

Chapitre 2

Introduction aux cristaux liquides

Nous verrons au chapitre 2 les notions théoriques de base permettant de bien saisir la suite du document. La première section, étayant les propriétés physiques des cristaux liquides, est sous-divisée entre l'aspect moléculaire, les caractéristiques de groupe et l'interaction avec le champ électromagnétique. La deuxième section introduit la cellule de cristal liquide soit son fonctionnement, son influence sur la propagation de la lumière ainsi que les paramètres sur lesquels nous nous basons pour évaluer sa qualité électro-optique. La troisième section aborde la photopolymérisation des mésogènes réactifs formant la couche mince à fonctionnaliser.

2.1 Les cristaux liquides

G.Reinitzer[5] et O.Lehmann[5b] initièrent les premières recherches approfondies de l'état mésomorphe de la matière (l'état dit cristal liquide entre solide et liquide) à la fin du 19^e siècle. Il fallut par la suite attendre de nombreux progrès technologiques puisque les premiers cristaux liquides stables ne furent seulement synthétisés qu'entre 1960 et 1970. Depuis, ils ne cessent de prendre de l'importance autant de par leurs multiples applications (écrans à cristaux liquides, lentilles de caméras, senseurs, atténuateurs optiques, réseaux, etc.) que par leurs propriétés physiques nouvelles : on ne considérait jadis que l'état solide, liquide, gazeux et plasma.

Caractéristiques moléculaires

L'état cristal liquide, formé de molécules mésogènes⁸, est classé en de multiples phases à mi-chemin entre les cristaux solides et les liquides amorphes [10]. Nous obtenons alors des caractéristiques anisotropiques⁹ tout en gardant un certain niveau de fluidité. Autrement dit cet état possède un ordre en orientation ou de position longue portée tout en conservant un désordre (non cristallin) dans au moins une direction de l'espace. Conséquemment, afin qu'un matériau soit intégré à la classe mésomorphe de la matière il doit être composé d'éléments à caractère anisotrope, telle une molécule de cristal liquide MBBA avec un ordre de grandeur de $20 \times 5 \text{ \AA}$ [8], géométriquement idéalisée en bâtonnet (nommé calamitique), voir figure 2.1, comprenant les phases du type nématique, cholestérique et smectique, voir figure 2.4. Cette modélisation sous forme de bâtonnets, utilisée tout au long de cet ouvrage, est utile lors de la simplification pour un système bidimensionnel uniaxe¹⁰.

Les molécules mésogènes, de forme allongée, possèdent une section rigide centrale structurelle tel un cœur aromatique ainsi que des extrémités filiformes et flexibles, tel un groupe alkyl, nitril, halogène ou aliphatique (groupement de carbone et d'hydrogène radicalaire¹¹), pouvant être hôtes de sites actifs comme nous le verrons à la section 2.3 et 3.1.

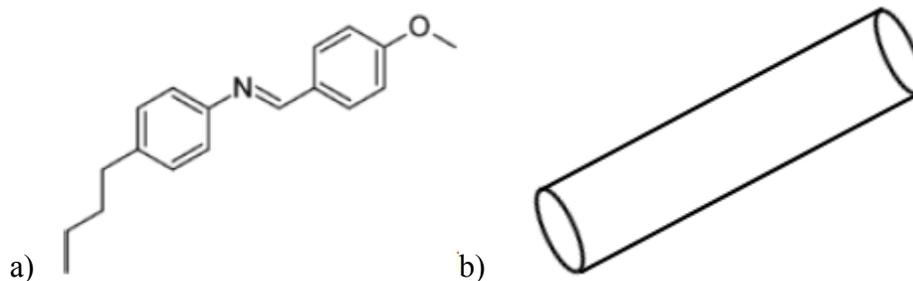


Figure 2.1 : a) Molécule de cristal liquide nématique : MBBA

b) Modèle en bâtonnet à propriétés bidimensionnelles uniaxe

⁸ Forment l'état mésomorphe (ou de la mésophase) du cristal liquide.

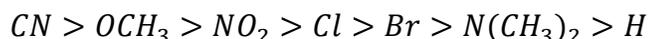
⁹ Propriétés dépendantes de la direction suivant laquelle l'analyse est effectuée.

¹⁰ Ce milieu possède trois axes orthogonaux dont deux caractérisés par le même indice de réfraction (dans le plan de la section circulaire du cylindre à la [figure 2.1](#)).

¹¹ Se dit d'un élément avec une couche électronique externe possédant un (ou plusieurs) électron non apparié.

La double structure moléculaire (cœur rigide et queue flexible) réussie donc à former naturellement un état dit frustré de cohésion à mi-chemin entre solide et liquide et ce selon une grande variété de compositions oligomères telles des chaînes alkyles liant plusieurs unités mésogènes en dimères (ici-bas), trimères ou tétramères, etc. [20,61].

Lorsque les molécules possédant ce type d'architecture s'autoorganisent, elles le font généralement à partir du cœur rigide aromatique créant l'empilement de groupe puis indirectement orientant les chaînes flexibles aliphatiques. Des études récentes sur de nouveaux mésogènes supra-moléculaires montrent aussi l'importance des chaînes [61] sans oublier la fonction terminale de celles-ci jouant entre autres un rôle important pour la température de transition vitreuse [78]. À titre indicatif voici par ordre d'efficacité des groupes pour température supérieure de transition :



Le principe intuitif de la juxtaposition des groupements similaires (cœur-cœur et chaîne-chaîne) s'applique et peut être vu de manière complexe comme présenté en référence [61]. Les groupes aromatiques, tel un cycle benzène présenté à la figure 2.2, possèdent aussi la caractéristique essentielle de mobilité électronique propre aux mésogènes nématiques. La structure atomique du benzène est C_6H_6 soit 6 atomes de carbone formant un hexagone régulier avec six électrons délocalisés représentés par 3 liaisons mobiles (premier modèle par Kekulé) ou un cercle (modèle moderne ajusté)). La complexité fait vite surface lorsqu'on s'intéresse à la stabilisation des charges qui favorise les réactions sur le cycle pouvant être abordée comme des substitutions nucléophiles aromatiques et substitutions électrophiles aromatiques, hors contexte dans le cadre de notre recherche quoique riche en information pour l'analyse des interactions moléculaires.

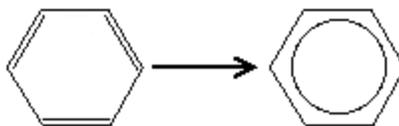


Figure 2.2 : Deux représentations du cycle benzène

Chaque carbone est lié à trois atomes : 2 carbones et 1 hydrogène ainsi qu'à six électrons ($1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$) [4]. Un électron $2s$ est promu au niveau $2p$, l'autre s'hybride avec deux électrons $2p$ pour former trois orbitales hybridées sp^2 qui servent de liaison aux trois atomes. L'électron restant occupant l'orbital $2p$ devient partie intégrante de l'orbitale π délocalisée dans laquelle six électrons sont alors libres de se déplacer autour du cycle d'un rayon $r=1,40\text{\AA}$. Il est aussi possible de lier plusieurs groupements rigides comme vu à la figure 2.1 et ces groupements peuvent être de différentes natures : $\text{CH}=\text{N}$ (base de Schiff), $\text{N}=\text{N}$ (diazoïque), $\text{CH}=\text{CH}$ (stilbène), $\text{C}=\text{C}$ (tolane), etc. Il est à noter que la différence d'électronégativité entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène est très faible soit 0,35 ($\Delta E_{n.C-H} = 2,55 - 2,2$). Dans ce cas, la liaison covalente est considérée comme non polaire (différence d'électronégativité, $\Delta E_n \lesssim 0,4$) et possède un nuage électronique relativement symétrique où l'attraction des électrons vers les noyaux des deux atomes est approximativement égale. Cependant, en introduisant un élément tels l'azote, le fluor ou l'oxygène (figure 2.1) nous obtenons une différence d'électronégativité plus élevée de 0,49 pour C-N ($\Delta E_{n.C-N} = 3,04 - 2,55$) et 0,89 pour C-O ($\Delta E_{n.C-O} = 3,44 - 2,55$) formant ainsi un axe de délocalisation des charges $\delta +$ et $\delta -$. Cette structure axiale électronique permet une réponse naturelle élastique anisotrope d'autoorganisation entre les dipôles et les atomes d'hydrogène suite aux forces intermoléculaires non covalentes ainsi qu'une réponse réactive anisotrope lors de l'application d'un champ électromagnétique. Les caractéristiques d'ensemble et les caractéristiques électriques sont détaillées aux prochaines sections.

