

Chapitre 4

Travaux

Dans ce chapitre nous débutons par détailler le plan de travail (section 4.1) qui permet de porter un regard succinct sur l'ensemble des travaux. Par la suite, à travers les trois principales étapes expérimentales franchies (section 4.2 *Corona poling*, section 4.3 CCL à prétilt contrôlé, section 4.4 CCL électrodiffusive), nous explicitons notre démarche, formulons les résultats clés avec les cas prometteurs formulés sous forme d'articles puis discutons des hypothèses avancées.

4.1 Plan de travail

Hypothèse : Nous croyons qu'il est possible d'orienter un matériau mésogène par champ électromagnétique suite à la revue théorique faite précédemment et aux résultats vus dans la littérature. La possibilité d'utiliser un mésogène réactif photopolymérisable nous permet alors d'envisager un objectif global soit d'aligner et de fixer ces mésogènes dans leur nouvelle orientation dans la CCL.

Démarche expérimentale : Afin de vérifier si l'orientation permanente par champ électrique est possible nous débutons par le test de *corona poling* consistant à appliquer un champ électrique localisé à l'aide d'une pointe conductrice à proximité de la surface plane de mésogène à orienter. Profitant de la qualité anisotrope du mésogène, l'analyse polarimétrique en transmission en temps réel (dynamique) est la technique de choix pour sonder l'orientation de la zone soumise au champ électromagnétique. Ainsi, au même moment où la surface mésogène est soumise au champ, nous fixons ce nouvel état grâce à la photopolymérisation des mésogènes réactifs. L'analyse par microscopie polarisée permet

alors de juger de la présence ou non d'une réorientation des mésogènes entre la zone soumise au champ et celle en périphérie.

La deuxième étape, soit la CCL à prétilt contrôlé, consiste à observer le phénomène d'orientation électromagnétique du mésogène dans une cellule électro-optique de cristal liquide. Pour ce faire, deux substrats recouverts d'une couche de mésogène sont juxtaposés en sandwich sur un volume de cristal liquide et soumis aux champs. L'analyse polarimétrique dynamique est effectuée afin d'observer l'orientation due au couplage entre le cristal liquide et les surfaces mésogènes. Suite à la photopolymérisation, l'angle polaire des mésogènes (prétilt) est alors évalué par polarimétrie en pivotant la CCL. Le comportement électro-optique et la morphologie de surface sont aussi étudiés. L'ensemble de notre analyse porte sur la progression depuis le cas de référence totalement pré-polymérisé jusqu'au cas le plus prometteur en variant les paramètres clés de construction : pré-polymérisation, interdiffusion et programmation.

La troisième étape s'écarte de l'objectif d'orientation homogène contrôlée suite à nos résultats non concluants pour le contrôle du prétilt nous portant alors à la création de CCL électrodifusives. Nous analysons les nouvelles caractéristiques électrodifusives par polarimétrie dynamique soit entre autres la mesure du contraste et de la diffusion angulaire. Pour tirer profit de la haute diffusivité d'une CCL par ses surfaces mésogéniques nous effectuons une optimisation des paramètres clés de construction, vus ci-haut, ainsi que l'autopsie des surfaces mésogènes suite au clivage des différentes cellules permettant de mieux apprécier la physique de l'interdiffusion et du couplage électrique.

4.2 Corona poling

Résumé

Le phénomène à observer est double soit l'orientation de molécules mésogènes sous un champ électromagnétique et la fixation de cet état organisé par photopolymérisation. Notre méthode consiste à utiliser une pointe conductrice afin d'appliquer un champ électrique localisé d'intensité variable. S'il y a réorientation, la sonde optique polarisée subit un déphasage dans la couche anisotrope et une variation de transmission à travers le montage polarimétrique et valide la réorientation. De plus, si la microscopie polarisée permet d'observer au moins une frange circulaire centrée sur la pointe, la surface aurait alors acquise une orientation radiale tel qu'attendu par une orientation polaire hémisphérique. Nous voyons que les difficultés techniques rencontrées nous ont conduites à quitter l'approche du *corona poling* : difficulté d'analyser dynamiquement le phénomène et court circuit entre la pointe et la surface aux tensions requises pour la réorientation suite au claquage de l'air

Matériaux et méthode

Nous reformulons brièvement quelques notions vues précédemment ainsi que détaillées dans les sections *Matériaux et méthode* Articles#1 et AnnexeC-D, afin d'assurer une bonne compréhension des travaux initiaux.

Le mésogène réactif choisi a été conçu par Merck pour former une couche mince biréfringente de polymère sur substrats de polyimide frotté. Le polyimide quant à lui est préalablement déposé sur un substrat de verre avec ITO. Le dépôt du mésogène est alors effectué en parti selon le processus recommandé par Merck (voir Annexe A) et illustré à la figure 4.1 (nous arrêtons avant la photopolymérisation). La consigne du fabricant est claire : nous devons photopolymériser le mésogène sous atmosphère d'azote à température ambiante stable sur un substrat compatible (ici polyimide).

