

4.4 CCL électrodiffusive

Résumé

L'orientation de nos travaux prend une nouvelle tournure grâce aux propriétés diffusantes des surfaces mésogéniques interdiffusées de CL. Nous mettons à profit la haute diffusivité des cellules grâce au contrôle électrique de celle-ci. Nous avons déjà abordé les paramètres clés permettant la création d'un réseau auto-organisé en surface diffusant la lumière : interdiffusion excitée et non excitée, temps de pré-polymérisation et programmation. Cependant, nous ne nous sommes pas intéressés à optimiser ce phénomène puisque nous avons alors comme seul désir d'obtenir une cellule translucide à prétilt élevé. Nous devons désormais, par un jeu approprié des variables expérimentales de construction, arriver à créer une cellule à diffusion électriquement contrôlable de modulation d'intensité comparable aux autres techniques de pointe telles que vues dans la section préliminaire de l'état de la recherche. Nos travaux nous ont permis d'obtenir des cellules dont le niveau de transparence en transmission excitée est plus de 100 fois leur niveau d'opacité (contraste > 100). De plus, nous voyons en deuxième partie que l'utilisation d'un substrat de polyimide non frotté, qui n'avait pas été envisagé jusqu'à présent, permet la création de composantes électrodiffusives indépendantes de la polarisation d'entrée avec un contraste aussi élevé et comportement électro-optique comparable.

Matériaux et méthode

Tous les matériaux sont les mêmes que précédemment et la méthode de fabrication poursuit celle des travaux antérieurs mais bifurquée vers l'optimisation de la qualité diffusante par variation de l'interdiffusion, de la pré-polymérisation et de la programmation. Pour un retour sur davantage de détails liés à la construction, voir l'AnnexeC ainsi que l'article#2. En première partie des expériences nous voyons les cas sur substrats anisotropes (polyimide frotté) et en deuxième partie sur substrats isotropes (ITO seul ou polyimide non frotté).

La première partie avec mésogène réactif sur polyimide frotté aborde trois types de cellules construites en variant les paramètres clés de construction:

- MR0% 0V (non pré-polymérisé, sans programmation)
- MR0% XV (non pré-polymérisé, avec programmation)
- MRX% XV (partiellement pré-polymérisé, avec programmation)

La deuxième partie sur substrats isotropes aborde trois types de cellules construites en variant les paramètres clés de construction ainsi que le type de substrat:

- CL directement sur ITO
- CL sur MR sans/avec programmation électrique/magnétique
- CL sur PI et MR avec/sans programmation électrique/magnétique

Outre les matériaux utilisés et la technique de fabrication qui se rejoignent, l'analyse de la diffusion de la lumière est complètement différente : elle est basée sur le changement de transmission nette et non un changement de transmission entre polariseurs croisés due au déphasage. Pour cela nous utilisons un montage optique avec polarisation incidente réglable mais sans analyseur. Le schéma général est présenté à l'article#2 et est accompagné des explications parallèles (aussi représenté à la figure 4.45 pour la situation angulaire). La diffusion balistique des échantillons est étudiée de manière dynamique pendant la construction ainsi que statique après la construction. Il est aussi intéressant de mesurer la diffusion angulaire et pour cela nous effectuons une rotation automatisée du détecteur sur un arc de cercle dans le plan horizontal du laboratoire tel que présenté à la figure suivante (le cas balistique correspond à un angle nul de rotation).

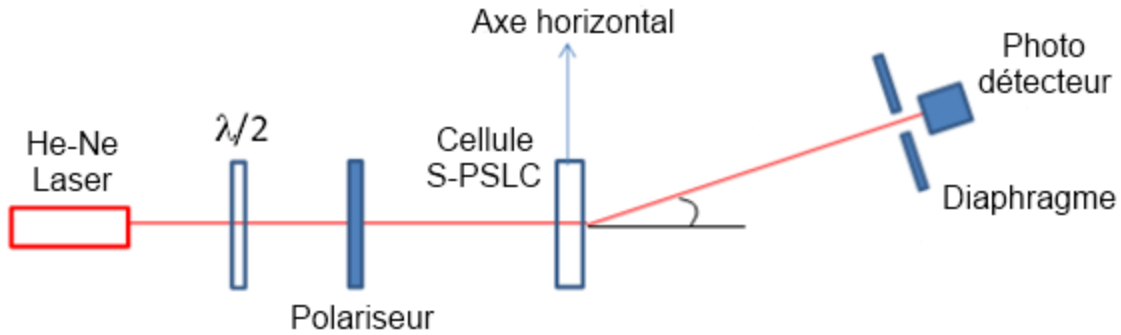


Figure 4.45 : Vue de dessus (le plan horizontal du laboratoire comporte la sonde laser et l'axe horizontal) du montage pour l'analyse de la diffusion angulaire. L'axe horizontal correspond à l'axe de frottement des S-PSLC avec polyimide frotté.

Finalement, nous mesurons ce que nous appelons l'opalescence, soit la fraction de la lumière transmise par la cellule à son état le plus transparent (état excité p.ex. à $U=110V$) comparativement à la transmission sans la cellule. L'opalescence angulaire est étudiée en effectuant la rotation du substrat lui-même au sein du montage balistique, tel que schématisé ci-dessous à la figure 4.46.

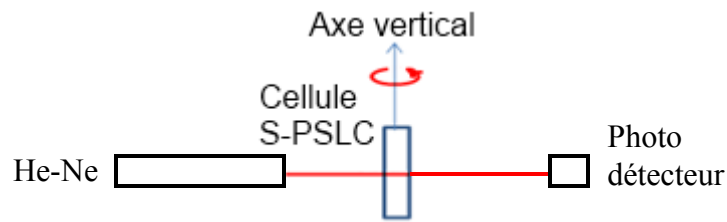


Figure 4.46 : Schéma vu de côté du repère pour l'étude de l'opalescence angulaire, l'axe de frottement de la S-PSLC est perpendiculaire à l'axe vertical. La source laser et le détecteur sont dans le même axe.

Nous complétons par l'analyse des surfaces par clivage des cellules et observation AFM et SEM.

Résultats expérimentaux

Nous décortiquons à nouveau les paramètres de construction de cellules à cristaux liquides avec substrats de mésogènes mais cette fois dans l'optique d'une utilisation en mode électro-diffusif. Les paramètres clés entre autres abordés sont : l'interdiffusion non excitée

et excité, la pré-polymérisation et la programmation que nous appliquons pour le cas avec mésogène sur polyimide frotté en première partie et pour le cas avec mésogène sur substrats isotropes en deuxième partie (ITO et polyimide non frotté).

1^{re} PARTIE – Substrat anisotrope

Débutons en établissant la référence consistant à effectuer l'étude d'une cellule avec substrats mésogènes hautement pré-polymérisés : 30min (figure 4.47a) et 1min30sec (figure 4.47b). En comparant ces deux temps de pré-polymérisation nous observons deux différences majeures. D'une part le niveau d'opalescence de l'état excité (plateau stabilisé de l'excitation à ~20sec) est abaissé et d'autre part le temps de réponse électrique est augmenté. Dans les deux cas la transmission pour la polarisation perpendiculaire est indépendante de l'excitation électrique. La polarisation à 45° présente le cas intermédiaire et la polarisation parallèle l'effet maximal où la transmission chute d'abord de façon importante (~95% pour le cas 1min30sec) puis se stabilise dans son état excité. Nous pouvons estimer les temps de réponse en mesurant l'intervalle de temps nécessaire à la stabilisation : le cas 1min30sec est ~20% plus court en excitation et ~50% plus court en relaxation que le cas 30min.

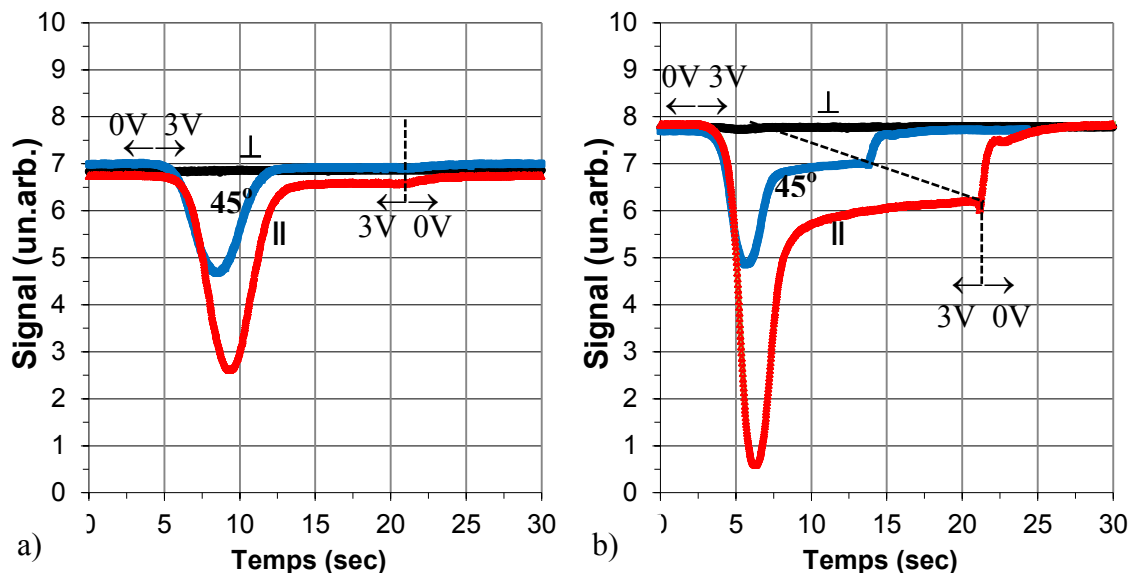


Figure 4.47 : Mesure en diffusion balistique de deux références hautement pré-polymérisées; figure a) 30min, figure b) 1min30sec; sonde à polarisation perpendiculaire, à 45° et parallèle à l'axe de frottement de la S-PSLC, comportement pour 3V appliqué.

Nous poursuivons en diminuant encore davantage le temps de pré-exposition jusqu'au cas non pré-exposé, ce qui couvre la plage de cellule construites sans programmation. Le cas de cellules avec mésogène non pré-exposé sur polyimide frotté est illustré ci-dessous accompagné des photographies macroscopiques correspondantes. Note : le plateau de l'état excité des cas intermédiaires de pré-exposition (non illustrés) chute graduellement entre les temps de pré-polymérisation longs (vus ci-haut) jusqu'au cas 0sec (ci-dessous, voir figure 4.48) où le plateau est abaissé à une transmission très faible ($\sim 2\%$). Le temps d'excitation est indépendant de la polarisation de la sonde tandis que le temps de relaxation est deux fois plus long pour la polarisation parallèle. En comparant avec les cas de référence hautement pré-polymérisés nous remarquons principalement que l'excitation est raccourcie d'un facteur cinq atteignant immédiatement le plateau excité sans oscillation intermédiaire. La relaxation est quant à elle comparable. Nous pouvons aborder la notion de contraste correspondant ici au plateau de transmission non excitée sur la transmission excitée à 3V pour une valeur ~ 30 .

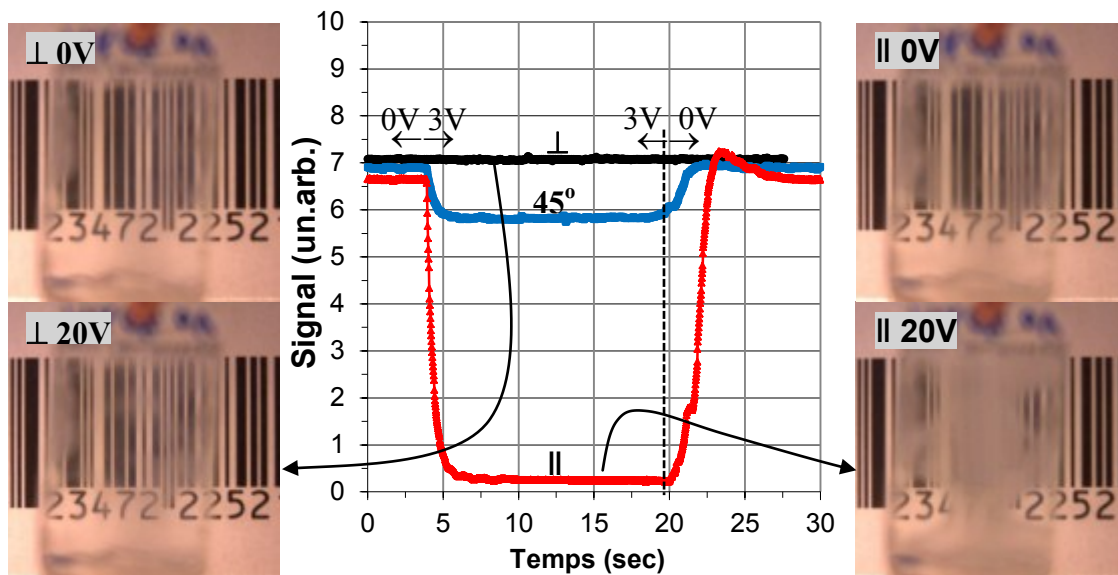


Figure 4.48 : Mesure en diffusion balistique d'une cellule avec substrats de mésogène non pré-polymérisé (0%); sonde à polarisation perpendiculaire, à 45° et parallèle à l'axe de frottement de la S-PSLC, comportement pour 3V appliqué.

