

N° d'ordre : 3653

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **CHARLET Émilie**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie Physique

**Mouillage et orientation d'un film mince
de cristal liquide colonnaire**

De la détermination des propriétés optiques aux applications photovoltaïques

Soutenue le 25 novembre 2008

Après avis de :

Patrick OSWALD

Marc WARENGHEM

Directeur de recherche au CNRS

Professeur à l'Université d'Artois

Rapporteur

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Christophe BLANC

Eric GRELET

Frédéric NALLET

Patrick OSWALD

Philippe RICHETTI

Marc WARENGHEM

Chargé de recherche au CNRS

Chargé de recherche au CNRS

Professeur à l'Université Bordeaux 1

Directeur de recherche au CNRS

Directeur de recherche au CNRS

Professeur à l'Université d'Artois

Examinateur

Co-directeur de thèse

Président du Jury

Rapporteur

Directeur de thèse

Rapporteur

Remerciements

Je remercie Monsieur Philippe Richetti, Directeur du Centre de Recherche Paul Pascal pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Ce travail a été encadré par Eric GRELET, à qui je souhaite témoigner toute ma reconnaissance pour sa disponibilité, ses qualités pédagogiques, la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien ce projet et son investissement dans la rédaction de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des membres de mon jury de thèse, pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail.

Un grand merci à Harald Bock pour toutes ces molécules cristallines liquides aux superbes couleurs. Je remercie également Christophe Blanc et Maurizio Nobili du Laboratoire Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) de Montpellier pour m'avoir fourni les substrats téflonés pendant la plus grande partie de ma thèse, ainsi que Brice de l'IECB pour les mesures de diffraction X. Un grand merci à Hassan pour toutes les mesures d'épaisseur faites par microscopie à force atomique, ainsi qu'à l'atelier et la cellule instrumentation du CRPP pour la Téfloneuse et tout ce qu'ils ont apporté à ce travail.

D'une manière générale, j'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire, pour leur accueil, leur disponibilité et pour l'ambiance chaleureuse qui y règne. Je remercie tout particulièrement Mbolo, Christine, et Béa pour leur aide si précieuse au quotidien.

Je tiens vraiment à remercier l'ensemble doctorants, stagiaires que j'aurais croisé tout au long de ces trois années. Trois années qui resteront pour moi inoubliables...J'ai eu la chance de partager un temps mon bureau avec Paulo Fernandes, je lui suis très reconnaissante pour son soutien au quotidien et sa gentillesse. Un grand merci également à Antoine qui m'a accompagné durant ces 3 ans et supporté plus particulièrement durant les derniers mois de ma thèse. Antoine, je regrette déjà ton humour et nos repas de midi...

Je ne terminerai pas sans remercier mes proches qui m'ont toujours soutenu et sans qui je ne serais pas là, Patrick, Chloé, Manu, Mylène... et surtout ma famille.

Table des matières

Introduction générale.....	3
I. Présentation des matériaux étudiés.....	9
1) Définition des cristaux liquides.....	11
2) La mésophase colonnaire, définition et propriétés.....	15
3) Applications des cristaux liquides colonnaires.....	28
4) Composés discotiques étudiés : les molécules à cœur de pyrène (Py) et de benzopérylène (Bp).....	37
Annexe : Techniques expérimentales utilisées.....	59
II. Films minces supportés ouvert de cristaux liquides colonnaires.....	69
1) Le mouillage, généralités.....	71
2) Dépôt des films minces supportés ouverts.....	81
3) Orientation des films de cristaux liquides colonnaires sur un substrat modèle	84
4) Stabilité des films ultra-minces de cristaux liquides colonnaire.....	93
5) Influence d'une fine couche métallique déposée par évaporation sur les films minces de cristaux liquides colonnaires.....	114
III. Mesure des propriétés optiques anisotropes de cristaux liquides colonnaires par contrôle de leur orientation.....	129
1) Préparation des échantillons orientés.....	131
2) Propriétés optiques des films minces orientés.....	137
3) Orientations des colonnes des composés sur le téflon.....	158
Annexe A : Techniques expérimentales utilisées.....	173
Annexe B : Techniques expérimentales utilisées.....	185
IV. Etude du démouillage d'un film mince supporté ouvert de cristal liquide colonnaire	199
1) Démouillage d'un film mince supporté ouvert.....	201
2) Gouttes anisotropes de CLcol orientées.....	216
Conclusion générale.....	229

Introduction générale

Cette thèse est consacrée à l'étude de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires sur un substrat solide dans l'optique future d'utiliser ces films dans différentes applications, notamment comme couche active dans les cellules solaires.

La conversion photovoltaïque, c'est-à-dire la conversion directe du rayonnement solaire en courant électrique, est obtenue au moyen de cellules constituées de semi-conducteurs, le plus souvent en silicium cristallin (Figure 1). Le développement de la filière a longtemps été freiné par un faible rendement et une difficulté d'utilisation (poids, fragilité...) des cellules, ainsi qu'un coût jugé excessif face aux énergies fossiles et nucléaires [1]. Aujourd'hui, si le critère de stricte compétitivité économique ne disparaît pas, il n'est plus déterminant. Des mesures d'aides fortes ont été prises pour encourager les particuliers et les industriels à investir dans le photovoltaïque, en leur garantissant le rachat de leur kWh dans des conditions favorables (loi Energie 2005 [2]). Des progrès substantiels ont également été réalisés sur les cellules en silicium, permettant d'atteindre des rendements proches de 20% [1]. De plus, de nombreuses filières ont également été expérimentées dans les trente dernières années, notamment une filière organique, dans l'espoir de découvrir le matériau qui permettrait le meilleur rendement photovoltaïque tout en garantissant la meilleure performance économique.

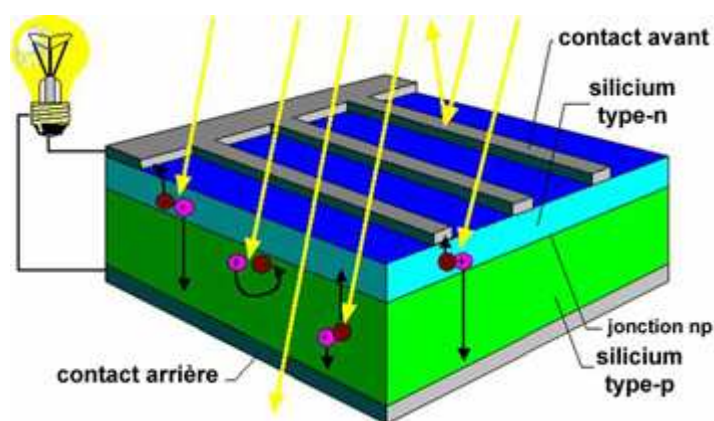


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à base de silicium (photo tirée du site internet du CNRS¹).

¹ www2.cnrs.fr/presse/thema/340.htm.

Deux types de matériaux organiques sont principalement étudiés, classés selon leur masse molaire : les polymères (composés macromoléculaires de masse molaire élevée) et les « petites » molécules (matériaux de masse molaire plus faible). L'originalité propre à ces matériaux nouveaux est celle d'envisager leur utilisation sur des substrats souples, incorporables dans les objets de la vie courante et dans des dispositifs à double fonction (vitres, tuiles...) donnant accès à des marchés inaccessibles aux technologies classiques. Le développement de l'énergie photovoltaïque organique nécessite des efforts de recherche pluridisciplinaires, associant physiciens, chimistes et ingénieurs. En effet, le défi majeur pour l'obtention de cellules photovoltaïques plastiques est de résoudre le problème posé par de faibles longueurs de diffusion des états excités et par la faible mobilité des porteurs de charges dans les matériaux organiques. Une des réponses possibles consiste à utiliser des colorants organiques présentant une phase cristalline liquide colonnaire.

Les cristaux liquides sont des phases intermédiaires entre l'état solide cristallin tridimensionnel et l'état liquide désorganisé (isotrope) [3]. Découvert en 1888, l'étude de ces matériaux a connu un véritable essor à partir de 1960, provoqué par l'apparition de nouvelles phases et molécules cristallines liquides. Ils ont ainsi suscité un intérêt théorique dû à leurs propriétés physiques et structurales variées mais aussi technologiques, leur application majeure étant les afficheurs LCD (Liquid Crystal Display). Aujourd'hui, ils suscitent toujours un fort intérêt, principalement dû aux nouvelles utilisations possibles de ces matériaux comme celles des mésophases colonnaires découvertes à la fin des années 70 [4], [5]. En effet, certaines molécules discoïdes (ou discotiques) peuvent présenter une phase cristalline liquide dite colonnaire hexagonale dans laquelle les molécules sont empilées en colonnes, elles-mêmes placées sur un réseau hexagonal (Figure 2). Ces phases ont montré une grande mobilité de transporteurs de charges (électrons et trous), qui résulte de leur caractère unidimensionnel dans le sens des colonnes (bon recouvrement des orbitales π des molécules empilées) [6]. Ceci en fait des matériaux organiques remarquables, pouvant être utilisés comme couche active dans des dispositifs tels que les cellules solaires [7] ou les diodes électroluminescentes [8], et avec de nombreux avantages par rapport à leurs homologues inorganiques [9] : possibilité d'obtenir de grands domaines sans joints de grains, orientation contrôlable, absorption ajustable, facilité d'élaboration et coût de fabrication bas... Ainsi, depuis ces dernières années, des efforts importants de recherche sont consacrés à l'étude de ces cristaux liquides colonnaires [10].

Les cristaux liquides colonnaires sont donc des matériaux prometteurs pour la conception de cellules photovoltaïques mais il est pour cela nécessaire d'en faire des films

ultra-minces, organisés avec les colonnes perpendiculaires au substrat et composés de deux couches superposées : l'une favorisant le transport des électrons et l'autre celui des trous [9] (épaisseur de l'ordre de 50 nm pour chaque couche). Cette orientation des colonnes vis-à-vis des électrodes est nécessaire pour maximiser la conduction des porteurs de charges. Ces films minces doivent également être stables puisque le moindre démouillage d'une des deux couches entraînerait des courts-circuits entre les deux électrodes. La production de tels films représente actuellement le défi majeur pour l'utilisation des cristaux liquides colonnaires dans des dispositifs optoélectroniques.

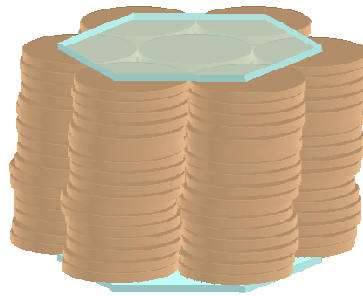


Figure 2 : Phase cristalline liquide colonnaire hexagonale formée de molécules discotiques.

Ces films minces, orientés et mouillants, sont en fait nécessaires pour toutes les futures applications des mésophases colonnaires. Par exemple, ces matériaux étant anisotropes et absorbants dans la partie visible du spectre, il est également possible d'envisager leur utilisation en tant que polariseurs sélectifs une fois déposés en film mince et orientés convenablement [11]. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler efficacement l'organisation des colonnes de la mésophase sur substrat solide. Bien qu'un effort particulier soit porté sur les comportements spécifiques aux interfaces des cristaux liquides colonnaires [9], ceux-ci sont loin d'être vraiment compris, et les mécanismes impliqués dans le choix d'un ancrage particulier ne cessent d'être étudiés [12]. Concernant le mouillage, dans le cas des fluides simples, il a beaucoup été développé dans les années 80 et 90, à la fois expérimentalement et théoriquement, et une compréhension d'ensemble des phénomènes de mouillage semble essentiellement acquise [13]. Cependant, de nombreuses questions fondamentales restent posées pour l'étude du mouillage de fluides structurés tels les cristaux liquides qui, par les forces à longue portée, peuvent introduire des comportements très spécifiques [14].

Ce manuscrit s'organise en quatre chapitres. Le premier présente les notions nécessaires à la compréhension de cette thèse, nous détaillons de manière plus précise les propriétés d'une mésophase colonnaire, ses applications potentielles ainsi que les différentes molécules

discotiques étudiées. Nous montrons alors pour un des matériaux discotiques utilisés une succession de phase atypique en montée en température, mise en évidence par des mesures de calorimétrie différentielle couplées à des analyses par diffraction des rayons X et de microscopie optique. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'étude de l'ancrage et de la stabilité des cristaux liquides colonnaires en géométrie de film mince supporté ouvert sur un substrat modèle et sur un substrat d'intérêt technologique. L'étude conjuguée du mouillage et de l'orientation du film de cristal liquide colonnaire nous a permis d'obtenir des résultats très encourageants pour l'utilisation future de ces matériaux dans des cellules photovoltaïques. Les premiers résultats concernant l'étude de l'orientation colonnaire pour un film confiné entre deux électrodes solides, dont une déposée par évaporation, sont également présentés. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques des composés discotiques. Une méthode basée principalement sur des mesures d'absorption d'un film mince ouvert de cristal liquide colonnaire à ancrage planaire uniaxe est présentée. Elle permet de déterminer le dichroïsme du film et surtout les deux indices optiques anisotropes complexes (indices de réfraction et coefficients d'extinction) caractéristiques du matériau discotique. Le quatrième chapitre s'intéresse à la dynamique du démouillage d'un film mince ouvert de cristal liquide colonnaire ainsi qu'à son état thermodynamiquement stable aux temps longs. Nous présentons alors les premiers résultats expérimentaux révélant la formation de gouttelettes anisotropes lors du démouillage de ce film mince ouvert.

Bibliographie

- [1] Reflets de la Physique, dossier photovoltaïque (décembre 2007).
- [2] <http://www.industrie.gouv.fr/energie/politiqu/synthese-loi-13-7-05.htm>
- [3] P. Barois, Techniques de l'ingénieur : Les Cristaux Liquides, réf : A1325.
- [4] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, Pramana **9**, 471 (1980).
- [5] H.T. Nguyen, C. Destrade, H. Gasparoux, Phys. Rev. Lett. A **72**, 251 (1979).
- [6] D. Adam, P. Schumacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, Nature **371**, 141 (1994).
- [7] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R.H. Friend, and J.D. MacKenzie, Science **293**, 1119 (2001).
- [8] G. Lüssem and J.H. Wendorff, Polym. Adv. Technol. **9**, 443 (1998).
- [9] S. Sergeyev, W. Pisula, and Y. H. Geerts, Chem. Soc. Rev. **36**, 1902 (2007).
- [10] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, and M. Tosoni, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 4832 (2007).
- [11] I.K. Iverson, S.M. Casey, W. Seo, S.-W. Tam-Chang, and B.A. Pindzola, Langmuir **18**, 3510 (2002).
- [12] E. Grelet and H. Bock, Europhys. Lett. **73**, 712 (2006).
- [13] P.-G. de Gennes, F. Brochart-Wyart, et D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (éd. Belin, 2005).
- [14] D. Van Effenterre, R. Ober, M.P. Valignat, and A.M. Cazabat, Phys. Rev. Lett. **87**, 125701 (2001).

Chapitre 1 : Présentation des matériaux étudiés

1	Définition des cristaux liquides.....	11
1.1	Classement et dénomination.....	12
1.2	Paramètre d'ordre orientationnel.....	13
1.3	Transition de phases	14
2	La mésophase colonnaire, définition et propriétés.....	15
2.1	Définition	15
2.2	Différentes phases cristallines liquides colonnaires.....	16
2.3	Comportement aux interfaces.....	18
2.4	Anisotropie de la mésophase colonnaire : relation structure / propriétés	18
2.4.1	Propriétés optiques anisotropes.....	18
2.4.2	Propriétés électroniques anisotropes	23
2.4.3	Absorption et températures de transition ajustables.....	25
3	Application des cristaux liquides colonnaires.....	28
3.1	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	29
3.2	Les dispositifs photovoltaïques organiques.....	31
3.2.1	Principe et avantages.....	31
3.2.2	Utilisation des cristaux liquides colonnaires pour le photovoltaïque.....	34
4	Composés discotiques étudiés : les molécules à cœur de pyrène (Py) et de benzopérylène (Bp) 37	
4.1	La molécule Py.....	37
4.1.1	Formule développée	37
4.1.2	Etudes structurales.....	38
4.2	La molécule Bp	39
4.2.1	Formule développée	39
4.2.2	Etudes structurales.....	40
	Bibliographie.....	56
	Annexe.....	59

Chapitre 1

Présentation des matériaux étudiés

Dans ce chapitre, nous présentons les notions nécessaires pour aborder l'étude des cristaux liquides colonnaires (CLcols). Certains aspects sont volontairement détaillés comme les relations propriétés – structure moléculaire d'un composé discotique, d'autres sont simplement mentionnés et donnent une idée des différentes applications possibles d'un cristal liquide colonnaire. Puis, nous présentons les différentes molécules discotiques étudiées ainsi que leurs caractéristiques.

1 Définition des cristaux liquides

Découverts il y a plus d'un siècle, les cristaux liquides constituent des états de la matière qui présentent un degré d'organisation plus important que celui de l'état liquide isotrope, où aucun ordre à longue portée n'existe, mais plus faible que celui de l'état cristallin [1]. Ces phases, appelées états mésomorphes, ont pour origine le caractère anisotrope des molécules qui les composent : bâtonnets (calamitiques), disques (discotiques) ou cônes. En effet, l'auto-organisation de ces molécules dans les phases cristallines liquides est gouvernée par l'anisotropie des forces inter-moléculaires mises en jeu entre les molécules. Ces forces sont principalement dispersives et d'origine stérique. Les mésophases présentent alors un ordre d'orientation et/ou de position à longue portée comme pour un solide, mais conservent un ordre de type liquide dans une direction spatiale au moins. Une conséquence immédiate est l'anisotropie de leurs propriétés (optiques, diélectriques, magnétiques ...). Cette anisotropie est généralement élevée, une biréfringence de 0.1 à 0.2 est par exemple courante dans les cristaux liquides nématiques [2]. L'existence d'un ordre liquide garantit par ailleurs le

caractère fluide des mésophases et dans une certaine mesure (selon la phase cristalline liquide) le basculement possible des axes optiques. Cette propriété est essentielle pour l'application des cristaux liquides aux afficheurs.

Les matériaux mésomorphes peuvent présenter des phases cristallines liquides selon deux paramètres [2] :

- La température : les matériaux appartenant à cette classe sont dits thermotropes et possèdent des propriétés cristallines liquides pour un certain intervalle de température.
- La concentration : les composés présentent une phase cristalline liquide pour une certaine gamme de concentration dans un solvant, comme les molécules amphiphiles dans l'eau. Ce sont les cristaux liquides lyotropes.

1.1 Classement et dénomination

Les différentes phases de cristaux liquides sont classées selon les symétries qu'elles possèdent puisque le degré d'organisation peut notamment être exprimé en termes de brisure de symétrie [3]. En effet, l'état liquide est caractérisé par une invariance par rapport à toutes transformations : translations, rotations, projections par rapport à un plan donné... A mesure que le système s'organise, par exemple en descente en température, il perd certaines de ses propriétés d'invariance. On peut illustrer ces transformations en prenant l'exemple d'une phase de molécules allongées (ellipsoïdes de révolution) :

- Dans la phase liquide isotrope (Figure 1 – (a)), les molécules sont désorganisées et peuvent prendre toutes les orientations et positions de l'espace avec une même probabilité.
- Dans la phase cristalline liquide dite nématique, les molécules sont alignées les unes par rapport aux autres selon une direction définie par le directeur $\mathbf{n}$ (Figure 1 – (b)). Le système n'est alors plus invariant au regard de certaines rotations ; celles autour d'un axe perpendiculaire à $\mathbf{n}$. Il reste néanmoins invariant pour les translations.
- Dans la phase smectique A, les molécules s'organisent en couches parallèles entre elles, en conservant un ordre de type liquide dans le plan perpendiculaire à la direction d'empilement (Figure 1 – (c)). Les molécules sont orientées selon l'axe d'empilement.

Cette phase n'est alors plus invariante pour toutes les translations sauf pour des translations discrètes (d'un multiple du pas smectique) le long de l'axe d'empilement.

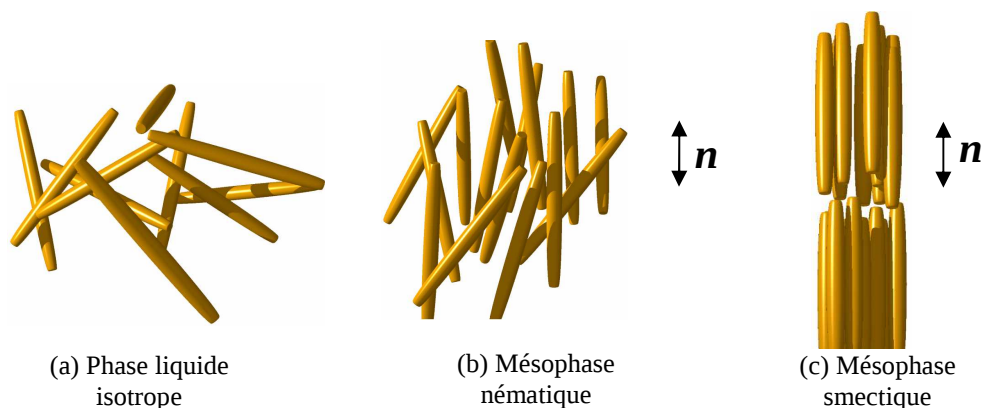


Figure 1 : Représentation schématique d'une phase liquide isotrope, d'une mésophase nématique et smectique A pour une molécule en forme de bâtonnet.

Ces phases cristallines liquides peuvent présenter un polymorphisme mésomorphe c'est-à-dire qu'une même substance peut avoir, en fonction de la température (ou de la concentration), différentes structures cristallines liquides [3].

1.2 Paramètre d'ordre orientationnel

Les mésophases possèdent toutes au minimum un ordre d'orientation à longue portée, de directeur n , défini selon la direction moyenne statistique de l'assemblée de molécules. Le paramètre d'ordre orientationnel, S , permet de quantifier le degré d'alignement des molécules dans la phase cristalline liquide étudiée. Soit θ l'angle que fait le grand axe d'une molécule quelconque avec le directeur n (Figure 2-a). Le paramètre d'ordre orientationnel est défini alors comme la moyenne du second polynôme de Legendre [4] :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \text{ avec } -\frac{1}{2} \leq S \leq 1 \quad \text{Eq. I - 1}$$

La présence de crochets signifie qu'il s'agit d'une valeur moyenne statistique sur toutes les valeurs possibles de θ , pour toutes les molécules de la mésophase.

Un ordre orientationnel parfait correspond au cas où toutes les molécules sont parfaitement parallèles à n (comme dans un cristal) : dans ce cas, $\theta = 0^\circ$ ce qui correspond à

$S = 1$ (Figure 2-b). Quand aucun ordre n'existe, c'est-à-dire quand toutes les orientations sont possibles dans l'espace tridimensionnel comme dans le cas d'un liquide, alors $S = 0$ (Figure 2-c). Le cas $S = -1/2$, soit $\theta = 90^\circ$, pour un cristal liquide, correspond à une couche de molécules dont l'axe principal est arrangé aléatoirement sur une surface plane, perpendiculaire à $\mathbf{n}$, et reste parallèle à cette surface (Figure 2-d) [4]. L'axe principal des molécules est dégénéré dans un même plan.

Le paramètre d'ordre décroît si la température augmente, représentant une évolution du système vers un état désordonné.

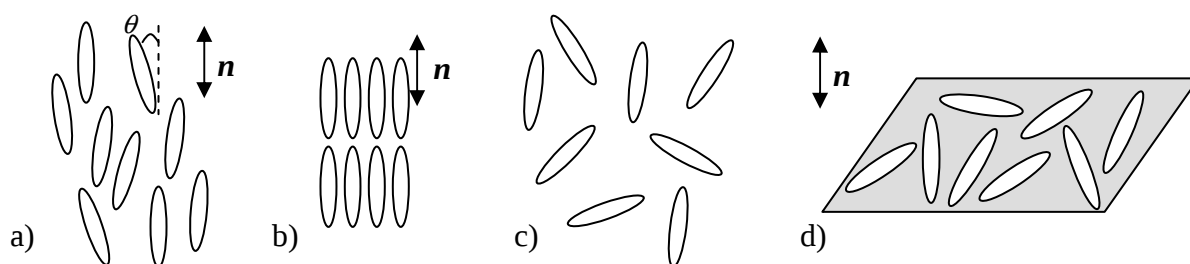


Figure 2 : Paramètre d'ordre orientationnel, S , pour différentes configurations des molécules : a) pour une phase nématique $-0.5 < S < 1$, b) pour un cristal (parfaitement ordonné) $S = 1$, c) pour une phase liquide isotrope (aucun ordre) $S = 0$ et d) $S = -1/2$.

1.3 Transition de phases

Le passage d'un système d'un état à un autre état possédant des propriétés d'invariance différentes est appelé transition de phases. Une transition de phases se caractérise par son ordre. On définit pour chaque transition un paramètre d'ordre. Ce dernier doit être nul dans l'une des phases et non nul dans l'autre. La variation du paramètre d'ordre se fait de manière continue pour une transition de phases du second ordre et discontinue pour une transition de phase du premier ordre.

Les transitions de phases observées dans cette étude sont toutes du premier ordre. En effet, par microscopie optique, une coexistence de phase est toujours observée pour les composés étudiés, avec la nucléation d'une phase dans l'autre à l'approche de la température de transition.

2 La mésophase colonnaire, définition et propriétés

Les molécules en forme de disque peuvent présenter un nouveau type de mésophase dite colonnaire.

2.1 Définition

Ces mésophases ont été découvertes en 1977 par l'équipe de Chandrasekhar. Les molécules présentant ce type de phase sont principalement en forme de disque (ou de planche) et s'empilent pour former des colonnes [3] (Figure 3). Elles sont souvent constituées d'un cœur aromatique, rigide, relié par des fonctions dipolaires (éthers, esters, amines,...) à des chaînes flexibles (Figure 12) [5]. Le cœur aromatique permet d'assurer la forme discoïde de la molécule alors que les chaînes aliphatiques flexibles confèrent le caractère liquide nécessaire à l'existence de la mésophase. L'axe principal de ce type de molécule est selon l'axe court du disque (perpendiculaire au plan du disque), contrairement aux molécules calamitiques classiques (bâtonnet, ellipsoïde), pour lesquelles il se trouve selon le grand axe de l'ellipsoïde. L'ordre de type liquide, caractéristique d'une phase cristalline liquide, est le long des colonnes. Les molécules y sont irrégulièrement espacées, autour d'une distance moyenne d'environ 3.5 Å. Leur axe principal peut être parallèle ou légèrement incliné d'un angle quelconque par rapport à l'axe des colonnes.

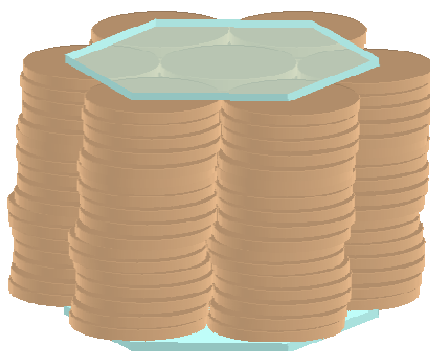


Figure 3 : Phase cristalline liquide colonnaire hexagonale formée de molécules discotiques.

2.2 Différentes phases cristallines liquides colonnaires

Les colonnes s'arrangent parallèlement entre elles pour former un réseau bidimensionnel qui peut être hexagonal, rectangle ou oblique (Figure 4) [3], [5]. La phase colonnaire peut alors être considérée comme un fluide unidimensionnel (1D) selon le grand axe des colonnes, mais présentant une structure cristalline bidimensionnelle (2D) dans le plan perpendiculaire aux colonnes.

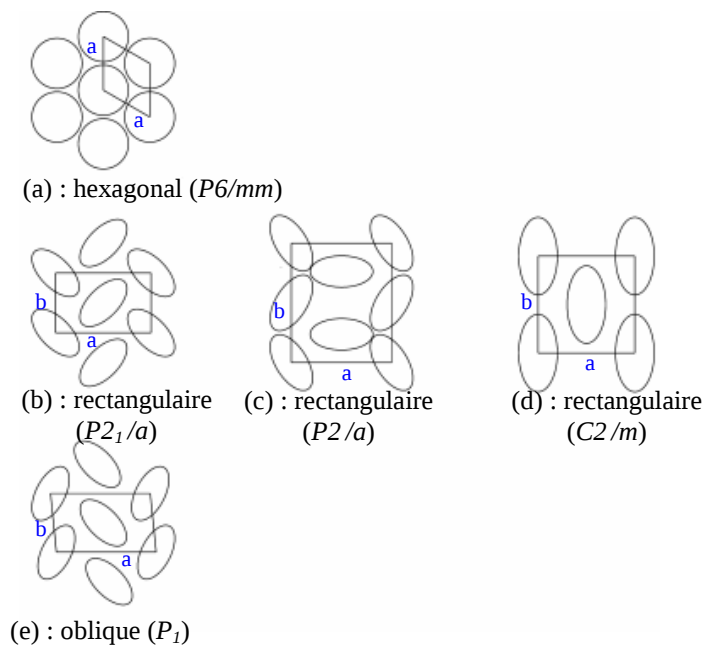
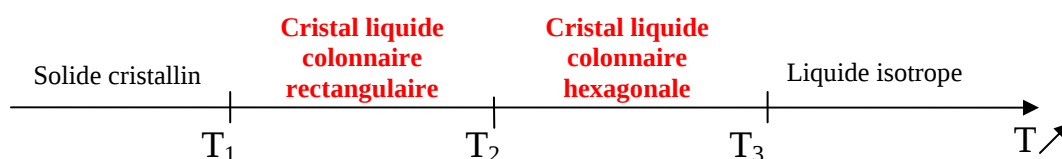


Figure 4 : Coupe bidimensionnelle des mailles hexagonale (a), rectangulaire (b-d) et oblique (e) d'une mésophase colonnaire. Les groupes de symétrie sont mentionnés entre parenthèses.

La symétrie de la mésophase colonnaire rectangulaire (ou oblique) est plus basse que celle de la mésophase colonnaire hexagonale, puisque des interactions cœur-cœur fortes sont nécessaires à sa formation. Ainsi, un composé thermotrope affichant une succession de mésophases colonnaires rectangulaire et hexagonale montrera cet enchaînement thermodynamique lors d'une croissance en température :



La symétrie présente dans la phase augmente plus on se rapproche de la température de transition en phase liquide isotrope.

Les molécules discotiques peuvent également présenter des phases cristallines liquides nématiques, mais de façon beaucoup plus rare. Deux types de mésophases nématiques sont envisageables [5], [10] :

- Une mésophase nématique de disques, où l'axe principal des molécules tend à s'aligner selon un directeur n (Figure 5-(a)). Il est très rare d'observer ce type de phase cristalline liquide expérimentalement.
- Une mésophase nématique pour laquelle le bloc unitaire n'est plus un disque mais une colonne. Dans ce cas, les molécules discotiques s'organisent en colonnes, et ces dernières ont alors tendance à s'aligner parallèlement à un directeur n (Figure 5-(b)). L'existence de cette mésophase nématique colonnaire est plus probable que la précédente.

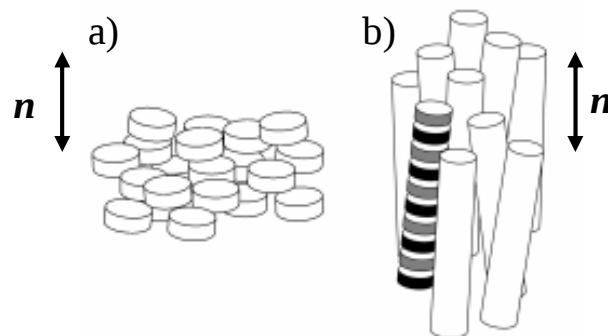


Figure 5 : Phases cristallines liquides nématiques possibles pour un composé discotique : (a) mésophase nématique dite discotique, (b) mésophase nématique de colonnes. Figure tirée de la référence [10].

On notera qu'on fait parfois la différence entre des phases cristallines liquides colonnaires dites ordonnées ou désordonnées, selon que l'empilement des molécules au sein des colonnes est très régulier ou que la distance entre molécules fluctue fortement. Nous ne faisons pas de distinction formelle entre ces deux catégories, nous considérons un ordre de type liquide le long des colonnes quelle que soit le type de phase.

2.3 Comportement aux interfaces

La présence d'une surface (solide ou liquide) limitant la mésophase colonnaire entraîne le choix d'une direction privilégiée du directeur, que l'on nomme ancrage. Les directions possibles de l'ancrage résultent d'une minimisation de l'énergie interfaciale par rapport à l'orientation des molécules. Elles dépendent à la fois du cristal liquide et de la surface considérée.

Trois orientations sont possibles pour un film de CLcol déposé sur un substrat (Figure 6) : l'orientation homéotrope où toutes les colonnes sont perpendiculaires au substrat, l'orientation planaire où les colonnes y sont parallèles, et enfin l'orientation hybride pour laquelle les colonnes sont parallèles à l'interface solide pour terminer perpendiculaires à l'interface avec l'air.

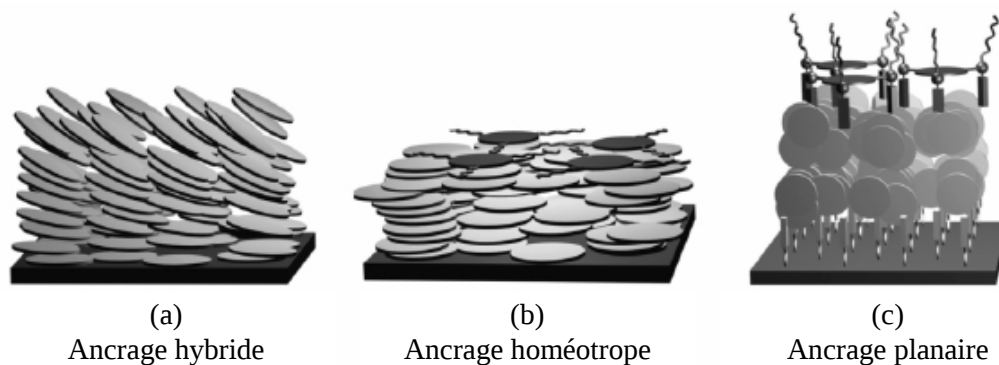


Figure 6 : Schéma des différents ancrages possibles pour un cristal liquide colonnaire nématique déposé sur un substrat solide.

2.4 Anisotropie de la mésophase colonnaire : relation structure / propriétés

L'organisation sous forme de colonne confère à ces matériaux des propriétés anisotropes très intéressantes, aussi bien optiques qu'électroniques.

2.4.1 Propriétés optiques anisotropes

Les mésophases colonnaires hexagonales sont des phases optiquement uniaxes, d'axe optique parallèle aux colonnes [6].

Elles sont caractérisées par deux indices optiques complexes (Figure 7), l'indice extraordinaire principal $\tilde{n}_e$ parallèle à l'axe optique et défini par :

$$\tilde{n}_e(\lambda) = n_e(\lambda) + ik_e(\lambda) \quad \text{Eq. I - 2}$$

et l'indice ordinaire principal $\tilde{n}_o$ perpendiculaire à l'axe optique défini par :

$$\tilde{n}_o(\lambda) = n_o(\lambda) + ik_o(\lambda) \quad \text{Eq. I - 3}$$

avec λ la longueur d'onde de la lumière incidente [7].

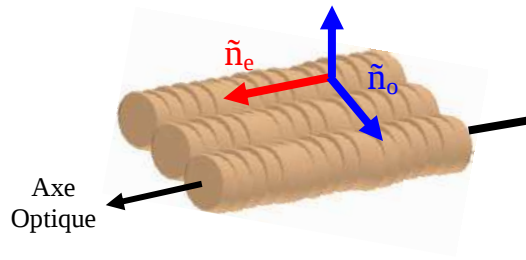


Figure 7: Représentation des indices optiques selon les colonnes d'un cristal liquide colonnaire hexagonal. L'axe optique est parallèle aux colonnes.

La partie réelle, n_e et n_o , appelée indice de réfraction du matériau est définie comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide, c , sur la vitesse de la lumière dans le milieu considéré, v ($n_o = \frac{c}{v_o}$ pour l'onde ordinaire et $n_e = \frac{c}{v_e}$ pour l'onde extraordinaire). La partie complexe, k_e et k_o , définie comme le coefficient d'extinction, représente la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le milieu. Les matériaux transparents possèdent donc un coefficient d'extinction faible contrairement aux composés opaques.

2.4.1.1 Biréfringence

Pour un tel matériau, une lumière incidente polarisée linéairement se sépare en deux ondes pendant sa traversée : l'onde extraordinaire et ordinaire, respectivement polarisées parallèlement et perpendiculairement au plan contenant l'axe optique et la direction de

propagation. Ces dernières ne vont pas se propager à la même vitesse lors de la traversée l'échantillon. Ainsi, à la sortie de l'échantillon les deux ondes sont déphasées de :

$$\Delta\varphi(\lambda) = \frac{2\pi \cdot e}{\lambda} (n_e(\lambda) - n_o(\lambda)) \quad \text{Eq. I - 4}$$

avec e l'épaisseur de l'échantillon [8]. Si ce matériau est placé entre polariseurs croisés, une intensité lumineuse fonction de λ et de e sera observée à la sortie de l'analyseur et selon ces paramètres, des couleurs brillantes et irisées apparaîtront. La biréfringence principale est alors définie comme :

$$\Delta n(\lambda) = n_e(\lambda) - n_o(\lambda). \quad \text{Eq. I - 5}$$

- *Identification optique des différents ancrages*

Grâce au caractère biréfringent des cristaux liquides colonnaires, il est possible de distinguer au microscope optique polarisant l'ancrage homéotrope des deux autres types d'alignement, planaire et hybride (Figure 8).

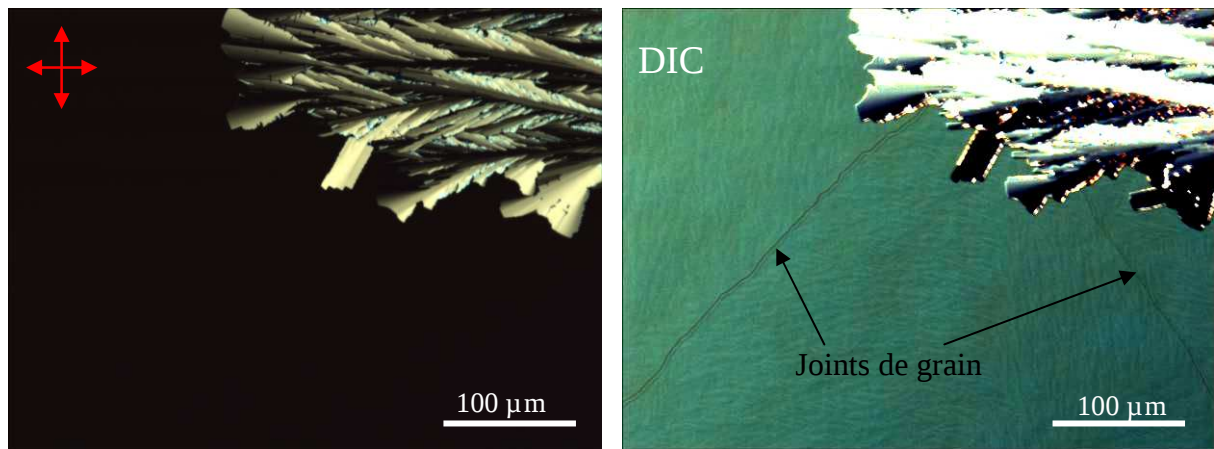


Figure 8 : Clichés de microscopie optique d'un film mince supporté ouvert de CLcol hexagonal. La photo de gauche prise entre polariseurs croisés montre deux zones : la première en haut à droite biréfringente et donc présentant un ancrage planaire, la deuxième non biréfringente et par conséquent possédant une orientation homéotrope. La photo de droite, prise en contraste interférentiel différentiel, permet de visualiser la zone homéotrope à l'aide de joints de grains.

Pour un film orienté de manière homéotrope, l'axe optique de l'échantillon est parallèle au vecteur d'onde de la lumière incidente. Dans ce cas, l'onde lumineuse incidente, polarisée linéairement, ne sera sensible qu'à l'indice optique complexe ordinaire $\tilde{n}_o$, et l'échantillon homéotrope se comporte alors comme un milieu isotrope. Par conséquent, l'ancrage

homéotrope apparaît noir entre polariseurs croisés. Au contraire, pour un ancrage planaire, l'axe optique de l'échantillon est dans le plan de polarisation de la lumière incidente. Le faisceau lumineux subira donc un déphasage $\Delta\phi(\lambda)$ (Eq. I - 4) et l'échantillon apparaîtra coloré (biréfringent) entre polariseur et analyseur croisés. Pour cette même raison, une orientation hybride, où il existe une projection non nulle de l'axe optique dans le plan de polarisation, affichera également une biréfringence entre polariseurs croisés.

- *Textures classiques des mésophases colonnaires à symétrie hexagonale*

Chaque mésophase déposée en film présente une allure caractéristique de sa structure, liée à la distribution de son axe optique, définie comme sa texture. Elle résulte de l'élasticité de la mésophase associée à la présence de défauts et aux comportements à l'interface avec le substrat. Entre polariseurs croisés, les modulations de la biréfringence permettent de mettre en évidence certaines de ces textures.

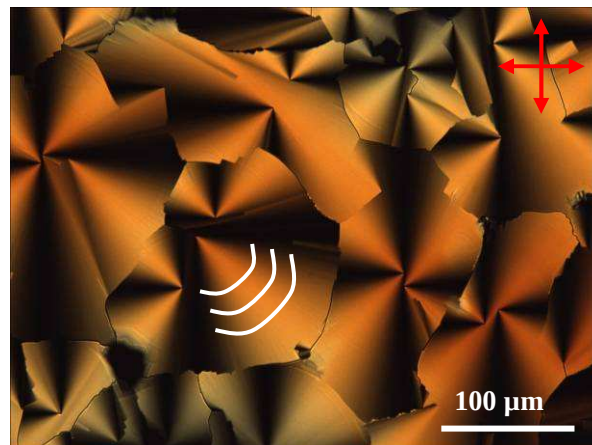


Figure 9 : Texture classique en éventail d'un film mince supporté ouvert de CLcol hexagonal observée entre polariseurs croisés. Les lignes blanches représentent schématiquement les colonnes courbées à l'intérieur des éventails.

Pour les mésophases colonnaires hexagonales déposées en film mince et présentant un ancrage planaire, la texture caractéristique observée en microscopie optique polarisée est dite en éventail (Figure 9) [6]. Ces structures sont biréfringentes et généralement appelées domaines développables, notion introduite par Y. Bouligand [9]. Elles ressemblent aux coniques focales observées dans les cristaux liquides smectiques. Dans cette configuration, les colonnes sont courbées sans déformation du réseau hexagonal, et sont parallèles au substrat. Chaque éventail constitue un domaine où les colonnes sont en première approximation en développante de cercle. Elles sont centrées sur le point de convergence de la croix noire

observée entre polariseurs croisés. Le centre de chaque éventail contient la surface Σ où l'énergie diverge : c'est le cœur du domaine où se situe un défaut topologique de type dislocation. La croix noire observée dans chaque domaine, dite « croix de malte », correspond aux endroits où les colonnes courbées sont parallèles aux axes des polariseurs.

La texture caractéristique d'un ancrage homéotrope pour un CLcol hexagonal est dendritique, de symétrie six et non biréfringente [10]. Elle est observable en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (Figure 10).

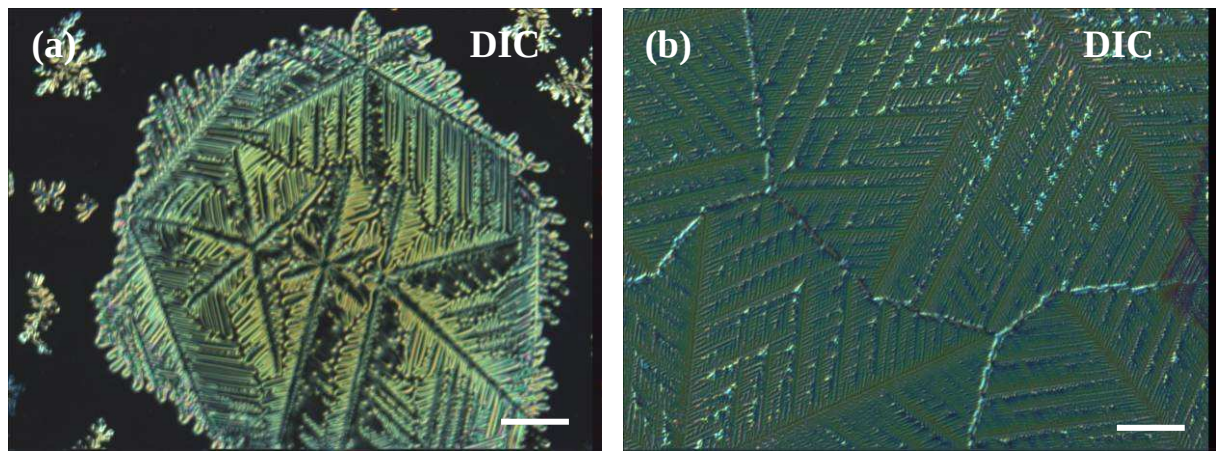


Figure 10 : Texture dendritique classique observée en microscopie optique à contraste interférentiel différentiel, pour un CLcol hexagonal présentant un ancrage homéotrope dans une goutte libre (a) et en film mince ouvert (b). La barre d'échelle représente 200 μm pour le cliché (a) et 100 μm pour le cliché (b).

2.4.1.2 Dichroïsme

Si la partie réelle des indices optiques affecte la vitesse de propagation de la lumière, sa partie imaginaire est reliée à l'absorbance du matériau. Ce phénomène est lié à une absorption sélective de différentes longueurs d'onde, lorsque l'orientation de la polarisation de la lumière change par rapport à l'axe optique d'un échantillon uniaxe. On parle de dichroïsme linéaire. Le dichroïsme étant lié à la polarisation de la lumière incidente, il n'est pas apparent quand l'échantillon est éclairé en lumière naturelle non polarisée. Sa caractérisation est obtenue par mesure de l'absorbance optique sur un spectrophotomètre optique équipé d'une source de lumière polarisée. Il est alors quantifié par le rapport dichroïque A_{DO} [11] :

$$A_{DO}(\lambda) = \frac{A_{\perp}(\lambda)}{A_{\parallel}(\lambda)} \quad \text{Eq. I - 6}$$

$A_{//}$ et $A_{\perp}$ représente respectivement l'absorption mesurée pour une lumière polarisée parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique de l'échantillon uniaxe. Cette propriété est potentiellement intéressante pour la réalisation de polariseurs à base de CLcol. Notons que les polariseurs photographiques classiques, utilisés pour la microscopie, ont des rapports dichroïques tels qu'ils transmettent en quasi totalité la lumière selon un axe et moins de 1% selon la direction perpendiculaire à cet axe, c'est-à-dire $A_{DO} \geq 100$.

2.4.2 Propriétés électroniques anisotropes

Découvertes dans les années 90, les propriétés électroniques de ces matériaux en font de très bons candidats pour être utilisés en tant que couche active dans différents dispositifs optoélectroniques [12], comme les cellules photovoltaïques [13], mais aussi les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) [14] et les OFETs (Organic Field Effect Transistors) [15].

2.4.2.1 Mobilité des porteurs de charges

La faible distance inter-moléculaire au sein d'une colonne entraîne un bon recouvrement entre les orbitales π des molécules, ce qui assure une bonne mobilité des porteurs de charge, μ , et des excitons le long du grand axe des colonnes. Ainsi, en phase cristalline liquide colonnaire, la mobilité peut atteindre des valeurs de : $\mu = 0.2 - 1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et la longueur de diffusion des excitons, L_D , des valeurs proches de 70 nm [16]. Ces valeurs sont bien supérieures à celles d'autres matériaux organiques tels que les polymères conjugués. Tout comme pour les propriétés optiques, ces propriétés de transport de charges sont anisotropes. Boden *et al.* ont caractérisé cette anisotropie en mesurant une mobilité environ 10^3 fois plus élevée le long des colonnes que dans la direction perpendiculaire [17]. Ceci s'explique par le fait que les parties des molécules en contact entre les colonnes sont les chaînes aliphatiques, qui sont isolantes électriquement, et aussi par la différence entre la distance qui sépare deux molécules empilées dans la même colonne (3 à 4 Å) et celle qui existe entre deux colonnes adjacentes (20 Å).

Par ingénierie moléculaire, il est possible de jouer sur la mobilité des porteurs de charges de ces mésophases. En effet, cette dernière est fortement liée à la taille du cœur

aromatique de la molécule [18] et à l'ordre existant dans la mésophase colonnaire [19]. Plus la taille du cœur est grande, plus le nombre d'électrons délocalisés disponibles pour la conduction est important, mais aussi meilleur est le recouvrement orbitalaire entre les molécules dans les colonnes. Les interactions π - π sont favorisées, ce qui a pour conséquence de faciliter le transport de charges. Ainsi, Van den Craats *et al.* ont atteint des mobilités de charges d'environ $\mu = 0.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour leur composé discotique à cœur d'hexabenzocoronène en phase cristalline liquide colonnaire hexagonale [20]. En revanche, les dérivés du triphénylène, de cœur aromatique plus petit (Figure 11) possède une mobilité de $\mu = 10^{-3}$ à $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ en mésophase colonnaire hexagonale [19]. La taille du cœur aromatique fixe la limite haute de la mobilité des porteurs de charges [21]. Cette dernière varie également selon la nature de la mésophase colonnaire (rectangulaire, hexagonale ou oblique). Plus la mésophase sera ordonnée et se rapprochera d'une phase cristalline, et plus la mobilité sera importante (meilleur sera le recouvrement des orbitales π). Des mesures ont ainsi été réalisées sur un composé à cœur de triphénylène, en le refroidissant à partir de sa phase liquide isotrope ($T = 93^\circ\text{C}$) jusqu'à sa phase cristalline ($T = 40^\circ\text{C}$) [19]. Quand la température diminue la nature des phases change et s'ordonne de plus en plus. On constate alors que la mobilité augmente (Figure 11).

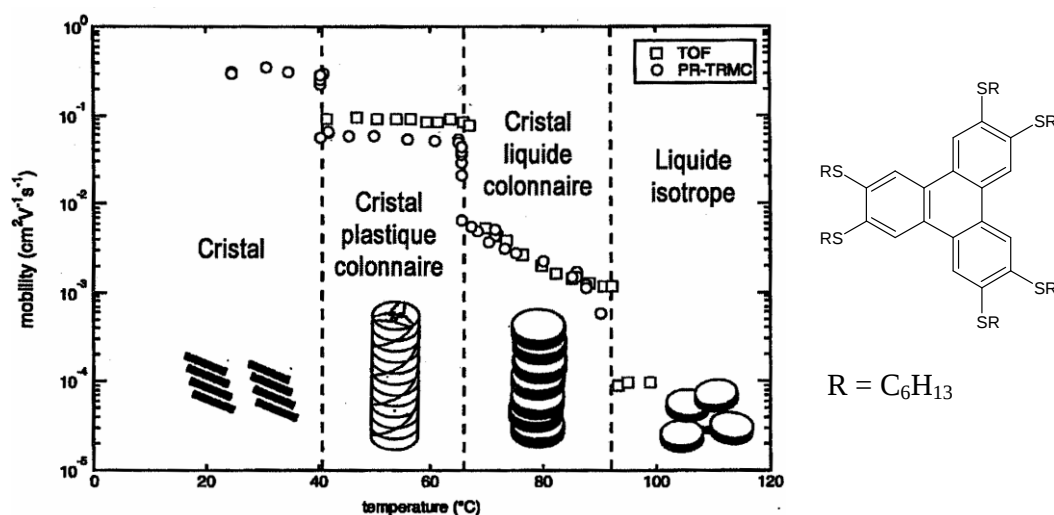


Figure 11 : Mobilité de charges à différente température et donc dans différentes phases pour le composé représenté à droite, à cœur de triphénylène. Figure tirée de la référence [19].

La conduction des charges le long d'une colonne peut également être améliorée en jouant sur la nature des groupements connecteurs reliant le cœur aromatique aux chaînes

aliphatiques [16]. En effet ces derniers jouent sur l'ordre supramoléculaire. Ils peuvent en créant des interactions moléculaires non-covalentes (liaison hydrogène ...), diminuer la distance entre deux molécules au sein d'une colonne et par conséquent améliorer l'efficacité du transport de charges.

2.4.2.2 Caractère donneur ou accepteur

La nature des groupements connecteurs permet également de jouer sur le caractère donneur ou accepteur de la molécule. Une molécule discotique sans chaînes présente naturellement un caractère donneur du fait de la délocalisation des électrons dans les noyaux benzéniques. Ainsi, de nombreux CLcols de type donneur existent, la plupart à base de groupements connecteurs polaires éthers. Les CLcols de type accepteur sont plus rares. Ils sont obtenus en utilisant des groupements connecteurs de type imide ou ester qui ont pour rôle d'appauvrir le cœur en électrons (Figure 12) [22].

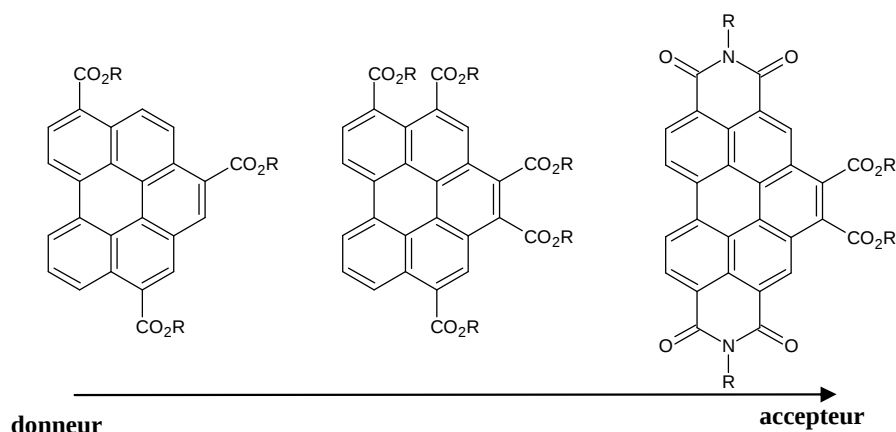


Figure 12 : Evolution du caractère donneur et accepteur en fonction du nombre et de la nature des groupements polaires reliant le cœur aromatique aux chaînes aliphatiques.

2.4.3 Absorption et températures de transition ajustables

Pour être utilisés dans des dispositifs électroniques ou optiques, les CLcols doivent présenter d'autres propriétés qu'une bonne mobilité des porteurs de charges. Afin de pouvoir bénéficier des propriétés intéressantes de ces mésophases, d'autres conditions s'imposent : la réalisation de couches minces nécessite par exemple que le composé discotique soit soluble

dans un solvant pour le dépôt par spin-coating ou qu'il soit sublimable pour être déposé par évaporation sous vide.

2.4.3.1 Bandes d'absorption

Pour certaines applications, les molécules doivent absorber dans le spectre solaire (cellule photovoltaïque, polariseur) ou émettre dans le visible (OLED). Par ingénierie moléculaire, il est également possible de contrôler ces propriétés. En effet, la taille du cœur permet de jouer sur la zone d'absorption ou d'émission du composé colonnaire [16], [23], [24]. Le pic d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde si la taille du cœur augmente (Figure 13). L'ajustement possible de la bande d'absorption est une propriété très intéressante de ces molécules discotiques. Elle permet d'envisager la réalisation de composés colonnaires transparents, absorbants uniquement dans la partie infra-rouge du spectre solaire [25], afin de produire des dispositifs photovoltaïques transparents par exemple.

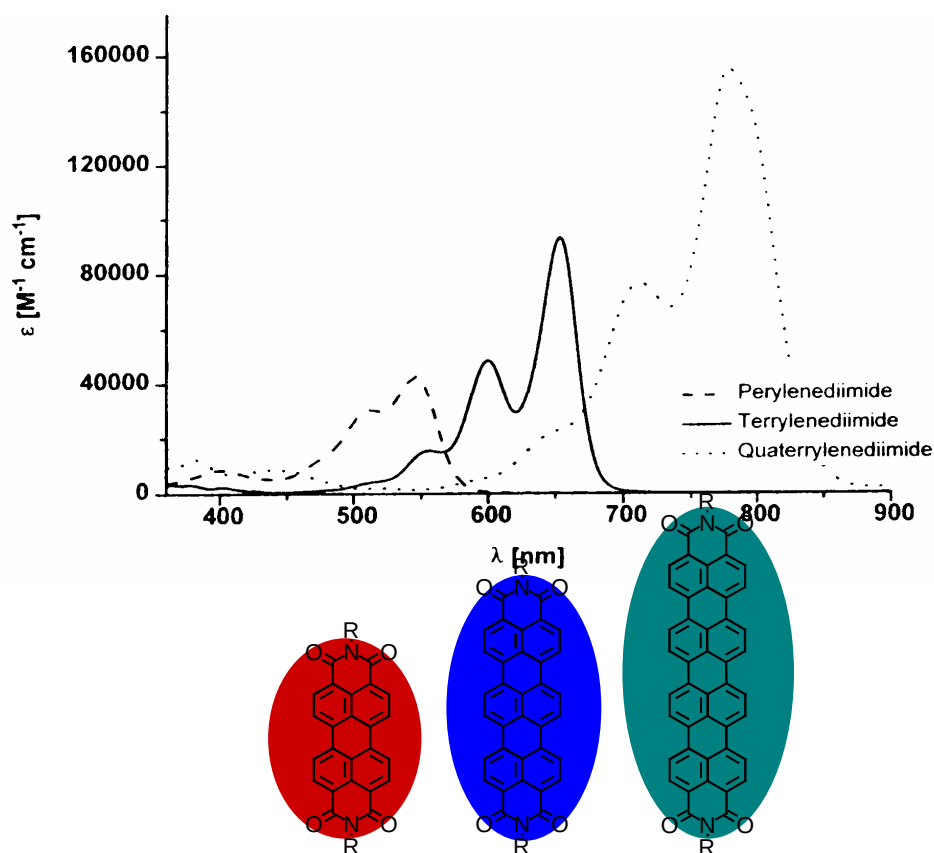


Figure 13 : Influence de la taille du cœur aromatique sur les propriétés d'absorption d'une famille de cristaux liquides colonnaires. Plus le cœur est de taille importante, plus l'absorption de la molécule est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Figure inspirée de la référence [24].

2.4.3.2 Températures de transitions

Pour faciliter l'étude des CLcols, la température de clarification des molécules doit être basse afin de réaliser les traitements thermiques nécessaires pour le contrôle de leur orientation. Il est de plus préférable que le composé soit CLcol hexagonal à *température ambiante* (T_{amb}). Nous avons vu qu'augmenter la taille du cœur favorise la mobilité de charge. Cependant, un cœur aromatique de grande taille favorise également les températures de clarification hautes ($T_{CLcol-iso}$) (Figure 14).

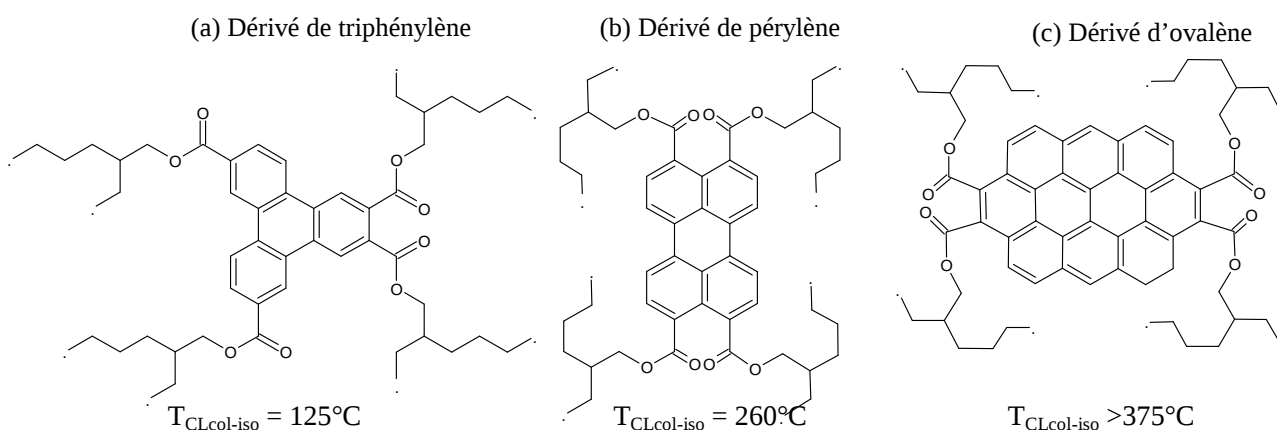


Figure 14 : Molécules à cœurs aromatiques différents mais mêmes ramifications (tétra ester ethylhexyles), présentant une phase CLcol hexagonale à T_{amb} . Figure tirée de la référence [27].

Pour palier l'effet défavorable de la taille du cœur sur la température $T_{CLcol-iso}$, et obtenir un CLcol à T_{amb} , il est possible de jouer sur la taille et la ramification des chaînes latérales (alkyles) [16], [26], [27]. L'augmentation de la longueur des chaînes alkyles diminue la température de clarification. La température de transition cristal (K) – CLcol diminue également avec la longueur des chaînes jusqu'à atteindre un minimum, puis elle réaugmente de nouveau traduisant la tendance des chaînes alkyles à cristalliser [16]. Par conséquent, modifier la longueur de chaînes n'est parfois pas suffisant pour contrôler les températures de transition.

L'autre possibilité consiste à ramifier les chaînes latérales, ce qui permet de diminuer ces dernières plus facilement. Bock *et al.* ont montré qu'il était possible d'obtenir un composé CLcol à température ambiante de manière plus efficace en ramifiant les chaînes aliphatiques plutôt qu'en les rallongeant (Figure 15) [26]. La ramification des chaînes aliphatiques facilite l'apparition d'une phase cristalline liquide car le composé obtenu après synthèse est souvent

un mélange racémique¹ de molécules et le CLcol n'est plus un corps pur au sens thermodynamique du terme.

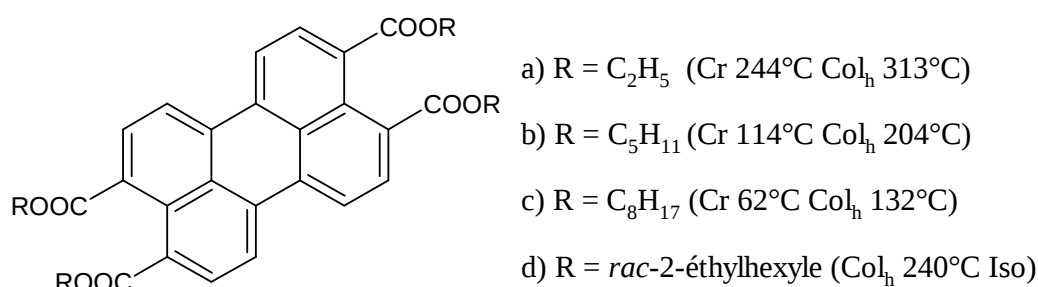


Figure 15 : Evolution des températures de transition K – CLcol en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques. Après ramification le composé affiche une mésophase colonnaire à température ambiante.

En contrepartie, augmenter les ramifications ou les longueurs de chaînes diminue le rapport surface active (cœur aromatique conducteur) sur surface inactive (chaînes aliphatiques isolantes). Il est alors possible que le rendement d'un dispositif de surface donnée diminue de ce fait.

Nous devons retenir de ce bref aperçu que les propriétés physiques des mésophases colonnaires sont intrinsèquement liées à la structure de la molécule. Il est alors possible par ingénierie moléculaire de produire, par principe au moins, une molécule aux propriétés idéalement adaptées à l'application qui lui est destinée.

3 Application des cristaux liquides colonnaires

Les mésophases colonnaires ont des domaines d'applications bien différents de ceux des cristaux liquides nématiques calamitiques classiques. Il est par exemple difficilement envisageable de les utiliser comme couche active dans les écrans LCD (Liquid Crystal Display). Ce sont en effet des molécules qui la plupart du temps ne possèdent pas de moment dipolaire fort et ont une forte viscosité (texture de pâte à modeler). Par conséquent, il est très

¹La ramification des chaînes, par exemple les chaînes éthylhexyles, fait apparaître des carbones chiraux.

difficile, voire impossible de les aligner sous champ électrique. De plus le temps de relaxation, c'est-à-dire le temps nécessaire pour passer d'un ancrage planaire à un ancrage homéotrope, est beaucoup trop lent par rapport à celui des mésophases nématiques ou smectiques.

Ces phases ont cependant trouvé un nouveau domaine d'application au sein des afficheurs LCD. En effet, le problème majeur de ce type d'écran est l'angle de vue, c'est-à-dire que le contraste, la précision et la qualité des images ne seront visibles que pour un certain angle d'observation. Ces effets peuvent être atténués par l'utilisation d'une couche de compensation de biréfringence négative. Les CLcols constituent alors de bons candidats puisque ces phases affichent une biréfringence fortement négative (cf. chapitre 3). L'entreprise Fuji a ainsi commercialisé un film compensateur basé sur des molécules discotiques à cœur de triphénylène [21].

Même si les films compensateurs des écrans LCD constituent pour l'instant la seule application commerciale des CLcols, d'autres applications dans le domaine de l'optoélectronique sont envisageables, notamment pour les polariseurs organiques, le photovoltaïque organique, les OLEDs et OFETS [21]. Nous nous concentrerons ici sur l'application photovoltaïque.

3.1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un milieu semi-conducteur (le plus souvent) de charges électriques positives et négatives [29]. Ce milieu comporte deux matériaux, l'un présentant un excès d'électron et l'autre un déficit en électron (excès de trou), dit respectivement de type n et p . Lorsqu'ils sont mis en contact, les électrons en excès du matériau n , proche de la jonction, diffusent dans le matériau p et se recombinent avec les trous. Ainsi, la zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement chargée p négativement, pour des zones près de la jonction des deux matériaux. L'ensemble forme la zone de charge d'espace (ZCE). Il se crée alors un champ électrique entre ces deux zones, dans la ZCE, qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p . C'est la définition de la jonction p/n . Ce

champ électrique fait de la ZCE une diode, qui ne permet le passage du courant que dans un sens : les électrons peuvent passer de la région p vers la région n , mais pas en sens inverse ; inversement les trous ne passent que de n vers p .

Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur sont absorbés et font passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron laisse un trou capable de se mouvoir. Sous l'effet du champ électrique de la jonction p/n , les deux charges partent chacune à l'opposé : l'électron vers la zone n et le trou vers la zone p . Ce phénomène est le plus efficace dans, ou à proximité, de la ZCE. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons accumulés dans la zone n rejoignent les trous accumulés dans la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (Figure 16).

En résumé : une cellule photovoltaïque est un générateur électrique auquel on a adjoint une diode.

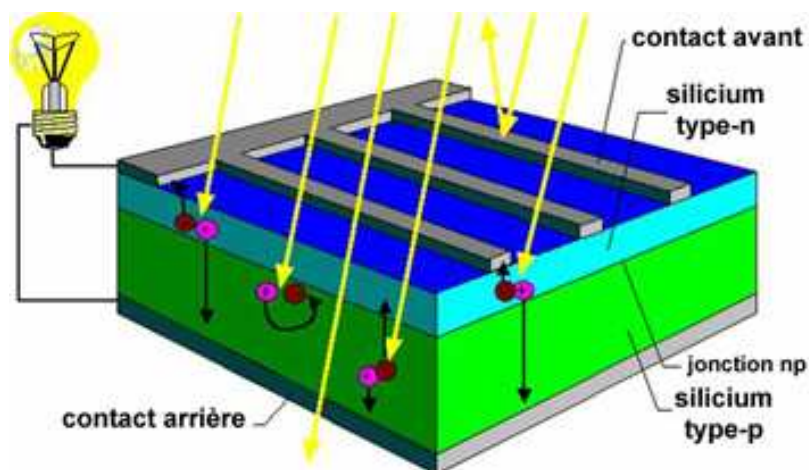


Figure 16 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à base de silicium (photo tirée du site Internet du CNRS²).

