



**HAL**  
open science

# Textures à la surface libre de cristaux liquides smectiques : étude en géométrie films librement suspendus et sur substrats structurés

Mayada Selmi

► **To cite this version:**

Mayada Selmi. Textures à la surface libre de cristaux liquides smectiques : étude en géométrie films librement suspendus et sur substrats structurés. Autre. Université de Bordeaux; Université de Tunis. Faculté des sciences de Tunis, 2018. Français. NNT : 2018BORD0098 . tel-01938354

**HAL Id: tel-01938354**

**<https://theses.hal.science/tel-01938354>**

Submitted on 28 Nov 2018

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

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

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

**ET DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TUNIS**

SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Mayada SELMI

**Textures à la surface libre de cristaux liquides  
smectiques : Étude en géométrie films librement  
suspendus et sur substrats structurés**

Sous la direction : Philippe CLUZEAU  
Tahar OTHMAN

Soutenue le 03/07/2018 à la Faculté Des Sciences de Tunis – TUNISIE

Membres du jury :

M. RAOUADI, Khaled

Mme. LACAZE, Emmanuelle

M. BEN OUADA, Hafedh

M. MONDAIN-MONVAL, Olivier

Faculté des Sciences de Bizerte Tunis - TUNISIE

Université Pierre et Marie Curie Paris - FRANCE

Université de Monastir Tunis - TUNISIE

Université de Bordeaux - FRANCE

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinateur

# Textures à la surface libre de cristaux liquides smectiques : Étude en géométrie film librement suspendus et sur substrats structurés

## Résumé :

Ces travaux concernent l'étude expérimentale des textures se développant dans les ménisques de films smectiques de cristaux liquides thermotropes. Ces fluides complexes nous servent de système modèle pour l'étude des couplages élasto-capillaires qui se manifestent dans certaines conditions par des déformations périodiques de l'interface cristal liquide-air.

Dans un premier temps, à partir de l'étude détaillée de la topographie de l'interface par une méthode interférométrique, nous caractérisons les différents types de structures, puis, identifions les principaux paramètres impliqués dans le processus d'apparition des défauts dans le ménisque de films libres suspendus. Ces résultats nous servent de base pour discuter des mécanismes physiques qui génèrent les différents types de défauts observés. Nous regardons en particulier, comment la diminution d'épaisseur de couche associée à une transition de phase va induire une instabilité mécanique responsable de l'apparition des ondulations de l'interface.

Dans un deuxième temps, afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes, nous avons utilisé des films minces de cristaux liquides déposés sur des substrats solides microstructurés par des plots fabriqués par des techniques photolithographiques. Une telle géométrie permet de générer un ménisque autour de chaque plot et surtout de faire varier un plus grand nombre de paramètres comme par exemple l'ancrage sur le substrat via un traitement chimique de surface. L'ensemble de nos résultats apportent un éclairage nouveau sur la caractérisation et la compréhension des déformations spécifiques aux ménisques de fluides complexes.

**Mots clés :** cristal liquide, phase smectique, film librement suspendu, ménisque, substrat microstructuré, topographie de surface, interférométrie à décalage de phase, défauts topologiques.

---

## Textures at the free surface of smectic liquid crystals: Investigations in free standing films and on patterned solid substrates

### Abstract:

The present work is an experimental study of the textures that appear in the meniscus of free standing smectic films with thermotropic liquid crystals. These complex fluids serve as model systems to investigate elasto-capillary phenomena which, under certain conditions, manifest themselves through periodic deformations of the liquid crystal-air interface.

In the first part of the thesis, we focus our attention on meniscus structures whose interfacial topographies are thoroughly characterized thanks to an in-house optical interferometry technique. Our study allows us to identify the main parameters involved in the development of meniscus structures and to discuss the physical mechanisms that are likely to be responsible for their formation. In particular, we show how a phase transition-induced layer shrinkage triggers a mechanical instability leading to interfacial undulations of the smectic free surface. In the second part of the manuscript, we address the case of thin liquid crystal films deposited on solid patterned substrates. The latter consist of regular arrays of microposts fabricated through photolithographic techniques. Such a geometry allows a meniscus to be formed around each micropost and makes it possible to examine the influence of other parameters such as the anchoring conditions on the solid substrate. The results gathered so far are able to shed some light on the characterization and the understanding of the specific deformations and textures that appear in the menisci of complex fluids.

**Keywords:** liquid crystals, smectic phase, free standing film, meniscus, patterned substrates, surface topography, phase shifting interferometry, topological defects.

## Unité de recherche

[Centre de Recherche Paul Pascal, UPR 8641, UMR 5031, 115 Avenue de Schweitzer 33600 Pessac Bordeaux FRANCE]

# Résumé

Ces travaux concernent l'étude expérimentale des textures se développant dans les ménisques de films smectiques de cristaux liquides thermotropes. Ces fluides complexes nous servent de système modèle pour l'étude des couplages élasto-capillaires qui se manifestent dans certaines conditions par des déformations périodiques de l'interface cristal liquide-air. Dans un premier temps, à partir de l'étude détaillée de la topographie de l'interface par une méthode interférométrique, nous caractérisons les différents types de structures, puis, identifions les principaux paramètres impliqués dans le processus d'apparition des défauts dans le ménisque de films libres suspendus. Ces résultats nous servent de base pour discuter des mécanismes physiques qui génèrent les différents types de défauts observés. Nous regardons en particulier, comment la diminution d'épaisseur de couche associée à une transition de phase va induire une instabilité mécanique responsable de l'apparition des ondulations de l'interface. Dans un deuxième temps, afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes, nous avons utilisé des films minces de cristaux liquides déposés sur des substrats solides microstructurés par des plots fabriqués par des techniques photolithographiques. Une telle géométrie permet de générer un ménisque autour de chaque plot et surtout de faire varier un plus grand nombre de paramètres comme par exemple l'ancrage sur le substrat via un traitement chimique de surface. L'ensemble de nos résultats apportent un éclairage nouveau sur la caractérisation et la compréhension des déformations spécifiques aux ménisques de fluides complexes.

**Mots clés :** cristal liquide, phase smectique, film librement suspendu, ménisque, substrat microstructuré, topographie de surface, interférométrie à décalage de phase, défauts topologiques.

# Abstract

The present work is an experimental study of the textures that appear in the meniscus of free standing smectic films with thermotropic liquid crystals. These complex fluids serve as model systems to investigate elasto-capillary phenomena which, under certain conditions, manifest themselves through periodic deformations of the liquid crystal-air interface. In the first part of the thesis, we focus our attention on meniscus structures whose interfacial topographies are thoroughly characterized thanks to an in-house optical interferometry technique. Our study allows us to identify the main parameters involved in the development of meniscus structures and to discuss the physical mechanisms that are likely to be responsible for their formation. In particular, we show how a phase transition-induced layer shrinkage triggers a mechanical instability leading to interfacial undulations of the smectic free surface. In the second part of the manuscript, we address the case of thin liquid crystal films deposited on solid patterned solid substrates. The latter consist of regular arrays of microposts fabricated through photolithographic techniques. Such a geometry allows a meniscus to be formed around each micropost and makes it possible to examine the influence of other parameters such as the anchoring conditions on the solid substrate. The results gathered so far are able to shed some light on the characterization and the understanding of the specific deformations and textures that appear in the menisci of complex fluids.

**Keywords :** liquid crystals, smectic phase, free standing film, meniscus, patterned substrates, surface topography, phase shifting interferometry, topological defects.

# Remerciements

*« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries. »*

*Marcel Proust*

Le seul moyen de se délivrer d'une tentation, c'est d'y céder paraît-il ! Alors j'y cède en disant un grand Merci aux personnes qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon Directeur de thèse, Monsieur **Tahar OTHMAN**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis. Tout au long de ce travail, il a su m'apporter soutien constant, une disponibilité, une écoute, une confiance et des conseils précieux et avisés à la hauteur de ses compétences et de ses réelles qualités humaines.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mon Directeur de thèse, Monsieur **Philippe CLUZEAU**, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux, qui fut pour moi un directeur de thèse attentif et disponible malgré toutes ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront des moteurs de mon travail de chercheur.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Jean-Christophe LOUDET**, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux, qui a également encadré ce travail de recherche. Son écoute, sa présence, sa disponibilité jusqu'à des heures tardives, ses critiques et ses conseils constructifs m'ont guidé tout au long de cette thèse. J'ai été par ailleurs

---

touché par sa confiance totale, qui s'est traduite à travers le travail expérimental en autonomie que j'ai pu mener. Cela m'a appris et m'a obligé à avoir confiance en moi-même.

D'un point de vue moins professionnel, cela a été un régal de tous les instants. Je pense notamment à tous nos meetings, et, dans quelques moments moins faciles, à votre soutien. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté, et pour ne jamais avoir mis de frein à aucun moment au cours de ces trois ans. J'espère continuer aussi passionnément que je le pourrai, et atteindre un niveau digne du vôtre.

Je tiens à remercier les membres du jury. Un grand merci à Monsieur **Khaled RAOUADI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte, pour m'avoir accordé l'honneur en acceptant de présider le jury de ma thèse, qu'il trouve ici ma sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Madame **Emmanuelle LACAZE**, Directrice de recherche CNRS, ainsi qu'à Monsieur **Hafedh BEN OUADA**, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Un grand merci à Monsieur **Olivier MONDAIN-MONVAL**, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour accepter d'examiner mon travail et d'être un membre de Jury.

Je souhaite remercier tous les membres du **Centre de Recherche Paul Pascal** que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années, et tout particulièrement les membres de l'équipe M2SD, ainsi que tous les membres du **Laboratoire de Physique de la Matière Molle et de la Modélisation Électromagnétique** qui ont participé à la création d'un cadre de rédaction fort sympathique. Sans oublier les moments de déjeuner partager avec Fedia, Malek, Jihen et la nouvelle stagiaire Mouna, tous les fous rires qui ont allégé le stress quotidien du travail.

Une pensée particulière à Mme Olfa AYACHI, pour tous les efforts qu'elle a fait pour m'aider et me faciliter, à distance, les tâches administratives de chaque année.

L'opportunité de thèse en cotutelle, m'a donné la chance de rencontrer des personnes de grande valeur avec lesquelles j'ai passé des moments inoubliables.

---

Je pense à Bosi ma co-bureau et mon amie au CRPP qui m'a encouragée et soutenue pendant tous les moments du coup de blues aux moments de joie. Je te remercie d'avoir été là quand j'avais besoin. Je n'ai pas oublié Vincent, Antoine, Rafael et sa femme Nathassia pour toutes les soirées que nous avons passées ensemble et les jeux auxquels nous avons participé.

Ma découverte de ces trois ans était ma très chère amie Imen. Elle était là aux moments les plus difficiles, elle n'arrêtait jamais de me soutenir, de m'encourager et de me pousser vers l'avant, j'ai vraiment de la chance de l'avoir comme amie et comme sœur. Que notre amitié durera à l'éternité. Un grand merci à Khoulood pour tous les moments partagés sans oublier ses délicieux plats de couscous préparés.



## Dédicaces

*À mes chers parents **Hayet et Ahmed**, pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer. Rien au monde ne pourrait compenser tout ce que vous avez fait pour moi. Vos prières, vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. C'est à vous que je dois cette réussite et je suis fière de vous l'offrir. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu vous accorder santé, bonheur et longue vie.*

*À mon très cher mari **Mohamed Wael**, à l'amour de ma vie, pour ses sacrifices, son soutien moral et matériel, sa gentillesse sans égal, son profond attachement m'ont permis de réussir mes études.*

*À mes sœurs **Maroua, Mouna, Miad et Imen**, à ma source de force, je ne trouve pas les mots exacts pour vous décrire ce que je ressens mais ce que je peux vous dire c'est que « je vous aime plus que tout au monde ». Que Dieu vous protège et vous garde.*

*À ma très chère nièce **Liya-Fatma**, à ma source de bonheur, que Dieu te protège.*

*À **Bilel** et les deux amoureux **Wassim et Hajer**, à tous les moments qu'on a passé ensemble et qu'on va passer ensemble.*

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Films librement suspendus de phases smectiques</b>	<b>6</b>
<b>1</b>	<b>Films Librement Suspendus</b>	<b>7</b>
1.1	Historique des films librement suspendus . . . . .	7
1.2	Les différents types d'inclusions étudiées dans les FLSs, leur auto-organisation, les défauts et textures associées . . . . .	10
1.3	Études des défauts et textures dans les ménisques de «FLSs»	19
<b>2</b>	<b>Généralités, Méthodes et Techniques Expérimentales</b>	<b>29</b>
2.1	Généralités sur les cristaux liquides . . . . .	30
2.1.1	Cristaux liquides Nématiques et Cholestériques . . . . .	30
2.1.2	Cristaux liquides Smectiques . . . . .	31
2.1.2.1	La phase Smectique A « $SmA$ » . . . . .	31
2.1.2.2	La phase smectique C « $SmC$ » . . . . .	32
2.1.2.3	La phase smectique C* « $SmC^*$ » . . . . .	33
2.2	Généralités sur les films librement suspendus . . . . .	34
2.2.1	Formation d'un film librement suspendu . . . . .	34
2.2.2	Aspects physiques des films librement suspendus . . . . .	37
2.2.2.1	Mesure d'épaisseur du film plat . . . . .	37
2.2.2.2	Profil circulaire du ménisque . . . . .	37
2.3	Méthodes expérimentales . . . . .	39
2.3.1	Microscopie Optique en lumière Polarivée . . . . .	39
2.3.2	Interférométrie à décalage de phase « PSI » . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Résultats et Discussion</b>	<b>46</b>
3.1	Résultats . . . . .	46
3.1.1	Textures dans le ménisque extérieur . . . . .	46
3.1.2	Stries radiales . . . . .	47
3.1.3	Domaines de Coniques Focales « FCDs » . . . . .	59
3.1.4	Couronnes autour des particules colloïdales . . . . .	67
3.2	Discussion . . . . .	69
3.2.1	Stries radiales . . . . .	70

3.2.1.1	Énergie élastique Vs Énergie de surface . . . . .	70
3.2.1.2	Instabilités mécaniques . . . . .	72
3.2.1.3	Le rôle des dislocations . . . . .	74
3.2.2	Coniques focales . . . . .	77
3.2.3	Rôle de l'ancrage . . . . .	80
 <b>II Films minces de phases smectiques sur substrats solides microstructurés</b>		<b>88</b>
<b>4</b>	<b>Généralités sur le dépôt de couche mince de cristal liquide sur les substrats solides</b>	<b>90</b>
4.1	Dépôt sur un substrat solide plat . . . . .	91
4.2	Dépôt sur un substrat solide structuré en canaux . . . . .	101
4.3	Dépôt sur un substrat solide structuré avec des plots . . . . .	103
<b>5</b>	<b>Méthodes et Techniques expérimentales</b>	<b>114</b>
5.1	Lithographie . . . . .	114
5.1.1	Principe général . . . . .	115
5.1.2	Description de la lithographie Optique . . . . .	116
5.1.3	Réalisation des plots . . . . .	117
5.2	L'ancrage : Conditions aux limites sur le substrat . . . . .	120
5.3	Observations et Caractérisations des échantillons . . . . .	121
5.3.1	Microscopie Électronique à Balayage « MEB » . . . . .	121
<b>6</b>	<b>Résultats et Discussion</b>	<b>123</b>
6.1	Résultats : Influence des conditions aux limites sur la géométrie des plots . . . . .	123
6.1.1	Ancrage Hybride : « Planaire-Homéotrope » . . . . .	123
6.1.1.1	Cristal liquide en phase $SmA$ . . . . .	124
6.1.1.2	Cristal liquide en phase $SmC^*$ . . . . .	133
6.1.2	Ancrage non Hybride : « Homéotrope-Homéotrope » . . . . .	141
6.1.2.1	Cristal liquide $SmA$ . . . . .	141
6.1.2.2	Cristal liquide $SmC^*$ . . . . .	143
6.2	Discussion . . . . .	149
6.2.1	Morphologie du film de CL en phase $SmA$ . . . . .	149
6.2.2	Morphologie du film de CL en phase $SmC^*$ . . . . .	151
6.2.3	Comparaison des films sur substrat structuré et FLSs . . . . .	153

# Introduction Générale

Dans ce travail de thèse, nous abordons des problématiques mettant en jeu des interfaces de fluides complexes. Parmi le vaste choix possible, nous nous sommes intéressés à des systèmes cristaux liquides (CL) qui sont des liquides partiellement organisés à l'échelle moléculaire. Cet ordre partiel intrinsèque est à l'origine de l'anisotropie de toutes leurs propriétés physiques. En particulier, tous les cristaux liquides possèdent des propriétés élastiques tout en restant plus ou moins fluide, selon le degré d'ordre moléculaire. En fonction de ce dernier, il existe une très grande variété de phases cristallines liquides, encore appelées mésophases. Ainsi, la phase nématique (notée  $N$ ), où seul un ordre d'orientation des molécules est présent, est la plus simple et la plus fluide des mésophases. En phase smectique ( $Sm$ ), les molécules possèdent en plus un arrangement en couches selon une direction de l'espace. Un ordre moléculaire de position unidimensionnel est donc présent, en sus de l'ordre orientationnel à longue portée déjà évoqué pour la phase  $N$ .

Les interfaces fluides de type cristal liquide-air, ou bien cristal liquide-liquide isotrope, présentent un grand intérêt pour l'étude des phénomènes dits élasto-capillaires, où des couplages entre les propriétés élastiques et capillaires ont lieu. Par exemple, une interface fluide déformée possède une énergie interfaciale plus élevée qu'une interface plane. La minimisation de l'énergie de surface n'est pas toujours compatible avec la minimisation de l'énergie élastique si des distorsions élastiques, qui coûtent de l'énergie élastique, sont aussi présentes dans le volume du cristal liquide. On peut imaginer que le système devra alors trouver un compromis afin de satisfaire des tendances parfois antagonistes.

Dans la littérature, des exemples de systèmes d'étude où ces phénomènes élasto-capillaires sont susceptibles de se manifester, consistent en des films minces de CL déposés sur des substrats solides [Kim, 2009], ou bien encore dans le cas où des particules colloïdales sont adsorbées à l'interface CL-fluide isotrope [Smalyukh, 2004; Conradi, 2006; Harth et Stannarius, 2009]. En fonction des conditions aux limites (ancrage) aux différentes frontières (e.g.,  $CL - \text{substrat}$ ,  $CL - \text{particule}$ ), des distorsions

élastiques et capillaires peuvent apparaître simultanément, générant ainsi des comportements complexes.

Peu d'études, aussi bien expérimentales que théoriques ou numériques, ont aujourd'hui vu le jour dans le but de bien caractériser ces effets élasto-capillaires, pour lesquels un certain nombre de questions à caractère fondamental demeurent en suspens. L'exploration des phénomènes élasto-capillaires est donc ce qui a motivé notre étude en premier lieu.

De nombreux systèmes d'étude peuvent être mis en œuvre afin d'étudier les couplages élasto-capillaires. Cependant, nous avons décidé de considérer en priorité des films libres suspendus en phase smectique (notés respectivement FLSs au pluriel et FLS au singulier dans la suite), dans la mesure où ces derniers sont notoirement connus pour être d'excellents systèmes modèles de liquide à deux dimensions (2D), qui ont fait l'objet de très nombreuses études dans la littérature [Oswald et Pieranski, 2002; Bohley et Stannarius, 2008]. En outre, ce choix a aussi été guidé par les fortes compétences locales au laboratoire dans la formulation et la caractérisation de ces systèmes. Comme nous le verrons dans la suite, c'est aussi dans les FLS que des observations très intéressantes relatives au comportement de particules colloïdales solides piégées dans la membrane smectique, ont initialement attiré notre curiosité. C'est donc vers ce type de système que nous nous sommes tournés au démarrage de ce projet.

Le système d'étude initial est donc constitué d'un FLS thermotrope au sein duquel sont adsorbées des particules solides micrométriques. La température est ici un paramètre clef qui permet de contrôler les transitions de phases du CL. Les FLSs partagent quelques analogies avec les films de savon que l'on peut former avec des molécules tensioactives et de l'eau. Comme mentionné précédemment, les FLSs sont composés de couches moléculaires disposées parallèlement aux deux surfaces libres en contact avec l'air. Le film suspendu est raccordé à un substrat solide par un ménisque qui joue un rôle extrêmement important, et qui sera l'objet principal de nos investigations.

Un ménisque entoure également chaque particule colloïdale piégée dans la membrane smectique dans la mesure où la taille des particules est, dans la plupart des cas étudiés, bien supérieure à l'épaisseur du film. C'est dans ce ménisque « colloïdal » que furent observés en 2006 des motifs étonnants en forme de couronne, ou bien encore des structures composées de stries linéaires, dans des conditions opératoires bien précises [Conradi, 2006; Harth et Stannarius, 2009]. Plusieurs hypothèses ont été formulées dans la littérature afin de rendre compte de ces textures, qui partagent des similitudes avec d'autres motifs linéaires découverts il y a plus de 40 ans par Meyer et Pershan [Meyer et Pershan, 1973] dans le ménisque « extérieur »

des FLSs.

Cependant, même après tout ce temps, une compréhension fine des paramètres physiques qui pilotent l'apparition et le développement de ces structures manque toujours de nos jours. Dans ce travail de thèse, nous avons donc essayé d'apporter de nouveaux éléments de réponse sur ce sujet en ayant à l'esprit que les couplages élasto-capillaires décrits plus haut seraient peut-être, au moins en partie, impliqués dans la genèse des motifs décorant les ménisques.

Ce travail sur les ménisques est une étape préalable tout à fait essentielle avant de s'intéresser, à plus long terme, à la compréhension des interactions élasto-capillaires entre plusieurs particules piégées dans la membrane smectique.

Dans ce contexte, nous avons exploré la topographie de l'interface *air-CL* dans les ménisques avec comme objectif de comprendre quels sont les paramètres physiques importants dans l'apparition des différents types de structures observés dans ces systèmes. Pour cela, nous comparons le ménisque raccordant les films librement suspendus (FLSs) au substrat avec ceux se développant dans des films de CL déposés sur un substrat microstructuré par des plots. Ce type de système permet d'aller plus loin dans les possibilités de contrôle de l'assemblage des défauts grâce à des modifications de l'ancrage du CL et des paramètres géométriques du substrat [Kim, 2011 ; Gharbi, 2015b].

Le manuscrit est divisé en deux grandes parties, et chaque partie est divisée en trois chapitres.

Dans la première partie, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique approfondie portant sur l'apparition de défauts et de textures dans les ménisques des films librement suspendus. Le second chapitre est dédié aux techniques et méthodes expérimentales utilisées lors de notre investigation. Nous mettons l'accent sur l'interférométrie à décalage de phase (« Phase Shifting Interferometry », notée PSI en abrégé) et la microscopie optique, qui ont joué un rôle déterminant. Au préalable, nous présentons quelques généralités sur les cristaux liquides avant de décrire plus en détail la géométrie des films librement suspendus sur laquelle repose une grande partie du travail expérimental de cette thèse.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux essentiellement consacrés à l'étude des textures et défauts qui apparaissent dans le ménisque des films suspendus dans certaines conditions. Une analyse topographique détaillée de la surface libre des ménisques nous a notamment permis par la suite de proposer des pistes d'interprétation plausibles concernant les mécanismes physiques qui pilotent l'apparition de ces textures.

La deuxième partie, également divisée en trois chapitres, est consacrée à l'étude de films minces de cristaux liquides smectiques déposés sur des

substrats microstructurés. L'idée est d'examiner l'influence d'une surface solide sur les conditions d'apparition des défauts que nous avons mis en évidence dans les films libres suspendus.

Le premier chapitre est dédié à un état de l'art sur le dépôt de films de cristal liquide smectique sur des substrats solides aussi bien homogènes, que microstructurés avec des canaux ou des plots. Le traitement chimique des surfaces et leur microstructuration apparaissent comme des éléments clefs permettant de contrôler la nucléation de défauts, tels que les coniques focales, leur morphologie ainsi que leur auto-organisation dans l'espace.

Dans le deuxième chapitre, nous détaillons les techniques expérimentales utilisées pour, d'une part, réaliser nos substrats microstructurés grâce à une technique de photolithographie, et d'autre part, caractériser nos échantillons en utilisant notamment la microscopie électronique à balayage à pression environnementale, en complément de toutes les techniques déjà présentées dans la première partie.

Le troisième et dernier chapitre de cette partie, est consacré à la présentation et discussion des résultats. Comme dans la première partie, la topographie de la surface  $CL-air$  est étudiée en détail. Après avoir reproduit des situations de référence bien connues, nous mettons en avant des résultats tout à fait originaux en ce qui concerne les films minces en phase smectique C. Une comparaison avec les défauts observés dans les films suspendus permet de mieux cerner les paramètres qui gouvernent leur formation.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives concernant de futures voies d'investigation clôturent le manuscrit.

## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

---



## Première partie

# Films librement suspendus de phases smectiques

# Chapitre 1

## Films Librement Suspendus

---

### 1.1 Historique des films librement suspendus

Les films librement suspendus de phase lamellaire « FLSs » sont bien connus pour être d'excellents systèmes modèles pour les liquides bidimensionnels (2D). Ils présentent des similitudes avec les films de savon, fabriqués à partir de mélanges d'eau et de molécules tensioactives qui sont constitués d'un film d'eau stabilisé par une mono-couche de tensioactifs absorbés aux interfaces avec l'air. Le film est relié à un contour solide (de géométrie rectangulaire ou circulaire) par un ménisque.

Contrairement aux films de savon, l'ordre partiel des molécules qui règne à l'intérieur des couches des FLSs leur confère des propriétés élastiques. L'épaisseur des FLSs peut varier de milliers de couches à seulement deux couches [Oswald et Pieranski, 2005; Stoebe, 1994]. Par ailleurs, la structure lamellaire des phases smectiques permet de générer des films libres ayant une stabilité remarquable. Grâce à la très faible pression de vapeur saturante des phases de cristaux liquides thermotropes, un film à l'abri de toute perturbation mécanique et dans une atmosphère sans poussière, peut perdurer pendant des mois, voire des années. Nous entendons par film libre, un film librement suspendu dans l'air, en général tendu sur un support comme schématisé sur la figure 1.1.1. Par la suite, le terme film libre se rapportera toujours à un FLS de cristaux liquides thermotropes calamitiques c'est-à-dire constitué de molécules en forme de bâtonnets.

Dans les phases lamellaires de type smectique-*A*, smectique-*C* et smectique-*C*\* (notées *SmA*, *SmC* et *SmC*\*, respectivement), il n'y a pas d'ordre positionnel des molécules à l'intérieur des couches et les films correspondants peuvent être considérés comme des liquides isotropes à 2D (phase *SmA*) ou anisotropes dans le cas de phase *SmC* et *SmC*\* (pour les composés chiraux). En effet, dans la phase *SmA*, les axes longs des molécules sont perpendiculaires au plan des couches, tandis que dans la phase *SmC* et

$SmC^*$ , les axes longs moléculaires sont inclinés par rapport au plan normal aux couches induisant une anisotropie dans le plan des couches. Dans ce dernier cas, les projections des axes longs moléculaires sur le plan des couches définit le  $\vec{c}$  – *directeur*, qui peut être réorienté dans le plan de couche (voir la figure 1.1.1). Cependant, les déformations du champ du  $\vec{c}$  – *directeur* coûtent de l'énergie élastique [Oswald et Pieranski, 2003 ; de Gennes et Prost, 1993] et nous verrons dans la suite que ces distorsions jouent un rôle important dans les interactions élastiques entre inclusions colloïdales. À noter que la structure détaillée des différentes phases utilisées dans nos travaux est donnée dans le chapitre 2.

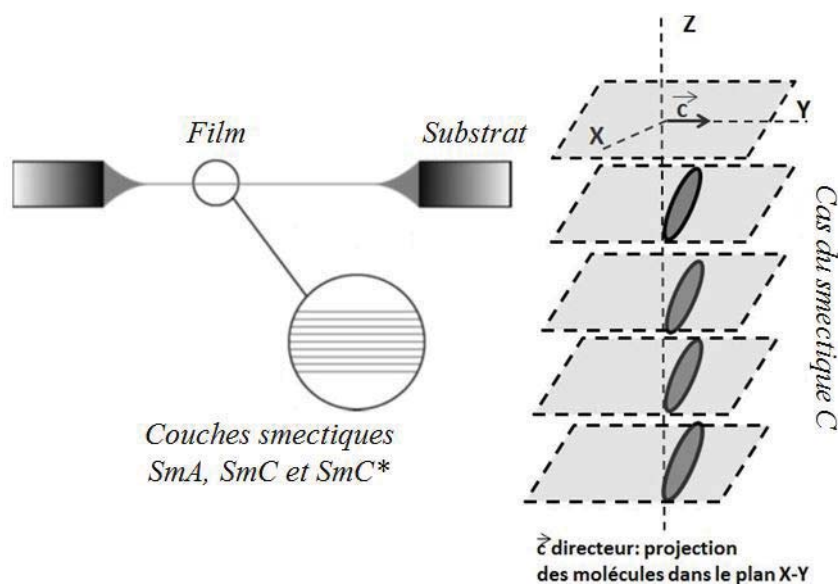


FIGURE 1.1.1 – Représentation schématique d'un film librement suspendu FLS avec la zone plate du film et le ménisque : les couches smectiques sont parallèles aux surfaces libres. La figure de droite représente la phase  $SmC$  où les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches (axe  $z$ ). Le  $\vec{c}$  – *directeur* correspond à la projection des molécules dans le plan ( $xy$ ).

Comme illustré dans la figure 1.1.1, un film librement suspendu est relié à son cadre par un excédent de matière, appelé « ménisque ». Le volume du ménisque est beaucoup plus important que le volume du film plat lui-même. Il se comportera en général comme un réservoir de molécules pour le film. Dans la littérature et particulièrement dans les travaux de Pieranski, le système {film+ménisque} est considéré comme un seul et même système [Pieranski, 1993]. Le ménisque des films smectiques est d'une importance primordiale dans de nombreux aspects [Oswald, 1982]. Il contrôle la stabilité du film, la

pression de disjonction, la dynamique des défauts (dislocations) ainsi que des phénomènes liés aux interactions (capillaires) et dans une certaine mesure, à l'auto-organisation des inclusions colloïdales dans les membranes des films smectiques [Bohley et Stannarius, 2008 ; Dolganov, 2008].

Les premières études des films de savon, remontent à plusieurs siècles (stabilité, amincissement. . .), mais restent toujours un sujet très actif [Bergeron, 1999]. Dans les années 70, cette étude a été transposée aux films de cristaux liquides thermotropes d'abord par Proust et Perez [Proust et Perez, 1977], puis par Young et al. [Young, 1978]. Depuis, l'intérêt pour ces films n'a pas cessé de se renforcer. Une des raisons de cet engouement est qu'ils permettent des études très variées, comme par exemple : les effets d'épaisseur finies sur les transitions de phase, les études structurales très poussées en diffraction des  $RX$  facilitées par l'absence de substrat pour contenir le matériau [Cady, 2001] ou plus récemment, les phénomènes d'auto-organisation de particules colloïdales. Des mesures de microcalorimétrie [Chao, 1996] et de viscoélasticité [Huang et Stoebe, 1993 ; Bahr, 1994 ; Pindak, 1980] révèlent, par exemple, que les transitions de phases sont affectées par la présence des surfaces libres. Nous notons généralement une augmentation des températures de transition lorsque l'épaisseur des films diminue. Des effets de cristallisation en surface sont aussi fréquemment observés. Ces propriétés sont dues au fait que les surfaces libres imposent un ordre différent de celui des couches internes.

Par ailleurs, les films smectiques ne constituent pas seulement des systèmes modèles pour étudier le rôle de confinement et les transitions de phases. Ils sont aussi très stables, ce qui permet de les considérer comme des systèmes « mécaniques » modèles. De nombreux travaux ont donc porté sur leurs propriétés mécaniques ; tous ont montré la nécessité d'étudier le système complet {ménisque + film}. L'utilisation de FLSs comme phase hôte pour étudier divers types d'inclusions est une des thématiques que nous allons développer dans ce chapitre sur l'état de l'art. Comme nous l'expliciterons dans la suite, cette thématique est étroitement liée à l'étude des défauts et textures qui se développent dans le ménisque entourant certaines inclusions et même plus généralement dans le ménisque qui raccorde le film à son cadre (voir la figure 1.1.1).

## 1.2 Les différents types d'inclusions étudiées dans les FLSs, leur auto-organisation, les défauts et textures associées

Dans ce paragraphe nous allons dresser un panorama complet des différents types d'inclusions colloïdales qui ont fait l'objet d'études dans les FLSs. L'intérêt de ce type de systèmes est généralement lié aux phénomènes d'auto-organisation des inclusions piégées dans le film smectique. Ces inclusions colloïdales rentrent dans deux grandes catégories :

- Soit il s'agit d'inclusions du même matériau mais dans une phase moins organisée (par exemple gouttes de phase nématique ou de phase isotrope dans le smectique) et dans ce cas nous utiliserons le terme « d'inclusions endogènes ».
- Soit il s'agit de particules solides ou liquides donc d'un autre matériau dispersé dans le film que nous qualifierons « d'inclusions exogènes ».

Historiquement, l'étude de l'auto-organisation des inclusions colloïdales dans les films librement suspendus en phase smectique, a débuté par les inclusions colloïdales endogènes. Ces inclusions colloïdales endogènes sont des gouttes de cristal liquide nucléées thermiquement dans une membrane de cristal liquide. Pour induire la nucléation de ce type d'inclusions, il est nécessaire d'avoir des composés présentant une transition de phase entre une phase lamellaire et une phase non lamellaire (comme nématique, liquide isotrope...) qui sont chauffés jusqu'à la température de nucléation des inclusions. Ce type d'inclusion dans les films libres a été bien étudié dans la littérature notamment par Cluzeau et al. [Cluzeau, 2001b ; Cluzeau, 2001a ; Dolganov, 2006 ; Dolganov 2007 ; Dolganov, 2008] et par Stannarius et al. [Schuring et Stannarius, 2002 ; Bohley et Stannarius, 2008].

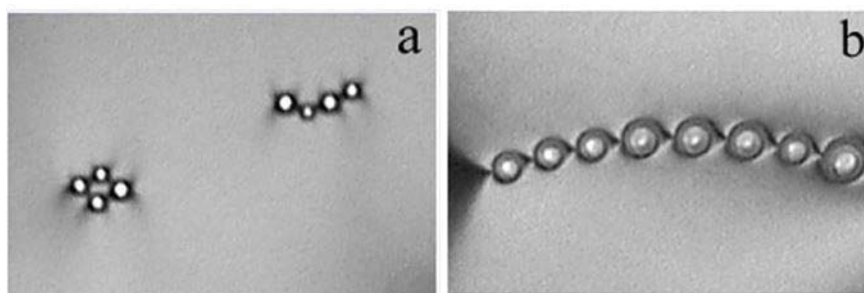


FIGURE 1.2.1 – Chaîne d'inclusions endogènes dans un film libre smectique (La largeur des images a et b correspond à  $220\mu m$ ). [Dolganov, 2006]

Par exemple, dans [Cluzeau, 2001b], des inclusions de cristal liquide cholestérique sont nucléées en chauffant le film libre à la température de transition de la phase  $SmC^* - N^*$ . Lors de la nucléation de ces inclusions endogènes cholestériques, le champ initialement uniforme du  $\vec{c} - directeur$  est perturbé par la présence de l'inclusion. L'ancrage du  $\vec{c} - directeur$  est bien défini autour de l'inclusion avec par exemple un ancrage radial. Cette compétition entre l'orientation uniforme du  $\vec{c} - directeur$  à longue distance dans le film et radiale autour de l'inclusion donne lieu à la nucléation d'un défaut topologique hyperbolique (de charge topologique  $-1$ ). Ainsi l'inclusion équivalente d'un point de vue topologique à un défaut radial (de charge topologique  $+1$ ) et le défaut hyperbolique associé (de charge  $-1$ ) forment un dipôle topologique. Au moment de la nucléation, les inclusions sont réparties aléatoirement dans le film mais vont très rapidement s'auto-organiser pour former des chaînes d'inclusions (voir la figure 1.2.1). L'étude de la trajectoire entre deux inclusions ou plutôt entre les deux dipôles topologiques (chacun constitué d'une inclusion et de son défaut hyperbolique associé) a révélé une attraction à longue portée de l'ordre de 10 fois le rayon de l'inclusion. Une force répulsive à courte portée liée à la présence du défaut hyperbolique empêche la coalescence entre deux inclusions. Ces interactions élastiques de symétrie dipolaire, attractives à longue distance et répulsives à courte distance conduisent généralement à la formation de chaînes de gouttes stables (voir la figure 1.2.1).

Dans [Schuring et Stannarius, 2002], ce sont des gouttelettes de la phase isotrope qui sont étudiées. Ces inclusions sont nucléées par, chauffage, jusqu'à la température de transition  $T_{SmC-I}$ ; comme pour le cas décrit précédemment, ces inclusions s'auto-organisent sous l'effet des interactions élastiques. Il est important de noter que toutes ces inclusions d'une phase haute température (nématique, cholestérique ou isotrope) piégées dans un film smectique présentent une forme lenticulaire qui entraîne une augmentation locale de l'épaisseur du film limitée à la surface de l'inclusion. Dans ce cas, on observe ni ménisque, ni structure affectant l'épaisseur du film autour de l'inclusion. La figure 1.2.2 donne une représentation schématique d'une inclusion de la phase isotrope dans la phase smectique d'un FLS. La forme de la gouttelette est généralement une forme de lentille circulaire aplatie et l'augmentation d'épaisseur du film reste localisée à la circonférence de l'inclusion.

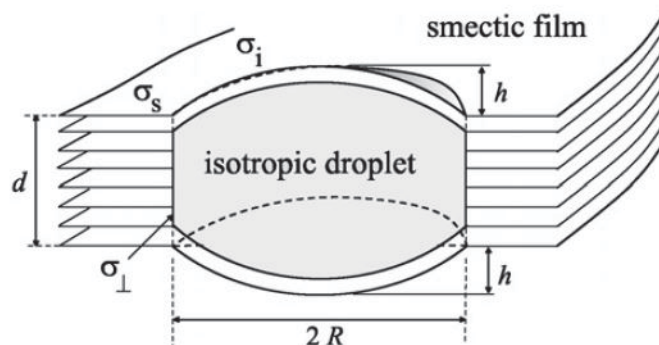


FIGURE 1.2.2 – Représentation schématique selon [Boheley et Stannarius, 2008] d'une inclusion isotrope dans un film smectique. La déformation du film est limitée à la surface de l'inclusion de diamètre  $2R$  et l'augmentation d'épaisseur correspond à  $2h$ .

Voyons maintenant le cas très différent du second type d'inclusions : les inclusions exogènes. Ces inclusions peuvent être solides ou liquides, émergées et correspondent à un corps étranger qui est dispersé dans le film librement suspendu. Autour de ces inclusions dont le diamètre est généralement supérieur à l'épaisseur du film, nous observons un ménisque structuré qui forme une couronne autour de l'inclusion. La première étude d'inclusions exogènes dans les films libres est celle de Conradi et al. [Conradi, 2006], en 2006, qui ont observé pour la première fois une sorte de ménisque structuré entourant des particules de polystyrène dans un film  $SmA$ .

L'observation par microscopie optique de la couronne entourant les particules de polystyrène montre qu'elle est circulaire et décorée par une alternance de stries radiales sombres et brillantes (voir la figure 1.2.3).

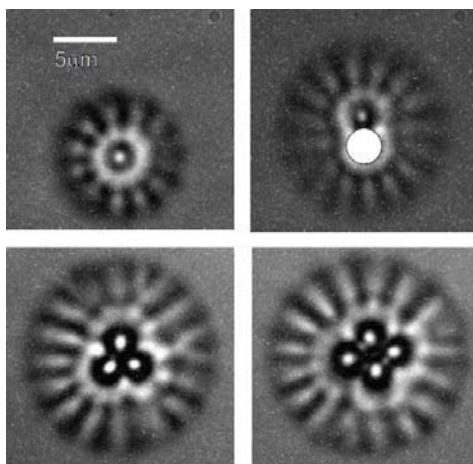


FIGURE 1.2.3 – Images de microscopie optique des particules colloïdales dans un film librement suspendu prise en mode transmission. Les sphères de polystyrènes sont entourées par une couronne de stries radiales. [Conradi, 2006]

Pour expliquer la présence de ces stries sombres et brillantes, les auteurs avancent deux hypothèses :

- La présence d'un ordre local de type  $SmC^*$  où les stries sombres et brillantes correspondraient à des distorsions d'orientation du  $\vec{c}$  — *directeur* avec une composante non nulle de la polarisation spontanée autour de l'inclusion (hypothèse formulée par les auteurs en raison de la présence de la phase  $SmC^*$  à plus haute température dans la séquence de phases du composé).
- La couronne est constituée de phase  $SmA$  avec une ondulation des couches smectiques qui expliquerait cette texture. Cette deuxième hypothèse est beaucoup plus plausible car il est connu qu'une phase  $SmA$  peut onduler lorsqu'elle est soumise à une contrainte de dilatation, comme nous le verrons dans le chapitre 3.

Afin de caractériser ce ménisque, les auteurs ont étudié le profil en utilisant les franges d'interférence en lumière réfléchie (voir la figure 1.2.4).



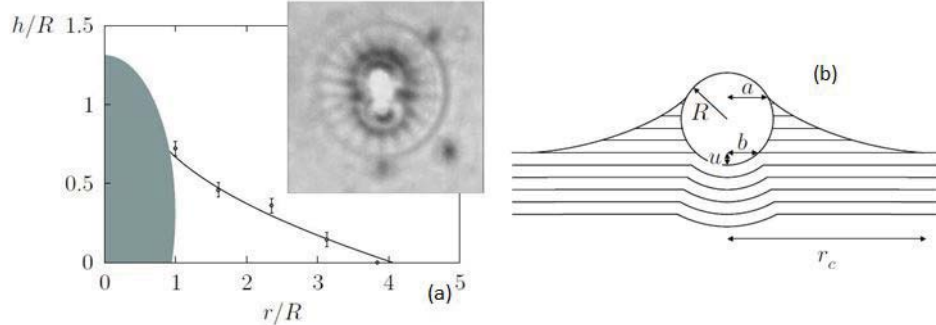


FIGURE 1.2.4 – (a) Profil du ménisque reconstruit à partir des franges observées en microscopie optique mode réflexion, la ligne reliant les points correspond au meilleur paramétrage obtenu avec un modèle basé sur les énergies de surface. (b) Structure de la membrane smectique autour de l'inclusion colloïdale de polystyrène. [Conradi, 2006]

Les mesures du profil (voir la figure 1.2.4 (a)) sont compatibles avec un rayon de courbure du ménisque circulaire et pas exponentiel comme dans le cas de liquides isotropes. Il semble que la forme du ménisque entourant la particule de polystyrène ne dépende pas ou très peu de l'épaisseur du FLS (ce qui explique le choix des auteurs d'une représentation non symétrique où la particule semble surnager sur le film). Cependant, en changeant l'épaisseur du film, le nombre de stries décorant le ménisque est affecté. Ce nombre augmente légèrement si l'épaisseur du film diminue pour finalement disparaître en dessous d'une valeur seuil  $H_t$  de l'ordre de  $1.3\mu m$ . Les auteurs développent un modèle basé sur la minimisation de l'énergie totale de surface permettant le paramétrage des points expérimentaux correspondant au profil du ménisque donné par la figure 1.2.4 (a).

Dans l'article de revue de Bohley et al. en 2008 [Boheley et Stannarius, 2008], les auteurs ont donné une vue d'ensemble des travaux réalisés sur les inclusions colloïdales endogènes et exogènes dans les FLSs. Dans la catégorie des inclusions exogènes, ils ont étudié des gouttes de glycérol qui sont dispersées sur un FLS de  $SmC^*$  par pulvérisation. Ces inclusions liquides (de diamètre supérieur à l'épaisseur du film) conservent une forme quasi-sphérique et protubèrent sur la faces inférieure et supérieure du film en donnant lieu à la formation d'un ménisque en forme de couronne autour des inclusions (voir la figure 1.2.5).

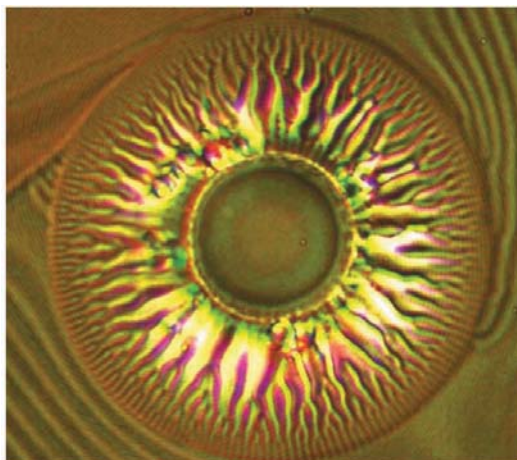


FIGURE 1.2.5 – Image de microscopie optique d’une inclusion colloïdale dans un film librement suspendu prise en mode réflexion P/A croisés. Cette goutte de glycérol (diamètre  $30\mu m$ ) est entourée par une espèce de « couronne » formée d’un ménisque ayant des stries radiales (diamètre  $79\mu m$ ). [Harth et Stannarius, 2009]

À l’intérieur de cette couronne dont l’épaisseur est maximale à l’interface avec le glycérol, il existe une structure radiale modulée constituée d’une alternance de franges sombres et claires. Le profil mesuré à partir des franges d’interférences est donné par la figure 1.2.6 (b) pour les faibles épaisseurs (encart sur la figure 1.2.6 (b)) et extrapolé en supposant une forme de caténoïde.

La période de la structure radiale varie avec la distance à l’interface avec le glycérol : les franges sont bien distinctes du côté des fortes épaisseurs et leur périodicité augmente pour atteindre son maximum à proximité de la jonction avec le film plat. Les auteurs soulignent la similitude avec les domaines de déformations en éventails décrits dans le ménisque des films suspendus par Clark et Meyer [Clark, 1973]. Cet article permet de bien distinguer les différentes caractéristiques des inclusions endogènes comme exogènes. Pour ces dernières, les caractéristiques du ménisque sont bien décrites même si les paramètres clés expliquant l’apparition des structures dans le ménisque restent à préciser. À noter que pour les inclusions endogènes, cet article offre une description complète des différents types d’organisations que l’on peut obtenir (chaîne d’inclusions, réseau 2D hexagonal...) mais nous ne développerons pas cette partie dans cette thèse.

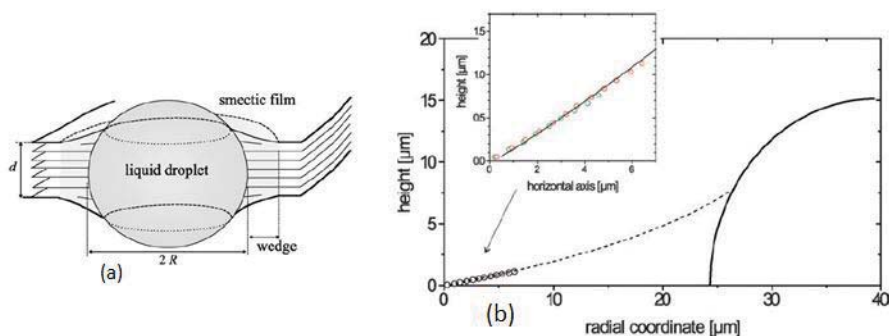


FIGURE 1.2.6 – (a) Schéma représentatif de la déformation d’une membrane d’un film libre de  $SmA$  provoquée par une inclusion liquide autour de laquelle se forme un ménisque. (b) Profil du ménisque entourant la particule avec un zoom sur le début avec une forme linéaire. Le profil complet est extrapolé en supposant une forme caténoïdale. [Bohley et Stannarius, 2008]

Dans leur article de 2009 exclusivement consacré aux inclusions exogènes dans les FLS, Harth et al. [Harth et Stannarius, 2009] ont identifié les principales caractéristiques de ces ménisques formant de magnifiques couronnes de structures striées autour des inclusions qu’ils qualifieront de « Corona patterns ».

Voici un résumé des principaux résultats contenus dans cet article :

- L’existence de ce ménisque entourant l’inclusion nécessite d’avoir des inclusions d’un diamètre supérieur à l’épaisseur du film (ce qui est toujours le cas, car les inclusions utilisés ici ont un diamètre de  $11\mu\text{m}$ ).
- L’étude de plusieurs composés a permis de montrer que ces structures striées sont toujours présentes indifféremment dans le ménisque de la phase  $SmC$  et  $SmC^*$  (pas d’influence de la chiralité). Ces structures persistent dans un petit domaine de température en phase  $SmA$  uniquement pour les composés ayant une phase  $SmC$  (ou  $SmC^*$ ) dans la séquence de phase (dans les composés n’ayant qu’une phase  $SmA$  dans la séquence de phase le ménisque ne présente pas de structure).

En bref, ces structures existent systématiquement dans les phases  $SmC$  et  $SmC^*$  à condition d’avoir une inclusion de taille suffisante pour induire un ménisque dans le FLS. L’analyse des textures au microscope optique en lumière polarisée des stries radiales présentes dans le ménisque entourant les inclusions ainsi que dans le ménisque raccordant le film à son cadre permet aux auteurs de conclure que les structures sont globalement compatibles avec le modèle de Meyer (une discussion plus détaillé sur ce point est reprise dans le paragraphe 1.3, voir la figure 1.3.3).