Nous poursuivons l'optimisation en incluant la programmation des substrats. Nous voyons d'abord l'impact de la programmation pour le cas partiellement polymérisé et terminons sans pré-polymérisation. Le graphique de la figure 4.49 présente la réponse électro-optique intermédiaire optimale avec pré-polymérisation de 35sec, polymérisation latente de 0sec, programmation à 110V et interdiffusion excitée de 10minutes. L'opalescence balistique est de 66% (transmission maximale divisée par la transmission sans cellule). Le contraste est de ~ 75 pour 20V appliqué (transmission à 20V divisée par la transmission à 0V) pour la polarisation parallèle au frottement tandis qu'il est ~ 1 pour une polarisation incidente perpendiculaire au frottement). L'optimisation est faite en variant la tension de programmation entre 50V et 110V, en variant le temps de polymérisation latente de 0 à 15 minutes (darkpolymerisation) avec un temps d'interdiffusion excité entre 0 et 10minutes. Le contraste est du même ordre de cellule en cellule mais l'opalescence chute drastiquement (état excité diffusant) jusqu'à 30% pour des temps élevés de polymérisation latente (entre 10-15 minutes) jumelé à une programmation à voltage moins élevé ($\lesssim 50V$). Notons finalement que le comportement de la diffusion électro-optique est inversé par rapport au cas sans programmation vu ci-haut : le plateau diffusant est maintenant l'état au repos et le plateau de haute transmission est excité à $U=20V$.

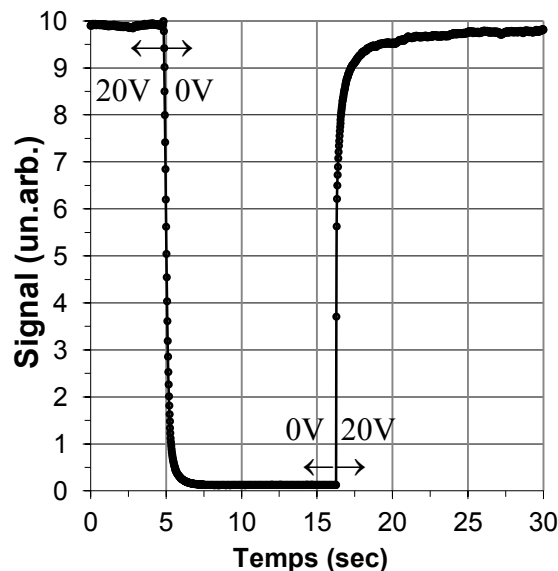


Figure 4.49 : Mesure électro-optique de la diffusion d'une cellule avec substrats de verre-ITO-polyimide frotté-mésogène réactif partiellement pré-polymérisé (35sec), programmation 50V, polarisation de la sonde parallèle à l'axe de frottement

Finalement nous en sommes à la cellule avec substrats mésogènes non pré-polymérisés avant construction (0%), avec programmation et avec optimisation de l'interdiffusion et polymérisation latente. Le cas programmé avec champ électrique et magnétique ainsi que le cas programmé par champ électrique seul sont la source des résultats les plus prometteurs en termes de haut contraste ainsi que du comportement d'opération électro-optique. Nous présentons le fruit de notre étude sous la forme de l'article#2.

Discussion

Tous les résultats entourant les CCL électrodiffusives par les substrats ont été séparés entre la possibilité de créer une dépendance ou une indépendance de polarisation. Les conclusions de ces deux catégories expérimentales sont détaillées par un article respectif analysant le cas le plus prometteur pour chacune d'elles. Nous nous attardons dans cette discussion à souligner les résultats sous-jacents à l'utilisation de substrats anisotropes permettant d'éclaircir nos hypothèses et observations préalablement à l'article#2 ci-après.

La référence présentée à la figure 4.47 (substrat mésogène hautement pré-polymérisé) apporte une première indication sur les plateaux de transmission excitée et non excitée. La chute en transmission lors de l'excitation électrique s'effectue en deux temps : d'abord une réorientation non homogène des CL de la cellule (disinclinaisons diffusant la lumière causant la chute de la transmission) jusqu'à une homogénéisation graduelle (montée de la transmission) avec champ électrique supérieur jusqu'au plateau de transmission à l'équilibre. Le cas 1min30 de pré-exposition (interpénétration accrue du MR et du CL) versus 30min montre très clairement une baisse de ce plateau : écart de 20% contre 1% et donc homogénéisation partielle seulement suite à la montée en tension. Cela montre que la surface partiellement interpénétrée entre MR et CL retient les CL en surface de copier la rotation de ceux en volume. Puisque la transmission perpendiculaire à l'axe de frottement ne varie pas avec le champ électrique cela signifie que les disinclinaisons sont quasiment totalement parallèles avec l'axe de frottement et que les CL tendent à s'orienter parallèlement à celui-ci sans rotation hors axe (l'interface interdiffusée impose donc des conditions frontières directionnelles).

En diminuant la pré-exposition, nous sommes au cas non pré-exposé riche en information. La figure 4.48 montre que l'augmentation du champ électrique entraîne une chute considérable (~96%) de la transmission pour l'état excité $U=3V$ et qu'il n'y a pas de d'homogénéisation des disinclinaisons comme pour le cas référence mais plutôt amplification de l'effet diffusant avec la tension. Le comportement demeure similaire quant à la dépendance en polarisation (effet amplifié) signe que l'interpénétration du MR et CL dans la direction perpendiculaire au frottement est soit inexistante ou hautement défavorisée. Nous pouvons ainsi déjà faire l'hypothèse que favoriser le temps d'interdiffusion avec substrats anisotropes permet d'amplifier directement le comportement diffusant de l'interface MR-CL et ce de manière anisotrope.

L'optimisation par programmation électrique de cellules avec substrats partiellement pré-exposés permet d'observer un comportement inattendu soit l'inversion des plateaux de transmission (voir p.ex. figure 4.49 et fig.2 article#2 ci-après) pour l'état excité et non excité avec haute (~80% à $U=20V$) et faible (~1% à $U=0V$) transmission respectivement. La programmation apporte donc une modification inédite à l'interface MR-CL. Afin d'inverser les plateaux de diffusion il est nécessaire que les CL et MR forment un réseau non organisé au repos (réseau diffusif mais dans l'axe de frottement car la polarisation perpendiculaire n'est pas abaissée) et que l'organisation anisotrope soit totalement rétablie avec champ électrique. Pour ce faire, le réseau mésogénique doit être orienté polairement pour que les CL lorsqu'excités fassent concorder leur indice de réfraction par couplage parallèle. De plus, lorsque les CL quittent l'état excité vers non excité, ils doivent passer de leur position de parallélisme vers une orientation inhomogène tout en demeurant dans l'axe du frottement. À ce point des expériences, notre hypothèse peut alors être formulée ainsi : le champ de programmation (avant la polymérisation) organise l'interface interdiffusée polairement tel que l'état excité est uniforme et hautement anisotrope et que lors de la relaxation électrique les CL quittent la concordance avec le réseau mésogénique polaire et orienté créant alors les sites de discontinuité d'indice de réfraction nécessaire à la diffusion importante de la lumière observée.

Puisque l'interdiffusion s'effectue de manière hautement anisotrope sur substrat anisotrope et que le champ électrique organise le réseau mésogénique polairement avec les CL excités, le cas avec interdiffusion maximale (non pré-polymérisé) et programmation permet d'obtenir le meilleur comportement électro-diffusif. C'est le cas le plus prometteur, présenté à l'article 2, ci-après.

Article#2

Article#2: Surface – Polymer Stabilized Liquid Crystals

Titre : Cristaux liquides stabilisés par un polymère en surface

RÉSUMÉ

Nous faisons part de la création et de l'étude d'un système de cristaux liquides stabilisé par un polymère en surface contrôlable par champ électrique. Nous utilisons des films minces de mésogènes réactifs comme couches d'orientation pour construire des cellules remplies de cristal liquide nématique pur non-réactif. L'application d'un champ électrique externe pendant la photopolymérisation de la couche de mésogène réactif nous permet de contrôler les propriétés de diffusion des cellules obtenues. Nous étudions la morphologie du système et son comportement optique en utilisant la diffusion électro optique et la microscopie afin de montrer que d'utiliser cette approche permet une performance très intéressante comparativement aux obturateurs traditionnels basés sur des composites de cristaux liquides en volume.

ABSTRACT

We report the creation and study of an electrically controllable self-organized surface-polymer stabilized liquid crystal system. We use thin reactive mesogen films as alignment layers to build cells filled by a pure non-reactive nematic liquid crystal (LC). The application of external fields during the photo polymerization of the reactive mesogen layer allows us the control of scattering properties of obtained cells. We investigate the system's morphology and optical behaviour by using electro optical scattering and microscopy to show that the use of this approach enables very interesting performance compared to traditional "bulk" LC-based composite light shutters.

Introduction

Bulk (or volume) polymer dispersed and polymer stabilized LC composites (respectively called PDLC [1-3] and PSLC [4, 5]) are promising for cost-effective light modulation applications (displays, optical shutters, smart windows). However their short term stability (e.g., the aggregation or deterioration of mixed reactive constituents during the manufacturing, etc) as well as long term stability (such as yellowing, etc.) are rather problematic.

In the present work, we use a different approach for controlling the morphology and electro-optical properties of LC cells. Namely, the polymer network (e.g., made from a Reactive Mesogen/RM) here is “attached” to the surface of the substrate instead of being dispersed in the volume of the cell; that is why we further name it as S-PSLC (see also [6-8]). In addition, our approach is based on the use of electric and/or magnetic torques (see later) to first align the pure LC (in the bulk of the cell) as well as the surface-cast RM molecules in their liquid crystalline (nematic) phase and then the use of the reactivity of RM molecules to polymerize them by using UV light exposition. The obtained permanent surface-attached polymer network then defines the orientational morphology of the cell and its electrooptic behaviour.

We have already reported some preliminary results of this approach, describing the experimental observation of UV light induced self-organization of 2D periodic structures at the interface of nematic LC and RM layers [9]. In the present work, we report the results of our electrooptical and microscopy studies performed on those S-PSLC systems.

Materials and Methods

The S-PSLC cell was built by using two commercial glass substrates covered by transparent conductive indium tin oxide (ITO) coatings. Two additional layers were coated on the ITO surfaces prior to the LC cell construction. The first one was a standard alignment layer of Polyimide (PI-150, from Nissan). The second one was a layer of RM (RMS03-001C, from Merck) of positive anisotropy ($n_o=1.525$, $\Delta n=0.155$) typically used for “planar alignment” layers [10]. The cell was filled with a standard (non-reactive) nematic

LC (TL216, from Merck) of positive anisotropy ($n_o=1.5237$, $\Delta n=0.2112$). The cell's interior structure was hence formed by two thin layers of RM (facing each other) sandwiching a bulk non-reactive LC, see figure 1.

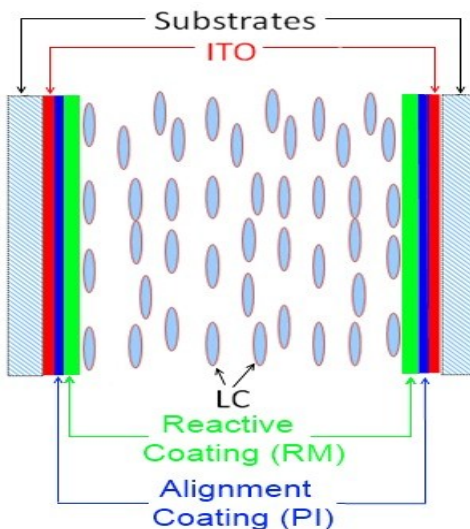


Fig.1. Side-view schematic representation of the S-PSLC cell.

In more details, the PI-150 was spin-coated on the ITO-glass substrate (following the instructions from Nissan; 3000 rpm for 30 sec), heated (at 280°C) and rubbed to obtain an alignment layer of ≈ 50 nm thick. The RM was afterward spin-coated (3000 rpm for 30 sec) onto the rubbed PI-150 layer to obtain a ≈ 600 nm thick RM film. The obtained substrate was then dried and annealed by heating for 300 sec at 60°C on a temperature controlled hot-stage. Before the RM layer is polymerized by UV light (as it should normally be done as a next step), the LC cell was built by drop fill method : the first substrate was placed horizontally with the RM layer facing up, the LC was spread onto the RM layer, then a similar substrate was pressed on the LC with its RM layer facing down. The final (peripheral only) sealing of the cell was done by using a UV curable resin which was spread on the periphery of the first substrate. This resin contained glass spacers of diameter $\varnothing \approx 50 \pm 2$ μm to provide the desired thickness of the cell.

