

4.3 CCL à prétilt contrôlé

Résumé

Suite aux expériences vues précédemment, l'objectif est de développer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de cellules de cristal liquide dotées d'un prétilt contrôlé, plus élevé que celui obtenu par frottement, mesuré directement par polarimétrie angulaire. Nous verrons que la variation des paramètres expérimentaux, soit lors de la préparation des surfaces soit lors de la conception de la cellule, ne nous a pas permis de trouver de conditions favorables à l'atteinte de notre objectif principal suite à la diffusion importante de la lumière des CCL créées. Notre analyse du comportement électro-optique et nos analyses topographiques nous ont toutefois permis d'éclaircir le rôle des paramètres physiques en jeu, de poser certaines hypothèses et ainsi d'ouvrir une nouvelle voie de recherche explorée par [MCours.com](http://www.MCours.com), électrodiffusives par les surfaces.

Matériaux et méthode

Suivant les travaux vus à la section précédente sur le *corona poling* il n'y a pas de changement de matériaux, seulement au niveau de la méthode expérimentale. Tel que vu précédemment, des substrats de verre avec couche conductrice d'ITO servent de support pour déposer le polyimide et le mésogène en couches minces (plus de détails aux Annexes A-B et Article#1). À la suite du dépôt de polyimide nous procédons au frottement mécanique par tissu rotatif. Sur ce substrat topographiquement anisotrope nous déposons le mésogène réactif et le transférons aussitôt sur la plaque chauffante à température contrôlée. Pour éclaircir toute ambiguïté, le tableau 4.1 détaille le processus complet de construction avec polymérisation partielle du mésogène et programmation (schémas en Annexe C) utilisé comme gabarit pour toutes les expériences de notre recherche. Les explications détaillées suivent.

Tableau 4.1 Étapes principales de fabrication d'une cellule de cristal liquide avec surfaces programmées par champs électrique et magnétique avec pré-polymérisation partielle.

Fabrication	<i>(sur substrat de verre/ito/polyimide frotté)</i>	
		<i>Spincoat</i> du MR à 500rpm 5sec, 3000rpm 25sec (Merck : 30sec à 3000rpm)
	t1	2 min : sur la plaque chauffante à 57degrés (Merck : 55+-5°)
	t2	1min : transport
	t3	1min : isolation en enceinte et remplissage à l'azote
MR exposé	t4	0-3min : pré-exposition UV (pré-polymérisation partielle : X%) {si 30-40min : exposition pour polymérisation «totale» ~100%}
	t5	0-10min : polymérisation latente ou « dark polymerisation »
	t6	3min : placement de la colle UV + spacers 50um puis drop fill du CL et fermeture de la cellule
MR protégé	t7	5min : exposition UV (solidification de la colle)
	t8	2min : étalement de colle sur les bordures de la cellule
MR protégé	t9	2min : exposition UV (solidification des bordures) (t7 à t9 : interdiffusion non-excitée)
	t10	Tests avant fixation : comportement électro-optique, prétilt
		Programmation (10V à 110V sinus 1kHz, et/ou 2 Teslas)
	t11	0-10min : interdiffusion excité avec t10 le cas échéant
MR exposé	t12	40min : exposition UV (pendant programmation le cas échéant)
		Stabilisation en appliquant une impulsion électrique plus élevée que la tension de polymérisation (p.ex. 50-110V sinus 1kHz)

Suite au séchage, les substrats avec mésogène réactif sont rapidement transférés dans une atmosphère d'azote. À ce moment il est possible de pré-exposé le substrat partiellement (lampe UV Sylvania Black light Blue 4W, F4T5-BLB USA, Optical Engineering de Lasercraft inc, model 22-UV, 115V, 60Hz, 4W). La pré-polymérisation se divise en deux étapes soit un temps de pré-polymérisation sous atmosphère d'azote et un temps de polymérisation latente sans UV aussi sous azote (certains essais sont faits avec l'air ambiant). Les cellules peuvent alors être construites avec deux techniques : par capillarité,

pour quelques expériences, et par déposition directe de gouttelettes de CL (*drop fill*), utilisée dans tous les résultats présentés. La première technique consiste d'abord à joindre les substrats, séparés d'un pourtour de colle (Addison clear wave AC A1432-Q-S2) mélangée à des microbilles, de polymériser la colle et finalement faire pénétrer le cristal liquide par des ouvertures latérales. La deuxième technique consiste d'abord à déposer le cristal liquide en gouttes au centre d'un des substrats, entouré en périphérie du mélange de colle et de microbilles, puis refermer en sandwich avec le deuxième substrat et finalement polymériser la colle. Une attention d'importance capitale doit être portée sur la polymérisation de la colle qui, si aucune précaution n'est prise, polymériserait aussi le mésogène et ne permettrait plus l'orientation souhaitée et nous utilisons pour cela un masque d'aluminium. Les deux substrats solidement assemblés permettent d'intégrer la cellule de cristal liquide dans un montage polarimétrique, présenté à la figure 4.12, pour effectuer l'acquisition dynamique lors de la programmation.

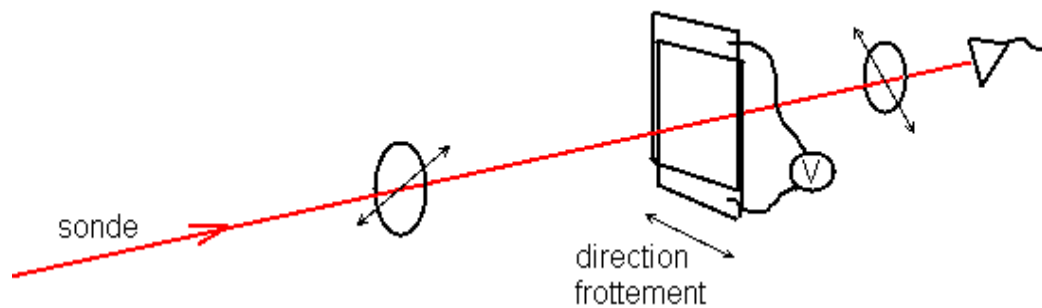


Figure 4.12 : Montage polarimétrique avec cellule sous tension électrique 0-110V CA sinus 1kHz, entre polariseurs croisés, sonde He-Ne $\varnothing=1\text{mm}$, photodiode pour l'acquisition, axe de frottement à 45° de l'axe du polariseur.

La direction de frottement est dans le plan horizontal du laboratoire et les polariseurs croisés sont placés à 45° de celle-ci. Pendant la programmation (électrique et/ou magnétique), nous pouvons laisser un intervalle de temps d'interdiffusion excitée entre le mésogène et le cristal liquide (voir détails au tableau 4.1 et Annexe C pour un schéma par étapes). L'acquisition est alors lancée via Labview pour suivre la programmation de la cellule suite aux changements de transmission par déphasage. Une lampe UV est utilisée en parallèle aux champs après la période d'interdiffusion excitée afin de polymériser totalement le mésogène réactif. La dernière étape de construction consiste à appliquer une

impulsion électrique d'amplitude supérieure au champ de polymérisation (p.ex. 50-110V à 1kHz onde sinus pendant 1 seconde). Nous utilisons la mesure en transmission selon la position angulaire de la cellule afin de déterminer l'angle polaire ou le prétilt de la cellule via une application LabView permettant d'ajouter une courbe théorique de l'acquisition. La figure suivante (figure 4.13) présente le repère spécifique à la mesure de l'angle polaire, complémentaire à la figure 4.12. La cellule pivote selon l'axe vertical du laboratoire, entre polariseurs croisés à 45° de son axe de frottement. Celui-ci est dans le plan horizontal du laboratoire.

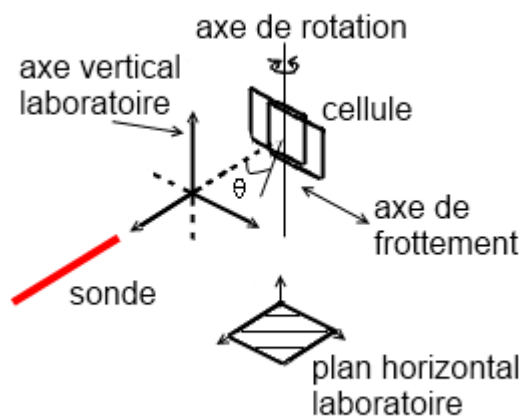


Figure 4.13 : Repère propre au montage polarimétrique appliqué à la mesure de l'angle polaire moyen dans la CCL

Le montage polarimétrique permet, en plus de la mesure de prétilt, d'analyser la réponse dynamique de la cellule pour mesurer entre autres le temps de réponse, la tension seuil et le temps de relaxation. Nous utilisons aussi la microscopie polarisée afin d'observer une modification d'anisotropie particulière permanente ainsi que la nanoscopie par AFM et SEM pour étudier la morphologie des substrats mésogéniques. Cette analyse topographique requiert le bris de la cellule et du conditionnement de la surface. Pour ce faire, nous scindons la cellule en ses deux substrats originaux avec l'aide d'une lame mince tranchante et de l'effet de levier. Le cristal liquide est éliminé en trempant les substrats pendant une période d'une heure dans l'isopropanol puis nous effectuons un séchage à 85°C pendant 30 minutes.

Les principales variables expérimentales concernent les temps de pré-polymérisation, temps d'interdiffusion excitée et non excitée ainsi que la programmation. Nous effectuons alors la construction de séries de cellules en étudiant un paramètre à la fois depuis une référence (p.ex. surface complètement pré-polymérisée).

Résultats expérimentaux

Suivant les étapes énumérées au tableau 4.1 et schématisées à l'Annexe C nous voyons comment nous avons décortiqué les paramètres expérimentaux clés vus ci-haut afin d'établir s'il est possible d'orienter de façon contrôlée et permanente l'angle polaire du substrat mésogène dans une cellule de cristal liquide.

La progression des résultats va comme suit :

- Cellule avec substrats totalement pré-polymérisés (référence 100%)
- Étude de la polymérisation partielle de substrats mésogéniques
- Cellule avec substrats partiellement pré-polymérisés ($X\% \rightarrow 0\%$)
- Cellule avec substrats non pré-polymérisés (0%), avec programmation
- Cellule avec substrats partiellement pré-polymérisés ($X\%$), avec programmation
- Article#1 : Étude de l'autoorganisation des mésogènes et CL en surface

Cellule avec substrats totalement pré-polymérisés (référence 100%)

Nous établissons une base de référence en construisant une cellule dont le mésogène est totalement polymérisé avant la construction (sur substrat de verre+ITO+PI frotté). Nous nous trouvons au cas où le temps de pré-polymérisation (t_4 tableau 4.1) est de 30 à 40 minutes (pré-polymérisation $\sim 100\%$). La figure 4.14 présente l'évolution entre polariseurs croisés (horizontal et vertical sur les figures) d'une telle cellule de référence. L'axe de frottement est parallèle aux lignes de disinclinaison principales (45°).

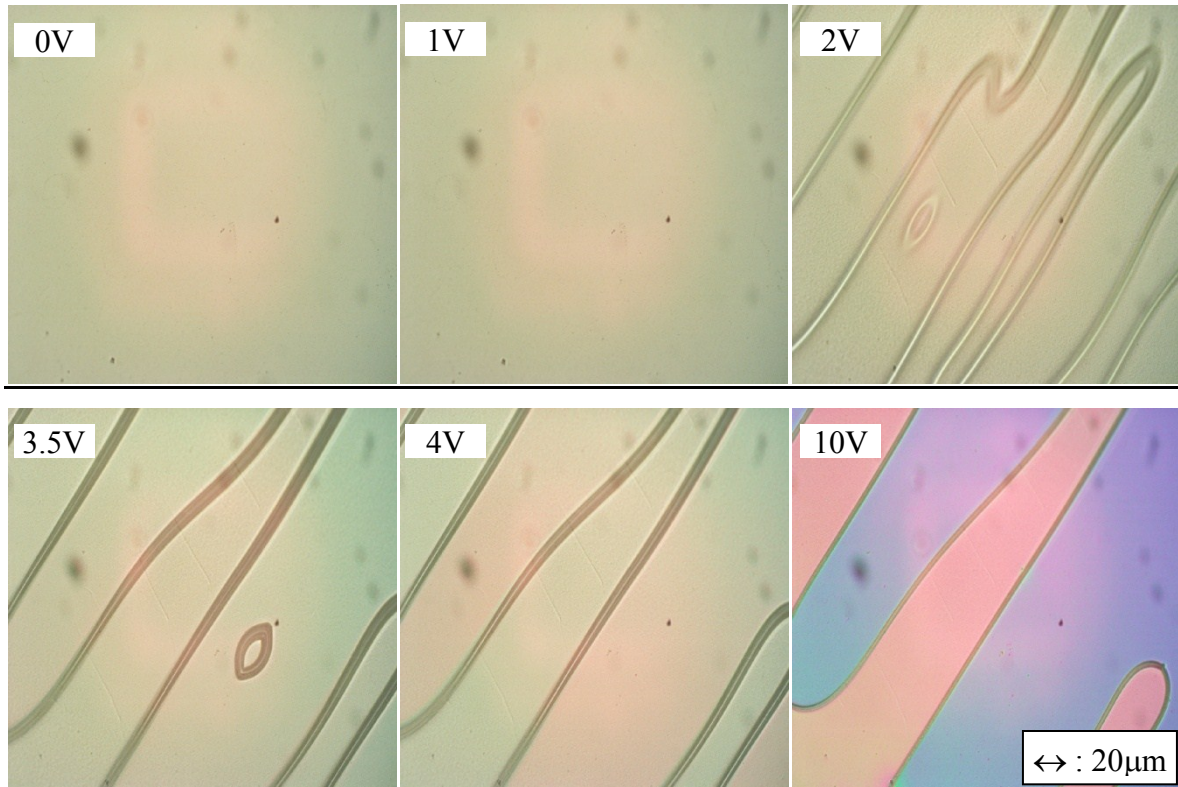


Figure 4.14 : Évolution de la morphologie d'une cellule pré-polymérisée 30minutes, observée au microscope polarisant, entre polariseurs croisés, substrats de verre-ito-polyimide frotté et mésogène réactif.

Nous observons une complète homogénéité de la cellule de référence initialement sans voltage. Lorsque nous augmentons la tension appliquée aux bornes de la cellule nous observons la création de disinclinaisons à 2 volts. Les disinclinaisons observées à 10V sont fixées pour une tension plus élevée jusqu'à au moins 110V et une différence de phase est observée de part et d'autre de celles-ci. Cette évolution est réversible pour des cycles subséquents de variation de tension.

Nous pouvons confirmer l'impact d'une tension de 2V sur l'orientation d'une cellule de 50 μm d'épaisseur en mesurant son angle polaire à l'état excité (même méthode que pour la mesure du prétilt mais avec tension appliquée pendant la mesure), tel qu'illustré ci-dessous (figure 4.15) qui est d'environ 14 degrés (correspondant à la limite maximale mesurable puisque le centre de symétrie (flèche de la figure 4.15) des courbes est à la limite de la fenêtre d'acquisition (voir le rectangle de la figure 4.15). Notons la variation d'amplitude

des oscillations abordée ultérieurement en discussion. L'objectif global serait atteint si au repos nos mesures montraient un prétilt de cet ordre.

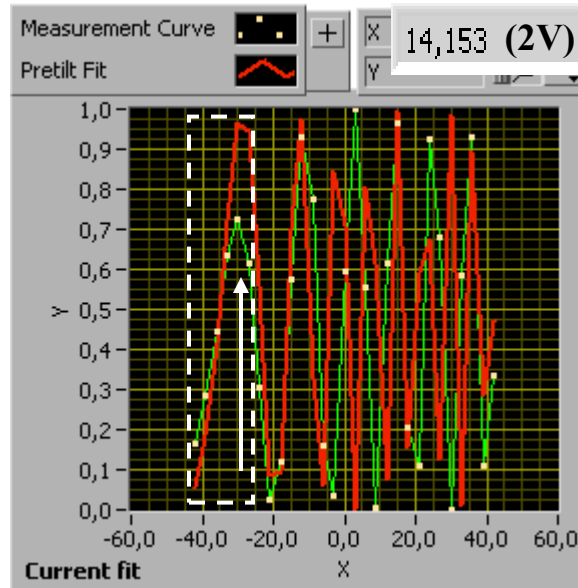


Figure 4.15 : Mesure du prétilt ($\sim 14^\circ$) à l'état excité (2V) d'une cellule de référence.

Le montage polarimétrique permet de mesurer une moyenne des paramètres électriques des cellules avec l'acquisition de la transmission selon la tension appliquée. Par exemple, le temps d'excitation et de relaxation (figure 4.16) peut être estimé dynamiquement en utilisant l'intervalle à 10% des niveaux initial et final. Tout au long des expériences nous indiquons clairement sur les graphiques l'évolution de la tension; par exemple sur la figure 4.16 il faut comprendre qu'initialement la cellule est au repos (0V) jusqu'à 3 secondes puis nous appliquons abruptement (interrupteur) la tension d'excitation (3V) et laissons la transmission se stabiliser jusqu'à la fin (l'inverse s'applique pour le graphique de droite). De plus, une mesure de la tension seuil peut être estimée grossièrement en utilisant 10% de variation de transmission, p.ex. $1,4 \pm 0,4$ volts à la figure 4.17 et plus précisément par l'approximation linéaire du déphasage selon la tension. Cette méthode consiste à utiliser les premières oscillations de la transmission en fonction du voltage, de tracer cette évolution de la phase (approximée en fonction sinus) et trouver l'abscisse à l'origine de la section linéaire (de part et d'autre du point d'inflexion). Cependant, nous verrons que nous ne pouvons uniquement utiliser cette méthode car il y a de nombreux cas où les oscillations sont absentes dues à la diffusion de la sonde par la cellule.