Cet article contient aussi une comparaison du profil du ménisque raccordant le film au cadre à ceux entourant des inclusions (voir la figure 1.2.7 (a)). L'analyse de l'épaisseur du ménisque est réalisée à partir des franges d'interférences en lumière monochromatique. L'origine est prise à la frontière *filmplat – ménisque* (épaisseur égale à zéro et distance égale à zéro). Nous noterons une pente plus grande dans le cas du ménisque entourant une inclusion ainsi qu'une hauteur maximum plus faible. Dans les deux cas, le rayon de courbure est si faible que le paramétrage est possible aussi bien avec une fonction linéaire que quadratique. Sur la figure 1.2.7 (b), les auteurs donnent aussi la périodicité des stries en fonction de l'épaisseur du ménisque. Ce graphe montre que la période des stries varie de moins d'un micron à plus de dix microns pour les ménisques les plus épais, et que la périodicité pour une épaisseur donnée est comparable dans le ménisque entourant une inclusion et dans le ménisque raccordant le film plat au cadre.

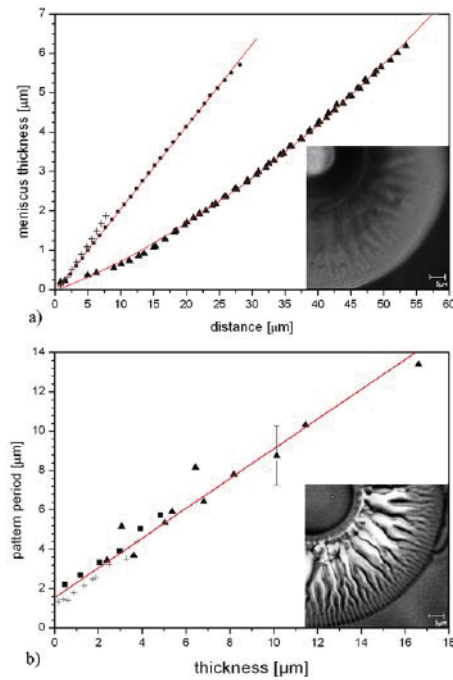


FIGURE 1.2.7 – (a) Épaisseur du ménisque en fonction de la distance à la frontière ménisque-film plat déterminée à partir des franges d’interférences en lumière monochromatique en réflexion pour une longueur d’onde de  $590\text{nm}$  (phase  $SmC^*$  du composé Felix 16). Les triangles correspondent au ménisque raccordant le film au cadre ; les carrés et croix correspondent au ménisque autour d’une goutte de glycérol. (b) Période des stries radiales en fonction de l’épaisseur locale du ménisque (mêmes symboles que pour (a)). [Harth et Stannarius, 2009]

Enfin dernier résultat important de cet article illustré par la figure 1.2.8 :  
 — Ces structures striées dans le ménisque entourant les inclusions sont exactement de même nature que les défauts observés par Meyer et Pershan dans le ménisque qui raccorde le film à son cadre [Meyer et Pershan, 1973]. À noter que dans la suite nous utiliserons le terme de « ménisque extérieur » pour qualifier le ménisque qui raccorde le film à son cadre (nous utilisons cette dénomination arbitraire car ce ménisque est situé à l’extérieur de la zone de film plat contrairement aux ménisques entourant les inclusions qui se trouve dans le film plat).

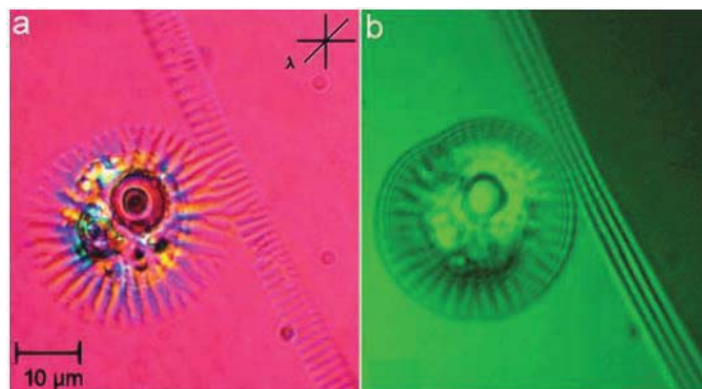


FIGURE 1.2.8 – (a) Image de microscopie optique en lumière polarisée d’une bille de verre autour de laquelle se développe un ménisque structuré. Les stries du ménisque fusionnent avec les stries induites par un saut d’épaisseur du film (ces dernières étant clairement identifiées comme les défauts étudiés par Meyer et Pershan dans le ménisque qui raccorde le film à son cadre). (b) Même image en réflexion en lumière monochromatique non polarisée (longueur d’onde :  $546\text{nm}$ ). [Harth et Stannarius, 2009]

Ce résultat permet d’envisager l’étude des défauts indifféremment autour des inclusions ou à la périphérie du film. Les observations de ces structures autour des inclusions ont relancé l’intérêt pour la compréhension des structures se développant dans le ménisque des FLS de phase  $SmC$ .

### 1.3 Études des défauts et textures dans les ménisques de «FLSs »

Les textures striées se développant dans le ménisque de FLSs furent mises en évidence par Meyer et Pershan en 1973 [Meyer et Pershan, 1973]. Ces auteurs rapportent « l’existence de motifs des domaines régulièrement espacés ». Ces structures observées dans le ménisque de la phase  $SmC$  d’un composé racémique ont été interprétées comme le résultat d’une polarité de surface induisant des distortions en éventail (« splay ») du  $\vec{c}$  – directeur. Une déformation uniforme de type splay ne pouvant se produire sur une grande surface (énergétiquement défavorable comme l’a montré Kamien en 2000) [Kamien et Selinger, 2000], une série de petits domaines de splay du  $\vec{c}$  – directeur séparés par des feuillettes de disinclinaisons se développent dans le ménisque. Ces disinclinaisons se propagent sur une courte distance dans le volume du film. Dans tous les cas, ces observations pionnières des structures

de défauts se développant dans le ménisque de FLSs en phase  $SmC$  sont interprétées comme de simples distorsions du  $\vec{c}$  – directeur.

En 1990, Maclennan complète l’analyse de ces structures par une étude du ménisque de FLSs de smectiques chiraux [Maclennan, 1990] .

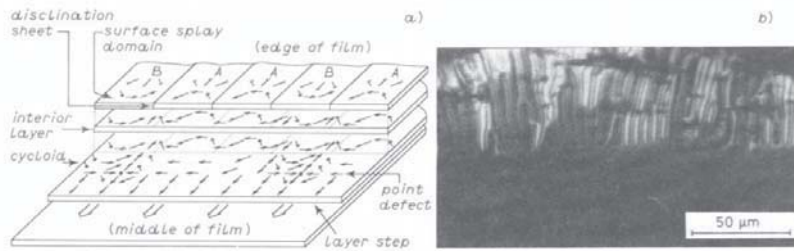


FIGURE 1.3.1 – (a) Représentation schématique des distorsions du  $\vec{c}$  – directeur dans un film libre de cristal liquide smectique ferroélectrique. Ce schéma correspond à une proposition d’interprétation des domaines de « splay ». (b) Image de microscopie optique des structures se développant dans le ménisque ayant inspirée la représentation (a) [Maclennan, 1990].

La figure 1.3.1 montre une image de microscopie optique de ces structures et une représentation schématique du champ du  $\vec{c}$  – directeur à différentes profondeurs dans le ménisque. Les distorsions d’orientation du  $\vec{c}$  – directeur concernent la surface et vont s’atténuer pour disparaître dans le volume du film. Dans ces premières études, les auteurs ne s’intéressent pas spécifiquement à la périodicité des stries en fonction de l’épaisseur du ménisque ni à une possible ondulation des couches smectiques.

Dhara et al en 2002 [Dhara, 2002], puis Smalyukh en 2003 [Smalyukh, 2003] ont étudié la structure du ménisque de phase à torsion par joint de grains de type A ( $TGB_A$ ) et de phase à torsion par joint de grain ondulé de type  $C^*$  ( $UTGB_{C^*}$ ). La microscopie optique en lumière polarisée montre que ces ménisques présentent aussi des structures radiales identiques à celles observées en phase  $SmC^*$  avec une périodicité qui varie avec l’épaisseur du ménisque. Néanmoins les auteurs ont vérifié, par des observations fines en microscopie de polarisation, que l’explication de ces structures n’était pas compatible avec une polarisation de surface induisant un simple « splay » du  $\vec{c}$  – directeur comme proposé par Meyer et Pershan et repris par Maclennan.

En effet, dans le cas des structures observées dans les phases  $TGB$ , la rotation de l’échantillon entre polariseurs et analyseurs croisés n’induit pas de changement relatif des positions des bandes sombres et claires constituant les stries. Pour aller plus loin dans la compréhension de ces structures, des mesures de microscopie de polarisation confocale de fluorescence ont permis

de mettre en évidence une ondulation des couches smectiques dans le volume du ménisque [Smalyukh, 2003].

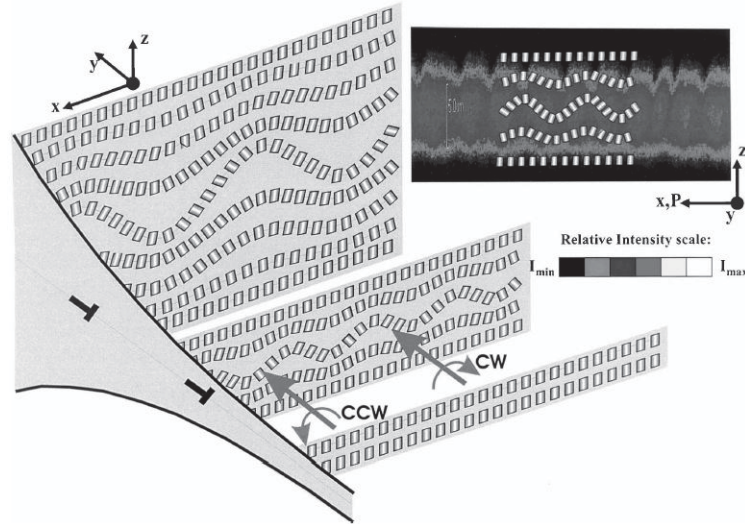


FIGURE 1.3.2 – Représentation schématique de la structure du  $\vec{c}$  – *directeur* présentant des ondulations périodiques se développant uniquement dans le volume. L’encart correspond à l’image obtenue en microscopie de polarisation confocale de fluorescence de la zone du ménisque qui comporte les stries radiales. [Smalyukh, 2003]

Cette ondulation des couches dans le volume est attribuée à la contrainte de dilatation provoquée par la courbure du ménisque. En effet, il est bien connu que les smectiques peuvent minimiser leur énergie élastique par une distorsion des couches [Delaye, 1973 ; Clark et Meyer, 1973]. À noter que l’argument d’une contrainte de dilatation est aussi avancé dans l’article de Conradi et al. [Conradi, 2006] pour expliquer les structures présentes dans le ménisque entourant les particules exogènes qui pourraient correspondre à une ondulation des couches. Cependant, ces auteurs ne présentent aucun résultat permettant de montrer une quelconque ondulation des couches.

D’autres études plus récentes montrent que la surface libre du ménisque dans les films librement suspendus de cristaux liquides smectiques- $C$  (ou  $C^*$ ) présente des structures non triviales, qui se manifestent optiquement par des stries quasi-périodiques parallèles au gradient d’épaisseur comme indiqué par la figure 1.2.8 [Harth et Stannarius, 2009].

Ces travaux de Harth et Stannarius ont confirmé l’existence de domaines de stries entourant des particules de verre micrométriques et des gouttes de glycérol emprisonnées à l’intérieur des films smectiques, ainsi que dans le «



ménisque extérieur » raccordant le film au cadre [Harth et Stannarius, 2009]. Les principaux résultats relatifs aux inclusions exogènes ont déjà été résumés dans la section précédente. Concernant le ménisque extérieur, on notera que l'analyse optique des défauts montre que la structure du  $\vec{c}$  – directeur est plus complexe que celle décrite dans le modèle de Meyer mais reste compatible avec ce dernier. L'utilisation d'une lame de phase entre polariseurs croisés permet en jouant sur la mise au point du microscope de distinguer un réseau de stries différentes à la surface inférieure et supérieure du film (voir la figure 1.2.8).

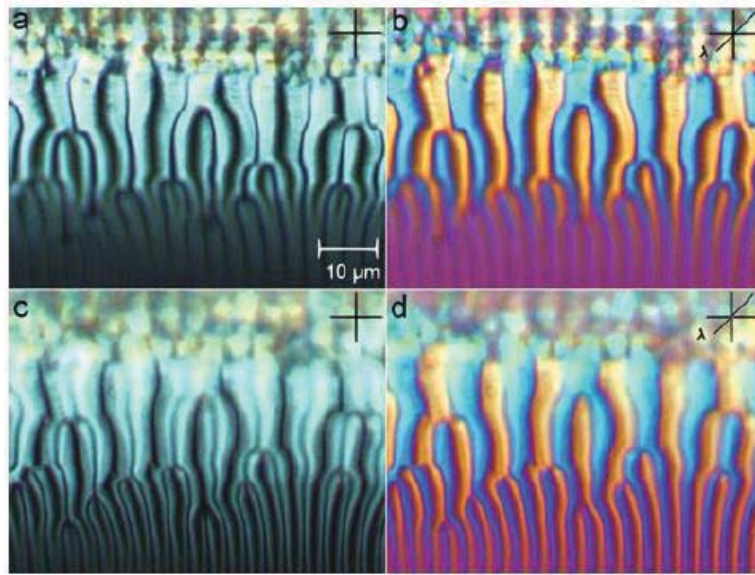


FIGURE 1.3.3 – Images de microscopie optique des structures présentes dans le ménisque. Stries radiales dans le ménisque entre polariseur et analyseur croisés pour (a,b) à  $45^\circ$  par rapport au polariseur (b, d). [Harth et Stannarius, 2009]

Cette étude optique fournit des informations très complètes sur la texture, et montre surtout que les stries du ménisque entourant les inclusions sont de même nature que celle du ménisque extérieur.

De nouvelles études utilisant une méthode optique d'interférométrie à décalage de phase (PSI) et de microscopie à force atomique (AFM), ont permis à Loudet et al. [Loudet, 2011] et Harth et al. [Harth, 2011] de démontrer que les stries radiales sont généralement associées à des ondulations de la surface libre smectique dans la phase  $SmC$  ( $SmC^*$ ).

Dans [Loudet, 2011], les auteurs ont été les premiers à utiliser l'interférométrie à décalage de phase (PSI) comme outil pour étudier la

topographie de la surface d'un film libre de cristal liquide smectique. Les principes de cette technique optique qui permet de caractériser la topographie de l'interface cristal liquide-air ( $CL - Air$ ) avec une résolution verticale de l'ordre de  $5nm$  seront détaillés dans le chapitre 2 la section 2.3.2. Cet article montre pour la première fois par deux techniques différentes que les stries radiales observées dans le ménisque sont associées à une ondulation de l'interface  $CL - Air$ .

La figure 1.3.4 (technique de PSI 2.3.2) montre l'interférogramme du composé, à partir duquel est reconstruit une coupe du ménisque. Selon la ligne pointillée blanche qui est parallèle au bord du film (ou perpendiculaire au gradient d'épaisseur du ménisque), on obtient des ondulations d'une amplitude d'environ  $50nm$  pour une période de quelques microns.

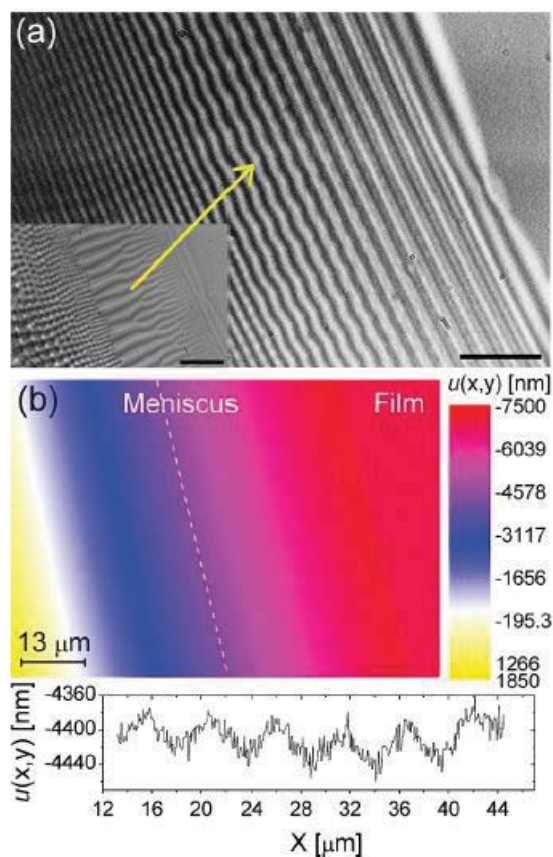


FIGURE 1.3.4 – Exemple de résultats obtenus en PSI. (a) Interférogramme enregistré dans le ménisque extérieur (composé : ZLI3488 à  $T = 40^\circ$ ). (b) Profil du ménisque déduit de l'analyse des interférogrammes. Le profil,  $h(x, y)$ , du ménisque en chaque pixel  $(x, y)$  de l'image est codé en couleurs. Le graphe au dessous est le profil de la coupe réalisée selon la en ligne pointillée blanche montrant l'ondulation physique de la surface libre smectique-air. [Loudet, 2011]

Dans ce même article, des mesures d'AFM confirment une ondulation de l'interface cristal liquide-air et donc des couches smectiques.

Les ordres de grandeur sont typiquement les mêmes (voir figure 1.3.5) que ceux obtenus par interférométrie. L'amplitude des ondulations a tendance à augmenter lorsqu'on se déplace vers le haut du ménisque comme le montre la figure 1.3.5.

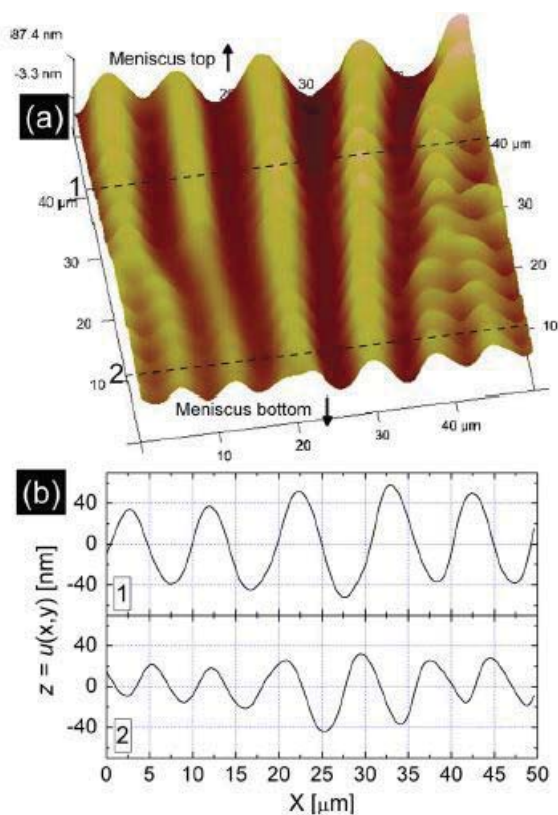


FIGURE 1.3.5 – (a) Image d’AFM obtenue sur le ménisque en phase  $SmC^*$  dans la région des stries radiales. (b) Le profil des ondulations confirme les résultats obtenus par PSI. [Loudet, 2011]

Les auteurs suggèrent que les ondulations proviennent d’une instabilité induite mécaniquement à la transition  $SmA - SmC(C^*)$  en raison de la diminution de l’épaisseur des couches. Supposant un nombre de couches constant, cette contraction est limitée par la force d’ancrage du film sur les parois extérieures. La contrainte mécanique induit une dilatation provoquant ainsi la distorsion des couches smectiques [Delaye, 1973 ; Clark et Meyer, 1973]. Dans ce cas, on a bien sur une ondulation des couches qui concerne aussi bien la surface que le volume contrairement à ce qui était mentionné dans l’étude évoquée précédemment [Smalyukh, 2003] (voir la figure 1.3.2).

À noter que ces résultats sur l’ondulation de l’interface dans le ménisque extérieur ont été confirmés par Harth en 2011 [Harth, 2011] grâce à une étude détaillée en AFM. La figure 1.3.6, montre l’évolution de la topographie du ménisque en partant du film plat : au bas du ménisque les ondulations sont très peu visibles car elles sont de faibles amplitudes et leur période est très petite. En remontant, vers le haut du ménisque (c’est-à-dire dans les zones

plus épaisses), l'amplitude augmente ainsi que la période. L'amplitude varie d'environ  $15\text{nm}$  pour une épaisseur du ménisque de  $0.9\mu\text{m}$  et de  $45\text{nm}$  pour une épaisseur de  $1.7\mu\text{m}$ .

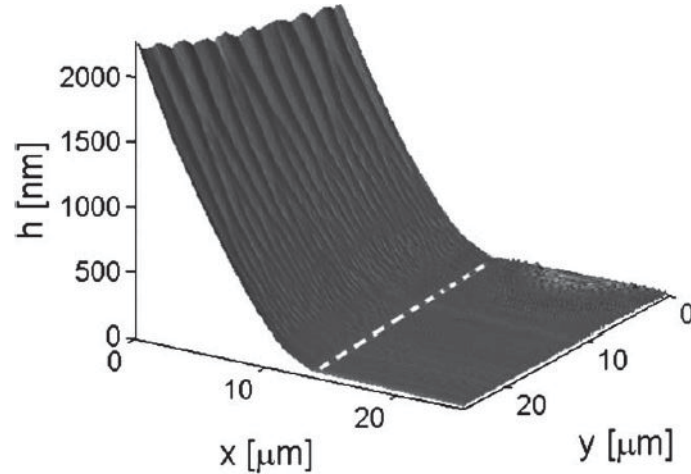


FIGURE 1.3.6 – Profil du ménisque obtenu par AFM . La ligne pointillée sépare le film plat du début du ménisque. Lorsque l'épaisseur du ménisque augmente, l'amplitude et la période des stries augmentent. [Harth, 2011]

Ces articles [Loudet, 2011; Harth, 2011] sont les premiers à mettre en évidence une ondulation des couches smectiques dans le ménisque. Les résultats obtenus respectivement sur une phase  $SmC$  et  $SmC^*$  sont en parfait accord, tant du point de vue qualitatif que quantitatif. Ils montrent que la présence de stries dans le ménisque des phases  $SmC$  et  $SmC^*$  ne sont pas liées uniquement à une simple distorsion d'orientation du  $\vec{c}$  – directeur comme expliqué dans les articles historiques sur le sujet. Ces deux techniques très différentes que sont l'AFM et la PSI permettent d'obtenir des résultats identiques prouvant incontestablement l'ondulation des couches smectiques en phase  $SmC$  et  $SmC^*$ .

L'ensemble des connaissances sur les structures se développant dans le ménisque de FLS de  $SmC$  (ou  $SmC^*$ ) se résume principalement aux différents articles discutés dans ce chapitre. Le sujet de ce travail de thèse était initialement plutôt centré sur le comportement d'inclusions exogènes (particules de polystyrène) dans les films suspendus. Dans la mesure où ce type d'inclusions donne lieu à des ménisques similaires au ménisque raccordant le film au cadre extérieur, notre sujet d'étude a évolué vers le ménisque extérieur. Les structures présentes dans le ménisque extérieur sont stables dans le temps (plusieurs mois) ce qui permet de les étudier

relativement facilement. À l'inverse, les particules exogènes et le ménisque qui les entoure, sont mobiles dans le film, ce qui rend leur étude plus délicate.

La première partie de ce travail de thèse sera donc consacrée à l'étude des structures de défauts se développant dans le ménisque. En effet, les travaux existants sur le sujet sont très incomplets dans la mesure où ils ne donnent que très peu d'informations sur les déformations de l'interface  $CL - air$  associées aux stries radiales dans le ménisque des phases  $SmC$  ( $SmC^*$ ). De plus, l'ensemble des structures de défauts se développant dans le ménisque pour les fortes épaisseurs ne sont pas traitées dans la littérature.

Dans cette partie nous nous sommes donc concentrés sur les points suivants :

- Établir une cartographie en 3D du ménisque avec une étude de la nature des défauts en fonction de l'épaisseur du ménisque.
- Identifier les paramètres pouvant avoir une influence sur la structure des défauts (par exemple : nature et séquence de phases, température, ancrage). Pour cela nous utiliserons différents composés pour lesquels les déformations de l'interface  $CL - Air$  seront étudiées de façon systématique.
- Étudier la topographie des structures complexes (2D) se développant dans la partie la plus épaisse du ménisque. Ces structures avaient été mentionnées dans l'article de Loudet et al. [Loudet, 2011], sans être étudiées jusqu'à présent (voir la figure 1.3.7 ci-dessous).

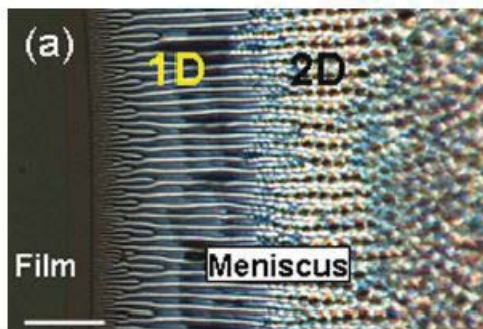


FIGURE 1.3.7 – Image optique des structures du ménisque avec une structure de défauts radiales 1D dans la partie à faible épaisseur dans le ménisque et puis défauts 2D à forte épaisseur dans le ménisque. Barre d'échelle :  $50\mu m$ . [Loudet, 2011]

- Comparer la nature des défauts se développant dans le ménisque extérieur à ceux présents dans la couronne entourant les inclusions.

- Enfin, l'ensemble de ces résultats expérimentaux sont discutés et confrontés aux modèles existants sur l'instabilité d'ondulation des couches.

Dans le chapitre suivant nous présentons les connaissances de base sur les CLs ainsi que les techniques expérimentales qui sont utilisées dans cette première partie. Le chapitre 3 est consacré à l'étude expérimentale des ménisques et à la discussion des résultats obtenus.

## Chapitre 2

# Généralités, Méthodes et Techniques Expérimentales

---

Dans ce deuxième chapitre, nous aborderons les généralités sur les cristaux liquides et les films librement suspendus puis nous décrirons les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Nous définissons les quelques mésophases importantes pour la compréhension de notre travail et en particulier les propriétés des phases smectiques qui sont l'objet de notre étude.

Le terme historique de cristal liquide vient des caractéristiques particulières de ces liquides organisés qui possèdent à la fois des propriétés du solide et du liquide. En effet, cet état intermédiaire de la matière est caractérisé par un ordre de type liquide dans au moins une direction de l'espace. L'ordre moléculaire au sein de ces mésophases leur donne un caractère de type solide élastique, alors que l'ordre liquide leur confère une certaine fluidité. Ce sont ces deux caractéristiques qui sont à l'origine de leurs propriétés remarquables. L'appellation historique « cristal liquide » semble inappropriée car ce n'est ni un cristal ni un liquide. Ce terme associée à cet état de la matière (en plus de ceux qui existent déjà : solide, liquide, et gaz), a d'ailleurs fait l'objet d'un débat historique.

En 1922 [Friedel, 1922], Friedel proposa le terme « mésophase », pour désigner ces phases intermédiaires entre l'état liquide et l'état solide. Les mésophases « cristal liquide » sont constituées de molécules organisées appelées mésogènes, ces derniers peuvent avoir une forme de bâtonnet ou d'ellipsoïde, on parle dans ce cas de cristaux liquides calamitiques. Lorsque ces mésogènes ont une forme de disque, on parle alors de cristaux liquides discotiques. À noter que selon la nature de ces mésogènes, on distingue deux grandes familles de cristaux liquides : les thermotropes et les lyotropes. Les cristaux liquides thermotropes sont généralement des corps purs pour lesquels les transitions de phases sont induites par un changement du paramètre



température. Quant aux cristaux liquides lyotropes, ils sont constitués de molécules amphiphiles en solution dans un solvant (le plus souvent de l'eau) où le principal paramètre permettant de contrôler l'organisation des mésophases sera la concentration.

Dans le cas de notre thèse, nous nous intéresserons uniquement aux cristaux liquides thermotropes. Ces derniers sont généralement des corps purs de molécules organiques sous forme allongée comportant plusieurs cycle benzénique. Nous pouvons citer à titre d'exemple la famille des cyano-biphéniles (*nCB*) largement utilisés aussi bien pour des études fondamentales que pour des applications.

## 2.1 Généralités sur les cristaux liquides

### 2.1.1 Cristaux liquides Nématiques et Cholestériques

La phase cristal liquide nématique est, de par sa structure, la plus proche du liquide. Les interactions entre les molécules tendent à les aligner, parallèlement les uns aux autres, définissant ainsi une orientation privilégiée. Cet axe préférentiel est l'axe nématique, repéré par un vecteur unitaire  $\vec{n}$  appelé directeur.

Il s'agit uniquement d'un ordre orientationnel à longue distance sans ordre de position dans aucune direction de l'espace, conférant à cette phase une grande fluidité. Une phase nématique n'est pas ferroélectrique. Il s'ensuit que les molécules en forme bâtonnet ont une probabilité égale d'être orientées parallèlement ou anti-parallèlement le long d'une direction donnée. La conséquence directe est l'équivalence  $\vec{n} = -\vec{n}$ .

La phase cholestérique, également appelée phase nématique chirale, est une mésophase présentant une structure en hélice. Localement, les molécules sont toujours orientés le long d'un directeur  $\vec{n}$ , mais macroscopiquement la direction de  $\vec{n}$  varie dans l'espace en décrivant une hélice autour d'un axe hélicoïdal perpendiculaire à  $\vec{n}$ . Cette hélice est caractérisée par deux paramètres : son pas et son sens de rotation. À noter que ces « héli-couches » sont fictives et facilitent simplement la représentation de la structure hélicoïdale : sur la figure 2.1.1, la rotation des molécules d'une héli-couches à l'autre est largement augmentée pour une meilleure lisibilité du schéma ( $L$  : correspond au demi-pas) . Une phase cholestérique est soit liée à la présence d'un carbone asymétrique sur la molécule mésogène, soit induite par l'ajout d'un dopant chiral dans une phase nématique.

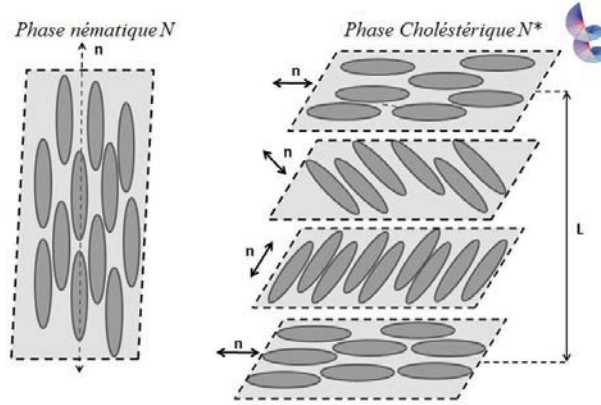


FIGURE 2.1.1 – Représentation schématique de la phase nématique  $N$  et la phase cholestérique  $N^*$  (la longueur  $L$  correspond au demi-pas).

## 2.1.2 Cristaux liquides Smectiques

Les phases smectiques possèdent, outre un ordre orientationnel, un ordre de position dans une direction de l'espace. Il existe plus d'une dizaine de phases smectiques, c'est pourquoi nous donnerons ici uniquement l'exemple des phases smectiques  $A$  et  $C$ . Dans les phases smectiques, les molécules conservent une orientation moyenne commune, comme dans la phase nématique, et elles s'organisent de plus en couches parallèles les unes aux autres. Les phases smectiques présentent donc un ordre de position dans une direction de l'espace. Dans le cas de la phase smectique- $A$ , cette direction (la normale aux couches) est donnée par celle du directeur  $\vec{n}$  (c'est-à-dire la direction moyenne des molécules).

Dans ces mésophases, les molécules, en forme de bâtonnet, s'alignent toujours de manière parallèle les unes aux autres selon une orientation précise. Cependant, les molécules s'organisent également en couches, dont l'épaisseur est typiquement de la dimension de la longueur d'une molécule. La présence de cet ordre de position, induit en général une viscosité plus élevée que celle de la phase nématique.

### 2.1.2.1 La phase Smectique A « $SmA$ »

Tout comme dans la phase nématique, les molécules au sein de la phase  $SmA$  sont préférentiellement alignées selon un directeur  $\vec{n}$ . Toutefois, à la différence de la phase nématique, les molécules s'organisent en couches perpendiculaires au directeur, tel que schématisé dans la figure 2.1.2. À l'intérieur d'une couche d'épaisseur  $d$ , les centres de masse des molécules

sont distribués aléatoirement dans le plan parallèle à cette couche.

Une phase smectique-*A* est une phase smectique dite "liquide" : les molécules restent libres de se mouvoir dans les couches comme dans un liquide à deux dimensions. On peut donc parler d'empilement "solide" de couches, elles-mêmes "liquides". Nous remarquons que la structure lamellaire confère à la phase smectique-*A* des propriétés remarquables, dont la plus évidente est l'apparition d'un comportement élastique lorsqu'on tente de comprimer ou de dilater les couches.

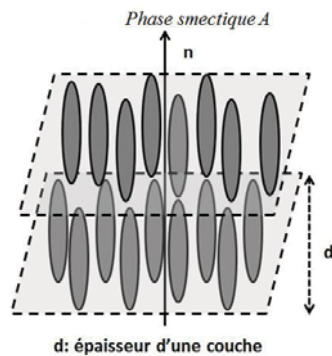


FIGURE 2.1.2 – Représentation schématique de la phase smectique-*A* « *SmA* ». Les molécules s'arrangent en couches. Dans le plan des couches, il n'existe pas d'ordre. le directeur  $\vec{n}$  est perpendiculaire aux couches.

### 2.1.2.2 La phase smectique C « *SmC* »

Dans la phase *SmC*, les molécules bâtonnets sont, en moyenne, alignées selon le directeur  $\vec{n}$ , comme dans le cas de la phase nématique, et sont organisées en couches, comme dans la phase *SmA* tout en étant inclinées par rapport à la normale aux couches, tel qu'illustré dans la figure 2.1.3. Tout comme dans la phase *SmA*, les centres de masse des molécules sont distribués aléatoirement à l'intérieur d'une couche, dans le plan parallèle à celle-ci.

Au sein d'une couche de la phase *SmC*, les molécules sont inclinées, dans la même direction, par rapport à la normale aux couches. L'inclinaison du directeur  $\vec{n}$  par rapport à la normale aux couches est définie par l'angle de tilt  $\theta$ , l'inclinaison des molécules est identiques dans l'ensemble des couches.

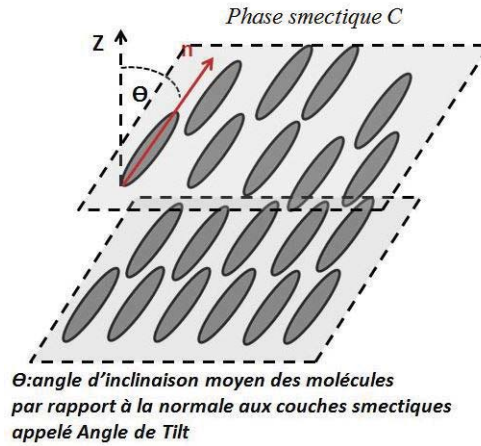


FIGURE 2.1.3 – Représentation schématisée de la phase smectique «  $SmC$  ». Il existe un angle d'inclinaison  $\theta$  entre le directeur  $\vec{n}$  et la normale aux couches.

### 2.1.2.3 La phase smectique $C^*$ « $SmC^*$ »

Comme pour la phase cholestérique  $N^*$ , c'est généralement la présence d'un carbone asymétrique qui va apporter la chiralité et induire une structure hélicoïdale. Dans la phase smectique chirale, notée  $SmC^*$ , les molécules sont inclinées d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale aux couches avec une précession des molécules sur le cône smectique (cône d'angle au sommet  $2\theta$ ) d'une couche à l'autre. La représentation dans la figure 2.1.4 montre que le directeur des molécules inclinées se déplace d'une couche à l'autre comme en glissant sur la surface d'un cône imaginaire dont la hauteur est confondue avec la perpendiculaire aux couches. Une distance égale au pas noté  $p$  de la phase hélicoïdale a été parcourue le long de la normale aux couches lorsque le directeur a effectué une révolution complète sur la surface du cône.

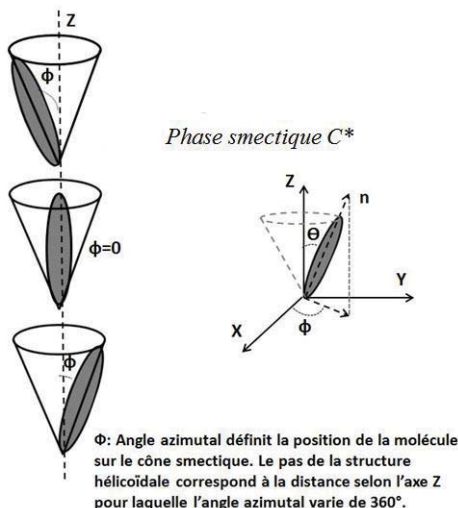


FIGURE 2.1.4 – Représentation schématique de la phase smectique chirale «  $SmC^*$  ».

Dans cette section, nous avons défini les principales mésophases de cristaux liquides calamitiques thermotropes qui seront utiles pour la compréhension de notre étude. Il s'agit principalement de la phase  $SmC(C^*)$  et de la phase  $SmA$ . Nous avons souvent privilégié des composés commerciaux possédant la phase  $SmC^*$  à température ambiante ( $ZLI3488$ ,  $SCE - 9$   $SCE - 12$ ) ou encore le  $8CB$  pour la phase  $SmA$ .

## 2.2 Généralités sur les films librement suspendus

Dans cette section, nous décrivons la méthode utilisée pour former des films librement suspendus FLS, ainsi que les techniques utilisées dans la caractérisation et les observations en microscopie optique. Enfin, nous détaillons le principe du montage optique d'interférométrie qui nous a permis l'investigation très poussée de l'état de surface du film et en particulier du ménisque.

### 2.2.1 Formation d'un film librement suspendu

Comme son nom l'indique, un « film librement suspendu » est un film mince de cristal liquide en phase smectique qui va être tendu sur un cadre rigide. Le cadre utilisé est une fine lame de verre, percée d'un trou circulaire

d'un diamètre  $\simeq 4\text{mm}$  comme illustré sur la figure 2.2.1 (a). Dans certains cas, nous avons utilisé un cadre rectangulaire « home-made » constitué par deux lames de rasoirs séparées d'une distance ne dépassant pas les  $3\text{mm}$  (voir la figure 2.2.1 (b)). La fente ainsi constituée correspondra à la surface où sera créée le film.

Nous expliquons maintenant les étapes qui vont nous permettre de tendre un film libre suspendu sur un des cadres que nous venons de décrire :

1. Nous nettoyons la lame support et nous la plaçons dans une enceinte régulée en température (type platine « Mettler »). Nous mettons une petite quantité de cristal liquide sur toute la périphérie du trou. Nous chauffons la lame de rasoir qui va servir de racloir pour tendre le film afin qu'elle soit approximativement à la même température que le cristal liquide sur la lame de support.
2. À l'aide du racloir : une lame de rasoir qui sera très lentement raclée sur la surface de la lame de support, nous induisons la formation d'un film à la surface du trou. Pour réussir à tendre le film, il faut que le mouvement de la lame de rasoir soit lent ( $< 1\text{mm/s}$ ) et régulier avec présence préalable de cristal liquide à la périphérie du trou et sur l'arête de la lame qui sert de racloir. Si un film est bien présent, il est bien visible macroscopiquement par sa réflectivité.
3. Le film doit être maintenu à température constante afin que l'épaisseur s'homogénéise sur l'ensemble de la surface. En fonction des composés des cycles de température peuvent permettre de modifier l'épaisseur du film (en général amincissement par chauffage).

Ce type de cadre est utilisé depuis longtemps pour tendre des films smectiques libres. Le protocole standard utilisé pour créer les films est résumé par les trois points ci-dessus et illustré par la figure 2.2.1. À noter que ce dernier peut être légèrement adapté en fonction du cristal liquide utilisé, notamment en ce qui concerne les cycles thermiques destinés à modifier (ou uniformiser) l'épaisseur du film.

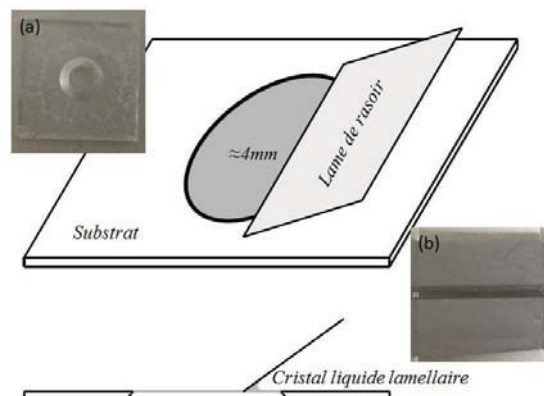


FIGURE 2.2.1 – Représentation schématique de la formation d’un film librement suspendu de cristal liquide en phase smectique et photographies des différents supports utilisés. (a) Cadre circulaire en verre avec une ouverture conique qui favorise un ancrage régulier du film sur le périmètre du trou. (b) Cadre rectangulaire en acier fabriqué à partir de lames de rasoir.

Les cristaux liquides utilisés dans notre étude sont des thermotropes ayant des molécules en forme de bâtonnet. Les trois principaux sont des mélanges commerciaux possédant la phase ferroélectrique :

*ZLI3488* (Merck, Angleterre, séquence de phases :  $Iso[85^{\circ}C]N^*[66^{\circ}C]SmA[61^{\circ}C]SmC^*$ ), *SCE-9* (Merck, Angleterre, séquence de phases :  $Iso[116^{\circ}C]N^*[80^{\circ}C]SmA[70^{\circ}C]SmC^*$ ) et *SCE-12* (Merck, Angleterre ; séquence de phases :  $Iso[117^{\circ}C]N^*[81^{\circ}C]SmA[71^{\circ}C]SmC^*$ ) [Loudet, 2011], ont été largement utilisés dans nos différentes investigations. D’autres composés, dont le *8CB* (séquence de phase :  $Iso[45^{\circ}C]N[33.5^{\circ}C]SmA$ ) nous ont permis de compléter certaines études ; les caractéristiques détaillées de l’ensemble des composés sont donnés dans le tableau 2.2.2

Composé	Séquence de phase	Pureté
<i>SCE-9</i>	$SmC^*---70^{\circ}---SmA---80^{\circ}---N^*---116^{\circ}---I$	Mélange
<i>SCE-12</i>	$SmC^*---71^{\circ}---SmA---81^{\circ}---N^*---117^{\circ}---I$	Mélange
<i>ZLI-3488</i>	$SmC^*---61^{\circ}---SmA---66^{\circ}---N^*---85^{\circ}---I$	Mélange
<i>8-CB</i>	$SmA---33.5^{\circ}---N---40.5^{\circ}---I$	Pure
<i>C<sub>11</sub>GT</i>	$SmC^*---108^{\circ}---N^*---124^{\circ}---I$	Pure
<i>W-701</i>	$SmC^*---73^{\circ}---N---93^{\circ}---I$	Pure

FIGURE 2.2.2 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des cristaux liquides utilisés au cours de nos travaux.

## 2.2.2 Aspects physiques des films librement suspendus

### 2.2.2.1 Mesure d'épaisseur du film plat

Le film obtenu immédiatement après l'étirement n'est pas à l'équilibre et son épaisseur n'est pas homogène sur toute la surface. Il présente souvent de nombreux défauts « dislocations coin » séparant des domaines d'épaisseurs différentes évoluant très lentement. Ces dislocations coin tendent à disparaître au cours du temps : certaines s'effondrent, d'autres migrent vers le ménisque comme illustrés dans la figure 2.2.3.

Le temps de stabilisation augmente généralement avec l'épaisseur du film, allant de quelques heures pour les films fins à plusieurs jours pour les films les plus épais. Après cette phase de stabilisation, nous aurons un film d'épaisseur parfaitement homogène. L'épaisseur finale est très difficile à contrôler, elle dépend principalement de la manière dont nous étirons la quantité du cristal liquide sur le bord du trou (notamment de la vitesse de tirage). Si nous étirons le film avec une vitesse élevée, le film tend à être fin. Un gros volume de cristal liquide formera un gros ménisque favorisant les films épais.

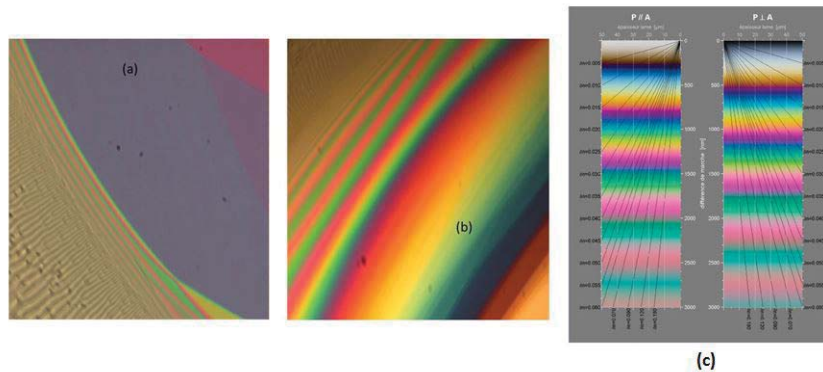


FIGURE 2.2.3 – Images (a) et (b) pour deux échantillons différents de ZLI3488 en phase  $SmC^*$  (Mode Réflexion, objectif X20 à une température de  $40^\circ C$ ) d'un ménisque non stabilisé quelques minutes après la création d'un nouveau film. Peu à peu les lignes de dislocations séparant des domaines d'épaisseurs différentes vont migrer vers le ménisque pour homogénéiser l'épaisseur sur toute la surface. La figure (c) donne les couleurs de newton qui permettent d'estimer l'épaisseur du film à partir de sa couleur..

### 2.2.2.2 Profil circulaire du ménisque

Il est bien connu qu'à l'équilibre mécanique, une interface plane de liquide isotrope en contact avec l'air doit avoir la même pression que l'air. Ce qui



n'est pas totalement vrai dans le cas d'un cristal liquide smectique où les couches sont élastiques et peuvent supporter une force normale de pression. D'après les deux références de Géminard et al. et Picano et al. [Géminard, 1997; Picano, 2000], le profil du ménisque doit être circulaire.

Dans Géminard et al. 1997 [Géminard, 1997], les auteurs ont montré à l'aide d'un montage que le profil du ménisque d'un film librement suspendu smectique est circulaire et ceci est confirmé expérimentalement et théoriquement. Le profil du ménisque est déterminé par l'observation en lumière monochromatique, des franges formées à l'état d'équilibre mécanique. La figure 2.2.4 (a) montre les franges d'interférence dans le ménisque qui permettent de déterminer le profil du ménisque : l'épaisseur varie de  $\lambda/4n$  entre une frange sombre et claire (avec  $n$  l'indice de réfraction moyen du cristal liquide). Dans le graphe (b) de la figure 2.2.4, nous observons la superposition des résultats expérimentaux et du paramétrage circulaire réalisé avec un rayon  $R = 1170\mu m$ .

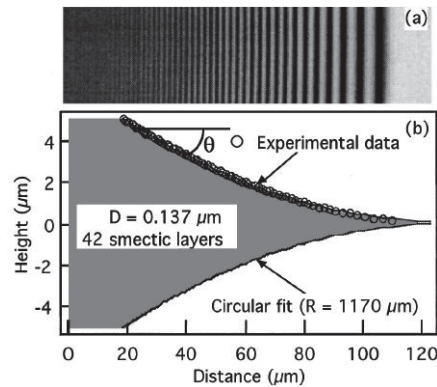


FIGURE 2.2.4 – Détermination expérimentale du profil du ménisque. [Géminard, 1997] (a) Franges observées (b) Profil du ménisque.

Par ailleurs, dans Picano et al. en 2000 [Picano, 2000], les auteurs ont divisé le ménisque en trois régions en se basant sur la densité de dislocations. La région ayant une densité moyenne de dislocation présente un profil circulaire ce qui confirme l'étude de Géminard et al. en 1997 [Géminard, 1997]. Dans la figure 2.2.4 (a), précisément dans la région de densité moyenne en dislocations, le profil d'un ménisque smectique est circulaire et non exponentiel comme dans les liquides ordinaires. Dans le régime de densité moyenne en dislocations (profil circulaire), les dislocations sont élémentaires, mais proches les unes des autres, si bien qu'elles provoquent à la surface libre du film smectique des déformations qui se chevauchent fortement (voir la figure 2.2.5 (b)). La présence de ces dislocations dans le ménisque joue un

rôle important dans l'interprétation de nos résultats et sera repris dans le chapitre 3.

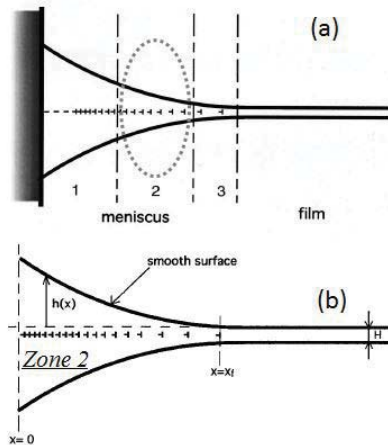


FIGURE 2.2.5 – Représentation schématique du profil du ménisque. (a) Division du ménisque en trois régions du ménisque d'un film smectique libre selon la densité des dislocations. (b) Détails de la région 2 du ménisque : une densité moyenne des dislocations où en se rapprochant du mur  $x = 0$  les dislocations se multiplient et se resserrent. [Picano, 2000]

## 2.3 Méthodes expérimentales

Dans cette section, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées lors de nos travaux sur les films suspendus et plus spécifiquement sur le ménisque.