The LC cell was then subjected to electric field during a certain period of time (the RM layers still being in their nematic phase). This allowed reorientation and some partial interpenetration of LC and uncured RM molecules, prior to the total curing of RM (by

using UV light with spectra between 300 nm - 450 nm, intensity of $\approx 10 \text{ mW/cm}^2$, irradiation time $\leq 10 \text{ min}$, exposition at room temperature $T = 22^\circ\text{C}$, with particular attention to avoid heating). We have optimized several experimental parameters, such as the pre-exposition time (partial gelification of RM before the cell construction and field application), the ‘dark’ polymerization time (between the end of the partial UV polymerization and the beginning of the contact with LC), the time of inter diffusion between RM and LCs, etc. As an example of a particular set of parameters, we present here the case of: 5-10 minutes of inter diffusion, 0-1 minute of partial polymerization (pre-exposition), 5-10 minutes of ‘dark’ polymerisation and applied “programming” electrical fields (during the UV curing) in the range from 20V to 110V. The obtained cells were subjected to a critical voltage pulse (again in the range from 20V to 110V) and were then stabilized in their scattering ground-state. A macroscopic view of the obtained cell (for two values of applied voltage) is presented in the figure 2. We can see that the cell becomes transparent (clear) already at $U=20\text{V}$ of control voltage (AC of SIN form at 1 kHz).

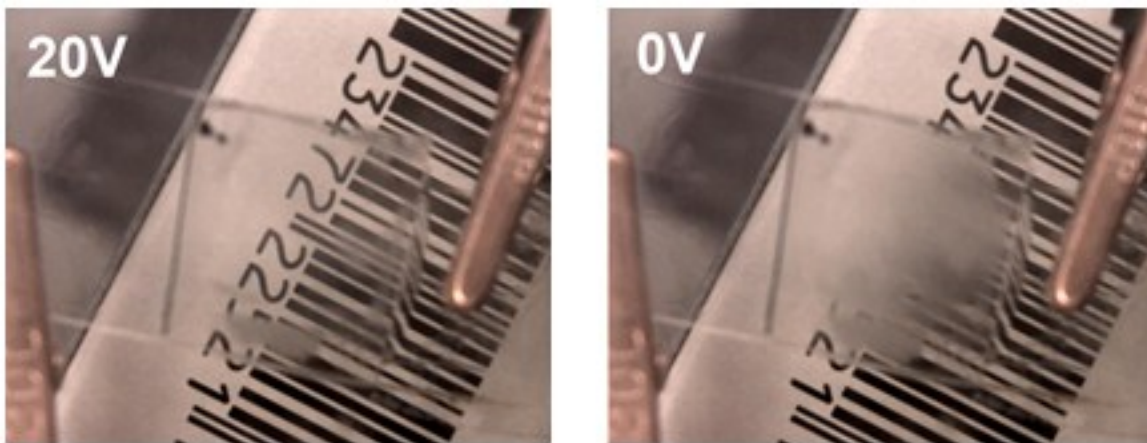


Fig.2. Qualitative demonstration of the cell’s scattering in its ground state (right picture, $U=0\text{V}$) and when subjected to 20 V RMS voltage (left picture). The photo is made in polarized light, the polarizer’s transmission axis being aligned in the rubbing direction of the PI-150.

The obtained cells were then subjected to electro-optical angular scattering measurements, the general scheme of the experimental set-up being schematically presented in the figure 3.

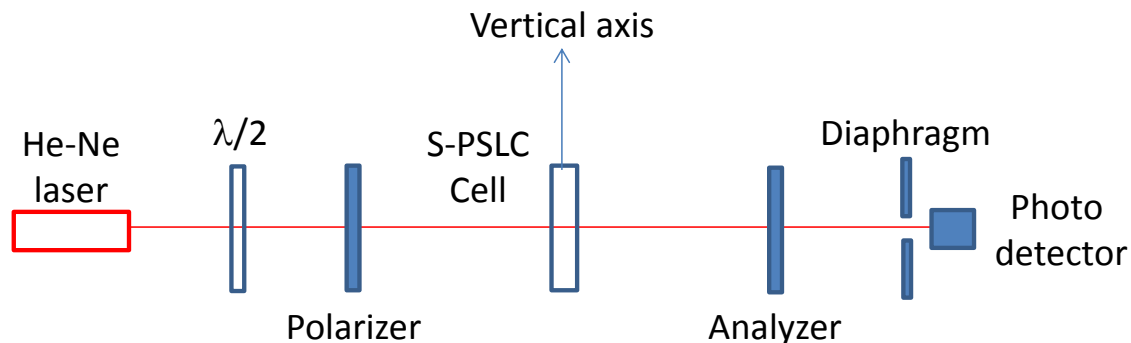


Fig.3. Schematics of the general experimental setup used for the “programming” and for the electro-optical study of the haze and angular light scattering of S-PSLC cells.

CW He-Ne laser beam (operating at 632.8 nm) was used as probe. Two Glan prisms were used as polarizer and analyzer. A half-wave plate ($\lambda/2$) was used to set the power of the probe beam, incident on the cell. The second Glan prism (analyzer) was used only for real-time acquisition during the initial “programming” (see later) stage of the experiments. LabView system and a driving voltage generator were used for data acquisition and cell control. The diameter of the diaphragm (positioned just in front of the photo detector) was 1 mm and its distance from the sample was chosen in a way to have a collection angle of 0.5° . The couple of the diaphragm and detector was swept angularly (staying in the horizontal plane) to detect the angular distribution of scattered light power. Haze experiments were performed by using the same set-up, but by rotating the sample (around the vertical axis passing by the probe light’s incidence point, see figure 3) with however only the input polarizer being in place (the analyzer was removed in all experiments after being used for “programming” only).

A last note should be made on the technique employed for surface analysis. As a first step we have constructed the cell and performed our electro optical tests. Afterwards we separated both substrates taking particular care to keep the internal surfaces of the cell unaffected. Then we dissolved the remaining on the surface LC molecules by the solvent (isopropanol), evaporated and dried the substrate in the vacuum. This last step ensures that there is no residual LC encapsulated and that the substrate will be insensitive to later performed surface analysis.

Electro-optic study

The reorientation of the director n (average direction of long molecular axes of the LC [11, 12]) of the cell was monitored (by the variations of the electric field-induced phase retardation thanks to the polarimetric set-up, figure 3) from the moment when the “programming” electric field was applied, through the start of the UV curing and until the polymerisation of the RM was as close as possible to 100% (experimentally determined curing duration, see later). In this way, we ensured that the director was reoriented before the UV curing of the RM. As the curing was done, we have removed the field. As already mentioned above, the obtained final cells were scattering in their ground state (figure 2, right picture) after a short-period exposure to high voltage for morphology “stabilization”.

We started our characterization by studying the steady state ballistic transmission of the probe light (at normal incidence) through the cell upon the applied voltage (the diaphragm and detector are directly facing the incident light, at 0° angle). The polarization of the incident probe was set to be parallel to the rubbing direction of the PI-150. The corresponding results are presented in the figure 4. As one can see, the transmission increases with the increase of applied voltage. The final (maximal) transmission of the probe beam was estimated to be $\approx 100\%$ (taking into account the Fresnel reflections from the cell substrates and from ITO coatings as well as the ITO absorption). The contrast ratio, obtained for an excitation level of $2\text{V}/\mu\text{m}$, is equal to $9.986/0.075 \approx 133$. The inset of the figure 4 shows a zoom on the low-voltage zone where we can see that the transmission increases after the voltage is above a quasi-threshold.

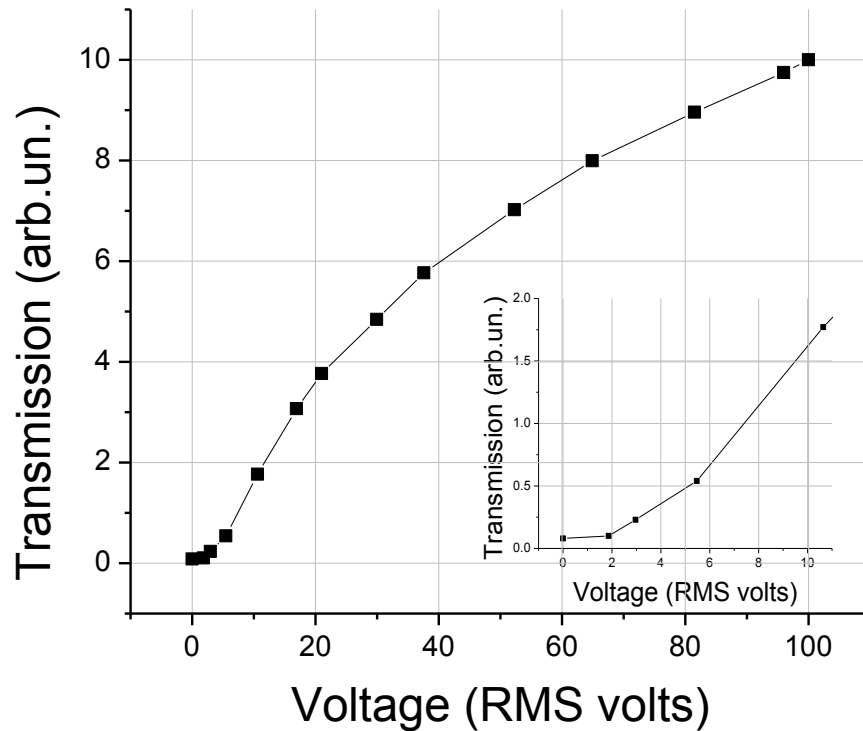


Fig.4. Steady state transmission dependence upon the RMS voltage for the cell of S-PSLC that was UV cured in the presence of an electric field of 20V; incident probe's polarisation is parallel to the rubbing direction. The experimental error here is estimated to be $\approx 5\%$.

The polarization dependence of scattering for the obtained element was measured in a separate experiment. The light transmission was first measured at $U=110$ V (clear state) and then the applied voltage was decreased quickly (from 110V to 0V) for two cases; when, first, the input probe's polarization was parallel, and then perpendicular to the rubbing direction of PI-150. The figure 5 shows the typical transmissions obtained with those two polarizations. The used S-PSLC cell was fabricated (UV cured) in the presence of a 50 V "programming" electric voltage. As one can see, there is a very strong anisotropy of scattering. The modulation contrast (ratio of transmission with and without voltage) for the extraordinary polarization of the probe is very high (≈ 142); while it is only ≈ 1.06 for the ordinary polarization of the probe.

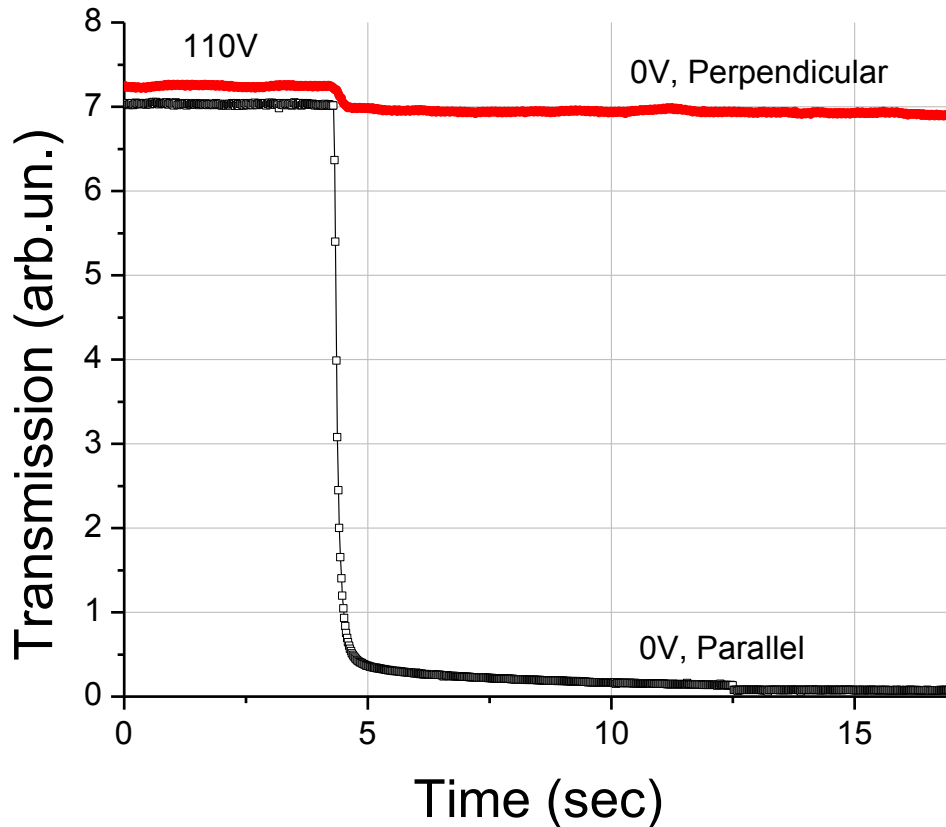


Fig.5. Polarization dependence of light transmission through the S-PSLC cell (ballistic transmission). A voltage of $U=110$ V is applied to the cell initially. This voltage is then switched off ($U=0$ V) at approximately $t=4$ sec.

The established ratio of ground state transmission coefficients for parallel and perpendicular polarizations of the probe is equal to $6.9/0.05 \approx 140$. Note, as a reference, that the detected transmission value was “equal” to ≈ 9 without the cell being on the optical path of the probe beam (and without analyzer). Thus, the residual scattering may be estimated to be very low ($\approx 1\%$; the transmission loss from the ITO coated substrate was $\approx 9 - 10 \%$).

The next step of characterization of the cell was done to study the transition times as well as the stability of its operation. This was done by multiple cycles of nematic-isotropic phase transitions (by heating and cooling the cell) and by rapid on-off switches of the applied voltage in the nematic phase of the cell. The S-PSLC cell was fabricated (UV

cured) in the presence of a 50 V “programming” electric voltage. The polarization of the input probe beam was parallel to the rubbing direction of the PI-150. The obtained results are shown in the figure 6 for off-on cycles using voltage switches from 20V to 0V.