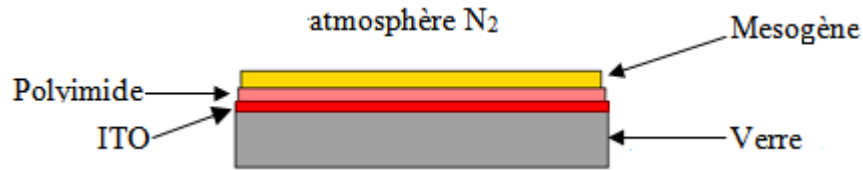


Figure 4.1 : Schéma de la superposition des couches du substrat : verre-ITO-PI-MR

Lorsque la couche mince de mésogène est déposée (avant photopolymérisation) nous la plaçons dans le montage électro-optique pour *corona poling* présenté à la figure 4.2 afin d'appliquer le champ électromagnétique d'orientation localisé.

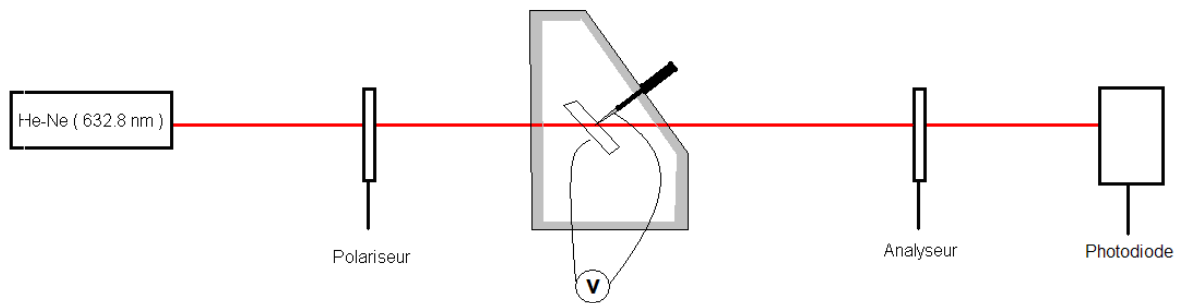


Figure 4.2 : Schéma du *corona poling* : analyse polarimétrique dynamique d'un substrat mésogène soumis au champ électrique hémisphérique entre polariseurs croisés

Le faisceau laser He-Ne traverse un polariseur puis la lamelle, l'analyseur et finalement atteint la photodiode. Nous voyons au centre de la figure 4.2 la monture supportant la lamelle positionnée angulairement à 45° (à cette position angulaire, une sonde de 1mm de diamètre impose que la distance entre la pointe et le substrat soit d'au moins 0,7mm pour ne pas obstruer celle-ci), la pointe conductrice mobile ainsi que la connexion à la source de tension. Le support est muni d'un moteur(ThorLabs) de fine précision permettant un déplacement dans l'espace de la pointe par rapport au substrat à l'aide de l'interface utilisateur Thorlabs. Le système est muni d'une aiguille de tungstène à pointe fine permettant une densité des charges électriques élevée. Nous utilisons LabView pour enregistrer le signal de la photodiode. Une vue rapprochée est schématiquement représentée à la figure 4.3.

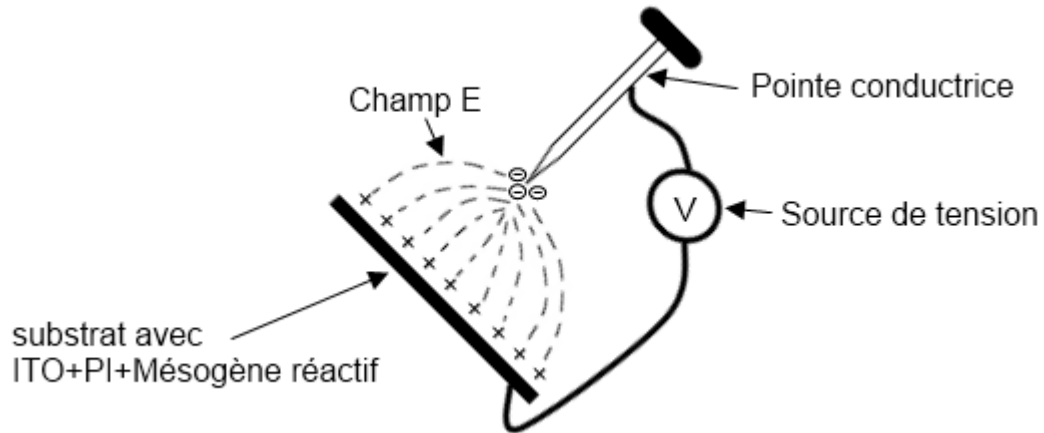


Figure 4.3 : Schéma vu en coupe, non à l'échelle, de l'ensemble substrat – pointe métallique – champ électrique, positionné à 45° de l'horizontal (sonde) pour observation polarimétrique dynamique

Voici une image (figure 4.4) pour la vue de face permettant de visualiser la plateforme de support.