Caractéristiques de groupe : orientation libre

C'est Mauguin, au début du 20^e siècle, qui pour la première fois parvint à organiser les CL sur une surface de verre par frottement avec du papier (création de stries) pour obtenir l'organisation unidirectionnelle des CL propagée depuis la surface via les forces élastiques longue portée du CL (de type nématique dans notre cas). Depuis, l'utilisation de couches de polymère frotté est coutume afin de bénéficier des propriétés physiques et électro-optiques directionnelles des CL. Cette orientation topographique est possiblement causée par l'anisotropie du potentiel de surface mais l'interaction précise n'est pas encore complètement élucidée. Une première hypothèse vint de Berreman [1] qui proposa que le

vecteur directeur (axe moyen des CL) s'adapte pour minimiser l'énergie totale de distorsion due aux forces élastiques (force longue portée). Les arguments plausibles dits supramoléculaires (dû principalement aux interactions faibles entre molécules) concernent les interactions de Van Der Waals, les interactions de gêne stérique, dipôle à dipôle, forces de dispersion et de volume exclu et l'empilement des orbitales π (π -stacking). De plus, les liaisons hydrogène sont un aspect crucial de l'organisation supramoléculaire permettant d'accroître l'ordre nématique suivant les travaux de Veytsman [52,53] et Jackson [54,55]. En bref, les liaisons hydrogènes améliorent l'ordre nématique et l'orientation nématique améliore les liaisons hydrogène. Ces comportements donnent naissance à des systèmes autoorganisés qui sont à l'origine des mésophases. En fait, l'amalgame de ces possibilités pourrait en être la cause à différents degrés [56].

La force naturelle « passive » agissant sur les cristaux liquides comprend d'une part les forces de cohésion intermoléculaires (force de Van der Waals en volume [79] et ponts hydrogène [51]) et d'autre part les forces de cohésion longue portée (forces élastiques anisotropes). La structure moléculaire à mobilité axiale, formant typiquement un cristal liquide thermotrope¹² (voir la figure 2.3 montrant la transition solide cristallin \leftrightarrow CL \leftrightarrow liquide isotrope), dictera l'étendue des propriétés physiques telles que les températures de transitions de phases, l'anisotropie diélectrique et magnétique et la viscosité [8].

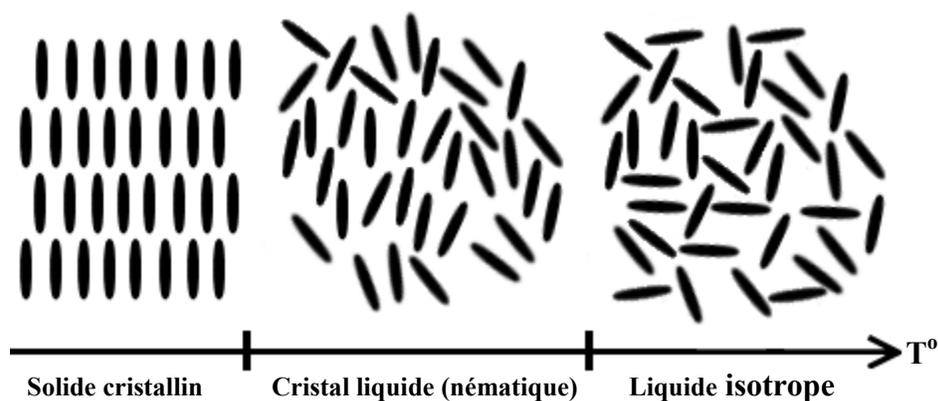


Figure 2.3 : Évolution de la phase d'un CL thermotrope en fonction de la température

¹² Changement de phase induit par un changement de température.

Puisque notre étude porte seulement sur les CL nématiques nous ne détaillons pas les autres types de CL, se référer p.ex. aux mémoires de maîtrise de Mme.Cloutier [11] et M.Goubert [3] pour une description des comportements respectifs de ces autres phases. La phase nématique fut nommée ainsi suite aux premières observations au microscope en lumière polarisée qui montraient une structure fibrillaire de la mésophase (visualisation des frontières entre domaines d'orientation non continue) plus tard nommée disinclinaison. Plusieurs questionnements sur la cohésion spatiale de ce nouvel état de la matière ont été formulés. Tel qu'abordé précédemment, les molécules mésogènes du CL sont maintenues parallèles entre elles entre autres par des forces élastiques intrinsèques soit principalement la force de Van der Waals qui est une force attractive de nature électrostatique s'exerçant entre molécules à faible distance où son énergie décroît comme $1/r^6$ où r est la distance intermoléculaire, voir équation 2.1. La force totale Van der Waals entre dipôles peut être exprimée en trois parties distinctes soit par les énergies d'interaction de Keesom, Debye et London respectivement.

$$E_{v.d.Waals} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2 \cdot k_B \cdot T} + \frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1}{(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{h \cdot \nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \right] \quad 2.1$$

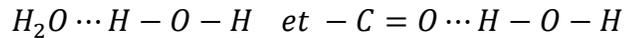
$$F_{v.d.Waals} = \frac{dE_{v.d.Waals}}{dr} = \frac{d}{dr} (E_{Keesom} + E_{Debye} + E_{London})$$

| | |
|--|---|
| ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ; | r la distance moyenne entre les molécules considérées ; |
| h la constante de Planck ; | μ les moments dipolaires des molécules considérées ; |
| k_B la constante de Boltzmann ; | ν , la fréquence électronique d'absorption (Hz) ; |
| T la température absolue ; | α les polarisabilités électroniques. |

La force de Keesom (dipôle permanent-dipôle permanent) est due à l'interaction entre deux molécules polaires (charges partielles). La force de Debye (dipôle permanent-dipôle induit) est due à l'interaction entre une molécule polaire et un dipôle induit. La force de London (dipôle induit-dipôle induit) se produit entre dipôles instantanés.

Une autre force, aussi de type Van der Waals dipôle-dipôle, joue un rôle important en tant que liaison flexible : la liaison hydrogène [51]. Par exemple, en calculant l'énergie d'activation de désorption du CL sur substrat d'ITO il a été montré que la liaison

hydrogène serait possiblement responsable de l'adsorption du CL[7]. Elle se produit entre un donneur de liaison hétéroatome (i.e. azote, oxygène, fluor) et un accepteur de liaison à doublet libre (p.ex. azote, oxygène, fluor). Une application répandue étant le *Kevlar*, cela montre la force de cohésion importante pouvant résulter de l'empilement efficace des molécules. Voici à titre indicatif deux exemples typiques de ponts hydrogène :



Forts dépendants de la température en raison de l'agitation thermique, il se trouve que pour une certaine plage de température les ponts H peuvent évoluer en se modifiant par bris ou formation de nouvelles liaisons leur conférant une caractéristique de cohésion moléculaire dynamique essentielle pour l'orientation réactive des CL aux champs électromagnétiques.

Malgré la courte portée des forces de Van der Waals, la qualité hautement anisotrope des CL permet de transmettre cette force de façon constructive sur une distance pouvant aller à plus de 100 μm et ainsi de créer différents types d'orientations à longue portée tel que présenté à la figure 2.4 [2]. Les propriétés physiques propres à chaque cristal liquide sont responsables de son organisation et donc construisent la structure de la mésophase.

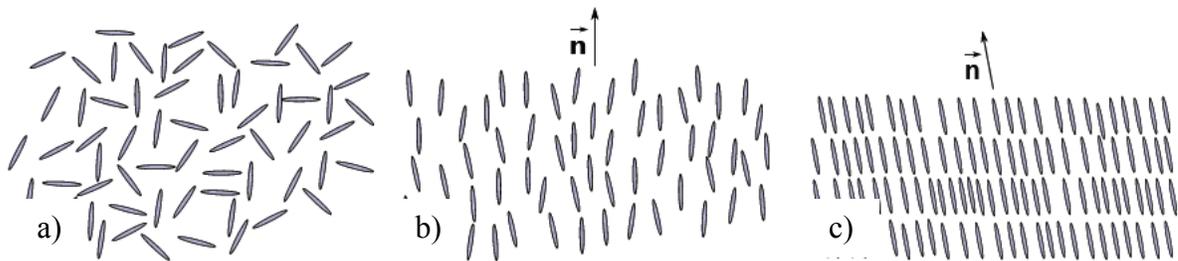


Figure 2.4 : État isotrope¹³(a), phase nématique(b) et smectique(c)

Pour le cas de la phase nématique, la direction générale d'orientation des molécules peut être représentée par un vecteur directeur \vec{n} , aussi représenté sur la figure ci-dessus, définissant ainsi un axe moyen d'orientation. Différentes avenues peuvent être utilisées

¹³ Invariance des propriétés physiques du milieu en fonction de la direction.

pour montrer le fondement physique de la formation du vecteur directeur suite à l'autoorganisation unidirectionnelle des molécules par exemple la méthode géométrique des centres de masses exclues [2] et la méthode électro-statique de minimisation de l'énergie libre élastique de Frank [1]. Le modèle d'Onsager de 1949, dit à volume exclu, a montré que la seule interaction stérique entre molécules anisotropes de type bâtonnet rigide suffit à générer spontanément l'ordre nématique. Vinrent par la suite d'autres modèles plus complets tenant en compte les interactions moléculaires (Maier-Saupe (1958) et Humphries, James, Luckhurst (1972)) estimant de près l'organisation des mésogènes à la transition isotrope-nématique.