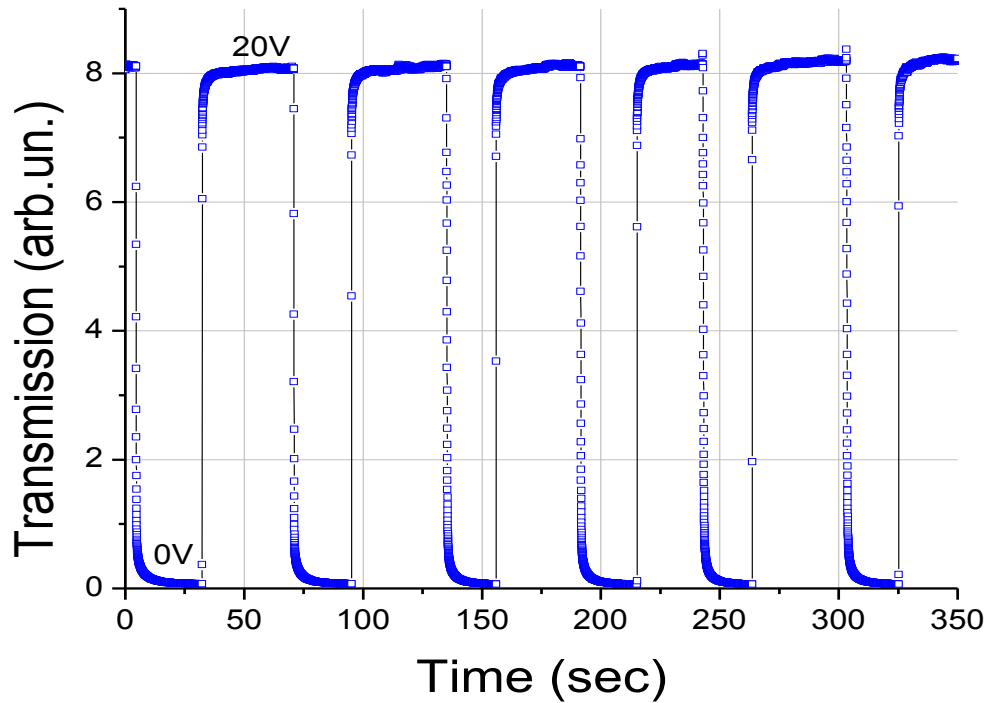


Fig.6. Electro-optic stability and transition speed tests of the cell of S-PSLC. The transmission values are measured for two states, $U=20\text{V}$ (high transmission) and $U=0\text{V}$ (low transmission).

The high transmission state here corresponds to the voltage $U=20\text{V}$ applied to the cell; while the voltage is removed ($U=0\text{V}$) for the low transmission state. The contrast of the scattering first increases (with switching cycles) and then stabilizes at ≈ 125 .

Then, the angular scattering of our cells was characterized by rotating the couple of diaphragm and detector (both staying in the horizontal plane) around the S-PSLC cell. The S-PSLC cell was fabricated (cured) in the presence of a 50 V “programming” electric voltage. The polarization of the input probe beam was parallel to the rubbing direction of the PI-150. This was done to complement our ballistic measurement studies. The corresponding dependence of the scattered power upon the scattering angle is shown in the

figure 7. Just for an example, with those measurements, we have calculated the contrast ratio for ballistic (at 0° angle) and slightly angularly tilted (at $\approx 0.5^\circ$ angle) transmissions and obtain contrast ratios (between the scattering and clear states of the cell) ~ 450 and ~ 100 , respectively.

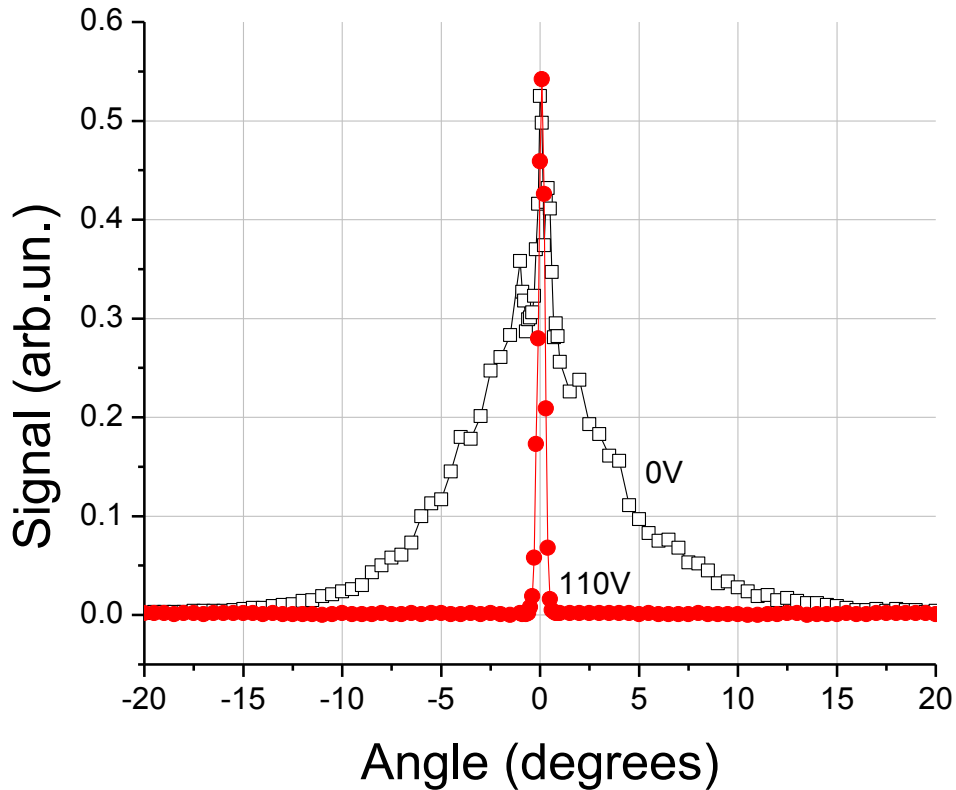


Fig. 7. Electro-optic study of the angular scattering of the S-PSLC cell (normalized to the maximal value of the ground state's ballistic transmission by reducing that value in the clear state by a factor of 433).

Finally, the angular haze of our cells was measured by keeping the diaphragm and detector facing directly the probe beam (at 0° angle), while rotating the cell around the vertical axis (the rubbing direction of the PI-150 being kept in the horizontal plane). In this way, the incidence angle of the probe beam was changed gradually in both directions. The polarization of the probe beam was set to horizontal (thus, being parallel to the rubbing

direction in the case of normal incidence of the probe). The incidence point of the probe was kept the same during this rotation. The same measurements were made in the presence of an electric voltage ($U=110\text{V}$) and in its absence ($U=0\text{ V}$). As we can see, (figure 8, open squares) the transmission of the cell is very low and relatively angle-independent in its ground state ($U=0\text{V}$). The application of the field increases the transmission of the probe (figure 8, filled circles). Here also, the angular dependence is rather “soft” compared to typical PDLCs [13]).

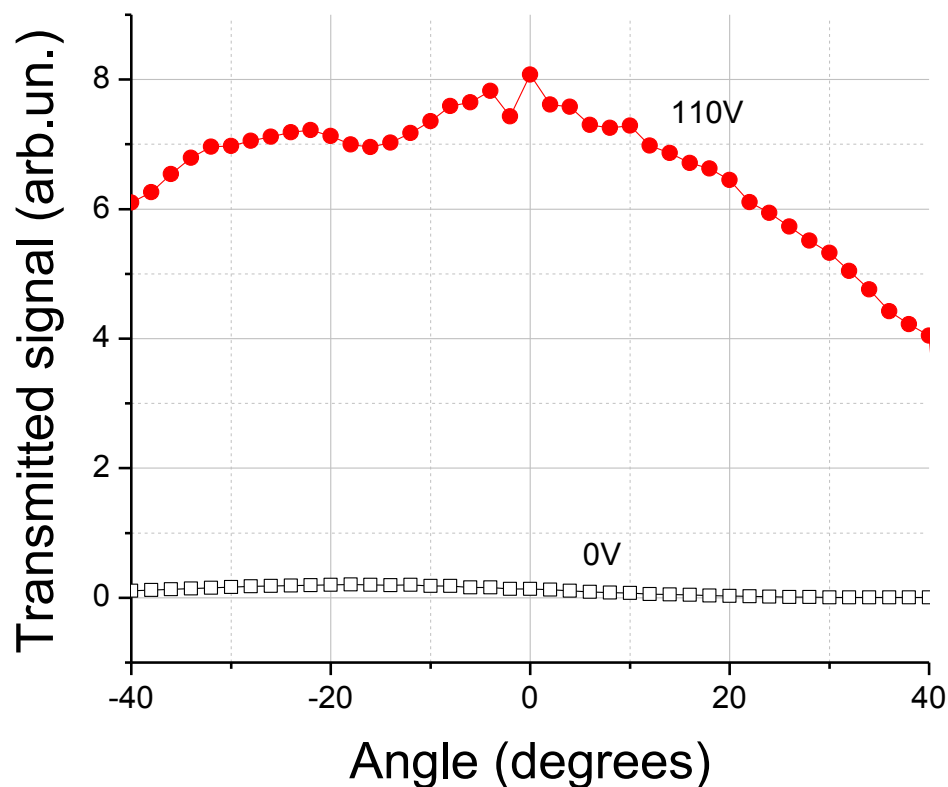


Fig. 8. S-PSLC cell’s angular haze; probe transmission versus incidence angle for two voltage values; filled circles show the high transmission state (for $U=110\text{V}$) and the open squares show the strongly scattering state with ($U=0\text{V}$).

Discussion of electro-optic results

It is clear that the applied fabrication process generates a network of polymer, which perturbs the alignment of the LC in its ground state. Those defects of alignment have very specific character. First, they may be temporarily homogenized by the application of relatively weak electric fields (figure 4). This homogenization takes place above a quasi-threshold ($\approx 2\text{V}$). It is worthy to note that the director reorientation threshold in the pure LC should be at the same order of magnitude ($\approx 1.76\text{ V}$). This value was estimated by using the well-known formula [12])

$$V_{Thresh} \approx \pi \sqrt{K_l / (\epsilon_0 |\Delta\epsilon|)} \quad (1)$$

and material parameters of the LC used (the rotational viscosity $K_l \approx 15.3\text{ pN}$ and dielectric anisotropy $=5.5$, [10]). This indicates that the reorientation of the director is initiated in the bulk (as in standard cells) and then it is propagated to the near-surface zones, which are responsible for director non-uniformities and corresponding light scattering (their homogenization results in the increase of transmission).

Second, the director defects are aligned in their ground state, since the observed light scattering is strongly anisotropic (by a factor of ≈ 140 , figure 5). Given that the scattering cross section (in LCs) is usually proportional to the Δn^2 (where $\Delta n \equiv n_{\parallel} - n_{\perp}$ is the optical birefringence of the LC, in this case $\Delta n = 1.7349 - 1.5237 = 0.2112$), this would mean that the local anisotropy perturbations, which are believed to be in the origin of light scattering, are at least 10 times more important in the plane σ , composed by the director and the electric field, compared to those in the perpendicular direction (out of σ). This being said, we should remember that the initial ellipsoid of indexes is aligned in the rubbing direction and, consequently, it would take rather important angles of out of σ reorientation to generate comparable optical perturbations for the ordinary polarized probe beam. As an example, one degree tilt of the director (with 3° of pretilt) out of σ would generate ≈ 1.7 times stronger variation of the effective refractive index for the extraordinary mode compared to the ordinary mode of probe polarization (see also Ref.[14]).

Furthermore, the multiple thermal and electrical cycling of cells (see figure 6) shows that the obtained morphology is stable (obviously, separate reliability tests should be done to complete this study). The scattering modulation speed was fit by a bi-exponential formula: $S=S_0+A_1 \exp(- (x - x_0)/t_1) +A_2 \exp(- (x - x_0)/t_2)$. The obtained results show that, initially, the obtained cells show relatively complex and slow relaxation (3-4 sec), but, after multiple cycles, the main contribution may be described as mono exponential and the corresponding relaxation time (of the re-establishment of *scattering*) may be described as $t_1 \approx 0.315 \pm 0.005$ sec. Interestingly enough, the characteristic relaxation time for a $L = 50 \mu\text{m}$ thick uniform cell may be estimated to be ≈ 4.92 sec, by using the following formula and parameters (see, e.g., Ref.[15])

$$\tau_R \approx \gamma L^2 / (K_1 \pi^2) \quad (2)$$

where γ is the rotational viscosity of the LC ($\gamma = 297$ mPa s or 0.297 s N/m² at 20°C). This shows again that, at the initial stages, the director non-uniformity size is comparable with the cell's size, but after its “stabilization”, the characteristic sizes of defects, responsible for scattering, must be at the order of $\approx 4 \mu\text{m}$ (since the relaxation time is defined by the square of the effective cavity length).