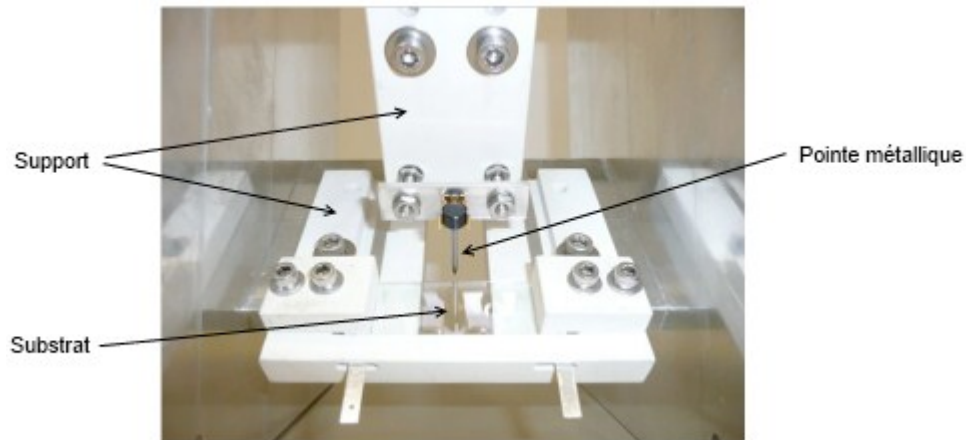


Figure 4.4 : Vue de face du support, du substrat et de la pointe métallique

Lorsque le substrat de mésogène réactif non polymérisé est en place nous positionnons la pointe conductrice selon l'éloignement souhaité et exposons la surface à un courant d'azote qui sera présent jusqu'à la fin de la photopolymérisation. En un premier temps, la distance nulle est obtenue en effectuant le court circuit entre la lame d'ITO et la pointe. Depuis cette position nous pouvons contrôler la distance les séparant et conséquemment l'intensité du champ électrique. L'acquisition est alors lancée, nous appliquons un voltage (CA ou CC)

pour un temps prédéterminé et finalement une lampe UV permet de polymériser la couche mince pendant l'application du champ électrique. En plus de l'analyse dynamique faite par le montage polarimétrique nous effectuons l'observation au microscope optique polarisant permettant d'apporter une autre source d'information quant à l'orientation de la surface. Nous obtenons ainsi les surfaces de référence tel que présenté à la figure 4.5 pour une surface de mésogène isotrope (gauche) et anisotrope (droite) en orientant la couche d'ancrage de polyimide ou non par frottement respectivement.

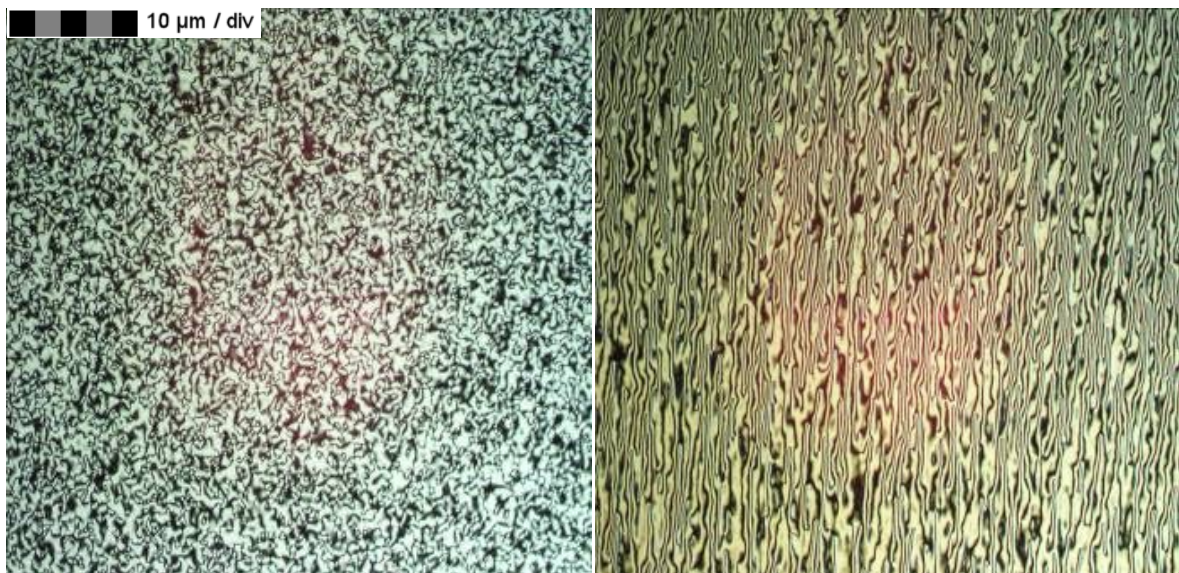


Figure 4.5 : Vue au microscope polarisant (polariseurs croisés) d'un dépôt de mésogène sur polyimide non frotté (image de gauche) et frotté (sens vertical sur la photo de droite)

Résultats expérimentaux

Nous verrons les divers essais qui nous ont porté à croire que l'orientation par *corona poling* posait certaines difficultés, certaines comprises d'autres incomprises, nous menant plutôt vers les tests entre plaques parallèles vus au prochain chapitre.