- *Cellules photovoltaïques inorganiques à base de silicium*

Le silicium employé aujourd'hui dans la plupart des cellules solaires a été choisi pour sa bonne conduction, sa large bande d'absorption dans le visible, mais aussi pour sa facilité à être dopé de type aussi bien n que p . De plus, pour ce matériau, des techniques de purification

² www2.cnrs.fr/presse/thema/340.htm.

efficaces ont pu être développées notamment par l'industrie de la microélectronique. Il est en effet nécessaire d'avoir le matériau le plus pur possible afin d'éviter au maximum les pièges à charges [29]. Les cellules solaires à base de silicium sont donc constituées d'une couche de silicium dopée n et d'une dopée p . La production de telles cellules photovoltaïques nécessite de l'énergie, et on estime qu'un module en silicium polycristallin doit fonctionner environ 2 à 3 ans pour produire l'énergie qui a été nécessaire à sa fabrication [30] et jusque 5 à 7 ans pour une cellule en silicium monocristallin.

Les produits commerciaux actuels à base de silicium offrent des rendements allant de 6 à 20%. On peut citer en particulier la combinaison du silicium cristallin et amorphe qui a permis le record actuel en rendement pour des technologies simples de 22,3% [31].

De nombreuses filières ont été expérimentées dans les trente dernières années dans l'espoir de découvrir le matériau qui permettrait la meilleure performance économique. Aujourd'hui encore, la compétition est forte entre la filière historique du silicium cristallin, largement dominante avec plus de 90% de part du marché, et un nombre restreint d'autres filières, parmi lesquelles plusieurs matériaux en couches minces [32]. La limite théorique du rendement de conversion énergétique se situe au-delà de 80% et n'est pas, a priori, hors d'atteinte. Les records de laboratoire le rappellent régulièrement, tel celui de 40,7% récemment obtenu aux USA grâce à des cellules utilisant des concentrateurs solaires, mais hélas trop complexes pour une utilisation commune [32].

3.2 Les dispositifs photovoltaïques organiques

3.2.1 Principe et avantages

Les cellules photovoltaïques organiques sont composées non pas de semi-conducteurs inorganiques dopés tel que le silicium mais de "semi-conducteurs" organiques. Apparues dans la fin des années 1980, elles constituent une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, sans conteste la principale barrière de cette technologie. Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient en effet du faible coût des semi-conducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication (évaporation sous vide, tournette, jet d'encre...). Pouvant utiliser comme substrat

du plastique (PMMA ...), elles offrent la perspective d'une production en continu (roll-to-roll) qui permettrait enfin l'accès à des panneaux solaires à un prix raisonnable [33].

Elles sont généralement fabriquées sur un substrat transparent recouvert d'ITO (oxyde d'indium et d'étain). Cet oxyde est quasi transparent en couche mince dans le visible et possède une bonne conductivité électrique. Ces propriétés lui permettent de pouvoir être utilisé en tant qu'électrode (anode) du dispositif. Le substrat transparent est le plus souvent du verre, qui peut être remplacé par du plastique souple, ce qui permet d'envisager la réalisation de cellules solaires plastiques enroulables, pliables et pourquoi pas intégrables à des textiles. Elles mettent en œuvre deux types de matériaux organiques qui ont des électronégativités différentes. Le plus avide d'électrons est qualifié d'accepteur et celui qui cède facilement des électrons est appelé donneur. On ne parle pas de type p ou n car ce caractère est déterminé par la nature des dopants. Dans la classe des organiques, les matériaux ne sont que très rarement dopés, par conséquent on parle de matériau de type donneur (d) ou accepteur (a). C'est une différence avec les cellules en silicium. On distingue dans les semi-conducteurs organiques les polymères, qui se déposent par spin-coating, des petites molécules déposées elles par thermo-évaporation (ou spin-coating également). Les rendements atteignent aujourd'hui les 6% en laboratoire. Des modèles basés sur les matériaux et les technologies actuelles utilisés montrent qu'un rendement de 10% est envisageable à moyen terme [33].

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique est en principe semblable à celui décrit auparavant mais il est nécessaire de rajouter une étape dans la conversion photovoltaïque :

- *Absorption des photons*

L'absorbance des matériaux organiques est égale au produit du coefficient d'absorption des matériaux par la distance d'interaction l de la lumière dans le matériau (égale à l'épaisseur des couches pour des rayons lumineux perpendiculaires au plan des films). L'indice de réfraction de ces matériaux organiques est souvent inférieur à 2 de sorte que leur coefficient de réflexion est faible. Leur coefficient d'absorption peut quant à lui être élevé, et est contrôlable par ingénierie moléculaire (§2.4.3.1). Ainsi, l'épaisseur de la couche doit être suffisamment grande pour que toute la lumière soit absorbée au travers de la cellule. Contrairement au silicium, l'absorption du photon ne donne pas immédiatement des charges séparées. Dans le cas du silicium, l'absorption du photon entraîne l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui crée une charge négative libre vis-

à-vis de sa contrepartie positive. Dans les cellules organiques, le processus d'absorption qui se traduit par l'excitation d'un électron du HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers le LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (Figure 17) crée une paire électron-trou, appelée exciton, qu'il est nécessaire de dissocier.

- *Diffusion des excitons*

Les excitons produits ont une durée de vie très courte, de l'ordre de la nanoseconde. Ils se recombinent donc rapidement. Pendant leur durée de vie, ils diffusent sur une longueur L_D dont la valeur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les matériaux organiques. Les excitons ont besoin d'atteindre la jonction d/a où règne un champ électrique capable de les dissocier en charges libres. Ainsi, pour que les excitons puissent atteindre la jonction, il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure à L_D de cette interface. Par conséquent, l'épaisseur des couches de ces matériaux conducteurs organiques doit être un compromis entre l'absorption et la longueur de diffusion des excitons.

De plus, pour que la paire électron-trou soit dissociée, il est nécessaire que l'énergie de l'ensemble des charges dissociées soit plus petite que celle de l'exciton. Ceci impose des conditions sur les niveaux HOMO et LUMO des deux matériaux. La Figure 17 représente le diagramme énergétique typique d'une cellule solaire organique [10].

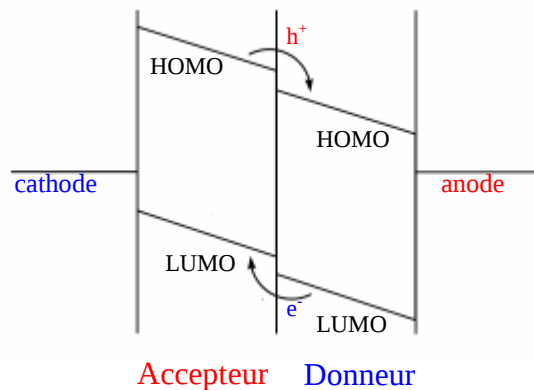


Figure 17 : Diagramme énergétique d'une cellule solaire organique illustrant la séparation et le transport de charges jusqu'aux électrodes.

- *Transport des charges*

Une fois dissociés, les porteurs de charges doivent rejoindre les électrodes. Pour cela les mobilités de charges des matériaux organiques doivent être supérieures à $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour des épaisseurs de films de 100 nm [33]. De plus, il est important que leur valeur soit voisine

dans les deux matériaux afin que les charges n'arrivent pas plus vite à l'une des deux électrodes. La mobilité dans un matériau organique dépend principalement des pièges présents dans ce matériau (impuretés, structure...) et de la différence entre le HOMO et le LUMO.

Par ingénierie moléculaire, il est possible de créer des molécules répondant aux critères nécessaires pour réaliser une cellule photovoltaïque organique et de privilégier certaines caractéristiques comme par exemple l'absorption. De plus, il est également possible de créer de nouveaux types de cellule (autre que la bicouche simple). En contrôlant la morphologie de la bicouche par voie physico-chimique, on peut espérer maximiser la zone de contact entre les matériaux donneur et accepteur et donc augmenter le rendement de la cellule : on parle alors de cellules interdigitées (Figure 18).

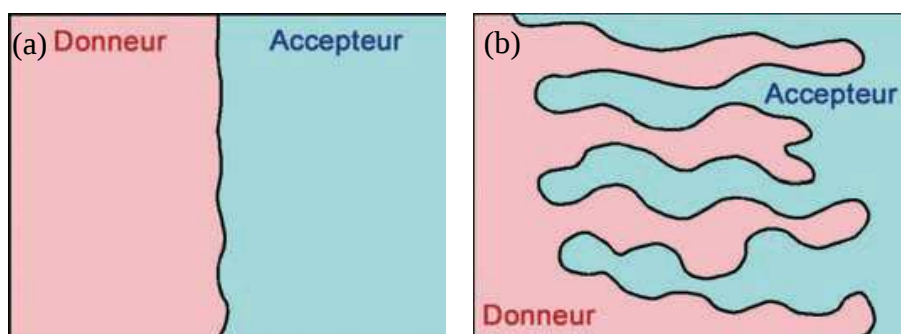


Figure 18 : Deux types de jonctions possibles pour une cellule solaire organique : (a) une bicouche simple et (b) une cellule interdigitée. Les interfaces interdigitées (à droite) sont difficiles à obtenir mais dans cette configuration, la zone de contact donneur – accepteur est maximisée et l'exciton créé doit parcourir une distance moindre pour rejoindre cette jonction. Par conséquent le rendement est augmenté. Figure tirée de la référence [33].

3.2.2 Utilisation des cristaux liquides colonnaires pour le photovoltaïque

Aux vues des différentes propriétés des mésophases colonnaires recensées au paragraphe 2.4.2 et de ces différentes considérations, les CLcols à molécules discotiques sont de très bons candidats pour être utilisés en tant que couche active dans une cellule photovoltaïque organique. Ils présentent en effet de bonnes propriétés de conduction et d'absorption.

De plus, ces matériaux présentent de nombreux avantages par rapport au silicium et aux autres matériaux organiques (polymères) :

- Le transport anisotrope présent dans ces phases est particulièrement bien adapté pour la cellule solaire ou l'on souhaite privilégier le transport dans la direction perpendiculaire aux surfaces. Par conséquent, afin de maximiser la conduction des charges, les mésophases colonnaires devront présenter un ancrage homéotrope vis-à-vis des deux électrodes (Figure 19).

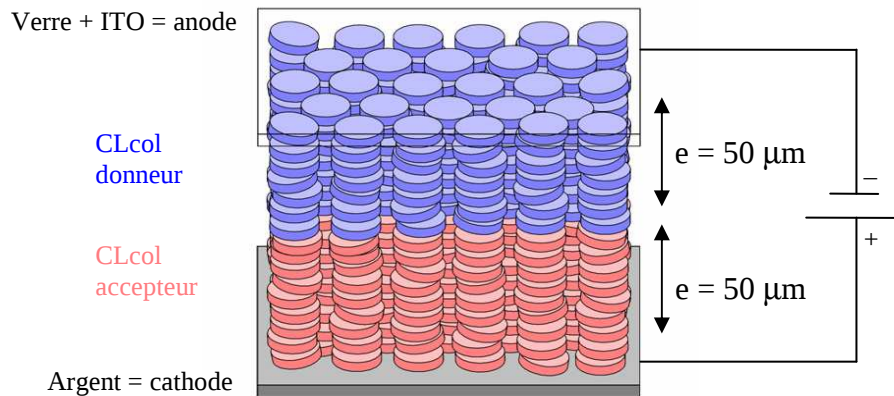


Figure 19 : Schéma d'une cellule solaire formée à partir de CLcols, en orientation homéotrope. Les deux couleurs distinguent deux matériaux différents, rouge pour le matériau accepteur et bleu pour le donneur.

Afin de faciliter l'obtention d'un tel ancrage, il est préférable que le composé soit en phase cristalline liquide hexagonale et non pas rectangulaire ou oblique. En effet, la symétrie de la mésophase colonnaire a des conséquences non négligeables sur l'alignement des molécules sur des surfaces polaires (électrodes). Pour la symétrie rectangulaire ou oblique, l'alignement des disques parallèles à la surface (homéotrope) n'est pas favorisé car le plan moyen des disques de chaque colonne fait un angle par rapport au plan normal à l'axe des colonnes. De plus, le plan moyen d'inclinaison des disques varie d'une colonne à l'autre, c'est pourquoi les disques de deux colonnes adjacentes ne sont pas parallèles. Pour ces types de symétries, l'ancrage planaire est favorisé (Figure 20). Il est plus facile d'obtenir un ancrage homéotrope pour une phase colonnaire hexagonale, pour laquelle le plan moyen des disques correspond au plan normal à l'axe des colonnes. Les disques sont ainsi directement en contact avec l'électrode. Ainsi, malgré une meilleure mobilité de charge pour une symétrie rectangulaire, il est préférable que le composé soit en mésophase colonnaire hexagonale.

- Les CLcols peuvent s'organiser pour former de grands monodomaines avec peu de joints de grains. Il est également possible de contrôler la croissance des germes, contrairement aux cristaux pour lesquels la nucléation spontanée est difficile à maîtriser. De plus, dû à leur caractère "petites molécules", la purification chimique de ces matériaux est beaucoup plus efficace que dans le cas des polymères, ce qui évite la présence d'impuretés. Le faible nombre de joints de grains et d'impuretés limitent ainsi les pièges à charges et à excitons.

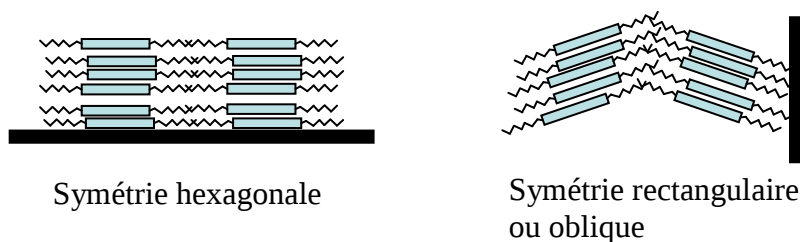


Figure 20 : *Ancrage homéotrope pour une mésophase colonnaire à symétrie hexagonale et ancrage planaire pour une symétrie rectangulaire ou oblique. L'ancrage homéotrope est défavorisé pour ces dernières, dû à l'angle des molécules au sein des colonnes.*

- Ces matériaux peuvent être déposés en couche mince par différentes méthodes notamment l'évaporation sous vide contrairement aux polymères qui possèdent une trop grosse masse molaire.
- Il est possible de produire une cellule photovoltaïque à base uniquement de CLcols du fait de leur caractère donneur et accepteur modulable (cf. §2.4.2.2).
- La longueur de diffusion des excitons selon le grand axe des colonnes est grande pour ces matériaux organiques et peut atteindre 70 nm.
- Des CLcols absorbant fortement et dans des zones différentes du spectre solaire peuvent être produits dû à la variabilité en absorption de ces molécules (cf. §2.4.3.1). Ainsi, il est envisageable d'obtenir des CLcols accepteurs et donneurs qui n'absorbent pas dans la même zone du spectre solaire, permettant de maximiser l'absorption du rayonnement solaire.
- En prenant en compte la longueur de diffusion et l'absorption moyenne d'un CLcol, l'épaisseur optimale de la bicouche active de la cellule photovoltaïque organique se situe autour des 100 nm, ce qui permet une économie substantielle au niveau de la quantité de matériau nécessaire pour la cellule (épaisseur classique d'une cellule au silicium $\geq 200 \mu\text{m}$).

En conclusion, même si les rendements des cellules photovoltaïques organiques sont théoriquement plus faibles que ceux des cellules inorganiques, l'importante réduction des coûts et la simplicité potentielle de fabrication du module organique légitiment cette voie de

recherche. Du fait de leurs propriétés électroniques ainsi que de leur variabilité en absorption, les CLcols sont de bons candidats. Leur comportement en couche mince doit donc être étudié notamment l'ancrage, afin d'obtenir une orientation homéotrope, mais aussi le mouillage de ces couches sur les électrodes (chapitre 2). En effet, le démouillage d'une couche provoquerait des courts-circuits entre les électrodes du module photovoltaïque. Afin de pouvoir réaliser une cellule solaire uniquement à base de CLcols, il est nécessaire de produire une bicouche mouillante et orientée de CLcols (Figure 19) de caractère électronique complémentaire et d'épaisseur proche de 50 nm chacune.

Les couches minces orientées de CLcols trouvent également d'autres applications [10]. Les CLcols, en étant de bons candidats pour une cellule solaire, le sont également pour les OLEDs et les OFETs. La différence majeure entre ces applications réside dans l'ancrage que doit présenter le CLcol. Pour les OLEDs, l'orientation homéotrope des colonnes est aussi requise entre les deux électrodes, alors que pour les OFETs, l'ancrage des colonnes doit être planaire unidirectionnel. Une autre application des CLcols est également possible : les polariseurs organiques [34]. Pour cette dernière, ce sont les propriétés optiques des matériaux qui sont importantes, telles que les propriétés dichroïques. Dans ce cas, l'ancrage des colonnes de la couche mince devra également être planaire uniaxe. Cette application possible des CLcols est décrite plus en détails dans le chapitre 3.

4 Composés discotiques étudiés : les molécules à cœur de pyrène (Py) et de benzopérylène (Bp)

Dans cette partie, nous décrivons les deux molécules discotiques principalement étudiées dans cette thèse. Les études structurales de chaque composé sont notamment détaillées.

4.1 La molécule Py

4.1.1 Formule développée

La molécule Py (pyrène-1,3,6,8-tétracarboxylate de tétra(2-éthylhexyle)) est constituée d'un cœur de pyrène relié à des chaînes aliphatiques éthylhexyles par des groupements esters.

Elle est synthétisée au laboratoire par H. Bock *et al.* [26] et sa formule développée est donnée en Figure 21. Ce composé absorbe dans le visible (dans le bleu) et est d'une couleur jaune vif.

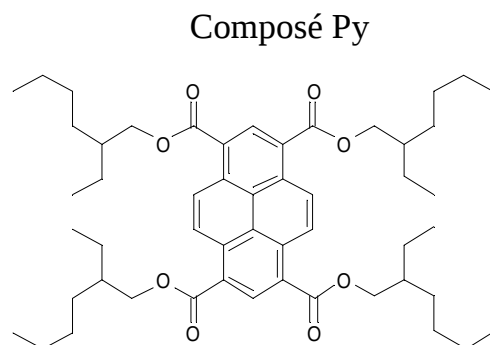
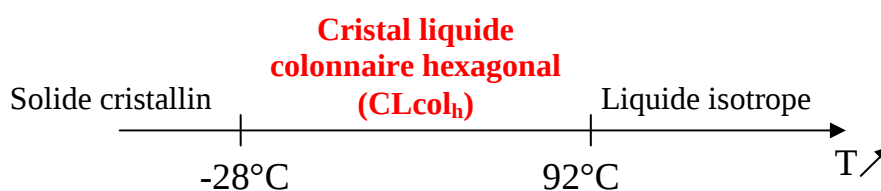


Figure 21 : Molécule à cœur de pyrène (Py).

4.1.2 Etudes structurales

Il a été montré que la molécule Py est un composé thermotrope qui présente trois phases différentes selon la température, visible en DSC [26] :



Ce composé est par conséquent en phase CLcol_h à température ambiante.

Pour déterminer la symétrie de la mésophase colonnaire, cette dernière a été étudiée par diffraction des rayons X. L'étude a été réalisée à température ambiante sur une anode tournante (cf. Annexe A). Le diffractogramme obtenu est représenté sur la Figure 22. Il est classique d'une mésophase colonnaire hexagonale (cf. Annexe A). En effet, nous observons la présence du pic (210) qui apparaît à $q = q_0 \sqrt{7}$ et qui est la signature d'une phase hexagonale. La distance inter-colonnes, ou paramètre de maille, qui correspond au pic (100), est de 20.4 Å. L'ordre liquide présent au sein des colonnes est caractérisé par un pic diffus (pic (001)), indiquant que les disques sont espacés irrégulièrement autour d'une valeur moyenne de 3.5 Å au sein de la colonne. Ce pic permet de confirmer qu'à température ambiante le composé Py est un cristal liquide. La bosse vers $q = 1.35 \text{ Å}^{-1}$ représente le fondu de chaînes aliphatiques.

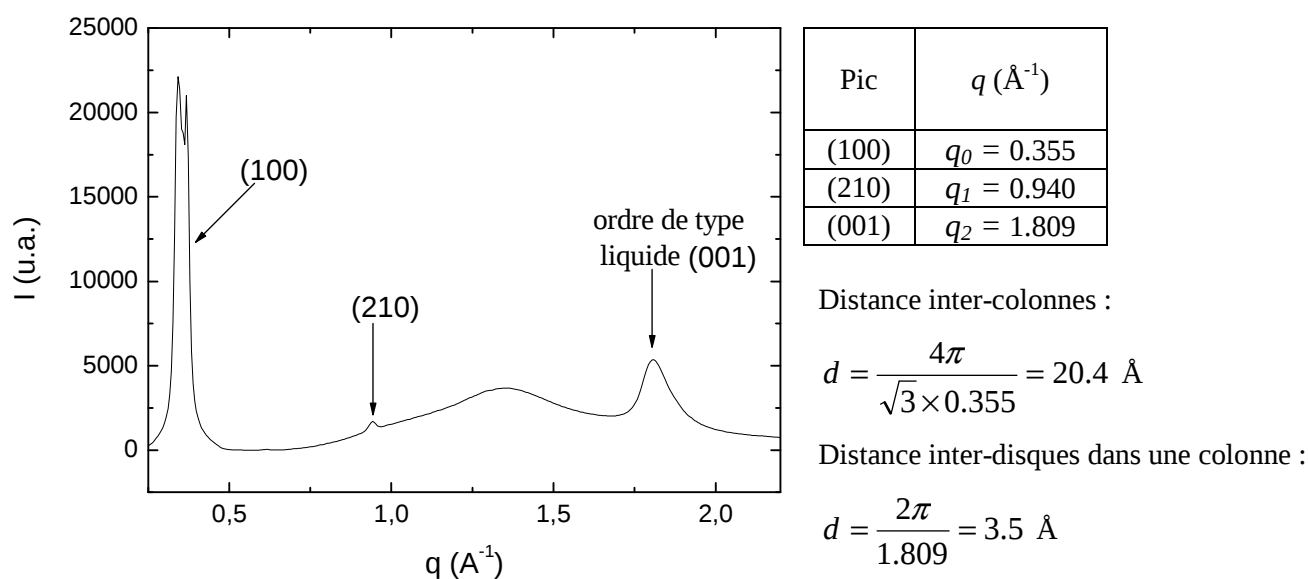


Figure 22 : Spectre obtenu par diffraction des rayons X du composé Py en mésophase colonnaire à température ambiante après intégration radiale en fonction du vecteur d'onde q .

En conclusion, cette molécule présente un comportement simple en fonction de la température. Nous l'avons choisie pour sa facilité de mise en œuvre, la température de transition en phase liquide isotrope étant facile à atteindre. Cette molécule nous a servi de composé modèle, même si elle ne possède pas de propriétés très intéressantes d'un point de vue électronique (pas de caractère donneur ou accepteur marqué).

4.2 La molécule Bp

4.2.1 Formule développée

La seconde molécule principalement étudiée dans cette thèse est constituée d'un cœur de benzopérylène auquel sont rattachées des chaînes aliphatiques ramifiées par des groupements esters ou imides (benzo[g,h,i]pérylène 1,2,4,5,10,11 hexacarboxylate de 1,2-di-(2-éthylhexyle), 4 :5,10 :11,di-(4-heptyl)imide) [22]. Elle absorbe également dans le visible (dans le vert).

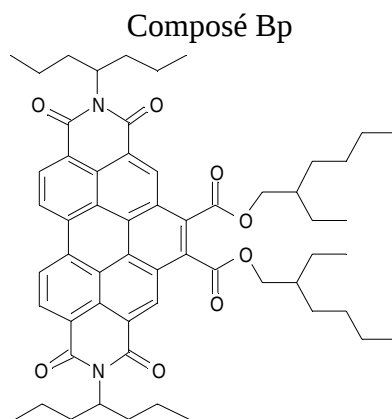


Figure 23 : Molécule à cœur de benzopérylène (Bp).

4.2.2 Etudes structurales

4.2.2.1 Observations en microscopie optique polarisée

Le comportement de ce composé en fonction de la température a été étudié par microscopie optique polarisée. Une cellule de verre fermée, d'épaisseur 9 μm , est remplie par capillarité avec le composé discotique Bp. Pour cela, le composé est passé en phase liquide isotrope ($T \approx 220^\circ\text{C}$). Après retour à température ambiante (T_{amb}), le film affiche une texture "zébrée" et donc légèrement biréfringente entre polariseurs croisés (Figure 24 - a). Cette texture a déjà été observée pour des films de composés en phase CLcol_h présentant un ancrage homéotrope [35]. Elle est due à une ondulation des colonnes qui apparaît lors de la descente en température, suite à une contraction du réseau hexagonal [6]. Par conséquent, le composé Bp se trouve en phase CLcol_h après retour à température ambiante (T_{amb}). La nature et la symétrie de cette phase seront confirmées dans la suite par diffraction des rayons X. Une rampe en température est alors imposée à l'échantillon, placé dans un four (Metler FP90) : à partir de la température ambiante, la température est augmentée de $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à ce que le composé transite dans sa phase liquide isotrope. L'évolution de l'échantillon au cours de la montée en température³ est présentée sur la Figure 24.

³ Les températures ont été recalibrées (-4°C) de manière à ce que la température d'apparition de la phase liquide isotrope soit la même que celle observée par calorimétrie (cf. §4.2.2.3).

4. Composés discotiques étudiés : les molécules à cœur de pyrène Py et de benzopérylène Bp

- vers 62.5°C, un premier changement de texture du film est observé entre polariseurs croisés (Figure 24 – b et c). D'une texture zébrée peu biréfringente, on passe à une texture poudreuse très biréfringente. La taille des domaines formant cette poudre est de quelques micromètres. Ce changement de texture indique probablement que le composé Bp change de phase : il transite d'une phase CLcol_h à une phase de nature et de symétrie non déterminées, dite X. Jusqu'à $T \approx 116^\circ\text{C}$, la texture du film reste inchangée.

Si le film est alors redescendu à température ambiante, la texture est conservée. On peut supposer que le composé reste dans cette phase X après retour à température ambiante.

- vers 116°C, des germes apparaissent dans la phase X (Figure 24 – d et e). Ils croissent pour former des structures à angles droits, biréfringentes entre polariseurs croisés. La plupart des domaines ainsi formés présentent une extinction de la biréfringence quand un de leurs côtés se trouve parallèle à l'un des axes des polariseurs (Figure 25). Ces structures sont des monodomaines qui, du fait de leur caractère facetté, semblent cristallins (phase cristalline K) (Figure 26). Si l'échantillon est alors refroidi à T_{amb} , ces monodomaines sont conservés et des lignes de défauts apparaissent (Figure 27). Ces défauts pourraient être dus à une contraction du réseau cristallin, très peu flexible, lors de la descente en température. Leur apparition est réversible, ils disparaissent si l'échantillon est de nouveau chauffé. Nous sommes donc en présence d'une coexistence de phases entre des germes *a priori* cristallin (phase K), et la phase dite X.

- Vers 126°C, les germes rectangulaires sont toujours présents et continuent de croître, mais le reste de l'échantillon (en phase X) transite dans une nouvelle phase, caractérisée par une texture lisse et non biréfringente (Figure 24 – f). Cette texture s'assimile de nouveau à celle d'une phase CLcol_h pour le composé Bp ayant un ancrage homéotrope dans la cellule. Nous sommes donc en présence d'une nouvelle coexistence de phases, entre la phase cristalline K et la phase CLcol_h. Cette coexistence se prolonge jusqu'à environ 143°C.

Il est à noter que si l'échantillon est recuit vers 136°C pendant plusieurs heures, alors les cristaux finissent par recouvrir la totalité de l'échantillon (Figure 28).

- A partir de 143°C, les domaines cristallins transitent, pour à leur tour donner la même texture non biréfringente observée après transition de la phase X vers 126°C (Figure 24 – h et i). Les cristaux "fondent", pour ne former plus qu'une seule phase, *a priori* CLcol_h.

A 220°C, le composé Bp transite en phase liquide isotrope.

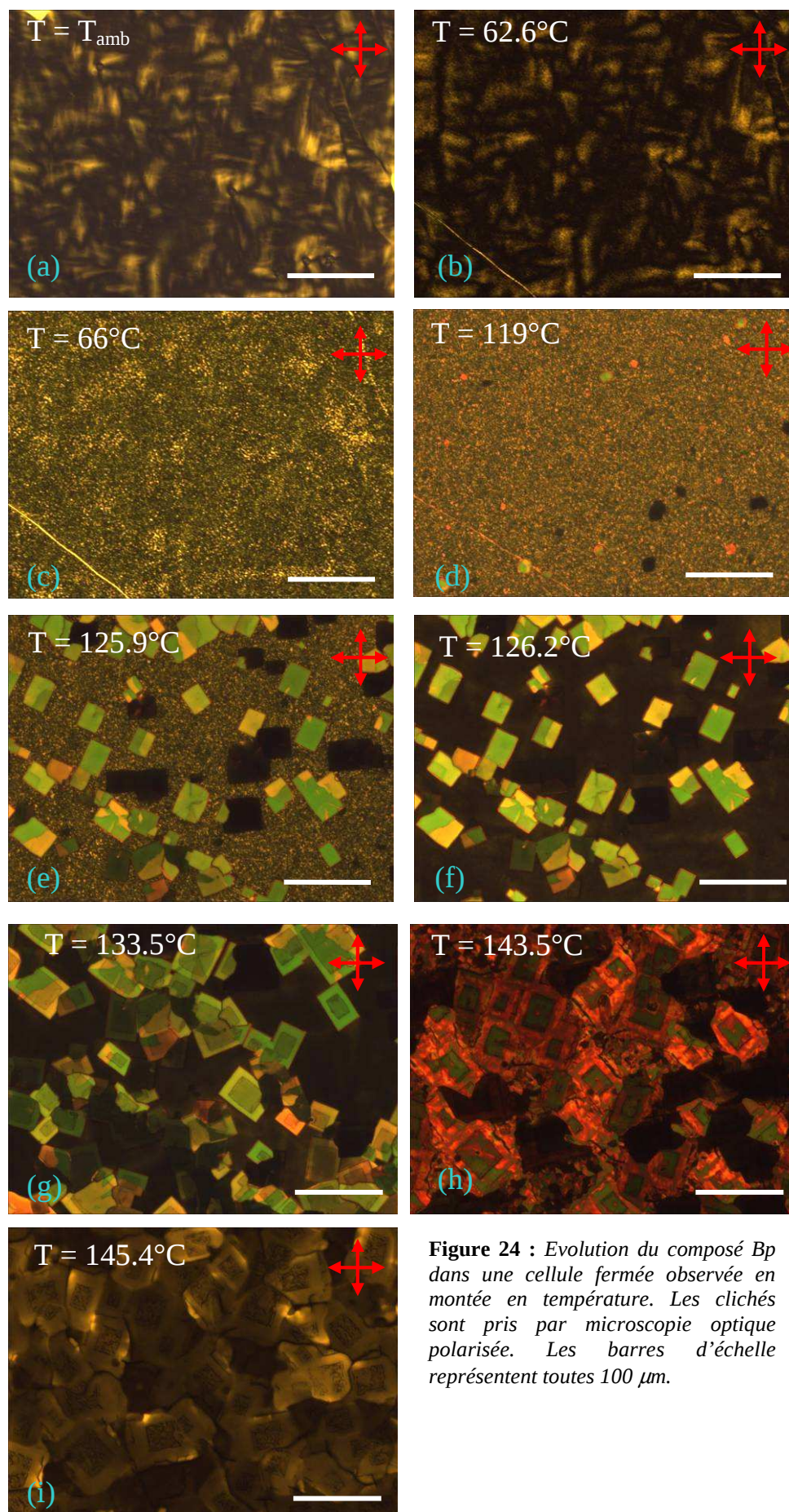


Figure 24 : Evolution du composé Bp dans une cellule fermée observée en montée en température. Les clichés sont pris par microscopie optique polarisée. Les barres d'échelle représentent toutes 100 μm .

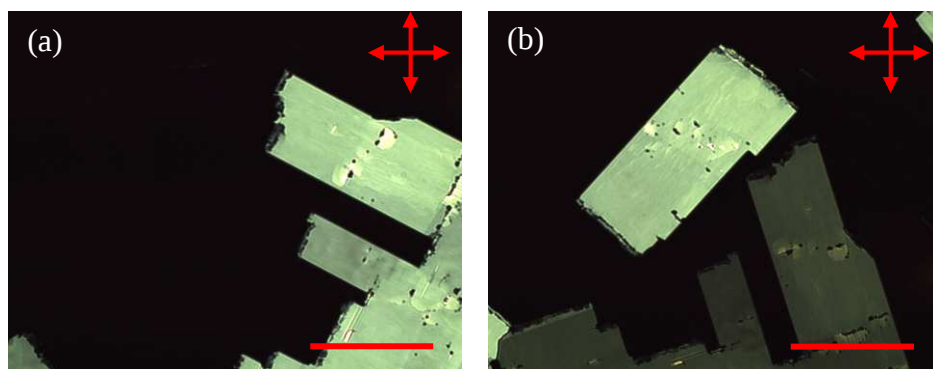


Figure 25 : Observation en microscopie polarisée d'un échantillon de CLcol Bp présentant un domaine cristallin (phase K) dont l'un des côtés est parallèle à l'un des axes des polariseurs (a) et à 45° (b). La barre d'échelle représente 100 μm .

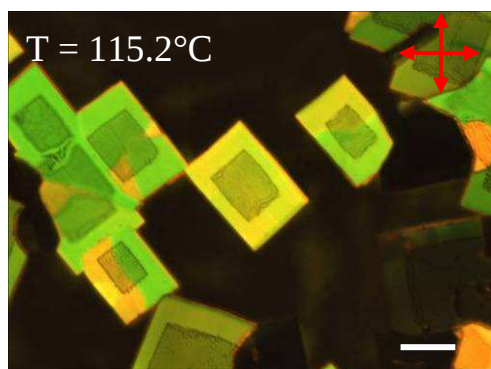


Figure 26 : Agrandissement d'une zone de l'échantillon (étudié en Figure 24) ayant transité en partie en phase K. Le cliché est pris en microscopie optique polarisée. La barre d'échelle représente 50 μm .

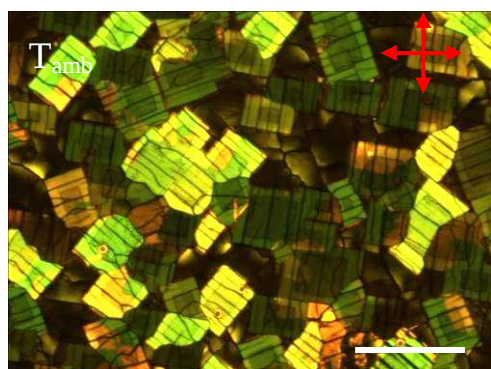


Figure 27 : Cliché de microscopie optique polarisée de l'échantillon (étudié en Figure 24) recuit jusqu'à $T = 136^\circ\text{C}$ puis refroidi à température ambiante. Les cristaux présentent des défauts lors du refroidissement. La barre d'échelle représente 100 μm .

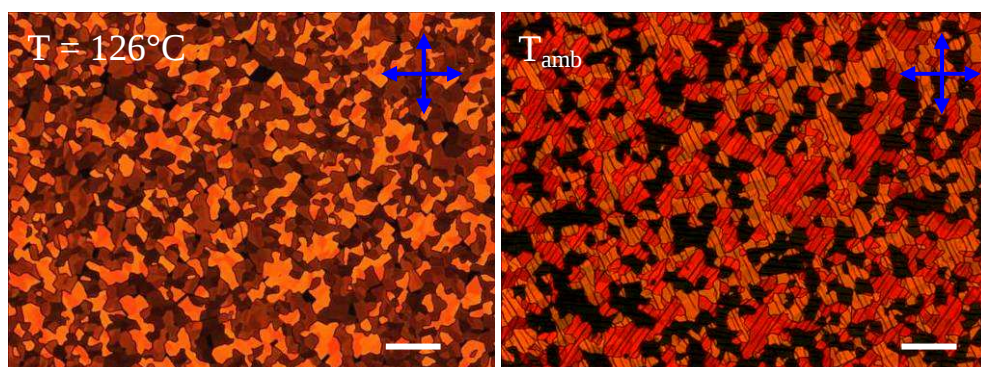


Figure 28 : Clichés de microscopie optique polarisée d'un échantillon de composé Bp (en cellule fermée) ayant entièrement transité en phase cristalline K. Après retour à température ambiante la présence de défauts sur l'ensemble de l'échantillon confirme le fait que la partie de l'échantillon visible optiquement soit entièrement en phase K. La barre d'échelle représente 100 μm .

Le refroidissement de l'échantillon se fait ensuite à 0.5°C/min. Durant cette descente en température, contrairement aux observations réalisées durant la montée en température, une seule transition de phases est observée : de la phase liquide isotrope à la phase CLcol_h. En effet, vers 218°C, des germes hexagonaux de phase CLcol_h nucléent et croissent dans le régime dendritique (Figure 29).

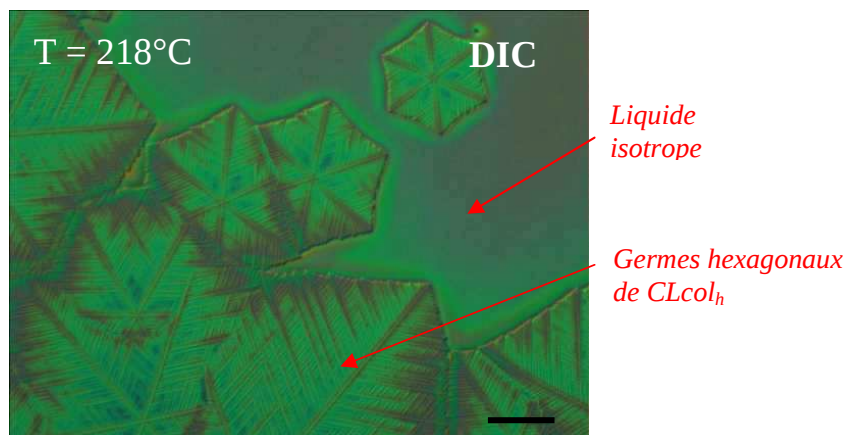


Figure 29 : Cliché de microscopie optique en contraste interférentiel différentiel d'un film de CLcol Bp lors de son refroidissement à partir de sa phase liquide isotrope. Des germes hexagonaux de CLcol_h nucléent dans la phase liquide isotrope.

En résumé, les observations par microscopie optique révèlent qu'après préparation de la cellule par capillarité, le composé Bp est en phase CLcol_h. Puis, cet échantillon présente une succession de transitions de phases visible uniquement en montée en température. Quatre phases différentes existent pour ce composé (CLcol_h, phase X, phase K et phase liquide isotrope) et deux coexistences apparaissent, à $T = 116^{\circ}\text{C}$ et $T = 126^{\circ}\text{C}$. La symétrie des différentes phases identifiées optiquement, notamment la phase K et CLcol_h, a besoin d'être identifiée par diffraction des rayons X, et la nature de la phase X a besoin d'être élucidée. De plus, par cette méthode, il est impossible de savoir dans quelle phase se trouve le composé après synthèse. En effet, pour préparer la cellule, il est nécessaire d'imposer un premier traitement thermique au composé.

Suite aux observations, il est difficile de déterminer laquelle des trois phases (CLcol_h, phase X et K) correspond à l'état thermodynamiquement stable du composé Bp à température ambiante. En effet, quelle que soit la phase dans laquelle se trouve le composé, celle-ci est conservée après retour à température ambiante pendant quelques mois, selon l'environnement extérieur dans lequel se trouve l'échantillon (température, éclairage...).

4.2.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles

Afin de pouvoir confirmer les résultats obtenus par microscopie optique, différents capillaires (Tableau 1) du composé Bp sont étudiés par diffraction des rayons X. Ces capillaires sont tous préparés initialement en tassant la poudre du composé Bp issue de la synthèse, à température ambiante. Ils sont ensuite recuits à des températures différentes (selon les observations précédentes) dans le même four que celui utilisé pour observer l'échantillon par microscopie optique⁴. Le fait que chaque phase soit conservée après retour à température ambiante facilite les études par diffraction des rayons X, évitant ainsi l'utilisation d'un four sur l'anode. Les diffractogrammes obtenus pour chaque capillaire sont représentés sur la Figure 30. Les spectres intégrés en fonction du vecteur d'onde de la Figure 31 ont été volontairement décalés verticalement (en intensité). Les premiers pics sont saturés en intensité sur cette figure, mais sont donnés en pleine échelle sur la Figure 32.

Capillaire 1	aucun traitement thermique appliqué
Capillaire 2	recuit à 141°C pendant deux jours
Capillaire 3	recuit à 176°C pendant une nuit
Capillaire 4	passage en phase liquide isotrope, puis retour à T _{amb}
Capillaire 5	passage en phase liquide isotrope, puis recuit à 83°C pendant six heures
Capillaire 6	passage en phase liquide isotrope, puis recuit à 141°C pendant deux jours

Tableau 1 : Conditions expérimentales de préparation des capillaires du composé Bp étudiés par diffraction des rayons X. Les températures de recuit ont été choisies en fonction des résultats obtenus en DSC et en microscopie optique.

Le spectre correspondant aux capillaires 3 et 4 de la Figure 30 est caractéristique d'une phase CLcol_h, puisque les pics apparaissent aux périodes correspondantes (Tableau 2). Le paramètre de maille est de 20.5 Å. Le pic diffus à $q = 1.738 \text{ Å}^{-1}$, caractéristique de l'ordre de type liquide d'une mésophase, indique que la distance inter-disques au sein d'une colonne est

⁴ Les températures ont ainsi également été recalibrées (- 4°C) de la même manière que pour les observations microscopiques, le four utilisé étant le même.

centrée autour d'une valeur moyenne de 3.6 Å. Ainsi, le capillaire 4 confirme que le composé est bien en phase CLcol_h après un passage à l'isotrope et un retour à T_{amb} .

Pour les capillaires 2 et 6, le composé Bp présente une phase cristalline. En effet, le pic diffus, caractéristique d'un ordre de type liquide, a disparu au profit de plusieurs pics fins (Figure 30). Ce résultat montre que le passage en phase liquide isotrope n'a pas d'effet sur l'apparition de la phase K du composé. Le capillaire 6 valide que la phase observée en microscopie optique, visible entre 116°C et 143°C, est cristalline (Figure 24 – d, e, f, g).

La symétrie de cette phase K est toujours à l'étude. Elle est rendue difficile par le grand nombre de pics présents sur le diffractogramme. De plus, il est possible que l'on soit en présence d'une coexistence de phases. En effet, c'est le cas pour l'échantillon observé en microscopie optique, et à 141°C (température de recuit du capillaire) la phase K coexiste avec la phase CLcol_h (Figure 24). Les capillaires 2 et 6 ont été recuits pendant deux jours afin d'éviter cette coexistence mais il n'a pas été possible de le vérifier en microscopie optique. En effet, à cause du volume du capillaire les textures n'ont pas été identifiables, et il est impossible de savoir si l'échantillon a entièrement transité en volume.

Enfin, pour les capillaires 1 et 5, le composé présente une phase cristalline liquide mais non hexagonale que nous appellerons CLcol_x. En effet, sur le diffractogramme, un pic large et diffus, caractéristique d'un ordre de type liquide, apparaît de nouveau pour $q \approx 1.76 \text{ Å}^{-1}$. Le capillaire 5 confirme ainsi que la phase du composé Bp qui apparaît à 63°C visible en microscopie optique est la phase CLcol_x (Figure 24 – c, d). Par l'analyse du capillaire 1, nous pouvons également en déduire que le composé Bp se trouve en phase CLcol_x après synthèse

L'analyse de la symétrie de cette phase est également en cours. Elle peut être *a priori* de symétrie oblique ou rectangulaire. Il est important de souligner que, quel que soit le taux de montée en température, il est impossible de faire nucléer de grands domaines de phase CLcol_x dans l'échantillon utilisé pour les observations en microscopie optique. La texture apparaît toujours poudreuse avec des tailles finies de domaines maximales de quelques micromètres. Les domaines de CLcol_x présents dans le capillaire 5 doivent donc également posséder cette taille finie, ce qui pourrait expliquer la largeur des pics obtenus sur le spectre RX. Ils sont en effet plus larges que ceux obtenus pour les deux autres phases dans les mêmes conditions expérimentales. Ce fait, associé au grand nombre de pics et à une résolution passable de ces mêmes pics (Figure 32), rend difficile là aussi l'analyse de cette structure.

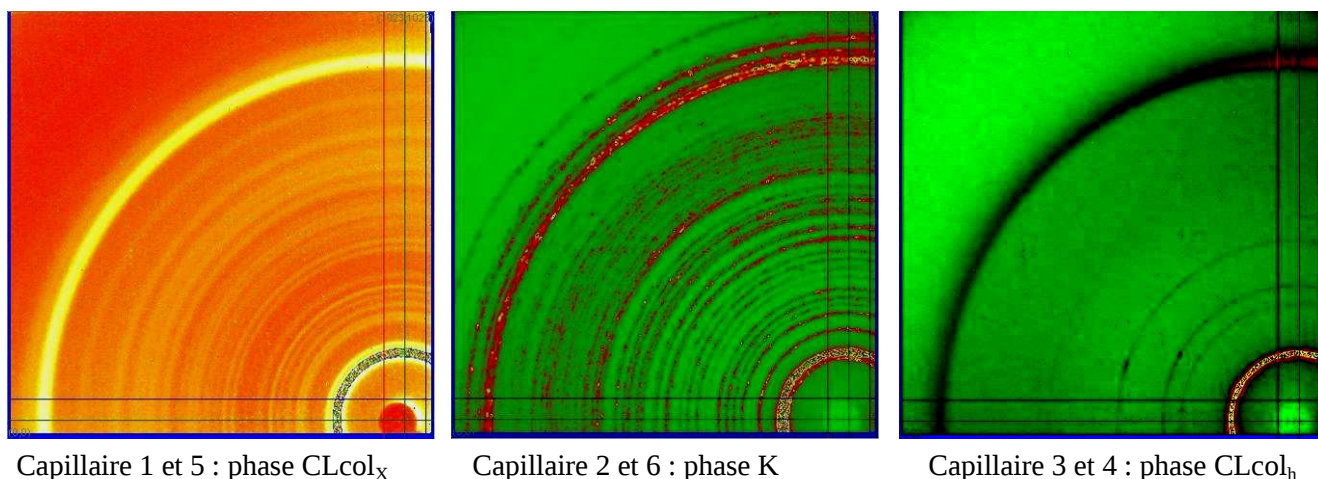


Figure 30 : Spectres bidimensionnels obtenus pour les différents capillaires par diffraction des rayons X.

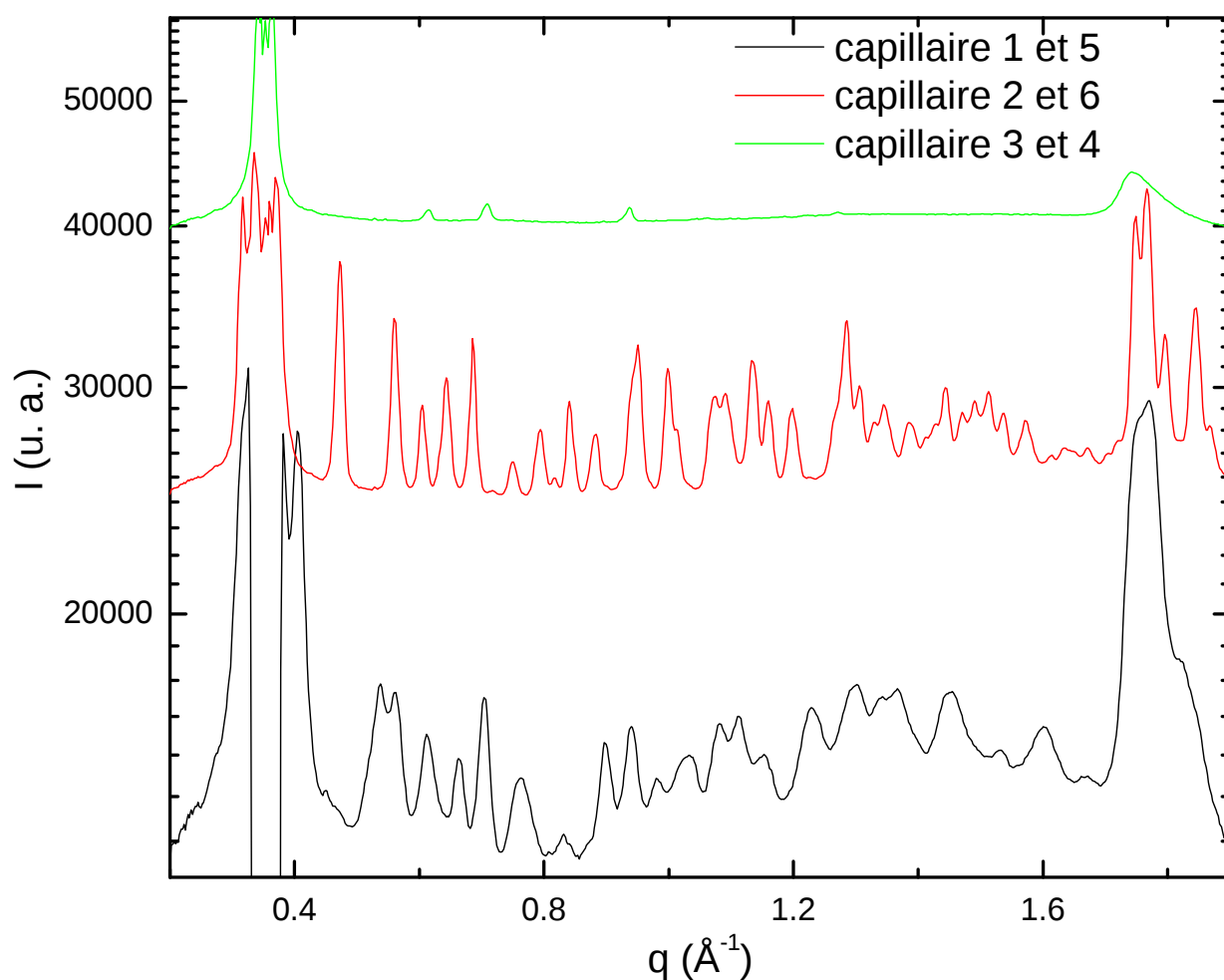


Figure 31 : Spectres obtenus pour les différents capillaires du composé Bp après intégration en fonction du vecteur d'onde des spectres bidimensionnels. Le premier pic est saturé en intensité pour les trois spectres. Les spectres ont été décalés verticalement.

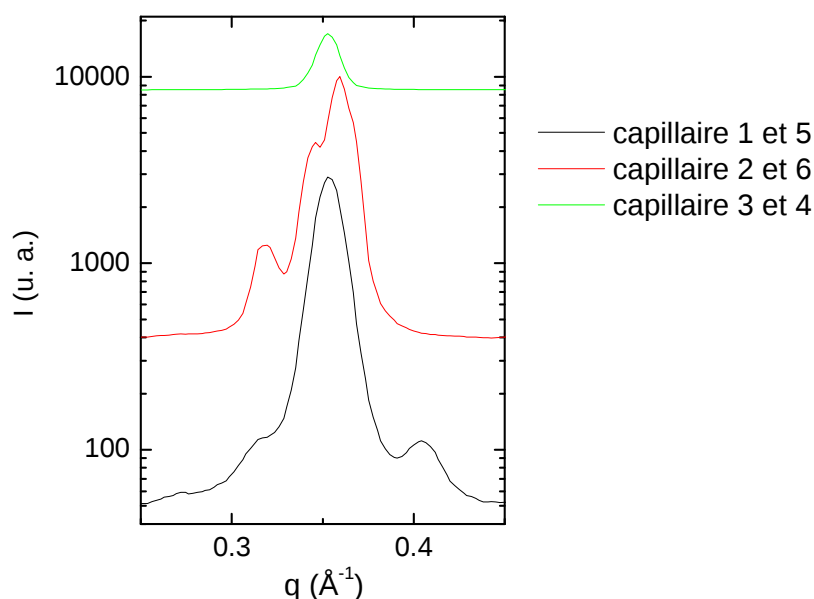


Figure 32 : Premiers pics non saturés en intensité obtenus pour les différents capillaires. Les spectres ont été décalés verticalement identiquement aux spectres de la Figure 30. Les pics ne sont pas résolus, ce qui rend difficile la détermination de la symétrie de chaque phase.

Pic	q ($\text{\AA}^{-1}$)	rapport	Ordre (indice de Miller)	d ($\text{\AA}$)
1	$q_0 = 0.353$	-	(100)	20.5
2	$q_1 = 0.613$	$\frac{q_1}{q_0} = 1.736 \cong \sqrt{3}$	(110)	-
3	$q_2 = 0.708$	$\frac{q_2}{q_0} = 2.01 \cong 2$	(200)	-
4	$q_3 = 0.935$	$\frac{q_3}{q_0} = 2.648 \cong \sqrt{7}$	(210)	-
5	$q_4 = 1.738$	-	(001)	3.6

Tableau 2 : Relevé des positions des différents pics pour les capillaires 3 et 4, caractéristiques d'une phase cristalline liquide colonnaire hexagonale.

La diffraction des rayons X confirme que le composé Bp présente trois phases différentes, qu'il a été possible d'identifier : une phase CLcol_h, CLcol_x, et une phase K cristalline (Tableau 1), mais dont la symétrie (groupe d'espace) reste à déterminer. Il serait pour cela nécessaire d'analyser de nouveau les différents capillaires par diffraction des rayons X mais avec une expérience de plus haute résolution (cf. pics non résolus de la Figure 32).

Ces capillaires ont été de nouveau étudiés un an après par diffraction des rayons X. Les capillaires qui présentaient une phase CLcol_h (capillaire 3 et 4) ont transité en phase CLcol_x. Les autres capillaires (1, 2, 5 et 6) n'ont pas évolué et présentent les mêmes phases qu'initialement. La phase CLcol_h est par conséquent une phase métastable, mais qui peut se conserver sur plusieurs semaines ou mois, toujours selon l'environnement extérieur (température, luminosité...).

4.2.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Ce composé est finalement étudié par calorimétrie différentielle et un comportement peu commun est observé en fonction de la température. L'échantillon est préparé à température ambiante, et le matériau placé dans la capsule DSC n'a subi aucun traitement thermique préalable. Deux cycles en température, avec une pause de 5 min entre chaque cycle, sont alors imposés à l'échantillon. Les conditions sont les mêmes pour les deux cycles : montée en température à partir de 50°C jusque 230°C à 0.5°C/min et descente à 0.5°C/min jusque 50°C. Les différents résultats obtenus pour chaque cycle sont présentés en Figure 33. Les lignes de base ont été corrigées en soustrayant aux données un polynôme de degrés 4⁵ permettant d'éliminer la courbure de la ligne de base sans affecter les pics. La partie du thermogramme représentant le flux de chaleur en fonction de la température pendant le refroidissement a été décalée arbitrairement verticalement d'une constante. Egalement, nous avons reporté sur la Figure 33 les différents résultats obtenus par microscopie optique et par diffraction des rayons X.

Une seule différence majeure apparaît entre les deux thermogrammes : pour le deuxième cycle un pic supplémentaire exothermique apparaît en montée en température, pour une température de $T = 95.6^{\circ}\text{C}$. Les différents pics des courbes obtenues par DSC sont recensés dans le Tableau 3. Le point original du comportement de ce composé se trouve vers $T \approx 130^{\circ}\text{C}$, où une succession de deux pics a lieu. Le premier est endothermique ($\Delta H > 0$) alors que le second est exothermique ($\Delta H < 0$).

⁵ Pour le cycle 1, le polynôme est : $21.5134 - 0.0459x + 0,0004x^2 - 8.2.10^{-7}x^3 + 2.6.10^{-9}x^4$ et pour le cycle 2 : $20.5251 - 0.0310x + 0,0003x^2 - 1.7.10^{-8}x^3 + 9.8.10^{-10}x^4$.

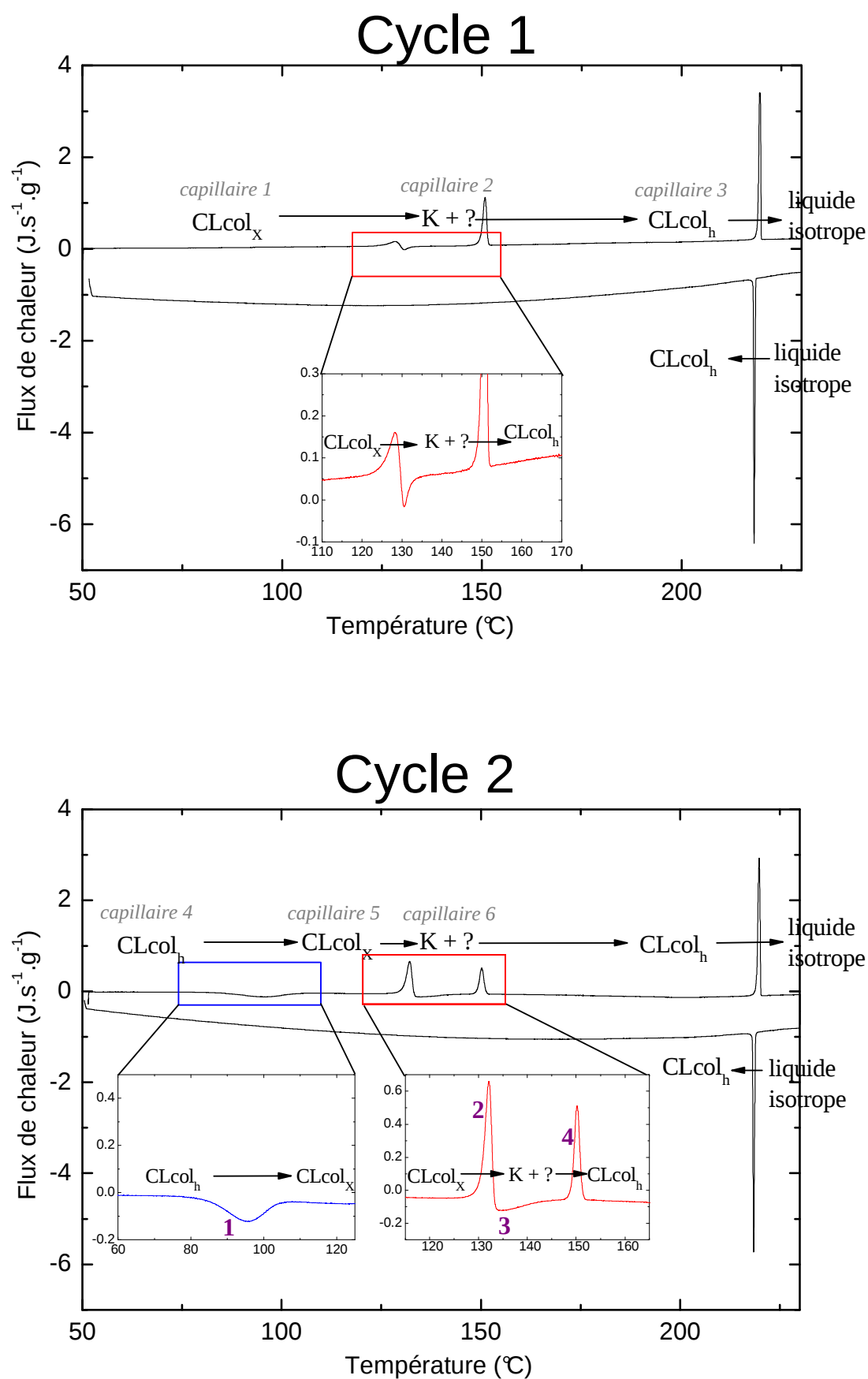


Figure 33 : Spectres DSC obtenus sur l'échantillon du composé Bp. Les encarts dans les graphiques représentent un agrandissement d'une partie du spectre (mêmes unités). Sur le cycle 2, la numérotation des pics correspondant au tableau 3 est mentionnée en violet dans les deux encarts.

En réunissant les différents résultats obtenus en microscopie optique et par diffraction des rayons X, certaines transitions mises en évidence par calorimétrie sont facilement identifiables et résumées sur la Figure 33 :

- En descente en température, pour les deux cycles de DSC, un seul pic apparaît. Par conséquent, le composé présente une seule transition de phase comme ce qui a été observé par microscopie optique, à savoir la transition liquide isotrope – CLcol_h. On notera que cette transition ne se produit à la même température en montée et en descente en température. Ce phénomène est bien connu sous le nom de surfusion et correspond à un abaissement de la température de transition lors du refroidissement, du fait de la barrière énergétique élevée de la nucléation de germes d'une phase cristalline liquide dans une phase liquide en l'absence de perturbations extérieures.
- Pour le cycle 2, le premier pic à apparaître à $T = 95.6^{\circ}\text{C}$ correspond à une transition vers un état métastable (exothermique, $\Delta H < 0$), ce qui signifie qu'il représente une transition entre un état de symétrie plus haute vers un état de symétrie plus basse. Cette transition correspond à la transition CLcol_h - CLcol_x. En effet, la phase CLcol_x quelle que soit sa symétrie (rectangulaire ou oblique) est plus ordonnée qu'une phase CLcol_h et présente donc une symétrie plus basse. Cette transition est visible en microscopie optique polarisée, les deux phases présentant des textures différentes (Figure 24). Elle est également confirmée par l'analyse des résultats de diffraction X des capillaires 4 et 5. Ce pic est l'unique différence entre les deux cycles. Il n'est pas présent pour le premier cycle car le composé se trouve déjà en phase CLcol_x (cf. expériences de diffraction sur le capillaire 1). Pour la suite, l'analyse des pics est la même pour les deux cycles.
- Le pic pour $T \approx 150^{\circ}\text{C}$, des cycles 1 et 2, est une transition thermodynamique qui correspond à la transition entre la phase K (cristalline donc basse symétrie) et la phase CLcol_h qui possède un degré de symétrie plus haut à la fois du fait de son caractère liquide et de part le réseau 2D des colonnes. Cette transition est également observable en microscopie optique (Figure 24) et elle est confirmée par l'analyse des capillaires 2 et 3.
- Le dernier pic à $T \approx 220^{\circ}\text{C}$ représente également une transition thermodynamique entre la phase CLcol_h et la phase liquide isotrope, qui possède la plus haute symétrie.

La différence de température observée pour ces transitions identifiées entre le pic DSC et l'observation en microscopie peut être due d'une part aux effets de confinement présents dans la cellule fermée qui ne sont pas les mêmes que pour l'échantillon étudié en DSC, et d'autre part au fait que les taux de montée en température utilisés pour ces deux expériences

sont différents (0.1°C/ min pour l'échantillon étudié en microscopie et 0.5°C/min pour celui en DSC). La cinétique peut en effet jouer un grand rôle dans l'apparition de phases métastables.

	Cycle 1			Cycle 2		
	Pic	T (°C)	Exo- ou endothermique	Pic	T (°C)	Exo- ou endothermique
Montée en température	-	-	-	1	95.6	$\Delta H < 0$
	1	128.3	$\Delta H > 0$	2	132	$\Delta H > 0$
	2	130.5	$\Delta H < 0$	3	135	$\Delta H < 0$
	3	150.8	$\Delta H > 0$	4	150.2	$\Delta H > 0$
	4	219.6	$\Delta H > 0$	5	219.7	$\Delta H > 0$
Descente en température	1	218.5.	$\Delta H < 0$	1	218.4	$\Delta H < 0$

Tableau 3 : Relevé des différents pics des courbes obtenues par DSC.

Il reste à analyser la succession des deux pics endothermique et exothermique pour T proche de 130°C, en montée de température. Les transitions de phases représentées par ces deux pics sont difficiles à identifier sans connaître la symétrie des phases K et CLcol_x. Selon les observations microscopiques et l'analyse par diffraction des rayons X, nous savons que l'un des deux pics représente une transition vers la phase cristalline K, et que le composé Bp présente trois phases (CLcol_h, CLcol_x et K) en plus de sa phase liquide isotrope. Un scénario peut alors être construit en faisant l'hypothèse que la phase K est la phase qui possède le plus bas degré de symétrie, et la phase CLcol_h le plus haut (sans considérer la phase liquide isotrope).

Avant l'apparition du pic à $T = 128.3^\circ\text{C}$ pour le cycle 1 (et à $T = 132^\circ\text{C}$ pour le cycle 2), le composé Bp est en phase CLcol_x. Ce pic représente une transition thermodynamique ($\Delta H > 0$), ce qui correspondrait donc par déduction, à la transition CLcol_x – CLcol_h. Le pic suivant à $T = 130.5^\circ\text{C}$ pour le premier cycle (et $T = 135^\circ\text{C}$ pour le second), représenterait alors la transition métastable CLcol_h – K. Les aires sous pics du cycle 2 vérifient ce scénario. En effet, l'aire des pics 1, 2 et des pics 3, 4 sont du même ordre de grandeur (nous

4. Composés discotiques étudiés : les molécules à cœur de pyrène Py et de benzopérylène Bp

mentionnons pour comparaison également l'aire sous pic associée à la transition en phase liquide isotrope, vers $T = 219^\circ\text{C}$, en montée et en descente en température) :

	Aire sous courbe (J.g^{-1})
Pic 1 ($\text{CLcol}_h \rightarrow \text{CLcol}_x$)	$A \approx 130$
Pic 2 ($\text{CLcol}_x \rightarrow \text{CLcol}_h$)	$A \approx 155$
Pic 3 ($\text{CLcol}_h \rightarrow \text{K}$)	$A \approx 70$
Pic 4 ($\text{K} \rightarrow \text{CLcol}_h$)	$A \approx 86$
Pic 5 ($\text{CLcol}_h \rightarrow \text{iso}$) en montée en T	$A \approx 242$
Pic ($\text{iso} \rightarrow \text{CLcol}_h$) en descente en T	$A \approx 240$

Malheureusement, les observations microscopiques ne valident pas ce scénario. En effet, la transition $\text{CLcol}_x - \text{CLcol}_h$ a effectivement lieu mais pour une température bien supérieure à la température d'apparition de la phase cristalline (Figure 24 – f). La deuxième transition $\text{CLcol}_h - \text{K}$ n'est pas observée et la phase K apparaît d'abord en coexistence avec la phase CLcol_x (Figure 24 – d). De plus, lors du cycle 1, l'aire du pic correspondant à la transition $\text{CLcol}_h - \text{K}$ à $T = 128.3^\circ\text{C}$ ($A = 35 \text{ J.g}^{-1}$) n'est plus la même et est inférieure à celle de la transition $\text{K} - \text{CLcol}_h$ à 150°C ($A = 156 \text{ J.g}^{-1}$).

Il est également important de souligner qu'expérimentalement, lors des observations par microscopie polarisée, la phase cristalline K n'apparaît pas toujours aussi "clairement" que pour la cellule d'épaisseur $9 \mu\text{m}$ de la Figure 24. Par exemple, comme mentionné dans le paragraphe précédent, il est impossible de distinguer une texture si nette dans les capillaires 2 et 6 utilisés pour la diffraction des rayons X et donc de déterminer précisément la température d'apparition de la phase K pour un échantillon au volume plus conséquent. Pour un film mince ouvert d'épaisseur d'environ 400 nm , la phase K n'est même plus visible. L'apparition des cristaux semble dépendre fortement de la géométrie de l'échantillon. Ces observations peuvent expliquer que les deux pics concernés, proches de 130°C , apparaissent à des températures différentes selon les cycles 1 ou 2. En effet, après un passage en phase liquide isotrope, l'organisation du composé Bp au sein de la capsule DSC est modifiée. Elles peuvent également expliquer en partie la difficulté d'interprétation des résultats obtenus par calorimétrie à la vue des résultats obtenus par microscopie optique.