### 2.3.1 Microscopie Optique en lumière Polarivée

La microscopie optique est une technique d'observation directe, très performante pour caractériser les différents systèmes. L'objet à observer est transformé en une image réelle à l'aide d'un objectif. L'image se forme au plan focal d'un oculaire donnant une image virtuelle. Nous déduisons de ce simple schéma 2.3.1 que le grossissement de l'appareil dépend non seulement des objectifs et des oculaires mais aussi des distances qui séparent les composants. Ces objectifs ne forment plus d'image en un plan défini mais à l'infini. Le faisceau sortant de l'objectif est donc parallèle. Ceci permet de positionner l'oculaire n'importe où. Nous pouvons intercaler entre l'objectif et l'oculaire

## CHAPITRE 2. GÉNÉRALITÉS, MÉTHODES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

---

autant d'accessoires que l'on veut sans être obligé de rajouter des lentilles additionnelles de correction.

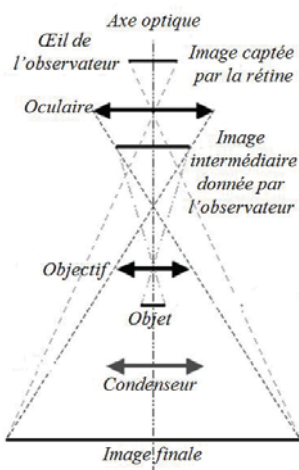


FIGURE 2.3.1 – Principe du microscope optique : L'image intermédiaire formée par l'objectif est grossie par l'oculaire.

Les informations obtenues, qualitatives et quantitatives, sont essentielles à la compréhension générale des systèmes. Dans le cas de la géométrie des FLSs (ou bien des géométries organisées), la microscopie optique permet d'évaluer les motifs qui apparaissent dans nos échantillons, d'observer leurs formes, de déterminer leurs états (par exemple quelle phase de cristal liquide nous observons...). La plupart des observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique droit entre polariseur et analyseur croisés (objectif pointant vers le bas) « *OLYMPUS-BX51* » (voir la figure 2.3.2). Ce dernier est relié à une caméra numérique « *iλi CV-M8CL* » permettant la capture d'image et l'enregistrement direct, en utilisant le logiciel « *LynxRT.exe* ».



FIGURE 2.3.2 – Microscopie Optique Polarisée « Olympus BX51 ».

Le microscope optique utilisée est équipée de trois objectifs : le  $X10$  rarement utilisé car les motifs que nous cherchons à observer nécessitent un objectif plus puissant ayant un agrandissement plus important comme le  $X20$  et le  $X40$ . La plupart des observations de nos échantillons ont été réalisées avec les objectifs  $X20$  ou  $X40$  entre polariseur et analyseur croisés.

### 2.3.2 Interférométrie à décalage de phase « PSI »

Dans l'interférométrie à modulation de phase temporelle [Caber, 1993 ; Robinson et Reid, 1993 ; Wyant, 2003], comme dans toutes les techniques interférométriques permettant d'effectuer une mesure de phase, nous mesurons une variation d'intensité sur un détecteur lorsqu'un déphasage connu est ajouté entre les deux bras de l'interféromètre. Ces méthodes, exposées en détails dans la référence [Robinson et Reid, 1993], sont de plusieurs ordres de grandeur plus précises que la technique classique de détection d'extremas des franges d'interférence.

La figure 2.3.3 montre une photo et un diagramme simplifié du montage qui a été construit et mis au point par Dr. B. POULIGNY et Dr. J.-C. LOUDET avec la participation active de la cellule instrumentation ainsi que de l'atelier mécanique du laboratoire « CRPP ». Il s'agit d'un microscope

optique « fait-maison » muni d'un interféromètre de Michelson et d'un dispositif de piégeage optique.

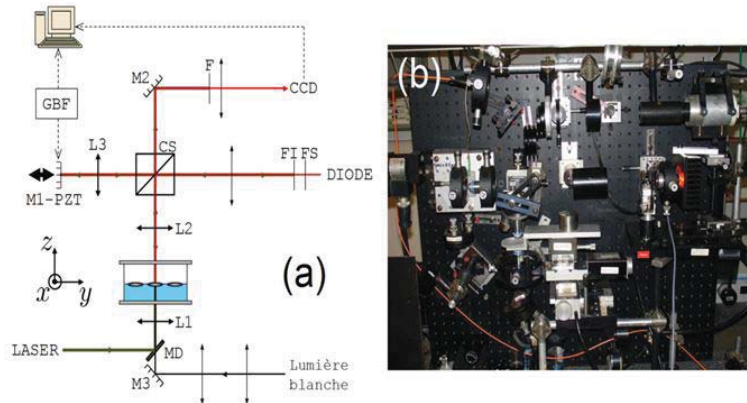


FIGURE 2.3.3 – (a) Schéma de principe de l'interféromètre à modulation de phase temporelle. CS : cube séparateur. M : miroir. MD : miroir dichroïque. PZT : transducer piézoélectrique. L1, L2, L3 : Objectifs de microscope (50X,  $O.N = 0.5$ ). FI : filtre interférentiel. FS : filtre spatial. F : filtre rouge. Diode :  $\lambda_0 = 633nm$ . Laser :  $\lambda_0 = 514.5nm$ . (b) Photo du montage.

Dans nos expériences, nous n'avons quasiment pas utilisé la fonction piège optique qui utilise un faisceau laser à ions Argon (mode  $TEM_{00}$ ,  $\lambda_0 = 514.5nm$ ) modérément focalisé par l'objectif de microscope  $L_1$ . Initialement, la source de l'interferomètre de Michelson, qui fonctionne ici en réflexion, était un laser Hélium-Néon ( $P = 5mW$ , mode  $TEM_{00}$ ,  $\lambda_0 = 632.8nm$ ). Depuis, ce dernier a été remplacé par une simple diode rouge et un filtre interférentiel de largeur  $\Delta\lambda = 20nm$  centré autour de la longueur d'onde  $\lambda_0 = 632.8nm$ . La longueur de cohérence temporelle,  $L_C = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$ , de l'ensemble chute à  $20\mu m$  ( $L_c \approx 20cm$  pour le laser Hélium-Néon) mais permet d'améliorer sensiblement la qualité d'image, et donc la résolution de l'interferomètre, en minimisant les problèmes de « Speckle » intrinsèques aux lasers [Hecht, 1987].

Nous avons utilisé une technique interférométrique particulière appelée « Interférométrie à modulation de phase temporelle », ou « Phase Sifting Interferometry » (PSI), pour sonder le champ de déformation de l'interface smectique-air avec et sans particule adsorbée. Nous en décrivons le principe ci-dessous.

### *Principe de la PSI*

Dans notre montage, un déphasage ( $t$ ) est introduit entre les deux faisceaux en déplaçant le miroir de référence à l'aide d'un translateur piézoélectrique (voir la figure 2.3.3). En mode réflexion, une translation de ce miroir sur un chemin optique  $L$  égal à  $\frac{\lambda_0}{2}$  introduit un déphasage  $\phi = \frac{\pi}{2}$ . Pour visualiser les interférences, il faut que  $L \ll L_c$ , ce qui est rendu possible dans notre montage car l'ensemble des éléments qui composent le bras de référence de l'interféromètre est monté sur un translateur micrométrique dont la position peut être contrôlée au micron près. Si plusieurs interférogrammes (indiqués  $i$ ) sont enregistrés au cours du déplacement du miroir, les intensités mesurées en un point  $(x, y)$  du détecteur s'écrivent :

$$I_i(x, y) = I_0 \{1 + m(x, y) \cos [\phi(x, y) + \alpha_i(x, y)]\} \quad (2.3.1)$$

Où  $I_0$  est l'intensité moyenne,  $m$  le contraste et  $\phi$  la phase de l'onde « échantillon » que l'on cherche à déterminer. L'équation ci-dessus contient trois inconnues,  $I_0$ ,  $m$  et  $\phi$ , et donc, au minimum trois mesures consécutives de l'intensité pour différentes valeurs sont nécessaires pour résoudre le système d'équations en chaque pixel et calculer  $\phi(x, y)$ . On fait ici l'hypothèse que les trois inconnues ne dépendent pas du temps; autrement dit, que l'acquisition des différentes figures d'interférence peut être effectuée sur un intervalle de temps bien plus petit que le temps caractéristique d'évolution du champ de déformation de l'interface. Ce dernier étant très sensible aux vibrations de diverses natures (mécaniques, aérodynamiques), il faut donc enregistrer les interférogrammes aussi rapidement que possible compte tenu des limites du système d'acquisition vidéo. L'acquisition des images doit être synchronisée avec le mouvement du translateur piézoélectrique. En pratique, les images sont prises à intervalle de temps régulier à la cadence vidéo (soit 25 images par seconde avec une caméra CCD classique) avec un déphasage qui varie linéairement dans le temps. On peut alors calibrer le système pour qu'un déphasage de  $\frac{\pi}{2}$  ( $\Leftrightarrow L = \frac{\lambda}{8}$ ) soit introduit entre chaque image. Bien que  $i = 3$  au minimum, plusieurs algorithmes ont été proposés, et nous avons opté pour une technique à 5 images réputée pour sa fiabilité [Robinson et Reid, 1993]. Les intensités des 5 images peuvent donc s'écrire :

$$I_i(x, y) = I_0(x, y) \left\{ 1 + m(x, y) \cos \left[ \phi(x, y) + (i - 1) \frac{\pi}{2} \right] \right\} \quad i = 1, \dots, 5 \quad (2.3.2)$$

Et la phase peut être calculée en utilisant

$$\phi(x, y) = \arctan \left\{ 2 [I_2(x, y) - I_4(x, y)] / [2I_3(x, y) - I_5(x, y) - I_1(x, y)] \right\} \quad (2.3.3)$$

Des formules similaires permettent de déterminer  $I_0(x, y)$  et  $m(x, y)$ .

À cause de la nature périodique de la fonction arc-tangente, la valeur de  $\phi$  ne peut être déterminée que modulo  $\pi$ , ou au mieux à  $2\pi$  près, si l'on prend garde aux signes du numérateur et dénominateur (dernière équation 2.3.3 ci-dessus). Avant de poursuivre, il faut donc « débobiner » la phase et se débarrasser de toutes les discontinuités dues au modulo.

Ceci est un problème bien connu inhérent à la PSI et plusieurs algorithmes de débobinage ont été mis au point [Robinson et Reid, 1993]. De manière générale, ces derniers consistent à balayer l'image et à ajouter/retrancher à la phase calculée un nombre entier de fois  $2\pi$  pour que les différences de phase entre deux pixels adjacents soient toutes plus petites (voir la figure 2.3.4 ci-dessous). Compte tenu du niveau de bruit parfois élevé dans notre mesure de la phase, et de la complexité géométrique des images qui, parfois, peuvent contenir plusieurs particules, il n'a pas été aisé de concevoir un algorithme efficace de débobinage donnant des résultats acceptables (programmation en Fortran).

Néanmoins, une fois la phase débobinée, on en déduit la différence de chemin optique correspondante,  $L(x, y)$ , grâce à la relation :  $L(x, y) = \frac{\lambda\phi(x, y)}{4\pi}$ , ce qui n'est autre que le profil vertical  $z = u(x, y)$  de l'interface fluide. Cette technique fournit donc une mesure du champ de déformation interfaciale  $u(x, y)$  avec une résolution de 5 à 10nm dans le meilleur des cas, c'est à dire en l'absence totale de vibrations. En présence de vibrations, les franges d'interférence se brouillent ce qui induit de grosses erreurs dans le calcul de la phase, voire rendre impossible toute mesure. Il en est de même si la particule bouge pendant l'acquisition des interférogrammes.

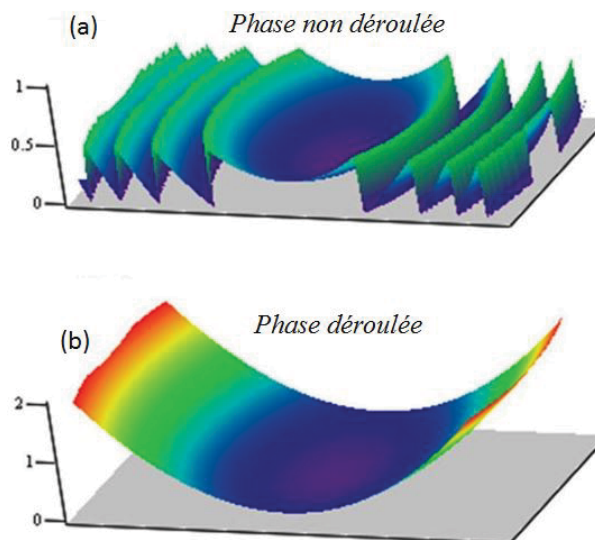


FIGURE 2.3.4 – Exemple de déroulement de la phase après une mesure de PSI. (a) Phase brute  $(x, y)$  avant déroulement. On distingue bien les singularités dues au modulo de la fonction arc-tangente. (b) Phase déroulée. Il n’y a plus de singularité. L’échelle des ordonnées est donnée en unité de longueur d’onde. [Leach, 2011]



## Chapitre 3

# Résultats et Discussion

---

### 3.1 Résultats

#### 3.1.1 Textures dans le ménisque extérieur

Dans cette section, nous étudions le ménisque extérieur, c'est à dire le ménisque qui raccorde le film plat avec le support. Les techniques expérimentales utilisées sont la microscopie optique en lumière polarisée qui nous permet d'avoir des informations générales sur la textures de défauts présente dans ce ménisque et surtout l'interférométrie à décalage de phase « PSI ». Cette technique décrite dans le chapitre précédent 2.3.2, nous permet une analyse fine de la topographie de la surface  $Sm - Air$ .

Différentes régions sont nettement visibles dans le ménisque de la figure 3.1.1 avec de gauche à droite : (i) film plat, (ii) des dislocations coins au début du ménisque (visible optiquement par la ligne sombre verticale), (iii) une zone de stries radiales avec une périodicité variable (structure 1D), (iv) une zone de transition entre stries radiales et structure 2D (transition structure 1D et 2D), (v) une zone de structure 2D constituée des domaines de coniques focaux (noté en FCDs : Focal Conics Domains).

Dans ce qui suit, nous nous concentrerons principalement sur l'étude détaillée des structures 1D et 2D se développant dans le ménisque. À notre connaissance, cette étude de la topographie de l'interface  $Sm - Air$  dans le ménisque est unique et originale en particulier pour la partie des coniques focales qui n'ont jamais fait l'objet d'étude détaillée dans la géométrie de films librement suspendus. D'une façon générale, le ménisque de la phase smectique  $SmC$  (ou  $C^*$ ) comporte deux zones bien distinctes sur la base des observations optiques (voir la figure 3.1.1).

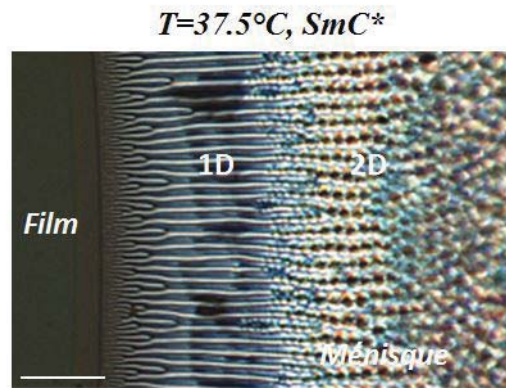


FIGURE 3.1.1 – Photo en microscopie optique, en mode transmission polariseur et analyseur croisés, du ménisque d’un film smectique  $SCE - 9$  à Température :  $T = 37.5^\circ\text{C}$ , phase  $SmC^*$  plusieurs régions sont distinguées : un film plat et un réseau 1D avec des stries radiales de périodicité variable et un réseau 2D constituée de domaines coniques focaux (FCDs), à nouveau avec une périodicité variable. La barre d’échelle correspond à  $50\mu\text{m}$ .

### 3.1.2 Stries radiales

L’objectif de cette section est d’étudier le comportement de ces structures 1D se développant dans la partie la plus mince du ménisque pour différents composés présentant tous une phase  $SmC^*$ .

Des recherches antérieures ont déjà montré que, dans la phase  $SmC(C^*)$ , les stries correspondent à la fois aux distorsions du  $\vec{c}$  – *directeur* [Harth et Stannarius, 2009 ; Meyer et Pershan, 1973] et aux ondulations de l’interface  $Sm - Air$  [Harth, 2011 ; Loudet, 2011 ; Harth, 2012]. Néanmoins de nombreux points restent à préciser comme par exemple l’évolution de la périodicité des stries avec l’épaisseur ainsi que les variations d’amplitudes des ondulations de l’interface.

La figure 3.1.2 (a) montre la partie la plus fine du ménisque du composé  $SCE - 9$  qui présente une alternance de stries de périodicité variable en fonction de la distance au bord du ménisque. Le film plat est visible sur le bord gauche, le début du ménisque est marqué par deux franges d’interférence (lignes quasi-verticales liées à la présence de dislocations coins). Perpendiculairement au bord du ménisque se développe un réseau de stries dont la périodicité augmente avec l’épaisseur du ménisque. La longueur d’onde  $\lambda$  de ces stries sera analysée à partir des mesures de « PSI ».

La figure 3.1.2 (b) est l’interferogramme correspondant (mode réflexion)

sur lequel l'ondulation des franges est nettement visible. La figure 3.1.2 (c) est la superposition de l'image 3.1.2 (a) et l'image 3.1.2 (b), et révèle une parfaite correspondance des stries et des distortions des franges d'interférences. L'analyse d'une série d'interferogrammes nous permet de reconstituer le profil 3D du ménisque (voir la figure 3.1.3) avec une topographie précise de l'interface smectique-air.

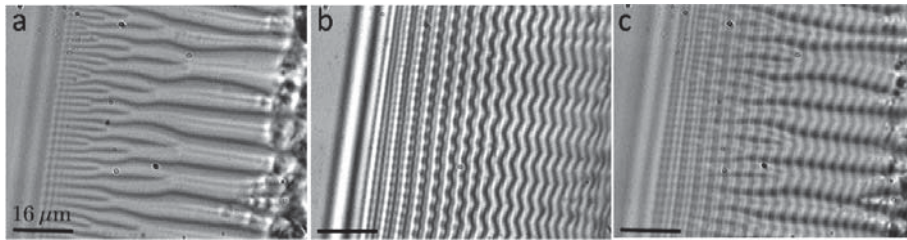


FIGURE 3.1.2 – Images en microscopie optique des stries radiales dans la phase  $SmC^*$  (composé  $SCE - 9$ ,  $T = 25^\circ C$ ). (a) Image en lumière blanche (mode transmission). (b) Un interférogramme correspondant (mode réflexion). (c) Superposition des images (a) et (b). [Selmi, 2017]

La figure 3.1.3 montre bien la « rugosité » de la surface libre qui augmente avec l'épaisseur du ménisque : crêtes et vallées sont clairement visibles. La pente moyenne dans cette zone est habituellement inférieure à 10% dans nos conditions expérimentales. Les données de la figure montrent l'évolution des ondulations en fonction de la distance  $x$  sur le film. Plus le «  $x$  » est élevé, plus l'épaisseur du ménisque est élevée. L'amplitude  $U_0$  et la longueur d'onde  $\lambda$ , des ondulations sont des fonctions croissantes de  $x$ .

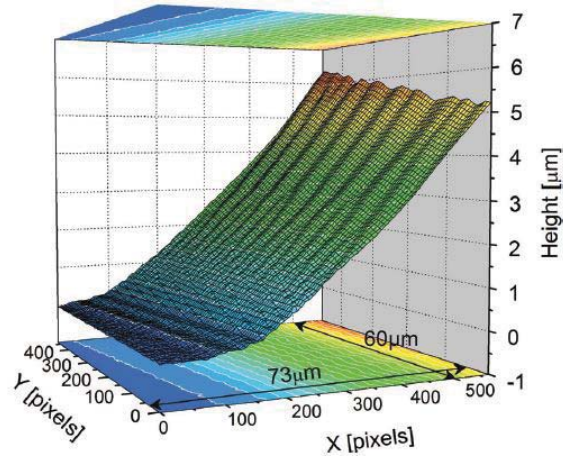


FIGURE 3.1.3 – Reconstruction 3D : Profil du ménisque «  $z = h(x, y)$  », à partir d’une série d’interférogrammes enregistré en phase  $SmC^*$  (section 2.3.2) les ondulations dans le ménisque (surface  $Sm - Air$ ) sont clairement visibles (composé  $SCE - 9$ ,  $T = 25^\circ C$ ). [Selmi, 2017].

Dans la zone des stries épaisses (courbe 6 sur la figure 3.1.5 (b)), les ondulations ne sont plus sinusoïdales et présentent un profil en « dents de scie » avec une amplitude  $U_0 \geq 100$  nm et une longueur d’onde  $\lambda \approx 5$  à 10 nm. Ce phénomène est encore plus marqué sur la figure 3.1.4 (composé  $SCE - 12$ ) où les stries peuvent atteindre une amplitude  $U_0 \approx 200$  nm et une longueur d’onde  $\lambda \approx 30 \mu m$  dans la partie la plus épaisse du réseau 1D juste avant le début du réseau 2D.

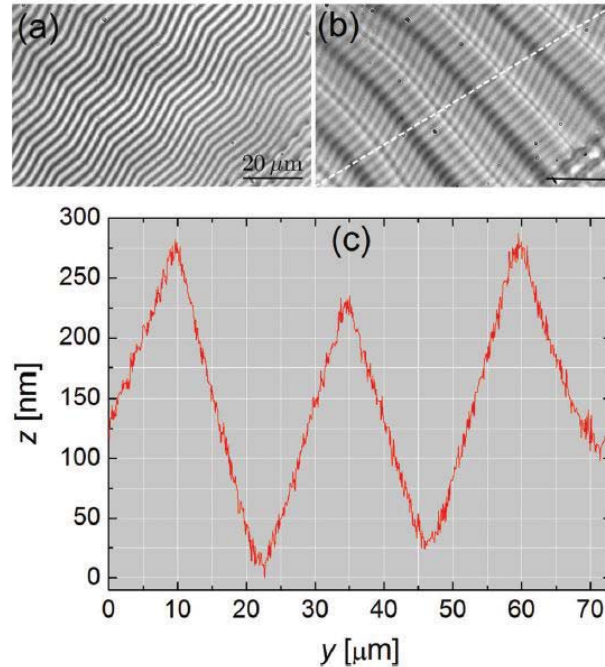


FIGURE 3.1.4 – Caractérisation du ménisque dans la région des stries très épaisses (composé  $SCE - 12$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Interferogramme dans la zone des stries épaisses. (b) Superposition de l’interférogramme et l’image de la lumière blanche. (c) Profil en  $z$  obtenu sur une partie de la droite tracée en pointillés en (b). [Selmi, 2017]

À l’inverse, à proximité du film plat c’est à dire dans la partie du ménisque de faible épaisseur aucune modulation de l’amplitude n’est visible (voir par exemple les courbes 1 et 2 de la figure 3.1.5 (b)). Ce résultat peut s’interpréter soit comme l’absence de l’ondulation de l’interface ou de façon plus probable comme une amplitude de la modulation inférieure à la résolution de la PSI ( $\approx 10nm$ ). À noter que ces résultats de « PSI » ont été confirmé par microscopie à force atomique « AFM » par deux équipes différentes [Loudet, 2011 ; Harth, 2011]. Des caractéristiques similaires, à la fois pour l’amplitude  $U_0$  et pour la longueur d’onde  $\lambda$ , ont été obtenues par cette technique. Néanmoins, l’AFM ne permet pas d’avoir la topographie d’une surface aussi étendue que la technique de « PSI ».

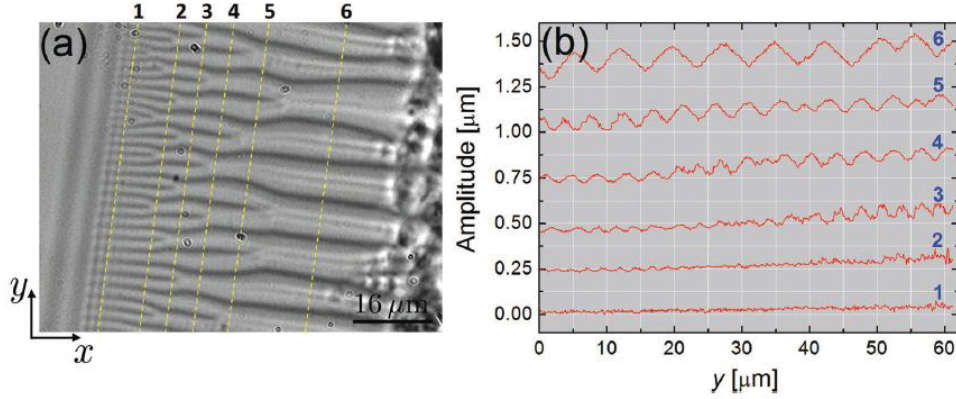


FIGURE 3.1.5 – Évolution des amplitudes d’ondulation en fonction de la distance  $x$  par rapport au film plat ( $SCE - 9$ ,  $T = 25^\circ C$ ). (a) Image optique des domaines de strie (mode transmission). Les droites en pointillés jaunes  $i = 1 \dots 6$  donnent les différentes positions de l’amplitude détectée. (b) Courbes des amplitudes correspondantes. [Selmi, 2017]

Nous avons utilisé les données d’interférométrie à décalage de phase « PSI » pour étudier le profil du ménisque dans la région des stries radiales. Ceci a été mis en évidence dans la figure 3.1.6 (a), où la hauteur du ménisque  $h$  par rapport au film est représentée graphiquement en tant que fonction de  $x$  ( $f(x) = h$ ). Le paramétrage de nos points expérimentaux par un profil circulaire est en accord avec les travaux de [Géminard, 1997; Stoebe, 1994]. Le rayon de courbure typique,  $R$  déduit des ajustements faits, est dans la gamme  $[400 - 600] \mu\text{m}$  ce qui correspond à une pente de l’ordre de  $10^{-3}$ .

À partir de la pente moyenne de la figure 3.1.6 (a), nous pouvons en déduire que nous avons une densité élevée de dislocations coins dans la région des stries. L’utilisation d’un ajustement circulaire, de la figure 3.1.6 (a), nous a permis de tracer les variations de  $\lambda = f(h)$ , pour différentes positions dans le ménisque (la figure 3.1.6 (b)). Le graphe correspondant est présenté dans la figure 3.1.6 (c), où on remarque que  $\lambda$  croît avec  $h$ , mais tend à se stabiliser pour des valeurs de  $h$  élevées ( $h > 2.5 \mu\text{m}$ ).

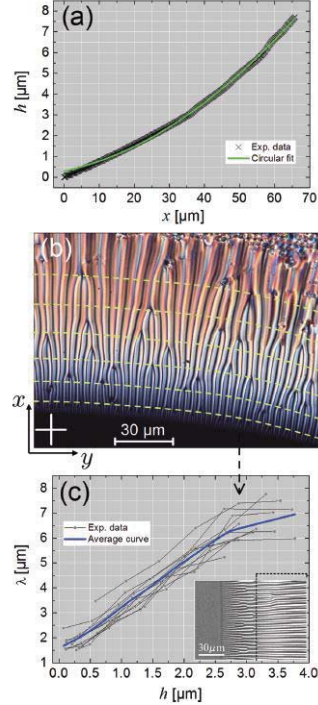


FIGURE 3.1.6 – (a) Profil de ménisque,  $h(x)$ , tracé en fonction de la distance  $x$  au film dans la zone des stries. La ligne continue (verte) est l’ajustement circulaire des données expérimentales. (b) Photo des stries en microscopie optique polarisée . Les lignes en pointillés marquent les positions où la périodicité spatiale  $\lambda$  a été mesurée . La croix blanche en bas au coin gauche indique les directions des polariseurs croisés (lumière transmise, composé  $SCE - 9$ ,  $T = 24^{\circ}C$ ). (c)  $h = f(\lambda)$  , plusieurs séries de données sont reportés (lumière transmise avec polariseurs non croisés, composé  $SCE - 12$ ,  $T = 60,5^{\circ}C$ ). L’encart de la figure (c) montre que pour des épaisseurs importantes, la périodicité des stries n’évolue plus. [Selmi, 2017]

Ce comportement peut être liée au fait que, souvent, les grandes stries s’étendent sur une grande échelle de longueur ( $> 40\mu\text{m}$ ) avec une périodicité qui reste inchangée, comme illustré par l’image de microscopie optique en encart de la figure 3.1.6 (c). Pour cette raison, le graphe  $\lambda = f(h)$ , amorce un plateau pour les grandes valeurs de  $h$ . La courbe en bleu est la courbe moyenne obtenue à partir d’un ensemble de données expérimentales correspondant à plusieurs films obtenus avec le composé  $SCE - 12$ . À partir des données de la figure 3.1.6 (c), il n’a pas été possible d’obtenir une relation simple entre  $\lambda$  et  $h$  contrairement à Harth et al. [Harth, 2011], qui avait rapporté une relation linéaire entre  $\lambda$  et  $h$ .

Les domaines des stries radiales sont très sensibles à la température, comme évoqué dans la littérature [Harth et Stannarius, 2009 ; Harth, 2012 ; Loudet, 2011]. C'est pourquoi nous avons étudié en détail l'influence de la température et notamment de la transition de phase  $SmA - SmC(C^*)$  sur le mécanisme d'apparition et de disparition des stries (dans la suite la température de la transition  $SmA - SmC(C^*)$  sera notée  $T_{AC}$ ). La cinétique d'apparition des stries au refroidissement de la phase  $SmA$  vers la phase  $SmC^*$  du composé  $SCE - 9$  est décrite par la figure 3.1.7. Partant de la phase  $SmA$  à une température d'environ  $T_{AC} + 1^\circ\text{C}$  de la figure 3.1.7 (a), le ménisque est sans défaut dans sa partie basse (zone 1) alors que le réseau 2D de coniques focales existe dans le haut du ménisque (partie gauche de l'image). À la température de transition  $T_{AC}$ , des stries fines et de périodicité identique ( $\lambda \approx 2\mu\text{m}$ ) apparaissent dans la zone 1 (voir figure 3.1.7 (b)), où le contraste augmente rapidement (voir la figure 3.1.7(c)).

Lors de l'apparition des stries aucune différence de périodicité en fonction de la hauteur  $h$  du ménisque n'est observée. À partir de la figure 3.1.7 (d), des coniques focales de petites tailles nucléées sur les stries dans la partie haute du ménisque et simultanément une ramification des stries apparaît. La région de transition entre les structures stries radiales « réseau 1D » et des FCDs constituant le « réseau 2D » n'est plus nette comme auparavant et la plupart des stries se courbent légèrement. Le refroidissement ultérieur provoque aussi une augmentation du contraste. À plus basse température, les textures deviennent encore un peu plus contrastées probablement en raison de l'augmentation de l'angle d'inclinaison des molécules. À noter que ces structures sont stables aussi longtemps que le film est maintenu à température constante c'est-à-dire des mois voire des années.



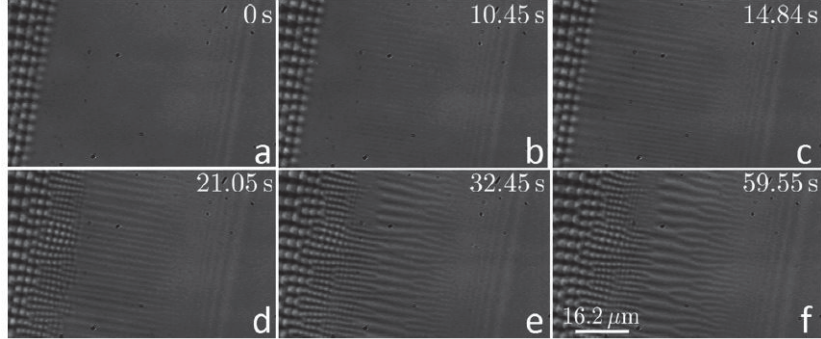


FIGURE 3.1.7 – Série chronologique d’images de microscopie optique illustrant l’apparition de stries radiales lors d’un refroidissement de la phase  $SmA$  à  $SmC^*$  ( $\approx 5^\circ$  par  $min^{-1}$ , composé  $SCE - 9$ ). Le film plat est situé à droite sur chaque image. (a) Phase  $SmA$ , réseau 2D est visible à gauche de la figure. (b) et (c) Transition de phase  $SmA - SmC^*$  : nucléation de fines stries s’étendant sur toute la longueur du ménisque. (d) Branchement du réseau 2D sur la gauche : Des petits domaines de type FCDs apparaissent sur les stries formant une zone de transition progressive entre les stries et le réseau 2D. (e) et (f) Branchement des stries radiales dans la partie inférieure du ménisque et amélioration du contraste. [Selmi, 2017]

Cette stabilité diffère énormément des cas « Cellules Sandwich » où l’instabilité des ondulations disparaît après quelques secondes car les dislocations glissent entre les couches afin de relaxer ce stress [Oswald et Pieranski, 2005 ; Conradi, 2006 ; Delaye, 1973 ; de Gennes et Prost, 1993].

L’ensemble de ce processus est réversible, en chauffant le FLS jusqu’à atteindre  $T_{AC}$ , les stries deviennent de moins au moins contrastées et disparaissent peu à peu. Ces stries peuvent persister légèrement au dessus de  $T_{AC}$ , en raison d’une inclinaison moléculaire induite par la surface. En effet, il est bien connu que l’interface avec l’air a tendance à induire une inclinaison des molécules quelques degrés au-dessus de  $T_{AC}$  dans les films suspendus [Harth, 2009]. Quelques degrés au-dessus de  $T_{AC}$ , les stries disparaissent complètement, tandis qu’une partie du réseau de coniques focales « FCDs » persiste. Mentionnons que ces motifs de stries radiales, ont également été signalés dans la limite des ménisques des cristaux liquides de phase  $TGB$  qui sont constituées de blocs  $SmA$  et  $SmC^*$  [Smalyukh, 2003].

Au cours de ce travail, nous avons étudiés différents composés présentant une phase  $SmC^*$  afin de vérifier la reproductibilité des phénomènes ( $SCE - 9$ ,  $SCE - 12$ ,  $ZLI3488$ ) mais aussi d’éventuelles spécificités. Les résultats correspondant au composé  $ZLI3488$  sont donnés ci-dessous.

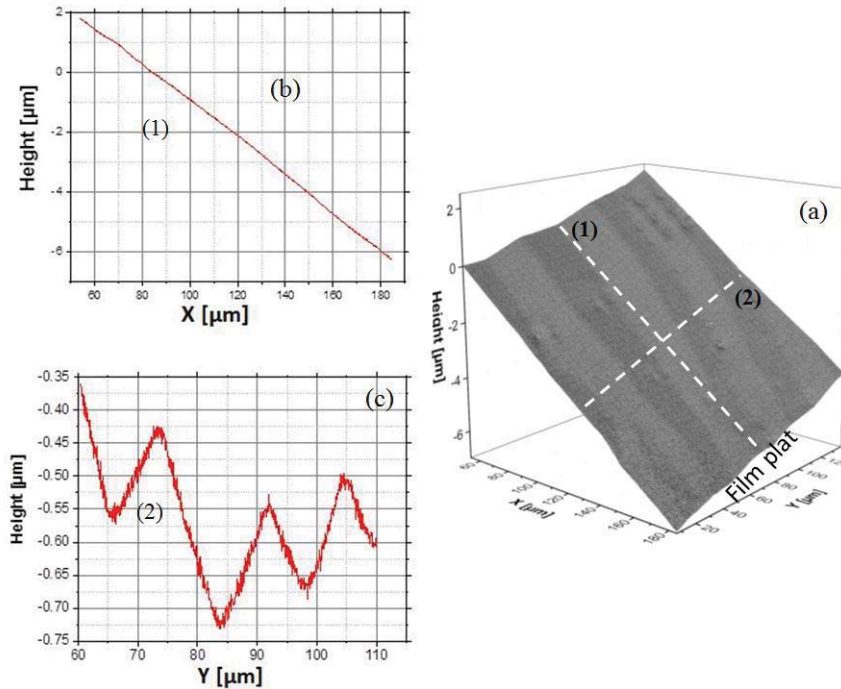


FIGURE 3.1.8 – Résultats interférométriques du composé *ZLI – 3488* dans la zone des stries radiales, le film plat est en bas. (a) Reconstruction 3D : Profil du ménisque «  $z = h(x, y)$  », à partir d’une série d’interférogrammes enregistrée en phase *SmC\** ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). (b) Profil de ménisque,  $h(x)$ , tracé en fonction de la distance  $x$  au film dans la zone des stries selon la ligne pointillée (1) tracée en (a). (c) Profil en  $z$  obtenu le long de le long de la ligne pointillés 2 en (a).

Les données de la figure 3.1.8 montrent l’évolution des ondulations en fonction de la distance  $x$  par rapport au film plat. Plus le «  $x$  » est élevé, plus l’épaisseur du ménisque est grande avec une valeur de pente du ménisque qui est proche de 7 (ce qui reste comparable à la pente de 10 relevée sur la figure 3.1.6 (a)).

L’amplitude  $U_0$  et la longueur d’onde  $\lambda$ , des ondulations sont des fonctions croissantes de  $x$  comme déjà montré pour le composé *SCE – 9* ou *SCE – 12* comme le montre la figure 3.1.5. Dans la zone des stries radiales (figure 3.1.8 (a)). À partir d’une certaine épaisseur du ménisque, les ondulations ne sont plus sinusoïdales et présentent un profil en « Dents de Scie » avec  $U_0$  compris entre  $[150, 250] \text{ nm}$  et  $\lambda$  comprise entre  $[10, 20] \mu\text{m}$ . Les résultats obtenus sur le composé *ZLI3488* présentent sensiblement les mêmes caractéristiques que pour le *SCE – 9* et *SCE – 12* : l’étendue du ménisque et sa pente sont du même ordre de grandeur ; l’apparition et la disparition des stries se produisent

toujours de la même manière au chauffage et refroidissement autour de la transition  $SmA - SmC^*$  ; l'amplitude et la longueur d'onde des ondulations sont assez comparables. Le résultat expérimental le plus important mis en évidence par la PSI sur ces trois composés présentant une séquence de phase  $SmA - SmC^*$  est que ces défauts sont bien compatibles avec les distorsions du  $\vec{c}$  - directeur couplés à cette ondulation [Harth et Stannarius, 2009].

Ces composés comme mentionnés dans le chapitre 2, dans la section 2.2.1, dans le tableau 2.2.2 sont des composés ayant dans leurs séquences de phase la phase  $SmA$ . Afin de vérifier une influence éventuelle de la séquence de phase dans le développement de ces défauts, nous avons étudié deux composés ne présentant pas de phase  $SmA$ , mais respectivement une transition de phase  $SmC^* - N^*$  et  $SmC - N$ . Le premier d'entre eux est le composé  $C_{11}GT$  (voir figure 3.1.9) qui a la particularité de ne pas présenter de ménisque ou un ménisque d'une étendue tellement réduite qu'il n'est possible d'étudier une quelconque structure de défaut dans le ménisque. Comme le montre la figure 3.1.9, le film est directement raccordé à son support. Ce résultat est parfaitement reproductible puisqu'il a été vérifié sur différents films et peut donc être considéré comme une spécificité de ce composé.

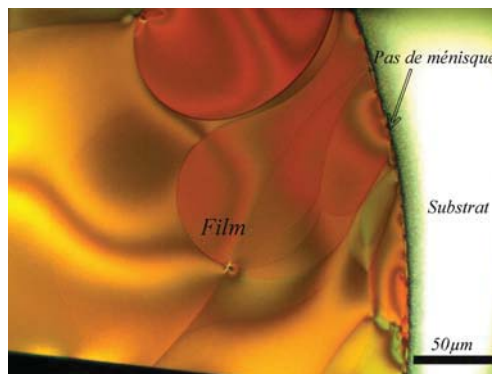


FIGURE 3.1.9 – Image de microscopie optique enregistrée entre polariseur/analyseur croisés, mettant en évidence l'absence de ménisque entre le film plat et le substrat (Composé  $C_{11}GT$ ,  $T = 85^\circ C$ ).

Considérant maintenant le cas du composé  $W - 701$  qui présente une séquence de phase  $SmC - N-I$  [Walba, 2006]. La figure 3.1.10 correspond à une image de microscopie optique en lumière polarisée de l'ensemble du film et de son ménisque. Nous noterons dans ce cas la présence de stries radiales sur une zone étendue du ménisque. Ce composé a fait l'objet d'une étude par interférométrie à décalage de phase « PSI » dont les principales caractéristiques sont données par la figure 3.1.11.

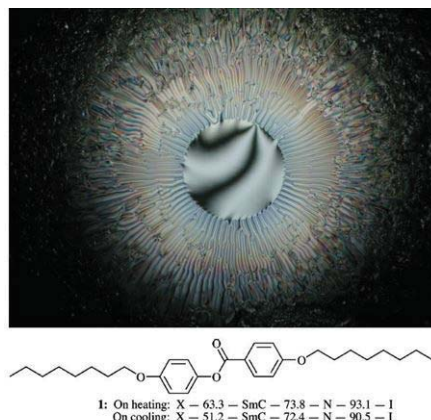


FIGURE 3.1.10 – Image optique d'un film librement suspendus du composé  $W - 701$  montrant l'existence des stries radiales dans le ménisque. Au centre, on observe le film. Formule chimique du composé  $W - 701$  avec sa séquence de phase pendant les cycles de chauffage et refroidissement. [Walba, 2006]

L'image de microscopie optique de la figure 3.1.11 (a) montre des stries radiales bien visibles optiquement avec un contraste comparable à celle observées pour les composés  $SCE - 9$ ,  $SCE - 12$  et  $ZLI3488$ . Ces stries se ramifient vers les fortes épaisseurs où la longueur d'onde diminue. La graphe 3.1.11 (b) est l'interférogramme correspondant à l'image optique (voir la figure 3.1.11); on observe que les franges d'interférences sont très faiblement distordues comparées à celle des composés précédents (voir figure 3.1.2 et figure 3.1.4). Le graphe (c) est le profil en  $z$  de la zone pointillée en jaune tracée dans (a).

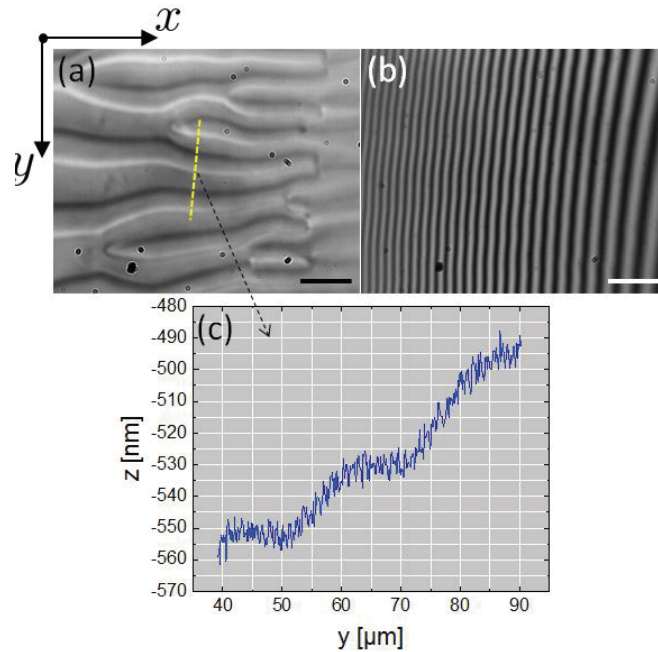


FIGURE 3.1.11 – Caractérisation des stries radiales dans le ménisque (dans la zone de faible épaisseur) (composé  $W - 701$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Image en microscopie optique en lumière blanche (mode réflexion). (b) Interferogramme correspondant. (c) Profil en  $z$  de la droite oblique pointillée en jaune sur l'image (a).

L'image optique de la figure 3.1.11 (a) met en évidence des stries radiales au niveau du ménisque les ondulations associées aux stries radiales sont d'amplitudes très faibles et donc peu visibles. Une analyse plus fine de l'amplitude de ces ondulations est donnée par le graphe 3.1.11 (c) : qui montre que l'amplitude est faible même négligeable dans des zones de stries radiales pourtant très contrastées. Dans des zones à distance comparable du film plat pour les composés précédents, l'amplitude des ondulations était de l'ordre de  $200$  à  $250nm$  donc 10 fois plus importantes.

Avec ce composé  $W - 701$ , nous avons donc optiquement une structure de stries radiales similaires aux composés précédents mais avec des ondulations de l'interface de très faibles amplitudes qui sont très souvent en-dessous du seuil de détection de la « PSI » (entre  $5nm$  et  $10nm$ ). Dans la mesure où le contraste de ces défauts reste important, nous pouvons donc en déduire que dans ce composé, les distortions du  $\vec{c} - \text{directeur}$  sont l'origine principale de ces stries [Clark et Meyer, 1973].

### 3.1.3 Domaines de Coniques Focales « FCDs »

Lorsqu'on s'éloigne du film plat, les stries radiales cèdent la place à un réseau bidimensionnel (2D) ordonné de domaines coniques focales (FCDs pour Focal Conics Domains en anglais). Le réseau 2D de domaines de coniques focales, apparaît habituellement à une distance bien définie du film (comprise généralement entre (60 et 80 $\mu\text{m}$ )). Il existe une région de transition entre les motifs du réseau 1D et le réseau 2D, ce qui les rend tout à fait complémentaires : les premières coniques focales, de petite taille, apparaissent généralement sur les stries épaisses (voir la figure 3.1.7 (d) et (f)) et suivent leurs alignements avant de former un réseau compact pour des épaisseurs de ménisque plus importantes.

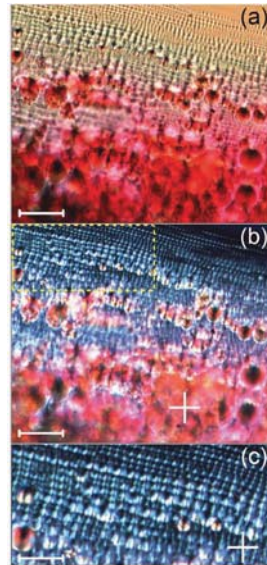


FIGURE 3.1.12 – Images de microscopie optique des FCDs (lumière transmise, composé  $SCE - 9$ , phase  $SmC^*$  à  $T = 25^\circ C$ ). (a) Image en lumière blanche polariseurs légèrement décroisés. L'épaisseur du ménisque croit de haut en bas. La barre d'échelle correspond à 33,5 $\mu\text{m}$ . (b) Image en microscopie optique polarisée entre polariseur/analyseur croisés, la croix blanche donne la direction des polariseurs. la mise au point est faite sur les parties fines du ménisque. La zone délimitée par le rectangle vert pointillé, est agrandie dans la figure (c). (c) Vue agrandie de la zone délimitée par le rectangle en pointillé sur la figure (b). Pour les figures (a) et (b), la barre d'échelle correspond à 33,5 $\mu\text{m}$  et pour la figure (c) à 17,8 $\mu\text{m}$ . [Selmi, 2017]

Sur l'image optique en lumière blanche (en transmission avec polariseurs légèrement décroisés) de la figure 3.1.12 (a), nous observons le passage de

stries radiales en haut à droite de l'image (zones les plus minces) à des domaines de coniques focales de tailles croissantes. C'est en bas de l'image à droite que les coniques focales sont les plus grandes, dans la zone la plus épaisse du ménisque. À noter qu'en raison du fort gradient d'épaisseur, il n'est pas possible d'obtenir l'ensemble de l'image nette sur la figure 3.1.12. Le réseau ordonné de FCDs de petite taille dans les zones minces, se transforme progressivement en un réseau de FCDs désordonnées de plus grande taille. La taille caractéristique des coniques focales FCDs est toujours une fonction croissante de l'épaisseur du ménisque.

Entre polariseur/analyseur croisés, la distorsion du  $\vec{c}$  – *directeur* des molécules à l'intérieur des FCDs situés dans les zones minces apparaissent comme des croix lumineuses séparées par des lignes sombres ou des croix sombres fortement déformées dans certains cas (voir la figure 3.1.12 (c)). Ces structures sont similaires à un type particulier de FCDs, appelé FCDs type I, déjà observé en géométries confinées (voir par exemple la figure 8.a dans [Smalyukh, 2003] ou figure 1.b dans [Kim, 2011]).

Dans les zones les plus épaisses (figures 3.1.12 (b) et (c)), les coniques focales apparaissent sous forme de disques colorés d'une dizaine de microns de diamètre. Dans ces régions épaisses où le gradient d'épaisseur est très important, l'obtention d'images de bonne résolution est difficile car de nombreux domaines semblent être « enchevêtrés » et empilés les uns sur les autres (bas de la figure 3.1.12 (a) et (b)) ce qui rend l'analyse des textures difficile.

Comme pour les structures du réseau 1D décrites précédemment, le réseau 2D des FCDs dépend également de la température, mais de façon beaucoup moins marquée. Lors du chauffage en phase  $SmA$ , nous observons la disparition d'une partie du réseau de conique focales de petites tailles qui assure la transition entre zone de défaut 1D et 2D. Cette disparition se produit ligne par ligne (chaque ligne correspondant à une ligne d'égale épaisseur du ménisque) en commençant par les régions les plus minces qui présentent un réseau périodique de petites coniques focales de quelques microns de diamètre. Les FCDs de grande taille persistent avec un contraste élevé dans les régions les plus épaisses du ménisque sur pratiquement toute la plage d'existence de la phase  $SmA$ . Près de la transition  $Sm - N^*$  (ou  $Sm - N$ ), les FCDs disparaîtront éventuellement du ménisque. Comme les stries radiales, les coniques focales FCDs sont parfaitement stables et vont persister aussi longtemps que le film est stable (c'est-à-dire durant de nombreux mois). Ce type de réseau de coniques focales a fait l'objet de très peu d'études dans le ménisque de films suspendus, nous noterons simplement que sa présence a été mentionnée dans la référence [Harth, 2012].