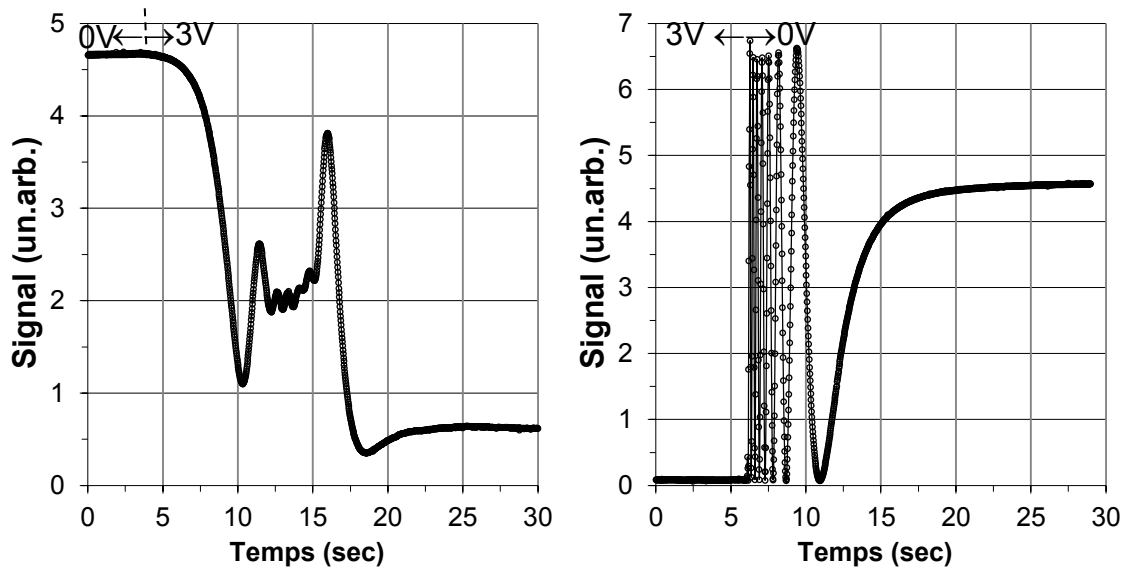


Figure 4.16 : Excitation (à gauche) et relaxation (à droite) électrique pour deux cellules de référence, mésogène totalement pré-polymérisés, comportement à 3V, polariseurs croisés, frottement à 45° .

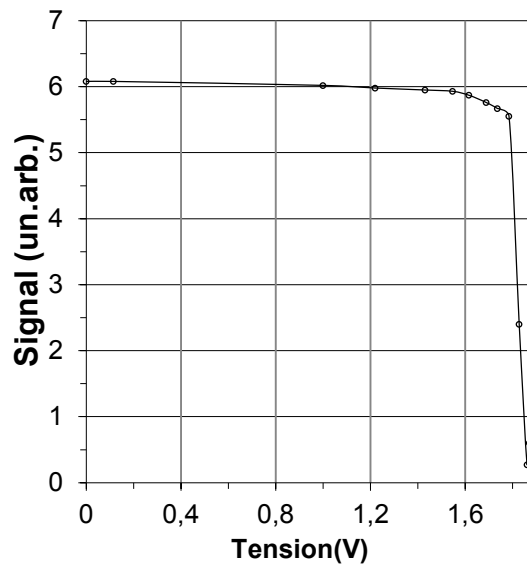


Figure 4.17 : Transmission selon la tension appliquée d'une cellule avec substrats totalement pré-polymérisés, polariseurs croisés.

À titre de comparaison, les mêmes mesures sont faites sur une cellule sans mésogène à la figure 4.18 (cellule avec substrats de verre-ITO-polyimide frotté).

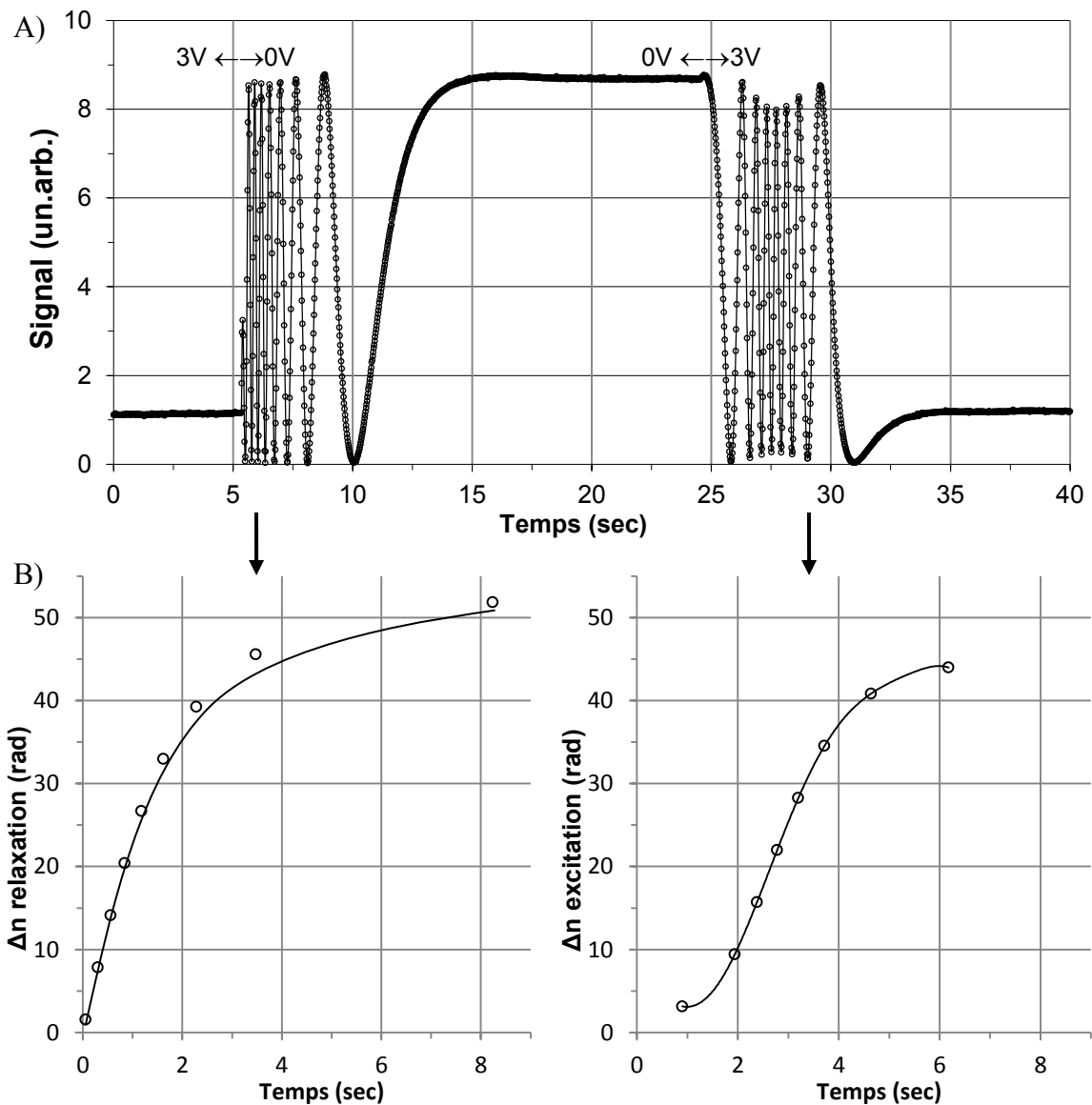


Figure 4.18 : A) Transmission en fonction du temps selon la tension appliquée d'une cellule avec substrats de verre-ITO-PI frotté, polariseurs croisés. B) Évolution respective de l'écart d'indice de réfraction effectif (relaxation à gauche et excitation à droite).

Nous pouvons approfondir le phénomène en suivant la progression de l'écart d'indice de réfraction effectif en fonction du temps tel que présenté à la figure 4.18 B. Lors de la relaxation, l'indice de réfraction effectif suit une exponentielle inverse jusqu'à la stabilisation, pour un temps $\tau_{10\%-90\%} \sim 3,5 \text{ sec}$ (cas 3V). Lors de l'excitation, l'indice de réfraction effectif suit initialement une exponentielle puis se termine en exponentielle

inverse jusqu'à la stabilisation, pour un temps $\tau_{10\%-90\%} \sim 3,5 \text{sec}$ (cas 3V). Tel que mentionné précédemment, l'acquisition de la variation de l'indice effectif ne sera pas aussi aisée lorsque les cellules seront diffusants optiquement et nous aurons alors recours à d'autres mesures pour étudier le comportement des cellules.

Concernant le cas de cellules avec substrats mésogènes totalement pré-polymérisés, nous observons que lors de l'application du champ électrique la transmission varie exponentiellement avec le temps en un premier temps puis stagne en un niveau intermédiaire et atteint finalement l'état d'équilibre excité (figure 4.16 gauche). Une note intéressante est que le comportement électrique en excitation d'une cellule sur substrat de verre-ITO-PI non frotté agit de la même façon (cas de prétilt faible) que le cas sur PI frotté seul (figure 4.18) où le processus suit une évolution beaucoup plus uniforme.

Nous souhaitons par la suite comparer l'angle polaire moyen dans la cellule en mesurant la transmission en fonction de la position angulaire de celle-ci (mesure du prétilt : montage figure 4.11 et 4.12). L'acquisition de la figure 4.19 nous permet d'observer une symétrie pour les angles positifs et négatifs. La courbe avec points à chaque 0,5 degré représente les données expérimentales alors que la courbe rouge (lisse sans point) représente la courbe théorique symétrique calculée pour le prétilt qui est ici $0,0 \pm 0,3^\circ$. À titre de comparaison, un prétilt de $6 \pm 1,5^\circ$ peut être obtenu avec PI frotté seulement (sans mésogène). Nous observons aussi généralement une différence de signal entre les deux maximas ou minimas tel qu'abordé ultérieurement en discussion.

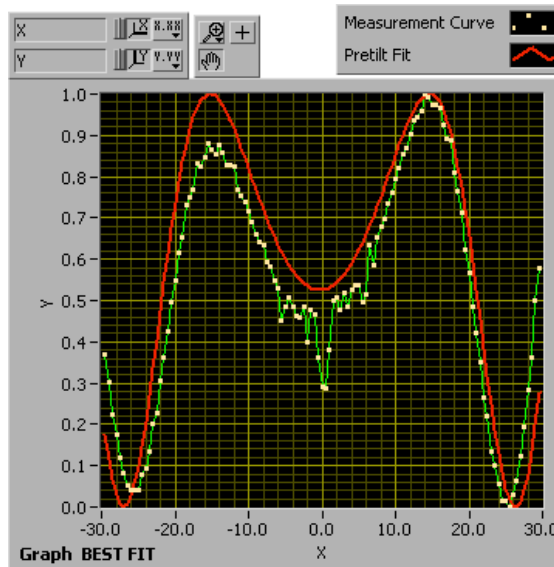


Figure 4.19 : Mesure du prétilt (courbe pointillée) et courbe théorique (courbe lisse) pour cellule de référence avec mésogène totalement polymérisé avant la construction. Substrats de verre-ITO-Pi frotté et mésogène réactif.

Nous vérifions la stabilité du prétilt dans le temps. Pour ce faire nous le mesurons pour une série de cellules construites séparément pour diverses variables telles que l'effet de transition nématique \leftrightarrow isotrope, l'atmosphère utilisée pour la polymérisation (p.ex. air Vs azote), la méthode de fabrication. Lorsque le substrat de verre-ITO-PI frotté-mésogène réactif est exposé à la lumière ultra-violette le fabricant recommande d'utiliser une atmosphère neutre telle que l'azote. Nous avons donc suivi le prétilt pour ce cas et nous l'avons comparé au cas où l'atmosphère est de l'air ambiant, pour une période de quatre semaines. Nous observons que les cellules avec mésogène polymérisé à l'azote présentent un prétilt stable de $0,0 \pm 0,3^\circ$ alors que les cellules avec mésogène polymérisé à l'air maintiennent un prétilt de $2,5 \pm 0,5^\circ$ (soit environ 50% du prétilt obtenu par cellule sans MR sur PI frotté). De plus, notre analyse de la stabilité temporelle du prétilt montre que la colle structurelle utilisée est un facteur de réduction du prétilt selon son caractère miscible avec le CL.

Morphologie

Poursuivons avec l'analyse topographique par AFM/SEM. La figure 4.20 (miniature de la figure 11 de l'article#2) présente une surface carré de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$ d'un substrat de la cellule

de référence clivée : la distance maximale entre un creux et un sommet est de $2\pm 1\text{nm}$, le frottement du polyimide est horizontal. Chacune des études morphologiques seront faites sur une zone carrée sauf si mentionné autrement. Une acquisition semblable est obtenue par SEM sans toutefois pouvoir distinguer les rainures dues au frottement, ici observées.

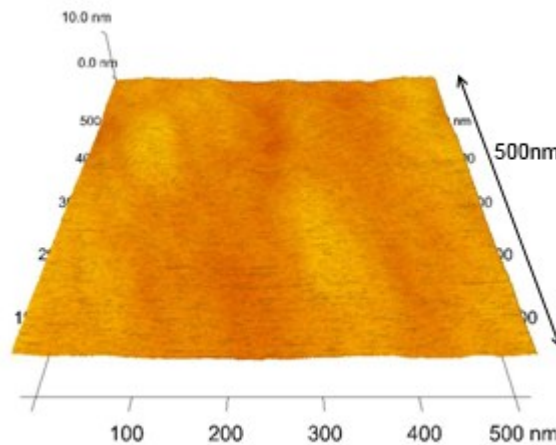


Figure 4.20 : Mesure AFM pour cellule de référence avec mésogène totalement pré-polymérisé avant la construction. Substrats de verre-ITO-Pi frotté horizontalement et mésogène réactif.

Étude qualitative de la polymérisation partielle

Ayant pris connaissance des paramètres et du comportement électrique de la cellule de référence nous nous intéressons maintenant à la polymérisation partielle et son impact sur la surface mésogène et la cellule de cristal liquide. À la suite du dépôt mésogène par *spin-coating* et du séchage, la couche mince de MR en phase nématique peut être pré-exposée avant la construction de la CCL (étape nommée temps de pré-polymérisation). Cependant, il n'est pas réalisable techniquement d'établir une relation précise entre le temps d'exposition à la lumière ultraviolette et le taux de conversion des sites réactifs autre que par spectroscopie en temps réel. C'est pourquoi le taux de polymérisation sera toujours approximé dans la suite des travaux en se basant sur les tests visuels par polarimétrie et de dureté effectués ci-après. La figure 4.21 présente une première appréciation qualitative par l'observation en microscopie polarisée. Ces quatre images présentent un substrat mésogène

isotrope réactif en une séquence d'exposition UV croissante entre polariseurs croisés. Nous y observons l'agrandissement graduel des zones de même orientation de même que la jonction des murs de disinclinaisons; signe que l'intervalle 0-2min correspond bien à la zone où nous devons expérimenter. L'uniformisation de l'orientation avec temps d'exposition UV croissant nous inspire déjà sur la complexité des séparations de phases lorsque le CL sera en contact pendant l'exposition.