Pour débiter avec le *corona poling*, en un premier temps, nous avons appliqué diverses tensions en courant continu variant de 0V à 2kV et ce pour plusieurs distances (de 0 à 300μm) entre la pointe conductrice et le substrat d'ITO. En un deuxième temps, nous avons appliqué diverses tensions en courant alternatif à 1kHz entre 0V et 107V pour les mêmes

distances que précédemment. Finalement, nous avons aussi fait varier la température du substrat pendant l'application du champ électrique. Toutes ces expériences n'ont données aucun résultat quant à l'orientation de la couche de mésogène, d'une épaisseur de $700\pm 100\mu\text{m}$. Cela est obtenu par l'acquisition en temps réel d'un signal constant de la sonde à travers le montage polarimétrique pour toutes ces variables. De plus, l'observation au microscope polarisant confirme que les substrats soumis à des tensions inférieures au claquage ne présentent aucune orientation (formation aléatoire des disinclinaisons et isotropie du substrat tel que vu à la figure 4.5).

Outre notre incapacité à aligner les mésogènes du substrat, nous avons étudié plus en profondeur le phénomène de brûlure du mésogène lors du claquage électrique entre la pointe et l'ITO aux tensions élevées. La figure 4.6 montre la transmission de l'échantillon de façon dynamique pendant la progression par palier de champ électrique en courant continu.

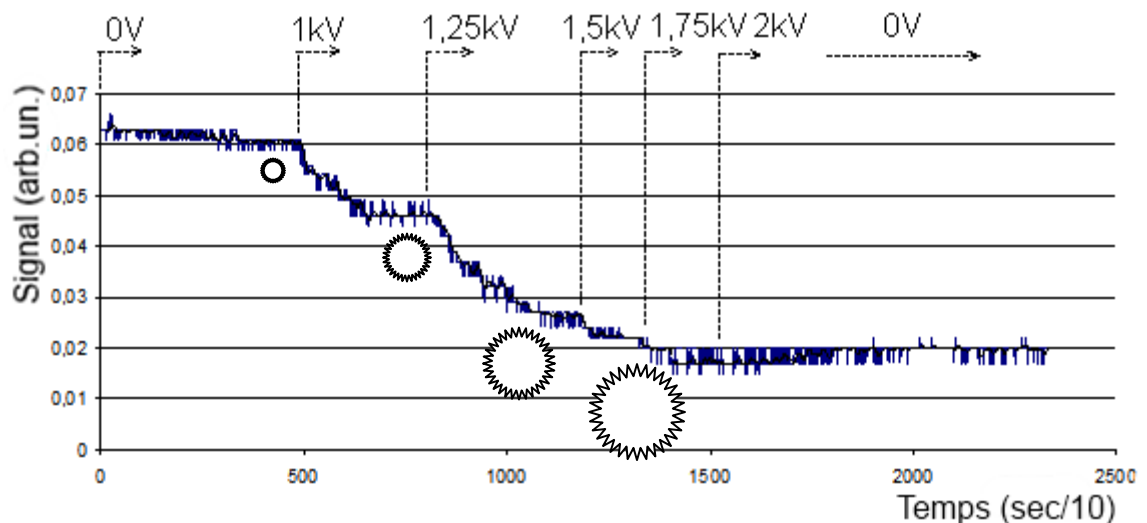


Figure 4.6 : Transmission de la sonde à travers le montage polarimétrique pour diverses tensions CC de *corona poling*. L'évolution de l'échelle de temps montre la brûlure à $\sim 1\text{kV}$ et le passage graduel aux divers niveaux de tensions.

De 0sec à 50sec la tension est augmentée graduellement sans que nous observions de changement de transmission et ce jusqu'à environ 1 kV où il y a court circuit. Les chutes

subséquentes de transmission sont directement liées à l'application de tensions supérieures : la superficie de la zone dite brûlée croît avec l'augmentation de la tension et est schématisée par les cercles dentés à titre indicatif. Comme nous nous y attendons, le retour à 0V montre que la calcination est permanente.

La figure 4.7 représente la transmission au microscope entre polariseurs croisés d'un substrat de mésogène sur polyimide non frotté d'une section de la zone exposée au *corona poling* avec claquage. Nous voyons 3 zones distinctes soit une petite zone centrale claire de 25 μm (se situant directement sous la pointe conductrice), une zone intermédiaire circulaire opaque (transparente en réalité sans polariseurs) et une zone périphérique claire correspondant au mésogène polymérisé.