Après cette première description basée sur les observations de microscopie

optique, nous procéderons à une analyse de « PSI ». Les observations optiques précédentes ayant montré que la taille des FCDs évolue fortement avec l'épaisseur, nous procédons à une analyse de PSI en deux temps : tout d'abord dans la zone de transition des stries radiales et des coniques focales où ces dernières sont de petites tailles et bien organisées ; puis dans la zone de fortes épaisseurs où les FCDs sont de grandes tailles et forment un réseau désordonné.

Dans la zone de transition, les mesures « PSI » montrent que les franges d'interférence sont très déformées sur chacun des FCDs. Les franges forment des arcs arrondis (voir la figure 3.1.13 (b)), assez différents des déformations des franges en chevrons dues aux stries radiales (voir les figures 3.1.2 (b) et 3.1.4 (a) et (b)). Le profil 3D qui en résulte révèle que l'interface *Sm – Air* dans cette zone consiste en un ensemble régulier de dépressions et de collines présentant une structure semblable à une « boîte à œufs » (voir la figure 3.1.13 (d)).



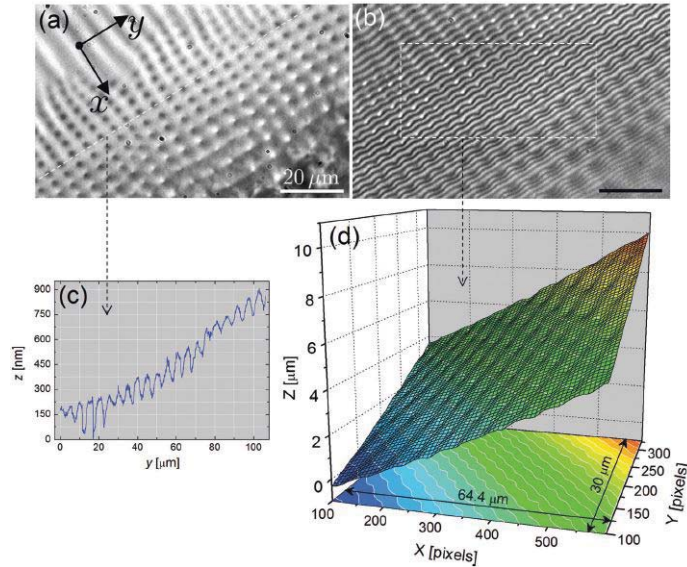


FIGURE 3.1.13 – Caractérisation des FCDs dans le ménisque (fin du réseau 1D et début des FCDs) (composé *SCE* – 12,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Image en microscopie optique en lumière blanche. la mise au point a été faite sur les centres des FCDs, qui apparaissent comme des domaines circulaires sombres. (b) Interférogramme correspondant. Le cadre en pointillé blanc indique la région analysée par « PSI ». (c) Profil en  $z$  obtenu le long de la ligne pointillée blanche tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de la « PSI » sur la zone délimitée par le cadre pointillée en (b). Dans cette région, le ménisque présente un profil de type «boite à œuf» constitué d’un réseau de creux et de bosses organisés selon deux directions orthogonales. [Selmi, 2017]

Le graphe de la figure 3.1.13 (c) donne le profil de l’interface *Sm* – *Air* au niveau de la ligne pointillée de la figure 3.1.13 (a) dans la zone où apparaissent les premières coniques focales (on distingue très nettement dans le haut de la figure 3.1.15 (a) la transition stries radiales/coniques focales). Chaque dépression, avec des amplitudes allant jusqu’à  $150nm$ , est associée à la zone sombre localisée sur le centre de chaque domaine (voir la figure 3.1.17(a)). Les minima de la courbe correspondent aux emplacements des domaines sombres dans la figure 3.1.13(a), c’est-à-dire que chaque conique focale est associée à une dépression. Une pente modérée ( $< 1\%$ ) existe le long de la coupe, ce qui signifie que cette coupe n’est pas parfaitement parallèle au bord du film plat. Néanmoins, la direction  $y$  sur la figure 3.1.13 donne en principe les lignes d’égales épaisseur du ménisque.

Ces résultats sont reproductibles et similaires pour tous les composés que nous avons étudiés comme montré ci-dessus par les données relatives

aux  $SCE - 12$  et  $SCE - 9$ . Le composé  $ZLI3488$  présente aussi des caractéristiques similaires au niveau du réseau 2D des FCDs comme illustré par la figure 3.1.14 ci-dessous.

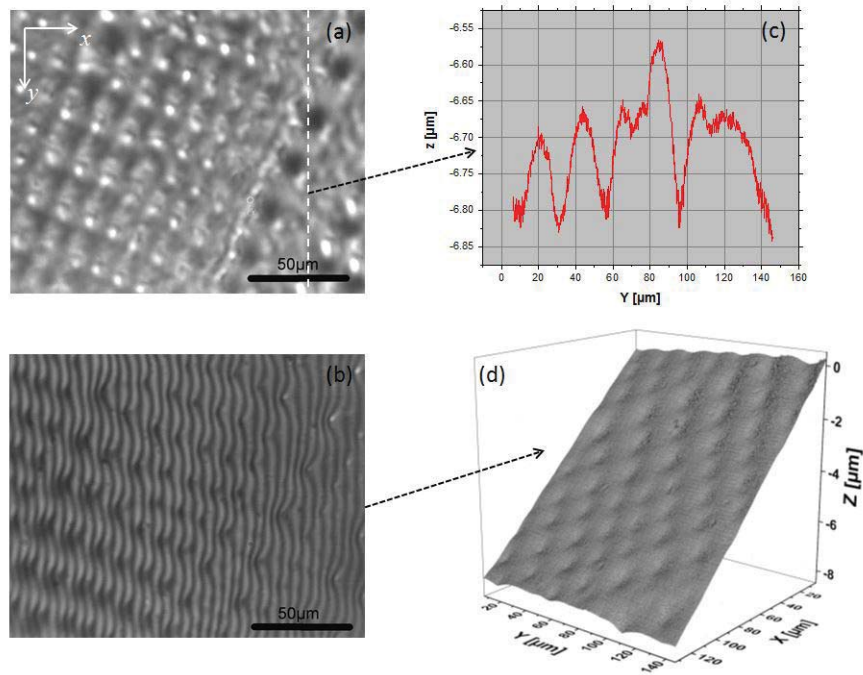


FIGURE 3.1.14 – Caractérisation des FCDs dans le ménisque (fin des stries radiales et début des coniques focales) (composé  $ZLI - 3488$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Image en microscopie optique en lumière blanche. Les centres des FCDs apparaissent comme des domaines circulaires. (b) Interférogramme correspondant. (c) Profil en  $z$  obtenu le long de la ligne pointillée blanche tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de la « PSI » (b). Dans cette région, le ménisque présente un profil de type «boite à œuf» bien ordonné constitué d'un réseau de creux et de bosses organisés selon deux directions orthogonales.

La figure 3.1.14 (a) donne l'image optique du réseau de FCDs de petites tailles qui se développent au-dessus de la zone des stries radiales, et la figure 3.1.14 (b) l'interférogramme correspondant. Le profil de l'interface (voir la figure 3.1.14 (c)) le long de la ligne pointillée blanche de la figure 3.1.14 (a) montre des amplitudes d'oscillations de  $150nm$  à  $250nm$ . Le profil 3D obtenu à partir des données de PSI correspond à une structure de type «boite à œufs» avec un réseau de creux et de bosses bien ordonnés selon deux directions orthogonales.

Voyons maintenant comment évolue le réseau 2D de coniques focales avec l'augmentation d'épaisseur du ménisque. Comme le montre les images de microscopie optique en lumière blanche enregistrées à deux endroits différents (voir la figure 3.1.15 (a) et (b)), la taille des domaines augmente au fur et à mesure que le ménisque s'épaissit et l'organisation spatiale des FCDs devient moins ordonnée (voir la figure 3.1.15 (a) et (b)). Sur la figure 3.1.15 (b) qui correspond à la zone d'analyse par PSI la taille des coniques focales peut atteindre jusqu'à  $20\mu m$  de diamètre.

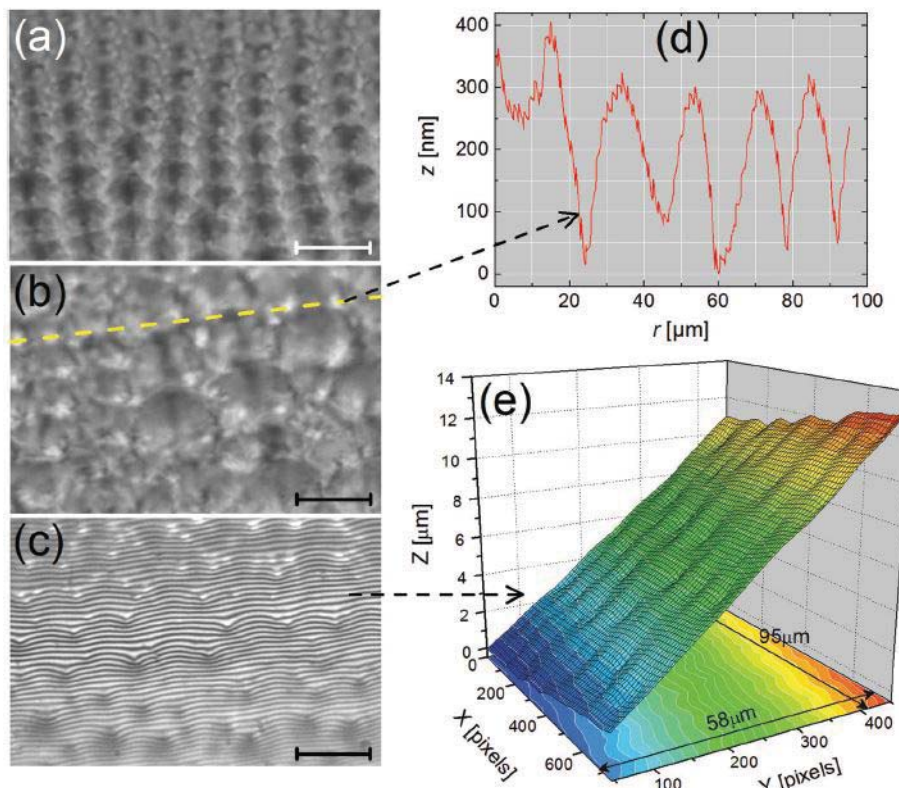


FIGURE 3.1.15 – Caractérisation des coniques focales dans le ménisque (zone épaisse) (composé  $SCE - 12$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) L'épaisseur du ménisque est inférieure à celle de (b). (c) Interférogramme correspondant à (b). (d) Profil de la coupe oblique correspondant aux pointillés jaunes tracée en (b). (e) Profil 3D obtenu à partir de PSI via une série d'interférogrammes (un des interférogrammes est donné en (c)). Barre d'échelle sur toutes les images correspond à  $20\mu m$ . [Selmi, 2017]

Un exemple d'interférogramme (c) montre que les franges d'interférence sont fortement déformées au centre des domaines et prennent une forme

caractéristique en forme d'arches qui est bien différente de la forme en chevron observée dans la zone de stries radiales. La reconstruction 3D de la figure 3.1.15 (e) montre que l'interface  $Sm - Air$  est très bosselée avec une irrégularité des creux et bosses comparée au graphe 3D de la figure 3.1.13 (d) ce qui nous a amené à la dénomination de « bumpy surface » en anglais [Selmi, 2017]. Une analyse du profil donnée par la figure 3.1.15 (d) et réalisée selon la ligne pointillé jaune de la figure 3.1.15 (b) montre que l'amplitude des déformations de l'interface est comprise entre  $200nm$  et  $300nm$ .

Afin de nous assurer de la reproductibilité de ce type de défauts, la zone épaisse du ménisque du composé  $ZLI3488$  a fait l'objet du même type d'analyse. Nous observons pour l'image optique de la figure 3.1.16 (a) que les coniques focales apparaissent sous forme de domaines circulaires sombres.

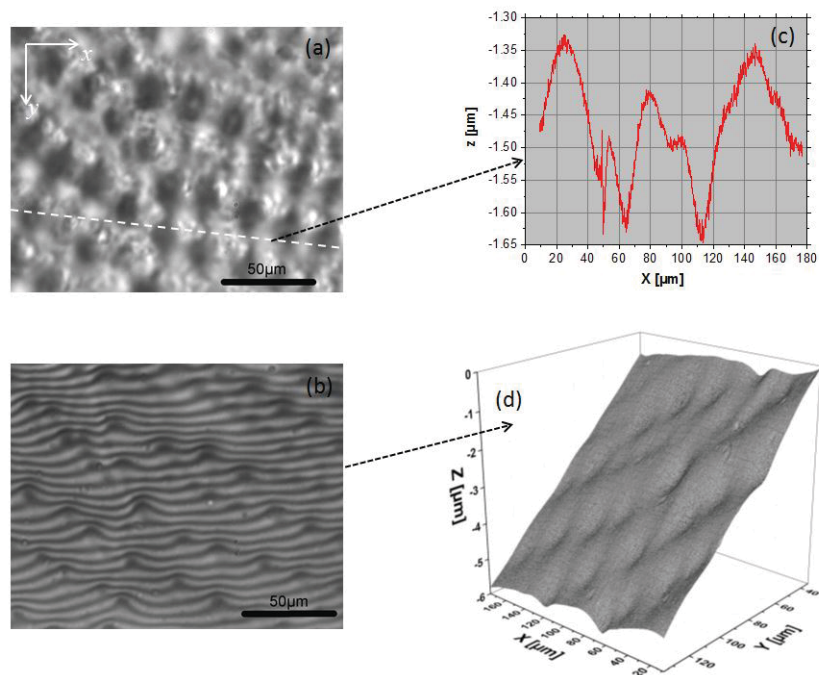


FIGURE 3.1.16 – Caractérisation des coniques focales dans le ménisque (zone épaisse) (composé  $ZLI - 3488$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Image optique en lumière blanche prise dans la zone épaisse du ménisque à quelques centaines de microns du début du réseau 2D. (b) Interférogramme correspondant à (a). (c) Profil d'une partie de la coupe oblique correspondant à la ligne pointillée blanche tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de « PSI » via une série d'interférogrammes (un des interférogrammes est donné en (b)).

L'interférogramme correspondant à la figure 3.1.16 (b) montre des franges

distordues similaires à celles de la figure 3.1.15 (c). La reconstruction 3D de l'interface (voir la figure 3.1.16 (d)) met là aussi en évidence une surface très bosselée de cette zone épaisse du ménisque. Les dépressions ne forment pas un réseau périodique contrairement à ce qui est observé dans la zone plus mince du ménisque avec une structure de type « Boite à œufs » très régulière (voir la figure 3.1.14 (d)). La figure 3.1.16 (c) correspond à la coupe réalisée selon la ligne pointillée de la figure 3.1.16 (a), elle montre des variations de hauteur de l'interface de l'ordre de  $300nm$  du même ordre de grandeur que celles observées pour la composé *SCE* – 12 (voir la figure 3.1.15 (d)).

Tous ces résultats montrent que les domaines focaux observés optiquement sont une conséquence de la distorsion des couches smectiques qui se plient pour former des points singuliers ; tous disposés en deux coniques conjugués : une ellipse à la base d'un domaine de conique focale et d'une branche d'hyperbole traversant l'un des foyers de l'ellipse (voir la référence [Smalyukh, 2003]). Ceci est bien cohérent avec la présence d'une tache noire au centre de chaque FCD (particulièrement visible sur celles de petites tailles) observées sous microscope optique polarisé qui, probablement, marquent la localisation des hyperboles associées (voir la figure 3.1.17).

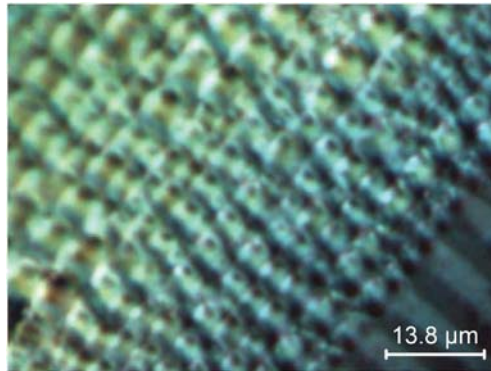


FIGURE 3.1.17 – Image de microscopie optique agrandie des FCDs enregistrés entre polariseurs décroisés pour améliorer le contraste. Les petites taches sombres situées à l'intérieur des domaines localisent des lignes de défaut (hyperboliques), qui sont une signature de FCDs (Composé *SCE* – 9,  $T = 25^{\circ}C$ ). [Selmi, 2017]

La présence de ces taches sombres a également été rapportée dans les références [Kim, 2011 ; Beller, 2013 ; Serra, 2015] pour des FCDs de type I formées sur des interfaces smectiques courbées au voisinage de particules colloïdales et de « plots ». Toutes nos données, en particulier les amplitudes des dépressions et la topographie de surface, sont très cohérentes avec

les caractérisations précédentes des FCDs de type I, que ce soit dans des géométries confinées [Smalyukh, 2003; Gharbi, 2015b; Choi, 2004; Designolle, 2006; Guo, 2008; Kim, 2009], ou sur des interfaces courbées autour de colloïdes et micropilliers [Kim, 2011; Beller, 2013; Serra, 2015; Zappone, 2012].

En résumé, la partie haute du ménisque située à environ  $60\mu m$  à  $80\mu m$  du film plat est constitué d'un réseau de coniques focales (réseau 2D) dont l'organisation évolue avec l'épaisseur du ménisque. La zone la moins épaisse est constituée d'un réseau très régulier de FCDs qui induit des ondulations de l'interface  $CL - Air$  très régulières d'une amplitude de l'ordre de  $200nm$  (voir les figures 3.1.13 et 3.1.14). La zone la plus épaisse du ménisque comporte un réseau de FCDs très irrégulier, la taille des FCDs est plus importante ( $\approx 20\mu m$ ) et les amplitude des dépressions associées sont plus grandes (jusqu'à  $300nm$ ) ce qui nous a amené à la dénomination « bumpy Surface ».

### 3.1.4 Couronnes autour des particules colloïdales

Dans cette section, nous mentionnons des observations sur le ménisque en forme de « couronne », qui se développe autour des particules colloïdales piégées dans la zone de film plat d'un FLS. Ce type de ménisque autour de particules colloïdales dispersées dans le film suspendu a été baptisé « Corona pattern » et étudié optiquement pour la première fois par Conradi et al. en 2006 [Conradi, 2006] (voir Chapitre 1). Notre objectif, dans cette section, était de reproduire et compléter les observations déjà approfondies, rapportées dans les références [Bohley et Stannarius, 2008; Harth et Stannarius, 2009; Smalyukh, 2003], en utilisant nos composés et nos conditions expérimentales

Les particules ont été déposées dans la zone plate des films librement suspendus FLSs en utilisant une technique de pulvérisation. Dans tous les cas, la taille des particules est supérieure à l'épaisseur du film et les inclusions sont toujours entourées d'une couronne smectique d'extension bien définie. Les particules visibles sur la figure 3.1.18 sont de forme ellipsoïdale (longueur de  $20\mu m$  à  $45\mu m$  selon l'axe long et de quelques microns selon l'axe court) avec l'axe long qui est toujours parallèle à l'interface  $Sm - Air$ . Étant donné la forme des particules, la protubérance donne généralement lieu à une couronne de forme ovoïde.

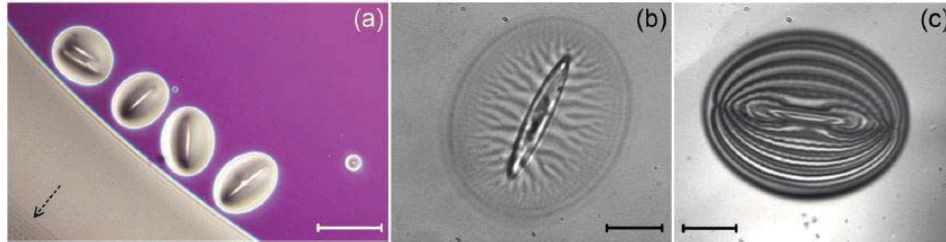


FIGURE 3.1.18 – Images en microscopie optique d’inclusions colloïdales (ellipsoïdes) piégées dans un FLS (Composé *ZLI – 3488*). (a) phase *SmA* (mode réflexion). Barre d’échelle correspond à  $39,5\mu\text{m}$ . (b) Phase *SmC\** (mode transmission). Le ménisque autour de l’ellipsoïde est décorée de stries radiales, tout comme dans les zones minces du ménisque externe. Barre d’échelle correspond à  $15,6\mu\text{m}$ . (c) L’interférogramme typique obtenu pour un ellipsoïde tel que celui de (b). Les franges d’interférence sont déformées et reflètent également des ondulations de la surface libre, comme dans le ménisque externe. Cependant, les amplitudes sont plus petite, de l’ordre de  $20\text{nm}$ , c’est-à-dire proche de la limite de résolution de notre technique PSI ( $\approx 10\text{nm}$ ) . Barre d’échelle correspond à  $11,3\mu\text{m}$ . [Selmi, 2017]

Voyons maintenant comment évolue la texture de cette couronne en fonction de la nature des phases. En phase *SmA*, le ménisque entourant chaque particule est homogène et parfaitement lisse (voir la figure 3.1.18 (a)). L’épaisseur du film est très homogène, comme indiqué par la couleur rose-violet parfaitement uniforme. La partie la plus mince du ménisque extérieur raccordant le film au substrat est complètement lisse. La flèche pointillée dans le coin inférieur gauche indique la présence de coniques focales dans la zone épaisse du ménisque extérieur (voir la figure 3.1.18 (a)). Ceci est conforme aux observations précédentes sur le réseau de FCDs qui persiste dans la phase *SmA* dans les zones les plus épaisses du ménisque extérieur. Il est important de noter que l’on n’observe jamais de conique focale dans les couronnes entourant les particules (ni en phase *SmA*, ni en phase *SmC\**). Le refroidissement en phase *SmC\**, induit le développement de structures ramifiées dans le ménisque formant les couronnes autour des particules (voir la figure 3.1.18 (b)). Ces structures apparaissent simultanément autour des inclusions et dans le ménisque extérieur lors de la transition *SmA – SmC\** dans nos composés (comme déjà mentionné dans [Harth et Stannarius, 2009]).

Une simple observation optique (voir la figure 3.1.18 (a) et (b)) suggère que ces stries sont de même nature que celles du ménisque externe. Afin de le confirmer, nous avons utilisé la PSI sur ces couronnes. La figure 3.1.18 (c) montre que les franges d’interférences sont légèrement déformées ce

qui révèle pour la première fois des ondulations de la surface libre comme dans le ménisque externe. Ce type d'étude reste très délicat en raison d'une part de la mobilité des inclusions dans le film et d'autre part de la faible amplitude des ondulations. Une analyse préliminaire indique que les amplitudes d'ondulation sont très petites, de l'ordre de  $20nm$ . Dans une analyse PSI standard, nous ne tenons compte que des interférences entre l'onde de référence et la lumière réfléchie de l'interface  $Sm - Air$ . Ceci est bien adapté pour la caractérisation du ménisque externe, dont l'épaisseur optique totale est supérieure à la longueur de cohérence de notre source  $L_c \ll d$ .

Cependant, cette condition est un peu difficile à adopter dans la zone de film plat et dans le ménisque autour des particules colloïdales en raison de sa faible hauteur. Les deux interfaces  $Sm - Air$  contribuent au signal d'interférence et une analyse d'interférogramme plus poussée doit être effectuée afin de récupérer précisément le profil. Des complications supplémentaires proviennent de la lumière réfléchie par les deux interfaces *particules - air* et *particules - smectique*. Une analyse algorithmique améliorée est actuellement en cours. Des caractéristiques similaires ont été établies pour des particules colloïdales sphériques mais avec un ménisque circulaire. À noter que des particules colloïdales sphériques révèlent des caractéristiques similaires mais avec un ménisque circulaire. En effet, la forme de la particule transforme à la fois la forme du ménisque et son profil. Il est important de mentionner que les FCDs n'apparaissent jamais dans la couronne entourant les particules colloïdales de taille micrométrique (sphères ou ellipsoïdes), et cela quelle que soit la phase smectique.

En résumé, l'étude du ménisque entourant les inclusions colloïdales nous a permis de montrer qu'en plus des distorsions du  $\vec{c} - directeur$ , il existe des ondulations physiques de l'interface  $Sm - Air$  de faibles amplitudes associées à la présence des stries radiales (de l'ordre de  $20nm$ ). Ce dernier résultat est important pour nous aider à comprendre les mécanismes qui conduisent à la formation de ces structures modulées. Les FCDs ne sont pas observés très probablement parce que la hauteur (ou la courbure) du ménisque n'est pas suffisamment importante ; cet argument sera repris dans la partie discussion.

## 3.2 Discussion

Dans cette partie, nous fournirons quelques éléments pour tenter d'expliquer la formation de différentes structures {stries radiales et coniques focales} qui décorent le ménisque extérieur pour des films librement suspendus FLSs dans la phase  $SmC^*$  (molécules inclinée d'un angle de tilt



$\theta$  par rapport à la normale). Nous commençons par les stries radiales avant d'aborder le cas des coniques focales.

### 3.2.1 Stries radiales

#### 3.2.1.1 Énergie élastique Vs Énergie de surface

Les mesures de « PSI » dans la région 1 du ménisque du film librement suspendu  $SmC^*$  montrent que les stries radiales correspondent à une ondulation physique de l'interface  $Sm - Air$ . À priori, nous pourrions supposer que cette ondulation se propage dans la totalité du volume du ménisque, conduisant ainsi à des ondulations des couches smectiques dans l'ensemble de l'échantillon étudié. À partir d'une comparaison de l'énergie de surface et de l'énergie élastique en volume, nous allons vérifier la validité de cette hypothèse.

En première approximation, nous utilisons l'énergie élastique de la phase  $SmA$  car les stries radiales apparaissent à la transition de phase  $SmA - SmC(C^*)$ , lorsque l'angle d'inclinaison moléculaire (l'angle de tilt  $\theta$ ) est très faible (transition de phase du second ordre). Pour estimer l'énergie élastique caractéristique,  $F_{el}$ , due aux ondulations des couche, on considère un mono-domaine smectique en contact avec une paroi solide placée en  $z = 0$ , une amplitude  $u_0$  et un vecteur d'onde  $\frac{2\pi}{\lambda}$  avec  $qu_0 \ll 1$ . Une expression approximative de  $F_{el}$  s'écrit (par unité de longueur suivant  $y$ ) [Géminard, 1997] sous la forme suivante :

$$F_{el} = \frac{\overline{B}}{2\lambda} \int_0^\infty dz \int_0^\lambda dx (u_z^2 + \Lambda^2 u_{xx}^2) \quad (3.2.1)$$

Où  $u(x, z)$  est le déplacement d'une couche selon la direction  $z$ ,  $u_z = \frac{\partial u}{\partial z}$ ,  $\Lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$  est la longueur smectique de pénétration (de l'ordre de l'épaisseur d'une couche  $a_0$ ).  $K$  et  $B$  sont les modules respectifs de courbure et de compression des couches smectiques. La minimisation de l'équation 3.2.2, avec  $u(x, z = 0) = u_0 \cos qx$  comme condition aux limites, conduit à la solution suivante

$$u(x, z) = u_0 \cos qxe^{-\frac{z}{\xi}} \quad (3.2.2)$$

où  $\xi = (\Lambda q^2)^{-1} \approx 1,4 \text{mm}$  avec  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  et  $\Lambda = 20 A^\circ$ .  $\xi$  est la longueur caractéristique de pénétration dans le smectique. Cette valeur étant macroscopique [Oswald et Pieranski, 2005; Stoebe, 1994], il paraît raisonnable de penser que ces distorsions doivent avoir une influence sur

les propriétés capillaires des smectiques. En injectant la solution 3.2.2 dans l'équation 3.2.1, on aura une énergie élastique  $F_{el} = \frac{Bq^2u_0^2\lambda}{4}$ .

Considérons maintenant une surface  $SmA - Air$  ondulée avec un profil sinusoïdal, d'amplitude  $u_0$  et vecteur d'onde  $q$ . Le coût en terme d'énergie de surface peut être approximativement donné par (toujours par unité de longueur suivant  $y$ ) :

$$F_s \approx \frac{1}{2\lambda} \gamma_{sa} \int_0^\infty \left( \frac{dh}{dx} \right)^2 dx \quad (3.2.3)$$

Où  $\gamma_{sa}$  est la tension de surface de l'interface  $Sm - Air$ . Après l'intégration, on obtient :

$$F_s = \frac{\gamma_{sa}q^2u_0^2}{4} \quad (3.2.4)$$

Le rapport de  $F_{el}$  (équation 3.2.1) /  $F_s$  (équation 3.2.3) est un nombre sans dimension noté  $\beta = \frac{\lambda B}{\gamma_{sa}}$  avec  $\Lambda = 20A^\circ$ ,  $B \approx 10^7 J.m^{-3}$  et  $\gamma_{sa} \approx 2.10^{-2} J.m^{-2}$ . [Oswald et Pieranski, 2005 ; Dolganov, 2007], on obtient alors  $\beta \approx 1$ . Par conséquent, l'énergie de surface a le même ordre de grandeur que l'énergie élastique en volume, ce qui signifie que les ondulations de couche à la surface libre se propagent certainement dans le volume, et vice versa, les ondulations de couche dans le volume s'étendent jusqu'à la surface libre  $Sm - Air$ . En conséquence, les stries radiales doivent correspondre à des ondulations en surface et en volume des couches smectiques.

Il résulte de ces considérations ci-dessus que les ondulations de couches smectiques peuvent être à l'origine des déformations du  $\vec{c} - directeur$ , qui peuvent être facilement observées en utilisant la microscopie optique polarisée (voir la figure 3.1.6 (b), dans le chapitre 3).

Avec les polariseurs croisés, la zone du film (en bas à gauche) apparaît complètement sombre, ce qui signifie que le  $\vec{c} - directeur$  est aligné le long d'une des directions de l'un des polariseurs. Cependant, des domaines larges et brillants de couleur orange alternent avec des zones plus sombres et bleues dans le ménisque. Ces domaines reflètent les distorsions du  $\vec{c} - directeur$  et ressemblent aux domaines « en éventail » du modèle original de Meyer [Meyer et Pershan, 1973] (voir aussi les références [Harth et Stannarius, 2009 ; Harth, 2012]).

En général, il est raisonnable de s'attendre à l'apparition des modulations  $\vec{c} - directeur$  si les couches ondulent physiquement [Honglwan, 2013]. Cependant, l'inverse n'est pas forcément vrai : la présence des distorsions de  $\vec{c} - directeur$  ne garantit pas que les couches ondulent physiquement. En fait, nous avons repéré quelques preuves préliminaires de ce phénomène

dans nos expériences. Comme par exemple, le composé  $W - 701$  pour lequel on observe optiquement des stries radiales bien contrastées sans ondulations mesurables de l'interface (voir la figure 3.1.11).

Il est donc important d'avoir à l'esprit que certains des motifs de stries radiales publiés à ce jour dans les FLSs (voir par exemple [Harth et Stannarius, 2009], pour une revue récente) ne sont peut-être dus qu'à des effets du  $\vec{c} - \text{directeur}$  sans impliquer pour autant une déformation des couches smectiques. Le couplage subtil entre la distorsion du  $\vec{c} - \text{directeur}$  et la déformation des couches smectiques nécessite certainement d'autres investigations approfondies.

### 3.2.1.2 Instabilités mécaniques

Dans cette partie nous nous interrogeons sur le mécanisme qui peut conduire à la formation de ces structures ondulées. Un scénario probable basé sur une instabilité mécaniquement induite à la transition  $SmA - SmC (C^*)$  a été proposé dans la littérature [Loudet, 2011]. En effet, les couches smectiques tendent à se contracter lorsqu'on passe de la phase  $SmA$  à la phase  $SmC^*$  en raison de l'inclinaison moléculaire (angle de tilt  $\theta$ ). Cependant, cette contraction est contrainte par le fait que la hauteur totale du ménisque au niveau du bord extérieur, est supposée être fixée par le nombre de dislocations [Dolganov, 2007]. Par conséquent, si on suppose qu'on a un nombre constant de couches dans une tranche donnée du ménisque, la contrainte mécanique résultante est équivalente à une dilatation [Honglawan, 2013; Johnson et Saupe, 1977].

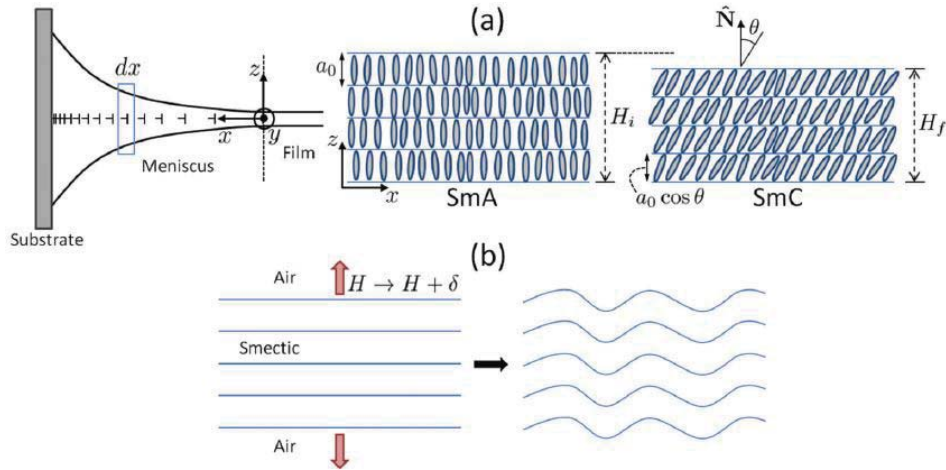


FIGURE 3.2.1 – Les origines possibles de l’ondulation des couches smectiques dans le ménisque. (a) Illustration de la contraction des couches à la transition  $SmA - SmC$  dans une tranche  $dx$  du ménisque,  $a_0$  est l’espacement des couches et  $\theta$  est l’angle d’inclinaison moléculaire par rapport à la normale aux couches ( $N$  = nombre de couches supposé constant). À gauche, les clous symbolisent les dislocations coin du ménisque. (b) La contrainte mécanique résultante est équivalente à une dilatation (flèches rouges) si l’on suppose un nombre de couches constant ; la dilatation déclenche des ondulations des couches. [Selmi, 2017]

Au-dessus d’une contrainte de dilatation critique, il est bien connu que les couches smectiques commencent à onduler pour combler l’espace et relaxer la contrainte [Oswald et Pieranski, 2005 ; Stoebe, 1994 ; Conradi, 2006 ; Delaye, 1973 ; de Gennes et Prost, 1993 ; Johnson et Saupe, 1977 ; Ribotta, 1976]. Ici, l’hypothèse d’un nombre constant de couches est raisonnable, au moins dans un régime transitoire : l’ondulation des couches est un processus de relaxation rapide (quelques  $ms$ ) parce que les couches peuvent facilement glisser les unes sur les autres. Cependant, la création (ou l’annihilation) de couches supplémentaires, qui est un autre mécanisme possible, est un processus de relaxation plus lent (temps typique  $\approx 1s$ ) lié au phénomène de perméation [Oswald et Pieranski, 2005 ; Stoebe, 1994].

Le scénario ci-dessus (voir la figure 3.2.1) est corroboré par les premiers travaux de Ribotta et Durand [Durand et Ribotta, 1977]. Ces auteurs ont étudié l’influence d’une inclinaison moléculaire sur l’instabilité d’ondulation des couches, en particulier lors de la transition  $SmA - SmC(C^*)$ . Bien qu’approximative, leur analyse théorique montre que, la dilatation critique nécessaire pour déclencher l’instabilité des ondulations diminue si l’inclinaison moléculaire est permise. Ceci est dû au fait qu’une inclinaison

moléculaire bien finie abaisse systématiquement l'énergie de distorsion de Frank. L'explication est donc simple : l'instabilité ne se produit que si c'est énergiquement plus favorable pour les couches d'onduler plutôt qu'être étiré uniformément. Et puisque l'énergie de Frank se relaxe par l'inclinaison moléculaire, le seuil d'apparition d'instabilité baisse [de Gennes et Prost, 1993]. Les mêmes auteurs ont vérifié cette prédiction expérimentalement à l'aide d'un cristal liquide smectique confinée entre deux substrats en verre : lorsque la phase  $SmC$  est approchée par « le haut » (c'est-à-dire en venant des hautes températures), la variation en température du seuil d'instabilité diminue presque d'un facteur de 2.

À ce stade, nous pouvons affirmer que l'interprétation ci-dessus est compatible avec la plupart des observations mentionnées jusqu'à présent : l'instabilité d'ondulation des couches se développe seulement dans la phase  $SmC$  ( $C^*$ ) et pour des composés qui possèdent une phase  $SmA$  dans leur séquence de phase. Par ailleurs, les propriétés chirales du cristal liquide n'ont pas d'influence sur ce phénomène [Harth et Stannarius, 2009].

### 3.2.1.3 Le rôle des dislocations

Un autre effet expérimental d'importance majeure est que les stries radiales n'apparaissent que dans le ménisque, soit dans le ménisque externe d'un film librement suspendu FLS, soit dans le ménisque entourant les inclusions colloïdales piégées dans le film. En effet, comme déjà mentionné précédemment, la région du film plat reste toujours sans structure dans nos expériences, quelle que soit la phase smectique. Autrement dit, les structures radiales semblent nécessiter plutôt qu'exiger l'existence d'un gradient d'épaisseur. Cette observation montre le rôle probablement important des dislocations coins, qui sont évidemment présentes dans de telles zones [Picano, 2000 ; Harth, 2011].

En fait, Rault a montré que les couches smectiques sont intrinsèquement dilatées au voisinage des dislocations coin [Rault, 1975]. Il a proposé qu'une telle contrainte de dilatation interne puisse être relaxée par une distorsion des couches pour expliquer les déformations périodiques des "stries huileuses" dans les systèmes lamellaires (cristaux liquides smectiques et cholestériques). Ainsi, dans nos expériences, l'instabilité de l'ondulation à  $T_{AC}$  pourrait commencer de manière préférentielle au voisinage des dislocations coins, avec un vecteur d'onde parallèle aux lignes de dislocation, comme décrit dans les références [Rault, 1975 ; Rault, 1976]. Un tel scénario, où les dislocations servent de site de nucléation pour l'ondulation des couches, fournirait une explication cohérente avec les observations : cela permettrait d'expliquer pourquoi les stries ont une symétrie radiale (à condition que le FLS a été

créé en géométrie circulaire), ou de manière équivalente pourquoi le vecteur d'onde des ondulations est perpendiculaire au gradient d'épaisseur.

Le scénario des "dislocations" présente l'avantage de fournir une interprétation générique des observations, c'est-à-dire indépendamment des constantes physiques du cristal liquide utilisé ( $K$  et  $B$ ). En effet, comme indiqué dans [Harth, 2011], la texture des stries radiales a été observée indépendamment par plusieurs groupes et avec de nombreux composés différents dans la phase  $SmC$  ( $C^*$ ).

Un lien possible entre les dislocations et les ondulations de couches peut également être invoqué afin de proposer une interprétation différente des données de la figure 3.1.6 (b) et (c) du chapitre 3. Ces données montrent que la longueur d'onde de l'ondulation est une fonction croissante de l'épaisseur du ménisque. Comme indiqué précédemment, cette tendance est attendue par analogie avec le cas classique des échantillons préparés entre deux lames de verre (géométrie plane). Cependant, contrairement à la géométrie plane, le ménisque contient une densité de dislocation beaucoup plus élevée pouvant jouer un rôle essentiel. La conjecture consiste à relier le vecteur d'onde de l'ondulation aux vecteurs de Burgers de nombreuses dislocations coins.

En effet, cet argument a été proposé en premier par Rault qui a montré que, dans le voisinage d'une dislocation d'un vecteur de Burgers  $b$ , la dilatation des couches se produit sur une échelle de longueur de l'ordre de  $b$  ( $= |b|$ ) [Rault, 1976]. Et par analogie avec le cas plane [Delaye, 1973; Clark et Meyer, 1973], le vecteur d'onde seuil d'ondulation d'instabilité,  $q_c$ , peut être donné par :  $q_c^2 \Lambda b = Cte$ , où  $\Lambda$  est la longueur de pénétration smectique définie précédemment. Par conséquent, plus  $b$  est grand, plus la période des ondulations est grande. Nous pouvons extrapoler le raisonnement ci-dessus à notre situation expérimentale. L'augmentation de l'épaisseur dans le ménisque est compensée par l'insertion de nouvelles couches et la formation de dislocations coins. Plus le ménisque est épais, plus la densité des dislocations est élevée. Cependant, les dislocations sont connues pour interagir et se regrouper pour former des dislocations de grands  $b$ , qui sont plus énergiquement favorables [Oswald et Pieranski, 2005; de Gennes et Prost, 1993; Picano, 2000]. Par conséquent, les dislocations caractérisées par une grande valeur de  $b$  (respectivement, par une faible valeur de  $b$ ) sont préférentiellement localisées dans les zones épaisses (respectivement, minces) du ménisque.

Ainsi, à condition que l'instabilité de l'ondulation commence à proximité des dislocations coins, comme proposé ci-dessus, on s'attend à ce que des distorsions de grandes (respectivement petites) longueurs d'onde proviennent de dislocations coins de grand (respectivement, petit) vecteur de Burgers  $b$ . Bien que spéculative, cette interprétation pourrait expliquer les données de

la figure 3.1.6 (c). En fait, un argument similaire a été proposé par Smalyukh et al. [Smalyukh, 2003] pour rendre compte des stries radiales observées dans le ménisque des FLSs fabriqués à partir de  $TGB_A$  et  $UTGB_C$  (voir la figure 7 dans [Delaye, 1973]).

Les variations de  $\lambda$  en fonction de l'épaisseur du ménisque peuvent également être comprise d'un point de vue purement énergétique. En première approximation, en considérant de nouveau l'expression de l'énergie élastique,  $F_{el}$  (équation 3.2.1), d'un cristal liquide en phase  $SmA$  (équation de l'énergie 3.2.1), nous voyons que, en ordre de grandeur, le terme d'énergie de courbure peut s'écrire  $u_{xx}^2 \approx \frac{u_0^2}{\lambda^4}$ , où  $u_0$  est l'amplitude de l'ondulation. Ainsi, nous remarquons que les distorsions de grandes longueurs d'onde devraient être favorisées afin de minimiser  $F_{el}$  autant que possible. Par conséquent, pour une épaisseur locale  $h$  donnée, le système tendra à maximiser  $\lambda$ . Cette tendance, combinée au fait qu'il n'y a pas d'ondulation de couche dans le film, pourrait forcer le système à générer une cascade hiérarchique de stries avec une périodicité variable. On peut noter ici que ce phénomène semble présenter une certaine analogie avec les instabilités dévoilées dans d'autres systèmes, tels que les films minces de polymères ou membranes soumises à des contraintes externes [Cedra et Mahadevan, 2003 ; Géminard, 2004 ; Huang, 2007 ; Huang 2010 ; Vandeparre, 2011].

Finalement, nous terminons cette section avec quelques questions ouvertes concernant le vieillissement des motifs de stries dans le ménisque. Comme mentionné ci-dessus, les stries radiales perdurent aussi longtemps que le film est stable. Certains échantillons peuvent être conservés pendant plusieurs mois, à température constante, sans évolution apparente. Ceci diffère fortement avec ce qui est habituellement observé dans une cellule « sandwich » conventionnelle (géométrie plane), où les stries finissent par disparaître par un processus dissipatif impliquant une relaxation plastique due au mouvement des dislocations [Oswald et Pieranski, 2005 ; de Gennes et Prost, 1993].

Dans la phase  $SmA$ , une densité assez élevée de dislocations, avec des vecteurs Burgers  $b$  potentiellement importants, est déjà présente dans le ménisque. Très probablement, ces dislocations sont situées au centre de l'échantillon puisqu'il est bien connu qu'elles sont repoussées des surfaces libres [Oswald et Pieranski, 2005]. Lors de la transition  $SmA - SmC$  ( $C^*$ ), l'ondulation des couches apparaît et crée ainsi un champ de contrainte périodique dans le volume. Nous nous attendons à ce que ce champ de contrainte exerce des forces sur les dislocations qui devraient donc se déplacer et être redistribuées dans le ménisque à condition qu'elles ne soient pas piégées. Ces mouvements, s'ils se produisent, pourraient être responsables

de la ramification des stries, initialement droites et minces à  $T_{AC}$  sur tout le ménisque (voir le chapitre 3, la section 3.1.2 et la figure 3.1.7).

Ce scénario serait cohérent avec le fait que les ondulations peuvent préférentiellement apparaître à proximité des dislocations : si les dislocations se réorganisent, les stries se réorganisent aussi. Cependant, nous n'avons aucune preuve tangible qui permettrait d'appuyer cette hypothèse hautement spéculative. Des ordres de grandeur fiables des vitesses typiques de déplacement des dislocations ou des temps de transit sont difficiles à estimer. La situation est d'autant plus compliquée que la force agissant sur les différents points d'une même ligne de dislocation change périodiquement, ce qui entraîne une vitesse de propagation non uniforme. À notre connaissance, il n'existe pas de travaux ayant porté sur l'étude de la dynamique d'une seule dislocation en présence d'une instabilité de l'ondulation des couches smectiques. Les seules expériences (déjà anciennes) qui ont touché à ce problème sont celles dues à Bartolino et Durand, qui ont étudié l'instabilité de l'ondulation dans une cellule en coin pour plusieurs valeurs de l'angle de coin  $\alpha$  [Bartolino et Durand, 1977]. Ils ont montré que le seuil d'instabilité,  $\delta_c$  (déplacement critique de la plaque supérieure), croît de manière significative dans la limite des grands angles  $\alpha$ . Ce résultat, toujours incompris de nos jours souligne néanmoins, le rôle incontestablement important des défauts dans les mécanismes de relaxation.

### 3.2.2 Coniques focales

Ici, nous souhaitons discuter du mécanisme possible conduisant à la formation des FCDs dans les parties les plus épaisses du ménisque. Comme mentionné précédemment, ce mécanisme est susceptible d'être très différent de celui habituellement invoqué pour expliquer l'existence des FCDs en géométries dans des couches minces de CL déposées sur un substrat solide [Kim, 2011 ; Honglawan, 2013].

Dans ces travaux, le CL smectique est, d'un côté, en contact avec un substrat solide, tandis que l'autre interface est en contact avec l'air. Habituellement, le substrat solide est traité chimiquement pour imposer des conditions aux limites planaires aux molécules des cristaux liquides utilisés, alors que la surface libre smectique assure un ancrage homéotrope. Ces conditions aux limites d'ancrage hybrides, sont précisément responsables de la formation des FCDs. En effet, leur stabilité résulte d'un équilibre entre l'ancrage de surface et les énergies élastiques : Les FCDs se formeront si le gain d'énergie d'ancrage de la surface du substrat compense le coût de l'énergie élastique associée aux distorsions des couches et des défauts [Kim, 2009].



Notez que seulement la moitié des domaines sont présents dans ce cas, avec l'ellipse du FCD située sur la surface du substrat (voir par exemple la référence [Kim, 2009]) dans le ménisque des FLSs, de telles conditions aux limites hybrides n'existent pas puisque le CL n'est pas en contact avec un substrat solide, sauf à la frontière extérieure. En outre, contrairement aux FCDs sur les substrats solides, dans les FLSs les domaines sont complets et symétriques par rapport au plan médian du ménisque, l'ellipse étant située dans ce plan [Kléman, 2006 ; Nastishin, 2008] (voir la figure 3.2.2).

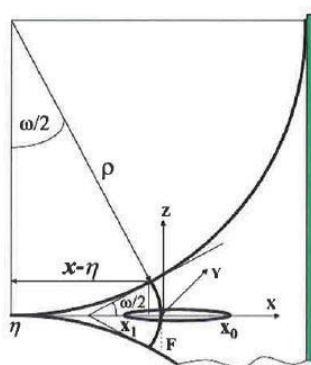


FIGURE 3.2.2 – Représentation schématique du profil d'un ménisque d'un FLS contenant un domaine de conique focale avec une ellipse dans le plan médian du ménisque. [Nastishin, 2008]

Regardons maintenant ce que nous apprend la littérature concernant les FCDs dans le ménisque de FLSs. À notre connaissance, les FCDs ont été mentionnés par Proust et Perez [Proust et Perez, 1977], il y a 50 ans, puis beaucoup plus récemment par Picano et al. [Picano, 2000] et Kléman et al. [Kléman, 2006 ; Nastishin, 2008].

Dans l'article [Picano, 2000], les chaînes des FCDs sont clairement visibles dans les parties les plus épaisses du ménisque d'un échantillon smectique ( $SmA$ ). Les auteurs mettent aussi en évidence des dislocations coin géantes avec de grands vecteurs de Burgers  $b$  situées juste avant le réseau de FCDs. Ces dislocations coin géantes deviennent rapidement instables par rapport à la formation des FCDs, comme mentionné dans la référence de [Picano, 2000], et démontré en référence [Boltenhagen, 1991]. En fait, les dislocations coin sont topologiquement équivalentes aux coniques focales, c'est-à-dire qu'elles peuvent être transformées en coniques focales et, vice versa [Rault, 1976 ; Boltenhagen, 1991 ; Williams et Kléman, 1975]. Par conséquent, suivant Picano et al., [Picano, 2000], il semble raisonnable de penser que les FCD mis en évidence dans nos expériences (voir les figures 3.1.1, 3.1.13 et 3.1.15)

proviennent, au moins en partie, des dislocations géantes, qui sont forcément présentes dans les parties les plus épaisses du ménisque.