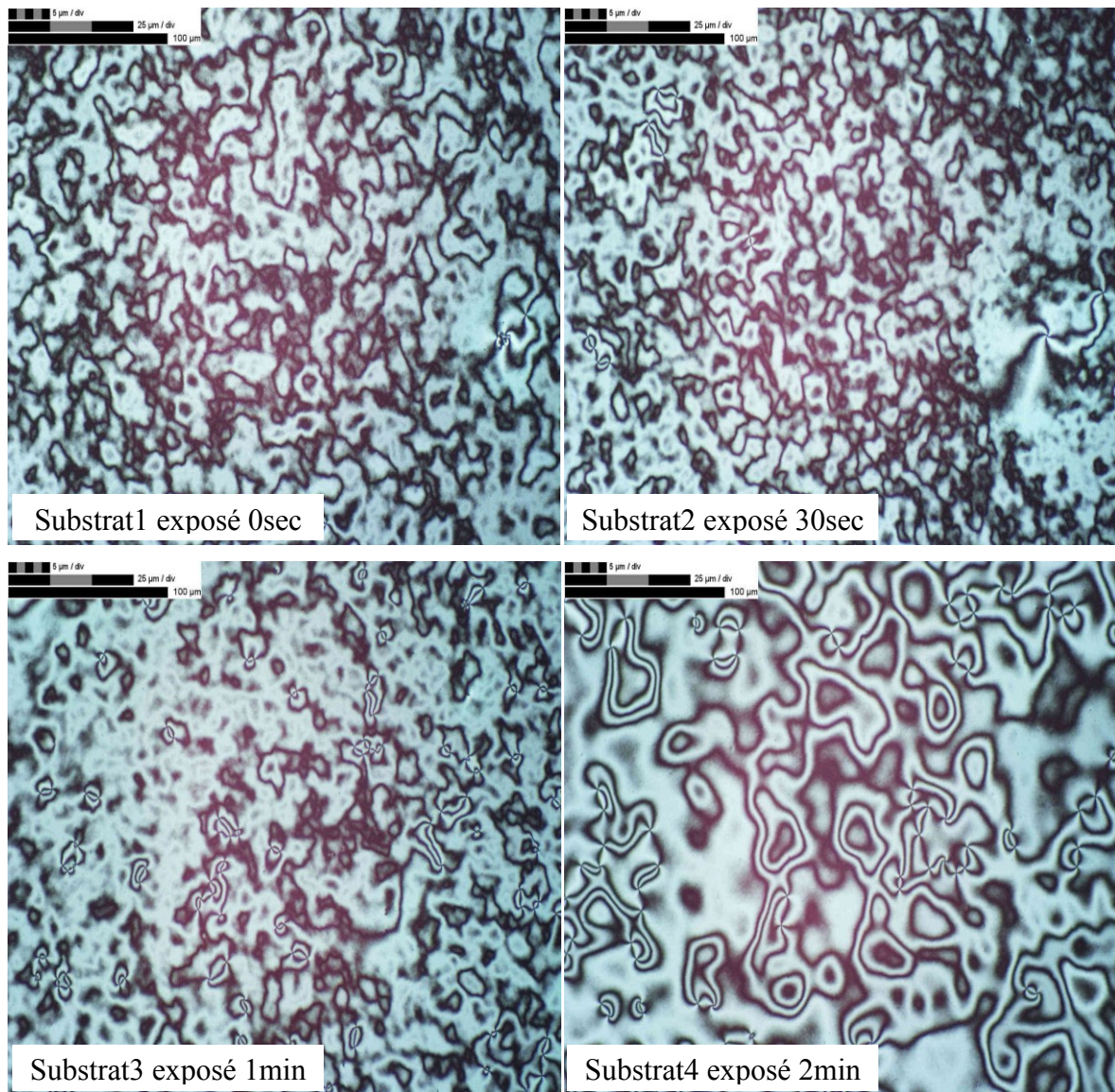


Figure 4.21 : Quatre substrats de mésogène réactif isotrope soumis à une séquence croissante de temps d'exposition soit en première ligne 0sec et 30sec et deuxième ligne 1min et 2 min. Observation entre polariseurs croisés, substrat de verre et ITO.

La deuxième approche, soit l'observation de la dureté, peut être faite de différentes façons comme par indentation ou par coupure. Ici nous tranchons la couche mince de mésogène d'un trait vif avec une lame et ce dans la direction parallèle et perpendiculaire à la direction de frottement d'un substrat frotté de mésogène-polyimide-ITO-verre. En observant l'évolution de la morphologie de cette coupure en fonction du temps auquel le mésogène a été préalablement exposé nous pouvons délimiter la plage de temps pour laquelle le mésogène n'agit plus de façon visqueuse. La figure 4.22 présente cette évolution pour les cas faiblement exposé (30 secondes) et fortement exposé (2 minutes) entre polariseurs croisés (se fier aux flèches car les autres artifices sont des défauts sur la couche). Notons que les deux coupures sont plus larges dans le cas faiblement exposé et que la coupure parallèle au frottement l'est aussi davantage que la transversale. Notons aussi que le pourtour des coupures est formé d'un renflement se créant graduellement en quelques secondes suite à la coupure. Nous voyons déjà la grande complexité et la différence importante entre l'ancrage de l'orientation sur surface d'air comparativement à une surface de polyimide.

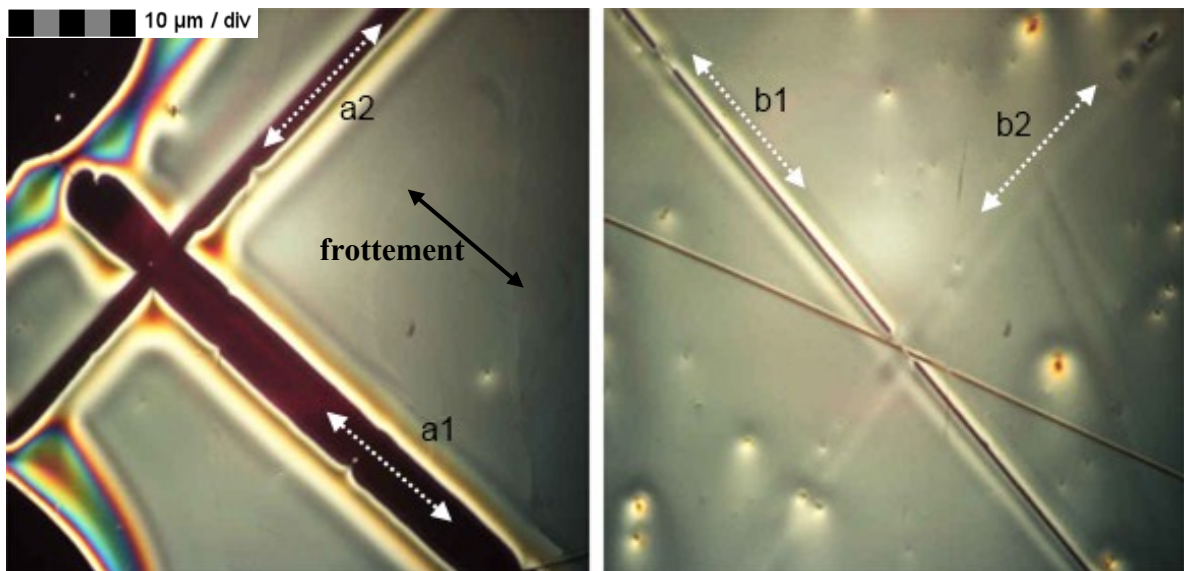


Figure 4.22 : Substrat de mésogène anisotrope soumis aux cas limites faiblement exposé à gauche (a : 30 secondes) et fortement exposé à droite (b : 2minutes). Une coupure parallèle (1) et transverse (2) à l'axe de frottement a été effectuée. Observation entre polariseurs croisés, substrat de verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif (100X).

Cellule avec MR partiellement pré-polymérisé, sans programmation.

Connaissant le comportement d'une cellule avec pré-polymérisation totale et en y intégrant les informations qualitatives du comportement de polymérisation partielle du mésogène, il nous est alors possible d'étudier les cas intermédiaires où le mésogène est partiellement pré-polymérisé dans la CCL, p.ex. de 0 à 1,5 minutes.

Pour un temps de pré-exposition élevé ($\geq 1,5$ minutes) le comportement électro-optique est semblable à celui de cellules totalement pré-polymérisées avec toutefois moins de reproductibilité. Cependant, à moins de 1,5 minutes de pré-exposition, d'importants changements font surface d'abord au niveau de la transparence des CCL (cellules diffusant la lumière) ainsi que sur le comportement électrique global lui-même (comportement en excitation et relaxation électrique modifié, p.ex. non monotone). Les graphiques de la figure 4.23 présentent le comportement suite à l'excitation et la relaxation électrique de 3V sur une cellule avec substrats de mésogène pré-polymérisé 45sec.

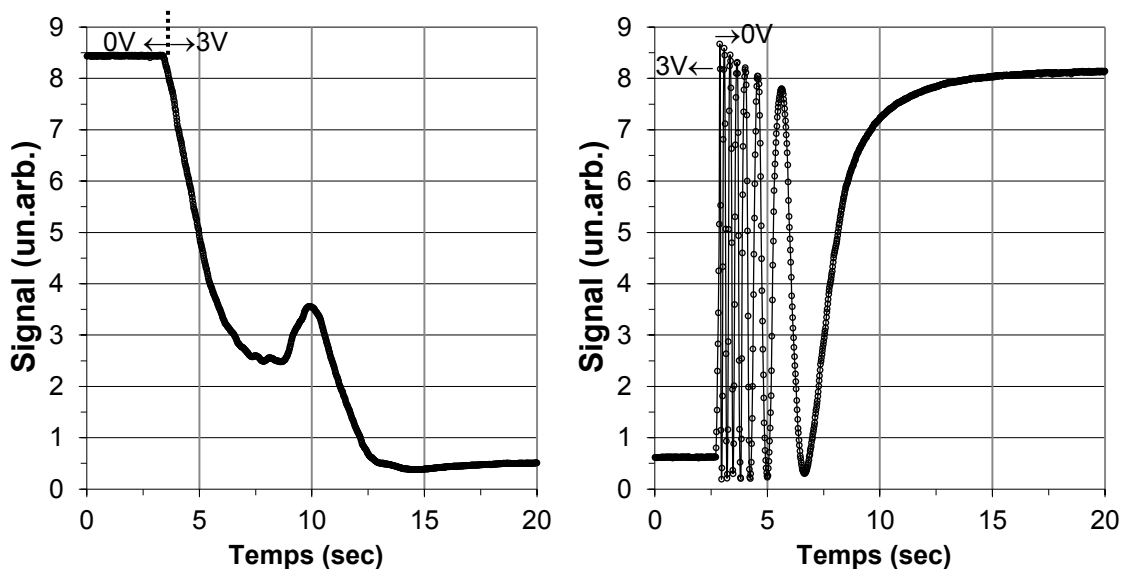


Figure 4.23 : Excitation (gauche) et relaxation (droite) électrique d'une cellule partiellement pré-polymérisée (45sec), substrats de verre-ITO-polyimide frotté-mésogène, comportement électrique à 3V appliqué, polariseurs croisés

Nous observons que la réponse est abrupte lors de l'application du champ électrique. Le passage à l'état excité présente d'abord une chute de transmission qui est ensuite fortement

amortie de façon non monotone et est finalement poursuivie graduellement pour se stabiliser à l'état excité. La relaxation quant à elle a la particularité de présenter une décroissance de transmission progressive pour chaque oscillation jusqu'à l'état non excité. Une autre particularité est la baisse graduelle de la tension seuil (à comparer avec la figure 4.17) en pré-polymérisant davantage le mésogène, présentée ci-dessous à la figure 4.24 pour le cas pré-polymérisé 45sec, avec seuil électrique à $0,7 \pm 0,1V$.

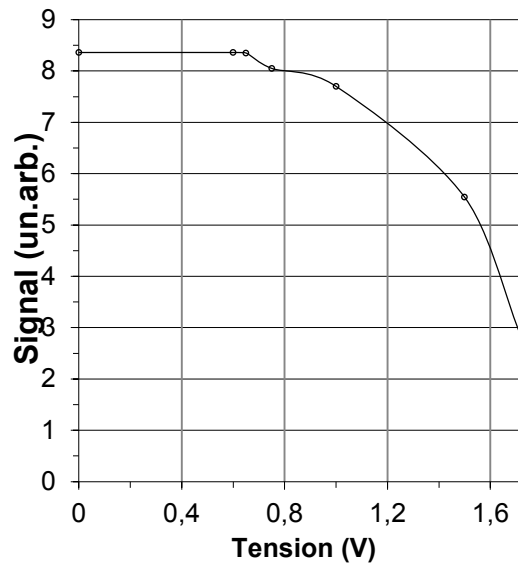


Figure 4.24 Transmission (à l'équilibre) selon la tension appliquée d'une cellule partiellement pré-polymérisée (45sec), substrat de verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif, polariseurs croisés.

Cellule avec MR non pré-polymérisé, sans programmation.

Nous en sommes alors au cas sans pré-exposition (nous procédons au *dropfill* directement avec les substrats verre-ITO-PI frotté-mésogène réactif). Les graphiques ci-dessous, figure 4.26 et 4.27, présentent les réponses électriques dynamiques (excitation, relaxation) et statique (tension seuil) respectivement. L'application et le retrait d'une tension électrique cause un changement soudain de transmission sans oscillation suivi d'une stabilisation. La variation de transmission (~30%) est faible comparativement au cas précédent sur substrats partiellement pré-polymérisés (~95%).

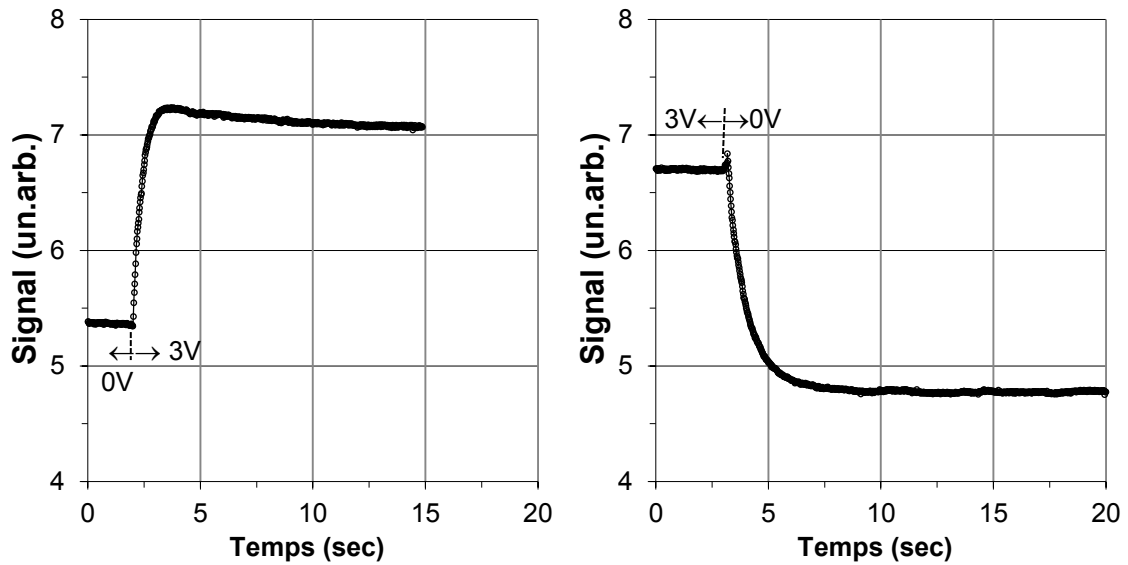


Figure 4.26 : Excitation et relaxation électrique d'une cellule non pré-polymérisée, substrat de verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif non pré-polymérisé, comportement à 3V appliqué, polariseurs croisés.

La mesure de la transmission à l'équilibre selon la tension appliquée montre que la tension seuil est de $0,3 \pm 0,3^{\circ}$ avec une transmission qui varie très lentement avec l'augmentation de tension.

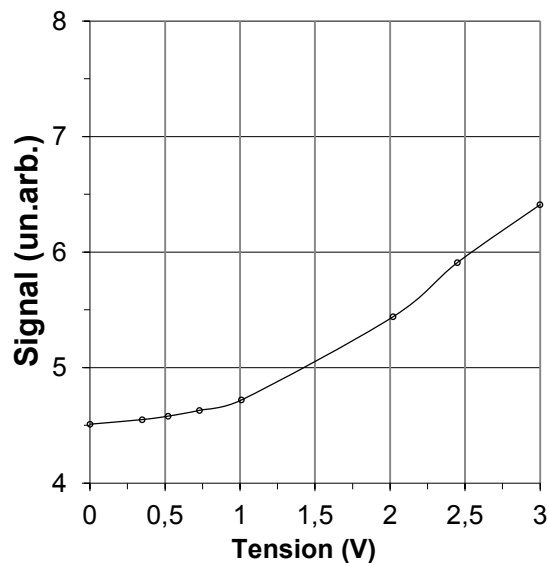


Figure 4.27 : Transmission (à l'équilibre) selon la tension appliquée d'une cellule sur substrats de verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif non pré-polymérisé, polariseurs croisés.

Morphologie

Nous passons à l'étude topographique par clivage des cellules et analyse AFM et SEM. Trois zones d'un même substrat sont montrées pour saisir la grande inhomogénéité existante, voir figure 4.28. Le frottement du polyimide est vertical sur les images et les structures atteignent une hauteur de 900nm dans les deux premières images et 1,5um dans la zone dense. Nous n'observons pas de corrélation entre l'orientation des structures et celle de l'axe de frottement.