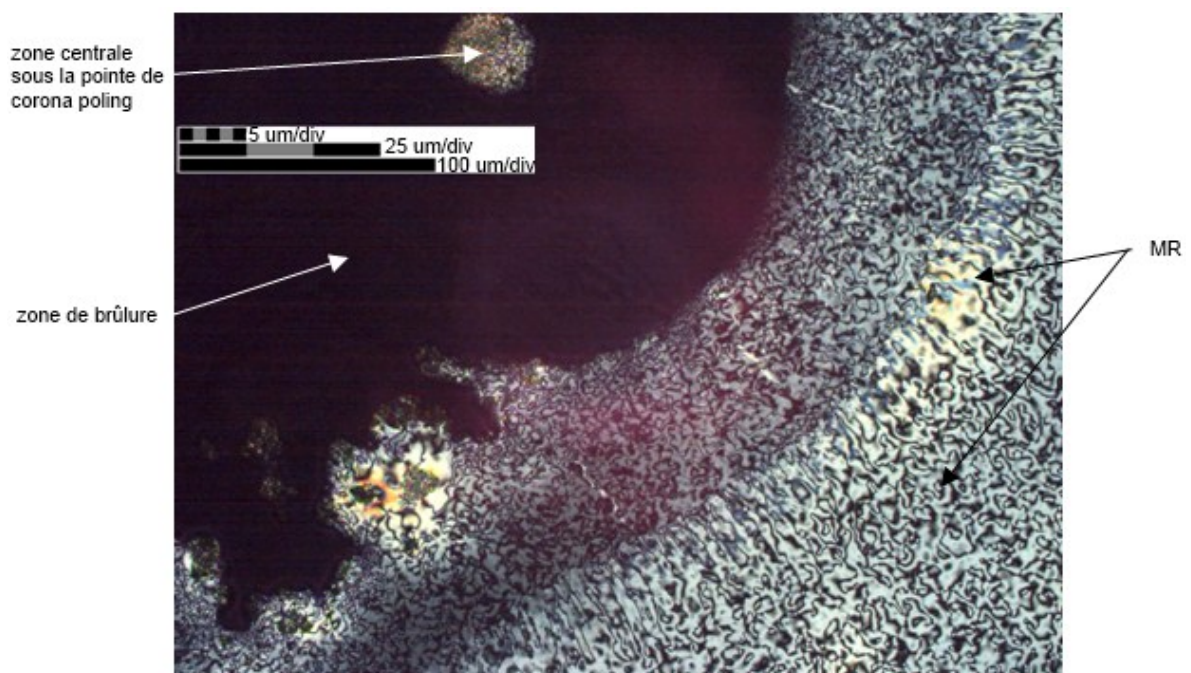


Figure 4.7 : Image au microscope entre polariseurs croisés (horizontal et vertical) d'une zone de claquage d'un substrat de mésogène polymérisé sur polyimide non frotté.

Notons que l'orientation du mésogène évolue avec la distance radiale du centre de la brûlure. Décrivons la morphologie de l'intérieur vers l'extérieur : la morphologie du mésogène est d'abord aléatoire et donne l'impression de former un cratère bordé d'une

zone d'orientation radiale d'environ $25\mu\text{m}$ puis redevient organisée aléatoirement en périphérie.

Afin d'obtenir le champ d'orientation seuil électrique du mésogène, nous fabriquons une cellule de cristal liquide et vérifions l'ordre de grandeur nécessaire pour initier l'orientation (en gardant en tête que les conditions frontières sont tout de même défavorables pour l'orientation de la surface bornée par l'air comparativement au cas borné par le CL). La tension V_{seuil} pour l'épaisseur de cette cellule, d'une épaisseur de $50\mu\text{m}$, est de $0,90\pm 0,04\text{V}$ et est obtenue en suivant l'évolution de la transmission dans le temps pour des tensions croissantes tel que représentées à la figure 4.8. Nous reviendrons sur la fabrication des cellules au prochain chapitre. Notons que pour une tension de $0,87\text{V}$ (courbe 1) la transmission demeure inchangée et qu'une légère hausse de tension permet alors d'observer la variation de transmission (courbe2 : $0,94\text{V}$, courbe3 : $0,99\text{V}$, courbe4 : $1,0\text{V}$). Nous pouvons ainsi déterminer qu'un champ électrique minimum de $0,87\text{V}$ par $50\mu\text{m}$ est requis afin d'orienter la couche mésogénique exposée à l'air.

