant des structures très ordonnées par contrôle de la séparation de phase entre les deux constituants.

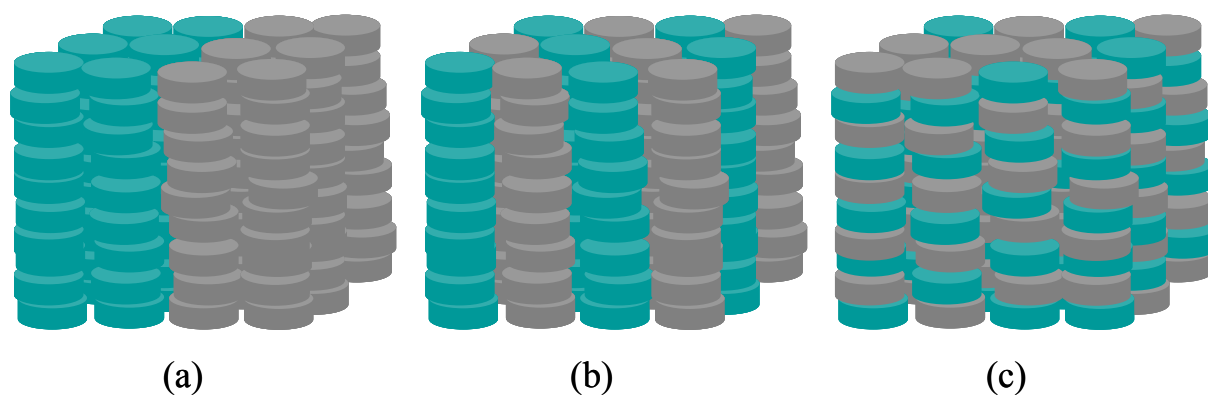


Figure 21 : Les différentes organisations supramoléculaires possibles pour un mélange de deux composés discotiques : (a) séparation de phase macroscopique, (b) séparation intercolonne et (c) empilement intracolonne de type *A-B-A-B*.

3.3.2. Les dispositifs photovoltaïques à base de cristaux liquides colonnaires

3.3.2.1 Hétérojonctions en volume

Un grand nombre de mélanges associant un dérivé de pérylène cristallin accepteur d'électrons à un CLC donneur d'électrons sont étudiés dans la littérature en vue d'applications photovoltaïques. Dans de nombreux cas, le CLC est un dérivé à cœur hexabenzocoronène (Figure 22) [42]. L'intérêt de ces composés est de présenter des mobilités de charges élevées liées à un cœur aromatique de grande taille, et une structure colonnaire très ordonnée.

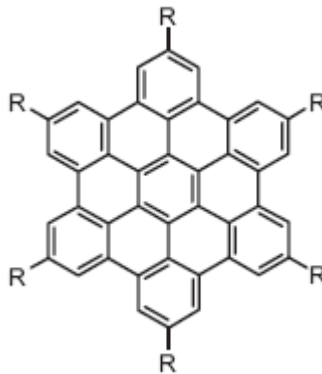


Figure 22 : Exemple de molécule à cœur hexabenzocoronène utilisée dans des dispositifs photovoltaïques.

Les dérivés pérylènebis(dicarboximide)s sont aussi des composés d'intérêt pour l'électronique organique en raison de leur caractère accepteur d'électrons. Les mélanges hexabenzocoronène-pérylène cristallin donnent ainsi lieu à des dispositifs présentant des performances photovoltaïques élevées [70][71][49].

Le rendement maximal pour un dispositif à base de CLC a été obtenu avec ce type de mélange par Schmidt-Mende *et al.* [38]. La séparation de phase entre le CLC hexabenzocoronène et le pérylène cristallin mène à une structure en couches verticales qui s'interpénètrent. Cette interface rugueuse induit une grande surface de contact entre le donneur et l'accepteur, favorisant la séparation des charges. L'auto-organisation des deux matériaux complémentaires électroniquement entraîne donc la formation de films stables à la morphologie parfaitement adaptée pour un dispositif optoélectronique. Cette structure est en partie le résultat de l'interaction entre les différentes solubilités et énergies de surface des

deux composants. Grâce à cette morphologie spécifique, une cellule photovoltaïque présentant un rendement supérieur à 2 % est obtenue [38]. Cependant, ce type de dispositif concevable par spin-coating est vite dégradé par des intensités lumineuses élevées.

Dans la référence [72], des hétérojonctions en volume et en bicouche associant un CLC dérivé de porphyrine donneur d'électrons avec du PCBM accepteur sont réalisées. Comparées aux bicouches, les hétérojonctions en volume offrent les meilleures performances photovoltaïques grâce à la grande interface entre les deux composants. De plus, la faible longueur de diffusion des excitons du PCBM (environ 7 nm [73]) pénalise fortement l'efficacité de l'hétérojonction bicouche. Dans les deux cas, un recuit thermique permet d'améliorer les performances grâce à l'alignement homéotrope du dérivé de porphyrine. Cependant, dans le cas de l'hétérojonction en volume, on peut supposer que cet ancrage du CLC est difficile à obtenir avec les molécules de PCBM dispersées entre les colonnes. Dans les hétérojonctions bicouche, chaque couche active peut être totalement orientée avec un alignement homéotrope, procurant ainsi le chemin le plus efficace pour la conduction des charges jusqu'aux électrodes. En plus de leur stabilité thermodynamique, ce dernier point montre l'intérêt de travailler sur des hétérojonctions bicouche à base de CLC.

3.3.2.2 Hétérojonctions bicouche

Les hétérojonctions organiques de type bicouche à base de CLC sont plus rares dans la littérature. La référence [52] présente la réalisation d'une cellule solaire dont l'une des couches actives est un CLC dérivé de phtalocyanine. Le recuit thermique destiné à l'orientation de cette couche mène à un fort démouillage avec la formation de gouttes épaisses. Par conséquent, les performances du dispositif restent relativement faibles.

Dans la référence [74], deux couches de CLC sont associées pour former l'hétérojonction. Malheureusement, aucun traitement destiné à l'orientation de ces couches n'est effectué. La cellule ainsi constituée n'offre en conséquence que de modestes rendements. En résumé, les hétérojonctions de type bicouche à base de CLC ne présentent actuellement que de faibles rendements à cause du manque de contrôle de l'organisation supramoléculaire au sein des couches actives, et notamment de leur alignement aux interfaces. Il est donc indispensable de maîtriser ces paramètres dans le but d'optimiser les performances de ce type de dispositifs.

4. Présentation des composés étudiés

Les composés discotiques utilisés dans cette étude sont décrits dans ce paragraphe, en précisant notamment leur structure chimique et leurs différentes phases en fonction de la température. L'ensemble des molécules présentées a été synthétisé par l'équipe de Harald Bock au laboratoire. Les études structurales ont été réalisées en combinant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à des observations de microscopie optique complétées par des mesures de diffraction des rayons X afin d'identifier les différentes phases des composés. L'ensemble des caractérisations par rayons X présenté dans ce travail a été effectué par Eric Grelet. Les températures de transition de phase indiquées dans la partie suivante ont été mesurées en montée en température.

4.1. Le composé à cœur pyrène *Py4CEH*

Le composé *Py4CEH* (pyrène-1,3,6,8-tétracarboxylate de tétra(2-éthylhexyle)) est constitué d'un cœur de pyrène relié à des chaînes aliphatiques éthylhexyles par l'intermédiaire de groupements esters (Figure 23).

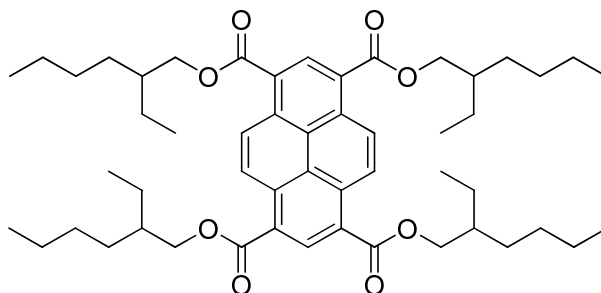


Figure 23 : La molécule à cœur pyrène *Py4CEH*.

Le thermogramme DSC du composé *Py4CEH* montre une succession de trois phases différentes selon la température [58]. Des études structurales par diffraction des rayons X montrent que le composé présente une phase CLC hexagonale entre $T = -28^{\circ}\text{C}$ et $T = 92^{\circ}\text{C}$

[75]. En-dessous de ces températures, le composé cristallise et au-dessus, il transite en phase liquide isotrope. La molécule absorbe dans la partie bleue du spectre du visible et présente une couleur jaune vive. Grâce à sa température de transition relativement basse et sa phase CLC hexagonale à température ambiante, la molécule *Py4CEH* est considérée comme un composé d'étude modèle, bien qu'elle ne possède pas véritablement de propriétés électroniques intéressantes avec un caractère donneur ou accepteur d'électrons marqué.

4.2. Les composés à cœur pérylène

4.2.1. Les pérylènes tétraesters à chaînes aliphatiques

Une série de molécules discotiques constituées d'un cœur pérylène relié à différentes chaînes aliphatiques par l'intermédiaire de quatre groupements esters a été synthétisée (Figure 24). Ces composés absorbent dans la partie verte du spectre du visible et présentent globalement une couleur rouge – orangée.

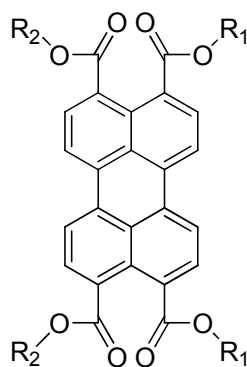


Figure 24 : Molécule à cœur de pérylène.

Des chaînes aliphatiques (R_1 et R_2) de différentes longueurs et ramifications ont été greffées au cœur pérylène. Il en résulte un changement dans les températures de transitions de phase des différents composés pérylènes (Tableau 1).

	R ₁	R ₂	T(°C)
$Pe4C_{EH}^{EH}$	2-Ethylhexyle (2/6)	2-Ethylhexyle (2/6)	(-70) – CLC _h – 251 – i
$Pe4C_{C8}^{EH}$	2-Ethylhexyle (2/6)	Octyle (8)	(-70) – CLC _h – 193 – i
$Pe4C_{C12}^{EH}$	2-Ethylhexyle (2/6)	Dodécyle (12)	(-70) – CLC _h – 126 – i
$Pe4C_{BO}^{BO}$	2-Butyloctyle (4/8)	2-Butyloctyle (4/8)	(-70) – * – (-50) – i
$Pe4C_{C8}^{BO}$	2-Butyloctyle (4/8)	Octyle (8)	(-70) – CLC _h – 128 – i
$Pe4C_{C10}^{BO}$	2-Butyloctyle (4/8)	Décyle (10)	(-70) – CLC _h – 92 – i
$Pe4C_{C12}^{BO}$	2-Butyloctyle (4/8)	Dodécyle (12)	(-70) – CLC _h – 38 – i
$Pe4C_{HD}^{HD}$	2-Hexyldécyle (6/10)	2-Hexyldécyle (6/10)	(-70) – i
$Pe4C_{HD}^{EH}$	2-Ethylhexyle (2/6)	2-Hexyldécyle (6/10)	(-70) – * – (-56) – i
$Pe4C_{DT}^{EH}$	2-Ethylhexyle (2/6)	2-Décyltétradécyle (10/14)	(-70) – * – (-52) – i

Tableau 1 : Températures (°C) de transitions de phase des composés pérylènes mesurées par calorimétrie différentielle à balayage en montée en température à 3°C/min à partir de T = -70°C. Le nombre de carbones des différentes chaînes est indiqué en italique sous le nom des chaînes correspondantes. Les notations des différentes phases correspondent à : Cr = cristal, CLC_h = cristal-liquide colonnaire hexagonal et i = liquide isotrope. L'astérisque * correspond aux transitions de phases où les structures associées sont non identifiées.

Comme précisé au § 3.2.4, plus les chaînes aliphatiques périphériques sont longues et ramifiées, plus les températures de clarification (i.e. les températures de transition de phase cristal-liquide – liquide isotrope) sont abaissées. Par exemple, si les chaînes aliphatiques sont très longues et ramifiées, le composé va rester en phase liquide isotrope jusqu'à très basse température (au moins T = -70°C) sans présenter de transition de phase. C'est notamment le cas du composé $Pe4C_{HD}^{HD}$. Similairement, les composés $Pe4C_{HD}^{EH}$ et $Pe4C_{DT}^{HD}$ présentent une

phase liquide isotrope jusqu'à $T = -56^{\circ}\text{C}$ et $T = -52^{\circ}\text{C}$, respectivement. A ces températures, ils montrent tous deux en calorimétrie différentielle à balayage une transition de phase à faible enthalpie qui pourrait correspondre par exemple à un réarrangement des chaînes aliphatiques, et non à une véritable clarification ou cristallisation. Il est en effet très difficile expérimentalement d'identifier la nature de ces phases à ces basses températures. Avec leurs chaînes ramifiées plus courtes, les composés $Pe4C_{BO}^{BO}$ et $Pe4C_{EH}^{EH}$ présentent chacun respectivement une transition de phase vers $T = -50^{\circ}\text{C}$ et $T = 251^{\circ}\text{C}$. Pour ce dernier, une phase CLC hexagonale est clairement identifiée par diffraction des rayons X en-dessous de cette température [75]. Par contre, il est plus difficile de conclure sur la nature de la transition observée en calorimétrie pour le composé $Pe4C_{BO}^{BO}$, même si l'on peut supposer qu'il s'agit d'une transition de phase cristal-liquide – liquide isotrope ou d'une transition vitreuse (par exemple une réorganisation des chaînes aliphatiques). Comme attendu, les pérylènes tétraesters avec les terminaisons aliphatiques éthylhexyles possèdent des températures de clarification supérieures à celles des pérylènes avec les chaînes butyloctyles.

Pour la série de composés avec les terminaisons éthylhexyles ($Pe4C_{EH}^{EH}$, $Pe4C_{C8}^{EH}$ et $Pe4C_{C12}^{EH}$), le fait d'alterner les chaînes périphériques ramifiées EH avec les chaînes longues non ramifiées $C8$ et $C12$ entraîne une nette baisse des températures de clarification. Au contraire, pour la série de composés à terminaison butyloctyles BO ($Pe4C_{BO}^{BO}$, $Pe4C_{C8}^{BO}$, $Pe4C_{C10}^{BO}$ et $Pe4C_{C12}^{BO}$), l'ajout de chaînes longues non ramifiées mène à une forte augmentation des températures de transition. Ce comportement antagoniste s'explique par le fait qu'ajouter des chaînes $C12$ aux composés à terminaison EH augmente le nombre total de carbones des chaînes périphériques, alors que l'alternance des chaînes EH et $C8$ accentue la dissymétrie du composé. Dans les deux cas, ceci a pour conséquence d'abaisser les températures de transition. Pour les composés à terminaison BO , l'inverse se produit : ajouter les chaînes $C8$ ou $C10$ diminue le nombre total de carbones et entraîne donc une augmentation des températures de clarification. Bien que l'ajout de chaînes en $C12$ en alternance avec les chaînes BO n'augmente pas le nombre de carbones du composé $Pe4C_{BO}^{BO}$, cette substitution accroît la dissymétrie de la molécule et entraîne en conséquent un abaissement des températures de transition. En conséquent, les températures du pérylène $Pe4C_{C12}^{BO}$ sont nettement inférieures à celles du composé $Pe4C_{BO}^{BO}$. Enfin, comme prévu pour ces deux séries de composés pérylènes à terminaisons EH et BO , les températures de clarification sont abaissées quand la longueur des chaînes non-ramifiées est augmentée.

En conclusion, ces observations montrent qu'il est possible, par simple ingénierie chimique des chaînes périphériques, de moduler les propriétés thermotropes au sein d'une même famille de composés.

4.2.2. Le composé pérylène à chaînes polaires *PePEG*

Un composé à cœur pérylène auquel sont rattachées des chaînes oligoéthylèneglycol a été synthétisé : le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic 3,9(10)-bis(2-méthoxyéthyle)ester 4,10(9)-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthyle)ester (Figure 25). Grâce à ses chaînes polaires, la spécificité de ce composé (appelé dans ce travail *PePEG*) provient de sa solubilité dans les solvants organiques, antagoniste à celle des composés à chaînes périphériques aliphatiques. En effet, contrairement à ces derniers, le CLC *PePEG* est insoluble dans les solvants apolaires de type alcanes (par exemple le *n*-heptane) et soluble dans les solvants polaires tels que l'acétonitrile. Il présente une phase CLC hexagonale entre $T = -27^{\circ}\text{C}$ et $T = 149^{\circ}\text{C}$, température pour laquelle il transite en phase liquide isotrope [76]. Le pic observé en calorimétrie vers $T = -27^{\circ}\text{C}$ est peu intense et diffus en température. La transition de phase à faible enthalpie qui lui est associée pourrait concerner l'organisation des chaînes périphériques. Le composé *PePEG* absorbe dans la partie verte du spectre visible. Il présente une couleur tendant vers le rouge plus intense que celles des pérylènes tétraesters à chaînes aliphatiques.

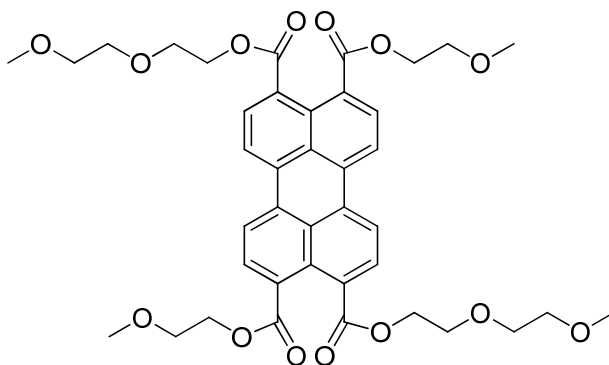


Figure 25 : La molécule *PePEG* à cœur pérylène et aux chaînes oligoéthylèneglycol. Un seul des deux régioisomères est représenté ici.

Avec ses chaînes polaires hydrophiles, le cristal liquide *PePEG* a tendance à capter des molécules d'eau, ce qui est très néfaste pour son comportement en film mince en termes de mouillage et d'alignement. Afin de s'affranchir de ces effets indésirables, il est nécessaire de chauffer le composé au-dessus de 100°C pendant plusieurs jours (typiquement deux ou trois jours) avant de procéder à son dépôt en film mince. Des études par calorimétrie ont montré que le pic de transition associé à la clarification du cristal liquide redevenait plus intense et plus net après un tel traitement thermique. Cette procédure a donc été appliquée avant chaque utilisation du composé *PePEG*.

4.2.3. Les pérylènes imido-diesters

Une série de composés pérylènes possédant des groupements imido-diesters a été synthétisée dans le but d'obtenir un CLC hexagonal de type accepteur d'électrons, caractéristique rare pour une molécule discotique [77]. Ce type de groupement a pour effet d'attirer les électrons du cœur aromatique et ainsi d'appauvrir celui-ci en charges négatives [54]. Le composé présente en conséquent un caractère accepteur d'électrons marqué. Malheureusement, ces pérylènes imido-diesters présentent de très mauvaises aptitudes à s'aligner en ancrage homéotrope. N'étant pas utilisés dans ce travail, ces composés ne sont pas décrits ici.

4.3. Les composés à cœur benzopérylène

4.3.1. Le composé benzopérylène tétraesters *Bp4CEH*

La molécule *Bp4CEH* (benzo[ghi]pérylène-1,2,5,10-tétracarboxylic tétrakis(2-éthylhexyle)ester) est constituée d'un cœur benzopérylène auquel sont reliées des chaînes aliphatiques par l'intermédiaire de quatre groupements esters (Figure 26). Ce composé absorbe dans le vert et est en conséquent de couleur jaunâtre.

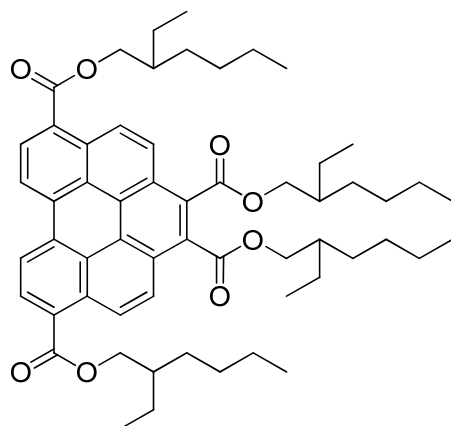


Figure 26 : La molécule *Bp4CEH* à cœur benzopérylène.

Le thermogramme DSC du composé *Bp4CEH* montre un seul pic de transition vers $T = 182^\circ\text{C}$ (Figure 27).

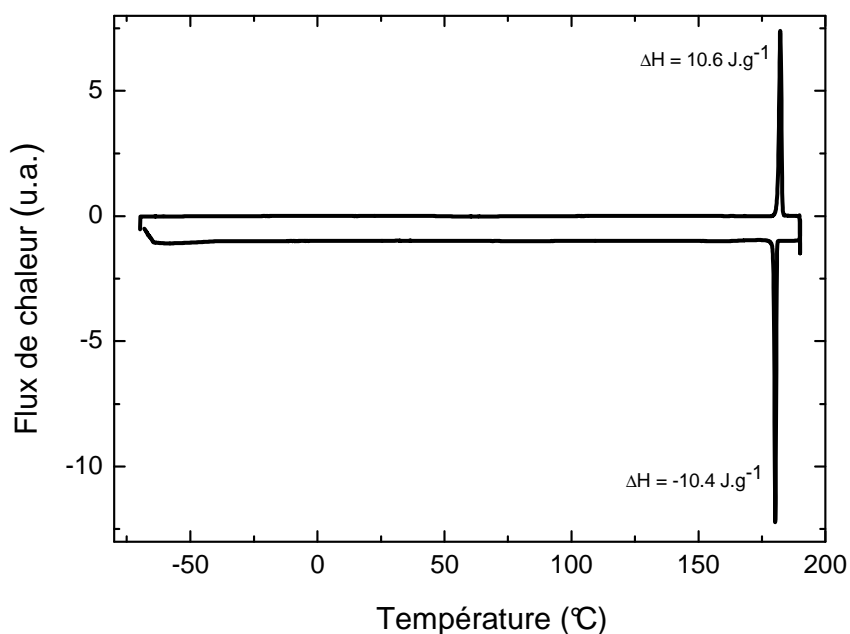


Figure 27 : Thermogramme DSC du composé *Bp4CEH* mesuré à $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Un seul pic correspondant à la transition de phase cristal-liquide – liquide isotrope est observé vers $T = 182^\circ\text{C}$.

Pour déterminer la nature de la phase présente à température ambiante, cette dernière a été caractérisée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure 28. Le pic (110) est la signature d'une mésophase colonnaire hexagonale. La distance entre les colonnes, c'est-à-dire le paramètre de maille, correspond au pic (100). Le pic diffus vers 18 nm^{-1} est caractéristique de l'ordre liquide présent au sein des colonnes, confirmant

ainsi que le composé *Bp4CEH* se trouve en phase cristal-liquide. La bosse vers 13.5 nm^{-1} correspond au fondu de chaînes aliphatiques. En conclusion, la caractérisation par diffraction des rayons X indique que le composé *Bp4CEH* se trouve en phase CLC hexagonale à température ambiante.

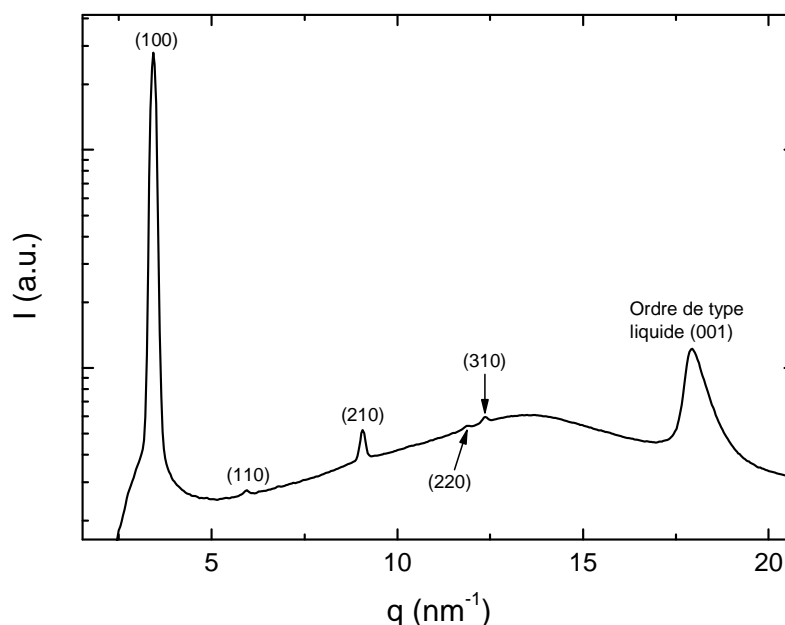


Figure 28 : *Diffractogramme rayons X du composé Bp4CEH en poudre obtenu à température ambiante après intégration radiale en fonction du vecteur d'onde q . Ce diffractogramme est typique d'une phase CLC hexagonale.*

4.3.2. Les benzopérylènes diimido-diesters *Bp2I372CEH* et *Bp2I692CEH*

Deux composés discotiques à cœur benzopérylène ayant un caractère accepteur d'électrons grâce à l'ajout de deux groupements diimides ont été utilisés au cours de ce travail.

- Le *Bp2I372CEH*

La formule chimique de la molécule *Bp2I372CEH* (ou benzo[ghi]pérylène-1,2,4,5,10,11-hexacarboxylic 1,2-bis(2-éthylhexyle)ester 4:5,10:11-bis(1-propyloctyle)imide) est présentée en Figure 29.

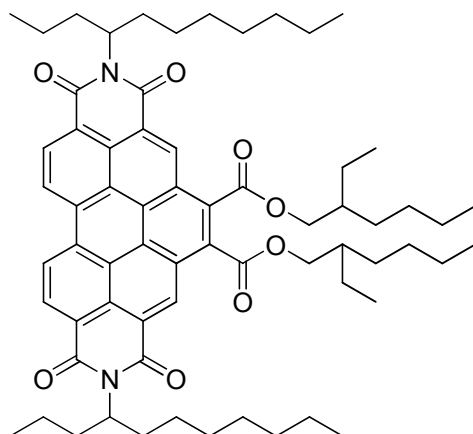


Figure 29 : La molécule Bp2I372CEH à cœur benzopérylène et aux deux groupements diimides.

Le thermogramme DSC de ce composé montre un seul pic vers $T = 152^{\circ}\text{C}$. D'après les observations effectuées en microscopie optique, celui-ci correspond à une transition en phase liquide isotrope. Une caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée afin de déterminer la nature de la phase présente à température ambiante. Le diffractogramme est présenté en Figure 30. La présence du pic (001) correspondant à l'empilement des molécules (et donc à l'ordre liquide au sein des colonnes) et des pics (100) et (210) caractéristiques d'un ordre positionnel hexagonal entre les colonnes indique que le composé Bp2I372CEH possède une phase CLC hexagonale à température ambiante.

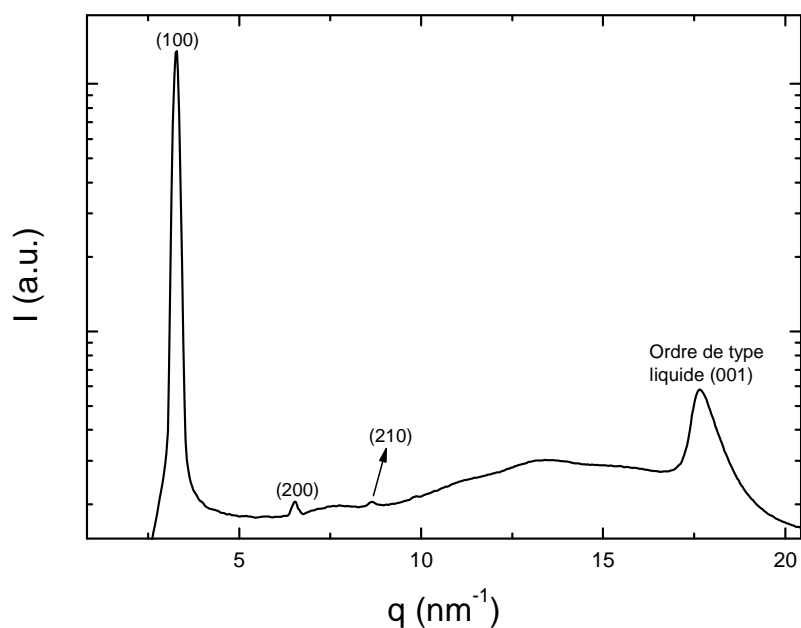


Figure 30 : Diffractogramme rayons X du composé Bp2I372CEH en poudre obtenu à température ambiante après intégration radiale en fonction du vecteur d'onde q . Ce diffractogramme est caractéristique d'une mésophase colonnaire hexagonale.

- Le *Bp2I692CEH*

L'autre composé discotique à cœur benzopérylène possédant deux groupements diimides est le benzo[ghi]pérylène-1,2,4,5,10,11-hexacarboxylic 1,2-bis(2-éthylhexyle)ester 4:5,10:11-bis(1-hexyldecyle)imide (appelé ici *Bp2I692CEH*). La différence avec l'autre molécule benzopérylène diimido-diester se trouve dans la longueur des chaînes aliphatiques périphériques (Figure 31).

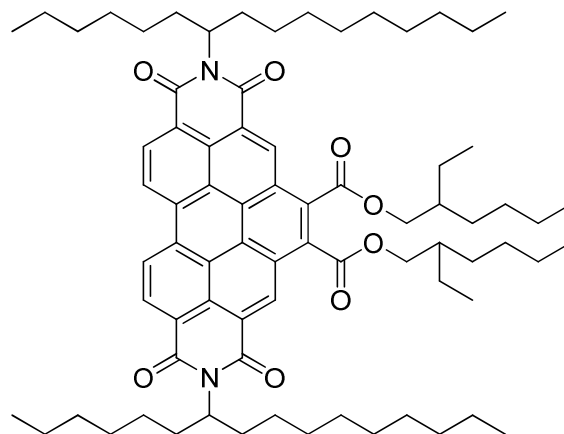


Figure 31 : La molécule *Bp2I692CEH* à cœur benzopérylène et aux deux groupements diimides.

Le thermogramme DSC de ce composé montre clairement deux pics en montée en température : le premier vers $T = 58^{\circ}\text{C}$ et le second, de plus grande enthalpie, vers $T = 106^{\circ}\text{C}$ (Figure 32). Pour déterminer la nature des deux phases correspondantes, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées à différentes températures (Figure 33) : tout d'abord à température ambiante, ensuite à $T = 75^{\circ}\text{C}$ (c'est-à-dire au-delà de la première transition de phase), et de nouveau à température ambiante. Le diffractogramme mesuré à $T = 75^{\circ}\text{C}$ (courbe rouge) est typique d'une mésophase CLC hexagonale avec la présence d'une seule longueur caractéristique correspondant au pic (100). Les diffractogrammes enregistrés à température ambiante (courbes noire et verte) sont identiques, mais diffèrent légèrement de celui mesuré à $T = 75^{\circ}\text{C}$. Ils montrent en effet la présence d'un léger épaulement sur le premier pic signalé par un astérisque. L'observation de ces deux pics dans le diffractogramme rayons X est typique d'une mésophase colonnaire rectangulaire dont la maille est caractérisée par deux longueurs, contrairement à celle de la mésophase colonnaire hexagonale qui est caractérisée par une seule longueur. Le petit pic correspond ainsi au plan (200) d'une phase colonnaire rectangulaire, alors que le premier, plus intense, est associé au plan (110) de cette

mésophase. En conclusion, le composé *Bp2I692CEH* se trouve à température ambiante en phase CLC rectangulaire jusqu'à $T = 58^\circ\text{C}$, puis dans une mésophase colonnaire hexagonale entre $T = 58^\circ\text{C}$ et $T = 106^\circ\text{C}$, température où il transite en phase liquide isotrope.

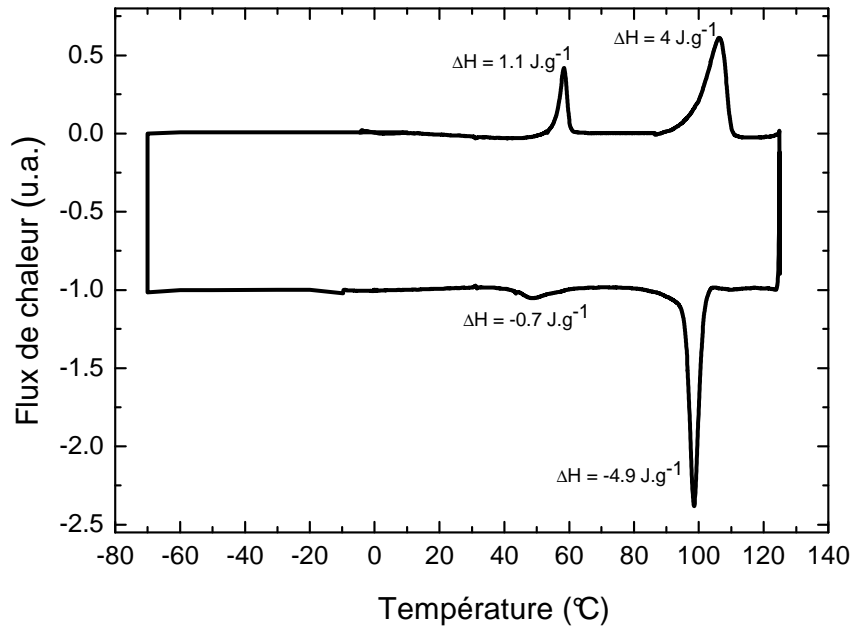


Figure 32 : Thermogramme DSC du composé *Bp2I692CEH* mesuré à $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Deux pics sont observés : le premier, vers $T = 58^\circ\text{C}$, correspond à une transition de phase CLC rectangulaire – CLC hexagonale et le second, vers $T = 106^\circ\text{C}$, correspond à une transition de phase CLC hexagonale – liquide isotrope.

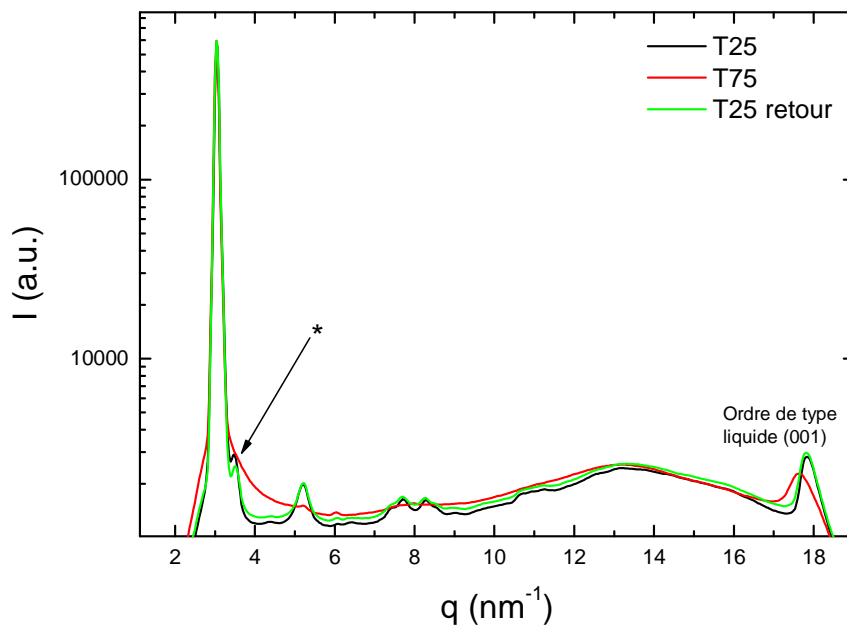


Figure 33 : Dépendance en température du diffractogramme rayons X du composé *Bp2I692CEH* en poudre après intégration radiale en fonction du vecteur d'onde q . Le spectre mesuré à $T = 75^\circ\text{C}$ (en rouge) montre que le composé est en phase CLC hexagonale à cette température alors que les deux autres spectres (en noir et vert) indiquent que le composé se trouve en phase CLC rectangulaire à température ambiante.

4.3.3. Les benzopérylènes triimides

Toujours dans le but d'obtenir des composés CLC hexagonaux à caractère accepteur d'électrons, une série de dérivés de benzopérylènes possédant trois groupements imides a été synthétisée. Dans cette série, c'est la longueur des chaînes aliphatiques périphériques qui varie d'un composé à l'autre, modifiant ainsi les températures de transitions de phase. Similairement aux pérylènes imido-diester, ces composés présentent un mauvais comportement en film mince ouvert, avec notamment une grande difficulté à s'aligner en ancrage homéotrope et également l'apparition de zones démoillées lors du passage en phase liquide isotrope. La description de ces composés n'est donc pas détaillée ici.

Conclusion

Dans ce chapitre introductif, il a été démontré que les CLC sont des candidats prometteurs pour être utilisés en tant que couches actives dans des cellules photovoltaïques, principalement grâce à leurs qualités de transport de charges et d'auto-organisation exceptionnelles. Afin de bénéficier de leurs bonnes propriétés optoélectroniques anisotropes, les CLC doivent être déposés en films mouillants d'épaisseur environ 50 nm orientés en ancrage homéotrope (colonnes perpendiculaires aux interfaces). Les composés discotiques utilisés doivent alors présenter les caractéristiques suivantes : une bonne solubilité dans les solvants organiques, une phase CLC hexagonale à température ambiante, de bonnes propriétés d'absorption dans le visible, un caractère donneur ou accepteur d'électrons marqué et une bonne aptitude à s'aligner avec un ancrage homéotrope aux interfaces. Certains composés décrits dans ce chapitre remplissent ces conditions. Le chapitre suivant présente les différentes méthodes d'orientation en alignement homéotrope de CLC déposés en films minces.

Bibliographie

- [1] P. Massiot, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [2] P. Oswald and P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* Tome 1 (GB Science Publishers, CPI, Paris, 2002).
- [3] D. Coates, G.W. Gray, H. Finkelmann, A.J. Leadbetter, D.G. McDonnell, I. Sage and K.J. Toyne, *Thermotropic liquid crystals*, Critical Reports on Applied Chemistry Volume 22 (G.W. Gray, FRS, 1987).
- [4] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4832 (2007).
- [5] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller, *Journal de Physique Lettres* **36**, 69 (1975).
- [6] E. Grelet, thèse de doctorat, Université Paris VII (2001).
- [7] H.J. Coles and M.N. Pivnenko, *Nature* **436** (7053), 997 (2005).
- [8] <http://www.physorg.com/news129997960.html>
- [9] M. Kleman and O.D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics, an introduction* (ed. SpringerVerlag, New York Berlin Heidelberg, 2003).
- [10] J.P. Straley, *Phys. Rev. A* **10**, 1881 (1974).
- [11] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva and K.A. Suresh, *Pramana* **9**, 471 (1977).
- [12] R.J. Bushby and O.R. Lozman, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **7**, 343 (2002).
- [13] A.M. Levelut, *J. Chim. Phys.* **80**, 149 (1983).
- [14] B. Jérôme, *Rep. Prog. Phys.* **54**, 391 (1991).
- [15] D. van Effenterre, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002).
- [16] P. Oswald and P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* Tome 2 (GB Science Publishers, CPI, Paris, 2002).
- [17] E. Hecht, in *Optics* (4th ed., Addison Wesley, 2001).
- [18] L. Zuppiroli, M.N. Bussac and C. Grimm, *Traité de la lumière* (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009).
- [19] N. Boden, R.J. Bushby and J. Clements, *J. Chem. Phys.* **98**, 5920 (1993).

- [20] X. Crispin, J. Cornil, R. Friedlein, K.K. Okudaira, V. Lemaur, A. Crispin, G. Kestemont, M. Lehmann, M. Fahlman, R. Lazzaroni, Y. Geerts, G. Wendin, N. Ueno, J.-L. Brédas and W.R. Salaneck, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11889 (2004).
- [21] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher and K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 457 (1993).
- [22] D. Markovitsi, S. Marguet, J. Bondkowski and S. Kumar, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1299 (2001).
- [23] J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etbach, K. Siemensmeyer, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Adv. Mater.* **8**, 815 (1996).
- [24] J.M. Warman and P.G. Schouten, *J. Phys. Chem.* **99**, 17181 (1995).
- [25] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etbach, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Nature* **371**, 141 (1994).
- [26] A.M. van de Craats, J.M. Warman, A. Fechtenkötter, J.D. Brand, M.A. Harbison and K. Müllen, *Adv. Mater.* **11**, 1469 (1999).
- [27] Z. An, J. Yu, S.C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L.D.A. Siebbeles, B. Kippelen and S.R. Marder, *Adv. Mater.* **17**, 2580 (2005).
- [28] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M.R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer and K. Müllen, *Nature Mater.* **8**, 421 (2009).
- [29] A.M. van de Craats and J.M. Warman, *Adv. Mater.* **13**, 130 (2001).
- [30] A.M. van de Craats and J.M. Warman, *Synthetic metals* **121**, 1287 (2001).
- [31] A.M. van de Craats, J.M. Warman, M.P. de Haats, D. Adam, J. Simmerer, D. Haarer and P. Schumacher, *Adv. Mater.* **8**, 823 (1996).
- [32] R.J. Bushby and O.R. Lozman, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **6** 569 (2002).
- [33] J.M. Warman, M.P. de Haas, G. Dicker, F.C. Grozema, J. Piris and M.G. Debije, *Chem. Mater.* **16**, 4600 (2004).
- [34] S. Sergeyev, W. Pisula and Y.H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902 (2007).
- [35] M. O'Neill and M. Kelly, *Adv. Mater.* **15**, 1135 (2003).
- [36] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Siringhaus, T. Pakula and K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 684 (2005).
- [37] M. Oukachmih, P. Destruel, I. Seguy, G. Ablart, P. Jolinat, S. Archambeau, M. Mabilia, S. Fouet and H. Bock, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* **85**, 535 (2005).

- [38] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R.H. Friend and J.D. MacKenzie, *Science* **293**, 1119 (2001).
- [39] S. Martinuzzi, dans *Reflets de la Physique*, dossier photovoltaïque (décembre 2007).
- [40] P. Destruel and I. Seguy, *Techniques de l'ingénieur : Les cellules photovoltaïques organiques*, réf : RE25 (2004).
- [41] <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/60906.htm>
- [42] J. Wu, W. Pisula and K. Müllen, *Chem. Rev.* **107**, 718 (2007).
- [43] P. Destruel, dans *Reflets de la Physique*, dossier photovoltaïque (décembre 2007).
- [44] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [45] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1719 (2009).
- [46] U. Scherf, A. Gutacker and N. Koenen, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1086 (2008).
- [47] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, *Nature* **376**, 498 (1995).
- [48] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl and A.J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [49] J. Li, M. Kastler, W. Pisula, J.W.F. Robertson, D. Wasserfallen, A.C. Grimsdale, J. Wu and K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2528 (2007).
- [50] G. De Luca, A. Liscio, M. Melucci, T. Schnitzler, W. Pisula, C.G. Clark, L.M. Scolaro, V. Palermo, K. Müllen and P. Samori, *J. Mater. Chem.* **20**, 71 (2010).
- [51] T. Heiser and P. Leveque, *Techniques de l'ingénieur : Matériaux nanostructurés pour les cellules photovoltaïques organiques*, réf : NM5205 (2009).
- [52] K. Petritsch, R.H. Friend, A. Lux, G. Rozenberg, S.C. Moratti and A.B. Holmes, *Synth. Met.* **102**, 1776 (1999).
- [53] <http://www.forbes.com/feeds/businesswire/2010/07/27/businesswire142993163.html>
- [54] S. Alibert-Fouet, S. Dardel, H. Bock, M. Oukachmih, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat and P. Destruel, *ChemPhysChem* **4**, 983 (2003).
- [55] V.G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1401 (2006).
- [56] A. Wicklein, A. Lang, M. Muth and M. Thelakkat, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14442 (2009).
- [57] X. Feng, W. Pisula, T. Kudernac, D. Wu, L. Zhi, S. De Feyter and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4439 (2009).
- [58] T. Hasseider, S.A. Benning, H.-S. Kitserow, M.-F. Achard and H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2060 (2001).

- [59] W. Pisula, M. Zorn, J.Y. Chang, K. Müllen and R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 1179 (2009).
- [60] S. Jeong, Y. Kwon, B.-D. Choi, H. Ade and Y.S. Han, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183305 (2010).
- [61] G. Zucchi, P. Viville, B. Donnio, A. Vlad, S. Melinte, M. Mondeshki, R. Graf, H.W. Spiess, Y.H. Geerts and R. Lazzaroni, *J. Phys. Chem. B* **113**, 5448 (2009).
- [62] T. Kreouzis, K. Scott, K.J. Donovan, N. Boden, R.J. Bushby, O.R. Lozman and Q. Liu, *Chem. Phys.* **262**, 489 (2000).
- [63] B.R. Wegewijs, L.D.A. Siebbeles, N. Boden, R.J. Bushby, B. Movaghar, O.R. Lozman, Q. Liu, A. Pecchia and L.A. Mason, *Phys. Rev. B* **65**, 245112 (2002).
- [64] A. Pecchia, O.R. Lozman, B. Movaghar, N. Boden, R.J. Bushby, K.J. Donovan and T. Kreouzis, *Phys. Rev. B* **65**, 104204 (2002).
- [65] E.O. Arikainen, N. Boden, R.J. Bushby, O.R. Lozman, J.G. Vinter and A. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2333 (2000).
- [66] N. Boden, R.J. Bushby, G. Cooke, O.R. Lozman and Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7915 (2001).
- [67] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J.W.F. Robertson, F. Nolde, C. Kohl and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 819 (2006).
- [68] P.H.J. Kouwer, O. van den Berg, W.F. Jager, W.J. Mijs and S.J. Picken, *Macromolecules* **35**, 2576 (2002).
- [69] P.H.J. Kouwer, W.F. Jager, W.J. Mijs and S.J. Picken, *Macromolecules* **35**, 4322 (2002).
- [70] J. Jung, A. Rybaka, A. Slazak, S. Bialecki, P. Miskiewicz, I. Glowacki, J. Ulanski, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, Z. Tomović, M. D. Watson and K. Müllen, *Synthetic metals* **155**, 150 (2005).
- [71] J. Piris, M.P. de Haas, J.M. Warman, K. Müllen, A. Fechtenkötter, A.M. van de Craats, L. Schmidt-Mende and R.H. Friend, *Synthetic metals* **137**, 1375 (2003).
- [72] Q. Sun, L. Dai, X. Zhou, L. Li and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 253505 (2007).
- [73] S. Günes, H. Neugebauer and N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **107**, 1324 (2007).
- [74] M. Oukachmih, P. Destruel, I. Seguy, G. Ablart, P. Jolinat, S. Archambeau, M. Mabilia, S. Fouet and H. Bock, *Sol. Energy Mater.* **85**, 535 (2005).
- [75] E. Grelet, S. Dardel, H. Bock, M. Goldmann, E. Lacaze and F. Nallet, *Eur. Phys. J. E* **31**, 343 (2010).
- [76] O. Thiebaut, H. Bock and E. Grelet, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6886 (2010).

[77] J. Kelber, H. Bock, O. Thiebaut, E. Grelet and H. Langhals, article accepted in EurJOC.

Chapitre II : Orientation homéotrope de films minces uniques de cristaux liquides colonnaires

1.	Orientation de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires : état de l'art.....	66
1.1.	Films minces ouverts non recuits	66
1.1.1.	Dépôt par spin-coating	66
1.1.2.	Orientation des films non recuits	69
1.2.	Orientation homéotrope de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires.	72
1.2.1.	Orientation homéotrope par recuit thermique avec transition de phase.....	72
1.2.2.	Analyse par imagerie AFM.....	75
2.	Transition d'ancrage de films minces de cristaux liquides colonnaires confinés entre deux électrodes.....	79
2.1.	Dépôt de l'électrode d'argent.....	79
2.2.	Transition d'ancrage sur le composé <i>Bp4CEH</i>	82
2.3.	Transition d'ancrage sur le composé <i>Bp2I372CEH</i>	85
2.3.1.	Observations expérimentales.....	85
2.3.2.	Analyse quantitative de la cinétique des transitions d'ancrage.....	93
	Conclusion.....	98
	Annexe	99
	<i>Bibliographie</i>	102

Chapitre II

Orientation homéotrope de films minces uniques de cristaux liquides colonnaires

Dans le chapitre précédent, il a été montré que la réalisation d'une cellule photovoltaïque efficace nécessitait un ancrage homéotrope des couches de CLC. De plus, ces films minces doivent être homogènes, en évitant notamment leur démouillage qui affecterait directement les performances du dispositif.

Dans ce chapitre sont présentées les différentes stratégies développées pour contrôler l'ancrage homéotrope des CLC organisés en couches d'épaisseur submicronique. La première partie rend compte de l'état de l'art actuel sur l'orientation des films minces supportés ouverts de CLC. Après avoir décrit leur méthode d'élaboration, leur configuration après dépôt est rappelée, démontrant qu'il est impératif de maîtriser l'alignement des CLC afin de bénéficier de leurs bonnes propriétés de transport de charges le long des colonnes. Le savoir-faire développé dans l'équipe pour orienter les films minces ouverts en ancrage homéotrope à l'aide d'un recuit thermique avec passage en phase liquide isotrope est ensuite exposé.

La seconde partie de ce chapitre traite du comportement de films minces de CLC confinés entre deux électrodes, dont l'une est une fine couche d'argent déposée par évaporation sous vide. Par traitement thermique à des températures inférieures à la température de clarification du composé discotique, une réorganisation du film est observée. Il est démontré que cette seconde méthode d'orientation des films minces de CLC s'avère prometteuse pour les applications visées. Une analyse quantitative de la cinétique de ce phénomène en fonction de différents paramètres expérimentaux comme la température est présentée à la fin de ce chapitre.

1. Orientation de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires : état de l'art

La méthode d'élaboration des films minces ouverts de CLC est tout d'abord présentée. Leur organisation après dépôt, c'est-à-dire en l'absence de traitement thermique, est ensuite décrite. La stratégie développée pour orienter ces films en ancrage homéotrope est ensuite présentée.

1.1. Films minces ouverts non recuits

Les films minces ouverts de CLC étudiés au cours de ce travail ont été réalisés par spin-coating (dépôt à la tournette). Le principe de cette méthode ainsi que le protocole expérimental suivi sont présentés ci-dessous.

1.1.1. Dépôt par spin-coating

Cette technique consiste à déposer quelques gouttes de cristal liquide dispersé dans un solvant sur le substrat, puis de mettre ce dernier en rotation. Sous l'effet de la force centrifuge, la solution s'étale en formant une couche homogène. Il est préférable d'utiliser un substrat de haute symétrie et de taille suffisante pour privilégier un étalement uniforme.

La réalisation d'un film mince ouvert de CLC est composée principalement de deux étapes : le nettoyage du substrat et le dépôt par spin-coating.

1.1.1.1 Nettoyage du substrat

Tout d'abord, le substrat (généralement une plaquette de silicium ou une lame de verre) est soigneusement nettoyé afin d'éliminer les poussières ou impuretés organiques pouvant se trouver sur leur surface. Leur présence doit être impérativement évitée car elle peut conduire à des inhomogénéités d'épaisseur, ou encore constituer des sites de nucléation

pour le démouillage lors des traitements thermiques. Selon la nature du substrat mais aussi la qualité de propreté désirée, deux traitements de surface différents ont été employés : le nettoyage par acide sulfochromique et par UV-ozone.

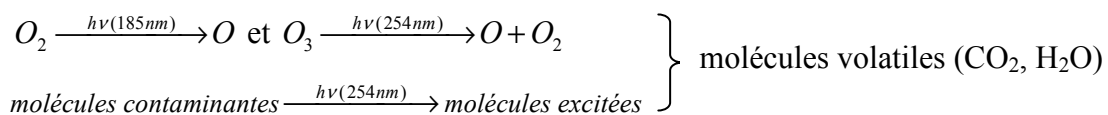
- *Traitement par acide sulfochromique*

L'acide sulfochromique (de formule chimique H_2SO_4 , $(K_2/Na_2)Cr_2O_7$) est un puissant oxydant qui peut être employé pour nettoyer les surfaces. Il est connu pour être d'une efficacité remarquable contre les résidus tenaces.

Le nettoyage par immersion dans l'acide sulfochromique a été couramment employé au cours de ce travail. Il consiste à laisser tremper les substrats dans un bain d'acide sulfochromique à température ambiante pendant quelques heures, généralement une nuit. Cette durée ne doit cependant pas excéder 24 h sous peine d'attaque de la surface du substrat par l'acide. Les substrats sont ensuite abondamment rincés à l'eau distillée puis séchés par spin-coating à 8000 tr/min. Pour les différents types de substrat mais plus particulièrement pour ceux recouverts d'ITO, la rugosité de surface augmente avec le traitement à l'acide, pouvant alors faire apparaître des défauts (inhomogénéités, zones démouillées) sur les films de CLC, même pour des temps d'immersion courts (de l'ordre de quelques minutes). Pour le nettoyage des substrats d'ITO, il est donc préférable d'utiliser le traitement par UV-ozone détaillé ci-dessous.

- *Traitement par UV-ozone*

Le traitement par UV-ozone est connu pour son efficacité à décontaminer les surfaces recouvertes d'ITO. Son action sur ce type de substrat est bénéfique au point de pouvoir améliorer l'efficacité de dispositifs constitués de matériaux organiques [1]. Le principe est le suivant. La lampe UV-ozone produit deux longueurs d'onde différentes à 185 nm et 254 nm de telle sorte que :



Les molécules excitées réagissent ensuite avec l'oxygène atomique pour former des molécules volatiles de type CO_2 .

Expérimentalement, la lamelle d'ITO est plongée dans trois bains successifs d'acétone, de méthanol et d'isopropanol réalisés sous ultra-sons pendant une durée de 10 min chacun et sans rinçage intermédiaire. Une fois le dernier bain terminé, le substrat est immédiatement placé sous atmosphère inerte d'argon pour éviter tout contact avec l'air, sans rinçage préalable à l'eau. Il est ensuite séché par un flux d'argon avant d'être transporté jusqu'à l'appareil d'UV-ozone (un système commercial «UVOCS»), toujours sous atmosphère inerte, où il est placé pour une durée de 30 min. D'après la référence [2], une durée d'exposition de 150 s est déjà suffisante pour diminuer fortement l'angle de contact d'une goutte d'eau sur un substrat d'ITO. Une durée de 30 min est donc probablement bien suffisante pour éliminer les traces de contaminants organiques résiduels des lamelles d'ITO. Une fois le traitement terminé, le substrat est à nouveau transporté sous atmosphère inerte et le dépôt du film de CLC se fait le plus rapidement possible. La qualité du film dépend fortement du temps écoulé entre la fin du traitement UV-ozone et le dépôt par spin-coating.

1.1.1.2 Dépôt par spin-coating

Une masse précise de cristal liquide est dissoute dans un volume donné de solvant, généralement du chloroforme ($CHCl_3$). Le *n*-heptane (C_7H_{16}) ou encore l'acétonitrile (CH_3CN) ont également été utilisés pour dissoudre certains composés, principalement dans l'optique de réaliser des bicouches de CLC. Le solvant choisi doit tout d'abord bien solubiliser le composé étudié. Il doit aussi présenter une bonne volatilité pour faciliter son évaporation afin d'obtenir un film de CLC pur, c'est-à-dire sans traces de solvant. La solution de CLC est ensuite déposée à l'aide d'une seringue en verre et d'un filtre en Téflon de 0.2 μm pour éliminer les impuretés résiduelles. Une fois la solution étalée sur le substrat propre, celui-ci est immédiatement mis en rotation. En effet, il a été montré que plus le temps qui sépare le dépôt de la mise en rotation du substrat est court, plus le film est de bonne qualité. Un temps trop long est susceptible de laisser le solvant s'évaporer et de créer ainsi des inhomogénéités d'épaisseur. La vitesse de rotation choisie est de 2000 tr/min pour une durée de 30 s.

Avec ces paramètres expérimentaux fixés (solvant, temps et vitesse de rotation du substrat), l'épaisseur du film est directement proportionnelle à la concentration de cristal liquide introduite en solution. Grâce à une marche crée dans la couche organique à l'aide d'une lame de rasoir, l'épaisseur du film peut être mesurée par microscopie à force atomique

(AFM). Il est alors possible d'estimer l'épaisseur de la couche de CLC à partir de la concentration de la solution (cf. annexe de ce chapitre).

1.1.2. Orientation des films non recuits

Après dépôt, les films minces ouverts de CLC présentent une texture poudreuse biréfringente (cliché de la Figure 1). L'observation d'une telle texture pourrait laisser supposer que le cristal liquide est sous forme de poudre tridimensionnelle constituée de petits domaines orientés dans les trois directions de l'espace. En réalité, des études par diffraction des rayons X en incidence rasante ont montré que les films non recuits présentent un alignement planaire dégénéré [3]. Dans cette configuration, les domaines colonnaires hexagonaux du CLC sont situés dans le plan du substrat mais sans orientation particulière, c'est-à-dire en pointant dans différentes directions de l'espace tout en restant parallèles au substrat (schéma de la Figure 1). L'organisation des films ouverts non recuits correspond donc à une poudre planaire dégénérée constituée de petits domaines d'une taille de quelques micromètres. Il a été montré que ce résultat est indépendant de nombreux paramètres expérimentaux comme le solvant utilisé, l'épaisseur du film ou encore la nature du CLC ou du substrat [3].

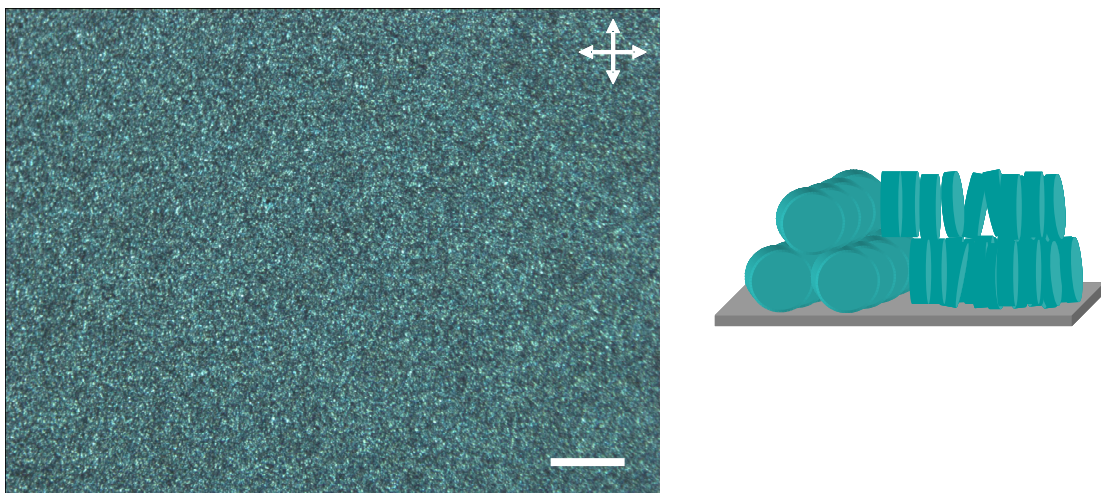


Figure 1 : Cliché de microscopie optique polarisée d'un film mince ouvert non recuit de composé PePEG. Cette texture poudreuse biréfringente est caractéristique d'un ancrage planaire dégénéré (schématisé sur la droite de la figure). La barre d'échelle représente 100 μm .

Pour approfondir l'étude de la morphologie des films ouverts non recuits, des mesures par AFM de nos échantillons ont été réalisées par Bruno Zappone et Maria Penelope De Santo au laboratoire LiCryl en Italie. Les images topographiques de la surface libre du film ont été obtenues à température ambiante sur un appareil Nanoscope IIIa Atomic Force Microscope (Veeco, USA) en mode tapping. Elles sont présentées en Figure 2 et Figure 3 pour deux films ouverts de CLC *Py4CEH* d'une épaisseur d'environ 370 nm. Les images montrent une texture constituée de petits domaines de taille micrométrique en accord avec les précédentes observations.

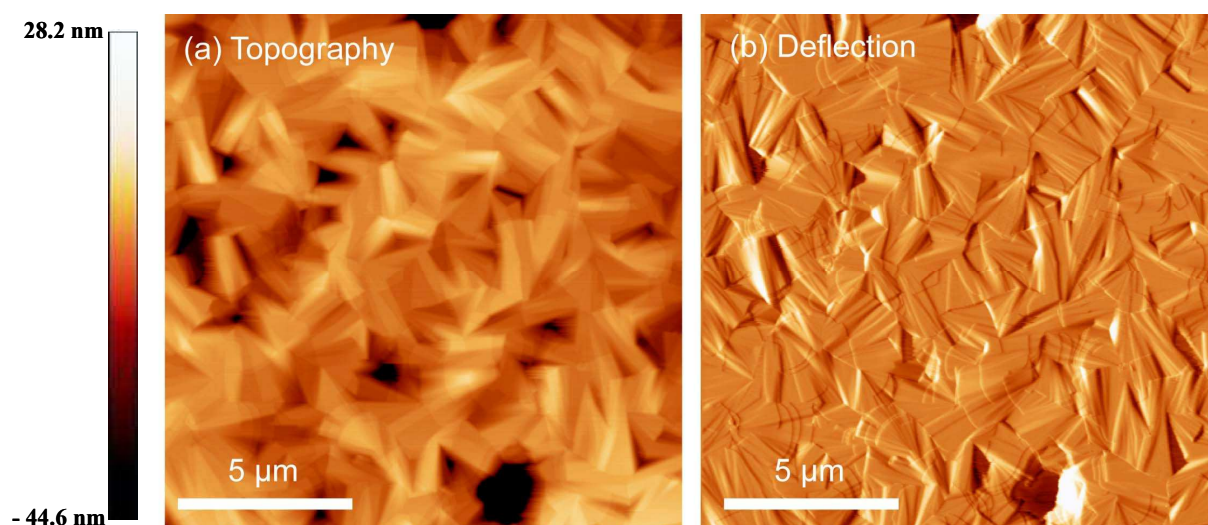


Figure 2 : Images AFM d'un film mince ouvert non recuit de CLC *Py4CEH* d'environ 370 nm d'épaisseur. Le cliché (a) montre la topographie du film, alors que le cliché (b) est une image de phase. L'ancrage planaire dégénéré du CLC est bien visible avec l'observation des petits domaines formés de colonnes orientés sans direction préférentielle.