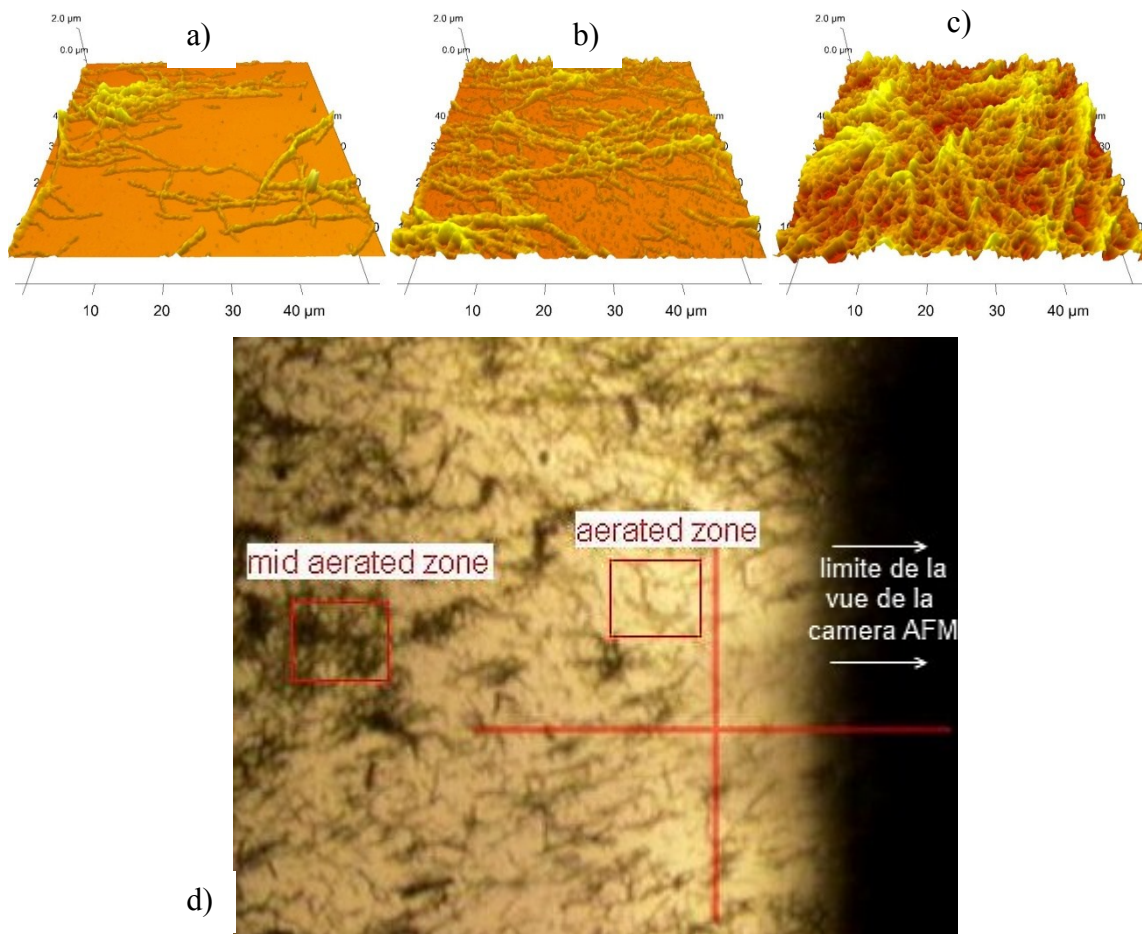


Figure 4.28 : Mesures AFM d'un substrat de cellule avec mésogène non pré-polymérisé (avant la construction), sans programmation, a) zone aérée en agrégats, b) zone moyennement dense, c) zone dense en agrégats et d) vue globale par caméra. Substrats de verre-ITO-PI frotté verticalement et mésogène réactif.

La morphologie de surface obtenue par AFM est comparée avec l'acquisition SEM de la zone dense en agrégats. La taille maximale des agrégats atteint ici environ $4\mu\text{m}$ de hauteur (mesure approximative avec l'outil d'échelle non automatique du logiciel). La figure 4.29 est une miniature de la figure 12 de l'article#2).

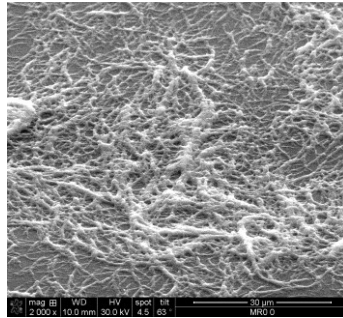


Figure 4.29 : Mesures SEM d'un substrat de cellule avec mésogène non pré-polymérisé (avant la construction), sans programmation. Zone dense en agrégats. Substrats de verre-ITO-PI frotté horizontalement et mésogène réactif.

Cellule avec substrats non pré-polymérisés avant construction (0%), avec programmation

Faisant suite aux sections précédentes, visant les cellules avec différents taux de pré-polymérisation avant construction, nous étudions les mêmes cas mais avec l'ajout de la programmation électrique d'orientation.

Voyons le cas d'une cellule avec substrats non pré-polymérisés et programmés à 20V (polymérisation totale ultérieure en parallèle avec le champ électrique). Le comportement électrique, affecté par la programmation, est présenté à la figure 4.30.

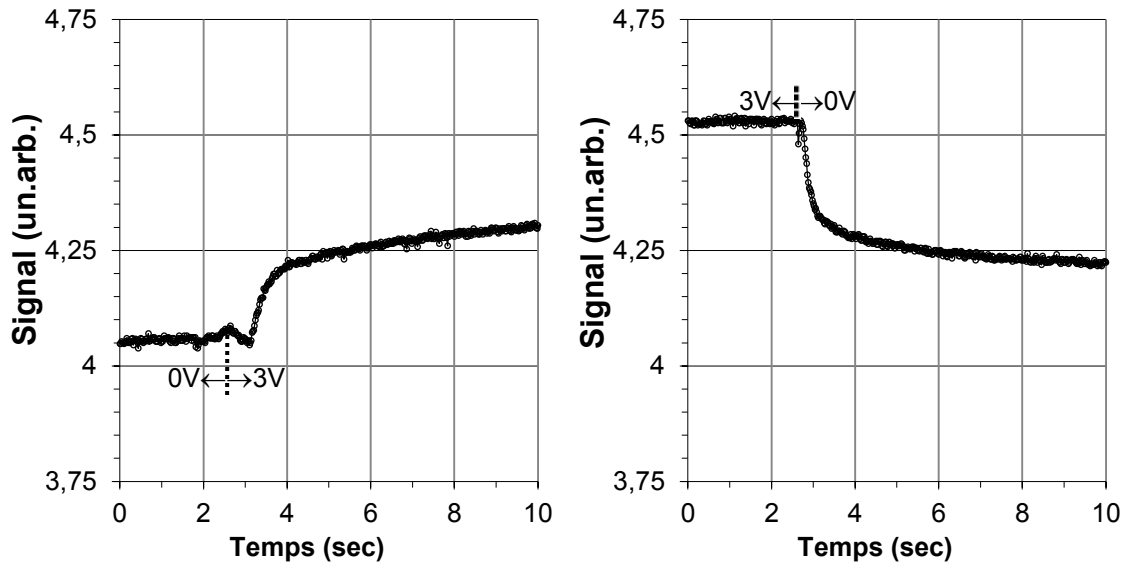


Figure 4.30 : Excitation (gauche) et relaxation (droite) électrique d'une cellule non pré-polymérisée et programmée à 20V, substrat de verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif, comportement à 3V appliqué, polariseurs croisés.

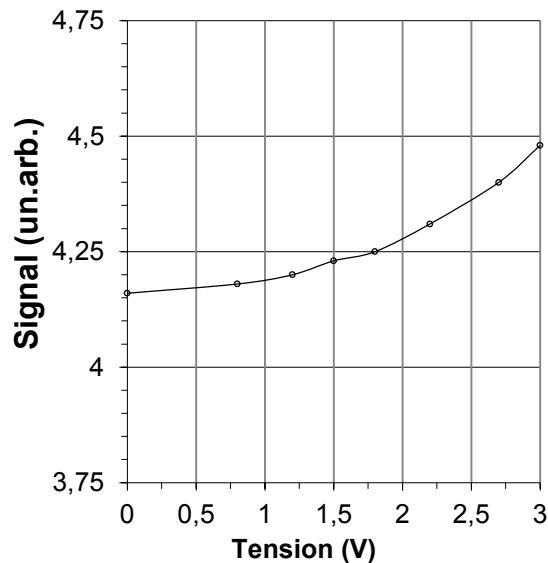


Figure 4.31 : Transmission (à l'équilibre) selon la tension appliquée d'une cellule non pré-polymérisée et programmée à 20V, substrats de verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif, polariseurs croisés.

L'excitation et la relaxation avec une source de 3V ne varie que très peu la transmission (~7%) entre polariseurs croisés. Cette faible et graduelle variation est confirmée par la

mesure de la transmission à l'équilibre en fonction du voltage représentée ci-haut à la figure 4.31. La tension seuil est de $0,5 \pm 0,5V$ et le prétilt ne peut toujours pas être mesuré en raison de la forte diffusion de la lumière. Nous avons effectué des cycles de transition nématique \leftrightarrow isotrope (à $110^\circ C$) suivis d'une excitation à 20V et relaxation pour la stabilité en température et le comportement demeure inchangé.

Morphologie

Lors de l'observation au microscope polarisant, nous différencions deux zones de morphologies distinctes dans la cellule : la zone centrale (correspondant à la zone du *dropfill*) et la zone périphérique (où le CL vient remplir la cellule suite à sa compression mécanique entre les deux substrats), voir figure 4.32. Ces images représentent le quartier supérieur droit de la zone centrale (cercle), les autres quartiers ayant la même morphologie (structure labyrinthique à angle par rapport au frottement). La zone centrale est formée d'une double structure permanente soit des murs labyrinthiques entourant des agrégats chaotiques à faible tension ainsi que des zones de $\sim 40\mu m$ de largeur interconnectées et de même phase qui s'homogénéisent à plus haute tension, pénétrant même la zone périphérique. La région périphérique est beaucoup plus stable; les murs deviennent plus étroits et les zones intermédiaires changent légèrement de phase avec la tension.

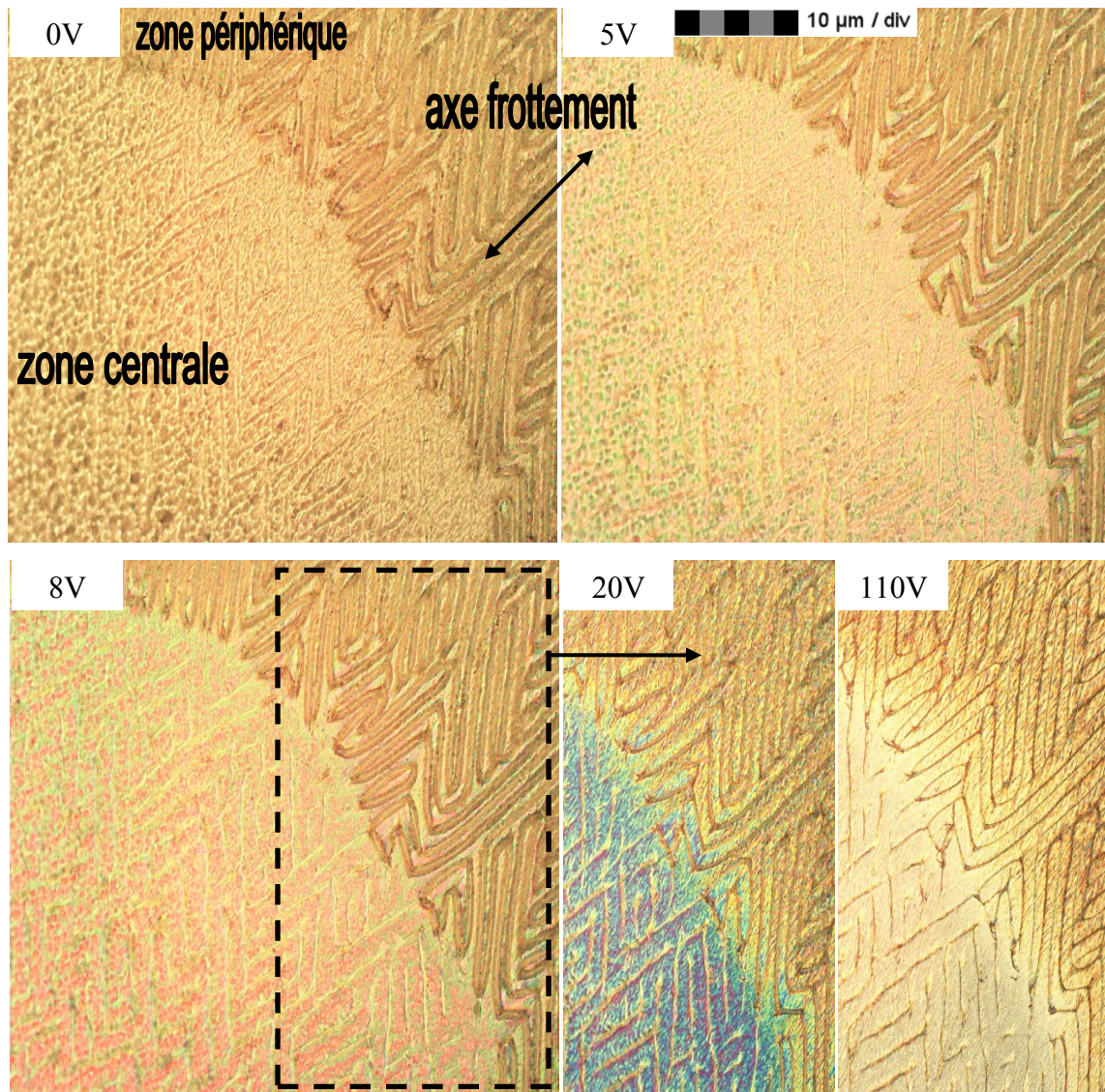


Figure 4.32 : Microscope polarisant : comparaison du comportement électrique entre la zone périphérique et la zone centrale d'une cellule de cristal liquide avec substrats verre-ITO-polyimide frotté-MR réactif non pré-polymérisé, programmé à 10V, entre polariseurs croisés, frottement à 45° des polariseurs, 10X

Une vue macroscopique permet d'apprécier l'ampleur du phénomène de la double identité jusqu'à pouvoir créer une forme souhaitée observable macroscopiquement, présentée à la figure 4.33 (ici le *dropfill* a été fait en effectuant une croix plutôt qu'un cercle obtenu par une goutte centrale).

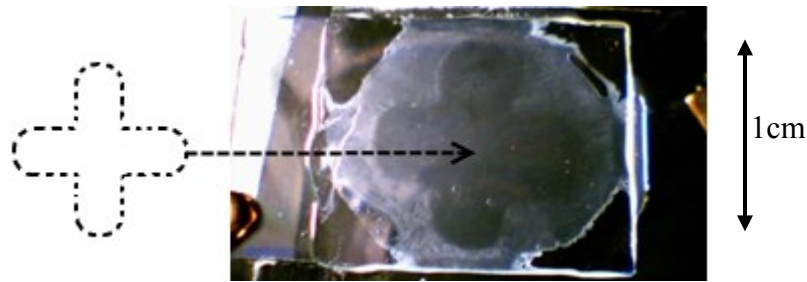


Figure 4.33 : Photographie macroscopique au repos ($U=0V$) : vue de la cellule de cristal liquide avec substrats verre-ITO-polyimide frotté-MR non pré-polymérisé, programmé 10V, *dropfill* en forme de croix

Morphologie

Passons à l'étude topographique des substrats par clivage des cellules et analyse AFM et SEM présentée aux figures 4.34 et 4.35 (voir les figures 10 et 9 respectivement de l'article#2, pour un grossissement). Le frottement du polyimide est à la vertical sur l'image. Les structures filiformes atteignent une hauteur de 250nm (alignées avec la direction du frottement) et 2,5 μ m pour les agrégats chaotiques.

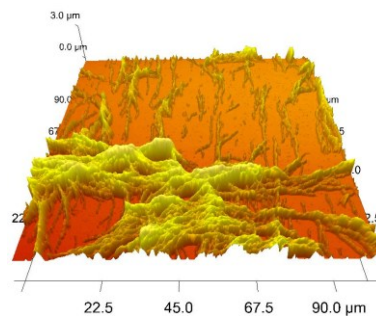


Figure 4.34 : Mesure AFM pour cellule avec mésogène non pré-polymérisé avant la construction, avec programmation 20V. Substrats de verre-ITO-Pi frotté verticalement et mésogène réactif.

La morphologie de surface obtenue par AFM est comparée avec l'acquisition SEM. La taille des structures de type agrégat atteint environ 7 μ m de hauteur alors que celle des groupes filiformes orientés selon le frottement horizontal atteint 2 μ m. La surface globale du substrat (de l'ordre de 1cmX1cm) est couverte de structures similaires distribuées de façon uniforme.

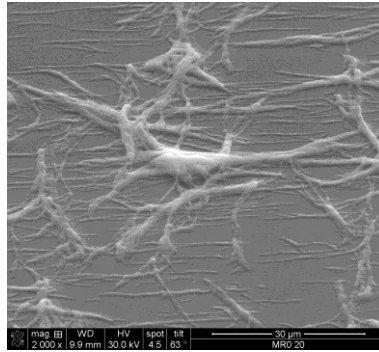


Figure 4.35 : Mesure SEM pour cellule avec mésogène non pré-polymérisé avant la construction, programmée à 20V. Substrats de verre-ITO-Pi frotté horizontalement et mésogène réactif.

Une autre expérience intéressante sur cellule avec substrats de verre-ITO-PI frotté-mésogène réactif non pré-polymérisé est d'effectuer une programmation mais avec champ magnétique. Suite à la construction, avant l'analyse électrique du comportement, nous avons fait une mesure du prétilt, voir la figure 4.36. Le prétilt estimé théoriquement de $9,56^\circ$ est le plus élevé jamais mesuré au repos mais n'a pu être reproduit. La mesure est rendue possible car la cellule n'est pas encore diffusante avant les tests électriques et devient cependant hautement diffusive lorsque le champ électrique est appliqué et relâché. À ce moment, le comportement électrique est similaire à une cellule non pré-polymérisée et programmée avec champ électrique (voir le cas précédent).