Afin de quantifier la qualité de l'ordre moléculaire, nous utilisons un scalaire exprimant l'angle moyen séparant les molécules en \vec{r}_i du directeur $\vec{n}(r_i)$. Cette relation exprime par exemple un état d'orientation idéal ($S=1$ avec $\theta=0^\circ$) et un état aléatoirement distribué ($S=0$ car $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ pour le cas isotrope) tel qu'exprimé par l'équation 2.2.

$$S = \langle P_2 \cos \theta \rangle = \langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad 2.2$$

La variable S est le paramètre d'ordre du système obtenu pour un système cylindrique avec symétrie d'inversion ($r=-r$) depuis le premier polynôme de Legendre pair non nul ($n=2$)[1]. De façon mathématique, $\langle \rangle$ désigne la moyenne d'ensemble faite sur le volume, tel que, à titre indicatif, pour une orientation moyenne à 27° du directeur alors $S \cong 0,7$. Le vecteur directeur $\vec{n}(r)$ jumelé au paramètre d'ordre permet de caractériser parfaitement la géométrie d'un cristal liquide nématique dans le volume.

Considérons une situation théorique où l'orientation demeure constante dans tout le volume du cristal liquide puisque supposé infini. La direction du vecteur directeur ne peut être caractérisée par son sens soit $+\vec{n}(r) = -\vec{n}(r)$ car il n'y a à l'équilibre aucune préférence des molécules pour l'un d'eux. Malgré qu'il soit possible que certains mésogènes possèdent des dipôles moléculaires individuels les fluctuations thermiques détruisent l'ordre et globalement il n'y a pas de polarisation spontanée et donc pas de dualité d'orientation comme nous le voyons ci-après.

Caractéristiques de groupe : orientation forcée

Les contraintes extérieures, telles les forces imposées par les conditions frontières du volume, imposeront certaines déformations. Le contrôle des surfaces s'avère donc un moyen efficace d'orienter la mésophase comme nous le verrons à la section 2.2. Il est possible de décomposer la déformation naturelle en trois entités énergétiques, soit la divergence, la torsion et la flexion, afin de représenter mathématiquement la distorsion du directeur dans le volume, voir équation 2.3 [1] C'est l'équation générale pour un CL nématique uniaxe depuis l'énergie libre de Frank-Oseen.

$$F_F = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \hat{N})^2 + \frac{1}{2}K_2(\hat{N} \cdot \nabla \times \hat{N})^2 + \frac{1}{2}K_3(\hat{N} \times \nabla \times \hat{N})^2 \quad 2.3$$

$$\text{pour } K_1 \sim K_2 \sim K_3 \text{ alors: } F_F = \frac{1}{2}K \left[(\nabla \cdot \hat{N})^2 + (\nabla \times \hat{N})^2 \right]$$

L'équation 2.3 représente respectivement la déformation canonique de type éventail (K1 ou divergence ou splay), torsion (K2 ou twist) et flexion (K3 ou bend) ainsi que \hat{N} le vecteur directeur. Les constantes élastiques K_1 , K_2 , K_3 ont les dimensions d'une force (énergie/longueur). On peut estimer par rapport à $k_B T$ pour l'échelle d'énergie moléculaire, (à une longueur moléculaire $a \sim 1\text{nm}$), l'énergie de stabilité minimale valant environ $5 \times 10^{-12} \text{J/m}$ (en prenant $k_B T \sim 5 \times 10^{-21} \text{J}$, avec k_B la constante de Boltzmann). Les valeurs expérimentales sont de cet ordre par exemple pour le 5CB et PAA à 120°C (*p*-azoxyanisole) : $K_1 = 7 \times 10^{-12} \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$, $K_2 = 4 \times 10^{-12} \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ et $K_3 = 17 \times 10^{-12} \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ [57].

En résumé, les CL possèdent une forte anisotropie à la fois au niveau moléculaire et volumique. Nous avons vu que le positionnement longue portée est exprimé par le paramètre d'ordre et le vecteur directeur. L'anisotropie globale (diélectrique et magnétique) et ainsi la biréfringence¹⁴ qui en découle est une conséquence directe de cette cohésion. Les constantes d'élasticité joueront un rôle primordial dans la réponse élastique d'excitation et de relaxation du matériau suite aux déformations imposées. Le principe de réorientation de \vec{n} suite à l'application d'un champ électrique ou magnétique est intimement lié à

¹⁴ Propriété due à un indice de réfraction variant selon la direction de propagation et de polarisation de la lumière

l'anisotropie et est à la base des composantes électro-optique à cristaux liquides comme nous le voyons ci-après.

Couples électriques et magnétiques

La valeur maximale en tension électrique selon l'épaisseur qu'un matériau isolant (p.ex. polymère, cristal liquide) peut soutenir avant la création d'un court circuit (circulation électrique) est nommée rigidité électrique. Cette valeur seuil survient pour une tension électrique critique de claquage où il peut y avoir brûlure du matériau et nous verrons que cela fut peut-être l'une des limitations lors de nos expériences pour le *corona poling* vu à la section 4.2. Par exemple, cette valeur seuil pour l'air est d'environ 36 000V/cm à l'atmosphère et humidité ambiante, niveau où les électrons des molécules franchissent l'écart énergétique nécessaire pour atteindre la bande de conduction.

En raison de la faible présence de charges libres (susceptibles de se déplacer de façon macroscopique) et d'un écart important entre la bande de valence et de conduction (tension de claquage $>1\text{MV/m}$) les CL sont considérés comme des diélectriques. Leur haute résistivité (difficulté à faire circuler le courant) n'empêche pas qu'ils présentent de nombreuses caractéristiques électroniques moléculaires telles qu'abordées aux sections précédentes. Les molécules mésogènes présentent une anisotropie polaire pouvant interagir avec un champ électrique et cela mène à la création d'une polarisation dite polarisabilité électrique α au niveau microscopique et susceptibilité électrique χ_e au niveau du matériau (indirectement exprimée par la constante diélectrique ϵ). De même, on nomme susceptibilité magnétique χ_m et perméabilité μ la réponse à l'excitation magnétique moléculaire et de groupe.

Une modélisation théorique rigoureuse de l'interaction d'un champ électromagnétique avec tout milieu nécessite pour la justesse l'utilisation du formalisme de la mécanique quantique comprenant entre autres l'absorption et la réémission de photons par les atomes et donc de la discrétisation de l'énergie. Cependant, une compréhension juste peut être tirée d'un modèle du type oscillateur classique dit « modèle des électrons liés » pouvant être modélisé comme un système masse-ressort tel que présenté à la figure 2.5, en deux

dimensions, pour le cas isotrope (matériau dont la permittivité diélectrique sera la même indépendamment de la direction du champ appliqué). Les constantes k_i expriment la force sur le déplacement électronique. La figure 2.6 explicite le puits de potentiel d'un tel matériau présentant les équipotentiels circulaires en XZ.

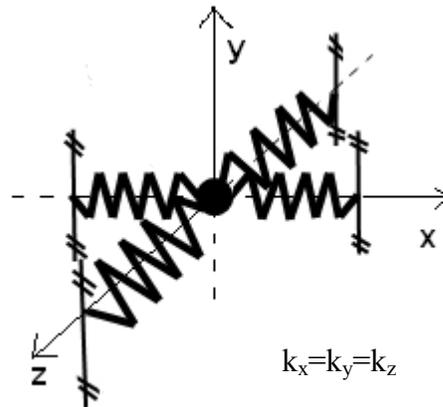


Figure 2.5 : Modèle masse-ressort 2D d'un e^- pour un matériau isotrope

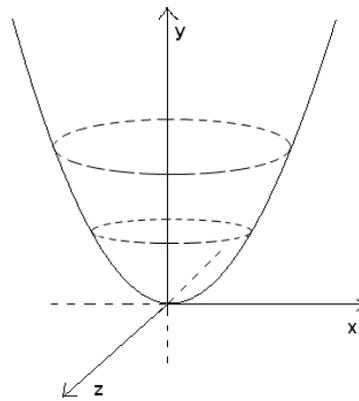


Figure 2.6 : Puits de potentiel d'un e^- d'un matériau isotrope

Nous supposons une charge contrainte dans ce puits et sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} . L'imposition d'un champ sur le matériau causera la redistribution des charges dans le cas où elles possèdent une mobilité suffisante pour répondre aux oscillations de ce champ (dépendance en fréquence). Le champ appliqué déplacera la charge électrique d'une certaine distance $x = eE_0/k$ (cas d'un champ statique) suite à l'interaction avec une force

$\vec{F} = e\vec{E}$ où e est la charge et k la force de rappel. Certaines approximations peuvent être faites comme par exemple l'élimination de la force magnétique due à la vitesse de la charge pour des milieux non-actifs et cela permet de trouver l'équation simplifiée de la puissance transmise par le champ au milieu : $P = Fdr/dt$. Nous utilisons alors une seule dimension de variation spatiale (polarisation linéaire du champ) et en combinant la somme des forces et le total N d'oscillateurs en terme de densité nous obtenons l'équation de la polarisation du milieu due au déplacement des charges induites par le champ : $P = xeN$. Le formalisme des milieux diélectriques réécrit cette équation comme : $P = \epsilon_o\chi E$ où χ , la susceptibilité électrique, est une variable complexe, dépendante entre autres de la fréquence propre du système et de la densité d'oscillateurs, pouvant être décomposée en ses parties imaginaire et réelle pour interpréter physiquement l'interaction électrique fondamentale. La variation temporelle de l'induction électrique et la variation spatiale du champ électromagnétique sont inter-reliées par l'équation d'onde spatio-temporelle. Nous pouvons alors exprimer l'induction électrique comme :

$$\vec{D} = \epsilon_o\vec{E} + \vec{P} = \epsilon_o(1 + \chi)\vec{E} = \epsilon\vec{E} \quad 2.4$$

où $\epsilon = \epsilon_o(1 + \chi)$ est la constante diélectrique du matériau.