Regardons maintenant le lien entre l'ondulation des couches et les FCDs. Lavrentovich et al. ont montré que les ondulations des couches smectiques pourraient catalyser la nucléation des FCDs. Plus généralement, leur théorie prédit qu'il est plus facile de générer des FCDs à partir d'un état déformé, en raison par exemple des dislocations, des ondulations de couches, ou de petites particules de poussière, plutôt qu'à partir d'un état idéalement uniforme. Nos observations soutiennent directement ce scénario : les dislocations géantes et les ondulations des couches sont présentes dans le ménisque, et éventuellement servent de sources pour la nucléation des FCDs [Boltenhagen, 1991; Lavrentovich, 1994].

Ce dernier phénomène est particulièrement bien illustré sur les figures 3.1.1 et 3.1.13 : en effet, les petits FCDs sont préférentiellement nucléés sur des stries épaisses, avant de former un réseau plus ordonné composé de domaines plus grands (voir la section 3.1.3). En chauffant bien au-dessus du  $T_{AC}$ , les petits FCDs disparaissent avec les stries, mais les plus grands FCDs persistent, certainement à cause de la présence des dislocations. Cet argument explique pourquoi les FCDs sont toujours présents dans les régions épaisses du ménisque, quel que soit la phase smectique ( $SmA$ ,  $SmC$  ( $C^*$ )). D'autres considérations renforcent le scénario précédent. Dans la section 3.1.3, nous avons mentionné que les FCDs apparaissent à une distance bien précise du film identique pour l'ensemble du ménisque. Cette observation correspond très bien au fait que les dislocations géantes se forment seulement dans des régions assez épaisses du ménisque, c'est-à-dire à une distance précise du film, dépendant du rayon de courbure [Oswald et Pieranski, 2005; Picano, 2000].

En première approximation, nous pouvons utiliser le modèle de Picano et al. [Picano, 2000] pour fournir une estimation de la distance minimale du film,  $L_{min}$ , à laquelle des dislocations géantes devraient apparaître dans le ménisque. En prenant  $R_C \simeq 500\mu m$  (voir la section 3.1.2), nous trouvons  $L_{min} \approx 50\mu m$ , qui semble correspondre à la plupart de nos observations, puisque la distance à laquelle les FCDs sont généralement nucléés est de  $(50 - 100)\mu m$  du film (voir par exemple la figure 3.1.1). L'argument précédent explique également pourquoi les FCDs sont généralement pas observés dans le ménisque se développant autour des inclusions colloïdales de taille micrométrique (voir la figure 3.1.18) : l'épaisseur du ménisque n'est pas assez importante pour que les dislocations géantes se développent, et les FCDs ne peuvent pas nucléer, malgré la présence de petites stries.

Dans la section suivante, nous avons modifié les conditions d'ancrage sur les parois du cadre utilisé pour former les films afin d'explorer une possible influence sur les FCDs et sur l'ondulation des couches.

### 3.2.3 Rôle de l’ancrage

Nous avons proposé, dans la sous-section précédente 3.2.1.2, un mécanisme d’apparition des défauts 1D et 2D qui est basé sur une contrainte de dilatation des couches à la transition  $SmA - SmC(C^*)$  lié à un ancrage planaire des molécules sur le cadre. Afin de vérifier l’influence de la nature d’ancrage, nous réalisons des expériences complémentaires sur des FLS en modifiant les propriétés chimiques de surface du substrat de verre (traitement induisant un ancrage homéotrope).

L’ancrage homéotrope est obtenu à l’aide d’une solution de « Sigmacote » (voir la partie 3.2.3, Chapitre 6, à la sous-section 6.1.2). Nous utilisons le protocole habituel pour créer le FLS . Dans ce qui suit, nous nous concentrerons principalement sur les détails des structures 1D et 2D dans le ménisque du film libre par microscopie optique polarisée. Ces résultats sont complétés par une étude de la topographie de l’interface  $Sm - Air$  dans le ménisque, particulièrement sur la partie des domaines coniques focales, en utilisant la « PSI ». Nous avons commencé par la comparaison des défauts dans le ménisque de  $8CB$  avec un ancrage homéotrope et planaire. Rappelons que ce composé présente une transition  $SmA - N$  de premier ordre et que dans le cas standard (planaire sur le cadre), le ménisque ne comporte pas d’ondulation 1D mais seulement des FCDs dans la partie la plus épaisse. L’absence d’ondulations est d’ailleurs en bon accord avec notre scénario de contrainte de dilatation qui serait lié à la transition  $SmA - SmC$  couplée à l’ancrage.

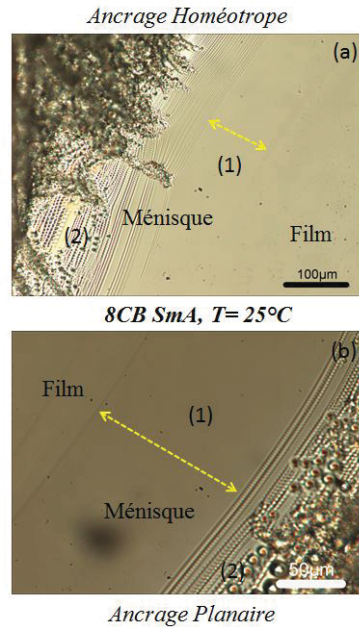


FIGURE 3.2.3 – Images de microscopie optique, en mode transmission, polariseurs décroisés, du ménisque d’un film smectique *8CB* à température : $T = 25^{\circ}\text{C}$ , phase *SmA*. Deux régions sont distinguées : un film plat et un ménisque. Le ménisque est divisé en deux zones : la première est une zone lisse (1) et un réseau 2D constituée de domaines coniques focaux (FCDs) (2). (a) Avec un ancrage homéotrope et (b) Avec un ancrage planaire.

La figure 3.2.3 montre la similitude des défauts 2D dans le ménisque d’un film avec ancrage planaire (voir la figure 3.2.3 (b)) et homéotrope (voir la figure 3.2.3 (a)). Ces images optiques mettent en évidence que dans le cas d’une géométrie de film libre, l’apparition des domaines coniques focales n’est jamais une conséquence de la nature d’ancrage imposée sur le substrat utilisé (cadre). Quel que soit l’ancrage, nous avons deux parties, la première est lisse et la seconde contient les FCDs.

Nous allons maintenant réaliser la même comparaison avec le *SCE* – 9 en phase *SmC\**. La figure 3.2.4 correspond à un film avec des conditions d’ancrage homéotrope où le ménisque comporte deux parties : la partie en contact avec le film plat avec un réseau 1D de stries radiales et la partie la plus épaisse décorée d’un réseau de coniques focales. À ce stade, nous pouvons dire que ce ménisque est similaire à celui obtenu avec un ancrage planaire (voir la figure 3.1.1).

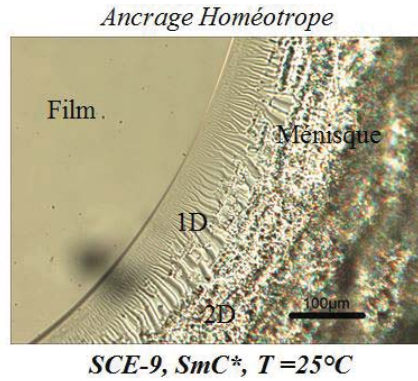


FIGURE 3.2.4 – Image de microscopie optique, en mode transmission avec polariseurs décroisés, sur un cadre ayant un traitement homéotrope, du ménisque d’un film libre smectique *SCE-9* à température :  $T = 25^\circ\text{C}$ , phase *SmC\**. Plusieurs régions sont distinguées : un film plat et un réseau 1D constitué de stries radiales et un réseau 2D constitué de domaines coniques focaux (FCDs).

Afin de s’assurer que ces structures ne sont pas seulement visibles en microscopie optique, nous procédons à l’étude topographique de ces surfaces. Pour cela, nous faisons appel à la technique de « PSI » déjà détaillée dans le chapitre 2 dans la section 2.3.2. Nous commençons par le cristal liquide *8CB* en phase *SmA* dans le cas d’un ancrage planaire puis dans le cas d’un ancrage homéotrope.

Voyons maintenant comment évolue le réseau 2D de coniques focales dans le ménisque sur un cadre avec un ancrage planaire pour le *8CB*. Comme le montre l’image de microscopie optique en lumière blanche (figure 3.2.5 (a)), la taille des domaines augmente au fur et à mesure que le ménisque s’épaissit. La figure 3.2.5 (b) correspond à l’interférogramme de (a).

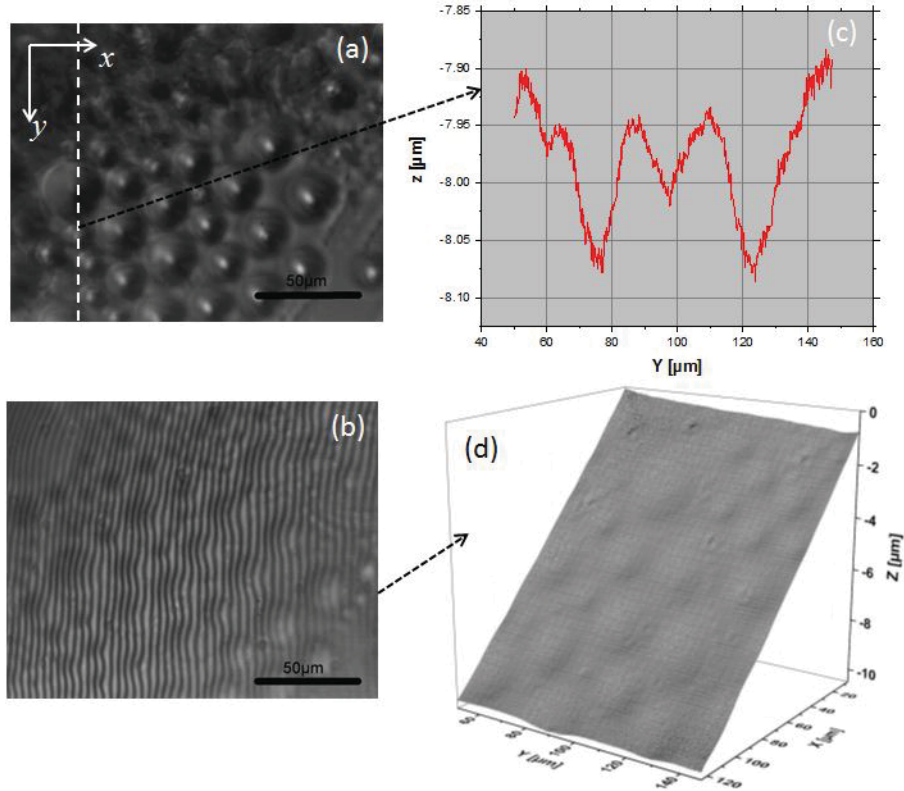


FIGURE 3.2.5 – Caractérisation des domaines de coniques focales dans le ménisque sur un cadre ayant un ancrage planaire (composé  $8CB$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Image de microscopie optique en lumière blanche. (b) Interferogramme correspondant à (a). (c) Profil de la coupe selon le pointillé blanc tracé en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de « PSI » via une série d'interférogrammes.

La reconstruction 3D de la figure 3.2.5 (d) montre que l'interface  $Sm-Air$  est « bosselée » avec une régularité des creux et bosses. Une analyse du profil donnée par la figure 3.2.5 (c) et réalisée selon la ligne pointillée en blanc de la figure 3.1.15 (a) montre que l'amplitude des déformations de l'interface est comprise entre  $50nm$  et  $150nm$ . L'épaisseur augmente de gauche à droite.

La figure 3.2.6 correspond au ménisque du composé  $8CB$  avec un ancrage homéotrope. Nous pouvons constater que la reconstruction du profil 3D 3.2.6 (d) est similaire au cas planaire. La figure 3.2.6 (c), correspond au profil de la ligne blanche en pointillée de la figure 3.2.6 (a). Nous avons des valeurs d'amplitudes des dépressions plus faibles dans le cas planaire ( $20 - 60\mu m$ ) mais uniquement parce que le profil a été réalisé dans une partie moins épaisse du ménisque (distance plus faible par rapport au film plat).

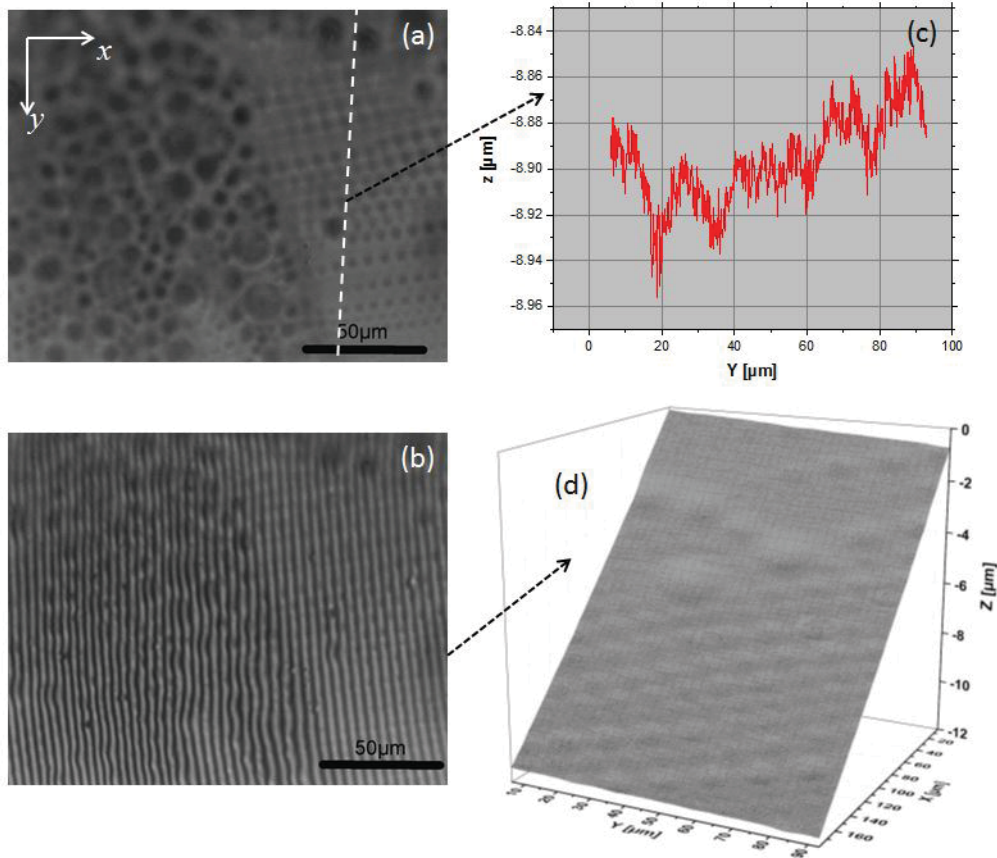


FIGURE 3.2.6 – Caractérisation des domaines de coniques focales dans le ménisque réalisé sur un cadre traité pour obtenir un ancrage homéotrope (composé  $8CB$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Image de microscopie optique en lumière blanche. (b) Interferogramme correspondant à (a). (c) Profil de la coupe oblique correspondant aux pointillés blancs tracés en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de « PSI » via une série d’interférogrammes.

D’après ces résultats, nous pouvons donc conclure que quel que soit l’ancrage imposé sur le cadre, nous aurons toujours des FCDs sur le ménisque des FLSs des cristaux liquides en phase  $SmA$ , par conséquent l’ancrage n’est pas un paramètre déterminant dans la génération des coniques focales en géométrie film libre.

Voyons maintenant s’il existe un effet du type d’ancrage sur un film libre de cristal liquide  $SmC^*$  comme le  $SCE - 12$ . Dans la figure 3.2.7 (a), les FCDs forment un réseau de domaines circulaires. Les franges d’interférence, dans la figure 3.2.7 (b), ont une forme d’arche similaire aux franges observées sur l’interférogramme 3.1.13 (b) du même composé mais avec un cadre ayant

un ancrage planaire.

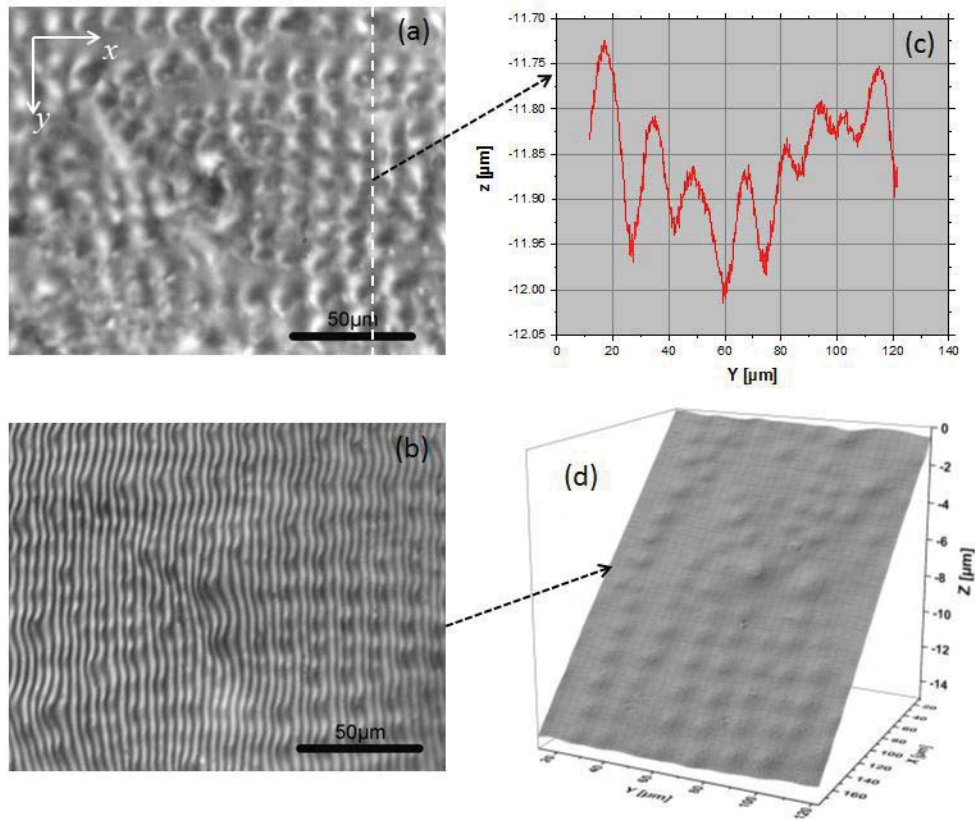


FIGURE 3.2.7 – Caractérisation des FCDs dans le ménisque d’un film libre réalisé sur un cadre traité pour obtenir un ancrage homéotrope (composé  $SCE - 12$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Image en microscopie optique en lumière blanche. (b) Interferogramme correspondant. (c) Profil en  $z$  obtenu le long de la ligne pointillée blanche tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de la « PSI » (b). Dans cette région, le ménisque présente un profil constitué d’un réseau de creux et de bosses plus ou moins organisé selon la position dans le ménisque.

La figure 3.2.7 (c) correspond au profil en  $z$  selon la ligne pointillée blanche tracée sur la figure 3.2.7 (a). Les amplitudes des dépressions  $U_0$  varie entre  $100nm$  et  $200nm$ . Ces valeurs sont identiques aux valeurs extraites du graphe (c) de la figure 3.1.13. Ces observations ainsi que ces valeurs confirment encore que pour la géométrie des films libres, l’ancrage n’intervient pas dans la naissance de ces domaines de coniques focales. Il semble donc que seule la présence des dislocations dans le ménisque soit déterminante dans l’apparition des FCDs. Pourtant, dans la littérature, nous constatons que



pour une couche de cristal liquide déposée sur un substrat solide, l'ancrage *Substrat – CL* semble avoir un impact très important pour l'apparition des FCD pour un *SmA*.

Dans ce contexte, nous consacrons la deuxième partie de ce travail à l'étude de dépôt de cristal liquide en phase *SmA* et *SmC\** sur des substrats solides structurés. Nous nous appuyons sur les résultats de la littérature qui concernent exclusivement la phase *SmA* et nous étendons nos investigations à la phase *SmC\**. L'objectif étant bien sûr de comprendre les paramètres déterminant dans l'apparition des différentes structures de défauts dans les FLS. Le caractère innovant de cette partie est lié à l'investigation de cristaux liquides en phase *SmC\** sur des substrats structurés.

### *CHAPITRE 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION*

---

## Deuxième partie

### Films minces de phases smectiques sur substrats solides microstructurés

---

La problématique de cette thèse est de caractériser les défauts se développant dans le ménisque de FLSs et de comprendre pourquoi ces structures apparaissent. Dans ce contexte et dans la partie précédente de la thèse, nous avons mené une investigation détaillée des mécanismes induisant leurs apparitions. Nous avons confirmé, en nous appuyant sur la littérature, que ces domaines de coniques focales sont dus directement au gradient d'épaisseur au niveau du ménisque et plus précisément aux dislocations coin. Ces dislocations coins semblent être déterminantes dans la naissance des FCDs et ont fait l'objet de plusieurs travaux [Rault, 1976; Boltenhagen, 1991; Picano, 2000].

Néanmoins, il existe des systèmes différents des FLSs où les domaines de coniques focales ont été plus largement étudiés : il s'agit de la géométrie de couches minces de CL  $SmA$  déposées sur un substrat solide. Dans cette géométrie où le CL possède une interface en contact avec le substrat et une interface en contact avec l'air, les paramètres contrôlant l'apparition des FCDs sont relativement bien compris en phase  $SmA$  (seule phase étudiée avant notre étude). C'est pourquoi dans cette deuxième partie, nous avons revisité ce type d'étude sur substrat afin d'établir les analogies et les différences avec notre géométrie de FLSs. Le chapitre 4 est donc consacré à une étude bibliographique des films de couches minces sur substrat et des différents types de défauts qui s'y développent. Le chapitre 5 est relatif à la préparation des substrats structurés et aux techniques de caractérisation des couches minces de CL. Et enfin, le chapitre 6 est consacré à l'étude de couches minces de CL en phase  $SmA$  et  $SmC^*$  sur ces substrats structurés. Bien évidemment ces travaux sont réalisés avec l'objectif permanent de comparer et d'apporter des réponses sur les mécanismes expliquant les structures de défauts en phase  $SmA$  et  $SmC^*$  des FLSs.

## Chapitre 4

# Généralités sur le dépôt de couche mince de cristal liquide sur les substrats solides

---

Les phénomènes d'auto-assemblage dans le domaine de la matière molle représentent de nombreuses thématiques de recherche couplant souvent science des matériaux et nanotechnologie [Cao, 2004]. Dans ce contexte, les cristaux liquides smectiques ont été récemment suggérés comme un nouveau système pour la création de motifs organisés. En effet, les travaux sur les cristaux liquides peuvent arbitrairement se classer en 2 catégories :

- Soit nous allons rechercher à obtenir un ordre le meilleur possible et idéalement sans défaut pour tirer profit des propriétés optiques ou électro-optique de la phase (c'est ce qui a permis le développement des afficheurs à cristaux liquides). Dans ce cas, est généralement utilisé un traitement de surface du substrat permettant d'induire une orientation planaire ou homéotrope des molécules.
- Soit nous cherchons à tirer parti des défauts caractéristiques de certaines phases de cristaux liquides en les organisant le mieux possible (par exemple à partir d'un substrat lui-même structuré). Dans d'autres cas, ces défauts peuvent être utilisés pour organiser des particules colloïdales.

Un des avantages des défauts ordonnés d'un cristal liquide est lié à la réversibilité de l'interaction entre les molécules (transitions de phase induites par la température), ainsi qu'à la possibilité de contrôle de l'ancrage induit par le traitement de surface. Par conséquent, les cristaux liquides se révèlent être des candidats intéressants et performants assez robuste pour construire des réseaux périodiques comparés à d'autres systèmes formulés à base de copolymères à blocs et/ou de particules colloïdales.

Par ailleurs, les textures qui résultent de l'anisotropie des molécules, ont été largement caractérisées et catégorisées selon le type de structure du

cristal liquide étudié. La compréhension et le contrôle des défauts dans ces cristaux liquides smectiques sont importants pour de nombreuses applications technologiques (par exemple, les afficheurs déjà mentionnés...). Dans ce cas, les défauts sont considérés comme des anomalies dans la structure du cristal liquide qui vont affecter les performances des afficheurs, et tous les efforts ont été dirigés à les éliminer. Cependant, les domaines de défauts possèdent des propriétés rhéologiques et optiques uniques, qui pourraient potentiellement être exploitées pour fabriquer de nouveaux matériaux. Ce chapitre est consacré à l'état de l'art sur l'étude du dépôt de couches minces de cristal liquide sur différents types de substrats solides. Pour faciliter la compréhension, nous avons arbitrairement choisi de classer les substrats solides utilisés dans la littérature selon trois catégories :

1. Dépôt sur des substrats solides plats. Il s'agit de substrats solides plats comme du verre, du silicone, ou bien du mica ayant parfois subi un traitement chimique pour modifier les conditions aux limites.
2. Dépôt sur des substrats solides structurés en canaux. En plus de la structure du substrat, ce dernier peut aussi subir un traitement chimique.
3. Dépôt sur des substrats solides structurés avec des plots. De la même façon, ce substrat peut aussi subir un traitement chimique pour modifier les conditions aux limites.

À noter que dans ce chapitre, nous nous sommes volontairement limités aux études relatives aux couches minces de cristaux liquides en phase smectique. Nous entendons par couche mince, une épaisseur variant de quelques  $nm$  à quelques  $\mu m$ .

## 4.1 Dépôt sur un substrat solide plat

En phase nématique, le champ du directeur est facilement distordu par des déformations élastiques qui sont des combinaisons des déformations élastiques de base, à savoir des déformations de type « splay », « twist » et « bend ». Dans une phase  $SmA$ , seules les déformations du champ du directeur laissant l'épaisseur des couches constante sont possibles en raison de la valeur très élevée de la constante élastique de compression ou dilatation (de l'ordre de  $108 dyn/cm^2$ ). Le résultat est la formation d'un défaut de type conique focale qui correspond à un arrangement de couches équidistantes courbées autour de deux lignes de défauts qui adoptent la forme d'une ellipse et d'une hyperbole [Friedel, 1922].

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

Dans [Designolle, 2006], les auteurs ont préparé des substrats de silicium traités au polyéthylèneimine (PEI) pour induire un ancrage planaire sur lesquels ils ont déposé une couche mince de CL en phase  $SmA$ . Cette couche mince en présence de deux interfaces induisant un ancrage antagoniste (respectivement homéotrope à l'interface  $CL-Air$  et planaire pour l'interface avec le substrat) induit la formation d'un réseau de coniques focales plus ou moins régulières. Ces auteurs ont montré que les coniques focales provoquent des dépressions de l'interface  $CL - Air$ .

Une analyse topographique de la surface a été réalisée à l'aide de la technique AFM en fonction de la température pour deux composés différents, le  $8CB$ , qui possède une transition de phase  $SmA - N$ , et le  $10CB$ , qui présente une transition de phase  $SmA - Iso$ . Le composé  $10CB$  donne lieu à un réseau très régulier de coniques focales ayant toutes la même taille (voir la figure 4.1.1). La profondeur des dépressions augmente avec le rayon des coniques focales pour atteindre un maximum de  $550nm$  (pour les plus grosses coniques focales de  $8.8\mu m$  de rayon).

Pour le  $10CB$ , la transition  $SmA - Iso$  est du premier ordre, et la profondeur des dépressions est indépendante de la température dans toute la phase  $SmA$ . En revanche, dans le cas du  $8CB$ , la transition  $SmA - N$  étant du second ordre, une forte dépendance à la température est observée : la profondeur des dépressions diminue quand la température augmente pour s'annuler à la transition de second ordre. Les auteurs expliquent qualitativement ces observations par le comportement de la constante élastique de compression des couches smectiques qui évolue différemment à l'approche d'une transition du premier et du second ordre.

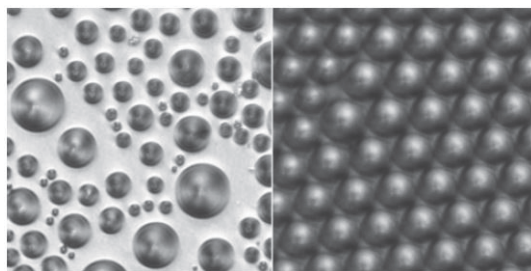


FIGURE 4.1.1 – Images de microscopie optique montrant un réseau de coniques focales circulaires d'une couche mince de  $SmA$  déposée sur un substrat de silicium traité au PEI. Les défauts sont obtenus par un refroidissement lent respectivement à la transition  $N - SmA$  pour le  $8CB$  (photo de gauche) et à la transition  $SmA - Iso$  pour le  $10CB$  (photo de droite). Le diamètre des plus gros défauts est de l'ordre de  $20\mu m$ . [Designolle, 2006]

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

La figure 4.1.2 correspond à une image d'AFM qui donne la topographie de la surface : la dimension latérale de la zone montrée est de  $25\mu\text{m}$  et la surface présente des dépressions d'une profondeur de l'ordre de  $250\text{nm}$  associées à la présence des coniques focales. À noter que la surface entre les dépressions n'est pas plane mais courbée comme le montre la coupe transversale (voir la figure 4.1.2 (b))

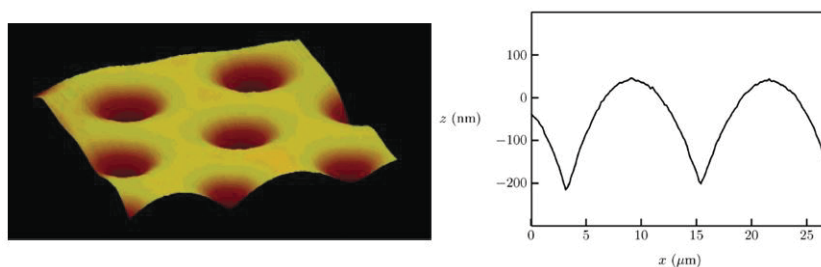


FIGURE 4.1.2 – (a) Image topographique d'AFM de l'interface  $CL - air$  d'un film de  $10CB$  sur un substrat de silicium traité pour avoir un ancrage hybride à  $T = 35^\circ\text{C}$ . La largeur de l'image correspond à une dimension de  $25\mu\text{m}$ . (b) Coupe transversale obtenue à partir de l'image AFM donné en (a). La symétrie des dépressions confirme la forme torique des défauts coniques focales. [Designolle, 2006]

Les auteurs attribuent la différence d'organisation du réseau de coniques focales obtenu pour le  $8CB$  et le  $10CB$  (voir la figure 4.1.1) à la différence de nature des transitions de phases. Dans le cas d'une transition  $SmA - Iso$ , le réseau se forme à la transition sur une couche de matériaux liquide isotrope qui par son uniformité favorise le développement d'un réseau régulier (la différence de tension de surface entre la phase  $SmA$  et isotrope est homogène). À l'inverse, à la transition  $SmA - N$ , les couches smectiques se forment sur le substrat solide qui présente des inhomogénéités d'où cette irrégularité des structures.

En 2008, Guo et al. [Guo, 2008], sont allés plus loin dans le contrôle des structures de coniques focales en utilisant un substrat structuré. En effet, les auteurs décrivent une méthode simple pour contrôler la génération et les dimensions des domaines de coniques focales dans les films de cristaux liquides smectiques. La surface des substrats en silicium est structurée par une alternance de zones avec des conditions d'ancrage homéotrope et de zones avec des conditions d'ancrage planaire. Pour des films smectiques de  $8CB$  sur de tels substrats, le type d'ancrage va déterminer la présence ou l'absence des domaines de coniques focales (absence dans les zones d'ancrage identique aux deux interfaces).



#### CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

Les différentes conditions d'ancrage sont réalisées en évaporant une fine couche d'or sur des substrats de silicium en présence d'un masque approprié. Les zones recouvertes d'or favorisent l'ancrage homéotrope, tandis que les autres régions n'ayant pas subi le dépôt d'or, imposent un ancrage planaire dégénéré. Lorsqu'un film smectique avec une interface libre est préparé sur un tel substrat, les domaines de coniques focales ne sont générés que si l'ancrage sur le substrat diffère de l'ancrage à l'interface  $CL - Air$  : cette étude montre clairement que la présence des coniques focales se limite aux zones ayant un ancrage hybride. Par ailleurs, les auteurs ont tenté de trouver une relation entre l'épaisseur du film du cristal liquide smectique  $8CB$  avec le diamètre et la profondeur d'une conique focale.

La figure 4.1.3 illustre le comportement des coniques focales qui se développent sur une bande de  $20\mu m$  de largeur (cette zone correspond à la bande de substrat en silicium non couvert d'or). En fonction de l'épaisseur du film de CL (respectivement 3, 5,  $15\mu m$  de haut en bas), on constate que le diamètre des coniques focales croît, donnant lieu respectivement à trois, deux ou un rang de coniques focales sur la largeur de la bande.

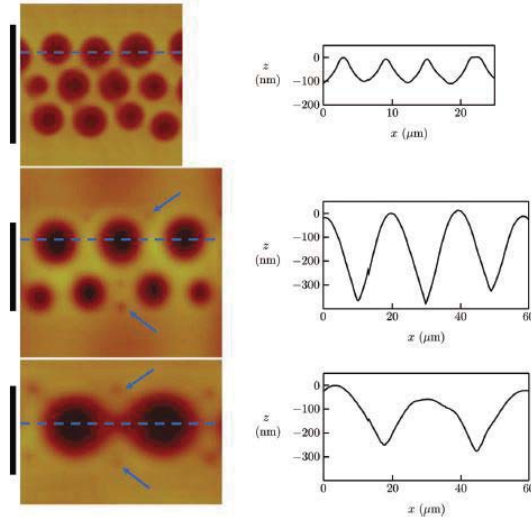


FIGURE 4.1.3 – À gauche : Des images AFM des films smectiques 8CB sur des substrats en silicium avec une alternance de zones horizontales recouvertes d’or (ancrage homéotrope) et de bandes nues (ancrage planaire). La barre d’échelle représente  $20\mu m$  et correspond à la largeur de la bande d’ancrage planaire où se développent des coniques focales. L’épaisseur du film est respectivement de  $3\mu m$  (image du haut),  $5\mu m$  (image du milieu) et  $15\mu m$  (image du bas). L’augmentation correspondante du diamètre des coniques focales aboutit à la formation d’un réseau de 3 rangs, 2 rangs et une seule rangée de domaines de coniques focales. Les flèches bleues indiquent des minuscules domaines de coniques focales. Les graphes à droite correspondent aux profils des sections transversales obtenues le long des lignes pointillées bleues à partir des images AFM de l’interface  $CL - Air$ . Dans le film le plus mince (en haut), la forme des dépressions de surface s’écarte clairement de la forme convexe attendue (que l’on retrouve bien dans l’image centrale et inférieure). [Guo, 2008]

L’utilisation d’un substrat structuré avec une bande planaire de largeur fixée a permis aux auteurs de montrer que le diamètre des coniques focales augmente avec l’épaisseur jusqu’à atteindre une épaisseur comparable à la largeur de la bande, et n’évolue plus au-delà. Ceci démontre que l’épaisseur du film, la profondeur ainsi que le diamètre d’un domaine de conique focale sont reliés, mais le principal intérêt de cette étude se situe au niveau du contrôle de la taille des coniques focales par la structuration du substrat.

D’autres études ont utilisé des surfaces cristallines comme le mica muscovite pour étudier le comportement de films minces de  $SmA$ . Ces surfaces anisotropes sont connues pour aligner les molécules selon une

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

direction bien définie correspondant à un alignement planaire monostable non dégénéré.

Par exemple, dans l'article de Zappone et al. de 2008 [Zappone et Lacaze, 2008], les auteurs ont montré que des domaines appelés « stries huileuses » peuvent également être obtenus pour le cristal liquide *8CB* déposé sur du mica muscovite. Ces stries huileuses s'auto-assemblent selon un réseau périodique 1D sous forme de droites alignées perpendiculairement à la direction d'ancrage des molécules sur le mica. Ils ont mesuré la période de ces réseaux en fonction de l'épaisseur du film de *SmA* et ont montré que la période variait linéairement (entre 1 et  $4\mu\text{m}$ ) en fonction de l'épaisseur du film pour des épaisseurs comprises entre 0.8 et  $17\mu\text{m}$ . Au-delà de cette épaisseur seuil de  $17\mu\text{m}$ , une transition brutale vers un réseau à 2D de FCDs fragmentées est observée (voir la figure 4.1.4 ci-dessous). Ces FCDs sont organisées selon un réseau quasi-hexagonal et présentent une texture anisotrope en éventail (avec une direction d'orientation identique pour tous les éventails). Ces auteurs ont développé un modèle simple où le réseau des stries huileuses est considéré comme un ensemble de lignes de disinclinaison et de parois de courbures. Ce modèle permet de reproduire une dépendance de la période des stries avec l'épaisseur et indique que le réseau de stries huileuses est une spécificité liée à l'ancrage fort et unidirectionnel sur des surfaces cristallines telle que le mica.

#### CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

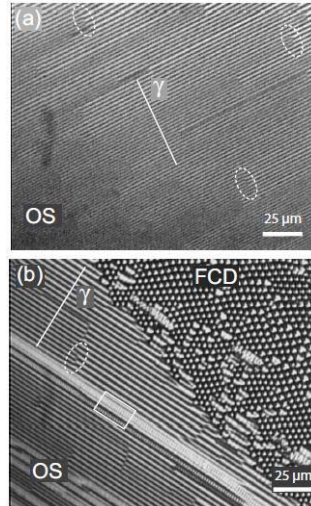


FIGURE 4.1.4 – Textures du cristal liquide 8CB en phase *SmA* déposé sur le mica exposé à l’air et observé entre polariseurs croisés. Dans (a) et (b), l’axe optique du mica est aligné avec le polariseur. Le gradient d’épaisseur est dirigé du coin inférieur gauche au coin supérieur droit.  $\gamma$  indique la direction de l’ancrage planaire. (a) Réseaux périodiques de stries huileuses observés dans les films minces. (b) Une région plus épaisse de la gouttelette 8CB déposée sur le substrat de mica traité, montrant une transition du réseau des stries huileuses 1D à un domaine contenant un système de réseau de FCDs à 2D. Le petit rectangle en blanc isole les stries huileuses avec des lignes transversales ; ces dernières ont été également trouvées dans les deux régions au-dessus d’une certaine épaisseur seuil. [Zappone et Lacaze, 2008]

En résumé, dans ce paragraphe, nous avons vu que la déformation des couches smectiques en phase *SmA* pour former des réseaux de FCDs (torique ou non-torique) résulte de la compétition entre l’ancrage planaire à l’interface *CL–Substrat* et l’ancrage homéotrope à l’interface *CL–Air*. Les structures de FCDs se développant sur des substrats induisant un ancrage planaire unidirectionnel sont le résultat d’un équilibre subtil entre les forces produites par la déformation des couches, les défauts, la tension de surface et l’ancrage.

En 2009, Kim et al. [Kim, 2009], ont estimé la taille typique d’un FCD en fonction de l’épaisseur de la couche de CL. Leur calcul a permis de retrouver un des résultats expérimentaux importants, à savoir qu’il existe une épaisseur critique en dessous de laquelle les FCDs ne se forment pas car cela coûte trop cher d’un point de vue énergétique. Leur analyse théorique de la stabilité d’un défaut FCD est basée sur la compétition entre l’énergie d’ancrage sur la surface (énergie surfacique) et l’énergie élastique due aux déformations des couches smectiques (énergie volumique).

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.2.2 (b) (voir la section 4.2), les molécules de CL préfèrent s'orienter parallèlement à la surface inférieure alors qu'elles sont orientées perpendiculairement à la surface libre du film CL. Ces conditions aux limites ne peuvent être satisfaites que si les couches smectiques se courbent (voir la figure 4.2.2 (b) mentionnée dans la section 4.2). Les auteurs montrent que la taille typique,  $L$ , d'un FCD peut être estimée à partir de la constante élastique (en éventail) des couches smectiques ( $K$ ) et de l'anisotropie de l'énergie interfaciale,  $\Delta\sigma_{sub}$ . Cette dernière grandeur correspond à la différence d'énergie de surface dans l'état où les molécules de CL sont parallèles au substrat et de l'état dans lequel où celles-ci sont perpendiculaires au substrat (avec  $\Delta\sigma_{sub} < 0$ ). Ainsi, en écrivant l'équilibre entre le gain en énergie de surface,  $\Delta\sigma_{sub} \times L^2$ , et le coût à payer en terme d'énergie élastique,  $KL$ , on voit que, en ordre de grandeur,  $L \sim K/|\Delta\sigma_{sub}|$ . Les FCDs dont la taille est plus petite que  $L$  sont instables car le gain en énergie d'ancrage de surface n'est pas suffisant pour compenser la pénalité à payer en terme d'énergie élastique due à la courbure des couches et à la formation des défauts topologiques. Le modèle de Kim et al. [Kim, 2009] prévoit ainsi que  $L \sim 2.5\mu m$  pour une épaisseur de  $5\mu m$ , valeurs qui se comparent bien aux valeurs expérimentales reportées dans leur étude. Cette estimation de l'ordre de grandeur de la taille des FCDs permet de bien comprendre les ingrédients physiques pertinents qui gouvernent leur stabilité. On retiendra en particulier le rôle déterminant de l'énergie d'ancrage sur le substrat solide.

À noter les réseaux réguliers de TFCDs ont aussi été utilisés pour créer des réseaux de micro-lentilles, des réseaux matrices pour l'auto-assemblage de micro-systèmes mous, des modèles lithographiques, et des surfaces structurées. Le pouvoir de contrôle de la taille et de l'arrangement des TFCDs fait actuellement l'objet de plusieurs études approfondies. Par exemple, des études ont utilisé des substrats présentant différents traitements de surface, des substrats plans et structurés aléatoirement, ou encore des surfaces présentant des micro-canaux 1D [Choi, 2004; Kim, 2011]. Contrôler l'organisation pour former des réseaux de structures à 2D telles que les FCDs présentent de multiples intérêts pour plusieurs applications en optoélectronique, et ouvre la voie à un nouveau concept de « Liquid Crystal Soft Lithography » basé sur l'auto-assemblage dans les cristaux liquides [Kim, 2010].

Dans l'article de revue de Kim et al. en 2011 [Kim, 2011], les auteurs ont répertorié les divers types d'organisations de défauts dans les phases  $SmA$  de cristaux liquides et les différentes méthodes utilisées pour contrôler cette structuration. En particulier, cet article reprend les principaux résultats concernant les domaines de coniques focaux, qui sont des structures typiques

#### *CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES*

---

des défauts des phases smectiques.

Par exemple la figure 4.1.5 donne quelques types de défauts formant des réseaux bien organisés que l'on rencontre dans les phases smectiques. Le premier étant un réseau de TFCD (voir la figure 4.1.5 (a) et (b)), comme déjà évoqué ce type de défaut se développe pour satisfaire des conditions d'ancrage hybride. Dans la figure 4.1.5 (b), le remplissage optimal de l'espace se fait par des petits domaines de TFCD qui viennent combler l'espace entre les gros domaines d'une cinquantaine de microns donnant lieu à une structure de type « cercles d'Apollonius ». La deuxième structure très régulière correspond à un arrangement de type FCD parabolique (PFCD) (voir la figure 4.1.5 (c) et (d)) qui se développe dans des conditions d'ancrage homéotrope lorsque l'épaisseur des couches diminue à épaisseur d'échantillon constante. L'instabilité mécanique initiale induite par la contraction des couches évolue généralement vers ce type de réseau de PFCD de taille très homogène. Enfin, le dernier exemple (voir la figure 4.1.5 (e) et (f)) correspond à un réseau de stries huileuses cylindriques que nous avons évoqué au début de ce chapitre.

CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

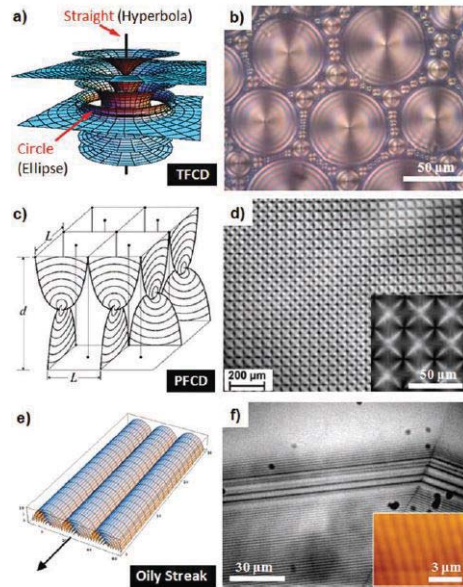


FIGURE 4.1.5 – (a) Domaines de coniques focales toriques avec une base circulaire se développant dans un ensemble de couches planes horizontales. (b) Un réseau de cercles d’Apollonius de TFCDs obtenu à partir du cristal liquide 8CB en microscopie optique polarisée, facilement identifiable par des croix de malte. (c) Structure en 3D d’un réseau carré formée par les PFCD. (d) Motif bien ordonné et reproductible d’un PFCD en microscopie optique polarisée. (Encart : images agrandies). (e) Les couches smectiques sont empilées concentriquement dans des structures semi-cylindriques disposées sur le substrat avec un ancrage planaire sur l’interface avec le substrat et un ancrage homéotrope à l’interface  $CL - Air$ . (f) Images POM et AFM d’un motif de stries huileuses rectilignes. [Kim, 2011]

Le principal intérêt de cet article est de répertorier les différentes méthodes utilisées pour organiser ces réseaux de défauts (traitement de surface, canaux...) et de donner des applications potentielles. Par exemple, le réseau de dépressions régulières de l’interface  $CL - Air$  induite par la présence de TFCD, constitue un réseau de microlentilles présentant de bonnes propriétés de focalisation de la lumière (lié au gradient d’indice induit par la variation locale de l’orientation moléculaire). Ce réseau peut aussi servir de moule pour imprimer cette structure sur une résine photo-polymérisable et ainsi fabriquer un photo-masque organique pouvant servir à créer un substrat super-hydrophobe (pour ce type d’applications, on parle de « soft photolithographie »).

## 4.2 Dépôt sur un substrat solide structuré en canaux

La condition préalable à ces objectifs d'applications passe par un meilleur contrôle du type, de la taille et de la répartition spatiale des défauts, qui n'étaient que partiellement maîtrisés dans certaines des études évoquées dans le paragraphe précédent. Une avancée significative a été réalisée dans l'article de Choi en 2004 [Choi, 2004] où les résultats expérimentaux démontrent qu'il est possible de contrôler la taille et la répartition spatiale des défauts FCD dans le cristal liquide 8CB en traitant les surfaces grâce à l'utilisation de substrats structurés avec des micro-canaux. En changeant la profondeur et la largeur des canaux dans la gamme 5 à 20  $\mu\text{m}$ . Les auteurs sont parvenus à générer des défauts de type conique focale qui ne sont pas seulement uniformes au niveau de leur taille mais également organisés en motifs à 2D comme illustré par la figure 4.2.1. De la même façon que dans les études précédentes, l'apparition de ces défauts résulte d'une compétition entre les énergies de surface (ancrage) et volumique (distorsions élastiques).

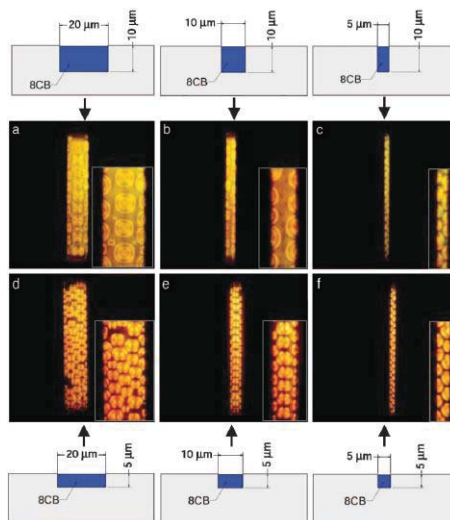


FIGURE 4.2.1 – Images de microscopie optique obtenues en lumière polarisée montrant des défauts FCDs obtenus avec le cristal liquide 8CB dans des micro-canaux. La surface de ces derniers a été traitée avec du PEI (polyéthylèneimine) de manière à assurer un ancrage planaire des molécules de CL sur la surface. Les encarts en bas à droite des images sont agrandis deux fois. Les représentations schématiques, respectivement au-dessus (a, b, c) et au-dessous (d, e, f) des images, indiquent les dimensions réelles des canaux. [Choi, 2004]



## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

Dans cette étude, les parois des canaux sont traitées pour imposer un ancrage planaire alors que l'interface avec l'air impose un ancrage homéotopique (voir la figure 4.2.1 ci-dessus). Le cristal liquide semi-fluoré utilisé présente une phase  $SmA$  très ordonnée. Kim et al. [Kim, 2009] ont encore approfondi davantage l'étude de la formation des défauts de type TFCDs pour un cristal liquide en phase  $SmA$  placé dans des micro-canaux.

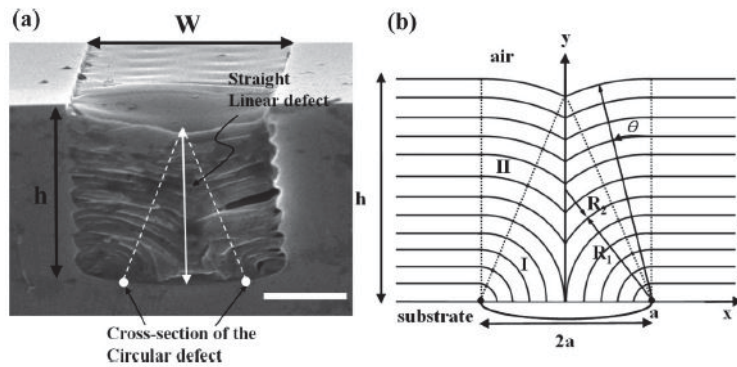


FIGURE 4.2.2 – (a) Image de microscopie électronique à balayage en SEM montrant directement la structure en couches internes et la courbure circulaire des couches dans les TFCDs. Les flèches indiquent la paire de défauts linéaires droits et circulaires (échelle :  $2\mu m$ ). (b) Représentation schématique d'un TFCD dans un micro-canal. [Kim, 2009]

Tout d'abord, les auteurs ont observé directement la structure interne d'un TFCD dans un micro-canal par microscopie électronique à balayage (MEB) avec des conditions d'ancrage planaire sur les parois (figure 4.2.2 (a)). Par ailleurs, ils ont montré que la formation des TFCDs est fortement influencée par la largeur et surtout la profondeur des micro-canaux (en dessous d'une profondeur critique  $h = 3\mu m$  du canal, aucune structure n'est visible). Le rayon des TFCDs augmente avec l'augmentation de la largeur jusqu'à atteindre une valeur seuil, qui est fixée par la profondeur du canal (voir la figure 4.2.3 ci-dessous).