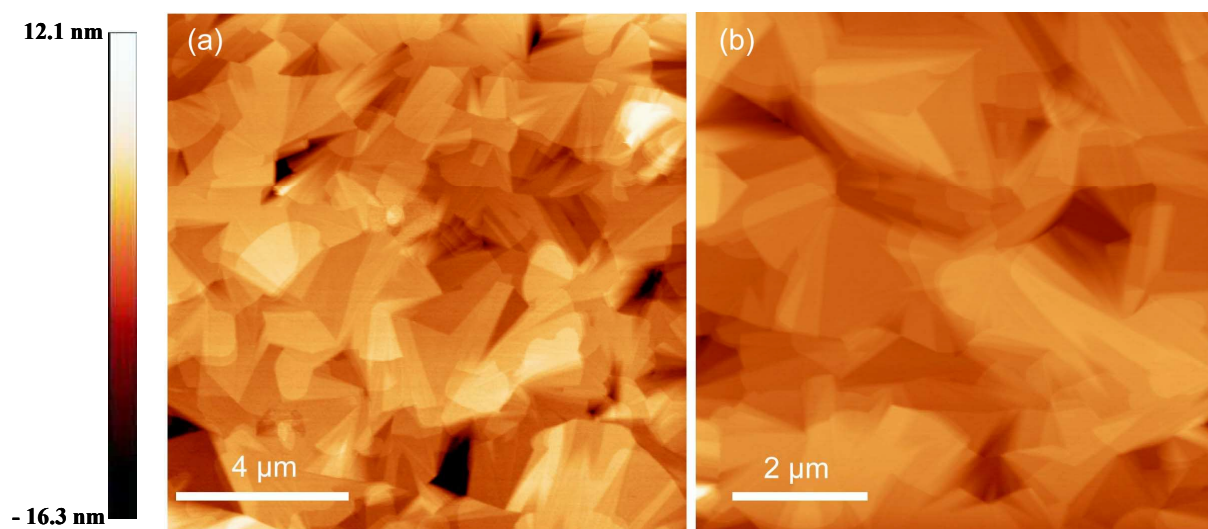


Figure 3 : Images AFM d'un film mince ouvert non recuit de CLC *Py4CEH* d'environ 370 nm d'épaisseur. Le cliché (b) est un agrandissement du cliché (a).

Les observations réalisées à des échelles inférieures à la taille des domaines visibles sur les Figure 2 et Figure 3 révèlent une structure périodique de période $d = (2.0 \pm 0.1)$ nm (Figure 4 (c)). Or cette distance est égale à la hauteur des domaines Δz (Figure 4 (b)). Une telle structure correspond à l'arrangement des colonnes parallèles à l'interface cristal liquide – air, confirmant ainsi l'ancrage planaire du CLC. La période d est donc égale à la hauteur mesurée Δz , valeur correspondant au diamètre des colonnes.

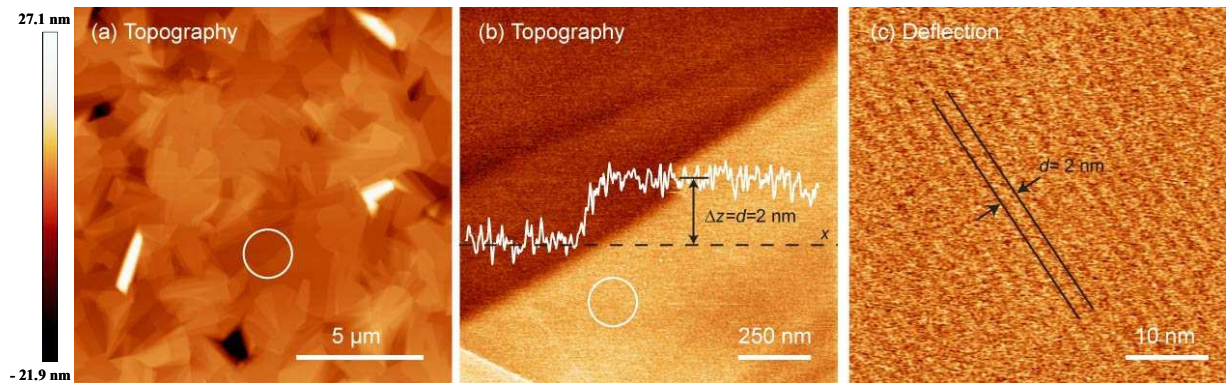


Figure 4 : Images AFM d'un film mince ouvert non recuit de CLC Py4CEH d'environ 370 nm d'épaisseur. (a) Image globale d'une région présentant un ancrage planaire dégénéré. (b) Agrandissement de la région encerclée sur l'image (a). La courbe blanche correspond à la rugosité d , elle montre la hauteur $\Delta z = (2.0 \pm 0.1)$ nm des colonnes individuelles. (c) Agrandissement de la région encerclée sur l'image (b). Ce cliché montre précisément les colonnes du CLC dont le diamètre (équivalent à la période de la structure) est $d = \Delta z = (2.0 \pm 0.1)$ nm.

L'alignement planaire dégénéré des films non recuits correspond donc à la pire organisation des CLC en vue d'applications photovoltaïques. En effet, cette configuration ne permet pas de profiter du bon transport des charges le long des colonnes, puisque ces dernières ne sont pas orientées perpendiculairement aux électrodes. De plus, la multitude de petits domaines d'une dizaine de micromètres due à la dégénérescence de l'ancrage induit un grand nombre de joints de grain, qui constituent des pièges pour les charges. Ce type de film est par conséquent inexploitable en vue d'applications photovoltaïques. Le contrôle de l'alignement des CLC en films minces ouverts est donc impératif pour conduire efficacement les charges jusqu'aux électrodes, et ainsi obtenir un dispositif efficace.

1.2. Orientation homéotrope de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires

Pour les applications photovoltaïques visées, un ancrage homéotrope des CLC est nécessaire. Le contrôle de l'orientation des molécules discotiques aux interfaces est un sujet largement étudié dans la littérature. Alors qu'un ancrage homéotrope est fréquemment observé entre deux interfaces solides, un tel alignement en films minces ouverts est plus rare. Dans la référence [4] par exemple, les auteurs indiquent qu'ils n'observent en aucun cas un alignement homéotrope pour un CLC déposé en film ouvert, contrairement à la configuration où le composé est confiné entre deux interfaces solides. Or, comme il a été précisé au chapitre I, le dépôt séquentiel des différentes couches actives d'un dispositif optoélectronique nécessite de travailler en film ouvert. Différentes stratégies sont testées pour maîtriser l'ancrage des molécules discotiques dans une telle géométrie. Citons par exemple la structuration du substrat, qui permet d'obtenir un alignement homéotrope pour des films très minces (de l'ordre de 10 nm) [5]. De façon similaire, les auteurs de la référence [6] observent l'ancrage homéotrope d'un CLC déposé sur un substrat recouvert de Téflon. Ce résultat peut paraître étonnant, une telle couche d'orientation favorisant plutôt un ancrage planaire uniaxe [7] (voir chapitre III). Grâce au caractère thermotrope des composés étudiés, il est également possible de réorganiser les films minces ouverts de CLC par traitement thermique [8]-[10]. En redescendant en température suite à un passage en phase liquide isotrope, le film se réorganise par rapport à sa configuration initiale (l'ancrage planaire dégénéré) vers un alignement homéotrope en transitant dans sa phase CLC hexagonale. Cette méthode par recuit permet ainsi d'orienter les films minces ouverts de CLC. Elle est présentée dans la partie suivante, associée à un modèle permettant d'expliquer l'ancrage préférentiellement adopté par les CLC dans la géométrie de film mince ouvert. La structure de ces films orientés en ancrage homéotrope est ensuite analysée par imagerie AFM.

1.2.1. Orientation homéotrope par recuit thermique avec transition de phase

Après dépôt par spin-coating, le film ouvert de CLC est placé dans un four permettant une montée et descente en température à vitesse contrôlée et une stabilité en température. Le

composé est chauffé jusqu'à sa température de clarification ($T_{CLC-iso}$) où il transite en phase liquide isotrope, puis refroidi par une trempe thermique. Une fois redescendu à température ambiante et ayant nucléé dans sa mésophase, le CLC peut présenter deux types d'alignement : homéotrope ou planaire constitué de domaines développables (Figure 5). Ce type de texture dite en éventail est caractéristique d'une mésophase colonnaire déposée en film mince orienté en ancrage planaire [11]. Dans ces domaines développables, les colonnes sont courbées sans déformation du réseau hexagonal, tout en étant parallèles au substrat. Cette configuration demande peu d'énergie élastique au système. Elle est fréquemment observée après un recuit thermique, contrairement à l'ancrage planaire uniaxe où les colonnes sont toutes orientées dans la même direction le long du substrat, et qui nécessite une méthode d'orientation spécifique (voir chapitre III). Par ailleurs, un alignement hybride n'est jamais observé à ces faibles épaisseurs de films, celui-ci demandant trop d'énergie élastique au système. Dans la plupart des cas, les films ouverts recuits présentent donc des régions homéotropes en coexistence avec des domaines développables. Il est important de préciser que certains CLC s'alignent quasi-exclusivement en ancrage planaire en film mince ouvert après recuit. Ainsi, nous n'avons jamais réussi à orienter en alignement homéotrope les composés pérylènes tétraesters à chaînes aliphatiques et imido-diésters mais aussi benzopérylènes triimides décrits au chapitre I en film ouvert pour des épaisseurs submicroniques. Des domaines de petite taille possédant un ancrage homéotrope ont cependant parfois été observés sur ces composés, comme c'est le cas pour le film de CLC *Pe4C12EH* montré en Figure 5.

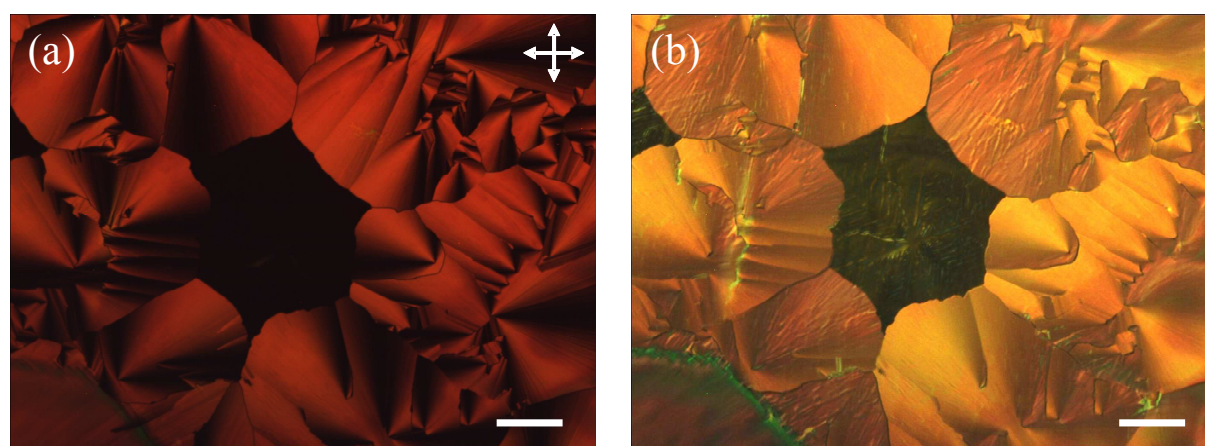


Figure 5 : Coexistence de domaines homéotropes et planaires (constitués de domaines développables) sur un film de composé *Pe4C12EH* d'une épaisseur d'environ 1 μm . Les clichés ont été pris par microscopie optique polarisée (a) et à contraste interférentiel différentiel (b) en réflexion. La région homéotrope est facilement identifiable par sa couleur noire entre polariseurs croisés (au centre de l'image). La barre d'échelle représente 100 μm .

Généralement, pour des films de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, les CLC étudiés (mis à part les composés précédemment cités) présentent majoritairement un ancrage homéotrope suite à un recuit thermique avec passage en phase liquide isotrope. Plus généralement, il a été montré par Eric Grelet qu'il existe une compétition entre les ancrages planaire et homéotrope principalement causée par les différentes tensions de surface anisotropes du système [12]. L'argument principal est que celle associée à l'interface avec l'air prédomine fortement sur les deux autres, à savoir à l'interface avec le substrat et avec le liquide isotrope, soit :

$$\gamma_{CLC-air} \gg \gamma_{CLC-substrat} \geq \gamma_{CLC-iso} \quad \text{Eq. II - 1}$$

Or ces différentes tensions de surface sont anisotropes, c'est-à-dire qu'elles dépendent de l'orientation du CLC. Ainsi il a été montré que [12] :

$$\gamma_{CLC-air}^{\perp} > \gamma_{CLC-air}^{\parallel} \quad \text{Eq. II - 2}$$

$$\gamma_{CLC-substrat}^{\perp} < \gamma_{CLC-substrat}^{\parallel} \quad \text{Eq. II - 3}$$

$$\gamma_{CLC-iso}^{\perp} < \gamma_{CLC-iso}^{\parallel} \quad \text{Eq. II - 4}$$

où γ^{\perp} et γ^{\parallel} représentent respectivement les tensions de surface associées aux ancrages homéotrope et planaire. Ces inégalités montrent que l'ancrage homéotrope est favorisé à l'interface avec le substrat (Eq. II - 3) alors que l'ancrage planaire est favorisé à l'interface avec l'air (Eq. II - 2). Il est en effet très défavorable pour le système d'exposer directement ses cœurs aromatiques à l'air. Finalement, les inégalités Eq. II - 1 et Eq. II - 2 indiquent que la configuration thermodynamiquement stable d'un film mince ouvert de CLC est l'alignement planaire, pour des épaisseurs où l'ancrage hybride n'est pas favorisé. Cependant, le substrat étant directement en contact avec la platine du four, la nucléation du cristal liquide commence préférentiellement à l'interface avec le solide lors de la descente en température. L'ancrage homéotrope est donc favorisé au début de la nucléation de la mésophase. De plus, nos CLC étant des mélanges racémiques, la phase liquide isotrope coexiste avec la mésophase sur une plus grande plage de températures que pour un corps pur. On peut alors supposer qu'il reste un film de liquide isotrope présent à l'interface avec l'air pendant la nucléation de la mésophase. Or d'après l'équation Eq. II - 4, l'existence de cette couche isotrope favorise encore l'ancrage homéotrope. Ainsi, pour des films relativement épais et des descentes en température rapides, l'ancrage homéotrope peut être conservé jusqu'à température ambiante. Pour des descentes plus lentes (typiquement 1°C/min), la faible viscosité du composé à haute

température lui permet de se réorganiser dans sa configuration thermodynamiquement stable, à savoir l'alignement planaire. Une transition d'ancrage est ainsi observée, avec les domaines homéotropes qui transitent en ancrage planaire. Cet alignement n'étant pas favorisé énergétiquement à une interface solide (Eq. II - 2), le film diminue sa surface de contact avec le substrat en faisant apparaître des zones démouillées.

Pour des films plus minces (de l'ordre de la centaine de nanomètres), les germes de cristaux liquides atteignent très rapidement l'interface avec l'air lors de la nucléation de la mésophase. Le composé va alors avoir tendance à se réorienter quasi-instantanément en ancrage planaire à des températures proches de $T_{CLC-iso}$. Avec des taux de descente en température rapides, il est cependant possible de piéger cinétiquement des films ultra-minces avec un alignement homéotrope. Par un traitement de surface approprié des substrats d'ITO, des films d'environ 50 nm d'épaisseur ont ainsi pu être orientés en ancrage homéotrope en évitant partiellement leur démouillage [13]. Cependant, cet état étant thermodynamiquement métastable, le film va avoir tendance à transiter en ancrage planaire quelques jours ou mois après. Cette durée dépend non seulement des conditions extérieures (température, lumière...), mais aussi de la nature du composé et surtout de l'épaisseur du film.

1.2.2. Analyse par imagerie AFM

Des images AFM d'échantillons de CLC orientés en ancrage homéotrope sont montrées en Figure 6. Elles ont été réalisées par Hassan Saadaoui au laboratoire. Les films présentent une texture « zébrée » caractéristique de ce type d'alignement. Elle est due à une ondulation des colonnes du CLC liée à la contraction du réseau hexagonal ayant lieu lors de la descente en température [14]. Les trous correspondant aux espaces dendritiques ainsi que des formes faisant des angles à 120° (surtout sur le cliché en bas à droite de la Figure 6) sont observés. Ces dernières pourraient avoir comme origine la symétrie six des germes de CLC lors de la nucléation de la mésophase. Un joint de grain séparant deux domaines homéotropes est également bien visible. Les images de droite de la Figure 6 correspondent à un agrandissement de celles de gauche centré sur ce joint de grain.

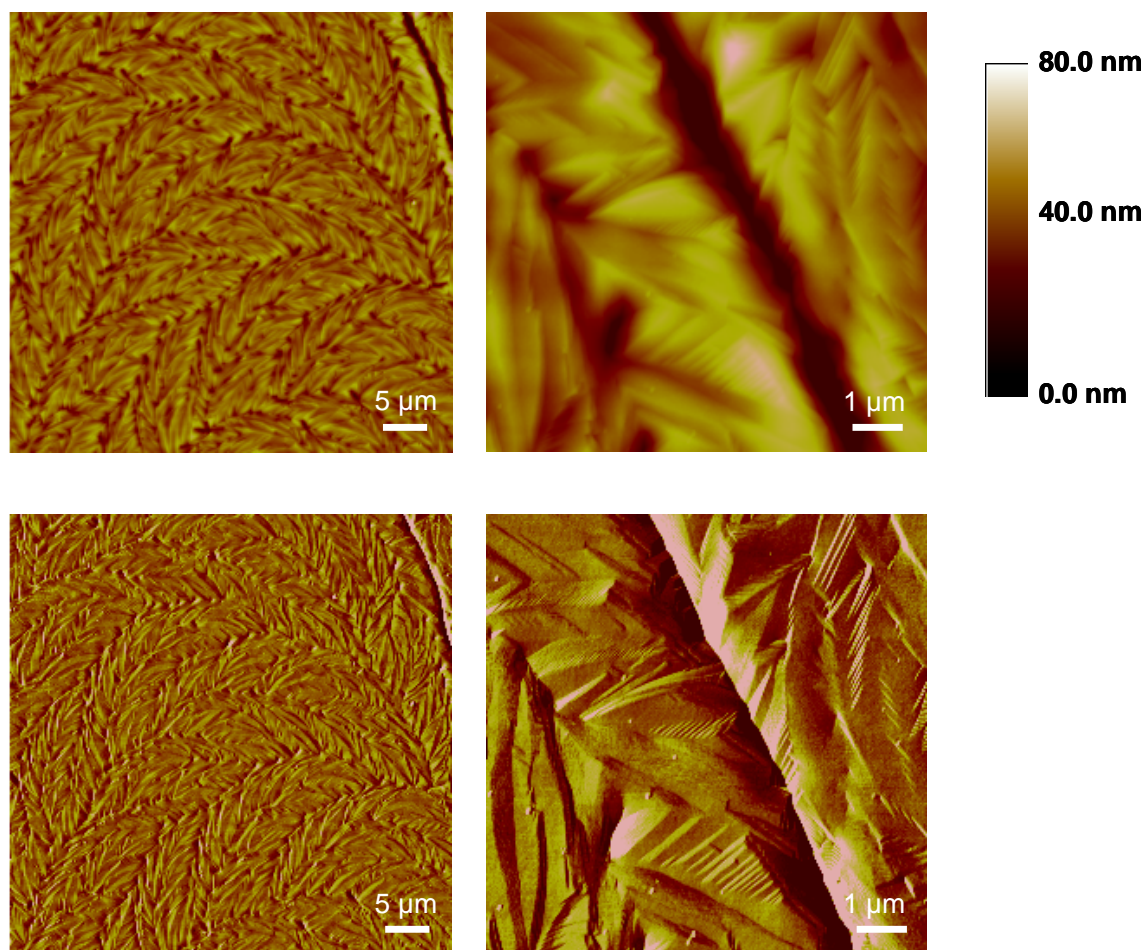


Figure 6 : Images AFM d'un film mince ouvert de CLC Bp4CEH d'environ 300 nm d'épaisseur orienté en ancrage homéotrope. Les clichés de droite correspondent à un agrandissement des clichés de gauche. Les clichés du haut montrent la topographie de la surface du film alors que les clichés du bas sont des images de phase.

Des mesures supplémentaires réalisées à plus petite échelle indiquent que la surface des films orientés en ancrage homéotrope est lisse, avec une rugosité très faible. Elle montre des domaines de petite taille (environ 0.5 μm) possédant une forme hexagonale (Figure 7 (a)). Ces régions pourraient correspondre à des zones où se rejoignent les germes homéotropes lors de la nucléation du cristal liquide. Elles sont elles-mêmes disposées dans un réseau de symétrie hexagonale. Un agrandissement de ces domaines révèle que le film est très mince à ces endroits (Figure 7 (b)). Ces « creux » dans le film contrastent nettement avec les surépaisseurs de forme arrondie visibles au centre de ces régions (environ 7 nm plus épais que la hauteur moyenne du film). Ces dernières sont assimilées à des accumulations d'impuretés expulsées pendant la croissance de la mésophase.

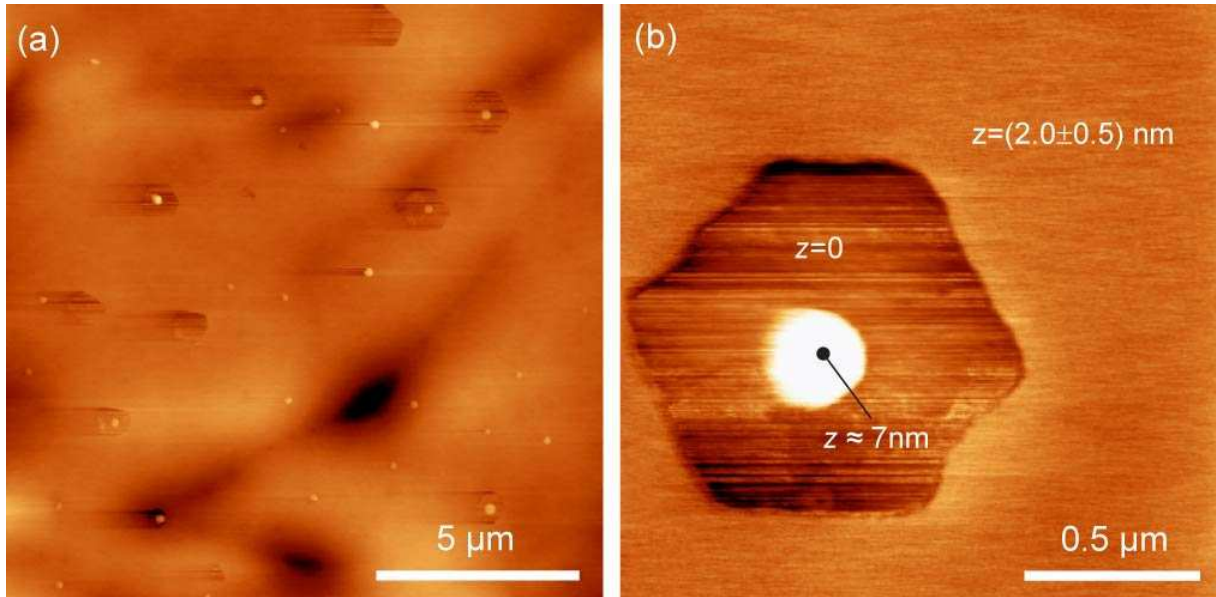


Figure 7 : Images AFM d'un film mince ouvert de CLC Py4CEH d'environ 370 nm d'épaisseur orienté en ancrage homéotrope. Le cliché (a) montre la disposition dans un réseau hexagonal des petits domaines « creux » visibles sur le cliché (b). Ce dernier est un agrandissement du cliché (a). Il montre bien la forme hexagonale et la surépaisseur présente au centre de ces petits domaines creux.

Des images AFM ont également été prises au centre de défauts possédant une orientation planaire sur un film majoritairement orienté en ancrage homéotrope. Un tel défaut observé en microscopie optique polarisée est montré en Figure 8.

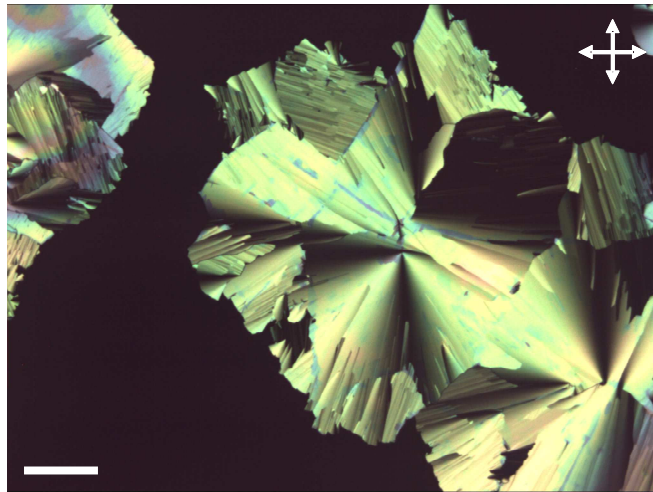


Figure 8 : Cliché de microscopie optique polarisée d'une zone planaire se trouvant sur un film de CLC Py4CEH d'environ 370 nm d'épaisseur orienté majoritairement en ancrage homéotrope. La barre d'échelle représente 200 μm.

Ce type de domaine planaire montre en AFM une structure très rugueuse avec une surface en « étages ». Chacune de ces « marches » possède une hauteur $d = (2.0 \pm 0.1)$ nm égale au diamètre d'une colonne (voir § 1.1.2). L'épaisseur totale du défaut correspond donc à

un multiple md de l'épaisseur d d'une colonne, montrant ainsi l'empilement de colonnes dans le plan du substrat dans le cas d'un ancrage planaire (Figure 9 (b)). Un petit domaine hexagonal similaire à ceux visibles en Figure 7 est observé au centre du domaine planaire (Figure 9 (a)). Ceci semble indiquer que le CLC a nucléé initialement avec une orientation homéotrope sur toute la surface du film avant de transiter en ancrage planaire à haute température sur certaines régions de l'échantillon.

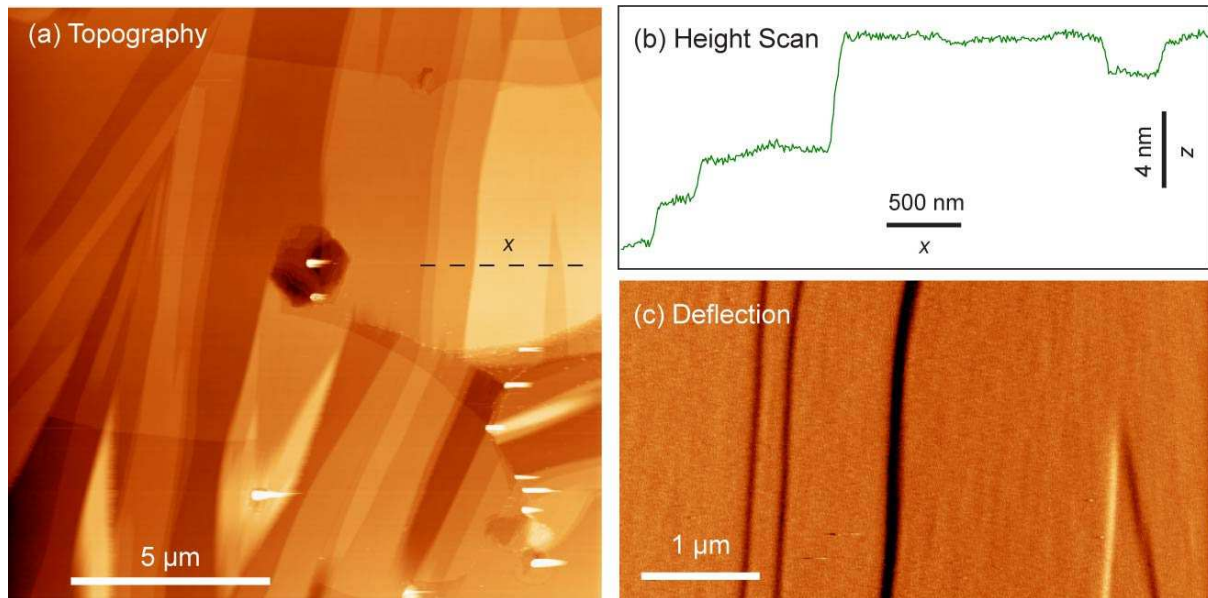


Figure 9 : Images AFM d'une zone planaire d'un film mince ouvert de CLC Py4CEH d'environ 370 nm d'épaisseur orienté majoritairement en ancrage homéotrope (hors de la zone d'étude). On peut noter la forme hexagonale présente au centre du domaine planaire.

Dans ce paragraphe, il a été montré que des films ultra-minces (environ 50 nm) ouverts de CLC peuvent être orientés en ancrage homéotrope en contrôlant la cinétique de croissance de la mésophase, associé à un traitement de surface approprié de substrats d'ITO [13]. Ceci représente une première étape vers l'incorporation de CLC comme couches actives dans des dispositifs photovoltaïques. Pour des épaisseurs inférieures à 50 nm typiquement, des zones planaires accompagnées de démouillage apparaissent. Il semble donc très difficile d'obtenir des films intégralement orientés en ancrage homéotrope et sans présence de démouillage à ces très faibles épaisseurs. De plus, l'alignement planaire étant la configuration thermodynamiquement stable dans cette géométrie, la cathode métallique doit être déposée sur les couches organiques avant que celles-ci ne se réorientent (à l'échelle de plusieurs heures ou jours, typiquement). Pour contourner ces éventuels problèmes, une autre stratégie d'orientation a été mise en place par confinement des films minces de CLC après leur dépôt entre deux électrodes.

2. Transition d’ancrage de films minces de cristaux liquides colonnaires confinés entre deux électrodes

Dans la partie précédente, il a été montré que l’orientation préférentiellement adoptée par un CLC à une interface solide est l’ancrage homéotrope [4][12]. Ce type d’alignement correspond donc à la configuration thermodynamiquement stable d’un film de CLC confiné entre deux interfaces solides. Dans certains cas, il est possible d’induire une réorganisation du système par recuit thermique à des températures restant inférieures à $T_{CLC-iso}$ mais suffisamment élevées pour diminuer la viscosité du composé. Cette réorganisation se traduit par une transition d’ancrage planaire – homéotrope du film de CLC. Les auteurs de la référence [15] se servent ainsi d’une couche de polymère déposée sur des films minces de CLC pour induire un alignement homéotrope en évitant le passage en phase liquide isotrope du composé. La couche sacrificielle de polymère est ensuite retirée par un nettoyage adéquat et l’alignement homéotrope du film est conservé. La référence [16] montre que dans le cas de cristaux liquides chromoniques, qui sont des mésophases lyotropes formées de molécules en forme de disque, ces transitions d’ancrage planaire – homéotrope sont discontinues. Les auteurs indiquent que le potentiel associé à ce type de transition présente deux minima qui correspondent aux alignements planaire et homéotrope.

Cette partie traite du confinement d’un film mince de CLC entre un substrat solide et une fine couche d’argent d’environ 100 nm d’épaisseur, cette dernière ayant pour rôle de servir de cathode dans un dispositif photovoltaïque. L’influence du dépôt de la couche métallique et d’un recuit thermique sur l’organisation du film organique est étudiée pour différents CLC. Une analyse quantitative de la cinétique de transition d’ancrage a ensuite été menée en fonction de la température appliquée ou encore de l’épaisseur du film de CLC.

2.1. Dépôt de l’électrode d’argent

Les substrats utilisés sont des fines lamelles de verre de 170 μm d’épaisseur ou des lames d’ITO nettoyées respectivement par un bain d’acide sulfochromique ou un traitement UV-ozone selon les protocoles décrits au § 1.1.1. L’utilisation de ces substrats transparents

permet d'observer les échantillons en microscopie optique par réflexion sur la couche d'argent réfléchissante.

Après le dépôt du CLC par spin-coating, la couche d'argent est déposée sur les films organiques par évaporation sous vide. L'évaporateur thermique utilisé est un appareil « Edwards Auto 306 » caractérisé par une grande distance échantillon – source d'argent (20 cm). L'argent utilisé est fourni par Sigma Aldrich, il est pur à 99 %. Le dépôt est réalisé sous une pression de l'ordre de 10^{-4} Pa. L'épaisseur de la couche d'argent déposée est déterminée précisément par une microbalance à cristal de quartz positionnée à proximité de l'échantillon. Pendant les premiers instants de l'évaporation, le film de CLC est protégé par un cache afin de ne pas contaminer ce dernier par des impuretés présentes dans l'argent. De plus, la vitesse de dépôt n'étant pas constante au début de l'évaporation, le métal arrive de manière relativement inhomogène sur l'échantillon. Les dix premiers nanomètres d'argent sont déposés avec une grande précaution à une vitesse d'environ 1 \AA toutes les 20 s afin d'éviter la pénétration des particules métalliques dans la couche organique. La vitesse de dépôt est ensuite accélérée entre 0.2 \AA/s et 0.5 \AA/s . Les composés utilisés étant en phase cristal-liquide, ce sont des matériaux relativement mous. La couche de CLC sera en conséquent vite « criblée » d'amas d'argent si la vitesse n'est pas rigoureusement contrôlée lors des premiers instants du dépôt. L'impact de l'énergie cinétique des particules d'argent est fortement dépendant du CLC étudié. Les films de composé *Py4CEH* sur lesquels ont été déposée une électrode métallique montrent par exemple un aspect très « granuleux » (Figure 10).

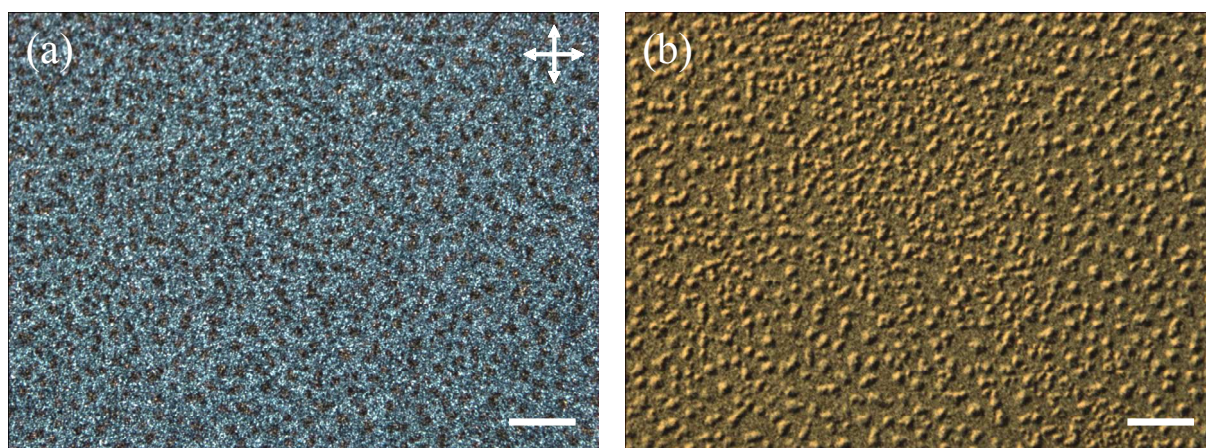


Figure 10 : Clichés de microscopie optique polarisée (a) et à contraste interférentiel différentiel (b) pris en réflexion d'un film de *Py4CEH* d'environ 200 nm d'épaisseur sur lequel a été déposée une couche d'argent d'une épaisseur de 150 nm. Le cliché de droite montre bien la « texturation » du film de CLC par la couche d'argent. La barre d'échelle représente 100 μm .

L'observation d'une telle texture est due à la déformation de l'interface supérieure du film par le dépôt de la couche métallique. La faible « dureté » du composé *Py4CEH* semble permettre la diffusion des atomes d'argent dans la couche organique. Bien que des transitions d'ancrage aient été observées sur ce CLC, l'étude présentée ici concerne plutôt les composés discotiques à cœur benzopérylène *Bp4CEH* et *Bp2I372CEH* qui se sont avérés moins sensibles au dépôt de la couche métallique.

Afin d'évaluer l'influence du dépôt sur l'alignement des CLC, une couche d'argent de 150 nm a été déposée sur des films de composé *Bp4CEH* d'environ 350 nm d'épaisseur¹ préalablement orientés en ancrage homéotrope par recuit thermique. Tout d'abord, les observations de microscopie optique polarisée montrent que les échantillons restent non biréfringents après dépôt de l'électrode. De plus, les clichés de la couche d'argent montrent des joints de grain et des formes dendritiques formant des angles de 120° (Figure 11). La couche métallique adopte ainsi la morphologie de la couche organique. Ces observations sont la signature d'un ancrage homéotrope, ce qui démontre que l'alignement initial est conservé. L'orientation du film de CLC n'est donc pas affectée par le dépôt de l'électrode.

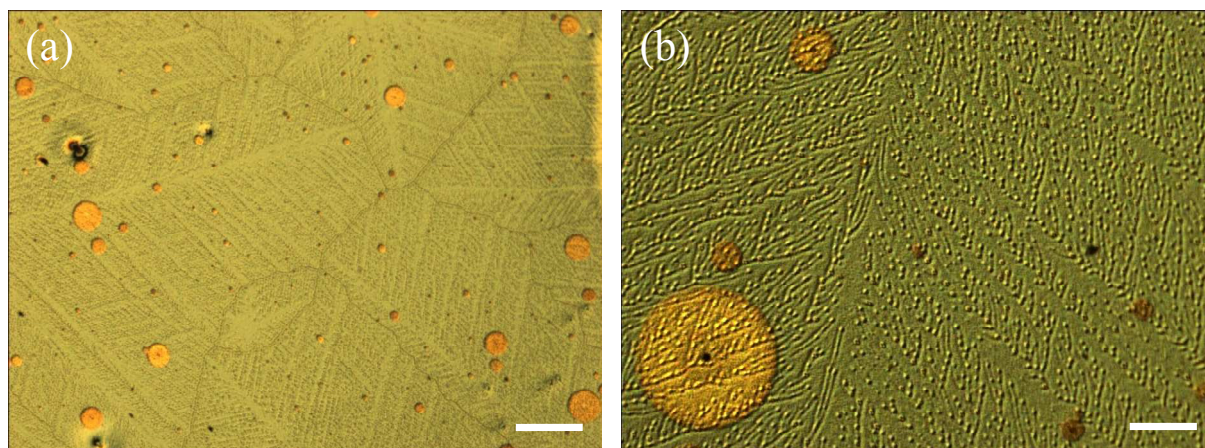


Figure 11 : Clichés de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel d'une couche d'argent de 150 nm déposée sur un film de *Bp4CEH* d'environ 350 nm d'épaisseur préalablement orienté en ancrage homéotrope. La barre d'échelle représente 200 μm sur le cliché (a) et 50 μm sur le cliché (b).

Les images de phase prises par AFM montrent que l'argent se dépose sur la couche organique de façon relativement homogène (Figure 12). En effet, le métal remplit bien les trous des espaces interdendritiques et les joints de grain présents dans les films déjà orientés en ancrage homéotrope. De plus, l'observation de telles structures confirme à nouveau que l'alignement homéotrope initial est conservé suite au dépôt d'argent.

¹ Cette épaisseur est estimée à partir des courbes de calibration des composés *Py4CEH*, *Bp2I72CEH*, *Pe4C12EH* et *PePEG* dans le chloroforme présentées dans la référence [17] et en annexe de ce chapitre.

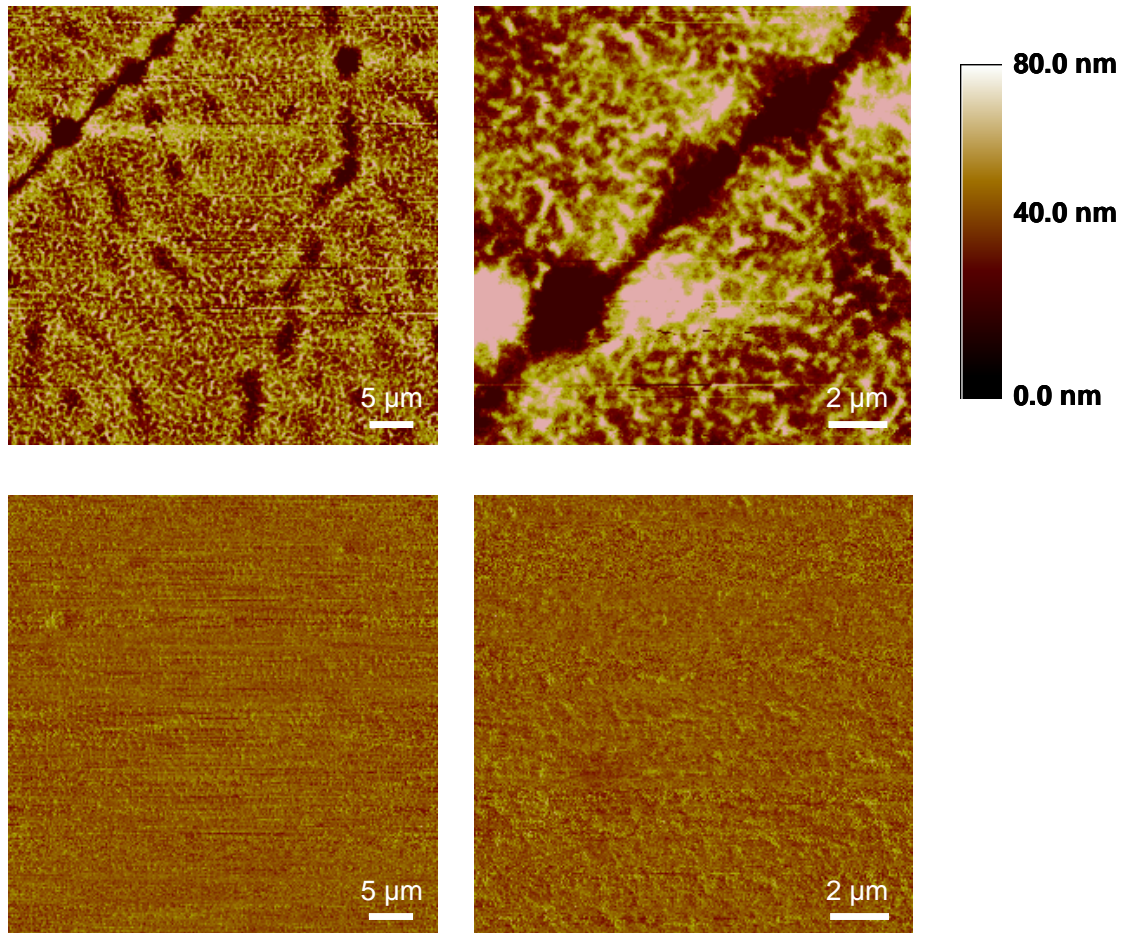


Figure 12 : Images AFM d'une couche d'argent (150 nm d'épaisseur) déposée sur un film de Bp4CEH d'environ 350 nm d'épaisseur préalablement orienté en ancrage homéotrope. Les espaces interdendritiques sont bien visibles sur les images de topographie (clichés du haut), entraînant des inhomogénéités d'épaisseur sur la couche d'argent. Les images de phase (clichés du bas) démontrent cependant que l'argent s'est déposé sur la surface du film de façon homogène. Les clichés de droite correspondent à un agrandissement des clichés de gauche.

2.2. Transition d'ancrage sur le composé Bp4CEH

Après dépôt de la couche d'argent et sans traitement thermique préalable destiné à leur orientation, les films de CLC Bp4CEH présentent une texture poudreuse biréfringente similaire à celle d'un film ouvert non orienté (Figure 13 (a)). L'échantillon est ensuite chauffé à $T = 150^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{CLC-iso}}(\text{Bp4CEH}) = 182^{\circ}\text{C}$ pour rappel). Après quelques minutes à cette température, l'apparition de domaines non biréfringents est observée (Figure 13 (b)). A cette température, ces domaines s'étendent progressivement sur toute la surface du film. Environ 1 h après, l'échantillon est devenu entièrement non biréfringent. Une texture plus lisse que celle

observée initialement est visible en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (Figure 13 (c)). Ce changement correspond à l'alignement planaire initial du film qui a transité en ancrage homéotrope. Cet alignement se conserve ensuite jusqu'à température ambiante. Le CLC *Bp4CEH* présente donc une transition d'ancrage planaire – homéotrope lorsqu'il est confiné entre un substrat solide et une fine couche d'argent à une température inférieure d'environ 30°C à $T_{CLC-iso}$. Cependant, les observations de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel montrent que le film organique est légèrement déformé suite au dépôt de l'électrode. Les défauts initialement présents s'accroissent ensuite fortement lors du recuit thermique associé à la transition d'ancrage pour finalement donner lieu à un film montrant de nombreuses déstabilisations, cependant moins importantes qu'avec le composé *Py4CEH* (Figure 13 (c)).

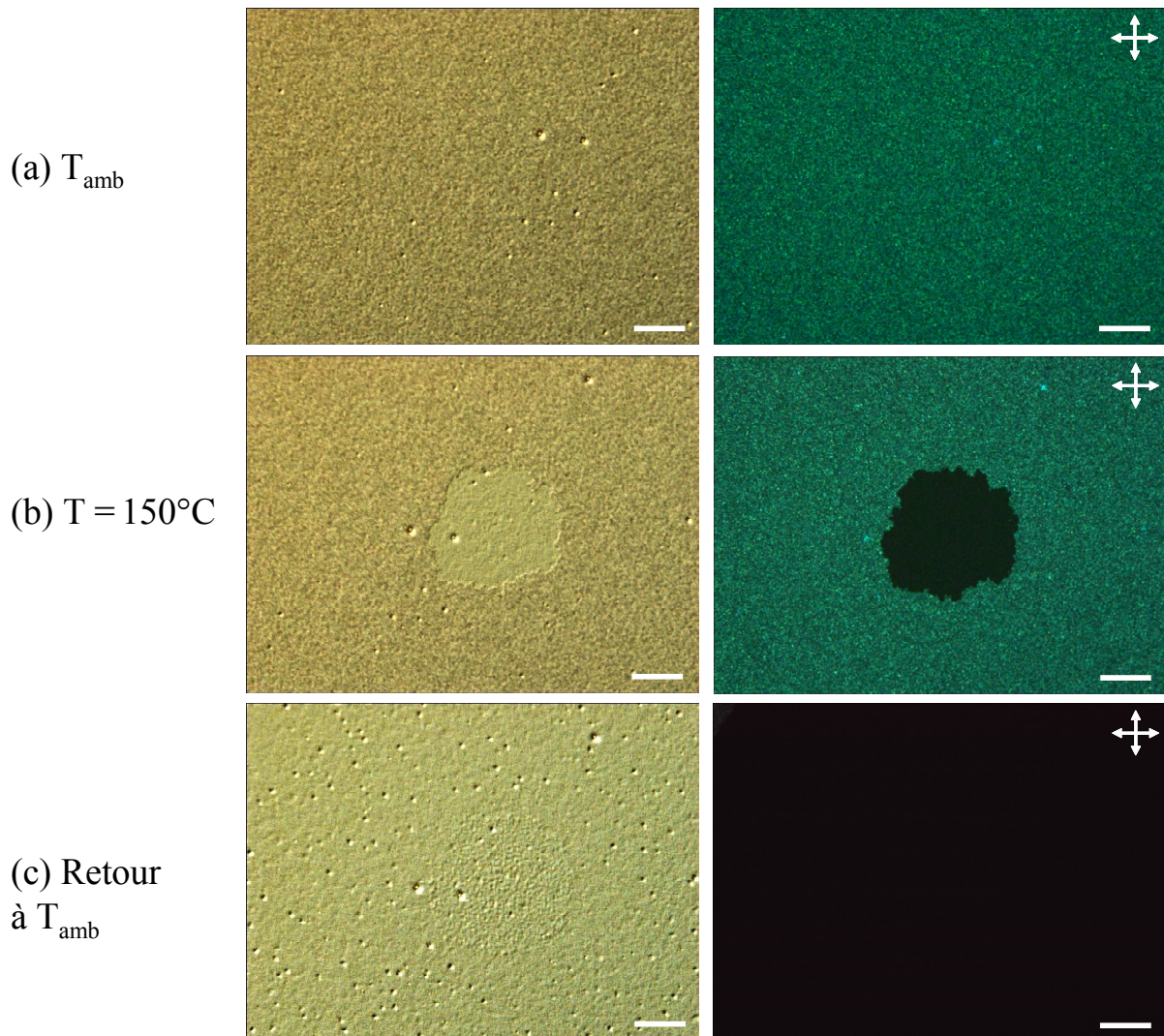


Figure 13 : Transition d'ancrage observée à $T = 150^{\circ}C$ d'un film de CLC *Bp4CEH* d'environ 150 nm d'épaisseur confiné entre une lamelle de verre et une couche d'argent d'une épaisseur de 150 nm. Les clichés de droite ont été pris en microscopie optique polarisée et ceux de gauche en contraste interférentiel différentiel, en réflexion dans les deux cas. La barre d'échelle représente 100 μm .

Pour pallier ces problèmes de déstabilisations, l'orientation de films minces par transition d'ancrage a été testée sur d'autres composés, par exemple sur le CLC *PePEG* qui ne semble pas présenter ce type de réorganisation. Par contre, il a été montré dans la thèse d'Emilie Charlet qu'un autre dérivé de benzopérylène (appelé *Bp2I72CEH*) est capable de se réorganiser en alignement homéotrope lorsqu'il est confiné entre une lamelle de verre et une couche d'argent [17]. Une nouvelle campagne d'expériences a donc été réalisée sur ce composé. Une transition d'ancrage très nette est observée à une température inférieure d'environ 25°C à $T_{CLC-iso} = 225^\circ\text{C}$. Après sa réorganisation en alignement homéotrope, le film présente une texture optique très lisse sans défauts majeurs visibles (Figure 14).

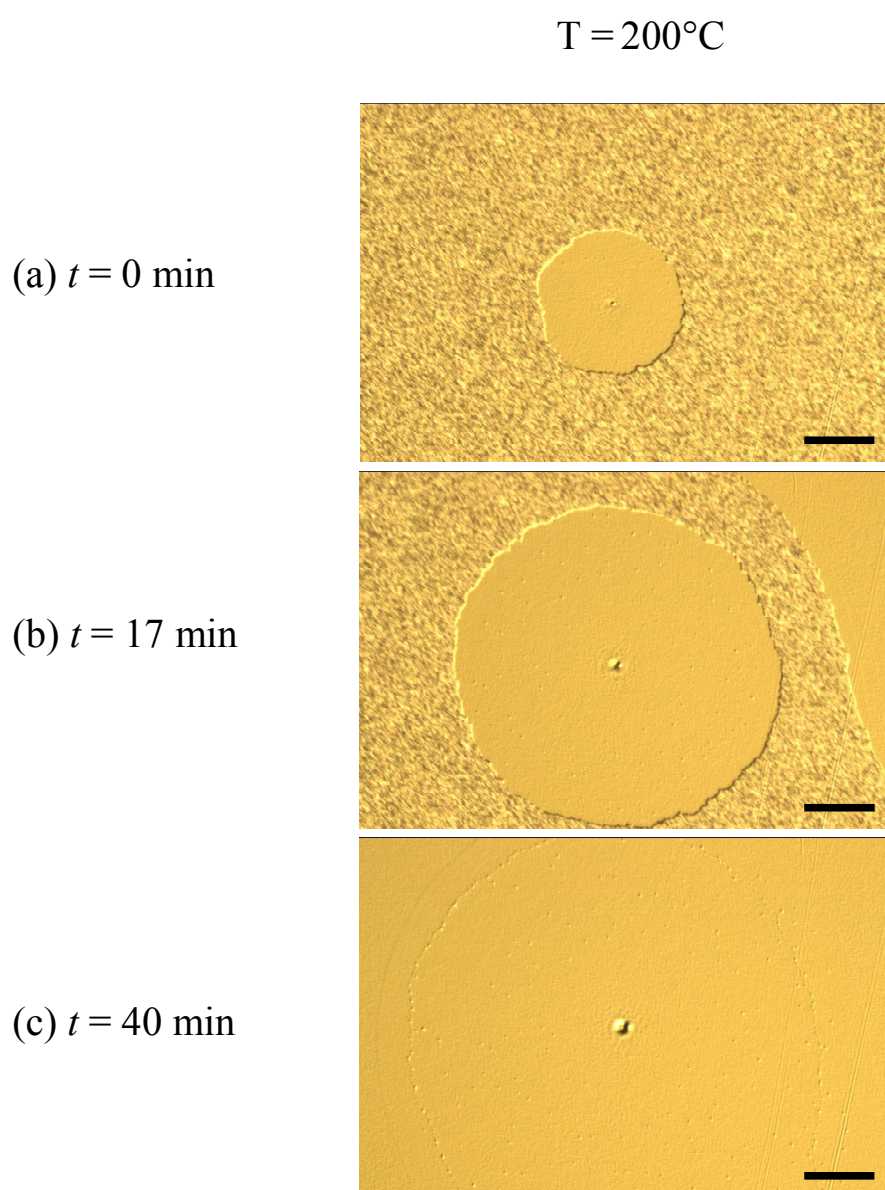


Figure 14 : Transition d'ancrage observée vers $T = 200^\circ\text{C}$ d'un film de CLC *Bp2I72CEH* d'une épaisseur d'environ 150 nm confiné entre une lamelle de verre et une couche d'argent de 150 nm d'épaisseur. Les clichés ont été pris par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel en réflexion. La barre d'échelle représente 100 μm .

Malheureusement, il a été démontré dans la thèse d'Emilie Charlet que ce dérivé de benzopérylène présente une succession de phases anormale en montée en température, avec l'existence d'une phase cristalline réentrante entre deux mésophases colonnaires. Ce comportement atypique rend l'interprétation des résultats plus complexe sur ce composé. Un autre dérivé à cœur benzopérylène, le CLC *Bp2I372CEH*, est alors apparu comme un composé bien adapté pour l'étude des transitions d'ancrage.

2.3. Transition d'ancrage sur le composé *Bp2I372CEH*

Le CLC *Bp2I372CEH* s'est avéré être un composé moins sujet aux déstabilisations causées par le dépôt de la couche d'argent. Grâce aux études réalisées sur ce matériau en collaboration avec Thomas Brunet, post-doctorant de l'équipe, il a été possible de mener une analyse quantitative de l'influence de la température et de l'épaisseur des films de CLC sur la cinétique des transitions d'ancrage.

2.3.1. Observations expérimentales

Comme pour les autres CLC cités précédemment, les films de composé *Bp2I372CEH* sur lesquels ont été déposée une couche d'argent présentent une texture poudreuse biréfringente similaire à celle d'un film ouvert non orienté (Figure 15 (a)). Des mesures par diffraction des rayons X ont ensuite montré un signal correspondant à une poudre pour ce type d'échantillons [18].

En chauffant le CLC confiné entre le substrat et la couche d'argent à $T = 100^\circ\text{C}$, soit 52°C en-dessous de $T_{CLC-iso} = 152^\circ\text{C}$, on observe la nucléation lente de domaines non biréfringents aux formes hexagonales (Figure 15 (b)). Ces germes nucléent préférentiellement sur des défauts du film. Bien qu'un abaissement de $T_{CLC-iso}$ d'environ 50°C dû au confinement de la couche organique semble improbable, l'apparition d'une texture optiquement isotrope pourrait provenir d'une transition prématurée en phase liquide isotrope. En effet, ce type de phénomène a déjà été observé pour des cristaux liquides confinés en films très minces [19]. Pour s'assurer que l'apparition de ces domaines non biréfringents ne correspond pas à un

passage en phase liquide isotrope prématuré, la température est abaissée. Avec le caractère réversible de ce type de transition, la nucléation du CLC devrait être observée. Or les germes de symétrie six restent présents jusqu'à température ambiante (Figure 15 (c)). La conservation de cette texture optique après retour à température ambiante confirme ainsi que les domaines non biréfringents sont en phase cristal-liquide. Le phénomène observé correspond donc à une transition d'ancrage planaire – homéotrope. La symétrie hexagonale des germes est une preuve supplémentaire de l'alignement homéotrope.

La température est ensuite de nouveau augmentée à $T = 120^{\circ}\text{C}$, soit 20°C de plus que la température ayant initiée la transition d'ancrage visible sur la Figure 15 (b). Le développement des domaines hexagonaux dans le film non orienté continue plus rapidement qu'auparavant. Ce nouveau régime de croissance est associé à une déstabilisation des germes qui prennent un aspect « tacheté » (Figure 15 (d)). Environ 30 min plus tard à $T = 120^{\circ}\text{C}$, les domaines non biréfringents recouvrent toute la surface du film. Cette texture est conservée après retour à température ambiante (Figure 15 (e)). Le film de CLC a donc entièrement transité d'un ancrage planaire dégénéré initial vers un ancrage homéotrope.

Pour confirmer l'alignement homéotrope des films confinés après transition d'ancrage, des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles ont été réalisées à l'ESRF [18]. Dans le but d'obtenir un signal diffracté intense, les épaisseurs des films de CLC *Bp2I372CEH* et de couches d'argent sont d'environ 500 nm et 50 nm, respectivement. Le cliché obtenu montre un motif de symétrie hexagonale (Figure 16 (b)). Cette observation confirme l'ancrage homéotrope des films de CLC après transition d'ancrage. Au contraire, le cliché rayons X d'un échantillon confiné sur lequel aucun traitement thermique n'a été appliqué ne présente pas cette symétrie six (Figure 16 (a)). Le signal est caractéristique d'une poudre, c'est-à-dire d'un échantillon non orienté. En sachant que les films minces de CLC présentent initialement un ancrage planaire dégénéré (§ 1.1.2) et que l'orientation de la couche organique se conserve suite au dépôt de la couche d'argent (§ 2.1), il est fort probable que la texture biréfringente observée sur les échantillons non recuits correspondent à celle d'un ancrage planaire dégénéré.

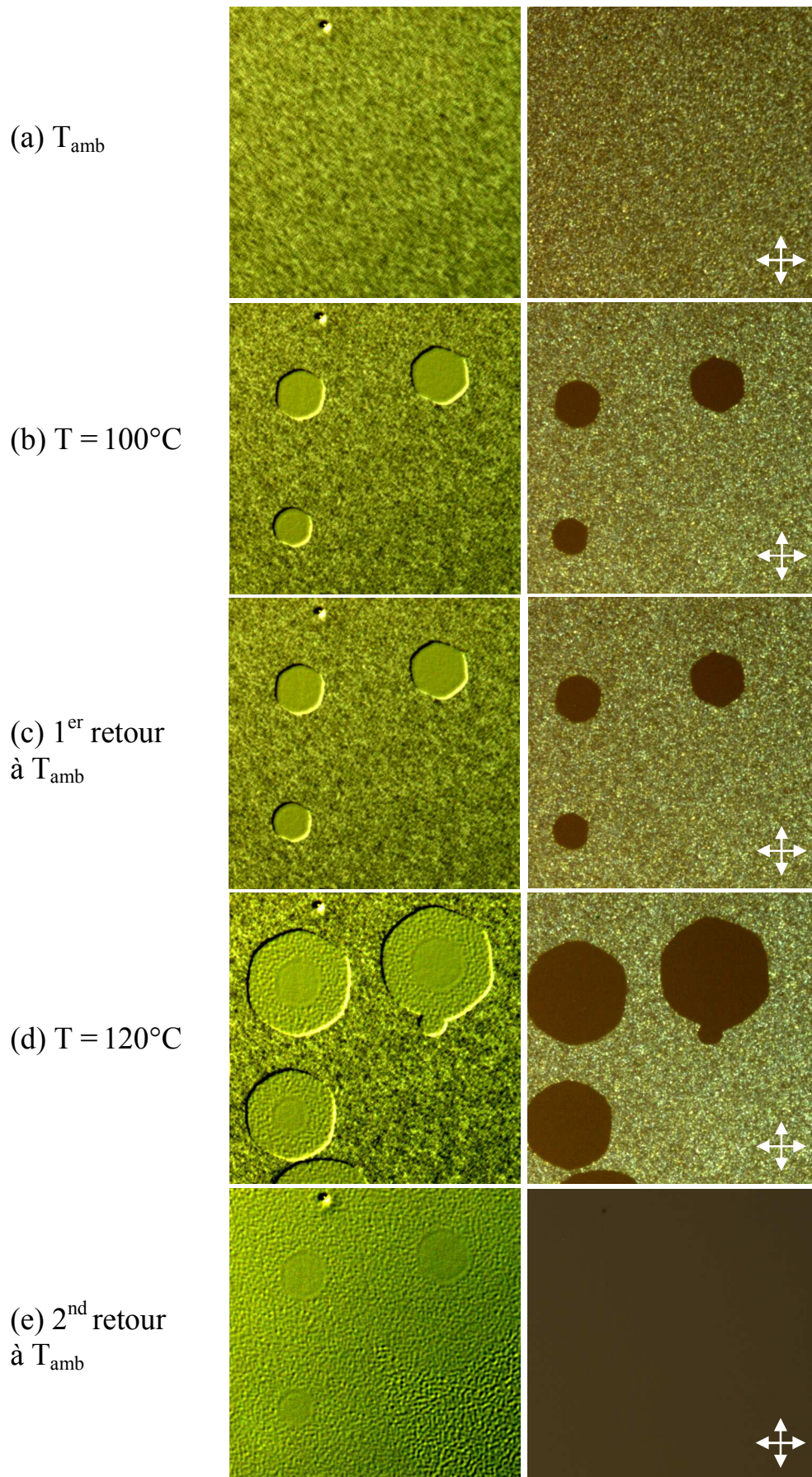


Figure 15 : Transition d'ancrage d'un film de CLC Bp2I372CEH d'environ 150 nm d'épaisseur confiné entre une lamelle de verre et une couche d'argent d'une épaisseur de 150 nm. Les clichés de droite ont été pris en microscopie optique polarisée et ceux de gauche en contraste interférentiel différentiel, en réflexion dans les deux cas. La taille des images est de $375 \mu\text{m} \times 375 \mu\text{m}$.