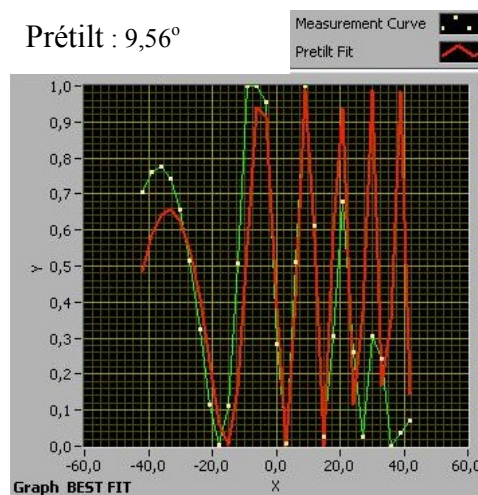


Figure 4.36 :

Mesure du prétilt d'une cellule programmée par champ magnétique 2T, substrat verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif, sans pré-polymérisation, avant tout test électrique.

Cellule avec substrats partiellement pré-polymérisés avant construction (X%), avec programmation

Maintenant voyons les cas intermédiaires de pré-polymérisation (X%) entre 0-2minutes, avec programmation (à 2 minutes de pré-exposition le mésogène est supposé très près de l'état totalement polymérisé). Les réponses électro-optiques sont très variées dans cette plage de pré-exposition. Dans la majorité des cas de faible pré-polymérisation, tel qu'abordé précédemment, la cellule qui est initialement transparente (milieu nématique homogène) s'opacifie à un tel point que la transmission homogène d'une phase constructive de la sonde n'est pas possible. Nous notons que, sous certaines conditions non reproductibles, nous obtenons des cellules présentant des caractéristiques de transparence et de prétilt. Cependant, toujours pour les temps de pré-polymérisation courts, la majorité des cellules diffusent grandement la lumière (pour un voltage nul ou faible $\lesssim 5V$). La figure 4.37 présente une telle acquisition de la transmission selon l'angle de rotation de la cellule (montage de mesure du prétilt) montrant bien l'incapacité à faire correspondre un degré de prétilt théorique.

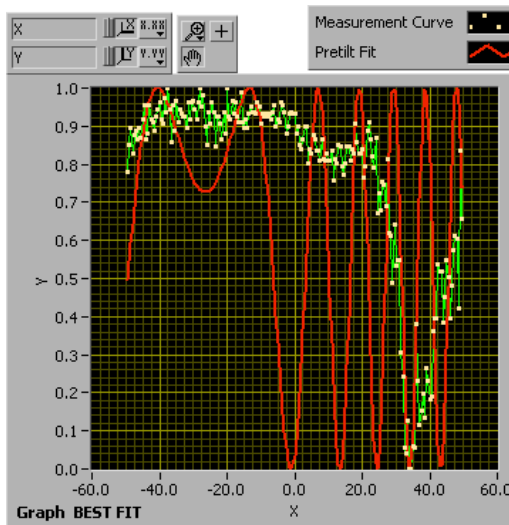


Figure 4.37 : Tentative de mesure du prétilt d'une cellule programmée avec tension électrique sur substrat verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif, temps de pré-polymérisation < 1min. Cas typique diffusant.

L'asymétrie est tout de même très nette (décentrée à près de 30° du centre) et porte à réflexion. Dans le but de créer de façon reproductible des cellules à haut prétilt contrôlé,

nous nous sommes ainsi intéressés à identifier la source du blanchiment apparaissant systématiquement aux cellules de mésogène non ou partiellement pré-polymérisées (typiquement moins d'une minute) afin de l'éliminer.

Le comportement électro-optique demeure semblable à celui de cellules non pré-polymérisées avec une relaxation amortie, quoique moindrement qu'avec pré-polymérisation de plus d'une minute. La mesure du prétilt montre aussi un résultat semblable soit une augmentation graduelle de la transmission pour de très faible tension ($0,5 \pm 0,5V$) mais croissant très lentement (aucune oscillation). Nous remarquons que la zone périphérique est toujours très diffusante alors que la zone centrale l'est dans une moindre mesure pour des pré-exposition plus longue (≥ 1 minute).

Morphologie

La figure 4.38 caractérise qualitativement la morphologie sous microscopie polarisée pour deux cas de pré-polymérisation partielle avec programmation. Nous observons la dualité morphologique entre la zone centrale et périphérique, en formation labyrinthique et en agrégats granuleux respectivement, de façon similaire au cas vu précédemment sans pré-exposition.

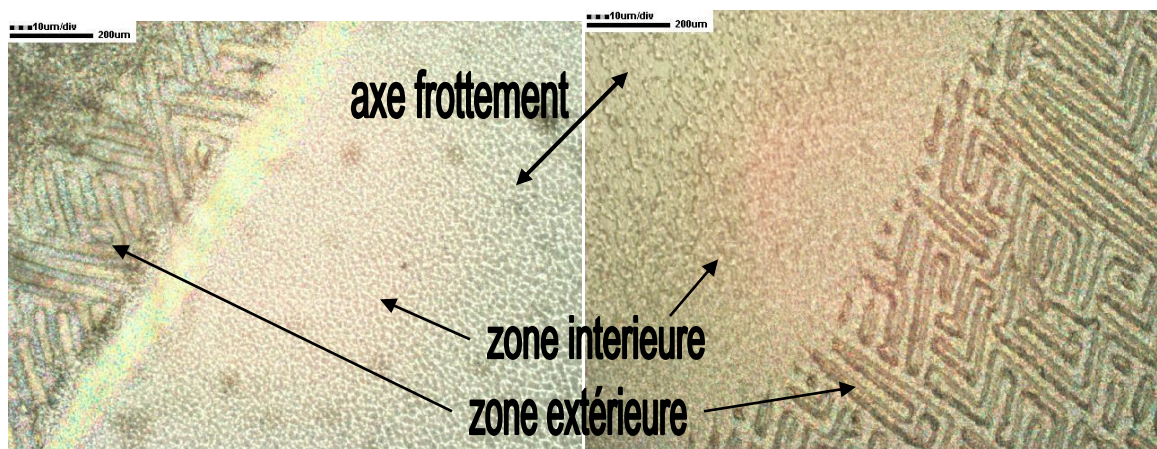


Figure 4.38 : Comparaison entre la zone extérieure et intérieure de cellule partiellement pré-polymérisées. À gauche : 1 minute de pré-exposition, à droite : 2 minutes de pré-exposition. Cellule de cristal liquide avec substrats verre-ITO-polyimide frotté-MR programmé 20V, entre polariseurs croisés, frottement à 45° des polariseurs.

Passons à l'étude topographique par clivage des cellules et analyse AFM et SEM. Sur la figure 4.39, le frottement du polyimide est vertical et les structures atteignent une hauteur de 200nm pour celles filiformes et alignées avec la direction du frottement et 4 μm pour les agrégats chaotiques.

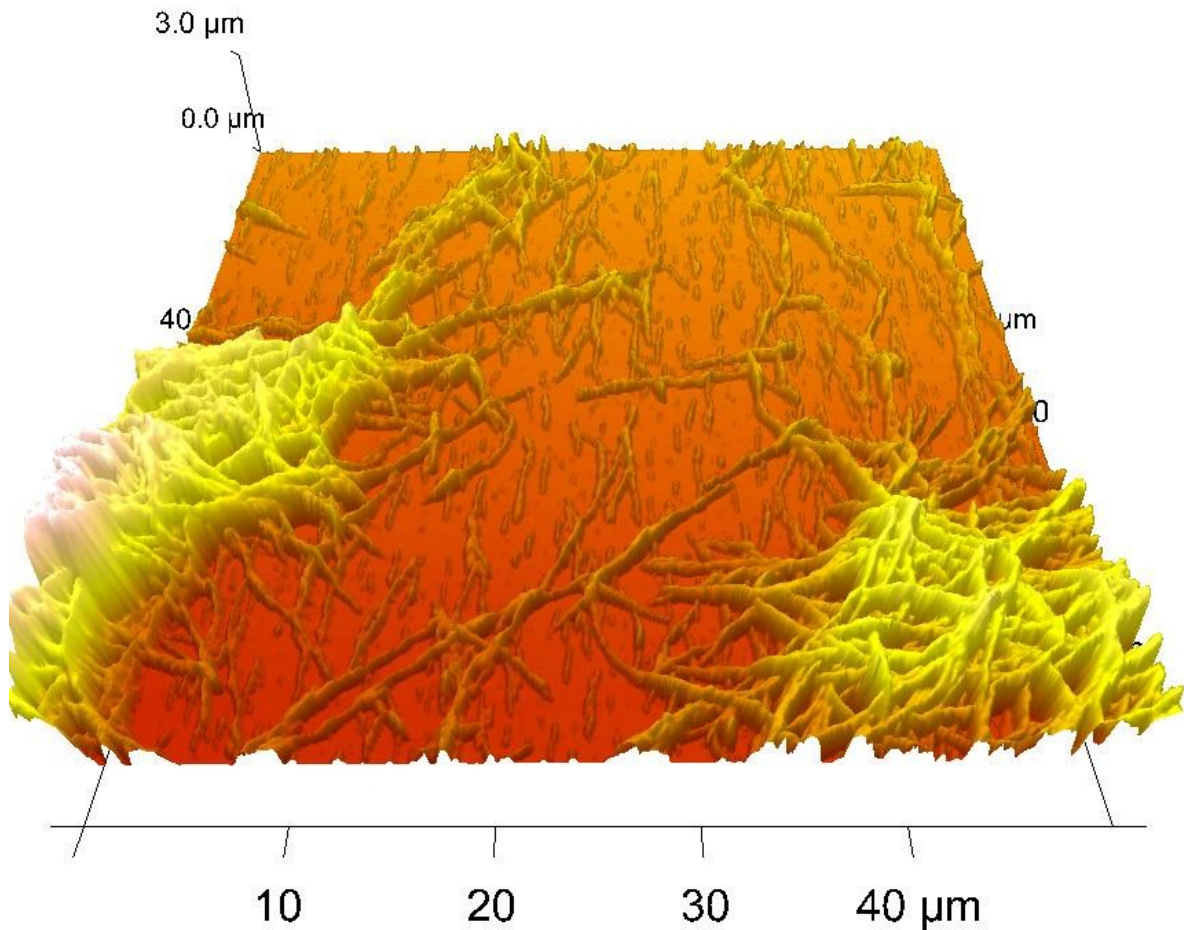


Figure 4.39 : Mesure AFM : substrat de cellule avec mésogène pré-polymérisé 30sec avant la construction, avec programmation 30V. Substrats de verre-ITO-Pi frotté verticalement et mésogène réactif 50X50 μm .

La double morphologie de surface est comparée avec l'acquisition SEM montrant deux échelles différenciées d'un facteur ~ 10 , voir figure 4.40. L'axe de frottement du polyimide est horizontal sur ces figures et la taille des structures est confirmée avec la mesure AFM

ci-haut. Les agrégats de plus grande taille sont chaotiquement distribués et les structures filiformes sont hautement orientées avec l'axe de frottement.

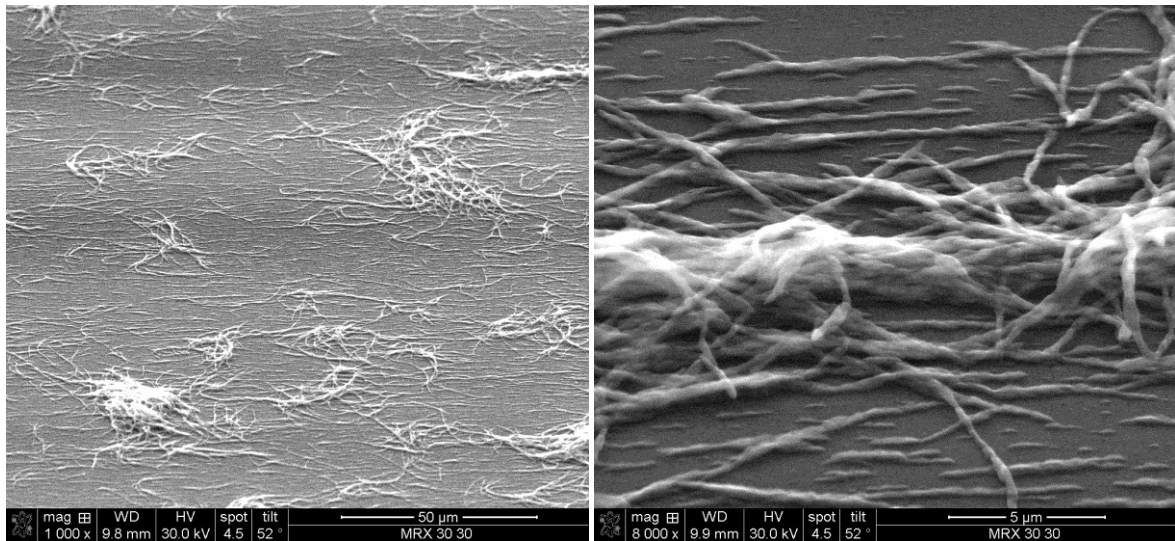


Figure 4.40 : Mesures SEM, sur deux échelles (facteur ~ 10), d'un substrat de cellule avec mésogène partiellement pré-polymérisé (30sec) avant la construction, programmée à 30V. Substrats de verre-ITO-PI frotté horizontalement et mésogène réactif.

Suite aux observations morphologiques et à l'analyse électro-optique couvrant les divers cas de pré-polymérisation et de programmation nos travaux ont permis de formuler des hypothèses à travers l'article#1, à la suite d'une discussion concernant les résultats précédents, couvrant principalement les cas avec programmation électrique à l'origine de l'auto-organisation en réseau diffusant des CL et mésogènes. L'origine de la diffusion de la lumière y est analysée par une étude approfondie du comportement électrique particulier à ces cellules programmées stabilisées par leurs surfaces auto-organisées.

Discussion

Cette section couvre les travaux de la section CCL à prétilt contrôlé. À la prochaine section, de façon complémentaire, nous verrons en détail les surfaces auto-organisées lors de la discussion de l'Article#1, comme deuxième partie de la discussion.

Tout d'abord, nous choisissons d'effectuer toutes les expériences sur polyimide frotté car il sera plus facile initialement de créer un angle polaire (orientation unidirectionnelle). Si

l'angle polaire était obtenu alors seulement pourrions-nous nous compromettre à déposer le mésogène sur polyimide non frotté ou encore sur l'ITO directement. Une note est faite concernant la pré-polymérisation sous azote : la couche de mésogène, tel que spécifié par le fabricant, a été conçue pour créer des couches minces de grande anisotropie planaire suite à l'exposition UV sous azote. Cela montre en partie que l'orientation polaire devrait être au maximum celle de la couche d'ancrage obtenue par polyimide frotté et plutôt tendre vers une orientation planaire. Puisque notre objectif est d'induire une orientation de surface fortement polaire plutôt que planaire, il est légitime de s'interroger sur le processus du fabricant pour notre application. C'est en effectuant la polymérisation sous une autre atmosphère, p.ex. l'air ambiant, que nous avons découvert que la couche mésogène pouvait se conformer à une orientation hors plan conservant typiquement 50% du prétilt qui aurait été transmis par la couche de polyimide frotté. Quoique qu'expérimenter avec une atmosphère favorisant l'orientation polaire du mésogène tel que l'air aurait été à propos, les expériences ont été poursuivies avec l'azote seulement. L'importance du type de colle structurelle a aussi été abordée et concerne la miscibilité de celle-ci avec le CL. Le remplacement par une colle non miscible a permis une augmentation notable de la stabilité en prévenant les monomères constituant la colle de diffuser sur la couche d'ancrage et dans le volume. Nous voyons aussi succinctement la très grande influence de la méthode de déposition du CL en montrant la création de zones distinctes soit celle du dropfill comme telle et celle de l'étalement du CL en compressant les substrats (voir p.ex. figure 4.32 4.33 et 4.38). Nous étudions plus en détail ce phénomène à l'Article#1. Il y a donc distinction à faire entre les deux zones indépendamment du cas étudié .

Cas 100% pré-polymérisé, (cellule de référence)

La cellule avec substrats de mésogène totalement pré-polymérisés avant construction agit comme référence; il n'y a aucune interdiffusion ni d'orientation électrique. Seul le polyimide frotté influence le mésogène alors qu'il est encore en phase nématique. En effet, les disinclinaisons observées confirment cette transmission partielle par l'orientation du cristal liquide avec l'axe de frottement. Le mésogène agit alors en partie comme couche d'ancrage anisotrope planaire. Par la suite, les mesures électriques sont comparées avec une cellule de base faite de substrats de verre-ITO-PI frotté sans mésogène. L'analyse

polarimétrique dynamique de ce dernier cas montre des oscillations monotones entre les états excité et non excité. La cellule de référence (MR 100%) quant à elle réagit au champ électrique de façon non monotone signifiant que les conditions frontières des substrats sont fortement modifiées (p.ex. relaxation partielle hors-plan). Notons que l'écart entre les niveaux de transmission maximale et minimale sous les mêmes conditions expérimentales est coutume et peut être attribuable à plusieurs facteurs comme par exemple un positionnement différent dans le montage polarimétrique.