The corresponding excitation time (of reduction of *scattering*) may also be analyzed theoretically. Thus, the typically measured excitation time of S-PSLC cells was estimated to be $t_{\text{excit}} \approx 0.034 \pm 0.008$ sec. This is rather close to the theoretical value of excitation in the pure LC cell (≈ 0.038 sec), taking into account the threshold of reorientation and the formula

$$\tau_{ON} \approx \tau_R / \left[(V / V_{\text{Thresh}})^2 - 1 \right] \quad (3)$$

The LC scattering is well known to have a large angular distribution due to the dynamic fluctuations of the director [11]. Figure 7 shows that the obtained cells may be used to control that distribution rather efficiently. Thus, in a very rough approximation, the experimentally observed angular distribution of light power was fit by using the following Gaussian distribution formula $S=S_0+A \exp(- 0.5 ((x-x_c)/w)^2)$, which yield an increase of full width at half maximum by a factor of 7.46° (scattering state)/ 0.39° (transparent state) ≈ 20 .

Finally, the haze measurements show (figure 8) that the incidence angle dependence of scattering (still for the extraordinary input polarization) is rather uniform, remaining above 75% at least for the range of incidence angles $\pm 20^\circ$. Note that the transmission coefficient for the incidence angle of 20° is $\approx 90\%$ for the parallel polarization added to the total substrate loss of $\approx 20\%$.

Surface morphology study

We have then proceeded to the study of the morphology of the substrate by using a Scanning Electron Microscope (model Quanta 3D FEG). The preparation procedure of those substrates was already described above. As we can see (from the figure 9), two specific morphological signatures are visible on the surface of obtained substrates (from the washed S-PSLC cells). The first one is the presence of relatively short (ranging from 3 μm to 30 μm), narrow (at the order of 1 μm) and well aligned (in the rubbing direction; here “from left to right”) polymer “fiber bundles”. The second feature is the presence of much larger polymer aggregates (again on the surface, but in form of elongated or star-shaped “islands”), which have rather chaotic alignments and almost no correlation with the previous (aligned) polymer structure. The length and width of those large aggregations range, respectively, from 20 μm to 50 μm and from 3 μm to 7 μm . Both the horizontally aligned and chaotically distributed (larger) structures are believed to be related to the polymerized reactive mesogen.

The heights of those structures are better measured by using an Atomic Force Microscope (model Veeco diDimension V). The corresponding results are shown in the figure 10. As we can see, the height of well-aligned structures is at the order of 0.2 μm , while the height of chaotic aggregates is significantly larger and may achieve up to 3 μm .

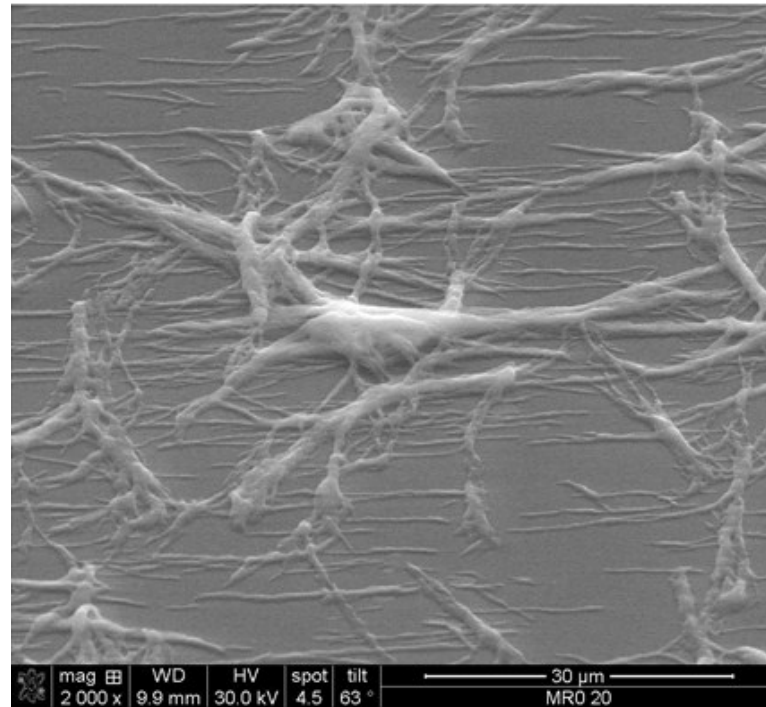


Fig.9. SEM picture of the washed substrate obtained from the S-PSLC cell used in electro-optical measurements.

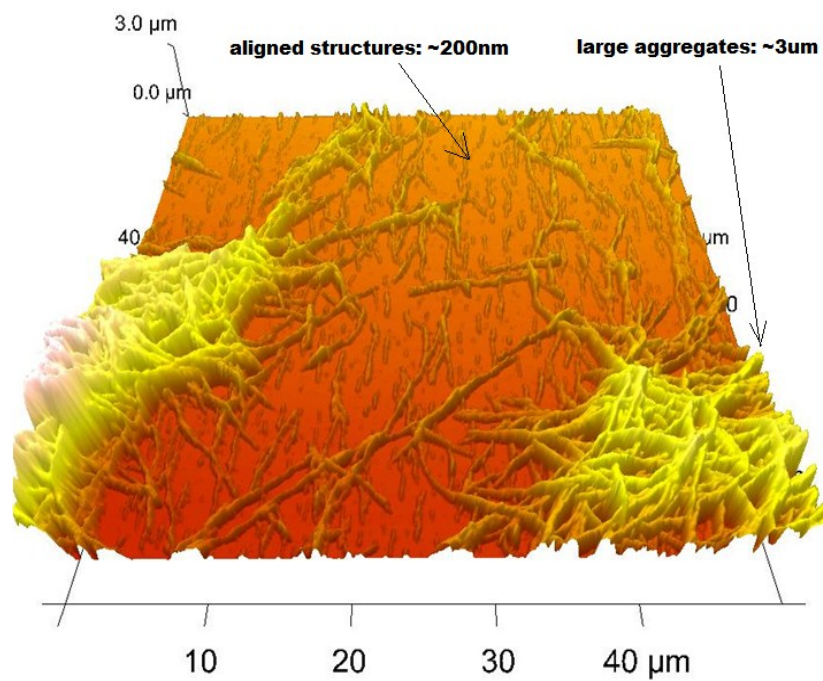


Fig.10. AFM picture of the same substrate used in the figure 9.

Those microscopy measurements support the electro-optical measurement results by confirming the characteristic sizes of the polymer aggregates, which are in the origin of director non uniformities and corresponding light scattering. Similar experiments (see figure 11), performed with fully polymerized RM layers (before their contact with the non-reactive LC) show very smooth surfaces without small or large polymer aggregates described above. The obtained cells have typical (for ordinary, aligned cells) behavior and they are not scattering as the S-PSLCs do.

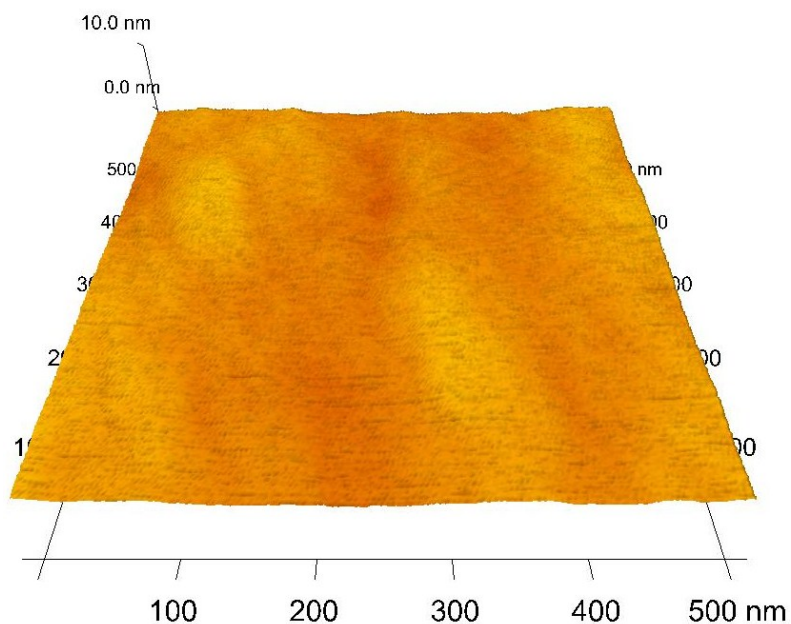


Fig.11. AFM acquisition of 100% cured RM layer.

In contrast, the large aggregates become dominant when the RM is put in contact with the non-reactive LC without a prior partial gelification and without application of an electric field during the UV curing (see an example in the figure 12).

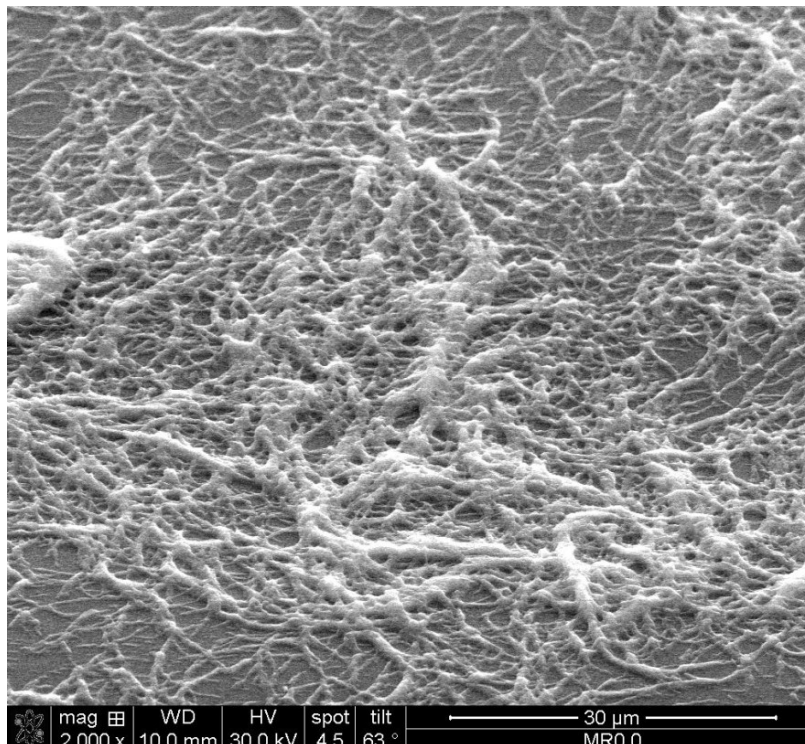


Fig.12. SEM picture of 0% cured RM that was put in contact with non-reactive LC and cured with $U=0$ V field applied.

Resume and Conclusions

Resuming, thin films of pre-cured RM were cast on rubbed PI-150 surfaces to be used as substrates for LC cells containing pure non-reactive LCs. Their short contact with LC molecules allowed a partial inter-diffusion, which was then slowed down (and ended) by the UV exposition and polymerization of the RM. The application of an electric field (or magnetic field, used but not discussed here) during the inter-diffusion and UV curing process influenced noticeably the formation of S-PSLC morphology. Electro-optic properties as well as additional microscopic studies brought interesting insight to better understand the obtained structures.

We believe that the described material systems are very promising. They are extremely rich both from scientific and practical points of views. The scientific aspect is first related to the molecular diffusion processes, which are anisotropic and take place in the presence of aligning fields [16, 17]. Their practical promise is also very important since they could

enable various control parameters (such as pre-curing, contact time, field strength, curing speed, etc.) to influence the final morphology and electro-optical properties of the final cells. This being said, we understand that the polarization dependence of the reported system is a key drawback (particularly for polarizer-free applications). However, the work continues to better understand and better control both material parameters as well as process steps involved to “program” those S-PSLC systems according to our needs. In fact, we have recently shown that, by the appropriate choice of parameters, one can achieve rather good polarization independence (less than 5% of difference between ordinary and extraordinary input probe polarizations) and the corresponding results will be submitted for publication soon.

2^e PARTIE – Substrat isotrope

Notre cheminement en première partie a été d'effectuer l'optimisation de cellules diffusant la lumière, avec substrats anisotropes de mésogène sur polyimide frotté, caractérisées par une importante dépendance à la polarisation de la sonde. Poursuivant cet élan, notre objectif est de maintenir voir améliorer la qualité diffusante mais indépendamment de la polarisation de la sonde. Travaillant sur un terrain méconnu, nous débutons en établissant de nouvelles références sur substrats isotropes tout en optimisant pour les variables clés de construction : pré-exposition, interdiffusion et champ de programmation.

- CL déposé directement sur ITO (substrats de verre-ITO-mésogène)
- CL déposé sur mésogène non pré-polymérisé (substrats de verre-ITO-mésogène)
- CL déposé sur mésogène non pré-polymérisé (substrats de verre-ITO-polyimide non frotté-mésogène)

Le cas le plus primitif sur ITO est celui où le substrat n'a aucune valeur ajoutée soit sans polyimide ni mésogène, présenté à la figure 4.50 et englobant tous les cas de polarisation de la sonde. L'application du voltage $U=110V$ montre une variation soudaine de la transmission atteignant un minimum et revenant à une transmission élevée légèrement supérieure à la transmission au repos. Lorsque la tension est relâchée la transmission suit une relaxation non monotone passant par les mêmes extrêmes de transmission et se rétablissant à nouveau à la transmission initiale non excitée.