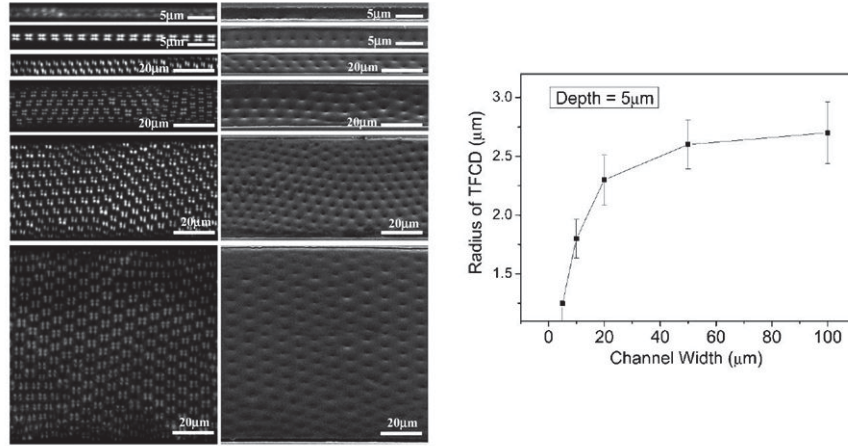


FIGURE 4.2.3 – (a) Des images microscopiques (gauche) et MEB (droite) des textures des domaines de TFCDs dans des microcanaux avec différentes largeurs  $W = 2, 3, 5, 10, 20, 50$  et  $100 \mu m$  (de haut en bas) ayant une profondeur fixe  $h = 5 \mu m$ . (b) Courbe des données expérimentales du rayon moyen des TFCDs en fonction de la largeur du canal pour une profondeur fixe de  $5 \mu m$ . [Kim, 2009]

Les travaux mentionnés dans ce paragraphe montrent clairement que l'utilisation de micro-canaux est un moyen efficace pour contrôler la taille et l'organisation des TFCDs pour des échelles de taille supérieures au micron. Dans la suite, nous allons voir que d'autres structurations de surface permettent également de contrôler précisément la taille et l'organisation spatiale des défauts FCDs lors du dépôt d'un film mince de CL sur un substrat solide.

### 4.3 Dépôt sur un substrat solide structuré avec des plots

Dans cette partie, nous allons voir que d'autres types de structuration du substrat, non plus en creux, mais en relief cette fois sont utilisés pour contrôler l'organisation des défauts. En effet, l'utilisation de réseaux de micro-plots de morphologie contrôlée permet de faire varier de nombreux paramètres comme la taille, la hauteur, le diamètre et la distance inter-plots. Ces plots sont réalisés par une technique de lithographie, et en fonction du type de résine utilisée ou du traitement de surface, nous pourrions faire varier l'ancrage du CL sur le substrat. Le dépôt d'une couche mince de CL sur ce

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

type de réseaux est donc d'un grand intérêt pour induire la formation de réseaux organisés dont le motif de base est un défaut du CL, par exemple un FCD.

Dans ce contexte, nous allons nous intéresser tout d'abord à la référence de Honglawan et al. de 2011. Dans [Honglawan, 2011], les auteurs montrent l'assemblage épitaxial des molécules des cristaux liquides en phase  $SmA$ . Ces réseaux de TFCDs possèdent des tailles et des symétries variables (par exemple, un réseau carré) qui sont induits par le réseau de plots. Dans la mesure où les plots permettent de contrôler l'agencement des défauts, les auteurs ont utilisé le terme « d'assemblage épitaxial ». Pour ce faire, une résine induisant un ancrage planaire des molécules sur les plots est utilisée (résine  $SU - 8$  : dérivé époxy du bisphénol A). En faisant varier les caractéristiques des plots (diamètre  $D$ , hauteur  $H$  et espacement  $S$  correspondant à la distance diagonale entre 2 plots) et l'épaisseur  $h$  du film de cristal liquide déposé, ils ont pu confiner et contrôler la croissance de coniques focales toriques en réseau parfaitement organisé.

Un exemple d'organisation épitaxiale est donné par la figure 4.3.1, où les TFCDs sont localisés aux sommets des plots. Le principal intérêt de cette étude est de montrer que les caractéristiques des plots vont permettre de générer des TFCDs organisés différemment. Si la distance en diagonale entre deux plots est inférieure à  $5\mu m$  ( $S < S_c = 5\mu m$ ), il n'y a pas de défaut entre les plots, et si  $h > H$ , le réseau de TFCDs est localisé aux sommets des plots. Si  $S > S_c$  et  $h > H$ , nous obtenons, en plus du réseau carré, des TFCDs à l'intersection des diagonales inter-plots. Dans le cas où  $S > S_c$  et  $h < H$ , seuls les TFCDs localisés à l'intersection des diagonales inter-plots sont présents. Ainsi, cette étude pose les bases d'une technique simple pour générer un réseau uniforme de TFCDs de taille uniforme et de symétrie contrôlée.

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

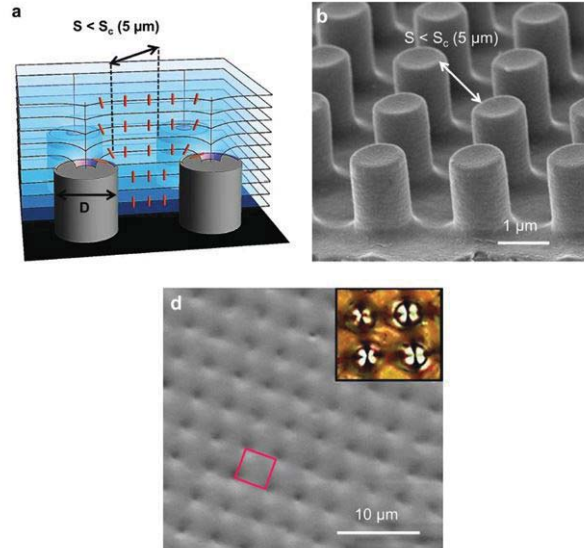


FIGURE 4.3.1 – Assemblage épitaxial de TFCDs sur un réseau de plots carrés de SU-8 avec une séparation diagonale  $S < S_c$  ( $S_c$  : la valeur critique de  $S$ ). (a) Illustration schématique des couches (en bleu) et des molécules de CL (en rouge). (b) Image en microscopie électronique « MEB » du réseau de plots de SU-8 de diamètre  $D = 1 \mu m$ , de séparation diagonale  $S = 3 \mu m$  et de hauteur  $H = 1,5 \mu m$ . (d) Image MEB des TFCDs assemblés sur le réseau de plots, pour une épaisseur  $h$  de CL de  $3,5 \mu m$ ; l'encart correspond à une image de microscopie optique à fort grossissement. Les TFCDs sont localisés à l'emplacement des plots. [Honglawan, 2011]

Dans un autre article [Honglawan, 2013], les auteurs ont poussé plus loin le niveau de contrôle par les plots et ont voulu quantifier l'influence de conditions d'ancrage antagoniste (planaire sur le substrat et homéotrope à l'interface avec l'air) en jouant sur la hauteur et la morphologie des plots. Ces derniers peuvent être elliptiques, triangulaires, en forme de Y, et à partir du moment où la surface latérale ne présente pas une barrière insurmontable pour l'ancrage des FCDs, l'agencement des défauts va dépendre de la forme et de la hauteur des plots. Cette étude montre des nouvelles possibilités de contrôle de la croissance des réseaux de FCDs en induisant un assemblage hiérarchique de multiples FCDs, parfois asymétrique, et avec des FCDs d'excentricité variable (voir la figure 4.3.2).

CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

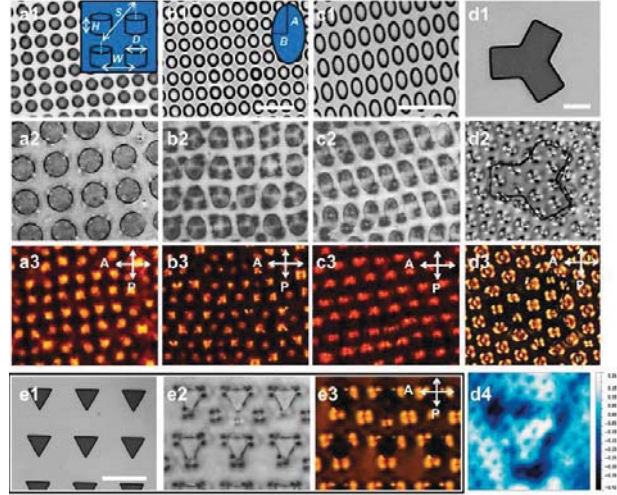


FIGURE 4.3.2 – Formation de réseaux FCDs sur des plots de  $SU - 8$  avec une hauteur  $1\mu m$ , de tailles et de formes variables. Images optiques vues de dessus des piliers de  $SU - 8$  (a1-e1). Images optiques des plots vues de dessus et des textures des défauts sans polariseurs (a2-e2) et avec polariseurs croisés (a3-e3). Barre d'échelle correspond à  $20\mu m$  (a-e). (a) Plots de forme circulaire de diamètre  $D = 50\mu m$ , distance centre-à-centre  $W = 8.5\mu m$  et la distance diagonale centre-à-centre  $S = 12\mu m$ . (b) Plots de forme elliptique, la longueur du grand axe est  $2A = 6.2\mu m$ , la longueur du petit axe est  $2B = 5.2\mu m$ ,  $W = 7.4\mu m$  et  $S = 12.2\mu m$ . (c) Plots de forme elliptique avec  $2A = 7\mu m$ ,  $2B = 3.4\mu m$ ,  $W = 6.3\mu m$  et  $S = 11.8\mu m$ . (d) Plots en forme de Y avec trois branches de même longueur égale à  $30\mu m$ . (e) Plots en forme de triangle avec une valeur d'arête égale à  $10\mu m$ . L'épaisseur de la couche smectique varie entre  $\sim 7\mu m$  (a-c) et  $\sim 10\mu m$  (d-e). (d4) Profil d'AFM des défauts apparus sur les plots en forme de Y avec des branches latérale de  $30\mu m$ . [Honglawan, 2013]

Dans les diverses études citées jusqu'alors, les auteurs ont étudié des films de CL en interaction avec un substrat structuré et mentionnent une forte dépendance des caractéristiques des FCDs et de leur organisation avec l'épaisseur du film. D'autres chercheurs ont choisi d'utiliser des systèmes avec des interfaces courbées présentant un gradient d'épaisseur pour étudier l'empilement de FCDs ; nous noterons au passage que c'est une caractéristique que nous retrouvons dans le ménisque des FLSs.

Dans ce contexte, Beller et al. en 2013 [Beller, 2013], ont étudié l'assemblage de FCDs générés dans le ménisque d'un CL en phase  $SmA$  entourant une bille de silice (diamètre :  $5\mu m$ ) déposée sur un substrat favorisant un ancrage planaire (voir la figure 4.3.3 (a), (b), (c)). Ils ont montré

#### *CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES*

---

qu'un tel empilement de FCDs avec des hyperboles divergentes peut être obtenu en imposant des conditions d'ancrage hybrides. Plus généralement, ils démontrent que les interfaces courbées offrent un moyen d'induire une variation spatiale de l'excentricité des FCDs (voir la figure 4.3.3 (e)), conduisant à des structures complexes pouvant servir à l'assemblage de matériaux technologiquement importants. Qui plus est, grâce aux propriétés optiques de chaque FCD, les réseaux de FCDs organisés radialement, comme c'est le cas pour certaines structures en forme de fleurs, pourraient efficacement concentrer la lumière vers un point central, pour des applications optiques et photovoltaïques.

CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

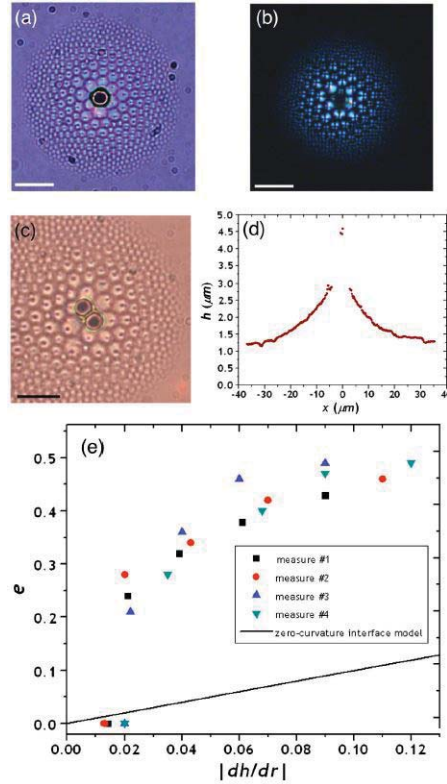


FIGURE 4.3.3 – (a) Texture d’un assemblage de FCDs de  $SmA$  obtenu autour d’une bille de silice de  $5\mu m$  de diamètre traitée pour induire un ancrage homéotrope, Image de microscopie optique sans polariseur (La barre d’échelle correspond à  $10\mu m$ ). (b) Même image entre polariseurs croisés. (c) Autre exemple de texture en forme de fleur autour de 2 billes. Image de microscopie optique sans polariseur (La barre d’échelle correspond à  $10\mu m$ ). (d) Profil de l’interface  $Air - CL$  autour de l’inclusion colloïdale : graphe de la hauteur du film smectique en fonction de la distance par rapport à la bille. (e) Courbe de l’excentricité des ellipses en fonction de la pente locale de l’interface  $Cl - Air$  mesurée dans quatre directions radiales différentes. La ligne pleine correspond à l’excentricité donnée par le modèle tiré de la référence [Kléman et Lavrentovich, 2000]. On peut constater que ce modèle n’est pas vraiment en bon accord avec les résultats expérimentaux. [Beller, 2013]

Un article original de Serra et al. [Serra, 2015] montre que le réseau de FCDs qui se développe autour des microplots présente une texture en forme de fleur, assez analogue avec celle rencontrée pour les yeux de certains invertébrés. Ces derniers sont constitués de plusieurs centaines de

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

microlentilles capables de focaliser la lumière et disposées sur une interface courbée. Dans la texture en fleur mentionnée par Serra et al., chaque FCD constitue une microlentille à gradient d'indice dont la taille peut être contrôlée par la courbure et l'épaisseur de la couche de CL smectique. Les auteurs montrent que ces FCDs constituent des lentilles convergentes : à l'aide du microscope, l'image d'une lettre P est formée au travers des différentes microlentilles dans des plans focaux différents.

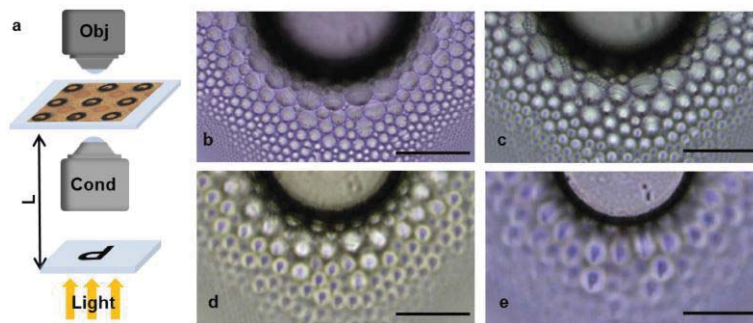


FIGURE 4.3.4 – Effets de lentille les FCDs smectiques ayant une texture de fleurs. (a) Schéma de principe pour montrer l'effet de microlentille. La lettre P est écrite sur une lame de verre placée à une distance  $L \approx 140mm$  du microscope. (b) Texture de fleurs des FCDs. (c) et (e) L'image de P à travers les micro-lentilles smectiques. Les plus petites lettres P sont plus au moins visibles à une hauteur  $h = 8\mu m$  en (c) les grandes lettres P sont clairement visibles à  $h = 20\mu m$  en (d) et les plus grandes sont visibles et très distordues à  $h = 35\mu m$  de (e). La barre d'échelle correspond à  $50\mu m$ . [Serra, 2015]

Les FCDs changent graduellement de taille et d'excentricité avec la distance radiale aux bords des plots ; il en résulte une distance focale variable des micro-lentilles allant de quelques micromètres, pour les plus petits FCDs, à quelques dizaines de micromètres pour les plus gros localisés à proximité du plot.

Dans la figure 4.3.5 (a) et (b), les images montrent des plots isolés entourés d'une couronne de FCDs sur la gauche (avec une courbure négative) et des plots connectés par le réseau de FCDs sur la droite (zone médiane entre deux plots). Les FCDs à mi-chemin entre les plots sont sur un point de selle caractérisé par une courbure gaussienne négative. Les auteurs mettent en avant différents avantages par rapport aux réseaux de microlentilles décrits dans la littérature :

- Ce réseau est auto-assemblé en une étape par une interface courbée ; le rayon de courbure de ces « yeux composés » peut être ajusté par la courbure de l'interface et la forme des plots.



## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

- Les lentilles présentent une distribution de taille et d'excentricité (grosse taille et forte excentricité près des plots) liées à la variation de la courbure interfaciale.
- Ces micro-lentilles possèdent des profondeurs de champ variables, caractéristique prometteuse pour la reconstruction d'images en 3D.
- Ces lentilles sont sensibles à la polarisation de la lumière.
- Cet « œil composé » smectique peut être reconfiguré par un protocole de recuit (chauffage et refroidissement) autour de la température de transition de phase.

En bref, les FCDs se forment avec des films de cristaux liquides lamellaires ayant des conditions d'ancrage hybride avec une excentricité et une distribution de taille dépendant fortement de la courbure de l'interface et également de la forme des plots.

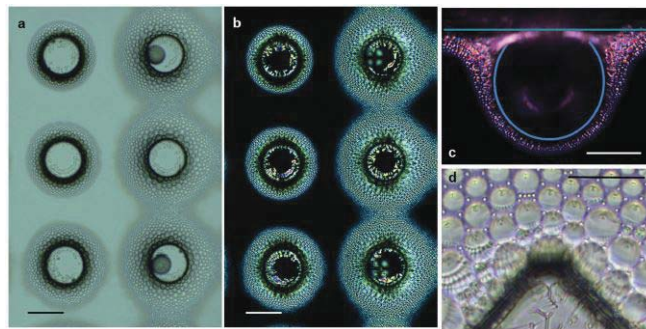


FIGURE 4.3.5 – Exemples d'assemblages du réseau de FCDs. (a) Image optique en lumière blanche sans polariseur. (b) entre polariseurs croisés montrant des plots isolés sur la gauche et des plots connectés par le réseau de FCDs sur la droite. (c) Une forme différente de réseau de FCDs apparaît entre un plot et un mur (dont la position est approximativement indiquée par la ligne bleue en haut de l'image), avec une modulation de la taille des FCDs. (d) Détails du réseau régulier des FCDs autour de l'angle d'un plot ayant une base carrée. Les barres d'échelle sont de  $100\mu\text{m}$  en (a, b) et de  $50\mu\text{m}$  en (c, d). [Serra, 2015]

Ce dernier aspect a été étudié récemment plus en détail par Gharbi et al. [Gharbi, 2015b]. Les auteurs ont exploré différents assemblages de réseaux de FCDs, révélant que leur structure interne ainsi que leur taille, leurs emplacements et la distribution des défauts sont une fonction de la courbure de l'interface (courbure interfaciale gaussienne positive, négative ou nulle). Ils ont caractérisé les structures observées en fonction de la topographie de la surface libre et de la force d'ancrage sur le substrat.

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

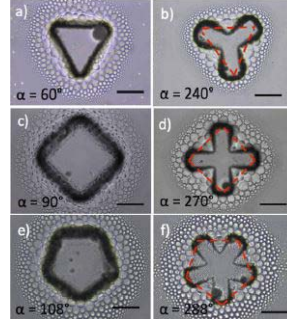


FIGURE 4.3.6 – Images de microscopie optique de la texture en fleur observées autour de plots ayant différentes formes géométriques. Dans tous les cas, la surface du plot induit un ancrage planaire dégénéré. Selon la forme du plot, les FCDs s’organisent de différentes manières. Les sections transversales des plots sont (a) triangulaires, (c) carrées et (e) pentagonales. Les textures florales se forment également autour de géométries plus compliquées avec divers nombre de coins intérieurs où les sections transversales des piliers sont (b) des étoiles à trois branches, (d) à quatre branches et (f) à cinq branches. Les plots ont une taille latérale d’environ  $100\mu m$  et une hauteur de  $40\mu m$ , de taille comparable aux plots cylindriques discutés ci-dessus. Les barres d’échelle correspond à  $50\mu m$ . [Gharbi, 2015b]

Alors que les plus grands FCDs sont situés dans les régions les plus épaisses des films, leur distribution de taille n’est cependant pas trivialement liée à la hauteur. Les mêmes auteurs ont également étudié la disposition des FCDs autour de plots de formes complexes (voir la figure 4.3.6 ci-dessus). Les arrangements de FCDs sont perturbés près des plots, mais sont qualitativement similaires loin de ceux-ci car les effets de confinement des parois et des champs de courbure associés deviennent négligeables. Cette possibilité de façonner l’organisation spatiale des défauts FCDs dans une variété hiérarchique d’assemblage en manipulant la courbure de l’interface ouvre la voie à la conception de nouveaux dispositifs optiques prometteurs, tels que, par exemple, les yeux composés que nous avons évoqués précédemment.

Nous noterons que dans leur article de 2015 Gharbi et al. [Gharbi, 2015b] ont étudié aussi la structure interne des défauts à proximité des plots. L’ellipse des domaines toriques de coniques focales (TFCDs) est ancrée sur le substrat, avec des conditions d’ancrage planaire, et le noyau des défauts forme une hyperbole pointant vers l’interface  $CL - Air$  avec une direction d’inclinaison à l’opposé du plot (voir la figure 4.3.7 (a) et (b)). De tels assemblages ont des propriétés optiques originales (réseau de microlentille décrit dans ce chapitre)

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

déterminées par la taille des défauts et la courbure du film.

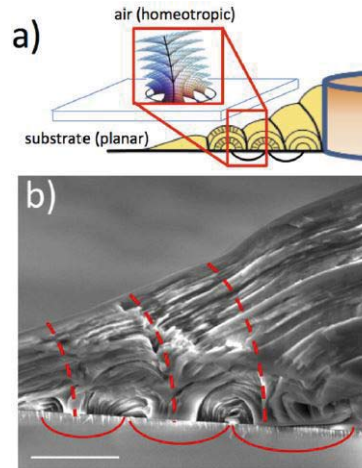


FIGURE 4.3.7 – (a) Schéma représentant la géométrie des coniques focales toriques. Image en MEB prise en coupe transversale du film smectique de 8CB autour d'un plot. La paroi du plot est sur la droite (non visible). Nous distinguons des ellipses (lignes rouges courbées) et des hyperboles (lignes rouges pointillées) des TFCDs, ces dernières pointant vers l'extérieur. [Gharbi, 2015b]

En effet, c'est la flexion des couches à l'intérieur de chaque FCD qui module l'indice de réfraction local ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) et induit cet effet de lentille. Comme discuté dans ce chapitre, la régularité du réseau de TFCDs résulte entre autres de la courbure de l'interface, de la géométrie de la structure de confinement, de l'épaisseur du film, de la constante élastique de déformation en éventail des couches smectiques et de l'énergie d'ancrage sur le substrat.

L'ensemble des études discutées dans ce chapitre montrent clairement que, sur un substrat solide, l'ancrage est un paramètre déterminant dans l'apparition des FCDs. Jusqu'à présent, seule la phase  $SmA$  a été étudiée et, à notre connaissance, aucune étude n'a mentionné le comportement de phases  $SmC(C^*)$  sur des substrats structurés par des canaux ou des plots. Or, dans la première partie de ce travail, nous avons discuté d'un possible rôle de l'ancrage planaire sur le contour du cadre qui sert à fabriquer les films suspendus, dans la formation des FCDs dans le ménisque. Dans le but de mieux élucider l'importance du substrat dans le mécanisme de formation de ces structures, il nous est donc apparu important d'explorer les propriétés de mouillage des phases  $SmC(C^*)$  sur des substrats solides structurés.

Dans la mesure où les défauts que nous observons dans le ménisque de FLS de phase  $SmC(C^*)$  présentent de fortes analogies avec les FCDs mentionnés

## CHAPITRE 4. GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉPÔT DE COUCHE MINCE DE CRISTAL LIQUIDE SUR LES SUBSTRATS SOLIDES

---

dans les articles de la littérature, nous allons dans cette deuxième partie étudier le comportement de phases  $SmA$ ,  $SmC$  et  $SmC^*$  sur des substrats structurés. Les principaux objectifs de cette partie sont les suivants :

- Préparer des substrats structurés avec des plots pour étudier le comportement de différentes phases smectiques. Pour cela nous avons dû apprendre les techniques de lithographie ainsi que des techniques expérimentales associées à l'étude des cristaux liquides sur ce substrat (microscopie électronique notamment). Le chapitre 5 de cette partie est consacré à la description des différentes techniques de préparation et de caractérisation des échantillons.
- Reproduire les résultats obtenus dans la littérature avec la phase  $SmA$  (influence de l'ancrage) et surtout étendre l'étude aux phases  $SmC(C^*)$  de nos composés déjà étudiés dans la géométrie FLS. Le chapitre 6 sera consacré aux résultats expérimentaux obtenus avec les différentes phases smectiques sur ce type de substrat structuré. Ces résultats serviront à discuter les différences et analogies entre la géométrie FLS et la géométrie substrat structuré.

## Chapitre 5

# Méthodes et Techniques expérimentales

---

Comme décrit dans le chapitre précédent, le dépôt de couche mince de cristal liquide sur un substrat de verre est très étudié depuis des décennies. Avec l'utilisation relativement récente de substrats structurés, une nouvelle étape est franchie puisque le dépôt d'une couche mince de cristal liquide va conduire à la formation de motifs bien organisés. Dans ce travail, notre démarche a été de considérer le lien entre ces motifs organisés apparus sur ces supports structurés et les motifs déjà observés sur la géométrie des films librement suspendus. En effet, ce type de substrats structurés nous est apparu comme un système intéressant pour mettre en évidence les paramètres importants dans la formation de ces motifs et aussi pour comparer le mécanisme d'apparition des FCDs dans ces deux géométries. Ce chapitre présente la méthode de lithographie qui permet de préparer les substrats structurés ainsi que les techniques expérimentales associées à l'étude des motifs des cristaux liquides déposés sur ces substrats.

### 5.1 Lithographie

La lithographie, du Grec « Lithos » (pierre) et « Graphein » (écrire), signifie littéralement « Écrire dans la pierre ». Dans le domaine de la microélectronique, la lithographie est l'étape au cours de laquelle les éléments du circuit ou dispositif à fabriquer vont pouvoir être définis sur plaquette de silicium (ou de verre comme dans notre cas). Cette étape est généralement suivie d'une étape de gravure afin de transférer les motifs sur la plaquette (de silicium ou de verre). La lithographie optique, ou photolithographie, est la technique majoritairement employée par les fabricants de semi-conducteurs en raison de sa capacité de production à fort volume. Dans notre cas, il s'agit simplement de produire un réseau de plots cylindrique sur un substrat de

verre. Nous aborderons dans cette partie uniquement les aspects élémentaires de la photolithographie.

La photolithographie s'organise suivant un processus en deux étapes. Dans un premier temps, nous allons « dessiner » les motifs que nous cherchons à réaliser, pour les transférer sur le substrat désiré dans un deuxième temps. Il est possible d'imaginer de très nombreux protocoles différents pour réaliser une micro/nano-structure particulière. Il existe de nombreuses techniques différentes pour chacune de ces deux étapes. Mais en fin de compte, toutes s'articulent les unes aux autres selon ce schéma : lithographie puis transfert du motif.

### **5.1.1 Principe général**

La lithographie correspond à la première étape de ce processus au cours duquel, est dessiné le motif recherché. Le terme « lithographie » ne désigne donc pas une technique en particulier, mais regroupe au contraire un ensemble de procédés qui diffèrent entre eux selon la méthode employée pour réaliser le dessin du motif. Seule la lithographie optique a été employée au cours de ce travail de thèse, c'est pourquoi, seule cette technique sera décrite ici.

La lithographie consiste à réaliser une empreinte du motif souhaité dans un film de matière sensible à un rayonnement particulier (Résine ou PDMS), qui dépend de la méthode utilisée. Dans notre cas, nous avons utilisé une méthode optique qui utilise une source UV, et qui est composée de trois grandes étapes, comme illustré dans la figure 5.1.1 au dessous :

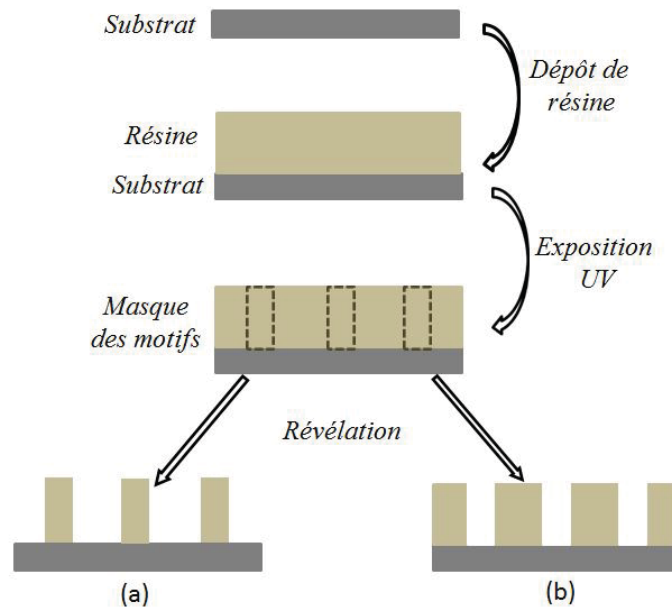


FIGURE 5.1.1 – Schéma de principe général des étapes de lithographie optique. Après la révélation, l'image de droite (b) montre le résultat d'un procédé « négatif » ; l'échantillon schématisé sur l'image de gauche (a) est obtenu par un procédé « positif ».

1- Sur l'échantillon, à structurer, est déposée par enduction centrifuge à la tournette (spin-coating) une couche la plus homogène possible d'un film photosensible, communément appelé résine dans notre cas.

2- L'échantillon est ensuite exposé au rayonnement UV. Sous l'action de ce rayonnement, les propriétés physico-chimiques de la résine, seront modifiées. C'est véritablement lors de cette étape d'exposition que l'on définit le motif à transférer : en « éclairant » sélectivement la surface photosensible au travers d'un masque, on définit deux régions aux propriétés bien différentes.

3- L'échantillon est ensuite révélé dans un solvant spécifique. Suivant le protocole utilisé, le révélateur peut éliminer sélectivement la zone soumise au rayonnement lors de l'exposition ou, au contraire, celle qui n'a pas été exposée.

## 5.1.2 Description de la lithographie Optique

L'exposition en lithographie optique consiste à éclairer brièvement l'échantillon avec une lampe UV au travers d'un masque. On projette donc l'ombre du masque sur l'échantillon. Du point de vue des applications, la

lithographie optique est essentiellement destinée aux motifs dont la taille caractéristique est comprise entre  $1\mu m$  et  $1mm$ .

Les masques les plus répandus sont constitués d'une plaque de quartz, transparente aux UV, sur laquelle est déposée une couche de chrome qui reproduit, à l'échelle 1/1, le motif que l'on veut réaliser. Le masque est solidaire d'une platine mobile par rapport à l'échantillon. Le motif présent sur le masque est alors positionné précisément par rapport à l'échantillon.

Lorsque le processus mis en œuvre fait appel à plusieurs étapes de lithographie, comme c'est souvent le cas pour une structure un peu complexe, il est alors nécessaire de se donner des repères bien caractéristiques. Une fois le masque positionné à la verticale de la région désirée, celui-ci est approché de la résine. Au cours de l'exposition, l'ensemble du masque est éclairé par un faisceau UV : on projette sur la résine l'ombre du motif qui figure à la surface du masque. Là où le quartz est nu, l'échantillon est éclairé, et la résine sera impressionnée par les UV, tandis que sous les zones chromées, elle ne le sera pas.

On parlera de masque en champ clair lorsque les motifs sont définis dans la couche absorbante et de masque en champ sombre lorsque les motifs à imprimer sont ajoutés dans la couche absorbante (voir la figure 5.1.2 ci-dessous).

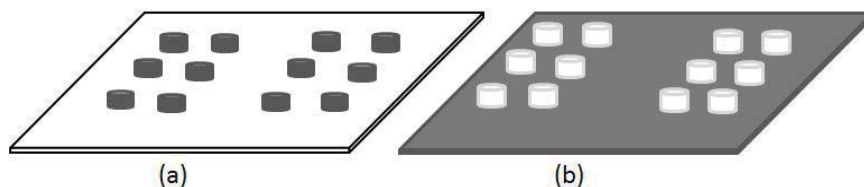


FIGURE 5.1.2 – Représentation schématique de deux types de masques utilisés lors des étapes de la photolithographie : (a) champ clair et (b) champ sombre.

### 5.1.3 Réalisation des plots

Dans cette section, nous décrivons les étapes suivies pour créer les structures de plots sur notre substrat de verre. Au cours de ce travail, nous avons réalisé des plots à partir de films de la résine *SU8* – 3025 ayant une épaisseur de  $40\mu m$  (l'épaisseur du film de la résine déposé sur le substrat correspondra à l'épaisseur des plots). Le diamètre de ces plots est égal à  $100\mu m$  avec une distance entre deux plots de  $300\mu m$ . Pour réaliser ces plots avec les caractéristiques mentionnées ci-dessus nous avons dû jouer sur les



paramètres ajustables ; et après quelques essais préliminaires, nous avons pu obtenir des motifs réguliers et répétables. Les étapes du protocole de fabrication des échantillons s'organisent de la façon suivante (figure 5.1.4) :

1. Nettoyage du substrat en verre par trempage dans un bain d'acide sulfochromique (formule chimique :  $H_2SO_4 - (K_2/Na_2)Cr_2O_7$ ), durant 24 heures afin d'enlever toutes traces de composés organiques. Rinçage abondant à l'eau ultra-pure, puis séchage.
2. Le substrat de verre est placé sur la tournette et couvert de résine époxy *SU8 - 3025* (Résine *SU8 - 3025*, vendu par Micro Chem) puis mis en rotation à  $2000\text{tours}/\text{min}$  pendant  $40\text{s}$ .
3. La plaque de verre avec la couche de résine de  $40\mu\text{m}$  d'épaisseur est placée sur une plaque chauffante à  $T = 95^\circ\text{C}$  pendant  $15\text{min}$  à  $20\text{min}$  : cette étape de chauffage appelée « Soft Bake » est destinée à éliminer une partie du solvant encore présent dans la résine.
4. Après refroidissement à température ambiante, la plaque est placée dans l'enceinte UV (en anglais « UV-Kub ») pour une pré-exposition afin que le film mince de résine ne subisse pas de fissure sous l'effet des chocs thermiques brusques lors de l'exposition UV avec le masque.
5. Le masque est fixé sur la couche de résine. L'échantillon est exposé aux rayons UV à 100% (référence de la puissance maximum) pendant  $20\text{s}$ . Après cette exposition, un autre cycle de « Soft Bake », est réalisé à la même température pendant une durée de  $5\text{min}$ .
6. L'échantillon est mis à tremper dans un bain de solvant appelé "developer" pendant  $10\text{min}$  avec agitation manuelle puis est rincé à l'isopropanol. Si lors de ce rinçage l'isopropanol se trouble pour former un liquide blanc cela signifie qu'il reste de la résine entre les plots sur le substrat de verre et il faut donc le remettre dans le bain de « developer ».
7. La dernière étape, est ce que l'on appelle le « Hard Bake », qui consiste à mettre le substrat gravé sur une plaque chauffante à la température  $200^\circ\text{C}$  pendant  $20\text{min}$ .

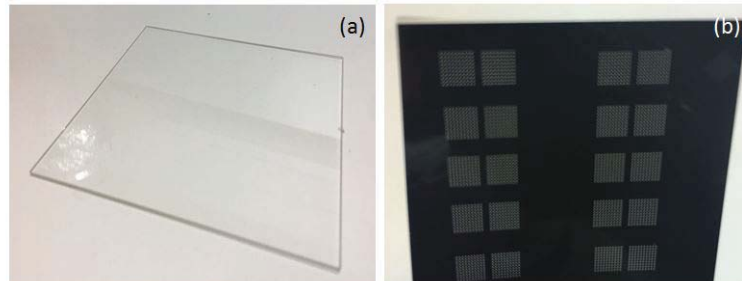


FIGURE 5.1.3 – Photos des dispositifs utilisés pendant l'étape 4. La plaque de Quartz ainsi que le masque.

Les étapes de ce processus permettent la réalisation des plots souhaités sur le substrat de verre, comme nous allons le voir ci-après. Ce protocole est issu des préconisations du fournisseur de résine que nous avons du affiner (réglage du temps d'exposition, de la puissance, etc.) afin d'optimiser la qualité des plots obtenus.

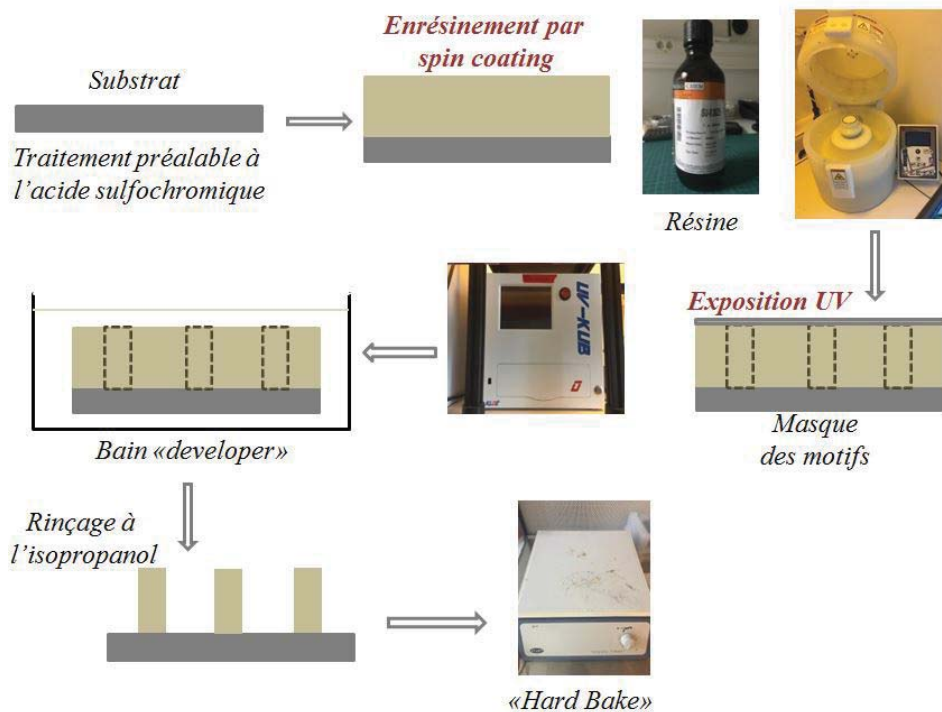


FIGURE 5.1.4 – Schéma représentatif des principales étapes suivies pour la photolithographie avec des paramètres ajustés au substrat de verre utilisé.

## 5.2 L'ancrage : Conditions aux limites sur le substrat

Les conditions d'ancrage du cristal liquide sur un substrat sont connues depuis longtemps pour déterminer l'organisation moléculaire par propagation dans le volume de l'échantillon [Oswald et Pieranski, 2002]. Ainsi, en présence d'un substrat hydrophile les molécules de CL en forme de bâtonnets seront orientées parallèlement au substrat (maximisation de la surface de contact). À l'inverse, un substrat hydrophobe induira une orientation perpendiculaire des molécules (minimisation de la surface de contact). On parlera respectivement d'ancrage planaire (voir la figure 5.2.1 (b)) ou homéotrope 5.2.1 (a)). Si on combine deux surfaces, ayant chacune un traitement différent de l'une à l'autre, on aura un ancrage hybride (voir la figure 5.2.1 (c)). À noter que lorsque l'énergie d'interaction entre la paroi et les molécules est largement supérieure à toutes les autres énergies mises en jeu, on parle d'ancrage fort.

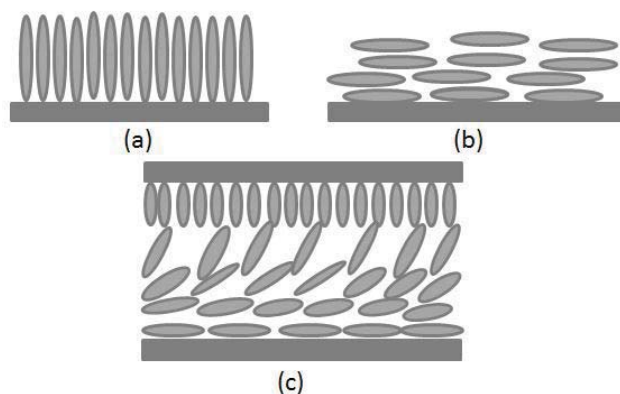


FIGURE 5.2.1 – Représentation schématique des principaux types d'ancrages sur des substrats solides. (a) Ancrage Homéotrope. (b) Ancrage Planaire. (c) Ancrage Hybride.

Les substrats sur lesquels nous avons réalisé nos plots sont en verre (hydrophile), qui est connu pour donner un ancrage planaire du CL. Par ailleurs, sur la surface des plots de résine SU8 l'ancrage du CL est aussi planaire. Nous avons souhaité pouvoir varier l'ancrage afin d'étudier l'influence de ce dernier sur la nature des défauts observés sur un film mince de CL déposé sur ces substrats structurés. Pour ce faire, on peut par exemple réaliser un traitement de surface à l'aide d'un agent chimique appelé « Sigma-Cote », ce dernier réagit avec les groupes silanol de surface sur le verre pour produire un film mince hydrophobe de façon à orienter les molécules

de cristal liquide perpendiculairement à la surface de verre traitée (ancrage homéotrope, figure 5.2.1 (a)).

Dans une première procédure, nous avons réalisé une « silanisation » de la plaque de verre pour la rendre hydrophobe avant la réalisation des plots. Dans ce cas, le procédé de lithographie n'a pas fonctionné en raison d'une mauvaise adhésion de la résine sur le substrat hydrophobe. Pour cette raison, nous avons développé une nouvelle procédure de traitement de surface à l'aide du « Sigma-Cote » après la réalisation des plots. Étant donné que le traitement de surface est basé sur la formation de groupes silanols à la surface du verre, il ne sera effectif que sur le substrat de verre et pas sur les plots de résine. Ainsi, ce type de traitement nous permettra de conserver un ancrage planaire sur la surface latérale des plots en résine tandis que l'ancrage sera homéotrope sur le substrat de verre. Dans le chapitre expérimental, nous étudierons la texture de couches minces de CL sur ces substrats structurés avec, respectivement, (i) un ancrage planaire sur le verre et sur les plots ou alors, (ii) un ancrage homéotrope sur le verre et planaire sur les plots.

## 5.3 Observations et Caractérisations des échantillons

Afin de connaître et de comprendre le système étudié, il est essentiel de caractériser les motifs obtenus. Grâce à diverses techniques que nous allons présenter ici, les plots gravés sur les supports de verre ainsi que la couche mince de cristal liquide déposée sur ces derniers ont pu être observés.

### 5.3.1 Microscopie Électronique à Balayage « MEB »

La Microscopie Électronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec une résolution latérale et une profondeur de champ supérieure à la microscopie optique. C'est une technique très performante qui consiste à utiliser des électrons à la place des photons ce qui permet d'avoir une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. Elle est très utilisée pour déterminer les morphologies d'une très grande variété de matériaux.

Au cours de cette étude, les observations MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope *FEI Quanta 200* avec une tension d'accélération allant de  $200V$  jusqu'à  $30kV$  (voir la figure 5.3.1). Nous avons choisi d'observer les échantillons avec un vide modéré couramment appelé « pression Environnementale ». Cette condition de vide convient bien à la nature

## *CHAPITRE 5. MÉTHODES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES*

---

de notre échantillon de cristal liquide thermotrope afin ne pas induire de transition de phases et donc de modifier les structures observées.

La microscopie électronique à balayage est basée sur les différentes interactions entre un volume donné du matériau à analyser et les électrons qui sont produits au niveau de la cathode (faisceau incident d'électrons primaire). L'image finale bidimensionnelle de la surface du matériau est formée par récupération des électrons secondaires et leur synchronisation avec le balayage du faisceau incident. Le contraste de l'image permet de rendre partiellement compte de la nature du matériau.



FIGURE 5.3.1 – Microscopie électronique à balayage modèle FEI Quanta 200.

## Chapitre 6

# Résultats et Discussion

---

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les techniques ainsi que les méthodes expérimentales utilisées dans cette partie de la thèse. En particulier, la technique de photolithographie qui est bien adaptée à la préparation des substrats structurés permettant de contrôler les structures de FCDs. Étant donné les nombreuses analogies entre la zone de défauts 2D dans les ménisques des films suspendus et les FCDs observés dans les films libres de cristaux liquides sur substrat, nous avons décidé d'étudier le développement des défauts sur un substrat structuré pour les phases  $SmA$  et  $SmC^*$ .

À noter que l'analyse des travaux antérieurs réalisés dans le chapitre 4 a révélé plusieurs études en phase  $SmA$  mais aucune en phase  $SmC^*$ . Les principaux objectifs de ce chapitre sont d'étudier l'influence de l'ancrage sur l'apparition des FCDs en phase  $SmA$  et  $SmC^*$ , d'analyser la topographie de l'interface par la technique de « PSI » et la comparer avec celle du ménisque dans les films suspendus. Enfin, nous discuterons ces résultats de façon à faire ressortir les similitudes et les différences entre ces deux géométries et nous verrons quel est l'apport de ces résultats dans la compréhension des mécanismes d'apparition des défauts dans les films librement suspendus.

### 6.1 Résultats : Influence des conditions aux limites sur la géométrie des plots

#### 6.1.1 Ancrage Hybride : « Planaire-Homéotrope »

Nous rappelons que la condition d'ancrage hybride correspond à un ancrage planaire des molécules mésogènes sur le substrat de verre alors qu'un ancrage homéotrope est présent à la surface libre smectique. Les affinités chimiques entre le verre "brut" et la plupart des cristaux liquides

thermotropes induisent naturellement un ancrage planaire des mésogènes. Dans ces conditions, il n'a pas été nécessaire d'effectuer un traitement chimique particulier des substrats de verre.

Nous commençons par l'étude de la phase  $SmA$  avant d'aborder le cas de la phase  $SmC$ .

#### 6.1.1.1 Cristal liquide en phase $SmA$

Dans cette section, nous exposons la méthode ainsi que les résultats obtenus pour un cristal liquide en phase  $SmA$  ( $8CB$ ) avec un ancrage planaire sur le substrat de verre structuré par des plots. Tout d'abord, nous allons décrire la méthode pour le dépôt du CL  $8CB$  sur le substrat structuré. Ensuite, nous présentons les résultats de la microscopie optique, du MEB (voir la sous-section 5.3.1) ainsi que les résultats de « PSI » (voir section 2.3.2, du chapitre 2.3.2 de la partie I).

### — Microscopie Optique Polarisée « MOP » et Microscopie Électronique à Balayage « MEB »

La microscopie optique, nous a permis en premier lieu de vérifier la qualité des plots gravés sur le substrat en verre, et dans un deuxième temps, d'analyser les structures complexes apparaissant autour des plots. Étant donné que le verre induit spontanément un ancrage planaire, aucun traitement chimique du substrat n'est nécessaire pour obtenir ce type d'ancrage. Comme l'ont montré des études antérieures sur la phase  $SmA$ , c'est la présence de deux conditions d'ancrage antagonistes (ancrage planaire sur le substrat et ancrage homéotrope avec l'air) qui induit l'apparition des FCDs [Choi, 2004].

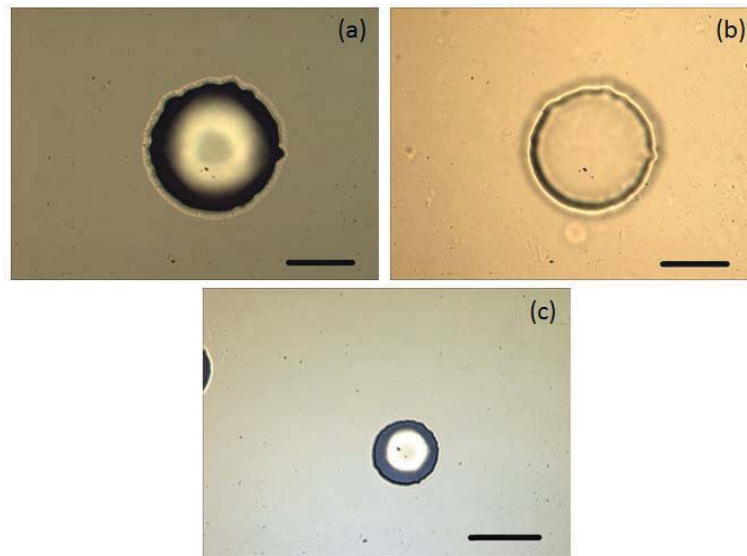


FIGURE 6.1.1 – Images de microscopie optique des plots. (a) Image en mode réflexion polariseurs décroisés. La barre d'échelle de  $50\mu m$  correspond au rayon du plot. (b) Image en mode transmission polariseurs décroisés. La barre d'échelle de  $50\mu m$  correspond au rayon du plot. (c) Image en mode réflexion polariseurs décroisés. La barre d'échelle de  $100\mu m$  correspond au diamètre du plot.