Le processus d'orientation avec le champ électrique peut être décrit en deux temps: les CL s'orientent normalement au cœur de la cellule (début du comportement monotone) et lorsque la déformation se propage aux molécules près des substrats il y a une lutte entre la minimisation de l'énergie de déformation et celle du moment dipolaire électrique par rapport à l'énergie d'ancrage quasi planaire et de faible anisotropie (voir le graphique d'excitation électrique montrant bien la double identité). Ces observations sont confirmées par la mesure du prétilt montrant un angle quasi nul ($0,0 \pm 0,3^\circ$) pour substrat de mésogène de référence comparativement à une transmission désaxée en fonction de l'angle de rotation de la cellule pour le cas avec substrats de PI frotté seul ($6,0 \pm 1,5^\circ$). La différence du signal entre les deux maximas et les deux minimas peut provenir de différents facteurs comme par exemple l'inhomogénéité de la cellule (amplifiée par l'épaisseur traversée par la sonde) ou un léger non parallélisme entraînant la déviation de la sonde hors du centre du détecteur. Lors de la relaxation électrique la transmission ne présente pas la double identité. Cela peut être expliqué par le fait que les molécules de CL sont initialement mutuellement organisées (en volume et en surface) et qu'au retour vers l'état non excité elles empruntent toutes un mouvement coordonné monotone (les CL en volume et en surface débutent leur rotation avec la même orientation).

L'étude qualitative de la polymérisation partielle a par la suite permis d'apporter suffisamment d'information pour juger d'une plage intéressante sur laquelle travailler. Nous observons qu'à 30sec il y a déjà assemblage des photo-initiateurs avec les molécules du mésogène réactif jusqu'à 2min où la grande majorité des réactions de terminaison ont pu avoir lieu.

Cas X% pré-polymérisé, sans programmation

L'objectif de passer de substrats totalement à partiellement pré-polymérisés est que la couche d'ancrage de polyimide frotté puisse davantage orienter les mésogènes réactifs nématiques alors en contact avec le CL avant la polymérisation totale tout en transférant cette orientation aux CL par inter-pénétration partielle. L'étude du comportement électrique des cellules partiellement pré-polymérisées montre que l'excitation électrique est plus amortie que la référence et que la relaxation est aussi modifiée en montrant une chute graduelle de transmission entre chaque oscillation jusqu'à l'état non-excité. L'augmentation de la double nature de la réponse en excitation électrique tend à montrer que l'influence de la surface mésogène y est directement liée. Par exemple, il est possible de supposer que la zone d'interpénétration entre mésogène et CL crée le comportement non monotone de la CCL entre état excité et non excité suite aux conditions frontières plus contraignantes du CL enchevêtré dans cette zone. La relaxation, atténuée en transmission (montage polarimétrique) à chaque cycle de déphasage, suit aussi cette hypothèse sachant qu'une double structure (possiblement la zone d'interdiffusion CL-MR) serait directement liée à un double mode de relaxation (p.ex. équilibre légèrement hors plan des CL de surface au repos). La mesure d'un seuil électrique à $0,7 \pm 0,1V$, lié à un prétilt de $\sim 2^\circ$ lorsque mesurable, montre clairement que les substrats de mésogène ont été affectés par le champ externe. Cela est aussi observé par la réaction instantanée (abrupte) de la cellule partiellement pré-polymérisée lors de l'application du champ électrique, contrairement au cas de référence où l'orientation initiale est exponentielle (variation de départ non abrupte).

Cas 0% (non pré-polymérisé), sans programmation

Les cellules non pré-polymérisées présentent une excitation et relaxation fortement amortie sans oscillations de déphasage entre l'état excité et non excité. Deux hypothèses : ou bien la diffusion par les surfaces est très chaotique et empêche la propagation de fronts d'onde plans harmoniques (polarisation incohérente à la sortie) ou bien c'est le volume complet qui diffuse la lumière suite à une interdiffusion substrat à substrat non limitée à l'interface. L'analyse morphologique tend à montrer que ce serait la première option car un réseau polymérisé volumique devrait créer des structures perpendiculaires dirigées vers le volume

alors que nous observons (AFM, SEM) un réseau fortement planaire sans « stalagmite ». À cette hypothèse s'ajoute une remarque importante liée à la forte miscibilité du CL et du MR. Dès leur contact l'interdiffusion des molécules, toutes deux nématiques, assure l'élargissement de la zone MR-CL (interdiffusion exponentielle décroissante avec la concentration, nous revenons ultérieurement sur ce point). Le fait est que les couches minces de MR ont une épaisseur initiale de $0,6\mu\text{m}$ et à volume partiellement interdiffusé 50%v/v nous pouvons atteindre $\sim 1\mu\text{m}$ pour une interdiffusion sur toute l'épaisseur. Cependant, nous observons des structures entre $2\mu\text{m}$ et $7\mu\text{m}$ (selon le type de construction) signe d'une ségrégation très importante des mésogènes réactifs nématiques (une section de couche mince de $0,6 \times 30 \times 30\mu\text{m}$ ($H, L, L : 540\mu\text{m}^3$) peut créer un agrégat $\sim 10 \times 5 \times 10\mu\text{m}$. Les observations topographiques rendent aussi possible l'hypothèse d'une distribution non uniforme de l'interdiffusion. Toutefois, il est probable que le nettoyage des substrats (clivage/séchage) altère la morphologie initiale et ce de façon considérable. La tension seuil presque nulle ($0,3 \pm 0,3^\circ$) indique que les conditions frontières sont tout de même fortement polaires, sans être uniformes, facilitant la rotation des CL excités électriquement. Toutefois, les cellules sont blanchies et nous ne pouvons nous prononcer sur le prétilt.

Cas 0%, avec programmation

L'application d'une tension de programmation apporte un nouveau volet physique soit celui de l'interdiffusion excitée jumelée au couple diélectrique induit avant et pendant la polymérisation. La forte atténuation du comportement électro-optique aux faibles tensions (p.ex. comportement à 3V) montre que les conditions frontières sont fortement altérées par rapport au cas sans programmation. La cellule est très peu efficace pour déphaser la lumière de façon coordonnée (aucune oscillation) malgré un seuil à $0,5 \pm 0,5\text{V}$. Ces informations nous font croire que la programmation électrique amplifie l'interpénétration et résulte en une diffusion importante de la lumière par les surfaces après polymérisation. L'interpénétration, prise séparément, tendrait possiblement à créer une orientation de la surface en transférant l'orientation du CL excité au MR, cependant, la polymérisation de cet état instable crée un milieu hautement diffusif et donc un prétilt non mesurable. L'étude de la morphologie au microscope polarisant est ambiguë concernant la formation d'agrégats orientés avec l'axe de frottement du polyimide pour la zone dite centrale (correspondant à

la zone du *dropfill* protégée par masque UV), voir l'état excité de la figure 4.32. Ces agrégats pourraient être liés à la polymérisation de l'interface interdiffusée. Les structures filiformes sont clairement observées à l'AFM et SEM et atteignent une hauteur entre 250nm et 2 μ m (alignées avec la direction du frottement) et 2,5 à 10 μ m pour les agrégats chaotiques. Ces observations montrent que le champ électrique tend à aligner au moins en partie les mésogènes dans l'axe de frottement (structures filiformes orientées non observées auparavant sans champ). L'observation de structures labyrinthiques au microscope polarisant a aussi placé une nouvelle perspective sur la physique de l'interface mésogénique. Certaines études ont montré des formations similaires mais au sein de systèmes physiquement différents et conditions expérimentales différentes, p.ex. cristaux cholestériques et ferroélectriques, voir la figure 4.41 pour une appréciation visuelle comparative seulement.



Figure 4.41 : Structure d'orientation nommée fingerprint de cristaux liquides cholestériques

Nous tentons d'apporter davantage d'information sur ce nouveau phénomène à l'Article#1, vu ci-après [74].

Cas X%, avec programmation

En quête de solution pour éliminer le blanchiment et obtenir un prétilt élevé mesurable nous pré-polymérisons partiellement les substrats de mésogène réactif afin de limiter l'interdiffusion nématique et potentiellement la diffusion de la lumière. Nos résultats montrent un comportement électrique similaire au cas 0% pré-polymérisé avec programmation et une forte diffusion de la lumière qui n'est pas causée par une grande profondeur d'interdiffusion excitée. La forte diffusion de la lumière serait plutôt due à une

organisation particulière du réseau, étudiée au prochain chapitre. La morphologie est aussi similaire, présentant la double identité morphologique ainsi que des tailles de structures par clivage de même ordre de grandeur et de même aspect observées à l'AFM, SEM. L'étude au microscope polarisant lie l'observation de réseaux labyrinthiques à la programmation électrique et nous voyons lors de l'analyse globale (chapitre 4.5 – Discussion globale) des hypothèses permettant de saisir leur évolution et leur origine. De plus, nous pouvons appuyer l'idée que le champ est présumé responsable de la création des structures filiformes alignées quoique le blanchiment des cellules ne puisse être évité suite à la stabilisation par champ électrique.

Afin de schématiser ce qui a été vu, voici un graphique (figure 4.42) riche en information présentant l'évolution morphologique des divers cas de cellules aux surfaces mésogéniques par rapport à leur pré-polymérisation (première moitié de l'axe des abscisses) et programmation (deuxième moitié de l'axe des abscisses).

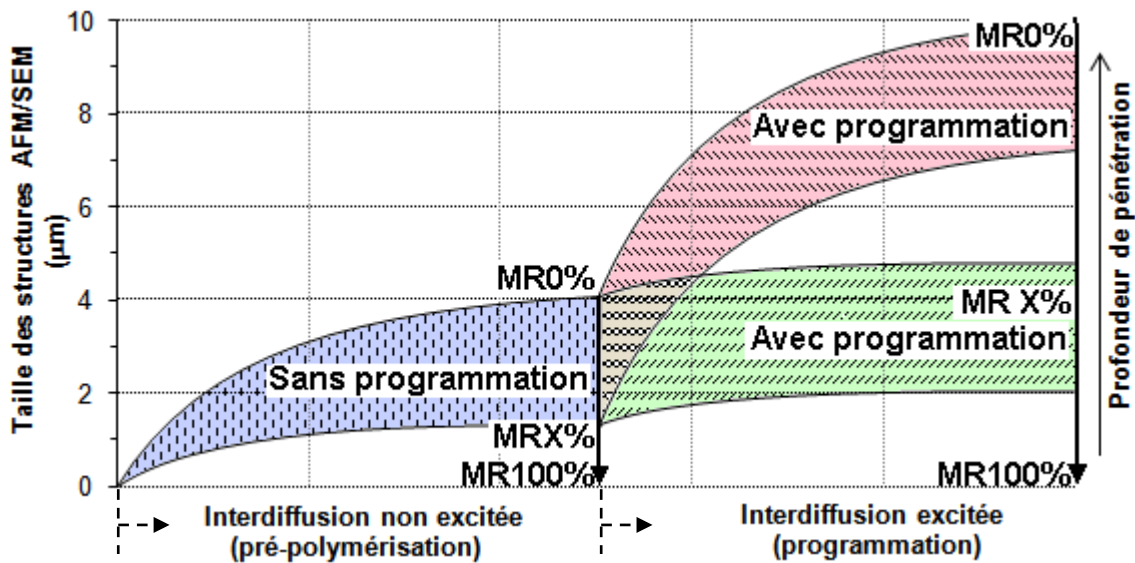


Figure 4.42 : Évolution générale de la taille des structures vues à l'AFM/SEM selon le type de cellule : interdiffusion non excitée (phase antérieure à la programmation, traits verticaux) et interdiffusion excitée (lors de la programmation, traits diagonaux). La plage de variation verticale des zones comprend la variation entre l'état non pré-polymérisé (MR0%), partiellement pré-polymérisé (MRX%) et totalement pré-polymérisé (MR100%) ainsi que l'incertitude liée aux mesures (épaisseur des zones), pour les cas expérimentaux évalués. La profondeur d'interpénétration présumée est représentée qualitativement.

La zone à traits verticaux (à gauche), représentant la première partie de la construction de l'ensemble des cellules soit l'interdiffusion non excitée, allant de nulle (0%) à totale (100%), est une exponentielle décroissante avec le temps d'interdiffusion et maximale pour le cas sans pré-exposition. Après quoi il y a deux possibilités : soit il y a programmation (zones à traits diagonaux) soit la cellule est achevée par polymérisation totale (fin de la zone à traits verticaux). Nous voyons que la pré-exposition joue un rôle initial important sur l'interdiffusion non excitée et est suivie de l'effet de l'interdiffusion excitée qui augmente encore davantage la taille des structures créées. Nous couvrons ainsi tous les cas liés aux trois paramètres clés (pré-exposition, interdiffusion, programmation) pouvant mener à un prétilt contrôlé électriquement sans toutefois parvenir à mettre de côté le caractère diffusant lié à l'interdiffusion MR-CL. L'article#1 qui suit poursuit sur ce phénomène couvrant ainsi l'organisation de la surface diffusante en réseaux autoorganisés tel qu'observé précédemment afin d'éclaircir le processus physique d'interdiffusion et ainsi mieux comprendre la physique à l'origine de la diffusion de la lumière par l'interface mésogénique.

Article#1

Article#1: Self organization of liquid-crystal and reactive-mesogen into 2d surface stabilized structures

Titre : Auto-organisation de cristaux liquides et mésogènes réactifs en structures 2d stabilisées en surface

RÉSUMÉ

Nous faisons part de l'observation expérimentale de l'auto organisation induite par la lumière de structure 2D périodiques à l'interface liquide entre l'épaisseur de volume de cristal liquide nématique et la mince couche de mésogènes réactifs. Nous croyons que les fluctuations thermiques longue portée initient l'interpénétration de ces deux espèces moléculaires et que l'asymétrie géométrique ainsi que l'anisotropie imposée par la matrice mènent à des propriétés très spécifiques de leur union. La photo polymérisation du mésogène réactif amplifie encore davantage sa redistribution spatiale et fixe (stabilise) le réseau de polymère de cristal liquide volumique et surfacique obtenu. L'application d'un fort champ électrique réajuste définitivement le réseau en termes de sa morphologie et de sa réponse électro-optique. L'origine de la formation de structures périodiques et orientées demeure mal définie.

ABSTRACT

We report the experimental observation of light induced self organization of 2D periodic structures at the liquid interface of thick nematic liquid crystal and thin reactive mesogen layers. We believe that the long scale thermal fluctuations initiate interpenetration of those two molecular species and the geometrical asymmetry and matrix imposed anisotropy result into very specific symmetry properties of the final blend. The photo polymerization of the reactive mesogen is further amplifying its spatial redistribution and is fixing

(stabilizing) the obtained liquid-crystal / surface-attached polymer network. The application of a strong electric field is definitely adjusting that network in terms of morphology and electro-optical response. The origin of the formation of regular and oriented periodic structures remains unclear.

Introduction

Nematic liquid crystals (NLCs) are very likely the most explored materials among anisotropic liquids^[1-3]. Their applications range from large liquid crystal displays (see, e.g. Ref.[4]) to miniature electrically variable lenses (see, e.g., the recent review in Ref.[5]). However, the alignment of NLC's *director* (local average orientation of long molecular axes^[1]) is still achieved by mechanical rubbing in a large majority of cases, which is generating undesired static charge, dust, alignment defects and damage of thin film transistors. Various alternative techniques have been explored so far to avoid the mechanical rubbing or at least to minimize the above mentioned drawbacks. Oblique incidence SiO_x deposition^[6], plasma treatment^[7], photoalignment^[8,9] and nano structuring^[10] are some examples of those explorations.

We have followed a slightly different path in our research group, by trying to use polymer networks to align the NLCs in a non mechanical way and also to affect their electro-optical properties by the same network. It must be emphasized that, in contrast to the well known polymer stabilized liquid crystal (PSLC) systems^[11] (where the polymer network is floating in the volume of the NLC host), we have been developing *surface-stabilized* polymer networks. Namely, the main idea here is the use of various electromagnetic torque mechanisms to align the surface-cast reactive mesogen (RM) molecules in their liquid crystalline (nematic) phase and then to use their reactivity to cure them (e.g., by UV light exposition) to obtain a permanently aligned and surface-attached polymer network which, in turn, may affect the behaviour (pretilt, electrooptics, etc.) of normal (non reactive) NLC sub-system^[12] that would be put in contact with those surfaces. Thus one could call those systems as *surface* polymer stabilized liquid crystals (S-PSLC).

However, it was already well established that realistically achievable torque values on individual molecules are very weak^[1]. Thus, e.g., the magnetic torque $\Gamma \approx (\mu H)^2/E$ (where μ is the Bohr magneton, H is the magnetic field, E is the electronic excitation energy) will be insufficient to align individual molecules since the corresponding energy will be well below the thermal fluctuation energy kT . However, the collective angular behaviour of those molecules would multiply the torque by $\approx 10^{22}$ hence enabling the angular manipulation of the whole system by using fields of quite reasonable amplitude. To further increase the efficiency of such a torque, we have decided to create a partial interpenetration of NLC and RM molecules. Thus, the RM molecules have been cast as thin films, which were then partially cured (by UV exposure) before being used as substrates to build sandwich-like cells containing the normal NLC. This is where we have observed some unexpected formation of anisotropy “fingerprint”-like structures, we are reporting in the present work.