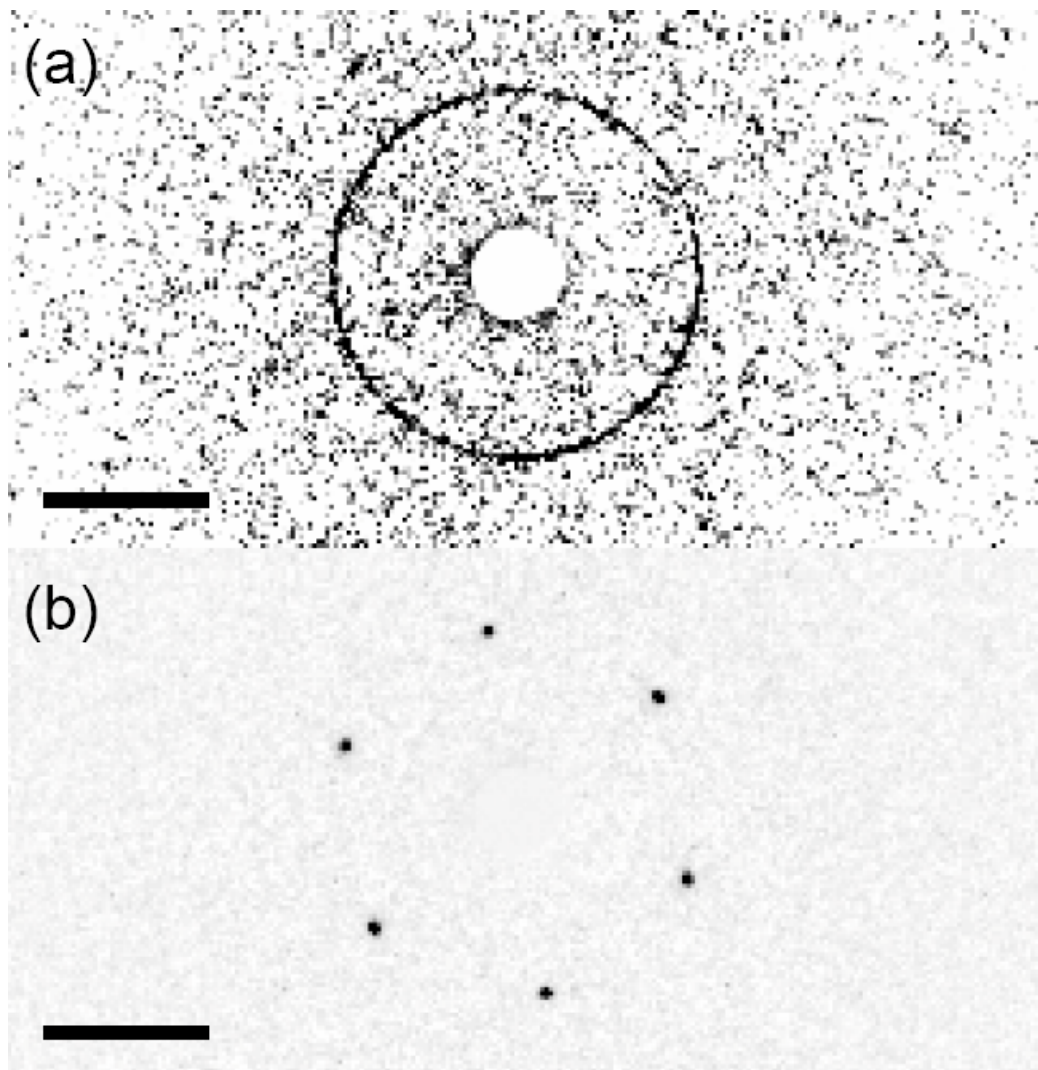


Figure 16 : Clichés de diffraction des rayons X obtenus en transmission avec le faisceau rayons X normal au plan du substrat sur des films minces de composé Bp2I372CEH d'environ 500 nm d'épaisseur confinés entre une lamelle de verre et une couche d'argent de 50 nm d'épaisseur. Le cliché (a) correspond à un échantillon non orienté. Il est similaire à celui d'un film ouvert à ancrage planaire dégénéré. Le cliché (b) correspond à un échantillon orienté en ancrage homéotrope par transition d'ancrage. La symétrie six est la signature de l'alignement homéotrope. La barre d'échelle représente 3 nm^{-1} .

A titre de comparaison, le film présenté en Figure 15 a été de nouveau orienté en ancrage homéotrope en appliquant un recuit thermique à $T > T_{CLC-iso}$ de manière à le faire transiter en phase liquide isotrope (Figure 17). Cette méthode d'orientation est donc identique à celle utilisée pour aligner les films minces ouverts (voir § 1.2).

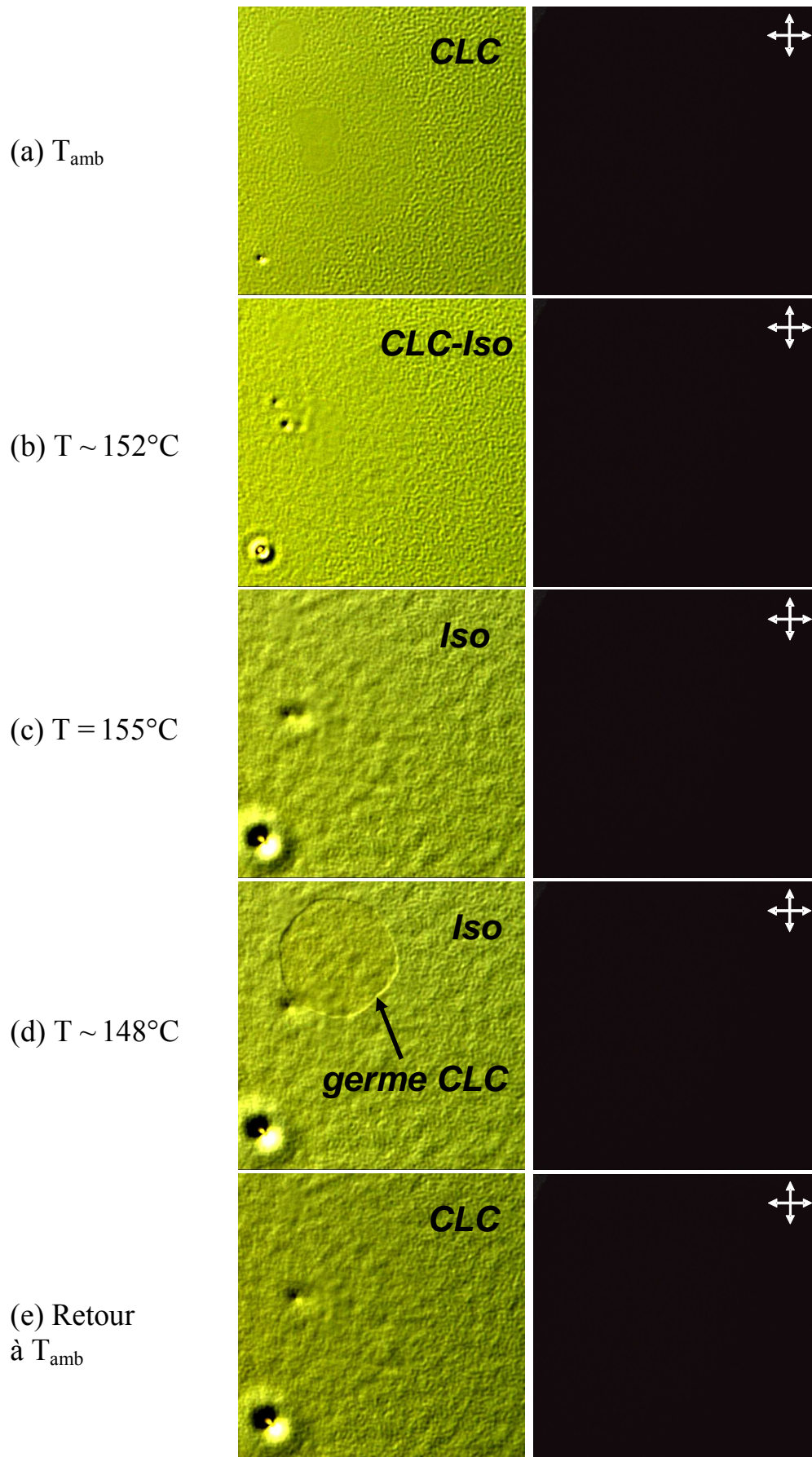


Figure 17 : Passage en phase liquide isotrope suivi de la nucléation de la mésophase d'un film de CLC Bp21372CEH d'environ 150 nm d'épaisseur confiné entre une lamelle de verre et une couche d'argent d'une épaisseur de 150 nm. Les clichés de droite ont été pris en microscopie optique polarisée et ceux de gauche en contraste interférentiel différentiel, en réflexion dans les deux cas. La taille des images est de $375 \mu\text{m} \times 375 \mu\text{m}$.

A température ambiante, le film possède déjà un aspect « tacheté » à cause de la transition d'ancrage précédente trop rapide réalisée à $T = 120^{\circ}\text{C}$ (Figure 17 (a)). La température est ensuite augmentée. Vers $T = 152^{\circ}\text{C}$, l'apparition de fortes inhomogénéités autour des défauts déjà présents suggère un passage en phase liquide isotrope (Figure 17 (b)). Avec la présence de la couche d'argent comme interface supérieure, la transition de phase entraîne la déstabilisation du film organique, avec notamment l'apparition d'inhomogénéités d'épaisseur. A $T = 155^{\circ}\text{C}$, soit une température supérieure à $T_{CLC-iso}(Bp2I372CEH)$, le film entier est déstabilisé (Figure 17 (c)). Les défauts initiaux sont ainsi fortement accentués en phase liquide isotrope. En refroidissant l'échantillon, on assiste à la nucléation de la mésophase vers $T \sim 148^{\circ}\text{C}$ avec l'observation d'un germe hexagonal caractéristique d'un ancrage homéotrope (Figure 17 (d)). Le germe de CLC se développe ensuite sur tout l'échantillon. Une fois à température ambiante, le film présente encore d'importantes déstabilisations dues au passage en phase liquide isotrope (Figure 17 (e)). En comparaison, le film orienté en ancrage homéotrope par transition d'ancrage est nettement plus homogène (Figure 17 (a)). Ceci met bien en valeur les avantages de cette méthode d'orientation pour obtenir des films minces de CLC homogènes alignés.

Pour mieux comprendre l'effet du passage en phase liquide isotrope, un autre échantillon de composé *Bp2I372CEH* a été chauffé au-delà de $T > T_{CLC-iso}$, mais cette fois avant que le film n'ait entièrement transité en ancrage homéotrope. L'échantillon est chauffé jusqu'à $T = 90^{\circ}\text{C}$, température où apparaissent les premiers domaines homéotropes (Figure 18 (a)). Puis la transition d'ancrage est accélérée avec l'augmentation de la température à $T = 130^{\circ}\text{C}$. Dans ces conditions, les germes nucléent avec une forme plus circulaire (Figure 18 (b)). De plus, les domaines qui transitent en ancrage homéotrope avec cette cinétique élevée sont relativement déstabilisés, avec une texture « tachetée ». La température est ensuite augmentée à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La croissance des germes s'accélère à nouveau, accompagnée de déstabilisations bien marquées (Figure 18 (c)). Vers $T \sim 153^{\circ}\text{C}$, le passage en phase liquide isotrope s'initie alors que le film n'a pas encore entièrement transité en ancrage homéotrope. La frontière avec les domaines encore non orientés lors de la transition de phase est très nette sur la Figure 18 (d). En laissant en phase liquide isotrope un certain temps, le film a tendance à se ré-homogénéiser. Avec l'abaissement de la température, la nucléation de la mésophase est observée vers $T \sim 147^{\circ}\text{C}$ avec l'apparition de germes hexagonaux (Figure 18 (e)). Finalement, le film présente de fortes inhomogénéités d'épaisseur suite au passage en phase

liquide isotrope (Figure 18 (f)). Les défauts sont ainsi nettement plus visibles que sur la Figure 18 (c).

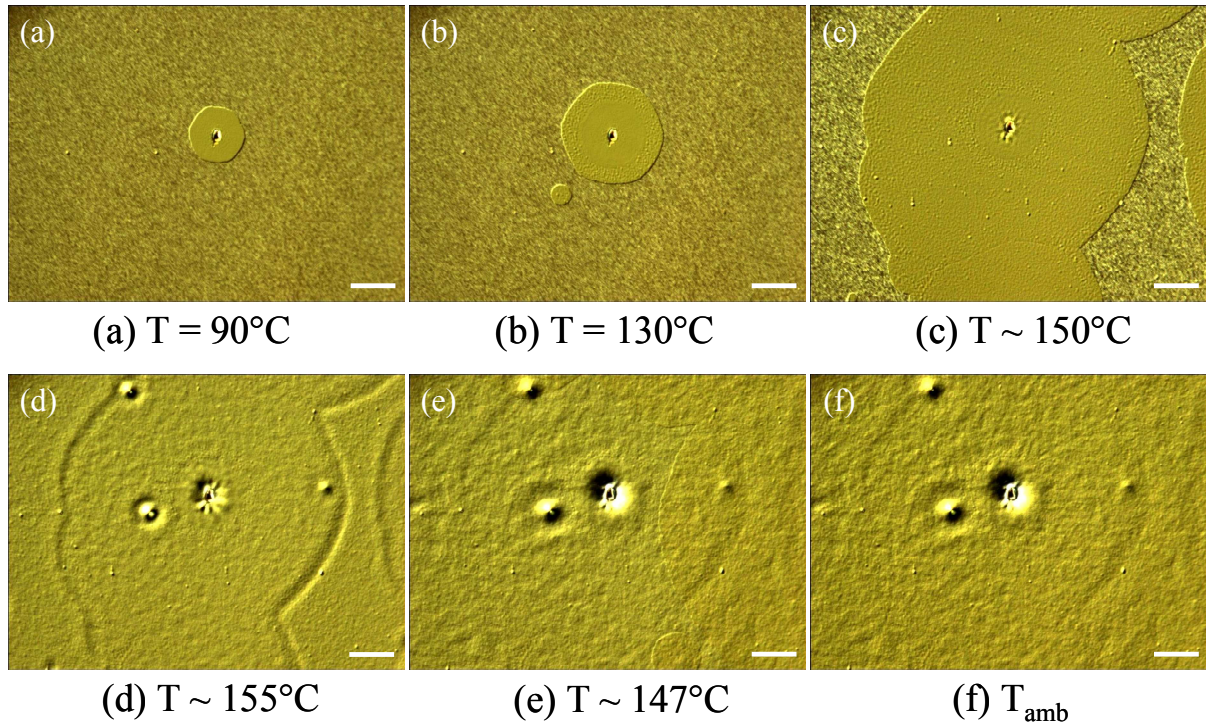


Figure 18 : Transition d'ancrage suivie d'un passage en phase liquide isotrope et de la nucléation de la mésophase d'un film de CLC Bp2I372CEH d'environ 200 nm d'épaisseur confiné entre une lamelle de verre et une couche d'argent d'une épaisseur de 150 nm. Les clichés ont été pris par microscopie à contraste interférentiel différentiel en réflexion. La barre d'échelle représente 100 μm .

Des clichés du film de Bp2I372CEH confiné ont également été pris du côté de la couche d'argent suite au passage en phase liquide isotrope (Figure 19 (a)). Ils montrent des fluctuations d'épaisseur importantes selon une longueur caractéristique rappelant une instabilité de type spinodale. Le même type de déstabilisations est également observé du côté cristal liquide (Figure 19 (b)). Comme le suggère la forme hexagonale des domaines déstabilisés, les instabilités sont particulièrement marquées sur les régions ayant déjà transitées en alignement homéotrope avant le passage en phase liquide isotrope. Or ce sont les zones où la couche d'argent a déjà subi le plus de contraintes avec la transition d'ancrage. Ces observations montrent donc que la couche d'argent ne se comporte pas en toutes circonstances comme une interface solide. C'est notamment le cas lorsque le composé transite en phase liquide isotrope.

La transition d'ancrage permet donc d'orienter des films en évitant le passage en phase liquide isotrope susceptible d'induire des déstabilisations. Grâce à cette méthode d'alignement, des films ultra-minces (~ 25 nm) homogènes de CLC Bp2I372CEH ont pu être

stabilisés en ancrage homéotrope. La texture optique de ces films est montrée en Figure 20. Des couches d'argent d'une épaisseur de 2 nm et 15 nm ont également été déposées sur des films minces de composé *Bp2I372CEH*. Des transitions d'ancrage sont observées avec 15 nm d'argent, sans différence notable avec celles réalisées avec des couches de 150 nm. Par contre, les films de CLC confinés avec une couche métallique de 2 nm ne présentent pas de transition d'ancrage, cette épaisseur d'argent étant certainement trop mince pour constituer une interface uniforme.

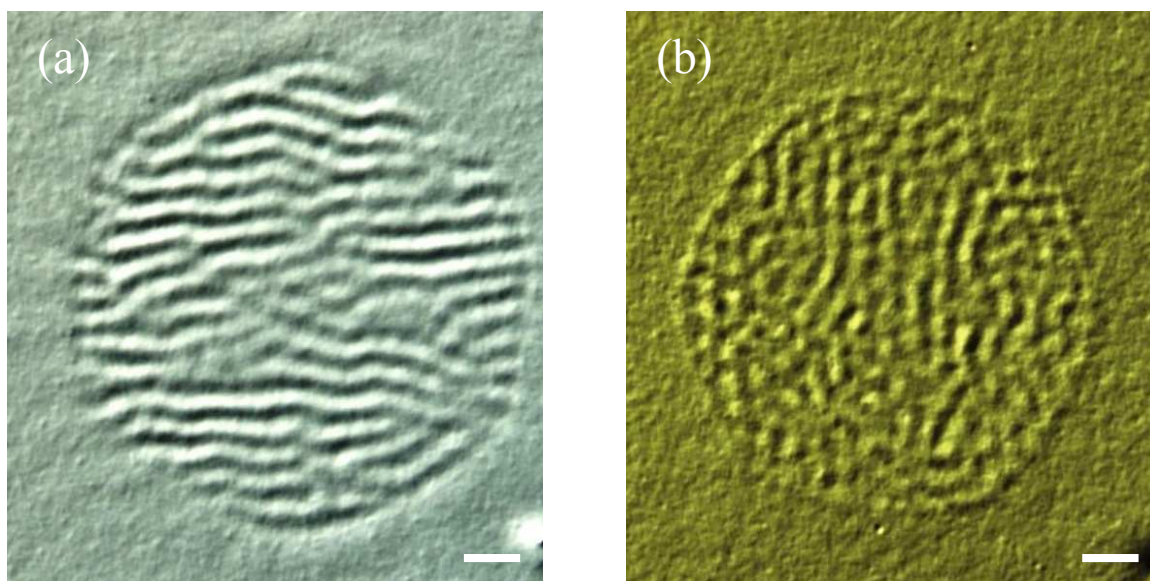


Figure 19 : *Texture optique d'un film mince de composé Bp2I372CEH d'environ 200 nm d'épaisseur confiné entre une lamelle de verre et une couche d'argent de 150 nm d'épaisseur et orienté en alignement homéotrope par transition d'ancrage suivie d'un passage en phase liquide isotrope. Les clichés ont été pris par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel en réflexion côté argent (a) et côté cristal liquide (b). La barre d'échelle représente 50 µm.*

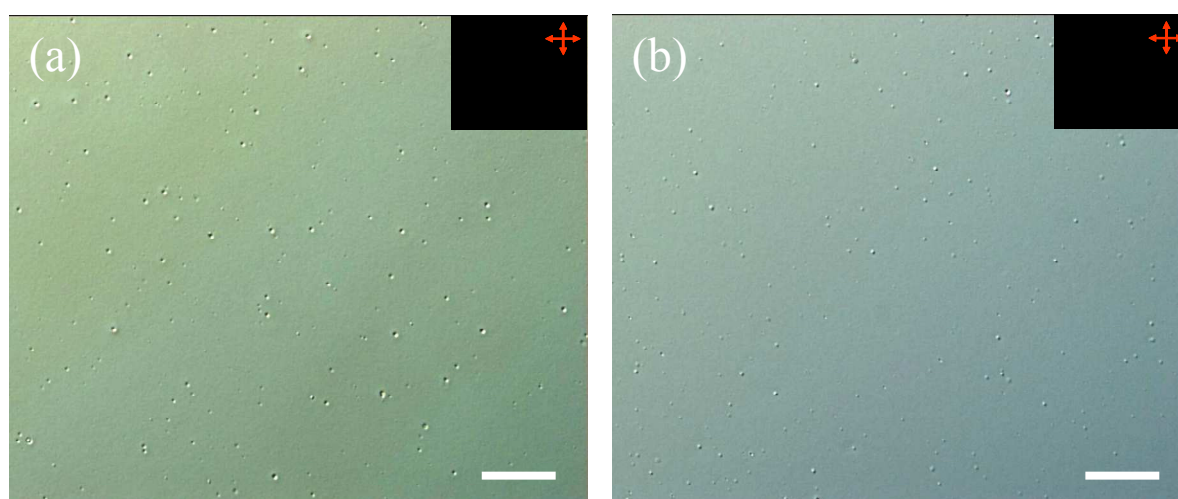


Figure 20 : *Texture optique d'un film mince de composé Bp2I372CEH d'environ 25 nm d'épaisseur confiné entre une lamelle de verre et une couche d'argent de 150 nm d'épaisseur et orienté en alignement homéotrope par transition d'ancrage. Les clichés ont été pris en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (cliché principal) et en microscopie optique polarisée (encart) en réflexion côté cristal liquide (a) et côté argent (b). La barre d'échelle représente 100 µm.*

2.3.2. Analyse quantitative de la cinétique des transitions d'ancrage

La comparaison entre les Figure 15 (b) et (d) montre que la texture des domaines orientés en ancrage homéotrope est différente selon la température appliquée au film pour induire la transition d'ancrage. Une analyse quantitative a alors été menée essentiellement par Thomas Brunet pour déterminer l'influence de la température et de l'épaisseur des films de CLC sur la cinétique de transition d'ancrage, c'est-à-dire sur les vitesses de croissance des germes homéotropes.

2.3.2.1 Influence de la température sur la cinétique de transition d'ancrage

Pour cette campagne d'expériences, l'épaisseur du film de CLC a été fixée à 50 nm et celle de la couche d'argent à 150 nm. Le film confiné de CLC a d'abord été progressivement chauffé de façon à déterminer la température de début de transition d'ancrage. La nucléation des premiers germes non biréfringents est ainsi observée à $T = 80^\circ\text{C}$. En maintenant cette température constante, le rayon R de l'enveloppe du germe hexagonal est mesuré à différents temps t grâce aux clichés de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (Figure 21 (a)). Dans les premières minutes, un régime transitoire dans lequel R augmente suivant une loi en racine de t est observé. Au-delà d'une certaine durée, un régime permanent s'établit avec le rayon R qui croît linéairement avec le temps t . Dans ce régime linéaire, il est possible d'extraire une vitesse de croissance $V = \frac{dR}{dt}$ des germes homéotropes grâce à la mesure des différents $R(t)$. Cette vitesse est d'environ $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ pour une température de 80°C . A cette température associée à une transition d'ancrage lente, les domaines homéotropes croissent de façon homogène avec une forme hexagonale et une texture lisse (image associée à la Figure 21 (a)).

Si la température de transition d'ancrage est plus élevée ($T = 120^\circ\text{C}$ par exemple), les domaines homéotropes se développent avec une forme circulaire. A cette température, le régime transitoire est tellement rapide qu'il n'est pas véritablement observé. Le régime linéaire permanent s'établit donc quasi-instantanément. La croissance des germes est plus rapide avec une vitesse d'environ $40 \mu\text{m}/\text{min}$. Cependant, les transitions d'ancrage réalisées à haute température donnent lieu à des germes homéotropes possédant une texture « tachetée » (image associée à la Figure 21 (b)). Les films orientés avec une cinétique élevée apparaissent donc inhomogènes en présentant de fortes déstabilisations.

L'observation de ces différents régimes de croissance a permis d'établir un parallèle avec des travaux précédents basés sur la croissance libre de germes de CLC dans leur phase liquide isotrope [20]. Il est toutefois important de bien noter que ces travaux portent sur l'observation de *transitions de phase*, contrairement à l'étude développée ici qui traite de *transitions d'ancrage* ayant lieu dans une même phase thermodynamique. Des similarités étonnantes sont toutefois remarquées entre les deux phénomènes. Celles-ci sont exposées dans la partie suivante.

- Premièrement, un changement d'un régime de croissance en racine de t (dit *régime des pétales*) vers une loi linéaire (dit *régime dendritique*) a déjà été observé par P. Oswald *et al.* dans la référence [21]. Les auteurs indiquent un changement dans la morphologie des germes entre les deux régimes diffusifs. Le germe initialement circulaire se déstabilise à partir d'un certain rayon. Il se développe alors avec une forme hexagonale, amplifiée par un effet de déstabilisation dû à la diffusion des impuretés [22]. Les « pétales » formés par les sommets de l'hexagone dégénèrent ainsi en six dendrites indépendantes dont les extrémités croissent à vitesse constante $V = \frac{dR}{dt}$ [23]. Dans ces deux régimes de croissance, les germes présentent une enveloppe de forme hexagonale, comme il est observé dans le cas des transitions d'ancrage réalisées à $T = 80^\circ\text{C}$ (image associée à la Figure 21 (a)). Des observations de microscopie optique ont été réalisées avec un objectif à fort grossissement dans le but de détecter une éventuelle déstabilisation des germes homéotropes accompagnée du développement de dendrites lors de l'établissement du régime linéaire en t (c'est-à-dire le *régime dendritique* par analogie avec les travaux précédemment cités). Malheureusement, ces structures ne sont pas observables par microscopie optique.
- Ensuite, une seconde transition morphologique est observée pour des vitesses de croissance supérieures. Celles-ci donnent lieu à un nouveau régime de croissance, le *régime des branchements denses* [21]. Bien que l'origine de cette seconde transition ne soit pas parfaitement comprise, P. Oswald *et al.* attribuent la déstabilisation du germe hexagonal en un motif circulaire à la division des dendrites primaires en dendrites secondaires (soit des « branchements de côté »). Un tel phénomène rappelle les transitions d'ancrage réalisées à haute température. En effet, le germe homéotrope

observé possède alors une forme circulaire (image associée à la Figure 21 (b)). De plus, la texture « tachetée » des germes renvoie aux nouvelles structures formées par les dendrites secondaires dans le régime des *branchements denses*. Encore une fois, la microscopie optique ne permet pas de confirmer strictement l'analogie.

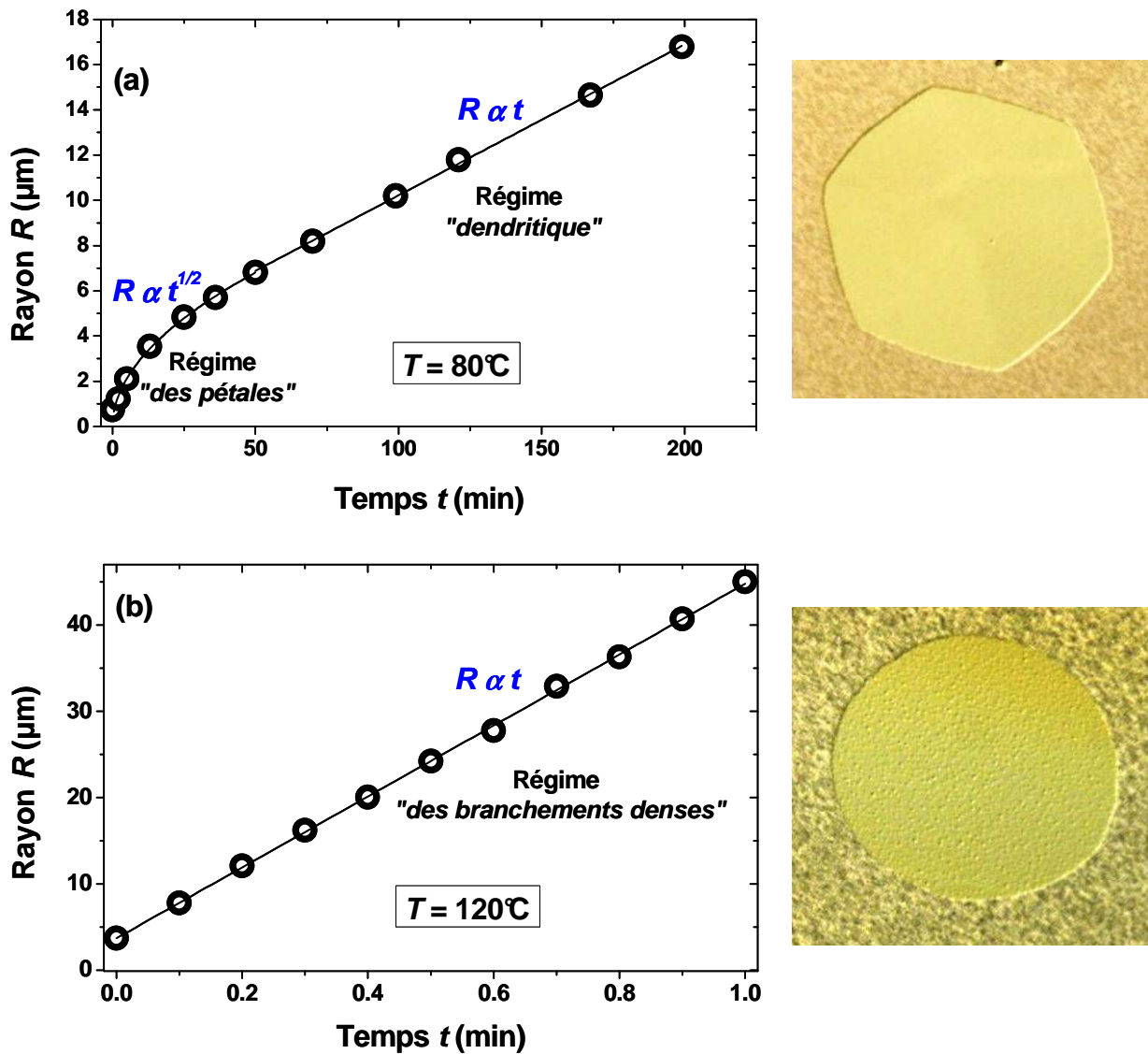


Figure 21 : Evolution en fonction du temps t de rayon de germes homéotropes se développant dans des films non orientés de CLC à différentes températures ((a) $T = 80^\circ\text{C}$ et (b) $T = 120^\circ\text{C}$). Les épaisseurs des films de CLC et de couche d'argent sont respectivement de 50 nm et 150 nm (sauf pour les clichés présentés à droite où la couche d'argent est de 15 nm). (a) A $T = 80^\circ\text{C}$, la croissance du germe suit dans un premier temps une loi en $t^{1/2}$. Ce régime transitoire suggère un régime « des pétales ». Puis le germe hexagonal croît linéairement avec le temps, une caractéristique du régime « dendritique ». (b) A $T = 120^\circ\text{C}$, le germe homéotrope se développe également à vitesse constante mais avec une forme circulaire et une texture tachetée, suggérant un régime « des branchements denses ». Les clichés de droite ont été pris par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel en réflexion. Leur taille est de $380 \mu\text{m} \times 370 \mu\text{m}$.

La vitesse $V = \frac{dR}{dt}$ de croissance d'un germe homéotrope a été déterminée à différentes températures pour des épaisseurs de film de CLC et de couche d'argent fixés (respectivement 50 nm et 150 nm). Comme déjà signalé, la vitesse est fortement dépendante de la température de transition d'ancrage. Une augmentation de la vitesse de cinq ordres de grandeur est ainsi remarquée entre $T = 70^\circ\text{C}$ et $T = 130^\circ\text{C}$ (Figure 22 (a)). D'après les observations de microscopie optique effectuées sur des films confinés de 50 nm d'épaisseur, les germes homéotropes commencent à se déstabiliser avec l'apparition d'une texture « tachetée » vers $T \sim 90^\circ\text{C}$. Cette température correspond à une vitesse de croissance V d'environ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Au-delà de cette vitesse, les films de CLC présentent de fortes déstabilisations. Il est donc primordial de bien contrôler la cinétique de transition d'ancrage pour obtenir des films de CLC homogènes orientés en alignement homéotrope.

2.3.2.2 Influence de l'épaisseur des films de cristaux liquides colonnaires sur la cinétique de transition d'ancrage

L'influence de l'épaisseur des films de CLC sur la cinétique de transitions d'ancrage a également été étudiée à température T fixée (toujours avec une épaisseur de couche d'argent de 50 nm). La vitesse de croissance des germes homéotropes a été mesurée sur des films confinés possédant des épaisseurs allant de 25 nm à 500 nm. Dans le but d'obtenir des domaines homéotropes homogènes, il est nécessaire de choisir une température suffisamment basse. Les transitions d'ancrage ont donc été réalisées à $T = 80^\circ\text{C}$. La Figure 22 (b) démontre que plus le film est mince, plus la transition d'ancrage est rapide.

Les transitions d'ancrage constituent donc une méthode partiellement appropriée pour orienter des films très minces (jusqu'à 25 nm environ) de CLC en alignement homéotrope de manière rapide et sans faire apparaître de déstabilisations.

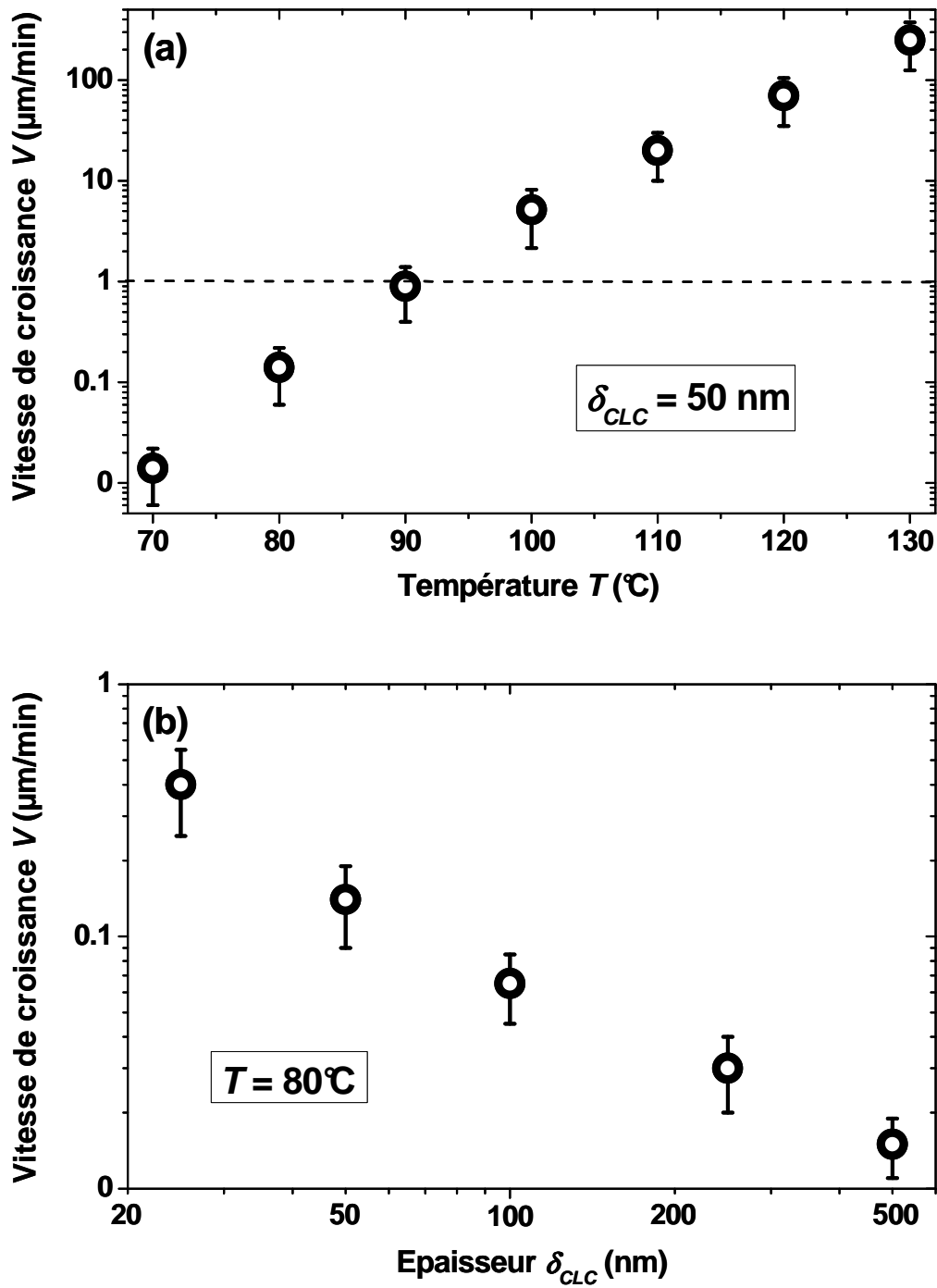


Figure 22 : Evolution de la vitesse de croissance V de germes homéotropes pour des films de CLC recouverts par une couche d'argent d'une épaisseur de 50 nm en fonction de : (a) la température pour une épaisseur fixée de film de CLC ($\delta = 50 \text{ nm}$) et de (b) l'épaisseur du film de CLC pour une température fixée ($T = 80^{\circ}\text{C}$). La ligne en pointillés du graphique (a) indique la vitesse limite ($V \sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$) et donc le seuil de température ($T = 90^{\circ}\text{C}$) entre la croissance d'un germe stable et la croissance d'un germe déstabilisé.

Conclusion

Dans ce chapitre, il a d'abord été rappelé qu'il est impératif de réorganiser les films minces de CLC afin de profiter des bonnes propriétés de transport de charges de ces matériaux. Une méthode d'orientation par recuit thermique en phase liquide isotrope a ainsi été développée. Celle-ci permet d'obtenir des films supportés ouverts d'épaisseur inférieure à 100 nm alignés en ancrage homéotrope. Or la dimension requise des couches actives présentes dans une cellule solaire se situe plutôt vers 50 nm. En dessous de ces épaisseurs, le passage en phase liquide isotrope est susceptible d'entraîner la nucléation de domaines planaires et de zones démouillées dans le film. Une stratégie alternative d'orientation des couches organiques a alors été mise en place afin d'éviter ces éventuels problèmes, avec le confinement des films minces de CLC entre un substrat solide et une fine couche d'argent. En chauffant le système à des températures inférieures à $T_{CLC-iso}$, le film de CLC se réorganise dans sa configuration thermodynamiquement stable entre deux interfaces solides, à savoir l'orientation homéotrope. Le passage en phase liquide isotrope susceptible d'induire des déstabilisations est ainsi évité. Ces transitions d'ancrage, observées sur plusieurs composés, ont permis d'obtenir des films ultra-minces (environ 25 nm d'épaisseur) homogènes orientés en alignement homéotrope. Cette méthode d'orientation offre en conséquent de nouvelles perspectives pour la réalisation d'une cellule solaire à base de CLC où la couche métallique sert de cathode. Une analyse quantitative a ensuite montré qu'il est nécessaire de contrôler avec précision la cinétique de ces transitions d'ancrage. En effet, une vitesse critique de croissance des domaines homéotropes au-delà de laquelle les films de CLC présentent des instabilités a été mise en évidence. Pour conclure, il est intéressant de noter que les composés non orientables en ancrage homéotrope en film ouvert par recuit en phase liquide isotrope ne présentent pas de transition d'ancrage par confinement avec une couche d'argent. De plus, le CLC *PePEG* montre la particularité de ne pas se réorganiser par transition d'ancrage alors que les recuits en films ouverts permettent d'obtenir un alignement homéotrope.

Annexe

Mesure des épaisseurs par AFM

Les films minces ouverts de CLC étudiés dans ce travail ont été préparés par spin-coating. Leur épaisseur, en plus d'être contrôlée par le temps et la vitesse de rotation du substrat sur la tournette, est proportionnelle à la concentration des solutions de CLC déposées sur le substrat. Elle a pu être mesurée en collaboration avec Hassan Saadaoui par microscopie à force atomique (AFM, Digital Instrument, nanoscope Dim 3000, IIIA) en mode tapping. Dans ce but, une marche est réalisée à l'aide d'une lame de rasoir sur le film de CLC. L'épaisseur du film correspond alors à la hauteur de cette marche, c'est-à-dire au dénivelé entre le substrat nu et la couche de CLC (Figure 23).

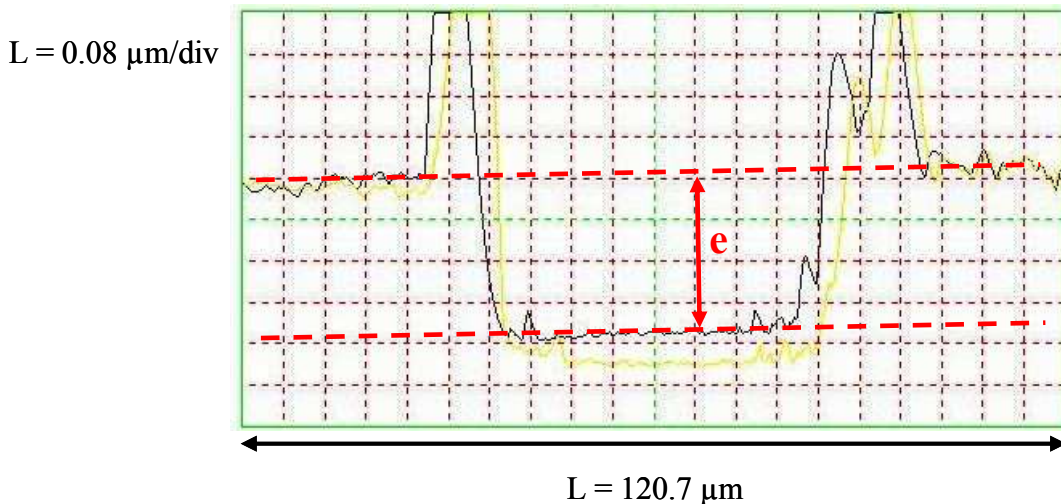


Figure 23 : Profil type obtenu lors de la mesure d'épaisseur d'un film ouvert de CLC déposé par spin-coating sur une lame de verre et sur lequel a été réalisée une marche. Les courbes noire et jaune correspondent respectivement à l'aller et au retour de la pointe AFM.

- Épaisseur du composé Py4CEH déposé dans du *n*-heptane

La courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé Py4CEH dans du *n*-heptane déposée par spin-coating est présentée en Figure 24.

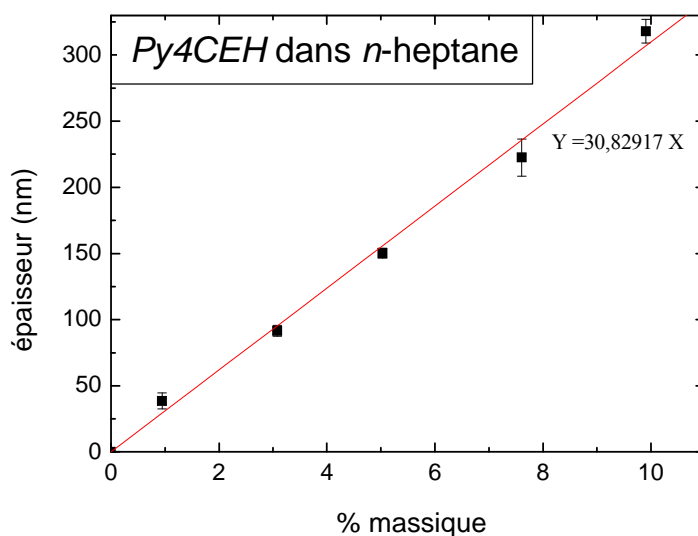


Figure 24 : Courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé *Py4CEH* déposée dans du *n*-heptane par spin-coating.

- Épaisseur du composé *Pe4C12EH* déposé dans du chloroforme

La courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé *Pe4C12EH* déposée par spin-coating dans du chloroforme est présentée en Figure 25.

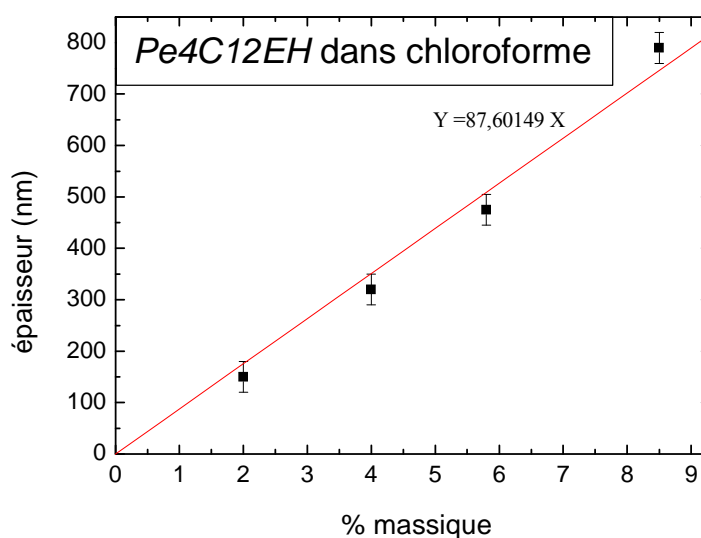


Figure 25 : Courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé *Pe4C12EH* déposée dans du chloroforme par spin-coating.

- Épaisseur du composé *PePEG* déposé dans du chloroforme et de l'acétonitrile

Les courbes de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé *PePEG* déposée par spin-coating dans du chloroforme et de l'acétonitrile sont présentées en Figure 26.

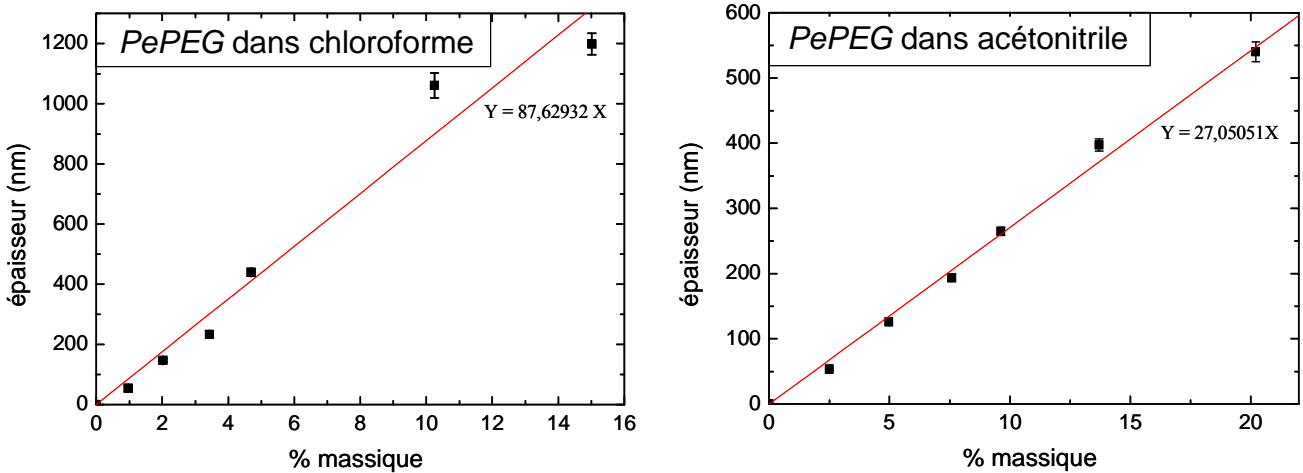


Figure 26 : Courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé *PePEG* déposée dans du chloroforme (à gauche) et dans de l'acétonitrile (à droite) par spin-coating.

- Épaisseur du composé *Bp2I372CEH* déposé dans du *n*-heptane

La courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé *Bp2I372CEH* déposée par spin-coating dans du *n*-heptane est présentée en Figure 27.

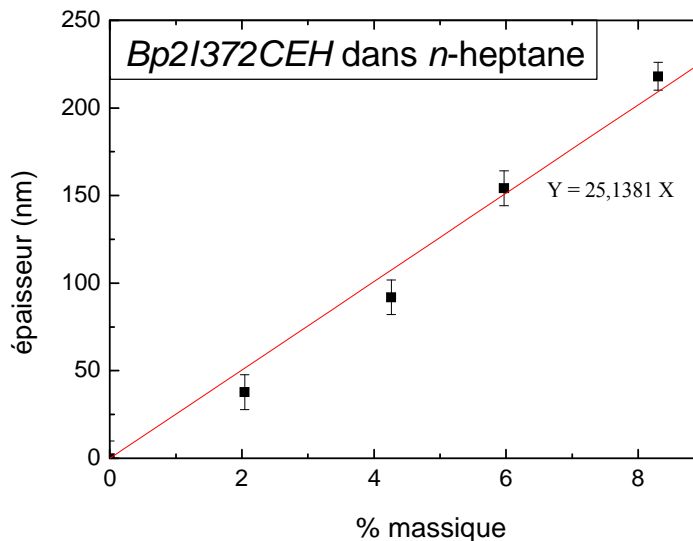


Figure 27 : Courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé *Bp2I372CEH* déposée dans du *n*-heptane par spin-coating.

Bibliographie

- [1] S.K. So, W.K. Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung and C.F. Kwong, *Appl. Phys. A* **68**, 447 (1999).
- [2] S. Archambeau, I. Séguy, P. Jolinat, J. Farenc, P. Destruel, T.P. Nguyen, H. Bock and E. Grelet, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2078 (2006).
- [3] E. Grelet, S. Dardel, H. Bock, M. Goldmann, E. Lacaze and F. Nallet, *Eur. Phys. J. E* **31**, 343 (2010).
- [4] V. De Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W.R. Salaneck and Y. H. Geerts, *Langmuir* **22**, 7798 (2006).
- [5] H.-T. Jung, S.O. Kim, Y.K. Ko, D.K. Yoon, S.D. Hudson, V. Percec, M.N. Holerca, W.-D. Cho and P.E. Mosier, *Macromolecules* **35**, 3717 (2002).
- [6] R.I. Gearba, D.V. Anokhin, A.I. Bondar, W. Bras, M. Jahr, M. Lehmann and D.A. Ivanov, *Adv. Mater.* **19**, 815 (2007).
- [7] E. Charlet and E. Grelet, *Phys. Rev. E* **78**, 041707 (2008).
- [8] W. Pisula, Z. Tomovic, B. El Hamaoui, M.D. Watson, T. Pakula and K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 893 (2005).
- [9] K. Hatsusaka, K. Ohta, I. Yamamoto and H. Shirai, *J. Mater. Chem.* **11**, 423 (2001).
- [10] J. Wang, Z. He, Y. Zhang, H. Zhao, C. Zhang, X. Kong, L. Mu and C. Liang, *Thin Solid Films* **518**, 1973 (2010).
- [11] Y. Bouligand, *J. Phys.* **41**, 1297 (1980).
- [12] E. Grelet and H. Bock, *Europhys. Lett.* **73**, 712 (2006).
- [13] E. Charlet, E. Grelet, P. Brettes, H. Bock, H. Saadaoui, L. Cisse, P. Destruel, N. Gherardi and I. Seguy, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 065802 (2008).
- [14] P. Oswald, J.C. Géminard, L. Lejcek and L.J. Sallen, *J. Phys. II (France)* **6**, 281 (1996).
- [15] E. Pouzet, V. De Cupere, C. Heintz, J.W. Andreasen, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, P. Viville, R. Lazzaroni, G. Gbabode and Y.H. Geerts, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14398 (2009).
- [16] V.G. Nazarenko, O.P. Boiko, H.-S.Park, O.M. Brodyn, M.M. Omelchenko, L. Tortora, Y.A. Nastishin and O.D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 017801 (2010).
- [17] E. Charlet, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2008).
- [18] T. Brunet, O. Thiebaut, H. Bock, E. Charlet, J. Kelber and E. Grelet, article in preparation.
- [19] D. van Effenterre, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002).

- [20] P. Oswald and P. Pieranski, *Smectic and Columnar Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, edited by TAYLOR AND FRANCIS / CRC Press (London) 2005.
- [21] P. Oswald, J. Malthele and P. Pelce, *J. Phys. (Paris)* **50**, 2121 (1989).
- [22] P. Oswald, *J. Phys. (Paris)* **49**, 2119 (1988).
- [23] P. Oswald, *J. Phys. (Paris)* **49**, 1083 (1988).

Chapitre III : Orientation planaire uniaxe de films minces de cristaux liquides colonnaires

1.	Alignement planaire uniaxe sur Téflon.....	108
1.1.	Composé étudié : le dérivé pérylène <i>Pe4C12EH</i>	108
1.2.	Protocole expérimental d'alignement sur Téflon.....	109
1.3.	Orientation des colonnes sur Téflon.....	111
1.4.	Comparaison avec l'orientation sur Téflon du composé pérylène <i>PePEG</i>	114
2.	Détermination des propriétés optiques.....	117
2.1.	Spectres d'absorption et calcul du paramètre d'ordre.....	118
2.2.	Influence de l'épaisseur des films sur l'alignement.....	121
2.3.	Détermination de la biréfringence par les mesures d'absorption.....	123
2.4.	Calcul des indices de réfraction par les relations de Kramers-Kronig.....	124
2.4.1.	Détermination des coefficients d'extinction.....	125
2.4.2.	Evaluation des constantes n^{offset}	127
2.4.3.	Déduction des indices de réfraction.....	130
3.	Mélanges de cristaux liquides colonnaires pour la réalisation d'un polariseur.....	132
3.1.	Mélanges miscibles de cristaux liquides colonnaires.....	132
3.1.1.	Caractérisation du mélange <i>Py4CEH-Pe4C12EH</i>	133
3.1.2.	Alignement du mélange <i>Py4CEH-Pe4C12EH</i> sur Téflon.....	134
3.2.	Mélanges de cristaux liquides colonnaires avec une molécule dichroïque.....	137
3.2.1.	Incorporation de la molécule dichroïque azo dans une matrice hôte cristal liquide colonnaire.....	138
3.2.2.	Comportement de la molécule dichroïque sur Téflon.....	139
	Conclusion.....	142
	Annexe.....	144
	Bibliographie.....	148

Chapitre III

Orientation planaire uniaxe de films minces de cristaux liquides colonnaires

La partie précédente présente la stratégie d'orientation des films de CLC en ancrage homéotrope. Cet alignement est nécessaire pour l'utilisation des CLC en tant que couches actives dans des cellules solaires. Il est dit uniaxe car les axes longs des colonnes pointent tous dans la même direction de l'espace, ici perpendiculairement au substrat (Figure 1 (a)). L'autre orientation unidirectionnelle est l'alignement planaire uniaxe. Elle correspond à la configuration où les domaines colonnaires hexagonaux sont non seulement parallèles au substrat mais aussi entre eux (Figure 1 (b)). C'est donc cette dernière caractéristique qui différencie cet alignement de l'ancrage planaire dégénéré où les domaines colonnaires pointent dans différentes directions de l'espace (mais toujours parallèlement au substrat).

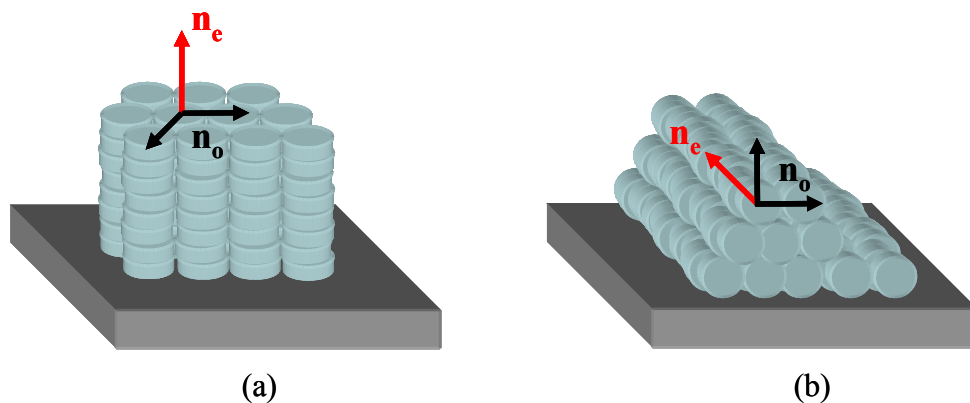


Figure 1 : Représentation schématique des deux types d'alignement uniaxe possibles pour un film de CLC : (a) l'ancrage homéotrope et (b) l'ancrage planaire uniaxe.

L'alignement planaire uniaxe est obtenu en déposant au préalable sur le substrat une fine couche de Téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) qui joue le rôle de couche d'orientation. La méthode de dépôt du polymère ainsi que son effet sur l'orientation de composés discotiques à cœur pérylène sont discutés en première partie de ce chapitre. Ce procédé d'alignement ainsi que la stratégie de détermination des propriétés optiques qui

s'ensuit ont été développés dans la thèse d'Emilie Charlet [1]. Les CLC étant des milieux uniaxes, avec par définition l'existence d'un axe optique unique, ils possèdent deux indices optiques : l'indice extraordinaire \tilde{n}_e dans la direction de l'axe optique, et l'indice ordinaire \tilde{n}_o dans la direction perpendiculaire. Les films de CLC alignés en ancrage planaire uniaxe présentent de grands domaines où les deux indices sont orientés dans deux directions de l'espace bien précises (Figure 1). Des mesures d'absorption optique de ces échantillons permettent alors de déterminer les propriétés optiques de ces matériaux. Le rapport dichroïque, la biréfringence et les indices optiques complexes anisotropes du CLC *Pe4C12EH* calculés sur l'ensemble du spectre du visible sont ainsi exposés dans le second paragraphe. L'intérêt grandissant pour ces matériaux nécessite en effet une caractérisation détaillée de leurs propriétés optiques. Enfin, dans la perspective de réaliser un polariseur optique, des cristaux liquides ont été mélangés puis alignés sur des substrats recouverts de Téflon. Différentes molécules dichroïques ont également été incorporées dans ces mélanges afin de couvrir une plus grande partie du spectre du visible. Les résultats obtenus sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

1. Alignement planaire uniaxe sur Téflon

1.1. Composé étudié : le dérivé pérylène *Pe4C12EH*

Les propriétés optiques du CLC *Pe4C12EH* à cœur pérylène et aux chaînes tétraesters (voir chapitre I) ont été déterminées. Ce composé possédant uniquement des chaînes aliphatiques, il est considéré comme relativement symétrique et peu polaire. Il présente une phase CLC hexagonale à température ambiante avec une température de clarification $T_{CLC-iso} = 126^\circ\text{C}$. Son absorption se situe dans le vert. Il est intéressant de noter que pour un autre composé discotique à cœur pérylène possédant uniquement des chaînes aliphatiques ramifiées éthylhexyle (le CLC *Pe4CEH*), un alignement planaire uniaxe des colonnes n'a jamais été obtenu avec la méthode d'orientation décrite dans le paragraphe suivant. Par ailleurs, comme précisé au chapitre II, aucun film à ancrage homéotrope n'a jamais été obtenu sur ce composé pour des couches d'épaisseur submicronique. En effet, la transition d'ancrage vers un

alignement planaire est trop rapide lors du recuit thermique pour conserver un alignement homéotrope. De plus, aucune transition d'ancrage planaire – homéotrope par confinement avec une couche d'argent n'a été observé sur le CLC *Pe4C12EH*.

1.2. Protocole expérimental d'alignement sur Téflon

Afin d'obtenir des films de CLC alignés en ancrage planaire uniaxe sur des distances macroscopiques, une couche de Téflon est déposée sur les lames de verre avant le dépôt du CLC par spin-coating. Les substrats recouverts de PTFE ont alors la capacité d'induire la croissance orientée de nombreux matériaux. Cette méthode d'alignement se montre très efficace pour orienter des polymères, des monomères, ou encore des petites molécules organiques et inorganiques déposées en phase vapeur ou en solution [1]. Elle présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes d'orientation comme sa facilité de mise en œuvre ou encore son faible coût. De plus, le poids moléculaire élevé du Téflon, sa transparence en film mince, la rigidité de la chaîne polymère, sa température de fusion élevée ($T \sim 327^\circ\text{C}$) et son caractère chimique inerte rendent cette technique particulièrement intéressante pour aligner une grande variété de matériaux. L'utilisation de Téflon comme couche d'orientation se révèle ainsi efficace pour orienter des cristaux liquides nématiques, avec l'observation de domaines macroscopiques présentant une orientation homogène du directeur [3]. Cette méthode d'alignement a ensuite été reprise pour aligner des CLC [4]. Les films ainsi orientés présentent alors une forte anisotropie de leurs propriétés optiques [5] et électroniques [6][7]. Dans ce dernier cas, les valeurs de mobilités de charges dépendent fortement de la direction de dépôt du Téflon. La technique précise employée dans cette étude pour aligner les films minces de CLC en ancrage planaire uniaxe s'inspire de la référence [3]. Elle a été développée plus précisément au laboratoire au cours de la thèse d'Emilie Charlet [1]. Elle est détaillée dans la partie suivante.

Après avoir trempées environ 24 h dans un bain d'acide sulfochromique, les lames de verre sont abondamment rincées à l'eau distillée. Elles sont ensuite déposées sur une plaque chauffante à 270°C . Un barreau cylindrique de Téflon sur lequel est posée une masse de 3.2 kg est ensuite frotté à une vitesse de 0.22 mm/s sur une première lame chauffée pour nettoyer grossièrement le barreau de Téflon (voir Figure 2). Ensuite, le substrat définitif est à son tour

frictionné par le barreau de Téflon dans les mêmes conditions. Grâce à la pression exercée par la masse et la plaque qui chauffe à une température où le Téflon commence à devenir mou, les chaînes de polymère viennent se déposer sur la lame de verre par friction mécanique.

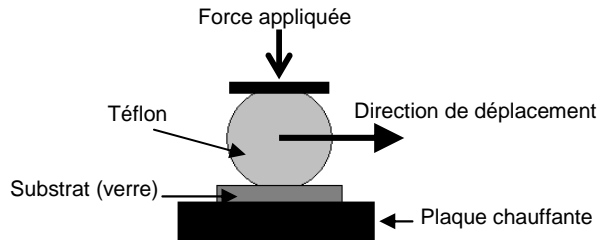


Figure 2 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour déposer la couche de Téflon sur un substrat. Schéma inspiré de la référence [3].