La figure 6.1.1 correspond à des images de microscopie optique montrant un plot sur le substrat de verre avant le dépôt de CL. Cette technique nous permet de vérifier les caractéristiques des plots : plots cylindriques de  $100\mu m$  de diamètre avec une distance centre-à-centre de  $300\mu m$  (voir la figure 6.1.2). La hauteur est d'environ  $40\mu m$ , elle est fixée par les conditions expérimentales lors du dépôt du film de résine *SU - 8*.

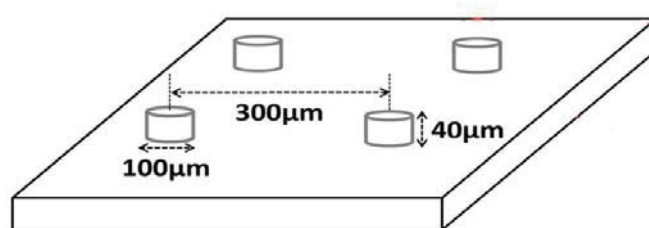


FIGURE 6.1.2 – Représentation schématique des plots gravés sur le substrat de verre avec leurs caractéristiques.



Nous détaillons le protocole de dépôt du cristal liquide *8CB* sur le substrat structuré (le protocole est inspiré des travaux de Gharbi et al. [Gharbi, 2015b]).

Le protocole de dépôt est le suivant :

1. Nous chauffons le substrat de verre à  $T_{Iso} = 60^{\circ}\text{C}$  et nous déposons une petite quantité de *8CB* à l'aide d'une petite spatule.
2. Nous étalons le CL sur les plots par passage d'une lamelle de microscope qui nous sert à racler la surface de façon à homogénéiser l'épaisseur du film de CL. C'est une opération macroscopique pas très contrôlée.
3. Nous diminuons la température à  $T_{SmA-N} = 33.5^{\circ}\text{C}$  et nous laissons l'échantillon à cette température durant  $30\text{min}$ . Cette étape de refroidissement lent avec maintien à la  $T_{SmA-N}$  favorise le développement des structures régulières et leur mise à l'équilibre.
4. Nous diminuons encore la température jusqu'à atteindre la température ambiante (environ  $25^{\circ}\text{C}$ ).

Le film de cristal liquide et ses structures est alors prêt pour l'analyse par MOP et MEB.

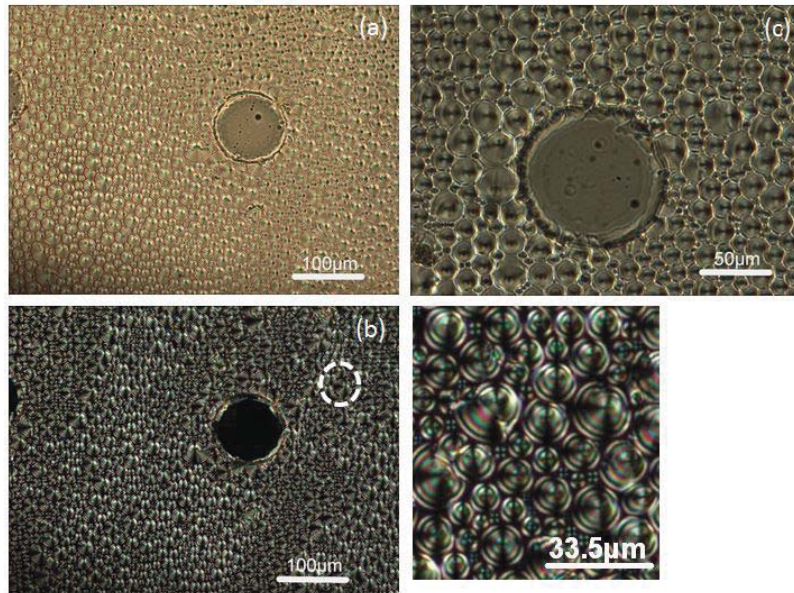


FIGURE 6.1.3 – Images en microscopie optique (du composé 8CB à  $T = 30^{\circ}C$ ). (a) Image en mode transmission polariseurs décroisés. (b) Image en mode transmission polariseurs croisés. (c) Image en mode réflexion polariseurs décroisés. Pour (a) et (b) la barre d'échelle correspond au diamètre du plot or pour (c) la barre d'échelle correspond au rayon du plot. La figure en bas à droite est le zoom de la partie encerclée de (b) où les croix de malte sont bien visibles.

Dans la figure 6.1.3 ci-dessus, nous observons un assemblage de FCDs qui forme un réseau de « cercles d'Apollonius » [Kim, 2011]. Les coniques focales les plus grandes sont organisées en réseau quasi compact où les interstices sont comblés par des coniques focales de plus petites tailles (quelques microns de diamètre) bien visibles sur la figure 6.1.3 (c). C'est cette structure constituée d'un pavage de cercle qui est connue sous le nom de « cercle d'Apollonius » [Meyer, 2009] comme le montre la figure 6.1.4 ci-dessous. À noter dans chaque conique focale, la présence d'une croix de Malte déformée et légèrement excentrée. Ce type de texture est tout à fait conforme à ce qui est observé dans la littérature pour le 8CB [Kim, 2011; Serra, 2015].

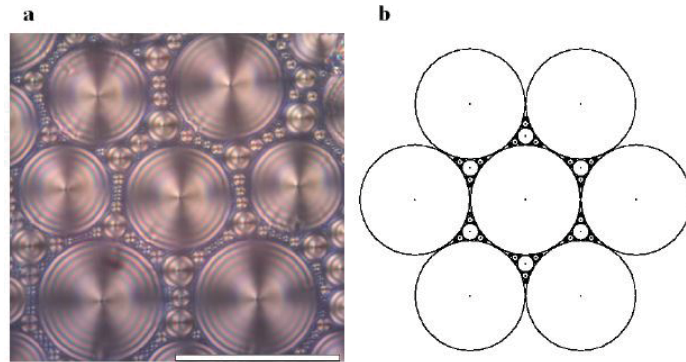


FIGURE 6.1.4 – (a) Observation par microscopie optique d’un assemblage de cercles d’Apollonius pour un échantillon de 8CB. (b) Assemblage de cercles d’Apollonius montrant quatre générations de tailles obtenue par simulation numérique. La barre d’échelle correspond à  $100\mu m$ . [Meyer, 2009]

À l’aide de la microscopie électronique à balayage, nous observons la forme des plots avant le dépôt du CL (voir la figure 6.1.5 (a)) et nous vérifions que les plots sont bien cylindriques avec un diamètre identique de la base au sommet. Après le protocole de dépôt du CL, nous avons un ménisque entourant chaque plot comme le montre la figure 6.1.5 (b).

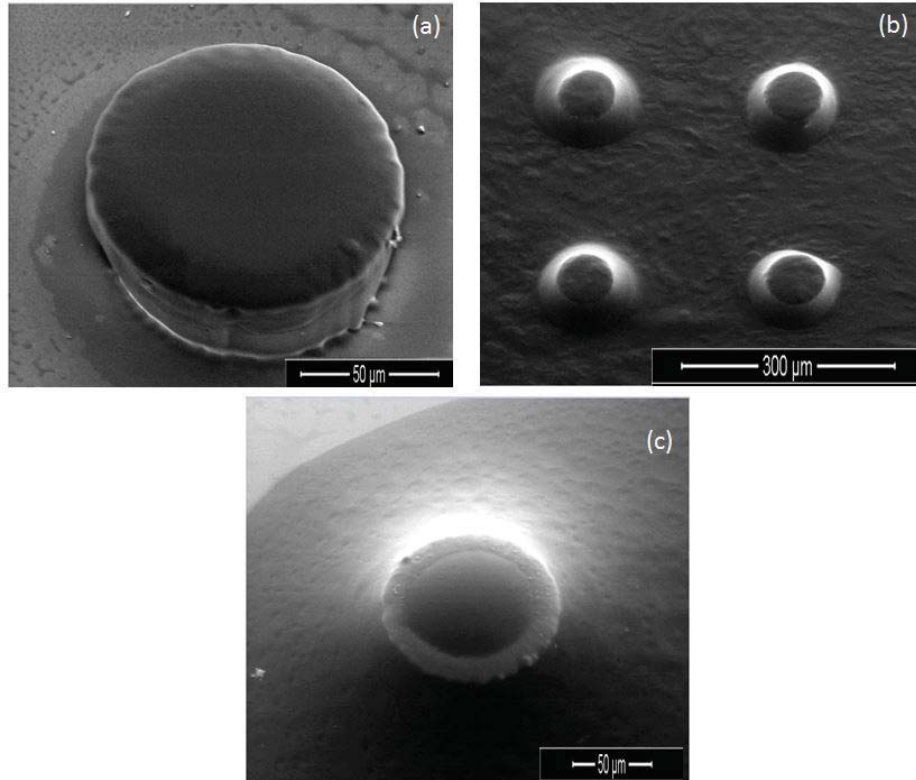


FIGURE 6.1.5 – Images de MEB à pression environnementale (pression fixée à  $130 Pa$ ). (a) Forme du plot en vue de dessus (grossissement  $X1500$ ). (b) Vue de dessus du ménisque de  $8CB$  entourant les plots (image réalisée avec un angle d'inclinaison de  $28^\circ$  et un grossissement  $X300$ ). (c) Image du ménisque de  $CL$  entourant un plot (image réalisée avec un angle d'inclinaison de  $28^\circ$  et un grossissement  $X1000$ ).

En agrandissant au voisinage d'un plot (voir la figure 6.1.5 (c)), il apparaît que la surface de ce ménisque est décorée par des zones de dépressions associées à la présence de domaines circulaires comme montré par l'étude de Gharbi et al. [Gharbi, 2015b]. Cette étude préliminaire par microscopie optique et microscopie électronique à balayage nous permet de confirmer les résultats de la littérature sur la phase  $SmA$ . Pour aller plus loin dans la caractérisation de la topographie de l'interface  $CL - Air$  en phase  $SmA$ , nous procédons à une étude par interférométrie « PSI ». Nous nous focaliserons dans la suite sur l'influence de la nature de la phase ( $SmA$  ou  $SmC^*$ ) et de l'ancrage sur le substrat pour tenter de comprendre leurs rôles dans l'apparition des FCDs.

— Interférométrie à Décalage de Phase « PSI : Phase Shifting Interferometry »

Les mesures PSI montrent que les franges d'interférence sont très déformées sur chacun des FCDs. Les franges forment des parties d'arcs plus au moins arrondis (voir la figure 6.1.6 (b)), assez similaires à celles observées dans la géométrie des films suspendus au niveau du réseau 2D des zones les plus épaisses du ménisque (voir la figure 3.1.13 (b)). Le profil 3D qui en résulte, révèle que l'interface  $Sm - Air$  dans cette zone consiste en un ensemble régulier de dépressions et de collines présentant une structure semblable à des « alvéoles en nid d'abeille » (voir la figure 6.1.6 (a), (d)).

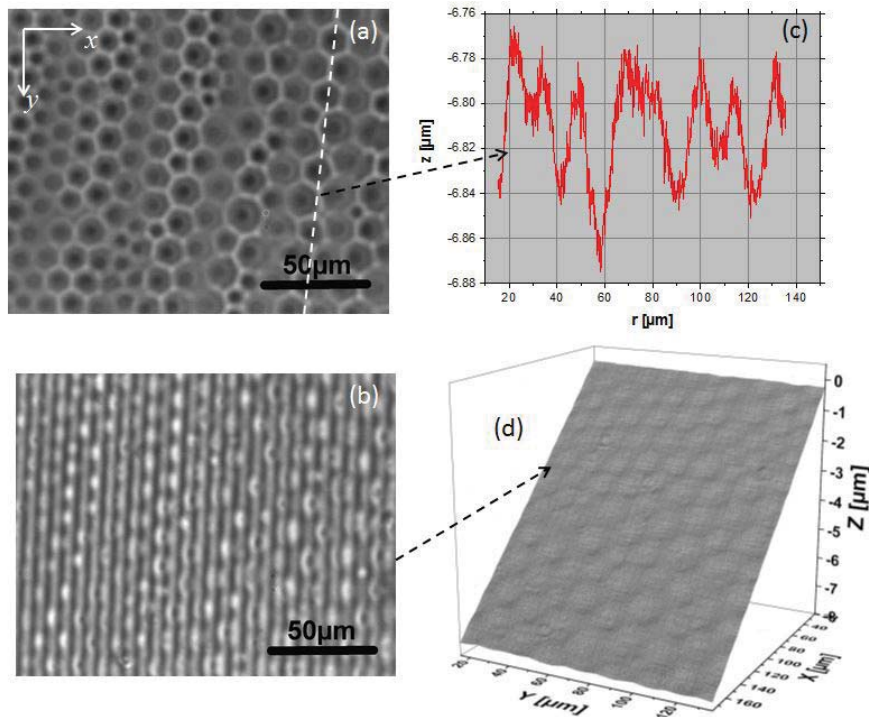


FIGURE 6.1.6 – Caractérisation des coniques focales dans le ménisque autour d'un plot (composé  $8CB$ ,  $T = 25^{\circ}C$ , phase  $SmA$ ). (a) Image optique en mode réflexion lumière blanche de la structure ordonnée des FCDs autour des plots. (b) Interférogramme correspondant à (a). (c) Profil de la coupe oblique correspondant aux pointillés blancs tracés en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de PSI via une série d'interférogrammes (un des interférogrammes est donné en (b)).

Le graphe de la figure 6.1.6 (c) donne le profil de l'interface  $Sm - Air$

au niveau de la ligne pointillée de la figure 6.1.6 (a). Les parois des alvéoles de la figure 6.1.6 (a) correspondent aux points les plus hauts alors que la zone sombre dans une alvéole est associée à une dépression. Les minima de la courbe correspondent aux emplacements des domaines sombres dans la figure 6.1.6 (a), c'est-à-dire que chaque dépression est liée à la présence d'une conique focale. Les amplitudes des dépressions varient de 60 à 100nm en fonction du diamètre des alvéoles (dépressions plus faibles dans les petites alvéoles). Le gradient d'épaisseur augmente de gauche à droite sur les images de la figure 6.1.6 (a), (b) et (c).

Ces résultats sont reproductibles et similaires pour le même cristal liquide comme le montre la figure 6.1.7 ci-dessous. La morphologie du réseau peut varier légèrement par la taille des FCDs en fonction de la distance par rapport aux plots (et donc de l'épaisseur du CL).

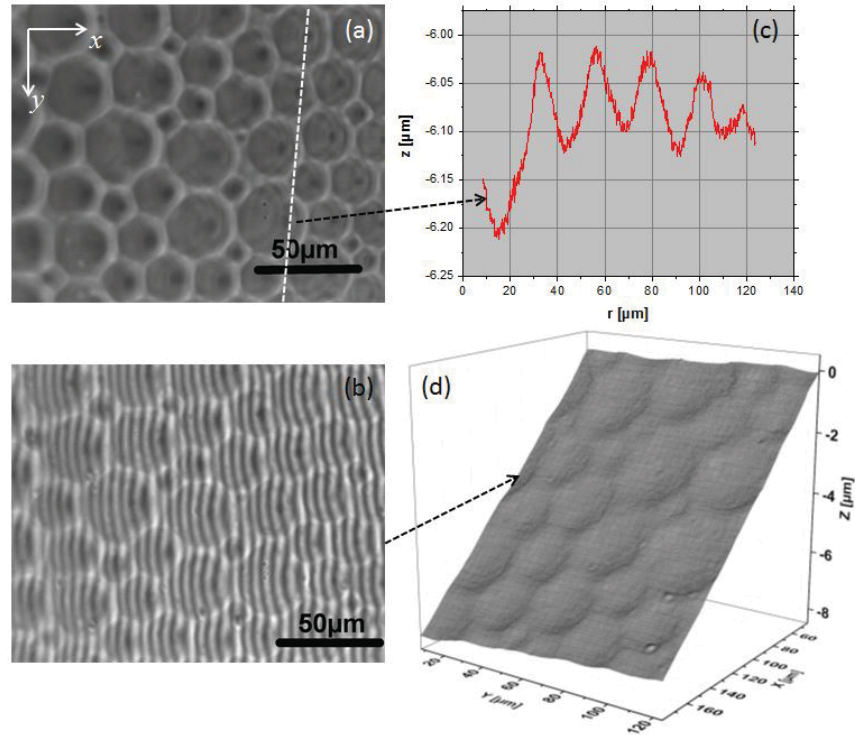


FIGURE 6.1.7 – Caractérisation des FCDs dans le ménisque autour d'un plot d'un nouvel échantillon dans une zone plus proche du plot que pour la figure 6.1.6 (composé  $8CB$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ). (a) Image en microscopie optique en lumière blanche. Les centres des FCDs apparaissent comme des domaines circulaires. (b) Interférogramme correspondant. (c) Profil en  $z$  obtenu le long de la ligne pointillée blanche tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de la PSI (b). Dans cette région, le ménisque présente une surface constituée d'un réseau de creux et de bosses organisées de type «alvéole en nid d'abeille».

La figure 6.1.7 (a) donne l'image optique du réseau de FCDs de grandes tailles qui se développent dans la zone la plus épaisse auprès des plots (le plot le plus proche est en dehors du champ de la photo, à quelques microns du bord à gauche). La figure 6.1.7 (b) correspond à l'interférogramme. Le profil de l'interface donné par la figure 6.1.7 (c) est réalisé selon la ligne pointillée blanche de la figure 6.1.7 (a) : il révèle des amplitudes de déformation de l'ordre de  $100nm$  . Le profil 3D obtenu à partir des données de PSI correspond à une structure de type « d'Alvéoles en nid d'abeille » assez bien organisées. Nous noterons qu'entre les FCDs de grandes tailles, il existe des FCDs de plus petites tailles : ce réseau de FCDs est assez polydisperse quand il se développe dans les zones les plus épaisses (à comparer avec la figure 6.1.6

correspondant à une zone plus mince).

Cette étude de PSI en phase  $SmA$ , nous a permis de montrer que l'interface  $CL - Air$  comporte des « alvéoles en nid d'abeille » associées à la présence de FCDs où les dépressions varient de 60 à 100nm en fonction de la distance au plot. En effet, à proximité des plots où l'épaisseur de CL est maximale, le diamètre des domaines focaux est plus grands (20 – 30µm) et la dépression associée est plus importante (de l'ordre de 100nm). À plus grande distance des plots, le diamètre des FCDs diminue et devient de l'ordre de 10 – 15µm et la dépression associée est d'environ 50nm.

### 6.1.1.2 Cristal liquide en phase $SmC^*$

Avant de procéder aux observations de microscopie optique et électronique, nous commençons par décrire le protocole de dépôt du cristal liquide en phase  $SmC^*$  (composé  $ZLI3488$ ).

1. Nous chauffons le substrat jusqu'à atteindre la température de la phase isotrope  $T_{Iso} = 100^\circ C$ . Nous déposons une petite quantité à l'aide d'une spatule du  $ZLI3488$  sur la surface structurée du substrat, puis nous homogénéisons l'épaisseur de cristal liquide à l'aide d'une lamelle.
2. La température est diminuée jusqu'à atteindre la température de transition  $T_{SmA-SmC^*}$ . L'échantillon est maintenu à  $T_{SmA-SmC^*} = 66^\circ C$  pendant 30min et nous observons pendant ce temps la formation des FCDs en microscopie optique.
3. Nous diminuons la température jusqu'à la température ambiante en phase  $SmC^*$ .

À noter que le protocole sera le même pour tous les cristaux liquides  $SmC^*$  utilisés dans cette seconde partie.

Nous présentons, respectivement les résultats de microscopie optique et électronique et ensuite ceux d'interférométrie à décalage de phase « PSI ».

## — Microscopie Optique Polarisée « MOP » et Microscopie Électronique à Balayage « MEB »

Après application du protocole de préparation de l'échantillon, nous procédons aux observations au microscope optique polarisée. La figure 6.1.9



donne la texture observée autour des plots. Comme pour la phase  $SmA$ , nous retrouvons un réseau de coniques focales dont la taille varie avec l'épaisseur de CL. Sur la figure 6.1.9 (b) obtenue en réflexion avec les polariseurs décroisés, une tache sombre dans chaque FCD est nettement visible, en particulier dans celles de petites tailles. Sur les figures 6.1.9 (c) et (d) enregistrées en transmission entre polariseurs croisés, nous observons une croix de malte correspondant à la tache sombre dans chaque FCD de petite taille (le centre de la croix de malte correspond à la tache sombre de la figure 6.1.9 (b)).

Ces résultats suggèrent que les domaines de coniques focales observés sont du même type que pour la phase  $SmA$ , où les couches smectiques se plient pour former des points singuliers, tous disposés en deux coniques conjugués : une ellipse à la base d'un domaine de conique focale et d'une branche d'hyperbole traversant l'un des foyers de l'ellipse (c'est la branche d'hyperbole qui correspond à la tache sombre au centre de chaque FCD et au centre de la croix de malte si les polariseurs sont croisés comme illustré dans la figure 6.1.8 ci-dessous) [Smalyukh, 2003].

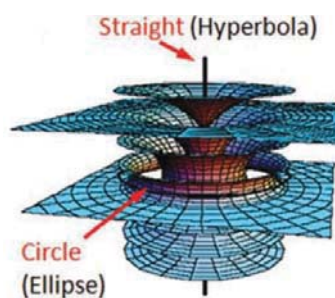


FIGURE 6.1.8 – Représentation schématique d'un défaut de type conique focale torique à base circulaire. Les couches smectiques sont très fortement déformées au niveau de la singularité, représentée ici par une ligne noire verticale mais qui, dans les cas les plus courants, est une branche d'hyperbole incurvée. [Kim, 2011]

Nous constatons que dans certaines zones (plutôt d'épaisseurs importantes), les structures deviennent plus complexes (voir la zone entourée d'une ligne pointillée dans la figure 6.1.9 (b)). Dans ce cas, nous n'avons plus une simple croix de malte dont le centre coïncide approximativement avec le centre du domaine, mais une structure plus complexe ressemblant à la structure d'une « coquille Saint-Jacques » (structure avec des stries qui convergent vers un point localisé sur un bord du domaine). Pour les figures 6.1.9 (c) et (d), nous observons un mélange entre des FCDs présentant des croix de maltes et d'autres formes de structures plus complexes comme des

« coquilles Saint-Jacques » ou encore des textures ressemblant à des « fleurs ». Dans la figure 6.1.9 (d), le gradient d'épaisseur augmente diagonalement de gauche à droite, le plot est dans la partie droite (en dehors de la zone photographiée).

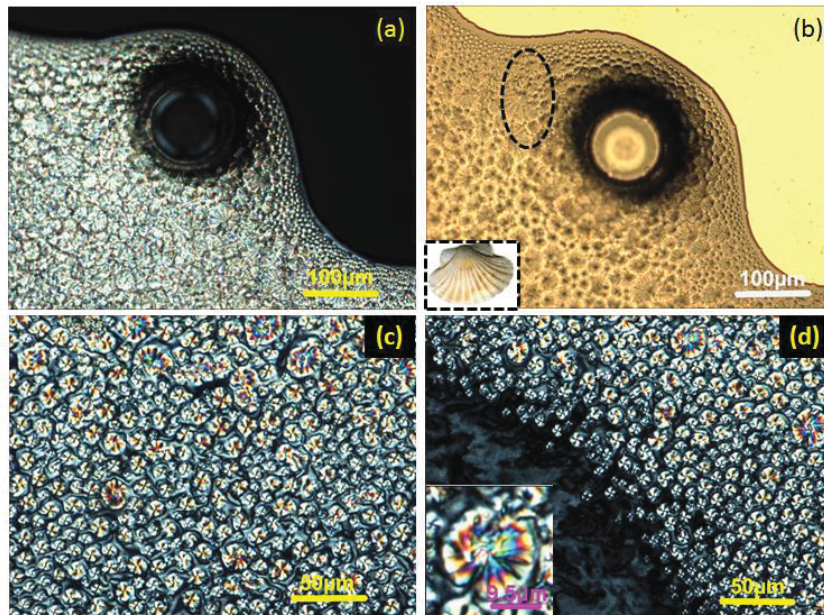


FIGURE 6.1.9 – Images en microscopie optique polarisée. (a) Image en mode transmission polariseurs croisés. (b) Image en mode réflexion polariseurs décroisés. La barre d'échelle correspond à  $100\mu m$ . (d) et (c) Images enregistrées en transmission et entre polariseurs croisés. Les motifs en forme de croix de Malte au centre des domaines circulaires sont caractéristiques des FCDs [Kim, 2011]. La figure insérée en bas à gauche de l'image (d) est un zoom effectué sur un domaine présentant une structure en forme de "coquille St Jacques". Cette dernière est caractérisée par des stries radiales qui convergent plus ou moins au centre du domaine. (Composé ZLI3488,  $T = 25^{\circ}C$  ).

La présence de ces taches sombres a également été mentionnée dans les références [Beller, 2013 ; Serra 2015] pour des FCDs formées sur des interfaces smectiques courbées au voisinage de « plots » en phase  $SmA$ . Dans notre cas, il semble que la présence de structures plus complexes type « coquilles Saint-Jacques » ou « fleurs » soient une caractéristique réservée à la phase  $SmC^*$ . En effet, elles n'ont jamais été observées en phase  $SmA$  dans toutes nos expériences.

Nous présentons maintenant nos observations effectuées en MEB et qui sont reportées sur la figure 6.1.10 :

- La figure 6.1.10 (a), montre l'ensemble du ménisque de CL entourant le plot.
- Les figures 6.1.10 (b), (c) et (d) permettent de visualiser les dépressions plus au moins régulières associées à la présence des FCDs. Nous noterons que sur les images (b) et (c), des structures complexes en forme de coquille ou de fleur sont nettement visibles à la base du ménisque (voir zone entourée par la ligne pointillée), ce qui suggère que ces stries correspondent à une ondulation de l'interface. D'après la figure 6.1.10, ces structures sont plutôt situées juste avant le ménisque ou au tout début du ménisque, donc plutôt dans une zone de gradient d'épaisseur peu important (voir les cercles en pointillés noirs sur les figures 6.1.10 (b) et (c)).

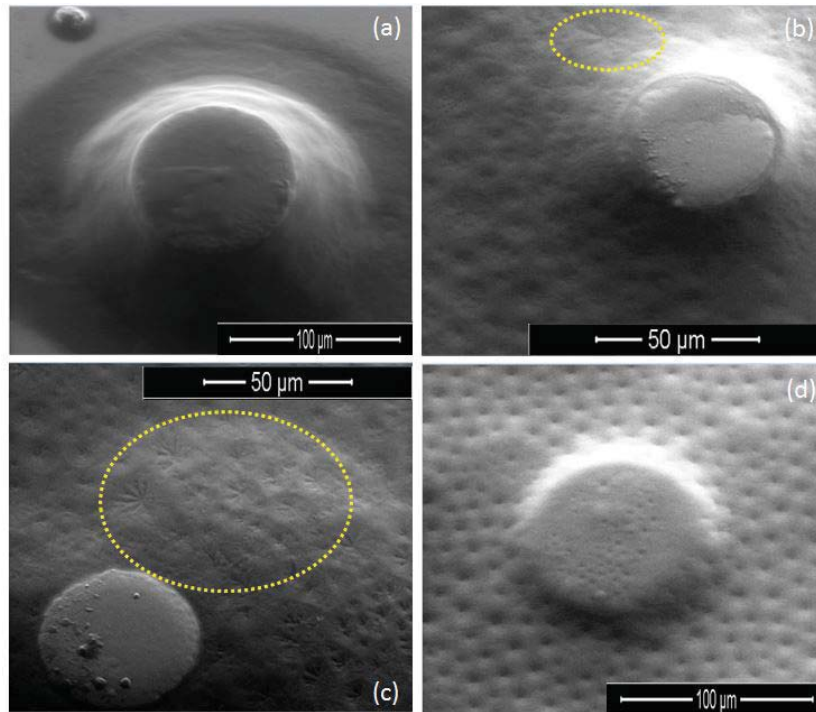


FIGURE 6.1.10 – Images en MEB à pression environnementale fixée à  $130 Pa$  en phase  $SmC^*$ . (a) Forme du plot vue de dessus (grossissement  $X1000$ , réalisée avec un angle  $32^\circ$ ). (b) et (c) Vues de dessus des défauts coniques en forme de « coquille de Saint-Jacques » sur le ménisque de  $ZLI3488$  entourant les plots (un grossissement  $X1000$ ). (d) Image en vue de dessus (avec un grossissement  $X1000$ , réalisée avec un angle de  $32^\circ$ ). Les cercles pointillés mettent en évidence des structures complexes de FCDs observées autour d'un plot.

Ces deux techniques de microscopie, nous montrent déjà que les coniques focales mises en évidence dans la phase  $SmC^*$  sont plus complexes que celles observées en phase  $SmA$ .

### — Interférométrie à Décalage de Phase « PSI : Phase Shifting Interferometry »

Après la description des résultats de la microscopie optique et électronique, nous caractérisons ces échantillons par interférométrie afin d'explorer la topographie de ces surfaces modulées. Les mesures de PSI montrent que les franges d'interférence sont très déformées (voir la figure 6.1.11 (b)) et assez similaires à celles observées dans la géométrie des

films libres au niveau du réseau 2D dans les zones les plus épaisses du ménisque. Le gradient d'épaisseur augmente de droite à gauche sur les images, le plot est dans la zone à gauche où l'épaisseur est importante.

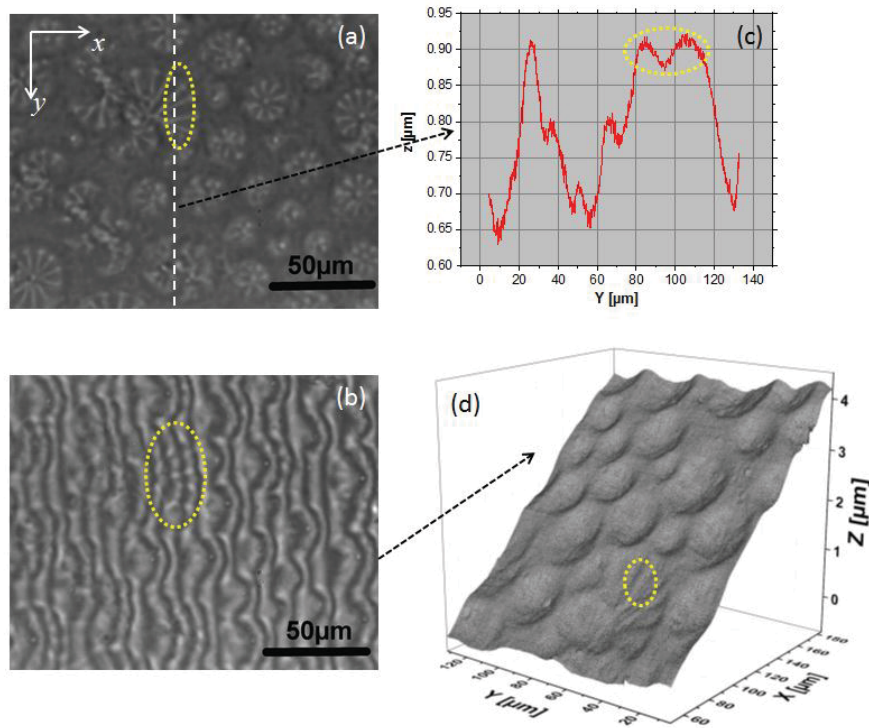


FIGURE 6.1.11 – Caractérisation des FCDs dans le ménisque autour d'un plot ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) pour le cristal liquide *ZLI3488* en phase  $SmC^*$ . (a) Image en microscopie optique obtenue en lumière blanche. Nous distinguons des textures inhabituelles au sein des FCDs ressemblant à des fleurs (stries divergeantes par rapport à un point central). (b) Interférogramme correspondant. (c) Profil en  $z$  obtenu le long de la ligne pointillée blanche tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de la PSI (b). Dans cette région, le ménisque présente une topographie complexe avec des cratères de différents diamètres dont certains sont structurés par des stries (voir la zone indiquée par la ligne pointillée jaune).

Le profil 3D qui en résulte révèle que l'interface  $SmC^* - Air$ , dans cette zone consiste en un ensemble irrégulier de dépressions avec des stries radiales linéaires par rapport à un point central (voir la figure 6.1.11 (d)). Cette structure de FCDs ressemblant à une fleur est une observation nouvelle sur ce type de substrat solide structuré.

Notons que l'appellation utilisée par Serra et al. [Serra, 2015] « Flower texture » et que nous avons traduite par « texture en forme de fleur » dans le chapitre 4 désigne l'ensemble de la structure formée par les coniques focales autour d'un plot. Ici, c'est une seule conique focale qui ressemble à une fleur avec ses pétales. Ce même terme de fleur désigne donc deux structures très différentes.

La figure 6.1.11 (c) correspond à la coupe réalisée selon la ligne blanche en pointillée de la figure 6.1.11 (a), elle montre des variations de la hauteur de l'interface de l'ordre de  $300nm$ . Sur cette même figure, nous distinguons deux pics voisins ayant une amplitude d'environ  $50nm$  (voir zone encadrée par la ligne pointillée jaune). Ces deux pics correspondent à deux stries voisines divergentes, comme indiqué sur la figure 6.1.11 (a)-(d).

À ce stade, nous pouvons raisonnablement penser que la présence de ces nouvelles structures (fleurs, coquilles Saint-Jacques) sont spécifiques à la phase  $SmC^*$  dans la mesure où elles ne sont jamais observées en phase  $SmA$ . Afin de vérifier la reproductibilité de ce type de structure, la phase smectique  $C^*$  du  $SCE - 9$  et du  $SCE - 12$  a aussi fait l'objet d'une étude de leur topographie de surface. Nous observons pour l'image optique de la figure 6.1.12 (a), que les coniques focales apparaissent sous forme de domaines circulaires sombres en forme de « fleur ».

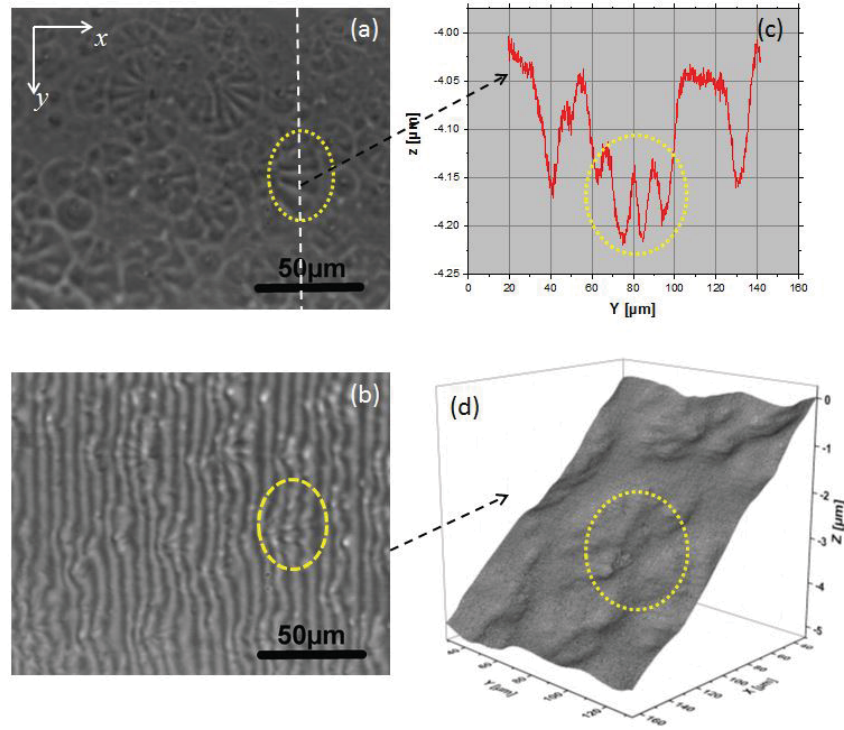


FIGURE 6.1.12 – Caractérisation des FCDs dans le ménisque autour d'un plot ( $T = 25^{\circ}C$ , pour le  $SCE - 9$ , phase  $SmC^*$ ). (a) Image en microscopie optique obtenue en lumière blanche montrant des formes inhabituelles de FCDs. Ces dernières sont similaires à celles observées avec l'échantillon de  $ZLI3488$ . (b) Interférogramme correspondant. (c) Profil en  $z$  obtenu le long de la ligne pointillée blanche tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de la PSI (b). Dans cette région, le ménisque présente un profil complexe non ordonné présentant des cratères dans lesquels l'interface ondule (stries radiales).

L'interférogramme correspondant à la figure 6.1.12 (b) montre des modulations similaires à celles de la figure 6.1.11 (b). La reconstruction 3D de l'interface (voir la figure 6.1.12 (d)) met là aussi en évidence une surface très bosselée de cette zone épaisse du ménisque. Les dépressions ne forment pas un réseau périodique contrairement à ce qui est observé pour le  $8CB$  avec une texture très régulière de type « Alvéoles en nid d'abeille » (voir la figure 6.1.6 (d)). La figure 6.1.12 (c) correspond à la coupe réalisée selon la ligne blanche en pointillée de la figure 6.1.12 (a), elle montre des variations de hauteur de l'interface de l'ordre de  $200nm$  du même ordre de grandeur que ce qui a été obtenu avec le  $ZLI3488$ .

### 6.1.2 Ancrage non Hybride : « Homéotrope-Homéotrope »

Dans cette section nous réalisons la même étude que précédemment mais avec un ancrage homéotrope sur le substrat de verre. Pour ce faire, nous devons procéder à un traitement chimique pour modifier les propriétés d'ancrage du CL sur ce dernier.

Comme expliqué dans la section 5.2, nous utilisons une solution d'un organo-polysiloxane chloré dans l'heptane (« SigmaCote » vendu par Sigma-Aldrich), qui forme un film mince sur le verre par liaison covalente. Sigmacote réagit avec les groupes silanol ( $Si - OH$ ) de la surface du verre pour produire un film neutre et hydrophobe. Dans notre cas, nous avons utilisé ce produit après la technique de photolithographie c'est-à-dire après l'impression des plots (en résine  $SU - 8\ 3025$ ). En effet, la résine utilisée étant hydrophile, elle ne s'imprime pas sur une surface hydrophobe (nous avons essayé de réaliser le traitement de surface avec le SigmaCote avant la procédure de photolithographie mais la résine n'a pas adhéré sur la surface traitée).

Le détail du protocole de traitement de la surface du verre comportant les plots (à réaliser sur substrat propre et sec) est résumé ci-dessous :

1. Nous immergeons la surface de verre dans la solution de Sigma-cote pure quelques minutes. La réaction est quasi-instantanée. (La solution est conservée pour une réutilisation).
2. Le substrat de verre traité est séché à l'air à température ambiante sous une hotte.
3. Rinçage du substrat à l'eau pour enlever les sous-produits de la réaction avant utilisation.

Les protocoles de dépôt des cristaux liquides (respectivement  $8CB$  et  $ZLI3488$ ) décrits dans la sous-section précédente 6.1.1 sont repris à l'identique. Les échantillons sont ensuite étudiés par MOP, MEB et enfin PSI.

#### 6.1.2.1 Cristal liquide $SmA$

Comme dans la sous-section précédente, nous procédons à la présentation des résultats, selon le même ordre chronologique.

La figure 6.1.13 montre un plot entouré de CL en transmission entre polariseurs croisés. Nous observons une croix noire qui correspond aux directions des polariseurs croisés et chaque branche de la croix est séparée par une zone plus claire. Cette image s'interprète facilement comme de la



biréfringence induite par la courbure de l'interface  $SmA-Air$  autour du plot. Dans cette géométrie homéotrope sur le substrat (et à l'interface  $CL-Air$ ), il n'y a absolument aucune trace de focale conique en phase  $SmA$ .

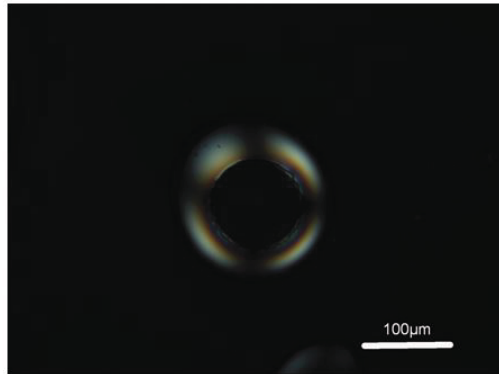


FIGURE 6.1.13 – Image obtenue en microscopie optique du  $8CB$  à  $T = 25^{\circ}C$  autour d'un plot sur un substrat de verre avec un ancrage homéotrope (en mode transmission entre polariseurs croisés).

Ce résultat est en parfait accord avec la littérature [Gharbi, 2015b] où toutes les études en phase  $SmA$  ont montré que la génération des FCDs sur un substrat solide est possible uniquement avec des conditions d'ancrage hybride (planaire sur le substrat et homéotrope à l'interface  $CL-Air$ ).

Dans ce contexte, nous avons décidé d'étudier les composés  $ZLI3488$  et  $SCE-9$  au microscope optique aussi bien dans la phase  $SmA$  que dans la phase  $SmC^*$  afin de mettre en évidence d'éventuelles différences de comportement avec le  $8CB$  largement étudié dans la littérature. Nous suivons le protocole habituel de dépôt de  $CL$  sur la surface des plots traitée pour induire un ancrage homéotrope. Pour ces deux composés, la figure 6.1.14 confirme que nous n'avons aucune trace des coniques focales en phase  $SmA$  et que la surface du ménisque est totalement lisse.

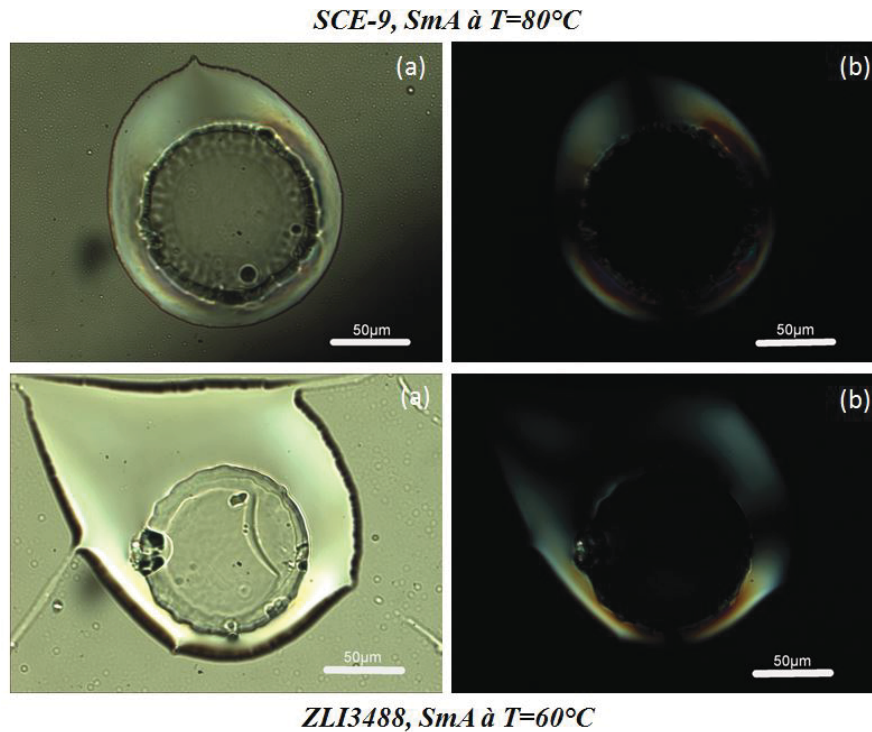


FIGURE 6.1.14 – Images en microscopie optique polarisée du ménisque du cristal liquide *SCE* – 9 autour d’un plot avec ancrage homéotrope sur le verre, à  $T_{SmA} = 80^{\circ}\text{C}$ . (a) Image obtenue en mode transmission polariseurs décroisés. (b) Image enregistrée en mode transmission polariseurs croisés. Pour le composé *ZLI3488* à  $T_{SmA} = 60^{\circ}\text{C}$  (a) Image en mode transmission polariseurs décroisés. (b) Image en mode transmission polariseurs croisés. Le ménisque pour ces deux composés est parfaitement lisse, sans aucun défaut de type FCDs.

Les observations précédentes confirment le fait que pour un cristal liquide *SmA* avec un ancrage homéotrope, les FCDs n’apparaissent pas. La présence d’un ancrage hybride est donc une condition absolument nécessaire à l’obtention de FCDs en phase *SmA* en accord avec les résultats de la littérature [Gharbi, 2015b].

Dans la section suivante, nous allons généraliser notre étude au comportement de la phase *SmC\** avec un ancrage homéotrope.

### 6.1.2.2 Cristal liquide *SmC\**

Un cristal liquide *SmC\** avec un ancrage homéotrope sur le substrat de verre et à la surface libre se rapproche de la géométrie d’un FLS et n’a,

à notre connaissance, fait l'objet d'aucune étude dans la littérature. Nous commençons par l'investigation du composé *ZLI3488* en microscopie optique polarisée, puis en microscopie électronique à balayage, et enfin par « PSI » pour détecter d'éventuelles modulations de la surface.

— Microscopie Optique  
Polarisée « MOP » et Microscopie Électronique à  
Balayage « MEB »

En microscopie optique, nous observons des structures similaires à celles obtenues avec le même composé mais sur un substrat avec un ancrage planaire. Les figures 6.1.15 (a) et (b), montrent des structures très complexes présentant des FCDs dans la phase  $SmC^*$ .

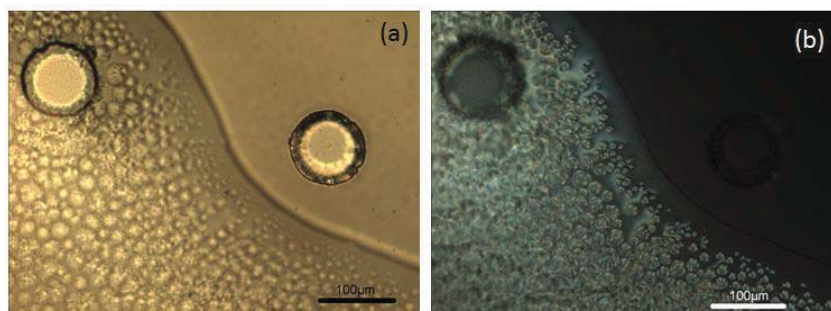


FIGURE 6.1.15 – Images de microscopie optique polarisée du composé *ZLI3488*,  $T = 25^\circ C$  en phase  $SmC^*$  autour d'un plot avec un ancrage homéotrope sur le substrat. (a) Image en mode transmission polariseurs décroisés. (c) Image en mode transmission polariseurs croisés. Structures mélangées entre la signature habituelle des FCDs en croix de Malte, la forme de « Coquille Saint-Jacques » ainsi que celle en forme de fleur décrites précédemment.

Ces résultats montrent que les conditions d'apparition des FCDs dans la phase  $SmC^*$  diffèrent de la phase  $SmA$ . En effet pour la phase  $SmA$ , la présence d'un ancrage hybride est une condition nécessaire pour l'apparition des FCDs. Nos résultats restent en accord avec ceci puisque dans la phase  $SmA$  du composé *ZLI3488* il n'y a pas de FCDs. Par contre la figure 6.1.15 montre qu'en phase  $SmC^*$  l'ancrage hybride n'est pas une condition nécessaire pour générer des FCDs.

La présence de FCDs est confirmée par les images enregistrées en microscopie électronique à balayage « MEB » comme le montre la figure 6.1.16

où une texture en picos (voir la figure 6.1.16 (b), (c)), caractéristiques des FCDs, est clairement visible. Pour la figure 6.1.16 (a), nous avons une vue d'ensemble de 4 plots voisins entourés par une couche de cristal liquide. Les dépressions associées à la présence des FCDs sont particulièrement visibles sur les figures 6.1.16 (b) et (c) et sont vraiment très similaires à celles observées sur la figure 6.1.10 obtenue avec un ancrage planaire. À noter que cette même texture en picos est également bien présente en phase *SmA* dans des conditions d'ancrage hybride [Gharbi, 2015b].

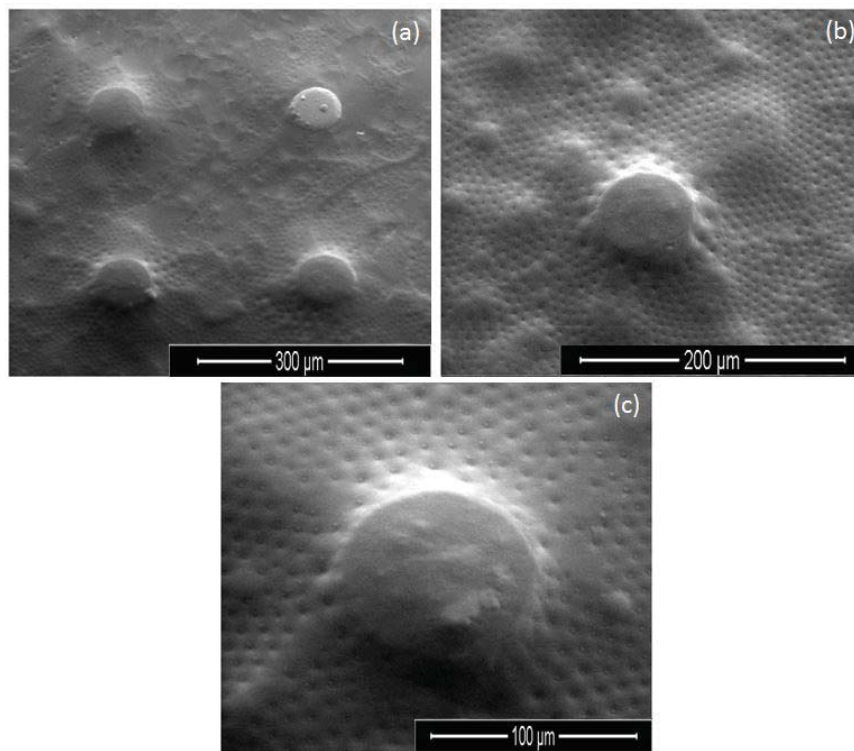


FIGURE 6.1.16 – Images en MEB à une pression environnementale fixée à  $130 Pa$  avec une inclinaison variant entre  $28^\circ$  et  $32^\circ$ . (a) Vue de dessus de 4 plots entourés de CL présentant des FCDs (agrandissement  $X300$ ). (b) et (c) Vues de dessus de la couche de CL autour des plots. Les FCDs apparaissent sous forme de dépressions sur le ménisque de *ZLI3488* entourant les plots (agrandissement  $X500$  et  $X1000$  respectivement).