Remarque :

Un échantillon du composé Bp, préparé de la même manière que précédemment, a également été étudié en DSC à froid (Figure 34). La vitesse utilisée est de 1°C/min à partir de 30°C. Pour des températures inférieures à 50°C, aucun pic n'est visible, ce qui signifie que pour ces températures, le composé se trouve également en phase CLcol_X. Pour des températures supérieures à 50°C, la même succession de pics que pour le cycle 1 de la Figure 33 est observée.

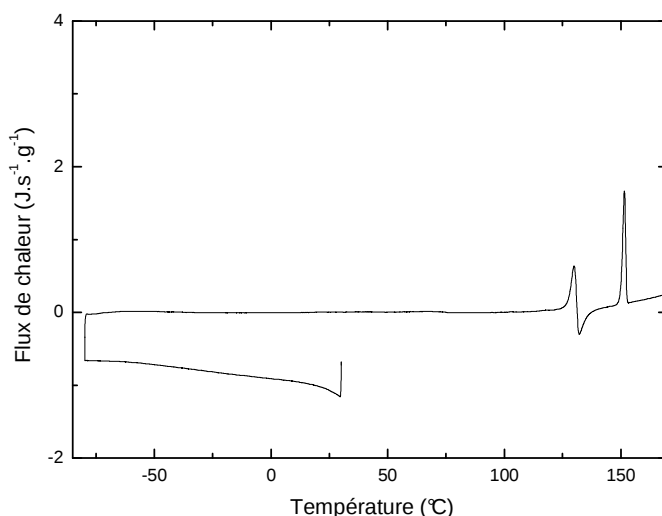


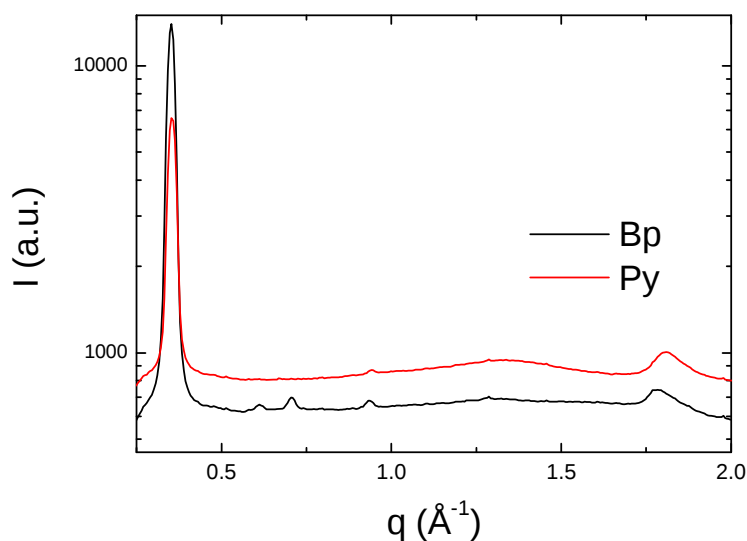
Figure 34: Spectre DSC à froid d'un échantillon du composé Bp sans traitement thermique préalable.

En conclusion, ce que nous sommes en mesure de dire est que le composé Bp présente une phase cristalline réentrante entre deux mésophases colonnaires, visible uniquement lors d'une montée en température. L'état thermodynamiquement stable de ce composé devrait être la phase K, mais les observations expérimentales tendent plutôt à montrer la stabilité de la phase CLcol_X. Nous sommes actuellement incapables d'expliquer totalement les phénomènes visibles sur les spectres DSC. Afin de pouvoir réaliser une analyse correcte, les symétries des phases CLcol_X et K doivent être déterminées par analyse des spectres de poudres obtenus par diffraction des rayons X. Il est également nécessaire de déterminer si ces spectres révèlent des coexistences de phases. En effet, une autre explication possible des courbes DSC, serait l'existence d'une coexistence de phases de symétries différentes dans la phase CLcol_X. Ainsi, ces deux phases transiteraient pour une température voisine en phase K expliquant les deux pics observés.

4. Composés discotiques étudiés : les molécules à cœur de pyrène Py et de benzopérylène Bp

Malgré ce comportement atypique, nous avons choisi d'étudier ce composé car il est prometteur électroniquement parlant. Ce matériau est en effet de type accepteur, caractère rare pour une molécule discotique. Dans les différentes études menées par la suite, nous nous sommes assurés, en appliquant différents traitements thermiques, que ce composé est effectivement en phase CLcol_h.

Remarque : Malgré des formules moléculaires différentes, les deux composés étudiés dans cette thèse présentent des paramètres de maille identiques pour la phase CLcol_h.



Bibliographie

- [1] M. Mitov, *Que sais-je : Les Cristaux Liquides* (Presses Universitaires de France, Paris, 2000).
- [2] P. Barois, *Techniques de l'ingénieur : Les Cristaux Liquides*, réf : A1325.
- [3] P. Oswald and P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* Tome 1 (GB Science Publishers, CPI, Paris, 2002).
- [4] M. Kleman et O.D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics, an introduction*, (éd. Springer-Verlag, New York Berlin Heidelberg, 2003).
- [5] S. Chandrasekhar, in *Handbook of Liquid Crystals* (Vol. 2B, Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- [6] P. Oswald and P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* Tome 2 (GB Science Publishers, CPI, Paris, 2002).
- [7] G. Bruhat, *Cours de Physique Générale : Optique* 6^{ème} éd. (Masson & C^{ie}, Paris, 1965).
- [8] E. Hecht, in *Optics* (4th ed., Addison Wesley, 2001).
- [9] Y. Bouligand, *J. Phys.* **41**, 1297 (1980).
- [10] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, and M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4832 (2007).
- [11] C.D. West and R. Clark Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 976 (1951).
- [12] D. Adam, P. Schumacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Nature* **371**, 141 (1994).
- [13] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R.H. Friend, and J.D. MacKenzie, *Science* **293**, 1119 (2001).
- [14] G. Lüssem and J.H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 443 (1998).
- [15] W. Pisula, Z. Tomovic, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, and K. Müllen, *Chem. Mater.* **17**, 4296 (2005).
- [16] S. Sergeyev, W. Pisula, and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902 (2007).
- [17] N. Boden, R.J. Bushby, and J. Clements, *J. Chem. Phys.* **98**, 5920 (1993).
- [18] A. M. van de Craats and J.M. Warman, *Adv. Mater.* **13**, 130 (2001).

-
- [19] A. M. van de Craats, J.M. Warman, M.P. de Haats, D. Adam, J. Simmerer, D. Haarer, and P. Schumacher, *Adv. Mater.* **8**, 823 (1996).
- [20] A. M. van de Craats, J.M. Warman, A. Fechtenkötter, J.D. Brand, M.A. Harbison, and K. Müllen, *Adv. Mater.* **11**, 1469 (1999).
- [21] R.J. Bushby and O.R. Lozman, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **7**, 343 (2002).
- [22] S. Alibert-Fouet, S. Dardel, H. Bock, M. Oukachmih, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinet, and P. Destruel, *ChemPhysChem* **4**, 983 (2003).
- [23] M. G. Debije, J. Piriš, M.P. de Haas, J.M. Warman, Z. Tomovic, C.D. Simpson, M.D. Watson, and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4641 (2004).
- [24] V.G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1401 (2006).
- [25] Noémie Buffet, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2008.
- [26] T. Hasseider, S.A. Benning, H.-S. Kitserow, M.-F. Achard, and H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2060 (2001).
- [27] S. Saïdi-Besbes, E. Grelet, and H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1783 (2006).
- [28] B. Bahadur, in *Handbook of Liquid Crystals* (Vol. 2A, Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- [29] S. Martinuzzi, dans *Reflets de la Physique*, dossier photovoltaïque (décembre 2007).
- [30] http://www.eupvplatform.org/fileadmin/Documents/Brochure-indicateurs_26_pays.pdf).
- [31] A. Slaoui, dans *Reflets de la Physique*, dossier photovoltaïque (décembre 2007).
- [32] B. Equer, dans *Reflets de la Physique*, dossier photovoltaïque (décembre 2007).
- [33] P. Destruel, dans *Reflets de la Physique*, dossier photovoltaïque (décembre 2007).
- [34] I.K. Iverson, S.M. Casey, W. Seo, S.-W. Tam-Chang, and B.A. Pindzola, *Langmuir* **18**, 3510 (2002).
- [35] W. Pisula, Z. Tomovic, B. El Hamaoui, M.D. Watson, T. Pakula, and K. Müllen, *Adv. Func. Mater.* **15**, 893 (2005).

Annexe

Microscopie optique polarisée et à contraste interférentiel différentiel, calorimétrie différentielle à balayage et diffraction des rayons X : principe de fonctionnement

1 Microscopie optique

Afin d'étudier les composés discotiques en géométrie de film mince, les échantillons ont été observés principalement en microscopie optique polarisante (Olympus BX51 équipé d'une caméra couleur JAI CV-M7) et en contraste interférentiel différentiel (Differential Interferential Contrast, ou DIC).

1.1 Microscopie polarisée (linéaire)

La microscopie polarisante permet d'observer la biréfringence des échantillons. Un polariseur est un composant optique qui ne transmet de la lumière blanche que la radiation dont le champ électrique est parallèle à une direction déterminée. A sa sortie, l'orientation du champ électrique est linéaire et l'onde ne vibre plus que dans un seul plan, défini comme l'axe de transmission du polariseur [1]. Ainsi si deux polariseurs linéaires ont leur axe à 90°, aucune lumière ne sera observée à la sortie du deuxième polariseur (encore appelé analyseur).

Si un échantillon de CLcol, d'indices optiques complexes $\tilde{n}_e$ et $\tilde{n}_o$, est placé entre un polariseur et un analyseur, alors l'onde incidente polarisée linéairement se sépare en deux

ondes de polarisation perpendiculaire lors de sa traversée. Ces deux ondes ne se propagent pas à la même vitesse dans le matériau, et à la sortie elles sont déphasées de :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi \cdot e}{\lambda} (n_e - n_o) \quad \text{Eq. I - 1}$$

avec e l'épaisseur de l'échantillon de CLcol et λ la longueur d'onde. Ce déphasage produit généralement une polarisation elliptique. Par conséquent, après traversée du CLcol, l'onde possède une composante de son champ électrique parallèle à l'axe de l'analyseur, qui est transmise à l'observateur. Une intensité lumineuse fonction de λ et de e est observée.

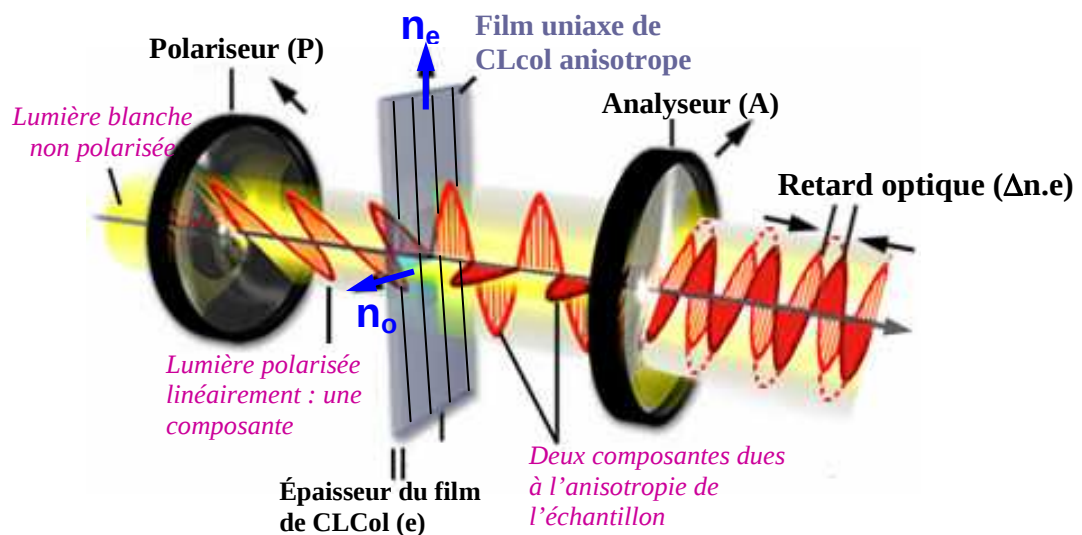


Figure 1 : Film uniaxe de CLcol entre polariseur et analyseur croisés. L'onde polarisée linéairement après passage par le polariseur, est ensuite séparée en deux ondes de polarisation perpendiculaire après traversée de l'échantillon. Par conséquent, à la sortie de l'analyseur ces deux ondes sortent déphasées et une lumière est observée. Figure inspirée de la référence [2].

1.2 Microscopie à contraste interférentiel différentiel

Le contraste interférentiel différentiel, aussi appelé contraste Normarski, est utilisé pour l'observation des textures non biréfringentes et difficilement visibles en lumière blanche. Le principe repose sur la séparation d'un faisceau lumineux polarisé, en deux rayons de même longueur d'onde, mais polarisés orthogonalement et séparés d'une distance très courte (une fraction de la longueur d'onde) [2]. Cette séparation du faisceau incident est réalisée par un prisme de Wollaston, constitué de deux coins en quartz biréfringents. Les deux rayons

produits vont alors traverser l'échantillon en deux points différents mais très proches. Si les milieux traversés sont différents (indices de réfraction, épaisseur,...), ces derniers vont subir un déphasage différent. Après avoir traversé l'objectif, les deux rayons sont recombinaés par un second prisme de Wollaston, et viennent interférer sur l'analyseur. Suivant la différence de phase entre les rayons, un contraste sera créé, révélant les différentes structures.

Cette technique est très utile pour l'observation de l'ancrage homéotrope des CLcols. En effet, comme expliqué au chapitre 1, l'ancrage homéotrope n'est pas biréfringent. Il est difficile de le distinguer de la phase liquide isotrope en lumière blanche. Le contraste interférentiel fait apparaître les joints de grain entre les domaines alignés en homéotrope et permet également de suivre la croissance dendritique d'un germe homéotrope en révélant l'interface CLcol – liquide isotrope.

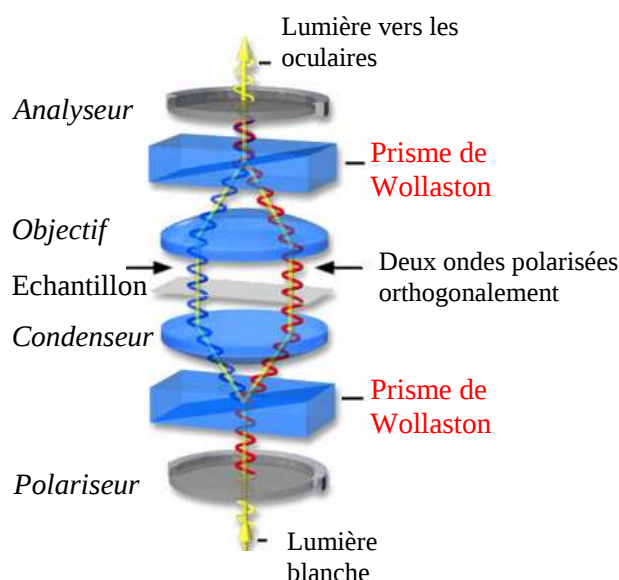


Figure 2 : Observation d'un objet en contraste interférentiel différentiel. Le schéma illustre la séparation et la recombinaison du faisceau lumineux incident après passage dans le prisme de Wollaston. Figure tirée de la référence [2].

2 Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC)

Lorsqu'un système subit une transformation sous l'effet d'un programme de chauffage ou de refroidissement, sa température évolue différemment de celle d'un matériau inerte à la chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) mesure la différence de température ΔT qui s'établit entre le matériau qui réagit (l'échantillon) et le matériau inerte [3].

Celle-ci est proportionnelle à la chaleur échangée au cours de la réaction :

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad \text{Eq. I - 2}$$

avec Q la quantité de chaleur dégagée (J), C_p la capacité thermique massique ($\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$) et m la masse de l'échantillon (g).

C'est une technique d'analyse puissante pour étudier les transitions de phase. En effet, la chaleur absorbée ou émise par l'échantillon (respectivement par rapport à la référence) pour certaines températures lors du cycle est caractéristique des changements structuraux intervenant, notamment lors des transitions du premier ordre. On peut également supposer que la création de défauts puisse être détectée par cette méthode, en raison de l'énergie nécessaire à leur apparition. Elle permet donc de déterminer les températures de transition entre deux phases différentes, ainsi que les enthalpies de réaction associées. Lors d'une analyse calorimétrique, le thermogramme enregistré correspond à la variation $\frac{dH}{dT}$ (H l'enthalpie), c'est-à-dire à celle de la capacité thermique C_p , avec la température. La transition de phase est alors mise en évidence par l'apparition d'un pic sur le thermogramme, à la température de transition. L'appareil utilisé dans ce travail est un calorimètre Perkin Elmer, Pyris 1.

Pour analyser les différents pics, il est nécessaire de rappeler le principe thermodynamique d'une transition de phase. A la transition solide liquide d'un corps pur, la variation d'entropie du système, ΔS , est :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{Eq. I - 3}$$

avec ΔH la variation d'enthalpie. En montée en température $T > 0$ et $\Delta S > 0$ (car on va toujours thermodynamiquement d'un état plus ordonné (ex : solide) vers un état moins ordonné (ex : liquide)). Par conséquent suivant l'équation Eq. I - 3, ΔH est positif pour une transition dite thermodynamique. On verra donc un pic positif apparaître sur le spectre DSC à la température de transition d'état T . La réaction est endothermique. Si un pic négatif apparaît sur le diagramme de la DSC, c'est-à-dire $\Delta H < 0$, cela signifie que la réaction est exothermique et donc que la transition n'est pas thermodynamique mais métastable.

En descente en température, pour une transition thermodynamique, $\Delta H < 0$.

3 Diffraction des rayons X

Principe :

La diffraction des rayons X permet de remonter aux structures des phases cristallines liquides [4].

Les photons X dont la longueur d'onde est proche de la distance inter atomique (raie K_α du cuivre : 1.54 Å pour les anodes en cuivre) interagissent avec le nuage électronique des atomes. Ils provoquent un déplacement du nuage électronique autour du noyau atomique. Le déplacement du nuage à une certaine fréquence provoque la création d'une onde électromagnétique induite à la même fréquence et isotrope : c'est la diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique).

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Si les atomes sont organisés de manière ordonnée (cristal), les ondes diffusées issues des atomes interfèrent, et ces interférences vont être alternativement constructives (en phase) ou destructives (en opposition de phase et sont donc annulées) (Figure 3). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. On va donc avoir un flux important de photons X uniquement selon certaines directions de l'espace.

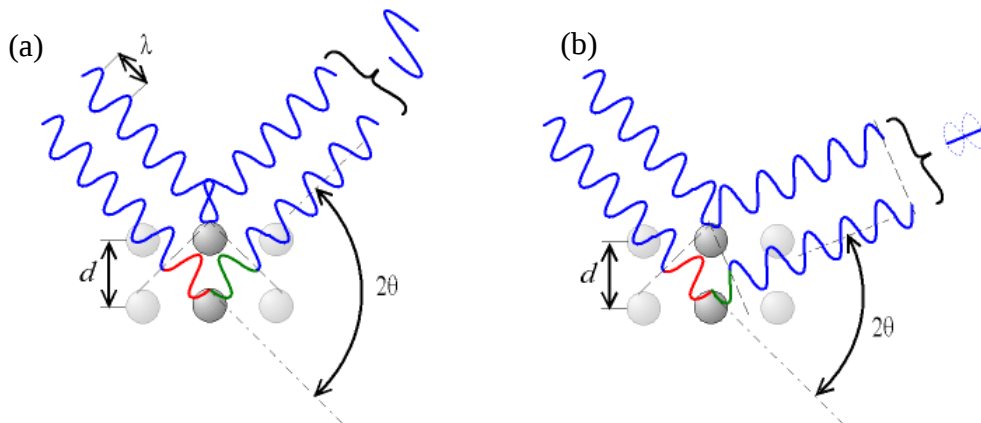


Figure 3 : Interférences constructives (a) et destructives (b) d'un faisceau de rayons X après diffusion par des atomes appartenant à un réseau cristallin.

Si l'on calcule les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, une loi très simple est obtenue : pour cela la différence de marche est calculée entre deux faisceaux de rayons X incidents, de vecteur d'onde $\mathbf{k}_i$, se réfléchissant sur deux plans d'atomes

consécutifs et arrivant sous un angle θ (Figure 4). Le rayon diffusé fait également un angle θ . Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, sont déterminées par la formule suivante dite loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. I - 4}$$

avec θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ; n l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X.

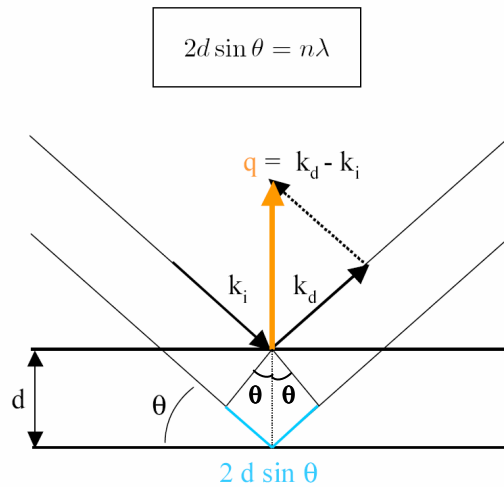


Figure 4 : Deux faisceaux de rayons X arrivant sous un angle d'incidence θ et se réfléchissant sur deux plans d'atomes consécutifs ont un chemin optique différent. Après réflexion, ils sont donc déphasés.

Par la loi de Bragg, chaque pic de diffraction peut être associé à un plan atomique. Par conséquent, l'étude de la répartition spatiale de l'intensité diffusée permet de caractériser l'organisation de la matière. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller $\{hkl\}$, les pics de diffraction peuvent être également indexés selon ces indices.

Réseau réciproque :

Le réseau réciproque a été introduit pour simplifier l'interprétation des expériences de diffraction de rayons X. Ce réseau est la transformée de Fourier du réseau direct. Si on définit un réseau de paramètre $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ dans l'espace réel alors son réseau réciproque est défini par :

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{V}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{V} \quad \text{Eq. I - 5}$$

où le produit mixte $v = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ est égal au volume de la maille. De ces relations, une définition plus pratique peut être déduite :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} &= 2\pi & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} &= 0 & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} &= 0 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} &= 0 & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} &= 2\pi & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} &= 0 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} &= 0 & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} &= 0 & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} &= 2\pi \end{aligned}$$

Le réseau réciproque est défini comme l'ensemble des points de coordonnées : $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$.

Relation avec la diffraction :

Si on considère une famille de plans réticulaires, la relation de Bragg donne une condition suffisante pour avoir une diffraction des rayons X. Le vecteur de diffusion $\mathbf{q}$ est défini par $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$. On voit sur la Figure 4 que $\mathbf{q}$ est orthogonal à la famille de plans réflecteurs et que son module est $q = 2k \sin \theta$. On en déduit que $\mathbf{q} = \frac{2n\pi \hat{\mathbf{n}}}{d}$ avec $\hat{\mathbf{n}}$ la direction normale au plan. C'est donc un vecteur du réseau réciproque. Si le vecteur de diffusion appartient au réseau réciproque, les rayons interfèrent constructivement, et l'intensité diffusée est maximum. Cette condition de diffraction s'appelle la condition de Laue.

Méthode des poudres :

Afin de déterminer la distance interréticulaire, il faut ajuster simultanément λ et θ suivant la loi de Bragg. Pour cela on doit, soit balayer en longueur d'onde un échantillon orienté en fixant θ , soit, et ce sera le cas dans cette étude, explorer tous les angles à longueur d'onde fixée.

Nos échantillons étant sous forme de « poudre », chaque grain de poudre peut être vu comme un petit cristal. En effet, une poudre parfaite est un ensemble de petits monocristaux orientés dans toutes les directions. Les plans réticulaires de ces cristaux ont donc une direction aléatoire avec la direction du faisceau incident dans l'échantillon. Quelle que soit l'orientation de la poudre, au moins un de ces cristaux satisfera la relation de Bragg pour une famille de plans réticulaires donnée. C'est cette orientation aléatoire des grains qui permet de réaliser toutes les incidences θ possibles. Ceux qui seront bien placés diffracteront donc les rayons X avec un angle θ par rapport aux plans réticulaires, formant ainsi une frange d'interférence circulaire constructive (un anneau sur le cliché de diffraction bidimensionnel). La méthode des poudres donne une très bonne précision sur les paramètres de maille.

Montage utilisé :

Les expériences ont été réalisées sur une anode tournante Rigaku MM07 800W à microfoyer (longueur d'onde, raie K_{α} du cuivre : 1.54178 Å). Le détecteur utilisé permet d'acquérir un spectre bidimensionnel. On obtient ainsi l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction de la norme du vecteur de diffusion $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \cdot \sin \theta$, où 2θ est l'angle de diffusion. Le jeu de fentes utilisées est de $0.6 \times 0.4 \times 0.7$ mm et la distance échantillon détecteur est d'environ 100 mm. Dans cette configuration, dite aux grands angles, les valeurs maximales pour q atteignent quasiment 3 Å^{-1} . L'accès aux grands angles permet de sonder l'ordre des molécules au sein d'une colonne de CLcol, c'est-à-dire l'ordre de type liquide.

Cas spécifique d'une maille CLcol hexagonale :

Si la phase du composé en poudre est cristalline liquide colonnaire hexagonale, alors pour un détecteur bidimensionnel placé perpendiculairement au faisceau, on observera des anneaux concentriques pour des petits angles, correspondant à des valeurs de $q = a^*, a^* \sqrt{3}, 2a^*, a^* \sqrt{7}, 3a^*, a^* \sqrt{12}, a^* \sqrt{13} \dots$ (avec a^* le paramètre de maille hexagonale dans le réseau réciproque) correspondant respectivement aux plans (100), (110), (200), (210), (300), (220), (310).... Ces valeurs sont obtenues simplement par des considérations géométriques (Figure 5). En intégrant l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde, à partir du spectre 2D, nous obtenons le spectre typique représenté en Figure 6.

Nous avons vu que les CLcols étaient assimilables à des cristaux bidimensionnels dans le plan perpendiculaire aux colonnes. Cet ordre inter-colonne à longue portée est représenté par des largeurs d'anneaux très fines aux q caractéristiques. L'ordre de type liquide le long de la colonne est quant à lui représenté par un anneau large et diffus, obtenu pour de grands angles (Figure 6). Le désordre ajoute une large diffusion qui n'est plus localisée en des endroits précis de l'espace réciproque. Cet anneau sera obtenu aux plus grands angles que pour les distances précédente, car la distance entre molécules au sein de la colonne est la plus petite (3.5 Å).

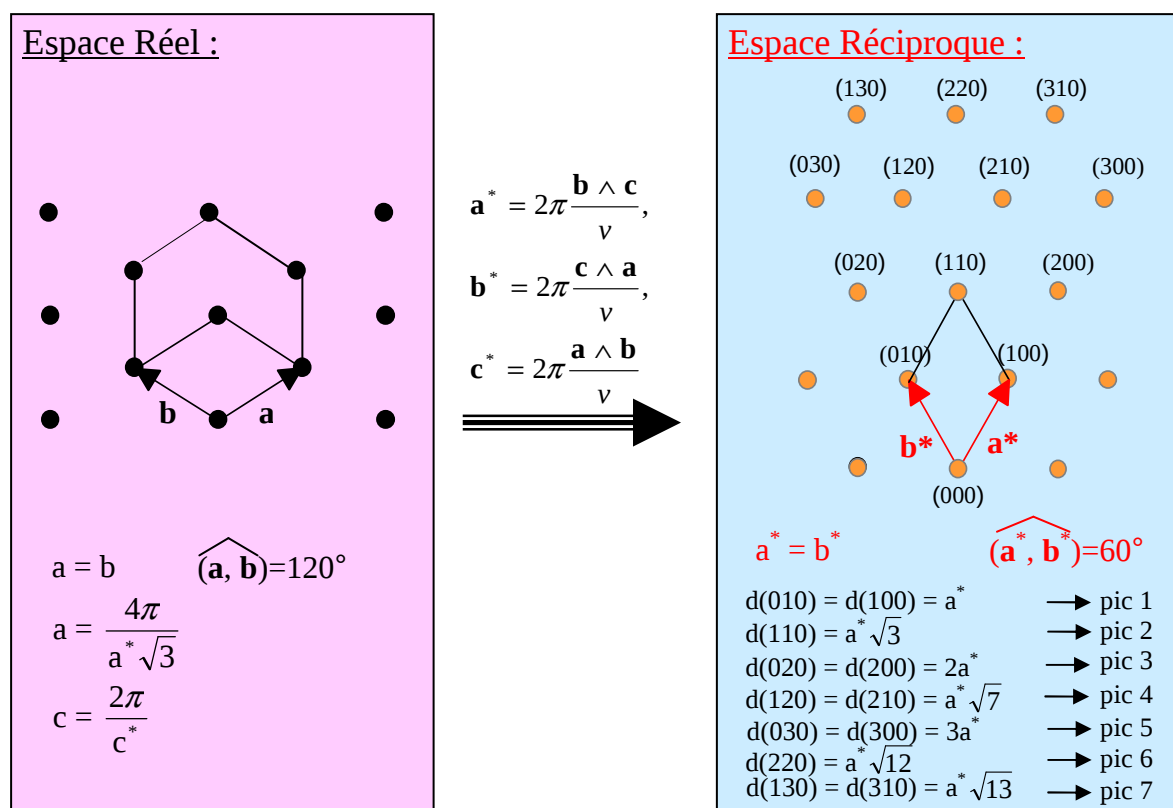


Figure 5 : Représentation d'une maille hexagonale bidimensionnelle dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Les caractères en gras ($\mathbf{a}$, $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}$,...) représentent des vecteurs et ces mêmes caractères simples (a , a^* , b ...) représentent leur norme.

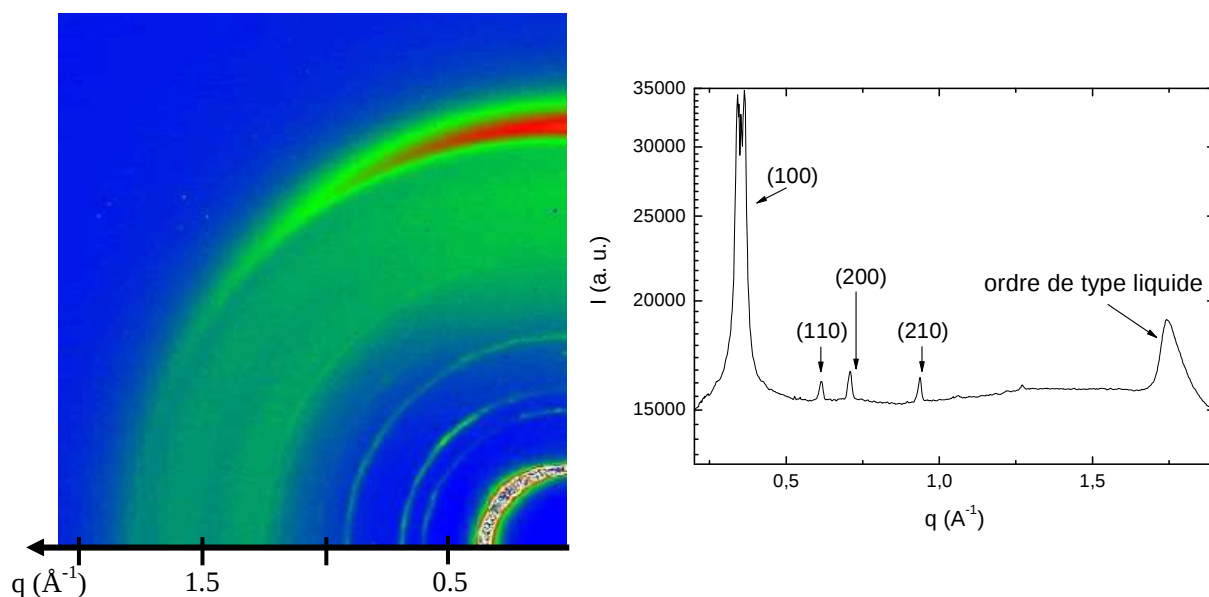


Figure 6 : Spectre en intensité à gauche et après intégration radiale en fonction du vecteur d'onde à droite. Le premier pic est saturé.

Bibliographie :

- [1] E. Hecht, dans *Optics* (4^{ème} éd., Addison Wesley, 2001).
- [2] <http://www.olympusmicro.com>
- [3] D. Clausse et C. Dalmazzone, Techniques de l'ingénieur : Utilisation de la DSC pour la caractérisation des émulsions, réf : P1275.
- [4] S. Ravy, structure de la matière condensée, cours de Master 2, Université Paris Sud (<http://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article531>)

Chapitre 2 : Films minces supportés ouverts de cristaux liquides colonnaires

1	Le mouillage, généralités	71
1.1	Stabilité d'un film d'épaisseur macroscopique	72
1.2	Stabilité d'un film mince.....	74
1.3	Mouillage d'un film mince de cristal liquide sur un substrat solide	79
1.4	Critère de Zisman	80
2	Dépôt des films minces supportés ouverts	81
2.1	Choix du film mince ouvert	81
2.2	Dépôt des films minces	81
2.3	Mesure des épaisseurs	83
3	Orientation des films de cristaux liquides colonnaires sur un substrat modèle	84
3.1	Film non recuit (poudre 2D).....	85
3.2	Alignement par traitement thermique	86
3.3	Alignement homéotrope	89
4	Stabilité des films ultra-minces de cristaux liquides colonnaires	93
4.1	Augmentation du mouillage	94
4.2	Substrat d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).....	95
4.3	Traitements de surface	97
4.3.1	Traitement par UV-ozone.....	97
4.3.2	Traitements de surface par acide sulfochromique.....	97
4.3.3	Traitement par plasma-azote	99
4.3.4	Effets de ces différents traitements et vieillissement	99
4.4	Comparaison des différents traitements : étude du mouillage et de l'ancrage des films de CLcols Bp.....	100
4.4.1	Résultats pour des films de cristal liquide colonnaire Bp sur substrats de silice	101
4.4.2	Résultats pour des films déposés sur des substrats d'ITO	102
4.5	Conclusion.....	108
4.5.1	Récapitulatif des résultats expérimentaux.....	108
4.5.2	Discussion	109

5	Influence d'une fine couche métallique déposée par évaporation sur les films minces de CLcols	114
5.1	Dépôt de l'électrode d'argent	115
5.2	Film recuit avant le dépôt d'argent	117
5.3	Film recuit après le dépôt de l'argent	118
5.3.1	Alignement homéotrope	118
5.3.2	Transition d'ancrage	121
5.3.3	Instabilités du film de CLcol	122
5.3.4	Transition de phase pour le composé Bp	123
	Conclusion	125
	Bibliographie	126

Chapitre 2

Films minces supportés ouverts de cristaux liquides colonnaires

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats concernant l'étude de l'orientation et du mouillage d'un film mince de cristaux liquides colonnaires.

La stratégie développée pour contrôler l'ancrage homéotrope est exposée pour des CLcols déposés en film mince supporté ouvert d'épaisseur submicronique. Puis nous proposons différentes méthodes pour lutter contre les instabilités apparaissant lors du contrôle de l'orientation, pour des films ouverts déposés sur des substrats de silicium et d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Enfin, le comportement d'un film de CLcol est présenté, lorsque ce dernier est confiné entre deux électrodes, dont l'une métallique déposée par évaporation.

La première partie du chapitre rappelle quelques notions sur les phénomènes de mouillage et sur l'instabilité des films minces.

1 Le mouillage, généralités

Dans cette première partie, les divers paramètres physiques intervenant dans l'analyse du mouillage d'un liquide isotrope sont brièvement rappelés pour un film d'épaisseur dite macroscopique ($e \approx 1\mu\text{m}$) et microscopique (e inférieure à la centaine de nanomètres). Pour ces deux gammes d'épaisseur, la gravité est négligeable.

1.1 Stabilité d'un film d'épaisseur macroscopique

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide. Lorsqu'une goutte de la phase L est déposée sur le substrat S, deux états de mouillage différents peuvent être rencontrés (Figure 1). Si la goutte ne s'étale pas à la surface du substrat, et reste sous forme d'une lentille, on parle de mouillage partiel. Le substrat n'est que partiellement couvert par la phase L. Si au contraire, la goutte s'étale pour former un film macroscopique et uniforme, on parle de mouillage total et le substrat est complètement recouvert. Différents paramètres tels que le coefficient d'étalement et l'angle de contact permettent de caractériser ces deux états [1].

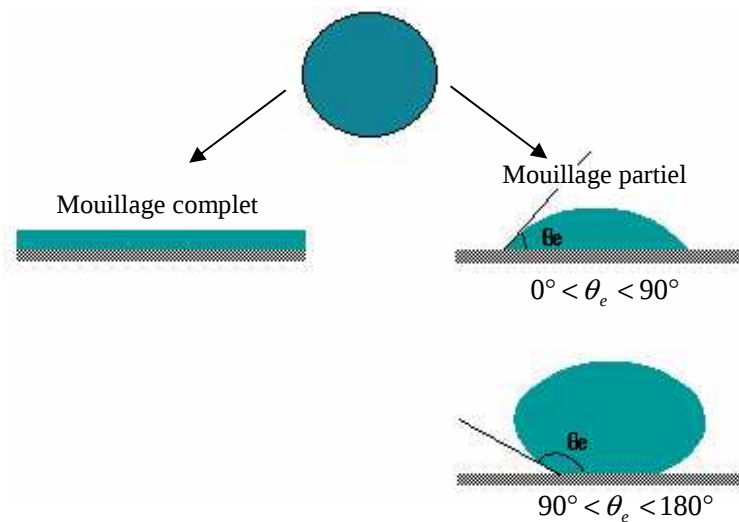


Figure 1 : Les deux régimes de mouillage d'une goutte déposée sur un substrat solide.

Dans la suite, nous considérons un film de liquide isotrope non volatil, de volume fini, déposé sur une surface solide parfaitement plane à l'équilibre. L'épaisseur de ce film est supérieure au micromètre. Pour ces épaisseurs, l'interaction entre les deux interfaces délimitant le film est négligeable. Le système étudié est constitué du film + substrat + air.

- *Tension superficielle*

A chaque interface (liquide/solide, liquide/vapeur et solide/vapeur) est associée une énergie par unité de surface, notée γ et appelée tension superficielle (interfaciale). D'un point de vue thermodynamique, pour le système considéré, la tension superficielle peut être définie

comme étant l'augmentation de l'énergie libre F du système qui accompagne l'augmentation de la surface de l'interface d'une quantité dA :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T} \quad \text{Eq. II - 1}$$

- *Paramètre d'étalement et angle de contact*

Les tensions superficielles γ_{SL} , γ_{SV} , et γ_{LV} sont définies comme les tensions associées aux interfaces solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur (Figure 2). Un bilan de ces trois tensions de surface permet de connaître l'état du mouillage du système. On introduit alors le paramètre d'étalement à l'équilibre S tel que :

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad \text{Eq. II - 2}$$

Il décrit la variation d'énergie libre par unité de surface au passage entre une situation où un film "infiniment" épais (mais possédant une interface liquide/vapeur) recouvre le solide et celle d'un substrat nu, c'est-à-dire la différence d'énergie superficielle du substrat sec et mouillé.

Si S est positif : le mouillage est dit total. Dans ce cas, il est thermodynamiquement plus favorable pour le système de remplacer l'interface solide/vapeur par les deux autres interfaces. Le liquide s'étale complètement pour abaisser l'énergie du système.

Si S est négatif : le mouillage est partiel. Le contact entre le substrat solide et la phase vapeur est thermodynamiquement favorable. Le liquide minimise sa surface de contact en formant une goutte d'un angle de contact θ_E avec le substrat. Cet angle est fixé par les trois tensions superficielles mises en jeu γ_{LV} , γ_{SV} et γ_{SL} . Leur point de rencontre est appelé la ligne triple. En projetant l'équilibre des forces sur le plan solide, on obtient la relation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_E \quad \text{Eq. II - 3}$$

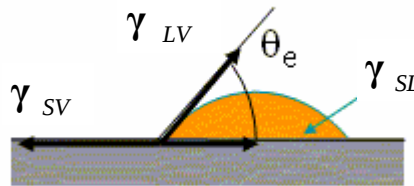


Figure 2 : Détermination de l'angle de contact θ_E par les différentes tensions superficielles mises en jeu.

Il apparaît clairement sur la Figure 1 que l'état de mouillage partiel correspond à un angle de contact non nul et l'état de mouillage total à un angle de contact nul, ce qui est cohérent avec la description en termes de coefficients d'étalement à l'équilibre. En effet, en reportant l'équation de S dans celle de θ_E , il vient :

$$S = \gamma_{LV}(\cos \theta_E - 1) \quad \text{Eq. II - 4}$$

Plus le paramètre d'étalement est négatif, plus le liquide est non mouillant et plus θ_E est grand (Figure 1).

1.2 Stabilité d'un film mince

- *Energie libre d'un film mince*

Si l'épaisseur du film liquide, e , devient comparable aux portées des interactions moléculaires, il faut prendre en compte l'interaction entre le substrat solide et la phase vapeur à travers le film mince liquide. Dans ce cas, le paramètre d'étalement S ne suffit plus pour décrire le mouillage d'un tel film. Pour comprendre cette différence, il faut considérer l'énergie libre d'un film en fonction de son épaisseur. L'énergie libre par unité de surface d'un film épais ($e \approx 1 \mu\text{m}$) est la somme des énergies interfaciales [1], [2] :

$$F(e) = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad \text{Eq. II - 5}$$

Or, en l'absence de film, seule intervient la tension superficielle du solide, et l'énergie libre par unité de surface est :

$$F(0) = \gamma_{SV} \quad \text{Eq. II - 6}$$

Selon l'équation Eq. II - 5, $F(e \rightarrow 0)$ ne se raccorde pas à $F(0)$. Cette équation ne décrit pas l'énergie de films très minces ($e \sim$ quelques dizaines de nanomètres). Pour décrire ce raccord, il faut inclure la contribution des forces d'interactions entre les deux surfaces encadrant le film : $P(e)$. $P(e)$ regroupe les contributions de toutes les forces mises en jeu, à longue et courte portée. L'énergie libre par unité de surface devient :

$$F(e) = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + P(e) \quad \text{Eq. II - 7}$$

- *Pression de disjonction*

Il est habituel dans la physique des films minces de définir la pression de disjonction $\Pi(e)$, introduite par Derjaguin, qui est reliée à $P(e)$ par [1] :

$$\Pi(e) = -\frac{dP}{de} \quad \text{Eq. II - 8}$$

Elle décrit la force par unité de surface qui s'exerce entre les deux interfaces. Ainsi, lorsque $\Pi(e) < 0$, la pression dans le film liquide est inférieure à la pression extérieure. Les deux interfaces liquide/solide et liquide/vapeur s'attirent et le film liquide s'amincit : le film tend à démouiller. Lorsque $\Pi(e) > 0$, les deux interfaces liquide/solide et liquide/vapeur se repoussent et l'étalement du film est favorisé.

- *Forces à longue et courte portée*

Les forces à longue portée non négligeables pour des films de liquide organique d'épaisseurs ≈ 100 nm sont principalement les forces de Van der Waals. Nous nous limitons à ce cas simple où le terme $P(e)$ est dominé par les forces de Van der Waals. Dans ce cas l'énergie d'interaction par unité de surface du film s'écrit [1] :

$$P(e) = -\frac{A_{eff}}{12\pi e^2} \text{ et } \Pi(e) = -\frac{A_{eff}}{6\pi e^3} \quad \text{Eq. II - 9}$$

où A_{eff} est la constante de Hamaker effective du système. Du fait de la faible densité de la phase vapeur (air), on considère la polarisabilité α_v de cette phase négligeable devant celle des deux autres, α_L et α_s . La constante de Hamaker effective du système est alors définie par [2] :

$$A_{eff} = A_{LL} - A_{SL} = \pi^2 C \alpha_L (\alpha_L - \alpha_s) \quad \text{Eq. II - 10}$$

Le signe de A_{eff} dépend des polarisabilités respectives du liquide et du solide. Si le liquide est moins polarisable que le solide, $A_{eff} < 0$, les interactions de Van der Waals sont répulsives et tendent à augmenter l'épaisseur du film (correspond à $\Pi(e) > 0$) : le mouillage est favorisée. Si le liquide est plus polarisable, $A_{eff} > 0$, les interactions de Van der Waals sont attractives et ont tendance à amincir le film (correspond à $\Pi(e) < 0$).

Les forces à courte portée sont également à prendre en compte pour des films très minces. Elles sont caractérisées par une décroissance extrêmement rapide avec la distance. La forme du potentiel associé à ces forces est a priori inconnue.

- Critères de mouillage d'un film mince

De Gennes a étudié l'étalement d'une goutte de liquide sur un solide à partir de la forme de $F(e)$ (ou de $P(e)$) [3]. Puis, en collaboration avec Brochart *et al.*, ils ont établi l'ensemble des différentes situations de mouillage pour des films minces de fluide simple [2]. Différents comportements apparaissent selon le signe du paramètre d'étalement S et celui de la constante de Hamaker du système A_{eff} . Il ne suffit plus que S soit positif pour que le mouillage soit total. Ils montrent que l'allure de la courbe d'énergie libre (ou celle de $P(e)$) d'un film permet de déterminer complètement son comportement et soulignent que $F(e)$ (ou $P(e)$) doit être convexe pour être thermodynamiquement stable. Si $F(e)$ est concave il est plus favorable pour le film de se séparer en deux épaisseurs distinctes de part et d'autre de e . Ces régions concaves sont éliminées soit par une construction de tangente commune entre deux épaisseurs non nulles, soit par une construction de tangente simple avec le point $e = 0$, selon l'allure de $F(e)$. La Figure 3 illustre l'allure possible de l'énergie libre pour le cas d'un paramètre d'étalement positif et d'une constante de Hamaker négative. La tangente simple en $e = 0$ élimine la zone concave de $F(e)$ et permet de déterminer une épaisseur critique e_c . Dans le cas $S > 0$ et $A_{eff} < 0$, le mouillage est total si $e > e_c$. Pour $e < e_c$, le film se sépare en une épaisseur nulle et une épaisseur e_c .

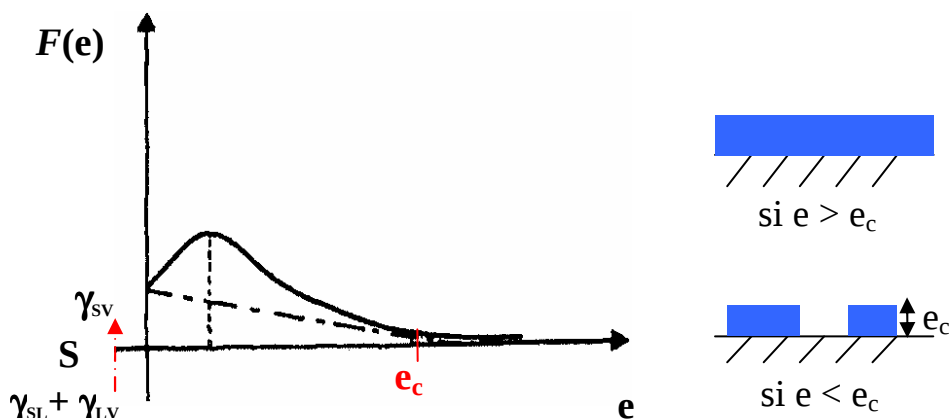


Figure 3 : Energie libre d'un film en fonction de l'épaisseur pour un paramètre d'étalement S positif et une constante d'Hamaker du système négative. La construction de la tangente pour $e=0$ fait apparaître l'épaisseur critique e_c , en dessous de laquelle le film démouille.

Finalement, deux points importants de leur étude sont à souligner :

- la situation de mouillage ne dépend pas uniquement du paramètre d'étalement, S , mais aussi de la constante de Hamaker, A_{eff} .
- Il existe un régime de mouillage pseudo-partiel. Il correspond à une goutte formant un angle de contact fini, mais le solide entourant cette goutte est mouillé par une couche d'épaisseur très fine.

• *Quelques exemples*

La stabilité d'un film mince liquide est discuté selon la forme de $F(e)$ dans quelques situations. La limite longue portée des forces est représentée par un potentiel de Van der Waals. Les forces à courte portée, non connues, raccordent la valeur S en $e = 0$. Elles sont choisies de manière à rendre la discussion la plus simple possible. Nous nous plaçons à volume et surface fixés. Comme le paramètre d'étalement S et la constante de Hamaker ne sont pas liés, toutes les situations peuvent être envisagées. A la vue des systèmes étudiés dans la suite de cette thèse, nous nous concentrerons sur le cas $A_{eff} < 0$ (liquide moins polarisable que le solide). La concavité de $F(e)$ est étudiée, et les parties concaves sont éliminées par la construction d'une tangente simple ou double.

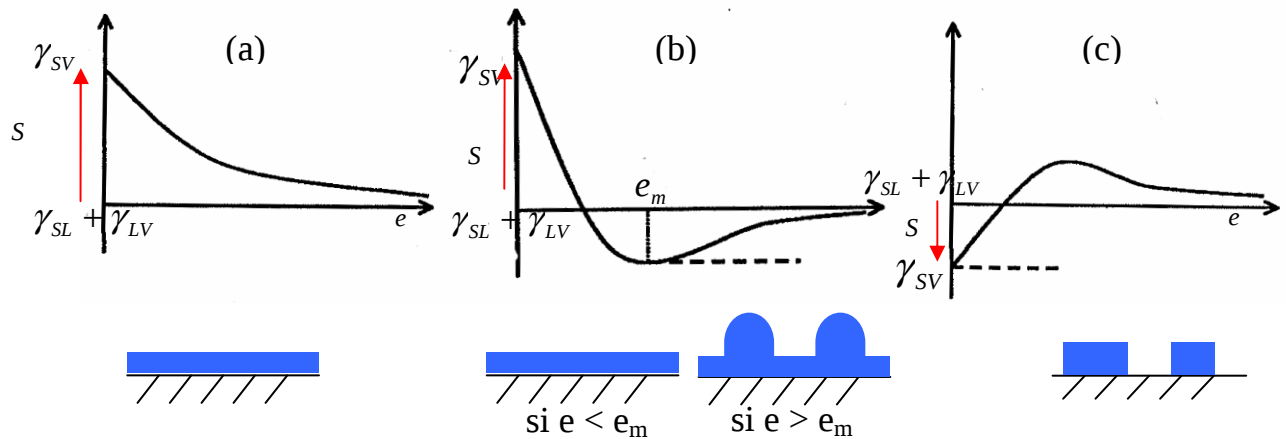


Figure 4 : Energie libre correspondant au mouillage partiel pour (a) $S > 0$ et $A_{eff} < 0$, (b) $S > 0$ et $A_{eff} > 0$ et (c) $S < 0$ et $A_{eff} < 0$.

- Pour la Figure 4 - (a), $S > 0$ et $A_{eff} < 0$ et le film est mouillant. Quel que soit son épaisseur, le film est homogène.

Si, partant du cas (a) on diminue le paramètre d'étalement sans changer la limite longue portée des forces (par exemple par la présence d'une couche moléculaire greffée en surface, qui ne change $P(e)$ que sur des épaisseurs inférieures à l'épaisseur de la couche). On obtient le cas de la Figure 3 puis de la Figure 4 - (c) :

- Pour la Figure 3 ($S > 0$ et $A_{eff} < 0$), seuls les films d'épaisseur supérieure à une épaisseur critique e_c sont stables. Cette épaisseur est donnée par la tangente simple à la courbe à partir de $e = 0$. Tout film d'épaisseur inférieure à e_c est instable et se sépare entre une épaisseur nulle et l'épaisseur e_c .
- Dans le cas Figure 4 - (c) c'est à dire pour $S < 0$ et $A_{eff} < 0$, le film est instable quelle que soit son épaisseur, et se sépare entre une épaisseur nulle et une épaisseur "infinie". En effet, il est impossible d'éliminer la concavité de $F(e)$ par une construction de tangente.

En partant de nouveau du cas (a), on peut cette fois changer le signe de la constante de Hamaker, en changeant la nature du substrat par exemple. On obtient le cas (b) :

- Pour $S > 0$ et $A_{eff} > 0$, $F(e)$ présente un minimum pour $e = e_m$. Tout film d'épaisseur $e > e_m$ est instable et se sépare entre des gouttes macroscopiques entourées d'un film d'épaisseur e_m . Si $e < e_m$, le film est stable. C'est le mouillage dit pseudo-partiel.

Les cas réels sont souvent plus compliqués, notamment parce que d'autres forces à longue portée peuvent intervenir et que le raccord à courte portée ne se fait pas si facilement.

Ce que nous devons retenir de ce bref aperçu est que, dans la plupart des cas pratiques, le liquide isotrope et le substrat étudiés définissent entièrement la situation dans laquelle le système se trouve. Le film, à une épaisseur donnée, est alors soit stable soit instable. Pour passer d'une situation à une autre, il faut en général changer la nature du substrat (état de surface, dépôt d'une couche...) [4]. Une autre méthode est de changer le milieu supérieur : nous avons toujours considéré l'air mais il est envisageable de le remplacer par un autre milieu. Cela a pour effet de changer la constante de Hamaker puisque la polarisabilité du milieu supérieur n'est plus négligeable (contrairement à l'air) et de modifier les tensions superficielles.

1.3 Mouillage d'un film mince de cristal liquide sur un substrat solide

Pour les milieux anisotropes tels les cristaux liquides, le phénomène de mouillage et démouillage est plus complexe. En effet la tension de surface dépend de l'orientation du directeur des cristaux liquides par rapport à l'interface (ancrage). De même, les propriétés diélectriques étant anisotropes, les interactions de Van der Waals ne dépendent plus uniquement de la distance entre particules mais également de l'orientation des molécules entre elles [4].

Il existe d'autres interactions longues portées (autres que celles de Van der Waals) contribuant à la pression de disjonction pour des films de cristaux liquides, principalement dues à la présence d'interfaces et à l'élasticité en volume de la mésophase. Les forces en jeu sont les forces d'origine élastique, qui tendent à aligner les molécules localement selon une même direction, et les forces d'ancrage, qui tendent à imposer un angle préférentiel au niveau des deux interfaces. L'effet le plus évident est la balance entre l'ancrage et les forces élastiques. L'exemple classique est le cas d'un film de cristal liquide (CL) nématique : considérons un échantillon de CL nématique confiné entre deux surfaces fixes. Chaque surface présente ses propres conditions d'ancrage. Si les deux angles d'ancrage sont différents, cela induit une distorsion élastique du directeur comme représenté sur la Figure 5. L'ancrage est alors hybride. Dans ce cas, les forces élastiques en volume tendent à épaissir le film possédant un alignement hybride afin de minimiser la distorsion du directeur, contribuant ainsi à rajouter un terme positif à la pression de disjonction en K/h^2 , avec K la constante élastique du système, spécifique à chaque cristal liquide. Ainsi, il est possible de déterminer un diagramme des configurations du film de CL en fonction de la force d'ancrage des interfaces et de l'épaisseur du film [5].

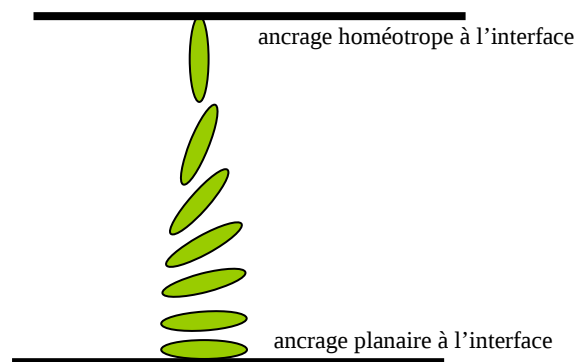


Figure 5 : Schéma d'un film nématique hybride.

De plus, même si le directeur est uniforme (cas des ancrages planaire et homéotrope), il existe une autre source d'interaction longue portée : les interactions dite de Casimir. Elles sont d'origine entropique et dues aux restrictions que la géométrie du système impose sur les fluctuations thermiques du paramètre d'ordre. En effet, ces restrictions ne sont pas favorisées d'un point de vue entropique. Par conséquent, le système devra « s'ajuster » afin de prévenir cette diminution d'entropie, entraînant la création de forces d'interaction. On considère cette fois l'échantillon de cristal liquide nématique entre deux substrats qui imposent un ancrage fort homéotrope. Il n'y a donc pas d'énergie élastique stockée dans le volume. Cependant, l'ancrage supprime un certain mode de fluctuation du directeur dans le volume. Le système va alors tendre à diminuer le volume dans lequel ces restrictions ont lieu, créant ainsi une force d'interaction attractive entre les deux substrats qui s'attirent. Le potentiel de cette attraction est proportionnel à $k_B T$ (fluctuations thermiques), ainsi qu'à l'aire des deux substrats mis en jeu. Il décroît en $1/e^2$ ($\approx \frac{(-k_B T)A}{e^2}$ avec k_B la constante de Boltzmann et e l'épaisseur du film entre les deux substrats). Une description plus complète du potentiel est donnée dans la référence [4].

1.4 Critère de Zisman

Les substrats peuvent être classés en deux catégories [1] :

- i) les surfaces de haute énergie que les liquides ont tendance à mouiller naturellement. Les liaisons des substrats hautes énergies sont ioniques, covalentes ou métalliques et donnent :

$$\gamma_{sv} \approx \frac{E_{liaison}}{a^2} \approx 500 \text{ à } 5000 \text{ mN/m} \quad \text{Eq. II - 11}$$

- ii) les surfaces de basse énergie qui sont peu mouillables. Les matériaux de ce type sont des cristaux moléculaires ou des plastiques. Les énergies de liaison chimique sont de l'ordre de $k_B T$ et donnent :

$$\gamma_{sv} \approx \frac{k_B T}{a^2} \approx 10 \text{ à } 50 \text{ mN/m} \quad \text{Eq. II - 12}$$

2 Dépôt des films minces supportés ouverts

2.1 Choix du film mince ouvert

Pour les applications classiques des cristaux liquides comme les écrans LCD, des cellules fermées d'épaisseur micrométrique sont utilisées et remplies par capillarité de cristaux liquides nématiques. Pour les applications des CLcols (cellules solaires, OLEDs, ...), l'épaisseur requise de la couche active est inférieure ou proche de 100 nm (cf. chapitre 1). Les techniques classiques de fabrication de dispositifs à base de cristaux liquides ne peuvent donc plus être utilisées, puisque pour ces épaisseurs, de telles cellules fermées n'existent pas.

Les cellules solaires ou encore les OLEDs sont généralement fabriquées par déposition séquentielle des couches organiques sur le substrat anodique [7]. Un premier film (d'épaisseur ≈ 50 nm) de matériau donneur d'électron est déposé sur l'électrode, sur lequel est ajouté la seconde couche présentant la conduction complémentaire (d'épaisseur ≈ 50 nm). La cathode est finalement rajoutée par évaporation sous vide. Juste après leur dépôt, chacun des deux films présentent une interface avec un solide (électrode ou couche organique) et une interface avec l'air. Nous avons donc choisi d'étudier les CLcols en géométrie de film mince supporté ouvert afin de reproduire les conditions du dépôt séquentiel utilisé industriellement. Parmi les différents CLcols disponibles, deux sont plus particulièrement étudiés : les composés Py et Bp. Ces deux matériaux sont décrits au chapitre 1.

2.2 Dépôt des films minces

Dans ce travail, les films minces supportés ouverts de CLcols sont déposés par spin-coating (dépôt à la tournette) ou par évaporation sous vide. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des films d'épaisseur uniforme, variant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, sur un substrat plan.

- *Le spin-coating*

Le spin-coating consiste à déposer une solution sur un substrat, puis de mettre ce dernier en rotation. Sous l'effet de la force centrifuge, la solution s'étale pour former une couche

uniforme. L'épaisseur de cette couche est contrôlée par le temps et la vitesse de rotation du substrat, et le solvant de la solution. Le substrat utilisé est de préférence de haute symétrie pour un étalement uniforme de la solution lors de la mise en rotation. Il est au préalable nettoyé suivant un protocole strict, variant selon le substrat utilisé. Ce nettoyage est une étape très importante du dépôt. En effet, la moindre poussière et/ou impureté organique est catastrophique pour le film mince. Les poussières provoquent non seulement des inhomogénéités d'épaisseur lors du spin-coating mais elles constituent également des sites de nucléation pour le démouillage lors des recuits thermiques appliqués pour orienter les CLcols. Les différents traitements sont détaillés dans la suite.

Protocole suivi : Une masse connue de CLcol est dissoute dans un volume précis de chloroforme ($CHCl_3$). Le chloroforme est un bon solvant pour le dépôt à la tournette car la solubilité des différents composés étudiés y est très bonne. De plus, il est relativement volatil ($T_{eb}^o = 61^\circ C$) ce qui facilite son évaporation afin d'obtenir un film de CLcol pur. Il est important pour la reproductibilité du dépôt, que le volume de la solution soit toujours le même pour un substrat de surface donnée. Cette solution est déposée à l'aide d'une seringue et d'un filtre de Téflon de porosité $0.2 \mu m$ sur le substrat propre. Le filtre permet d'éliminer les poussières macroscopiques susceptibles d'être présentes dans le solvant ou le pilulier contenant la solution. Le substrat est mis en rotation immédiatement après le dépôt de la solution. Le temps entre le dépôt et la mise en rotation doit être le plus court possible afin d'éviter que le solvant ne commence à s'évaporer et ne provoque des inhomogénéités d'épaisseur. Dans le but d'optimiser la qualité des films, nous avons fait le choix d'utiliser pour tous les dépôts une vitesse de rotation de 2000 tr/min pendant un temps de 30 secondes. Cette durée laisse en effet assez de temps au chloroforme pour s'évaporer lors de la rotation et d'obtenir finalement un film uniforme en épaisseur de CLcol.

Tous ces paramètres étant fixés (solvant, vitesse, temps, substrat), les films obtenus sont reproductibles et leur épaisseur est directement proportionnelle à la concentration massique de CLcol introduit en solution (cf. §2.3).

- *L'évaporation sous vide*

L'évaporation consiste à sublimer un matériau qui vient se recondenser sur un substrat dans une enceinte hermétique sous vide. Le matériau à déposer est placé dans un creuset qui

est chauffé par un filament électrique jusqu'à atteindre la température de sublimation du composé. Néanmoins dans la majorité des cas, le solide à sublimer passe d'abord en phase liquide avant d'entrer en phase gazeuse (cas de l'argent par exemple). Grâce au vide, les particules de matière peuvent se propager jusqu'à la cible sans collision avec d'autres particules. En effet, la collision de différents atomes peut provoquer des réactions susceptibles de modifier le dépôt (nature et épaisseur).

Les films de CLcols déposés par cette méthode sont réalisés à Toulouse, au laboratoire LAPLACE. Les substrats sont nettoyés comme pour le dépôt par spin-coating. Le vide utilisé est de l'ordre de 10^{-6} mbar et la vitesse de dépôt est de $\approx 1 \text{ \AA}^{\circ}/\text{s}$. L'épaisseur du film est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz, calibrée préalablement.

2.3 Mesure des épaisseurs

A paramètres expérimentaux fixés, le dépôt par spin-coating et par évaporation sous vide permettent d'obtenir des films d'épaisseur homogène et reproductibles. L'épaisseur des films déposés par évaporation est directement connue. Pour les films préparés par spin-coating, cette dernière est proportionnelle à la concentration des solutions de CLcols utilisées, et a été mesurée par microscopie à force atomique (AFM, Digital Instrument, nanoscope Dim 3000, IIIA). Les CLcols étant des matériaux mous, l'AFM a été utilisée en mode tapping.

Pour cela, une marche est réalisée, c'est-à-dire qu'une partie de la couche organique est supprimée à l'aide d'une lame de rasoir. La lame de rasoir a l'avantage d'éviter la formation d'un bourrelet trop important entre la partie dénudée et la couche organique, contrairement à l'utilisation de solvant. L'épaisseur du film correspond alors au dénivelé entre le substrat et la couche organique, derrière le bourrelet (Figure 6). Les courbes de calibration de l'épaisseur ont été tracées pour chaque CLcol étudié (Figure 7). Par cette technique les épaisseurs sont déterminées à ± 10 nm.

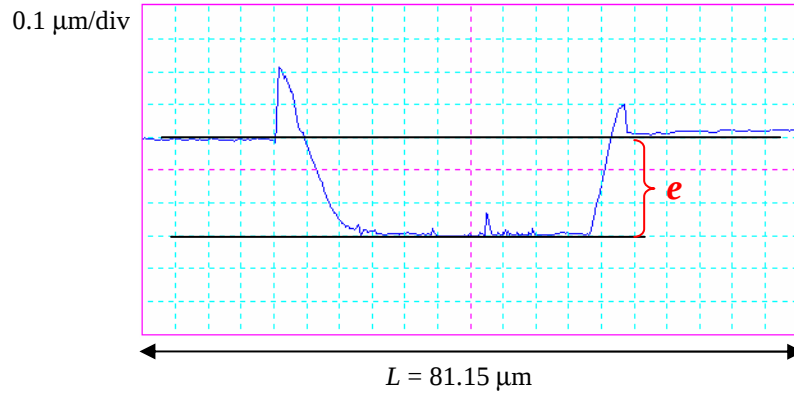


Figure 6 : Profil type obtenu lors de la mesure d'épaisseur d'un film supporté ouvert de CLcol déposé par spin-coating sur un substrat de silicium et sur lequel a été réalisée une marche.

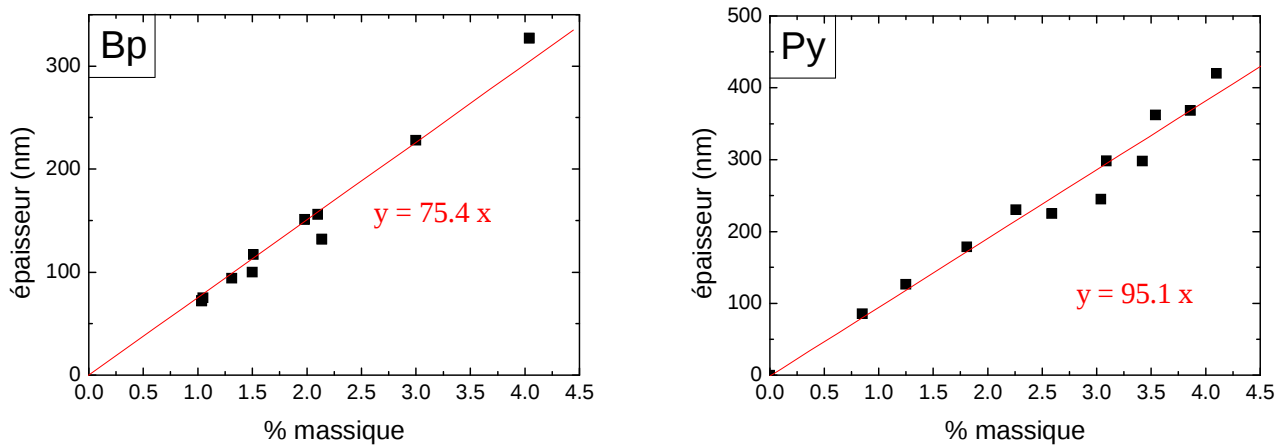


Figure 7 : Courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de composé discotique Bp et Py déposée par spin-coating.

3 Orientation des films de cristaux liquides colonnaires sur un substrat modèle

L'épaisseur requise de la couche organique pour une cellule solaire est proche de 100 nm. Dans le but de bénéficier des bonnes propriétés de transport de charges le long des colonnes, il est important de pouvoir contrôler l'ancrage des CLcols déposés en film mince supporté ouvert pour ces gammes d'épaisseurs. Pour acheminer efficacement les charges jusqu'aux deux électrodes, un alignement homéotrope des couches de CLcols est nécessaire [8]. De plus, le démouillage de ces films minces doit être absolument évité car les performances des cellules solaires en seraient directement affectées.