La couche de Téflon déposée selon cette méthode présente de grandes inhomogénéités. Elle est constituée d'un enchaînement de bandes de PTFE de largeurs et d'épaisseurs variables orientées suivant la direction de friction [8]. Ceci a été confirmé par des mesures d'imagerie en AFM réalisées par Hassan Saadaoui (voir Figure 3). Bien que l'épaisseur de cette couche soit très inhomogène, elle reste cependant inférieure à 25 nm dans ces conditions de dépôt. Par conséquent, la contribution de la couche de Téflon peut être négligée lors des mesures d'épaisseur des films par AFM. Les épaisseurs des films de CLC indiquées comprennent donc la participation de la couche de Téflon. Cette faible épaisseur présente aussi l'avantage de rendre la couche de polymère quasi-transparente avec une biréfringence considérée négligeable par rapport à celle des CLC. L'observation par microscopie optique polarisée des films minces de CLC orientés avec cette méthode ne sera donc pas gênée par la présence de la couche de Téflon.

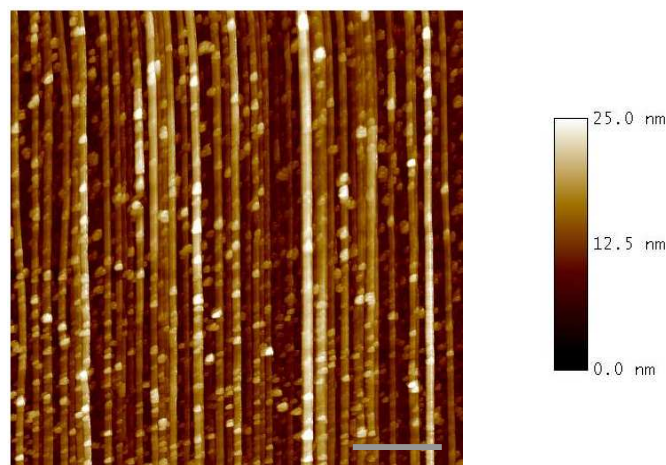


Figure 3 : Image AFM d'une couche de Téflon déposée sur une lame de verre selon la méthode décrite dans ce paragraphe. Les axes des chaînes de Téflon sont parfaitement orientés selon la direction de friction (verticale sur la figure). La rugosité est d'environ 25 nm (voir l'échelle sur la droite de la figure), ce qui indique que la couche de Téflon est inhomogène en épaisseur. La barre d'échelle représente 1 µm.

Les CLC sont ensuite déposés par spin-coating sur les lames de verre recouvertes de Téflon dans les conditions décrites au chapitre II.. Les films de CLC orientés présentent une texture avec une biréfringence relativement uniforme caractéristique d'un ancrage planaire uniaxe, bien distincte de la texture poudreuse d'un ancrage planaire dégénéré (voir Figure 4).

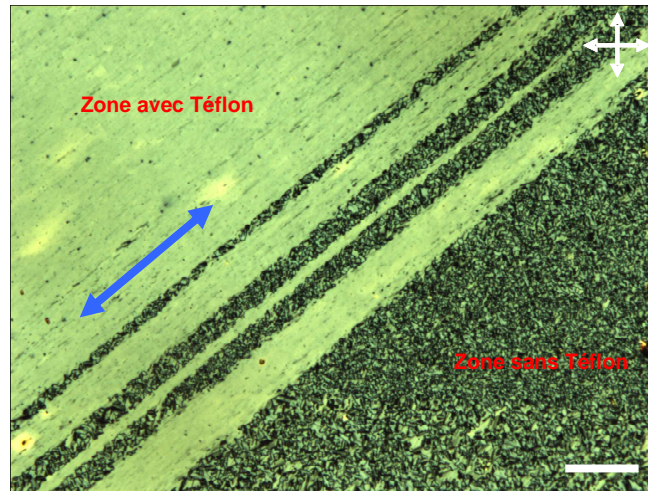


Figure 4 : Cliché de microscopie optique polarisée d'un film mince de composé *Pe4C12EH* déposé sur une couche de Téflon orientée à 45° des polariseurs (double flèche). Sur la zone de gauche, le CLC s'est déposé sur le Téflon. Par conséquent, il présente une biréfringence uniforme, contrairement à la zone de droite sans Téflon qui affiche une texture poudreuse. La barre d'échelle représente 100 µm.

1.3. Orientation des colonnes sur Téflon

Suivant le CLC, les colonnes s'orientent parallèlement ou perpendiculairement aux chaînes de PTFE [1][5]. Pour déterminer la direction de l'axe optique du composé *Pe4C12EH* par rapport à la direction du Téflon, une lame onde a été utilisée sous microscope polarisée. Celle-ci permet de distinguer les axes lent et rapide du CLC. En effet, si la direction de son axe lent coïncide avec celle de l'axe lent de l'échantillon, une couleur d'addition bleue sera observée. Au contraire, si la direction de son axe lent coïncide avec celle de l'axe rapide de l'échantillon, une couleur de soustraction jaune apparaîtra [1]. Il suffit ensuite d'identifier quel axe (rapide ou lent) du composé porte son indice ordinaire ou extraordinaire. Le composé *Pe4C12EH* présente une biréfringence négative, c'est-à-dire $n_e < n_o$. La vitesse dans le milieu étant définie par $v = \frac{c}{n}$ avec c la vitesse de la lumière dans le vide, on peut en déduire que $v_o < v_e$. L'axe lent correspond donc à l'axe ordinaire du CLC et l'axe rapide à son

axe extraordinaire. La Figure 5 présente les clichés de microscopie polarisée du composé *Pe4C12EH* après insertion d'une lame onde dont la direction de l'axe lent est parallèle (Figure 5 (1)-b) ou perpendiculaire (Figure 5 (2)-b) à la direction de dépôt du Téflon. Une couleur verte est observée lorsque la direction de dépôt du Téflon coïncide avec celle de l'axe lent de la lame onde, alors qu'une couleur orange est observée pour la direction du Téflon perpendiculaire à celle de l'axe lent de la lame onde. Cette légère modification des couleurs d'addition et de soustraction respectivement bleue et jaune normalement observées est causée par l'absorption optique du composé *Pe4C12EH* se situant dans le vert. Ces observations suggèrent cependant que les axes lent et rapide du CLC *Pe4C12EH* sont orientés respectivement parallèlement et normalement au Téflon. L'axe ordinaire se situe donc dans la direction de dépôt du Téflon, alors que l'axe extraordinaire associé à l'axe optique du CLC se trouve dans la direction normale au Téflon. En microscopie polarisée, une extinction est observée lorsque l'un des polariseurs coïncide avec la direction de dépôt du Téflon.

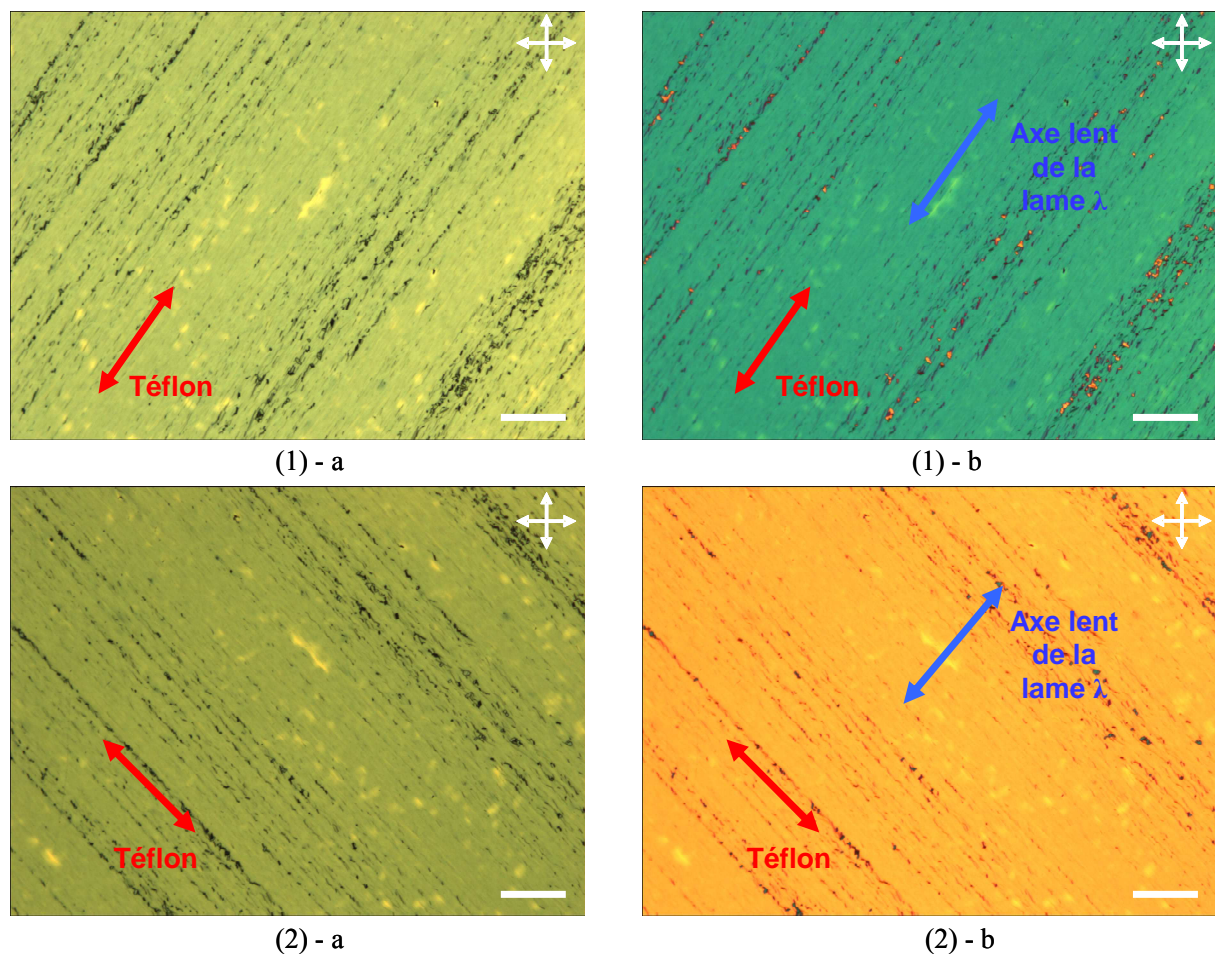


Figure 5 : Clichés de microscopie optique d'un film de CLC *Pe4C12EH* aligné sur Téflon pris entre polariseurs croisés ((1)-a et (2)-a) et après insertion d'une lame λ dont l'axe lent est orienté parallèlement ((1)-b) et perpendiculairement ((2)-b) au Téflon. La barre d'échelle représente 100 μm .

Pour améliorer l'alignement uniaxe des colonnes, un recuit thermique à des températures inférieures à la température de clarification du composé est appliqué [4]. Plus précisément, le recuit est réalisé à des températures se situant autour de $T = 110^{\circ}\text{C}$ pendant quelques heures (typiquement 4 h). Les paramètres exacts sont ajustés en fonction de l'évolution de la texture optique du film de CLC. A ces températures, le composé se trouve encore dans sa phase CLC hexagonale mais sa viscosité étant diminuée, un réarrangement des colonnes est observé. Cette réorganisation se traduit par la disparition de nombreux défauts ainsi qu'une homogénéisation globale de la texture optique (comparaison entre les Figure 6 (1)-a et (2)-a). De plus, les observations entre polariseurs croisés montrent une extinction plus nette lorsque la direction du dépôt de Téflon coïncide avec celle d'un des polariseurs, démontrant que l'alignement uniaxe des colonnes s'est amélioré avec le recuit (voir Figure 6 (1)-b et (2)-b).

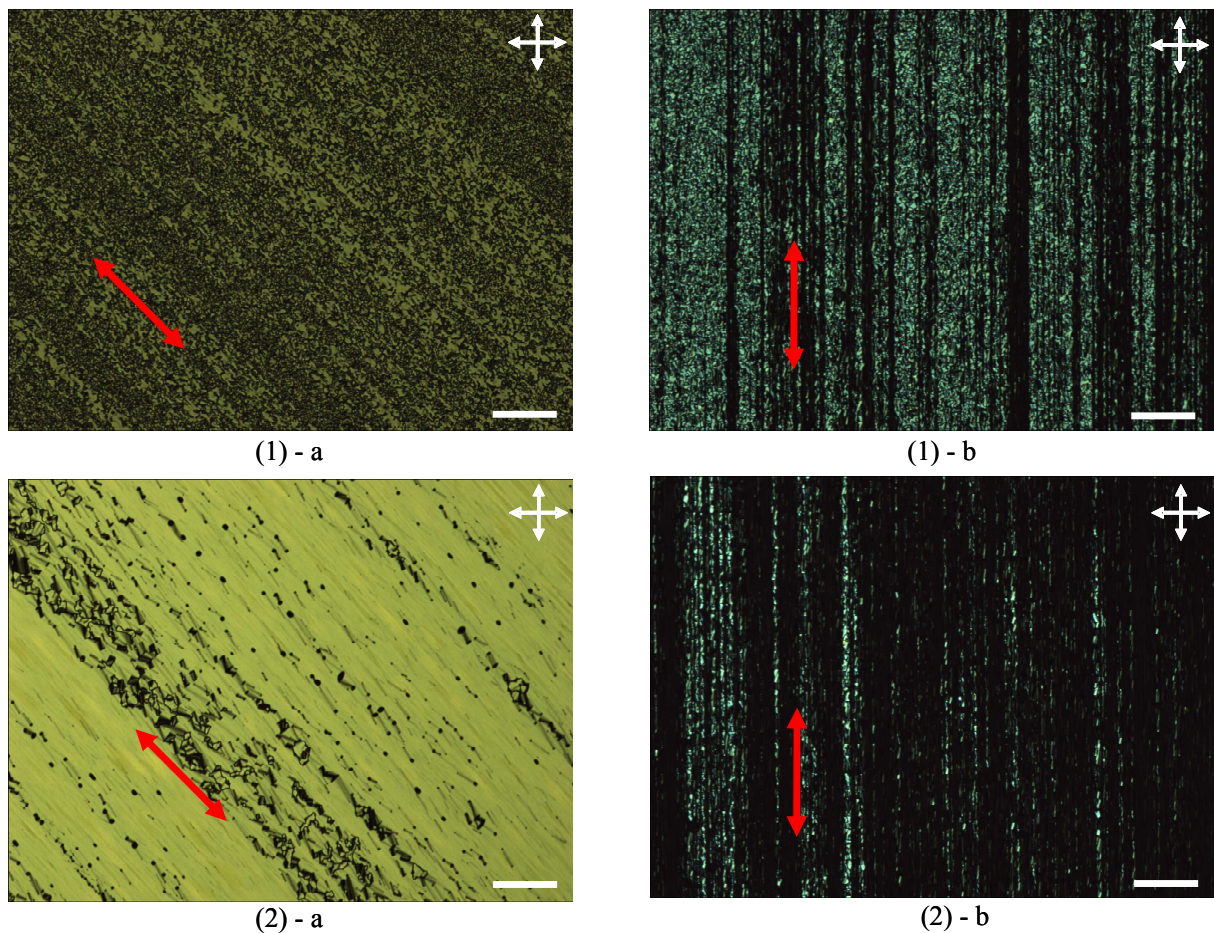


Figure 6 : Evolution de la texture d'un film de composé Pe4C12EH déposé sur Téflon lors d'un recuit thermique d'environ 4 h à $T = 110^{\circ}\text{C}$ observée en microscopie optique polarisée. Les clichés (1)-a et (1)-b ont été pris directement après le dépôt du film alors que les clichés (2)-a et (2)-b ont été pris après le recuit. Une diminution du nombre de joints de grain ainsi qu'une homogénéisation de la biréfringence sont observées après recuit sur les clichés pris avec la direction de dépôt du Téflon à 45° des polariseurs (clichés (1)-a et (2)-a). Parallèlement, une meilleure extinction est observée après recuit sur les clichés pris lorsque la direction de dépôt du Téflon coïncide avec un des polariseurs (clichés (1)-b et (2)-b). La barre d'échelle représente $50 \mu\text{m}$.

Cependant, ces traitements thermiques s'avèrent délicats avec l'apparition de zones démouillées. En effet, le Téflon étant un matériau possédant une très faible tension de surface ($\gamma_{\text{Téflon-air}} = 20.49 \text{ mN/m}$ [9]), les films de CLC vont avoir tendance à démouiller facilement à haute température. Un compromis doit donc être trouvé entre l'amélioration de l'alignement des colonnes et le démouillage.

1.4. Comparaison avec l'orientation sur Téflon du composé pérylène *PePEG*

Dans la thèse d'Emilie Charlet [1], il est montré que le composé à cœur pérylène *PePEG* s'aligne également bien sur une couche de Téflon. Cependant, l'axe optique se situe cette fois dans une direction parallèle aux chaînes de polymère, contrairement au CLC *Pe4C12EH* pour lequel les colonnes s'orientent perpendiculairement au Téflon. Ce résultat peut paraître surprenant étant donné que la structure chimique de ces deux composés ne diffère que par la nature de leurs chaînes périphériques. En effet, alors que le CLC *Pe4C12EH* possède uniquement des chaînes aliphatiques (éthylhexyle et dodécyle), le CLC *PePEG* présente des chaînes oligoéthylèneglycol. Cette caractéristique rend ce dernier légèrement polaire, contrairement à la molécule *Pe4C12EH* apolaire. Cette polarité est probablement accentuée par la longueur différente de ses chaînes oligoéthylèneglycol qui rendent le composé *PePEG* asymétrique (voir § 4.2.2 du chapitre I). La différence entre ces deux CLC provient donc de leur polarité due à la nature et à la taille de leurs chaînes périphériques. De façon plus générale, les CLC légèrement polaires (par exemple les composés pérylènes imidoesters et *PePEG*) s'alignent en ancrage planaire avec les colonnes parallèles au Téflon, contrairement aux composés apolaires (par exemple les composés pérylènes tetraesters *Pe4C8EH* et *Pe4C12EH* et le composé pyrène *Py4CEH*) qui s'orientent également en ancrage planaire mais cette fois avec les colonnes perpendiculaires aux chaînes de polymère. Dans la littérature actuelle concernant l'alignement de CLC sur une couche de Téflon, les colonnes sont trouvées dans la grande majorité des cas parallèles à la direction de dépôt du polymère [4][6][7]. Cependant, l'équipe au laboratoire a mis en évidence une organisation des colonnes différente (parallèle et perpendiculaire au Téflon) pour deux CLC possédant des paramètres de maille identiques [5].

Il est admis depuis les travaux de Wittmann qu'il existe principalement deux mécanismes responsables de l'alignement de matériaux sur une couche de Téflon [10] :

- Premièrement, une croissance épitaxiale conventionnelle est fréquemment évoquée. L'orientation du composé déposé est dans ce cas déterminée par la correspondance entre ses paramètres de maille et ceux du PTFE, en plaçant de façon préférentielle certains de ses plans cristallins en contact avec le polymère [11]. Ce type de croissance ne peut malheureusement pas expliquer les différents comportements observés sur le Téflon pour des CLC possédant des paramètres de maille identiques [1][5].
- Deuxièmement, un mécanisme de grapho-épitaxie semble également participer à l'alignement du composé déposé. Ce type de croissance met en jeu la topographie du Téflon. Les irrégularités structurales du polymère comme les marches et les défauts présents à sa surface peuvent agir sur l'orientation du matériau qui croît dessus [10].

Dans la plupart des cas, ces deux mécanismes semblent agir en association. Cependant, la littérature apprend que d'autres mécanismes de croissance sont également en mesure d'influencer l'orientation du composé déposé. Dans certains cas, l'alignement semble dépendre de la structure moléculaire du matériau qui croît. Par exemple, un léger changement dans la structure chimique d'un colorant [12] ou dans la taille de cristaux d'alcanes [13] influence fortement l'orientation du composé sur la couche de Téflon. Or ces effets ne sont pas attendus dans le cadre d'une croissance grapho-épitaxiale. Ces observations suggèrent l'existence d'un mécanisme d'épitaxie à une dimension (1D) basé sur la formation d'interactions intermoléculaires à courte portée avec les chaînes de PTFE (« épitaxie moléculaire ») [14]. Précisément, il semble que certains matériaux puissent croître avec une forte épitaxie 1D dans la direction perpendiculaire au Téflon, avec en plus un alignement le long de la chaîne polymère [15]. En considérant un tel mode de croissance épitaxiale quasi-2D, des changements mineurs dans la structure chimique de la molécule peuvent avoir une influence sur l'orientation du composé déposé. Dans la référence [15], les auteurs proposent par exemple de changer la longueur des chaînes périphériques pour contrôler l'orientation du système.

Dans notre cas, le changement radical d'orientation (de 90°) des colonnes par rapport au Téflon observé suivant la polarité de la molécule peut trouver un début d'explication dans

le cadre d'un tel mécanisme de croissance épitaxiale moléculaire mettant en jeu des interactions intermoléculaires de type Van der Waals. En effet, en dépit du caractère apolaire de la surface du Téflon, certaines molécules sont en mesure de ressentir l'effet du dipôle dû aux groupements CF_2 par l'intermédiaire d'interactions de type dipôle induit – dipôle induit. Ces forces dites dispersives sont dues à des interactions entre des moments dipolaires instantanés (soient des dipôles induits) causées par des fluctuations de charges spontanées entre molécules voisines. Elles sont toujours attractives. Les interactions dispersives entre les groupements CF_2 perpendiculaires à la chaîne de Téflon et les chaînes polarisables de certains CLC vont alors être maximisées pour une configuration « en ligne » observée lorsque les molécules discotiques sont perpendiculaires au polymère. Dans cette situation, les colonnes se situent donc parallèlement au Téflon. Ce type de mécanisme de croissance a déjà été observé pour des composés possédant un groupement périphérique polaire rattaché à un grand cœur aromatique [16]. Par contre, il n'explique pas l'orientation des colonnes perpendiculaires au PTFE dans le cas de CLC non-polaires. Un début d'explication pourrait se baser sur l'existence d'interactions répulsives entre le Téflon et les chaînes aliphatiques. En effet, des mesures AFM ont permis de mettre en évidence des forces de Van der Waals uniquement de type répulsives entre une surface de PTFE et des sphères d'aluminium et de silice [17]. Celles-ci mènent à l'existence d'une distance minimale en dessous de laquelle les corps ne peuvent pas se rapprocher. Une autre étude également menée par AFM a démontré que le type d'interactions (attractive ou répulsive) crée entre le Téflon et des sphères d'or colloïdales dépend de la polarité du milieu dans lequel ils se trouvent [18]. Pour des liquides polaires (eau et éthanol), ces interactions sont attractives alors que pour des liquides apolaires (cyclohexane et dodécane), elles sont répulsives. Ces différents types d'interactions suivant le milieu dans lequel est placé le Téflon pourraient conduire dans notre cas à une organisation des colonnes dépendante de la polarité de la molécule discotique. Il est par exemple imaginable que les chaînes aliphatiques des composés non-polaires préfèrent éviter au maximum la direction coïncidant avec les groupements CF_2 . Ceci pourrait alors expliquer l'orientation de leurs colonnes perpendiculaires au Téflon. Une étude plus approfondie est cependant nécessaire pour confirmer ces hypothèses.

2. Détermination des propriétés optiques

Avec leur cœur aromatique de grande taille, la plupart des CLC synthétisés au laboratoire sont des composés fortement absorbant dans le spectre du visible. La forme géométrique des molécules discoïques rend l'absorption optique des CLC anisotrope. Celle-ci dépend de l'orientation des colonnes, et donc de l'axe optique, par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente. L'absorbance va atteindre ses valeurs maximale et minimale pour des polarisations respectivement perpendiculaire et parallèle aux colonnes. Cette dernière caractéristique rend les CLC potentiellement utilisables en tant que polariseurs optiques. Dans ce but, une caractérisation de leurs propriétés optiques est nécessaire, d'autant que peu de données expérimentales existent dans la littérature [5]. Il est alors nécessaire de travailler sur des films alignés en ancrage planaire uniaxe. Dans l'approximation d'un milieu uniaxe (comme c'est le cas pour les CLC), les indices optiques portés par les deux axes perpendiculaires à l'axe optique sont ramenés à un indice unique : l'indice ordinaire. Ce dernier se distingue de l'indice extraordinaire porté par l'axe optique du cristal liquide. Les CLC étant en plus des milieux absorbants, ils sont caractérisés par deux indices optiques complexes, l'indice extraordinaire $\tilde{n}_e(\lambda, T)$ dans la direction de l'axe optique et l'indice ordinaire $\tilde{n}_o(\lambda, T)$ dans la direction perpendiculaire, respectivement définis par :

$$\begin{aligned}\tilde{n}_o(\lambda, T) &= n_o(\lambda, T) + ik_o(\lambda, T) \\ \tilde{n}_e(\lambda, T) &= n_e(\lambda, T) + ik_e(\lambda, T)\end{aligned}\tag{Eq. III - 1}$$

où la partie réelle n est liée à la vitesse d'une l'onde lumineuse dans le milieu et la partie imaginaire k , appelée coefficient d'extinction, est reliée à l'absorption du composé.

Dans la configuration planaire uniaxe, l'axe optique du CLC se trouve dans le plan du substrat. En conséquent, les deux indices optiques sont portés par des axes qui pointent dans des directions de l'espace bien définies parallèles à ce plan. La détermination de ces indices ne peut donc se faire qu'à l'aide d'échantillons orientés de façon uniaxe. Les films à ancrage homéotrope ne peuvent pas être exploités dans ce but puisqu'ils ne permettent pas de visualiser l'indice extraordinaire n_e qui, dans cette configuration, ne se situe pas dans le plan du substrat. L'ensemble des propriétés optiques du CLC peut être déterminé à partir des mesures d'absorption sur des échantillons alignés en ancrage planaire uniaxe. Le rapport

dichroïque de chaque film est directement déduit des mesures d'absorbance en lumière polarisée. Il permet de remonter au paramètre d'ordre orientationnel du cristal liquide. La biréfringence fonction de la longueur d'onde est aussi calculée à partir des valeurs d'absorption et finalement, les indices optiques du CLC sont aussi déterminés par l'intermédiaire de la relation intégrale de Kramers-Kronig.

2.1. Spectres d'absorption et calcul du paramètre d'ordre

L'absorbance du film de CLC *Pe4C12EH* orienté en ancrage planaire uniaxe est évaluée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Unicam UV-Vis spectrometer, UV 4-500) pour différentes directions de polarisation de la lumière incidente. Les spectres sont mesurés entre deux polariseurs parallèles orientés parallèlement, perpendiculairement ou à 45° par rapport à l'axe optique de l'échantillon (Figure 7). Ils correspondent respectivement aux notations $A_{//}$, A_{\perp} et A_{45} .

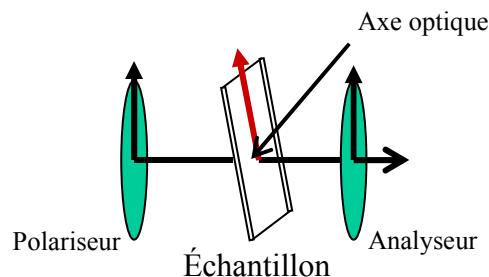


Figure 7 : Géométrie de mesure des spectres d'absorption des films à ancrage planaire uniaxe placés entre deux polariseurs parallèles. Schéma tiré de la référence [1].

La ligne de base est réalisée avec une lame de verre sur laquelle a été déposée une couche de Téflon identique à celle servant de couche d'orientation pour les films de CLC, ceci afin d'éviter les effets dus au substrat. L'absorbance est mesurée à une vitesse de 120 nm/min sur une gamme de longueurs d'onde allant de 350 nm à 700 nm. Les spectres d'absorption sont ensuite normalisés par l'épaisseur du film mesurée par AFM, soit ici : $462 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$. La contribution dans l'épaisseur de la couche de Téflon est négligée puisque celle-ci rentre dans les barres d'erreur de l'épaisseur du film mesurée par AFM. Les spectres polarisés et normalisés du film non recuit sont présentés en Figure 8. L'absorption présente

une forte anisotropie selon la direction de polarisation de la lumière incidente. En effet, l'absorbance est supérieure pour une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique, soit $A_{\perp} > A_{//}$. Cette propriété nommée dichroïsme linéaire est quantifiée par le rapport dichroïque A_{DO} définie par :

$$A_{DO}(\lambda_0) = \frac{A_{\perp}(\lambda_0)}{A_{//}(\lambda_0)} \quad \text{Eq. III - 2}$$

Cette valeur est calculée au maximum d'absorption λ_0 . Pour le CLC *Pe4C12EH* non recuit, le rapport dichroïque A_{DO} est de 4.12 à $\lambda_0 = 459$ nm.

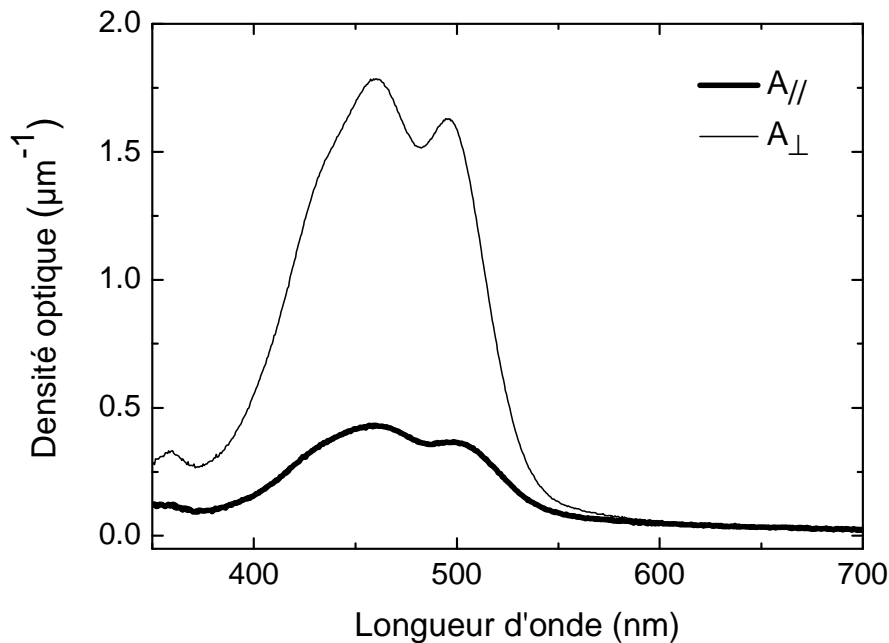


Figure 8 : Absorption du film non recuit de composé *Pe4C12EH* orienté en ancrage planaire uniaxe sur Téflon. Les spectres ont été mesurés entre deux polariseurs parallèles placés parallèlement ($A_{//}$) et perpendiculairement (A_{\perp}) à l'axe optique du CLC et normalisés par l'épaisseur du film ($e = 462 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$).

Un recuit thermique à une température comprise entre $T = 110^{\circ}\text{C}$ et $T = 120^{\circ}\text{C}$ est ensuite appliqué au film pendant environ 5 h. L'apparition de petites zones démouillées nécessite une grande précaution avec la température de recuit appliquée. L'absorbance du film est de nouveau mesurée pour différentes directions de polarisation de la lumière incidente. Les spectres normalisés en épaisseur sont présentés en Figure 9. Alors que l'absorption pour une direction des polariseurs parallèle à l'axe optique a perdu en intensité, celle mesurée avec

les polariseurs perpendiculaires est devenue plus intense. L'anisotropie d'absorption est donc accentuée par le recuit. Le nouveau rapport dichroïque calculé confirme ceci puisqu'il est désormais de 9.44 à $\lambda_0 = 459$ nm. Cela signifie que l'alignement des colonnes s'est nettement amélioré avec le traitement thermique.

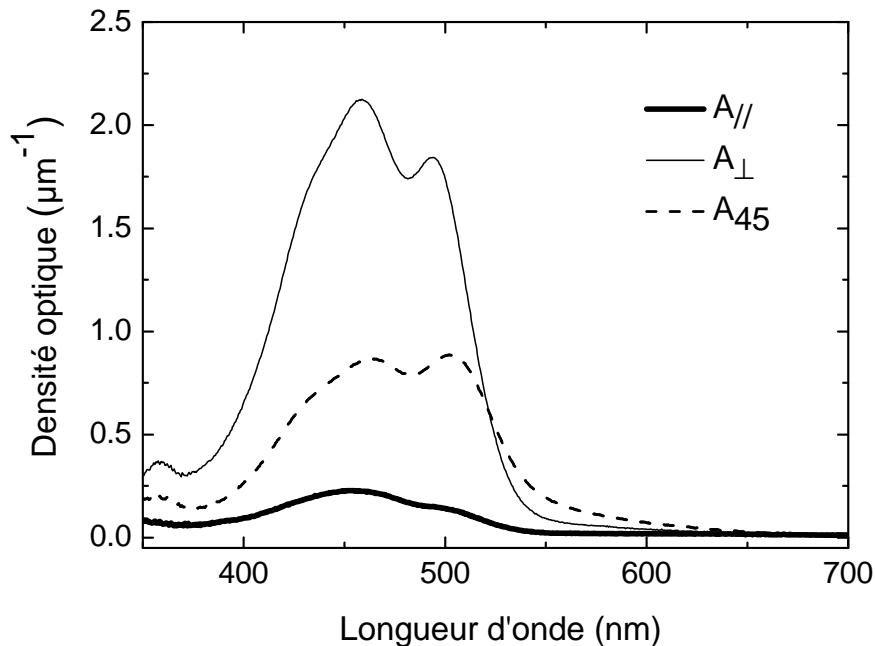


Figure 9 : Absorption du film recuit de composé Pe4C12EH orienté en ancrage planaire uniaxe sur Téflon. Les spectres ont été mesurés entre deux polariseurs parallèles placés parallèlement ($A_{//}$), perpendiculairement (A_{\perp}) et à 45° (A_{45}) de l'axe optique du CLC et normalisés par l'épaisseur du film ($e = 462 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$).

La qualité de l'alignement des colonnes sur Téflon peut être quantifiée à l'aide du paramètre d'ordre orientationnel S . Ce dernier peut être calculé grâce aux spectres d'absorption polarisés. Il détermine le degré d'alignement des molécules discotiques et donc la capacité du Téflon à aligner le CLC. D'après les références [5], [19] et [20], le paramètre d'ordre orientationnel S_T du moment de transition de la molécule peut être calculé grâce à l'équation :

$$S_T = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + 2A_{\perp}} = \frac{1 - A_{DO}}{1 + 2A_{DO}} \quad \text{Eq. III - 3}$$

Le paramètre d'ordre orientationnel S_T du moment de transition est relié au paramètre d'ordre orientationnel S des molécules par la formule :

$$S_T = \frac{S \cdot (2 - 3 \sin^2 \beta)}{2} \quad \text{Eq. III - 4}$$

où β représente l'angle entre le moment de transition et l'axe court de la molécule discotique (Figure 10).

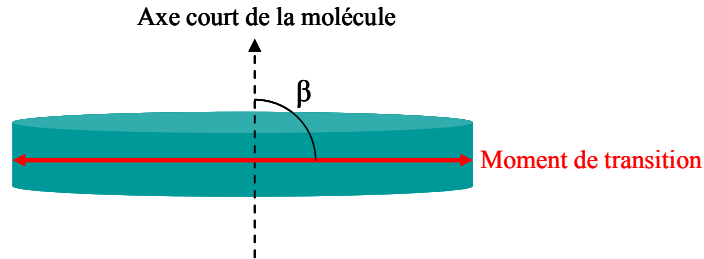


Figure 10 : Représentation schématique de la molécule discotique et de l'angle β entre son axe court et son moment de transition.

Pour des molécules constituées de cœurs aromatiques à base de noyaux benzéniques, le moment de transition est principalement dans le plan du disque et donc $\beta = 90^\circ$ [21][22]. Par conséquent, l'équation Eq. III - 4 peut se réduire à :

$$S = -2 \cdot S_T \quad \text{Eq. III - 5}$$

Pour un film de CLC *Pe4C12EH* d'épaisseur $e = 462 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ aligné sur une couche de PTFE, la valeur du paramètre d'ordre orientationnel S obtenue est de 0.85. Cette valeur élevée rend compte de l'efficacité du Téflon comme couche d'orientation pour le composé *Pe4C12EH*.

2.2. Influence de l'épaisseur des films sur l'alignement

Dans le but de déterminer l'épaisseur de cristal liquide correspondant à un alignement des colonnes optimal sur Téflon, les paramètres d'ordre orientationnel de films de CLC *Pe4C12EH* de différentes épaisseurs ont été calculés avant et après recuit thermique (Figure 11). Leur comparaison montre la tendance suivante. Tout d'abord, les films les plus minces semblent présenter spontanément, c'est-à-dire sans recuit thermique, un meilleur alignement

que les films plus épais. La couche de Téflon semble agir particulièrement sur l'interface du CLC en contact avec les chaînes de polymère. Son effet d'orientation pourrait ensuite décroître dans l'épaisseur du film. Par contre, les films les plus minces sont particulièrement sensibles au traitement thermique et ont tendance à rapidement démouiller. Par conséquent, leurs recuits sont très délicats à réaliser et ont un effet moins bénéfique sur l'alignement que dans le cas de films plus épais. Pour ces derniers, l'orientation spontanée est relativement faible mais peut être améliorée de façon significative par un traitement thermique. Finalement, un recuit permet d'obtenir, et ce quelque soit l'épaisseur, un très bon alignement des films de CLC sur Téflon.

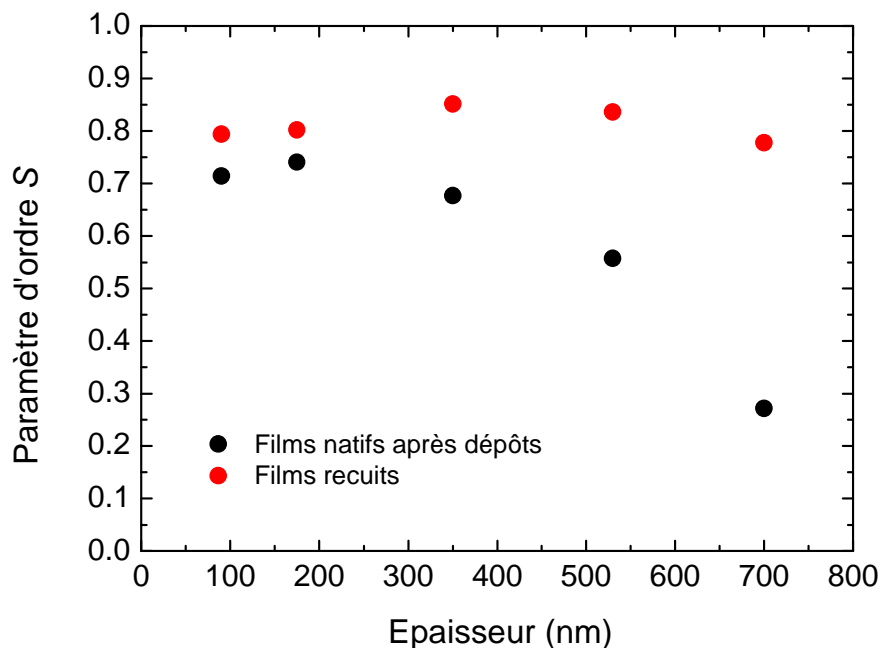


Figure 11 : Evolution du paramètre d'ordre orientationnel de films de CLC *Pe4C12EH* alignés en ancrage planaire uniaxe sur Téflon en fonction de l'épaisseur des films.

Un autre paramètre pouvant éventuellement influencer la qualité de l'alignement sur Téflon a été testé : le solvant dans lequel est déposé le CLC par spin-coating. Des films de composé *Pe4C12EH* sur Téflon ont ainsi été préparés dans de l'acétate d'éthyle qui, comme le chloroforme, est un bon solvant pour ce type de matériaux. Leur paramètre d'ordre a ensuite été calculé. Les valeurs obtenues sont équivalentes à celles trouvées pour les films réalisés dans du chloroforme. Le solvant dans lequel est préparée la solution de cristal liquide n'a donc pas d'influence notable sur la qualité de l'alignement des colonnes d'un film mince de CLC déposé sur une couche de Téflon.

2.3. Détermination de la biréfringence par les mesures d'absorption

La biréfringence du CLC $\Delta n(\lambda)$ fonction de la longueur d'onde λ peut être déduite de la valeur du retard de phase $\Delta\varphi(\lambda)$ entre les ondes ordinaire et extraordinaire grâce à la relation [23] :

$$\Delta\varphi(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(\lambda) \cdot e \quad \text{Eq. III - 6}$$

où e représente l'épaisseur de l'échantillon.

Or pour un composé dont l'axe optique est orienté d'un angle α par rapport à la direction des polariseurs, le retard de phase $\Delta\varphi(\lambda)$ est relié à la transmittance $t(\lambda)$ par la relation [24] :

$$t(\lambda) = \left(t_{//}(\lambda) \cdot \cos^4 \alpha + t_{\perp}(\lambda) \cdot \sin^4 \alpha + \frac{\sqrt{t_{//}(\lambda)t_{\perp}(\lambda)}}{2} \cdot \cos(\varphi(\lambda)) \cdot \sin^2(2\alpha) \right) \quad \text{Eq. III - 7}$$

où $t_{//}(\lambda)$ et $t_{\perp}(\lambda)$ représentent respectivement la transmittance pour une lumière incidente polarisée parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique du matériau, la transmittance étant facilement déduite des mesures d'absorption par la relation :

$$t(\lambda) = 10^{-A(\lambda)} \quad \text{Eq. III - 8}$$

Pour un angle $\alpha = 45^\circ$, l'équation Eq. III - 7 se simplifie en :

$$\cos(\varphi(\lambda)) = \frac{4 \cdot t_{45}(\lambda) - [t_{//}(\lambda) + t_{\perp}(\lambda)]}{2 \cdot \sqrt{t_{//}(\lambda)t_{\perp}(\lambda)}} \quad \text{Eq. III - 9}$$

où $t_{45}(\lambda)$ représente la transmittance pour une lumière incidente polarisée à 45° de l'axe optique du matériau.

Le spectre de dispersion de la biréfringence du CLC *Pe4C12EH* est présenté en Figure 12. La partie hachurée correspond à la bande d'absorption du composé. Sa largeur est définie par la largeur à mi-hauteur du maximum d'absorption. Le spectre met bien en évidence le phénomène de dispersion anormale observé dans cette gamme de longueurs d'onde avec une

augmentation de la biréfringence quand la longueur d'onde augmente ($\frac{dn}{d\lambda} > 0$). Au contraire, hors de cette zone hachurée, une diminution de la biréfringence est observée quand la longueur d'onde augmente ($\frac{dn}{d\lambda} < 0$), ce qui correspond à une dispersion normale [23].

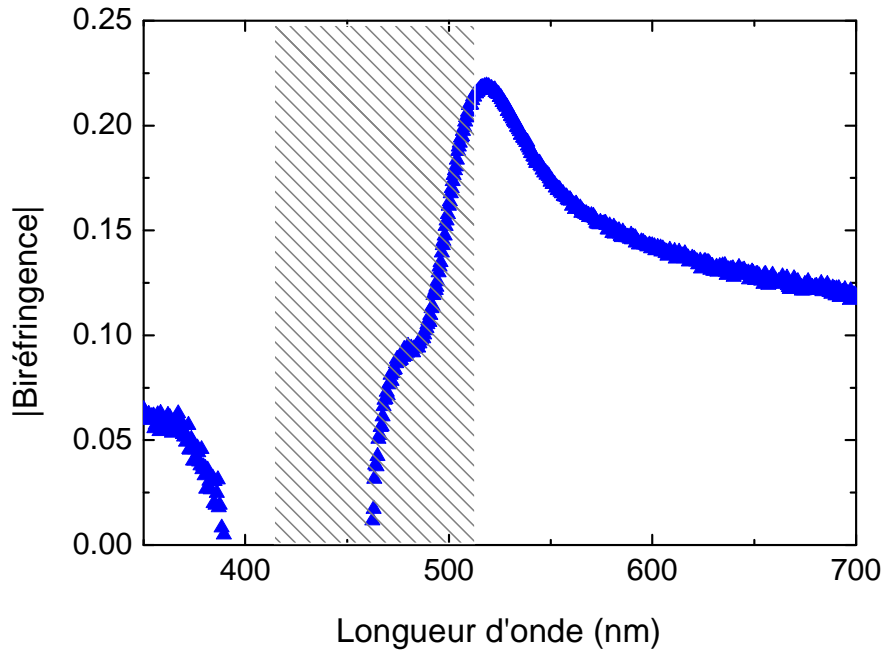


Figure 12 : Valeur absolue de la biréfringence fonction de la longueur d'onde pour le CLC Pe4C12EH déposé en film mince sur une couche de Téflon déterminée à partir des mesures d'absorption. La partie hachurée correspond à la bande d'absorption du composé.

2.4. Calcul des indices de réfraction par les relations de Kramers-Kronig

Les CLC étant des milieux absorbant, leurs deux indices optiques $\tilde{n}_e(\lambda, T)$ et $\tilde{n}_o(\lambda, T)$ possèdent une partie réelle $n(\lambda, T)$ et une partie imaginaire $k(\lambda, T)$ telles que :

$$\tilde{n}_e(\lambda, T) = n_e(\lambda, T) + ik_e(\lambda, T)$$

$$\tilde{n}_o(\lambda, T) = n_o(\lambda, T) + ik_o(\lambda, T)$$

Eq. III - 10

Toutes les mesures ayant été effectuées à température ambiante, les indices optiques dépendent ici uniquement de la longueur d'onde λ . La détermination des deux indices de réfraction $n_e(\lambda)$ et $n_o(\lambda)$ est possible en utilisant les relations de Kramers-Kronig. Celles-ci sont assez couramment employées pour la détermination des propriétés optiques de matériaux telles que la susceptibilité diélectrique, la permittivité diélectrique ou encore les indices de réfraction [25]. Ces relations ne peuvent être appliquées à une fonction que si celle-ci représente la transformée de Fourier d'un processus linéaire et causal. Elles établissent une relation fondamentale entre la partie réelle et la partie imaginaire de certaines fonctions linéaires complexes suivant la transformée de Hilbert. Dans le cas présent, cela donne :

$$n(\lambda_i) = n(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\lambda_i^2 k(\lambda)}{\lambda(\lambda_i^2 - \lambda^2)} d\lambda \quad \text{Eq. III - 11}$$

où $n(\infty)$ est une constante générée lorsque l'intégrale est calculée sur un intervalle $[0 ; +\infty]$ et P la valeur principale de Cauchy de l'intégrale.

2.4.1. Détermination des coefficients d'extinction

D'après l'équation Eq. III - 11, il est tout d'abord nécessaire pour déterminer les indices optiques de calculer les coefficients d'extinction extraordinaire $k_e(\lambda)$ et ordinaire $k_o(\lambda)$. Ces derniers sont directement déduits de l'absorbance en lumière polarisée puisqu'ils sont liés par la relation [23] :

$$k(\lambda) = \frac{\lambda \cdot \ln(10) \cdot A(\lambda)}{4\pi \cdot e} \quad \text{Eq. III - 12}$$

La direction de l'indice extraordinaire \tilde{n}_e se trouvant selon le grand axe des colonnes, c'est-à-dire parallèle à l'axe optique de l'échantillon, $k_{//}(\lambda)$ représente le coefficient d'extinction extraordinaire $k_e(\lambda)$. Par analogie, $k_{\perp}(\lambda)$ correspond au coefficient d'extinction ordinaire $k_o(\lambda)$. Les spectres des coefficients d'extinction extraordinaire $k_e(\lambda)$ et ordinaire $k_o(\lambda)$ calculés grâce à l'équation Eq. III - 12 sont présentés en Figure 13.

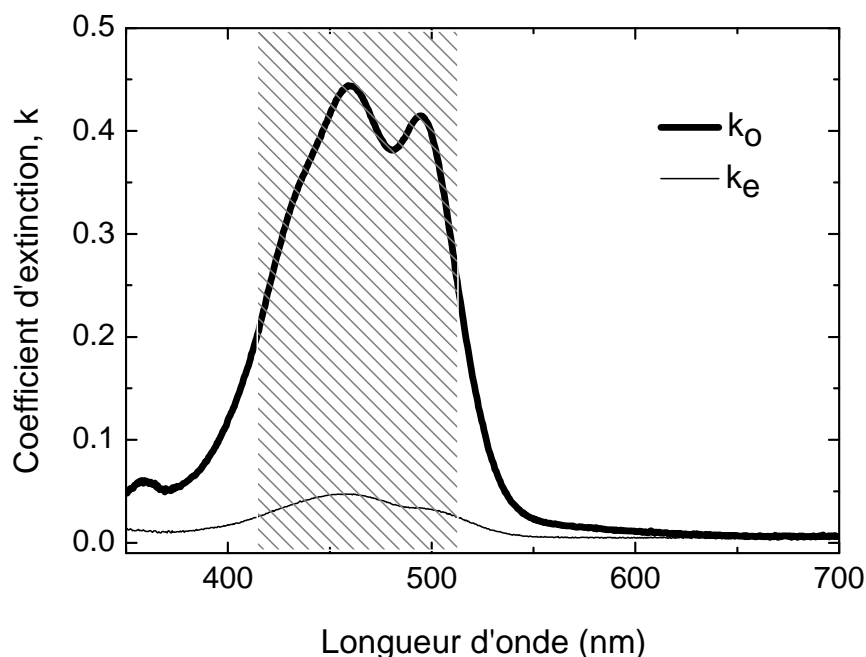


Figure 13 : Coefficients d'extinction extraordinaire et ordinaire $k_e(\lambda)$ et $k_o(\lambda)$ du composé Pe4C12EH calculés à partir des spectres d'absorbance $A_{\parallel}(\lambda)$ et $A_{\perp}(\lambda)$. La partie hachurée correspond à la bande d'absorption du composé.

L'absorbance du composé ayant été mesurée uniquement dans la partie du spectre du visible, soit entre $\lambda_{min} = 350$ nm et $\lambda_{max} = 700$ nm, le calcul des deux coefficients d'extinction se limite aussi à ces deux valeurs. Par conséquent, l'intégrale de Cauchy ne peut être déterminée que sur l'intervalle fermé $[\lambda_{min} ; \lambda_{max}]$. D'après la référence [26], l'approximation suivante peut être faite dans ce cas :

$$n_e(\lambda_i) = n_e^{offset} + \frac{2}{\pi} P \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{\lambda_i^2 k_e(\lambda)}{\lambda(\lambda_i^2 - \lambda^2)} d\lambda$$

Eq. III - 13

$$n_o(\lambda_i) = n_o^{offset} + \frac{2}{\pi} P \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{\lambda_i^2 k_o(\lambda)}{\lambda(\lambda_i^2 - \lambda^2)} d\lambda$$

où n^{offset} est une constante et $\lambda_{min} \leq \lambda_i \leq \lambda_{max}$.

Pour minimiser les erreurs sur la détermination des indices optiques aux limites, il est nécessaire que $k(\lambda_{min}) = k(\lambda_{max}) = 0$. En pratique, il est donc important que les valeurs des indices de réfraction en bord de domaine soient proches de zéro.

L'intégrale de Cauchy de l'équation Eq. III - 13 est ensuite évaluée numériquement à l'aide du logiciel Matlab sur toute la gamme de longueurs d'onde du spectre du visible. Il ne manque plus que les valeurs des constantes n^{offset} pour la détermination finale des indices de réfraction $n_e(\lambda)$ et $n_o(\lambda)$.

2.4.2. Evaluation des constantes n^{offset}

La détermination des constantes n^{offset} est possible si l'on connaît les indices de réfraction $n_e(\lambda)$ et $n_o(\lambda)$ pour une longueur d'onde donnée. Or deux équations incluent ces inconnues :

- i. La biréfringence mesurée par le compensateur de Berek à trois longueurs d'onde différentes (voir page 123) et définie par :

$$\Delta n = n_e - n_o \quad \text{Eq. III - 14}$$

- ii. L'indice de réfraction d'un film à ancrage planaire dégénéré qui peut être assimilé à celui d'une poudre à deux dimensions (voir chapitre II) avec un indice moyen approximé comme une moyenne des indices de réfraction extraordinaire et ordinaire :

$$n_{moyen}(\lambda) = \frac{n_e(\lambda) + n_o(\lambda)}{2} \quad \text{Eq. III - 15}$$

Cet indice peut être déterminé par ellipsométrie, une méthode optique non destructive de mesure des propriétés optiques et des épaisseurs de films minces. Son principe est basé sur le changement d'état de la polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur la surface de l'échantillon, ici le système substrat – film mince. En ajustant certains paramètres comme l'état de surface du substrat, il est possible de déduire, à l'aide d'une modélisation numérique, l'indice de réfraction du film mince. La mesure a été réalisée à température ambiante sur un ellipsomètre à annulation (Ellipsomètre Ep3-MW, Nanofilm, Allemagne) à la longueur d'onde donnée de 635 nm. Un film mince de composé *Pe4C12EH* a donc été préparé dans le but de déterminer son indice moyen n_{moyen} . Il a été déposé par spin-coating sur un wafer de silicium. Ces substrats sont recouverts d'une fine couche d'oxyde natif d'environ 2 nm d'épaisseur. L'échantillon est passé à l'ellipsomètre sans être recuit et par conséquent orienté en ancrage planaire dégénéré. L'indice obtenu est donc une moyenne réalisée sur un grand

nombre de petits domaines à ancrage planaire. Bien que l'ellipsomètre soit en mesure de donner l'indice de réfraction, l'épaisseur et le coefficient d'extinction à 635 nm pour un même échantillon, il est préférable de connaître ces deux dernières données pour limiter les approximations et ainsi minimiser l'erreur sur l'indice de réfraction. L'épaisseur de cet échantillon a ainsi été mesurée par AFM. Une valeur $e = 172 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ a été trouvée. Pour déterminer le coefficient d'extinction, il a été nécessaire de réaliser un autre film afin de mesurer son absorbance. Un nouveau film non recuit de composé *Pe4Cl2EH* déposé sur une lame de verre a donc été étudié par spectrophotométrie UV-visible (Figure 14). La valeur de son absorbance à 635 nm est : $A(\lambda = 635) = 0.07$. L'équation Eq. III - 12 nécessitant la connaissance de l'épaisseur du film, celle-ci a été mesurée par AFM : $e = 211 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Grâce à la mesure de l'absorbance et de l'épaisseur de l'échantillon, le coefficient d'extinction à 635 nm a pu être déterminé. Sa valeur est : $k_{moyen}(\lambda = 635) = 3.86 \times 10^{-2}$. Ce film possédant aussi un ancrage planaire dégénéré, cette valeur est transposable pour le calcul de l'indice de réfraction du film réalisé sur silicium.

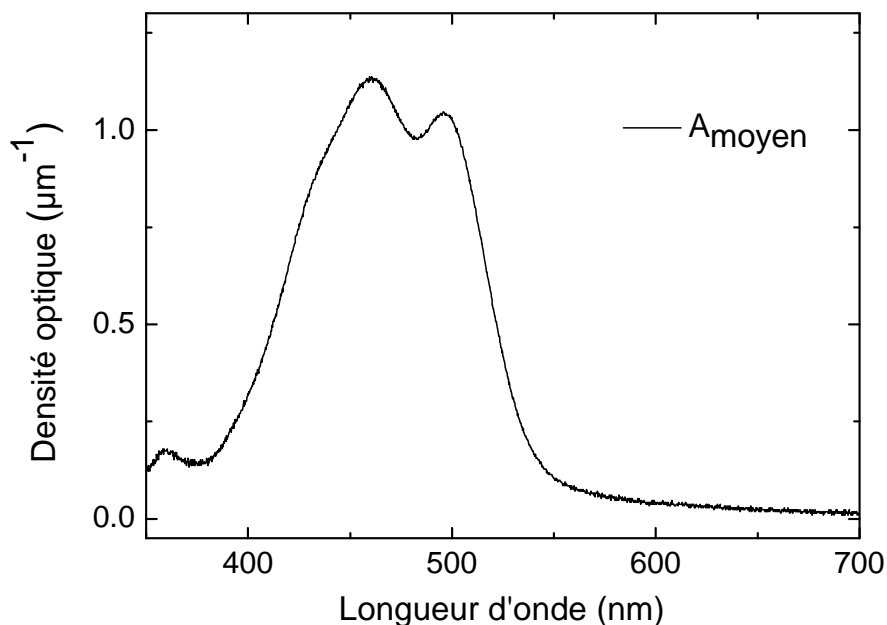


Figure 14 : Absorption d'un film non recuit de composé *Pe4Cl2EH* à ancrage planaire dégénéré. Le spectre a été normalisé par l'épaisseur du film ($e = 172 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$).

L'épaisseur de l'échantillon ainsi que le coefficient d'extinction du composé *Pe4Cl2EH* étant désormais connus, l'indice de réfraction moyen n_{moyen} peut être déterminé par ellipsométrie. Sa valeur à 635 nm est :

$$n_{moyen}(\lambda = 635) = 1.545 \pm 0.012$$

En combinant les équations Eq. III - 14 et Eq. III - 15, les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire sont donnés par :

$$\begin{cases} n_e(\lambda) = n_{moy}(\lambda) + \frac{\Delta n(\lambda)}{2} \\ n_o(\lambda) = n_{moy}(\lambda) - \frac{\Delta n(\lambda)}{2} \end{cases} \quad \text{Eq. III - 16}$$

Il paraît pertinent d'introduire dans ces équations la valeur de la biréfringence $\Delta n(\lambda)$ mesurée sur une zone précise bien orientée, plutôt que celle calculée grâce aux mesures d'absorption. La valeur $\Delta n(\lambda)$ introduite provient donc de mesures locales réalisées avec un compensateur de Berek. Ce dispositif est constitué d'une lame de calcite taillée parallèlement à l'axe optique. Suivant l'inclinaison de celle-ci, le déphasage φ introduit va compenser celui de l'échantillon. En connaissant l'épaisseur de l'échantillon, on peut ainsi remonter à la biréfringence du composé puisque $\varphi = \Delta n \cdot e$. Etant donné que la biréfringence est dépendante de la longueur d'onde, le compensateur de Berek s'utilise en lumière monochromatique. Trois filtres interférentiels ont été utilisés : l'un à 490 nm, l'autre à 550 nm et le dernier à 654 nm. La biréfringence mesurée avec le compensateur de Berek est présentée en Figure 16. Bien qu'elle soit globalement en accord avec celle déterminée grâce aux mesures d'absorption, elle présente des valeurs légèrement supérieures. Par exemple, la biréfringence mesurée avec le compensateur de Berek à 654 nm est de 0.143, alors que celle calculée avec les valeurs d'absorption est de 0.127. Ceci est expliqué par le caractère local de cette mesure réalisée sur une zone bien orientée et sans défauts de l'échantillon. Au contraire, la biréfringence calculée à partir des spectres d'absorption est une valeur moyennée sur la zone sondée par le faisceau du spectrophotomètre. Celui-ci faisant environ quelques mm^2 , de nombreux défauts comme des joints de grain entre les domaines ou des zones non orientées sont inclus dans la mesure d'absorption et par suite dans le calcul de la biréfringence. La valeur de cette dernière mesurée à 490 nm est très délicate à estimer puisqu'elle se situe dans la gamme de longueurs d'onde où le composé absorbe. Le filtre à 654 nm est donc celui qui se rapproche le plus de 635 nm, longueur d'onde pour laquelle l'indice de réfraction moyen n_{moyen} a été calculé. La biréfringence variant peu à ces longueurs d'onde, l'approximation suivante est réalisée : $\Delta n(\lambda = 635) = \Delta n(\lambda = 654)$. Cette approximation est tout à fait acceptable puisqu'elle introduit une barre d'erreur d'environ 4 %, ce qui est négligeable par rapport aux barres d'erreur introduites principalement par les mesures d'ellipsométrie et également par la détermination de l'épaisseur du film par AFM.

Avec les valeurs de l'indice de réfraction moyen $n_{moyen}(\lambda = 635) = 1.545 \pm 0.012$ calculé par ellipsométrie et de biréfringence $\Delta n(\lambda = 654) = 0.143$ mesurée avec le compensateur de Berek, les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire à 635 nm peuvent être calculés à l'aide de l'équation Eq. III - 16. Avec ces valeurs et celles de l'intégrale de Cauchy évaluée numériquement, les constantes n_{offset} peuvent désormais être déterminées grâce aux équations Eq. III - 13 et Eq. III - 16. Leurs valeurs sont :

$$n_e^{offset} = 1.465$$

$$n_o^{offset} = 1.559$$

2.4.3. Dédution des indices de réfraction

Maintenant que les constantes n_{offset} sont connues, les indices de réfraction anisotropes fonction de la longueur d'onde du composé *Pe4C12EH* peuvent être déterminés. Les spectres des indices extraordinaire $n_e(\lambda)$ et ordinaire $n_o(\lambda)$ calculés grâce aux relations de Kramers-Kronig sont présentés en Figure 15. La barre d'erreur sur les valeurs obtenues est de ± 0.012 .

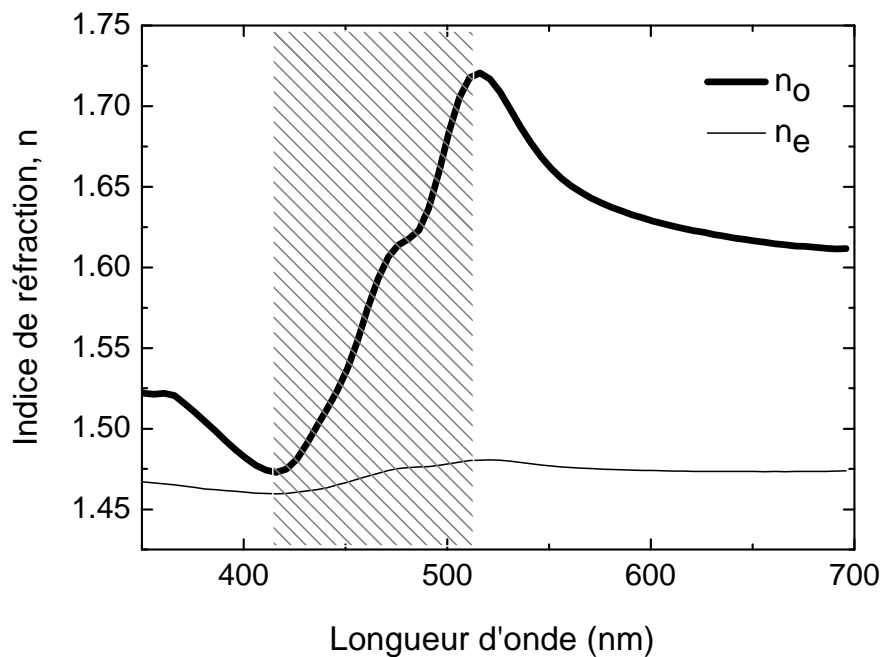


Figure 15 : Indices de réfraction extraordinaire $n_e(\lambda)$ et ordinaire $n_o(\lambda)$ du composé *Pe4C12EH* calculés à l'aide des relations de Kramers-Kronig. La barre d'erreur sur les valeurs obtenues est de ± 0.012 . La partie hachurée correspond à la bande d'absorption du composé.