Materials and Methods

The RM, we have chosen, is the photo curable composition RMS03-001C that was commercially obtained from Merck and used without further modification. The reason of the choice of this RM is the fact that it behaves like liquid crystal in room temperature^[13]. We have followed the instructions from Merck to spin coat thin films of this RM on the ITO coated glass substrates, which were previously coated by a planar Polyimide (from Nissan) layer of approximately 50 nm thickness. Those Polyimide films were rubbed prior to RM deposition. The typical thicknesses of RM films obtained were of the order of ≈ 0.6 μm . Those films were pre-cured by using a UV lamp (Opt. Eng. Model 22-UV, 365 nm, 20 mW/cm^2) for durations ranging from 0 sec to 120 sec. Then two such substrates were used to build (in the “drop-fill” mode) a sandwich-like structure to contain the NLC. Thus, the first substrate was horizontally disposed (with the RM film facing up) and a drop of the NLC mixture TL216 (also purchased from Merck) was disposed on the surface of RM. The periphery of the substrate was covered by a wall of UV-curable adhesive (AC A1432-Q-S2 from ADDISON) containing glass spacers ($\varnothing \approx 50$ μm) to provide the desired thickness of the cell (see next step). Then, the second RM-coated substrate (similar to the first one) was pushed on the top of the NLC (two RM films facing each other) and the peripheral adhesive

was UV cured while protecting the central part of the cell by a mask. Then, after a certain delay (to allow partial interpenetration of NLC and uncured RM molecules) the same UV source was used to cure the RM film in the central part of the cell too. This last action was conducted with and without electrical field applied for different cells (see later). The electro optic properties of obtained cells were studied by using polarimetric and polarizing microscope techniques (with RMS voltages ranging from 0 V to 110 V).

Experimental Results

Cells, fabricated by using substrates with non rubbed Polyimide, have generally shown strong light scattering. In contrast, all cells obtained by using RM films cast on rubbed Polyimide substrates initially had good uniform NLC alignment in the central part of the surface (protected during the peripheral adhesive curing). This was the case, independently if an electric field was applied or not during the final UV curing. However, different degrees of pre-polymerization of the RM layers revealed different electro-optical behaviour of obtained cells. Unfortunately, it was a rather difficult task to monitor the exact kinetics of polymerization of the thin RM film. For the moment, and in a very qualitative approach only, we have tested the degree of this photo polymerization (before the cell assembly) by using mechanical scratching technique. The RM films, which were exposed for more than 2 min of UV light, were already solid, while below that exposure, they appeared like gels of different viscosity. Keeping in mind that more detailed analysis must be done to identify the exact degree of polymerization of RM films and that 100% curing would never be achieved, we shall further call the RM films “completely” or “highly” cured if they were exposed to UV for more than 2 min, for simplicity only.

Thus, in the case of cells fabricated by using completely cured RM surfaces and without the use of electrical field during UV curing ($U=0$ volt) the measured pretilt angles were rather small $\approx 0.3^\circ \pm 0.1^\circ$. The pretilt angles for cells with partially cured RM films (from 0 sec to 60 sec of UV exposure) were negligible (within our experimental error). In contrast, the pretilt angles were at the order of $4.5^\circ \pm 0.1^\circ$ for the reference cells built with substrates having only rubbed Polyimide (cells having the same thickness and containing the same NLC, but without the RM layer).

Different durations of RM's pre-polymerization have been tested. Cells built with RM films with 0 sec exposure (before their contact with NLC) have shown strong light scattering after the fabrication process. This scattering was generated by irregular NLC alignment clusters, which persisted even for high voltages applied during the test. Higher curing degrees, starting from approximately 30 sec, provided lower light scattering allowing thus the polarimetric characterization of obtained cells, **figure 1**. The further curing of RM films resulted into an electro-optic behaviour of the cell that was gradually evolving from the case of 30 sec curing up to the complete curing. Thus only those two extreme cases are shown in the **figure 1b**. As we can see, the character of relaxation in the case of partially cured RM (30 sec exposure) is quite different: there is a specific dynamic envelope of oscillation amplitude (that is not observed in other two cases, **figure 1a&b**), followed by smaller but longer amplitude oscillations.

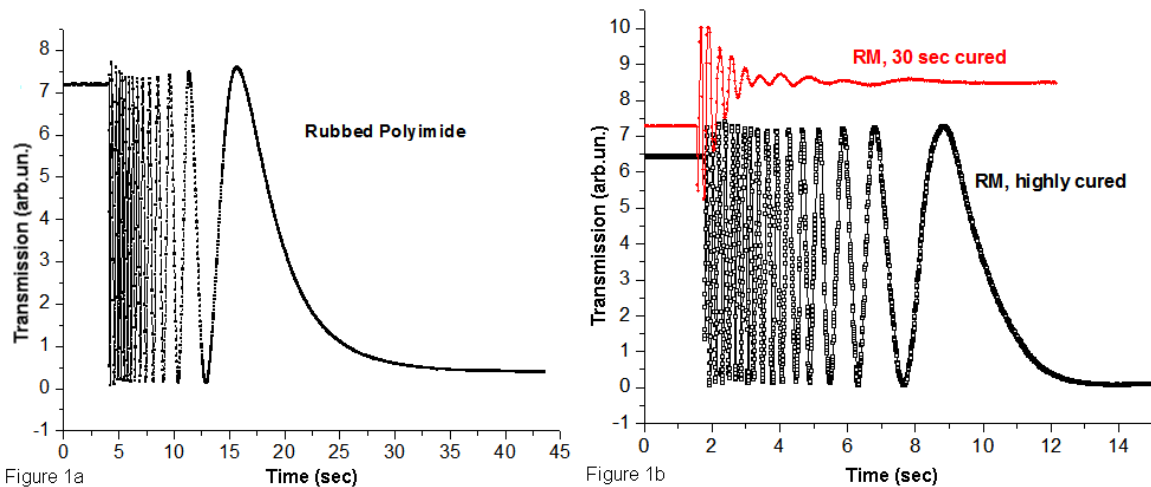


Figure 1. Dynamic polarimetric study of relaxation of the NLC cells built by using substrates of Polyimide, highly or partially (30 sec) cured RM layers. The cell is positioned (at 45°) between two crossed polarizers, then $10 V_{RMS}$ voltage is applied to achieve a stationary reorientation state and then the voltage is removed enabling thus the relaxation of molecules to their initial planar state; cells are built using substrates with a) rubbed Polyimide only, b) RM films of different degree of pre-cure (open squares: highly cured and filled circles: 30 sec cured RM) spin-cast on the top of the rubbed Polyimide.

The application of voltage to cells with completely cured RM layers has shown a normal uniform reorientation. Sometimes we have observed the appearance of irregularly shaped closed loop orientation defects or so called disclinations, changing their form with voltage. This was expected because of relatively small pretilt angle. However, in general, the relaxation time τ_R of the obtained cells was noticeably faster (approximately by a factor 1.75, see figure 1a&b) compared to those obtained with reference cells, showing a typical relaxation time of ≈ 5.35 sec; both being modeled by a simple exponential relaxation of unsaturated (see later) orientation angle of the director at the center of the cell as

$$\theta_{central}(t) \approx \theta_{pretilt} + \theta_{max} \exp(-t / \tau_R) \quad (1)$$

Most unexpected results were obtained in the case of cells built with partially cured RM layers (still no voltage applied during the UV curing). Their relaxation was much faster (by a factor of 2 to 5, **figure1b**) compared to the case of cells using completely cured RM. The morphology of those cells was drastically changed when relatively high electrical voltages were applied to them. In fact, **figure 2** shows the evolution of the morphology (observed in Zeiss polarizing microscope) of obtained cells when increasing the AC (at 885 Hz, *sin* shaped) voltage. Multiple values of voltages have been tested but only key states are shown here. As it can be seen, the uniform initial alignment (0 V, **figure 2a**) was gradually transformed into a regular 2D structure with the voltage increase starting already from 6 V (**figure 2b & c**). Those structures may be characterized by two converging axes, each tilted with respect to the rubbing direction of the Polyimide (shown by an arrow in the **figure 2c**) at approximately $\pm 15^\circ$. Other important observations follow. The distance between the walls of those structures is rather regular, being at the order of $\approx 35 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$. The effective width of those walls is remarkably stable across the surface of the cell, being at the order of $\approx 4 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ (measured at 110 V). Some preliminary experimental study shows that those parameters do not depend noticeably upon the thickness of the cell. A closer look into the lanes formed by the parallel walls shows that they contain a less regular micro-structure that is tilted with respect to those walls. There is also indication of NLC being non uniformly aligned within those walls. The 2D structuring remained when the voltage was reduced back to 0 V after passing by the value of 110 V (**figure 2d**). The morphology was then stable for consecutive variations of the voltage.

The fabrication of cells using partially cured RM films and different voltages applied during UV curing is under detailed study and will be reported soon. For the moment, we can note that, at above mentioned degrees of partial pre-curing (before their contact with NLC) and their final curing in the presence of NLC and with a voltage U_{cur} applied, the obtained cells show tendency for uniformization; higher is the voltage higher is the uniformity of the final alignment. We do not observe 2D structure formation already for voltages at the order of $U_{\text{cur}}=20$ V and more. Those cells show relaxation dynamics closer to the reference cells.

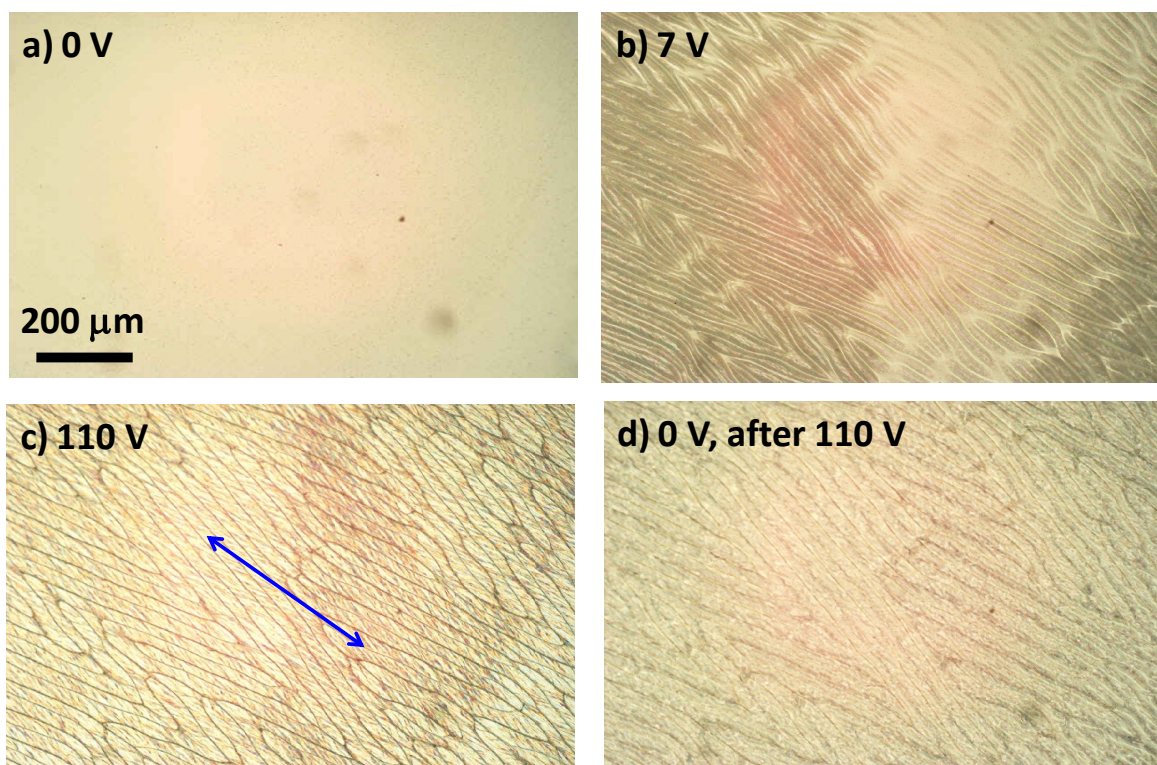


Figure 2. Microphotography (taken by a Zeiss polarizing microscope, X10 Objective) of the morphology of the NLC cell built with partially cured RMs at different stages; a) right after the “highly cured” photopolymerization and at $U=0V$, b) at $U=7V$, c) at $U=110V$ and d) at $U=0V$ after passing by the value of $110V$. The horizontal bar (in the top left) shows $200\ \mu\text{m}$ length as a reference.

Discussion

The loss of pretilt in RM coated cells does not seem to be surprising, since, very likely, the rubbing induced alignment of Polyimide side chains is screened by the rather thick layer ($\approx 0.6 \mu\text{m}$) of RM. The appearance of orientation dynamic disclinations is also normal and is related to this loss of pretilt.

Concerning the relaxation times: The oscillations of the instantaneous transmission for a uniaxial layer of NLC may be described by the well known polarimetric formula

$$I = \sin^2(2\beta) \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (2)$$

where $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L (n_e(z) - n_o) dz$ is the accumulated (output) phase delay between ordinary and extraordinary waves, $n_e(z)$ and n_o are the local extraordinary and ordinary refractive indices of the NLC, respectively, β is the angle between the optical axis of the NLC and the polarizer's transmission axis (in our case $\beta=45^\circ$), λ is the wavelength of the probe beam in the vacuum and L is the cell thickness. Thus, the number of oscillations during the relaxation process represents roughly the variation of the effective birefringence, while the speed of damping (of those oscillations) represents the relaxation speed. In a very rough approximation we can suppose an unsaturated *sin*-like reorientation profile of the director (for strong boundary conditions), which would describe the spatial distribution of the reorientation angle as $\delta\theta(z) \approx \theta_{\max} \sin(\pi z / L)$. Then the local value of the extraordinary refractive index could be roughly estimated as $n_e(z) \approx n_o n_e / \sqrt{n_o^2 \sin^2 \theta(z) + n_e^2 \cos^2 \theta(z)}$, where $\theta(z) = \theta_{\text{pretilt}} + \delta\theta(z)$ is the angle between the director of the NLC and the induction vector of the probe beam.

The specific differences observed in the relaxation stage (figure 1) could be originated by the presence of transversal (in the plane of the substrate) 2D microstructures shown in figure 2. This observation shows the significant constraints that the polymer network is imposing on the NLC sub-system. Thus, not only the form, but also the typical duration of

relaxation is very different because of these constraints. In fact, the typical relaxation times τ_R for strong anchoring conditions of a uniform NLC cell may be described (see, e.g., Ref.[14]) as

$$\tau_R \approx \gamma L^2 / (K_I \pi^2) \quad (3)$$

where γ is the rotational viscosity and K_I is the splay deformation's elastic constant. The rotational viscosity of the NLC used is $\gamma = 297$ mPa s (or 0.297 s N/m²) at 20°C. Its elasticity constant is $K_I \approx 15.3$ pN. For a cell thickness $L = 50$ μ m, we could expect to have typical free relaxation times $\tau_R \approx (0.297 \text{ s N/m}^2) / (15.3 \times 10^{-12} \text{ N}) \times 25 \times 10^{-10} \text{ m}^2 / 9.86 = 49.1 \times 10^{-1} \text{ sec} \approx 5 \text{ sec}$. As it was mentioned above, the reference cells have shown typical relaxation times of ≈ 5.35 sec (figure 1a), which is very close to the theoretical value. The small difference could be explained by the slightly higher thickness (≈ 53 - 55 μ m), lower anchoring energy (not infinitely high as supposed in the theory) and the lower quality of alignment in those cells.

Shorter relaxation times, observed for the cells using completely cured RM (figure 1b), could be related to some limited degree of interpenetration of NLC and RM molecules within a superficial layer due to the non 100% curing of the RM (before its contact with NLC), which could increase the anchoring energy, reduce the effective cell thickness and thus decrease the relaxation times^[14]. The faster relaxation (figure 1b), observed in the cells using partially cured RM layers (or S-PSLCs), should be related to the same (but stronger) partial interpenetration of RM and NLC, which creates significant effective cavities (proven by the morphology studies using the polarizing microscopy) with characteristic lengths smaller than the cell thickness^[15,16].

Concerning the morphological observations: so called “fingerprint” structures have already been observed in the case of chiral LC materials or when using non aligning surfaces for NLC^[1]. However, those are non stabilized structures, their geometrical characteristics depend upon the cell thickness and are dynamically changing, e.g., with voltage application. Our experimental conditions do not match with none of above mentioned conditions. We believe that we could use the analogy of formation of traditional

polymer dispersed liquid crystal (PDLC) and PSLC material systems^[3] to understand (at least partially) the origins of formation of 2D structures reported in the present work. Thus, the initial state of the interface of two liquids (NLC and RM) is schematically shown to be uniform in the **figure 3a** (media 1 and 2 representing NLC and RM, respectively). Then, in contrast to the case when only the RM layer is cast on the rubbed Polyimide^[13], the addition of the layer of NLC is destabilizing the surface of the RM. Thermal fluctuations take place resulting into inter-diffusion of RM molecules (shown as short horizontal *dotted* lines) and NLC molecules (shown as short horizontal *solid* lines) during the delay between the assembly and the final UV curing process (**figure 3b**). Those initial fluctuations (in the dark) have long scale character with corresponding initial pattern of spontaneous interpenetration (figure 3b). It must be emphasized here that the interpenetration taking place in the nematic phase for both liquids (RM and NLC), the molecular diffusion process is rather complicated. In fact, it is well known^[1,17] that the molecular diffusion is strongly anisotropic in those liquids (higher in the direction of the *director*). This imposes a corresponding symmetry breakdown for the above mentioned long scale fluctuations favouring the molecular diffusion in the rubbing direction (see also Ref.[18] and references therein).