Dans cette partie, le comportement des CLcols en géométrie de film mince ouvert est étudié, en particulier l'alignement de ces matériaux discotiques sur des substrats modèles (pastilles de silicium). A l'état naturel, *i.e.* laissés à l'air libre, les plaquettes sont recouvertes d'une fine couche d'oxyde natif auto-passivante de SiO_2 de ≈ 2 nm d'épaisseur. Ce sont également des surfaces dites de haute énergie (§1.4) [1] et les liquides classiques ont donc tendance à mouiller naturellement ces surfaces.

3.1 Film non recuit (poudre 2D)

Les échantillons sont préparés par spin-coating dans les conditions spécifiées ci-dessus. Avant chaque dépôt, le substrat est soigneusement nettoyé. Les pastilles sont immergées pendant une nuit dans un bain d'acide sulfochromique à température ambiante. Elles sont ensuite abondamment rincées à l'eau distillée dégazée à l'aide d'argon¹. Les pastilles sont séchées par spin-coating à 8000 tr/min pendant 30 s. La solution de CLcol est déposée sur la surface sèche.

Pour les deux composés, après dépôt par spin-coating, le film mince ouvert de CLcol est caractérisé par une texture poudreuse, biréfringente entre polariseurs croisés (Figure 8). Cette texture correspond à une multitude de petits domaines d'une dizaine de microns de largeur. La structure de ces films a été étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante, sur la ligne BM32 de l'ESRF, et les résultats sont rapportés dans la thèse de Sébastien Dardel [9]. Cette technique permet de déterminer la structure et l'orientation du CLcol dans une couche de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Le cliché obtenu en rayons X pour ce type d'échantillon montre des pics dans des directions bien définies de l'espace réciproque, caractéristiques d'un ancrage planaire. L'épaisseur de la couche organique, le solvant utilisé lors du dépôt, la nature du substrat ou du composé colonnaire déposé n'ont aucune influence sur ce résultat. Les films préparés par évaporation sous vide montrent également le même ancrage. Ainsi, les CLcols déposés en film mince supporté ouvert par ces deux méthodes adoptent systématiquement une orientation planaire dégénérée, qui correspond à une poudre bidimensionnelle puisque le seul degré de liberté d'orientation des colonnes de CLcols est dans le plan du substrat.

¹ Il a été montré que la présence d'oxygène dans l'eau de rinçage favorisait par la suite les phénomènes de démoillage du film [18].

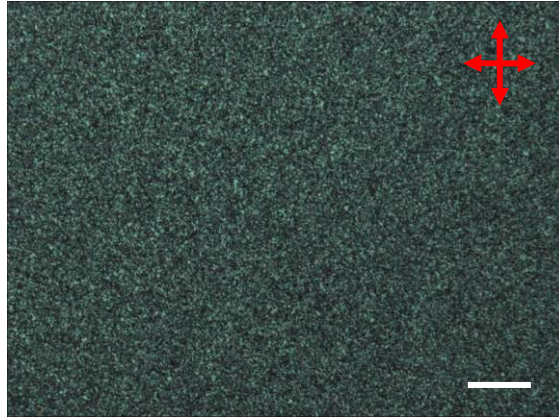


Figure 8 : Cliché de microscopie optique entre polariseurs croisés d'un film mince ouvert non recuit du composé Py. Le film montre une texture poudreuse biréfringente. La barre d'échelle représente 100 μm .

Ce type d'échantillon est inutilisable pour des applications photovoltaïques, l'orientation planaire étant défavorable. En effet, dans cette configuration le transport des charges n'est pas effectif, puisque la direction efficace de transport de charges le long des colonnes ne permet pas de relier les deux électrodes (cf. chapitre 1). De plus, dû à la dégénérescence de l'ancrage, les joints de grains sont nombreux et constituent autant de pièges pour les charges. Il est donc impératif de pouvoir contrôler l'orientation des films de CLcols afin d'obtenir un ancrage homéotrope.

3.2 Alignement par traitement thermique

Les composés étudiés sont des cristaux liquides thermotropes. Il est par conséquent possible de réorganiser ces phases par un traitement thermique. Après dépôt, le film ouvert de CLcol est placé dans un four permettant de contrôler les taux de montée et de descente en température. Il est chauffé jusqu'à ce qu'il transite dans sa phase liquide isotrope. Lors de la descente en température, le CLcol se réorganise pendant la transition de phase liquide isotrope – CLcol. Après retour à température ambiante, les deux composés Py et Bp se trouvent en phase CLcol_h.

Pour des films minces supportés ouverts des deux composés sur des substrats de silicium, d'épaisseur typique inférieure à 200 nm, si les taux de montée et de descente en température du traitement thermique ne sont pas contrôlés, l'ancrage final obtenu est planaire. Ces films affichent une texture biréfringente particulière, généralement appelée domaines

développables, qui est caractéristique d'une phase cristalline liquide colonnaire hexagonale présentant une orientation planaire (cf. chapitre 1) (Figure 7). Chaque éventail constitue un domaine où les colonnes sont en première approximation en développante de cercle [10], [11]. Elles sont centrées sur le point de convergence de la croix noire observée entre polariseurs croisés.

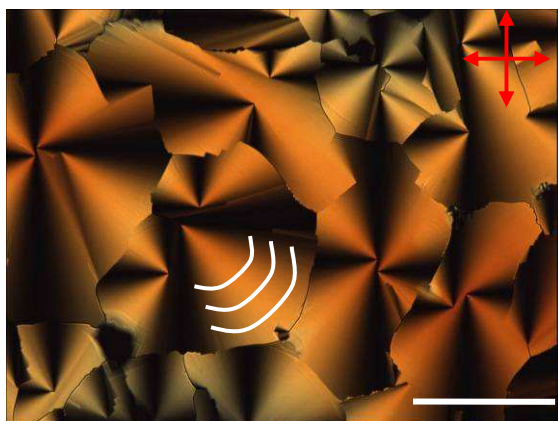


Figure 9 : Texture en éventail (ou domaines développables) d'un film mince ouvert de $CLcol_h$ recuit observé entre polariseurs croisés. Les lignes blanches représentent schématiquement les colonnes courbées à l'intérieur des éventails. La barre d'échelle représente 100 μm .

L'ancrage planaire est majoritaire, et ces films ne diffèrent des précédents non recuits (poudre 2D) uniquement par des domaines plus grands et donc par un nombre de joints de grains moins important. Il est de nouveau impossible d'utiliser ces films comme couche active dans une cellule solaire.

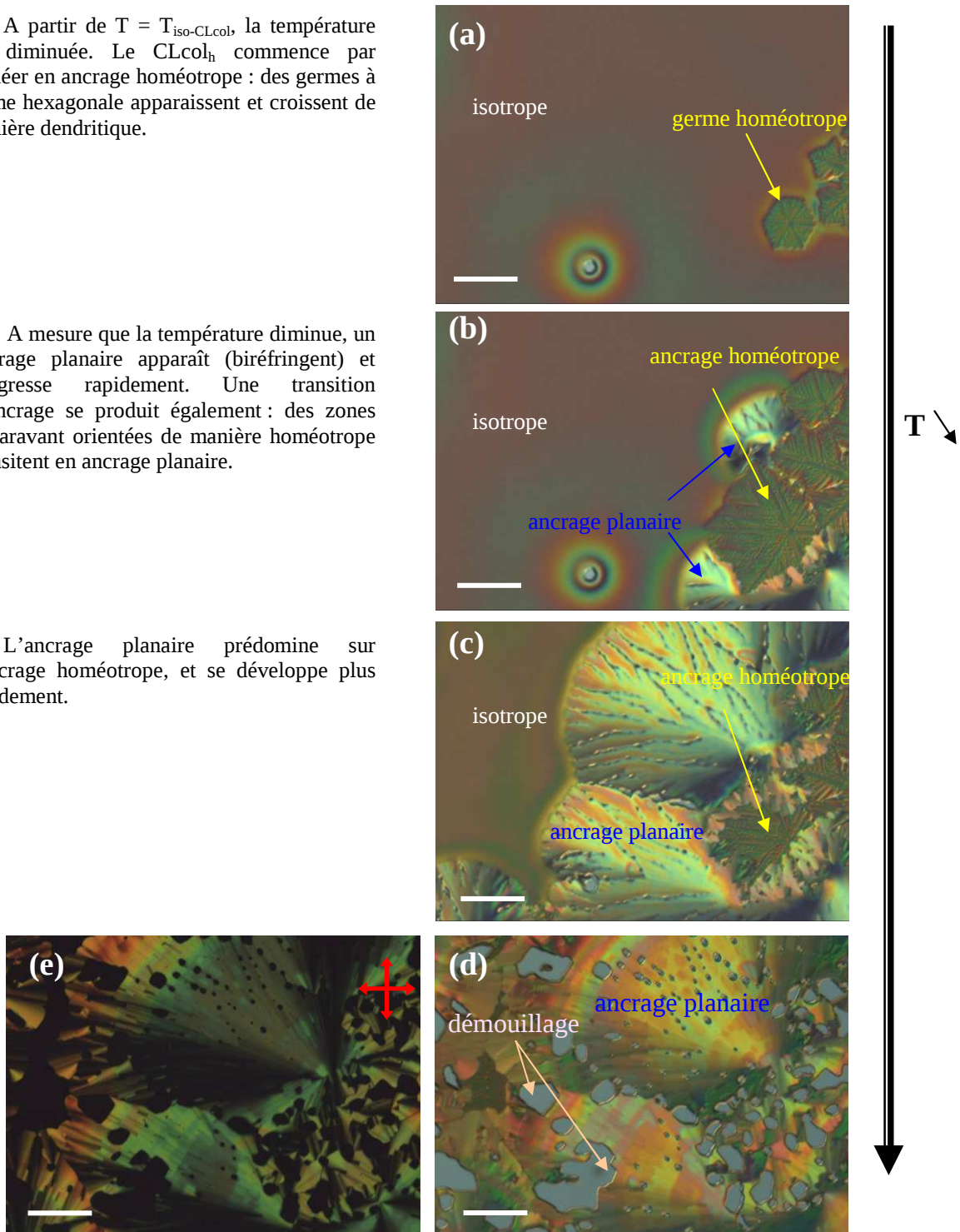
Expérimentalement, pendant la descente en température depuis la phase liquide isotrope, une compétition entre les orientations planaire et homéotrope a lieu pour un film supporté ouvert d'épaisseur inférieure à 200 nm (Figure 10). Les premiers germes de $CLcol_h$ commencent à nucléer avec un ancrage homéotrope. Ces germes ont une forme hexagonale et présentent des dendrites. Les zones à orientation homéotrope finissent par transiter en configuration planaire et du démouillage apparaît alors.

A la vue de ces résultats, il apparaît nécessaire de comprendre les phénomènes physiques qui contrôlent l'ancrage mais aussi le démouillage des films minces ouverts de $CLcol_h$ s, afin de pouvoir y apporter des solutions adéquates. Au laboratoire, un premier modèle basé sur les tensions superficielles a été développé, expliquant les phénomènes observés expérimentalement en Figure 10.

A partir de $T = T_{\text{iso-CLcol}}$, la température est diminuée. Le CLcol_h commence par nucléer en ancrage homéotrope : des germes à forme hexagonale apparaissent et croissent de manière dendritique.

A mesure que la température diminue, un ancrage planaire apparaît (biréfringent) et progresse rapidement. Une transition d'ancrage se produit également : des zones auparavant orientées de manière homéotrope transitent en ancrage planaire.

L'ancrage planaire prédomine sur l'ancrage homéotrope, et se développe plus rapidement.



Le film ouvert de CLcol finit par présenter uniquement un alignement planaire. Cet ancrage planaire biréfringent s'accompagne de démouillage.

Figure 10 : Evolution des ancrages d'un film mince ouvert de composé discotique en descente en température à partir de sa phase liquide isotrope. Les photos sont prises par microscopie optique en contraste interférentiel ((a), (b), (c), (d)), et entre polariseurs croisés (e). La barre d'échelle indique 100 μm .

3.3 Alignement homéotrope

- *Modèle basé sur les tensions interfaciales*

En poursuivant les études expérimentales, il est apparu que pour un film ouvert de CLcol_h sur une pastille de silicium (nettoyée à l'acide sulfochromique), l'ancrage homéotrope est favorisé pour des films relativement épais (> 200 nm) pour un taux de refroidissement typique de quelques degrés par minute, à partir de sa phase isotrope. Un alignement planaire est préféré par le système pour des épaisseurs relativement minces (< 200 nm). Actuellement, malgré de nombreuses études portant sur les techniques d'alignement homéotrope en film ouvert, la compréhension de ce phénomène est toujours limitée [12], [13]. L'anisotropie des propriétés physiques mises en jeu par un CLcol rend complexe la compréhension de ces systèmes. Un premier modèle permettant d'expliquer les phénomènes observés expérimentalement a été développé par Eric Grelet au laboratoire [14]. Il est basé sur les différences de tensions superficielles anisotropes entre les ancrages planaire et homéotrope.

L'argument principal de ce modèle est que l'interface CLcol – air prédomine fortement sur les deux autres interfaces CLcol – substrat et CLcol – liquide isotrope, c'est-à-dire :

$$\gamma_{CLcol-air} \gg \gamma_{CLcol-substrat} \geq \gamma_{CLcol-iso} \quad \text{Eq. II -13}$$

Plus précisément, ces différentes tensions de surface sont anisotropes et dépendent de l'ancrage des cristaux liquides. Les inégalités suivantes ont alors été montrées expérimentalement :

$$\begin{aligned} \gamma_{CLcol-iso}^{\parallel} &> \gamma_{CLcol-iso}^{\perp} & \text{(a), [15]} \\ \gamma_{CLcol-air}^{\perp} &> \gamma_{CLcol-air}^{\parallel} & \text{(b), [16]} \\ \gamma_{CLcol-substrat}^{\parallel} &> \gamma_{CLcol-substrat}^{\perp} & \text{(c), [17]} \end{aligned} \quad \text{Eq. II -14}$$

Le symbole $\gamma^{\parallel}$ représente les tensions superficielles pour un ancrage planaire, alors que $\gamma^{\perp}$ désignent celles pour un alignement homéotrope. De ces inégalités, il en a été déduit que l'orientation homéotrope est favorisée à l'interface solide (c) alors que l'ancrage planaire est préféré à l'interface avec l'air (b). En effet, il est très défavorable pour le système d'exposer à l'air ou au vide son système d'électron π , c'est-à-dire ses disques aromatiques.

Un modèle peut alors être construit à partir de ces différentes inégalités sur les tensions interfaciales (Figure 11) :

- Dans le dispositif utilisé, le substrat est en contact direct avec la platine du four. Le substrat utilisé (silicium) est un bien meilleur conducteur thermique que l'air. L'interface solide-liquide sera donc la première à voir sa température diminuer lors du refroidissement. De plus, la nucléation hétérogène est favorisée à l'interface avec le solide. Par conséquent, pour un film ouvert de composé discotique chauffé à l'isotrope, la nucléation de la mésophase colonnaire commence à l'interface solide lors du refroidissement (Figure 11 – (a)). Suivant l'inégalité (c) de l'équation Eq. II -14, l'ancrage à cette interface est homéotrope.
- A un taux de descente fixé, c'est-à-dire pour une vitesse de croissance de la mésophase fixée, les zones cristallines liquides atteignent plus rapidement l'interface avec l'air pour un film mince. Une transition d'ancrage a lieu à cette interface conduisant à une orientation planaire (inégalité (b)) (Figure 11–(b)). Cependant pour un film plus épais, les domaines CLcols à ancrage homéotrope atteignent l'interface avec l'air à une température plus faible, où la viscosité de la phase cristalline liquide est assez élevée pour inhiber la transition d'ancrage. Le film est piégé cinétiquement en orientation homéotrope (Figure 11–(c)).

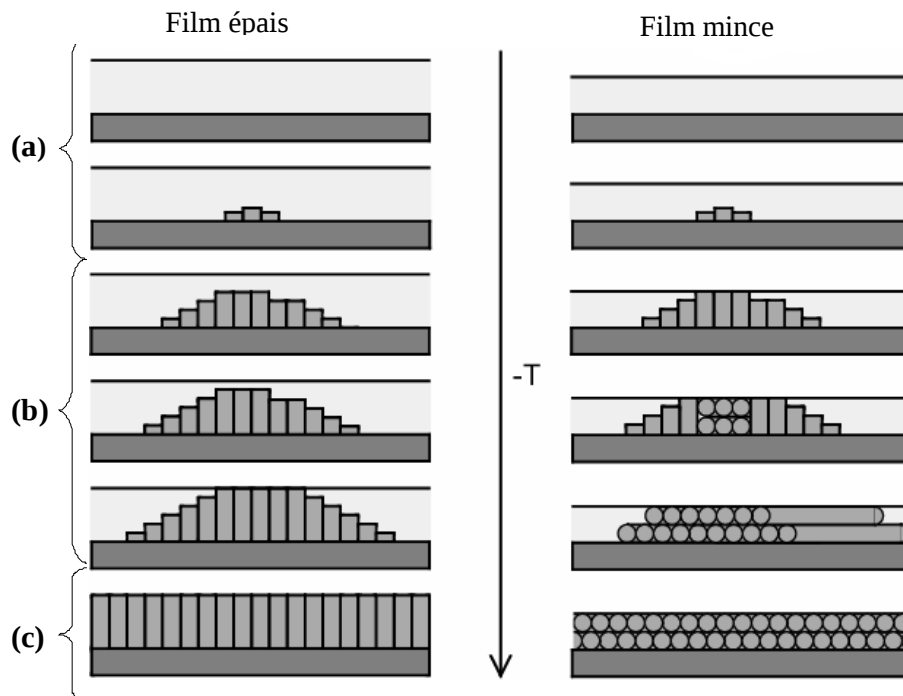


Figure 11 : Scénario illustrant l'ancrage préférentiel adopté par un CLcol selon l'épaisseur initiale du film mince supporté ouvert, à un taux de descente en température fixé.

De plus, les CLcols utilisés ne sont pas des corps purs mais des mélanges racémiques. Par conséquent, la plage de coexistence de phases CLcol – liquide isotrope existe sur une plus grande gamme de température. On peut alors supposer qu’il reste un film de liquide isotrope présent à l’interface avec l’air dans la gamme de température de coexistence (c'est-à-dire pour une température inférieure à $T_{CLcol-iso}$). Son épaisseur serait plus ou moins importante selon l’épaisseur totale de la couche organique. De par l’existence de ce film liquide isotrope, les zones CLcols atteindrait l’interface avec l’air moins rapidement (et donc à une température plus faible) que dans le cas d’un corps pur. Cette caractéristique associée au fait que l’ancrage homéotrope du CLcol soit favorisé à l’interface avec son propre liquide isotrope, permet également d’appuyer le modèle développé plus haut.

En contrôlant la cinétique de croissance d’une mésophase colonnaire à partir de sa phase liquide isotrope, il est possible de stabiliser cinétiquement un ancrage homéotrope. Plus le refroidissement du film ouvert sera rapide, plus il sera facile de piéger cette orientation. L’ancrage homéotrope est un état métastable contrairement à l’alignement planaire qui est thermodynamiquement stable pour des films supportés ouverts. A température ambiante, l’orientation homéotrope se conserve relativement longtemps, pendant plusieurs jours, semaines ou mois, selon les conditions extérieures (température, lumière...).

Ce premier modèle a l’avantage de suggérer une méthode pour aligner les CLcols de manière homéotrope en films mince ouverts. Il fournit également une explication aux phénomènes expérimentaux observés lors du traitement thermique et notamment que :

i) Après dépôt, sans recuit thermique, le film ouvert adopte une orientation planaire, thermodynamiquement stable.

ii) Lors de la transition homéotrope-planaire, illustrée par la Figure 10, du démouillage apparaît. En effet, à l’interface avec le solide, l’ancrage planaire est défavorable (Eq. II -14). Pour minimiser son énergie, le film diminue sa surface de contact avec le substrat et fait apparaître du démouillage.

iii) Pour une cellule fermée, l’orientation privilégiée et thermodynamiquement stable est homéotrope, puisque cet ancrage est favorisé à l’interface solide. Ainsi, cet alignement est obtenu très facilement pour une cellule fermée, contrairement à l’orientation planaire.

- *Obtention d'un film de CLcol_h en ancrage homéotrope*

Expérimentalement, après nettoyage par acide sulfochromique et séchage de la pastille de silicium, une solution de chaque composé étudié ($\approx 3\%$ en masse) est déposée à la tournette dans les conditions stipulées au §2.2. Un traitement thermique de l'échantillon est alors réalisé : il est chauffé jusqu'à sa phase liquide isotrope ($T_{CLcol-iso} = 92^\circ\text{C}$ et $T_{colLC-iso} = 225^\circ\text{C}$ pour les composés Py et Bp respectivement), puis refroidi par une trempe en température (ici de l'ordre de $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Le film obtenu possède une orientation homéotrope et aucune biréfringence n'est observée entre polariseurs croisés. Par cette méthode et dans cette configuration (substrat de silicium nettoyé à l'acide), des films à ancrage homéotrope sont obtenus pour des épaisseurs proches de 200 nm, pour les composés Py et Bp.

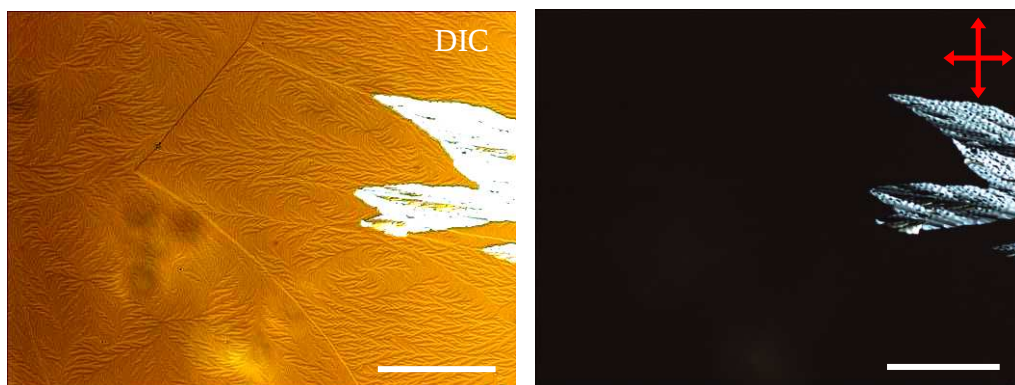


Figure 12 : Clichés de microscopie optique en contraste interférentiel (gauche) et en polarisation (droite) d'un film ouvert de composé Bp ($e = 190 \pm 10$ nm) après traitement thermique, en phase CLcol_h. Les zones affichant une texture zébrée sont non biréfringentes, révélant un ancrage homéotrope. Afin de mettre en évidence l'orientation homéotrope de ces zones par contraste, une petite zone à ancrage planaire biréfringente est présente à droite des images. La barre d'échelle représente 100 μm .

Pour le CLcol Bp, l'orientation homéotrope fait apparaître une texture "zébrée" après retour à température ambiante (cf. chapitre 1). Cette texture est visible à la Figure 12 en contraste interférentiel. Elle est due à une ondulation des colonnes lors de la descente en température [11]. Cette texture zébrée ne remet pas en cause l'orientation des colonnes par rapport au substrat. En effet, un film du composé Bp présentant cette texture et déposé sur une lamelle de verre creusée à l'acide fluorhydrique a été étudié en transmission par diffraction des rayons X (faisceau normal au substrat). La figure de diffraction obtenue Figure 13 fait apparaître une symétrie six, caractéristique de l'ancrage homéotrope d'un CLcol_h.

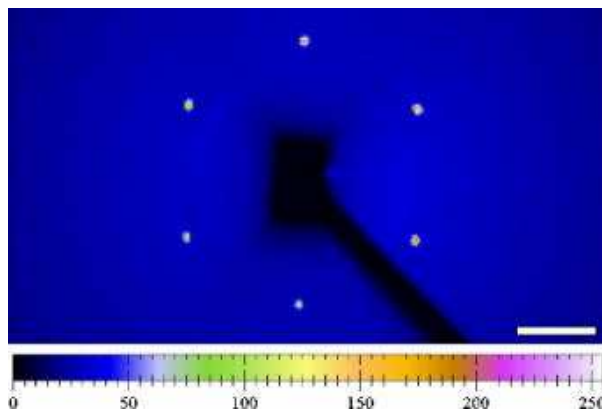


Figure 13 : Figure obtenue par diffraction des rayons X d'un monodomaine de CLcol_h à ancrage homéotrope en géométrie film ouvert. La barre d'échelle représente 2 nm⁻¹.

4 Stabilité des films ultra-minces de cristaux liquides colonnaires

Les films ouverts homogènes à ancrage homéotrope obtenus suivant la méthode décrite ci-dessus, sont réalisés sur des substrats modèles (pastilles de silicium nettoyées dans un bain d'acide) pour des épaisseurs proches de 200 nm. Comme spécifié auparavant, pour envisager la fabrication de dispositifs photovoltaïques organiques, il est nécessaire d'obtenir cette orientation des colonnes pour des films ouverts d'épaisseur inférieure à 100 nm sur un substrat conducteur. Le matériau le plus couramment utilisé en tant qu'électrode (anode) est l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Par la suite, nous étudierons principalement le mouillage et l'alignement des CLcol_hs en géométrie de film ouvert sur des substrats d'intérêt technologique, à savoir des lamelles de verre couvertes d'une couche d'ITO.

Pour des films d'épaisseur de l'ordre de 100 nm déposés sur des substrats de silicium ou d'ITO, le traitement thermique nécessaire pour orienter les CLcol_hs fait apparaître du démouillage et des zones à ancrage planaire (Figure 14). Ce démouillage apparaît principalement en phase liquide isotrope mais également en phase CLcol_h à la transition d'ancrage planaire –homéotrope. La nucléation de zones sèches est homogène et s'étend à l'ensemble du film. Plus le film est mince, plus le démouillage augmente et le film finit par former des gouttes macroscopiques de CLcol_h sur un substrat sec. Une trempe en température plus rapide lors du refroidissement serait susceptible de pouvoir limiter une partie des

instabilités. Malheureusement, avec les fours disponibles, il n'est pas possible de refroidir plus rapidement que de 10 à 20 °C/min dans les gammes de températures utilisées. Une autre solution doit donc être envisagée pour éviter le démouillage des films minces.

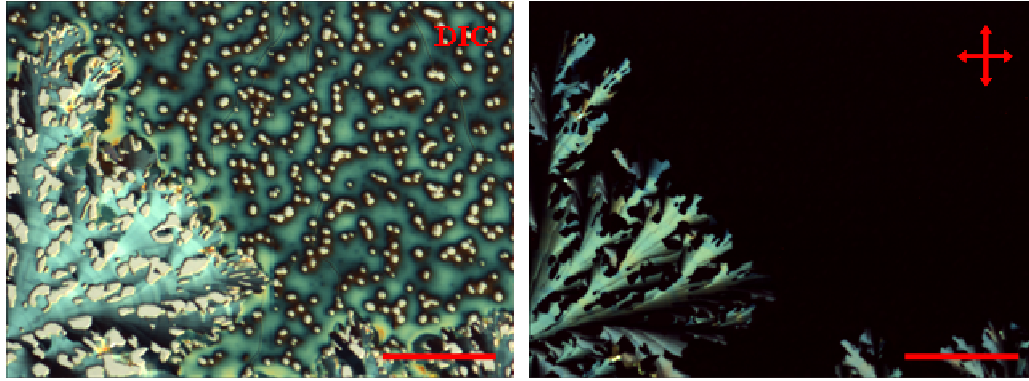


Figure 14 : Clichés en microscopie optique d'un film supporté ouvert de $Clcol_h Bp$ sur substrat de silicium après traitement thermique en contraste interférentiel différentiel et entre polariseurs croisés. L'épaisseur du film est d'environ 100 nm. La barre d'échelle représente 100 μm .

4.1 Augmentation du mouillage

D'après les observations expérimentales, le démouillage apparaît principalement en phase liquide isotrope. Nous allons tout d'abord essayer d'inhiber cette déstabilisation. Par conséquent, on va chercher à augmenter la mouillabilité du système en augmentant la valeur du paramètre d'étalement S (cf. §1.2, Figure 4). Pour le système donné (ITO/film/air), il n'est a priori pas possible de jouer sur le signe de A_{eff} .

Différents traitements chimiques ayant pour effet d'augmenter la tension superficielle γ_{sv} (et par conséquent S) peuvent être appliqués au substrat. Les surfaces de hautes énergies (Si, ITO...), qui favorisent l'étalement des liquides, vont aussi favoriser l'adsorption de poussières ou de graisses pour diminuer leur énergie. Ces contaminants, souvent responsables du démouillage des films minces, peuvent en partie être éliminés par des traitements de surface adaptés. De nombreux travaux publiés décrivent différentes méthodes permettant d'améliorer la mouillabilité des substrats d'ITO pour des fluides isotropes [18]-[23], les plus efficaces étant les plasmas argon et oxygène, et le traitement par UV-ozone. Elles commencent toutes par un premier dégraissage des substrats dans un bain d'ultra-sons avec divers solvants nettoyants. Les effets de ces différents traitements sur les propriétés de

mouillage sont évalués généralement par des mesures d'angle de contact et de tensions de surface entre la surface traitée et un fluide isotrope (eau, di-iodométhane,...).

Nous avons choisi d'étudier l'effet direct des différents traitements sur la stabilité des films ouverts de composé discotique en phase liquide isotrope et cristalline liquide par microscopie optique polarisée et à contraste interférentiel différentiel. Cette technique permet en particulier d'observer le mouillage et l'ancrage du composé après sa transition en mésophase colonnaire hexagonale. Ainsi, nous avons pu déterminer une épaisseur optimale pour laquelle le film de matériau discotique reste stable aussi bien en phase liquide isotrope qu'en phase CLcol_h et présente un alignement homéotrope. L'efficacité de ces traitements est déterminée en termes d'optimisation du mouillage du substrat et également de la proportion d'ancrage homéotrope par rapport à l'ancrage planaire en fonction de l'épaisseur du film. Les épaisseurs des échantillons sont mesurées par AFM et déterminées à ± 10 nm. Trois traitements de surface de l'ITO sont étudiés : le traitement par acide sulfochromique, par UV-ozone et par plasma azote.

4.2 Substrat d'oxyde d'indium et d'étain (ITO)

Les substrats utilisés sont des lamelles de verre ($e \approx 0.15$ mm) couvertes d'une couche d'ITO d'épaisseur de 150 nm et de résistance $R = 20 \Omega/\square$. Elles proviennent toutes d'un même lot de fabrication fournie par VisionTek Systems Ltd, Royaume-Uni. L'ITO est un matériau conducteur et polarisable, il devrait présenter de bonnes aptitudes au mouillage selon le critère de Zisman [1].

Avant chaque traitement, les substrats d'ITO subissent un premier dégraissage. Ils sont plongés dans trois bains successifs d'acétone, méthanol et d'isopropanol de 10 min chacun sous ultra-sons et sans rinçage entre chaque bain. Le bain le plus efficace pour le dégraissage est le bain de méthanol. En effet, le méthanol est reconnu comme un bon solvant nettoyant, puisque l'angle de contact de différents liquides isotropes sur un substrat d'ITO après un lavage au méthanol est fortement diminué [19]. Après ce premier nettoyage, les surfaces sont étudiées par microscopie à force atomique en mode contact. Les solvants utilisés ne sont pas abrasifs pour les matériaux inorganiques, la rugosité de surface n'est donc pas modifiée. Les résultats sont présentés en Figure 15.

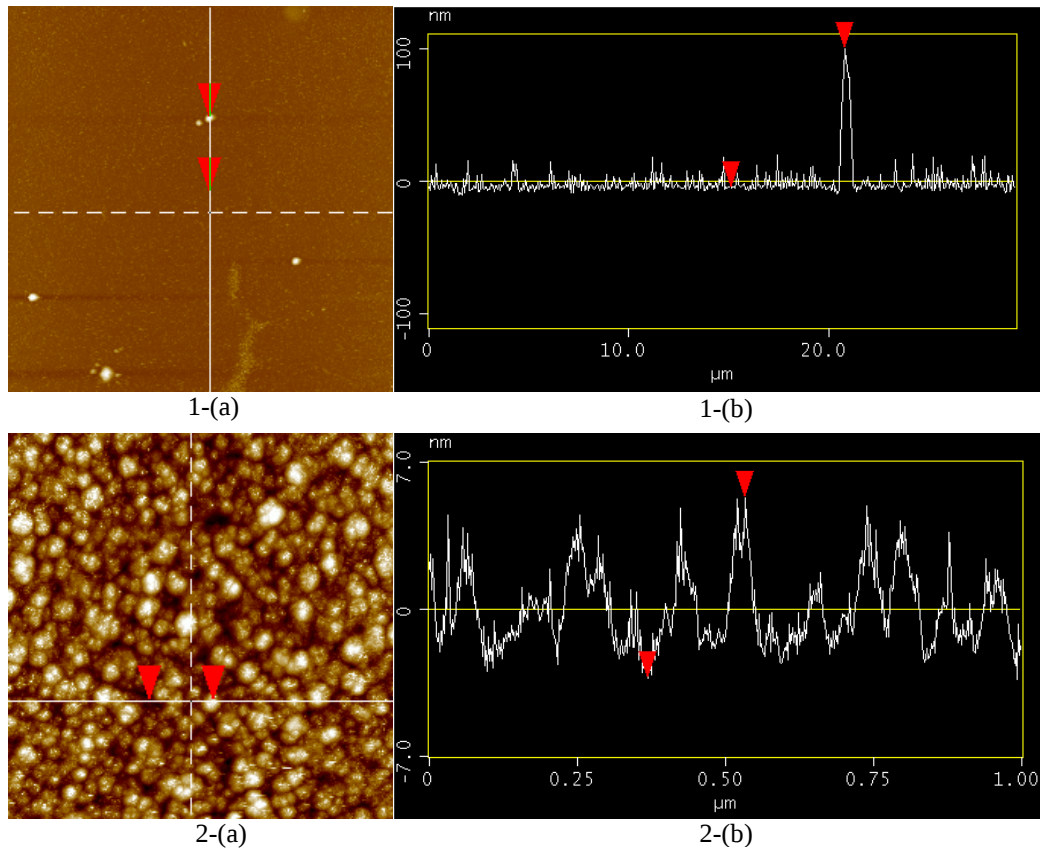


Figure 15 : Lamelle d'ITO étudiée par microscopie à force atomique après les trois bains de solvants. La figure 1-(a) correspond à un balayage d'une zone de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ de l'échantillon et la figure 2-(a) est un zoom sur une zone de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Les figures 1-(b) et 2-(b) correspondent à des profils d'épaisseur (en z) réalisés dans les zones 1-(a) et 2-(a) selon la ligne passant par les 2 triangles rouges. Les défauts de l'ITO, correspondant aux points blancs de la figure 1-(a), ont une hauteur évaluée à $\approx 100\text{ nm}$ selon la figure 1-(b). La figure 2-(a) permet d'estimer la rugosité de l'ITO, évaluée à 10 nm (figure 2-(b)).

La rugosité estimée de la surface d'ITO est inférieure à 10 nm (image 2 – (b)). Toutefois des défauts sont observés correspondant aux points blancs de l'image 1 – (a). Ces inhomogénéités apparaissent comme des pics d'une épaisseur inférieure à 100 nm sur la surface homogène (image 1 – (b)). Ces défauts vont se révéler gênant pour la suite en constituant des sites de nucléation du démouillage lors du traitement thermique nécessaire à l'orientation du film. Ils seront d'autant plus problématiques quand l'épaisseur des films de CLcols sera inférieure à 100 nm . Ils sont également spécifiques aux lamelles d'ITO utilisées. En effet, de telles hétérogénéités n'ont pas été détectées pour des lames de verres couvertes d'ITO. Néanmoins, les lamelles permettent l'utilisation d'objectifs à immersion de fort grossissement et à grande ouverture numérique, ce qui explique notre choix de poursuivre les études sur ce substrat, malgré les défauts de surface.

4.3 Traitements de surface

4.3.1 Traitement par UV-ozone

Le traitement par UV-ozone a été largement étudié et son efficacité prouvée notamment sur l'amélioration de l'efficacité de dispositifs OLEDs après traitements des substrats [21], [22].

Le bain d'isopropanol terminé, la lamelle d'ITO est directement placée sous atmosphère inerte d'argon pour éviter tout contact à l'air (pas de rinçage à l'eau entre la sortie du bain et le séchage par argon). Elle est ensuite séchée par un flux d'argon puis transportée jusqu'à l'appareil d'UV-ozone, toujours sous atmosphère inerte. L'appareil UV-ozone utilisé est un système standard industriel « UVOCS »². Le temps d'exposition des lamelles est fixé à 30 minutes. Expérimentalement, pour une durée d'exposition supérieure, les effets du traitement ne sont plus visibles sur les propriétés de mouillage des films de CLcols. Cependant, la référence [21] montre que l'angle de contact de l'eau sur un substrat d'ITO diminue encore pour un temps d'exposition supérieur à 50 min. Pour un traitement d'une durée très courte (150 s), les effets sur l'angles de contact de l'eau sont déjà importants d'après Archambeau *et al.* [18]. Nous considérons donc que la durée choisie (30 min) est suffisante pour éliminer les contaminants organiques résiduels des substrats d'ITO. La résistance des lamelles d'ITO n'est pas modifiée après le traitement à l'UV-ozone (Figure 16) quel que soit le temps d'exposition. Après la fin du traitement, la lamelle est transportée sous atmosphère inerte et le dépôt du film par spin-coating se fait immédiatement dans les conditions décrites au §2.2.

4.3.2 Traitements de surface par acide sulfochromique

Le traitement par immersion dans l'acide sulfochromique est couramment utilisé pour nettoyer les pastilles de silicium. Cette technique permet d'obtenir des films minces sans démouillage après traitement thermique jusqu'à des épaisseurs limites de l'ordre de 200 nm (§3.3).

² la lampe produit deux longueurs d'onde différentes à 185 nm et à 254 nm :

$$\left. \begin{array}{l} O_2 \xrightarrow{h\nu(185\text{ nm})} O, \quad O_3 \xrightarrow{h\nu(254\text{ nm})} O + O_2 \\ \text{molécules contaminantes} \xrightarrow{h\nu(254\text{ nm})} \text{molécules excitées} \end{array} \right\} \text{molécules volatiles (CO}_2, \text{H}_2\text{O)}$$

Les molécules excitées réagissent avec l'oxygène atomique pour former des molécules volatiles type CO₂.

Quand le dernier bain est terminé, la lamelle d'ITO est rapidement sortie de l'isopropanol et rincée à l'eau distillée dégazée. Ce rinçage est nécessaire pour éviter une réaction d'oxydo-réduction entre l'acide et l'alcool (isopropanol)³. Immédiatement après rinçage, la lamelle d'ITO est plongée dans le bain d'acide sulfochromique pendant trois minutes exactement. Les trois minutes écoulées, la lamelle est de nouveau abondamment rincée à l'eau distillée dégazée. Elle est ensuite posée sur la tournette pour le dépôt, couverte d'eau dégazée pour éviter le contact de l'air. Elle est séchée par une première rotation à 8000 tr/min pendant 30 s puis la solution de composé discotique est déposée.

Pour déterminer le temps d'immersion de la lamelle dans le bain d'acide sulfochromique, la résistance de l'ITO a été étudiée. Elle a été mesurée par un ohmmètre en gardant la distance entre les deux électrodes constante entre chaque mesure. A la vue de la courbe obtenue (Figure 16), un temps d'immersion de trois minutes a été choisi comme optimal. En effet, la couche d'ITO est très vite endommagée par l'action de l'acide. Expérimentalement, les effets de l'acide sont perçus visuellement par des changements de couleurs de Newton (alternance des couleurs rose et verte pâle) de la couche d'ITO, qui traduisent des variations d'épaisseur. Après plus d'une demi-heure de traitement par l'acide, des trous apparaissent dans le film d'ITO, et il devient impossible d'en mesurer la résistance.

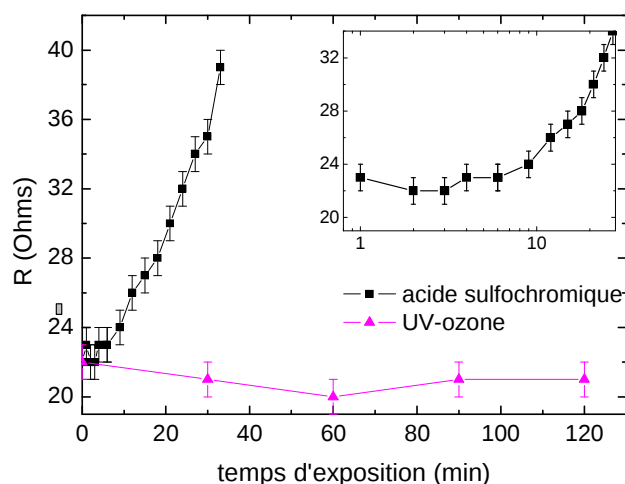


Figure 16 : Résistance de l'ITO en fonction du temps d'exposition à l'acide sulfochromique (courbe noire) et à l'UV-ozone (courbe rose). Le graphique dans le coin droit correspond à un zoom de la courbe pour l'acide sulfochromique aux temps courts (mêmes unités).

³ L'acide sulfochromique a pour formule H_2SO_4 , $(K_2/Na_2)Cr_2O_7$. L'isopropanol est oxydé en cétone par les ions dichromates qui sont donc réduits selon la $\frac{1}{2}$ équation redox : $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Cette réaction se traduit par l'apparition d'une couleur verte dans le bain d'acide (due à la production d'ions chrome III) et par une diminution des propriétés abrasives de l'acide.

4.3.3 Traitement par plasma-azote

Le traitement plasma-azote a été réalisé au laboratoire LAPLACE à Toulouse. Pour modifier les propriétés de surface des substrats d'ITO, une décharge plasma à la pression atmosphérique est utilisée. L'intérêt de ce type de plasma par rapport à un plasma basse pression est qu'il permet de s'affranchir du matériel coûteux que nécessite la technique du vide. Le plasma est généré par l'action d'une décharge de type Townsend à un gaz plasmagène, ici l'azote. Ce type de décharge a l'avantage d'être homogène par rapport à une simple décharge filamentaire. Le réacteur utilisé est décrit dans la référence [24]. La préparation des films se fait immédiatement après la sortie des substrats du réacteur. La couche de matériau discotique est alors déposée par évaporation sous vide.

4.3.4 Effets de ces différents traitements et vieillissement

Selon la littérature, ces différents traitements ont tous pour effets de rendre la surface de l'ITO plus hydrophile et donc d'augmenter la tension superficielle du substrat (γ_{sv}). Les mesures s'accordent à dire que l'angle de contact de l'eau est diminué de manière notable, passant d'environ 60° à un peu moins de 10° après traitement de l'ITO. La tension superficielle d'un substrat d'ITO est abaissée par modification de l'état de sa surface. La spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS) est une méthode d'analyse qui renseigne sur la nature des éléments et des molécules à la surface d'un matériau. Elle a été appliquée aux substrats d'ITO avant et après traitements [18], [21], [23]. Ce que nous devons principalement retenir de cette analyse XPS, est que l'augmentation de l'énergie de surface du substrat d'ITO après traitements est due à une forte élimination du carbone contaminant. En effet, elle révèle principalement la présence d'éléments carbonés sur le substrat d'ITO non traité dont la proportion est diminuée de manière notable après traitement.

Ce résultat met en évidence le fait que les substrats organiques sont relativement défavorables pour le mouillage des CLcols déposés en film mince ouvert. Ceci est particulièrement gênant pour la réalisation d'une hétérojonction effective organique par déposition séquentielle, puisqu'il faudra déposer et orienter un film de CLcol sur une autre couche de matériau colonnaire. Ce paramètre sera également limitant s'il s'avère nécessaire de déposer une couche de polymère (PEDOT ou PSS) au préalable sur l'ITO. En effet, ce type

de polymère est très souvent utilisé pour améliorer les performances de la cellule solaire en augmentant l'injection des charges aux électrodes.

Les effets de ces différents traitements s'estompent rapidement, il est donc important que le dépôt du film se fasse le plus rapidement possible après le traitement du substrat. La référence [23] étudie précisément le vieillissement d'un traitement plasma oxygène appliqué à un substrat d'ITO. Les effets diminuent irrémédiablement en moins de deux heures après l'application de ce traitement. La détérioration des propriétés de surface est principalement due à une re-contamination de la surface par des composés carbonés présents dans l'air. Pour les cas étudiés ici, le vieillissement doit être semblable à celui d'un plasma-oxygène. Expérimentalement, il est aisé de constater que plus le temps entre la fin du traitement du substrat et le dépôt du film est long et moins les propriétés de mouillage sont bonnes⁴.

4.4 Comparaison des différents traitements : étude du mouillage et de l'ancrage des films de CLcols Bp

Nous nous sommes concentrés sur l'étude du comportement de la molécule discotique Bp décrite au chapitre 1 en géométrie de film ouvert. Cette molécule possède de bonnes performances optoélectroniques ; il est donc intéressant d'étudier son comportement en film mince d'épaisseur et d'orientation convenable pour une cellule solaire. De plus, la présence des groupes polaires de type imide et ester dans cette molécule augmente certainement l'affinité de la molécule pour le substrat et facilite l'obtention d'un ancrage homéotrope pour les faibles épaisseurs.

Une fois déposés par spin-coating, les films de CLcols Bp sont chauffés jusqu'en phase liquide isotrope dans un four (Metler FP90). Le taux de montée en température est de 10°C/min suivi d'une trempe thermique après passage du composé dans sa phase liquide isotrope. Après retour à température ambiante, le composé Bp se trouve en phase CLcol_h (cf. chapitre 1). Pendant ce recuit, le mouillage et l'orientation du film en phase liquide isotrope et en mésophase colonnaire hexagonale sont observés en microscopie optique.

⁴ Si six lamelles sont nettoyées dans un même temps et traitées par UV-ozone, les dépôts des films se faisant l'un après l'autre sur chaque lamelle, seuls les trois premiers films ne démouillent pas lors du traitement thermique.

4.4.1 Résultats pour des films de cristal liquide colonnaire Bp sur substrats de silice

Avant de commencer l'étude complète sur substrat d'ITO, le traitement UV-ozone a tout d'abord été appliqué à des substrats de silicium classiques. En comparant les résultats obtenus avec ceux obtenus au §3.3, les effets de ce traitement sur le mouillage des composés discotiques ont pu être évalués, permettant de justifier le choix de cette technique particulière.

Les conditions de préparation des échantillons sont les mêmes que pour l'ITO (§4.3.1). Pour un film d'épaisseur de 113 nm, aucun démouillage n'est observé lors du recuit et le CLcol_h s'oriente de manière homéotrope (Figure 17-(1)). Pour un film de 98 nm d'épaisseur, des zones sèches circulaires nucléent quand le composé est dans sa phase liquide isotrope (Figure 17-(2)). La surface de ces zones a tendance à s'étendre si le composé ne transite pas rapidement en phase CLcol_h. Si l'épaisseur diminue encore, le démouillage augmente et le film fait également apparaître des zones à ancrage planaire biréfringentes entre polariseurs croisés après retour à température ambiante (Figure 17-(3)).

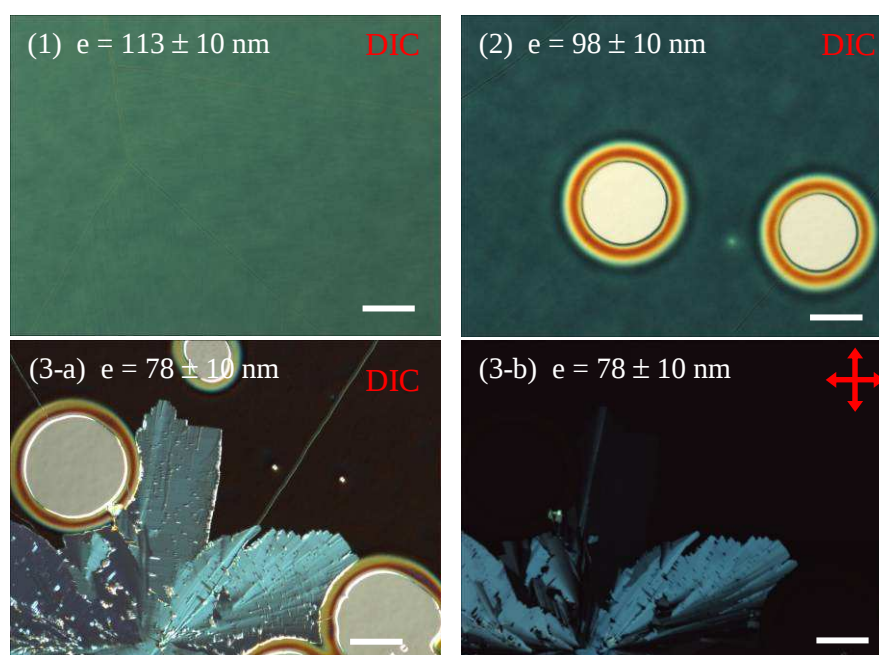


Figure 17 : Démouillage en fonction de l'épaisseur d'un film du composé Bp déposé par spin-coating sur des plaquettes de silicium. Les substrats sont traités à l'UV-ozone au préalable. Les images (1), (2), (3-a) sont prises par microscopie optique en contraste interférentiel différentiel, alors que l'image (3-b) est prise entre polariseurs croisés. La barre d'échelle représente 50 μ m.

En appliquant soigneusement la procédure décrite au §4.3.1, le nettoyage à l'UV-ozone permet d'obtenir un film homogène à ancrage homéotrope d'épaisseur 113 nm sur des substrats de silicium. Ce résultat est encourageant, et montre une amélioration par rapport au traitement par acide sulfochromique.

4.4.2 Résultats pour des films déposés sur des substrats d'ITO

- *Traitement par UV-ozone*

La Figure 18 montre l'évolution du mouillage sur des lamelles d'ITO traitées à l'UV-ozone après traitement thermique pour des films de composés Bp d'épaisseur différente. Au dessus de 79 nm, les films de CLcol_h sont stables et aucun démouillage n'apparaît lors du traitement thermique. Ils présentent un ancrage homéotrope caractérisé par une texture zébrée et un manque de biréfringence entre polariseurs croisés. Les points brillants visibles sur les clichés correspondent aux défauts présents initialement sur l'ITO (cf. Figure 15). Au fur et à mesure que l'épaisseur du film organique augmente, ces défauts deviennent de moins en moins visibles car le film finit par les recouvrir totalement. Sur certains échantillons, de petites zones sèches apparaissent localement et lentement au moment de la transition en phase CLcol_h du composé pendant le refroidissement (Figure 19). La nucléation des zones sèches, principalement initiée par les défauts du substrat, est hétérogène et le démouillage reste cantonné dans les zones autour des défauts. La croissance de ces zones démouillées s'arrête très vite lors du refroidissement quand la viscosité du système augmente.

Pour une épaisseur de 68 ± 10 nm, le film se déstabilise beaucoup plus violemment. Le démouillage commence à apparaître légèrement en phase liquide isotrope. Lors de la trempe en température, il devient critique et s'accroît violemment au moment de la transition liquide isotrope – CLcol_h. La nucléation est plus homogène et les zones sèches sont réparties uniformément sur le film. Après retour à température ambiante, le film ouvert est démouillé sur toute la surface du substrat. Il présente un ancrage uniquement planaire puisque la texture apparaît biréfringente entre polariseurs croisés (Figure 20).

Etant donné que les substrats d'ITO sont plus polarisables que les pastilles de silicium, les résultats obtenus concernant le mouillage et l'alignement sont améliorés : un film de CLcol Bp mouillant sur l'ITO et présentant un ancrage homéotrope a ainsi été obtenu pour une épaisseur proche de $80 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$.

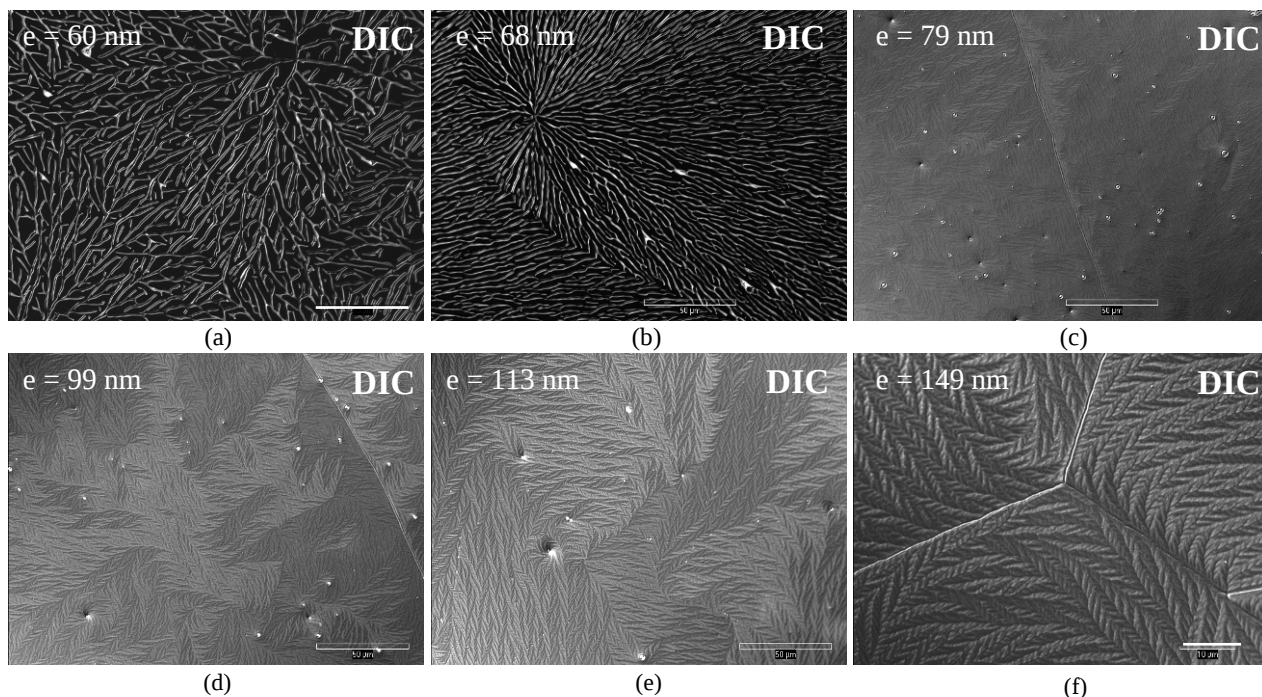


Figure 18 : Evolution du mouillage en fonction de l'épaisseur du film ouvert de composé discotique Bp pour des lamelles d'ITO traitées par UV-ozone. La barre d'échelle vaut 50 μm sauf pour la photo (f) pour laquelle la barre d'échelle correspond à 10 μm . Toutes les photos sont prises par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel. La barre d'erreur des épaisseurs mesurées est de ± 10 nm.

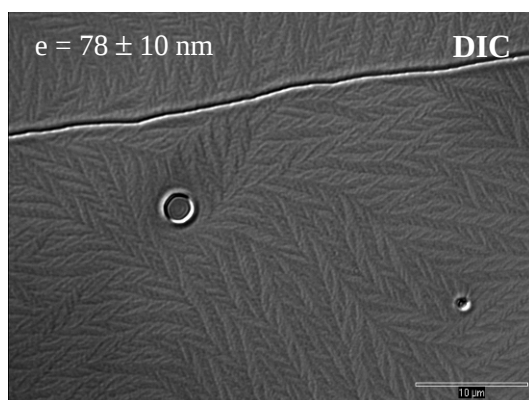


Figure 19 : Film ouvert du CLcol_h Bp ($e = 79\text{nm}$) après recuit déposé sur lamelle d'ITO traitée par UV-ozone. De petites zones démouillées sont visibles. La barre d'échelle correspond à 10 μm et l'image est prise en contraste interférentiel (DIC).

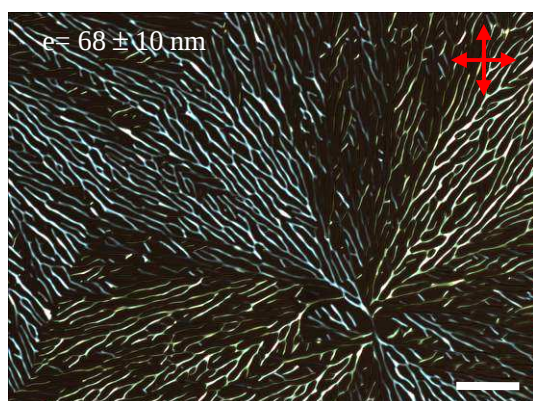


Figure 20 : Image du film $e = 68$ nm entre polariseurs croisés. La biréfringence permet de déduire que le CLcol_h Bp possède une orientation planaire. La barre d'échelle représente 50 μm .

- *Traitement par acide sulfochromique*

Expérimentalement, il est difficile d'obtenir des résultats reproductibles avec ce traitement. Après spin-coating, les films de CLcols Bp montrent de nombreuses hétérogénéités pour une épaisseur donnée. On peut supposer que l'acide attaque différemment les substrats d'ITO, selon par exemple leur état de surface initiale (présence ou non de défauts de surface). La rugosité de la surface de l'ITO après traitement n'est pas reproductible.

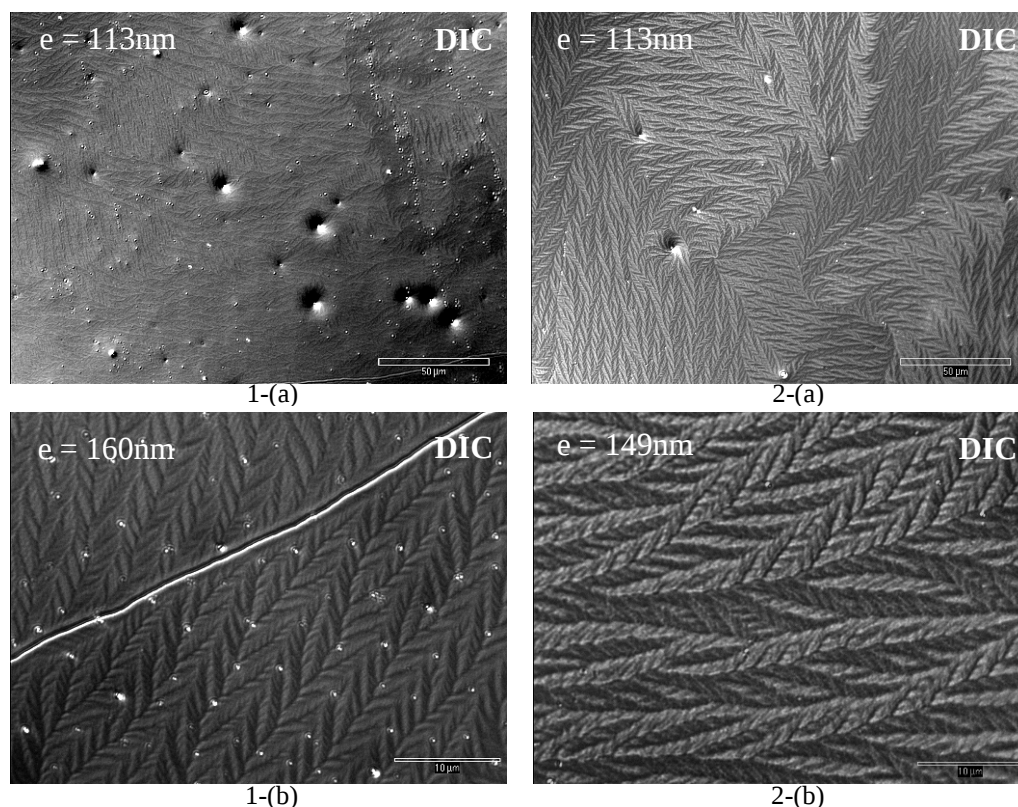


Figure 21 : Comparaison des traitements UV-ozone et acide sulfochromique pour des lamelles d'ITO et des épaisseurs de films recuits du matériau Bp comparables. Les photos 1-(a) et 1-(b) correspondent à des lamelles traitées par acide sulfochromique. Les photos 2-(a) et 2-(b) correspondent au traitement UV-ozone. La barre d'échelle vaut 50 μm pour les photos 1-(a) et 2-(a) et 10 μm pour les photos 1-(b) et 2-(b). Les photos sont prises par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel. La barre d'erreur des épaisseurs est de ± 10 nm.

La Figure 21 montre deux échantillons de deux épaisseurs différentes ($e = 113 \pm 10$ nm et $e = 160 \pm 10$ nm) traités au préalable par acide sulfochromique. Ils sont comparés à deux films obtenus après traitement UV-ozone du substrat d'ITO. Les films possèdent un ancrage uniquement homéotrope, néanmoins, à épaisseurs semblables, il apparaît clairement que les films déposés sur l'ITO traités par acide sulfochromique présentent plus d'inhomogénéités (points brillants). La rugosité de surface du substrat d'ITO augmente à cause du traitement à l'acide, faisant apparaître de nombreux défauts malgré un temps d'immersion très court. Ces

derniers vont favoriser le démouillage du film mince du composé Bp. Ainsi, pour une épaisseur inférieure à 113 nm, des zones sèches commencent à nucléer légèrement en phase liquide isotrope de manière homogène sur l'ensemble du film. Puis le démouillage s'accélère lors de la transition de phase liquide isotrope – CLcol_h pendant le refroidissement. Pour les films d'épaisseur proche de 100 nm, comme montré à la Figure 22, malgré un démouillage important, le film conserve un ancrage homéotrope.

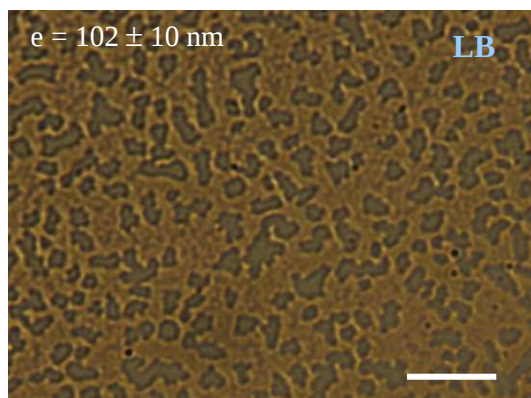


Figure 22 : Film ouvert de CLcol_h Bp déposé sur une lamelle d'ITO nettoyée à l'acide sulfochromique. L'épaisseur du film est de 102 nm. Ce cliché est pris en lumière blanche. Les zones grises représentent les parties démouillées du film. La barre d'échelle compte pour 50 μ m.

L'épaisseur "critique" en dessous laquelle le film du composé Bp démouille se situe vers 110 ± 10 nm. Elle est supérieure de 30 nm à celle obtenue pour les lamelles d'ITO traitées à l'UV-ozone.

- *Traitement par plasma azote*

La Figure 23 présente deux films recuits de deux épaisseurs différentes déposés par évaporation sur des substrats d'ITO traités par plasma azote. Pour le film de 50 nm, seules de petites zones de démouillage local sont présentes. Ces petites zones sèches sont semblables à celle obtenue sur un film de 80 nm pour le traitement UV-ozone (Figure 19). Elles sont également initiées par les défauts du substrat. L'ancrage obtenu est très majoritairement homéotrope. Au contraire, pour un film d'épaisseur 30 nm, un démouillage violent apparaît lors du refroidissement, à la transition liquide isotrope – CLcol_h. Après retour à température ambiante, on obtient des petites gouttes à ancrage homéotrope, éparpillées sur le substrat d'ITO (Figure 23). La Figure 24 représente l'évolution du mouillage de ce film lors du traitement thermique. Elle met en évidence la stabilité du film en phase liquide isotrope.

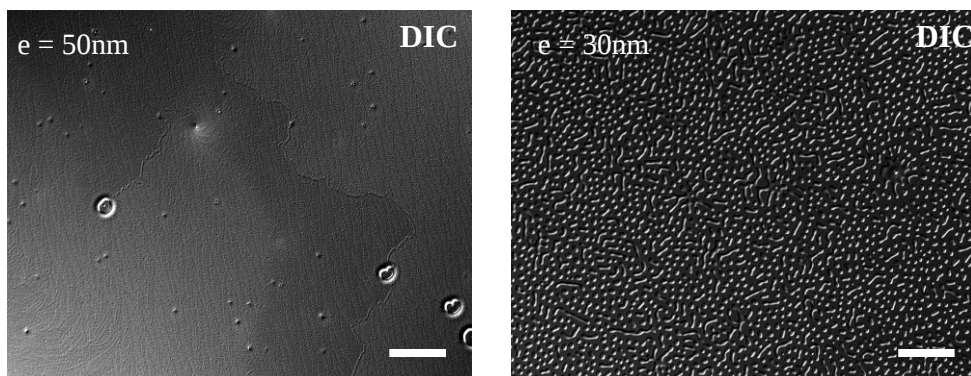
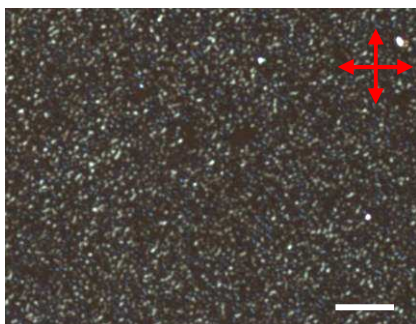
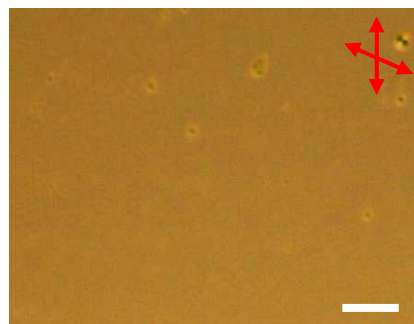


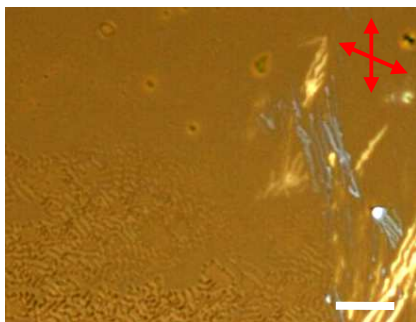
Figure 23 : Evolution du démouillage en fonction de l'épaisseur du film ouvert du composé Bp déposé par évaporation après traitement plasma-azote de l'ITO. La barre d'échelle compte pour $10\mu\text{m}$ et les photos sont prises en contraste interférentiel après retour à température ambiante.



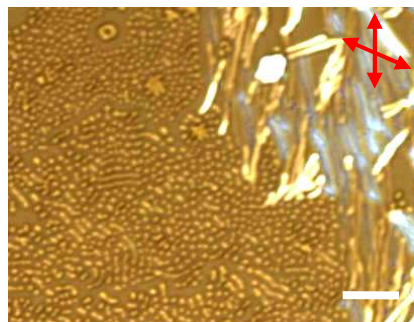
En montée en température, à $T = 180^\circ\text{C}$, le film est homogène et présente une texture poudreuse biréfringente. Le composé Bp est en phase CLcol_h .



Vers $T = 227^\circ\text{C}$, le composé transite en phase liquide isotrope. Le film est mouillant.



Lors du refroidissement, vers $T = 221^\circ\text{C}$, le composé transite en phase CLcol_h . Le film se déstabilise lors de cette transition de phase. Des zones à ancrage planaire apparaissent également.



Après retour à température ambiante, le film en phase CLcol_h a totalement démouillé.

Figure 24 : Démouillage d'un film mince ouvert de CLcol Bp d'épaisseur 30 nm lors du traitement thermique. Ce film est déposé sur un substrat d'ITO traité au plasma azote. La barre d'échelle représente $50\mu\text{m}$.