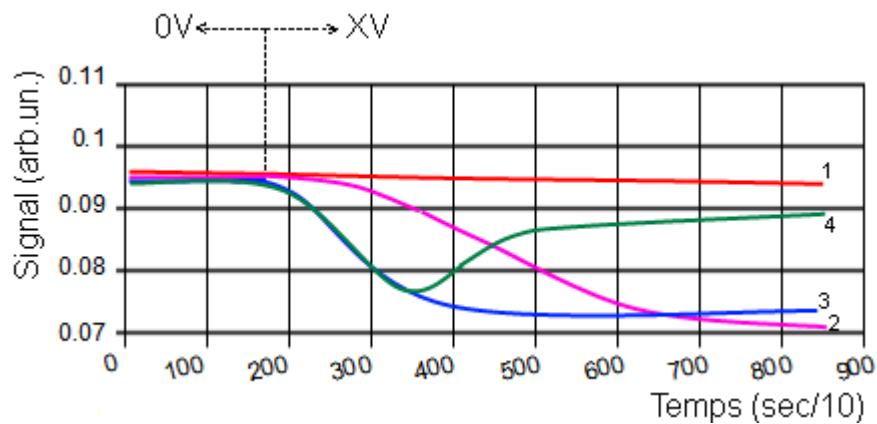


Figure 4.8 : Transmission en fonction du temps d'une cellule de cristal liquide soumise à quatre tests d'orientation électrique. La tension est appliquée à 16 secondes depuis le début de l'acquisition. La cellule est positionnée à 45 degrés entre polariseurs croisés.

Nous poursuivons l'analyse du phénomène de claquage en gardant un œil sur la tension seuil nécessaire à l'orientation des mésogènes. La courbe expérimentale représentant la tension de claquage en fonction de la distance entre l'ITO et la pointe conductrice est obtenue approximativement à partir de la position correspondant à la première étincelle due

au court circuit (courbe 1 de la figure 4.9). Trois fonctions linéaires d'orientation électrique théoriques ont été ajoutées en utilisant une tension seuil d'orientation de 1,5V (courbe2), 2V (courbe3) et 5V (courbe4). Par exemple, la courbe 2 correspond à la tension minimale à appliquer entre la pointe et l'ITO afin que 1,5V soit appliqué à la couche mésogène et ce en fonction de l'épaisseur d'air entre la pointe et la surface. L'incertitude sur la distance de la courbe expérimentale provient du positionnement de la pointe pouvant varier de $\pm 10\mu\text{m}$.

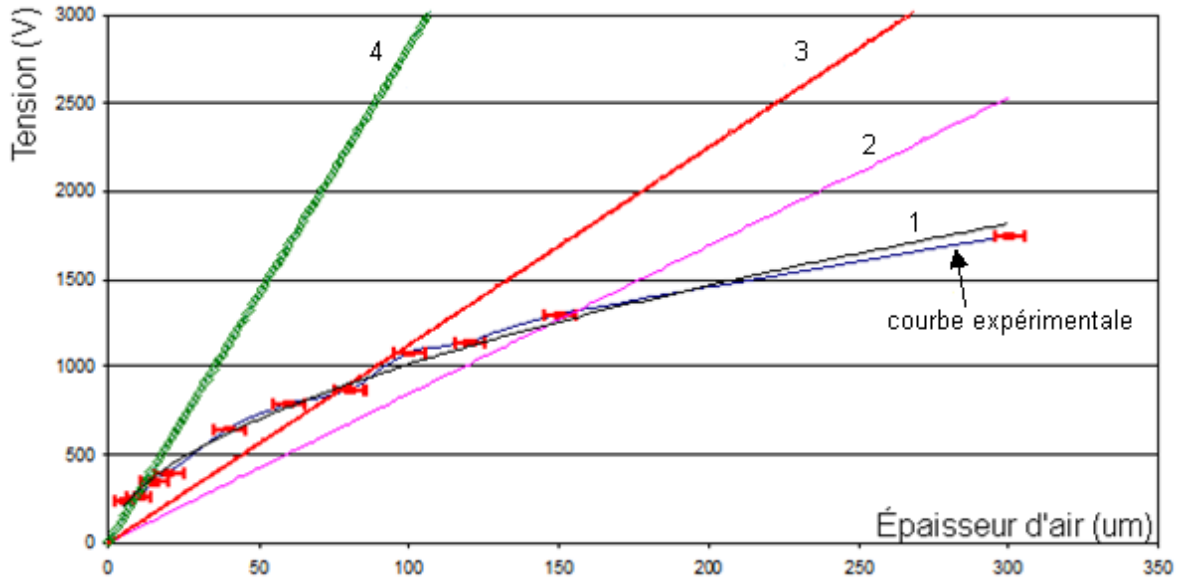


Figure 4.9 : Tension selon l'épaisseur d'air traversée par le champ électrique; courbe 1 : tension de claquage et sa fonction approximée (exponentielle décroissante), courbes 2-3-4 : courbes théoriques pour trois valeurs d'orientation seuil de 1.5V, 2V et 5V respectivement

$$\text{Courbe1 : } V_{\text{claquage}} \sim 88,833x^{0,5289}$$

$$\text{Courbe3 : } V_{\text{orientation}} = 2 \cdot \left(1 + \frac{\epsilon_2 \cdot d_1}{\epsilon_1 \cdot d_2}\right)$$

$$\text{Courbe2 : } V_{\text{orientation}} = 1,5 \cdot \left(1 + \frac{\epsilon_2 \cdot d_1}{\epsilon_1 \cdot d_2}\right)$$

$$\text{Courbe4 : } V_{\text{orientation}} = 5 \cdot \left(1 + \frac{\epsilon_2 \cdot d_1}{\epsilon_1 \cdot d_2}\right)$$

Nous reviendrons sur ce graphique, pour l'instant notons que la courbe de tension de claquage, pour une certaine épaisseur d'air, croise les courbes de tensions seuils selon le voltage d'orientation à appliquer. La tension d'orientation doit évidemment être atteinte dans la couche de mésogène avant qu'il y ait claquage entre la pointe et l'ITO et cela se fait sous une certaine épaisseur d'air correspondant au croisement des courbes. La comparaison de la tension de claquage expérimentale et celle de réorientation théorique clôt la section expérimentale du *corona poling*.