— **Interférométrie à Décalage de Phase « PSI : Phase Shifting Interferometry »**

Nous utilisons maintenant la technique d'interférométrie à décalage de phase « PSI » afin de vérifier que ces structures sont bien associées à une ondulation d'interface. Les mesures de « PSI » montrent que les franges d'interférence sont très déformées sur chacun des FCDs. La figure 6.1.17 (b) est l'interférogramme correspondant à l'image en lumière blanche (voir la figure 6.1.17 (a)). La figure 6.1.17 (c), donne l'amplitude des dépressions de l'interface *CL-Air* qui peuvent atteindre jusqu'à  $200nm$  (ce profil est réalisé selon la ligne pointillée tracée dans la figure 6.1.17 (a)). La reconstitution 3D obtenue à partir de l'analyse des interférogrammes montre une surface déformée avec des dépressions réparties aléatoirement donnant une interface que l'on qualifiera plutôt de « tôle ondulée ». Nous noterons que dans la zone analysée la densité des dépressions est faible mais ceci ne constitue pas une spécificité liée à l'ancrage homéotrope comme pourrait le laisser penser la comparaison avec la figure 6.1.11, mais est simplement lié au choix de la zone analysée.

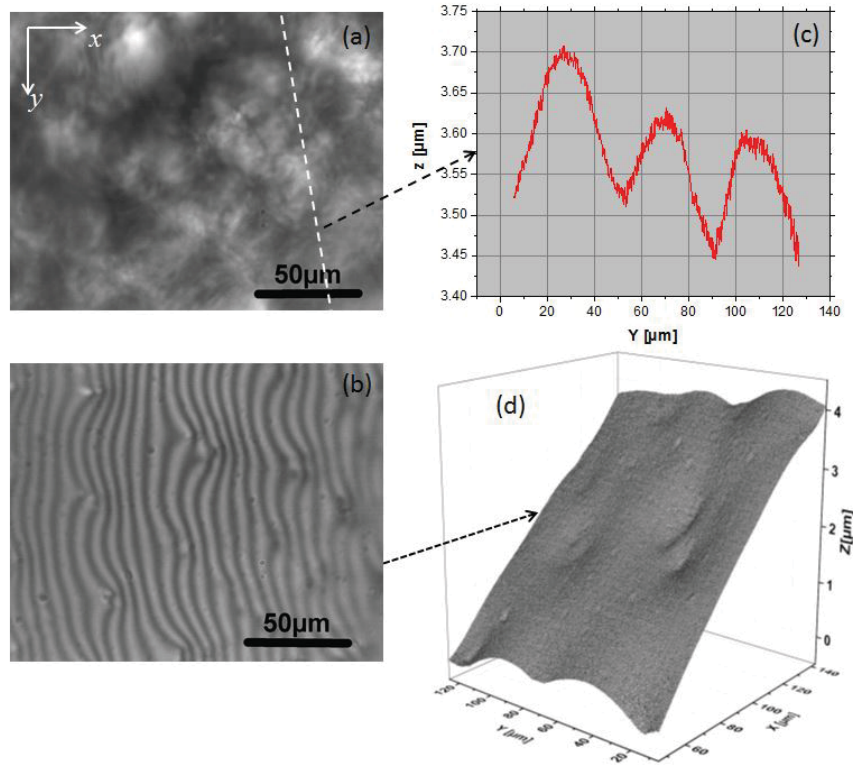


FIGURE 6.1.17 – Caractérisation des FCDs dans le ménisque autour d'un plot (à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) pour le cristal liquide *ZLI3488* en phase *SmC\** avec un ancrage homéotrope. (a) Image en microscopie optique en lumière blanche. (b) Interférogramme correspondant. (c) Profil en  $z$  obtenu le long de la ligne pointillée en blanc tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de la PSI (b). Le gradient d'épaisseur est important et n'a pas permis une bonne mise au point sur toute la surface de l'image (a).

Afin de nous assurer de la reproductibilité de ces textures, le ménisque de la phase du composé *SCE-9* autour d'un plot a fait l'objet du même type d'analyse. Nous observons pour l'image optique de la figure 6.1.18 (a) que les coniques focales apparaissent sous forme de grands domaines circulaires sombres. La figure 6.1.18 (c) donne le profil (selon la ligne pointillée de la figure 6.1.18 (a)) et montre que les amplitudes des dépressions atteignent  $400\text{nm}$ . La reconstruction 3D de la figure 6.1.18 (d) montre que l'interface *SmC\* - Air* est très « bosselée » avec une irrégularité des creux et des bosses. Dans ce cas, la zone choisie présente une plus forte densité de défauts que dans la figure 6.1.17.

Ces résultats sur la phase *SmC\** des deux composés différents sont parfaitement reproductibles et montrent incontestablement que pour une

phase  $SmC^*$  le développement des structures de type FCDs est visiblement indépendant du type d'ancrage sur le substrat.

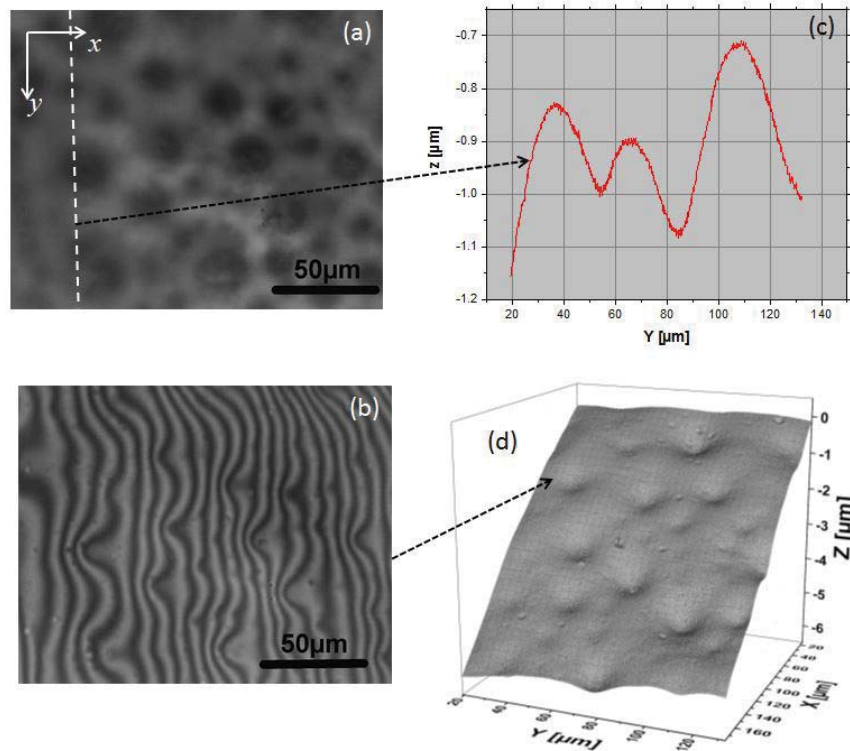


FIGURE 6.1.18 – Caractérisation des FCDs dans le ménisque autour d'un plot (à  $T = 25^{\circ}C$ ) pour le cristal liquide  $SCE - 9$  en phase  $SmC^*$  avec un ancrage homéotrope. (a) Image en microscopie optique en lumière blanche. Les FCDs sont sous forme de grands domaines sombres à peu près circulaires. (b) Interférogramme correspondant. (c) Profil en  $z$  obtenu le long de la ligne pointillée en blanc tracée en (a). (d) Profil 3D obtenu à partir de la PSI (b). Dans cette région, le ménisque présente un profil complexe correspondant à une structure non ordonnée des dépressions que nous qualifions de « tôle ondulée ».

En résumé, ces observations basées sur la microscopie optique, microscopie électronique et la « PSI » nous ont permis une étude des défauts se développant dans des ménisques de CL générés par des micro-plots sur un substrat de verre. Nos résultats confirment que pour une phase  $SmA$ , l'ancrage planaire sur le substrat de verre est une condition nécessaire pour générer des FCDs (pas de FCDs dans le cas d'un ancrage homéotrope sur le verre pour la phase  $SmA$  des différents composés étudiés conformément à la

littérature).

Par contre, nous avons montré que, pour la phase  $SmC^*$ , même avec un ancrage homéotrope sur le substrat, les FCDs se développent dans le ménisque de CL entourant les micro-plots. Pour cette phase, nous avons pu constater qu'il n'y a pas de différences notables entre un ancrage planaire et homéotrope; il semble donc que le gradient d'épaisseur soit un des paramètres importants dans le développement des FCDs en phase  $SmC^*$ . Cet élément nouveau fera l'objet d'une attention particulière dans la discussion du paragraphe à venir.

## 6.2 Discussion

Dans cette section, nous reprenons les différents résultats obtenus pour les films de CL sur substrat structuré par des plots. Nous regardons comment ces éléments peuvent être interprétés au regard de la littérature et enfin comment certains résultats nouveaux concernant la phase  $SmC^*$  peuvent être comparés au comportement du ménisque des FLSs.

### 6.2.1 Morphologie du film de CL en phase $SmA$

Commençons tout d'abord par la phase  $SmA$  du composé  $8CB$  déposée sur un substrat structuré par des plots avec un ancrage hybride (planaire sur le substrat et homéotrope à l'interface  $CL - Air$ ).

Dans les conditions de notre étude, avec des plots de  $40\mu m$  de hauteur distants de  $300\mu m$ , il est possible de générer un film continu de CL entre plusieurs plots dans lequel se forme un réseau continu de FCDs comme le montre la figure 6.1.5 (c). Sur la base des travaux de [Guo et Bahr, 2009] qui ont montré qu'en dessous de  $2\mu m$  ou  $3\mu m$  d'épaisseur les FCDs ne se développent pas, nous pouvons en déduire que l'épaisseur du notre film de CL reste supérieure à cette valeur limite. La taille des coniques focales dépend de l'épaisseur locale du film : ainsi c'est à proximité immédiate du plot (voir la figure 6.1.7) que nous trouvons les FCDs de plus grandes tailles (diamètre  $> 30\mu m$ ) assemblés en réseau polydisperse. Dans ce cas, des FCDs de petite taille (diamètre  $< 15\mu m$ ), viennent combler les interstices entre les gros FCDs formant un réseau de cercle d'Apollonius [Meyer, 2009].

Pour cette raison la distribution de taille des FCDs n'est pas trivialement liée à l'épaisseur et nous pouvons résumer leur morphologie de la façon suivante : à proximité des plots les FCDs de diamètre supérieur à  $30\mu m$  sont majoritaires, dans une zone intermédiaire, la taille des FCDs est comprise



entre  $10 - 20\mu m$  (voir la figure 6.1.6) et dans la zone la plus éloignée des plots, les FCDs de diamètre inférieur à  $10\mu m$  sont majoritaires.

Citons sur ce point, les travaux de Gharbi et al. [Gharbi, 2015b] (voir les figures 4 et 5), de Serra et al. [Serra, 2015] et de Beller et al. [Beller, 2013] (voir la figure 1) qui montrent tous une diminution de la taille des FCDs lorsque la distance par rapport aux plots augmente. Dans les travaux de Kim et al. [Kim, 2009 ; Kim, 2011], la relation taille des FCDs-épaisseur du film de CL est clairement établie et même modélisée. Concernant l'excentricité de l'ellipse, certains auteurs [Gharbi, 2015b ; Beller, 2013] ont aussi étudié sa variation en fonction de la pente de l'interface *Air - CL* : des mesures précises de la pente de l'interface montrent que celle-ci augmente lorsqu'on se rapproche du plot, et que l'excentricité augmente avec cette pente. Nos observations sont en accord avec ces résultats puisque nous remarquons aussi une augmentation de l'excentricité lorsque l'on se rapproche du plot. La figure 6.2.1 ci-dessous, extraite de la littérature [Nastishin, 2008] et [Honglawan, 2013], permet de faire la relation entre l'observation en MOP et l'organisation des couches smectique dans un FCDs : la photo illustre bien les domaines circulaires dans lesquels le point noir excentré correspond au noyau du défaut d'où part l'hyperbole associée pointant vers l'interface *CL - Air*. Les schémas A et B montrent la structure interne des couches, respectivement, avec une excentricité nulle et non nulle.

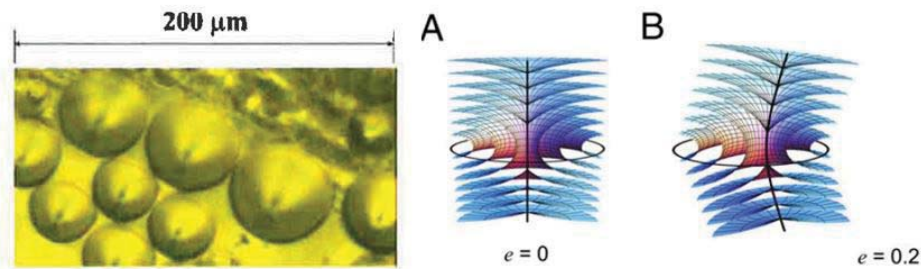


FIGURE 6.2.1 – Cliché de microscopie optique de coniques focales dans un ménisque de FLS en phase *SmA* où l'excentricité de l'hyperbole est bien visible [Nastishin, 2008]. Schémas de droite : (A) représentation schématique de la structure interne des FCDs sans excentricité et (B) avec une excentricité de 0.2 [Honglawan, 2013].

Dans notre étude, cette différence d'excentricité est bien visible entre les figures 6.1.6 (a) et la figure 6.1.7 (a) où le point noir est respectivement quasi-centré dans chaque domaine focal ou nettement décalé vers la droite. La figure 6.1.7 est relative à une zone à proximité du plot où l'épaisseur de

CL est comprise entre  $30\mu\text{m}$  et  $40\mu\text{m}$  avec une pente d'environ 7% alors que la figure 6.1.6 correspond à une épaisseur plus faible de  $20\mu\text{m}$  à  $30\mu\text{m}$  avec une pente d'environ 5% (ces pentes sont calculées à partir des graphes 6.1.7 (d) et 6.1.6 (d)). Selon les données de Beller et al. [Beller, 2013], une différence de pente de 2% induit une variation d'excentricité de l'ordre de 0.1 ou 0.2. La comparaison des figures 6.1.6 (a) et 6.1.7 (a) montre une variation d'excentricité plus importante que dans l'étude sus-citée, mais surtout la variabilité de l'excentricité semble aussi associée à la différence de taille des FCDs (plus importante dans les gros FCDs que dans les petits, pour une même pente de l'interface *Air* – *CL*).

Avec des conditions d'ancrage homéotrope sur le substrat et homéotrope à l'interface *CL* – *Air*, nous obtenons un ménisque dépourvu de FCDs et complètement lisse conformément aux résultats de référence [Gharbi, 2015b]. Nous noterons que, dans le cas homéotrope, en raison du mauvais mouillage du CL sur la surface traitée, le ménisque est beaucoup moins étendu et possède donc une pente plus importante. Nous avons vérifié l'absence des FCDs avec ce type d'ancrage aussi bien pour la phase *SmA* du *8CB* (qui comporte que cette phase smectique) que pour les composés comportant aussi une phase *SmC\** dans la séquence de phase (*ZLI3488* ou *SCE* – 9).

### 6.2.2 Morphologie du film de CL en phase *SmC\**

Dans le cas d'un ancrage planaire sur le substrat, nous observons des FCDs qui présentent globalement la même évolution de taille en fonction de la distance par rapport aux plots que dans la phase *SmA*. Les principales spécificités des FCDs dans la phase *SmC\** sont d'une part une plus grande irrégularité du réseau qui est moins compact (voir les figures 6.1.11 et 6.1.12) et d'autre part la présence de sous-structures dans certains domaines focaux. La comparaison de la figure 6.1.6 et 6.1.11 illustre bien l'irrégularité du réseau en phase *SmC\** où la topographie de la surface comporte des dépressions allant jusqu'à  $250\text{nm}$ . Mais surtout, les domaines focaux présentent des structures secondaires qui leur donnent l'allure de «Coquille Saint-Jacques» ou de «fleur» selon que le noyau du défaut est localisé respectivement sur un bord ou au centre du domaine focal (voir la figure 6.2.2 ci-dessous).

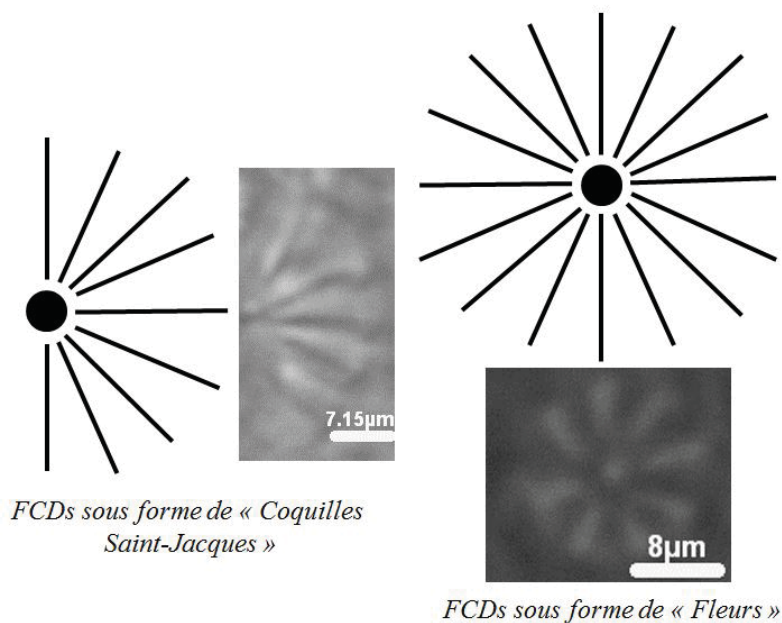


FIGURE 6.2.2 – Illustration schématique des structures secondaires se développant dans les FCDs pour les cristaux liquides  $SmC^*$  quel que soit l’ancrage imposé sur le substrat. La forme à gauche ressemble à une coquille Saint-Jacques où les stries divergent dans le plan supérieur par rapport à un point localisé en brodure de la structure. La forme à droite ressemble à une fleur avec des stries radiales divergentes par rapport à un point central.

Les mesures de PSI de la figure 6.1.11 et 6.1.12 montrent que ces stries correspondent à une ondulation de l’interface  $CL - Air$  avec des amplitudes de l’ordre de  $50nm$ . Ces observations sont spécifiques à la phase  $SmC^*$  et sont à rapprocher des stries se développant dans le ménisque de FLSs dans cette même phase. Outre ces ondulations dans les domaines focaux uniquement observées dans la phase  $SmC^*$ , le résultat le plus marquant de ce chapitre reste la présence de FCDs dans la phase  $SmC^*$  même avec un ancrage homéotrope sur le substrat. Rappelons qu’avec l’ancrage homéotrope, dans la phase  $SmA$  de ces mêmes composés ( $SCE - 9$  et  $ZLI3488$ ), le ménisque est complètement lisse et dépourvu de FCDs, preuve de l’efficacité du traitement de surface hydrophobe réalisé sur le substrat.

Avec des conditions homéotropes à l’interface  $CL - Substrat$  et  $CL - Air$ , plus la présence d’un gradient d’épaisseur induit par les plots, nous obtenons des conditions assez similaires au ménisque d’un FLS qui expliqueraient la présence des FCDs.

### 6.2.3 Comparaison des films sur substrat structuré et FLSs

Commençons par les analogies entre ces deux géométries :

Dans le cas des substrats structurés, nous avons un gradient d'épaisseur autour des plots avec une pente de 5 à 10% et des épaisseurs maximales d'environ  $40\mu m$ . Pour le ménisque des FLSs la pente est aussi de l'ordre de 5 à 10%. Pour la phase  $SmC^*$ , ce ménisque comporte deux zones différentes : une première zone d'épaisseur inférieure à  $10\mu m$  qui comporte que des ondulations dans une seule direction (l'amplitude des ondulations augmente avec l'épaisseur alors que la période diminue). Au-delà de cette épaisseur, des FCDs se développent jusqu'au sommet du ménisque (épaisseur maximale du ménisque comprise entre 20 et  $30\mu m$  selon les cas).

Avec un film de CL déposé sur le substrat en phase  $SmC^*$ , nous observons systématiquement des FCDs, indépendamment des conditions d'ancrage. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les observations du ménisque de FLSs puisque l'épaisseur est supérieure à  $10\mu m$  autour des plots. L'observation dans les FCDs de grandes tailles, de structures secondaires correspondant à des ondulations est à rapprocher des ondulations du ménisque dans les FLSs. Dans ce cas, nous pouvons nous demander si ce ne sont pas des variations d'orientation du  $\vec{c}$  – directeur autour du noyau du défaut qui pourraient induire ces ondulations. Depuis le début de ce travail, la relation entre ondulation de l'interface et distorsion d'orientation du  $\vec{c}$  – directeur reste une question sur laquelle il est difficile de conclure (par exemple, l'influence des constantes élastiques du CL pourrait expliquer les différences d'un composé à l'autre).

Nous retiendrons que quel que soit la géométrie utilisée, l'ondulation périodique de l'interface n'apparaît qu'en phase  $SmC^*$  ce qui signifie que la variation d'épaisseur de couche reste un paramètre clé pour expliquer ce phénomène (voir le modèle de dilatation critique induisant une ondulation des couches développée dans la partie I dans la sous-section 3.2.1.2). Par ailleurs, nous noterons que pour la phase  $SmA$ , il existe toutefois une différence entre les deux géométries dans la mesure où, en phase  $SmA$  dans le ménisque d'un FLS, nous observons des FCDs dans la partie épaisse du ménisque alors que sur substrat avec une condition d'ancrage homéotrope, le ménisque est lisse et sans FCDs. Il semble donc que le scénario basé sur la stabilité des dislocations géantes, que nous avons évoqué pour expliquer la présence de FCDs dans le ménisque des FLSs pour les phases  $SmA$  et  $SmC$ , ne s'applique pas ici dans la géométrie « plots ». Or, la densité de dislocations est sans doute très importante dans le ménisque entourant les plots, notamment dans les zones de fort gradient d'épaisseur proches de ces derniers. Cependant, pour des

raisons que l'on ignore, la présence des dislocations ne joue visiblement pas un rôle déterminant dans l'apparition des coniques focales dans la géométrie « plot ».

Dans cette étude, nous aurions pu envisager de faire varier l'ancrage du CL aussi sur les plots de résine. Pour mémoire, nous avons fait varier l'ancrage sur le substrat de verre mais sans faire varier l'ancrage sur les plots (le traitement de surface avec le « Sigma-cote » permet de rendre le verre hydrophobe par réaction avec les groupes «Silanol» du verre mais ne permet pas de modifier la nature de l'ancrage sur les plots en résine  $SU - 8$ ). Ce dernier axe d'investigation pourrait apporter des informations complémentaires sur le rôle de l'inclinaison des couches par rapport au substrat de verre (ou la paroi verticale des plots) induite par l'ajustement de périodicité engendré par la transition de phase  $SmA - SmC^*$ .

Ce phénomène, largement étudié dans les échantillons plans entre deux lames de verre (type « bookshelf geometry » [Clark et Lagerwall, 1980]), a fait l'objet de nombreuses études [Rieker, 1987] à l'époque des recherches sur les afficheurs ferroélectriques. La structure en chevron des couches smectiques, qui résulte de la compétition entre l'ancrage et la diminution de l'épaisseur de couche, a finalement compromis le développement de cette technologie. Dans notre géométrie, la diminution de l'épaisseur des couches à la transition  $SmA - SmC^*$  induit probablement l'inclinaison des couches et favorise la nucléation des coniques focales dans le cas d'un ancrage homéotrope sur le verre. Cette dernière hypothèse mériterait d'être testée dans des expériences dédiées de microscopie optique quantitative, voire de diffraction des rayons X avec des épaisseurs de films très contrôlées.

## Conclusion et perspectives

Dans ces travaux de thèse, nous avons réalisé une étude expérimentale détaillée des structures qui se développent dans le ménisque des films smectiques. La première partie est relative au ménisque raccordant le film librement suspendu à son support, alors qu'une deuxième partie concerne des ménisques générés sur un substrat structuré par des plots. Au cours de cette étude nous avons étudié par microscopie optique et interférométrie à décalage de phase « PSI » les structures présentes dans ces ménisques et les modifications de la topographie de l'interface  $CL - Air$  qui y sont généralement associées.

Dans la première partie sur les FLS, nous avons montré que ces structures n'apparaissent qu'en présence d'un gradient d'épaisseur et que selon l'épaisseur du ménisque et la nature de la phase ( $SmA$  ou  $SmC^*$ ) les structures seront différentes. Pour la phase  $SmC^*$  (ou  $SmC$ ), ces structures sont constituées de stries radiales dans la partie mince du ménisque allant du film plat jusqu'à une épaisseur de  $10\mu m$  environ. Dans la zone plus épaisse du ménisque (typiquement de  $10$  à  $30\mu m$  d'épaisseur), un réseau plus ou moins ordonné de domaines de FCDs est présent aussi bien pour les phases  $SmA$ ,  $SmC^*$  et  $SmC$ . En utilisant l'interférométrie à décalage de phase « PSI » associée à la microscopie optique, nous avons confirmé que ces stries radiales correspondent en général à des ondulations de l'interface  $CL - Air$  et donc des couches smectiques. Partant de l'observation que ces ondulations des couches se développaient à la transition  $SmA - SmC^*(SmC)$  nous avons confronté nos résultats au modèle d'instabilité mécanique induite par la contraction des couches smectiques à la transition  $SmA - SmC$  [Loudet, 2011].

La nécessité d'un gradient d'épaisseur dans la formation des ondulations suggère fortement que ces dernières commencent de manière préférentielle au voisinage des dislocations coins, avec un vecteur d'onde parallèle aux lignes de dislocations. À noter que ce modèle ne s'applique qu'à la situation la plus courante où il existe une ondulation des couches. En effet, sur un composé ayant une transition de phase  $N - SmC$  nous avons montré que les stries radiales ne correspondent pas à une ondulation des couches [Loudet,

2018]. Ces observations relancent d'ailleurs la discussion sur l'origine physique de ces stries radiales qui, sous une apparence complètement identique en microscopie optique, peuvent correspondre à des réalités différentes. Notons toutefois que la situation sans ondulation n'est pas la plus répandue. Dans notre démarche pour identifier les paramètres déterminants dans le développement de ces structures nous avons aussi fait varier les propriétés d'ancrage du ménisque sur le support qui s'est révélé être sans influence notable sur la présence des ondulations ou plus généralement des structures présentes dans le ménisque.

La zone la plus épaisse du ménisque (généralement supérieure à  $10\mu m$ ), est caractérisée par un réseau de FCDs présentant soit :

- un profil ordonné semblable à une « boîte à œuf » avec des amplitudes de dépression de l'ordre de  $200nm$ .
- un profil plus désordonné semblable à une surface bosselée que l'on qualifie de « tôle ondulée » avec des amplitudes de dépression dépassant les  $300nm$  dans les zones les plus épaisses du ménisque.

Toutes ces analyses détaillées de la topographie de la surface du ménisque d'un FLS constituent des résultats tout à fait originaux [Selmi, 2017].

Pour compléter l'étude sur les FLS et aller plus loin dans la compréhension des paramètres qui contrôlent l'apparition de ces structures, dans la deuxième partie nous avons travaillé sur des films de CL déposés sur substrat structuré par des plots. Ce substrat est constitué d'une lame de verre comportant des plots cylindriques de  $100\mu m$  de diamètre et  $40\mu m$  de hauteur, dont la distance centre à centre est de  $300\mu m$ .

Sur ce type de substrat, nous avons commencé par revisiter le comportement de la phase *SmA* du composé *8CB* dans des conditions de la littérature [Gharbi, 2015b]. Nous avons confirmé qu'en phase *SmA* l'ancrage hybride (planaire sur le verre et homéotrope à l'interface libre *CL – Air*) est indispensable pour induire un réseau défauts de type coniques focales. En effet, sans ancrage hybride (homéotrope aux deux interfaces) aucune structure de défaut ne se développe dans cette phase. La morphologie des FCDs varie avec l'épaisseur locale et le gradient d'épaisseur du film : plus la distance aux plots est grande et plus les taille et excentricité des FCDs diminuent. À proximité immédiate des plots, les FCDs peuvent avoir un diamètre supérieur à plusieurs dizaines de microns tandis que leur taille n'est plus que de quelques microns à une distance de l'ordre de  $100\mu m$ .

La technique de PSI nous a permis de montrer que chaque conique focale est associée à une dépression d'amplitude variant de quelques dizaines de nanomètres à plus de  $100nm$  dans les zones les plus épaisses du ménisque. L'ensemble de ces dépressions donne lieu à une topographie de surface en nid d'abeille plus ou moins régulière en fonction de la distance par rapport

aux plots. Cette texture en nid d'abeille n'avait pas été reportée dans la littérature à notre connaissance.

L'étude de la phase  $SmC^*$  sur substrats structurés dans des conditions identiques à la phase  $SmA$ , nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de spécificités qui constituent des résultats très originaux. Dans des conditions d'ancrage hybride (planaire sur le verre et homéotrope à l'interface  $CL - Air$ ), les FCDs dans la phase  $SmC^*$  forment un réseau qui est moins compact qu'en phase  $SmA$  et où l'amplitude des dépressions peut atteindre  $250nm$ . Mais surtout, nous avons observé la présence de stries au sein des FCDs, formant des sous-structures dans certains domaines focaux qui ressemblent soit à une « coquille saint Jacques » soit à des « textures florales » selon que le noyau du défaut est localisé respectivement sur un bord ou au centre du domaine focal.

La PSI montre que ces stries correspondent à des ondulations de l'interface d'amplitude d'environ  $50nm$  qui sont à rapprocher des ondulations de l'interface dans le ménisque de FLS. Une autre spécificité de la phase  $SmC^*$  est obtenue avec un ancrage non hybride (homéotrope à l'interface  $verre-CL$  et  $CL - Air$ ) pour lequel un réseau de FCDs se forme alors que la phase  $SmA$  du même composé est complètement lisse et dépourvue de FCDs comme c'est le cas dans la phase  $SmA$  du 8CB [Gharbi, 2015b]. Nous avons vérifié avec deux composés commerciaux ( $SCE - 9$  et  $ZLI3488$ ) présentant une séquence de phases  $SmC^* - SmA$  que les FCDs n'apparaissent que dans la phase  $SmC^*$ .

Dans les travaux de la littérature qui concernent uniquement la phase  $SmA$ , il est communément admis que l'ancrage hybride est une condition d'apparition indispensable des FCDs dans le cas des films minces de CL. Nos résultats apportent un élément nouveau dans la mesure où nous montrons que cette condition n'est pas nécessaire pour la phase  $SmC^*$ . Ceci suggère, comme nous l'avons déjà mentionné lors de la discussion du modèle d'ondulation des couches dans le ménisque de FLS, que la diminution de l'épaisseur de couche joue un rôle déterminant dans l'apparition des défauts d'ondulation et des FCDs.

L'ensemble de notre étude apporte une contribution significative à la caractérisation de la topographie des surfaces et à la compréhension des différents paramètres permettant de contrôler les défauts se développant dans des films smectiques de CL en présence de gradients d'épaisseurs. Comme le montrent certaines études de la littérature, la maîtrise de l'organisation de structures de défauts présente un intérêt évident pour le développement d'applications, notamment en optique [Kim, 2009].

Une perspective à court terme de ce travail consisterait à développer un modèle théorique simple permettant de rendre compte des résultats obtenus



pour la phase  $SmC^*$  aussi bien dans la géométrie FLS (et notamment avec des composés ne présentant pas de phase  $SmA$  dans leur séquence de phases) que dans les films sur substrat structuré (condition d’ancrage non hybride).

À plus long terme, une suite logique de nos travaux concerne le comportement d’inclusions solides dispersées dans les FLSs qui constitue un sujet intéressant à explorer. Le cas des inclusions liquides endogènes a déjà été très bien étudié dans la littérature [Bohley et Stannarius, 2008], mais ici, les déformations du champ  $\vec{c}$  – *directeur* et de l’interface sont présentes simultanément autour des colloïdes piégés, ce qui donne lieu à des interactions élasto-capillaires encore très méconnues de nos jours. La compréhension de ces interactions, et des propriétés d’auto-assemblage qui en résultent, repose sur un examen attentif du profil du ménisque et des distorsions élastiques qui l’accompagnent. Ces études pourraient ensuite être étendues pour quantifier la diffusion 2D de particules de forme arbitraire, comme cela a été fait récemment avec des îlots smectiques et des micro-sphères [Eremin, 2011]. De tels problèmes ont un intérêt direct pour la biologie, où il est primordial d’acquérir des connaissances sur les propriétés de transport (e.g., diffusion) de toute une variété d’espèces (e.g., macromolécules, radeaux lipidiques) à l’intérieur et à travers la membrane cellulaire [Cicuta, 2007].

Pour terminer, nous pouvons signaler ici que nous avons réalisé des expériences préliminaires (qualitatives) de piégeage optique de microparticules dans des FLS en phase  $SmA$ , qui montrent la faisabilité de ce type d’étude dans des FLS. À terme, ces expériences de dynamométrie optique pourraient être couplées à des mesures de PSI en temps réel afin de caractériser pleinement les interactions mises en jeu pour des objets piégés à des interfaces de fluides complexes (effets élasto-capillaires).

# Bibliographie

- Bahr C.* Influence of dimensionality and Surface Ordering on phase transitions : Studies of freely suspended liquid crystals films // Int. J. Mod. Phys. 1994. 8. 3051–3082.
- Bartolino R, Durand G.* Dislocation Effects on the Viscoelastic Properties of a Smectic A Liquid Crystal // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. 40. 117–132.
- Beller D. A, Gharbi M. A, Honglawan A, Stebe K. J, Yang S, Kamien R. D.* Focal conic flower textures at curved interface // PRX. 2013. 3. 1–8.
- Bergeron V.* Forces and structure in thin liquid soap films // J. Phys. Cond Matter. 1999. 11. 215–238.
- Bohley C, Stannarius R.* Inclusions in free standing smectic liquid crystal films // Soft Matter. 2008. 4. 683–702.
- Boltenhagen P, Lavrentovich O.D, Kléman M.* Oily Streaks and Focal Conic Domains in L-Alpha Lyotropic Liquid-Crystals // J.Phys.II France. 1991. 1. 1233–1252.
- Caber P.J.* Interferometric profiler for rough surfaces // Appl. Opt. 1993. 32. 3438–3441.
- Cady A, Pitney J. A, Pindak R, Matkin L. S, Watson S. J, Gleeson H. F, Cluzeau P, Barois P, Levelut A. M, Caliebe W, Goodby J. W, Hird M, Huang C. C.* Orientational ordering in the chiral smectic-C\*FI2 liquid crystal phase determined by resonant polarized x-ray diffraction // PRE. 2001. 64. 050702R.
- Cao G.* Nanostructures and Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications. 2004.
- Cerda E, Mahadevan L.* Geometry and physics of wrinkling. // PRL. 2003. 90. 074302 1–4.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Chao Ch. Y, Chou Ch. F, Ho J. T, Hui S. W, Jin A, Huang C. C.* Nature of Layer-by-Layer Freezing in Free-Standing 4O.8 Films // PRL. 1996. 77. 2750–2753.
- Choi M. C, Pfohl T, Wen Z, Li Y, Kim M. W, Israelachvili J. N, Safinya C. R.* Ordered patterns of liquid crystal toroidal defects by microchannel confinement. // PNAS. 2004. 101. 17340–17344.
- Cicutta P, Keller S. L, Veatch S. L.* Diffusion of liquid domains in lipid bilayer membranes. // The Journal of Physical Chemistry B. 2007. 13. 3328–3331.
- Clark N. A, Lagerwall S. T.* Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals. // APL. 1980. 36. 899–901.
- Clark N. A, Meyer R. B.* Strain-induced instability of monodomain smectic A and cholesteric liquid crystals // APL. 1973. 22. 493–494.
- Cluzeau P, Dolganov V, Poulin P, Joly G, Nguyen H. T.* Droplets nucleation in smectic-C\* free-standing films // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001a. 364. 381–393.
- Cluzeau P, Poulin P, Joly G, Nguyen H. T.* Interactions between colloidal inclusions in two-dimensional smectic-C\* films // PRE. 2001b. 63. 031702.
- Conradi M, Zihnerl P, Šarlah A, Muševič I.* Colloids on free-standing smectic films // EPJE. 2006. 20. 231–236.
- De Gennes P. G, Prost J.* The Physics of Liquid Crystals. 1993.
- Delaye M, Ribotta R, Durand G.* Buckling instability of the layers in a smectic-A liquid crystal // Phys. Lett. A. 1973. 44. 139–140.
- Designolle V, Herminghaus S, Pfohl T, Bahr C.* AFM study of defect-induced depressions of the smectic-A/air interface. // Langmuir. 2006. 22. 363–8.
- Dhara S, Pratibha R, Madhusudana N. V.* Some Experimental Investigations on Type II Chiral Liquid Crystals // Ferroelectrics. 2002. 277. 13–23.
- Dolganov P, Nguyen H, Kats E, Dolganov V, Cluzeau P.* Rearrangement of topological defects and anchoring on the inclusion boundary in ferroelectric smectic membranes // PRE. 2007. 75. 031706.
- Dolganov P. V, Cluzeau P.* Influence of chirality on director configuration and droplet interaction in ferroelectric free-standing films // PRE. 2008. 78. 021701.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Dolganov P. V, Nguyen H. T, Joly G, Dolganov V. K, Cluzeau P.* Ferroelectricity-induced effects in interaction and self-organization of inclusions in smectic membranes // EPL. 2006. 76. 250–256.
- Durand R, Ribotta G.* Mechanical Instabilities of Smectic-A liquid crystals under dilative or compressive stresses // Le Journal de Physique. 1977. 38. 179.
- Eremin A, Baumgarten S, Harth K, Stannarius R, Nguyen Z. H, Goldfain A, Park C. S, MacLennan J. E, Glaser M. A, Clark N. A.* Two-dimensional microrheology of freely suspended liquid crystal films // PRL. 2011. 107. 3–6.
- Friedel G.* The mesomorphic states of matter // Annales de Physique. 1922. 474. 273–474.
- Gharbi M. A, Liu I. B, Luo Y, Serra F, Bade N. D, Kim H. N, Xia Y, Kamien R. D, Yang C, Stebe K. J.* SI : Smectic Gardening on Curved Landscapes // Langmuir. 2015a.
- Gharbi M. A, Liu I. B, Luo Y, Serra F, Bade N. D, Kim H. N, Xia Y, Kamien R. D, Yang S, Stebe K. J.* Smectic Gardening on Curved Landscapes // Langmuir. 2015b. 31. 11135–11142.
- Géminard J. C, Bernal R, Melo F.* Wrinkle formations in axi-symmetrically stretched membranes, // EPJE : Soft Matter Biol. Phys. 2004. 15. 117–126.
- Géminard J. C, Holyst R, Oswald P.* Meniscus and Dislocations in Free-Standing Films of Smectic-A Liquid Crystals // PRL. 1997. 78. 1924–1927.
- Guo W, Bahr C.* Influence of anchoring strength on focal conic domains in smectic films. // PRE. 2009. 79. 011707.
- Guo W, Herminghaus S, Bahr C.* Controlling smectic focal conic domains by substrate patterning // Langmuir. 2008. 24. 8174–8180.
- Harth K, Eremin A, Stannarius R.* A Gallery of Meniscus Patterns of Free-Standing Smectic Films // Ferroelectrics. 2012. 431. 59–73.
- Harth K, Schulz B, Bahr C, Stannarius R.* Atomic force microscopy of menisci of free-standing smectic films // Soft Matter. 2011. 7. 7103.
- Harth K, Stannarius R.* Corona patterns around inclusions in freely suspended smectic films // EPJE. 2009. 28. 265–272.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Hecht E.* Optics. 1987.
- Honglawan A, Beller D. A, Cavallaro M, Kamien R. D, Stebe K. J, Yang S.* Pillar-assisted epitaxial assembly of toric focal conic domains of smectic-a liquid crystals. // *Adv. Mater.* 2011. 23. 5519–23.
- Honglawan A, Beller D. A, Cavallaro M, Kamien R. D, Stebe K. J, Yang S.* Topographically induced hierarchical assembly and geometrical transformation of focal conic domain arrays in smectic liquid crystals. // *PNAS.* 2013. 110. 34–9.
- Huang C. C, Stoebe T.* Thermal properties of ‘stacked hexatic phases’ in liquid crystals // *Adv. Phys.* 1993. 42. 343–391.
- Huang J, Davidovitch B, Santangelo C. D, Russell P, Menon N.* Smooth cascade of wrinkles at the edge of a floating elastic film // *PRL.* 2010. 105, 3. 2–5.
- Huang J, Juszkiewicz M, Jeu W. H de, Cerda E, Emrick T, Menon N, Russell T. P.* Capillary Wrinkling of Floating Thin Polymer Films // *Science.* 2007. 317. 650–653.
- Johnson D, Saupe A.* Undulation instabilities in smectic C phases // *Phys. Rev. A.* 1977. 15. 2079–2085.
- Kamien R. D, Selinger J. V.* Order and Frustration in Chiral Liquid Crystals // *J. Phys. Cond Matter.* 2000. 13. R1–R5.
- Kim Y. H, Yoon D. K, Choi M. C, Jeong H. S, Kim M. W, Lavrentovich O. D, Jung H. T.* Confined self-assembly of toric focal conic domains (The effects of confined geometry on the feature size of toric focal conic domains) // *Langmuir.* 2009. 25. 1685–1691.
- Kim Y. H, Yoon D. K, Jeong H. S, Jung H. T.* Self-assembled periodic liquid crystal defects array for soft lithographic template // *Soft Matter.* 2010. 6. 1426.
- Kim Y. H, Yoon D. K, Jeong H. S, Lavrentovich O. D, Tung H. S. T.* Smectic liquid crystal defects for self-assembling of building blocks and their lithographic applications // *Adv. Funct. Mater.* 2011. 21. 610–627.
- Kléman M, Lavrentovich O.* Gain boundaries and the law of corresponding cones in smectics // *EPJE.* 2000. 2. 47.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Kléman M, Meyer C, Nastishin Y. A.* Imperfections in focal conic domains : the role of dislocations // Philosophical Magazine. 2006. 86. 4439–4458.
- Laurentovich O. D, Kléman M, Pergamenschchik V. M.* Nucleation of focal conic domains in smectic A liquid crystals // J. Phys. II France. 1994. 4. 377 – 404.
- Leach R.* Optical Measurement of surface topography. 2011.
- Loudet J. C, Dolganov P. V, Patricio P, Saadaoui H, Cluzeau P.* Undulation instabilities in the meniscus of smectic membranes // PRL. 2011. 106. 117802 1–4.
- Loudet J. C, Selmi M, Dolganov P. V, Othman T, Cluzeau P.* Stripe instabilities in the menisci of free-standing smectic films : influence of the phase sequence of the mesogenic material. // Liq. Crys. 2018.
- Maclennan J.* Spontaneous Director Rotation in Freely Suspended Ferroelectric Liquid-Crystal Films. // EPL. 1990. 13. 435–440.
- Meyer C, Le Cunff L, Belloul M, Foyart G.* Focal Conic Stacking in Smectic A Liquid Crystals : Smectic Flower and Apollonius Tiling // Materials. 2009. 2. 499–513.
- Meyer R. B, Pershan P. S.* Surface polarity induced domains in liquid crystals // Solid State Comm. 1973. 13. 989–992.
- Nastishin Y. A, Meyer C, Kléman M.* Imperfect focal conic domains in A smectics : a textural analysis // Liq. Crys. 2008. 35. 609–624.
- Oswald P, Béhar J, Kléman M.* Observation d'un réseau de paraboles focales sous cisaillement dans un smectique A // Philosophical Magazine A. 1982. 46. 899–914.
- Oswald P, Pieranski P.* Les cristaux liquides. Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences tome 2. 2002.
- Oswald P, Pieranski P.* Liquid Crystals : Concepts and Physical Properties // books.google.com. 2003.
- Oswald P, Pieranski P.* Smectic and Columnar Liquid Crystals : Concepts and Physical Properties illustrated by Experiments. 2005. Liquid Cry. 721.
- Picano F, Holyst R, Oswald P.* Coupling between meniscus and smectic-A films : Circular and catenoid profiles, induced stress, and dislocation dynamics // PRE. 2000. 62. 3747–3757.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Pieranski P, Beliard L, Tournellec J. P, Leoncini X, Furtlehner C, Dumoulin H, Riou E, Jouvin B, Fénerol J. P, Palaric P, Heuving J, Cartier B, Kraus I.* Physics of smectic membranes // *Physica A.* 1993. 194. 364–389.
- Pindak R, Bishop D.J, Sprenger W.O.* Mechanical Measurements of the Smectic-B —A Transition in Liquid-Crystal Films // *PRL.* 1980. 44. 1461–1464.
- Proust J. E, Perez E.* Films minces smectiques symétriques et asymétriques // *Journal de Physique Lettres.* 1977. 38. 91–94.
- Rault J.* Interprétation des Stries Huileuses dans les cristaux liquides // *C.R.Acad.Sc.Paris B.* 1975. B. 417–421.
- Rault J.* Nucleation of the focal conic texture in lamellar liquid crystals // *Philosophical Magazine.* 1976. 34. 753–765.
- Ribotta R.* Instabilités mécaniques et thermo-mécaniques dans les cristaux liquides smectiques // *Journal de physique colloque.* 1976. 37. C1 7–8.
- Rieker T. P, Clark N. A, Smith G. S, Parmar D. S, Sirota E. B, Safinya C. R.* "Chevron" Local Layer Structure in Surface-Stabilized FerroelecFerr Smectic-C Cells // *PRL.* 1987. 59. 2658–2661.
- Robinson D. W, Reid G. T.* Interferogram Analysis. 1993.
- Schüring H, Stannarius R.* Isotropic droplets in thin free standing smectic films // *Langmuir.* 2002. 18. 9735–9743.
- Selmi M, Loudet J-C, Dolganov P. V, Othman T, Cluzeau P.* Structures in the meniscus of smectic membranes : the role of dislocations? // *Soft Matter.* 2017. 13. 3649–3663.
- Serra F, Gharbi M. A, Luo Y, Liu I. B, Bade N. D, Kamien R. D, Yang S, Stebe K. J.* Curvature-Driven, One-Step Assembly of Reconfigurable Smectic Liquid Crystal "Compound Eye" Lenses // *Adv. Opt. Mater.* 2015. 3. 1287–1292.
- Smalyukh I. I, Chernyshuk S, Lev B. I, Nych A. B, Ognysta U, Nazarenko V. G, Lavrentovich O.D.* Ordered Droplet Structures at the Liquid CrCryst Surface and Elastic-Capillary Colloidal Interactions. // *PRL.* 2004. 93. 117801.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Smalyukh I. I, Pratibha R, Lavrentovich O. D, Madhusudana N. V.* Free-standing films of twist grain boundary TGBA and UTGBC\* liquid crystals studied by fluorescence confocal polarizing microscopy // *Liq.Crys.* 2003. 30. 877–888.
- Stoebe T, Mach P, Huang C. C.* Unusual layer-thinning transition observed near the smectic-a-isotropic transition in free-standing liquid-crystal films // *PRL.* 1994. 73. 1384–1387.
- Vandeparre H, Pineirua M, Brau F, Roman B, Bico J, Gay C, Bao W, Lau Ch. N, Reis P. M, Damman P.* Wrinkling hierarchy in constrained thin sheets from suspended graphene to curtains // *PRL.* 2011. 106. 224301 1–4.
- Walba D. M, Korblova E, Huang Ch-Ch, Shao R, Nakata M, Clark N. A.* Reflection symmetry breaking in achiral rod-shaped smectic liquid crystals? // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. 128. 5318–5319.
- Williams C. E, Kléman M.* Dislocations, Grain Boundaries and Focal Conics in Smectics A // *Le Journal de Physique Colloques.* 1975. 36, C1. C1 315–320.
- Wyant J. C.* Dynamic Interferometry // *OpticsPhotonics News.* 2003. 14. 36–41.
- Young C. Y, Pindak R, Meyer R. B.* Light-Scattering Study of Two-Dimensional Molecular-Orientation Fluctuations in a Freely Suspended Ferroelectric Liquid-Crystal Film // *PRL.* 1978. 40. 773–776.
- Zappone B, Lacaze E.* Surface-frustrated periodic textures of smectic-A liquid crystals on crystalline surfaces // *PRE.* 2008. 78. 061704 1–9.
- Zappone B, Meyer C, Bruno L, Lacaze E.* Periodic lattices of frustrated focal conic defect domains in smectic liquid crystal films // *Soft Matter.* 2012. 8. 4318–4326.