Le démouillage qui se produit à la transition de phases pour le film d'épaisseur 30 nm, est semblable à un démouillage dit spinodal. En effet, les démouillages vus précédemment,

apparaissent par nucléation et croissance de zones sèches, que ce soit en phase liquide isotrope ou lors de la transition en phase CLcol_h. L'instabilité du film d'épaisseur 30 nm est différente, le film se brise spontanément en une multitude de gouttelettes à la transition, et fait apparaître une distance inter-gouttes caractéristique à l'état final. Cette taille est mise en évidence en réalisant la transformée de Fourier de l'image (Figure 25).

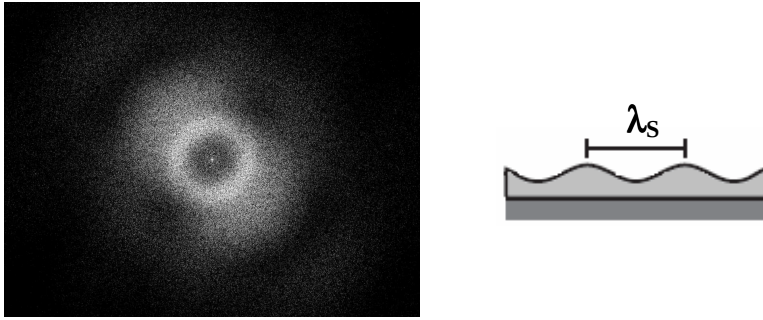


Figure 25 : Transformée de Fourier de l'image de droite de la Figure 23 pour le film d'épaisseur 30 nm.

La rupture d'un film sur un solide peut se faire par amplification des fluctuations d'épaisseur et il en résulte un motif de démouillage constitué de creux et bosses, espacés d'une longueur d'onde caractéristique λ_s [26]. Le film se rompt alors au niveau de ces trous. Ce mécanisme de déstabilisation est appelé démouillage spinodal. La taille et la disposition des gouttes dans l'état final sont alors reliés à la longueur d'onde sélectionnée, λ_s , appelée longueur d'onde spinodale. Elle est reliée au potentiel $P(e)$ du système défini au §1.2 et plus précisément à sa dérivée seconde $P''(e)$ selon l'équation :

$$\lambda_s = \sqrt{-\frac{8\pi^2 \gamma_{LV}}{P''(e)}} \quad \text{Eq. II -15}$$

Le démouillage spinodal ne peut donc exister que si la dérivée seconde du potentiel, $P''(e)$ est négative. Il a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois pour un film supporté de polymère par G. Reiter [25].

En résumé, pour un traitement plasma azote des lamelles d'ITO et en déposant le film de Bp par évaporation, l'épaisseur critique du film en dessous de laquelle le démouillage apparaît, se situe entre 30 et 50 nm, ± 10 nm.

4.5 Conclusion

4.5.1 Récapitulatif des résultats expérimentaux

Un récapitulatif des résultats expérimentaux obtenus pour un film supporté ouvert du composé Bp est donné dans le Tableau 1.

	UV-ozone	Acide sulfochromique	Plasma azote
Méthode de dépôt du film	Spin-coating	Spin-coating	Evaporation sous vide
Épaisseur critique, e_c	80 nm	110 nm	$50 \text{ nm} > e > 30 \text{ nm}$
Démouillage	Pour $e < e_c$: léger démouillage en phase liquide isotrope + démouillage violent à la transition liquide isotrope – CLcol		Pour $e < 30 \text{ nm}$: démouillage spinodal à la transition liquide isotrope - CLcol

Tableau 1 : Récapitulatif de l'épaisseur "critique" au-delà de laquelle le film est homogène et présente un ancrage homéotrope pour les trois traitements étudiés.

On peut retenir que la méthode utilisant l'acide sulfochromique est à éviter. Elle détériore de manière trop importante la surface de l'ITO et l'épaisseur "critique" obtenue reste supérieure à 100 nm. De plus, la dégradation de la couche d'ITO entraîne une augmentation de la résistivité qui est très défavorable pour une application optoélectronique.

Le traitement de surface à l'UV-ozone fournit des résultats très encourageants. C'est une méthode simple à mettre en œuvre, peu coûteuse, et qui permet d'obtenir des films supportés ouverts de CLcol_h de $80 \pm 10 \text{ nm}$, homogènes et à ancrage homéotrope, par spin-coating.

L'épaisseur la plus fine pour un film de CLcol_h ouvert mouillant et à ancrage homéotrope est obtenue pour le traitement plasma azote. Il faut tout de même noter que c'est une méthode plus lourde à mettre en œuvre et que pour ce dernier traitement, la couche organique est déposée par évaporation sous vide. Or, cette technique de dépôt, à traitement de surface équivalent, permet d'obtenir des films ouverts homogènes et à ancrage homéotrope pour des épaisseurs plus minces que la technique de spin-coating. En effet, dans le cas d'un dépôt par spin-coating, des impuretés peuvent être introduites par l'utilisation du solvant et peuvent conduire à une contamination de la surface. Par conséquent, on peut supposer que le

traitement par UV-ozone pourrait produire des résultats semblables au plasma azote avec des films déposés par évaporation sous vide. Une vérification expérimentale reste à mener.

4.5.2 Discussion

Aux vues des résultats obtenus, il est intéressant de souligner l'apparition de démouillage dans deux phases différentes du composé Bp pendant le traitement thermique. L'existence d'instabilités dans deux phases différentes (liquide et CLcol_h) justifie pleinement la stratégie suivie. Il n'aurait pas été suffisant d'étudier le mouillage en phase liquide isotrope par les techniques classiques (mesure d'angle de contact) pour obtenir un film homogène à ancrage homéotrope d'épaisseur inférieure à 100 nm. En effet, les instabilités déclenchées à la transition de phase apparaissent pour des films plus épais que celles en phase liquide isotrope.

4.5.2.1 Démouillage en phase liquide isotrope

Le premier démouillage a lieu en phase liquide isotrope ($T = T_{CLcol-iso}$) lors du traitement thermique mais il reste plutôt rare pour les cas étudiés. Pour le traitement plasma azote, le film liquide isotrope reste mouillant jusqu'à une épaisseur de 30 ± 10 nm, au moins pendant les quelques minutes nécessaires avant que la descente en température ne commence. Cette étude ne permet pas de déterminer si le film est effectivement stable ou simplement métastable pendant la durée nécessaire au traitement thermique. Les différents traitements utilisés sont donc efficaces pour augmenter la « stabilité » d'un film de composé discotique en phase liquide isotrope : en augmentant la tension de surface du substrat, γ_{sv} , le mouillage en phase liquide isotrope est favorisé. La valeur du paramètre d'étalement, S , est augmentée et par conséquent l'épaisseur critique en dessous de laquelle le film du composé Bp démouille est abaissée (cf. §1.2). Les paragraphes suivants décrivent les forces qui peuvent être à l'origine du démouillage observé après le traitement de l'ITO.

- *Forces de van der Waals*

Pour un film mince de liquide organique non organisé, les forces de van der Waals sont le principal facteur déstabilisant. Le système étudié est considéré comme stratifié, c'est-à-dire comportant une couche de verre, d'ITO, de composé discotique et d'air. L'influence de la

couche de verre sur le mouillage du film organique est nulle. En effet, l'épaisseur de la couche d'ITO est assez grande pour cacher le substrat de verre au film de CLcol ([18], [26]).

Archambeau *et al.* [18] étudie un système semblable au nôtre, à savoir un film mince ouvert de composé discotique en phase liquide isotrope (molécule à gros cœur aromatique) sur un substrat d'ITO traité. En considérant le cas simple où $P(e)$ est dominé uniquement par les forces de Van der Waals, alors il est de la forme :

$$P(e) = -\frac{A_{eff}}{12\pi e^2} \quad \text{Eq. II -16}$$

avec A_{eff} , la constante de Hamaker du CLcol sur l'ITO et e l'épaisseur du film de CLcol. La constante de Hamaker du système substrat/film/air est négative $A_{eff} < 0$ (Eq. II - 9) et donc $P(e) > 0$. En effet, les substrats utilisés sont inorganiques et conducteurs, ils sont donc plus polarisables qu'un composé organique ($\alpha_s > \alpha_L$). Ils montrent alors que la couche organique devrait être stable sur l'ITO (Figure 26), ce qui est différent des observations expérimentales.

Pour expliquer les phénomènes expérimentaux observés, ils proposent l'existence d'une couche de molécules d'eau adsorbées à la surface des substrats d'ITO nettoyés⁵. Etant donné que les traitements utilisés pour nettoyer l'ITO ainsi que la molécule utilisée⁶ sont très proches de ceux présentés dans ce travail, la présence d'une couche d'eau est fortement plausible pour l'échantillon de CLcol Bp sur ITO. Le système à étudier dans ce cas comprend les couches ITO/H₂O/film/air. Le potentiel $P(e)$ est donné par la relation suivante :

$$P(e) = -\frac{A_{H_2O}}{12\pi e^2} + \frac{A_{H_2O} - A_{eff}}{12\pi(e+l)^2} \quad \text{Eq. II -17}$$

A_{H_2O} représente la constante de Hamaker du film CLcol sur la couche d'eau, et l l'épaisseur du film d'eau ($l \leq 1$ nm). Le tracé de $P(e)$ en fonction de l'épaisseur de la couche organique montre que la présence de la couche d'eau, d'épaisseur 1 nm perturbe énormément la stabilité du film de CLcol (Figure 26). Selon la valeur de S , c'est-à-dire selon la valeur de

⁵ Après traitement, les substrats d'ITO possèdent une très grande énergie de surface, et attirent rapidement les contaminants contenus dans l'air, notamment les molécules d'eau (humidité de l'air).

⁶ Au chapitre 3, nous montrons que l'indice de réfraction moyen de la molécule Bp à 550 nm est de 1.61, proche de l'indice de réfraction du composé étudié dans la référence [18].

$P(e)$ quand $e \rightarrow 0$, l'effet déstabilisateur de la couche d'eau s'étend plus ou moins loin en fonction de l'épaisseur.

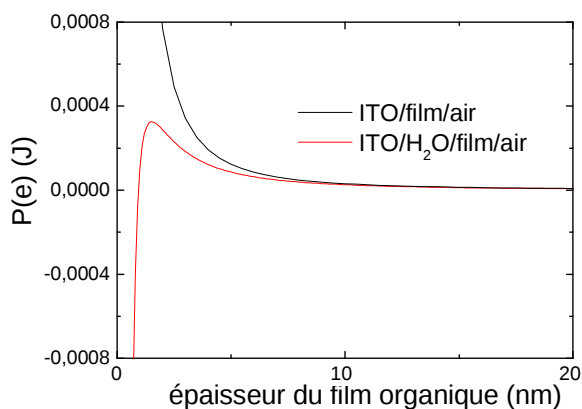


Figure 26 : Evolution du potentiel $P(e)$ en fonction de l'épaisseur du film de composé organique pour le système ITO/ H_2O /film/air (avec $e_{H_2O} = 1$ nm), sans prendre en compte les forces à courtes portées.

- *Forces à courte portée*

Nous pouvons rajouter à l'analyse de la référence [18], que les forces à courte portée, malheureusement non connues, ne peuvent être négligées étant donné l'épaisseur des films organiques étudiés. On peut cependant prédire certains de leurs effets. Si désormais les forces à plus courte portée que les forces considérées auparavant sont prises en compte, par exemple les interactions stériques intervenant entre le film de composés discotiques et le substrat, alors un terme doit être ajouté à l'expression de $P(e)$:

$$P(e) = P(e)_{\text{courte portée}} + P(e)_{\text{Van der Waals}} \quad \text{Eq. II -18}$$

Les interactions stériques sont répulsives et ont pour origine le principe d'exclusion de Pauli. Elles sont à courte portée car elles décroissent en $1/r^{12}$ [4]. Elles sont particulièrement fortes quand les nuages électroniques de deux molécules sont très proches. La référence [2] fait état de cette situation de manière générale et rapporte que dans ce dernier cas, l'allure de $P(e)$ peut présenter une oscillation pour les faibles épaisseurs comme illustré en Figure 27. $P(e)$ fait apparaître un minimum pour une épaisseur donnée. Dans cette configuration, un autre type de démouillage est alors possible, dit pseudo-partiel (§1.2). Cette situation permettrait d'expliquer les phénomènes observés au chapitre 4, dans lequel nous mettons en évidence un démouillage de type pseudo-partiel pour un film ouvert. Dans les références [26], le terme dû

aux interactions à courte portée est calculé de manière explicite. L'évolution obtenue pour le potentiel $P(e)$ est semblable à celle de la Figure 27.

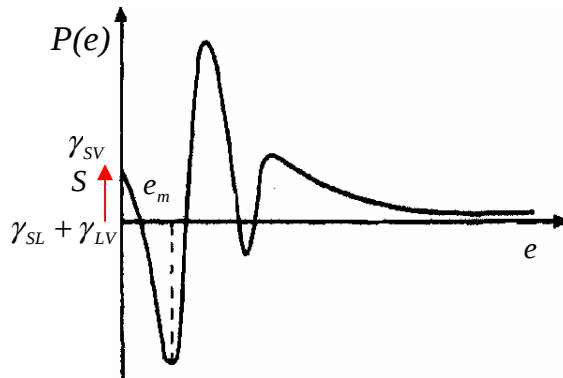


Figure 27 : Exemple de l'allure de $P(e)$ pour $S > 0$, $A_{eff} < 0$ et en tenant compte des forces d'interaction à courte portée d'après la référence [2].

La prise en compte dans le potentiel $P(e)$ de la couche mince d'eau, et des interactions dites à courte portée permet une première explication du démouillage observé.

4.5.2.2 Démouillage à la transition liquide isotrope – CLcol_h

Le démouillage le plus fréquemment observé pour les différents traitements se produit lors du refroidissement, à la transition liquide isotrope – CLcol_h.

Dans certains cas, la nucléation de zones sèches est hétérogène et est initiée par des défauts de surface du substrat pendant le refroidissement lors de la transition en phase CLcol_h (Figure 19, Figure 23 gauche). Lors de la trempe en température, le démouillage est rapidement stoppé cinétiquement par l'augmentation de la viscosité. Les sites de nucléation des zones sèches sont distribués selon la position des défauts. Il est peut-être possible d'éviter ce démouillage hétérogène en polissant la surface de l'ITO (afin de faire disparaître les défauts initiaux). Le démouillage peut également être uniforme sur la surface du film. Dans ce cas, les sites de nucléation sont répartis uniformément dans l'espace et il est alors inévitable (Figure 20, Figure 22). Il constitue le principal phénomène limitant dans l'obtention d'un film d'épaisseur inférieure à 100 nm après traitement des substrats. Il apparaît également du démouillage de type spinodal pour des épaisseurs très minces (30 nm).

Les traitements de surface appliqués au substrat d'ITO, en augmentant la tension superficielle γ_{sv} sont tout de même efficaces, et diminuent l'épaisseur critique de démoillage par rapport à un substrat non traité. Ils augmentent également l'affinité de la molécule avec le substrat en favorisant l'ancrage homéotrope. Leur effet est seulement moindre que pour le mouillage du composé en phase liquide isotrope.

- *Origines du démoillage*

Si le démoillage d'une phase liquide isotrope est actuellement bien décrit dans la littérature [1], [2], [3], les propriétés des cristaux liquides au voisinage d'une surface sont quant à elles encore mal comprises pour des films minces ouverts (e proche de la centaine de nm). Le mouillage de ces films de fluides complexes a principalement été étudié pour des phases cristallines liquides nématiques et quelques modèles théoriques ont été établis [6].

Les tensions de surfaces dépendent de l'ancrage des cristaux liquides, par conséquent la valeur du paramètre d'ordre change à la transition liquide isotrope – CLcol_h, ce qui explique la différence de mouillage avec la phase liquide. De plus, dans les cristaux liquides d'autres forces, (telles les forces de Casimir, d'ancrage... mentionnées au paragraphe 1.3) que celles de van der Waals et celles de courte portée classiques, peuvent modifier la stabilité des films. La création d'interface (solide et air) entraîne des distorsions du directeur des cristaux liquides à leur surface et en volume, ainsi que l'apparition de forces de Casimir. Par conséquent, l'état d'équilibre d'un film de cristaux liquides est déterminé en minimisant l'énergie libre du système aux surfaces mais aussi en volume, contrairement au fluide isotrope [4] :

$$F = \oint \gamma dA + \int f dV \quad \text{Eq. II -19}$$

Pour les cristaux liquides, cette minimisation est difficile car l'énergie de surface et du volume dépendent toutes deux de l'ordre moléculaire.

Dans notre cas, nous avons montré que l'ancrage planaire était thermodynamiquement stable pour un film mince ouvert de CLcol, mais qu'il était défavorable à l'interface solide. En effet, pour des épaisseurs de films submicroniques l'ancrage hybride est impossible car la distorsion des colonnes coûterait trop cher au système par rapport au gain d'énergie sur les tensions de surface [14]. De plus, expérimentalement pour un taux de refroidissement fixé, nous avons montré que plus l'épaisseur du film était mince, plus l'ancrage final privilégié

était planaire. Avec ces éléments, nous pouvons donc suggérer que malgré une augmentation de la tension γ_{sv} et de l'affinité de la molécule avec le substrat, pour une certaine épaisseur critique, le film adopte rapidement un ancrage planaire et démouille ensuite immédiatement pour des raisons énergétiques. Ce scénario pourrait expliquer le démouillage observé pour le traitement UV-ozone en Figure 20.

Le démouillage spinodal qui se produit peut être dû au terme de tension de surface associé au gradient d'épaisseur au moment de la coexistence liquide isotrope – CLcol.

Ce bref aperçu donne une idée de la complexité du phénomène de mouillage pour un film de cristal liquide.

En résumé, nous avons montré que certains traitements de surface sont efficaces pour stabiliser un film liquide isotrope de composé discotique pour des épaisseurs proche de 30 nm. Cette efficacité est moindre pour stabiliser à ces épaisseurs un film en phase CLcol_h. Néanmoins, un film de 50 nm d'épaisseur à ancrage homéotrope a été produit sur un substrat d'ITO [27]. Ce résultat est prometteur pour l'utilisation future de CLcol_h en cellule photovoltaïque.

5 Influence d'une fine couche métallique déposée par évaporation sur les films minces de CLcols

Dans la partie précédente, en modifiant l'état de surface du substrat, nous avons réussi à produire un film ouvert homogène de CLcol_h, dont l'épaisseur et l'ancrage répondent aux exigences d'une cellule solaire. Nous nous sommes alors intéressés à l'influence du milieu supérieur sur les propriétés de mouillage et d'alignement d'un CLcol_h. L'air a été remplacé par une couche d'argent déposée par évaporation sous vide. De plus, le dépôt de cette couche d'argent est d'intérêt technologique pour la fabrication d'une cellule solaire. En effet, elle constitue la deuxième électrode (la première = ITO) et la méthode de dépôt utilisée est semblable à celle pratiquée industriellement (dépôt par Chemical Vapor Deposition).

Dans cette configuration, les tensions interfaciales ainsi que la constante de Hamaker du système verre/film/argent sont modifiées par rapport à un film ouvert [1].

La polarisabilité de l'interface supérieure n'est plus négligeable :

$$A_{eff} = (A_{LL} - A_{SL}) - A_{L Ag} + A_{S Ag} \quad \text{Eq. II -20}$$

avec L = film de CLcol_h, S = substrat de verre et Ag = couche d'argent. En substituant l'air par un milieu solide, la constante de Hamaker peut être ajustée. Le film confiné de CLcol est également susceptible de présenter un ancrage différent en comparaison du système étudié précédemment.

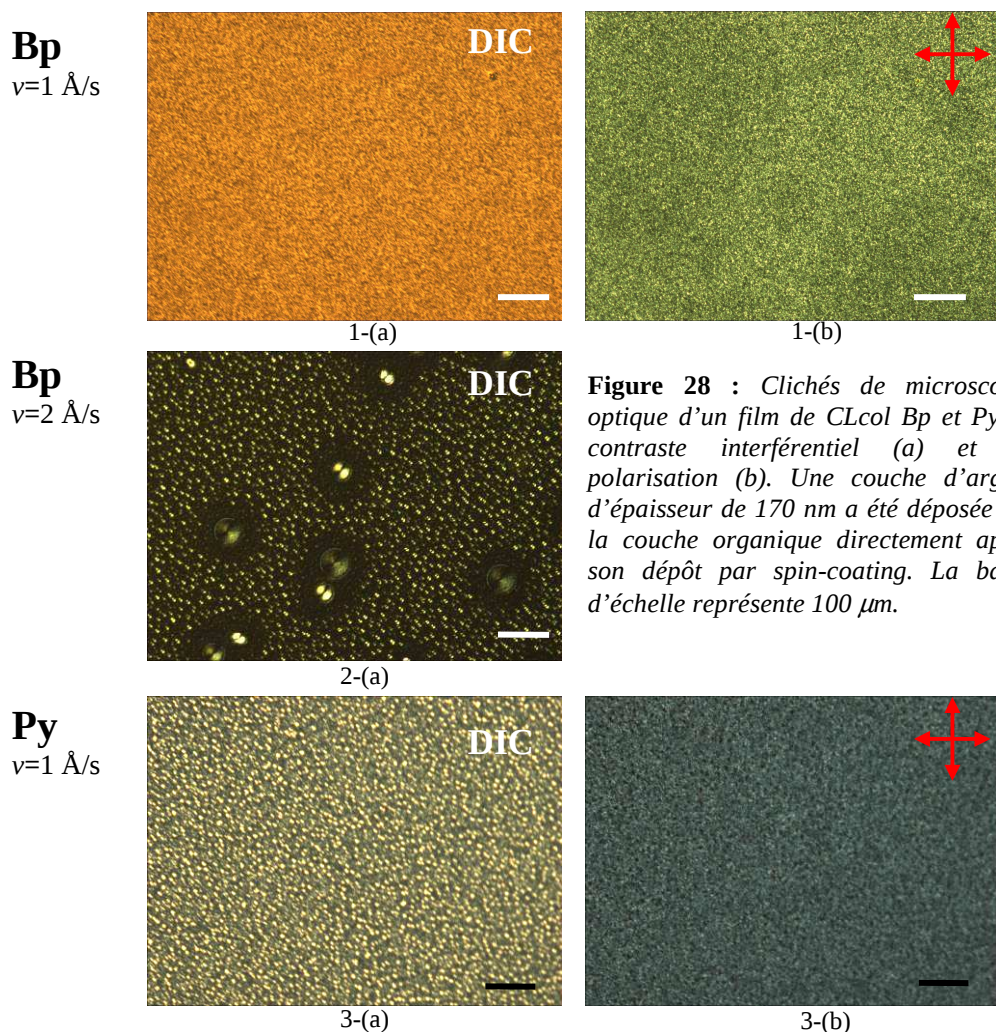
Dans cette étude, les deux molécules discotiques Py et Bp sont étudiées. Les films sont déposés par spin-coating dans les conditions décrites au §2.2. Les substrats utilisés sont des lamelles de verre de 150 µm d'épaisseur, nettoyées par un bain d'acide sulfochromique (protocole décrit au §3.3), avant le dépôt du film par spin-coating. Deux stratégies différentes sont appliquées :

- i) le film ouvert est tout d'abord orienté de manière homéotrope, puis une couche d'argent est déposée par évaporation sous vide.
- ii) la couche d'argent est déposée sur le film ouvert par évaporation sous vide directement après spin-coating. Un traitement thermique est ensuite appliqué à l'échantillon pour contrôler l'orientation du film de CLcol.

5.1 Dépôt de l'électrode d'argent

Le dépôt de l'électrode d'argent par évaporation sous vide s'effectue dans les conditions suivantes : l'évaporateur utilisé est un appareil « Edwards, AUTO 306 » caractérisé par une grande distance échantillon – source d'argent (20 cm) ; l'argent utilisé est pur à 99% et est fourni par Sigma Aldrich, il est chauffé jusqu'à évaporation (l'argent passe d'abord en phase liquide avant d'entrer en phase gazeuse, il n'est pas sublimé). Dans les premiers moments qui suivent le début de l'évaporation de l'argent, un cache protège les échantillons. En effet, dans les premiers instants la vitesse de dépôt n'est pas constante, et des particules ou des amas d'argent pourraient arriver sur les films de CLcols de manière inhomogène. Par une calibration de l'appareil, il est possible de contrôler avec précision l'épaisseur de la couche d'argent déposée. Le dépôt s'effectue sous une pression de $2,6 \cdot 10^{-5}$ mbar, à une vitesse de l'ordre de 1 Å/s .

Les composés utilisés sont en phase cristalline liquide colonnaire à température ambiante, ce sont donc des matériaux mous. Ainsi selon l'énergie cinétique des atomes d'argent et donc de la vitesse de dépôt, les particules d'argent auront plus ou moins tendance à pénétrer dans le film organique. La Figure 28 présente deux films du composé Bp d'épaisseur proche de 300 ± 10 nm préparés par spin-coating, et sur lesquels une couche d'argent a été directement déposée à une vitesse légèrement inférieure à 1 Å/s pour l'échantillon 1 (clichés 1 - (a) et (b)) et de l'ordre de 2 Å/s pour l'échantillon 2 (cliché 2 - (a)). L'épaisseur de la couche d'argent est de 170 nm. La texture observée est semblable à celle d'un film mince supporté ouvert du composé Bp après spin-coating. Une légère biréfringence est observée, caractéristique de la texture poudre 2D. Toutefois le deuxième film présente de nombreux défauts dus à une pénétration plus importante d'atomes ou d'agrégats d'argent. La vitesse de dépôt est un paramètre important à contrôler pour obtenir une couche d'argent homogène mais également pour conserver l'homogénéité du film de CLcol après dépôt.



De plus, l'impact de l'énergie cinétique des particules d'argent dépend du composé étudié. En effet, la Figure 28 présente également un film de CLcol Py après spin-coating ($e = 350$ nm) sur lequel une couche d'argent ($e = 170$ nm) est déposée à une vitesse légèrement inférieure à $1 \text{ \AA/s}$ (clichés 3 – (a) et (b)). Cet échantillon est comparé à celui du composé Bp des clichés 1 – (a) et (b), réalisé dans les mêmes conditions. Le film du composé Bp paraît lisse et ne semble pas affecté par la couche d'argent. En revanche, le film de CLcol Py montre un aspect beaucoup plus granuleux que celui généralement observé sur wafer de silicium en film supporté ouvert. L'interface supérieure du film de la molécule Py est déformée par le dépôt de l'argent. Cette différence entre les deux composés est due à la phase dans laquelle se trouve chaque matériau. A température ambiante et si aucun traitement thermique n'a été appliqué, le composé Py est en phase CLcol_h alors que le composé Bp est en phase CLcol_x (cf. chapitre 1). La viscosité du premier est plus faible et il est plus facile pour les atomes d'argent de venir déformer l'interface supérieure de la couche organique et de diffuser dans le volume. Dans des piluliers, sous forme d'amas, le CLcol_h Py en phase hexagonale paraît beaucoup plus mou (texture de pâte à modeler) que le CLcol_x Bp en phase oblique (texture poudreuse solide). Néanmoins, même si le composé Bp ne subit pas de déformation visible, une éventuelle diffusion d'atomes d'argent dans le film organique peut tout de même être supposée. Par la suite, l'ensemble des dépôts d'argent se fait pour une vitesse légèrement inférieure à $1 \text{ \AA/s}$. Grâce à cette couche d'argent réfléchissante et à l'utilisation d'une lamelle de verre, les échantillons peuvent être observés par réflexion au microscope optique entre polariseurs croisés et en contraste interférentiel différentiel.

5.2 Film recuit avant le dépôt d'argent

Après dépôt par spin-coating, un traitement thermique (§3.3) est appliqué aux films ouverts de CLcols pour obtenir un ancrage homéotrope. Afin d'éviter les problèmes de démouillage, les épaisseurs utilisées sont supérieures à 300 nm. Ainsi, nous pourrions évaluer l'impact de l'argent uniquement sur l'orientation du CLcol. Une couche d'argent d'épaisseur de 160 nm est déposée sur les films ouverts de CLcols orientés. L'ancrage initial ne semble pas avoir été affecté lors du processus de dépôt pour les deux CLcols. En effet, quel que soit l'épaisseur du film organique, les échantillons restent non biréfringents, et une texture zébrée est observable pour le film du composé Bp. L'alignement homéotrope est donc conservé pour les deux molécules étudiées.

5.3 Film recuit après le dépôt de l'argent

5.3.1 Alignement homéotrope

La couche d'argent est déposée sur les films de CLcols directement après leur préparation par spin-coating. Puis, les deux matériaux sont traités thermiquement pour être orientés. Des échantillons d'épaisseurs de couche organique et d'argent différentes sont préparés. Les gammes d'épaisseurs testées sont de $100 \text{ nm} < e_{CLcol} < 400 \text{ nm}$ pour le film de CLcol et de $100 \text{ nm} < e_{Ag} < 200 \text{ nm}$ pour la couche d'argent. Un comportement similaire selon la température a été observé pour tous les échantillons, résumé à la Figure 29. L'échantillon représenté de composé Bp possède une épaisseur de couche organique de 230 nm et de couche d'argent de 170 nm.

Les images 1 – (a) et (b) de la Figure 29 représente le film de CLcol_h, c'est à dire à température ambiante, à la sortie de l'évaporateur. Une rampe en température de 30°C/min est imposée jusque 150°C. A partir de cette température, le composé Bp est en phase CLcol_h (cf. chapitre 1). Une rampe de 5°C/min est ensuite appliquée.

Aux clichés 2 – (a) et (b), pris à une température voisine de 180°C, on retrouve cette texture à la différence près que des domaines non biréfringents apparaissent. Les premières zones sombres nucléent sur des défauts puis elles s'étendent au reste du film. Si la température continue d'augmenter lentement (0.2°C/min), tout en restant inférieure à la température $T_{CLcol-iso}$ (225°C), alors ces domaines s'étendent à quasiment tout l'échantillon (clichés 3 – (a) et (b)). Une fois le film entièrement transité, la température est augmentée à 5°C/min.

La photographie 4 – (a), prise vers 227°C, montre la coexistence de phases entre la phase liquide isotrope et la phase constituant les zones sombres des clichés précédents. Dans ces dernières, des joints de grain sont visibles. Après quelques minutes d'attente à 230°C, le composé Bp a totalement transité en phase liquide isotrope. La température est ensuite diminuée à 30°C/min. La température de cette coexistence est supérieure à la température théorique $T_{CLcol-iso} = 225^\circ\text{C}$. Il est en effet possible d'observer un léger décalage en température pour des composés déposés en films minces (dû à des effets de confinement), et également selon le four utilisé (présence plus ou moins forte de gradients thermiques).

L'image 5 – (a), prise lors de la descente en température vers 225°C, montre la croissance dendritique d'un germe à ancrage homéotrope. Le film transite en phase CLcol_h.

Après retour à température ambiante (image 6 – (a)), le film n'est pas biréfringent et présente un alignement homéotrope.

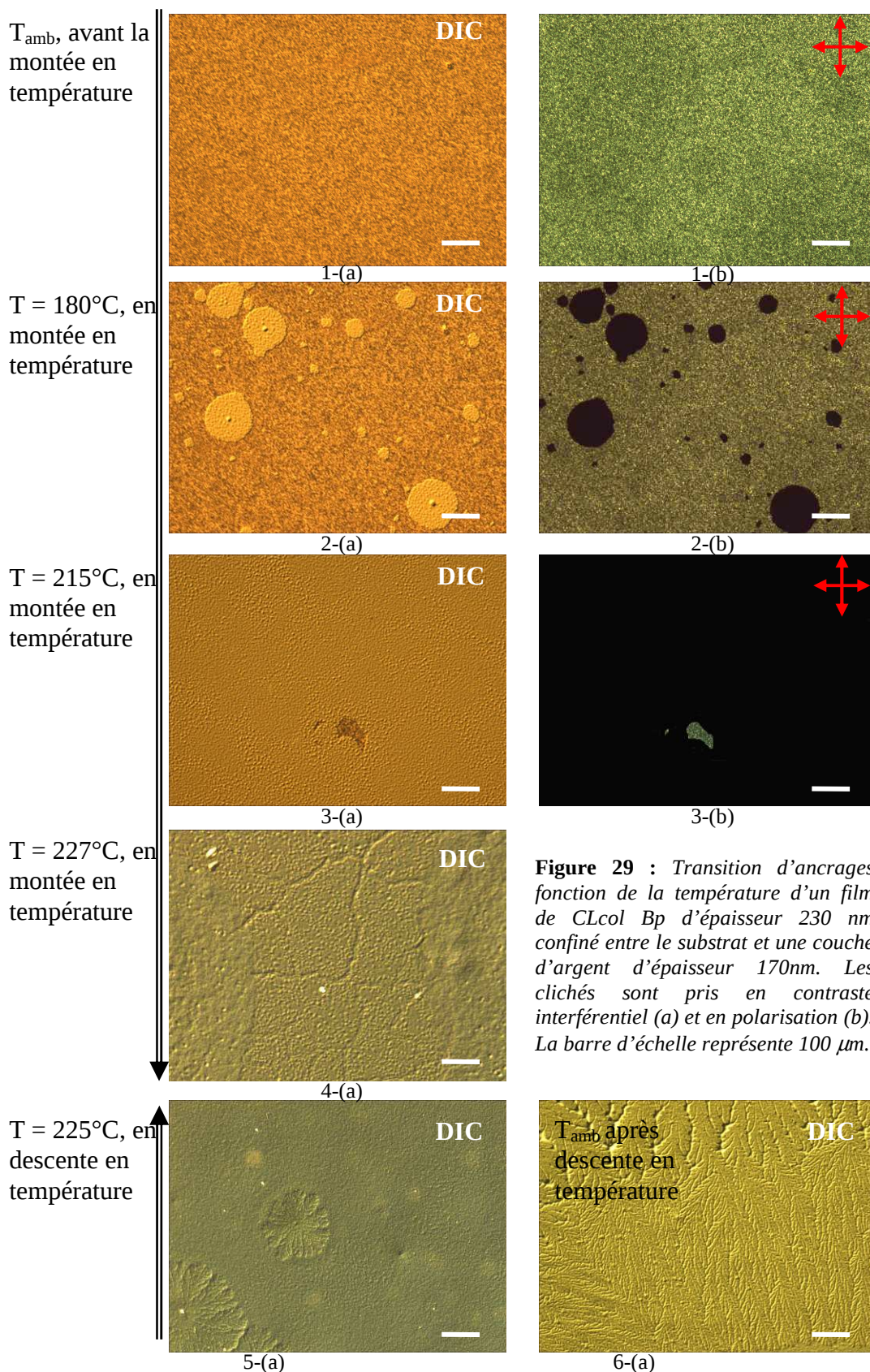


Figure 29 : Transition d'ancrages fonction de la température d'un film de CLcol Bp d'épaisseur 230 nm confiné entre le substrat et une couche d'argent d'épaisseur 170nm. Les clichés sont pris en contraste interférentiel (a) et en polarisation (b). La barre d'échelle représente 100 μm .

Lors du passage en phase liquide isotrope, des instabilités apparaissent à l'interface avec la couche d'argent (Figure 30). Cette déstabilisation est plus importante pour des échantillons où la couche d'argent est fine. Pour une épaisseur d'argent de 105 nm, des zones sèches circulaires nucléent sur des défauts du film (Figure 30 – (1)) immédiatement après le passage en phase liquide isotrope, laissant la couche d'argent visible. Le film peut également se déstabiliser en présentant des fluctuations d'épaisseur importantes (creux et bosses) selon une longueur caractéristique (Figure 30 – (2)), comme une instabilité de type spinodale. Pour une couche d'argent plus épaisse, le phénomène de démouillage est moins rapide et des instabilités de formes différentes apparaissent (Figure 30 – (3)). Cependant, si l'échantillon est maintenu quelques minutes en phase liquide isotrope alors ces instabilités évoluent vers une figure de type Figure 30 – (2), faisant apparaître également une distance caractéristique. Par conséquent, pour un film de matériau discotique en phase liquide isotrope, l'argent ne se comporte plus comme une interface solide, et du démouillage apparaît pour le film organique.

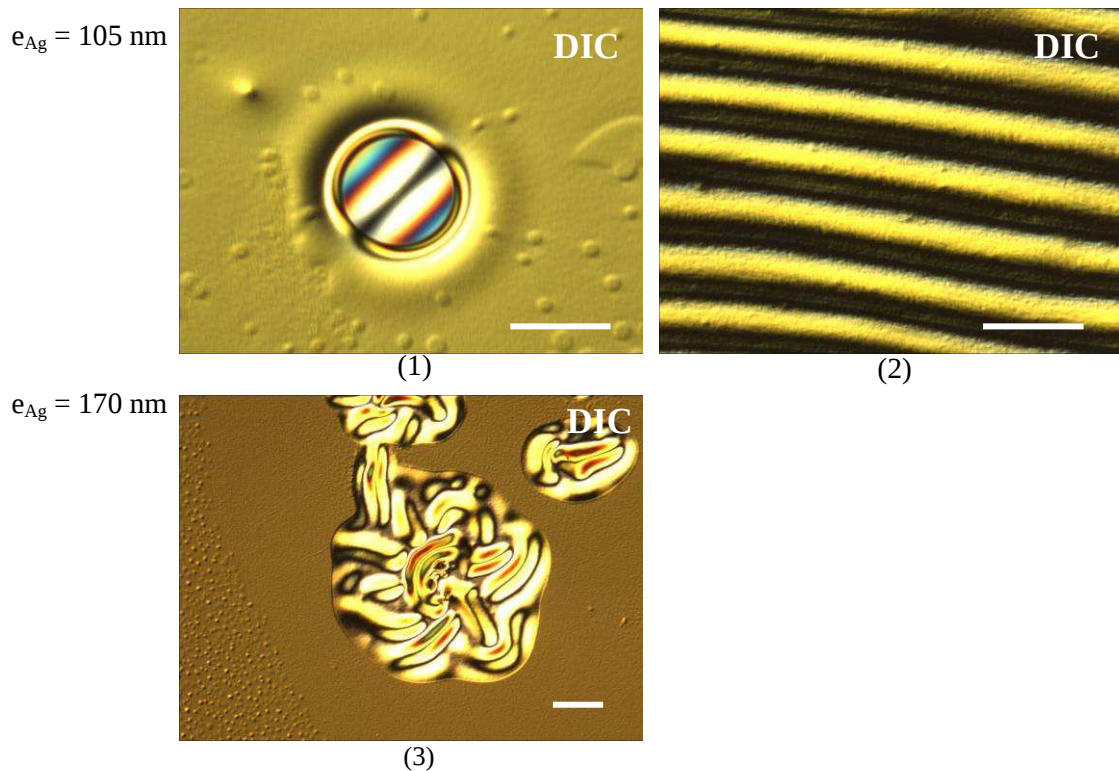


Figure 30 : Clichés de microscopie optique en contraste interférentiel différentiel d'un film de composé Bp couvert d'une couche d'argent. Ces trois images illustrent la déstabilisation du film à l'interface avec l'argent lors du passage en phase liquide isotrope. La barre d'échelle représente 100 μm .

De plus, afin d'obtenir un bon contact thermique entre l'échantillon et la platine du four, la couche d'argent est en contact direct avec cette dernière. Si pour une couche organique en

phase liquide isotrope, la couche d'argent de faible épaisseur ne se comporte plus comme une surface solide, il est alors possible que le contact avec la surface hétérogène de la platine du four puisse initier certaines déstabilisations.

5.3.2 Transition d'ancrage

L'évolution de l'échantillon en fonction de la température s'effectue de manière semblable à celle observée pour un film supporté ouvert, si ce n'est l'apparition de zones non biréfringente vers 180°C. Cette évolution se produit pour tous les échantillons étudiés, quels que soient le composé (Py et Bp), l'épaisseur de la couche organique et celle de l'argent. La température d'apparition de ces zones non biréfringentes varie légèrement avec l'épaisseur de la couche organique. Plus les films sont minces et plus ces températures sont basses. A titre d'exemple, pour les films de CLcols Bp épais de 300 nm, la température d'apparition des zones non biréfringentes est de 180°C alors qu'elle est de 160°C pour des épaisseurs de 150 nm.

Nous avons identifié ce changement de propriétés optiques, traduit par la perte de la biréfringence, comme étant une transition d'un ancrage initialement planaire dégénéré vers une orientation homéotrope. En effet, l'apparition d'un milieu optiquement isotrope peut provenir de deux phénomènes :

i) d'une transition d'ancrage planaire - homéotrope en phase cristalline liquide colonnaire.

ii) d'un passage en phase liquide isotrope prématuré dû au confinement en film mince de la couche organique. Or, la Figure 29, 4 – (a) montre la coexistence de deux phases différentes vers 227°C : la phase liquide isotrope et les zones non biréfringentes dans lesquelles des joints de grains peuvent être distingués. Ces joints de grains ne sont visibles que pour des températures proches de la température $T_{CLcol-iso}$. En effet, la concentration en impuretés est très importante aux joints de grains. Ainsi, en montée en température, à une température proche mais inférieure à $T_{CLcol-iso}$, la phase liquide isotrope commencera par apparaître à ces endroits, révélant ainsi des joints de grains peu visibles à température ambiante. Afin de lever définitivement l'ambiguïté entre une phase liquide isotrope et une phase cristalline liquide en orientation homéotrope, un échantillon du composé Bp est recuit

pendant plusieurs minutes à 180°C sans passer par le liquide isotrope. Quand la transition est terminée, il est redescendu à température ambiante. Le film présente alors une légère texture zébrée, caractéristique d'un ancrage homéotrope (cf. paragraphe §3.3). La conservation de cette texture optique après un retour à température ambiante sans passer par la phase liquide isotrope ($T < 200^{\circ}\text{C}$), confirme l'état de phase cristalline liquide.

Des résultats analogues sont obtenus pour le composé Py. La transition d'ancrage a lieu pour des températures inférieures à $T_{\text{CLcol-iso}} = 92^{\circ}\text{C}$, qui varient pour les épaisseurs de film organique testées, entre 75°C ($e = 200\text{ nm}$) et 87°C ($e = 400\text{ nm}$).

Lors du traitement thermique d'un film de CLcol_h déposé par spin-coating et confiné entre deux interfaces solides, l'ancrage planaire transite en ancrage homéotrope pour des températures proches mais inférieures à $T_{\text{CLcol-iso}}$. A ces températures, la viscosité du système est diminuée. La fluidité du matériau discotique est ainsi augmentée, ce qui lui permet de se réorganiser afin d'atteindre une configuration stable. D'après l'équation Eq. II -14 l'orientation homéotrope est favorisée à l'interface CLcol – solide [14]. Or, dans la configuration présente, le film est confiné entre deux interfaces solides (l'ITO et la couche d'argent). Par conséquent, il va transiter en ancrage homéotrope pour diminuer son énergie. Après transition, le système présente un alignement qui est thermodynamiquement stable. Pour une épaisseur comprise entre 150 et 200 nm, la couche d'argent se comporte donc comme une interface solide pour le film de composé Bp en phase CLcol_h. L'obtention d'un ancrage homéotrope sans avoir besoin de passer par la phase liquide isotrope est un résultat important qui permet d'éviter les problèmes de démouillage observés lors du traitement thermique d'un film mince ouvert.

5.3.3 Instabilités du film de CLcol

Il est intéressant de souligner que pour les films étudiés du composé Bp d'épaisseur variable ($150\text{ nm} < e < 300\text{ nm}$), aucun démouillage n'est observé lors de la transition d'ancrage. Deux échantillons plus minces ont été préparés, de 60 nm et 75 nm d'épaisseur. Pour ces deux films, des instabilités nucléent uniquement de manière hétérogène sur des défauts du film, à la transition d'ancrage à $T \approx 180^{\circ}\text{C}$. Contrairement au cas d'un film ouvert

pour des épaisseurs similaires (Figure 14), la nucléation de zones sèches n'est pas uniforme sur l'ensemble de la couche confinée. Cette transition d'ancrage offre de nouvelles possibilités pour obtenir un film mince présentant une orientation et une épaisseur adaptées à une cellule solaire. De plus, la présence d'inhomogénéités pourrait être sensiblement diminuée si la couche d'argent était déposée à une vitesse plus faible que celle utilisée actuellement et si les substrats étaient préalablement traités chimiquement comme au §4.3.

Les résultats obtenus pour le composé Py sont moins concluants. Les échantillons présentent beaucoup plus de défauts dus à une pénétration plus importante des particules d'argent. Par conséquent, le démouillage hétérogène a lieu de manière beaucoup plus récurrente, et pour des épaisseurs de films supérieures à ceux du composé Bp. Pour ce type de CLcol, la vitesse de dépôt de la couche d'argent doit être fortement diminuée pour espérer éviter le démouillage aux défauts.

5.3.4 Transition de phase pour le composé Bp

Au chapitre 1, nous avons montré que le composé Bp avait un comportement atypique en montée en température. Précédemment, au §5.3.1 les transitions de phase CLcol_x – cristal K et cristal K – CLcol_h ne sont pas visibles. La rampe imposée en température est rapide et de grands domaines n'ont pas le temps de croître. La texture reste "poudreuse" et il est difficile d'observer les changements de phase. Si la montée en température est moins rapide, alors la transition de phase CLcol_x – cristal K est bien observée. La Figure 31 résume les différentes étapes. L'échantillon étudié possède une épaisseur de couche organique et d'argent de 170 nm. A température ambiante le film présente le même aspect qu'en Figure 28 et le composé Bp est en phase CLcol_x. Il est chauffé à 30°C/min jusque 100°C, puis à 5°C/min. Vers 130°C, des domaines biréfringents apparaissent sous forme d'aiguille dans la texture "poudreuse" initiale du film. Si la température est augmentée doucement (0.2°C/min) alors la taille de ces aiguilles progressent jusqu'à recouvrir totalement le film. L'apparition de ces aiguilles biréfringentes vers 130°C est cohérente avec la transition de phase CLcol_x – cristal K observée en volume. La deuxième transition cristal K – CLcol_h est peu visible. Un léger changement de biréfringence est observé vers 150°C qui pourrait correspondre au changement de phase. Vers 170°C, la transition d'ancrage planaire – homéotrope a lieu comme précédemment, avant la transition du film organique en phase liquide isotrope.

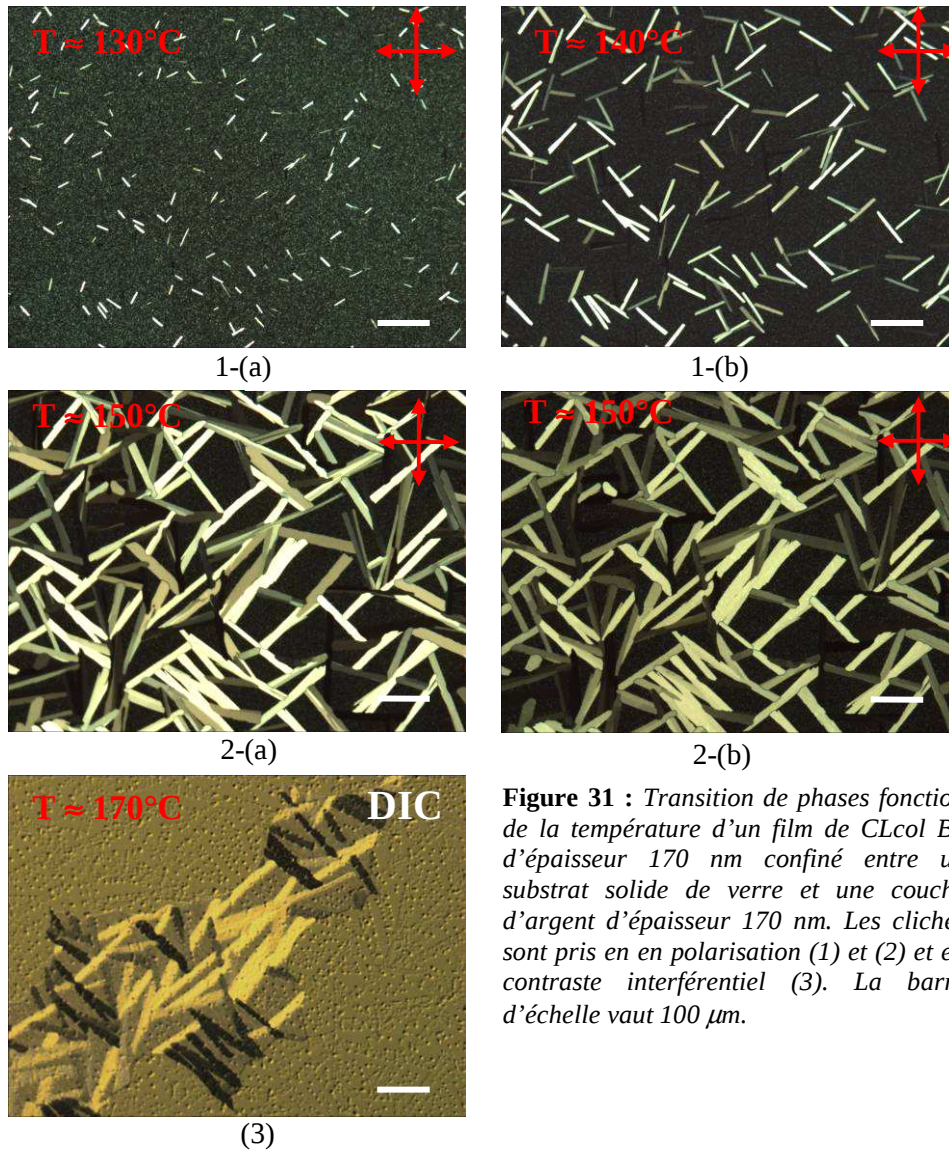


Figure 31 : Transition de phases fonction de la température d'un film de CLcol Bp d'épaisseur 170 nm confiné entre un substrat solide de verre et une couche d'argent d'épaisseur 170 nm. Les clichés sont pris en en polarisation (1) et (2) et en contraste interférentiel (3). La barre d'échelle vaut 100 μm .

En résumé de cette partie, nous pouvons dire que la couche d'argent se comporte comme :

- une interface solide pour un film de matériau discotique en phase cristalline colonnaire hexagonale. En montée en température, le film à ancrage planaire dégénéré après spin-coating présente une transition vers un alignement homéotrope à une température inférieure à $T_{CLcol-iso}$.
- une interface ouverte si les matériaux de ce même film transitent en phase liquide isotrope. Des déstabilisations apparaissent alors rapidement à l'interface avec la couche d'argent.

Plusieurs améliorations de ces résultats sont possibles. La taille des domaines homéotropes après transition doit être déterminée : est-on en présence d'une poudre

homéotrope avec des tailles de domaines de quelques μm^2 ? La Figure 29 donne une première réponse en faisant apparaître des joints de grain, et montre des domaines de taille supérieure à 100 μm . Néanmoins, cette taille est-elle initiale ou est-elle due à l'effet de la température qui en augmentant a permis une réorganisation des domaines homéotrope ? Il reste également à étudier l'influence des substrats traités chimiquement (§4) et à observer le comportement de film de CLcol plus minces que ceux déjà testés.

Conclusion

L'étude d'un film mince a permis de développer un premier modèle élucidant l'ancrage préférentiel adopté par un CLcol_h en géométrie de film supporté ouvert, ainsi qu'une méthode (traitement thermique) permettant d'aligner de façon adéquate les CLcol_hs pour les applications visées. Il a ainsi été montré que l'ancrage planaire est l'orientation thermodynamiquement stable pour un film supporté ouvert. Par ailleurs, différents traitements de surface ont été étudiés afin de limiter les instabilités des films ouverts de CLcol_hs lors du traitement thermique nécessaire à leur orientation. Nous pouvons mentionner l'existence d'un démouillage complexe du film pendant le traitement thermique, en phase liquide isotrope et à la transition liquide isotrope – CLcol. Par un traitement de surface approprié, un film mince ouvert de CLcol_h Bp d'épaisseur et d'orientation adapté à la réalisation d'une cellule solaire a ainsi été réalisé sur une électrode d'ITO.

Lors de l'étude d'une couche mince de CLcol confinée entre une interface solide (verre) et une couche d'argent déposée par évaporation sous vide, nous avons mis en évidence une transition d'ancrage planaire homéotrope pour une température inférieure à $T_{\text{CLcol-iso}}$. A une température où la viscosité du système est plus faible, l'ancrage de la couche de CLcol confinée entre deux interfaces solides va transiter dans son état thermodynamiquement stable, à savoir l'orientation homéotrope. La couche d'argent se comporte alors comme une interface solide vis-à-vis du film du composé Bp en phase cristalline liquide colonnaire. N'ayant plus besoin de transiter en phase liquide isotrope pour obtenir un alignement homéotrope, les instabilités mises en évidence pour un film ouvert sont en partie évitées. Cette propriété ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour la fabrication d'une cellule solaire organique.

Bibliographie

- [1] P.-G. de Gennes, F. Brochart-Wyart, et D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (éd. Belin, 2005).
- [2] F. Brochart-Wyart, J.-M. di Meglio, D. Quéré, and P.-G. de Gennes, *Langmuir* **7**, 335 (1991).
- [3] P.-G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).
- [4] M. Kleman et O.D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics, an introduction*, (éd. Springer-Verlag, New York Berlin Heidelberg, 2003).
- [5] G. Barbero and R. Barberi, *J. Phys (Paris)* **99**, 609 (1983).
- [6] D. Van Effenterre, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002).
- [7] G. Lüssem and J.H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 443 (1998).
- [8] S. Sergeyec, W. Pisula, and Y.-H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902 (2007).
- [9] S. Dardel, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
- [10] Y. Bouligand, *J. Phys.* **41**, 1307 (1980).
- [11] P. Oswald et P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences Tome 2* (GB Science Publisher, CPI, Paris, 2002).
- [12] W. Pisula, Z. Tomovic, B. El Hamaoui, M.D. Watson, T. Pakula, and K. Müllen, *Adv. Func. Mater.* **15**, 893 (2005).
- [13] V. de Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W.R. Salaneck, and Y.-H. Geerts, *Langmuir* **22**, 7798 (2006).
- [14] E. Grelet and H. Bock, *Europhys. Lett.* **73**, 712 (2006).
- [15] L. Sallen, P. Oswald, J.C. Géminard. and J. Malthête, *J. Phys. II* **5**, 937 (1995).
- [16] S.H. Eichhorn, A. Adavelli, H. S. Li. and N. Fox, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **397**, 47 (2003) ; M. Gharbia, A. Gharbi, M. Cagnon, and G. Durand, *J. Phys. (Paris)* **51**, 1355 (1990).
- [17] P. Oswald, *J. Phys. (Paris)* **42**, 171 (1981).
- [18] S. Archambeau, I. Séguy, P. Jolinet, J. Farenc, P. Destruel, T.P. Nguyen, H. Bock, and E. Grelet, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2078 (2006).
- [19] J.S. Kim, R.H. Friend, and F. Cacialli, *Synthetic Metals* **111**, 369 (2000).
- [20] K.-X. Ma, C.-H. Ho, F. Zhu, and T.-S. Chung, *Thin Solid Films* **371**, 140 (2000).

- [21] S.K. So, W.K. Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung, and C.F. Kwong, *Appl. Phys. A* **68**, 447 (1999).
- [22] C.N. Li, C.Y. Kwong, A.B. Djurisić, P.T. Lai, P.C. Chui, W.K. Chan, and S.Y. Liu, *Thin Solid Films* **447**, 57 (2005).
- [23] Z.Y. Zhong and Y.D. Jiang, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **34**, 173 (2006).
- [24] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, *Surface & coating technology* **200**, 1855 (2005).
- [25] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 75 (1992).
- [26] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs, *J. Phys. : Condens. Matter* **13**, 4925 (2001); R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5534 (2001).
- [27] E. Charlet, E. Grelet, P. Brettes, H. Bock, H. Saadaoui, L. Cisse, P. Destruel, N. Gherardi, and I. Seguy, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 024107 (2008).

Chapitre 3 : Mesure des propriétés optiques anisotropes de cristaux liquides colonnaires par contrôle de leur orientation

Introduction	131
1 Préparation des échantillons orientés	132
1.1 Composés étudiés	133
1.2 Alignement planaire uniaxe d'un film mince supporté ouvert de cristal liquide colonnaire	133
2 Propriétés optiques des films minces orientés.....	137
2.1 Spectre d'absorbance, rapport dichroïque	137
2.2 Biréfringence	141
2.2.1 Calcul de la biréfringence	141
2.2.2 Signe de la biréfringence.....	146
2.3 Indices optiques complexes anisotropes.	147
2.3.1 Relations de Kramers-Kronig.....	147
2.3.2 Détermination du coefficient d'extinction et calcul de l'intégrale.....	148
2.3.3 Evaluation des constantes n_{offset}	150
2.3.4 Indices optiques complexes.....	154
3 Orientations des colonnes des composés sur le téflon	158
3.1 Qualité de l'alignement	158
3.2 Paramètre d'ordre orientationel.....	159
3.3 Arrangement des colonnes	163
3.4 Discussion	165
3.4.1 Paramètres de maille hexagonale différents entre les composés.....	167
3.4.2 Polarité différente des molécules	169
Conclusion.....	170
Bibliographie	171
Annexe A.....	173
Annexe B.....	185

Chapitre 3

Mesure des propriétés optiques anisotropes de cristaux liquides colonnaires par contrôle de leur orientation

Dans cette partie, une méthode de mesure des propriétés optiques pour différents CLcols est exposée. Pour cela, les films minces de CLcols sont orientés uniaxialement par différentes techniques. L'absorption optique de ces films alignés est par la suite mesurée, ce qui permet de déterminer différentes propriétés notamment le rapport dichroïque, mais surtout les deux indices optiques complexes en fonction de la longueur d'onde.

Introduction

Les cristaux liquides colonnaires sont des milieux uniaxes optiquement anisotropes caractérisés par deux indices complexes : $\tilde{n}_e(\lambda, T) = n_e(\lambda, T) + ik_e(\lambda, T)$ et $\tilde{n}_o(\lambda, T) = n_o(\lambda, T) + ik_o(\lambda, T)$. Constitués d'un cœur aromatique de grande taille, la plupart sont absorbants dans le spectre du visible. Cette absorption est anisotrope et dépend de l'orientation des colonnes par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente. Ces matériaux sont dits dichroïques. Ainsi, hormis leurs applications potentielles (cellule solaire, OFET, ...), l'utilisation de films minces de CLcols en tant que polariseur optique est également possible [1]. Une caractérisation des propriétés optiques des composés CLcols est alors nécessaire.

La mesure des deux indices optiques complexes, $\tilde{n}_e(\lambda, T)$ et $\tilde{n}_o(\lambda, T)$, ne peut se faire que sur des films uniaxialement orientés sur des distances macroscopiques. La nécessité d'un

tel alignement, associé à la dépendance en température et en longueur d'onde de chaque indice, rend la mesure de ces derniers difficile pour les CLcols absorbants dans le visible. Ainsi, peu de données expérimentales existent actuellement [2] et les CLcols sont caractérisés par leurs propriétés électroniques plus qu'optiques [3]. Les quelques résultats existants concernent principalement des composés transparents dans le spectre du visible [4], [5] et sont donc d'un intérêt limité pour être utilisés en tant que polariseurs.

1 Préparation des échantillons orientés

Les composés discotiques étudiés sont déposés en films minces supportés ouverts dans le but de pouvoir contrôler leur orientation uniaxe. Un alignement est dit uniaxe si les axes longs des colonnes pointent tous dans une même direction de l'espace. Deux alignements uniaxes sont envisageables pour un CLcol (Figure 1) : i) l'ancrage homéotrope où les colonnes sont toutes perpendiculaires au substrat, mais aussi ii) un ancrage planaire uniaxe pour lequel les colonnes sont parallèles au substrat et entre elles. Ce dernier type d'ancrage est caractérisé par une biréfringence uniforme entre polariseurs croisés et non plus par une texture poudreuse, caractéristique des films ouverts non recuits à ancrage planaire dégénéré (cf. chapitre 2) [6].

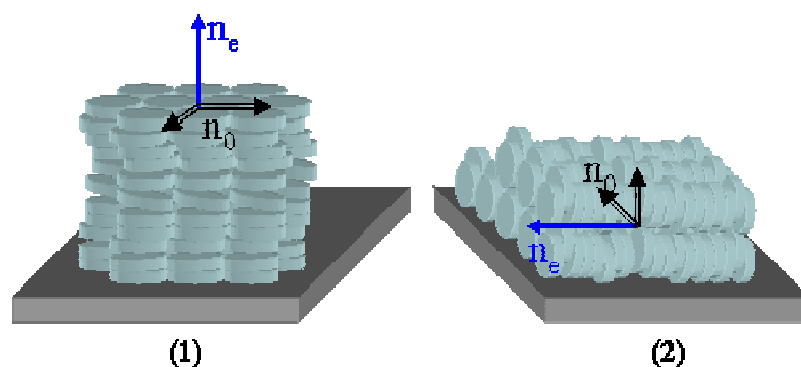


Figure 1 : Ancrage homéotrope (1) et planaire unidirectionnel (2) pour un film mince supporté ouvert de CLcol.

Strictement, l'obtention d'un film à ancrage planaire uniaxe suffit pour déterminer les propriétés optiques des composés. En effet, dans cette configuration les deux indices optiques $\tilde{n}_e$ et $\tilde{n}_o$ du système pointent dans des directions bien définies de l'espace (Figure 1), dans le plan du substrat. Il est alors possible d'évaluer optiquement et par des mesures d'absorption la

valeur de chaque indice. L'ancrage homéotrope, quant à lui, ne permet pas d'observer les propriétés optiques dues à l'indice $\tilde{n}_e$ de part sa configuration (par exemple la biréfringence du film n'est pas observable par microscopie polarisée). Dans cette partie, l'ancrage homéotrope n'a été utilisé que pour déterminer le signe de la biréfringence et la qualité de l'alignement des échantillons à ancrage planaire uniaxe.

En cellule fermée, il a été montré que les CLcols s'orientaient principalement selon un alignement homéotrope, ce qui explique le choix d'utiliser la géométrie film supporté ouvert pour les échantillons (cf. Chapitre 2).

1.1 Composés étudiés

Les composés étudiés sont les deux molécules décrites au chapitre 1 : les composés Bp [7] et Py [8]. Ces matériaux absorbent dans la partie visible du spectre, dans le bleu pour la molécule Py et dans le vert pour la molécule Bp. Elles présentent également toutes deux une phase cristalline liquide colonnaire hexagonale à température ambiante (cf. chapitre 1).

Ces deux molécules sont déposées en films minces supportés ouverts. Afin d'obtenir les deux types d'ancrages uniaxes, deux stratégies différentes sont suivies. L'ancrage homéotrope est obtenu suivant la méthode définie au chapitre 2. Brièvement, une masse connue de composé discotique est dissoute dans un solvant. Cette solution est déposée par spin-coating sur une lame de verre, nettoyée au préalable une nuit dans un bain d'acide sulfochromique. Un traitement thermique est alors appliqué à l'échantillon et en réalisant une trempe en température à partir de sa phase liquide isotrope, un film à orientation homéotrope est obtenu [9]. L'alignement planaire uniaxe est réalisé en déposant au préalable une couche de Téflon. La procédure est décrite dans le paragraphe suivant.

1.2 Alignement planaire uniaxe d'un film mince supporté ouvert de cristal liquide colonnaire

Afin d'obtenir un ancrage planaire uniaxe, une couche de Téflon est déposée (polytétrafluoroéthylène, PTFE) sur une lame de verre selon la technique décrite dans la

référence [10]. L'utilisation d'un film de Téflon comme couche d'orientation a été développée par Wittman et Smith [11]. Cette méthode s'est révélée efficace et prometteuse pour obtenir un bon alignement des mésophases colonnaires [12]-[15].

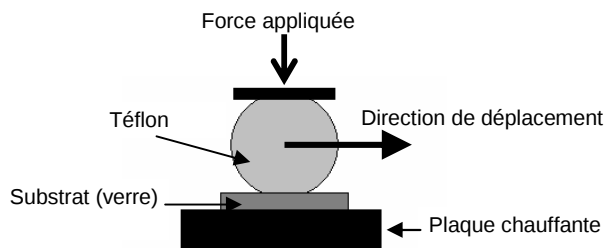


Figure 2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour déposer la couche de Téflon sur un substrat.

Les lames de verre utilisées sont préalablement nettoyées avant le dépôt de Téflon. Pour cela, elles sont immergées successivement dans des bains à ultra-sons d'eau distillée, d'acétone et d'éthanol pendant 10 min, pour finalement être plongées quelques minutes dans un bain d'acide sulfochromique. A la sortie du bain, elles sont abondamment rincées avec de l'eau distillée. La lame propre est ensuite posée sur une table chauffante à environ 265°C. Un barreau cylindrique de Téflon est alors frotté à une vitesse constante de 0.5 mm/s contre la lame de verre, comme présenté sur la Figure 2. Afin de réaliser le dépôt par friction, une masse d'environ 3kg exerce une pression entre le barreau de Téflon et le substrat. Au contact de la lame à 265°C, le Téflon devient mou et les chaînes fluorées viennent se déposer par friction. Il est déconseillé expérimentalement d'utiliser une température supérieure à 265°C même si elle reste inférieure à la température de fusion du PTFE ($T_{\text{fus}} = 325^\circ\text{C}$). Au-dessus, le Téflon commence à se dégrader et émet des vapeurs toxiques.

La topographie de cette couche présente une certaine analogie avec celles des polymères brossés couramment utilisés pour l'alignement des cristaux liquides [16]. Elle est parcourue par de nombreuses marches formées par des bandes ou rubans de Téflon de largeur et hauteur variables. Ces bandes s'étendent tout le long de la couche dans la direction de friction. Leur épaisseur moyenne varie selon la température utilisée, mais reste inférieure à 50 nm pour les conditions d'utilisation spécifiées ci-dessus [10]. L'axe des chaînes de Téflon est parfaitement orienté dans le sens de la friction. La direction principale de la couche de Téflon, c'est à dire l'orientation moyenne des chaînes de polymères est définie selon la direction de friction. Cette couche de Téflon possède de nombreux avantages : i) étant donné sa faible épaisseur,

elle est quasi-transparente et sa biréfringence n'est pas observable en microscopie polarisée (elle est donc considérée négligeable par rapport à celle des CLcols), ii) son point de fusion est élevé à $\approx 325^\circ\text{C}$ ce qui permet d'effectuer des traitements thermiques sur la plupart des composés CLcols, et iii) elle est inerte chimiquement. En contrepartie, les films de CLcol déposés sur cette couche de Téflon auront tendance à démouiller facilement du fait de la faible tension de surface de ce matériau ($\gamma_{\text{air-téflon}} = 0,019 \text{ J.m}^{-2}$).

La solution de composé discotique dissout est déposée sur ce substrat par spin-coating dans les conditions décrites au chapitre 2. Le pourcentage massique typique des solutions utilisées est d'environ 2 %. Après le dépôt, pour les deux CLcols étudiés, une différence nette est observée par microscopie polarisée entre les zones de l'échantillon avec et sans Téflon (Figure 3). Une biréfringence uniforme est observée sur les zones téflonnées, alors qu'une texture poudreuse biréfringente classique est présente partout ailleurs. Cette biréfringence uniforme est caractéristique d'un ancrage planaire uniaxe. L'échantillon présente ainsi une extinction quand la direction de dépôt du Téflon est parallèle à l'un des deux axes des polariseurs. Cette propriété implique que les colonnes soient toutes orientées dans la même direction, et qu'elles soient soit parallèles, soit normales aux tranchées de Téflon.

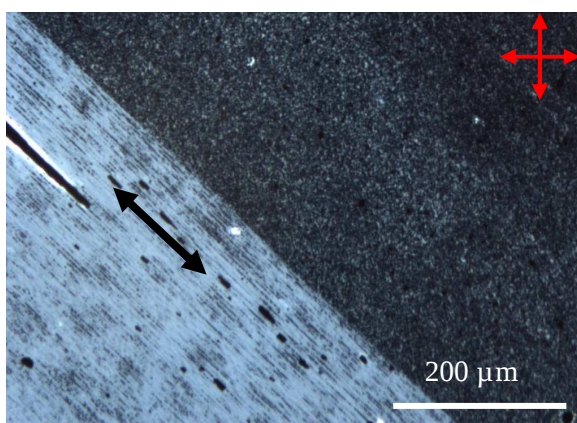


Figure 3 : Cliché de microscopie optique entre polariseurs croisés d'un film de CLcol déposé par spin-coating sur une couche de Téflon orientée à 45° des polariseurs (double flèche). La partie à gauche montre le film de CLcol orienté sur le Téflon (biréfringence uniforme) alors que la partie droite sans Téflon affiche une texture poudreuse biréfringente, caractéristique d'un ancrage planaire dégénéré.