La Figure 16 présente la biréfringence du composé *Pe4C12EH* fonction de la longueur d'onde déterminée par les différentes méthodes précédemment évoquées. La biréfringence obtenue grâce aux mesures d'absorption est exposée en bleu sur la Figure 16, celle estimée à partir des indices de réfraction déterminés par les relations de Kramers-Kronig est affichée en noir et celle mesurée avec le compensateur de Berek correspond aux points rouges. Bien qu'il existe un léger décalage entre les biréfringences estimées avec les différentes méthodes, les résultats obtenus sont globalement équivalents, avec notamment une variation des spectres similaire. La détermination de la biréfringence déduite des indices optiques obtenus par les relations de Kramers-Kronig faisant également appel aux spectres d'absorption, cette méthode constitue une vérification à posteriori de l'auto-cohérence de l'approche développée.

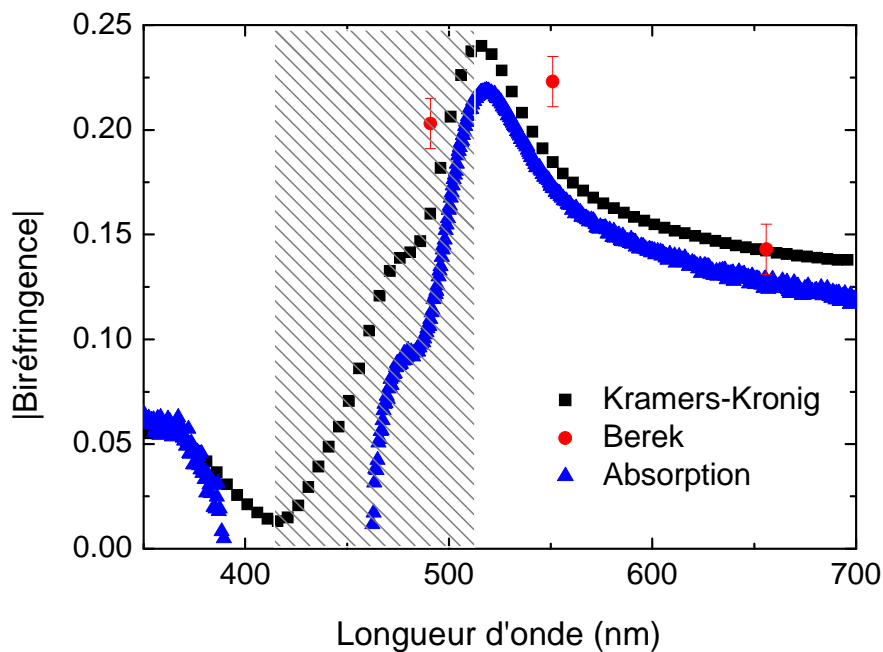


Figure 16 : Comparaison entre les biréfringences du composé *Pe4C12EH* obtenues à partir des mesures d'absorbance (courbe bleue), déduite des indices de réfraction obtenus par les relations de Kramers-Kronig (courbe noire) et mesurée avec le compensateur de Berek (points rouges). La partie hachurée correspond à la bande d'absorption du composé.

A partir de l'absorption optique d'un film de CLC orienté en ancrage planaire uniaxe à l'aide d'une couche de Téflon, il a été possible de déterminer les propriétés optiques d'un composé à cœur pérylène. Dans la partie suivante, il est montré que ce type d'alignement uniaxe peut également servir à la réalisation de dispositifs tels que des polariseurs optiques.

3. Mélanges de cristaux liquides colonnaires pour la réalisation d'un polariseur

En mélangeant différents CLC absorbant à diverses longueurs d'onde et présentant la même direction d'alignement sur une couche de Téflon, il devient envisageable de réaliser un polariseur optique couvrant une large partie du spectre du visible [27].

3.1. Mélanges miscibles de cristaux liquides colonnaires

Les composés discotiques destinés à la réalisation d'un polariseur optique doivent répondre à plusieurs conditions :

- Premièrement, il est nécessaire que les CLC présentent la même direction d'alignement sur Téflon, en s'orientant par exemple tous avec leurs colonnes perpendiculaires aux chaînes de PTFE.
- Ils doivent ensuite absorber le rayonnement à différentes longueurs d'onde, ceci afin de couvrir la plus large partie du spectre du visible.
- Enfin, il est souhaitable que les composés utilisés soient miscibles entre eux avec la formation d'une unique phase CLC hexagonale. En effet, une démixtion des CLC mènerait probablement à une détérioration de leur alignement. De plus, l'existence de plusieurs températures de clarification au cœur du mélange rendrait les recuits particulièrement délicats.

Dans la thèse d'Emilie Charlet [1], il est montré que le composé *Py4CEH* s'oriente avec les colonnes perpendiculaires au dépôt de Téflon, c'est-dire similairement au CLC *Pe4C12EH*. D'autre part, son maximum d'absorbance se situe vers 390 nm. Le composé *Pe4C12EH* présente lui un premier pic d'absorption aux alentours de 459 nm et un second vers 494 nm (Figure 9). Le mélange de ces deux CLC est donc en mesure de produire un

polariseur couvrant l'intervalle de longueurs d'onde compris entre environ 350 nm et 520 nm. Pour déterminer leur miscibilité, un mélange de ces composés a été caractérisé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par microscopie optique polarisée.

3.1.1. Caractérisation du mélange *Py4CEH-Pe4C12EH*

Un mélange des CLC *Py4CEH* et *Pe4C12EH* contenant un tiers en masse de composé *Py4CEH* a été préparé (il sera nommé dans suite *1/3Py4CEH-2/3Pe4C12EH*). Une telle composition permet d'obtenir une absorption constante sur l'intervalle de longueurs d'onde considéré (voir § 3.1.2). Afin de permettre une bonne homogénéisation, le mélange a été dissous dans du chloroforme puis chauffé à $T = 140^{\circ}\text{C}$ pour que les deux composés transitent dans leur phase liquide isotrope ($T_{CLC-iso}(Py4CEH) = 92^{\circ}\text{C}$ et $T_{CLC-iso}(Pe4C12EH) = 126^{\circ}\text{C}$). Le mélange a ensuite été analysé par calorimétrie différentielle à balayage. Le thermogramme DSC montre un seul pic de transition vers $T = 53^{\circ}\text{C}$ en montée en température au lieu des deux pics correspondant aux transitions de phase cristal-liquide – liquide isotrope de chaque composé (Figure 17). L'observation d'un pic de transition unique démontre la miscibilité totale entre les CLC *Py4CEH* et *Pe4C12EH*.

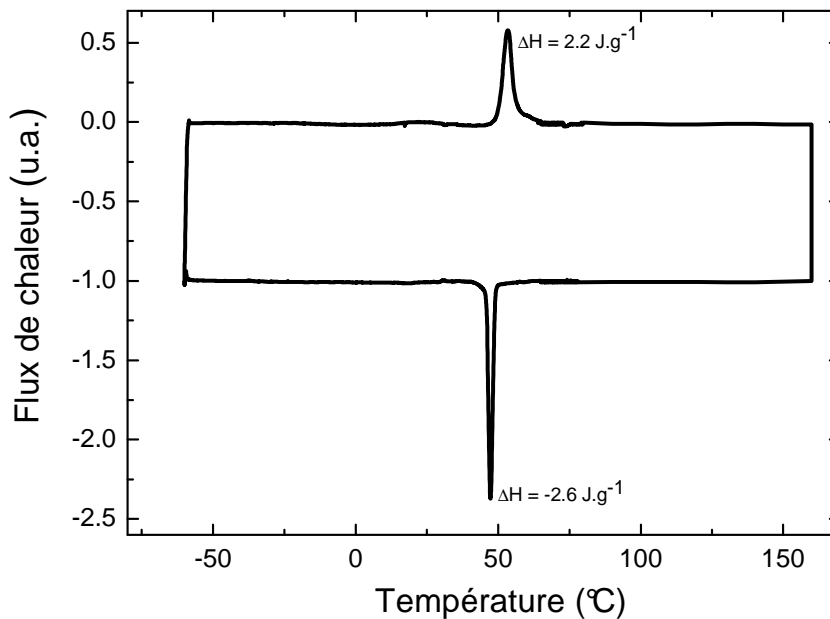


Figure 17 : Thermogramme DSC du mélange *1/3Py4CEH-2/3Pe4C12EH*. Un seul pic correspondant à une transition de phase cristal-liquide – liquide isotrope est observé vers $T = 53^{\circ}\text{C}$.

Pour déterminer la nature de la phase présente à température ambiante, un échantillon du mélange $1/3\text{Py}4\text{CEH}-2/3\text{Pe}4\text{C}12\text{EH}$ a été préparé entre lame et lamelle puis étudié par microscopie optique polarisée. En descendant en température à partir de la phase liquide isotrope présente au dessus de $T = 53^\circ\text{C}$, une croissance de germes présentant une symétrie six est observée (Figure 18). Cette nucléation s'étale sur une très large plage de températures, conséquence du mélange de différents composés. Ces domaines hexagonaux sont la signature d'une mésophase colonnaire hexagonale. Le mélange $1/3\text{Py}4\text{CEH}-2/3\text{Pe}4\text{C}12\text{EH}$ présente donc une phase CLC hexagonale à température ambiante et une phase liquide isotrope au dessus de $T = 53^\circ\text{C}$.

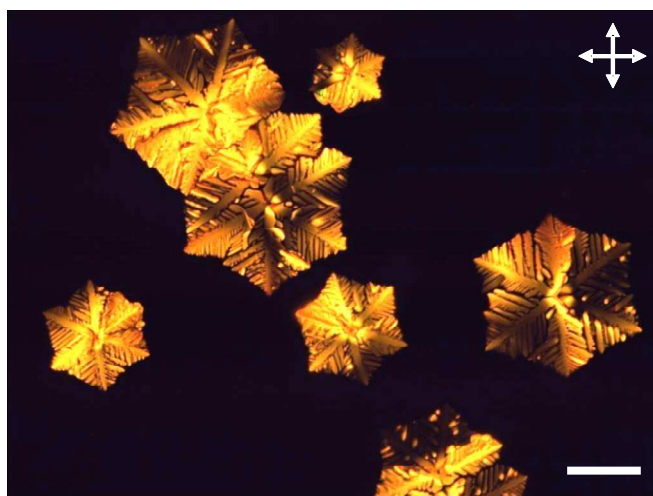


Figure 18 : Cliché de microscopie optique polarisée du mélange $1/3\text{Py}4\text{CEH}-2/3\text{Pe}4\text{C}12\text{EH}$ pris lors de la nucléation de la mésophase vers $T = 46^\circ\text{C}$. La symétrie six des germes est la signature d'une phase CLC hexagonale. La barre d'échelle correspond à $100\ \mu\text{m}$.

3.1.2. Alignement du mélange $\text{Py}4\text{CEH}-\text{Pe}4\text{C}12\text{EH}$ sur Téflon

Comme précisé auparavant, le mélange étudié contient un tiers de CLC $\text{Py}4\text{CEH}$ en masse afin d'obtenir une absorption homogène sur l'intervalle de longueurs d'onde considéré. Une solution de ce mélange a été préparée dans du chloroforme puis déposée par spin-coating sur une lame de verre recouverte de Téflon selon le protocole décrit au § 1.1. L'épaisseur de ce film est estimée à partir des courbes de calibration des composés $\text{Py}4\text{CEH}$ et $\text{Pe}4\text{C}12\text{EH}$ déposés dans du chloroforme. Cette approximation est possible car les pentes de ces courbes sont équivalentes à $\sim 10\%$ près (voir [1] et annexe du chapitre II).

L'absorbance du film a ensuite été mesurée avant recuit en lumière polarisée pour une direction des polariseurs parallèle ($A_{//}$) et perpendiculaire (A_{\perp}) à celui de l'axe optique du cristal liquide. Les spectres d'absorption polarisés sont présentés en Figure 19. Ils montrent que l'absorption A_{\perp} est supérieure à $A_{//}$. Le film de mélange 1/3Py4CEH-2/3Pe4C12EH présente donc un alignement planaire uniaxe avec les colonnes perpendiculaires au Téflon, similairement aux deux composés pris séparément. L'intensité de l'absorbance est équivalente à $\lambda \sim 400$ nm et $\lambda \sim 460$ nm, c'est-à-dire aux longueurs d'onde correspondant respectivement à l'absorption des composés Py4CEH et Pe4C12EH. L'absorbance dans la gamme de longueurs d'onde considérée est donc relativement homogène pour un mélange de cette composition massique (1/3Py4CEH-2/3Pe4C12EH). Un rapport dichroïque de 2.91 est calculé est à $\lambda_0 = 409$ nm. On suppose cependant que cette valeur peut être supérieure selon l'échantillon. Par exemple, des rapports dichroïques de 8.06 et de 2.07 ont été successivement trouvés sur des films préparés pour une autre composition d'un mélange Py4CEH-Pe4C12EH. Ceci démontre la reproductibilité limitée de l'alignement des films minces de CLC sur Téflon.

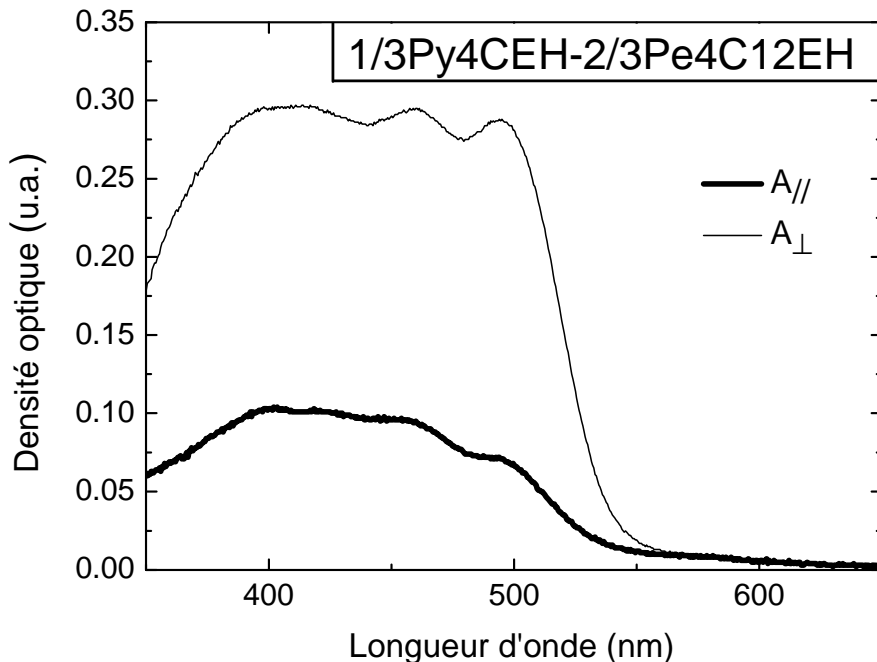


Figure 19 : Absorption d'un film du mélange 1/3Py4CEH-2/3Pe4C12EH d'environ 400 nm d'épaisseur orienté en ancrage planaire uniaxe sur Téflon. Les spectres ont été mesurés entre deux polariseurs parallèles placés parallèlement ($A_{//}$) et perpendiculairement (A_{\perp}) à l'axe optique du CLC. Un rapport dichroïque A_{DO} de 2.91 à $\lambda_0 = 409$ nm est déduit de ces spectres.

Un recuit à $T = 46^\circ\text{C}$ a ensuite été appliqué au film pendant environ 6 h. L'alignement n'est que très légèrement amélioré avec un rapport dichroïque équivalent au précédent ($A_{DO} = 3.55$ au lieu de 2.91). Il est possible que cette faible valeur soit en partie due à la présence de quelques zones démoillées causée par le recuit thermique. En effet, en traversant ces régions, la polarisation de l'onde lumineuse incidente ne sera pas affectée par le film de CLC. Or si ce dernier se comportait comme un polariseur parfait, aucune intensité lumineuse ne devrait être détectée dans la configuration où l'axe optique de l'échantillon est perpendiculaire à l'axe des deux polariseurs. La présence de zones démoillées entraîne donc une sous-estimation de l'absorption ainsi que du rapport dichroïque mesuré. Ceci confirme que les recuits appliqués sur les films minces de mélanges de CLC sont délicats avec l'apparition rapide de démoillage. De plus, la température de clarification du mélange *Py4CEH-Pe4C12EH* étant relativement basse ($T_{CLC-iso} = 53^\circ\text{C}$), les recuits sont réalisés à des températures proches de T_{amb} . Il est alors probable que les traitements thermiques ne soient pas aussi efficaces que dans le cas de matériaux possédant une température de clarification plus élevée.

Dans le but de pouvoir appliquer des recuits plus prononcés, un mélange *1/3Py4CEH-2/3Pe4C8EH* a été préparé puis déposé en film mince. Grâce à la température de clarification du CLC *Pe4C8EH* ($T_{CLC-iso} = 193^\circ\text{C}$) supérieure à celle du CLC *Pe4C12EH* ($T_{CLC-iso} = 126^\circ\text{C}$), cette nouvelle préparation transite en phase liquide isotrope vers $T = 125^\circ\text{C}$, soit environ 72°C au-dessus du mélange *1/3Py4CEH-2/3Pe4C12EH*. Malheureusement, un démoillage important du film est à nouveau observé lors du traitement thermique, ne permettant pas d'améliorer franchement l'alignement. Ceci pourrait être en partie dû à la coexistence de la mésophase avec la phase liquide isotrope sur une large gamme de températures dans le cas de tels mélanges. Il semble donc difficile d'améliorer de façon significative la qualité de l'alignement des films de mélange de CLC par recuit, ces derniers ne s'avérant pas aussi efficaces qu'avec les composés purs.

En réalisant des films orientés en ancrage planaire uniaxe de mélange de CLC absorbant à différentes longueurs d'onde dans le spectre du visible, un premier pas vers la réalisation d'un polariseur optique a été effectué. Malheureusement, ces films n'absorbent plus au-delà de 550 nm environ. La prochaine étape consiste donc à trouver des CLC absorbant aux grandes longueurs d'onde, comme c'est le cas pour les composés à cœur phtalocyanine par exemple. Ces composés doivent également présenter un alignement de qualité avec leur axe optique s'orientant perpendiculairement aux chaînes de Téflon. A

l'heure actuelle, aucun CLC synthétisé au laboratoire ne réunit ces deux caractéristiques. Il a donc fallu trouver un substitut à ce dernier. L'incorporation d'une molécule dichroïque absorbant aux grandes longueurs d'onde dans une matrice CLC alignée sur Téflon est alors apparue comme une solution alternative.

3.2. Mélanges de cristaux liquides colonnaires avec une molécule dichroïque

L'insertion de molécules dichroïques dans une matrice de cristaux liquides nématiques est un phénomène connu dans la littérature sous le nom de « guest-host effect » [28]. Lorsqu'il se trouve incorporé dans une mésophase, le colorant va s'aligner avec son axe long orienté dans une direction spécifique déterminée par le directeur du cristal liquide. Les valeurs maximales des paramètres d'ordre S des mésophases nématiques ne dépassent que très rarement $S \sim 0.8$ [29]. Or ce type de valeur est usuellement trouvé pour les CLC comme les composés *Pe4C12EH* et *Py4CEH* [1] ($S = 0.85$ dans ces deux cas, voir § 2.1 et [1]). L'insertion d'un colorant absorbant aux grandes longueurs d'onde dans une matrice colonnaire hôte présentant un degré d'ordre aussi élevé pourrait donc être en mesure de produire un polariseur optique efficace couvrant une grande partie du spectre du visible.

Différentes molécules dichroïques fournies par la société NEMATEL absorbant à diverses longueurs d'onde ont ainsi été mélangées individuellement au CLC *Py4CEH*. Trois de ces colorants sont des anthraquinones, i.e. des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Malheureusement, aucune d'entre elles ne présente une quelconque orientation en étant déposée seule sur une couche de Téflon ou incorporée dans une matrice CLC. De plus, une démixtion importante a lieu avec le cristal liquide lorsqu'un recuit thermique est appliqué au film. La dernière molécule dichroïque testée est un composé azo dont le maximum d'absorption en solution se situe vers 487 nm. La formule chimique de ce colorant est montrée en Figure 20.

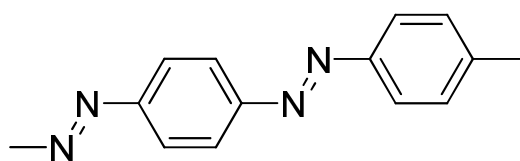


Figure 20 : Formule chimique du composé azo utilisé pour cette campagne d'expériences.

3.2.1. Incorporation de la molécule dichroïque azo dans une matrice hôte cristal liquide colonnaire

Dans un premier temps, un pourcentage massique de 10 % de la molécule dichroïque azo a été incorporé dans une solution de CLC *Py4CEH* solubilisée dans du chloroforme. Le mélange a ensuite été déposé par spin-coating sur une lame de verre recouverte de Téflon. Le film obtenu présente en microscopie optique polarisée une texture relativement similaire à celle d'un CLC orienté en ancrage planaire uniaxe sur une couche de PTFE (Figure 21 (a)). Des petits points brillants correspondant probablement à la molécule azo sont en plus observés.

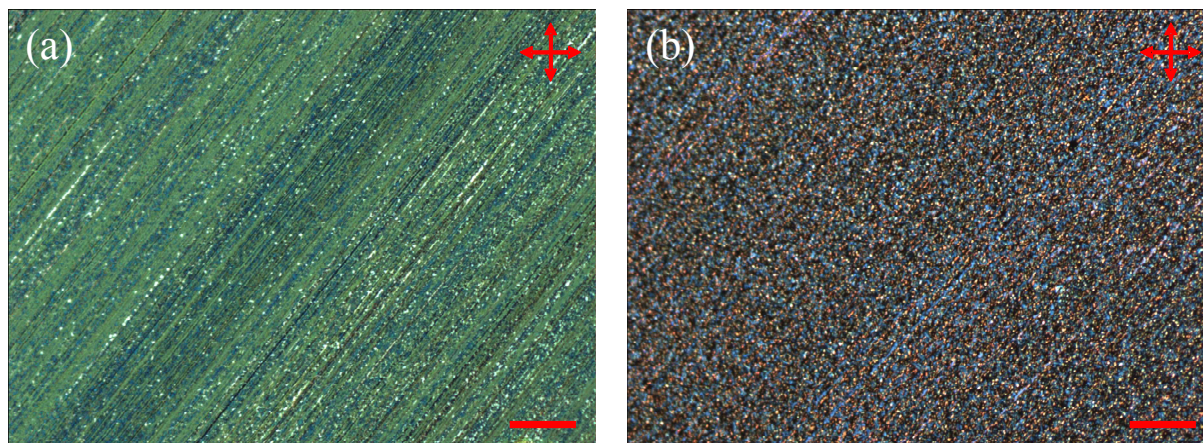


Figure 21 : Evolution de la texture d'un film de mélange *Py4CEH*-colorant à 10 % en masse de colorant azo d'environ 300 nm d'épaisseur orienté sur une couche de Téflon observée en microscopie optique polarisée avec la direction des polariseurs à 45° du dépôt de polymère. (a) Cliché pris après le dépôt du film ; (b) cliché pris après recuit. Une séparation de phase est observée entre la molécule dichroïque et le CLC.

L'absorption du film de mélange *Py4CEH*-colorant à 10 % en masse de colorant azo a ensuite été mesurée. Les spectres polarisés sont présentés en Figure 22. Ils montrent une absorption A_{\perp} supérieure à A_{\parallel} sur la gamme de longueurs d'onde considérée, et plus particulièrement sur l'intervalle compris entre 460 nm et 580 nm correspondant à l'absorption du colorant. Un rapport dichroïque A_{DO} de 24 est ainsi calculé à 549 nm, ce qui démontre le bon alignement de ce dernier. Par contre, les valeurs des absorptions A_{\parallel} et A_{\perp} vers 395 nm indiquent que l'ajout de la molécule azo semble diminuer la qualité de l'alignement du CLC *Py4CEH*. D'autres mélanges de différentes compositions ont ensuite démontré que plus la concentration en colorant est importante, moins le degré d'alignement du CLC est élevé. Les

régions constituées par la molécule dichroïque pourraient créer des défauts dans la matrice hôte cristal liquide qui aurait alors plus de mal à s'orienter sur la couche de Téflon.

Un recuit à $T = 60^\circ\text{C}$ a ensuite été appliqué au film pendant environ 2 h en portant une grande précaution sur l'apparition de démouillage. Une franche évolution de la texture est observée en microscopie optique polarisée (Figure 21 (b)). Une séparation de phase semble se produire entre la molécule dichroïque et le CLC lors du traitement thermique, même à des températures relativement basses comparées à $T_{CLC-iso}$. L'absorption du film est de nouveau mesurée suite à ce recuit. Elle montre que l'alignement du mélange est gravement détérioré, avec des absorptions $A_{//}$ et A_{\perp} très faibles et quasiment identiques menant à un rapport dichroïque non significatif.

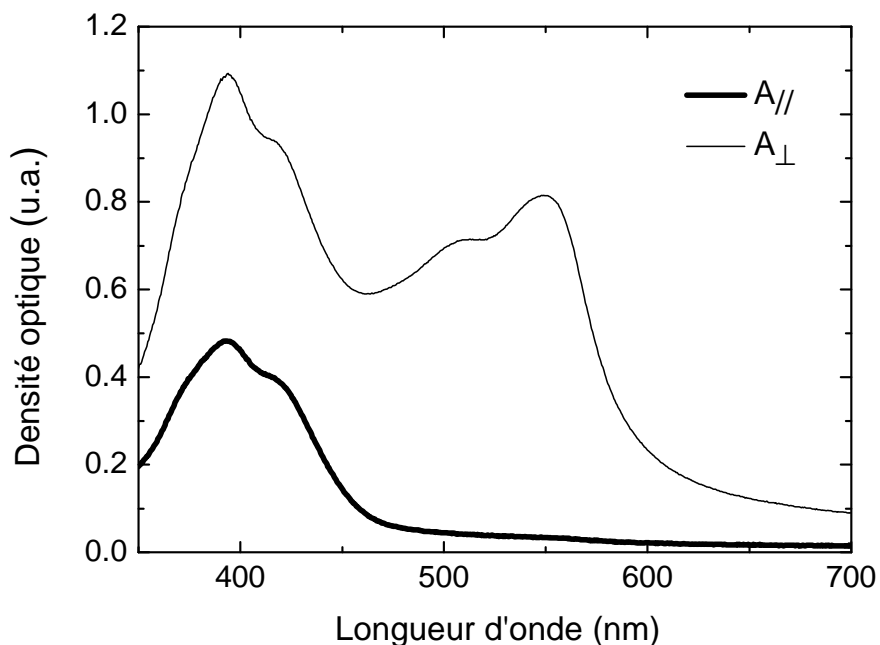


Figure 22 : Absorption d'un film non recuit du mélange Py4CEH-colorant à 10 % en masse de colorant azo d'environ 300 nm d'épaisseur orienté sur une couche de Téflon. Les spectres ont été mesurés entre deux polariseurs parallèles placés parallèlement ($A_{//}$) et perpendiculairement (A_{\perp}) à l'axe optique du cristal liquide. Un rapport dichroïque A_{DO} de 24 est calculé à $\lambda_0 = 549$ nm.

3.2.2. Comportement de la molécule dichroïque sur Téflon

Pour comprendre le véritable rôle de la matrice hôte CLC sur l'alignement de la molécule dichroïque, cette dernière a été déposée seule sur une couche de Téflon. Un film mince d'une concentration massique de 0.8 % a ainsi été préparé dans du chloroforme. Son

absorbance a ensuite été mesurée entre deux polariseurs placés parallèlement ($A_{//}$) et perpendiculairement (A_{\perp}) à la direction de dépôt du polymère. Les spectres polarisés sont présentés en Figure 23. Ils montrent une absorption $A_{//}$ nettement supérieure à A_{\perp} , signifiant que la molécule dichroïque s'oriente avec son moment de transition et donc son axe long parallèlement au PTFE. Le degré d'alignement est élevé avec un rapport dichroïque A_{DO} de 13.93 calculé à $\lambda_0 = 559$ nm. Le colorant s'aligne donc remarquablement bien de façon spontanée sur le Téflon. Il ne profite pas réellement de l'orientation de la matrice hôte CLC.

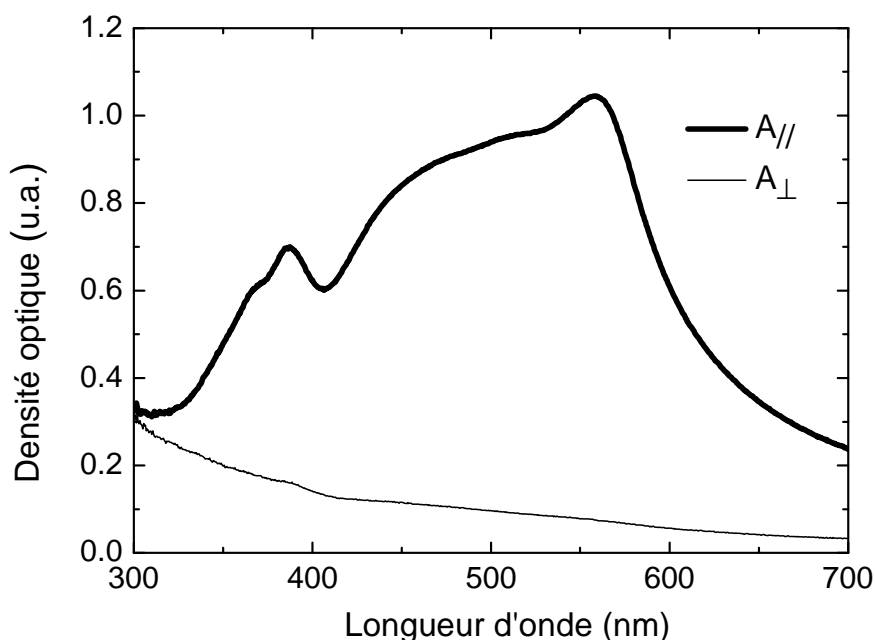


Figure 23 : Absorption d'un film de colorant azo non recuit dissout au préalable dans du chloroforme et déposé sur une lame de verre recouverte de Téflon. Les spectres ont été mesurés entre deux polariseurs parallèles placés parallèlement ($A_{//}$) et perpendiculairement (A_{\perp}) à la direction du dépôt du Téflon. Un rapport dichroïque A_{DO} de 13.93 est calculé à $\lambda_0 = 559$ nm.

Le recuit de ce film s'est avéré très néfaste avec une nette diminution de l'absorption de la molécule azo dont le pic principal a quasiment disparu. De plus, les spectres polarisés montrent que son alignement uniaxe a disparu. Le colorant semble donc fortement détérioré par le traitement thermique. Les observations de microscopie optique polarisée confirment cela avec un changement de texture suite au recuit montrant l'apparition de petits domaines très biréfringents qui pourraient correspondre à la cristallisation du composé azo. Le même type de phénomène a également été observé en laissant les films exposés à l'air pendant un ou deux jours à température ambiante. Le colorant semble donc cristalliser lors des recuits thermiques ou après une trop longue exposition à l'air. La séparation de phase observée

lorsque la molécule dichroïque est incorporée dans une matrice CLC hôte pourrait provenir de cette cristallisation.

Pour comprendre si cette démixtion ne provient pas d'une interaction spécifique entre le composé azo et le chloroforme, un autre solvant a été testé : l'acétate d'éthyle. Le film ainsi préparé présente une absorption différente de celle de l'échantillon déposé dans du chloroforme, avec un important décalage hypsochrome (i.e. vers les plus courtes longueurs d'onde) du maximum d'absorbance du colorant. Des spectres d'absorption similaires sont mesurés pour les films préparés dans de l'acétate d'éthyle sans couche de Téflon sur les substrats. Plus surprenant, on retrouve une absorption identique lorsque la molécule dichroïque est déposée dans du chloroforme en l'absence de PTFE (Figure 24). L'organisation du composé azo dans le chloroforme semble donc dépendre de la présence de Téflon, contrairement à celle observée dans l'acétate d'éthyle où le polymère n'influe pas sur le polymorphisme de la molécule dichroïque.

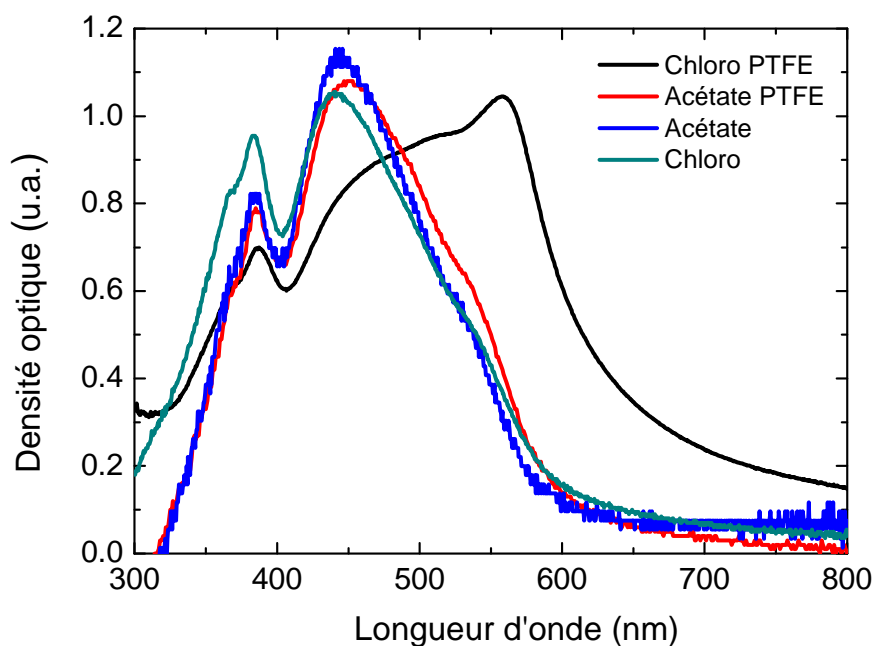


Figure 24 : Comparaison des absorptions des films de colorant azo préparés dans différents solvants avec ou sans présence de Téflon sur le substrat : chloroforme et acétate d'éthyle sur Téflon (courbes noire et rouge, respectivement) et ces deux mêmes solvants sans Téflon (courbes verte et bleue, respectivement).

A la vue de ces observations, il semblerait qu'une interaction spécifique se produise entre le composé azo, le chloroforme et le Téflon réunis. En réalité, l'absorption du colorant présente un décalage bathochrome (i.e. vers les grandes longueurs d'onde) quelque soit le solvant lorsque celui-ci est mélangé avec un CLC (comme les composés *Py4CEH* et

Pe4Cl2EH, par exemples). De plus, le traitement thermique d'un film de composé azo préparé dans de l'acétate d'éthyle (avec ou sans Téflon) entraîne un décalage bathochrome similaire. Le recuit semble donc induire une réorganisation marquée du colorant, tout comme une trop longue exposition à l'air. En résumé, le composé dichroïque azo présente un certain polymorphisme lorsqu'elle est déposée en film mince dépendant de plusieurs facteurs tels que :

- la nature du solvant et par suite la présence de Téflon sur le substrat.
- la présence de CLC.
- l'intensité du recuit thermique.
- le temps d'exposition à l'air.

En résumé de cette partie, une seule des quatre molécules dichroïques testées, un composé azo, présente un alignement sur Téflon en étant mélangée avec un CLC. En réalité, il s'avère que cette molécule s'oriente spontanément sur la couche de polymère, la matrice hôte CLC n'étant pas véritablement responsable de cet alignement. Enfin, ce composé azo montre un polymorphisme dépendant de nombreux facteurs et menant irrémédiablement à une séparation de phase très défavorable dans l'optique de réaliser un polariseur optique. Dans l'avenir, une étude structurale par diffraction des rayons X s'impose afin de déterminer ce polymorphisme.

Conclusion

En orientant un film mince de CLC en ancrage planaire uniaxe à l'aide d'une couche de Téflon, l'ensemble des propriétés optiques d'un composé discotique à cœur pérylène (le CLC *Pe4Cl2EH*) a pu être déterminé. La biréfringence a ainsi pu être déduite des spectres d'absorption polarisés sur l'ensemble du spectre du visible, tout comme les deux indices optiques complexes calculés par l'intermédiaire des relations de Kramers-Kronig. Ces valeurs ont ensuite été confirmées par des mesures locales de biréfringence réalisées avec un compensateur de Berek. Le calcul d'un paramètre d'ordre élevé [1] ($S = 0.85$) déduit du

rapport dichroïque a aussi confirmé l'efficacité de cette méthode d'orientation et laisse imaginer la réalisation de polariseurs dichroïques à base de CLC.

Dans l'optique de réaliser un tel dispositif, des mélanges de CLC miscibles ont été déposés en films minces sur des substrats recouverts de Téflon. Pour une certaine composition massique, ces mélanges présentent une absorption uniforme sur une partie du spectre du visible. De plus, les spectres polarisés montrent une anisotropie selon la direction de polarisation de la lumière incidente, indiquant que ces films possèdent un alignement planaire uniaxe. Par contre, ces derniers ne couvrant pas l'ensemble du spectre du visible, il a fallu trouver une solution au manque de CLC absorbant aux grandes longueurs d'ondes. Différentes molécules dichroïques ont ainsi été incorporées dans des matrices colonnaires alignées. Malheureusement, aucune des molécules testées n'a mené à un mélange homogène avec les CLC étudiés. Un seul colorant présente cependant un alignement de qualité sur le Téflon, en étant seul ou incorporé dans une matrice CLC. Ce mélange de type « guest-host » s'est par contre avéré être très instable dans le temps ou suite à un recuit thermique. Il ne présente donc pas la miscibilité souhaitée entre ses composants, entraînant irrémédiablement une séparation de phase néfaste en vue de la réalisation d'un polariseur optique.

Annexe

Comparaison de l'absorption optique du composé *PePEG* en solution et en film mince avant et après recuit

Des variations surprenantes de l'absorption optique du composé *PePEG* sont observées lorsque celui-ci se trouve en solution ou organisé en film mince avant et après recuit thermique en phase liquide isotrope. Un début d'explication à ce phénomène est présenté dans cette annexe.

I. Absorption du composé *PePEG* en solution et en film mince non recuit

Plusieurs différences notables sont remarquées entre l'absorption du composé *PePEG* mesuré en solution dans du chloroforme et en film mince non recuit, en premier lieu dans la forme des spectres (Figure 25). Celui mesuré en film mince présente en effet un déplacement bathochrome de la bande d'absorption puisque le pic principal qui se situe vers 472 nm en solution se trouve décalé vers 514 nm en film mince. Un élargissement de la bande d'absorption est également observé.

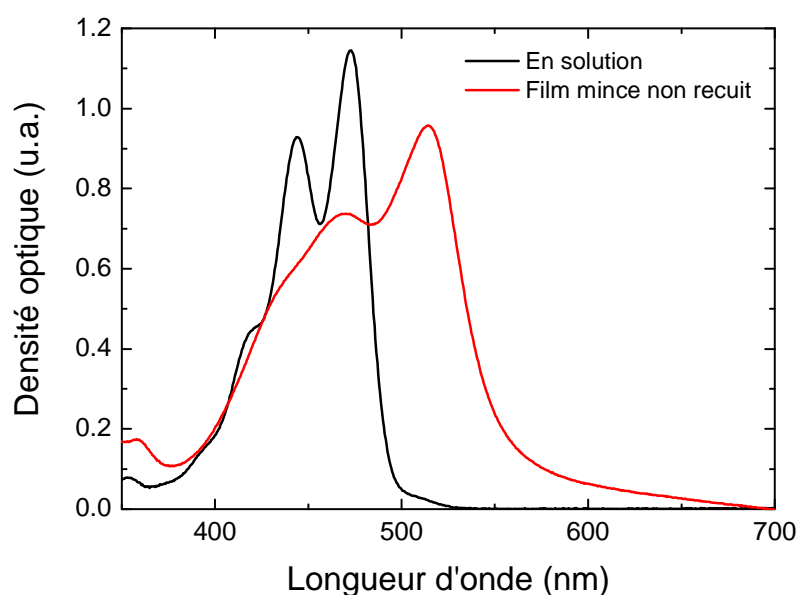


Figure 25 : Comparaison de l'absorption du composé *PePEG* en solution dans du chloroforme (courbe noire) et en film mince (courbe rouge). L'absorption du film mince présente un déplacement bathochrome ainsi qu'un élargissement des pics d'absorption par rapport à celle mesurée en solution.

Ces différences dans l'absorption du même composé lorsqu'il se trouve en solution ou organisé en film mince peuvent être expliquées par l'interaction entre les molécules (plus précisément entre leurs cœurs aromatiques) présentes dans une même colonne. Cet effet appelé cristallochromie est bien connu chez certaines familles de composé à cœur pérylène et a été l'objet de nombreuses études [30]. Il correspond au changement de couleur de certains cristaux par rapport au chromophore qui les compose. La couleur d'un colorant organique est principalement déterminée par les propriétés électroniques de la molécule qui le compose. Cependant, dans l'état solide, l'absorption du même colorant peut être fortement influencé et modifié par les interactions électroniques des molécules adjacentes. La cristallochromie est donc reliée aux différents « packings » du chromophore dans la maille cristalline. Les différents arrangements entre molécules voisines déterminent la couleur du cristal. Le taux de recouvrement ainsi que le décalage rotationnel d'une molécule à l'autre dans une même colonne semblent être les facteurs principaux qui jouent sur la bande d'absorption d'un cristal par rapport à celle de son chromophore. Dans leurs travaux, Graser et Hädicke ont développé un modèle empirique qui relie la couleur d'un cristal à l'étendue de la surface de contact entre molécules empilées [31][32]. Plus précisément, les deux auteurs ont relié le déplacement bathochrome et l'élargissement de la bande d'absorption d'un cristal par rapport à celle de son chromophore avec les décalages longitudinaux, transverses et rotationnels des molécules au sein d'une colonne. Klebe *et al.* ont ensuite développé une relation quantitative entre les propriétés d'absorption d'un composé et leurs paramètres cristallins comme l'espace interdisque ou les décalage entre molécules empilées [33]. Finalement, il a été démontré que les décalages transverses et rotationnels ont un effet plus prononcé sur les changements de propriétés d'absorption que les décalages longitudinaux. La qualité plus que le degré de recouvrement entre les molécules d'une même colonne semble être le critère primordial des propriétés d'absorption des cristaux à base de pérylènes [30][34][35]. Le décalage bathochrome et l'élargissement des pics d'absorption observés dans le spectre d'absorption du composé *PePEG* mesuré en film mince sont donc probablement le résultat de nouvelles interactions entre les orbitales π des molécules en phase CLC hexagonale où existe un recouvrement des molécules plus important au sein des colonnes.

II. Influence d'un recuit thermique sur l'absorption du composé *PePEG* déposé en film mince

Les différences observées entre l'absorption du composé *PePEG* en film mince avant et après recuit en phase liquide isotrope sont plus difficilement interprétables (Figure 26). Un décalage hypsochrome ainsi qu'une inversion d'intensité des deux pics d'absorption principaux sont remarqués avec le passage en phase liquide isotrope. Ces changements sont remarqués pour les films orientés en ancrages planaire et homéotrope (courbes bleue et verte, respectivement).

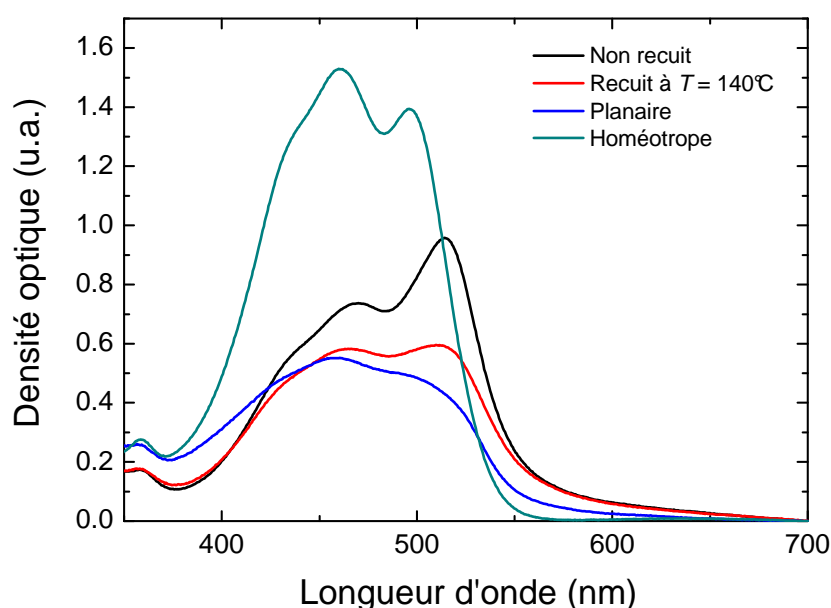


Figure 26 : Comparaison de l'absorption des films minces de composé *PePEG* non recuit (courbe noire), recuit à $T = 140^{\circ}\text{C}$ sans passage en phase liquide isotrope (courbe rouge), orientés en ancrage planaire (courbe bleue) et en ancrage homéotrope (courbe verte) par recuit avec passage en phase liquide isotrope.

La présence de traces de chloroforme dans le film non recuit pourrait être la cause du changement dans la forme de l'absorption du film suite au traitement thermique. Pour vérifier cette hypothèse, un film de composé *PePEG* orienté en ancrage planaire dégénéré a été chauffé pendant 10 h à $T = 140^{\circ}\text{C}$ afin d'éliminer les éventuelles traces de solvant. Son absorption (courbe rouge) est ensuite comparée à celle du film non recuit (courbe noire). Les deux spectres sont globalement similaires, bien qu'un léger déplacement hypsochrome ainsi qu'une homogénéisation des pics d'absorption sont remarqués. Cette observation semble indiquer que la présence de résidus de chloroforme dans le film non recuit n'est pas la seule

cause du changement dans la forme de l'absorption du composé *PePEG* en film mince suite au recuit. L'hypothèse d'un changement de l'empilement des molécules au sein des colonnes ayant lieu avec le recuit en phase liquide isotrope a été évoqué. Bien que l'espace inter-disques ne semble pas être le principal facteur déterminant les propriétés d'absorption de cristaux à base de pérylène [30], il aurait été intéressant de mesurer et comparer cette valeur dans un film avant et après recuit, et ce quelque soit son ancrage (planaire ou homéotrope). Il est en effet probable que l'empilement des molécules soit équivalent entre les films orientés en ancrage planaire et homéotrope, le point clé étant que les deux films aient été préalablement réalisés et recuits dans les mêmes conditions. Malheureusement, le pic correspondant à l'ordre de type liquide existant le long des colonnes est trop diffus pour mesurer des variations précises de distance entre molécules empilées. Une autre tentative d'explication consiste à dire que le recouvrement des molécules devient plus important avec le recuit puisque ce dernier tend à augmenter l'ordre au sein d'une mésophase. D'après la référence [32], un recouvrement des molécules plus important entraîne un déplacement bathochrome des pics d'absorption. Or c'est le contraire qui est observé ici avec le film recuit puisqu'un décalage hypsochrome de la bande d'absorption est remarqué. L'origine du changement de l'absorption du composé *PePEG* en film mince suite au recuit en phase liquide isotrope n'a donc pas pu être véritablement déterminée.

Bibliographie

- [1] E. Charlet, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2008).
- [2] J.C. Wittmann and P. Smith, *Nature* **352**, 414 (1991).
- [3] E. Campanelli, S. Faetti and M. Nobili, *Eur. Phys. J. E.* **11**, 199 (2003).
- [4] S. Zimmermann, J.H. Wendorff and C. Weder, *Chem. Mater.* **14**, 2218 (2002).
- [5] E. Charlet and E. Grelet, *Phys. Rev. E* **78**, 041707 (2008).
- [6] A.M. Van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M.M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H.D. Chanzy, H. Siringhaus and R.H. Friend, *Adv. Mater.* **15**, 495 (2003).
- [7] J. Piris, M.G. Debije, N. Stutzmann, A.M. van de Craats, M.D. Watson, K. Müllen and J.M. Warman, *Adv. Mater.* **15**, 1736 (2003).
- [8] M.P. Cuminal, F. Touhari, M. Brunet and G. Cohen-Solal, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **333**, 181 (1999).
- [9] R. Song, D. Yang, L. He and G. Yao, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **45**, 138 (2007).
- [10] D. Fenwick, P. Smith and J.C. Wittmann, *J. Mater. Sci.* **31**, 128 (1996).
- [11] P. Damman, M. Dosière, M. Brunel and J.C. Wittmann, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4633 (1997).
- [12] T. Tanaka, Y. Honda and M. Ishitobi, *Langmuir* **17**, 2192 (2001).
- [13] P. Damman, C. Fischer and J.K. Krüger, *J. Chem. Phys.* **114**, 8196 (2001).
- [14] P. Damman, S. Coppée, V.M. Geskin and R. Lazzaroni, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 15166 (2002).
- [15] O. Bunk, M.M. Nielsen, T.I. Solling, A.M. van de Craats and N. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2252 (2003).
- [16] M. Brinkmann, J.C. Wittmann, M. Barthel, M. Hanack and C. Chaumont, *Chem. Mater.* **14**, 904 (2002).
- [17] S.-W. Lee and W.M. Sigmund, *J. Colloid Interface Sci.* **243**, 365 (2001).
- [18] A. Milling, P. Mulvaney and I. Larson, *J. Colloid Interface Sci.* **180**, 460 (1996).
- [19] B. Bahadur, in *Handbook of Liquid Crystals* (Vol. 2A, Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- [20] D.L. White and G.N. Taylor, *J. Appl. Phys.* **45**, 4718 (1974).
- [21] H. Kresse, in *Handbook of Liquid Crystals* (Vol. 2A, Wiley – VCH, Weiheim, 1998).
- [22] J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirs actuels 2^{ème}* Ed. (EDP science Ed., 1994).

- [23] E. Hecht, *Optics* (4th ed., Addison Wesley, 2001).
- [24] Y.A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider, V. Nazarenko, R. Vasyuta, S.V. Shiyankovskii and O.D. Lavrentovich, *Phys. Rev. E* **72**, 041711 (2005).
- [25] V. Lucarini, J.J. Saarinen, K.-E. Peiponen and E.M. Vartiainen, *Kramers-Kronig relations in optical materials research* (Springer, 2005).
- [26] R. Nitsche and T. Fritz, *Phys. Rev. B* **70**, 195432 (2004).
- [27] I.K. Iverson, S.M. Casey, W. Seo, S.-W. Tam-Chang and B.A. Pindzola, *Langmuir* **18**, 3510 (2002).
- [28] G.H. Heilmeyer and L.A. Zandoni, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 91 (1968).
- [29] D. Bauman and H. Moryson, *J. Mol. Struct.* **404**, 113 (1997).
- [30] P.M. Kazmaier and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9684 (1994).
- [31] F. Graser and E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.*, 1994 (1980).
- [32] F. Graser and E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.*, 483 (1984).
- [33] G. Klebe, F. Graser, E. Hädicke and J. Berndt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **45**, 69 (1989).
- [34] F. Würthner, *Chem. Commun.* **10**, 1564 (2004).
- [35] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske and F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **13**, 450 (2007).

Chapitre IV : Bicouches orientées de cristaux liquides colonnaires

1.	La bicouche modèle <i>PePEG-Py4CEH</i>	155
1.1.	Caractérisations physiques du composite <i>PePEG-Py4CEH</i>	156
1.1.1.	Préparation de contact <i>PePEG-Py4CEH</i>	156
1.1.2.	Calorimétrie différentielle à balayage du composite <i>PePEG-Py4CEH</i>	157
1.1.3.	Diffraction des rayons X du composite <i>PePEG-Py4CEH</i>	162
1.2.	Réalisation et orientation de la bicouche ouverte <i>PePEG-Py4CEH</i>	165
1.2.1.	Méthode du recuit simultané.....	166
1.2.2.	Méthode des recuits séquentiels.....	170
1.2.3.	Conclusion sur les méthodes d'alignement d'une bicouche ouverte de cristaux liquides colonnaires.....	171
1.3.	Démonstration de l'alignement homéotrope de la bicouche ouverte de cristaux liquides colonnaires.....	174
1.3.1.	Démonstration par mesures d'absorption optique.....	174
1.3.2.	Démonstration par diffraction des rayons X.....	179
2.	Les bicouches d'intérêt <i>PePEG-Bp2I372CEH</i> et <i>PePEG-Bp2I692CEH</i>	182
2.1.	Miscibilité entre les composés <i>PePEG</i> et <i>Bp2I372CEH</i>	182
2.1.1.	Préparation de contact entre les composés <i>PePEG</i> et <i>Bp2I372CEH</i>	182
2.1.2.	Etude par calorimétrie différentielle à balayage de mélanges <i>PePEG-Bp2I372CEH</i>	185
2.1.3.	Mesures d'absorption optique sur le composé <i>Bp_{0.75}Pe_{0.25}</i>	190
2.2.	La bicouche <i>PePEG-Bp2I372CEH</i>	193
2.3.	La bicouche <i>PePEG-Bp2I692CEH</i>	198
	Conclusion.....	202
	Annexe.....	204
	Bibliographie.....	209

Chapitre IV

Bicouches orientées de cristaux liquides colonnaires

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, il est rappelé que la réalisation d'un dispositif photovoltaïque organique efficace nécessite l'association de deux composés électroniquement complémentaires : l'un à caractère donneur et l'autre accepteur d'électrons [1]. Dans le cas de matériaux possédant des longueurs de diffusion des excitons élevées comme c'est le cas pour certains CLC, les hétérojonctions de type bicouche peuvent présenter des avantages comparées aux hétérojonctions en volume, notamment leur plus grande stabilité thermodynamique. De plus, dans cette configuration où les couches de donneur et d'accepteur sont superposées, chacune d'entre elles peut être totalement orientée en ancrage homéotrope, permettant ainsi de maximiser la conduction des porteurs de charges [2]. En maîtrisant l'organisation des deux couches de CLC, il est alors possible d'obtenir des dispositifs dont les performances peuvent concurrencer celles des hétérojonctions en volume.

Les deux composés discotiques utilisés pour la réalisation d'une bicouche ouverte (avant dépôt de la cathode métallique) orientée de CLC doivent répondre à plusieurs critères :

- Il est d'abord souhaitable que les deux composés présentent une phase CLC hexagonale à température ambiante, sans autres phases métastables de plus basse symétrie, ainsi que de bonnes aptitudes au mouillage et à l'alignement homéotrope en film mince.
- Les deux composés doivent être essentiellement non miscibles en phase cristal-liquide afin que les deux couches restent bien séparées l'une de l'autre. Dans l'optique d'un recuit simultané des deux couches, il est aussi nécessaire que les composés soient non miscibles en phase liquide isotrope.
- Si les couches sont déposées par spin-coating, les composés discotiques doivent présenter des solubilités antagonistes pour éviter que le dépôt de la seconde couche sur

la première altère cette dernière. Par conséquent, le solvant dans lequel est solubilisé le second composé doit être sans influence sur l'organisation de la première couche.

- Les deux composés constituant la bicouche doivent également posséder des températures de clarification ajustées permettant l'application des recuits thermiques destinés à l'orientation des couches. Le premier composé déposé doit en effet présenter une température supérieure à celle du second afin d'éviter que la seconde couche en phase cristal-liquide ne se trouve sur une couche liquide. Ce type de configuration pourrait en effet entraîner une forte déstabilisation de la bicouche. Le cas échéant, il est nécessaire d'avoir recours à une autre stratégie d'orientation de la seconde couche.
- Enfin, les composés discotiques doivent être électroniquement complémentaires en présentant un caractère donneur ou accepteur d'électrons marqué, ceci afin d'obtenir une dissociation des charges efficace à l'interface entre les deux matériaux.

Dans la première partie de ce chapitre, une bicouche modèle a été étudiée afin de démontrer la faisabilité d'une hétérojonction organique basée sur deux couches orientées de CLC non miscibles. Après avoir mené une étude approfondie sur l'interaction entre ses composants actifs (les composés *PePEG* et *Py4CEH*), les deux méthodes possibles pour obtenir une bicouche ouverte orientée de CLC sont présentées : par recuit simultané des deux couches ou par recuit séquentiel de chacune d'elles.

La seconde partie est consacrée aux premiers résultats obtenus sur des hétérojonctions bicouche constituées de matériaux affichant une grande complémentarité électronique. En contrepartie, ces composés ne répondent pas à tous les critères précédemment évoqués. Par exemple dans le premier cas, les températures de clarification des deux composés sont mal ajustées et ne permettent pas le recuit avec passage en phase liquide isotrope de la seconde couche. Une autre méthode a alors été testée afin d'orienter cette dernière. Celle-ci tire profit du confinement de la bicouche entre deux électrodes, similairement aux transitions d'ancrage réalisées sur les couches uniques de CLC qui sont présentées au chapitre II de ce manuscrit. Dans le second cas, une bicouche ouverte a été réalisée avec un composé accepteur présentant une phase CLC rectangulaire à température ambiante pouvant avoir des conséquences sur l'alignement de la couche correspondante.

1. La bicouche modèle *PePEG-Py4CEH*

Le composé *Py4CEH* a été choisi en association avec le composé *PePEG* pour la réalisation d'une bicouche ouverte orientée de CLC (Figure 1). Ces deux matériaux décrits au chapitre I remplissent les conditions précédemment évoquées, bien que le composé *Py4CEH* ne présente pas un caractère donneur ou accepteur d'électrons véritablement marqué. Il en découle qu'aucune interaction particulière résultant d'une forte affinité électronique entre les deux CLC n'est détectée (voir § 1.1). Le composé *PePEG* a d'abord été déposé en première couche dans du chloroforme. Le CLC *Py4CEH* a ensuite été déposé dans du *n*-heptane comme seconde couche puisque ce dernier ne solubilise pas le composé *PePEG* (voir paragraphe ci-dessous).

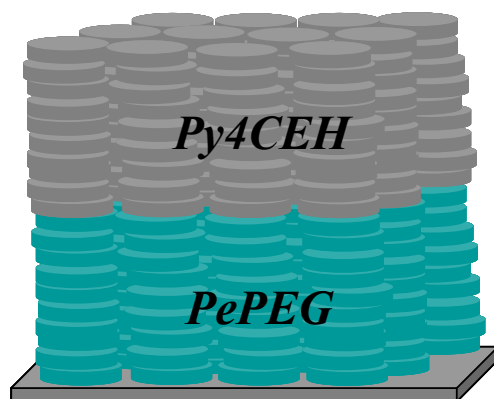


Figure 1 : Représentation schématique d'une bicouche ouverte orientée présentant un ancrage homéotrope des deux composés discotiques.

Pour tester l'influence du *n*-heptane sur le composé *PePEG*, une goutte de ce solvant a été déposée sur un film mince ouvert de CLC *PePEG* préalablement orienté en ancrage homéotrope. Après évaporation du solvant, la texture homéotrope initiale du CLC est retrouvée (Figure 2). Le *n*-heptane est donc sans influence sur l'organisation du composé *PePEG* et peut par conséquent être utilisé pour solubiliser le CLC *Py4CEH* en tant que seconde couche. Les courbes de calibration de l'épaisseur des composés *PePEG* et *Py4CEH* déposés respectivement en solution dans du chloroforme et du *n*-heptane sont données en annexe du chapitre II.

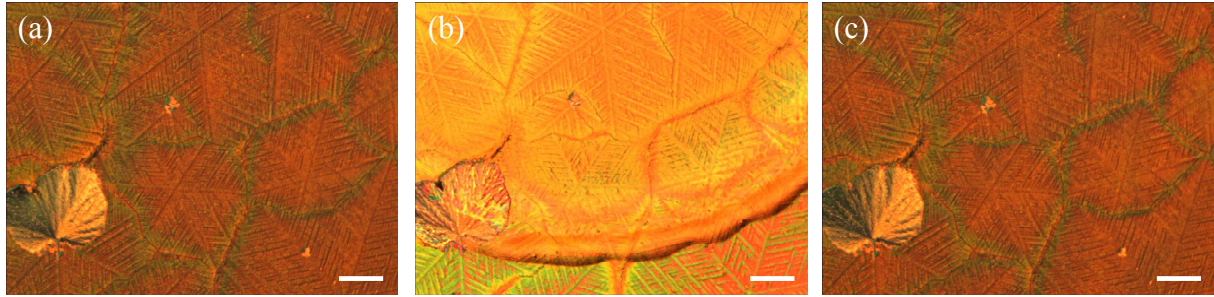


Figure 2 : Influence d'une goutte de *n*-heptane déposée sur un film de CLC PePEG orienté en ancrage homéotrope : (a) Avant dépôt de *n*-heptane ; (b) Dépôt d'une goutte de *n*-heptane ; (c) Après dépôt de *n*-heptane. La texture optique des clichés (a) et (c) est similaire, indiquant que le *n*-heptane est sans influence sur l'organisation du CLC PePEG. La barre d'échelle indique 200 μm .

1.1. Caractérisations physiques du composite *PePEG-Py4CEH*

Différentes études ont été réalisées afin de caractériser le composite *PePEG-Py4CEH*. Le critère primordial est que la miscibilité entre les deux composés doit être la plus faible possible pour garder chaque couche indépendante au sein de la bicouche. Tout d'abord, des préparations de contact *PePEG-Py4CEH* ont été observées par microscopie optique afin de vérifier que les deux CLC ne sont pas miscibles macroscopiquement. Plusieurs composites de différentes compositions massiques ont ensuite été analysés par calorimétrie différentielle à balayage. Les thermogrammes ont été comparés à ceux des composés purs et l'évolution d'un composite au cours des cycles thermiques a également été étudiée. Enfin, le composite *PePEG-Py4CEH* a été caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre.

1.1.1. Préparation de contact *PePEG-Py4CEH*

La miscibilité entre les composés discotiques *PePEG* et *Py4CEH* a d'abord été étudiée macroscopiquement par l'intermédiaire de préparations de contact entre les deux CLC. La frontière nette entre les deux composés observée en phase liquide isotrope indique que la miscibilité entre les CLC *PePEG* et *Py4CEH* semble très faible (Figure 3).