Maintenant que l'interaction entre le champ et le matériau est clarifiée réfléchissons à la façon pratique avec laquelle nous pourrions contrôler électriquement le potentiel électrique anisotrope et donc appliquer des moments de forces aux molécules. Nous avons abordé précédemment la notion de dipôle et il est essentiel d'en comprendre l'impact pour expliquer la réorientation des molécules de CL et donc du vecteur directeur sous un champ électromagnétique. Deux types de couple diélectriques peuvent être appliqués sur une molécule. Si la déformation du nuage électronique d'une molécule est permanente au repos (fig.2.7) alors le dipôle est caractérisé comme permanent (figures et progression mathématique inspirées de [2]). Autrement dit, la différence d'électronégativité entre les différents atomes présents dans la molécule résulte en une délocalisation de charge permanente ici présentée aux extrémités. Si nous utilisons ce type de molécules il serait difficile d'aligner le volume de façon homogène car l'axe directeur des molécules pourrait

tout aussi bien tourner dans le sens horaire qu'antihoraire selon l'orientation de la molécule dans le volume avant l'application du champ électrique. Cela est vérifié par le couple diélectrique totale (\perp à l'axe directeur) avec l'équation 2.5. Le terme x_0 représente la demi longueur de la molécule ($d/2$), $q=\pm e^-$ la charge, α l'angle entre l'axe de la molécule et le champ appliqué et E_0 l'amplitude du champ.

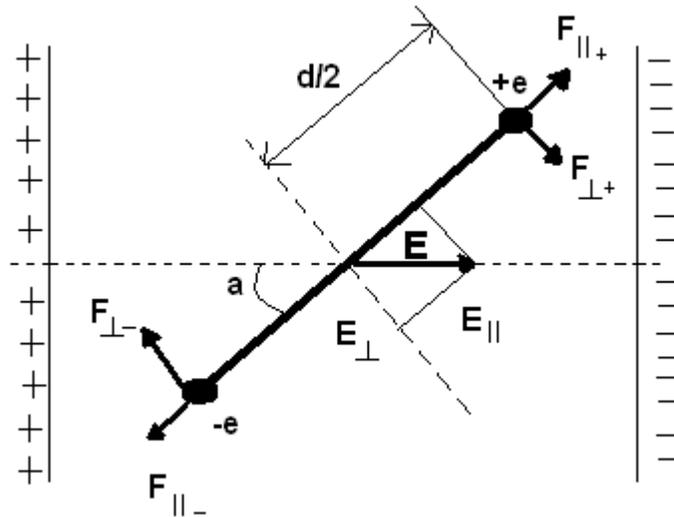


Figure 2.7 : Schéma d'un dipôle permanent

Les forces parallèles à l'axe du dipôle sont données par deux forces colinéaires :

$$F_{||+} = +eE_{||} = +eE\cos(\alpha) \text{ et } F_{||-} = -eE_{||} = -eE\cos(\alpha)$$

Nous remarquons donc que pour un champ uniforme la force totale parallèle est nulle.

Par contre, pour les forces perpendiculaires nous trouvons :

$$F_{\perp+} = +eE_{\perp} = +eE\sin(\alpha) \text{ et } F_{\perp-} = -eE_{\perp} = -eE\sin(\alpha)$$

Le moment dipolaire est donné par $F \cdot d$ et la valeur absolue du couple diélectrique total est :

$$M_{tot\perp} = 2 \frac{x_0}{2} q E_0 \sin(\alpha) \quad 2.5$$

Par exemple, si une molécule est orientée à 30 degrés (horaire) avec $E_0 > 0$ alors M_{tot} est positif (moment de force en sens horaire). À l'opposé, si la molécule est orientée à 210 degrés (antiparallèle) avec $E_0 > 0$ alors M_{tot} est négatif (moment de force en sens anti-horaire). La moyenne aléatoire entre $+\vec{n}(r)$ et $-\vec{n}(r)$ ne crée donc pas de mouvement homogène concerté. Une remarque importante est que $M=0$ si $\alpha=0\pm n\pi$ (c'est donc la position de stabilité de la molécule dans cette configuration).

Toutefois, avec un dipôle induit plutôt que permanent, nous pouvons obtenir un mouvement macroscopique ordonné en appliquant un champ électromagnétique car deux molécules antiparallèles auront un couple diélectrique égal et donc complémentaire (non opposé). La grande différence d'électronégativité est absente et ce sera plutôt la délocalisation anisotrope des nuages électroniques qui créera le moment de force souhaité (souvenons-nous de la grande mobilité de l'orbitale commune du benzène abordée précédemment).

Ainsi, la force nette sera répartie selon les potentiels $U(x)$ et $U(y)$ illustrés ci-dessous (figure 2.8a). Il peut être utile à cette fin d'imaginer ce cas comme une facilité de mouvement accrue pour la direction x par rapport à y et donc pour minimiser l'énergie la molécule sera réalignée dans ce cas-ci vers une direction tendant à être parallèle (anisotropie diélectrique positive)¹⁵ au champ appliqué, voir section 2.2. Tel que vu précédemment, les liaisons covalentes selon chaque axe n'ont en effet pas les mêmes propriétés. Par exemple si un groupement $-C \equiv N$, très polaire, est présent sur le grand axe cela augmente fortement la polarisabilité des électrons selon la direction parallèle à cet axe.

La dépendance de la rotation avec l'anisotropie est vérifiée par le moment diélectrique total à l'équation 2.6. Il est intuitif de schématiser cet effet (figure 2.8) par le modèle de la

¹⁵ Anisotropie diélectrique positive lorsque l'axe long offre une plus grande polarisabilité électronique, et l'opposé pour l'anisotropie négative. Conséquemment, ces deux types de milieux produiront une rotation opposée.

molécule en bâtonnet à symétrie de révolution puis d'analyser mathématiquement par la suite.

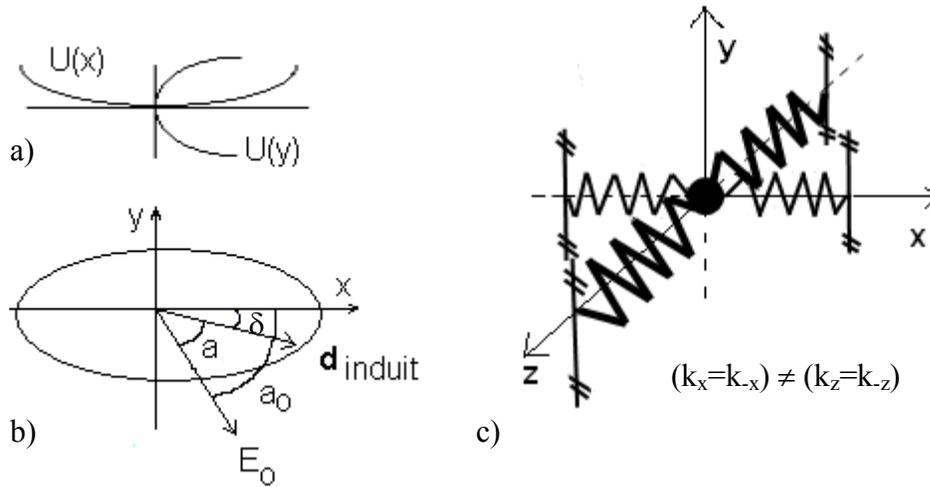


Figure 2.8 : Le potentiel (a), le dipôle induit (b) et le modèle masse-ressort (c) d'une molécule d'anisotropie positive

Mouvement idéalisé d'un électron lié : $m_e d^2x/dt^2 = eE - kx$ (approximation pour un champ modéré et donc d'un déplacement faible)

L'anisotropie du potentiel sera exprimée dans la base propre du cylindre par une matrice diagonalisée. Ainsi dans un système d'axes où le directeur \vec{n} a pour coordonnées (0,0,1), le tenseur de la susceptibilité magnétique χ_{ij} s'écrit pour un état nématique uniaxe :

$$\begin{bmatrix} \chi_{\perp} & & \\ & \chi_{\perp} & \\ & & \chi_{//} \end{bmatrix}$$

Indépendamment du repère choisi, la différence $\chi_{//} - \chi_{\perp}$, nulle pour un milieu isotrope, caractérise le degré d'ordre nématique tandis que l'orientation du directeur \vec{n} est celle de l'axe propre du tenseur χ_{ij} associé à la valeur propre $\chi_{//}$.