Une observation plus fine montre des zones inhomogènes en biréfringence dans l'échantillon orienté (Figure 4). Pour améliorer l'alignement du film, un recuit thermique est

réalisé [12]. Ce recuit est mené à une température proche de la température de transition $CLcol_h$ – liquide isotrope du composé pendant quelques heures, à savoir $T = 60^\circ C$ et $T = 180^\circ C$ pour les CLcols Py et Bp respectivement. A ces températures, les deux composés se trouvent en phase $CLcol_h$ (cf. chapitre 1) mais leur viscosité est plus faible. Les colonnes peuvent ainsi se réarranger plus facilement dans les tranchées de téflon. Sur la Figure 4 (2)-b une diminution du nombre de joints de grains entre les domaines de CLcols est observée. L'alignement des colonnes sur la couche de Téflon est amélioré, et une meilleure extinction entre polariseurs croisés est observée. Cependant, à ces températures le démouillage de la couche organique sur le Téflon est aussi facilité. Un compromis doit donc être trouvé entre l'amélioration de l'orientation et le démouillage, ce qui a conduit à une durée de recuit de trois heures en moyenne pour les deux composés aux températures indiquées ci-dessus.

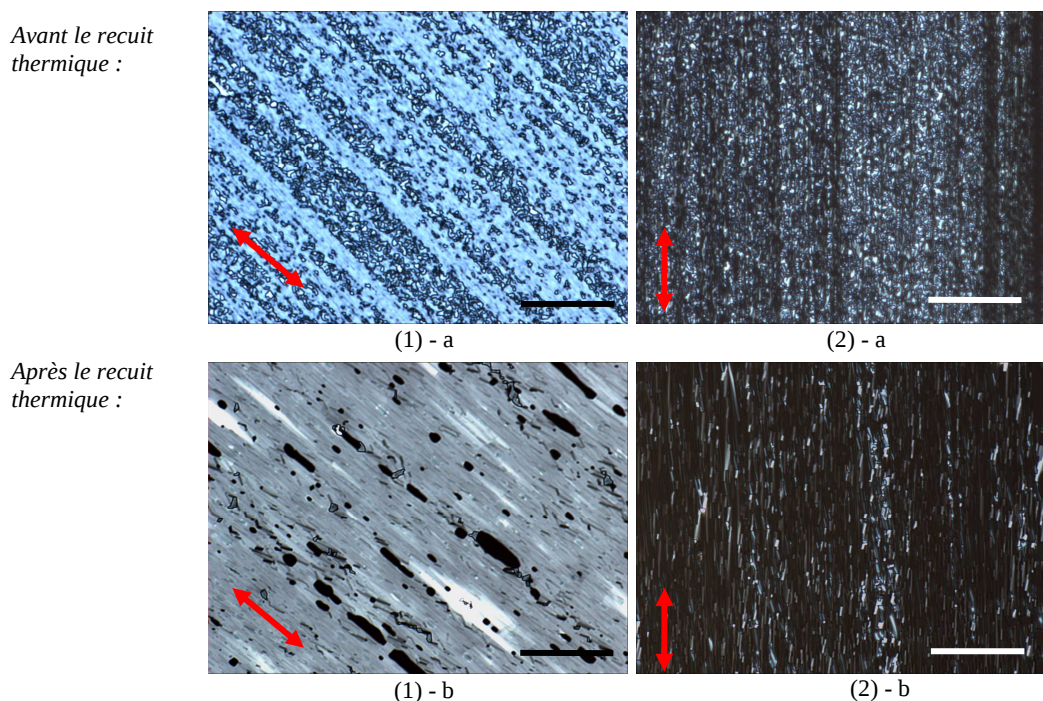


Figure 4 : Clichés de microscopie optique entre polariseurs croisés d'un film de CLcol Py déposé par spin-coating sur une couche de Téflon. Les photos (1) - a et (2) - a ont été prises directement après le dépôt du film alors que les photos (1) - b et (2) - b ont été prises après le recuit thermique. Pour les photos (1) - a et (1) - b, la direction principale de la couche de téflon (double flèche) est orientée à 45° des polariseurs alors que pour les images (2) - a et (2) - b elle est parallèle à l'un des deux polariseurs. La barre d'échelle équivaut à $50 \mu m$.

Il est important de souligner pour la suite, qu'après le recuit thermique des échantillons, les deux composés se trouvent en phase cristalline liquide colonnaire hexagonale.

2 Propriétés optiques des films minces orientés

Les films alignés uniaxialement sur la couche de Téflon sont utilisés pour caractériser les propriétés optiques des deux CLcols étudiés. Dans ce but, l'absorption optique de chaque film est étudiée, et l'absorbance fonction de la longueur d'onde est mesurée pour différentes polarisations de la lumière incidente par rapport à l'axe optique de l'échantillon. Cet axe optique est défini le long du grand axe des colonnes. Pour cela, l'arrangement des colonnes a été déterminé et une direction opposée de l'axe optique a été trouvée pour les deux composés, vis-à-vis de la direction du Téflon. Ces points sont détaillés et discutés au paragraphe 3. Nous nous concentrons dans cette partie uniquement sur la détermination des propriétés optiques des CLcols étudiés. Le rapport dichroïque de chaque film est directement déduit des mesures d'absorbance. La biréfringence de chaque composé est calculée fonction de la longueur d'onde et finalement, les indices optiques anisotropes sont déterminés. Toutes les mesures d'absorbance sont réalisées à température ambiante (T_{amb}) sur des composés en phase CLcol_h.

2.1 Spectre d'absorbance, rapport dichroïque

Après le recuit thermique, l'absorbance des échantillons à ancrage planaire uniaxe est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Unicam UV-Vis spectrometer, UV4-500) pour des polarisations linéaires variables de la lumière incidente. Pour cela, l'échantillon est placé entre deux polariseurs parallèles, adaptés dans le spectrophotomètre (Figure 5). Les spectres d'absorbance (ou densité optique) ont été enregistrés pour des longueurs d'onde de 350 à 700 nm, avec une vitesse de 30 nm/min. Afin d'éviter les effets dus au substrat, une ligne de base est réalisée sur le substrat (sans CLcol mais avec la couche de Téflon) dans les mêmes conditions avant chaque mesure.

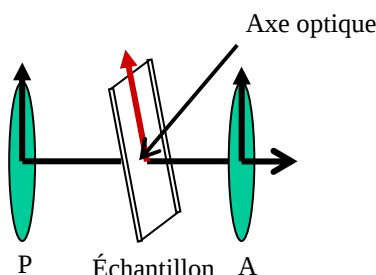


Figure 5 : Echantillon aligné sur une couche de Téflon et dont la direction de l'axe optique est connue, positionné entre deux polariseurs parallèles.

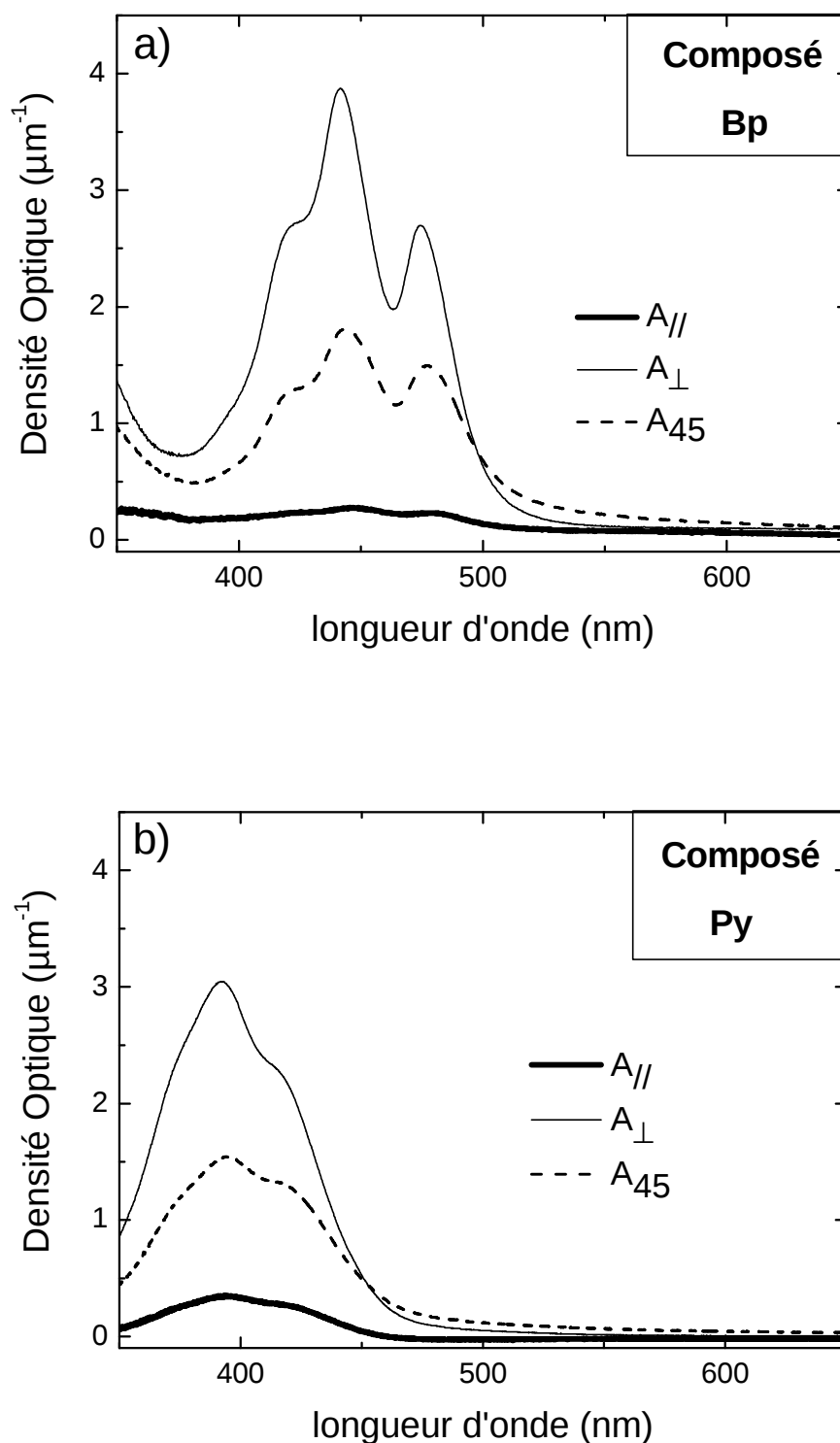


Figure 6 : Absorbances des films de composés Bp (a) et Py (b) (en phase CLcol_h) à ancrage planaire uniaxe sur une couche de téflon. Les spectres sont mesurés après recuit thermique entre deux polariseurs parallèles, qui sont orientés parallèlement ($A_{//}$), perpendiculairement ($A_{\perp}$) et à 45° (A_{45}) par rapport à l'axe optique de l'échantillon. Chaque spectre a été normalisé par l'épaisseur du film étudié.

L'absorbance pour les polariseurs parallèles et perpendiculaires à l'axe optique de l'échantillon est mesurée, correspondant aux notations $A_{//}$ et $A_{\perp}$ respectivement. A la Figure 6, chaque spectre est normalisé par l'épaisseur du film étudié, mesurée par AFM (cf. chapitre 2) : respectivement $e = 176 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ et $e = 162 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ pour les échantillons des composés Py et Bp. Ces épaisseurs prennent en compte l'épaisseur du film de CLcol, mais aussi celle de la couche mince de Téflon. Cette dernière est négligée car elle est constituée de tranchées d'épaisseur inhomogène. La Figure 7 représente proportionnellement un film de CLcol d'environ 170 nm d'épaisseur sur une couche de Téflon d'épaisseur inférieure à 50 nm. L'imprécision introduite est de l'ordre de grandeur des barres d'erreur des épaisseurs mesurées par AFM.

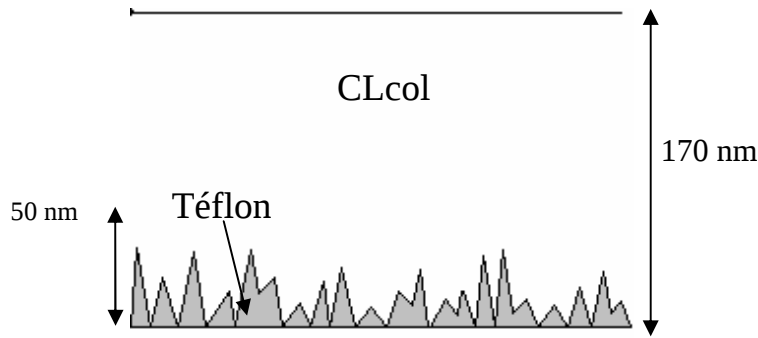


Figure 7 : Représentation schématique d'un film de CLcol de 170 nm d'épaisseur déposé sur une couche de Téflon d'épaisseur inférieure à 50 nm.

Les spectres d'absorbance des deux échantillons révèlent une anisotropie d'absorption selon la direction de polarisation de la lumière incidente ($A_{//} \neq A_{\perp}$), avec une absorption supérieure pour une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique ($A_{\perp} > A_{//}$). Cette anisotropie, encore appelée dichroïsme linéaire, est quantifiée par le rapport dichroïque A_{DO} [17] :

$$A_{DO}(\lambda_0) = \frac{A_{\perp}(\lambda_0)}{A_{//}(\lambda_0)} \quad \text{Eq. III - 1}$$

Il est calculé au maximum d'absorption, λ_0 .

Pour le composé à cœur de benzopérylène, le rapport dichroïque est de $A_{DO} = 14.2$ pour $\lambda = 442 \text{ nm}$. A noter que ce dernier n'était seulement que de 2.2 avant le recuit thermique de l'échantillon à 180°C. Le traitement thermique ainsi que la phase dans laquelle se trouve le

composé¹ ont donc un effet conséquent sur l'amélioration de la qualité d'alignement (Figure 8). Le rapport dichroïque obtenu pour le composé Bp est encourageant pour une potentielle application de ce matériau comme polariseur sélectif en longueur d'onde, puisqu'un polariseur est considéré efficace pour un rapport dichroïque supérieur à 25 [18]. La valeur obtenue est supérieure à celles rapportées dans la littérature pour d'autres composés colonnaires thermotropes [12], [14], [15].

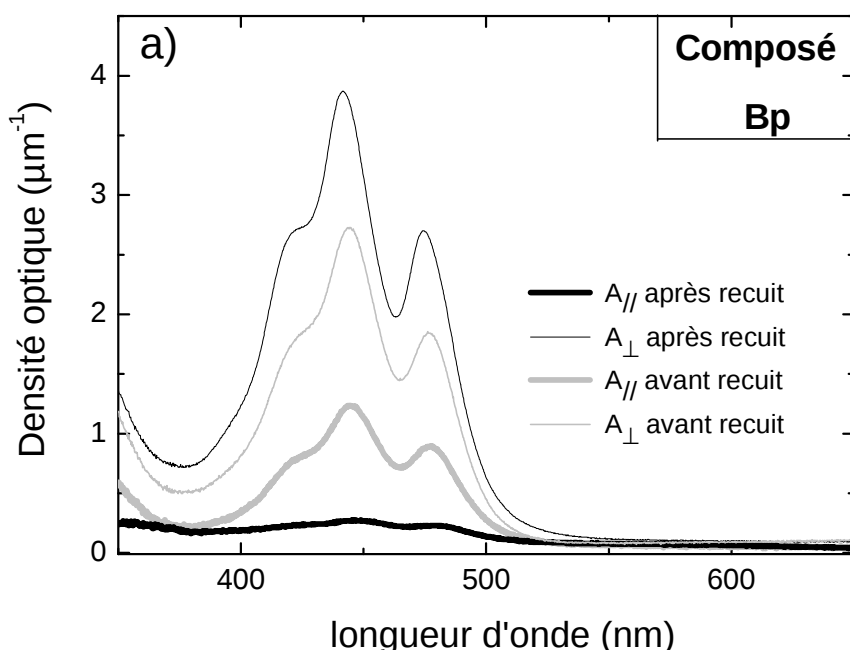


Figure 8 : Spectres d'absorbance du film du composé Bp déposé sur la couche de Téflon avant (CLcol_x, courbes grises) et après (CLcol_h, courbes noires) le recuit thermique.

Pour l'échantillon de cristal liquide Py, le rapport dichroïque (Eq. III - 1) est : $A_{DO} = 8.95$ pour $\lambda_0 = 392 \text{ nm}$. Ce rapport dichroïque est plus faible dû en partie à la molécule qui est différente mais aussi à la présence de nombreuses zones démouillées sur le film du CLcol Py (contrairement au film du matériau Bp où le démouillage est resté très limité). En effet, ces dernières n'ont aucun effet sur la polarisation de l'onde incidente. Dans la configuration où l'axe optique de l'échantillon est perpendiculaire à l'axe des deux polariseurs, aucune intensité lumineuse ne devrait être détectée si le film de CLcol était un polariseur parfait. Or, si des zones démouillées sont présentes sur le film, alors l'onde

¹ Avant le recuit thermique à 180°C, le composé Bp est en phase CLcol_x, alors qu'après, il se trouve en phase CLcol_h.

lumineuse qui passera à travers ces zones ne verra pas sa polarisation affectée par le film de CLcol, et une intensité lumineuse sera observée en sortie du second polariseur. Par conséquent, l'absorbance mesurée et par la suite le rapport dichroïque sont sous-estimés.

Pour les deux composés, le rapport dichroïque calculé est limité par la résolution du spectrophotomètre utilisé. En effet, il est important que le signal mesuré ait une intensité conséquente afin que le rapport signal sur bruit soit différent de un, et que la précision de la mesure soit grande. Ainsi, dans le cas du composé Bp, et notamment pour le spectre $A_{//}$, nous commençons à atteindre les limites de détection de l'appareil utilisé. De même, il est important de ne pas saturer le détecteur par des absorptions trop importantes. Ainsi, si l'efficacité des films de CLcols en tant que polariseurs sélectifs augmentait, il ne serait plus correct de mesurer leur rapport dichroïque avec ce type de spectrophotomètre. Le maximum d'absorption pour le spectre d'absorbance le plus faible serait perdu dans le bruit de fond, et n'aurait aucune valeur réelle.

2.2 Biréfringence

2.2.1 Calcul de la biréfringence

L'étude de l'absorption permet également de déterminer la biréfringence des composés. En effet, l'intensité transmise (transmittance, t) par un matériau dont l'axe optique est orienté d'un angle α par rapport à l'axe des deux polariseurs parallèles, est :

$$t(\lambda) = \left(t_{//}(\lambda) \cdot \cos^4 \alpha + t_{\perp}(\lambda) \cdot \sin^4 \alpha + \frac{\sqrt{t_{//}(\lambda)t_{\perp}(\lambda)}}{2} \cdot \cos(\varphi(\lambda)) \cdot \sin^2(2\alpha) \right) \text{ Eq. III - 2}$$

$t_{//}$ et $t_{\perp}$ représente la transmittance pour une lumière incidente polarisée parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique du matériau, e l'épaisseur de l'échantillon, et φ le déphasage tel que [20] :

$$\varphi(\lambda) = \frac{2\pi \cdot \Delta n(\lambda) \cdot e}{\lambda} \text{ Eq. III - 3}$$

L'équation Eq. III – 2 a en particulier été utilisée par Nastishin *et al.* [19] pour l'étude de la biréfringence de composés de type “chromonics”, qui sont des systèmes optiquement et physiquement proches des nôtres.

Selon cette équation, une mesure d'absorbance supplémentaire est nécessaire pour déterminer φ et par la suite Δn . Elle a été réalisée à $\alpha = 45^\circ$ (Figure 6). En effet, à cet angle une meilleure précision du résultat est obtenue, puisque l'équation III - 2 se simplifie en :

$$\cos(\varphi(\lambda)) = \frac{4 \cdot t_{45}(\lambda) - (t_{//}(\lambda) + t_{\perp}(\lambda))}{2 \cdot \sqrt{t_{//}(\lambda) t_{\perp}(\lambda)}} \quad \text{Eq. III - 4}$$

Les différentes transmittances $t_{//}$, $t_{\perp}$ et t_{45} sont déduites des spectres d'absorbance suivant la relation [20] :

$$t(\lambda) = 10^{-A(\lambda)} \quad \text{Eq. III - 5}$$

Cette équation (Eq. III - 2) est aisément applicable pour des composés absorbants orientés de manière uniaxe et dont la transmission polarisée est facilement mesurable. Les spectres de dispersion de la biréfringence fonction de la longueur d'onde sont présentés à la Figure 9. La dispersion correspond au phénomène par lequel l'indice de réfraction, et donc la biréfringence, dépend de la longueur d'onde (ou de la fréquence). Les parties hachurées des spectres de la Figure 9 signalent la bande de longueurs d'onde dans laquelle le composé étudié absorbe. Leur largeur est définie par la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption (Figure 10) [21].

De part et d'autres de ces zones hachurées, quand la longueur d'onde augmente, la biréfringence diminue, ce qui correspond à une dispersion normale [20]. Au contraire, dans les parties hachurées, le phénomène inverse est observé. Ces zones sont caractérisées par une courbe de dispersion pour laquelle $\frac{dn}{d\lambda}$ est positif et qui est communément appelée dispersion anormale [20], [21]. Ce phénomène se produit pour tous les matériaux, à chaque voisinage de leurs bandes d'absorption. Pour le composé Bp, dans la zone hachurée, la biréfringence n'est pas monotone mais présente un pic. En effet, le composé Bp présente deux pics d'absorption très proches. Ainsi, deux courbes de dispersion anormale (une pour chaque pic) sont observées dans la zone hachurée.

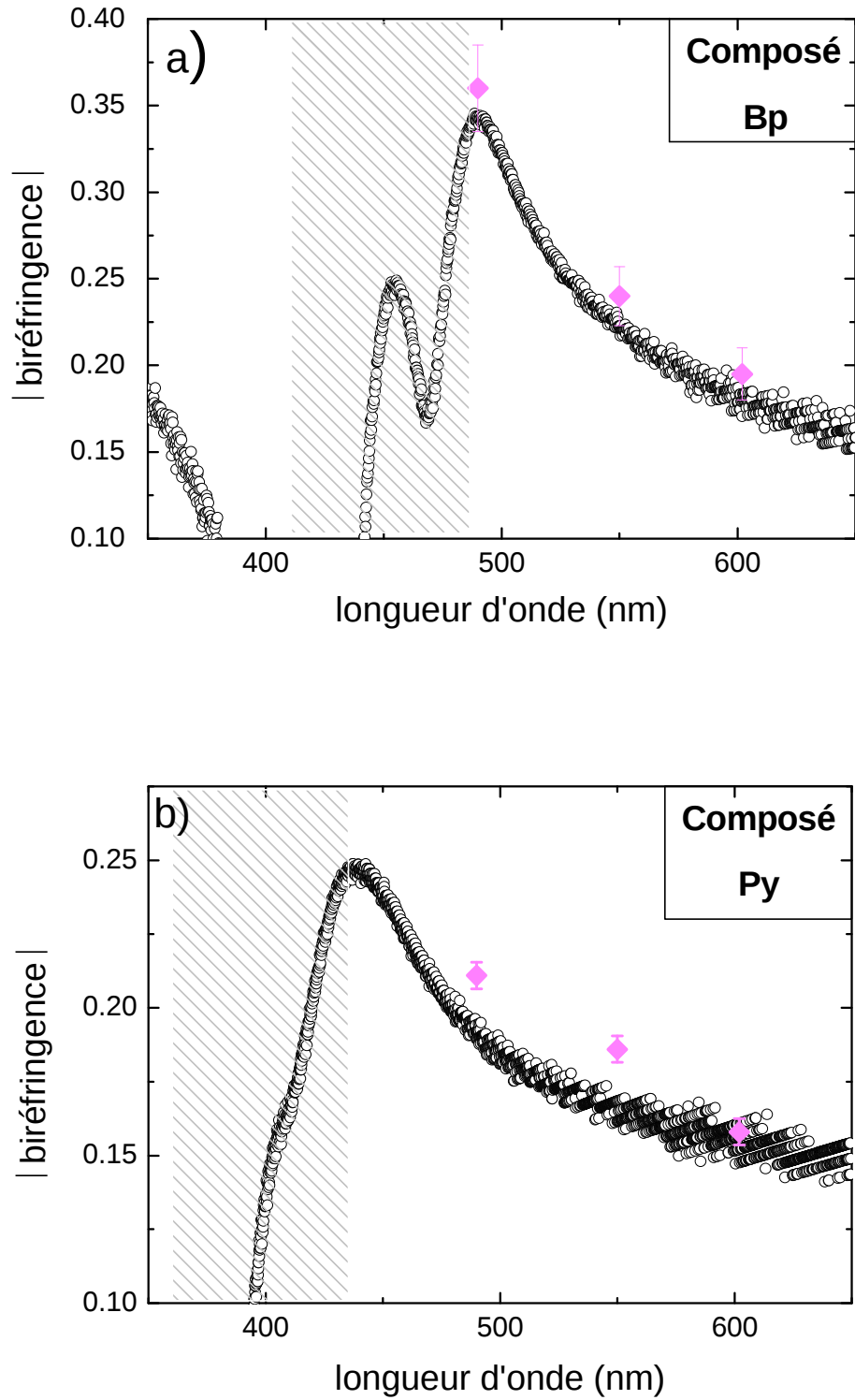


Figure 9 : Valeur absolue de la biréfringence pour les films de CLcols Bp (a) et Py (b) déposés en films minces ouverts sur la couche de téflon, déterminée à partir de l'équation III - 10 (cercles noirs) et par le compensateur de Berek (losanges).

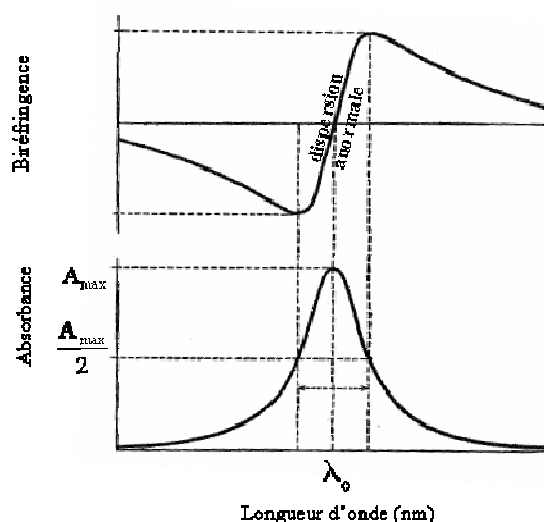


Figure 10 : Détermination de la zone de dispersion anormale à partir du spectre d'absorption. Figure tirée de « cours de physique générale » par G. Bruhat [21].

Cette dispersion de la biréfringence s'explique facilement si l'on considère que la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est gouvernée par les différents mécanismes de polarisation électrique contribuant à la longueur d'onde en question [20]. On admet généralement que cette polarisation est due au déplacement des électrons à l'intérieur de la molécule ; les mouvements des électrons considérés ne sont pas libres, comme le sont ceux qui produisent la conductibilité métallique [21]. Les oscillations qu'ils effectuent sous l'action du champ électrique d'une onde lumineuse sont donc des oscillations forcées, dont l'amplitude dépend de la longueur d'onde (ou période) imposée. Plus on se rapproche de la longueur d'onde de résonance (λ_0), et plus les oscillations sont importantes. Ainsi, l'amplitude de la polarisation, et par la suite la constante diélectrique (et donc l'indice de réfraction) sont fonction de la longueur d'onde. Ces oscillations des électrons s'accompagnent d'une dissipation d'énergie. Cette dissipation transforme en chaleur une partie des vibrations lumineuses et elle produit leur absorption. Les oscillations forcées n'ont une amplitude appréciable que lorsque leur période est assez voisine de la période propre des oscillations libres pour qu'il y ait résonance. Ainsi, la dissipation d'énergie n'est perceptible qu'au voisinage de cette période propre à λ_0 , c'est la dispersion dite anormale et l'absorption est une absorption sélective, localisée à l'intérieur de bandes d'absorption. La dispersion est donc sous la dépendance étroite de l'absorption.

La biréfringence de chaque composé a également été mesurée par un compensateur de Berek pour trois longueurs d'onde différentes. Le compensateur de Berek [22] est constitué d'une lame de calcite taillée parallèlement à son axe optique. En inclinant cette lame, le déphasage introduit va compenser celui dû à l'échantillon (cf. Annexe B en fin de chapitre). Ainsi, connaissant l'épaisseur de l'échantillon, la biréfringence peut être déduite. Etant donné que la biréfringence est dépendante de la longueur d'onde, le compensateur de Berek s'utilise avec des filtres interférentiels. Trois filtres différents ont été utilisés : à 490 nm, 550 nm et 602 nm, dont les bandes passantes à mi-hauteur sont respectivement de 10 nm, 70 nm et 10 nm. Les mesures à ces trois longueurs d'onde ont permis de confirmer la biréfringence calculée à partir des spectres d'absorbance. Les valeurs de la biréfringence obtenues par le compensateur de Berek sont également représentées sur la Figure 9 avec les barres d'erreur correspondantes. Ces dernières sont de plus en plus grandes si on se rapproche des longueurs d'ondes où le composé absorbe.

Pour le CLcol Py, les valeurs obtenues par cette méthode sont légèrement supérieures à celles calculées à partir des spectres d'absorbance. Le compensateur de Berek donne une mesure locale de la biréfringence sur une zone de l'échantillon très bien orientée et sans défauts choisie sous microscope. Au contraire, la biréfringence calculée à partir de l'absorbance est une valeur moyennée sur la région sondée par le spectrophotomètre, soit environ quelques mm^2 , incluant zones démouillées, défauts d'orientation et joints de grains entre les domaines (Figure 17). Par conséquent, la différence entre les deux mesures vient du caractère local du compensateur de Berek. Pour le composé Bp, aucune différence significative n'est visible entre les deux méthodes de mesure. Ce résultat est en accord avec un très bon alignement des colonnes sur la couche de téflon, évalué par un bon paramètre d'ordre orientationnel (cf. §3).

Peu de données sur la biréfringence des CLcols sont disponibles dans la littérature. Elles concernent principalement les dérivés de triphénylène (Figure 11), qui sont des composés transparents dans la partie visible du spectre. Deux valeurs ont été relevées : $\Delta n = 0.143$ pour le CLcol hexapentyloxytriphénylène [4], et $\Delta n = 0.110$ pour le composé hexaheptyloxytriphénylène [5]. Ainsi, pour des longueurs d'onde où les CLcols Bp et Py n'absorbent pas, leur biréfringence est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour des dérivés de triphénylène.

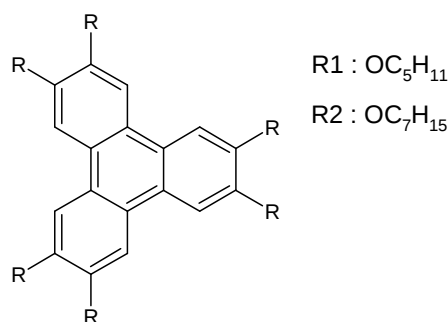


Figure 11 : Molécules hexapentyloxytriphénylène (R1) de la référence [4] et hexaheptyloxytriphénylène (R2) de la référence [5].

L'avantage de la méthode présentée ici en comparaison des méthodes classiques (compensateur de Berek) est qu'elle permet d'obtenir la biréfringence sur toute une gamme de longueurs d'onde et non plus à quelques valeurs discrètes correspondant aux filtres utilisés.

2.2.2 Signe de la biréfringence

Aucune des deux méthodes utilisées précédemment ne fournit le signe de la biréfringence. Ce dernier est déterminé en utilisant les principes de la conoscopie [23]. Afin de visualiser plus facilement les figures d'interférence, des films possédant un ancrage homéotrope sont utilisés puisqu'il est préférable d'utiliser un échantillon dont l'axe optique est parallèle au faisceau lumineux du microscope. Afin de faciliter l'obtention d'un échantillon non démouillé et possédant cet ancrage, ce dernier est préparé entre lame et lamelle. De plus, pour cette gamme d'épaisseur (quelques micromètres), le déphasage introduit par le film de CLcol est observable par conoscopie (cf. Annexe B en fin de chapitre). Une lentille de centrage est insérée dans le microscope, ce qui permet l'observation de la figure d'interférence produite par l'échantillon uniaxe dans le plan focal de l'objectif. Puis, après ajout d'une lame onde (lame λ), le signe de la biréfringence est déduit selon la position des couleurs qui apparaissent dans la figure d'interférence. L'absorption des composés étudiés n'influe que légèrement sur les couleurs observées après insertion de la lame onde, et les différentes couleurs restent très différenciables.

La disposition des couleurs observées est la même pour les deux matériaux et est représentée sur la Figure 12. La biréfringence est négative pour tous les composés étudiés, conformément aux mesures réalisées précédemment sur d'autres CLcols [4], [5]. Cette

biréfringence négative est principalement basée sur des arguments de symétrie due à la forme de disque des molécules (c'est-à-dire à la quantité de matière répartie dans le disque). Elle est une propriété fondamentale pour l'utilisation de composés discotiques comme compensateur optique dans les afficheurs à cristaux liquides [2] (cf. chapitre 1).

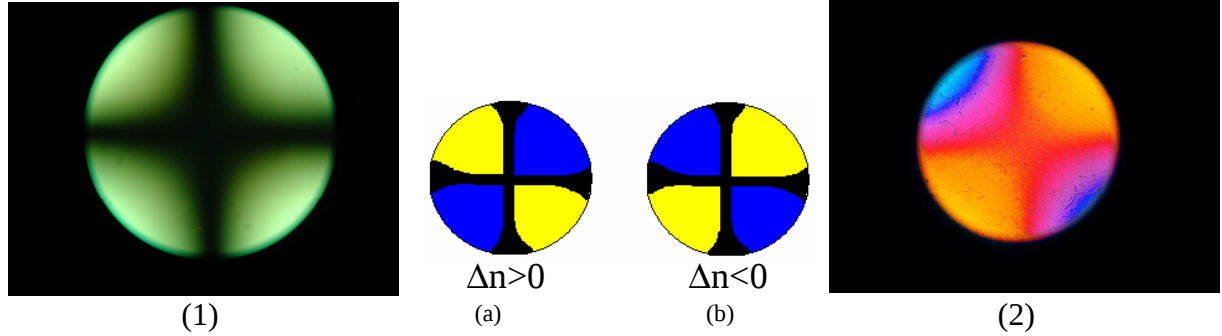


Figure 12 : Détermination du signe de la biréfringence par observations conoscopiques. La figure (1) représente la figure d'interférence observée avec la lentille de centrage sur les échantillons orientés en homéotrope des deux composés. Selon la position des quadrants de couleur, après insertion de la lame onde, la biréfringence est positive (a) ou négative (b). La figure 2 montre les différentes couleurs obtenues avec la lame onde pour les CLcols Py et Bp étudiés : la biréfringence est négative.

2.3 Indices optiques complexes anisotropes.

2.3.1 Relations de Kramers-Kronig

Les indices de réfraction sont définis tel que : $\tilde{n}_e(\lambda, T) = n_e(\lambda, T) + ik_e(\lambda, T)$ et $\tilde{n}_o(\lambda, T) = n_o(\lambda, T) + ik_o(\lambda, T)$ avec respectivement $n_e(\lambda, T)$ et $n_o(\lambda, T)$ les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire, et $k_e(\lambda, T)$ et $k_o(\lambda, T)$ les coefficients d'extinction extraordinaire et ordinaire. Afin de déterminer les parties réelles $n_e(\lambda)$ et $n_o(\lambda)$ des deux indices optiques complexes, les relations de Kramers-Kronig sont appliquées. Ces relations sont utilisées pour l'étude des propriétés optiques en matière condensée puisqu'elles établissent une connexion entre la partie réelle et la partie imaginaire des constantes optiques [24]. La condition pour qu'elles s'appliquent à une fonction $f(\omega)$ est que celle-ci doit représenter la transformée de Fourier d'un processus physique linéaire et causal. Mathématiquement, les relations de Kramers-Kronig sont liées à la transformée de Hilbert.

Pour le cas présent, elles relient la parties réelle, $n(\lambda)$, à la partie imaginaire, $k(\lambda)$, des indices optiques complexes selon la formule :

$$n(\lambda_i) = n(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\lambda_i^2 k(\lambda)}{\lambda(\lambda_i^2 - \lambda^2)} d\lambda \quad \text{Eq. III - 6}$$

Dans cette équation, P représente la valeur principale de Cauchy de l'intégrale, et $n(\infty)$ est une constante générée lorsque l'intégrale est calculée sur l'intervalle $[0, +\infty[$.

2.3.2 Détermination du coefficient d'extinction et calcul de l'intégrale

Afin de déterminer $n(\lambda)$, il est nécessaire de connaître les valeurs de $k(\lambda)$ utilisées dans l'intégrale. Le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ est déterminé à partir de l'absorbance mesurée sur l'échantillon. En effet, les équations suivantes peuvent être établies [20], [22] :

$$A(\lambda) = -\log t(\lambda) = -\log \frac{I(\lambda)}{I_0} \quad \text{Eq. III - 7}$$

avec t la transmittance de l'échantillon mesurée pour une lumière incidente d'intensité I_0 . Selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\chi(\lambda)e} \quad \text{Eq. III - 8}$$

avec e l'épaisseur du film et χ le coefficient d'absorption défini par :

$$\chi(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot k(\lambda) \quad \text{Eq. III - 9}$$

En combinant ces trois équations, le coefficient d'extinction peut être directement relié à l'absorbance selon l'expression :

$$k(\lambda) = \frac{\lambda \cdot \ln(10) \cdot A(\lambda)}{4\pi \cdot e} \quad \text{Eq. III - 10}$$

L'équation ci-dessus permet de calculer les deux coefficients d'extinction $k_{\perp}(\lambda)$ et $k_{//}(\lambda)$ à partir des absorbances $A_{\perp}(\lambda)$ et $A_{//}(\lambda)$ respectivement.

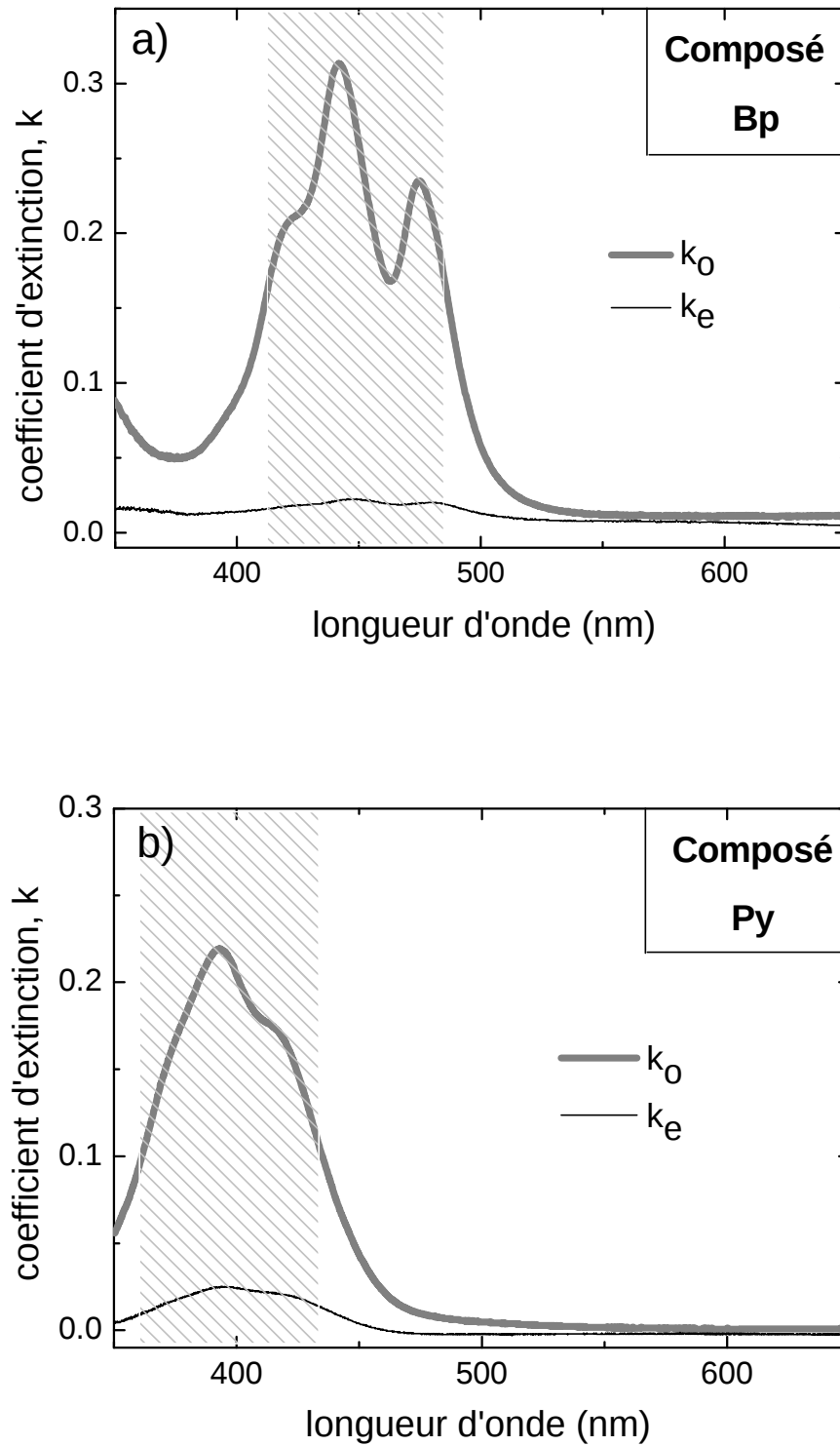


Figure 13 : Coefficients d'extinction, $k(\lambda)$, calculés pour les CLcols Bp (a) et Py (b) à partir des spectres d'absorbance $A_{||}$ et $A_{\perp}$.

Les absorbances utilisées dans l'équation Eq. III - 10 ne sont pas normalisées par l'épaisseur. Sachant que la direction de l'indice extraordinaire $\tilde{n}_e$ est selon le grand axe des colonnes, c'est-à-dire parallèle à l'axe optique de l'échantillon, alors $k_{//}(\lambda)$ représente le coefficient d'extinction extraordinaire $k_e(\lambda)$ et $k_{\perp}(\lambda)$ le coefficient d'extinction ordinaire $k_o(\lambda)$. Les spectres des coefficients d'extinction $k_e(\lambda)$ et $k_o(\lambda)$ sont représentés sur la Figure 13.

Les coefficients d'extinction $k_e(\lambda)$ et $k_o(\lambda)$ étant calculés à partir des spectres d'absorbance, ils ne peuvent être déterminés expérimentalement que dans le domaine du spectre du visible, c'est à dire entre $\lambda_L = 350$ nm et $\lambda_U = 650$ nm. Par conséquent, l'intégrale de Cauchy ne peut pas être calculée sur $[0, +\infty[$ mais uniquement sur l'intervalle fermé $[\lambda_L, \lambda_U]$. Dans la référence [25], ce problème est discuté et il est montré que l'approximation suivante peut être faite :

$$n(\lambda_i) = n^{offset} + \frac{2}{\pi} P \int_{\lambda_L}^{\lambda_U} \frac{\lambda_i^2 k(\lambda)}{\lambda(\lambda_i^2 - \lambda^2)} d\lambda \quad \text{Eq. III - 11}$$

avec $\lambda_L \leq \lambda_i \leq \lambda_U$ et n^{offset} une constante. Cette approximation entraîne certaines conditions aux limites : il est nécessaire que $k(\lambda_L) = k(\lambda_U) = 0$ afin de minimiser les erreurs sur la détermination de l'indice de réfraction aux deux bornes limites. En pratique, il est donc important que les valeurs de départ et de fin du spectre de $k(\lambda)$ soient proches de zéro, afin d'obtenir une bonne estimation de l'indice de réfraction en bord de domaine.

Par la suite, l'intégrale de Cauchy a été évaluée numériquement (Matlab) pour chaque coefficient d'extinction, à chaque longueur d'onde de la gamme étudiée.

2.3.3 Evaluation des constantes n_{offset}

Une méthode simple et expérimentale pour évaluer la constante de l'équation III - 20 pour chaque indice de réfraction (n_e^{offset} et n_o^{offset}) est de connaître pour une longueur d'onde spécifique, la valeur du n respectif.

Pour cela, on dispose de deux équations :

- la biréfringence définie par : $\Delta n = n_e - n_o$ à λ donnée, et qui est connue sur tout le spectre du visible (Figure 9) à température ambiante ;
- l'indice moyen d'un film à ancrage planaire dégénéré assimilable à celui d'une poudre à *deux dimensions* (cf. chapitre 2). Cet indice, à déterminer, peut être approximé comme une moyenne des deux indices de réfraction dans les deux directions de l'espace :

$$n_{\text{moy}}(\lambda) = \frac{n_e(\lambda) + n_o(\lambda)}{2} \quad \text{Eq. III - 12}$$

Un autre indice pourrait être également utilisé : l'indice de la phase liquide isotrope approximé comme une moyenne des indices de réfraction dans les trois directions de l'espace :

$$n_{\text{iso}}(\lambda) = \frac{n_e(\lambda) + 2n_o(\lambda)}{3} \quad \text{Eq. III - 13}$$

Ce dernier a été étudié à l'aide d'un réfractomètre de Abbe pour chaque composé (cf. Annexe B en fin de chapitre). Un bain d'huile y a été adapté afin de pouvoir chauffer le CLcol jusque dans sa phase liquide isotrope. La mesure s'est effectuée en lumière blanche, approximée à 550 nm, et à la température de transition $T_{\text{CLcol-iso}}$ pour chaque composé. Il a été impossible d'évaluer l'indice de la phase liquide isotrope du composé Bp par cette méthode. En effet, la température de transition de ce CLcol est de 225°C, et n'a pas pu être atteinte par le bain d'huile. Pour le composé Py, ce problème ne s'est pas posé, la température de changement de phase étant de 92°C. La valeur déterminée pour le CLcol Py est de : $n_{\text{iso}}(550 \text{ nm}, 92^\circ\text{C}) = 1.539$. Cet indice est déterminé à $T_{\text{CLcol-iso}}$ et non à T_{amb} , or l'indice de réfraction varie avec la température [5]. Par conséquent, cette relation ne peut pas être couplée avec celle de la biréfringence, calculée précédemment à T_{amb} .

2.3.3.1 Détermination d'un indice moyen par ellipsométrie

Nous avons donc cherché à déterminer l'indice moyen, n_{moy} (Eq. III - 12), d'un film non recuit par ellipsométrie. Les substrats utilisés sont des wafers de silicium couverts d'une couche d'oxyde natif d'environ 2 nm d'épaisseur. Les films de CLcols ont été déposés par spin-coating dans les mêmes conditions que précédemment, et n'ont pas été recuits. Ils

présentent un ancrage planaire dégénéré (cf. chap. 2). L'indice mesuré, n_{moy} , sera donc un indice moyenné sur l'ensemble des petits domaines à ancrage planaire, balayés par le faisceau de l'ellipsomètre. Cette mesure a été réalisée à 635 nm par un ellipsomètre à annulation, à température ambiante (Ellipsomètre Ep3-MW, Nanofilm, Allemagne). Les principes de base de l'ellipsométrie sont rappelés dans l'Annexe B, en fin de chapitre. L'ellipsométrie est une technique complexe, particulièrement pour les milieux anisotropes et absorbants. L'ajustement du ou des paramètres à déterminer par le programme interne de l'ellipsomètre est fastidieux, et converge parfois vers des valeurs fantaisistes. Plus le nombre d'inconnues est grand, plus ce problème de convergence s'amplifie. En principe, l'ellipsométrie permet de déterminer l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction d'un matériau. Cependant, afin de limiter les erreurs du programme lors de l'estimation de n_{moy} , il est préférable que l'épaisseur et le coefficient d'extinction à 635 nm du film soient connus. Pour les échantillons du composé Bp et Py, l'épaisseur des films sur substrat de silicium étudiés par ellipsométrie est de : $e = 152 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ et $e = 142 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ respectivement (mesurées à l'AFM). Il reste donc à déterminer le coefficient d'extinction k_{moy} à $\lambda = 635 \text{ nm}$ de chaque CLcol.

Dans ce but, l'absorption d'un film non recuit a été étudiée par spectrophotométrie UV-visible (Figure 14). De nouveau, un film non recuit pour chaque composé a été préparé par spin-coating mais cette fois sur un substrat de verre. En normalisant les spectres par l'épaisseur des films (respectivement $e = 151 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ et $e = 165 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ pour les films de CLcol Py et Bp) et en utilisant l'équation III - 10, k_{moy} a été déterminé à $\lambda = 635 \text{ nm}$ pour chaque CLcol. Etant donné que les films étudiés possèdent la même structure que ceux utilisés pour l'ellipsométrie (i.e. ancrage planaire dégénéré), les k_{moy} mesurés sont en principe transposables. Les valeurs sont : $k_{\text{moy}}(\lambda = 635) = 6.7.10^{-3}$ et $k_{\text{moy}}(\lambda = 635) = 3.8.10^{-3}$ pour les CLcols Bp et Py respectivement. Ces valeurs de k_{moy} sont relativement faibles car les deux composés n'absorbent quasiment pas à cette longueur d'onde (cf. Figure 6).

Finalement, en fixant les valeurs de $k_{\text{moy}}(\lambda = 635)$ et de l'épaisseur e dans le programme de l'ellipsomètre, les deux indices moyens sont déterminés et sont donnés dans le Tableau 1.

	Bp	Py
$n_{\text{moy}}(635 \text{ nm}, T_{\text{amb}})$	1.57 ± 0.03	1.49 ± 0.03

Tableau 1 : Indice de réfraction moyen déterminé par ellipsométrie pour les deux composés étudiés.

Les barres d'erreur sont relativement élevées pour les deux composés et sont principalement dues à la difficulté d'utiliser l'ellipsométrie pour des composés anisotropes absorbants. Elles sont estimées en évaluant la dispersion des valeurs des indices moyens obtenus par ellipsométrie en variant les différents paramètres (e et $k_{\text{moy}}(\lambda = 635)$) selon leur propre barre d'erreur. Les résultats obtenus se sont alors révélés très sensibles à l'épaisseur du film. Ainsi, l'incertitude de mesure par AFM de l'épaisseur ($\approx 10 \text{ nm}$) introduit une barre d'erreur importante sur la valeur de l'indice moyen. De plus, les tailles des domaines du film non recuit sont de quelques dizaines de micromètres et sont peut-être larges pour permettre à l'ellipsomètre de réaliser une véritable moyenne des différentes orientations. La largeur de la zone sondée par l'ellipsomètre n'est en effet que de $400 \mu\text{m}$.

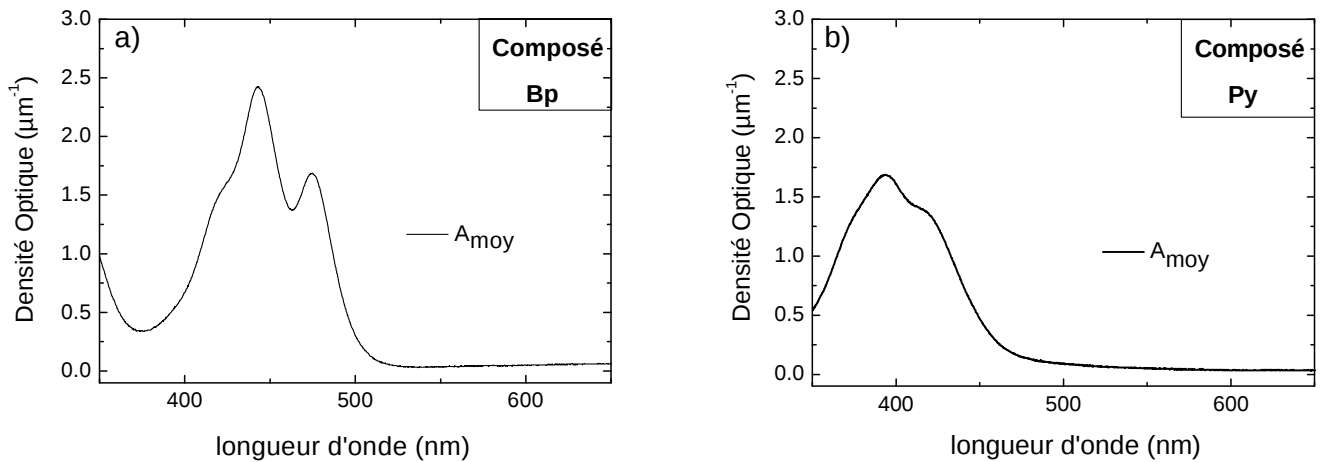


Figure 14 : Spectre d'absorbance d'un film non-recuit présentant une orientation planaire dégénérée, pour chaque composé. L'absorbance a été normalisée par l'épaisseur du film.

2.3.3.2 Biréfringence à 635 nm

A $\lambda = 635 \text{ nm}$, la biréfringence est connue, puisqu'elle a été déterminée au §2.2.1. Il est cependant plus pertinent d'utiliser la biréfringence déterminée par le compensateur de Berek.

Cette valeur est plus représentative pour un strict alignement parallèle des colonnes. Cette biréfringence n'est pas déterminée à $\lambda = 635$ nm mais à $\lambda = 602$ nm. Nous avons fait l'approximation que $\Delta n(\lambda = 635) \approx \Delta n(\lambda = 602)$. A ces longueurs d'onde, la biréfringence varie peu (cf. Figure 9) et la barre d'erreur introduite par cette approximation est d'environ 2 % pour le composé Py et d'environ 7 % pour le composé Bp. Par comparaison à celles introduites par l'ellipsométrie, ces dernières restent négligeables.

A l'aide des valeurs de l'indice moyen, n_{moy} , et de la biréfringence, Δn , les indices de réfraction $n_e(\lambda = 635)$ et $n_o(\lambda = 635)$ ont pu être déterminés à température ambiante :

$$\begin{cases} n_e(\lambda) = n_{moy}(\lambda) + \frac{\Delta n(\lambda)}{2} \\ n_o(\lambda) = n_{moy}(\lambda) - \frac{\Delta n(\lambda)}{2} \end{cases} \quad \text{Eq. III - 14}$$

En soustrayant à $n_e(\lambda = 635)$ et $n_o(\lambda = 635)$, l'intégrale de Cauchy calculée précédemment à 635 nm (cf. §2.3.2), les deux constantes n_e^{offset} et n_o^{offset} sont évaluées :

	Bp	Py
n_e^{offset}	1.47 ± 0.03	1.41 ± 0.03
n_o^{offset}	1.58 ± 0.03	1.53 ± 0.03

2.3.4 Indices optiques complexes

Les constantes n_e^{offset} et n_o^{offset} et les intégrales correspondantes étant connues sur tout le spectre des longueurs d'onde étudiées, les indices optiques complexes anisotropes fonction de la longueur d'onde de chaque composés ont pu être déterminés. Les coefficients d'extinction $k_e(\lambda)$ et $k_o(\lambda)$ sont représentés sur la Figure 13 et les indices de réfraction $n_e(\lambda)$ et $n_o(\lambda)$ sur la Figure 15. La partie hachurée de chaque graphique représente la zone de dispersion anormale des indices et est identique à celle de la biréfringence.

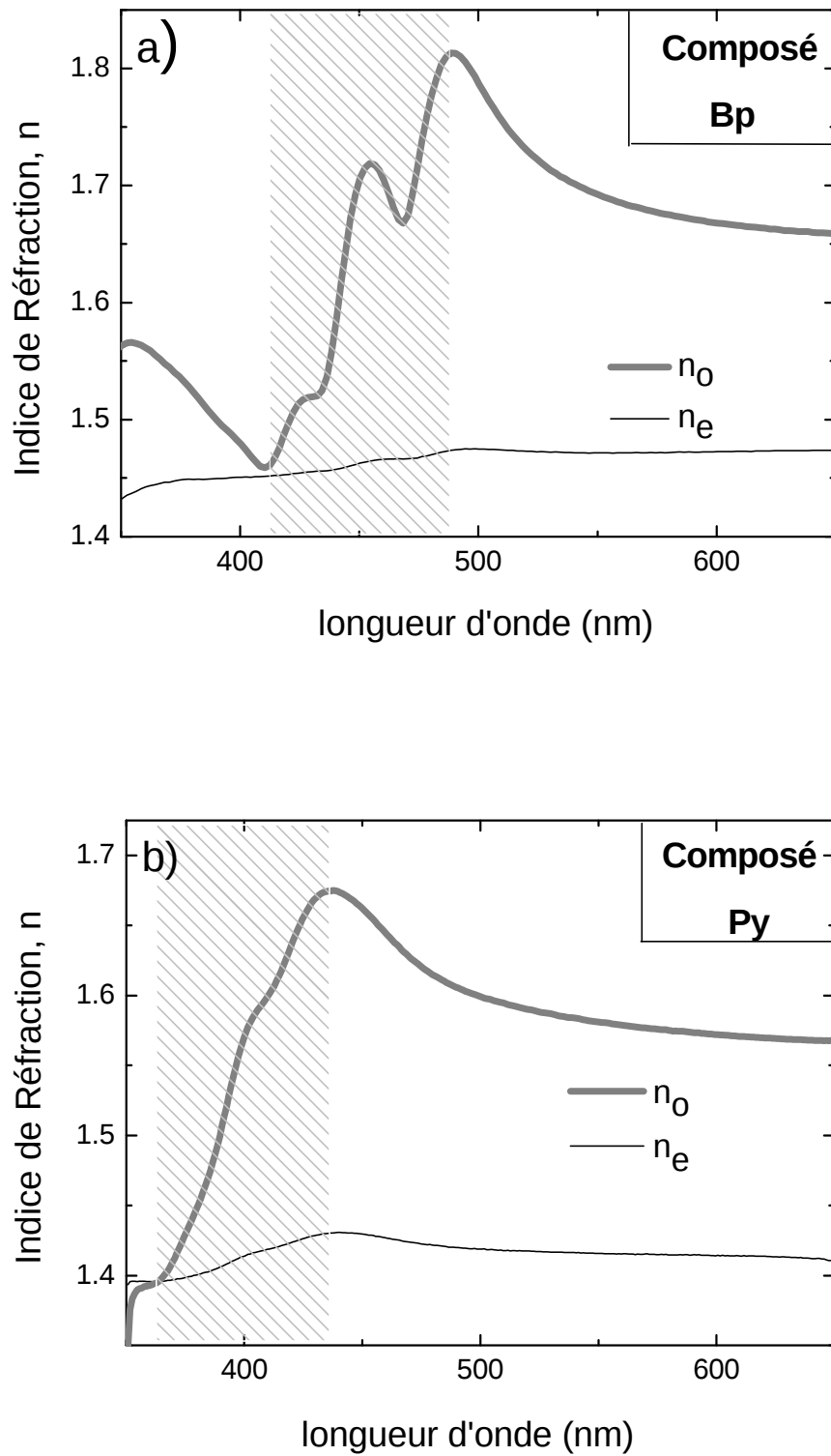


Figure 15 : Indices de réfraction anisotropes déterminés à partir des relations de Kramers-Kronig pour les deux CLcols étudiés.

Les barres d'erreurs des indices obtenues sont estimées à ± 0.03 pour les composés Py et Bp. Elles sont relativement élevées et sont dues aux barres d'erreur des indices moyens déterminés par ellipsométrie. Ces valeurs doivent donc être considérées comme une première approximation des valeurs réelles des indices de réfraction de chaque composé. Néanmoins, l'évolution des indices n_e et n_o fonction de la longueur d'onde est correcte. Ainsi, la biréfringence estimée à partir des deux indices de réfraction déterminés par les relations de Kramers-Kronig est calculée et comparée avec celle évaluée précédemment par l'équation Eq. III - 2 (Figure 9). Les résultats sont présentés sur la Figure 16.

Pour le composé Py, aucune différence notable n'apparaît entre les deux biréfringences. La superposition des deux courbes de biréfringence valide le fait que la variation des indices de réfraction calculés par les relations de Kramers-Kronig est correcte, mais révèle aussi que les valeurs de ces indices sont biaisées. En effet, le calcul des indices de réfraction est également basé sur la mesure de l'absorbance. Or nous avons vu que l'absorption du film de Py sur Téflon pourrait être augmentée si la qualité de l'alignement était améliorée (paragraphe §2.2.1), et si aucune zone démouillée n'était présente. Par conséquent, ces problèmes d'alignement et de démouillage affectent également les valeurs des indices de réfraction.

Pour le composé Bp, une légère différence apparaît entre les deux courbes en bord de domaine. Cet écart est dû au calcul de l'intégrale de la relation de Kramers-Kronig sur un domaine fini de longueur d'onde. Pour les deux composés Bp et Py, le coefficient d'extinction, $k(\lambda)$, ne tend pas vers zéro pour des longueurs d'onde proches de $\lambda_L = 350 \text{ nm}$, ce qui entraîne des effets de bord et une plus grande incertitude sur la détermination des indices de réfraction. Ces effets de bord sont particulièrement visibles pour le composé Bp. En effet, le décalage entre les deux courbes de biréfringence s'accroît plus on se rapproche des longueurs d'onde des bords de domaines ($[350, 650]$). Pour le composé Py, ils sont moins visibles et ne sont détectables que pour la partie des faibles longueurs d'onde. En effet, le spectre d'absorption du CLcol Py ne tend pas vers zéro pour ces valeurs. Ils se traduisent par l'existence d'un léger décalage entre les deux courbes de biréfringence.

La différence entre les deux spectres reste néanmoins minime, ce qui valide l'utilisation de cette méthode dans la détermination des indices de réfraction d'un CLcol.

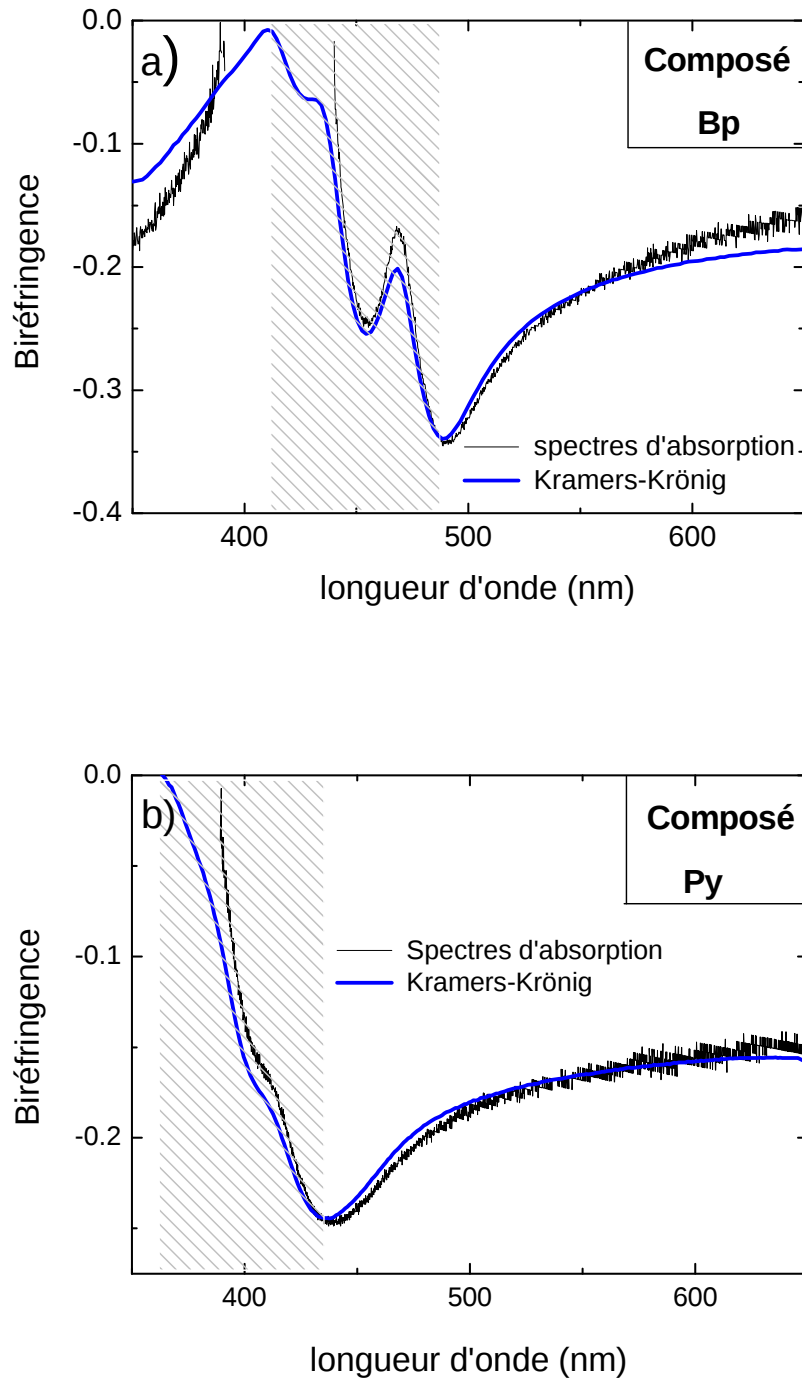


Figure 16 : Comparaison des biréfringences obtenues à partir des spectres d'absorbance (courbe noire) et calculée en utilisant les deux indices de réfraction déterminés à partir des relations de Kramers-Kronig (courbe bleue).

3 Orientations des colonnes des composés sur le téflon

3.1 Qualité de l'alignement

Afin de déterminer la qualité de l'alignement des différents composés sur la couche de Téflon, l'absorption d'un film mince supporté ouvert et possédant un ancrage homéotrope, a été étudié pour chaque CLcol. Dans ce type d'ancrage, les colonnes sont perpendiculaires au substrat (Figure 21-(a)). Un ancrage homéotrope peut ainsi être considéré en première approximation comme une orientation stricte des colonnes du cristal liquide normales au substrat. Ainsi, pour un échantillon d'orientation homéotrope éclairé par un faisceau lumineux de polarisation linéaire parallèle au substrat, l'absorption est uniquement sensible au coefficient d'extinction ordinaire k_o (cf Figure 21-(a)) et peut être utilisée comme référence. Par conséquent, la comparaison avec le spectre d'absorbance $A_{\perp}$ ², mesuré sur un échantillon à ancrage planaire uniaxe, donne des informations concernant l'efficacité du film de Téflon à aligner chaque composé. Ces films à ancrage homéotrope ont été déposés sur une lame de verre suivant le protocole décrit au chapitre 2. Leur épaisseur a été mesurée toujours par AFM et est de 217 ± 10 nm et 257 ± 10 nm pour les films de Bp et Py respectivement. L'absorbance de chaque film, A_{homeo} , est mesurée dans les mêmes conditions que précédemment. Elle est ensuite normalisée par l'épaisseur des échantillons afin de pouvoir être comparée aux spectres $A_{\perp}$. L'ensemble des spectres correspondant aux ancrages homéotropes est représenté sur la Figure 18.

Pour le CLcol Bp, les deux spectres d'absorbances A_{homeo} et $A_{\perp}$ sont quasiment superposables, ce qui implique que le film de Téflon est efficace pour l'orientation de ce composé. La qualité de l'alignement ne peut donc être que très peu améliorée, et le rapport dichroïque mesuré est proche du maximum que l'on puisse obtenir sur ce type d'échantillon.