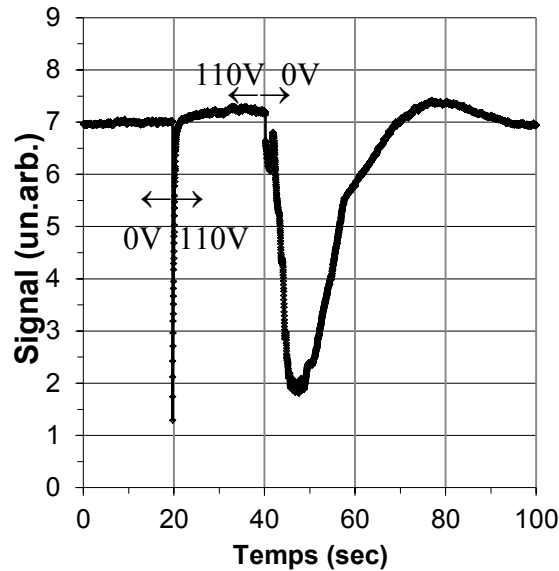


Figure 4.50 : Mesure en diffusion balistique d'une cellule de CL pur (substrat verre-ITO), comportement pour 110V appliqué. (excitation $t=20\text{sec}$, relaxation $t=40\text{sec}$), indépendante de la polarisation incidente linéaire, transmission sans cellule :9,00.

Par la suite, nous ajoutons la couche d'ancrage mésogène sur l'ITO sans pré-exposition et sans programmation et obtenons un comportement électrique non reproductible, voir figure 4.51. La cellule est initialement peu transparente (transmission~17%) à l'état excité (avec une tension $U=110\text{V}$ après la polymérisation totale). Lorsque la tension est relâchée l'état non excité est atteint rapidement (~20ms). Lors de cycles subséquents, la cellule est stabilisée à l'état hautement diffusif (transmission~1%) sans retour à l'état initial.

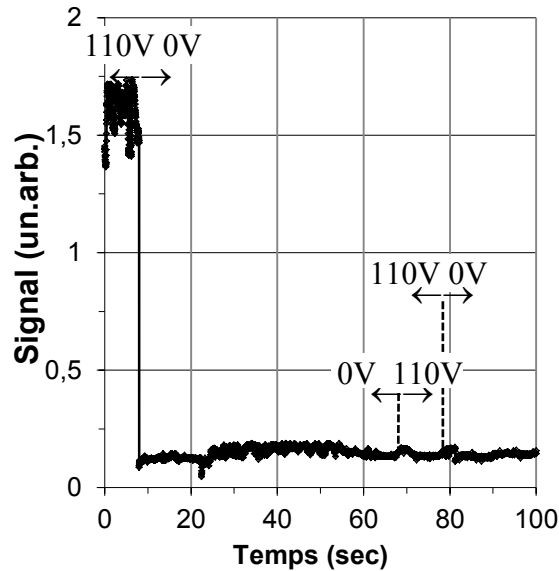


Figure 4.51 : Mesure en diffusion balistique d'une cellule de CL avec substrats de verre-ITO-mésogène non pré-polymérisé, sans programmation, comportement pour 110V appliqué, polarisation incidente linéaire arbitraire, transmission sans cellule : 9,00.

Nous présentons maintenant le cas où le mésogène non pré-polymérisé sur ITO est soumis à un champ électrique de programmation de 50V, présenté à la figure 4.52. Nous effectuons la même mesure que précédemment et ce avec la polarisation horizontale et verticale et voyons l'indépendance en polarisation (anisotropie~1). La transmission initiale est celle de l'état excité (transmission ou opalescence ~75%), le voltage est coupé et nous observons une chute de transmission jusqu'à la stabilisation (transmission~12%) de l'état non excité (contraste $R=T_{\max}/T_{\min}\sim 8$). Nous effectuons par la suite deux cycles d'excitation/relaxation confirmant la stabilité électrique.

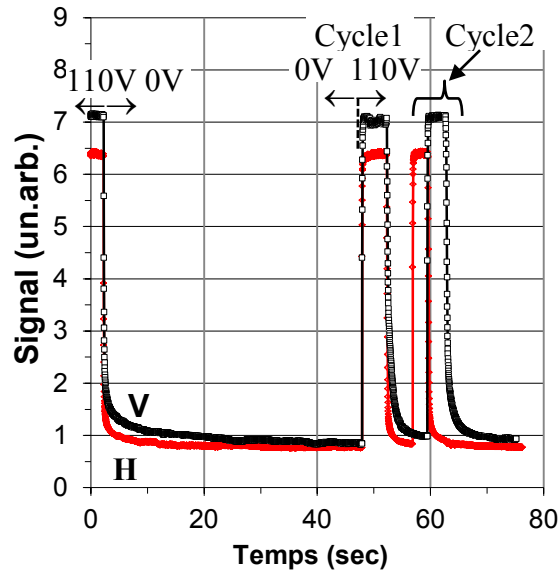


Figure 4.52 : Mesure en diffusion balistique d'une cellule de CL avec substrats de verre-ITO-mésogène non pré-polymérisé, avec programmation $U=50V$, comportement pour 110V appliqué, polarisation incidente horizontale (H) et verticale (V), transmission sans cellule : 9,00.

Nous reproduisons la même expérience que ci-haut mais avec l'ajout d'un champ magnétique de programmation ($B=2T$ dans le plan horizontal à 45 degrés de la sonde) en plus du champ électrique $U=50V$, voir figure 4.53. Nous remarquons deux points à la figure suivante. Premièrement, la cellule présente une certaine anisotropie avec un rapport de transmission ~ 2 . Les contrastes pour la polarisation horizontale et verticale sont plus élevés soit respectivement de ~ 14 et ~ 23 (supérieurs au cas avec champ électrique seulement), limités principalement par un état non excité élevé en transmission $\sim 5\%$. Deuxièmement, le temps de relaxation est 4,7 fois plus rapide en polarisation verticale qu'horizontale (1,4sec Vs 6,6sec, calculé à 90% de la chute de transmission). Remarquons aussi que la transmission en polarisation horizontale montre une relaxation non monotone avec une finale selon un deuxième mode moins abrupte.

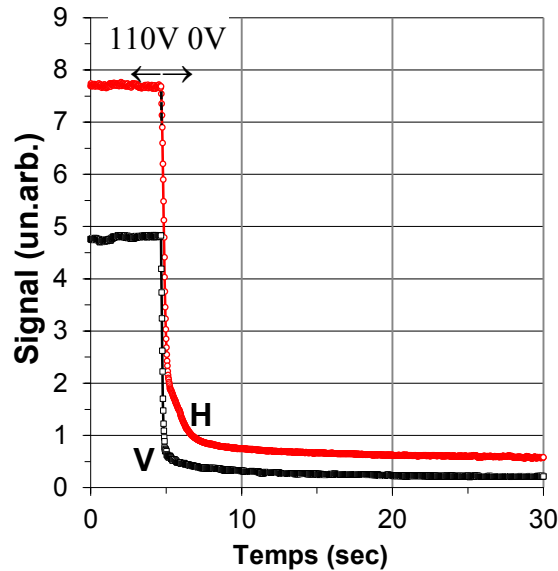


Figure 4.53 : Mesure en diffusion balistique d'une cellule de CL avec substrats de verre-ITO-mésogène non pré-polymérisé, avec programmation $U=50V$ et $B=2T$, comportement pour $110V$ appliqué, polarisation incidente horizontale (H) et verticale (V), transmission sans cellule : $9,00$.

Encouragés par les contrastes et comportements électriques obtenus précédemment, nous poursuivons par l'ajout de la surface d'ancrage de polyimide non frotté pour former des substrats verre-ITO-polyimide-mésogène réactif. Nous varions encore une fois les paramètres clés d'interdiffusion, de pré-polymérisation et de programmation pour l'optimisation. Voyons d'abord le cas de base sur substrat isotrope de polyimide où le mésogène est ni pré-polymérisé, ni programmé, présenté à la figure 4.54. Nous montrons le comportement électro-optique pour une sonde horizontale et verticale et observons une faible anisotropie avec rapport de transmission $\sim 1,4$ (possiblement dans la fourchette d'erreur expérimentale selon l'endroit analysé). La transmission de l'intensité de la sonde à l'état non excité est élevée dans les deux cas ($\sim 10\%$) et à l'état excité est faible dans les deux cas ($\sim 40\%$) pour un contraste équivalent et très faible (~ 3) pour les deux polarisations de la sonde. Le temps de relaxation est très rapide pour les deux polarisations soit $140ms$ (horizontale) et $40ms$ (verticale) (3,5 fois plus rapide pour la polarisation verticale).

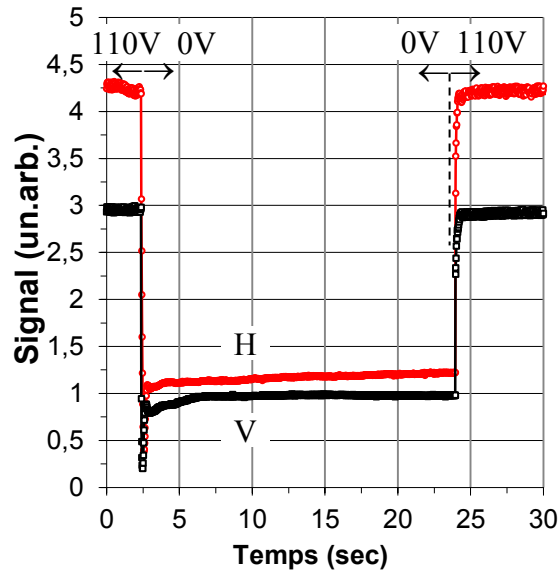


Figure 4.54 : Mesure en diffusion balistique d'une cellule de CL avec substrats de verre-ITO-polyimide-mésogène non pré-polymérisé, sans programmation, comportement pour 110V appliqué, polarisation incidente horizontale (H) et verticale (V), transmission sans cellule : 9,00.

Nous tentons en un premier temps d'optimiser par une programmation magnétique (2T). L'anisotropie de la cellule formée de substrats de verre-ITO-polyimide-mésogène orienté par champ magnétique est vérifiée par la sonde horizontale et verticale et se révèle être faible (~ 2). Le comportement électrique présente un faible contraste (~ 2) et une transmission basse pour l'état excitée ($\sim 12\%$) et relativement élevée pour l'état non excitée ($\sim 5\%$) et est de mauvaise reproductibilité. Pour cette dernière raison nous ne présentons pas le résultat graphiquement.

Nous en sommes alors à optimiser la cellule sur substrats isotropes verre-ITO-polyimide-mésogène réactif par champ électrique. Le bon comportement électrique obtenu (contraste isotrope élevé, relaxation et excitation électrique rapide, reproductibilité, bonne opalescence) nous permet de rendre compte des résultats à l'article#3 ci-après décrivant les caractéristiques du comportement électrique et la physique d'interaction entre la lumière et la structure interdiffusée isotrope du mésogène et CL aux surfaces.

Discussion

Nous discutons ici de l'indépendance des CCL électrodiffusives à la polarisation incidente par l'utilisation de substrats isotropes, en un premier temps ITO et en un second temps polyimide non frotté. Nous étudions le comportement électro-diffusif afin de porter des comparaisons riches en informations. Le cas prometteur est détaillé par un article au concluant ainsi la section.

Le premier essai du CL directement sur ITO quoique trivial en apparence (aucune interdiffusion ni programmation) permet d'ajouter deux renseignements quant au comportement organisationnel des CL sur substrats isotropes. Premièrement, l'application d'une tension crée momentanément une diffusion élevée par la création de disinclinaisons dynamiques avant d'être homogénéisées et permettre un niveau de transmission excitée équivalent à la transmission au repos. Deuxièmement, la relaxation électrique non monotone s'effectue également en deux temps, il y a désorientation momentanée (processus rapide inhomogène) de l'orientation des CL abaissant ainsi la transmission puis un retour vers l'orientation planaire pour une transmission élevée. La reproductibilité est évidente de par la nature de l'interface (Métal-CL), ce qui n'est pas le cas pour une cellule avec mésogène déposé sur ITO. Sans pré-polymérisation, l'ancrage possiblement faible entre MR et ITO suggère la possibilité qu'il y ait délamination ou détachement du MR dans le volume de CL. La figure 4.51 examine ce cas et montre bien que lorsque la tension est relâchée la cellule devient hautement diffusante et ce de manière permanente indépendamment d'une excitation ultérieure.

De façon surprenante, lorsque nous ajoutons une programmation électrique à ce dernier cas (possibilité de délamination et donc non reproductibilité) la cellule créée est reproductible et qui plus est montre un comportement électrique rapide à contraste notable (figure 4.52). L'état diffusant transmet tout de même 10% du niveau de la transmission excitée ce qui restreint le contraste à ~ 8 . L'utilisation de substrat isotrope d'ITO est donc possible pour CCL électro-diffusives mais avec une qualité beaucoup inférieure à ce que nous avons rencontré précédemment sur substrat de polyimide frotté et nous nous attendons

à davantage avec CCL sur substrat de polyimide non frotté vu ci-dessous ainsi qu'à l'article#3.