Les moments dipolaires induits s'écrivent :

$$d_{//} = x_{0//} e = \chi_{//} e E_{0//} \quad \text{et} \quad d_{\perp} = x_{0\perp} e = \chi_{\perp} e E_{0\perp}$$

Nous exprimons l'angle de déviation du dipôle induit par rapport à la molécule par :

$$\delta = \alpha_0 - \alpha.$$

À la suite de la décomposition des composantes pour chaque direction x et y nous pouvons trouver l'équation générale du couple absolu du dipôle induit :

$$M = x_0 e E_0 \sin(\alpha) = e E_0^2 \sin(\alpha) \sqrt{\chi_{//}^2 \cos^2(\alpha_0) + \chi_{\perp}^2 \sin^2(\alpha_0)}$$

En convertissant l'angle α en α_0 l'expression se simplifie :

$$M = e E_0^2 \sin(\alpha_0) \cos(\alpha_0) (\chi_{//} - \chi_{\perp}) \quad 2.6$$

Par exemple pour l'anisotropie positive, si une molécule est orientée à 30 degrés (horaire) alors M_{tot} est positif car $\sin(30)\cos(30)>0$ et puis si une molécule est orientée à 210 degrés (antiparallèle) alors M_{tot} est encore positif car $\sin(210)\cos(210)>0$ ce qui crée un effet d'orientation global homogène tel que désiré. Il est important de remarquer l'indépendance du signe du champ électrique variant comme le carré de l'amplitude alors que c'est linéaire pour le cas d'un dipôle permanent. Le couple diélectrique aux fréquences élevées (optiques) est nul dans les matériaux à dipôles permanents (temps de réponse de rotation moléculaire trop élevé) alors que ce n'est pas le cas pour les matériaux avec dipôles induits (délocalisation des charges électriques). La dépendance angulaire est aussi explicitée : maximale lorsque la molécule est à 45° , nulle lorsque parallèle (atténuation des fluctuations thermiques) et perpendiculaire (amplification des fluctuations thermiques). C'est donc avec l'effet d'orientation coordonnée des dipôles induits d'un cristal liquide que nous orientons le vecteur directeur \vec{n} depuis la position au repos dictée par les conditions d'ancrage.

2.2 La cellule de cristal liquide

Dans cette section nous voyons les composantes principales d'une cellule de cristal liquide produite en laboratoire ainsi que son mode de fonctionnement. Nous explicitons aussi les diverses mesures d'analyse électro-optique employées tout au long des expériences (p.ex. le contraste, le comportement électrique et la diffusion balistique et angulaire)

Il y a tout d'abord quelques distinctions importantes à faire entre la cellule construite dans un laboratoire de recherche comparativement à celle en industrie. Dans le cadre de nos analyses il est évidemment beaucoup plus commode de manipuler un objet de la taille d'une pièce de monnaie que d'une pointe d'aiguille. Par exemple, la technologie actuelle permet une taille de pixel d'environ $78\mu\text{m}$ de largeur pour le iPhone 4S, près du seuil de résolution de l'œil humain en vision rapprochée. Autrement dit, voyons la CCL comme un outil de recherche pratique et non comme un pixel d'ACL. La figure 2.9 illustre une CCL commerciale typique (fiche commerciale de Samsung) comparativement à celle en laboratoire. La cellule en laboratoire est plus large d'un facteur 100 et ne forme qu'un condensateur simple. Nous ne détaillons pas les diverses composantes l'idée étant d'observer la différence de complexité.

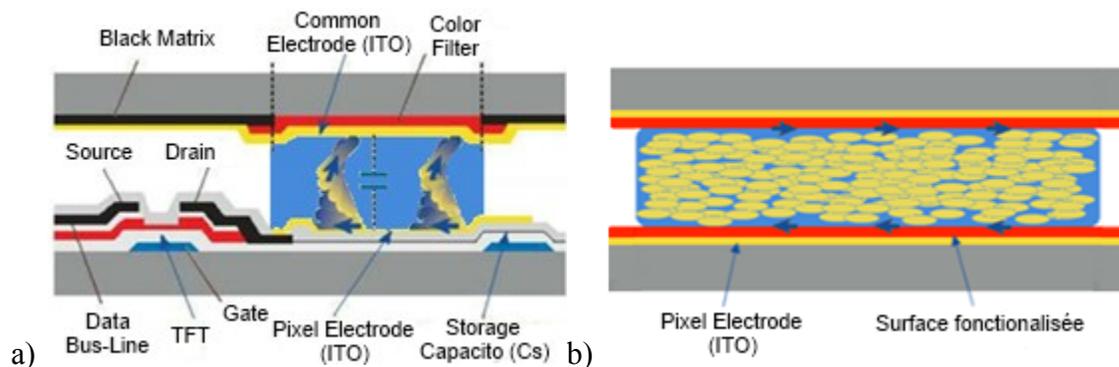


Figure 2.9 : Schéma d'une cellule vue en coupe a) commerciale et ses composantes d'adressage à transistor comparée à b) la cellule simplifiée utilisée en laboratoire.

La fabrication de la CCL se résume en trois étapes principales soit la fabrication des substrats, le dépôt des couches minces de fonctionnalisation et puis l'insertion du cristal

liquide en sandwich entre les deux substrats. Plus précisément, les substrats sont un support structurel de verre optique sur lequel est déposée une mince couche conductrice d'ITO¹⁶ créant ainsi une surface électro-optique. À titre indicatif, une ligne de production commerciale à la fine pointe de la technologie pour écran ACL dixième génération peut produire ces feuilles de verre sur 3,1 mètres par 2,9 mètres (Corning, 2011). Les couches minces sont fonctionnalisées de façon mécanique et/ou électromagnétique puis le CL est placé en sandwich entre deux substrats soit par capillarité (insertion par des ouvertures latérales par minimisation de l'énergie de surface) soit par déposition de gouttelettes (un volume de CL est placé sur le premier substrat puis est écrasé par le deuxième substrat). L'espace parallèle accueillant le CL est borné d'espaceurs rigides, comme par exemple des microbilles de diamètre contrôlé, mélangés à de la colle qui est durcie par lumière ultraviolette.

Le processus de fabrication d'une cellule typique telle qu'utilisée lors des expériences principales est énuméré succinctement ci-dessous et sera revu dans les diverses phases expérimentales en détail, voir figure 2.10 :

- 1- déposition de la couche polyimide (PI)
- 2- déposition de la couche mésogène réactive (MR)
- 3- pré-traitement sous lumière UV
- 4- polymérisation latente (*dark-polymerisation*)
- 5- assemblage des substrats (drop-fill)
- 6- traitement électromagnétique
- 7- interdiffusion excitée
- 8- fixation sous lumière UV

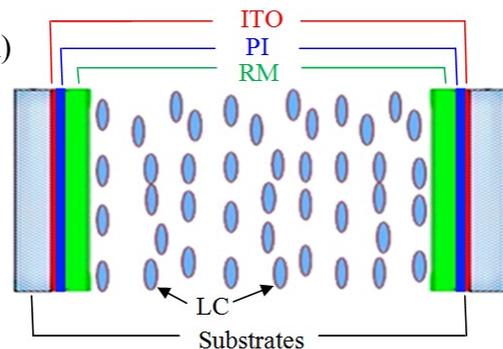


Figure 2.10 : Schéma général d'une cellule à surface mésogénique

¹⁶ Indium Thin Oxyde (oxyde d'étain et d'indium)

Orientation électrique et magnétique

Le principe d'orientation par champs électriques et magnétiques est couramment utilisé pour orienter les CL dans les dispositifs électro-actifs grâce à la biréfringence électriquement contrôlable. De façon analogue pour le champ électrique, l'énergie magnétique F_M (volumique) d'une cellule de cristal liquide nématique plongée dans un champ magnétique H est :

$$F_M = -\frac{1}{2}B \cdot H = -\frac{1}{2}\chi_m(n \cdot H)^2 = -\frac{1}{2}\chi_m H^2 \cos^2 \theta \quad 2.7$$

$\chi_m = (\chi_{||} - \chi_{\perp})$: anisotropie de susceptibilité magnétique

θ : angle que fait localement le directeur \vec{n} avec le champ magnétique H

Nous retrouvons l'expression analogue pour champs électriques mais avec anisotropie de susceptibilité électrique. La plupart des matériaux nématiques présentent une anisotropie magnétique χ_m positive et s'alignent donc parallèlement au champ H (minimisant F de l'équation 2.7).

En combinant l'énergie libre de Frank en volume avec contribution des champs externes la relation globale est :

$$F_F = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \hat{N})^2 + \frac{1}{2}K_2(\hat{N} \cdot \nabla \times \hat{N})^2 + \frac{1}{2}K_3(\hat{N} \times \nabla \times \hat{N})^2 - \frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi(\hat{N} \cdot \mathbf{H})^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta n(\hat{N} \cdot \mathbf{E})^2 \quad 2.8$$

Si $\Delta\chi > 0 \rightarrow \Delta n > 0$ alors l'énergie libre est minimisée si le directeur s'aligne avec le champ magnétique [21,22,23].