Pour le composé Py, une différence non négligeable existe entre les deux absorbances A_{homeo} et $A_{\perp}$. Cet écart est dû d'une part à la présence de zones démouillées dans le film alignés sur le Téflon et pas sur le film à ancrage homéotrope (cf. paragraphe §2.1) et d'autre part à l'organisation même des colonnes dans les tranchées de téflon. En effet, en observant le film aligné sur la couche de PTFE avec un grossissement important (Figure 17), une texture

² Pour rappel, l'absorbance $A_{\perp}$ a été mesurée pour une polarisation de la lumière incidente perpendiculaire aux colonnes et donc, pour un alignement parfait, elle est aussi uniquement sensible à k_o

particulière est observée, constituée de petits domaines développables très peu étendus. Etant donné que dans ces domaines développables exigus, les colonnes sont légèrement courbées, une désorientation des colonnes existe entre chaque joint de grains. La zone de l'échantillon sondée par le faisceau du spectrophotomètre (10 mm^2) inclut par conséquent de nombreux défauts d'orientation, expliquant l'écart avec l'absorbance A_{homeo} .

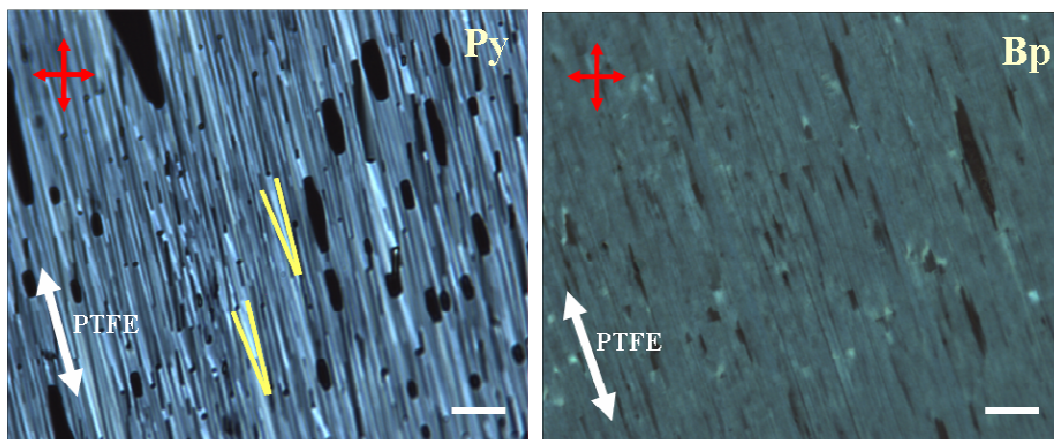


Figure 17 : Observation au fort grossissement ($\times 1000$) des films de chaque composé sur le Téflon entre polariseurs croisés. L'axe du dépôt de Téflon présente un angle d'environ 20° par rapport à la direction d'un des deux polariseurs. Les zones noires correspondent à des zones du film démouillées. Dans la figure de gauche, représentant le film de CLcol Py, les symboles jaunes soulignent la présence de domaines développables dans les tranchées de PTFE. Ces domaines ne sont pas observables sur le film du composé Bp. La barre d'échelle représente $10 \mu\text{m}$.

3.2 Paramètre d'ordre orientationnel

Afin de quantifier la qualité de l'alignement des CLcols sur le Téflon, le paramètre d'ordre orientationnel S est déduit. Il permet de déterminer le degré d'alignement des molécules discotiques dans la phase cristalline liquide colonnaire et par conséquent l'efficacité du Téflon à aligner uniaxialement les colonnes. Il est défini dans le chapitre 1 comme la moyenne du second polynôme de Legendre [26] :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \text{ avec } -\frac{1}{2} \leq S \leq 1 \quad \text{Eq. III - 15}$$

avec θ l'angle entre le directeur $\mathbf{n}$ de la phase cristalline liquide et l'axe court de la molécule, comme représenté sur la Figure 19.

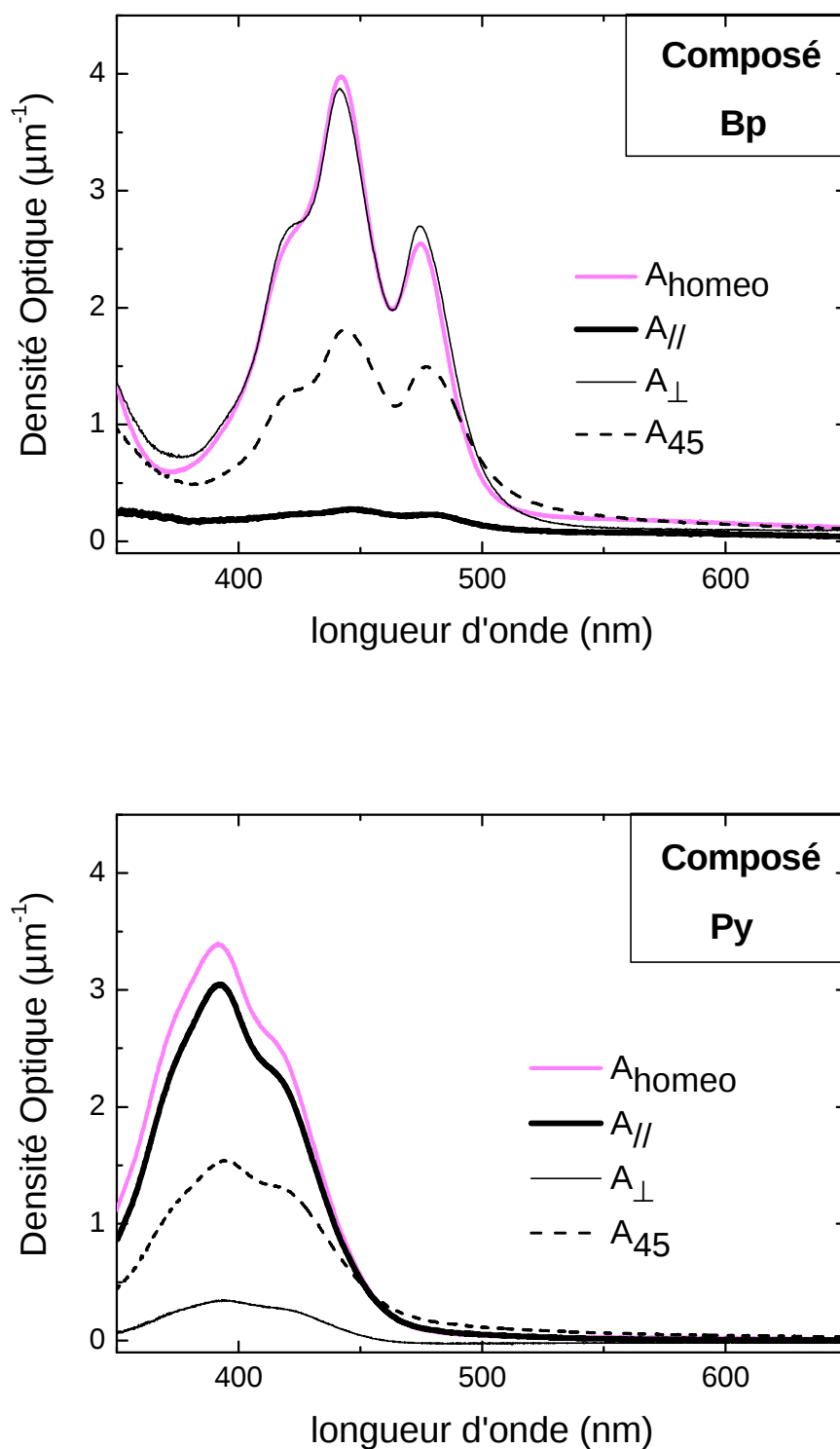


Figure 18 : Spectres d'absorbance des films de Bp (a) et Py (b) possédant un ancrage homéotrope (courbe rose) et un ancrage planaire uniaxe (courbes noires). Chaque spectre a été normalisé par l'épaisseur du film correspondant.

Cependant, le critère principal pour caractériser une bonne efficacité dichroïque pour la molécule discotique est d'avoir un bon paramètre d'ordre orientationnel non plus de la molécule, S , mais de son moment de transition, S_T . Le paramètre d'ordre orientationnel du moment de transition, S_T peut différer de celui de la molécule, S , notamment quand il existe un angle β entre la direction du moment de transition et l'axe court de la molécule discotique. Dans ce cas, S_T est défini par analogie comme [27] :

$$S_T = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_T - 1 \rangle \quad \text{Eq. III - 16}$$

avec θ_T l'angle entre le moment de transition et le directeur $\mathbf{n}$ de la phase cristalline liquide.

Pour une molécule constituée d'un cœur aromatique à base de noyaux benzéniques, le moment de transition est principalement dans le plan du disque [28], [29]. Il correspond au moment dipolaire électrique associé à une transition entre deux états électroniques [30]. C'est un vecteur complexe qui inclut un déphasage dont la direction donne la polarisation de transition qui détermine comment le système interagira avec une onde incidente polarisée. Par conséquent, le moment de transition est à 90° de l'axe court des molécules (Figure 19).

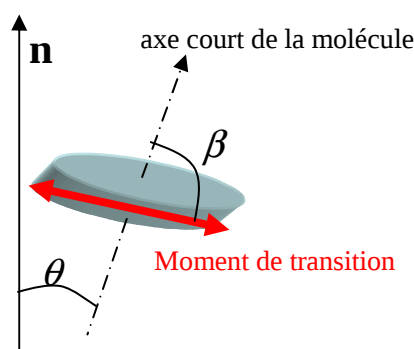


Figure 19 : Représentation géométrique de la molécule discotique et de son moment de transition dans le plan du disque par rapport au directeur $\mathbf{n}$.

Le paramètre d'ordre orientationnel S_T du moment de transition peut-être déduit directement des spectres d'absorbance polarisés en utilisant les relations suivantes [31] :

$$A_{\perp} = (1 - S_T) \cdot A_{iso} \quad \text{Eq. III - 17}$$

$$A_{//} = (1 + 2S_T) \cdot A_{iso} \quad \text{Eq. III - 18}$$

Ces relations sont déduites à partir du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} A_{iso} = \frac{A_{//} + 2A_{\perp}}{3} \\ S_T = 0 \Rightarrow A_{\perp} = A_{//} = A_{iso} \\ S_T = -\frac{1}{2} \Rightarrow A_{//} = 0 \end{cases}$$

En effet, si le film de CLcol est parfaitement orienté sur la couche de PTFE, alors les disques sont parfaitement empilés et il existe un parallélisme parfait entre chaque colonne. Le moment de transition étant dégénéré dans le plan du disque, alors $S_T = -\frac{1}{2}$ et l'absorption parallèle à l'axe optique c'est-à-dire aux colonnes est nulle :

$$A_{//} = 0 \quad \text{Eq. III - 19}$$

Au contraire, si le film de CLcol aligné sur le Téflon est porté en phase liquide isotrope alors plus aucun ordre d'orientation n'existe et $S_T = 0$. La polarisation de l'onde incidente n'a plus d'influence sur l'absorption. L'absorbance mesurée A_{iso} du film isotrope est donc :

$$A_{//} = A_{\perp} = A_{iso} \quad \text{Eq. III - 20}$$

L'absorption d'une phase liquide isotrope peut également être approximée comme une moyenne des absorptions parallèle et perpendiculaire dans les trois directions de l'espace. L'absorbance A_{iso} peut ainsi s'écrire :

$$A_{iso} = \frac{A_{//} + 2A_{\perp}}{3} \quad \text{Eq. III - 21}$$

En combinant les équations Eq. III - 17 et Eq. III - 18, le paramètre d'ordre orientationnel du moment de transition peut être calculé à partir des spectres d'absorbance polarisés par [27], [31] :

$$S_T = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + 2A_{\perp}} = \frac{1 - A_{DO}}{1 + 2A_{DO}} \quad \text{Eq. III - 22}$$

A partir du paramètre d'ordre orientationnel du moment de transition, S_T , il est possible de déduire le paramètre d'ordre orientationnel des molécules, S , selon la formule donnée par Bahadur dans la référence [27] :

$$S_T = \frac{S \cdot (2 - 3 \sin^2 \beta)}{2} \quad \text{Eq. III - 23}$$

Dans notre cas, $\beta = 90^\circ$ et par conséquent :

$$S = -2 \cdot S_T = \frac{2 \times (A_{\perp} - A_{\parallel})}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad \text{Eq. III - 24}$$

Les paramètres d'ordre obtenus sont donc de $S = 0.90$ et $S = 0.84$ pour les films alignés sur la couche de Téflon à base de composés Bp et de Py respectivement. Les valeurs obtenues sont élevées, révélant l'efficacité de la couche de Téflon pour aligner ces deux CLcols.

Dans les références [27] et [32], il est également rapporté que pour des matériaux fort biréfringents, il est nécessaire de prendre en compte le champ interne de l'échantillon. Dans ce cas, une correction doit être apportée au paramètre d'ordre orientationnel des molécules, S :

$$S^{corr} = \frac{2 \times (n_o \cdot A_{\perp} - n_e \cdot A_{\parallel})}{n_e \cdot A_{\parallel} + 2n_o \cdot A_{\perp}}$$

Les valeurs trouvées pour les deux composés sont de : $S^{corr} = 0.91$ et $S^{corr} = 0.85$ pour les CLcols Bp et Py respectivement, alignés sur le Téflon. Les valeurs obtenues sont très proches des précédentes, et par conséquent cette correction est considérée comme négligeable.

3.3 Arrangement des colonnes

Comme mentionné au paragraphe 2.1, la direction de l'axe optique de chaque échantillon aligné sur la couche de Téflon a été déterminée. Pour cela, nous avons utilisé les propriétés d'une lame onde : sous microscope polarisé, l'utilisation d'une lame onde permet de déterminer les positions des axes lent et rapide d'un échantillon uniaxe connaissant la position de son propre axe lent (cf. Annexe B). En résumé, si l'axe lent de la lame se trouve superposé à l'axe lent de l'échantillon, une couleur d'addition bleue sera observée aux oculaires. S'il est superposé à l'axe rapide de l'échantillon, alors une couleur de soustraction

jaune apparaîtra. Une fois la position des deux axes déterminés, il est alors possible d'identifier lequel représente l'axe de l'indice ordinaire ou extraordinaire connaissant le signe de la biréfringence. Les résultats obtenus pour les deux CLcols sont exposés en Figure 20.

Pour les deux composés étudiés, la biréfringence est négative, c'est-à-dire $n_e < n_o$. Comme la vitesse dans le milieu est définie telle que : $v = \frac{c}{n}$ [20] avec c la vitesse de la lumière dans le vide, alors $v_o < v_e$. Par conséquent, l'axe lent correspond à l'axe de l'indice optique ordinaire, $\tilde{n}_o$, et l'axe rapide à celui de l'indice optique extraordinaire, $\tilde{n}_e$, pour les deux composés discotiques.

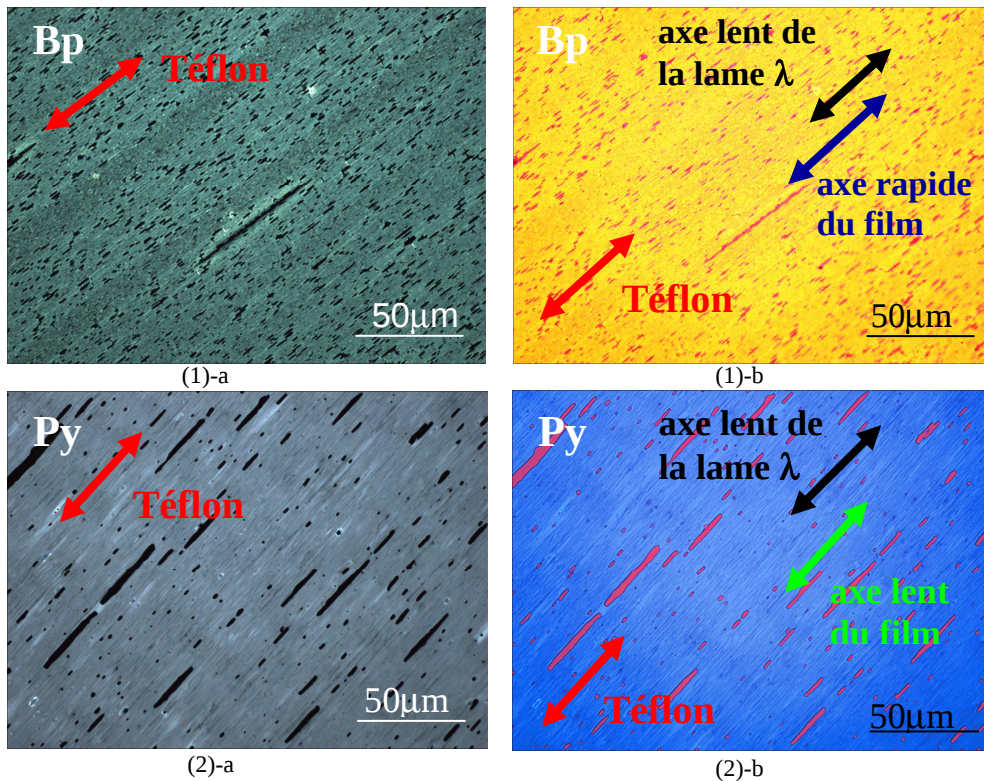


Figure 20 : Clichés de microscopie optique des films de CLcols alignés sur téflon observés entre polariseurs croisés ((1)-a et (2)-a) et après insertion d'une lame λ dans le chemin optique avec son axe lent parallèle à la direction du Téflon ((1)-b et (2)-b).

Pour le film planaire uniaxe du composé Bp, quand la direction du dépôt de téflon se trouve parallèle à l'axe lent de la lame, alors une couleur jaune est observée. Cette couleur implique que l'axe rapide de l'échantillon coïncide avec l'orientation du Téflon. Ainsi, pour le dérivé du benzopérylène, l'axe extraordinaire, correspondant à l'axe rapide, est parallèle aux bandes de PTFE. Par conséquent, les colonnes de ce CLcol sont parallèles à la direction du

Téflon. Concernant le composé à cœur de pyrène, pour une orientation du Téflon toujours parallèle à l'axe lent de la lame, les couleurs sont inversées et du bleu est observé. L'axe lent de l'échantillon, équivalent à l'axe ordinaire, est parallèle à la direction de la couche de Téflon et les colonnes y sont donc perpendiculaires.

En résumé, cette méthode optique met en évidence la différente organisation des colonnes de chaque composé vis-à-vis de la direction de dépôt du Téflon : l'axe optique, parallèle aux colonnes, est parallèle au Téflon pour le composé Bp alors qu'il y est perpendiculaire pour le CLcol Py (Figure 21). Il est à noter que pour le matériau Py, la texture en éventail observée en Figure 17 est en accord avec une organisation des colonnes normales aux bandes de Téflon.

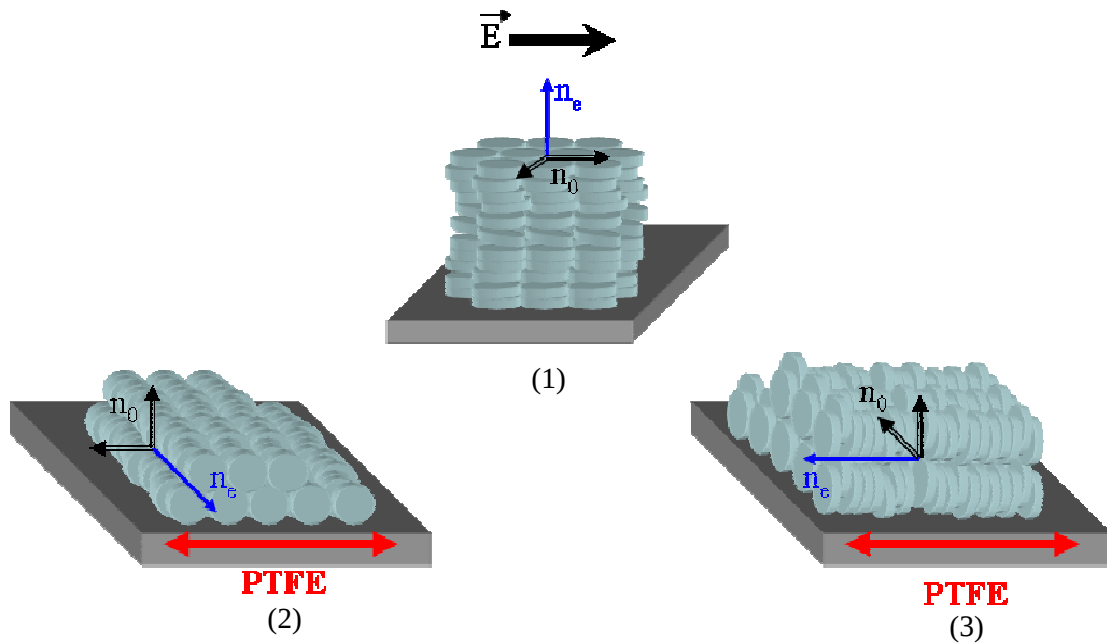


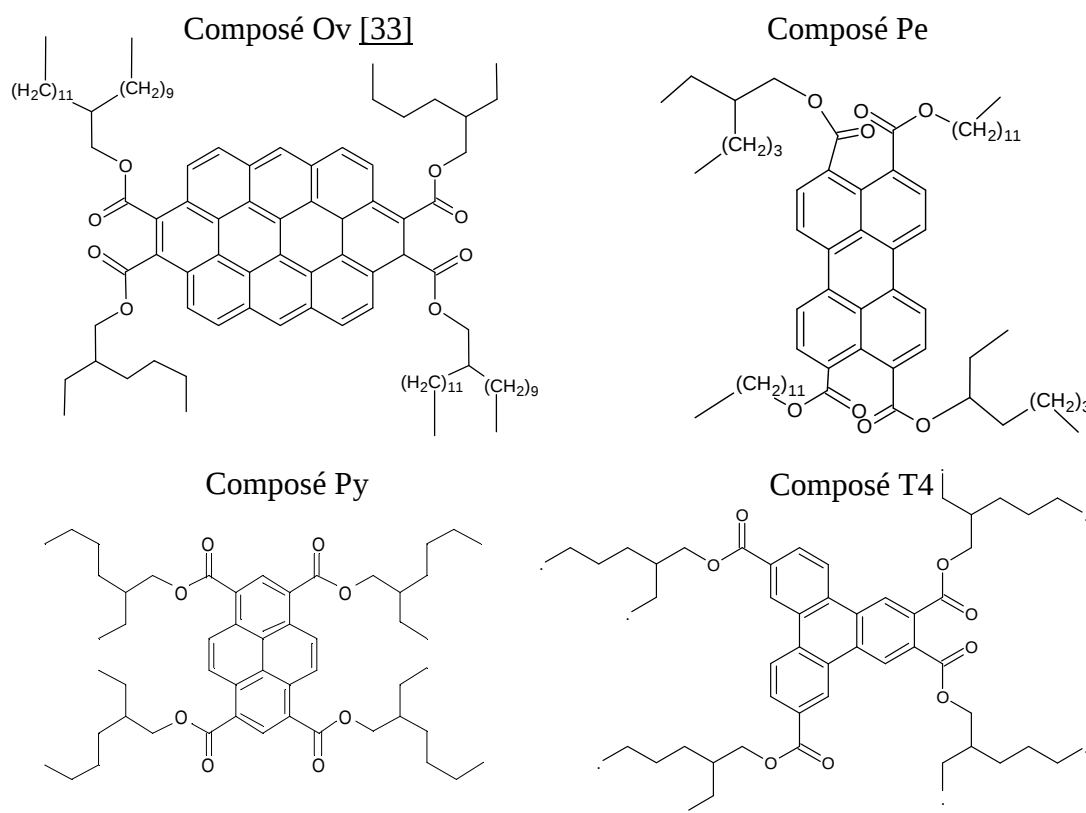
Figure 21 : Représentation schématique des différentes organisations des colonnes par rapport au substrat pour un ancrage homéotrope (1) et pour un alignement planaire uniaxe sur une couche de téflon dans le cas du composé Py (2) et Bp (3).

3.4 Discussion

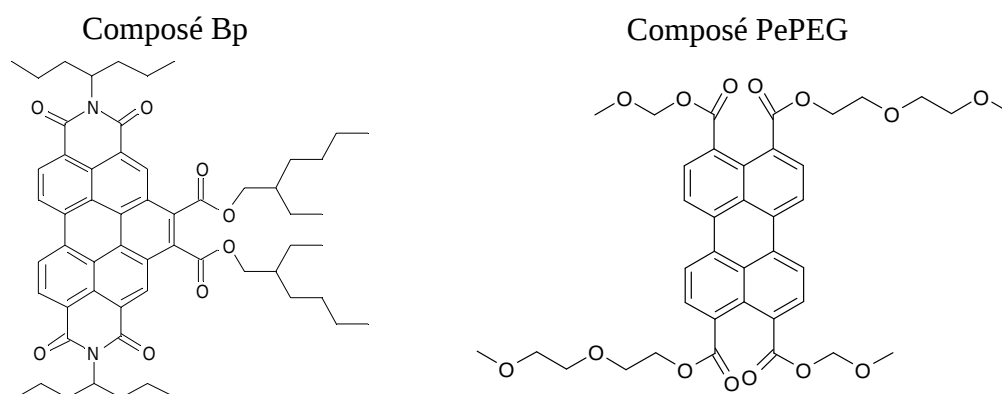
Pour les deux échantillons étudiés, les CLcols présentent un ancrage planaire sur la couche de Téflon. Cependant, une organisation des colonnes différente dans les tranchées est

observée selon le composé. Ainsi, un ancrage planaire avec des colonnes parallèles aux bandes de Téflon est obtenu pour le composé Bp, alors que pour le composé Py, les colonnes orientées de manière planaire y sont cette fois normales. Ces différentes orientations des colonnes ont été retrouvées pour d'autres CLcols lors de l'étude de leurs propriétés optiques, exposée dans l'Annexe A de ce chapitre. La figure suivante résume les comportements observés pour toutes les molécules étudiées sur le film de PTFE. Ces composés sont déposés sur la couche de Téflon dans des conditions identiques, et sont tous en phase CLcol_h.

Molécules présentant une organisation des colonnes normales à la direction du Téflon :



Molécules présentant une organisation des colonnes parallèles à la direction du Téflon :



Dans la littérature actuelle, concernant l'alignement de CLcol sur une couche de Téflon, les colonnes sont toujours trouvées parallèles à la direction de dépôt du Téflon [12]-[15]. Un seul cas mentionne [34] une organisation des colonnes différente. Dans cet article, une orientation homéotrope est obtenue pour un composé CLcol. Un début d'explication est engagé : cet alignement serait obtenu parce que le composé étudié est en phase CLcol_h. Nous présentons ici de nombreux contre-exemples de composés en phase CLcol_h affichant un ancrage planaire sur le Téflon.

Dans notre étude, l'étude des CLcols Py, Ov, Pe et T4 a permis de mettre en évidence une organisation différente des colonnes sur la couche de Téflon, à savoir un ancrage planaire du film mais des colonnes normales aux tranchées de Téflon. Aux vues des différentes informations dont nous disposons, deux explications peuvent être proposées : la première se basant sur les différents paramètres de maille de la mésophase colonnaire hexagonale des composés, et la seconde reposant sur les différences de polarité entre molécules.

3.4.1 Paramètres de maille hexagonale différents entre les composés

De nombreuses études ont déjà été réalisées pour expliquer les mécanismes d'orientation de différents composés, non cristaux liquides, sur un film de Téflon frotté. Deux de ces études sont particulièrement intéressantes. Elles portent sur l'étude de cristaux d'alcane [35] et de cristaux aromatiques [36] sur le PTFE. Or les molécules discotiques étudiées sont constituées d'un cœur aromatique rigide entouré de chaînes aliphatiques flexibles. Par conséquent, ces deux études permettent une première évaluation du comportement de chaque partie de la molécule discotique (cœur et chaînes) sur la couche de Téflon. On note tout de même que dans le cas du composé CLcol, les chaînes aliphatiques sont des liquides d'alcane plutôt que des cristaux d'alcane comme le cas de la référence [35].

La première étude montre que les cristaux d'alcane s'orientent avec leur axe moléculaire parallèle à la direction de friction du PTFE. De plus, leur plan cristallin en contact avec le Téflon, est celui qui présente la plus grande concordance de périodicité avec la maille cristalline du Téflon. La disparité entre les paramètres de maille est minimisée. L'alignement des molécules d'alcanes peut être expliqué par une croissance épitaxiale, basée sur l'existence d'interactions moléculaires entre le Téflon et les molécules. Dans la seconde publication, les

deux composés à cœur aromatique étudiés, bien qu'ayant des structures cristallines très proches, ont une orientation différente sur le Téflon. Les deux molécules étudiées sont l'hydroquinone (HYD) et la *p*-nitroaniline (PNA). Elles ne présentent pas le même plan cristallin en contact avec le PTFE et certaines molécules se retrouvent inclinées par rapport à la direction de Téflon (Figure 22) :

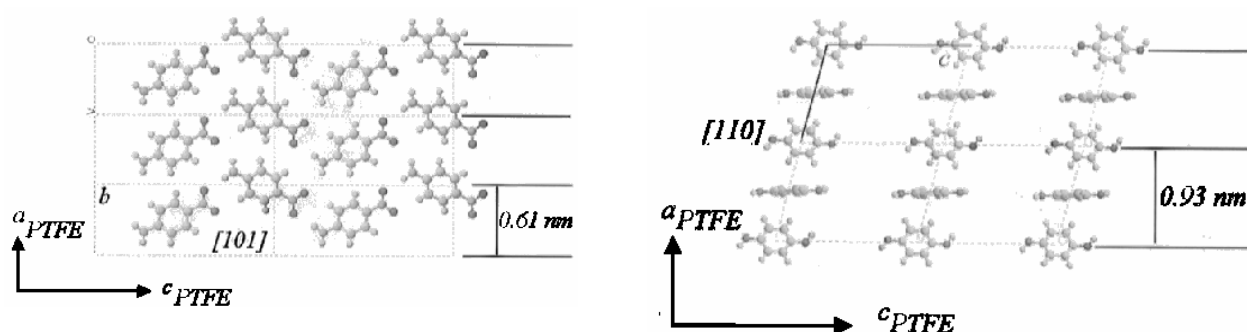


Figure 22 : Modèle moléculaire des deux composés étudiés dans la référence [36] à l'interface avec la couche de Téflon. La figure de gauche représente le PNA qui expose son plan cristallin [101] au contact du Téflon. La figure de droite représente le HYD qui expose son plan cristallin [110] au contact du Téflon. La différence du paramètre de maille ainsi que de l'orientation des molécules est nettement visibles entre les deux composés.

L'explication proposée est basée sur des arguments énergétiques. Un modèle moléculaire préliminaire créé par les auteurs, montre qu'une légère augmentation de la distance inter-chaînes du PTFE afin de s'ajuster au paramètre de maille du composé déposé est possible pour un faible coût énergétique. Le cas contraire (diminution de la distance inter-chaîne du Téflon) est quant à lui très défavorable énergétiquement. Par conséquent, le système préfère exposer une orientation différente du cristal lors de sa croissance par épitaxie, même si la concordance avec la maille de Téflon est moins bonne. Cette modélisation leur permet d'expliquer la différence d'orientation de leurs composés sur le Téflon.

Ces différents arguments fournissent un premier élément d'explication sur le processus d'orientation des molécules de CLcol sur un substrat de PTFE, qui serait régi par un phénomène d'épitaxie. Ils ne peuvent malheureusement pas expliquer les différents comportements observés, notamment entre les CLcols Bp et Py. En effet, il s'avère que les paramètres de maille de ces deux composés sont identiques pour la mésophase colonnaire hexagonale ($q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ pour les deux composés, cf. chapitre 1). Par conséquent, le modèle énergétique développé plus haut n'est donc pas valable. De plus, la différence d'organisation

observée dans notre cas est beaucoup plus radicale (à 90°), et ne consiste pas simplement en une faible inclinaison des molécules.

3.4.2 Polarité différente des molécules

Pour des molécules non polaires comme le cristal liquide Py, les colonnes vont s'orienter perpendiculairement aux bandes de Téflon, alors que pour des composés légèrement plus polaires, tel la molécule Bp, les colonnes y seront parallèles. Cette observation est flagrante pour les deux CLcols nommés PePEG et Pe (cf Annexe A). Bien qu'ayant un cœur aromatique de pérylène semblable, ces deux composés affichent un ancrage planaire sur la couche de Téflon mais ne montrent pas la même organisation des colonnes : le composé Pe présente des colonnes normales aux tranchées de Téflon (cas du composé Py), alors qu'elles y sont parallèles pour le composé PePEG (cas du CLcol Bp). Les points communs entre ces deux molécules ainsi que leurs différences sont résumés au Tableau 2.

Points communs	Différences
Les deux composés sont en phase CLcol _h dans le film déposé sur le Téflon.	Leur paramètre de maille hexagonale est différent : $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ pour le composé PePEG et $q = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$ pour le matériau Pe
Elles possèdent le même cœur aromatique (pérylène), et donc la même zone d'absorption du spectre du visible.	Les chaînes entourant le cœur sont de nature différente : aliphatiques pour le composé Pe, éthylènes glycoles pour le matériau PePEG. La différence de chaînes entraîne une polarité différente des molécules : le composé Pe PEG est légèrement polaire contrairement à la molécule Pe.

Tableau 2 : Points communs et différences entre les molécules Pe et PePEG.

De ce tableau, nous pouvons déduire que la seule différence susceptible d'expliquer leur comportement sur la couche de Téflon est la différence de polarité entre les deux molécules.

En effet, nous avons vu avec le cas des molécules Bp et Py que le paramètre de maille n'avait pas d'impact sur l'organisation des colonnes.

Selon Milling et al. [37], qui ont étudié les interactions entre une surface de Téflon et certains liquides par AFM, des interactions répulsives ou attractives vont être créées avec la surface de Téflon selon la polarité de la molécule. Pour des composés polaires, les interactions créées sont attractives alors que pour des composés apolaires elles sont répulsives. Cette répulsion est attribuée à une constante d'Hamaker négative qui conduit à des interactions de Van der Waals répulsives. Ces différentes interactions créées entre le Téflon et la molécule, pourraient conduire à une organisation des colonnes dépendante de leur polarité. Si l'organisation des composés sur une couche mince de Téflon est bien gouvernée par un phénomène d'épitaxie, la nature des forces d'interactions qui entrent en jeu doit forcément avoir un impact sur leurs orientations.

Ces hypothèses restent une première ébauche d'explication des phénomènes observés, une étude théorique plus approfondie reste à mener.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'à partir de l'étude de l'absorption d'un échantillon uniaxe, il était possible de déduire les propriétés optiques du matériau utilisé. En réalisant un film de CLcol à ancrage planaire uniaxe, orienté à l'aide d'une couche de Téflon, nous avons pu mesurer les spectres d'absorbance et déterminer le rapport dichroïque maximum. De ces mesures, le paramètre d'ordre orientationnel a été calculé, révélant l'efficacité de la couche de Téflon pour aligner les CLcol_h en film mince ouvert. Une orientation des colonnes différentes a été trouvée vis-à-vis de la direction de la couche de Téflon, pour les différents composés étudiés. Cette différente organisation semble provenir du caractère polaire ou apolaire de la molécule. Des spectres d'absorbance, la biréfringence sur l'ensemble du spectre du visible a été déterminée et son signe a été trouvé négatif. Finalement, les deux indices optiques complexes ont été calculés, notamment les deux indices de réfraction en utilisant les relations de Kramers-Kronig. La méthode développée dans ce travail n'est pas seulement utile pour les cristaux liquides colonnaires, mais peut être étendue à tout matériau uniaxe, présentant une bande d'absorption bien définie dans le visible et pour lequel l'orientation uniaxe peut être contrôlée.

Bibliographie

- [1] I.K. Iverson, S.M. Casey, W. Seo, S.-W. Tam-Chang, and B.A. Pindzola, *Langmuir* **18**, 3510 (2002).
- [2] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, and M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4832 (2007).
- [3] S. Sergeyev, W. Pisula, and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902 (2007).
- [4] P. Oswald and P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* Tome 2 (GB Science Publishers, CPI, Paris, 2002).
- [5] V. A. Gunyakov, N.P. Shestakov, and S.M. Shibili, *Liq. Cryst.* **30**, 871 (2003).
- [6] S. Dardel, *Etudes de cristaux liquides colonnaires en solution organiques et en film mince ouvert*. Thèse de doctorat, université Bordeaux 1, 2006.
- [7] S. Alibert-Fouet, S. Dardel, H. Bock, M. Oukachmih, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinet, and P. Destruel, *ChemPhysChem* **4**, 983 (2003).
- [8] T. Hassheider, S.A. Benning, H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard, and H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2060 (2001).
- [9] E. Grelet et H. Bock, *Europhys. Lett.* **73**, 712 (2006).
- [10] E. Campanelli, S. Faetti and M. Nobili, *Eur. Phys. J. E.* **11**, 199 (2003).
- [11] J.C. Wittmann and P. Smith, *Nature* **352**, 414 (1991).
- [12] S. Zimmermann, J.H. Wendorff, and C. Weder, *Chem. Mater.* **14**, 2218 (2002).
- [13] A.M. Van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M.N. Nieslen, M. Watson, K. Müllen, H.D. Chanzy, H. Sirringhaus, and R.H. Friend, *Adv. Mater.* **15**, 495 (2003). O. Bunk, M.N. Nieslen, T.I. Solling, A.M. Van de Craats, and N. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2252 (2003).
- [14] J. Piris, M.G. Debije, N. Stutzmann, B.W. Laursen, W. Pisula, M.D. Watson, T. Bjørnholm, K. Müllen, and J.M. Warman, *Adv. Func. Mater.* **14**, 1053 (2004).
- [15] S.A. Benning, R. Oesterhaus, and H.-S. Kitzerow, *Liq. Cryst.* **31**, 201 (2004).
- [16] J.C. Wittmann, *Orientation de matériaux organiques sur un substrat de Téflon, de la physique à la technologie*, pp 69 – 78.
- [17] C.D. West and R. Clark Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 976 (1951).

- [18] E. Peeters, J. Lub, J.A.M. Steenbakkers and D.J. Broer, *Adv. Mater.* **18**, 2412 (2006).
- [19] Y.A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider, V. Nazarenko, R. Vasyuta, S.V. Shiyankovskii and O.D. Lavrentovich, *Phys. Rev. E* **72**, 041711 (2005).
- [20] E. Hecht, in *Optics* (4th ed., Addison Wesley, 2001).
- [21] G. Bruhat, *Cours de Physique Générale : Optique* 6^{ème} éd. (Masson & C^{ie}, Paris, 1965).
- [22] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics* (2nd ed., Pergamon Press, 1964).
- [23] W.J. Patzelt, in *Microscopie en polarisation, Théorie, Instruments, Applications* (Ernst Leitz GmbH, Wetzlar, 1974).
- [24] L. Landau and E.M. Lifchitz, in *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon Press, New York, 1960).
- [25] R. Nitsche and T. Fritz, *Phys. Rev. B* **70**, 195432 (2004).
- [26] P.G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [27] B. Bahadur, in *Handbook of Liquid Crystals* (Vol. 2A, Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- [28] H. Kresse, in *Handbook of Liquid Crystals* Vol. 2A (Wiley – VCH, Weinheim, 1998).
- [29] J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirs actuels* 2^{ème} Ed. (EDP science Ed., 1994).
- [30] Site Internet Wikipédia, définition of the Transition Dipole Moment : http://en.wikipedia.org/wiki/Transition_dipole_moment
- [31] D.L. White and G.N. Taylor, *J. Appl. Phys.* **45**, 4718 (1974).
- [32] V.R. Horowitz, L.A. Janowitz, A.L. Modic, P.A. Heiney, and P.J. Collings, *Phys. Rev. E* **72**, 041710 (2005).
- [33] S. Saïdi-Besbes, E. Grelet, and H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1783 (2006).
- [34] R.I. Gearba, D.V. Anokhin, A.I. Bandar, W. Bras, M. Jahr, M. Lehmann and D.I. Ivanov, *Adv. Mater.* **19**, 815 (2007).
- [35] P. Damman, C. Fisher, and J.K. Krüger, *J. Chem. Phys.* **118**, 8196 (2001).
- [36] P. Damman, M. Dosière, M. Brunel, and J.C. Wittmann, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4633 (1997).
- [37] A. Milling, P. Mulvaney, and I. Larson, *J. Coll. Int. Sci* **180**, 460 (1996).

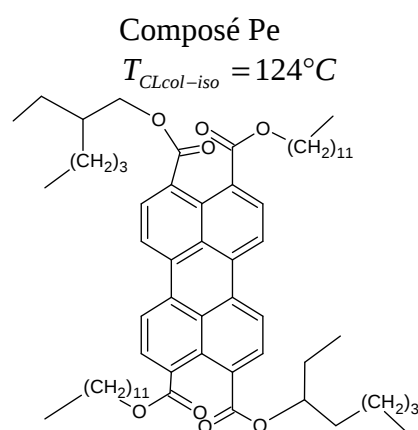
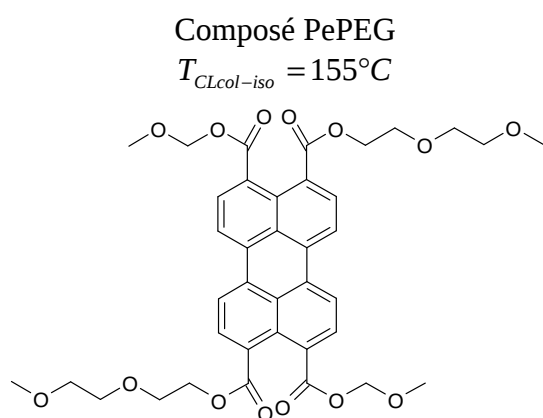
Annexe A

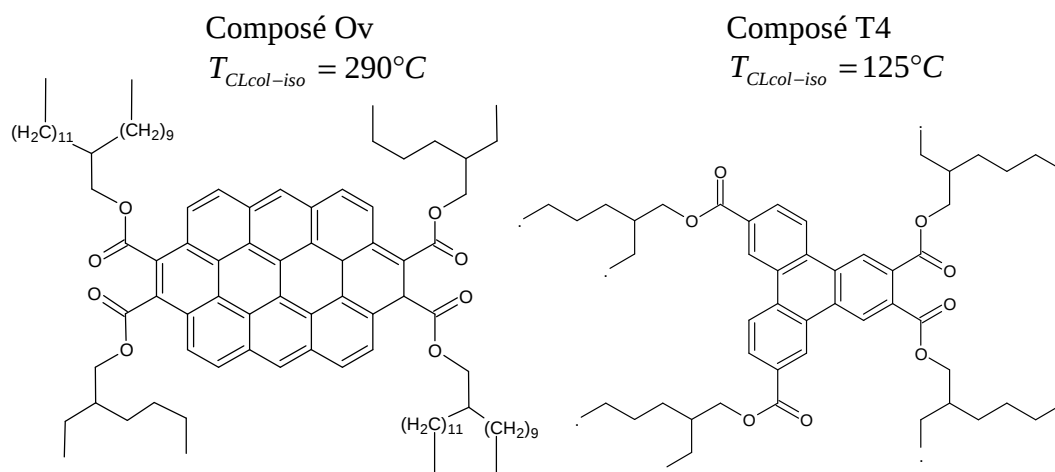
Mesure des propriétés optiques de composés cristaux liquides colonnaires hexagonaux à température ambiante, à cœur de Pérylène, Ovalène et Triphénylène,

Dans cette annexe, l'étude des propriétés optiques de quatre autres CLcol_hs est présentée. La méthode utilisée est exactement la même que celle décrite au Chapitre 3. Par conséquent, seuls les résultats sont détaillés, et le raisonnement suivi n'est pas rappelé.

1 Composés étudiés

Les quatre composés sont des cristaux liquides thermotropes, et présentent une phase cristalline liquide colonnaire hexagonale à température ambiante. Les températures spécifiées correspondent aux températures de transition de phases CLcol_h–liquide isotrope.





2 Spectres d'absorption

Les différents CLcols sont déposés par spin-coating sur un substrat couvert de Téflon. Les films minces supportés ouverts, alignés par le Téflon, présentent un ancrage planaire uniaxe. Ils sont recuits pendant environ trois heures à une température proche de leur température de transition en phase liquide isotrope (Tableau 1) afin d'améliorer la qualité de leur alignement.

Composé	Ov	Pe	PePEG	T4CEH
Température de recuit des films déposés sur le Téflon	150°C	90°C	110°C	90°C
Epaisseur des films alignés sur le Téflon ± 10 nm	163 nm	165 nm	183 nm	297 nm
Epaisseur des films à ancrage homéotrope ± 10 nm	-	-	380 nm	-

Tableau 1 : Température utilisée pour le recuit thermique du film de chaque composé aligné par la couche de Téflon. Les épaisseurs des différents films dont l'absorption a été étudiée sont également mentionnées.

Leur absorbance est mesurée pour des polarisations de la lumière parallèle ($A_{//}$), perpendiculaire ($A_{\perp}$) et à 45° (A_{45}) de la direction de l'axe optique de l'échantillon, défini le

long des colonnes. Les spectres $A_{//}$, $A_{\perp}$ et A_{45} sont normalisés par l'épaisseur totale des films étudiés (épaisseurs des couches de CLcol et de Téflon) (Tableau1). Comme précédemment, la direction de l'axe optique a été déterminée au préalable pour chaque échantillon et est discutée au paragraphe 5.

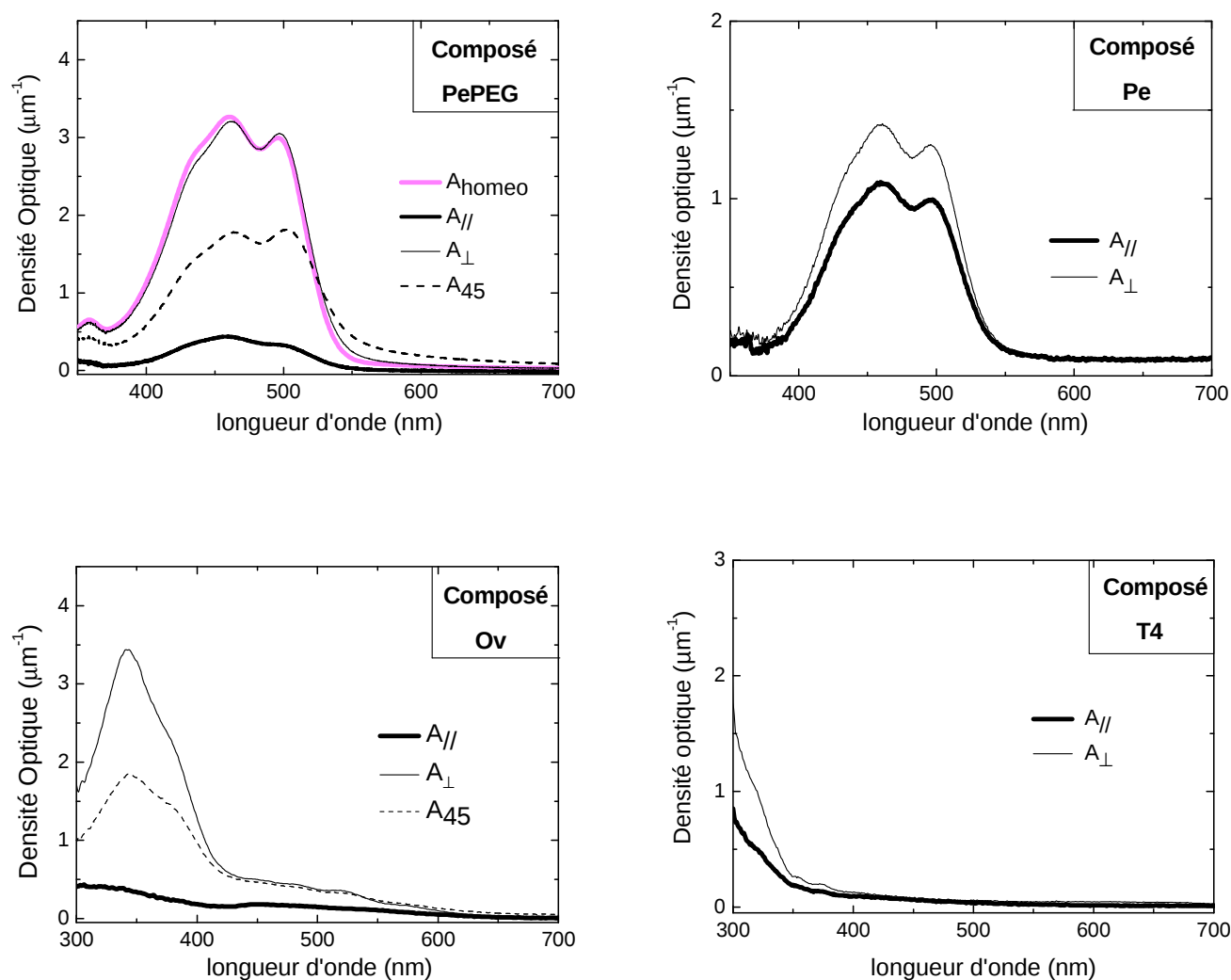


Figure 1 : Spectres d'absorbance des films des différents composés présentant un alignement planaire uniaxe sur la couche de Téflon (courbes noires) ou un ancrage homéotrope (courbe rose).

Les rapports dichroïques sont calculés pour chaque CLcol au maximum d'absorption et résumés dans le Tableau 2. Les valeurs trouvées pour les composés PePEG et Ov sont du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le CLcol Py au chapitre 3. Le Téflon est donc efficace pour aligner ces deux composés. Par contre, pour la molécule discotique Pe, le

rapport dichroïque mesuré est très faible. Des observations en microscopie optique montrent que l'alignement du film de cette molécule possède de nombreux défauts par rapport aux films des deux autres composés PePEG et Ov (Figure 2). Le recuit thermique n'est pas suffisant pour améliorer la qualité de l'orientation, et cet échantillon s'éteint très mal entre polariseurs croisés. Ce mauvais alignement se traduit par un rapport dichroïque faible. Par conséquent, les autres propriétés optiques, basées sur les spectres d'absorbance, n'ont pas pu être calculées pour ce composé. Le composé T4 absorbant dans l'UV, son rapport dichroïque et par la suite ces propriétés optiques, n'ont également pas pu être calculés.

Composé	Composé PePEG	Composé Ov	Composé Pe
$A_{DO}(\lambda_0) = \frac{A_{\perp}(\lambda_0)}{A_{\parallel}(\lambda_0)}$	$A_{DO} = 7.37$ à 462 nm	$A_{DO} = 8.7$ à 341nm	$A_{DO} = 1.3$ à 460 nm

Tableau 2 : Rapport dichroïque de chaque composé.

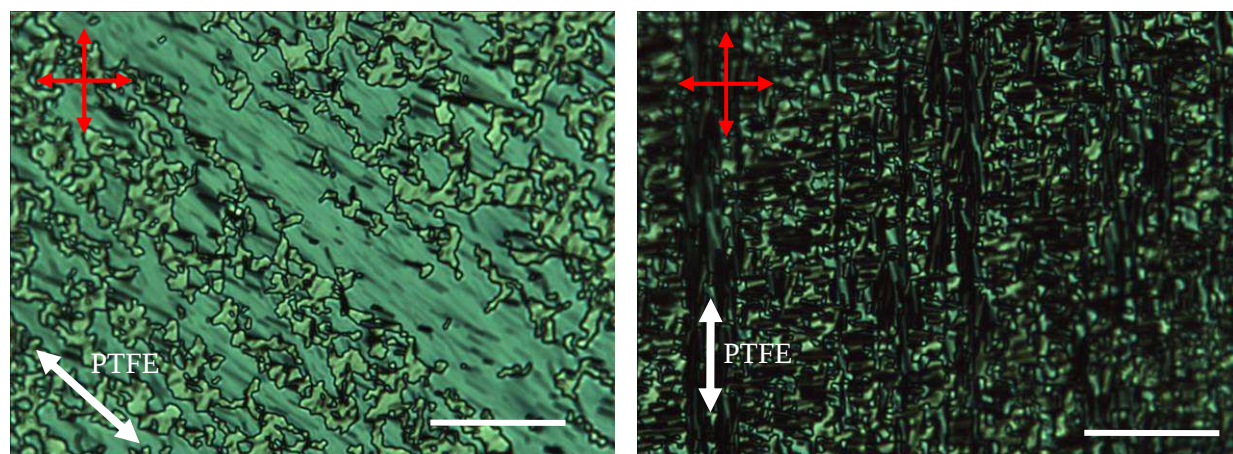


Figure 2 : Clichés de microscopie optique entre polariseurs croisés d'un film de CLcol Pe aligné sur une couche de Téflon après recuit thermique. De nombreuses zones non alignées sont visibles, et le film s'éteint très mal entre polariseurs croisés. La barre d'échelle correspond à 20 μm .

3 Biréfringence

La biréfringence est déterminée à partir des spectres d'absorbance mesurés précédemment, selon l'équation :

$$t(\lambda) = \left(t_{//}(\lambda) \cdot \cos^4 \alpha + t_{\perp}(\lambda) \cdot \sin^4 \alpha + \frac{\sqrt{t_{//}(\lambda)t_{\perp}(\lambda)}}{2} \cdot \cos(\varphi(\lambda)) \cdot \sin^2(2\alpha) \right), \text{ (réf. [24] du}$$

Chapitre 3)

Elle est également évaluée par un compensateur de Berek à trois longueurs d'onde différentes ($\lambda = 490 \text{ nm}$, 550 nm et 602 nm). Pour les deux composés PePEG et Ov, les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont quasiment semblables (Figure 3) et sont également proches de celles des composés Py et Bp du chapitre 3. Les zones grisées sur la Figure 3 représentent les zones de dispersion anormale de la biréfringence. Leur largeur correspond à la largeur du pic d'absorption à mi-hauteur.

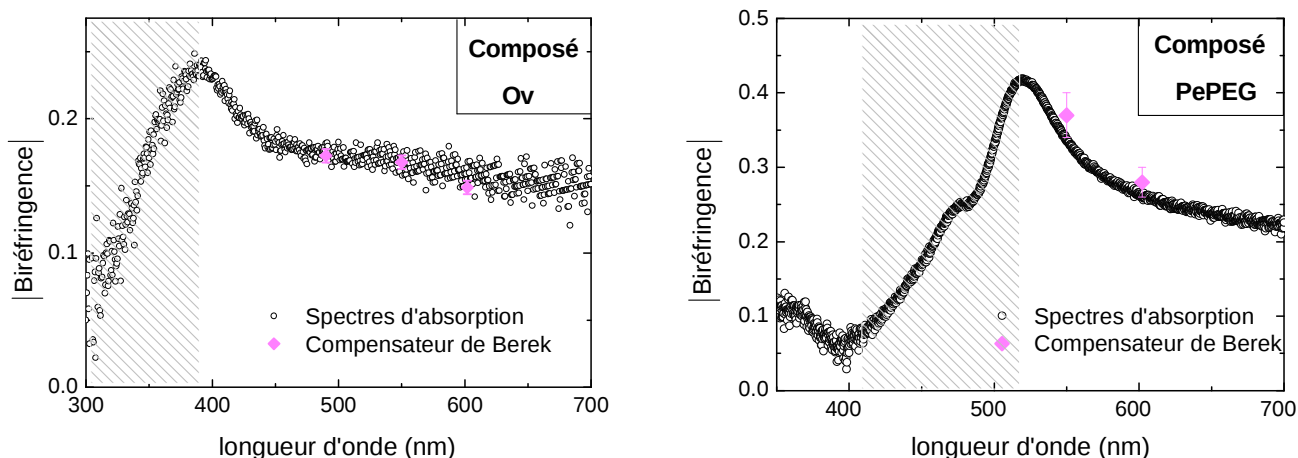


Figure 3 : Valeurs absolues de la biréfringence fonction de la longueur d'onde pour les CLcols Ov et PePEG, déposés en film mince ouvert sur la couche de Téflon, déterminées à partir de l'équation III – 10 (cercles noirs) et par le compensateur de Berek (losange).

Le signe de la biréfringence du composé PePEG a pu être évalué par observation conoscopique d'un film à ancrage homéotrope (entre lame et lamelle) à l'aide d'une lentille de centrage et d'une lame onde. La biréfringence est négative.

4 Indices de réfraction anisotropes

La détermination des deux indices de réfraction, $n_e(\lambda)$ et $n_o(\lambda)$, s'est faite en utilisant les relations de Kramers-Kronig :

$$(n(\lambda_i) = n^{offset} + \frac{2}{\pi} P \int_{\lambda_t}^{\lambda_i} \frac{\lambda_i^2 k(\lambda)}{\lambda(\lambda_i^2 - \lambda^2)} d\lambda)$$

Les deux coefficients d'extinction $k_e(\lambda)$ et $k_o(\lambda)$ de chaque CLcol sont tout d'abord déterminés et l'intégrale de Cauchy calculée numériquement. Ensuite, les constantes n_e^{offset} et n_o^{offset} sont évaluées en utilisant l'indice moyen d'un film non recuit déterminé par ellipsométrie, et la biréfringence obtenue à 635 nm.

4.1 Coefficients d'extinction

Les coefficients d'extinction des CLcols Ov et PePEG sont calculés (Figure 4) en utilisant les données d'absorbance $A_{//}$ et $A_{\perp}$, non normalisées, selon l'équation :

$$k(\lambda) = \frac{\lambda \ln(10) \cdot A(\lambda)}{4\pi \cdot e}$$

avec e l'épaisseur des films (Tableau 1).

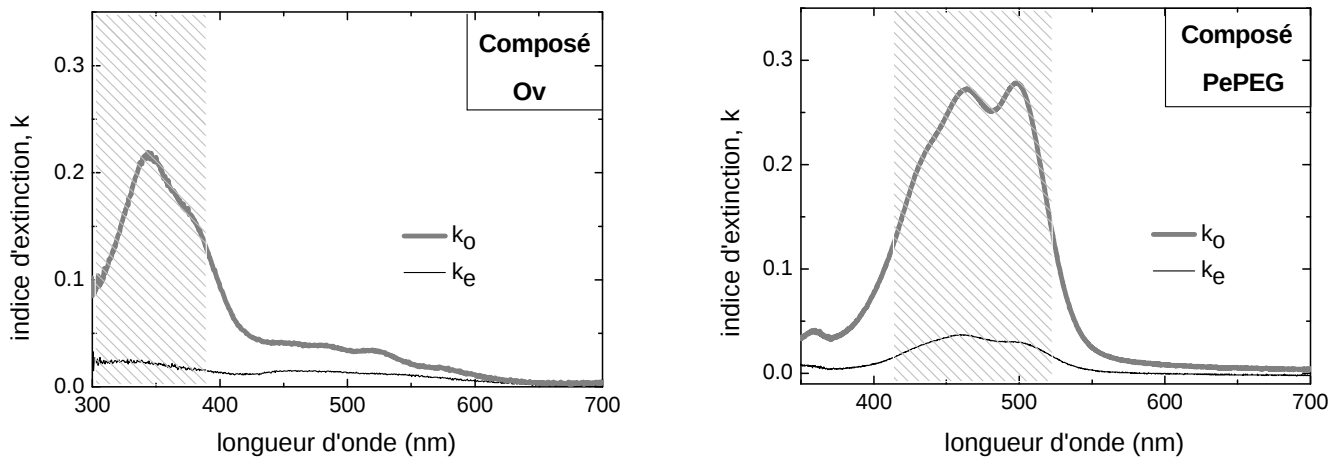


Figure 4 : Coefficients d'extinction calculés pour les CLcols Ov et PePEG à partir des spectres d'absorbance $A_{//}(\lambda)$ et $A_{\perp}(\lambda)$.

4.2 Constante n_e^{offset} et n_o^{offset}

Les deux constantes nécessaires au calcul des indices de réfraction par Kramers-Kronig sont calculées selon le principe décrit au chapitre 3. Un indice de réfraction moyen a donc été déterminé à 635 nm et à température ambiante par ellipsométrie, pour un film ouvert non recuit de chaque composé sur un substrat de silicium.

Pour cela, l'indice d'extinction moyen k_{moy} a tout d'abord été évalué, en mesurant l'absorbance d'un film non recuit présentant un ancrage planaire dégénéré, déposé sur un substrat de verre (Figure 5).

En fixant la valeur de k_{moy} à 635 nm ainsi que l'épaisseur des films étudiés par ellipsométrie ($e = 164 \pm 10$ nm et $e = 160 \pm 10$ nm pour les composés Ov et PePEG respectivement) dans le programme de l'ellipsomètre, les indices moyens ont pu être déterminés. Les valeurs trouvées sont :

Composé	Ov	PePEG
$n_{\text{moy}}(635\text{nm})$	1.52 ± 0.03	1.56 ± 0.03

Les barres d'erreurs sont relativement élevées pour les mêmes raisons que celles invoquées pour les CLcols Py et Bp. En effet, l'ellipsométrie reste une méthode difficile à utiliser pour l'étude des composés anisotropes absorbants.

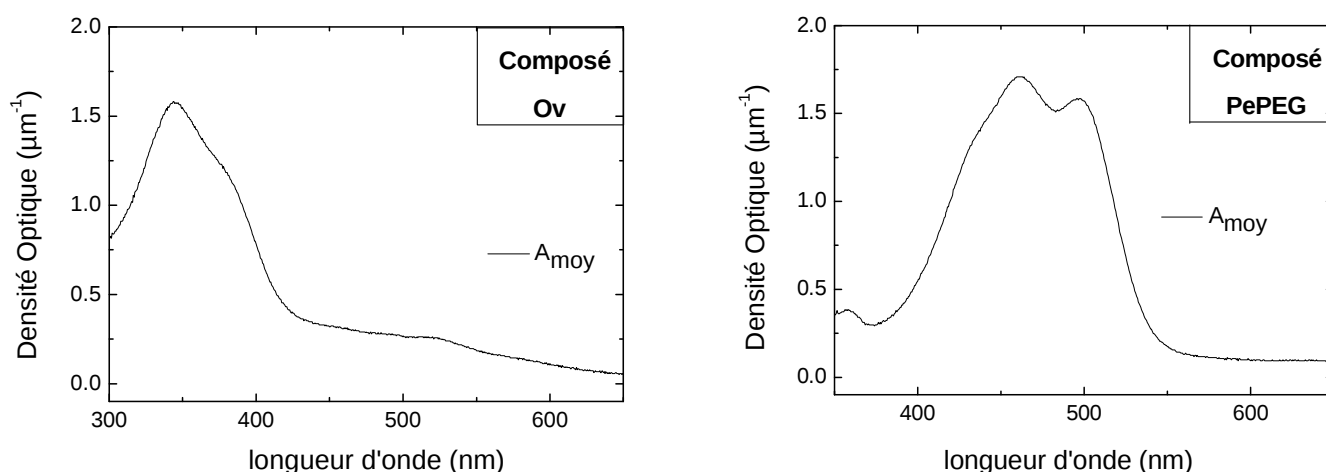


Figure 5 : Spectre d'absorbance d'un film non recuit pour chaque composé. Les spectres sont normalisés par les épaisseurs respectives des films, à savoir 179 ± 10 nm pour le film de CLcol Ov et 161 ± 10 nm pour celui du CLcol PePEG.

La biréfringence étant connue pour cette longueur d'onde à température ambiante, les constantes n_{offset} ont été déduites et sont :

Composé	Ov	PePEG
n_e^{offset}	1.43 ± 0.03	1.40 ± 0.03
n_o^{offset}	1.52 ± 0.03	1.56 ± 0.03

4.3 Indices de réfraction

En ajoutant les constantes aux valeurs de l'intégrale correspondantes, les indices de réfraction ont pu être calculés pour chaque composé, en fonction de la longueur d'onde. Les barres d'erreur estimées des indices sont de ± 0.03 .

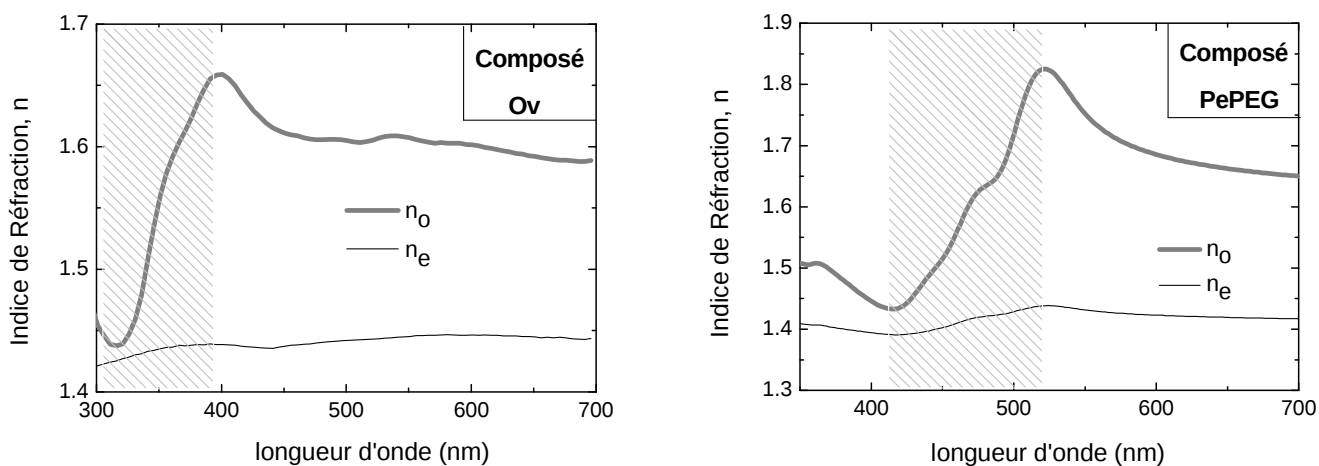


Figure 6 : Indices de réfraction déterminés à partir des relations de Kramers-Kronig pour les CLcols à cœur d'Ovalène (Ov) et de Pérylène (PePEG).

La biréfringence calculée à partir des spectres d'absorbance est comparée avec celle déduite des indices de réfraction déterminés par les relations de Kramers-Kronig (Figure 7). Pour le composé Ov, la correspondance entre les deux courbes est acceptable. Le décalage pour les faibles longueurs d'onde est dû aux effets de bords. En effet, le spectre d'absorption du CLcol Ov ne tend pas vers zéro à la borne inférieure du domaine (300 nm). Le CLcol

PePEG fait quant à lui apparaître un décalage entre les deux courbes plus important. Ce décalage s'accroît plus ou moins en z selon la valeur du n_{offset} utilisé, mais il reste toujours plus important pour les faibles longueurs d'onde. Les effets de bord sont en effet plus importants dans cette zone, car l'absorbance de ce composé est plus proche de zéro pour des longueurs d'onde proches de 700 nm que pour celles proches de 300 nm.

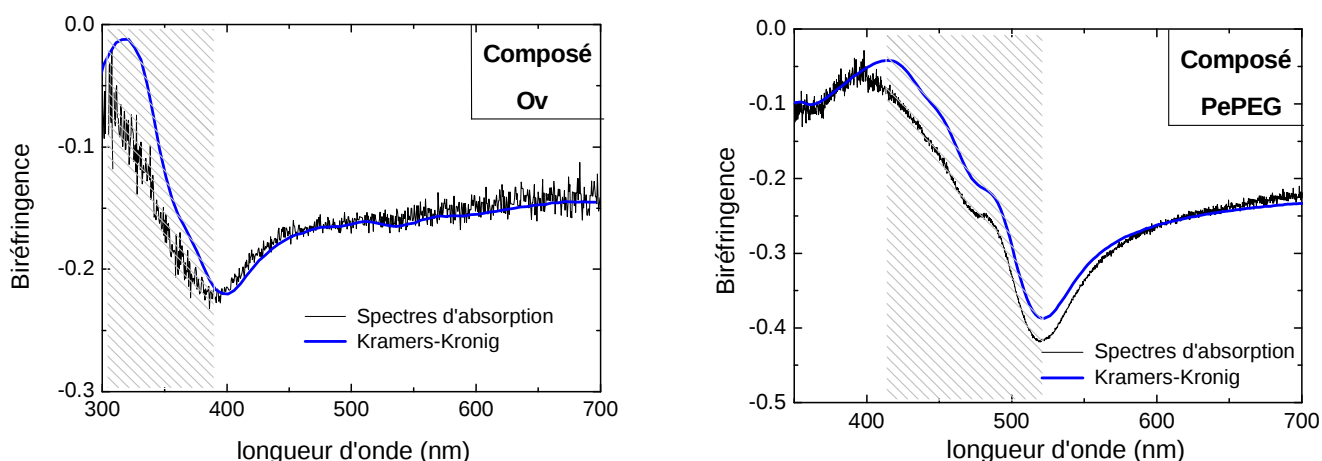


Figure 7 : Comparaison des biréfringences obtenues à partir des spectres d'absorption (courbe noire) et calculée en utilisant les relations de Kramers-Kronig (courbe bleue).