Discussion

Une différence majeure comparativement aux directives du fabricant survient suite au dépôt du mésogène qui n'est polymérisé qu'après l'influence d'un champ électrique. De plus, la polymérisation ne s'effectue pas dans une atmosphère d'azote contrôlée ce qui affecte le comportement de polymérisation. Nous étudions ici les impacts de cette bifurcation suite aux mesures de *corona poling*.

Le *corona poling* permet l'application d'un champ électrique hémisphérique de symétrie radiale et intense en raison de la proximité et la nature des bornes du potentiel. Conséquemment, l'analyse polarimétrique est appropriée due à la forte variation du déphasage qui surviendrait suite à une réorientation radiale ($\Delta n \sim 0,16$, $d_{MR} = 600\text{nm}$). Au microscope polarisant, nous pouvons observer entre autres les différentes zones d'orientation comme des filaments de disinclinaisons (voir p.ex. figure 4.5 et 4.7). Ceux-ci sont des discontinuités de l'orientation du directeur qui ne peuvent s'éliminer spontanément dans l'échantillon. Afin de mesurer dynamiquement la réorientation, il est nécessaire que la surface du substrat affectée par le champ électrique soit significative par rapport à la taille du faisceau sonde. Dans cette optique, nous pouvons prédéterminer quelques paramètres clés. La sonde, d'un diamètre de 1mm, implique qu'une position de la pointe conductrice inférieure à 0,7mm du substrat cache en partie celle-ci (incidence 45°). En sachant la distance séparant la pointe du substrat ainsi que le diamètre de la brûlure nous pouvons estimer que l'angle effectif du champ hémisphérique a environ 80° d'ouverture tel que représenté à la figure 4.10 (l'épaisseur du polyimide de $\sim 50\text{nm}$ et du mésogène $\sim 600\text{nm}$ représentent moins d'un dixième de pourcent seulement de l'épaisseur pour $d = 800\mu\text{m}$).

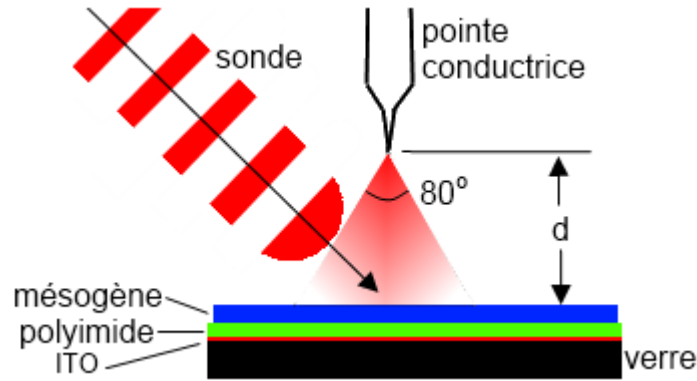


Figure 4.10 : Schéma non à l'échelle de l'angle effectif du champ électrique par la pointe sur le substrat

Outre le fait qu'une distance d trop petite obstrue la sonde, nous montrons qu'appliquer un champ à une distance trop éloignée n'est pas réalisable car il y aura claquage de l'air avant l'atteinte de la tension seuil sur la couche mésogène. Nous approximations la zone centrale du système pointe conductrice et couche d'ITO coinçant en sandwich une couche de mésogène (d_2) et d'air (d_1) comme deux diélectriques entre plaques parallèles tel que représenté à la figure 4.11.

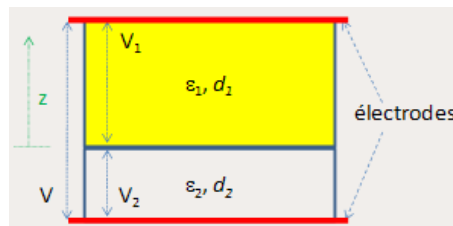


Figure 4.11 : Schéma de la couche d'air (1) et mésogène (2) entre les bornes de l'ITO et de la pointe conductrice (approximation d'un condensateur à plaque parallèle)

La tension efficace appliquée à la couche mésogène centrée avec la pointe est alors exprimée par l'équation 4.1.