L'utilisation de substrats de polyimide non frotté apporte un changement important au niveau de la surface car le polyimide est, rappelons nous le, le polymère d'ancrage suggéré par le fabricant comparativement à l'ITO qui ne présente probablement qu'une très faible compatibilité avec le MR. Cela est vérifié à la figure 4.54 où le comportement électrique de la cellule avec substrat de mésogène non pré-polymérisé et non programmé diverge fortement avec le même cas mais sans le polyimide vue précédemment (figure 4.51 avec délamination possible). La reproductibilité obtenue avec le polyimide contrairement à l'ITO seul appuie l'avis que l'ITO ne permet pas la création d'une couche d'ancrage optimale pour le MR. La faible transmission de l'état excitée (opalescence ~40%) et un niveau diffusant peu opaque (~10%) ne permettent pas d'obtenir un contraste intéressant et pourraient provenir de la création d'un réseau partiellement organisé en surface (par opposition au réseau bien organisé mis de l'avant avec programmation électrique).

La morphologie d'ancrage sur substrat de polyimide non frotté comparativement au cas frotté a été montré à la figure 4.5 et permet d'apprécier la différence topographique à laquelle les MR et CL devront s'adapter. La programmation magnétique n'a pas porté fruit possiblement parce que le champ magnétique à notre disposition (2T) n'est pas assez élevé pour organiser significativement le réseau (faible déphasage induit vérifié). C'est à ce moment qu'entre en jeu la programmation électrique sur substrat isotrope de polyimide. L'importance du champ électrique a été établie précédemment ainsi que le rôle de la couche d'ancrage de polyimide et de l'interdiffusion entre les MR et CL. La convergence des résultats ainsi obtenus est détaillée à l'article#3, ainsi qu'à la discussion globale suivant l'article et permet d'affirmer que la création de CCL électrodiffusives indépendantes de la polarisation est possible.

Article#3

Article#3 : Programmable and electrically controllable light scattering from surface-polymer stabilized liquid crystals

Titre : Programmation et contrôle électrique de la diffusion de la lumière par cristaux liquides stabilisés par un polymère en surface

RÉSUMÉ

Nous faisons part de la création et de l'étude d'un système de matériaux diffusant la lumière indépendamment de la polarisation et ce basé sur des cristaux liquides stabilisés par un polymère en surface. Des substrats initialement isotropes sont utilisés pour l'alignement de cristaux liquides purs nématiques non-réactifs. L'inter diffusion partielle des deux matériaux suivie par l'application de champs électrique et magnétique externes ainsi que la photopolymérisation du mésogène réactif nous permet de contrôler les propriétés électro optiques diffusives des cellules obtenues.

ABSTRACT

We report the creation and study of a polarization independent light scattering material system based on surface-polymer stabilized liquid crystals. Originally isotropic cell substrates and thin non-polymerized reactive mesogen layers are used for the alignment of pure non-reactive nematic liquid crystals. The partial inter diffusion of two materials followed by the application of orienting external electric and magnetic fields and the photo polymerization of the reactive mesogen allows us the control of electro-optic scattering properties of obtained cells.

Introduction

Light scattering is of paramount importance in our life. It has numerous applications ranging from biomedical diagnostics [1] to light modulation and displays (see, e.g., [2]). During the past decades, important effort was deployed to develop electrically variable polarization-free light modulation devices based on liquid crystals (LC). The majority of approaches have focused on bulk (volume dispersed) composite light scattering materials, such as polymer dispersed and polymer stabilized LCs (respectively called PDLC [2,3] and PSLC [4-6]). The typical value ($\delta n_{\text{eff}} = n_{\text{LC}} - n_{\text{polymer}}$) of refractive index non uniformity (responsible for light scattering) and its size l may be relatively large in those materials; the δn_{eff} achieving 0.2 and l ranging from submicrometers to several micrometers, see, e.g. [7,8]). Thus, light scattering may be dynamically controlled very efficiently by the application of an electric field that reorients LC molecules and thus changes the δn_{eff} from 0 to 0.2. Practical use of such devices includes cost effective privacy windows, controllable (diffusive) light sources and polarization-free displays.

During the last few years, our group was working on the development of methods of “surface mediated programming” of various LC configurations [9,10] as well as studying the electrically variable light scattering from LC based composite material systems [11]. The surface mediation in the present work (see later for details) will further refer on the use of non-polymerized (uncured) thin reactive mesogen (RM) layer of sub micrometer thickness that is put in contact with a thick (e.g., 50 μm) non-reactive LC material and then is cured (by a UV light) after the application of an aligning field [10], see also [12-14]. To support the RM layer, in our first experiments, we have used (as substrates) standard indium tin oxide (ITO) coated glass substrates that were additionally coated by a Polyimide layer that was rubbed prior to the deposition of the RM layer [10]. We named such a system as surface PSLC (S-PSLC) given that the polymer network (made from the RM) here is “attached” to the surface of the substrate instead of being dispersed in the volume of the LC cell. The use of rubbed Polyimide obviously created an easy axis [10] and, respectively, a strong polarization dependence of light scattering (note that the anisotropic scattering happens also in bulk PSLC systems [15]).

In the present work, we eliminate the Polyimide rubbing step (in the manufacturing process) and, instead, use electric and/or magnetic fields for the orientational

“programming” of the cell prior to the final photo polymerization of the RM layer. This allows the control of the polarization properties of the material system, enabling, among others, a polarization independent light scattering operation.

Materials and Methods

We have used commercial glass substrates (that were already covered by ITO layers) to build our S-PSLC cells (the details may be found in Ref. [10]. We have covered those substrates (following the supplier’s recommendations) by standard layers of ≈ 50 nm thick Polyimide (PI-150, from Nissan), which are usually applied for LC alignment. However, we did not rub mechanically those layers to obtain polarization independence of operation. The next step of substrate preparation (for our cell manufacturing) consisted in the deposition of a relatively thin layer (≈ 600 nm thick) of RM (RMS03-001C, from Merck) [16]. Before the RM layer was polymerized by an exposure to UV light (as it is normally recommended by the supplier of RM), the LC cell was built by using the “drop-fill” technique (figure 1), where we put a droplet of a non-reactive nematic LC (TL216, from Merck) on the surface of the uncured RM layer (facing up), press on the LC a second similar substrate (with RM layer facing down) and cure the peripheral adhesive (PA) by UV light exposition. The PA contains glass spacers ($\varnothing \approx 50 \pm 2 \mu\text{m}$) to provide the desired thickness d of the cell.

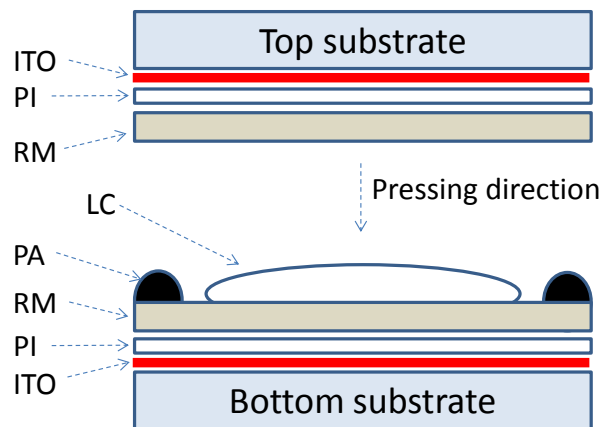


Fig.1. Side-view schematic representation of the S-PSLC cell and drop fill manufacturing technique. ITO: indium tin oxide transparent electrode; PI : Polyimide; RM : reactive mesogen; LC : liquid crystal; PA : peripheral adhesive.

The absence of the rubbing process of PI-150, followed by its covering by a liquid RM layer, provides cells with no global easy axis and zero pretilt angle. The last one creates a local degeneracy of molecular orientation generating thus multiple disclinations. This is the original reason why the entire cell (the RM layers still being in their nematic phase) was subjected to a magnetic field (in the horizontal plane, aligned at 45° with respect to the cell substrates, which were vertically aligned) to obtain an initial preferential direction. The magnetic field was generated by means of two strong permanent magnets positioned from both sides of the cell, generating a field of approximately 2T at the position of the cell. We have also applied an electric field (by using the two ITO layers of the cell) during a certain period of time (see later), while allowing a partial interpenetration of LC and RM molecules, prior to the total curing of the RM (using UV light with spectra between 300 nm - 450 nm, intensity of $\approx 10 \text{ mW/cm}^2$, irradiation time $\leq 10 \text{ min}$, exposition at room temperature $T = 22^\circ\text{C}$, with particular attention to avoid heating). In this way, we could explore various combinations of manufacturing parameters. In the present work, we have used the following particular set of parameters: programming electrical field of 50V and magnetic field of 20000 Gauss; 7-10 minutes of inter diffusion of RM and LC before the programming electric/magnetic fields are applied and 5-10 minutes of inter diffusion in the presence of those fields. All obtained cells were subjected to a final voltage pulse ($U=110\text{V}$) to obtain a stabilized (ground-state) material morphology before their electro-optic study.

Cell programming and electro-optic study

Only to monitor the programming process (and to ensure the role of each field) we have used a standard polarimetric set-up, by positioning our cell (and magnets, still positioned along a horizontal axis tilted on 45° with respect to the optical axis of the polarimetric set-up) between crossed couple of polarizer and analyzer and by detecting the transmission of a normally incident probe beam (CW He-Ne laser, operating at 632.8 nm) through the analyzer. The figure 2 demonstrates a typical example of the dynamics of the programming process by means of electric/magnetic fields and UV curing.

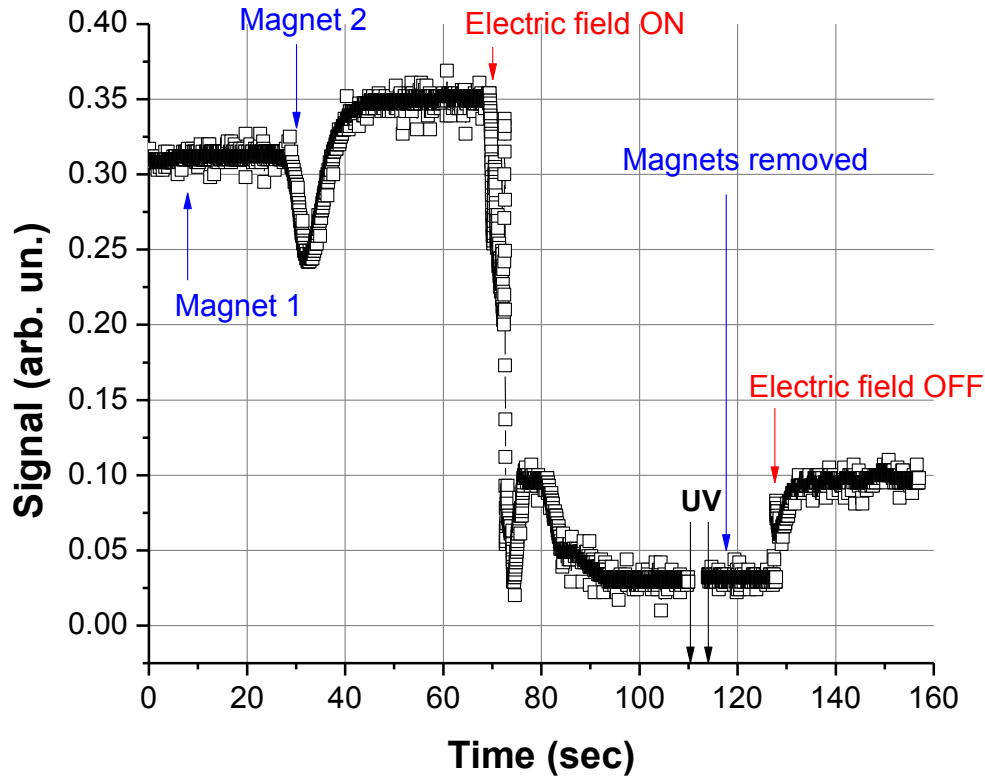


Fig.2. Time dependence of the transmitted (through the polarimetric set-up containing the sample) probe’s power during the application (to the cell) of electric and magnetic fields as well as during the cell’s UV photo polymerization (see the text for details).

The original cell samples were highly transparent. Thus, as one can see in the figure 2, the initial transmission of light (the *signal* representing the detected “ballistic” optical power passing through the polarimetric set-up) is defined by the effective birefringence Δn_{eff} and corresponding optical path difference of the cell $\Delta\varphi_{\text{eff}} = d \Delta n_{\text{eff}} 2\pi/\lambda_0$. The addition of two magnets noticeably changes the $\Delta\varphi_{\text{eff}}$ (see the dip at $t \approx 33$ sec), which confirms the magnetic field induced partial alignment of the LC [17, 18]. Given the significant difference of reaction of the cell to the presence of one and two magnets (symmetrically positioned with respect to the cell), we think that the threshold of magnetic field induced Frederiksz transition of the cell is between 1T and 2T [17].

The addition of an electric field (50 V_{RMS} , AC, SIN shaped 1 kHz) changes even more drastically the signal (see the drop and oscillations starting at $t \approx 70$ sec), which shows that

the LC molecules are aligned almost perpendicular to the cell substrates (homeotropic alignment) when the signal is stabilized (at $t \approx 100$ sec) [19]. During those field induced transitions, the RM and LC molecules undergo mutual inter diffusion. Then, the broad band UV light source is turned on and kept over 40 minutes to polymerize the RM (that period is not shown entirely on the horizontal axes, being “squeezed” between the two arrows shown in the figure 2). Then, the UV light is switched off first and then magnetic and electric fields are switched off too. As one can see, the final transmission is quite different from the initial one. As already mentioned above, we apply a strong electric field ($U=110$ V) to stabilize the material system before starting its characterization. After this stabilization, all cells show reproducible behavior with strong scattering in their ground state. This allowed us to proceed to their electro-optical scattering characterization after removing them from the polarimetric programming set-up.