Nous notons qu'en l'absence de conditions frontières et de contraintes internes la molécule serait libre de s'orienter immédiatement même pour un champ de faible amplitude. En réalité l'élasticité du cristal liquides et l'épaisseur du milieu en plus des conditions aux

limites mènent à une valeur seuil d'orientation du champ électrique et magnétique (selon la longueur de corrélation due à un ancrage fort ou faible les approximations sont valides ou non respectivement, non n'abordons pas l'ancrage faible). Cette compétition entre l'énergie d'ancrage et l'énergie de volume donne lieu à une importante transition identifiée par Freedericksz en 1927. Imaginons une cellule nématique orientée de façon planaire, d'ancrage fort, et d'épaisseur D sur laquelle nous appliquons un champ magnétique H perpendiculaire aux substrats. Si l'anisotropie magnétique χ_m est positive, une distorsion du directeur va se produire au-delà d'un champ seuil :

$$H_c = \frac{\pi}{D} \sqrt{\frac{K_1}{\chi_m}}$$

Le directeur, initialement perpendiculaire à H , va s'incliner graduellement pour acquérir une composante parallèle à H augmentant avec le rapport H/H_c . Comme dernier point nous mentionnons que l'épaisseur D peut être réduite en une épaisseur effective pour une interface pénétrant dans le volume tel qu'abordé ultérieurement, augmentant ainsi H_c . Dans le cas particulier où l'interface pénètre de façon importante dans le volume des théories plus avancées sont requises tel que la création de surfaces virtuelles entourant le CL (appliqué au cas PSLC et non abordée ici, voir [59]). Pour un cas simple nous appliquons directement le formalisme ci-haut, par exemple pour une cellule de TL216 standard soumise à un champ électrique, $d=50\mu\text{m}$, $\Delta\epsilon=5,5$, $K_1=15,3\text{pN}$, alors :

$$E_c = \pi/d \cdot (\sqrt{K/(\Delta\epsilon \cdot \epsilon_0)})=1,76\text{V}/50\mu\text{m}.$$

Les conditions frontières introduites ci-haut nous amènent au prochain sujet soit la cellule de cristal liquide.

La surface

La pierre angulaire de la composante électro-optique est la couche mince de fonctionnalisation. Nous nous intéressons alors particulièrement à la région englobant l'empilement CL-MR-Polyimide. Cette superposition particulière de couches impose de bien connaître les interactions susceptibles de s'y produire. Le MR joue un rôle central tout au long de la création des CCL : sa structure moléculaire aura un grand impact tant sur l'adsorption (liaison au substrat par ponts hydrogènes et interactions dipolaires),

l'interdiffusion (sites radicalaires, géométrie et miscibilité) et sur l'orientation (couple diélectrique transférée des CL en volume aux MR de surface). Le traitement particulier de la surface avec laquelle interagit le CL a pour objectif ultime de le contrôler de façon optimale selon l'application visée. Nous voyons ci-dessous comment la surface influence le volume de CL d'une CCL ainsi que les interactions susceptibles de s'y produire.

La phase nématique tire ses propriétés de sa qualité anisotrope uniaxe. Une telle orientation peut être obtenue par ancrage du vecteur directeur aux surfaces. La technique la plus commune de traitement de surface, de par sa simplicité et son efficacité, est le frottement mécanique d'un polymère permettant une orientation du cristal liquide par rapport à la direction de frottement (figure 2.11 a et b) (ancrage planaire du vecteur \vec{n} pour nos expériences). La figure 2.11 c et d représente la topographie expérimentale de la surface de polyimide non frotté et frottée (45° sur l'image) respectivement suite au clivage de la CCL (nous reviendrons sur cette procédure dans la section des travaux).

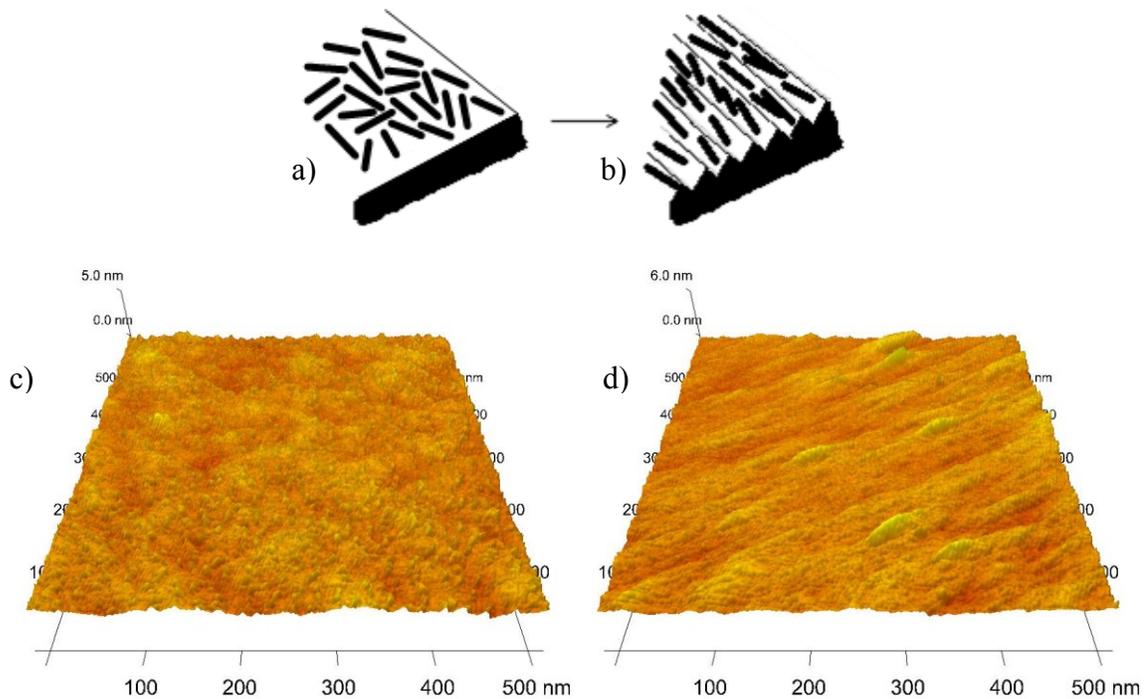


Figure 2.11 : Molécules nématiques sur a) substrat isotrope (PI non frotté) et sur b) substrat frotté ainsi que l'acquisition AFM correspondante suite au clivage et lavage d'une cellule de CL

De plus, le frottement mécanique permet un léger angle polaire jusqu'à 6° , tel que présenté à la figure 2.12. La technique consiste à piéger énergétiquement les molécules en contact avec les surfaces dans une direction choisie et permet de conserver l'orientation de façon élastique au repos (nous verrons la physique sous-tendue ultérieurement).

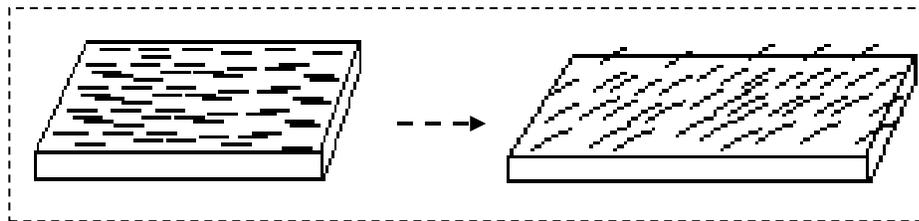


Figure 2.12 : Représentation en deux temps de l'orientation d'une couche de CL sur le substrat de polymère frotté soit l'ancrage planaire du CL et l'angle polaire induit

L'orientation par frottement mécanique, quoique toujours utilisée, est caractérisée comme barbare car elle ne permet pas une surface parfaitement homogène et reproductible et offre un contrôle très limité. Plus précisément, nous nous attendons à la présence de charges électrostatiques, poussières, défauts de surface [34] ainsi que d'être incapable d'offrir la versatilité de contrôle requise par l'industrie moderne (p.ex. orientation multi domaine). À titre indicatif, l'appareil utilisé pour le frottement est présenté ci-dessous (figure 2.13). Les substrats sont placés sur la plateforme centrale, maintenus par succion, puis sont balayés par le tissu sur monture rotative. L'expérimentateur doit s'assurer de la propreté du tissu et de la proximité entre les substrats et le tissu d'où l'impossibilité de recréer parfaitement les mêmes conditions d'une expérience à l'autre tel qu'un frottement trop important cause des stries très profondes ne permettant pas une orientation de bonne qualité et de même pour un frottement trop léger, voir [Annexe D](#) montrant des images de ces cas.