$$V_2 = V / [1 + \varepsilon_2 d_1 / (\varepsilon_1 d_2)] \quad \text{Éq. 4.1}$$

Pour le cas d'une couche mésogène de $0,8\mu\text{m}$ d'épaisseur et une épaisseur d'air de $800\mu\text{m}$ (supérieure à $0,7\text{mm}$ pour éviter l'obstruction) entre les bornes du potentiel, la tension V totale à appliquer pour que $V_2=5\text{V}$ (seuil d'orientation approximé précédemment) est d'environ 25 kV . Par contre, la rigidité de l'air est d'environ $3,5\text{kV}$ pour cette épaisseur d'air. Pour le cas le plus souple possible où la tension à appliquer est de 3V sur le mésogène et que la distance est de seulement $250\mu\text{m}$ (moins de 10% de la surface est sondée) alors la tension à appliquer serait toujours trop élevée à 4kV en plus de produire une mesure significativement obstruée par la pointe. Bref, ne souhaitant pas obstruer la sonde de façon significative, l'analyse dynamique polarimétrique doit être délaissée.

Nous pouvons aussi utiliser la fonction de claquage de l'air obtenue expérimentalement (voir courbe1 figure 4.9) du système verre-ITO-polyimide-mésogène pour vérifier notre conclusion. La fonction $V_{\text{brûlure}}=88.833*x^{0.5289}$ où x est l'épaisseur d'air donne, avec $d=250\mu\text{m}$ et $V_2=2\text{V}$, plus de $2,7\text{kV}$ à appliquer aux bornes alors que la brûlure (courbe3) survient à $\sim 1,6\text{kV}$. Ce résultat, confirme la problématique nous empêchant de mener à bien l'acquisition en temps réel de l'orientation de la couche mésogène. La figure 4.9 montre ainsi que seule une très mince couche d'air permet à la tension seuil d'être atteinte avant la tension de claquage de l'air. Tenter d'appliquer ce principe, nous le répétons, se fait au détriment d'une chute dramatique de la surface vue par la sonde.

L'alternative à cette impasse est bien entendu d'effectuer l'expérience sans l'analyse en temps réel. Cela permet de s'approcher suffisamment de la surface mésogène avec la pointe pour dépasser la tension seuil sans atteindre le claquage de l'air. Des essais ont été faits en ce sens sans toutefois créer d'orientation sur le substrat. Nous n'avons pas persisté avec cette approche car nous souhaitions à la base appliquer l'orientation des surfaces mésogènes aux cellules de cristal liquide. Nous sommes passés à cette étape qui est présentée dans la prochaine section des travaux permettant l'analyse polarimétrique en temps réel que le *corona poling* ne permet pas pour nos conditions expérimentales.

Lorsque nous appliquons une tension à une CCL nous avons vu qu'il y avait réorientation avant 1V et pour cette raison avons utilisé la plage $1\text{-}5\text{V}$ comme une première

approximation de la tension à appliquer aux mésogènes en surface. Cependant nous n'avons pas considéré que les molécules du volume de cristal liquide agissent possiblement en concert pour l'orientation des MR par transfert du moment de force depuis le TL216 nématique aux molécules nématiques du MR. Lorsque nous reportons cette plage 1-5V à la surface sous atmosphère gazeuse (nouvelles conditions frontières) il n'y a plus cet effet de levier et nous devrions alors rehausser grandement la tension à appliquer pour reproduire l'orientation (en supposant que les CL en volume réoriente effectivement les MR par couplage). Cela appuie la difficulté rencontrée à orienter les MR en surface par *corona poling*.

Conclusion

La théorie montre qu'un cristal liquide nématique peut être contrôlé par un champ électrique et magnétique. Si le mésogène possède aussi la photo-réactivité il est également possible de le polymériser par lumière ultra violette. De ces deux dernières propriétés nous tirons notre hypothèse qu'il est possible d'orienter électriquement et de fixer un matériau mésogène. Nous avons vu dans cette section qu'appliquer un champ électrique par *corona poling* ne permettait pas d'y arriver. Nous avons pu constater qu'une mesure dynamique n'était pas possible avec nos conditions expérimentales puisqu'une distance limitée entre la pointe et l'ITO obstrue la sonde de façon significative alors qu'une épaisseur plus importante d'air force une brûlure du mésogène avant d'atteindre la tension seuil d'orientation. Le champ électrique hémisphérique localisé aurait dû permettre l'observation par microscopie polarisée d'un déphasage radial mais le substrat est demeuré isotrope même lors des tests sans l'utilisation d'une sonde permettant alors une séparation rapprochée des bornes du potentiel. Nous avons pu observer une légère orientation radiale des mésogènes en périphérie de la brûlure laissant ainsi des pistes de réflexions, par exemple une orientation topographique plutôt qu'électrique. Nous avons aussi observé la modification du processus de photo-polymérisation avec atmosphère d'air et d'azote comparativement au cas *in situ*, dans la CCL, ce qui pourrait jouer un rôle crucial sur l'orientation polaire. Les difficultés expérimentales, l'absence de résultats liés à l'orientation par *corona poling* ainsi que des perspectives encourageantes pour l'orientation en CCL nous portent à poursuivre dans cette voie.