We have first measured the angular distribution of light scattering by the programmed S-PSLC cells in their scattering ground state ($U=0$ V) and when they are subjected to $U=110$ V electric voltage (clear or non-scattering state). Horizontally rotating couple of diaphragm and power meter were used at a distance (from the cell) to enable 0.5° of total reception angle for each measured angle of scattering. The obtained results are shown in the figure 3. The scattered signal, obtained with $U=110$ V, is divided here by ≈ 100 to allow the representation of both signals on the same scale. As one can see, the ballistic transmission (when the couple of diaphragm and detector are facing the incident beam that is corresponding to the 0 angle in the figure 3) may be thus increased by a factor of ≈ 100 (compared to the case of $U=0$ V) when $U=110$ V voltage is applied to the cell. At the same time, we see that light is mainly forward scattered (in the ground state of the S-PSLC) and the main light energy is contained within $\pm 5^\circ$.

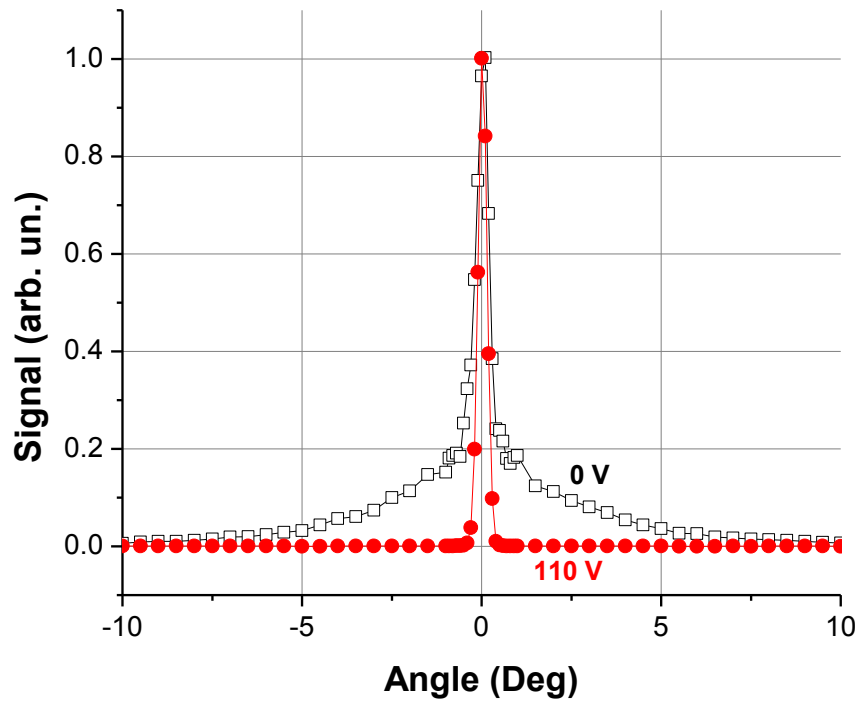


Fig. 3. Angular distribution of scattered light power for a cell of S-PSLC that was UV photo polymerized in the presence of an electric field of 50V and a magnetic field of 2T. The signal obtained with $U=110\text{V}$ (filled spheres) is divided by ≈ 100 to allow its representation on the same scale as the one obtained with $U=0\text{V}$ (open squares).

The polarization dependence of light scattering by the obtained S-PSLC cell was measured in a separate experiment (with the same couple of diaphragm and power meter) but for the ballistic transmission only. The light transmission was first measured at $U=110\text{V}$ (clear state) and then by decreasing the applied voltage quickly (from 110V to 0V) for two cases; when, first, the input probe's polarization was horizontal, and then vertical. Let us remind that horizontal fields were used during the programming; the electric field being perpendicular to the cell substrates and the magnetic field being tilted at 45° . The figure 4 shows typical transmissions obtained with those two orientations of the probe beam polarization. The origins of the faster (almost by a factor of 10) "decay" of the signal (corresponding to the re-establishment of light scattering), obtained for the vertically

polarized probe beam, are not yet clear. It could eventually be related to the fact that the vertical polarization of the probe beam should rather “see” the dynamic out-of-plane rotation of LC molecules, which are under stronger constraints given the used horizontal programming (during the UV curing) and dynamic excitation (only electric) fields.

The obtained electro-optic modulation contrast ratios (ratio of transmissions with and without voltage) are very high (comparable with the case of using rubbed layers of PI-150 [10]). However the residual scattering (in the clear state) is relatively high too (at the order of 20% versus the 1% in the case of rubbed PI-150). As one can see, the modulation contrast for two polarizations of the probe is different (horizontal ≈ 72 and vertical ≈ 185), although this anisotropy of scattering is much smaller compared to the anisotropy observed with the case of rubbed PI-150 [10]. Indeed, the established ratio of ground (scattering) state transmission coefficients for horizontal and vertical polarizations of the probe is equal to $0.21/0.025 \approx 10$. Let us note, as a reference, that, without the cell, the detected transmission “value” was ≈ 9 in the same units used in the figure 4 (no analyzer was used during all scattering experiments).

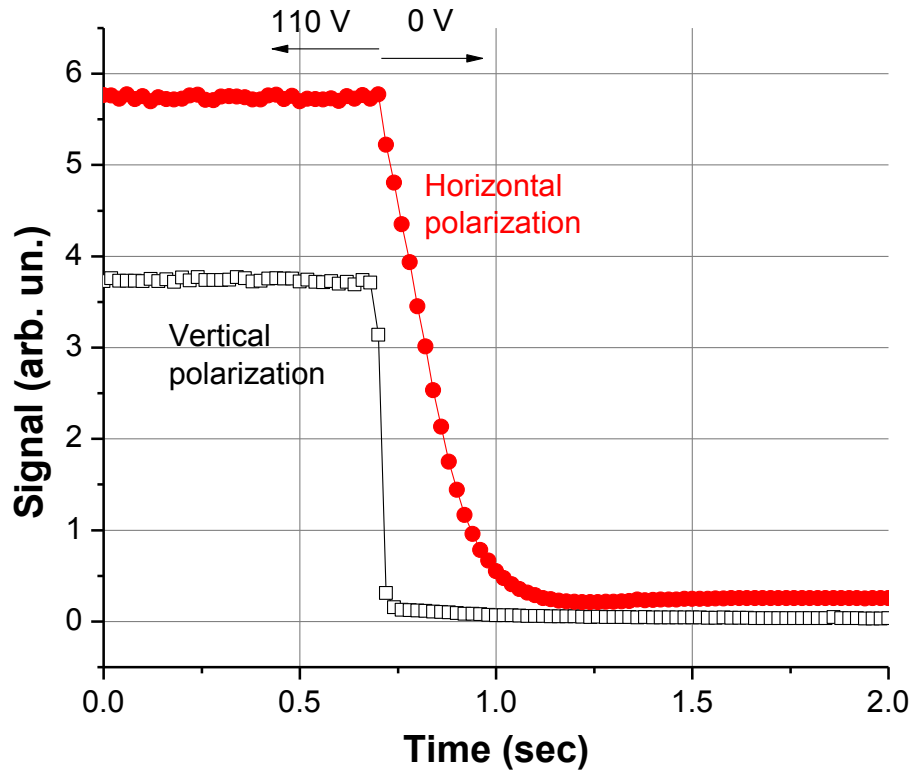


Fig.4. Ballistic transmission's electro-optic modulation and its polarization dependence for the S-PSLC cell that was UV photo polymerized in the presence of an electric field of 50V and a magnetic field of 2T. A voltage of $U=110$ V is applied to the cell initially (for $t<0.7$ sec). This voltage is then switched off ($U=0$ V) at approximately $t=0.7$ sec.

In reality, the proposed approach allows the continuous control of light scattering anisotropy by the appropriate choice of programming parameters. Thus, as an example, we have used the same UV photo polymerization conditions while imposing *only* an electric field ($U=50$ V) during the programming of the cell. The ballistic transmission of light (through the obtained cell) was first measured at $U=110$ V and then after the applied voltage was quickly reduced from 110V to 0V, see figure 5. Here also two cases were explored; when, first, the input probe's polarization was horizontal, and then vertical. As one can see, the clear state (at $U=110$ V) has very good transmission, taking into account the Fresnel reflection losses (with a residual scattering loss of at the order of 1%; note that, the vertical axes have the same units in the figures 4 & 5). The modulation contrast (ratio of

transmission with and without voltage) for both orientations of the probe beam's polarization is rather high (≈ 50), while staying significantly lower compared to the case of using

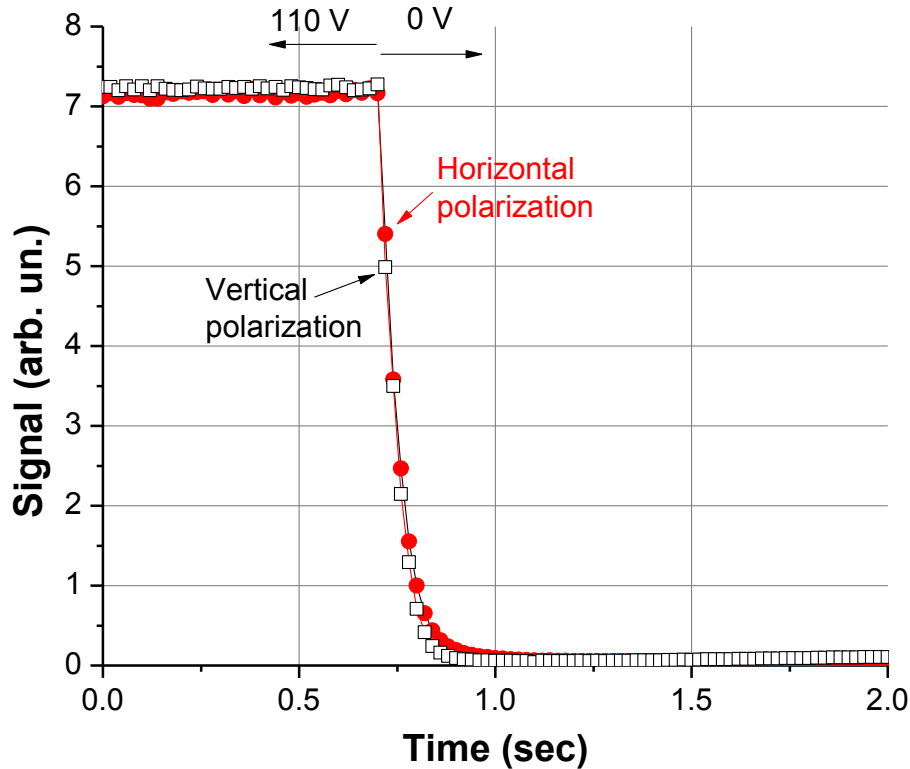


Fig. 5. Ballistic transmission's electro-optic modulation and its polarization independence for the S-PSLC cell that was UV photo polymerized in the presence of an electric field only. A voltage of $U=110$ V is applied to the cell initially. This voltage is then switched off ($U=0$ V) at approximately $t=0.7$ sec.

rubbed PI-150 [10]. Most importantly, the established ratio of transmission for horizontal and vertical polarizations of the probe beam is ≈ 1 for both ground (scattering) and excited (clear) states, thus there is almost no anisotropy of operation. The signal decay (re-establishment of scattering) is monotonous and its characteristic time τ (the signal being modeled as $\sim \exp[-t/\tau]$) is $\tau \approx 0.05$ sec. Let us remind that the characteristic relaxation time for a standard "pure" cell (with rubbed PI-150 and the same cell thickness $d = 50$ μm) was estimated to be ≈ 5 sec [10].

Other specific cases (of using only a magnetic field or eliminating both fields during the programming) have been studied too. We think that the most interesting (from practical point of view) result is shown on the figure 5. That is why we shall just describe those specific cases without corresponding graphical representations. As one could expect, the use of only a magnetic programming field generated noticeable anisotropy of light scattering. The residual scattering (in the transparent state) was very high, at the order of 70%.

The case of the cell's photo polymerization *without* any field did not provide (so far) very good and reproducible results. The obtained scattering contrast ratio was low and the residual scattering was very high (40%). In both cases, the re-establishment of scattering (when the voltage was switched off from $U=110V$) has shown a non-monotone character, which is currently under study for a better understanding of corresponding mechanisms.

To summarize, we think that the proposed approach (LC-RM interpenetration, field-alignment and photo polymerization) is very useful allowing the efficient programming of light electro-optic scattering properties of S-PSLCs. In particular, it allowed us obtaining an isotropically scattering material system that may be used for polarizer-free light modulation devices. The obtained electro-optic modulation contrast ratio of those materials is rather high (ranging from 50 to 100) and the corresponding relaxation time is 50 msec. At the same time, both the contrast ratio as well as the angular opening of the scattered light here are smaller compared to S-PSLCs made with rubbed PI-150 [10], the operation of which is however highly polarization dependent.