Figure 2.13 : Montage rotatif pour frottement mécanique

Tel que répété à maintes reprises, nous souhaitons utiliser une autre technique pour contrôler les CL par les surfaces, soit un mésogène contrôlé par champs électromagnétiques pour être polymérisé dans son orientation polaire. La différence majeure est que le polymère utilisé pour le frottement mécanique n'est pas mésogénique et donc qu'il ne possède pas la phase cristal liquide capable de s'orienter avec les champs électriques et magnétiques. La qualité mésomorphe est aussi d'importance capitale pour l'affinité avec le cristal liquide permettant alors un transfert optimal de l'organisation entre le volume et la surface (voir ci-dessous), aspect que nous exploiterons lors de la conception des CCL stabilisées par les surfaces.

Nous soulignons aussi l'importance de l'homogénéité de l'orientation de la surface elle-même (p.ex. polyimide frotté comparativement à non frotté) pour le contrôle des MR en surface tel que présentée ci-dessous à la figure 2.14 (inspirée de [85]) de façon non coordonnée et coordonnée lorsque soumise à un moment de force.

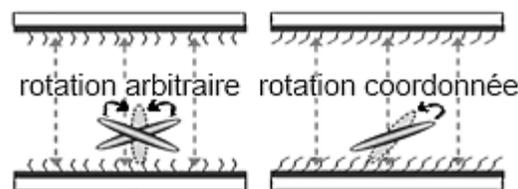


Figure 2.14 : Vue en coupe d'une cellule $\Delta\varepsilon > 0$ nématique planaire, MR soumis à un substrat non organisé (gauche) et organisé (droite)

Typiquement nous souhaitons obtenir une variation d'orientation continue du directeur $\vec{n}_r(\mathbf{r})$ mais lorsqu'à la frontière il n'y a pas d'axe minimisant l'énergie survient alors la création de textures (filaments). Créées suite à la présence de singularité d'orientation des molécules les divers types sont détaillés par P.G. de Gennes et S.Chandrasekhar. Nous nous intéressons au cas de murs polaires inversés ou *reverse tilt walls*. Le cas d'orientation arbitraire ci-haut avec montée en tension présentera la formation de multiples micro-domaines non organisés qui s'homogénéisent ensemble aux plus hautes tensions. Tel que montré à la figure 2.15, il y a double orientation et double état énergétique et cela peut être mis à profit lors de la stabilisation de cellules multidomaines p.ex. en mode TN (twisted nematics, nématiques torsadés).

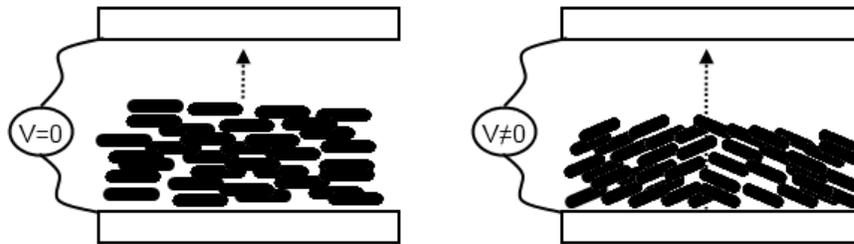


Figure 2.15 : Vue en coupe d'une cellule $\Delta\epsilon>0$ nématique planaire, MR non organisé en surface avec disinclinaison du CL au centre du substrat pouvant être observée en microscopie polarisée lors de l'excitation électrique.

L'origine physique de l'ancrage est mal connue et l'efficacité de l'orientation varie d'un CL nématique à un autre, voir p.ex. [30,75,76] et références suggérées. De façon générale, la force d'ancrage peut être caractérisée par une énergie d'ancrage (par unité de surface) aussi dite tension superficielle :

$$f_{\text{ancrage}} = \frac{1}{2}C(\delta\theta)^2$$

où $\delta\theta$ est l'écart angulaire du directeur et de la direction souhaitée (direction de frottement pour l'ancrage planaire ou normale à la surface pour l'ancrage homéotrope). L'ancrage est

dit fort si l'énergie de surface est supérieur à l'énergie de déformation élastique par exemple pour l'état nématique planaire tel que :

$$C \gg (K_1/D)$$

Les déformations de surface sont alors négligeables et $\delta\theta \lesssim 1^\circ$. Pour des ancrages faibles l'effet se balance :

$$C \approx (K_1/D)$$

et l'orientation du directeur à la surface dépend de la contrainte en volume (p.ex. K_2 pour une cellule nématique torsadée).

Un formalisme plus rigoureux permettant d'inclure la contribution de la surface sur le volume nématique est celui de Rapini et Papoular [24]. La tension de surface s'exprime en fonction de l'orientation du directeur :

$$\gamma(\vec{n}_o) = \gamma_o + \frac{1}{2} E_a [1 - (\vec{n}_o \cdot \vec{n}_e)^2]$$

où \vec{n}_e est un vecteur unitaire dans l'orientation de l'axe minimisant l'énergie et γ_o est la tension de surface lorsque \vec{n}_o est parallèle à cet axe, E_a est le coefficient de la force d'ancrage. L'énergie d'ancrage peut être décomposée selon la rotation hors plan et dans le plan du substrat respectivement pour E_θ et E_ϕ formant le potentiel R-P. La fonction d'énergie d'ancrage peut se décomposer jusqu'aux termes d'ordre quatre selon l'amplitude de la déformation [25] ou peut être adéquatement exprimée au premier ordre selon d'autres [26] comme :

$$F_s = \frac{E_\theta}{2} \sin^2(\theta - \theta_e) + \frac{E_\phi}{2} \sin^2(\phi - \phi_e)$$

l'axe d'orientation minimisant l'énergie étant défini par θ_e et ϕ_e .

Pour une orientation homogène dans le plan l'énergie de surface ne dépend plus de $\phi(\mathbf{r})$:

$$F_s(\theta, \phi_o) = \frac{E_\theta}{2} \sin^2(\theta - \theta_e)$$

Du point de vue des interactions chimiques, l'ancrage en surface se traduit par le phénomène d'adsorption qui est le phénomène par lequel les molécules se lient au substrat solide. Lorsque la liaison est dite faible (p.ex. force de Van-der-Waals) nous parlons de physisorption et au contraire avec des liaisons fortes (liaisons chimiques), pouvant être irréversibles, nous parlons de chimisorption. Cette dernière impose donc de fortes modifications de la répartition des charges. L'étude par génération de seconde harmonique [6] montre que l'adsorption d'un film de CL peut être tenu comme responsable de l'énergie d'ancrage depuis l'orientation moléculaire courte portée de la première couche de CL sur la surface solide.

Temps de réponse

Dans le domaine des afficheurs, selon l'ISO¹⁷, le temps de réponse consiste à additionner les temps de montée (temps d'excitation ou temps nécessaire pour passer d'un point blanc au noir à l'écran) avec celui de descente (temps de relaxation). Mais en réalité il est beaucoup plus complexe de bien quantifier celui-ci car les afficheurs fonctionnent en niveaux de gris et donc que les temps entre ces niveaux sont différents. De plus, des techniques de contrôle électrique comme le survoltage, ou *overdrive*, (pratiquement le seul facteur améliorant le temps de réponse ces dernières années) favorisent la rapidité de réponse des cristaux liquides pour les niveaux de gris moyen (sans modifier le temps pour une transition blanc à noir) et donc que le principe ISO ne reflète qu'en partie la rapidité d'adressage. Pour cette raison, les temps de réponses affichés commercialement sont dits *G2G* (gris à gris) utilisant évidemment des niveaux de réponse favorisant la vente (lire : difficulté à comparer les performances commerciales et expérimentales).

Le temps de réponse ISO d'un échantillon nématique dépend directement de la valeur des viscosités. Par exemple, le temps de retour à l'équilibre non excité (temps de relaxation) d'une CCL nématique d'épaisseur D soumis à une contrainte extérieure de torsion est approximé par :

¹⁷ Organisation internationale de normalisation

$$\tau_R \approx \frac{\gamma_2}{K_2} \left(\frac{D}{\pi} \right)$$

Où γ_2 est la viscosité de torsion (de l'ordre de 0,01 à 0,1 Pa·s).

Dans le cas d'une CCL nématique planaire pour nos expériences :

$$\tau_R \approx \frac{\gamma_1 L^2}{K_1 \pi^2}$$

Nous y retrouvons l'importance de l'épaisseur de la cellule de CL nématique planaire, sa dépendance avec la viscosité et de sa constante élastique. Typiquement en millisecondes (ms), un temps de réponse faible est gage d'une image fluide (p.ex. ~10ms obtenu pour des épaisseurs habituelles de 10 μ m) afin d'obtenir une transition blanc à noir sans apparition de traînées.

Tenant compte de la tension seuil le temps d'excitation est estimé théoriquement comme (voir article#2):

$$\tau_{ON} \approx \tau_R / \left[(V / V_{Thresh})^2 - 1 \right]$$

Tel que prévu, une tension appliquée égale ou inférieure à la tension seuil n'entraîne aucune rotation. L'analyse du temps de réponse est effectuée quantitativement et qualitativement au cours des travaux.