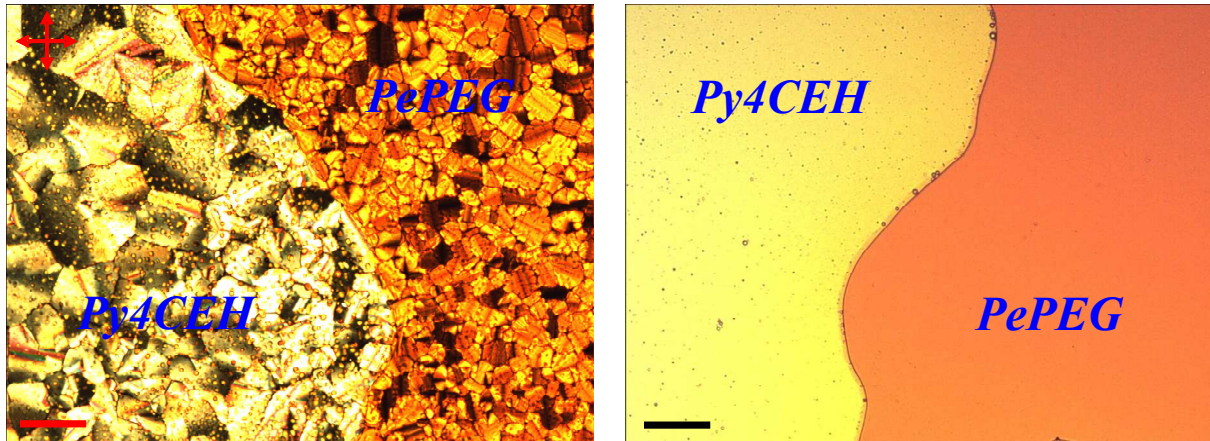


Figure 3 : Préparation de contact entre les CLC Py4CEH (en jaune) et PePEG (en orange) en phase CLC hexagonale (à gauche) et en phase liquide isotrope (à droite). La frontière nette entre les deux CLC, et plus particulièrement en phase liquide isotrope, indique que les composés PePEG et Py4CEH ne sont pas miscibles macroscopiquement. La barre d'échelle indique 50 μm .

1.1.2. Calorimétrie différentielle à balayage du composite *PePEG-Py4CEH*

Pour approfondir l'étude de la miscibilité entre les composés discotiques *PePEG* et *Py4CEH*, un composite équimassique des deux CLC a été préparé puis analysé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le thermogramme du composite est comparé à ceux des deux CLC purs. Pour permettre une bonne homogénéisation, le composite a été dissous dans du chloroforme (qui est un bon solvant pour les deux composés) puis chauffé à 120°C afin d'évaporer ce dernier. Les échantillons des composés purs subissent aussi le même traitement pour que leurs thermogrammes soient comparables à celui du composite. Les thermogrammes DSC des deux CLC purs et du composite *PePEG-Py4CEH* sont exposés en Figure 4. La comparaison entre les différents spectres montre que celui du composite *PePEG-Py4CEH* est globalement similaire à la superposition des thermogrammes des deux composés purs. Le spectre du composite présente quatre pics possédant environ les mêmes enthalpies de transitions que ceux des composés purs à des températures relativement identiques. La première transition présente en montée en température vers $T = -33^\circ\text{C}$ correspond à la fusion du composé *Py4CEH* de sa phase cristalline vers sa phase CLC hexagonale. La transition vers $T = -27^\circ\text{C}$ correspond à la transition vitreuse du composé *PePEG* vers sa mésophase colonnaire. Le passage en phase liquide isotrope du CLC *Py4CEH* a lieu vers $T = 89^\circ\text{C}$, suivi par celui du CLC *PePEG* vers $T = 132^\circ\text{C}$. Le composite présente donc les transitions de phase associées à celles des deux composés purs. Seul un décalage en température est observé pour

certaines transitions. La légère diminution de température observée dans le composite pour la transition de phase cristal-liquide – liquide isotrope du CLC *Py4CEH* (environ $T = 89^\circ\text{C}$ au lieu de $T = 91^\circ\text{C}$) est principalement attribuée aux impuretés introduites par le composé *PePEG*. Aucun autre changement significatif n'est observable pour le CLC *Py4CEH* lorsqu'il se trouve en mélange avec le composé *PePEG*. La différence entre les températures de clarification du CLC *PePEG* pur et dans le composite est plus nette. Les températures de transitions sont ainsi diminuées d'environ 17°C dans le composite par rapport à celles du composé pur. Il semblerait que le CLC *PePEG* puisse incorporer une petite fraction de composé *Py4CEH*. Ceci donnerait lieu à une diminution des températures de transitions du CLC *PePEG* dans le mélange mais pas de celles du CLC *Py4CEH*. La miscibilité entre ces deux composés reste cependant très limitée avec uniquement une légère diffusion du composé *Py4CEH* dans le CLC *PePEG*.

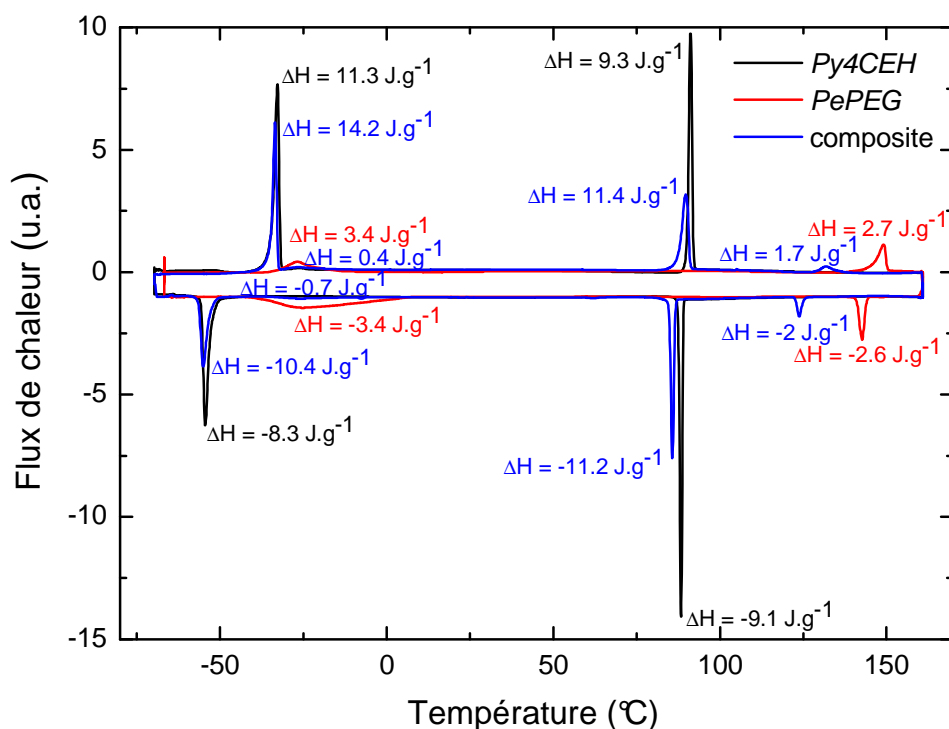


Figure 4 : Comparaison entre les thermogrammes DSC du composé *Py4CEH* (courbe noire), du composé *PePEG* (courbe rouge) et du composite équimassique *PePEG-Py4CEH* (courbe bleue) avec les enthalpies ΔH associées aux différentes transitions de phase.

Pour approfondir cette étude, des mesures de calorimétrie supplémentaires ont été effectuées sur des composites *PePEG-Py4CEH* contenant différents pourcentages massiques de CLC *Py4CEH*. L'analyse des thermogrammes renseigne sur la fraction maximale de

composé *Py4CEH* incorporable par le CLC *PePEG*. Cette concentration peut être déduite de l'influence de la quantité de composé *Py4CEH* sur l'abaissement de la température de clarification du CLC *PePEG* dans le composite. Les thermogrammes DSC des composites à 2 %, 5 %, 8 % et 50 % en masse de composé *Py4CEH* sont présentés en Figure 5. Le thermogramme du composite à 2 % en masse de composé *Py4CEH* (courbe noire) ne présente pas le pic de transition associé à ce dernier. De plus, la transition de phase associée au CLC *PePEG* n'est pas bien définie avec un signal diffus s'étalant sur une large plage de températures. Bien que le pic soit plus intense en descente en température, il se situe vers $T = 129^\circ\text{C}$ au lieu de $T = 124^\circ\text{C}$ pour le composite équimassique (courbe verte). Ces observations suggèrent que le composé *PePEG* n'a pas encore incorporé sa quantité maximale de composé *Py4CEH* puisque ces températures ne correspondent pas à celles du composite équimassique. Le pic de transition associé au CLC *Py4CEH* est par contre clairement présent pour le composite à 5 % (courbe rouge). Par ailleurs, les températures de transitions associées au composé *PePEG* sont identiques à celles du composite équimassique à ce taux de CLC *Py4CEH*. Ceci indique que ce dernier est maintenant en excès dans le mélange *PePEG-Py4CEH*.

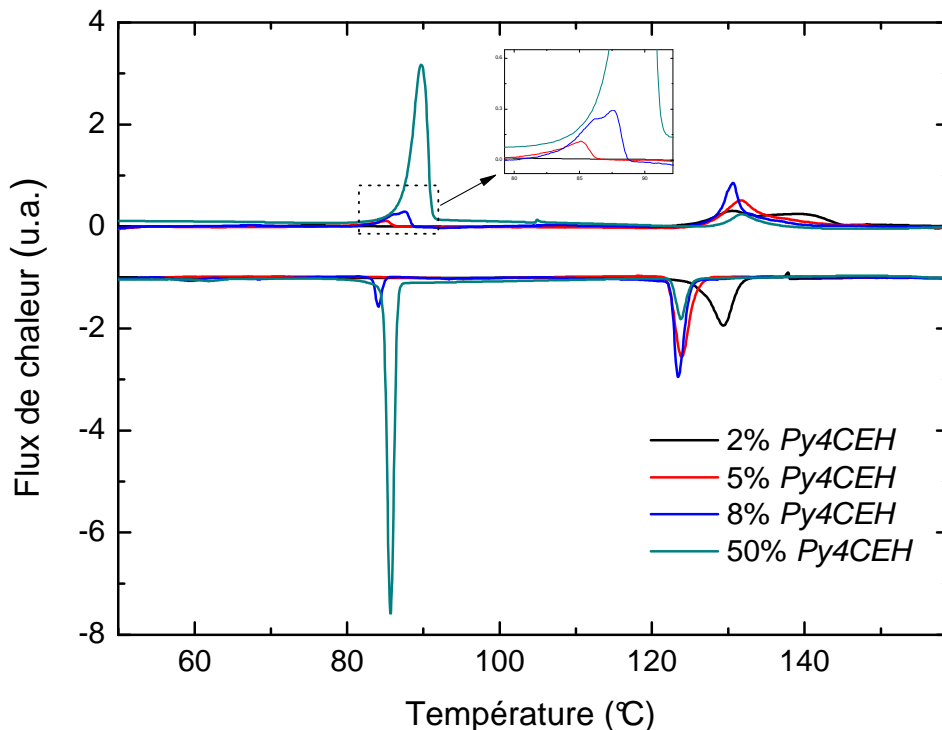


Figure 5 : Thermogrammes DSC de composites *PePEG-Py4CEH* contenant différentes fractions massiques de composé *Py4CEH* : 2 % (courbe noire), 5 % (courbe rouge), 8 % (courbe bleue) et 50 % (courbe verte).

Pour une plus grande clarté, la Figure 6 résume les températures de transitions de phase associées aux composés *PePEG* (points noirs) et *Py4CEH* (points rouges) mesurées en montée en température dans les différents composites *PePEG-Py4CEH*. Pour le composite contenant 1 % en masse de composé *Py4CEH*, la température du pic de clarification du CLC *PePEG* est abaissée d'environ 5°C par rapport à celle du composé pur. Pour un composite à 2 %, la température de transition diminue encore vers $T = 131^\circ\text{C}$, bien qu'elle soit difficile à déterminer en raison de la forme diffuse du pic (voir Figure 5). Cette température de transition n'évolue ensuite plus en augmentant la concentration de composé *Py4CEH*. Ceci semble indiquer que le composite est stabilisé à partir d'environ 3 % en masse de CLC *Py4CEH*. Ce dernier se trouve donc en excès dans le composite pour cette concentration. Autrement dit, le composé *PePEG* ne peut pas incorporer une plus grande quantité de composé *Py4CEH*. On peut donc s'attendre à l'apparition du pic associé à la transition de phase cristal-liquide – liquide isotrope de ce dernier. En pratique, pour des petites fractions de CLC *Py4CEH*, les masses mises en jeu sont trop faibles pour obtenir un signal net provenant de ce composé. Le pic de transition de celui-ci apparaît de façon nette uniquement à partir de 5 % en CLC *Py4CEH*. Sa température est abaissée de quelques degrés par rapport à celle du composé pur, cet abaissement étant probablement dû au CLC *PePEG* qui joue le rôle d'impuretés.

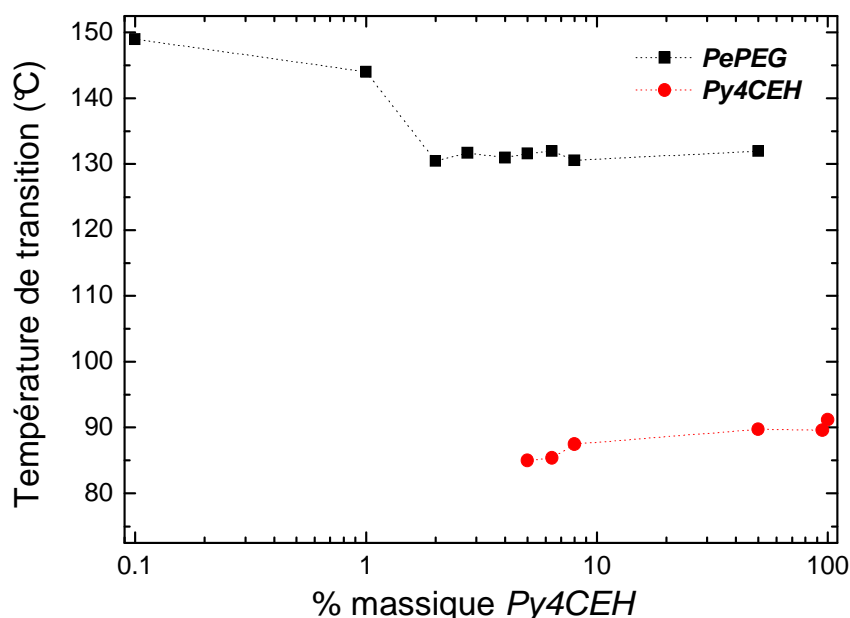


Figure 6 : Evolution des températures de transitions de phase cristal-liquide – liquide isotrope en montée en température associées aux composés *PePEG* (points noirs) et *Py4CEH* (points rouges) dans les composites *PePEG-Py4CEH* en fonction du pourcentage massique en composé *Py4CEH*.

En résumé, il semblerait qu'une petite fraction de composé *Py4CEH* (environ 3 % en masse) puisse s'incorporer dans le CLC *PePEG*, entraînant une diminution sensible de la température de clarification de ce dernier. A l'inverse, aucune véritable diffusion du composé *PePEG* dans le CLC *Py4CEH* n'est observée. Seule une légère diminution de la température de clarification du CLC *Py4CEH* attribuée aux impuretés introduites par le composé *PePEG* est constatée. Malgré ces observations, la calorimétrie différentielle à balayage du composite montre uniquement des pics de transitions de phase associées à chaque CLC pris indépendamment, et non des nouveaux pics résultant d'une véritable interaction entre les deux composés.

Pour étudier la stabilité du composite *PePEG-Py4CEH*, un second thermogramme DSC est mesuré sur un échantillon équimassique ayant déjà subi un cycle thermique (Figure 7). Aucun déplacement en température des pics n'est observé dans le second cycle par rapport au premier. De plus, les valeurs des enthalpies de transitions de phase sont similaires à $\pm 0.2 \text{ J.g}^{-1}$, c'est-à-dire aux barres d'erreur près. Les caractéristiques du composite restent donc inchangées après un recuit, démontrant son équilibre au cours des cycles thermiques.

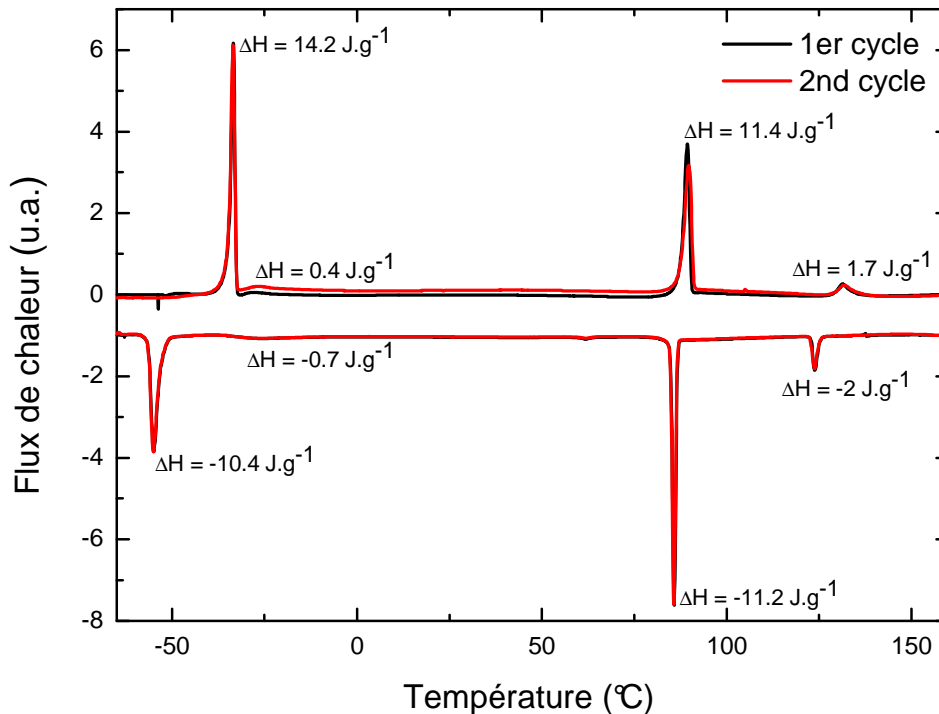


Figure 7 : Evolution du thermogramme DSC du composite équimassique *PePEG-Py4CEH* au cours des cycles thermiques. Aucun changement n'est observé entre le premier cycle (courbe noire) et le second cycle (courbe rouge).

1.1.3. Diffraction des rayons X du composite *PePEG-Py4CEH*

Pour confirmer le faible degré de miscibilité entre les composés *PePEG* et *Py4CEH*, des mesures de diffraction des rayons X en température ont été réalisées sur une poudre d'un composite équimassique. L'étude a été réalisée sur une plateforme Anode tournante Rigaku à une longueur d'onde de 1.54 Å et une distance source-échantillon de 133 mm calibrée à l'aide de Behenate d'Argent. La taille du faisceau est d'environ 500 µm. L'échantillon a été préparé dans un capillaire en verre de 1.5 mm de diamètre. Celui-ci a été placé dans une platine chauffante transparente aux rayons X qui assure une stabilité thermique à $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Le temps d'exposition pour chaque température est de 4 h.

Le diffractogramme rayons X présenté en Figure 8 montre à température ambiante deux pics de Bragg étroits à 3.6 nm^{-1} et 4.1 nm^{-1} qui correspondent respectivement aux premiers ordres de diffraction des composés *Py4CEH* et *PePEG* (courbe noire). A $T = 80^\circ\text{C}$, ces pics de Bragg sont encore présents dans le spectre mais à des valeurs de vecteur d'onde de diffusion inférieures (courbe rouge), soit à des distances supérieures que celles mesurées à température ambiante. Ceci est dû à la dilatation du réseau hexagonal des deux CLC à haute température. Le spectre mesuré à $T = 110^\circ\text{C}$ montre le passage en phase liquide isotrope du composé *Py4CEH* avec l'élargissement du pic se situant vers 3.6 nm^{-1} et la disparition des ordres supérieurs qui indexent un réseau hexagonal (courbe verte). La présence du pic vers 4.1 nm^{-1} indique que le CLC *PePEG* se trouve encore dans sa mésophase colonnaire hexagonale à cette température. A $T = 160^\circ\text{C}$, ce composé se trouve à son tour en phase liquide isotrope. Ceci est signalé par l'élargissement du pic vers 4.1 nm^{-1} ainsi que par la disparition complète du pic diffus vers 18 nm^{-1} associé à l'empilement des molécules discotiques au sein des colonnes. Les deux composés se trouvent donc dans leur phase liquide isotrope à $T = 160^\circ\text{C}$ (courbe bleue). A cause du désordre intrinsèque des phases liquides, les pics sont très larges. Il est alors très difficile de distinguer la présence d'un seul signal ou de deux signaux différents superposés. Le spectre mesuré à $T = 160^\circ\text{C}$ n'est donc pas en mesure de démontrer la non-miscibilité des composés en phase liquide isotrope. Après quelques heures à cette température, l'échantillon est refroidi à température ambiante. Le nouveau spectre observé est identique à celui mesuré avant le passage en phase liquide isotrope des deux composés en présentant notamment les valeurs initiales des paramètres de maille de chaque CLC (courbe rose). L'évolution en température des pics du premier ordre correspondant est présentée en Figure 9. La miscibilité entre les deux composés est donc assez faible pour ne pas entraîner de changement de leur valeur de paramètre de maille.

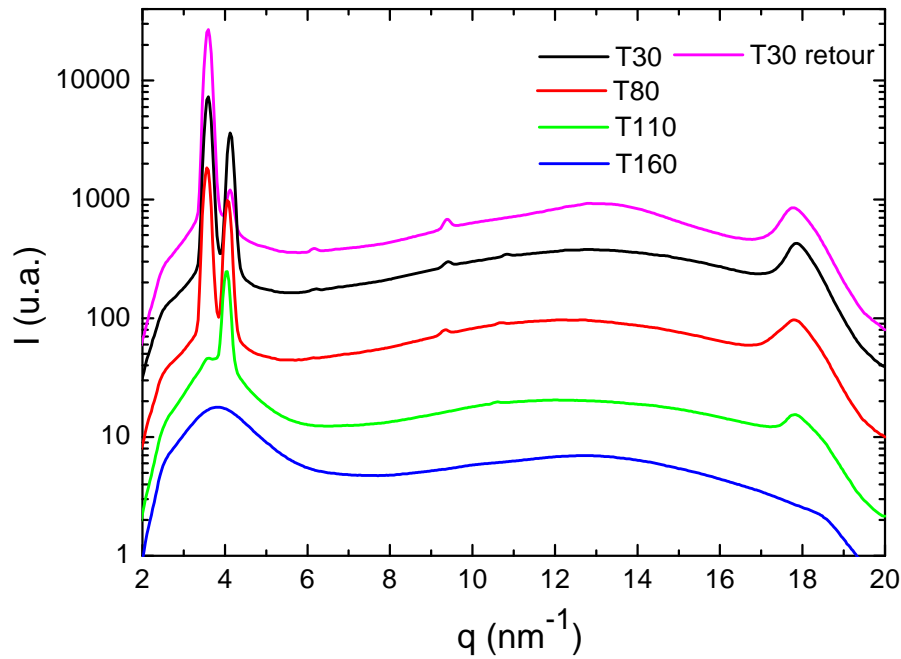


Figure 8 : Dépendance en température du diffractogramme rayons X d'une poudre d'un composite équimassique PePEG-Py4CEH : à température ambiante avant (courbe noire) et après (courbe rose) passage en phase liquide isotrope, à $T = 80^\circ\text{C}$ (courbe rouge), à $T = 110^\circ\text{C}$ (courbe verte) et à $T = 160^\circ\text{C}$ (courbe bleue).

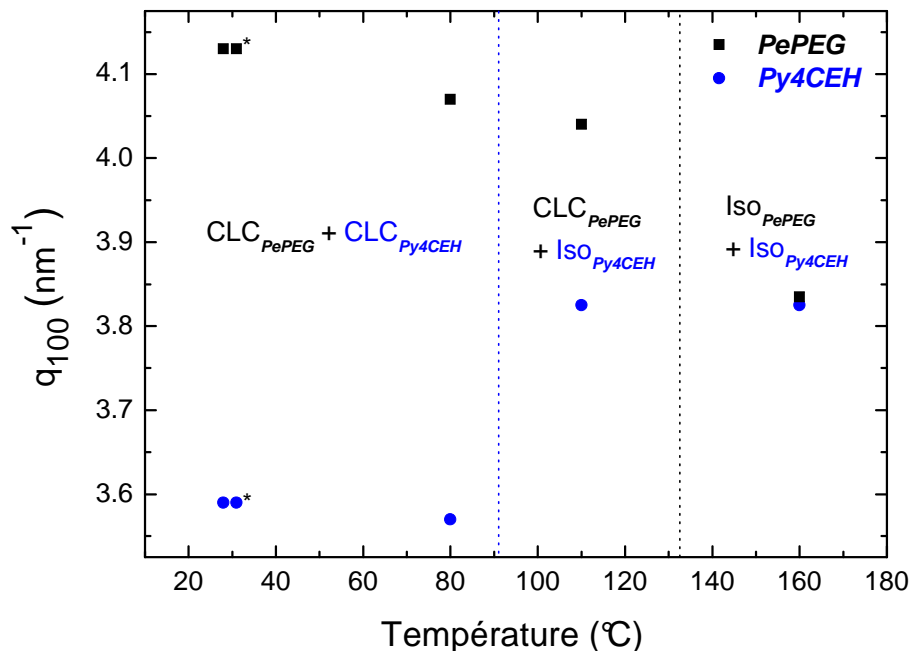


Figure 9 : Evolution avec la température de la position du premier pic de Bragg (100) des CLC PePEG (en noir) et Py4CEH (en bleu) dans un composite équimassique PePEG-Py4CEH. L'astérisque représente le retour à température ambiante après un cycle thermique. Les deux points accolés pour les composés Py4CEH et PePEG vers $T = 30^\circ\text{C}$ montrent que les valeurs des paramètres de maille de chaque CLC sont conservées après un cycle thermique.

Bien que le passage en phase liquide isotrope n'ait pas changé la position des premiers pics de Bragg des deux composés, la comparaison entre les courbes noire et rose de la Figure 8 montre une variation de leur intensité. L'intensité du pic correspondant au CLC *Py4CEH* (à 3.6 nm^{-1}) a augmenté alors que celle du pic associé au CLC *PePEG* (à 4.1 nm^{-1}) a diminué suite au recuit thermique. Cette variation d'intensité provient de la séparation de phase macroscopique entre les deux composés ayant lieu à haute température, et non d'une interaction spécifique entre eux. En effet, la densité du composé *PePEG* étant supérieure à celle du composé *Py4CEH* par la présence d'un plus grand nombre d'atomes d'oxygène dans les chaînes périphériques, une démixtion progressive a lieu en phase liquide isotrope. Après recuit thermique, le composé *Py4CEH* se situe plutôt dans la partie haute du capillaire, alors que le composé *PePEG* se trouve dans la partie basse. Ce phénomène est bien mis en évidence sur les spectres de la Figure 10 où plusieurs mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur différentes zones du capillaire (en haut, en bas et au milieu de celui-ci). L'intensité du pic de Bragg vers 3.6 nm^{-1} associé au CLC *Py4CEH* est ainsi plus forte sur le haut du capillaire. Inversement, l'intensité du pic de Bragg associé au CLC *PePEG* (autour de 4.1 nm^{-1}) est plus forte sur le bas du capillaire. Dans tous les cas, la position des pics reste inchangée, ce qui confirme que les paramètres de maille n'évoluent pas. Aucune nouvelle interaction entre ces deux composés résultant du recuit thermique n'est donc détectée.

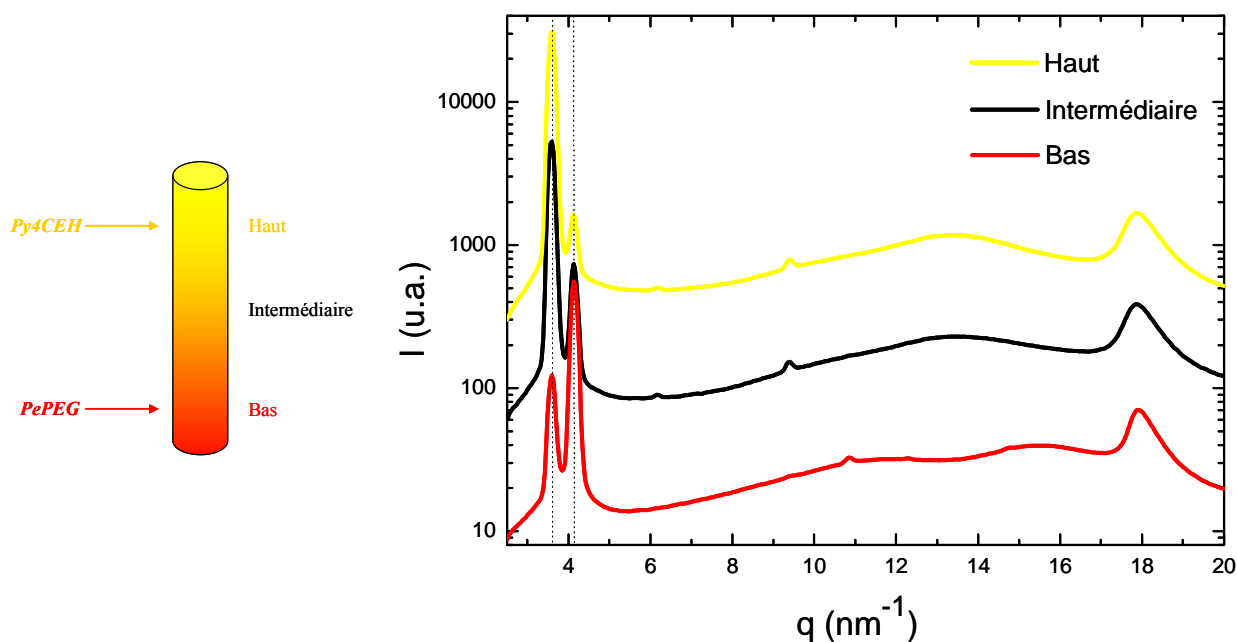


Figure 10 : Intensité diffractée d'un composite équimassique *PePEG-Py4CEH* après recuit thermique mesurée à différents endroits du capillaire (représenté de façon schématique sur la gauche). La variation d'intensité des pics le long du capillaire exprime le gradient de concentration issu de la séparation de phase macroscopique ayant lieu à haute température entre les deux composés.

En conclusion, les préparations de contact entre les CLC *PePEG* et *Py4CEH* mettent en évidence une séparation nette entre ces deux composés, notamment en phase liquide isotrope. De plus, les mesures DSC sur un mélange équimassique des deux CLC montrent que ces derniers sont essentiellement non miscibles avec l'observation de pics de transitions correspondant à chaque composé et non résultant d'une véritable interaction entre eux. Enfin, les mesures de diffraction des rayons X sur une poudre d'un composite équimassique confirment cette non-miscibilité en redonnant les valeurs initiales des paramètres de maille de chaque CLC après un cycle thermique où chaque composé a transité dans sa phase liquide isotrope. La miscibilité entre les CLC *PePEG* et *Py4CEH* n'est donc que très partielle. Par conséquent, ces deux composés semblent être de bons candidats en vue de la réalisation d'une bicouche de CLC non miscibles.

1.2. Réalisation et orientation de la bicouche ouverte *PePEG-Py4CEH*

Les bicouches de cristaux liquides colonnaires *PePEG-Py4CEH* ont été réalisées sur des substrats en silicium ou des lames de verre soigneusement nettoyés selon le protocole décrit au § 1.1.1 du chapitre II. Les substrats ont ainsi été immergés pendant une nuit dans un bain d'acide sulfochromique à température ambiante. Ils ont ensuite été séchés par spin-coating à 8000 tr/min pendant 30 s après avoir été rincés abondamment à l'eau distillée. La première couche de CLC est déposée par spin-coating à 2000 tr/min sur le substrat, puis la seconde couche est déposée à son tour sur la première avec une vitesse de rotation identique. Chaque couche présente alors un alignement planaire dégénéré (Figure 11 (a)), ce qui correspond à la configuration la plus défavorable pour une utilisation dans des applications photovoltaïques [3]-[8] (voir § 1.1.2 du chapitre II). Il est donc impératif de réorienter chaque couche afin que chacune d'elles présente un ancrage homéotrope favorable aux transports des charges (Figure 11 (b)). Grâce à la non-miscibilité des composés *PePEG* et *Py4CEH* en phase liquide isotrope, deux méthodes différentes sont possibles pour orienter une bicouche ouverte *PePEG-Py4CEH*. La première consiste à effectuer un recuit simultané des deux couches non orientées (§ 1.2.1). Dans la seconde méthode, les couches sont orientées successivement après leur dépôt respectif (§ 1.2.2).

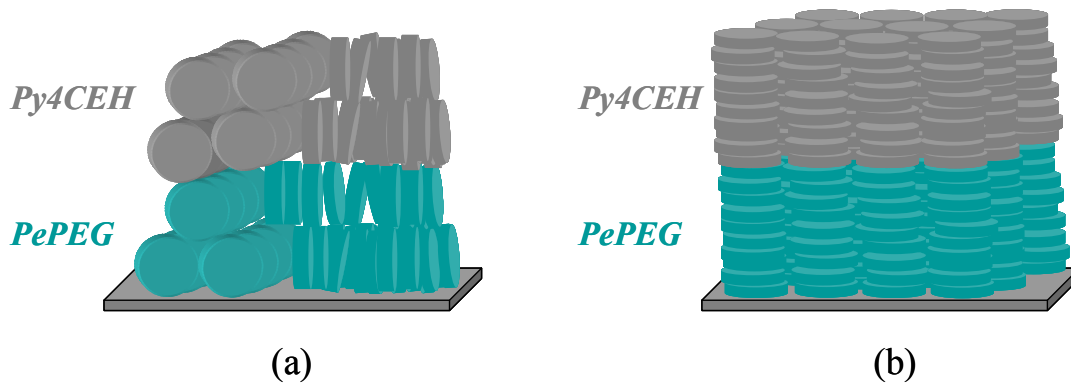


Figure 11 : Représentation schématique de bicouches ouvertes de CLC avec un ancrage planaire dégénéré (a) et avec un ancrage homéotrope (b) des deux couches.

1.2.1. Méthode du recuit simultané

La première méthode de réalisation d'une bicouche ouverte orientée de CLC consiste à déposer directement la seconde couche sur la première encore non orientée. Après le dépôt successif des deux couches par spin-coating (d'épaisseurs respectives de 350 nm et 200 nm pour l'échantillon présenté en Figure 12), la bicouche présente une texture poudreuse biréfringente induite par l'orientation planaire dégénérée des deux couches (Figure 12 (a)). Un recuit thermique à une température légèrement supérieure à celle du CLC possédant la température de clarification la plus haute (donc celle du composé constituant la première couche) est appliqué à la bicouche non orientée. La montée en température entraîne le passage successif des deux couches en phase liquide isotrope aux températures de clarification habituelles des deux composés, soient environ $T \sim 91^\circ\text{C}$ pour le CLC *Py4CEH* et $T \sim 149^\circ\text{C}$ pour le CLC *PePEG*. A $T = 150^\circ\text{C}$, les deux composés se trouvent donc dans leur phase liquide isotrope respective (Figure 12 (b)). La température est ensuite abaissée à un taux de descente constant ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). Vers $T \sim 135^\circ\text{C}$, on remarque l'apparition d'un germe présentant une croissance dendritique caractéristique d'un ancrage homéotrope (Figure 12 (c)). Cette observation correspond à la nucléation du composé *PePEG* en phase CLC hexagonale. Celle-ci semble s'initier sur un défaut présentant un ancrage planaire. Ce domaine biréfringent est bien visible entre polariseurs croisés (encart de la Figure 12 (d)), contrairement au reste de la texture qui apparaît noire et qui confirme ainsi l'orientation homéotrope de la couche de CLC *PePEG*. A $T = 130^\circ\text{C}$, ce composé a entièrement transité dans sa phase CLC hexagonale avec

un ancrage homéotrope sous la couche de composé *Py4CEH* encore en phase liquide isotrope (Figure 12 (e)). En continuant d'abaisser la température, on assiste à la nucléation d'une seconde phase cristal-liquide vers $T \sim 91^\circ\text{C}$. L'apparition d'un germe présentant une symétrie six marque ainsi la nucléation du composé *Py4CEH* en phase CLC hexagonale (Figure 12 (f)). Ce germe hexagonal caractéristique d'un ancrage homéotrope se développe rapidement sur toute la surface de la couche de composé *PePEG* (Figure 12 (g)) avant de rejoindre un autre domaine non biréfringent de CLC *Py4CEH*. Le joint de grain séparant les deux domaines est bien visible sur les Figure 12 (g) et (h).

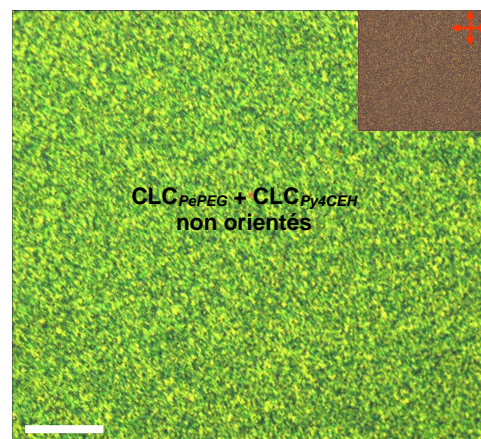
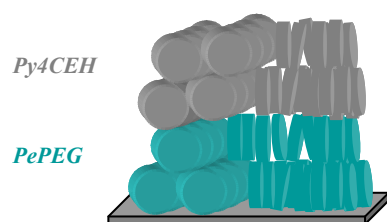
L'observation de ce joint de grain démontre le bon mouillage de la couche de CLC *Py4CEH* sur celle de CLC *PePEG*, ce qui mène à la relation suivante entre les différentes tensions de surface anisotropes associées à l'ancrage homéotrope γ^\perp de ces composés :

$$\gamma_{PePEG-air}^\perp > \gamma_{Py4CEH-PePEG}^\perp + \gamma_{Py4CEH-air}^\perp \quad \text{Eq. IV - 1}$$

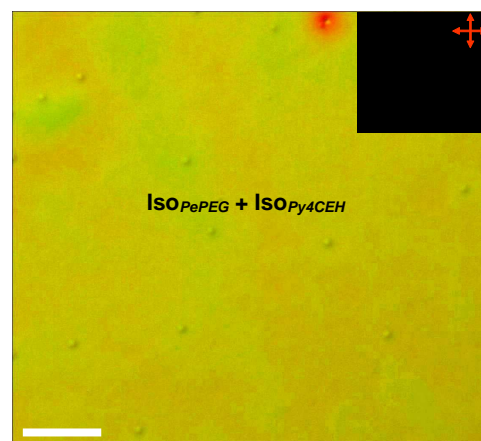
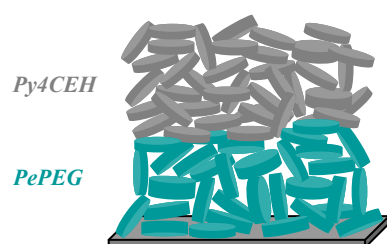
Dans cette configuration de bicouche ouverte où les deux CLC sont orientés en alignement homéotrope, il est énergétiquement défavorable pour la couche de composé *PePEG* d'être directement exposée à l'air (Eq. IV - 1). L'énergie du système est ainsi minimisée lorsque le CLC *PePEG* est recouvert par le composé *Py4CEH*. La seconde couche joue donc un rôle stabilisateur pour la première en améliorant la qualité de son alignement homéotrope tout en limitant le démouillage. En conséquent, la bicouche où le composé *PePEG* joue le rôle de seconde couche en association avec le composé *Bp4CEH* en première couche n'a pas pu être orientée avec l'ancrage désiré. En effet, le passage en phase liquide isotrope de la couche de CLC *PePEG* mène à un démouillage important avec la formation de gouttes épaisses. Le composé *PePEG* doit donc être déposé impérativement en tant que première couche dans une bicouche ouverte de CLC.

La Figure 12 (g) montre aussi l'apparition d'un second domaine planaire provenant cette fois de la couche de CLC *Py4CEH*. L'image prise entre polariseurs croisés dans l'encart de la Figure 12 (h) met bien en évidence la présence des deux domaines plans. Elle prouve également l'alignement majoritairement homéotrope de la bicouche par l'absence globale de biréfringence.

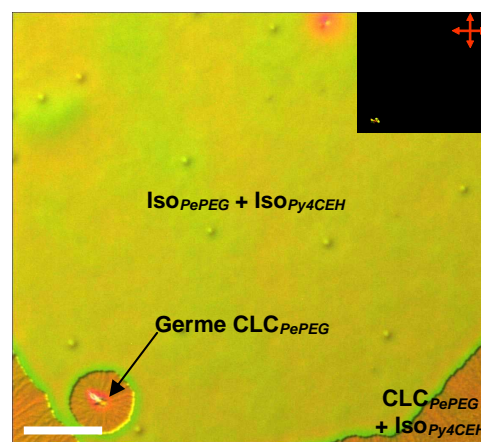
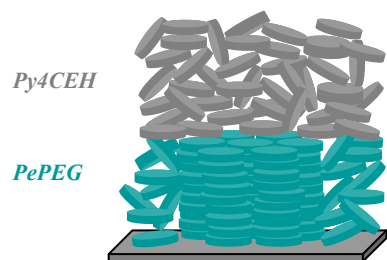
(a) T_{amb}



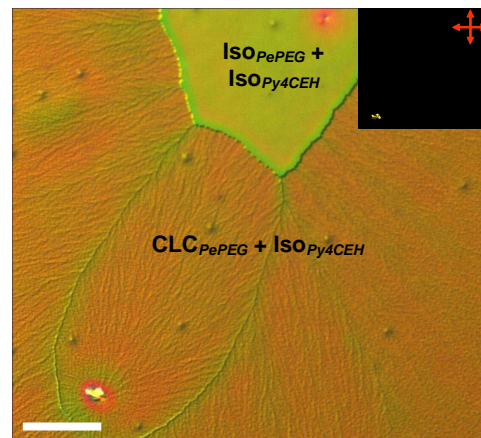
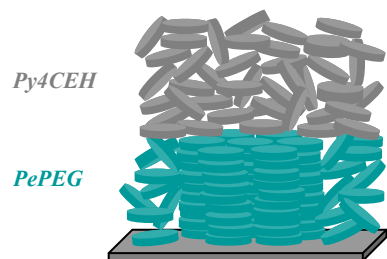
(b) $T = 150^{\circ}\text{C}$



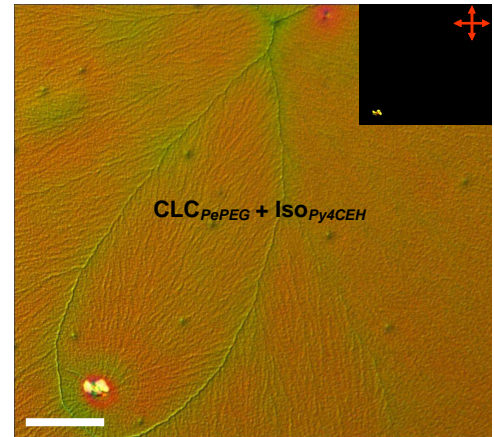
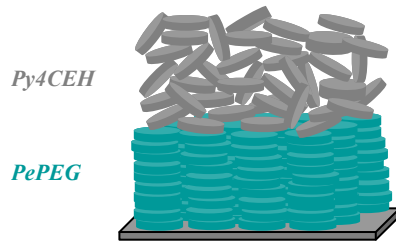
(c) $T \sim 135^{\circ}\text{C}$



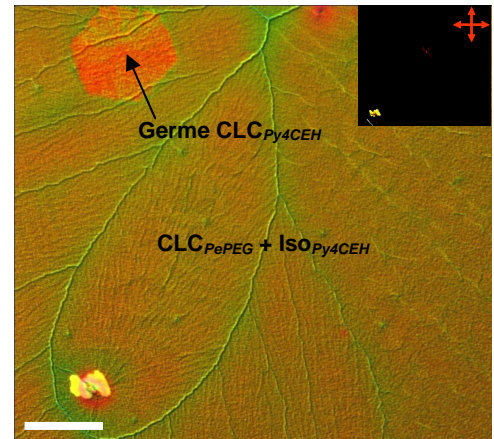
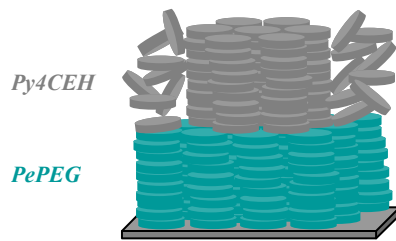
(d) $T \sim 133^{\circ}\text{C}$



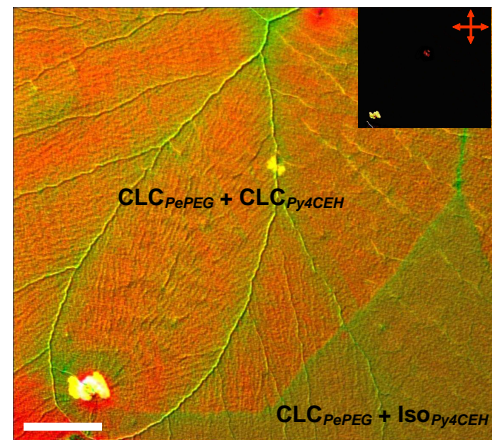
(e) $T \sim 130^{\circ}\text{C}$



(f) $T \sim 91^{\circ}\text{C}$



(g) $T \sim 90^{\circ}\text{C}$



(h) T_{amb}

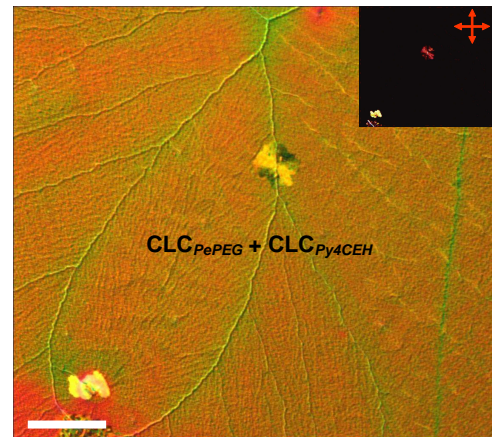
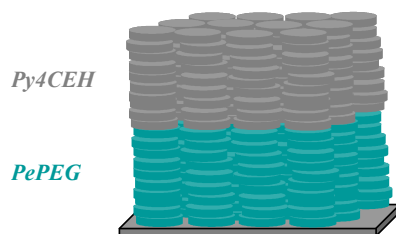


Figure 12 : Orientation homéotrope d'une bicouche ouverte de CLC PePEG-Py4CEH par la méthode du recuit simultané observée en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (cliché principal) et en microscopie optique polarisée (encart). Les épaisseurs sont d'environ 350 nm pour la couche de composé PePEG et 200 nm pour celle de composé Py4CEH. La barre d'échelle indique 100 μm .

1.2.2. Méthode des recuits séquentiels

L'autre méthode de réalisation d'une bicouche ouverte orientée de CLC consiste à orienter successivement chaque couche après son dépôt respectif. La première, qui présente initialement un ancrage planaire dégénéré (Figure 13 (a)), est donc recuite directement après son dépôt en tant que couche simple (son épaisseur est d'environ 330 nm pour cet échantillon). Le film est chauffé à une température supérieure à $T_{CLC-iso}(PePEG)$ pour faire transiter le composé *PePEG* en phase liquide isotrope (Figure 13 (b)). Après clarification, la température est abaissée à une vitesse constante de 5°C/min. La Figure 13 (c) montre la nucléation de germes hexagonaux caractéristique d'un ancrage homéotrope vers $T \sim 143^\circ\text{C}$. Une fois redescendue à température ambiante (Figure 13 (d)), la couche de CLC *PePEG* possède majoritairement un alignement homéotrope, avec cependant quelques petits domaines planaires bien mis en évidence par les clichés pris en microscopie polarisée (encart de la Figure 13 (d)). Le second composé est ensuite déposé par spin-coating dans du *n*-heptane sur la première couche orientée. Sur la Figure 13 (e), la bicouche est donc constituée de la couche de CLC *PePEG* orientée majoritairement en ancrage homéotrope avec par-dessus la couche de CLC *Py4CEH* non orientée (d'une épaisseur d'environ 300 nm). En plus de la présence de domaines planaires dans la première couche, la bicouche présente une texture globale biréfringente due à l'ancrage planaire dégénéré de la seconde couche (encart de la Figure 13 (e)). Un nouveau recuit thermique est alors nécessaire pour orienter cette dernière. La température de celui-ci doit être supérieure à $T_{CLC-iso}(Py4CEH)$ tout en restant inférieure à $T_{CLC-iso}(PePEG)$ afin de conserver intacte l'organisation homéotrope de la première couche. La bicouche est donc chauffée à $T = 95^\circ\text{C}$. Le CLC *Py4CEH* transite en phase liquide isotrope alors que le CLC *PePEG* reste en phase CLC hexagonale orientée avec un alignement homéotrope (Figure 13 (f)). La température est ensuite abaissée à une vitesse de 5°C/min. Vers $T \sim 89^\circ\text{C}$, un front se développe sur la couche de composé *PePEG*. En plus d'être non biréfringent, ce front présente clairement trois angles à 120° (cf. pointillés sur la Figure 13 (g)). Ces formes révélatrices d'une symétrie hexagonale sont la signature de la nucléation de la mésophase de la seconde couche avec un alignement homéotrope. A température ambiante, le front s'est étendu sur toute la surface de la première couche et présente des joints de grain visibles aux endroits où les différents domaines homéotropes se sont rencontrés (Figure 13 (h)). Aucun nouveau motif biréfringent provenant de la seconde couche n'est détecté entre polariseurs croisés (comparaison entre les encarts des Figure 13 (h) et (f)), démontrant que celle-ci a nucléé quasi-exclusivement avec une orientation homéotrope, la présence de

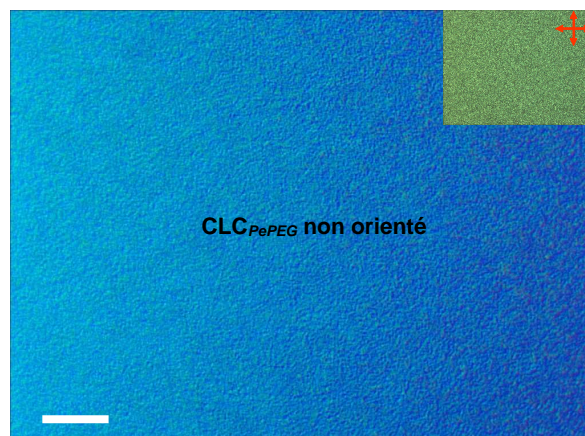
domaines planaires provenant principalement de la première couche. La couche de CLC *Py4CEH* orientée recouvre donc entièrement celle de CLC *PePEG* qui présente également un alignement homéotrope. Ceci montre le bon mouillage de la seconde couche de cristal liquide sur la première.

1.2.3. Conclusion sur les méthodes d'alignement d'une bicouche ouverte de cristaux liquides colonnaires

Les deux méthodes permettant d'obtenir une bicouche ouverte de CLC orientée en ancrage homéotrope ont été présentées. Bien qu'elles conduisent à un résultat globalement similaire, la méthode du recuit simultané présente deux avantages par rapport à celle des recuits séquentiels. Premièrement, elle ne nécessite qu'un seul recuit pour orienter les deux couches, contrairement à l'autre méthode qui impose un traitement thermique pour l'alignement de chaque couche. Deuxièmement, le recuit de la première couche avec la méthode des recuits séquentiels peut conduire aux problèmes liés à l'apparition de démouillage ou de zones à ancrage planaire rencontrés lors du traitement thermique de films ultra-minces. Avec la méthode du recuit simultané, la nouvelle interface créée par la seconde couche évite à la première le contact direct avec l'air. Dans cette configuration, l'énergie du système est diminuée et l'orientation homéotrope est favorisée par rapport à un film ouvert (Eq. IV - 1). Le confinement entre le substrat solide et la seconde couche de cristal liquide a ainsi pour effet d'améliorer la qualité de l'alignement homéotrope de la première couche et de limiter d'éventuels problèmes liés au démouillage. Les auteurs de la référence [9] montrent qu'un film de CLC confiné entre un substrat solide et une couche de polymère présente une transition d'ancrage planaire – homéotrope lors de recuits appliqués à des températures inférieures à la température de clarification du CLC. La présence d'une couche organique comme surface de confinement est donc susceptible, dans certains cas, d'agir comme une véritable interface solide. Bien que ce ne soit pas véritablement le cas ici, la présence de la seconde couche de cristal liquide semble favoriser l'alignement homéotrope de la première.

En conclusion, la méthode du recuit simultané s'avère non seulement plus pratique mais également plus efficace pour l'alignement d'une bicouche ouverte de CLC.

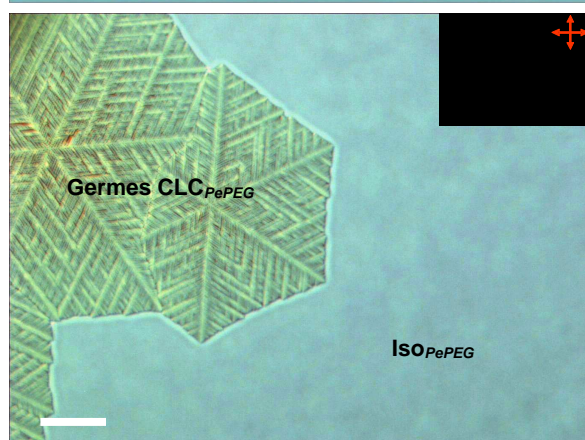
(a) T_{amb}



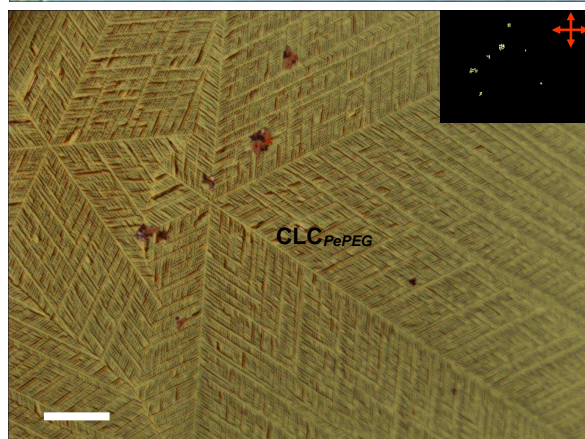
(b) $T = 150^{\circ}\text{C}$



(c) $T \sim 143^{\circ}\text{C}$



(d) T_{amb}



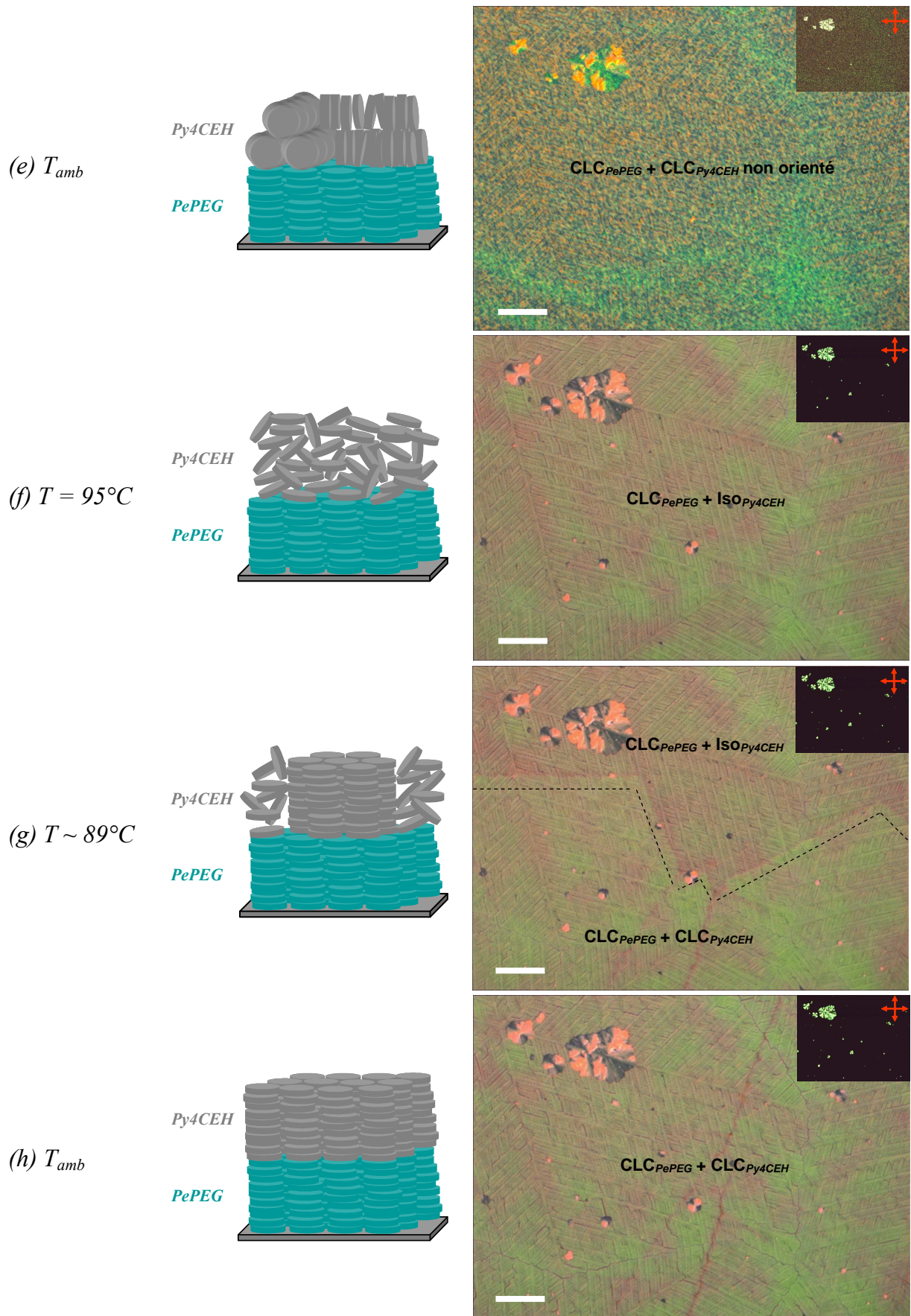


Figure 13 : Orientation homéotrope d'une bicouche ouverte de CLC PePEG-Py4CEH par la méthode des recuits séquentiels observée en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (photo principale) et en microscopie optique polarisée (encart). Les épaisseurs sont d'environ 330 nm pour la couche de composé PePEG et 300 nm pour celle de composé Py4CEH. La barre d'échelle indique 100 μm .

1.3. Démonstration de l'alignement homéotrope de la bicouche ouverte de cristaux liquides colonnaires

Les différents recuits thermiques de la bicouche ont montré la nucléation successive de germes présentant une symétrie hexagonale ou une croissance dendritique. Ces observations semblent indiquer que les composés *PePEG* et *Py4CEH* nucléent en phase CLC hexagonale avec un ancrage homéotrope. Cette hypothèse est appuyée par l'absence globale de biréfringence dans la texture de la bicouche à température ambiante. Outre ces observations de microscopie optique, des mesures d'absorption optique et de diffraction des rayons X ont été réalisées sur des bicouches *PePEG-Py4CEH* afin de confirmer l'alignement homéotrope de chaque couche de CLC.

1.3.1. Démonstration par mesures d'absorption optique

L'absorption optique d'une bicouche *PePEG-Py4CEH* après recuit thermique est comparée à la somme des absorptions de chaque composé pris séparément et présentant un ancrage homéotrope en film mince. L'alignement homéotrope de la bicouche sera confirmé si son absorption est égale à cette somme. Or l'absorption d'un CLC orienté en ancrage homéotrope correspond à l'absorption maximale de ce composé [7]. En effet, dans ce type de configuration, les colonnes sont perpendiculaires au substrat et donc les molécules y sont parallèles. En faisant l'hypothèse que le moment de transition dipolaire des molécules discotiques se trouve dans le plan de ces dernières, le moment dipolaire est parallèle au substrat. L'absorption d'un faisceau lumineux de polarisation linéaire parallèle à un échantillon possédant un ancrage homéotrope interagit donc uniquement avec le coefficient d'extinction ordinaire k_o (Figure 14 (a)). L'absorption normalisée par l'épaisseur de ce type d'échantillon sera donc égale à (voir § 2.4.1 du chapitre III) :

$$a^\perp = \frac{4\pi}{\lambda \cdot \ln 10} k_o \quad \text{Eq. IV - 2}$$

A l'opposé, pour un échantillon présentant une orientation planaire dégénérée, l'absorption de l'onde lumineuse sera sensible à la moyenne des coefficients d'extinction

ordinaire k_o et extraordinaire k_e (Figure 14 (b)). L'absorbance normalisée pour un échantillon présentant ce type d'ancrage sera donc égale à :

$$a'' = \frac{4\pi}{\lambda \cdot \ln 10} \frac{(k_o + k_e)}{2} \quad \text{Eq. IV - 3}$$

Le moment de transition dipolaire se trouvant uniquement dans le plan de la molécule dipolaire, $k_e = 0$, d'où :

$$\frac{a^\perp}{a''} = 2 \quad \text{Eq. IV - 4}$$

Pour des épaisseurs équivalentes, l'absorption d'un film de CLC possédant un ancrage homéotrope est donc deux fois supérieure à celle d'un film non orienté (c'est-à-dire possédant un ancrage planaire dégénéré). L'absorption d'un film après recuit thermique doit donc être deux fois supérieure à son absorption initiale si un alignement homéotrope parfait est obtenu. Ces mesures d'absorbance représentent ainsi un bon moyen de démontrer l'alignement homéotrope d'un film mince de CLC dans l'hypothèse d'un moment dipolaire unique se situant dans le plan de la molécule et d'une absorption finie et non corrélée des molécules.