The further UV exposition initiates the photo polymerization process primarily in the RM-rich regions. This process is amplifying the spatial redistribution of species (**figure 3c**) since the local consumption of monomers (to build more densely packaged polymer chains) is attracting more monomers in those areas and is very likely repulsing further the NLC molecules, rather similar to the process taking place in PDLC materials. However, in contrast to PDLCs, the formation of the polymer network in our case is strongly asymmetric (because of the solid substrate, present from one side only; the second one being far away behind the thick layer of NLC), its chains are aligned and they have a spontaneously formed periodicity in the plane of the substrate. In addition, the formation of polymer chains in those conditions (anisotropy matrix and corresponding anisotropy molecular diffusion) is certainly increasing the energy and elastic constraints of the whole interpenetrated material system. That could explain the significant transformation (adjustment) of the morphology after we have applied strong electrical field. In fact, after

the polymerization process is over, the NLC-RM (polymerized) material system is uniformly aligned despite of the important interpenetration and density redistribution. However, there are many areas where the NLC sub-system is “stuck” between polymer chains. That is why, the application of a strong electric field forces the reorientation of the NLC sub-system, which is rearranging also the polymer chains formed under constrains of uniform alignment and anisotropy diffusion of molecules.

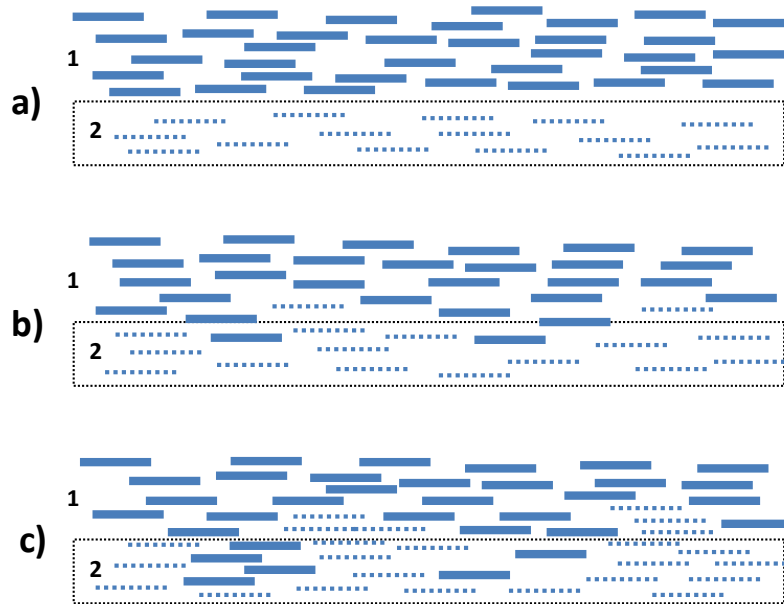


Figure 3. Schematic demonstration of the a) initial state of the NLC-RM liquid interface, b) spontaneous interdiffusion with long scale fluctuations and c) photopolymerization “amplified phase separation”.

Let us note that similar non reversible rearrangement of the polymer sub-system (while *non-periodic* and in the *volume* of the cell) was observed also in traditional bulk PSLC systems (see e.g., Ref.[19,20]).

Resume and Conclusions

In resume, we have described the photo polymerization initiated self-organized formation of a *surface* polymer stabilized liquid crystal material system. Long scale thermal

fluctuations of initial material composition bring to microscopic phase separation, which is further amplified by the spatially non uniform photo polymerization process. The asymmetry of boundary conditions (substrate/RM/NLC) and the anisotropy of the matrix impose very specific conditions on this process. This constrains result in the formation of initially unstable self-organized 2D structures of interpenetrated polymer and NLC. The application of strong electric fields is definitively stabilizing the material system by the rearrangement of the polymer network forced by the reorientation of the NLC sub-system. The complete understanding of the origins of observed regular 2D morphology (characteristic dimensions, orientations, etc.) is still lacking and work is in progress to elucidate the underlying mechanisms.

Discussion

Nous avons abordé à plusieurs reprises la forte interaction électrique des molécules mésogéniques nématiques autant dans la section théorie que par nos expériences électro-optiques. Malgré notre compréhension étendue de leur comportement au sein d'une cellule, celui-ci s'est révélé mystérieux et très complexe, voir p.ex. figure 2 Article#1, formant une structure autoorganisée de canaux suite aux conditions de construction particulières utilisées : pré-polymérisation partielle, interdiffusion non excitée et excitée, programmation électrique et photopolymérisation de l'interface interdiffusée. Nous tentons ici d'apporter de nouveaux renseignements sur la formation dynamique des réseaux autoorganisés en comparant avec le modèle Carr-Helfrich appliqué au régime particulier de nos conditions expérimentales : tension 110V, fréquence 1kHz, $d=50\mu\text{m}$.

Lors de la photopolymérisation, il est établi que certains radicaux ne termineront pas la réaction et ce de façon d'autant plus importante lorsque le MR est interdiffusé dans le CL (congestion du mouvement de propagation des ions). Nous considérons donc la possibilité qu'une quantité plus ou moins importante d'éléments conducteurs ioniques puissent exister dans la cellule après construction créant alors divers effets complexes de mouvements de charges sous tension électrique.

Plusieurs instabilités électro-hydrodynamiques peuvent exister dans une cellule nématique sous champ électrique : domaines de Williams, transition Freedericksz, alignement diélectrique, Chevrons et instabilité en courant continu, voir [62 à 66] et références incluses pour davantage d'informations. Nous avons vu précédemment que l'équilibre est atteint lors de l'égalisation des moments de forces dans la cellule soit le moment électrique (directeur qui tend vers le champ appliqué) et le moment élastique (directeur qui tend à se repositionner sans déformation). L'orientation diélectrique du directeur se produit dans un nématique conducteur comme pour un isolant. Tant que les constantes élastiques et électriques sont indépendantes de la conductivité électrique (anisotropie) aucune formation périodique ne peut être créée à l'équilibre. Dans le cas contraire où il y a anisotropie de la conduction électrique et des constantes diélectriques il peut y avoir accumulation de charge de façon périodique menant à la création de domaines

de Williams. L'observation de la figure 2 de l'article #1 à 6V appliqué permet de comparer la transition de phase labyrinthique instable avec les domaines Williams présentés ci-dessous à la figure 4.43 [65].

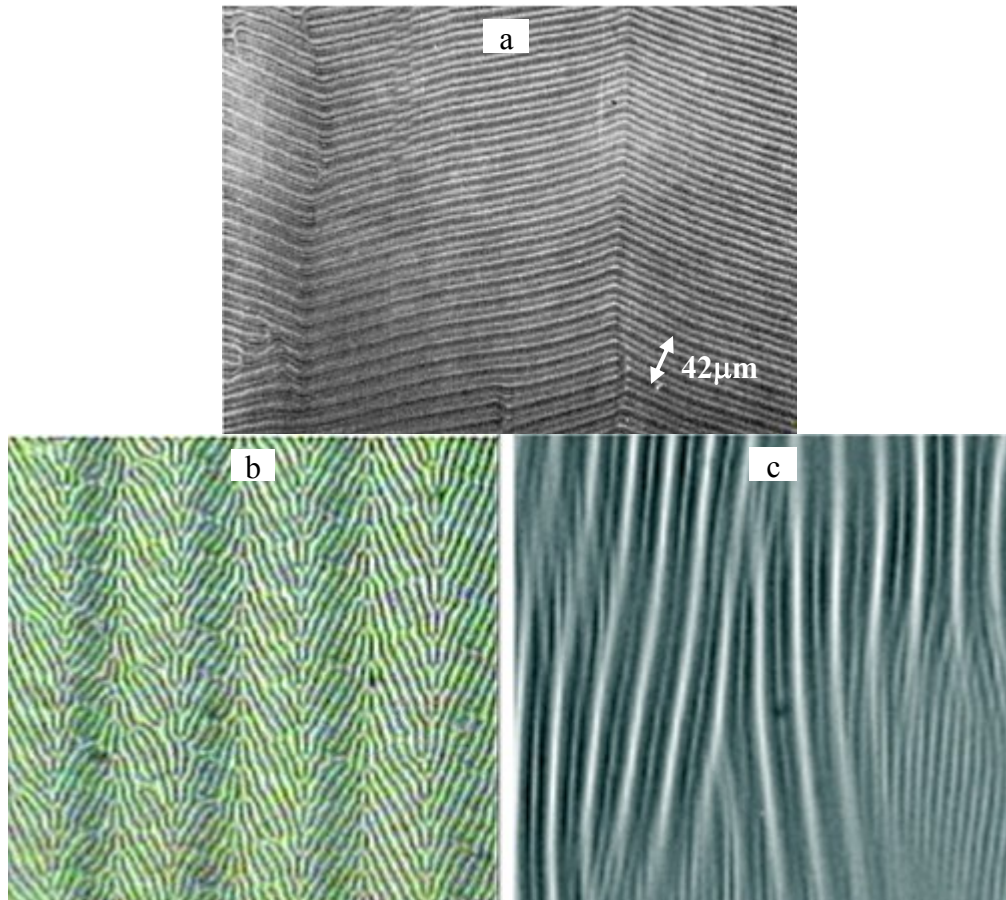


Figure 4.43 : Domaines de Williams, a) près du seuil critique largeur des bandes $\sim 4\mu\text{m}$, distance entre les bandes noires $\sim 18\mu\text{m}$. b) et c) convection électro-hydrodynamique complexifiée pour deux champs électriques surcritiques.

Ils sont de nature quasi-bidimensionnelle et sont visibles au microscope polarisant. L'imposition d'un champ alternatif accélère les charges des impuretés créant ainsi des nuages de densité de charge débutant un écoulement normal aux électrodes. Le gradient de l'écoulement crée un moment de force sur le directeur et se produit pour une tension critique au-delà des forces élastiques créant ainsi les domaines de Williams stabilisés, figure 4.44. Une grande variété de systèmes de convection électro-hydrodynamique (EHC) ont été répertoriés variant selon les combinaisons d'anisotropie de conduction et diélectrique. Le

modèle servant d'analyse est celui de Carr-Helfrich aux fréquences élevés (p.ex. >100Hz) empêchant le régime de conduction. Aux fréquences suffisamment élevées, les charges ne peuvent suivre le champ et créent une fréquence de coupure. Il s'agit d'augmenter la tension pour que le directeur puisse suivre et il y a donc création d'un champ électrique critique.¹⁹

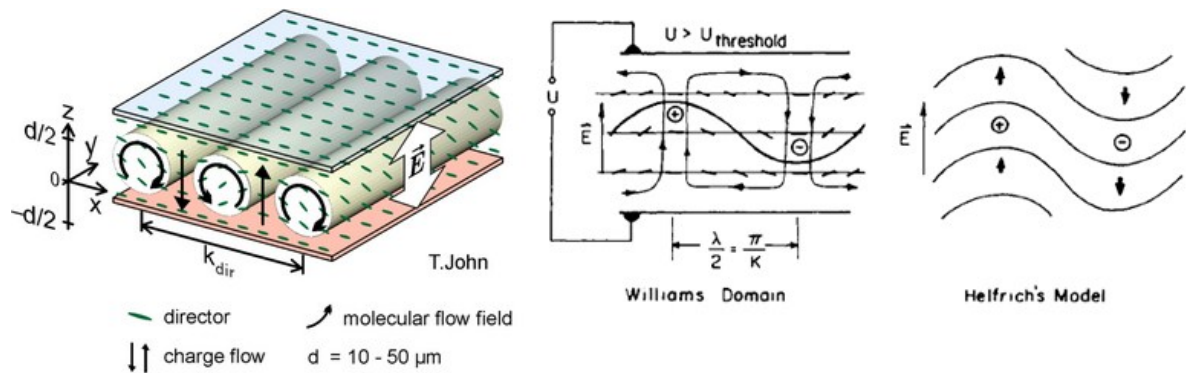


Figure 4.44 : Illustration de la formation des domaines de Williams, a) vue 3D²⁰ et b) vue en coupe d'une cellule, c) conditions sans frontières – modèle d'Helfrich, les flèches indiquent la direction du courant. [62]

Suite à la forte dépendance de la stabilité électrique à l'anisotropie diélectrique, un niveau d'équilibre entre la tension seuil d'orientation diélectrique ($U_{0\sigma}$) et la tension seuil de la création des domaines Williams ($U_{0\sigma}$) existe théoriquement et expérimentalement [62]. Le seuil de Williams a aussi été trouvé fortement dépendant de la fréquence d'excitation. [64]. Pour des tensions électriques plus élevées il y aura changement de phase depuis les domaines Williams vers le mode *DSM* (*dynamic scattering mode* ou mode de diffusion dynamique de la lumière) [63], ou mode turbulent, voir aussi de Gennes. Il a été trouvé que les domaines Williams suivaient alors un mouvement de rotation et même hélicoïdale rapporté pour une anisotropie diélectrique négative [65]. De plus, le passage du mode William à DSM s'effectue par une transition GPR (*grating pattern regime* ou régime de décomposition des domaines) s'effectuant par un ressac basse fréquence des domaines. Il est intéressant de réfléchir à la façon dont l'ensemble des mouvements électro-convectifs des charges puisse contribuer à altérer de façon permanente la surface tel qu'observé, voir

¹⁹ http://www.uni-magdeburg.de/anp/projects/pattern_form/EHCapplet/ehc2.html (03-2000)

²⁰ http://www.uni-magdeburg.de/anp/projects/pattern_form/index.htm (18-04-2007)

figure2 de l'article#1. Une hypothèse est par exemple que la collision d'une densité de charge élevée avec l'interface mésogénique (et ce possiblement à répétition selon le modèle d'Helfrich) pourrait mener à la formation ioniques de structures composées de CL et MR permanentes (possiblement les agrégats permanents observés).

Diverses études montrent que la distance séparant les murs de disinclinaisons des domaines Williams est de l'ordre de l'épaisseur de la cellule [64] ou $\sim 18\mu\text{m}$ à 1kHz pour 28V ($d=18\mu\text{m}$) [65], nos résultats montrent une distance constante de $\sim 35 \pm 5\mu\text{m}$ à 1kHz pour 110V ($d=50\mu\text{m}$). Nous observons deux axes convergents à environ $\pm 15^\circ$ de l'axe de frottement pour anisotropie diélectrique positive. Les études sur la déviation de l'angle des lignes de disinclinaisons par rapport au directeur montrent qu'elles étaient initialement perpendiculaires à l'axe de frottement mais d'autres études plus récentes montrent qu'une meilleure précision des mesures permet de lire une tendance entre 10° et 20° (anisotropie diélectrique négative et frottement vertical) [65]. La largeur des murs est aussi constante à $\approx 4 \pm 1 \mu\text{m}$ pour 110 V appliqué, du même ordre que trouvé en littérature, voir figure ci-dessus.

Loin de nous d'établir que le modèle d'Helfrich correspond exactement à nos conditions expérimentales. Toutefois, nous croyons que tenir compte des analogies vues précédemment permet d'élargir notre vision des phénomènes physique plausibles sur la création des structures labyrinthiques.

Conclusion

Cette section a permis d'étudier les paramètres expérimentaux, soit principalement la pré-polymérisation, l'interdiffusion et la programmation, pouvant permettre la création de cellules à prétilt élevé contrôlées par substrats de mésogène orienté électriquement. Cependant, pour une CCL au repos, l'importante diffusion de la lumière pour tous les cas où le mésogène est non ou partiellement pré-polymérisé (présence d'interdiffusion) ne peut être évitée et ce indépendamment du recours à la programmation électrique. Nous avons vu que cette diffusion pouvait découler de l'organisation particulière de la surface en un réseau auto-organisé permanent suite à l'application du champ électrique. Pour des travaux futurs dirigés vers l'obtention d'un prétilt contrôlé il serait nécessaire de limiter l'interdiffusion par exemple en effectuant une étude sur l'épaisseur des substrats mésogènes. La température a aussi un rôle dans l'interdiffusion alors il serait intéressant d'effectuer une étude avec substrats basse température pendant la construction. L'interdiffusion, soit non excitée ou excitée, a aussi été directement liée à la taille des structures observées aux surfaces clivées. L'article#1 a par la suite permis d'éclaircir le processus physique d'interdiffusion entre le MR et le CL de nature fortement anisotrope et asymétrique menant à la création de ces surfaces mésogéniques auto-organisées. Nous terminons ainsi le volet des cellules à prétilt contrôlé suite à leur blanchiment inévitable. La possibilité de contrôler électriquement la diffusion fait surface à ce moment et il nous est possible d'imaginer la création de composantes électrodifusives par les surfaces en optimisant par exemple l'interpénétration et l'organisation du réseau via les champs électromagnétiques de programmation.

MCours.com