Modulation de phase et d'intensité

Une fois la cellule construite avec sa surface fonctionnalisée elle peut être utilisée pour créer un modulateur de phase ou d'intensité. De la même façon, pour ces deux modes nous utilisons l'approximation des ondes parfaitement polarisés ce qui permet l'utilisation du formalisme de Jones. Se référer à l'Annexe H pour plus d'information à cet égard.

Le modulateur de phase consiste dans notre cas à varier le déphasage de la polarisation d'une onde traversant une cellule électro-optique depuis un voltage appliqué au CL (via l'ITO). Comme détaillé précédemment, le voltage permet un changement de position angulaire des CL qui sont, rappelons-nous, de forte anisotropie et pré-orientés par les substrats. Lorsque le milieu est anisotrope, tel un cristal liquide, la matrice de Jones doit exprimer le changement de phase de l'onde électromagnétique selon l'orientation de

l'oscillation électromagnétique par rapport à l'axe du vecteur directeur (milieu uniaxe). L'oscillation extraordinaire accusera alors un retard de phase (pour le cas d'un milieu uniaxe positif) sur l'oscillation ordinaire et ainsi créera un déphasage dépendant de la longueur d'onde, de l'épaisseur du milieu traversé et de la biréfringence effective représenté par l'équation suivante :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi d\Delta n}{\lambda} \quad 2.2$$

Le formalisme de Jones appliqué à la lame de retard entre polariseurs croisés est [2] :

$$T = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\phi}{2} \sin^2 \frac{\psi}{2} \quad 2.3$$

L'équation du déphasage total donne pour une cellule au repos de cristal liquide pur TL216 pour $d=50\mu\text{m}$, $\Delta n=0.21$ à 589nm , sonde à 633nm : $\Delta\phi_{\text{max}} = 33\pi$. Selon l'équation de la transmission lorsque $\frac{\psi}{2} = 90^\circ$ (polariseurs croisés à 45 degrés de l'axe du directeur) nous pouvons dénombrer le nombre d'oscillations soit en excitation soit en relaxation, ici $16 \frac{1}{2}$. Nous pouvons aussi porter en graphique la chute du déphasage selon la tension appliquée suite à une acquisition effectuée sur CCL de la transmission à l'équilibre selon la tension.

Pour une orientation non uniforme (p.ex. état excité) la phase prend la forme suivante :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \int [n_e(\theta) - n_o] dz$$

sur l'épaisseur z du milieu étudié (p.ex. la cellule ou une interface particulière). La variation d'indice extraordinaire est liée à l'orientation moléculaire anisotrope et s'exprime comme :

$$\left(\frac{1}{n_e(\theta)}\right)^2 = \left(\frac{\sin \theta}{n_o}\right)^2 + \left(\frac{\cos \theta}{n_{e\parallel}}\right)^2$$

$\theta = \theta(i, j)$ est l'angle du directeur par rapport à l'axe z qui dépend de la position (i, j) de la molécule ainsi que de la force du champ appliqué. L'indice ordinaire est celui pour lequel la loi de Snell s'applique : n_{\perp} . La biréfringence peut alors aussi être calculée $\Delta n = n_e(\theta) - n_o$.

Une cellule frottée antiparallèlement pourra être approximée comme une fonction linéaire (le vecteur directeur est indépendant de la position dans la cellule). Plus précisément, en incluant le prétilt dans l'expression, nous pourrions faire l'approximation d'une fonction sinus avec $\theta = \sin\left(\frac{2\pi x}{d}\right)\Big|_0^d + \theta_{\text{prétilt}}$ où d est l'épaisseur de la CCL (l'oscillation ordinaire de l'onde est perpendiculaire à l'axe long des molécules sur toute

l'épaisseur traversée et l'oscillation extraordinaire peut sonder une orientation de 0° à 90° à travers l'épaisseur traversée).

La diffusion de la lumière

Le phénomène de la diffusion de la lumière suite à son passage dans la cellule de cristal liquide est souvent mis de côté. En effet, dans une CCL standard l'effet de la diffusion peut être négligé en première approximation car l'épaisseur est mince par rapport à la bonne homogénéité du milieu traversé et donc que la divergence des rayons le traversant sera peu altérée. Toutefois il existe des cas particuliers où la diffusion de la lumière sera souhaitée et prendra autant d'importance que l'orientation même des cristaux liquides. C'est le cas des composantes électro-optiques à diffusion variable telles que vues expérimentalement en troisième partie des expériences. Pour cette application, à la divergence naturelle de la lumière s'ajoutent les inhomogénéités d'indice de réfraction du milieu de propagation. La taille des inhomogénéités dictera la qualité diffusante et donc qu'une optimisation peut être faite (nous voyons au chapitre 3 que pour PDLC une taille caractéristique de $\sim 3\mu\text{m}$ permet une diffusion optimale pour les longueurs d'onde visibles).

Il y a plusieurs modes de diffusion de la lumière par défauts de surface, ou d'interface. La limite de Rayleigh par exemple n'est valide que pour des défauts inférieurs au dixième de la longueur d'onde utilisée. Au-delà de cette taille, le facteur de diffusion peut être considéré comme non négligeable. Il faut alors utiliser la théorie de Mie. Somme toute, il est possible d'approximer la diffusion de la lumière par :

$$\text{Intensité de la diffusion (s.u.)} \sim e^{[\Delta\varepsilon^2/K]}$$

où l'anisotropie diélectrique optique est représentée. [83]

Nous revenons ultérieurement sur les causes possibles mais mentionnons que les fluctuations thermiques et variations spatiales de l'indice de réfraction sont l'une des causes principales.

Appliqué aux CCL nous parlerons principalement d'opalescence et d'absorption. L'opalescence est une façon d'exprimer l'aspect laiteux des cellules lorsqu'elles sont en

mode transparent. Elle s'exprime par la fraction de la lumière traversée par celle incidente (p.ex. une intensité de 9u.a. incidente et de 7,22u.a. en sortie doit être comprise comme une opalescence de 1% en tenant compte de la correction des réflexions, nous appliquons une perte de 10% par substrat de verre-ITO : $10 \times 0,9 \times 0,9 = 7,22$). L'absorption est quant à elle l'expression du niveau d'opacité exprimé comme la fraction de lumière transmise par la CCL par celle incidente (p.ex. une intensité de 9u.a. incidente et de 0,09u.a. en sortie doit être comprise comme une opacité de 1%). La combinaison de ces deux extrêmes de transmission s'exprime par le contraste, vu ci-après.

Contraste

Le contraste d'une cellule de cristal liquide est défini par le rapport entre la luminosité en transmission maximale (translucide) et la transmission minimale (opaque), mesuré indirectement en comparant deux niveaux de transmission ou directement en candélas/m². Par exemple, pour un ACL fournissant un niveau de noir à 0,25 cd/m² et de luminance maximale à 250 cd/m² le contraste serait de 1000 :1.

La méthode de fabrication utilisée (p.ex. l'épaisseur du milieu, matériaux, conditions frontières) dans nos travaux modifie les conditions de surface de la CCL et donc des propriétés optiques de celle-ci ce qui modifie par le fait même la profondeur du noir et du blanc. Il sera donc important de suivre ces niveaux tout au long de nos travaux; la qualité du noir étant souvent oubliée malgré son importance primordiale pour la qualité de l'image obtenue. L'Annexe G présente davantage d'information quant à l'impact du contraste sur une image.

L'angle de vue

Depuis le contraste obtenu sur support papier, soit environ 20 :1, on tire l'idée d'attribuer les angles de vue pour cet ordre de grandeur soit à 10 :1 (image visible mais de mauvaise qualité). À titre indicatif, les écrans TN (mode nématique torsadé) ont des angles de vue de 140°, les IPS (mode de rotation dans le plan) de 160° et les VA (mode d'orientation verticale) de 170°. Selon les conditions de construction d'une cellule il y aura un angle central autour duquel le contraste chute rapidement. Pour l'application ACL il est utile de

calculer le rapport de contraste en fonction de l'angle et de voir jusqu'où le ratio 10 :1 est maintenu et ainsi permettre de comparer avec la littérature.

2.3 La photopolymérisation

Aussi nommée polymérisation photo-amorcée, la photopolymérisation est la transformation d'une résine de monomères en un matériau polymère solide à la suite d'une irradiation lumineuse. L'influence des facteurs chimiques (les photoamorceurs, divers monomères et additifs, milieu ambiant) et physiques (intensité lumineuse, durée et température) sur le processus de polymérisation sont autant de variables susceptibles d'en modifier les propriétés. Peu de techniques permettent d'analyser l'évolution de la réaction car le processus s'effectue en un court laps de temps sur une échelle nanométrique (p.ex. l'étude calorimétrique est faite sur plus d'une seconde imposant une intensité lumineuse très faible). L'une d'elle, la spectroscopie infrarouge résolue en temps, a été développée en 1988 par C.Decker. Ce spectromètre est en mesure de donner des spectres très utiles sur l'évolution du degré de polymérisation du matériau. Nous verrons dans la section expérimentale que bien que nous ayons utilisé notre propre méthode approximative cette technique serait porteuse d'information à haute valeur ajoutée pour de futurs travaux.