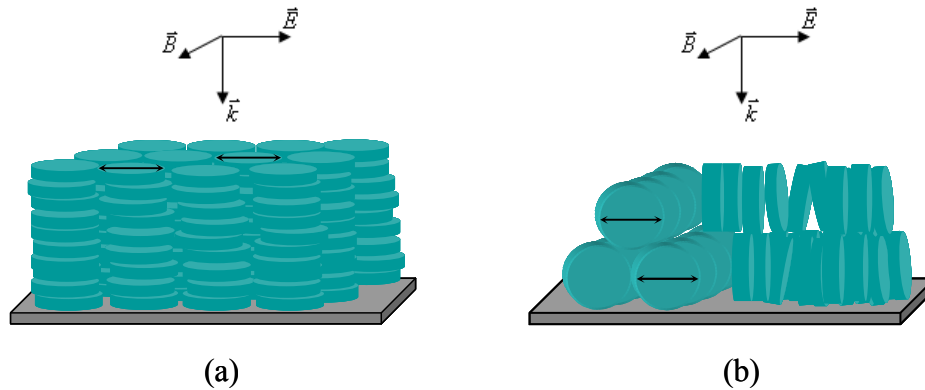


Figure 14 : Représentation schématique de films de CLC orientés en ancrage homéotrope (a) et en ancrage planaire dégénéré (b) illuminés par un faisceau lumineux d'incidence normale.

1.3.1.1 Mesure de l'absorption optique de la bicouche

L'absorption optique d'une bicouche présentant un alignement homéotrope doit être sensiblement égale à la somme des absorptions de chaque couche orientée en ancrage homéotrope. Pour vérifier ceci, des mesures d'absorbance ont été effectuées sur une bicouche *PePEG-Py4CEH* à différents stades de sa réalisation.

L'absorption d'une couche de composé *PePEG* d'environ 540 nm d'épaisseur déposée sur une lame de verre est d'abord mesurée (Figure 15, courbe noire). Le film est ensuite recuit à $T = 150^{\circ}\text{C}$ afin d'orienter le CLC en ancrage homéotrope. L'absorption de l'échantillon est de nouveau mesurée (Figure 15, courbe rouge). La comparaison entre les spectres montre un changement dans la forme de l'absorption (voir annexe du chapitre III) ainsi qu'une augmentation de son intensité. Cette dernière observation semble confirmer que le film de CLC *PePEG* présente un ancrage homéotrope suite au recuit thermique.

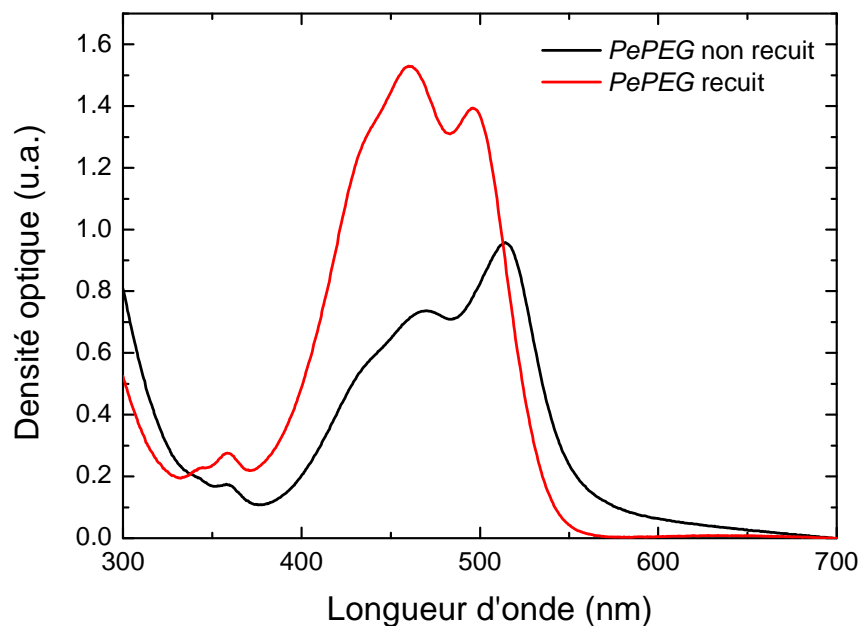


Figure 15 : Comparaison des spectres d'absorption de la couche de CLC *PePEG* avant (courbe noire) et après (courbe rouge) recuit thermique à $T = 150^{\circ}\text{C}$.

Une couche de composé *Py4CEH* d'environ 300 nm d'épaisseur est ensuite déposée sur celle de CLC *PePEG*. L'absorption de la bicouche est mesurée (Figure 16, courbe noire). Un recuit à $T = 100^{\circ}\text{C}$ est appliqué à l'échantillon afin d'orienter à son tour la couche de CLC *Py4CEH*. L'absorption correspondante est présentée en rouge sur la Figure 16. Enfin, un dernier traitement thermique à $T = 150^{\circ}\text{C}$ est appliqué à la bicouche. Celui-ci a pour but d'orienter successivement les deux couches et plus particulièrement celle de CLC *PePEG* maintenant que celle-ci est recouverte par la couche de CLC *Py4CEH*. L'absorption de la bicouche est de nouveau mesurée suite à ce recuit (Figure 16, courbe bleue). La comparaison entre les différents spectres d'absorption suggère tout d'abord que la couche de CLC *Py4CEH* est orientée en ancrage homéotrope après les traitements thermiques effectués à $T = 100^{\circ}\text{C}$ et

$T = 150^{\circ}\text{C}$. En effet, l'intensité de l'absorbance vers 395 nm correspondant au pic d'absorption principal du composé *Py4CEH* est largement augmentée par rapport à celle du film non recuit. Ensuite, la Figure 16 montre une légère diminution de l'absorption entre 440 nm et 505 nm après le recuit effectué à $T = 100^{\circ}\text{C}$. Cette observation suggère que la qualité de l'alignement homéotrope de la couche de CLC *PePEG* s'est détériorée suite au traitement thermique (voir annexe de ce chapitre). Enfin, le recuit de la bicouche à $T = 150^{\circ}\text{C}$ entraîne une augmentation de l'absorption correspondant au composé *PePEG*. La qualité de l'ancrage homéotrope de la couche de CLC *PePEG* s'est donc améliorée. A l'opposé, l'absorption vers 395 nm a légèrement diminué, ce qui signifie que l'alignement homéotrope de la couche de CLC *Py4CEH* s'est légèrement dégradé avec le second recuit. Ceci est compréhensible pour un second recuit effectué sur une couche mince en contact direct avec l'air.

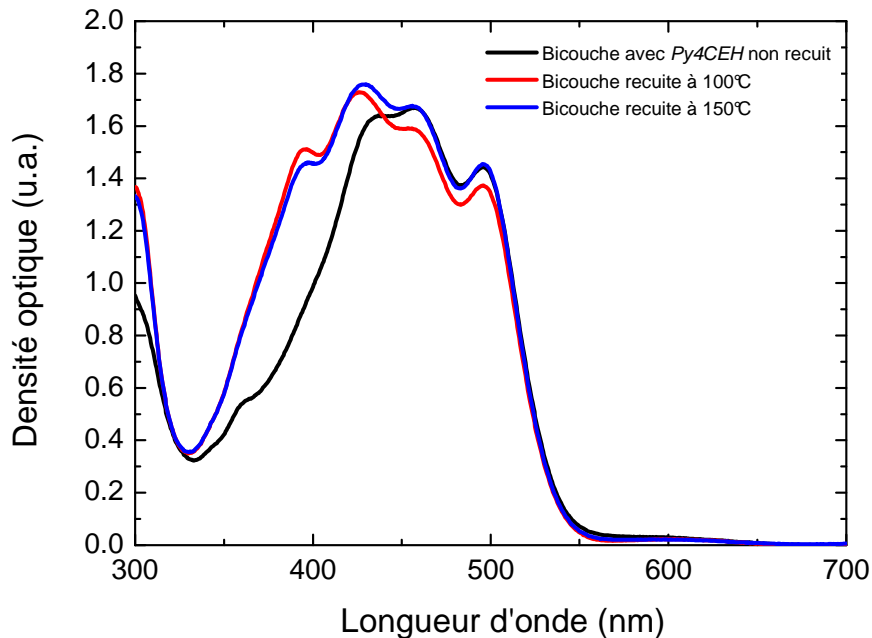


Figure 16 : Comparaison des spectres d'absorption de la bicouche *PePEG-Py4CEH* avant le recuit de la couche de CLC *Py4CEH* (courbe noire), après un recuit à $T = 100^{\circ}\text{C}$ (courbe rouge) et après un recuit à $T = 150^{\circ}\text{C}$ (courbe bleue).

1.3.1.2 Comparaison des absorptions de la bicouche et des deux composés

Dans un second temps, l'absorption d'une couche mince de CLC *Py4CEH* orientée en ancrage homéotrope a été mesurée puis normalisée par l'épaisseur du film. L'absorption normalisée a_{Py4CEH}^{\perp} a ensuite été multipliée par l'épaisseur $e_{Py4CEH} = 300$ nm de la couche de

CLC *Py4CEH* présente dans la bicouche (Figure 17, pointillés verts). Les pointillés bleus de la Figure 17 correspondent à l'absorption A_{PePEG}^\perp de la couche de CLC *PePEG* seule orientée en ancrage homéotrope et mesurée avant le dépôt de la couche de CLC *Py4CEH* (voir partie précédente). Cette absorption est équivalente à l'absorption normalisée a_{PePEG}^\perp de ce composé multipliée par l'épaisseur de la couche correspondante e_{PePEG} présente dans la bicouche :

$$A_{PePEG}^\perp = a_{PePEG}^\perp \times e_{PePEG} \quad \text{Eq. IV - 5}$$

La somme de cette absorption A_{PePEG}^\perp et du produit $a_{Py4CEH}^\perp \times e_{Py4CEH}$ de l'absorption normalisée par l'épaisseur de la couche de CLC *Py4CEH* présente dans la bicouche (Figure 17, pointillés noirs) est comparée à l'absorption de la bicouche après recuit thermique (Figure 17, courbe rouge). Les deux absorptions sont quasiment identiques, soit :

$$A_{bicouche}^\perp = a_{PePEG}^\perp \times e_{PePEG} + a_{Py4CEH}^\perp \times e_{Py4CEH} \quad \text{Eq. IV - 6}$$

Cette égalité confirme bien que chaque couche présente dans la bicouche est orientée en ancrage homéotrope.

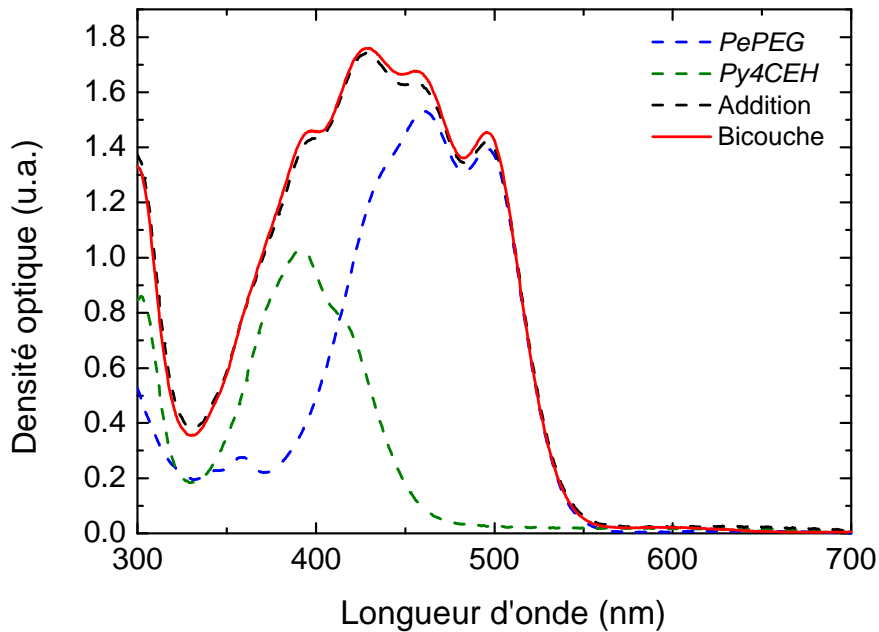


Figure 17 : Comparaison entre le spectre d'absorption de la bicouche après recuit thermique (courbe rouge) et la somme des absorptions des deux composés orientés en ancrage homéotrope (pointillés noirs). Les deux spectres se superposent bien, confirmant l'alignement homéotrope de la bicouche.

1.3.2. Démonstration par diffraction des rayons X

Des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur une bicouche *PePEG-Py4CEH* afin de confirmer l'alignement homéotrope de chaque couche après recuit thermique. L'étude a été effectuée à température ambiante sur une plateforme Bruker AXS Nanostar à une longueur d'onde de 1.54 Å et une distance source-échantillon de 25.30 cm calibrée à l'aide de Behenate d'Argent. La taille du faisceau est d'environ 500 µm. Afin d'augmenter la transmission des rayons X à travers le substrat, la bicouche a été préparée sur du verre très mince (80 µm) fourni par Corning Inc. De plus, dans le but d'obtenir un signal intense, les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur des films de CLC épais. Pour augmenter l'épaisseur des couches, celles-ci ont été déposées par spin-coating à une vitesse de 1000 tr/min au lieu de 2000 tr/min. Dans ces conditions, l'épaisseur des films en fonction de la concentration de CLC en solution n'a pas été calibrée. Les concentrations des composés dans leur solvant respectif (chloroforme et *n*-heptane) étant respectivement d'environ 10 % et 30 % pour les CLC *PePEG* et *Py4CEH*, on peut cependant supposer que l'épaisseur de chaque couche présente dans la bicouche est supérieure à 1 µm.

Le cliché de diffraction des rayons X montre deux motifs hexagonaux différents qui sont la signature de grands monodomaines orientés en ancrage homéotrope correspondant à chaque couche (Figure 18). Le signal le plus intense correspond au composé *Py4CEH* qui possède le plus petit paramètre de maille ($q = 3.5 \text{ nm}^{-1}$, voir § 1.1.3). L'autre signal, de plus faible intensité, correspond au composé *PePEG* ($q = 4.1 \text{ nm}^{-1}$, voir § 1.1.3). Dans cette géométrie de diffusion, une partie du signal de la première couche (constituée de CLC *PePEG*) est absorbée par la seconde (constituée de CLC *Py4CEH*), d'où la différence d'intensité entre les deux signaux hexagonaux correspondant à ces deux couches d'épaisseur proche. La taille du faisceau (500 µm) indique la présence de larges domaines (quelques mm^2) possédant un ancrage homéotrope au sein de la bicouche.

Le cliché de diffraction des rayons X de la bicouche montre que les deux signaux hexagonaux correspondant à chaque couche présentent un angle de 30° entre eux (Figure 18). Cette observation suggère une corrélation entre l'orientation des domaines de chaque couche et donc une relation d'épitaxie entre ces régions homéotropes.

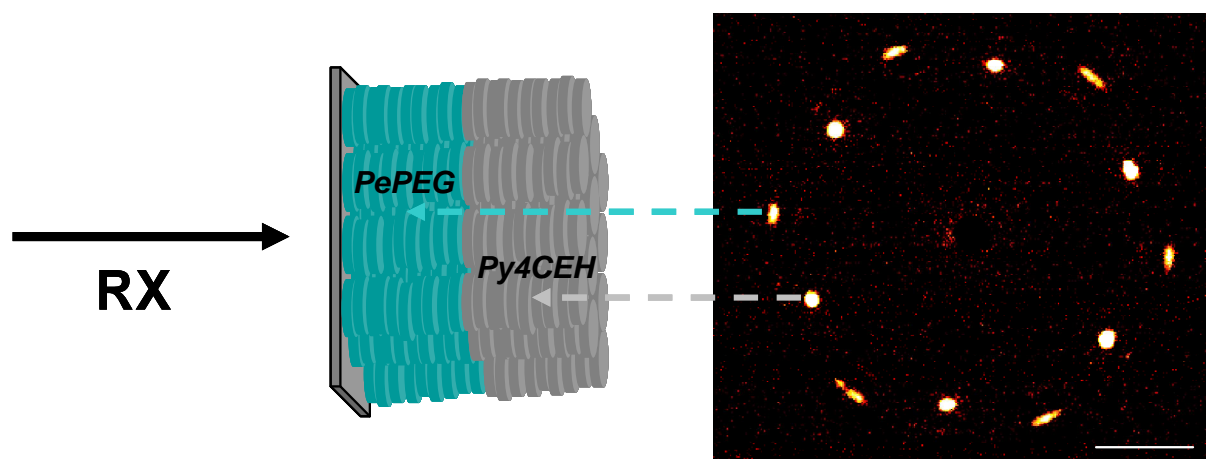


Figure 18 : Représentation schématique de la bicouche ouverte PePEG-Py4CEH orientée en ancrage homéotrope (à gauche) et le cliché de diffraction des rayons X associé (à droite). Les deux signaux de symétrie six sont la signature de l'ancrage homéotrope de deux grands monodomaines correspondant aux deux couches de CLC hexagonaux. Ce cliché a été obtenu en transmission avec le faisceau rayons X normal plan du substrat. La barre d'échelle représente 2 nm^{-1} .

Des mesures supplémentaires ont été effectuées à différents endroits de la bicouche pour vérifier la relation d'épitaxie de la croissance de la seconde couche sur la première (Figure 19). Le cliché de gauche de la Figure 19 montre la présence d'un domaine homéotrope de CLC Py4CEH en coexistence avec deux régions homéotropes de CLC PePEG. Le cliché de droite présente cette fois un domaine orienté de CLC PePEG qui coexiste avec cinq domaines homéotropes de CLC Py4CEH. Ces observations démontrent donc qu'un domaine homéotrope d'une couche peut coexister avec plusieurs régions homéotropes de l'autre couche. Ceci indique finalement qu'il n'existe pas de relation d'épitaxie entre l'ancrage des différents domaines des couches de CLC PePEG et Py4CEH.

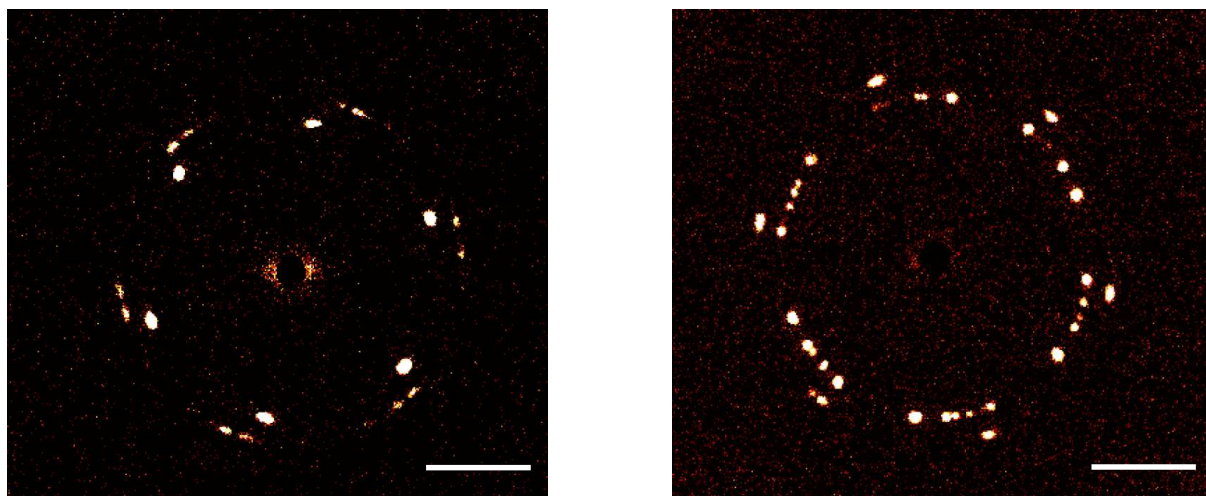


Figure 19 : Clichés de diffraction des rayons X de la bicouche ouverte PePEG-Py4CEH orientée en ancrage homéotrope obtenus en transmission avec le faisceau rayons X normal plan du substrat. Cliché de gauche : un domaine homéotrope de CLC Py4CEH en coexistence avec deux domaines de CLC PePEG. Cliché de droite : un domaine homéotrope de CLC PePEG en coexistence avec cinq domaines de CLC Py4CEH. La barre d'échelle représente 2 nm^{-1} .

Dans la première partie de ce chapitre, la faisabilité d'une bicouche ouverte de CLC dont les deux couches sont orientées en ancrage homéotrope a été démontrée [8]. Les composés discotiques utilisés (*PePEG* et *Py4CEH*) répondent aux caractéristiques souhaitées pour la réalisation d'une telle hétérojonction organique en présentant chacun une phase CLC hexagonale à température ambiante, une miscibilité très faible, des solubilités sélectives dans des solvants organiques ainsi que des températures de clarification ajustées permettant d'orienter chaque couche en ancrage homéotrope par recuit thermique. Le point à ajuster désormais est la complémentarité électronique des matériaux, le composé *Py4CEH* n'affichant pas un caractère accepteur d'électrons véritablement marqué. La cyclovoltamétrie indique que le CLC *PePEG* peut servir de donneur dans une cellule solaire. Avec leurs groupements diimides, les molécules à cœur benzopérylène *Bp2I692CEH* et *Bp2I372CEH* peuvent quant à elles jouer le rôle d'accepteurs d'électrons (voir § 4.3.2 du chapitre I et Figure 20). Par contre, ces composés ne remplissant pas certaines des conditions souhaitées pour être utilisés dans une bicouche en association avec le CLC *PePEG*, il a parfois été nécessaire d'envisager une autre méthode d'orientation pour la seconde couche, comme cela a été le cas avec le CLC *Bp2I372CEH*.

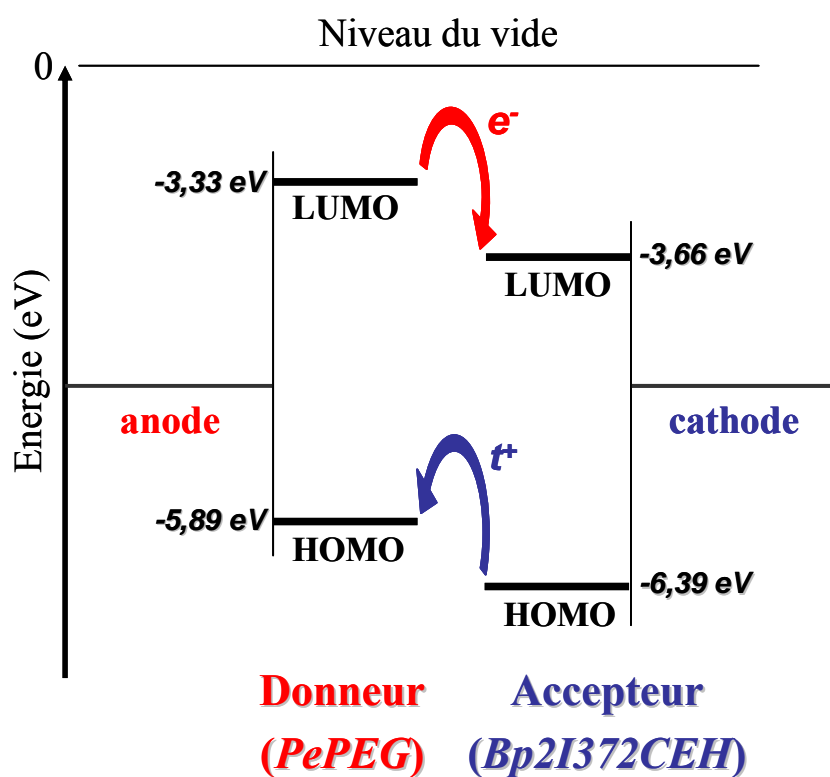


Figure 20 : Niveaux énergétiques HOMO et LUMO des composés *Bp2I372CEH* et *PePEG* déterminés par cyclovoltamétrie en solution (collaboration avec le Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse). On peut déduire de ce diagramme que ces deux CLC peuvent respectivement jouer le rôle d'accepteur et de donneur d'électrons dans une cellule solaire.

2. Les bicouches d'intérêt *PePEG-Bp2I372CEH* et *PePEG-Bp2I692CEH*

Tout d'abord, une étude de l'interaction entre les composés *PePEG* et *Bp2I372CEH* a été menée afin de déterminer la miscibilité entre ces deux CLC électroniquement complémentaires.

2.1. Miscibilité entre les composés *PePEG* et *Bp2I372CEH*

Après avoir observé par microscopie optique polarisée une préparation de contact entre les composés *PePEG* et *Bp2I372CEH*, l'interaction ayant lieu entre les deux CLC a été étudiée plus précisément en analysant par calorimétrie différentielle à balayage des mélanges des deux composés de différentes compositions molaires. Cette étude a également été complétée par des mesures d'absorption optique.

2.1.1. Préparation de contact entre les composés *PePEG* et *Bp2I372CEH*

La miscibilité entre les composés discotiques *PePEG* et *Bp2I372CEH* a tout d'abord été étudiée macroscopiquement à l'aide d'une préparation de contact. Contrairement aux CLC *PePEG* et *Py4CEH* qui montraient une frontière nette en phases CLC hexagonale et liquide isotrope, la séparation entre les composés *PePEG* et *Bp2I372CEH* en phase liquide isotrope n'est pas bien définie. Il semblerait en effet que l'on observe une diffusion du composé *PePEG* dans le CLC *Bp2I372CEH* signalée par l'apparition d'une couleur orangée du côté de ce dernier proche de la frontière (Figure 21). L'inverse est plus difficilement observable à cause de la couleur rouge intense du CLC *PePEG*.

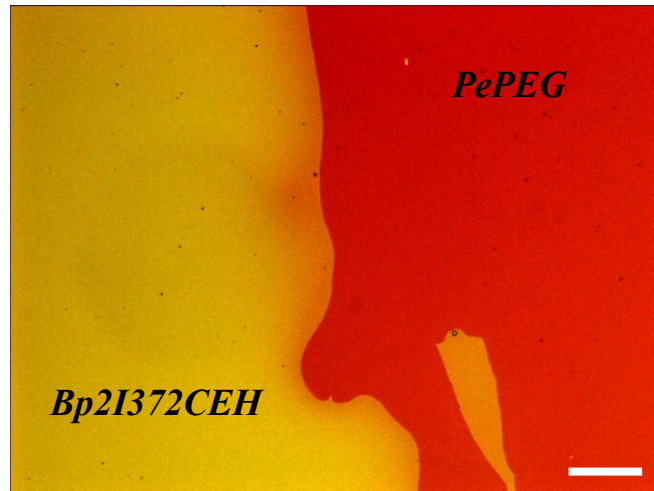


Figure 21 : Préparation de contact entre les CLC *Bp2I372CEH* (à gauche en jaune) et *PePEG* (à droite en rouge) en phase liquide isotrope à $T = 175^{\circ}\text{C}$ observée en microscopie optique. Bien que la frontière semble nette du côté du composé *PePEG*, elle l'est moins du côté du *Bp2I372CEH* où une légère couleur orangée est visible. La barre d'échelle indique $100\ \mu\text{m}$.

Dans un second temps, la température de cet échantillon a été abaissée à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à partir de $T = 175^{\circ}\text{C}$. Vers $T \sim 165^{\circ}\text{C}$, l'apparition d'un domaine biréfringent est observée à la frontière entre les deux composés (Figure 22 (a)). La nucléation du CLC *Bp2I372CEH* a ensuite lieu vers $T \sim 150^{\circ}\text{C}$. Cette mésophase se développe progressivement en partant de la frontière, puis vers $T \sim 148^{\circ}\text{C}$ dans la région où le CLC est plus isolé (Figure 22 (b)). Aux alentours de $T \sim 140^{\circ}\text{C}$, c'est au tour du composé *PePEG* de nucléer dans sa phase CLC hexagonale sur une très large plage de températures (Figure 22 (c)). Une fois descendue à température ambiante, la préparation de contact met donc en évidence trois entités : les CLC *PePEG* et *Bp2I372CEH*, et un dernier composé se situant à la frontière entre les deux CLC (Figure 22 (d)). Ce dernier, qui présente une température de clarification supérieure aux deux CLC, semble être le résultat d'une interaction forte entre les composés *PePEG* et *Bp2I372CEH*. D'après les références [10] et [11], les mésogènes discotiques, avec leurs cœurs aromatiques riches en électrons, sont particulièrement sujets à induire des interactions de type donneur – accepteur. L'affinité électronique élevée entre les deux composés pourrait ainsi mener à la formation d'un complexe à transfert de charges. Ce type d'interaction est dû à la déformation des nuages électroniques des deux molécules par recouvrement lorsque celles-ci arrivent en proche contact, si une molécule du couple présente un faible potentiel d'ionisation tandis que l'autre possède une forte affinité électronique. Il en résulte parfois la formation d'un complexe à transfert de charges stabilisé par des liaisons non-covalentes provenant généralement d'interactions π entre les cœurs aromatiques riches en électrons de la molécule donneur et les groupements déficients en charges négatives de l'accepteur [12].

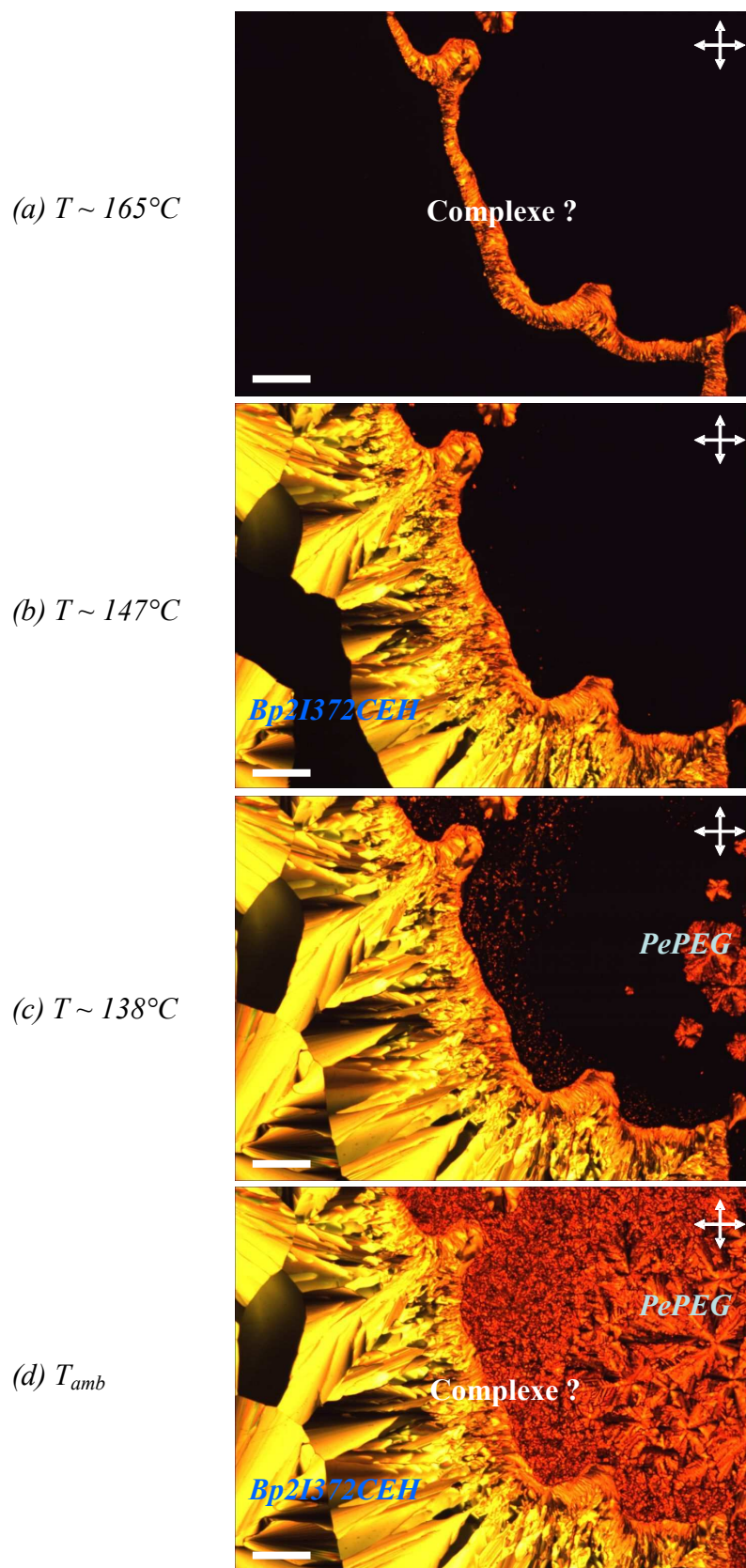


Figure 22 : Nucléations successives : (a) du « complexe », (b) du CLC Bp2I372CEH et (c) du CLC PePEG observées en microscopie optique polarisée sur une préparation de contact PePEG-Bp2I372CEH. La barre d'échelle indique 100 μm .

Grâce à ces interactions de type donneur – accepteur, certaines mésophases peuvent être créées (parfois même à partir de constituants non mésogènes), modifiées (avec l'apparition de nouvelles mésophases) ou encore stabilisées (en augmentant notamment la gamme de températures d'existence de la mésophase) [12]-[14]. Le mélange d'un accepteur et d'un donneur entraîne donc dans certains cas la formation de nouvelles mésophases très ordonnées et par conséquent plus stables en températures que celles de leurs constituants purs (c'est-à-dire existant sur une plus large gamme de températures, avec généralement une température de clarification plus élevée). Plus les molécules sont complémentaires électroniquement, plus la mésophase résultant du mélange est ordonnée et possède une température de clarification élevée [13][14]. Des analyses complémentaires du mélange *PePEG-Bp2I372CEH* seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Afin de comprendre les conditions de formation de cette nouvelle entité, une série de mélanges des composés *PePEG* et *Bp2I372CEH* a été analysée par calorimétrie différentielle à balayage. Cette étude, réalisée avec l'aide de Gilles Sigaud, a été complétée par des observations en microscopie optique polarisée.

2.1.2. Etude par calorimétrie différentielle à balayage de mélanges *PePEG-Bp2I372CEH*

Des mélanges *PePEG-Bp2I372CEH* de différentes compositions molaires ont été préparés dans du chloroforme puis chauffés vers $T = 170^{\circ}\text{C}$. Ils ont ensuite été analysés par calorimétrie différentielle à balayage. Les thermogrammes obtenus sont présentés en Figure 23. Ils montrent que l'ajout d'une petite fraction de composé *PePEG* (5 %) au CLC *Bp2I372CEH* entraîne l'augmentation de la température de clarification de ce dernier d'environ 8°C qui se situe alors vers $T = 160^{\circ}\text{C}$ (courbe rouge). La température de ce pic de transition continue d'augmenter progressivement avec la concentration en composé *PePEG*, puisqu'elle est respectivement de $T = 163^{\circ}\text{C}$ et $T = 168^{\circ}\text{C}$ pour des compositions molaires de 10 % et 25 % (courbes bleue et verte). De même, l'enthalpie de transition associée à ce pic augmente également avec le taux de CLC *PePEG* jusqu'à environ 25 % avant de diminuer pour des concentrations supérieures. La température semble avoir atteint une valeur limite de $T = 170^{\circ}\text{C}$ pour une concentration de 32 % en composé *PePEG* (courbe rose). En effet, le pic se stabilise à cette température à partir de cette composition puisque le mélange équimolaire montre la même transition à une température identique (courbe grise). De plus, pour cette

concentration, le mélange présente clairement un second pic vers $T = 144^\circ\text{C}$ dont l'enthalpie de la transition associée est peu énergétique. Il pourrait correspondre au CLC *PePEG* en excès qui transite en phase liquide isotrope pour des taux supérieurs à environ 32 %. Sa température de clarification est alors diminuée d'environ 5°C par rapport à celle du composé pur, probablement à cause de la diffusion d'impuretés introduites par le CLC *Bp2I372CEH*. En continuant d'augmenter encore la quantité de composé *PePEG* (65 %), on retrouve les deux pics de transitions aux mêmes températures que précédemment, à savoir $T = 144^\circ\text{C}$ et $T = 170^\circ\text{C}$ (courbe orange). L'enthalpie de transition associée au premier a augmenté par rapport à la précédente composition, contrairement à celle correspondant au second pic qui continue de décroître avec l'ajout de composé *PePEG*.

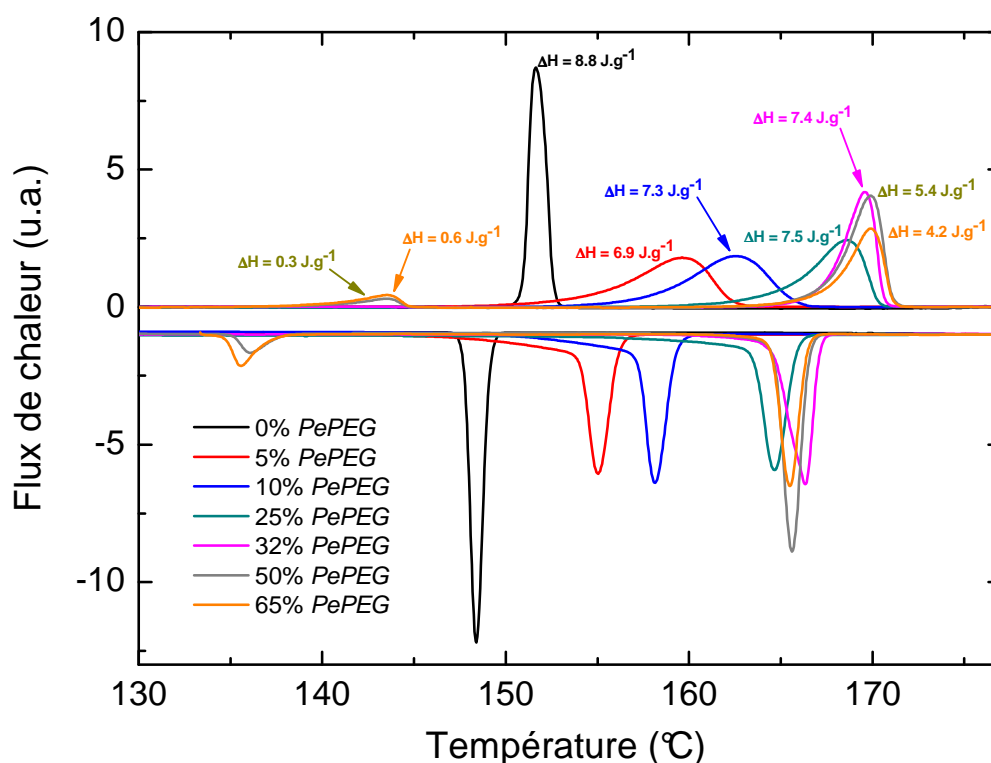


Figure 23 : Thermogrammes DSC avec les enthalpies associées aux transitions de phases (indiquées uniquement en montée en température) de mélanges *PePEG*-*Bp2I372CEH* contenant différentes fractions molaires de composé *PePEG* : 0 % (courbe noire), 5 % (courbe rouge), 10 % (courbe bleue), 25 % (courbe verte), 32 % (courbe rose), 50 % (courbe grise) et 65 % (courbe orange).

Des observations de microscopie optique polarisée ont été effectuées en parallèle sur les mélanges précédents préparés entre lame et lamelle. Elles mettent clairement en évidence une séparation de phase pour des fractions molaires en CLC *PePEG* supérieures ou égales à 32 % entre le « nouveau » composé et le CLC *PePEG* qui nucléent respectivement en phase

cristal-liquide vers $T \sim 170^\circ\text{C}$ et $T \sim 144^\circ\text{C}$ (Figure 24). La transition est probablement trop peu énergétique pour être détectée en calorimétrie, mais le composé *PePEG* semble donc être en excès dans le mélange dès que sa concentration dépasse environ 25 % en mole. Par ailleurs, la plupart des observations de microscopie étant réalisées hors équilibre thermodynamique, la nucléation du premier composé s'étend sur une très large plage de températures en montrant une importante surfusion. Celle-ci mène alors à l'observation de textures inhabituelles pour les domaines ayant nucléé dans le liquide isotrope du composé *PePEG* en excès (Figure 24 (b)).

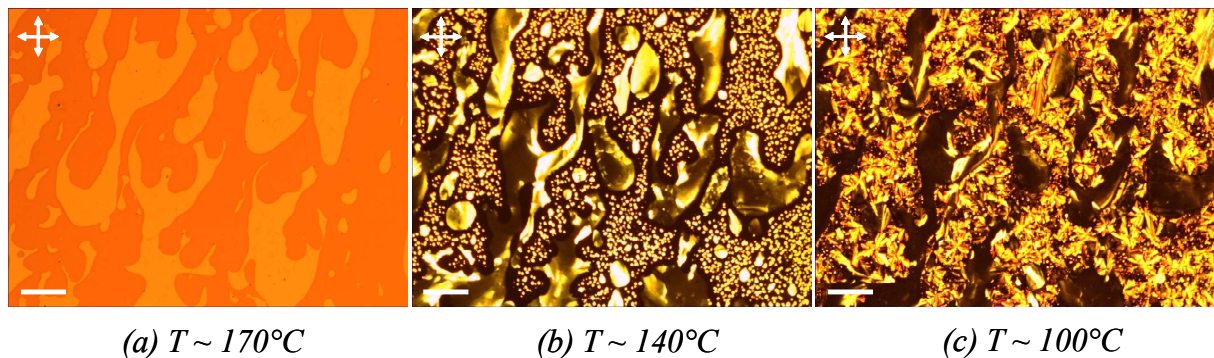


Figure 24 : Recuit d'un mélange équimolaire *PePEG-Bp2I372CEH* observé entre lame et lamelle par microscopie optique polarisée. (a) Démixtion du nouveau composé et du composé *PePEG* en phase liquide isotrope à $T \sim 170^\circ\text{C}$ (les polariseurs ont été légèrement décroisés pour ce cliché). (b) Fin de nucléation du nouveau composé en phase cristal liquide vers $T \sim 140^\circ\text{C}$. (c) Fin de nucléation du composé *PePEG* en phase CLC hexagonale vers $T \sim 100^\circ\text{C}$. La barre d'échelle indique $100 \mu\text{m}$.

En résumé, il semble que le CLC *Bp2I372CEH* forme un composé « intermédiaire » de stœchiométrie environ 3 : 1 lorsqu'il est mélangé avec le CLC *PePEG*. Ce composé sera nommé dans la suite $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$. En aucun cas le CLC *Bp2I372CEH* n'existe seul lorsqu'il est mélangé avec le CLC *PePEG* (son pic de clarification vers 152°C n'apparaît pas dans les thermogrammes DSC des mélanges), même si ce dernier se trouve en très petite quantité. L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage des différents mélanges associée aux observations de microscopie optique permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Pour des concentrations molaires en CLC *PePEG* inférieures à 25 %, le composé intermédiaire $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ semble former un mélange homogène avec le CLC *Bp2I372CEH* en excès puisqu'un seul pic de transition est observé en calorimétrie. La microscopie optique confirme cela en montrant une croissance dendritique unique (Figure 25). Les composés *Bp2I372CEH* et $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ sont donc entièrement miscibles et semblent constituer une unique phase CLC dont la symétrie reste encore à

déterminer. Cette phase sera nommée dans la suite γ . Sa température de clarification est intermédiaire entre celles des composés $Bp2I372CEH$ ($T_{CLC-iso} = 152^{\circ}C$) et $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ ($T_{CLC-iso} \sim 170^{\circ}C$).

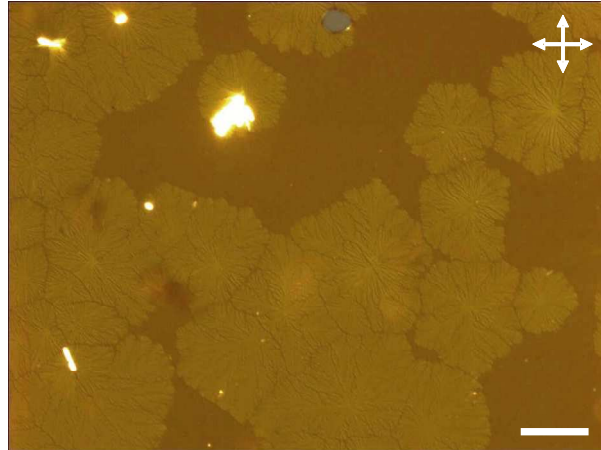


Figure 25 : Croissance dendritique de la phase γ d'un échantillon à 8.5 % en moles de composé PePEG observée entre lame et lamelle en microscopie optique polarisée avec les polariseurs légèrement décroisés à $T \sim 160^{\circ}C$. Ce type de croissance est caractéristique d'un CLC qui nucléé en ancrage homéotrope. La barre d'échelle indique 100 μm .

- Pour une concentration molaire se situant autour de 25 % en CLC PePEG, le mélange PePEG-Bp2I372CEH forme exclusivement le composé intermédiaire à isotropization congruente $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$. Par définition, celui-ci se comporte comme un corps pur lors de son passage en phase liquide isotrope, c'est-à-dire sans domaines de coexistence de phases [16]. Sa température de clarification supérieure à celle de ses deux constituants reflète une forte affinité entre ces derniers. Cette interaction marquée mène à la formation d'une nouvelle structure plus ordonnée que celle de ses composants isolés [16]. Autrement dit, l'ajout de molécules PePEG au composé Bp2I372CEH semble stabiliser la mésophase de ce dernier. Un paramètre de maille différent des deux CLC purs pourrait expliquer l'augmentation de la température de clarification du composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ et du mélange homogène γ . La nature de ces nouvelles structures est discutée plus tard avec une analyse par diffraction des rayons X. La comparaison entre l'enthalpie de transition en phase liquide isotrope du composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ avec la somme des enthalpies de chaque composé dans les proportions correspondant à la stœchiométrie 3 : 1 tend à confirmer que le composé intermédiaire $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ est plus stable que ces derniers isolés puisque l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\Delta H_{Bp_{0.75}Pe_{0.25}} > \left(\frac{3}{4} \Delta H_{Bp2I372CEH} + \frac{1}{4} \Delta H_{PePEG} \right) \quad \text{Eq. IV - 7}$$

puisque $\Delta H_{Bp_{0.75}Pe_{0.25}} = 7.5 J \cdot g^{-1}$ Eq. IV - 8

et $\frac{3}{4} \Delta H_{Bp_{21372}CEH} + \frac{1}{4} \Delta H_{PePEG} = \frac{3}{4} \times 8.8 + \frac{1}{4} \times 2.4 = 7.2 J \cdot g^{-1}$ Eq. IV - 9

- Pour des concentrations molaires supérieures à 25 %, le CLC *PePEG* se trouve en excès et présente une séparation de phase avec le composé *Bp_{0.75}Pe_{0.25}*. La diffusion d'une petite quantité de composé *Bp₂₁₃₇₂CEH* dans le composé *PePEG* entraîne une diminution de la température de la clarification de ce dernier. A la différence du CLC *Bp₂₁₃₇₂CEH* qui forme directement le composé *Bp_{0.75}Pe_{0.25}*, le CLC *PePEG* peut donc exister seul dans le mélange. L'observation de la préparation de contact de la Figure 21, qui semble montrer une légère diffusion de ce dernier dans le composé *Bp₂₁₃₇₂CEH* en phase liquide isotrope sans que l'inverse ne se produise, va dans le sens de ces observations.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage associée aux observations de microscopie optique ont permis de tracer le diagramme de phases du mélange *PePEG-Bp₂₁₃₇₂CEH* présenté en Figure 26.

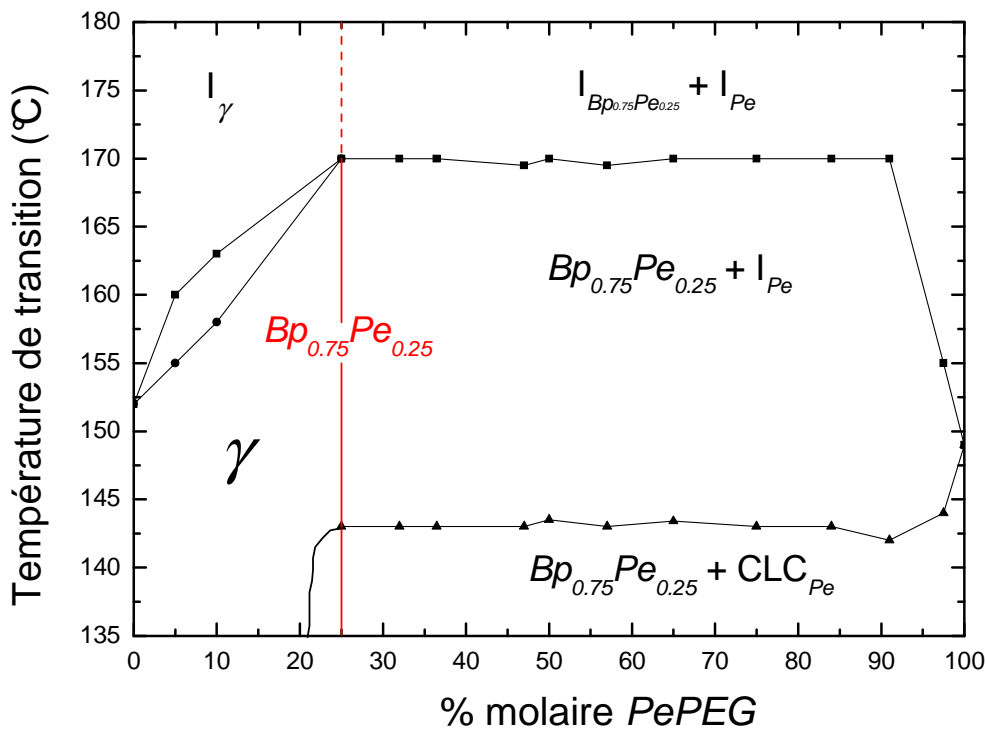


Figure 26 : Diagramme de phases du mélange *PePEG-Bp₂₁₃₇₂CEH* en fonction du pourcentage molaire en composé *PePEG* réalisé à partir des analyses calorimétriques et des observations de microscopie optique.

Des mesures d'absorption optique ont été effectuées sur des films minces de composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ afin de déterminer si son absorbance présente une bande de transfert de charges.

2.1.3. Mesures d'absorption optique sur le composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$

Un film mince de composé intermédiaire $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ d'une épaisseur d'environ 400 μm a été réalisé sur une lame de verre. Son absorption optique a été mesurée puis comparée à celle des deux CLC $PePEG$ et $Bp2I372CEH$ purs. Les spectres normalisés en épaisseur sont présentés en Figure 27. Ils montrent que l'absorbance du composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ ne correspond pas à la somme des absorptions des deux CLC pris séparément. Par ailleurs, si les composés $PePEG$ et $Bp2I372CEH$ formaient un complexe à transfert de charges, alors le spectre du mélange $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ présenterait un pic d'absorption décalé vers les grandes longueurs d'onde. Or ce n'est pas le cas, l'absorption du mélange étant négligeable à partir de $\lambda \sim 550$ nm. Celle-ci est en réalité très fortement similaire à l'absorbance du composé $Bp2I372CEH$ avec l'existence d'un pic principal se situant vers $\lambda \sim 445$ nm et d'un pic secondaire vers $\lambda \sim 475$ nm. Le pic d'absorption du composé $PePEG$ vers $\lambda \sim 513$ nm n'apparaît pas, la diminution de l'absorbance aux grandes longueurs d'onde étant cependant moins franche que celle du composé $Bp2I372CEH$ seul.

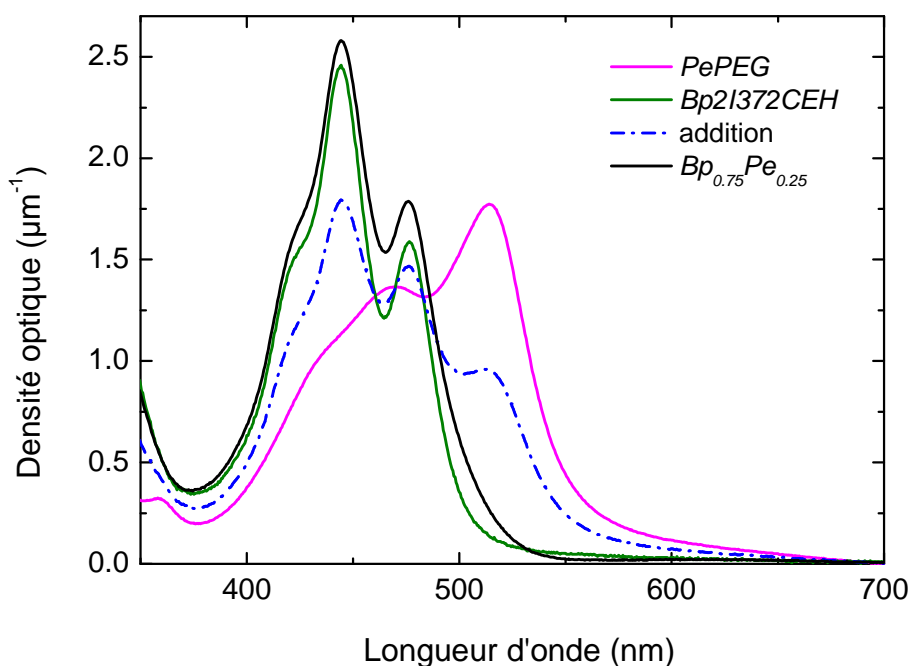


Figure 27 : Comparaison entre les spectres d'absorption des composés $PePEG$ (courbe rose), $Bp2I372CEH$ (courbe verte), $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ (courbe noire) et de l'addition des absorptions des deux composés (pointillés bleus). L'absorption du mélange ne correspond pas à la somme des absorptions.

Ces observations suggèrent qu'il n'existe pas d'interaction de type transfert de charges entre les composés *PePEG* et *Bp2I372CEH*. Or d'après la référence [17], ce type d'interaction est en réalité dominé par d'autres forces agissant de manière complémentaire. Ces dernières ont comme origine les liaisons hydrogènes, les interactions entre dipôles (Van der Waals) ou entre quadripôles. Les composés résultant de mélanges sont stabilisés principalement par ce type de liaisons non-covalentes et peuvent alors former des mésophases colonnaires plus ordonnées et stables en températures que celles de leurs constituants purs [18][19]. Généralement, ces nouvelles phases CLC sont constituées par une alternance des deux composés dans les colonnes, avec un empilement de type *A-B-A-B*. La force des interactions précédemment citées détermine la stabilité en température de la mésophase [20].

L'étude du composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ déposé en couche mince a été approfondie, notamment son alignement suite à un traitement thermique. Le film mince précédent a ainsi été recuit à une température supérieure à $T = 170^{\circ}\text{C}$. Une croissance dendritique non biréfringente est observée lors de la nucléation de la mésophase du mélange $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$. L'absorption du film a été de nouveau mesurée suite à ce recuit (Figure 28). Elle est supérieure d'un facteur 1.5 à celle initialement trouvée. Cette observation suggère que le composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ présente une nouvelle orientation suite au recuit thermique. Une telle augmentation de l'absorption pourrait en effet avoir comme origine un alignement quasi-homéotrope du film de CLC $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ (voir § 1.3.1).

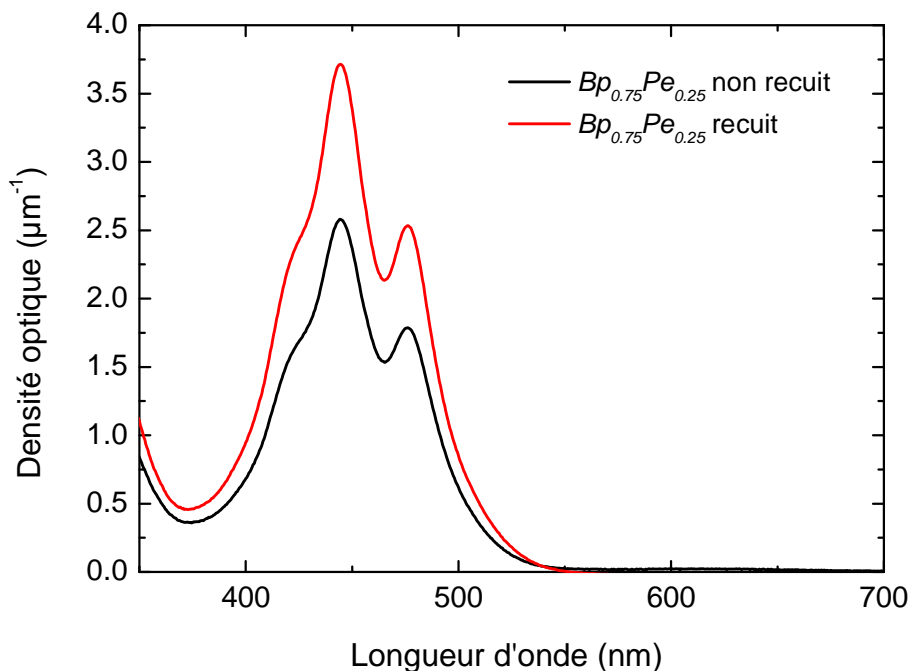


Figure 28 : Comparaison des spectres d'absorption d'un film mince d'environ 400 nm d'épaisseur de composé intermédiaire $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ avant (courbe noire) et après (courbe rouge) recuit thermique.

L'observation d'une texture optique non biréfringente « zébrée » après le traitement thermique va dans le sens de cette hypothèse (Figure 29). Une telle texture caractéristique d'un CLC orienté en ancrage homéotrope associée à une nette augmentation de l'absorption suite à un recuit semble indiquer que le composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ possède une mésophase colonnaire dont la symétrie reste encore à déterminer. Une analyse par diffraction des rayons X est en cours sur des mélanges $PePEG-Bp2I372CEH$ de différentes compositions afin de déterminer la symétrie de la phase CLC du mélange γ et du composé $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$.



Figure 29 : Cliché d'un film mince de composé intermédiaire $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$ pris après recuit en microscopie optique polarisée (les polariseurs ont été légèrement décroisés et le contraste accentué pour une meilleure visibilité). La texture non-biréfringente observée est caractéristique d'un ancrage homéotrope d'un CLC. La barre d'échelle indique 100 μm .

En conclusion, la force de l'interaction entre les CLC $PePEG$ et $Bp2I372CEH$ semble être suffisamment élevée pour créer une nouvelle mésophase très ordonnée et plus stable en température que celle des constituants purs. L'augmentation de l'ordre pourrait avoir comme origine des interactions de type liaisons hydrogène, Van der Waals ou quadripolaire et non de type transfert de charges entre les molécules $PePEG$ et $Bp2I372CEH$. Le mélange des CLC $PePEG$ et $Bp2I372CEH$ pourrait mener à une substitution géométrique avec par exemple l'insertion de molécules $PePEG$ dans les colonnes de $Bp2I372CEH$. Cette incorporation de type $A-B-A-B$ aurait alors pour effet de stabiliser la mésophase de ce dernier. Plus précisément, étant donné la stœchiométrie 3 : 1 du composé intermédiaire $Bp_{0.75}Pe_{0.25}$, il pourrait s'agir d'un empilement $A-A-A-B$, comme cela a déjà été mentionné dans les références [21]-[23].

Malgré les observations ci-dessus, une hétérojonction organique donneur – accepteur constituée des composés *PePEG* et *Bp2I372CEH* a été réalisée. A cause de la température de clarification du CLC *Bp2I372CEH* ($T_{CLC-iso} = 152^{\circ}\text{C}$) supérieure à celle du CLC *PePEG* ($T_{CLC-iso} = 149^{\circ}\text{C}$), l'orientation de la seconde couche par traitement thermique avec passage en phase liquide isotrope n'est pas possible. De plus, la miscibilité entre ces deux composés en phase liquide isotrope limite également les possibilités de recuit. Il a alors fallu envisager une autre stratégie d'orientation. Avec le dépôt d'une électrode métallique sur la bicouche, une transition d'ancrage planaire – homéotrope de la seconde couche de CLC sur la première préalablement alignée est apparue comme une solution alternative. Cette stratégie d'orientation a donc été testée sur une hétérojonction *PePEG-Bp2I372CEH* confinée entre un substrat solide et une fine couche d'argent.

2.2. La bicouche *PePEG-Bp2I372CEH*

Dans le chapitre II de ce manuscrit, il est montré que le CLC *Bp2I372CEH* est un composé modèle pour l'observation de transitions d'ancrage planaire – homéotrope. Un film non orienté confiné entre un substrat solide et une fine couche d'argent transite en effet vers un alignement homéotrope par recuit vers $T = 100^{\circ}\text{C}$, soit à des températures typiquement inférieures de 50°C à $T_{CLC-iso}$. Il est alors apparu envisageable de réaliser une transition d'ancrage sur la seconde couche d'une bicouche *PePEG-Bp2I372CEH* où la couche de CLC *PePEG* aurait préalablement été orientée en alignement homéotrope. Aucune transition d'ancrage n'ayant été observée sur ce dernier composé, il semble peu probable que les deux couches de la bicouche puissent toutes les deux transiter en ancrage homéotrope. De plus, la biréfringence due à la première couche rend délicate l'interprétation du comportement de la seconde. Des expériences sur un échantillon où la première couche n'avait préalablement pas été orientée ont cependant été réalisées. Comme attendu, les résultats ne s'avèrent pas concluants, la bicouche ne se réorganisant pas avec le traitement thermique.

Dans un premier temps, un film mince ouvert unique de CLC *PePEG* d'environ 400 nm d'épaisseur a ainsi été orienté en ancrage homéotrope par recuit. Une couche de CLC *Bp2I372CEH* d'environ 120 nm a ensuite été déposée sur ce film. A ces faibles épaisseurs, les petits domaines planaires de cette dernière sont très peu visibles (particulièrement dans le cas

du composé *Bp2I372CEH*). Pour mettre en évidence la texture biréfringente de l'ancrage planaire dégénéré de cette couche, l'échantillon a été chauffé à $T = 70^{\circ}\text{C}$. Ce traitement thermique a pour effet de révéler la biréfringence du CLC *Bp2I372CEH*. Malgré ce recuit, la seconde couche apparaît encore relativement transparente puisque la bicouche présente une texture optique révélant la morphologie de la première couche, caractéristique d'un alignement homéotrope avec une texture en « feuillets » (Figure 30).

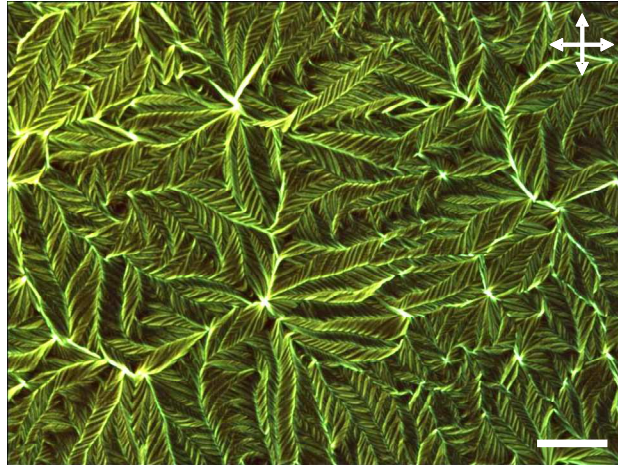


Figure 30 : Cliché de microscopie optique polarisée après recuit à $T = 70^{\circ}\text{C}$ d'une bicouche *PePEG-Bp2I372CEH* dont la première couche (constituée de CLC *PePEG* d'une épaisseur d'environ 400 nm) a été préalablement orientée en ancrage homéotrope. La biréfringence provient principalement de l'ancrage planaire dégénéré de la seconde couche non orientée (constituée de CLC *Bp2I372CEH* d'une épaisseur d'environ 120 nm). Le contraste de ce cliché a été accentué. La barre d'échelle indique 100 μm .

Une couche d'argent d'une épaisseur d'environ 150 nm a ensuite été déposée par évaporation sous vide sur la bicouche *PePEG-Bp2I372CEH* selon le protocole décrit au § 2.1 du chapitre II. Malgré la présence de la seconde couche de CLC non orientée, les motifs hexagonaux dus à l'ancrage homéotrope de la première couche sont bien visibles sur la bicouche observée côté cristal liquide et également côté argent (Figure 31). Les textures optiques observées sont donc très similaires à celles visibles avant le dépôt de la couche d'argent. Ceci confirme que l'orientation de la bicouche est conservée suite au dépôt de l'électrode métallique.

Des recuits à différentes températures ont ensuite été appliqués à la bicouche recouverte par l'électrode d'argent pour tenter d'induire une transition d'ancrage planaire – homéotrope de la seconde couche. Le film est observé en réflexion sur la couche d'argent réfléchissante par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel et en polarisation (soient respectivement les clichés de gauche et de droite de la Figure 32). Initialement, la bicouche n'apparaît pas noire entre polariseurs croisés, conséquence de l'ancrage planaire dégénéré de la seconde couche (Figure 32 (a)). L'échantillon est chauffé à $T = 110^{\circ}\text{C}$. A cette

température, une légère diminution de la biréfringence est remarquée. Celle-ci est associée à un léger changement de la texture optique observée en contraste interférentiel différentiel. Les joints de grain présents sur la couche de CLC *PePEG* semblent notamment plus marqués (Figure 32 (b)). Après environ 70 min à $T = 110^{\circ}\text{C}$, la texture de la bicouche a fortement évolué. Elle semble très lisse, les motifs initiaux dus à l'ancrage homéotrope de la couche de CLC *PePEG* ayant par exemple disparu. Les joints de grain sont par contre particulièrement marqués, similairement à ce que l'on pourrait observer lors du passage en phase liquide isotrope d'un film de CLC (Figure 32 (c)). Par ailleurs, mis à part les domaines planaires initialement présents dans la couche de CLC *PePEG*, la biréfringence globale de la bicouche est désormais très faible. Ces observations suggèrent que la seconde couche s'est réorganisée en ancrage homéotrope (bien qu'aucun centre de nucléation de domaines non biréfringents n'ait été remarqué) ou a transité en phase liquide isotrope. La température est ensuite abaissée jusqu'à température ambiante. La texture globale de l'échantillon change fortement avec l'apparition de nombreux défauts. Ces derniers sont similaires aux déstabilisations visibles lors du passage en phase liquide isotrope d'un film de CLC recouvert par une couche d'argent (Figure 32 (d)). De plus, l'échantillon est progressivement redevenu coloré en microscopie optique polarisée, avec une biréfringence très prononcée et inhomogène. Cette observation infirme l'hypothèse d'une transition d'ancrage planaire – homéotrope. Il semblerait que l'on assiste plutôt à la transition de phase cristal-liquide – liquide isotrope du CLC *PePEG* dont la température de clarification serait fortement diminuée suite à l'interaction avec le composé *Bp2I372CEH* (voir § 2.1). L'apparition d'une texture montrant de nombreux défauts serait donc probablement liée à la déformation de la couche d'argent suite au passage en phase liquide isotrope du CLC *PePEG*.

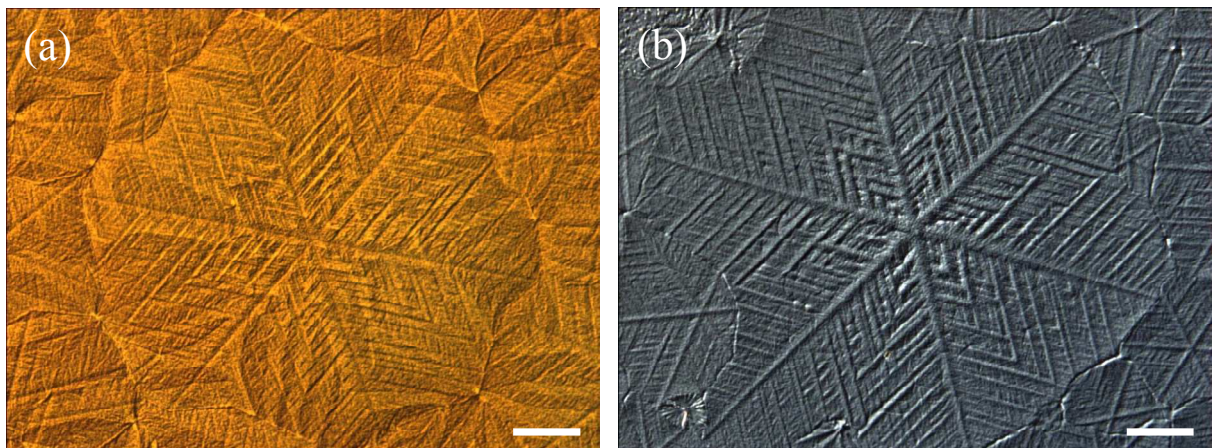


Figure 31 : Clichés de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel pris côté cristal liquide (a) et côté argent (b) d'une bicouche *PePEG-Bp2I372CEH* dont la première couche (constituée de CLC *PePEG* d'une épaisseur d'environ 400 nm) est orientée en ancrage homéotrope, contrairement à la seconde couche non-orientée (constituée de CLC *Bp2I372CEH* d'une épaisseur d'environ 120 nm), et sur laquelle une couche d'argent de 150 nm d'épaisseur a été déposée. La barre d'échelle indique 100 μm .

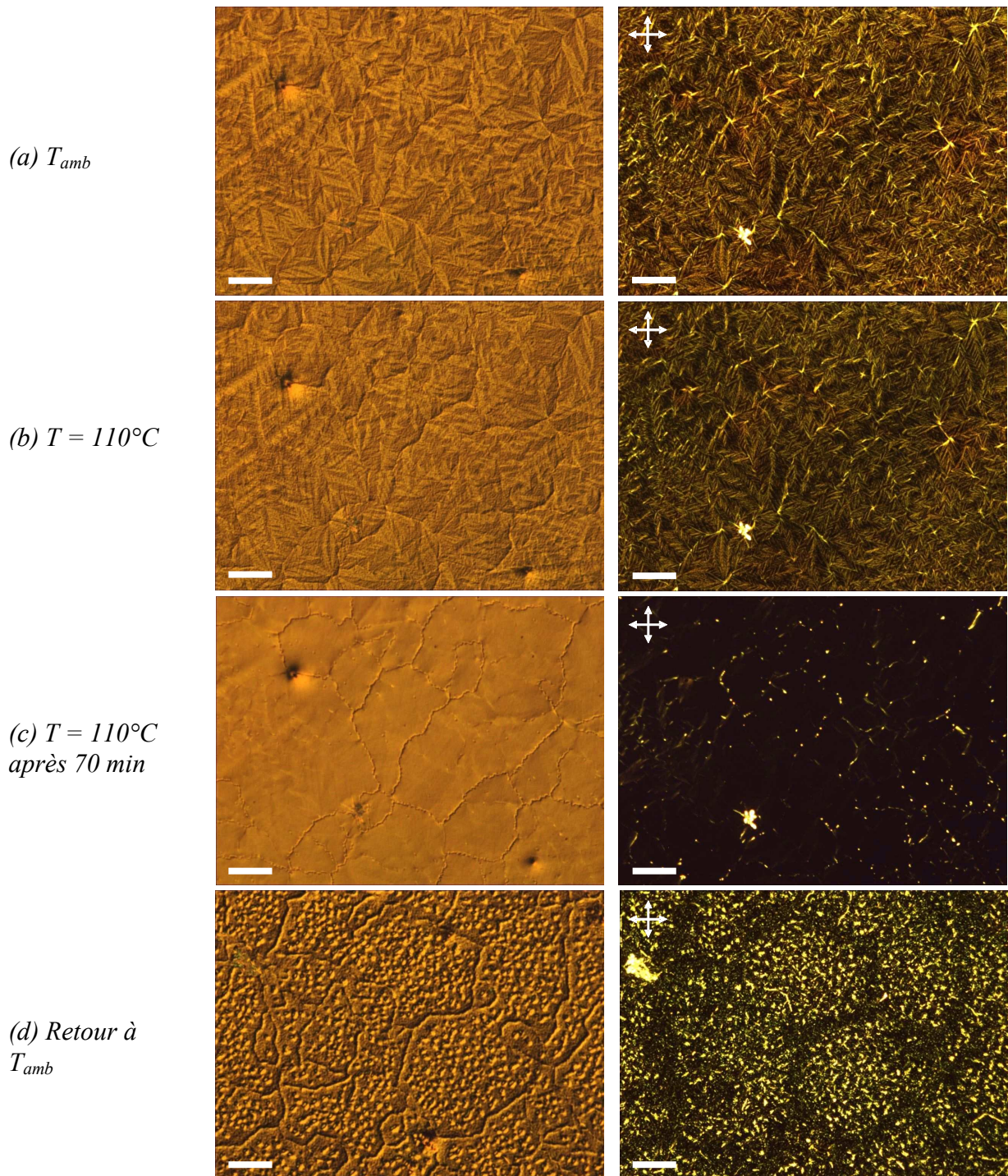


Figure 32 : Evolution d'une bicouche PePEG-Bp2I372CEH confinée entre un substrat solide et une couche d'argent de 150 nm d'épaisseur lors d'un recuit thermique à $T = 110^{\circ}\text{C}$. La première couche (constituée de CLC PePEG d'une épaisseur d'environ 400 nm) a été préalablement orientée en ancrage homéotrope, contrairement à la seconde couche non orientée (constituée de CLC Bp2I372CEH d'une épaisseur d'environ 120 nm). Les clichés ont été pris par microscopie optique polarisée (à droite) et à contraste interférentiel différentiel (à gauche). La barre d'échelle indique 100 μm .

Des clichés de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel de la bicouche ont également été pris du côté de la couche d'argent après ce recuit thermique (Figure 33). Ils montrent le même type de défauts que ceux observés côté cristal liquide. Ceci

confirme la déstabilisation de l'électrode métallique liée au passage en phase liquide isotrope prématuré du CLC *PePEG*. L'abaissement de la température de clarification de ce dernier est probablement dû à l'interaction avec le composé *Bp2I372CEH* ayant lieu à haute température.

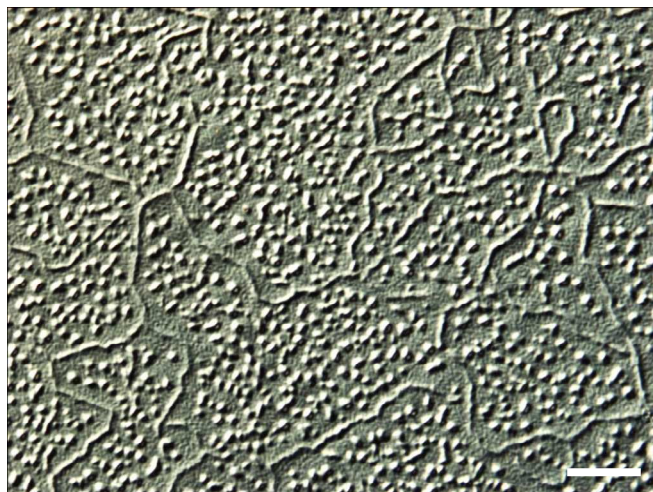


Figure 33 : Cliché de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel pris côté argent après un recuit thermique de 70 min à $T = 110^{\circ}\text{C}$ d'une bicouche *PePEG-Bp2I372CEH* confinée entre un substrat solide et une couche d'argent de 150 nm d'épaisseur. La première couche (constituée de CLC *PePEG* d'une épaisseur d'environ 400 nm) avait été préalablement orientée en ancrage homéotrope, contrairement à la seconde couche (constituée de CLC *Bp2I372CEH* d'une épaisseur d'environ 120 nm). La barre d'échelle indique 100 μm .

En résumé, le recuit à $T = 110^{\circ}\text{C}$ d'une bicouche *PePEG-Bp2I372CEH* confinée entre un substrat solide et une fine couche d'argent et dont la première couche a préalablement été orientée en ancrage homéotrope semble montrer le passage en phase liquide isotrope progressif du CLC *PePEG* dont la température de clarification serait abaissée, et non la transition d'ancrage planaire – homéotrope souhaitée. A cette température où la viscosité du système est plus faible, il est possible que le CLC *Bp2I372CEH* diffuse lentement dans le CLC *PePEG* (et ce même sans se trouver en phase liquide isotrope), entraînant un abaissement significatif de la température de clarification de ce dernier. Le retour à température ambiante montre ainsi que le film est fortement déstabilisé suite à cette transition en phase liquide isotrope. La texture optique de la bicouche présente également une forte biréfringence, signe que la seconde couche n'a pas transité en ancrage homéotrope avec le recuit. D'autres épaisseurs des deux couches ainsi que la stratégie où la première couche n'aurait préalablement pas été orientée ont alors été essayées mais finalement, aucune transition d'ancrage planaire – homéotrope n'a jamais été observée sur une bicouche *PePEG-Bp2I372CEH*. Il est probable que la présence de la première couche de CLC empêche la réorganisation de la seconde en lui évitant le contact direct avec le substrat. En effet, bien que l'ancrage homéotrope soit énergétiquement favorisé aux interfaces solides, il est possible que

la présence d'une couche organique à la place d'une véritable surface solide n'ait pas le même effet sur l'ancrage d'un CLC. De plus, la miscibilité entre les CLC *PePEG* et *Bp2I372CEH* complique les observations expérimentales. En conclusion, les transitions d'ancrage planaire – homéotrope sont très délicates à induire et à observer sur une bicouche de CLC confinée entre un substrat solide et une fine couche d'argent. Afin d'obtenir une hétérojonction donneur – accepteur orientée en ancrage homéotrope, il semble donc nécessaire d'appliquer un recuit thermique avec passage en phase liquide isotrope de chaque couche. Ceci oblige à travailler avec des composés dont la température de clarification du premier déposé dans la bicouche soit supérieure à celle du second, ce qui est le cas de l'hétérojonction *PePEG-Bp2I692CEH* présentée dans le paragraphe suivant.

2.3. La bicouche *PePEG-Bp2I692CEH*

La seconde bicouche ouverte orientée réalisée au cours de ce travail est constituée des CLC *PePEG* et *Bp2I692CEH*. Sa spécificité provient de la phase CLC rectangulaire du composé *Bp2I692CEH* existant à température ambiante en dessous de $T = 58^{\circ}\text{C}$. Cette mésophase colonnaire non hexagonale peut avoir des conséquences sur l'organisation de la couche correspondante (voir § 4.3.2 du chapitre I). Dans cette bicouche, le composé *PePEG* a été déposé en tant que première couche dans du chloroforme et le composé *Bp2I692CEH* en seconde couche dans du *n*-heptane. La température de clarification du CLC *PePEG* ($T_{\text{CLC-iso}} = 149^{\circ}\text{C}$) étant supérieure à celle du CLC *Bp2I692CEH* ($T_{\text{CLC-iso}} = 106^{\circ}\text{C}$), il est possible d'appliquer un recuit thermique avec passage en phase liquide isotrope de la seconde couche pour orienter celle-ci en ancrage homéotrope. La molécule *Bp2I692CEH* étant chimiquement très proche de la molécule *Bp2I372CEH*, on peut s'attendre à une forte interaction entre les composés *PePEG* et *Bp2I692CEH* entraînant leur miscibilité en phase liquide isotrope (voir § 2.1). Il est donc préférable d'orienter séparément les deux couches en appliquant la méthode des recuits séquentiels présentée au § 1.2.2. Grâce à cette stratégie d'alignement permettant d'éviter le passage en phase liquide isotrope simultané des composés, il est possible de limiter la miscibilité entre les deux CLC.

Pour réaliser une bicouche *PePEG-Bp2I692CEH* ouverte orientée, une couche de CLC *PePEG* d'environ 400 nm est d'abord déposée puis alignée par recuit thermique. En plus

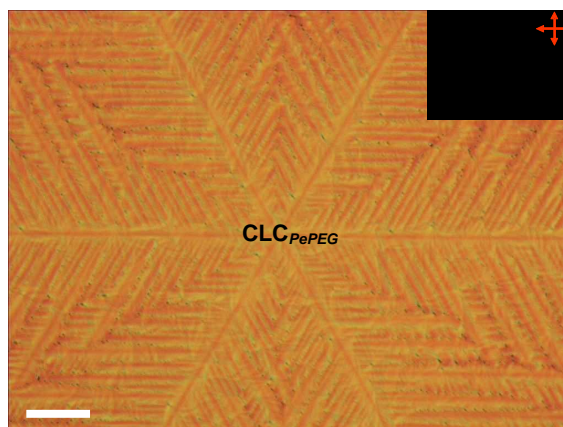
d'apparaître noire entre polariseurs croisés, le film présente en microscopie optique un motif possédant une symétrie six (Figure 34 (a)). Ces deux caractéristiques prouvent l'ancrage homéotrope de ce film. Une couche de CLC *Bp2I692CEH* d'environ 300 nm¹ est ensuite déposée sur celle de CLC *PePEG*. Sans traitement thermique, cette couche possède un ancrage planaire dégénéré. En conséquent, la bicouche n'apparaît plus noire en microscopie optique polarisée (encart de la Figure 34 (b)). Un second recuit à $T > T_{CLC-iso}(Bp2I692CEH)$ est alors appliqué à l'échantillon. La seconde couche transite en phase liquide isotrope sur la première toujours en phase CLC et orientée en ancrage homéotrope (Figure 34 (c)). Puis la température est abaissée à une vitesse de 10°C/min. La nucléation d'un germe circulaire est observée vers $T \sim 103^\circ\text{C}$, indiquant la transition en phase CLC hexagonale du composé *Bp2I692CEH* (Figure 34 (d)). Ce domaine se développe sur la couche de CLC *PePEG* en présentant exclusivement une orientation homéotrope (Figure 34 (d)). Cet alignement est confirmé par les observations de microscopie optique polarisée qui montrent que la biréfringence de la bicouche n'évolue pas avec la nucléation de la mésophase (comparaison entre les encarts des Figure 34 (d) et (f)). Sur la Figure 34 (e) prise à $T \sim 98^\circ\text{C}$, le composé *Bp2I692CEH* se trouve en phase CLC hexagonale orienté avec un ancrage homéotrope. Une fois redescendu à température ambiante, la texture optique de la bicouche présente quelques stries peu marquées (Figure 34 (g)). Ces dernières semblent indiquer que le composé *Bp2I692CEH* a transité en phase CLC rectangulaire. Ces stries sont nettement plus prononcées après 24 h à température ambiante (Figure 34 (h)). Par contre, les clichés pris en microscopie optique polarisée montrent que la biréfringence de la bicouche n'a pas évolué (comparaison entre les encarts des Figure 34 (d) et (h)). En effet, mis à part le domaine planaire initialement présent dans la couche de CLC *PePEG*, le reste du film apparaît encore noir entre polariseurs croisés.

L'observation d'une texture optique globalement non biréfringente semble indiquer que l'organisation de la seconde couche n'est pas fondamentalement bouleversée par la transition en phase CLC rectangulaire du composé *Bp2I692CEH*. On peut alors considérer que malgré sa symétrie non hexagonale, ce dernier adopte un ancrage pseudo-homéotrope. La bicouche *PePEG-Bp2I692CEH* présente donc majoritairement un ancrage homéotrope à ces épaisseurs (d'environ 400 nm et 300 nm pour les couches de composés *PePEG* et *Bp2I692CEH*, respectivement).

¹ Cette épaisseur est déduite de la courbe de calibration de l'épaisseur du composé *Bp2I372CEH* dans le *n*-heptane présentée en annexe du chapitre 2. Les molécules *Bp2I692CEH* et *Bp2I372CEH* étant chimiquement très proches, leurs épaisseurs sont supposées être équivalentes à un même pourcentage de composés.

(a) T_{amb}

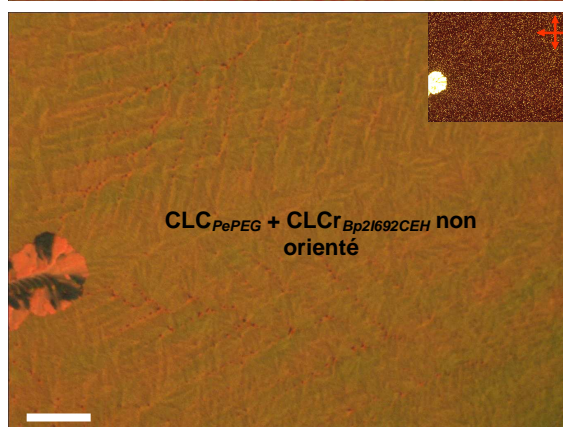
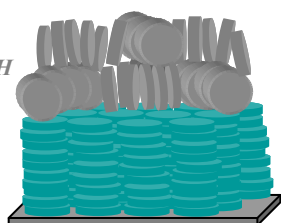
PePEG



(b) T_{amb}

Bp21692CEH

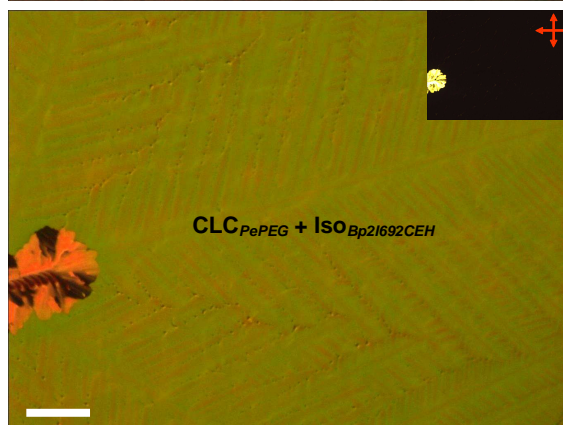
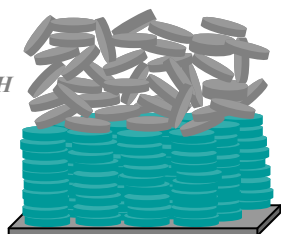
PePEG



(c) $T = 110^{\circ}\text{C}$

Bp21692CEH

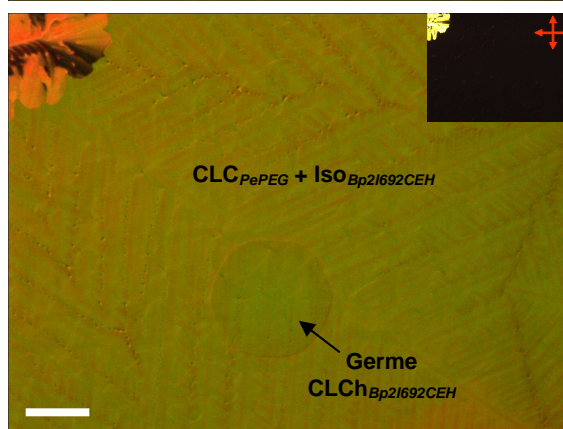
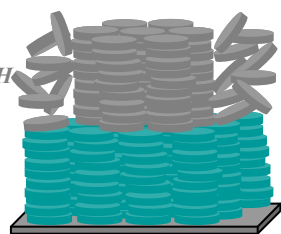
PePEG



(d) $T \sim 103^{\circ}\text{C}$

Bp21692CEH

PePEG



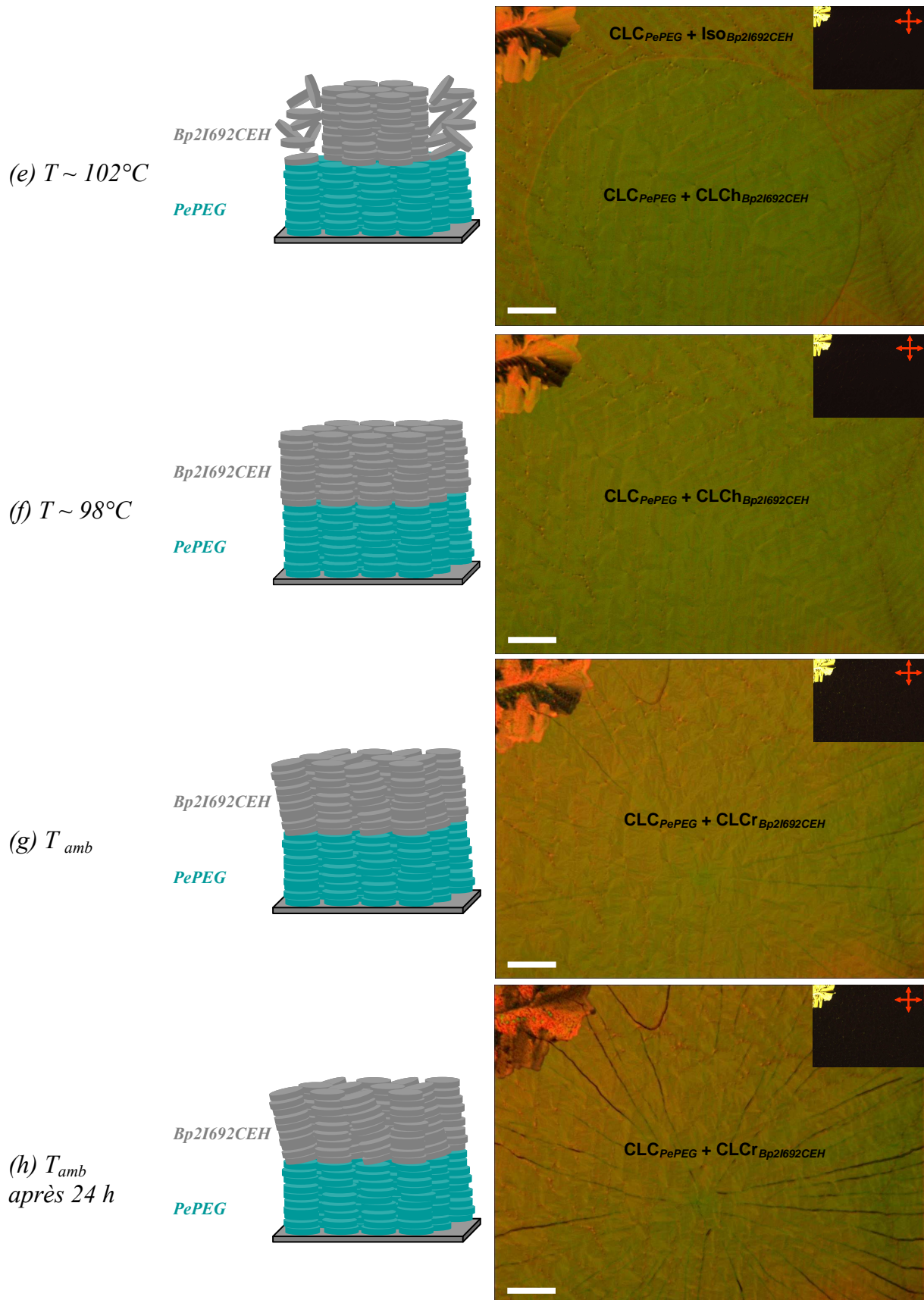


Figure 34 : Dépôt et orientation en ancrage homéotrope de la seconde couche d'une bicouche ouverte de CLC PePEG-Bp2I692CEH par la méthode des recuits séquentiels observés en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (cliché principal) et en microscopie optique polarisée (encart). Les épaisseurs sont d'environ 400 nm pour la couche de composé PePEG et 300 nm pour celle de composé Bp2I692CEH. Pour ce dernier, les abréviations CLCr et CLCh correspondent respectivement à CLC rectangulaire et CLC hexagonal. La barre d'échelle indique 100 μm .

Conclusion

Ce chapitre présente la réalisation de la première hétérojonction organique donneur – accepteur à base de CLC intégralement orientée en ancrage homéotrope. Celle-ci est constituée d'une paire de composés discotiques (les molécules *PePEG* et *Py4CEH*) possédant les caractéristiques nécessaires à la réalisation d'une telle bicouche : une phase CLC hexagonale à température ambiante, des températures de clarification ajustées pour permettre les recuits thermiques destinés à l'orientation des couches, des solubilités antagonistes dans différents solvants et une très faible miscibilité entre eux. Cette dernière propriété a été prouvée par une caractérisation approfondie de l'interaction entre les deux composés menée par l'intermédiaire d'observations optiques de préparations de contact, de mesures par calorimétrie différentielle à balayage et de diffraction des rayons X sur des mélanges des composés *PePEG* et *Py4CEH*. Deux méthodes différentes sont alors possibles pour obtenir une bicouche ouverte de CLC orientée en ancrage homéotrope. La première consiste à orienter simultanément les deux couches avec un seul recuit. Elle s'avère plus pratique et efficace que la seconde méthode où chaque couche est orientée séparément après son dépôt respectif et qui nécessite en conséquent deux traitements thermiques.

L'alignement homéotrope de la bicouche *PePEG-Py4CEH* a tout d'abord été démontré par des observations en microscopie optique qui montrent l'absence globale de biréfringence ainsi que les nucléations successives de deux germes présentant une symétrie hexagonale ou une croissance dendritique. Des mesures d'absorption optique ont ensuite permis de confirmer l'orientation homéotrope de l'échantillon. Enfin, la présence de deux signaux de symétrie six correspondants à l'ancrage homéotrope de chaque couche dans le cliché de diffraction des rayons X de la bicouche prouve encore une fois l'organisation homéotrope de celle-ci. Ce travail représente donc la première preuve de principe d'une hétérojonction organique constituée de deux couches orientées de CLC non miscibles. Bien que l'épaisseur de ces dernières se situe au-delà de celles requises dans une cellule solaire, un traitement de surface approprié des substrats d'ITO (par exemple par plasma azote) devrait permettre de les diminuer dans le futur.

La suite de ce travail consiste à réaliser le même type d'hétérojonctions avec des composés véritablement d'intérêt électronique, c'est-à-dire possédant un caractère donneur ou accepteur d'électrons marqué. Avec leurs groupements diimides, les CLC *Bp2I692CEH* et *Bp2I372CEH* apparaissent comme de potentiels accepteurs pouvant être complémentaires

avec le composé donneur *PePEG*. En contrepartie, il a été montré que la forte affinité chimique entre les CLC *PePEG* et *Bp2I372CEH* mène à la formation d'un composé intermédiaire présentant une mésophase colonnaire plus stable en température que ses deux constituants. En conséquent, cette interaction marquée ne permet pas le recuit simultané des couches en phase liquide isotrope si un des composé benzopérylène diimido-diester est associé au composé *PePEG* dans une bicouche. Dans le cas de l'hétérojonction *PePEG-Bp2I372CEH*, les températures de clarification des composés ne permettant pas le recuit successif des deux couches, une nouvelle stratégie d'orientation a dû être envisagée. Une transition d'ancrage planaire – homéotrope de la seconde couche sur la première préalablement orientée a ainsi été testée par confinement de la bicouche entre un substrat solide et une fine couche d'argent. Malheureusement, il semble que lorsqu'elle se trouve en contact avec une couche organique et non une véritable interface solide, la seconde couche n'est pas apte à transiter en alignement homéotrope par transition d'ancrage.

Finalement, une hétérojonction ouverte *PePEG-Bp2I692CEH* a été réalisée et orientée avec un ancrage quasi-homéotrope par la méthode des recuits séquentiels, malgré la phase CLC rectangulaire du composé *Bp2I692CEH* à température ambiante. Bien que l'alignement de la bicouche ne semble pas être trop détérioré par la transition de phase CLC hexagonale – CLC rectangulaire de ce composé, des défauts semblent apparaître relativement rapidement dans la couche correspondante.

Annexe

Influence de l'organisation de la première couche et du recuit en phase liquide isotrope de la seconde couche dans une bicouche de cristaux liquides colonnaires

I. Influence de l'organisation de la première couche de cristal liquide colonnaire sur l'alignement de la seconde

Dans cette partie est discutée l'influence de l'ancrage de la première couche sur celui de la seconde. Les Figure 13 (e), (f), (g) et (h) du paragraphe 1.2.2 montrent la présence d'un domaine planaire provenant de la couche de CLC *PePEG*. La seconde couche semble s'être déposée sur cette région comme sur le reste de la surface de la première couche orientée en ancrage homéotrope. La question se pose alors de savoir si la seconde couche va nucléer dans sa mésophase en ancrage planaire sur ces régions par croissance épitaxiale. Autrement dit, l'organisation de la première couche a-t-elle une influence sur la croissance de la seconde couche ? Un recuit avec passage en phase liquide isotrope de la couche de composé *Py4CEH* a alors été effectué en observant une zone où la couche de CLC *PePEG* possède en partie un ancrage planaire (Figure 35 (1-a) et (1-b)). La bicouche a été chauffée à $T = 95^{\circ}\text{C}$ pour faire transiter le CLC *Py4CEH* en phase liquide isotrope alors que le composé *PePEG* se trouve encore en phase CLC hexagonale (Figure 35 (2-a) et (2-b)). La comparaison entre les Figure 35 (1-b) et (2-b) pris entre polariseurs croisés montre que la biréfringence de la bicouche n'évolue pas avec le passage en phase liquide isotrope du composé *Py4CEH*. Ceci démontre donc l'absence de biréfringence de la seconde couche avant le recuit et donc son alignement homéotrope sur la zone planaire de CLC *PePEG*. Ensuite, le cliché de la Figure 35 (3-b) pris une fois la température redescendue à $T = 50^{\circ}\text{C}$ montre que la biréfringence de la bicouche n'augmente toujours pas avec la nucléation du composé *Py4CEH* en phase CLC. Ceci démontre que ce dernier nucléé avec un ancrage homéotrope sur toute la surface de la première couche, et notamment sur les domaines plans de celle-ci. La croissance de la seconde couche en phase CLC hexagonale ne semble donc pas être influencée par l'organisation de la première couche.

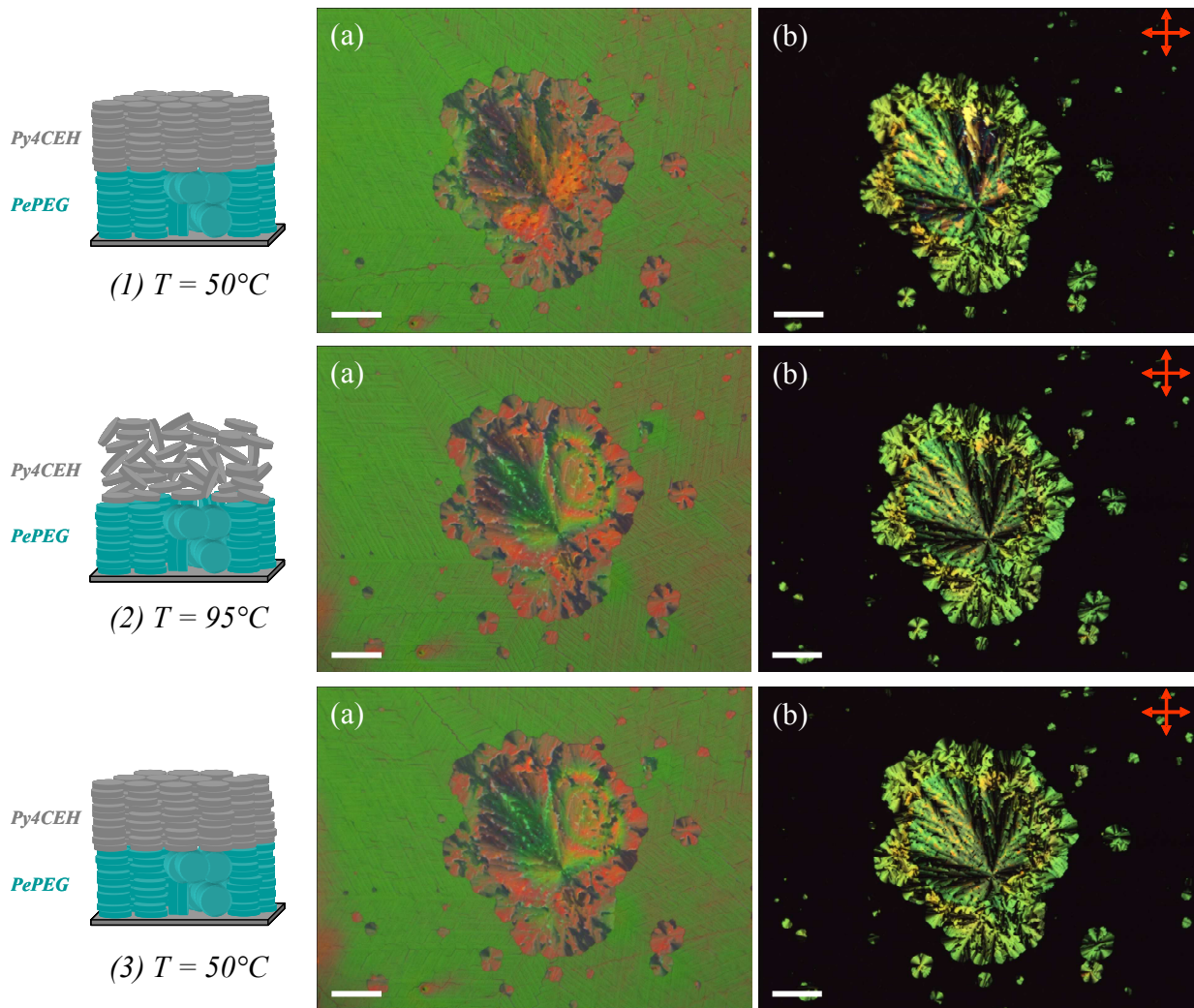


Figure 35 : Evolution de la seconde couche lors de son recuit thermique en phase liquide isotrope sur un domaine planaire de la première couche pour une bicouche PePEG-Py4CEH observée en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (à gauche) et en microscopie optique polarisée (à droite). Les épaisseurs sont d'environ 330 nm pour la couche de composé PePEG et 300 nm pour celle de composé Py4CEH. La barre d'échelle représente 100 μm .

L'invariabilité de la biréfringence des zones planaires de la bicouche avec la nucléation de la mésophase du CLC Py4CEH peut également être expliquée si la couche de composé Py4CEH ne mouille pas sur les domaines planaires du CLC PePEG. La nucléation du composé Py4CEH en phase CLC hexagonale sur une zone planaire du CLC PePEG d'une autre bicouche PePEG-Py4CEH est détaillée en Figure 36. Sur la Figure 36 (a), la seconde couche se trouve en phase liquide isotrope. L'abaissement de la température entraîne la nucléation de la mésophase du composé Py4CEH marquée par l'apparition d'un front indiqué par des pointillés sur la Figure 36 (b). Bien que ce dernier soit plus clairement visible sur la texture homéotrope de la première couche, l'apparition d'une texture dendritique est observée sur le domaine planaire du CLC PePEG. A température ambiante, cette texture caractéristique

d'un ancrage homéotrope recouvre entièrement le domaine planaire de la première couche (Figure 36 (c)). Ces observations confirment tout d'abord le bon mouillage de la couche de CLC *Py4CEH* sur la couche de CLC *PePEG*, notamment sur les zones planaires de celle-ci. Elles indiquent aussi une nouvelle fois que la seconde couche nucléée en phase CLC hexagonale avec un alignement homéotrope sur la première couche, et ce quelque soit l'ancrage de cette dernière.

En conclusion, ces observations démontrent que l'organisation de la première couche influence peu l'alignement de la seconde couche. Aucune relation d'épitaxie de la croissance de la seconde couche sur la première ne semble exister.

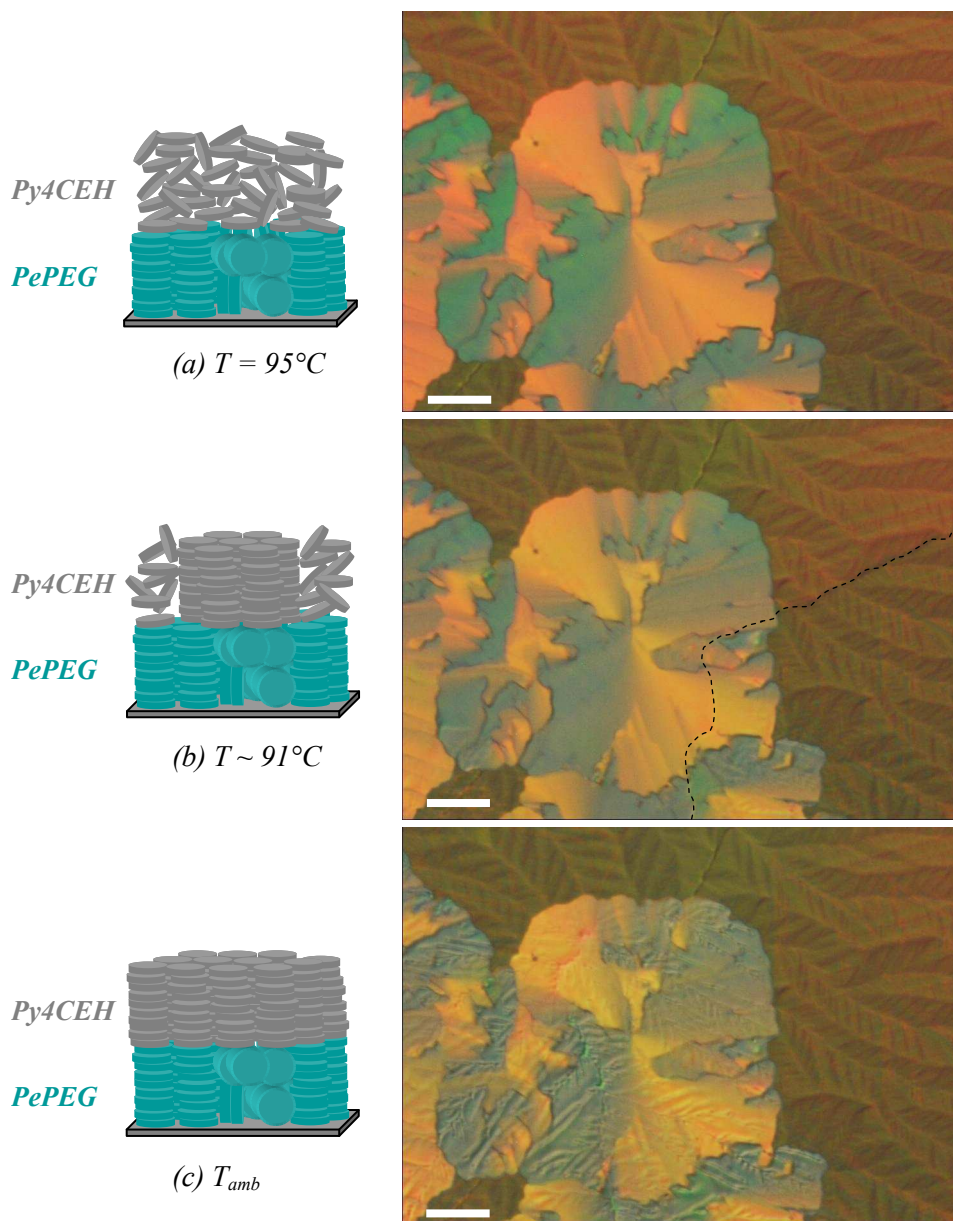


Figure 36 : Croissance de la phase CLC hexagonale de la couche de CLC *Py4CEH* en ancrage homéotrope sur un domaine planaire de la couche de CLC *PePEG* pour une bicouche *PePEG-Py4CEH* observée en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel. Les épaisseurs des couches sont d'environ 430 nm pour la couche de composé *PePEG* et 310 nm pour celle de composé *Py4CEH*. La barre d'échelle représente 100 μm .

II. Influence d'un recuit en phase liquide isotrope de la seconde couche de cristal liquide colonnaire sur l'organisation de la première

Dans le paragraphe 1.3.1, il est mentionné que l'absorption de la couche de composé *PePEG* dans la bicouche *PePEG-Py4CEH* diminue suite à un recuit effectué à $T = 100^\circ\text{C}$. Cela signifie probablement que la qualité de l'alignement homéotrope de la couche de CLC *PePEG* s'est détériorée avec le développement de zones planaires. Pour confirmer cette hypothèse, une bicouche *PePEG-Py4CEH* préalablement orientée en ancrage homéotrope est chauffée à $T = 100^\circ\text{C}$. A cette température, la couche de composé *Py4CEH* se trouve en phase liquide isotrope. L'évolution de la bicouche dans le temps à cette température fixée est présentée en Figure 37. Les clichés 1 – (a) et 1 – (b) pris à $t = 0$ min montre que la couche de CLC *PePEG* présente quasi-exclusivement un ancrage homéotrope. Seuls quelques domaines planaires de petite taille sont visibles. Après 15 min à $T = 100^\circ\text{C}$, ces domaines se sont considérablement agrandis et sont maintenant bien visibles (clichés 2 – (a) et 2 – (b)). Leur taille continue d'augmenter plus lentement après 30 min à cette température (clichés 3 – (a) et 3 – (b)). Le fait de diminuer la viscosité du composé *PePEG* en chauffant entraîne donc la nucléation de domaines planaires dans cette couche, bien que celle-ci ne soit plus en contact direct avec l'air en étant recouverte par une couche organique en phase liquide isotrope. Cette observation amène à l'inégalité suivante entre les tensions interfaciales associées au CLC *PePEG* et au composé *Py4CEH* en phase liquide isotrope pour un ancrage planaire (γ^{\parallel}) et homéotrope (γ^{\perp}) :

$$\gamma_{PePEG-Py4CEH(ISO)}^{\perp} > \gamma_{PePEG-Py4CEH(ISO)}^{\parallel} \quad \text{Eq. IV - 10}$$

La nouvelle interface créée par la couche de composé *Py4CEH* en phase liquide isotrope ne permet donc pas de stabiliser la couche de CLC *PePEG* en ancrage homéotrope, contrairement à la présence d'une véritable interface solide. Elle présente toutefois l'avantage de limiter le démouillage et de ralentir le développement de domaines planaires dans la première couche d'une bicouche comparée à un film ouvert en contact direct avec l'air.

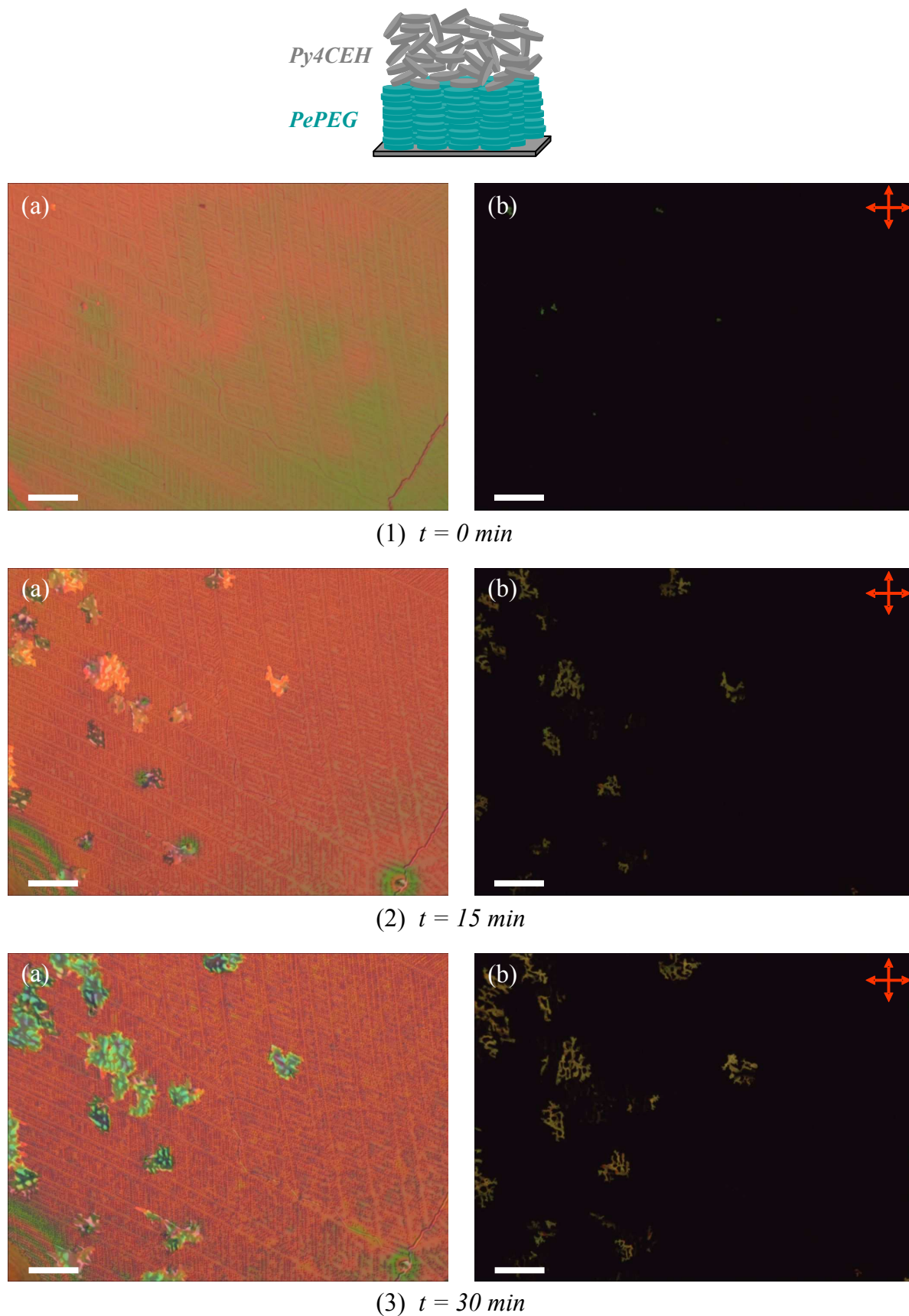


Figure 37 : Recuit d'une bicouche PePEG-Py4CEH à $T = 100^{\circ}\text{C}$ accompagné du développement de domaines planaires de la couche de CLC PePEG (la couche de composé Py4CEH se trouve par dessus en phase liquide isotrope). Les épaisseurs sont d'environ 330 nm pour la couche de composé PePEG et 300 nm pour celle de composé Py4CEH. Les clichés ont été pris toutes les 15 min en microscopie optique polarisée (clichés de droite) et en contraste interférentiel différentiel (clichés de gauche). La barre d'échelle représente 100 μm .

Bibliographie

- [1] C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
- [2] S. Sergeev, W. Pisula and Y. H. Geerts, Chem. Soc. Rev. **36**, 1902 (2007).
- [3] L. Cisse, P. Destruel, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat, H. Bock and E. Grelet, Chem. Phys. Lett. **476**, 89 (2009).
- [4] E. Grelet, S. Dardel, H. Bock, M. Goldmann, E. Lacaze and F. Nallet, Eur. Phys. J. E **31**, 343 (2010).
- [5] E. Grelet and H. Bock, Europhys. Lett. **73**, 712 (2006).
- [6] E. Charlet, E. Grelet, P. Brettes, H. Bock, H. Saadaoui, L. Cisse, P. Destruel, N. Gherardi and I. Seguy, Appl. Phys. Lett. **92**, 065802 (2008).
- [7] E. Charlet and E. Grelet, Phys. Rev. E **78**, 041707 (2008).
- [8] O. Thiebaut, H. Bock and E. Grelet, J. Am. Chem. Soc. **132**, 6886 (2010).
- [9] E. Pouzet, V. De Cupere, C. Heintz, J.W. Andreasen, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, P. Viville, R. Lazzaroni, G. Gbabode and Y.H. Geerts, J. Phys. Chem. C **113**, 14398 (2009).
- [10] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires: les forces en jeu dans la matière condensée* (CNRS Editions, EDP Sciences, 1995).
- [11] P.H.J. Kouwer, W.F. Jager, W.J. Mijs and S.J. Picken, J. Mater. Chem. **13**, 458 (2003).
- [12] K. Praefcke and J.D. Holbrey, J. Inclusion Phenom. **24**, 19 (1996).
- [13] P.H.J. Kouwer, O. van den Berg, W.F. Jager, W.J. Mijs and S.J. Picken, Macromolecules **35**, 2576 (2002).
- [14] P.H.J. Kouwer, W.F. Jager, W.J. Mijs and S.J. Picken, Macromolecules **35**, 4322 (2002).
- [15] O. Kruglova, E. Mendes, Z. Yildirim, M. Wübbenhorst, F.M. Mulder, J.A. Stride, S.J. Picken and G.J. Kearley, ChemPhysChem **8**, 1338 (2007).
- [16] J. Hertz, Techniques de l'ingénieur : Diagrammes d'équilibre, réf : M70 (1999).
- [17] C.A. Hunter, Angew. Chem. Ed. Engl. **32**, 1584 (1993).
- [18] E.O. Arikainen, N. Boden, R.J. Bushby, O.R. Lozman, J.G. Vinter and A. Wood, Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 2333 (2000).
- [19] N. Boden, R.J. Bushby, G. Cooke, O.R. Lozman and Z. Lu, J. Am. Chem. Soc. **123**, 7915 (2001).
- [20] A. Pecchia, O.R. Lozman, B. Movaghar, N. Boden, R.J. Bushby, K.J. Donovan and T. Kreouzis, Phys. Rev. B **65**, 104204 (2002).

- [21] Zucchi, B. Donnio and Y.H. Geerts, *Chem. Mater.* **17**, 4273 (2005).
- [22] G. Zucchi, P. Viville, B. Donnio, A. Vlad, S. Melinte, M. Mondeshki, R. Graf, H.W. Spiess, Y.H. Geerts and R. Lazzaroni, *J. Phys. Chem. B* **113**, 5448 (2009).
- [23] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff and R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **2**, 141 (1990).

Conclusion générale

Grâce à leurs remarquables qualités de transport de charges et d'auto-organisation, les CLC sont des matériaux prometteurs pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques. A la vue de leurs applications potentielles (cellules solaires, polariseurs,...), il est apparu nécessaire de maîtriser l'organisation et la structure de mélanges ou de composites de CLC déposés en films minces. Au cours de cette thèse, le savoir-faire développé au laboratoire sur les couches uniques de CLC a notamment été appliqué à des systèmes disposés en bicouche pour réaliser les premières hétérojonctions donneur – accepteur *orientées* composées de CLC.

La méthode développée par l'équipe pour aligner les films minces ouverts de CLC en ancrage homéotrope a d'abord été rappelée. Par un refroidissement rapide à partir de la phase liquide isotrope, certains CLC peuvent être piégés cinétiquement en ancrage homéotrope pour des épaisseurs pouvant aller jusqu'à environ 50 nm. Les recuits thermiques appliqués nécessitent cependant une grande précaution lors du passage en phase liquide isotrope. Ces couches minces organiques sont en effet sujettes au démouillage, ce qui serait très pénalisant en vue de leur utilisation dans des cellules photovoltaïques. De plus, l'ancrage planaire étant énergétiquement favorisé dans cette géométrie, la cathode métallique doit être déposée relativement rapidement sur les couches organiques avant que celles-ci ne se réorientent. Une autre stratégie d'alignement a alors été mise en place par confinement des films de CLC entre un substrat solide et une électrode d'argent déposée par évaporation sous vide. Avec un recuit à des températures inférieures à la température de clarification ($T_{CLC-iso}$) du composé discotique, le CLC est en mesure de se réorganiser par transition d'ancrage de son alignement planaire dégénéré initial vers un alignement homéotrope, cette orientation étant thermodynamiquement stable pour des molécules discotiques disposées entre deux interfaces solides. Le passage en phase liquide isotrope étant évité, des films ultraminces (environ 25 nm d'épaisseur) homogènes ont pu être orientés en ancrage homéotrope. Ces transitions d'ancrage planaire – homéotrope offrent ainsi de nouvelles perspectives pour l'utilisation de CLC comme couches actives dans une cellule solaire. Cependant, la cinétique de cette réorganisation doit être surveillée précautionneusement, une vitesse critique de croissance des

domaines homéotropes au-delà de laquelle les films de CLC se déstabilisent ayant été mise en évidence.

L'orientation en ancrage homéotrope de CLC déposés en films minces ouverts ou confinés entre deux électrodes est donc maîtrisée à l'aide de recuits thermiques. L'autre alignement unidirectionnel, l'ancrage planaire uniaxe, est obtenu en déposant au préalable sur le substrat une couche de Téflon. Ce polymère présente la faculté de lever la dégénérescence de l'ancrage planaire d'un film de CLC non recuit. Dans cette configuration, les colonnes sont toutes orientées dans une même direction le long du substrat. En conséquent, l'axe optique du cristal liquide se situe dans une direction de l'espace bien définie dans le plan de l'échantillon. En mesurant les spectres d'absorption polarisés parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique d'un tel film uniaxe, il est possible de remonter aux propriétés optiques du CLC, comme cela a été montré dans la thèse d'Emilie Charlet. La biréfringence d'un composé discotique à cœur pérylène a ainsi pu être déterminée sur l'ensemble du spectre du visible, tout comme les deux indices optiques anisotropes calculés par l'intermédiaire des relations de Kramers-Kronig. Les mesures d'absorption ont également permis d'évaluer le rapport dichroïque du film orienté ainsi que son paramètre d'ordre. La valeur élevée de ce dernier révèle l'efficacité remarquable de la couche de Téflon pour aligner les CLC. Il est intéressant de noter que pour deux composés possédant le même cœur aromatique, une orientation des colonnes différente de 90° par rapport aux chaînes de polymère est trouvée. Ce comportement antagoniste semble être attribué à la différence de polarité entre les chaînes périphériques des deux molécules discotiques pouvant conduire à des interactions de nature attractive ou répulsive avec le Téflon. Le contrôle de l'ancrage planaire uniaxe des films de CLC associé aux bonnes propriétés dichroïques de ces matériaux laissent envisager la réalisation de polariseurs optiques. En vue de cette potentielle application, des CLC hexagonaux miscibles entre eux, absorbant à différentes longueurs d'onde et présentant la même direction d'alignement sur Téflon ont été mélangés et déposés en couches minces orientées en ancrage planaire uniaxe. Pour pallier le manque de CLC absorbant aux grandes longueurs d'onde, une molécule dichroïque a été incorporée dans une matrice hôte colonnaire. Malheureusement, le mélange CLC – colorant s'est avéré très instable dans le temps ou suite à un recuit thermique, avec l'observation d'une séparation de phase prononcée. La réalisation finale d'un polariseur à base de CLC couvrant l'ensemble du spectre du visible devra donc attendre la synthèse d'un composé discotique s'orientant avec les colonnes perpendiculaires au Téflon et absorbant dans le rouge.

Au contraire, ce type de mélange non miscible est souhaité dans l'optique de réaliser une hétérojonction donneur – accepteur de type bicouche où les deux couches restent bien séparées l'une de l'autre. Une bicouche orientée de CLC a ainsi été élaborée avec deux composés discotiques présentant une miscibilité très faible, une mésophase colonnaire hexagonale à température ambiante, des solubilités sélectives dans des solvants organiques ainsi que des températures de clarification ajustées permettant d'appliquer les recuits thermiques destinés à l'orientation des couches. L'ancrage homéotrope de la bicouche a été confirmé par des mesures d'absorption optique et de diffraction des rayons X. Le cliché obtenu montre en effet la présence de deux signaux de symétrie six correspondant à l'alignement homéotrope de chaque couche. A notre connaissance, ce travail constitue la première preuve de faisabilité d'une hétérojonction organique composée de deux couches orientées de CLC. Malheureusement, cette bicouche « modèle » n'est pas constituée de matériaux présentant une grande affinité électronique. Des nouvelles hétérojonctions ont alors été réalisées à partir de composés discotiques affichant une véritable complémentarité électronique, avec des caractères donneur ou accepteur d'électrons bien marqués. Des observations de microscopie optique ont indiqué l'alignement pseudo-homéotrope d'une bicouche formée avec un composé possédant une mésophase colonnaire rectangulaire à température ambiante. Enfin, une hétérojonction a été conçue avec des CLC dont les températures de clarification ne permettent pas d'orienter la seconde couche par un recuit thermique avec passage en phase liquide isotrope. Une transition d'ancrage planaire – homéotrope a été expérimentée pour orienter cette dernière après dépôt d'une fine couche d'argent sur la bicouche. Malheureusement, les résultats ne se sont pas montrés concluants. Les films de CLC ne semblent pas être en mesure de se réorganiser avec un recuit à des températures inférieures à $T_{CLC-iso}$ lorsqu'ils sont confinés entre une couche organique et une électrode métallique. La présence d'une véritable interface solide comme un substrat de verre s'avérant être une condition nécessaire pour observer une transition d'ancrage, cette méthode d'orientation apparaît très délicate à appliquer sur une bicouche de CLC.

Les premières mesures optoélectroniques réalisées en collaboration avec le laboratoire IMS à Pessac sur des films minces uniques de CLC recouverts par une électrode métallique ont montré la présence d'un photocourant. La suite de ce travail consiste maintenant à effectuer ce type d'expériences sur une bicouche orientée constituée de matériaux d'intérêt électronique. L'ingénierie moléculaire devrait permettre dans l'avenir de concevoir des composés discotiques répondant à ces caractéristiques, en plus de présenter les qualités

requis en film mince. Avec la maîtrise de telles hétérojonctions donneur – accepteur, la réalisation finale de cellules solaires constituées de CLC semblent se profiler dans un avenir proche. Après le succès des afficheurs LCD (Liquid Crystal Display) il y a quelques années, les cristaux liquides pourraient ainsi faire leur grand retour au devant de la scène industrielle avec ce type d'applications photovoltaïques.