5 Orientation des colonnes sur le Téflon

5.1 Qualité de l'alignement

Afin d'évaluer la qualité de l'alignement des différents composés, l'absorption d'un film mince supporté ouvert à ancrage homéotrope a été étudiée. Pour les composés Ov et Pe, il n'a pas été possible de produire un film ayant une telle configuration. En effet, la température de transition du composé Ov est très élevée ($\approx 290^\circ\text{C}$). Ainsi le composé organique se trouve rapidement dégradé lors du passage en phase liquide isotrope du traitement thermique nécessaire pour obtenir un ancrage homéotrope en film ouvert. Pour le CLcol Pe, la transition d'ancrage homéotrope planaire est très rapide lors de la descente en température du traitement thermique. Le film supporté ouvert obtenu possède toujours majoritairement un alignement planaire. Par conséquent, seule la qualité de l'alignement du composé PePEG a pu être évaluée par cette méthode. Le spectre d'absorbance du film à orientation homéotrope, A_{homeo} ,

se trouve en Figure 1. Ce dernier est identique au spectre $A_{\perp}$, ce qui implique que la couche de Téflon est efficace pour l'alignement de ce composé. La quasi-superposition des deux absorbances montre que l'alignement du CLcol PePEG ne pourra qu'être très peu amélioré, et par conséquent que le rapport dichroïque mesuré est proche du maximum que l'on puisse obtenir pour un tel échantillon.

5.2 Paramètre d'ordre orientationnel

Le paramètre d'ordre orientationnel est calculé selon l'équation $S = \frac{2 \times (A_{DO} - 1)}{2A_{DO} + 1}$. Les

résultats sont rassemblés dans le Tableau 3. Pour les CLcols PePEG et OV, le paramètre d'ordre orientationnel est élevé, soulignant un bon alignement sur la couche de Téflon. Au contraire pour le composé Pe, ce dernier est très faible, ce qui montre que le Téflon n'est pas du tout efficace pour aligner cette molécule. L'explication d'une telle différence d'efficacité du Téflon à aligner des molécules semblables CLcol_h est encore à l'étude.

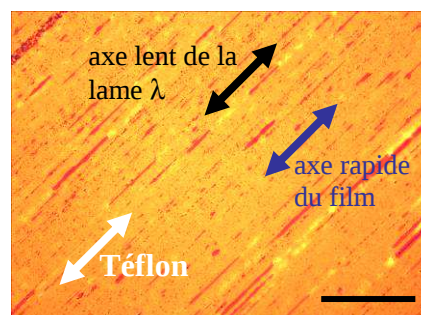
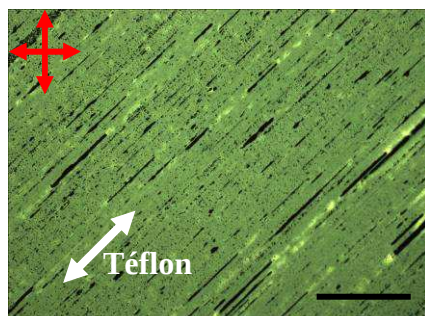
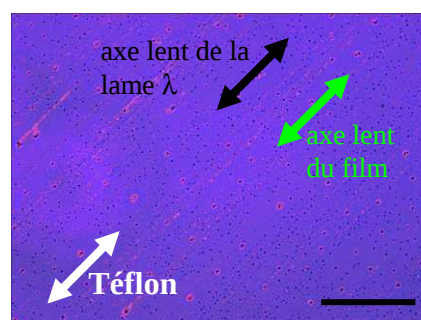
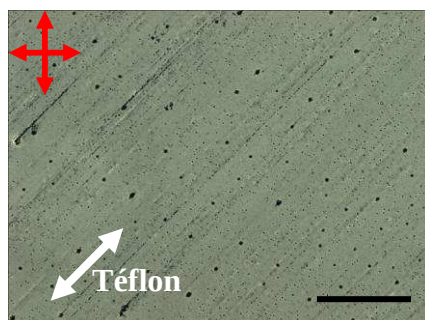
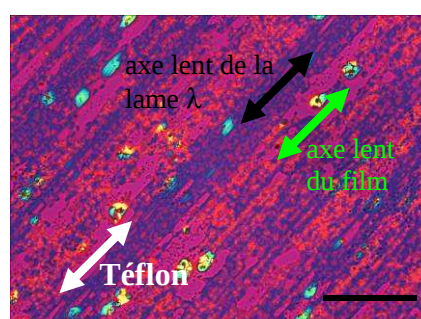
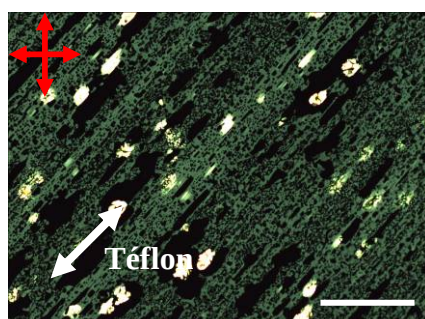
Composé	Composé PePEG	Composé Ov	Composé Pe
S	$S = 0.81$ à 462 nm	$S = 0.84$ à 341 nm	$S = 0.16$ à 460 nm

Tableau 3 : Paramètre d'ordre des CLcols Pe, PePEG et Ov alignés sur la couche de Téflon.

5.3 Arrangement des colonnes

Afin de déterminer l'organisation des colonnes, c'est-à-dire l'axe optique de l'échantillon vis-à-vis de la direction du Téflon, les films ont été observés par microscopie optique à l'aide d'une lame onde (Figure 8). En comparant ces résultats avec ceux du chapitre 3, il apparaît que le composé PePEG se comporte de manière identique au CLcol Bp, alors que le comportement des CLcols Ov, T4 et Pe est semblable au CLcol Py. Les différentes organisations pour les composés Ov, Pe, T4 et PePEG sont résumées dans ce tableau :

Composé	Composé PePEG	Composé Pe	Composé Ov	Composé T4
Organisation des colonnes par rapport à la direction du Téflon	Parallèles	Perpendiculaires	Perpendiculaires	Perpendiculaires

PePEG**Ov****Pe**

(a)

(b)

Figure 8 : Clichés de microscopie optique des films alignés sur Téflon observés entre polariseurs croisés (a) et après insertion d'une lame λ dans le chemin optique, avec son axe lent parallèle à la direction du Téflon (b).

Les textures observées en microscopie optique au fort grossissement confirment ces résultats (Figure 9). Le film à ancrage planaire uniaxe du composé PePEG montre une texture homogène, identique à celle observée pour un film de même orientation du CLcol Bp. Pour le film du composé Pe aligné sur la couche de Téflon, tout comme pour la molécule Py, de petits domaines développables peuvent être distingués. Le film du CLcol Ov présente une texture

moins reconnaissable. Néanmoins, elle est constituée d'une multitude de petits domaines et s'apparente plus à la texture d'un film du composé Py orienté sur le PTFE.

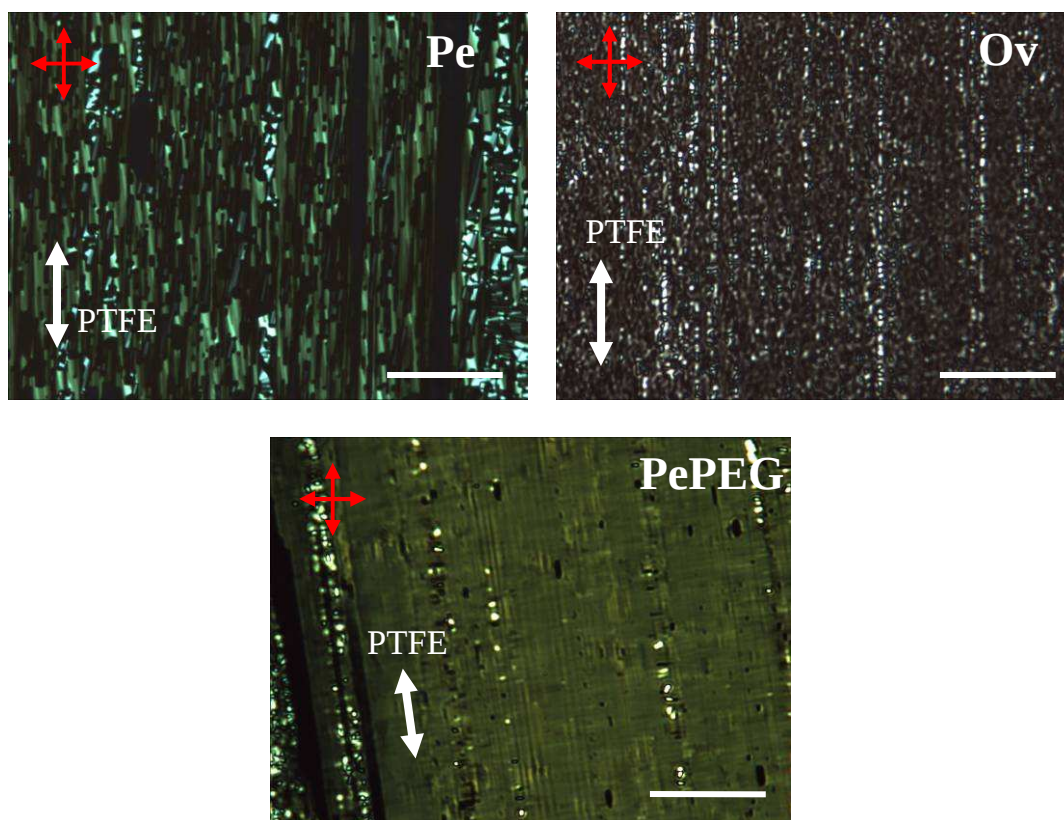


Figure 9 : Observation au fort grossissement (x1000) des textures des films alignés sur le Téflon de chaque composé entre polariseurs croisés. La direction de la couche de Téflon, représenté par la flèche blanche, est parallèle à la direction d'un des polariseurs pour les photos des CLcols Pe et Ov, et légèrement incliné pour le CLcol PePEG. La barre d'échelle correspond à 20 μm .

Annexe B

Compensateur de Berek, lame onde, conoscopie, réfractomètre de Abbe et ellipsométrie : principe de fonctionnement

1 Accessoires optiques

Différents accessoires optiques ont été utilisés au chapitre 3 afin d'évaluer certaines propriétés des CLcols, comme le signe de la biréfringence. Ils ont tous été utilisés sur le microscope Olympus BX51.

1.1 Compensateur de Berek

Le compensateur de Berek [1] est un composant optique capable de déterminer quantitativement la biréfringence d'un échantillon uniaxe, d'épaisseur connue, pour une longueur d'onde donnée. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure du retard optique ($\Delta n \times e$) introduit par un échantillon biréfringent entre polariseurs croisés. Il est constitué d'une lame de cristal uniaxe, taillée perpendiculairement à son axe extraordinaire. Sans échantillon, pour un compensateur ajusté pour un retard de zéro, l'axe extraordinaire, $\tilde{n}_e$, de la lame est parallèle au vecteur d'onde de la lumière incidente polarisée linéairement. Dans ce cas, la lame du compensateur n'occasionne pas de déphasage, la lumière ne rencontrant qu'un seul indice de réfraction $\tilde{n}_o$. Le compensateur se comporte comme un milieu isotrope, la polarisation de l'onde incidente n'est pas modifiée.

Quand un échantillon uniaxe de CLcol biréfringent est inséré avant le compensateur de Berek réglé à zéro, il va introduire son propre retard optique et une lumière sera observée en sortie. En inclinant la lame du compensateur, cette dernière va introduire un autre déphasage, puisque son axe $\tilde{n}_e$ ne sera plus parallèle à l'axe du microscope. Elle va compenser le déphasage dû à l'échantillon. Ce déphasage du compensateur est réglable par une molette qui permet d'incliner la lame. En pratique, la lame sera inclinée jusqu'à réobtenir l'extinction en sortie d'objectif. L'angle d'inclinaison du compensateur est relevé, et le retard optique peut être calculé à l'aide de tables (différentes selon la longueur d'onde) fournies par le fabricant. En connaissant l'épaisseur de l'échantillon, la biréfringence peut être déduite pour une longueur d'onde.

1.2 Lamme onde

La lamme onde (ou lamme λ) est un retardateur optique, qui introduit un retard de 2π entre les rayons ordinaire et extraordinaire d'un faisceau lumineux incident [2]. Elle est constituée d'une lamme cristalline, taillée parallèlement à son axe optique ($\tilde{n}_e$). Si ce dispositif est éclairé en lumière blanche entre polariseurs croisés, seule la longueur d'onde satisfaisant l'équation
$$\Delta\varphi = \frac{2\pi \cdot e}{\lambda_0} (n_e - n_o) = 2\pi$$
 passera à travers la lamme sans voir sa polarisation affectée et sera par conséquent absorbée par l'analyseur. Manifestement, la lamme onde ne peut avoir cette propriété que pour une seule longueur d'onde particulière, λ_0 , qui vérifie l'équation précédente. Notons que les indices n_e et n_o dépendent aussi de λ_0 , mais cette dépendance est négligeable devant celle en λ_0^{-1} . Par contre, toutes les autres longueurs d'onde du faisceau incident vont subir un déphasage $\Delta\varphi$ quelconque. Leur polarisation linéaire sera modifiée en polarisation elliptique et une partie de la lumière incidente traversera l'analyseur.

Une lamme onde, placée à 45° entre polariseurs croisés, introduit un retard d'une longueur d'onde (dans le vert, 546 nm) entre les rayons ordinaire et extraordinaire du faisceau lumineux incident. Le vert est éteint alors que passent le rouge et le bleu, expliquant la couleur magenta observée (Figure 1 – (1)). La lumière émergente a la couleur complémentaire de celle qui aura disparu. Si un échantillon biréfringent est placé avant la lamme onde, entre

polariseurs croisés, il va lui-même introduire un déphasage des ondes avant leur passage par la lame lambda, et par conséquent, modifier la couleur observée (Figure 1 – (2), (3)).

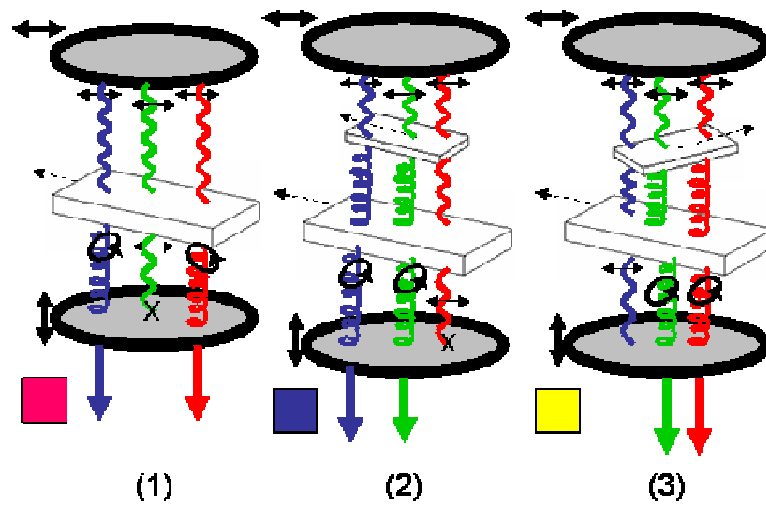


Figure 1 : Action d'une lame onde éclairée en lumière blanche et à 45° entre polariseurs croisés sans (1) et avec (2), (3) interposition d'un échantillon uniaxe biréfringent. L'axe lent de la lame est représenté par la flèche en pointillée, et les directions des polariseurs par les doubles flèches. La couleur observée en sortie de l'analyseur est représentée dans le carré du bas. En (2), l'axe lent de la lame est parallèle à l'axe optique de l'échantillon, alors qu'en (3), il lui est perpendiculaire.

Pour un film de CLcol à ancrage planaire orienté uniaxialement (axe optique de l'échantillon parallèle au substrat), la lame λ permet de déterminer les positions de ses axes lent et rapide. En effet, la direction de l'axe lent de la lame est connue, et positionnée à 45° entre polariseurs croisés. L'échantillon est placé avec son axe optique parallèle à l'axe lent de la lame. Dans ce cas, si l'axe optique du film de CLcol correspond à l'axe lent, les différences de marches introduites par l'échantillon et la lame vont s'additionner. La lumière absorbée est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde (rouge), et la lumière émergente est bleue (Figure 1 – (2)). Au contraire, si l'axe optique, toujours superposé à l'axe lent de la lame, correspond à l'axe rapide, alors le déphasage sera diminué. La lumière absorbée sera déplacée vers les plus petites longueurs d'onde (bleue) et la lumière émergente sera jaune (Figure 1 – (3)). La superposition des deux axes lents est appelée position d'addition, et la superposition croisée est appelée position de soustraction. Connaissant le signe de la biréfringence, il est alors possible de déterminer la position des axes ordinaires et extraordinaires de l'échantillon

1.3 Observations conoscopiques : utilisation d'une lentille de centrage et d'une lame lambda

Le signe de la biréfringence des CLcols, encore appelé caractère optique, est déterminé au moyen d'une lentille de centrage en observation conoscopique [3]. En microscopie polarisée, il se produit des figures d'interférence lors de l'observation d'objets biréfringents. Les rayons traversant l'objet suivant des directions différentes donnent naissance à une image d'interférence dans le plan focal supérieur de l'objectif. L'image d'interférence peut être observée à l'œil nu après avoir retiré l'oculaire. Afin de pouvoir observer une figure d'interférence correcte, il faut une grande ouverture d'éclairage, une grande ouverture numérique de l'objectif et un échantillon orienté convenablement. Pour les CLcols, l'orientation homéotrope est particulièrement convenable. Une lentille de centrage est substituée à l'un des oculaires. Elle joue simplement le rôle d'un objectif faible.

Afin de déterminer le caractère optique des CLcols étudiés des films possédant un ancrage homéotrope entre lame et lamelle ont été utilisés. Pour cet ancrage, l'axe optique de l'échantillon est normal à la surface de l'échantillon. Il se produit alors la figure d'interférence suivante :

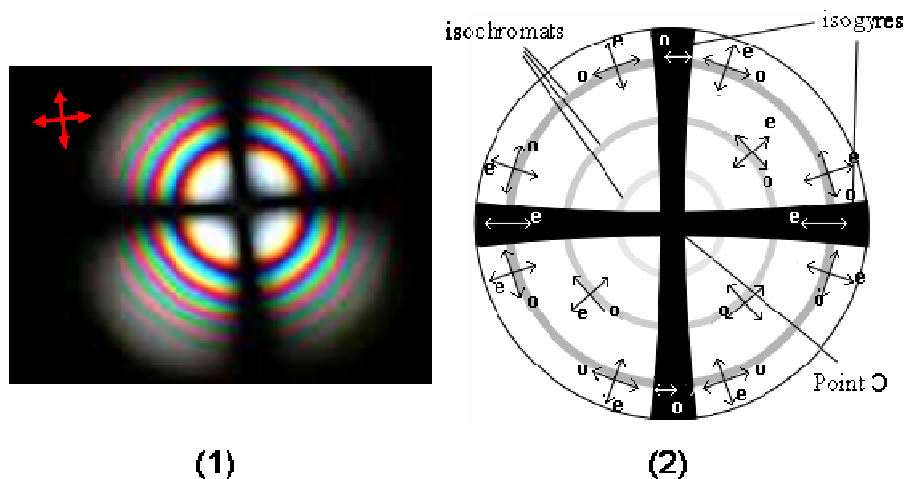


Figure 2 : (1) : image de la figure d'interférence, produite par un film de CLcol orienté en homéotrope, en lumière blanche entre polariseurs croisés. (2) : figure d'interférence, sur laquelle ont été représentées les directions de vibrations des ondes ordinaire (o) et extraordinaire (e).

Cette figure particulière peut facilement s'expliquer. Tous les rayons incidents parallèles à l'axe optique ne donnent pas lieu à de la biréfringence. Le point O est donc obscur, c'est le

centre de la croix observée. Les rayons inclinés par rapport à l'axe optique occasionnent de la biréfringence. Celle-ci augmente avec l'angle d'incidence et avec l'épaisseur de l'objet traversé. Les différences de marche continûment croissantes qui en résultent donnent la succession des couleurs d'interférence sous forme de cercles concentriques (Figure 2). Plus la biréfringence maximale et l'épaisseur de l'objet sont grandes, plus les couleurs sont rapprochées. En lumière monochromatique, ce sont des cercles alternativement clairs (différence de marche $\lambda/2, 3/2 \lambda, 5/2 \lambda \dots$) et foncés ($0, \lambda, 2\lambda, \dots$) que l'on appelle isochromats. Dans le cas d'un film de CLcol à ancrage homéotrope, les rayons extraordinaires vibrent dans des plans passant par l'axe optique, c'est-à-dire parallèle aux colonnes. Les rayons ordinaires vibrent par contre perpendiculairement à ces plans, c'est-à-dire tangentielllement aux raies d'interférence (Figure 2). Les domaines de la figure d'interférence avec les directions de vibration parallèles aux polariseurs présentent donc une extinction, ce qui donne une croix noire, appelée isogyre (lieu des mêmes directions de vibration).

Cette figure d'interférence nous permet de déterminer deux choses : que l'échantillon étudié est bien uniaxe (si biaxe, la figure d'interférence ne serait plus une croix mais deux hyperboles) et son caractère optique. Pour un CLcol dont la biréfringence est négative, $\Delta n < 0$, alors l'indice de réfraction ordinaire, n_o , est supérieur à l'indice extraordinaire, n_e . Par définition, l'axe lent correspond à l'axe ordinaire ($v = \frac{c}{n}$) c'est-à-dire aux rayons vibrant tangentielllement à l'axe optique.

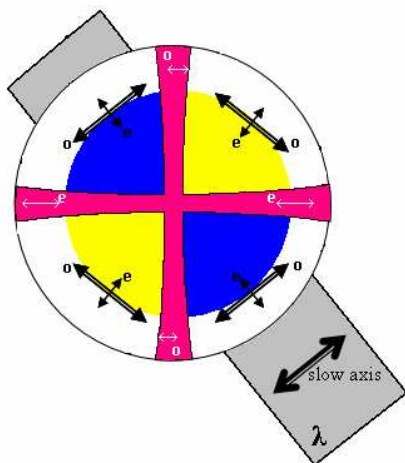


Figure 3 : Détermination du caractère optique d'une structure uniaxe, après insertion d'une lame onde pour un CLcol à biréfringence négative.

En insérant une lame onde, de telle manière que son axe lent soit à 45° des polariseurs, il apparaît des couleurs d'addition ou de soustraction dans les quadrants définis par les isogyres.

Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 5, la position d'addition (couleur bleue cf. §1.2) se situe dans les quadrants Nord-Ouest et Sud-Est, et la position de soustraction (jaune) est dans les deux autres quadrants. Pour les cristaux uniaxes positifs, les quadrants d'addition et soustraction sont inversés. Ainsi, selon la position des couleurs dans les isogyres, le signe de la biréfringence peut facilement être déterminé.

Remarque : Afin de pouvoir visualiser les couleurs après insertion de la lame onde, il est nécessaire que le déphasage introduit par l'échantillon soit suffisant. Pour des échantillons de faible biréfringence au regard des valeurs de n_o et n_e et ayant des propriétés uniformes en volume, le déphasage introduit par ce dernier dans la figure de conoscopie peut alors être approximé par [4] :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi \cdot e}{\lambda \cos \alpha} \sin^2 \alpha \cdot \Delta n$$

avec e l'épaisseur de l'échantillon, Δn sa biréfringence et α l'angle entre le rayon incident à la périphérie de la figure conoscopique et la normale à la surface de l'échantillon. Cet angle est relié à l'ouverture numérique de l'objectif utilisé (N. A.) selon la formule :

$$N.A. = n \cdot \sin \alpha$$

avec n l'indice de réfraction de l'air dans notre cas ($n = 1$).

Selon le diagramme de Michel-Levy, le changement des couleurs d'interférences passant du rose au jaune ou du rose au bleue, correspond à une différence de chemin optique d'au moins $\Delta\delta = 100$ nm (jusqu'à 200 nm). Pour nos échantillons, les figures d'interférence ont été observées à l'aide d'un objectif $\times 20$ d'ouverture numérique $N.A. = 0.4$. La biréfringence est proche de 0.2 à 550 nm (en moyenne pour les CLcols étudiés). Par conséquent, nous pouvons déterminer l'épaisseur requise d'un film de CLcol pour introduire un chemin optique d'au moins 100 nm :

$$e = 1800 \text{ nm}$$

$$\text{sachant que } \alpha \approx 25^\circ, \text{ et } \Delta\delta = \frac{\lambda \Delta\varphi}{2\pi} [5].$$

Le film orienté en homéotrope devra donc posséder une épaisseur micrométrique. Pour cela, l'échantillon sera préparé entre lame et lamelle pour toutes les observations

conoscopiques. Cette configuration facilite d'autant plus l'obtention de l'ancrage homéotrope désiré.

1.4 Réfractomètre de Abbe

Le réfractomètre de Abbe mesure l'angle de réfraction i_2 , d'un rayon lumineux incident I qui est relié à l'angle d'incidence i_1 selon les lois de Snell-Descartes [6], [7]. Le système optique du réfractomètre est basé sur la mesure de l'angle de réfraction limite à l'interface d'un prisme P_r d'indice de réfraction n_p élevé ($n_p \approx 1.7$), et d'un liquide d'indice de réfraction inconnu (inférieur à celui du prisme) que l'on souhaite déterminer expérimentalement. Une goutte du liquide S , dont on veut déterminer l'indice de réfraction n_s , est déposée sur le prisme P_r . Un second prisme P_e , dit d'éclairage, vient recouvrir la substance pour la répartir uniformément sur la surface de P_r . Le prisme d'éclairage P_e a ses faces dépolies de manière à réaliser un éclairage multidirectionnel.

Le dioptré considéré ici est l'interface formée par la substance S et le prisme P_r . D'après les lois de Snell-Descartes, l'indice de réfraction de la substance est défini ainsi :

$$n_s = n_p \cdot \frac{\sin(i_2)}{\sin(i_1)}$$

Or, lorsque la lumière passe d'un milieu plus réfringent (indice le plus

élevé) à un autre moins réfringent, l'angle d'incidence limite est celui qui correspond à un angle de réfraction de 90° . Par conséquent, lorsqu'on passe d'un milieu moins réfringent, comme c'est le cas ici (n_s indice le plus faible) à un autre plus réfringent, l'angle de réfraction limite noté $i_{2\text{lim}}$ est celui issu d'un angle d'incidence de 90° (incidence rasante).

Sous une incidence rasante, il y a donc un rayon réfracté limite tel que $i_{2\text{lim}} = \arcsin\left(\frac{n_s}{n_p}\right)$ qui

s'avère particulièrement facile à observer, car plus aucun rayon n'est réfracté dans le prisme P pour des angles plus grands que $i_{2\text{lim}}$.

Comme on peut le voir sur la Figure 4, tous les rayons incidents entrant dans le prisme au point d'incidence I avec un angle compris entre 0° et 90° par rapport à la normale au point d'incidence I , sont réfractés dans une région angulaire du prisme définie par la normale et le rayon de réfraction limite défini précédemment. Ainsi l'angle limite de réfraction $i_{2\text{lim}}$ permet

de définir une séparation ou frontière entre une zone claire (rayons réfractés) et une zone sombre (aucun rayon réfracté) à l'intérieur du prisme P_r . Selon la position de cette frontière et grâce à une graduation du réfractomètre, une lecture directe de l'indice de réfraction est permise.

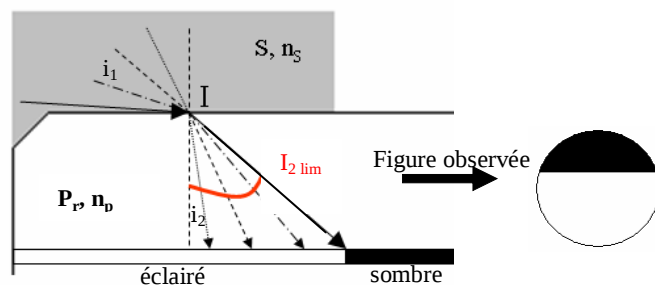


Figure 4 : Principe de fonctionnement du réfractomètre de Abbe, schéma du dioptré échantillon – prisme.

En pratique, les conditions représentées sur la Figure 4 sont quelque peu modifiées. La valeur de l'angle de réfraction limite $i_{2 \text{ lim}}$ n'est pas obtenue directement. En effet, pour observer la frontière entre la zone sombre et la zone claire explicitée précédemment, il s'avère indispensable d'utiliser un système optique tel qu'une lunette et un oculaire. Les rayons lumineux doivent donc traverser l'interface prisme - air, induisant ainsi un autre changement de direction des rayons lumineux au niveau de ce nouveau dioptré.

Pour des mesures de précision, il est nécessaire de fixer la température d'étude car l'indice de réfraction évolue avec ce paramètre. Dans ces conditions, l'exactitude sur la mesure de l'indice de réfraction est meilleure que l'unité de la quatrième décimale. Pour déterminer l'indice de la phase liquide isotrope des CLcols, il a été nécessaire de chauffer le réfractomètre afin que le composé transite. Pour cela, un bain d'huile a été adapté au réfractomètre. La température est ainsi fixée à $\Delta T \pm 0.5^\circ\text{C}$.

1.5 Ellipsométrie à annulation

L'ellipsométrie est une méthode optique non destructive utilisée pour déterminer les propriétés optiques et l'épaisseur de couches minces. Cette technique mesure le changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [8]. Ainsi, si la

surface est couverte par un film mince, le système optique complet du film et du substrat va influencer le changement de polarisation. Il est alors possible de déduire, à l'aide d'une modélisation numérique, certaines propriétés du film comme son indice de réfraction et son épaisseur. Différents types d'ellipsomètre existent. L'ellipsomètre utilisé au cours de cette thèse est un ellipsomètre à annulation (Ellipsomètre Ep3-MW, Nanofilm, Allemagne).

1.5.1 Composants

Le montage optique est constitué d'une source monochromatique (laser), d'un polariseur, d'un compensateur (lame quart d'onde), d'un analyseur et d'un détecteur. Le principe d'une lame quart d'onde est le même que celui de la lame onde décrite précédemment, sauf que le déphasage introduit est non plus de 2π mais de $\frac{\pi}{2}$. Ainsi, une onde polarisée linéairement peut être transformée en une onde polarisée elliptiquement après traversée de la lame quart d'onde placée à 45° de l'axe de polarisation incidente [1]. La combinaison d'un polariseur et d'un compensateur quart d'onde dans un montage rotatif, agit comme un filtre polarisant variable qui permet de produire tout type de polarisation elliptique à la sortie. Trois sources de trois longueurs d'onde différentes sont disponibles : $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\lambda = 635 \text{ nm}$, et $\lambda = 830 \text{ nm}$

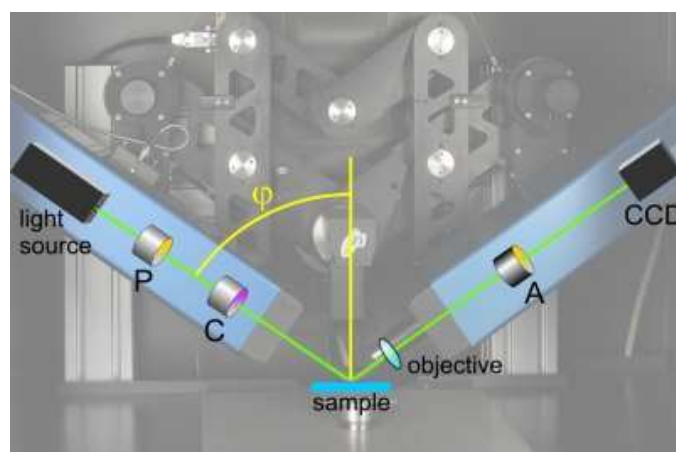


Figure 5 : Différents composants présents dans un ellipsomètre à annulation. *P* représente le polariseur, *C* la lame compensatrice (lame quart d'onde) et *A* l'analyseur.

1.5.2 Fonctionnement

Quand une lumière polarisée linéairement dans une direction s (perpendiculaire au plan d'incidence) ou p (parallèle au plan d'incidence) arrive sur un échantillon, la lumière réfléchie montre en général une polarisation elliptique. En utilisant la combinaison polariseur et compensatrice, il est possible de produire une onde à polarisation elliptique telle que cette onde, après réflexion sur l'échantillon, possède une polarisation linéaire. Cette dernière est alors facilement détectable en utilisant un analyseur.

En pratique (Figure 6), une fois l'échantillon positionné, le rayon lumineux incident passe à travers une combinaison polariseur (P) - compensateur (C). C est fixé à 45° ou -45° , alors que P est dans un montage rotatif. La position de ce dernier, c'est-à-dire la direction de l'axe de polarisation, est ajustée par rapport à la lame compensatrice pour produire une onde polarisée linéairement après réflexion sur l'échantillon. Afin de s'assurer que cette polarisation est rectiligne, l'analyseur (A), également rotatif, est tourné afin d'obtenir une extinction du signal réfléchi. Le photo-détecteur placé derrière l'analyseur détecte l'intensité transmise de l'onde après son passage dans A. Quand P et C sont combinés parfaitement, il détecte un minimum en intensité. L'ellipsomètre relève alors les angles d'inclinaison de P et A.

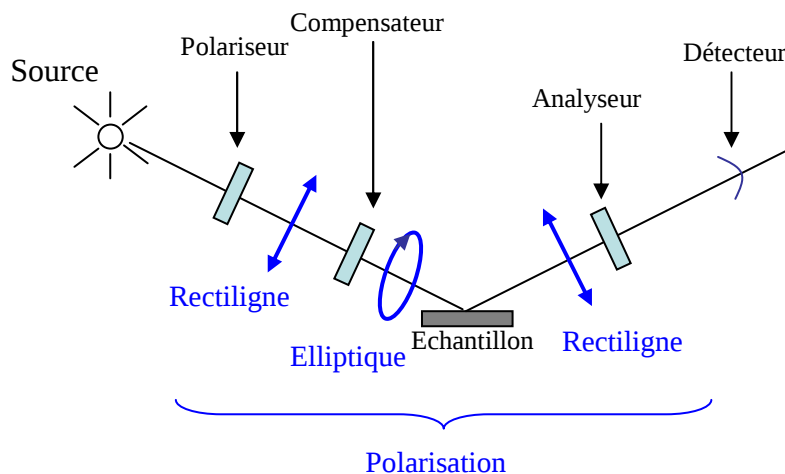


Figure 6 : Principaux changements de polarisation d'une onde incidente dans un ellipsomètre à annulation.

Cette procédure peut être répétée plusieurs fois pour améliorer la précision de la mesure des deux angles.

1.5.3 Traitement des mesures et modélisation

Les vecteurs d'onde incident ($E_{p,i}$ et $E_{s,i}$) et de réflexion ($E_{p,r}$ et $E_{s,r}$) du champ électrique sont connectés par la matrice des coefficients de réflexion :

$$\begin{bmatrix} E_{p,r} \\ E_{s,r} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p & r_{sp} \\ r_{ps} & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{p,i} \\ E_{s,i} \end{bmatrix}$$

Pour des milieux isotropes, la matrice de réflexion est diagonale. L'ellipsométrie analyse les changements de l'ellipse en mesurant le rapport des coefficients de réflexion. L'ellipticité peut s'exprimer en fonction des différents indices, de l'épaisseur de l'échantillon et de l'angle d'incidence. Ainsi la mesure de Ψ et Δ définis ci-dessous permet, en principe, de déduire deux paramètres inconnus du système qui sont généralement l'indice et l'épaisseur du film.

La modification du champ électrique après réflexion ($\vec{E}_r$) sur un échantillon isotrope peut être représentée par deux coefficients :

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence : $r_p = \frac{E_{p,r}}{E_{p,i}} = |r_p| \exp(j\delta_p)$
- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence : $r_s = \frac{E_{s,r}}{E_{s,i}} = |r_s| \exp(j\delta_s)$

Leur module $|r_p|$ et $|r_s|$ représente la modification d'amplitude du champ, et leur phase $|\delta_p|$ et $|\delta_s|$, le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée correspond à deux angles dits ellipsométriques, Ψ et Δ , qui représentent le rapport de ces deux coefficients :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(j\Delta)$$

avec $\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ le rapport des modules et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ la différence de phase introduite par la réflexion.

Une fois la position des composants P, C et A réglée de telle manière à obtenir une intensité nulle après passage dans l'analyseur (cf. §1.5.2), des modèles mathématiques permettent de relier les angles d'inclinaison P, C, A aux angles ellipsométriques Ψ et Δ :

$$\Psi, \Delta = f(P, C, A) \text{ [8].}$$

Pour une position donnée du compensateur (à 45° ou -45°), à chaque couple de valeurs (Ψ, Δ) correspondent deux paires d'angles P et A. On peut ainsi remonter à la matrice de réflexion R. Cependant, la matrice de réflectivité seule a généralement peu d'intérêt. Le plus souvent, on souhaite connaître par ellipsométrie l'épaisseur d'un film ou ses indices de réfraction. En général, il n'est pas possible de déduire directement de tels paramètres à partir des angles ellipsométriques sauf dans certains cas particuliers, comme le cas d'un échantillon massif, sans couche d'oxyde ni rugosité de surface [8].

Pour le cas des matériaux multicouches, Ψ et Δ sont calculés en fonction de la longueur d'onde en ajustant les paramètres de la structure (épaisseurs, indices connus...) de manière à faire coïncider les valeurs des paramètres ellipsométriques calculées avec celles mesurées. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un modèle mathématique, fonctionnant par régression linéaire. Une séquence de calcul est répétée jusqu'à ce que l'écart entre les valeurs Ψ et Δ théoriques et Ψ et Δ mesurées soit suffisamment faible.

Expérimentalement, la structure de l'échantillon doit être décrite : définition (épaisseur, indices de réfraction et coefficients d'extinction) et ordre d'apparition des couches sur le substrat. Il est nécessaire d'avoir une idée grossière des paramètres que l'on cherche à déterminer, afin de donner un point de départ au programme pour la régression linéaire.

L'obligation d'utiliser ce type modèle constitue le point faible de l'ellipsométrie. En effet, même si cette méthode basée sur une régression linéaire converge relativement vite, elle possède deux limites majeures :

- d'une part dans les minima locaux sur lesquels le processus de recherche peut bloquer. Ainsi, si une mauvaise estimation ou un mauvais encadrement d'un ou de plusieurs paramètres est fourni au programme, alors ce dernier peut donner des résultats corrects (écart minime entre les valeurs calculées et mesurées de Ψ et Δ) mais complètement aberrants physiquement.

- d'autre part dans le choix de la structure adéquate représentative de l'échantillon. Ainsi, pour des échantillons anisotropes, déterminer l'épaisseur ou l'indice d'une couche devient difficile. L'anisotropie est mal prise en compte puisque pour de tels systèmes, la matrice de réflexion n'est plus diagonale. Ainsi, actuellement, des films anisotropes uniquement uniaxes peuvent être étudiés par ellipsométrie. Pour un alignement parfait, la stratégie consiste à définir dans le modèle deux couches d'indice n_e et n_o correspondant aux indices anisotropes de l'échantillon. L'anisotropie multiplie également par deux le nombre de paramètres à rentrer (deux indices de réfraction, deux coefficients d'extinction), ce qui augmente les chances du programme à trouver des minimums locaux et donc multiplie les solutions non-physiques. Ainsi, pour l'étude de ces systèmes, il est préférable de n'avoir qu'un seul paramètre inconnu à déterminer par ellipsométrie, et de fixer les valeurs des autres.

Bibliographie :

- [1] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics* (2nd ed., Pergamon Press, 1964).
- [2] E. Hecht, in *Optics* (4th ed., Addison Wesley, 2001).
- [3] W.J. Patzelt, in *Microscopie en polarisation, Théorie, Instruments, Applications* (Ernst Leitz Gmbh, Wetzlar, 1974).
- [4] B.L. Van Horn and H.H. Winter, *Applied optics* **40**, 2089 (2001).
- [5] <http://www.microscopyu.com/tutorials/java/phasecontrast/opticalpathlength/index.html>
- [6] C. Véret, *Techniques de l'ingénieur : Réfractométrie et interférométrie en analyse chimique*, réf : P500.
- [7] J.P. Pérez, *Optique géométrique et ondulatoire* 4^{ème} éd. (Masson, Paris, 1994).
- [8] F. Bernoux, *Techniques de l'ingénieur : Ellipsométrie, Théorie*, réf : R6490.

Chapitre 4 : Etude du démouillage d'un film mince supporté ouvert de cristal liquide colonnaire

1	Démouillage d'un film mince supporté ouvert de cristal liquide colonnaire	201
1.1	Composés et techniques utilisés	201
1.2	Observations expérimentales.....	202
1.3	Mise en évidence d'un film autour des gouttes CLcol _h lors du recuit thermique .	207
1.4	Mise en évidence d'un démouillage pseudo-partiel	208
1.4.1	Etude du démouillage pseudo-partiel par microscopie de fluorescence	209
1.5	Discussion sur la coexistence de phases et d'épaisseurs : analogie avec notre système	214
2	Gouttes anisotropes de cristal liquide colonnaire orientées	216
2.1	Rôle du démouillage dans la formation des gouttes.....	216
2.2	Structure des gouttes anisotropes	217
2.2.1	Géométrie des gouttes anisotropes.....	217
2.2.2	Arrangement des colonnes dans une goutte anisotrope	219
2.2.3	Ancrage du cristal liquide colonnaire au sein d'une goutte anisotrope.....	222
	Conclusion.....	225
	Bibliographie	227

Chapitre 4

Etude du démouillage d'un film mince supporté ouvert de cristal liquide colonnaire

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats concernant l'étude du démouillage d'un film mince supporté ouvert de cristaux liquides colonnaires.

1 Démouillage d'un film mince supporté ouvert de cristal liquide colonnaire

Nous avons montré, au chapitre 2, que l'ancrage planaire était l'ancrage thermodynamiquement stable pour un film mince supporté ouvert de CLcol, mais qu'il était défavorisé à l'interface avec le solide ($\gamma_{CLcol-substrat}^{\parallel} > \gamma_{CLcol-substrat}^{\perp}$) [1], [2]. Par conséquent, le film de CLcol aura tendance à démouiller pour minimiser sa surface de contact avec le substrat. Nous avons alors cherché à identifier l'état d'équilibre thermodynamique du film. Nous nous sommes notamment intéressés à la forme des structures obtenues après démouillage complet du film. L'anisotropie des cristaux liquides pourrait en effet avoir un impact direct sur la forme des gouttes produites.

1.1 Composés et techniques utilisés

Nous avons étudié le démouillage de deux composés discotiques : les molécules Py et Pe (décrites respectivement au chapitre 1 et dans l'annexe A du chapitre 3). La température de

transition en phase liquide isotrope de ces deux composés est basse (respectivement $T_{CLcol-iso} = 92^{\circ}C$ et $T_{CLcol-iso} = 124^{\circ}C$ pour les composés Py et Pe) et ils présentent une phase $CLcol_h$ thermodynamiquement stable à température ambiante. Les films de $CLcols$ sont préparés par spin-coating selon le protocole décrit au chapitre 2, et sont donc initialement homogènes en épaisseur. Les substrats utilisés sont des pastilles de silicium, des lames ou des lamelles de verre. Elles sont lavées en étant plongées pendant une nuit dans un bain d'acide sulfochromique, puis abondamment rincées à l'eau distillée avant le dépôt du film organique. L'épaisseur des différents films étudiés est proche de 200 nm. Une fois préparé, l'échantillon est placé dans un four (Instec) afin de subir un recuit thermique pendant plusieurs jours. Le démouillage du film est alors étudié par microscopie optique en polarisation, en contraste interférentiel différentiel et en fluorescence.

1.2 Observations expérimentales

Nous présentons le démouillage d'un film supporté ouvert de $CLcol_h$ Py (épaisseur initiale de l'ordre de 200 nm) à la Figure 1. Le recuit thermique est réalisé à $84^{\circ}C$. A cette température, le composé se trouve en phase $CLcol_h$ mais sa viscosité est diminuée du fait de la proximité de la transition $CLcol_h$ – liquide isotrope. Le démouillage du film est ainsi accéléré.

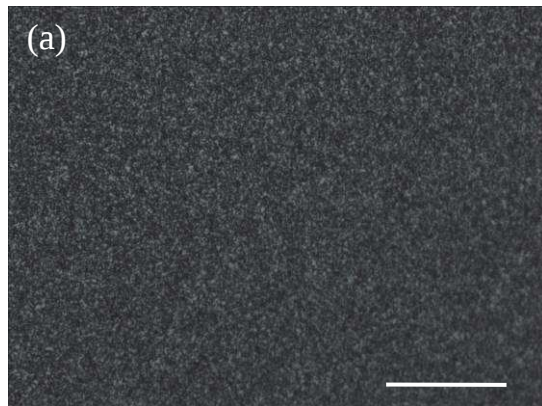
Tant que la température reste inférieure à $81^{\circ}C$, aucun changement n'est visible : le film est homogène et a la même épaisseur que celle après dépôt par spin-coating. Il présente également un ancrage planaire dégénéré (Figure 1 – a).

A $T = 81^{\circ}C$, des « trous », correspondant à un phénomène de démouillage, apparaissent dans le film de $CLcol_h$ en quelques minutes mais leur croissance s'arrête rapidement (Figure 1 – b et c). La température d'apparition de ce démouillage varie légèrement selon l'épaisseur initiale du film.

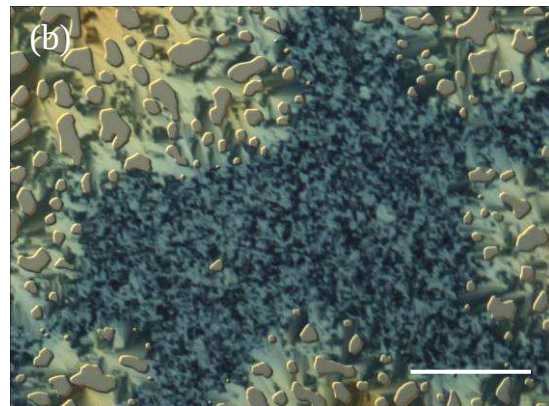
Nous augmentons alors la température de quelques degrés jusqu'à $T = 84^{\circ}C$. Les zones sèches reprennent leur croissance et d'autres naissent et grossissent (Figure 1 – d). Elles coalescent ensuite en faisant disparaître les petites zones démouillées au profit des grandes (Figure 1 – e, f, g). Dans le même temps, les régions $CLcols$ autour des trous augmentent uniformément en épaisseur, caractérisées par des couleurs de biréfringence proches. Il apparaît alors une structure dans laquelle les domaines de $CLcols$ sont fortement

interconnectés (Figure 1 – f). Ces derniers se réorganisent, ce qui se traduit par une disparition de certains défauts et joints de grains initialement présents.

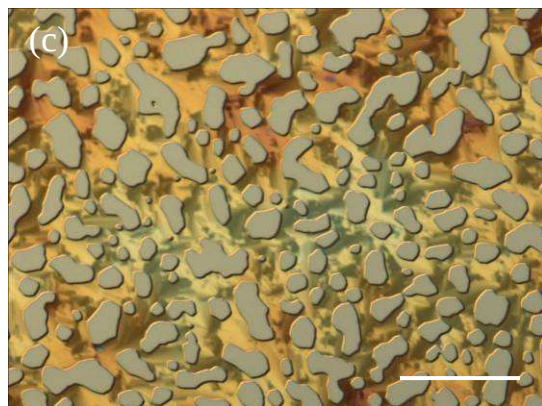
Ces différents mécanismes assurent la croissance des zones sèches dans le film de CLcol_h. Puis, pour une certaine fraction de la surface totale, l'aire des zones démouillées n'augmente quasiment plus, et les domaines CLcol_hs forment des gouttes biréfringentes anisotropes en forme de bâtonnet (Figure 1 – j et k).



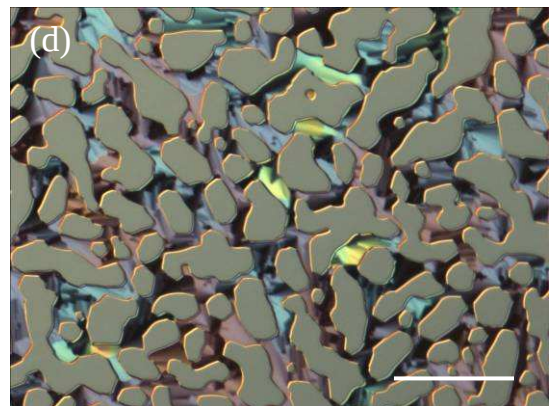
t = 0 min, $T = T_{amb}$



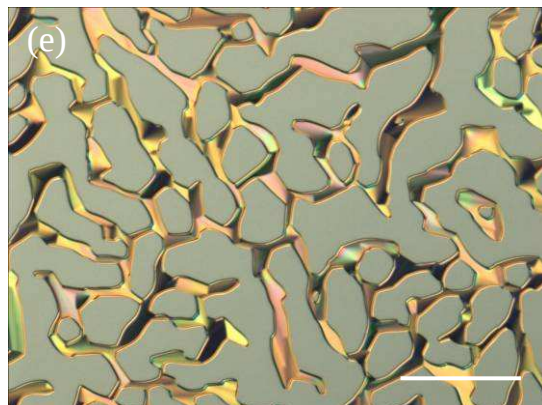
t = 21 min, $T = 81^{\circ}\text{C}$



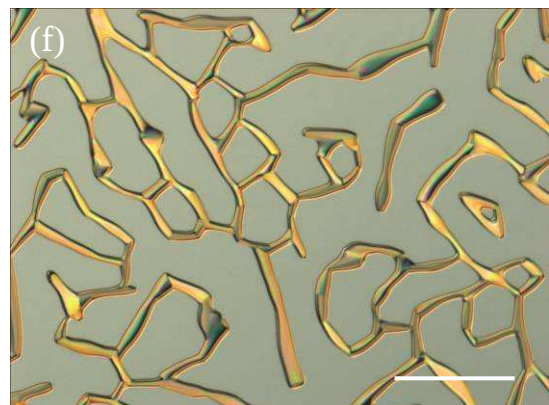
t = 2 h 45, $T = 84^{\circ}\text{C}$



t = 74 min, $T = 84^{\circ}\text{C}$



t = 34 min, $T = 81^{\circ}\text{C}$



t = 4 h 20, $T = 84^{\circ}\text{C}$

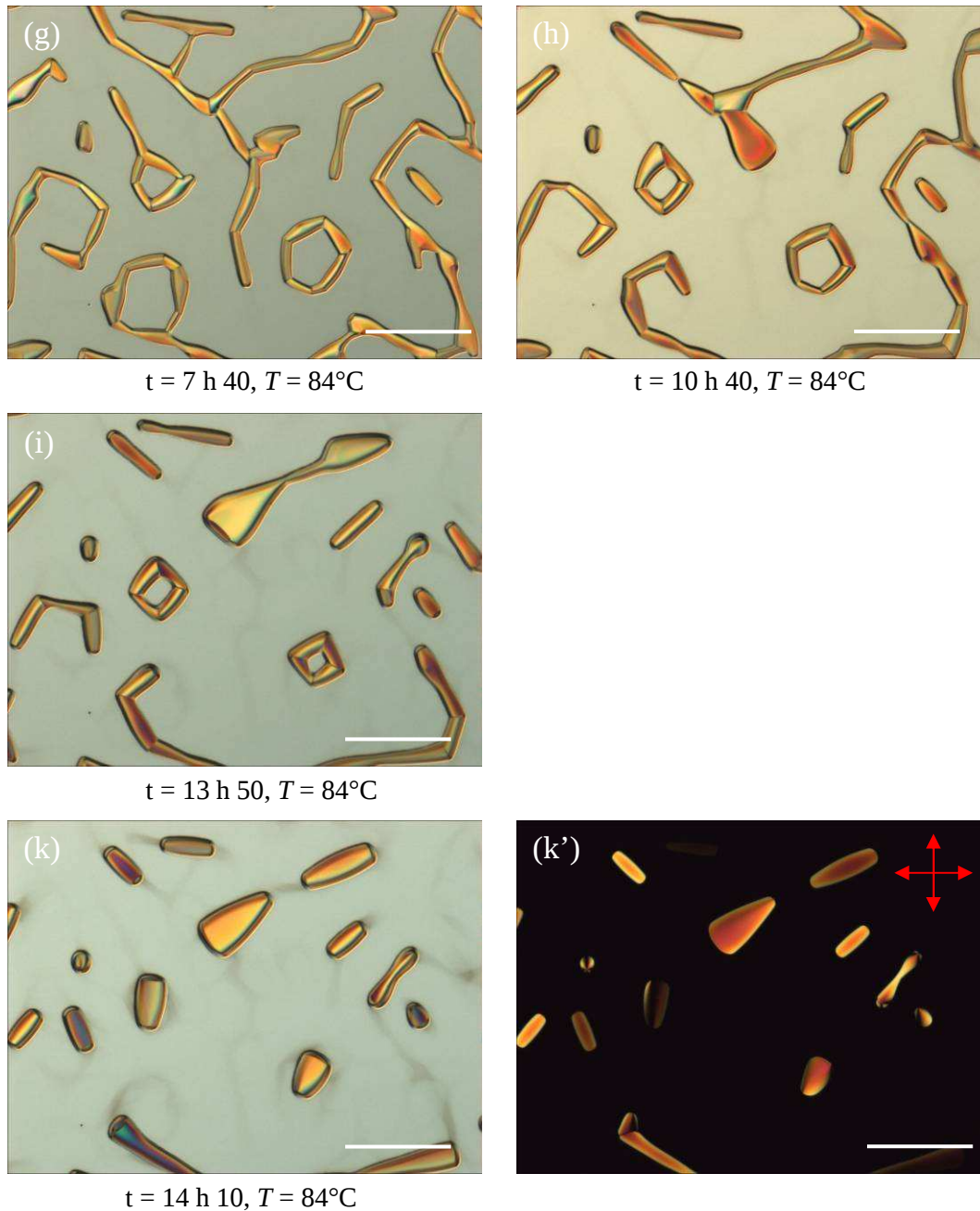


Figure 1 : Evolution du démouillage pendant le recuit thermique d'un film supporté ouvert du CLcol_h Py d'épaisseur initiale de 200 nm, déposé sur une plaquette de silicium. Les photos sont prises par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel sauf la dernière (k'), prise entre polariseurs croisés. La barre d'échelle représente 100 μm .

En résumé, le démouillage d'un film ouvert de CLcol_h semble se faire en trois étapes :

- 1) Nucléation des zones sèches et légère augmentation de leur surface.
- 2) Croissance et "coalescence" des zones démouillées.
- 3) La fraction démouillée n'augmente quasiment plus, les gouttes anisotropes sont quasiment formées et finissent de se réarranger. L'état d'équilibre est atteint.

L'échantillon est refroidi à la température ambiante. Il est constitué d'une multitude de gouttes CLcol_h anisotropes (Figure 2). Les gouttes anisotropes complètement formées sont des mono-domaines où aucun défaut n'est observable, hormis à chaque extrémité.

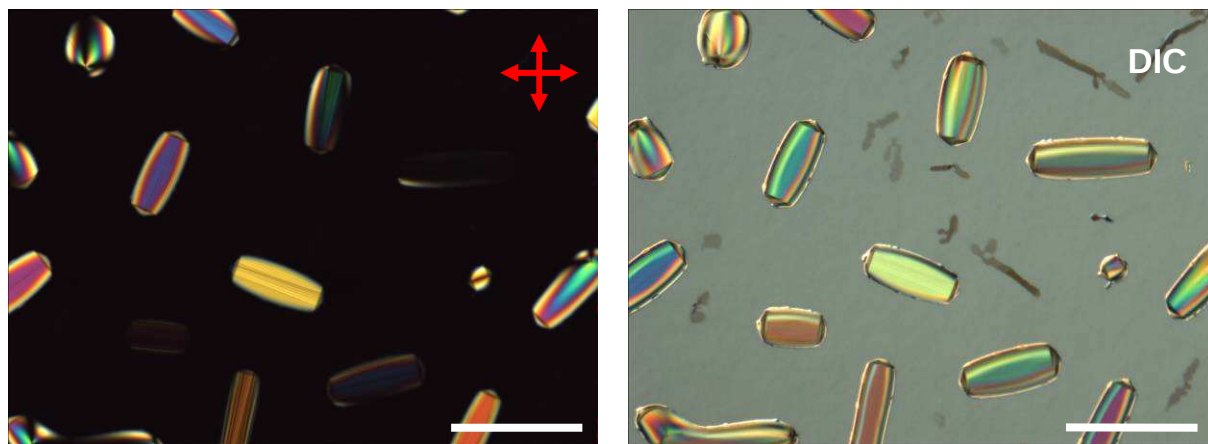


Figure 2 : Film de CLcol_h Py observé en Figure 1 (d'épaisseur initiale de 200 nm) après retour à température ambiante. Clichés pris par microscopie optique en polarisation à gauche et contraste interférentiel à droite. La barre d'échelle représente 100 μm .

Remarque : Il a été difficile de reproduire le démouillage observé en Figure 1 pour un film déposé sur une lamelle de verre. Les trois substrats (silicium, lamelle de verre et lame de verre) diffèrent en effet légèrement par leur composition. La pastille de silicium est couverte d'une couche d'oxyde de silicium pure (SiO_2), alors que la lame utilisée est en verre avec des composantes de sodium (soda lime glass) et la lamelle à base de verre borosilicaté. Par conséquent, les tensions de surface sont différentes pour ces trois substrats. Cette différence de comportement du film de CLcol_h sur ces substrats prouve que la formation des gouttes anisotropes est gouvernée en partie par les différentes tensions de surface mises en jeu. Par conséquent, par la suite, tous les substrats utilisés sont nettoyés de façon identique, à savoir une nuit dans un bain d'acide sulfochromique afin d'obtenir des résultats reproductibles.

La variation de l'aire des zones démouillées en fonction du temps de recuit a été mesurée et est représentée en Figure 3. Elle montre une augmentation rapide dans les premières heures (correspond à l'étape 2), puis un ralentissement jusqu'à atteindre un plateau (correspond à l'étape 3). Nous considérons alors que le système a atteint son état d'équilibre. L'étape 1 du démouillage mentionnée auparavant n'est que très peu visible due à un manque de points expérimentaux (cf. encart de la Figure 3). Cette évolution de la cinétique de

démouillage en fonction du temps de recuit a déjà été observée, notamment pour le démouillage d'un film de polystyrène [3].

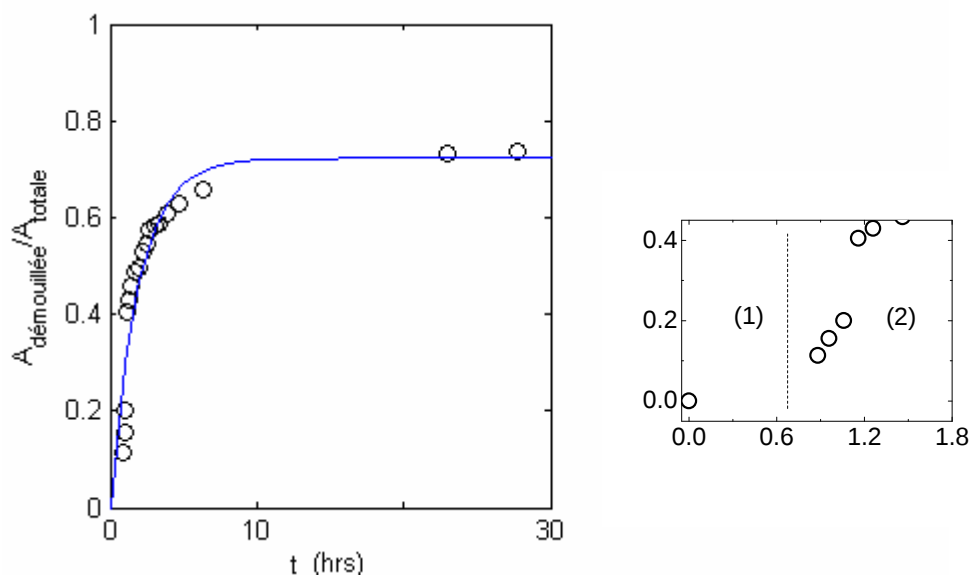


Figure 3 : Vitesse de démouillage pour l'échantillon du CLcol_h Py représenté à la Figure 1. Le graphique de droite représente un zoom des premières heures du graphique gauche et ses unités sont les mêmes.

La Figure 3 présente également une tentative d'ajustement des points expérimentaux par une fonction exponentielle : $f(t) = a(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$, avec ici $n = 1$, $\tau = 2$ hrs. Cette fonction est en effet utilisée pour ajuster la courbe d'évolution de l'aire démouillée en fonction du temps d'un film isotrope, pour un démouillage qui se fait par croissance et nucléation de zones sèches (non spinodal) [4]. Dans notre cas, cet ajustement décrit de manière satisfaisante le comportement général de la courbe malgré un écart significatif. Cet écart peut être dû à l'anisotropie de notre système. En effet, dans la plupart des études portant sur le démouillage, notamment la référence [4], les zones sèches croissent de manière circulaire [5], [3] ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon de CLcol Py étudié (cf. Figure 1). De plus, la dynamique de démouillage du système étudié ici est certainement dépendante des mécanismes microscopiques impliqués dans la formation des gouttes anisotropes, tels que la disparition de certains défauts, des transitions d'ancrages... Il peut également provenir du traitement des images, rendu difficile par leur encodage et l'auto-gain de la caméra utilisée pendant le recuit. Ainsi, il a été difficile d'évaluer avec précision l'aire démouillée. La courbe tracée donne simplement une tendance de la dynamique de démouillage.

1.3 Mise en évidence d'un film autour des gouttes CLcol_h lors du recuit thermique

Pendant le recuit thermique, nous observons par microscopie à contraste interférentiel différentiel un “ film ” autour des gouttes CLcol_hs anisotropes. Ce film est mis en évidence à la Figure 4 pour l'échantillon de CLcol_h Py étudié à la Figure 1. Il semble être en phase liquide isotrope bien que la température de recuit ($T = 84^{\circ}\text{C}$) soit inférieure à la température de clarification du composé Py ($T_{\text{CLcol-iso}} = 92^{\circ}\text{C}$). En effet, autour des gouttes, il n'est pas biréfringent (Figure 4) et à la fin du recuit, lors du refroidissement à température ambiante, il disparaît (Figure 5). Il n'a pas été possible de savoir si ce film est également présent sur les gouttes.

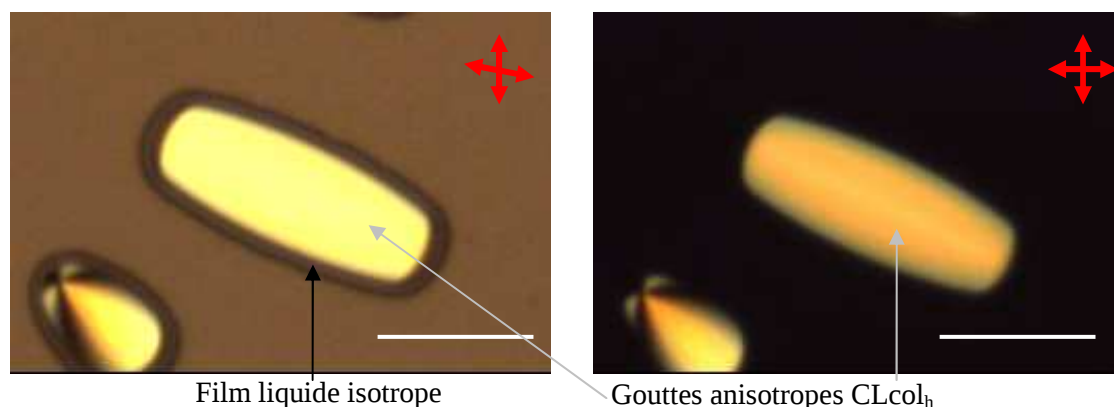


Figure 4 : Cliché de microscopie optique d'une goutte anisotrope CLcol_h du composé Py sur une pastille de silicium lors du recuit thermique à $T = 84^{\circ}\text{C}$. Le cliché de gauche est pris entre polariseurs légèrement décroisés, et on distingue autour de la goutte anisotrope la présence d'un film. La photo de droite est prise entre polariseurs croisés, le film présent autour de la goutte n'est alors plus visible. La barre d'échelle est de $25\ \mu\text{m}$.

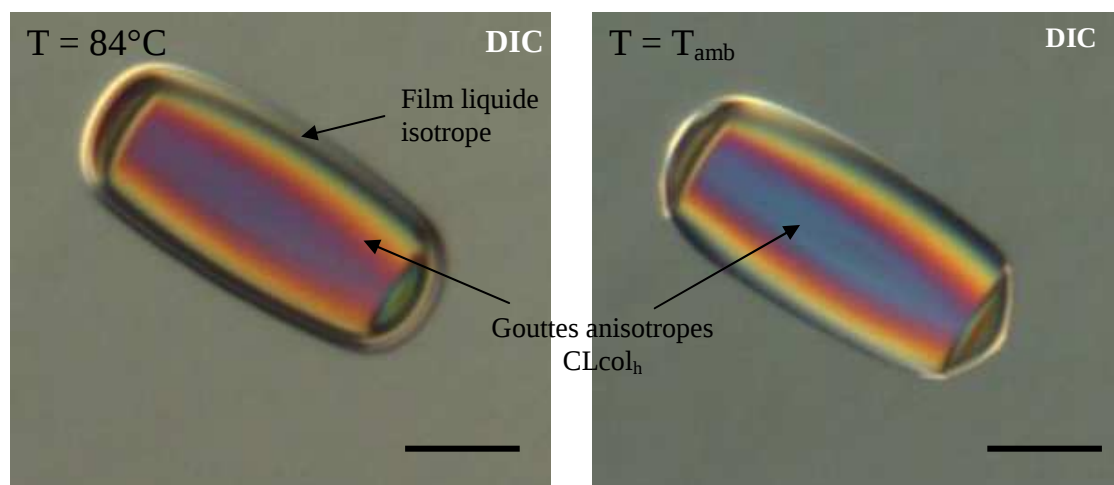


Figure 5 : Cliché de microscopie optique en contraste interférentiel différentiel d'une goutte anisotrope CLcol_h de composé Py sur une pastille de silicium à $T = 84^{\circ}\text{C}$ (photo de gauche). Un film est alors visible autour de la goutte. Ce dernier disparaît après retour à température ambiante (photo de droite). La barre d'échelle est de $25\ \mu\text{m}$.

1.4 Mise en évidence d'un démouillage pseudo-partiel

Lors du recuit thermique, nous avons également pu observer en microscopie à contraste interférentiel différentiel qu'il restait parfois des "traces" sur le substrat de silicium après démouillage du film de CLcol_h (Figure 6). Elles suggèrent l'existence d'un film présent entre les gouttes, c'est-à-dire dans les zones "pseudo-démouillées", à la température de recuit. Ce film est parfois trop mince pour être clairement distingué par microscopie polarisée ou à contraste interférentiel différentiel sur l'ensemble de l'échantillon, et sera nommé par la suite film nanométrique.

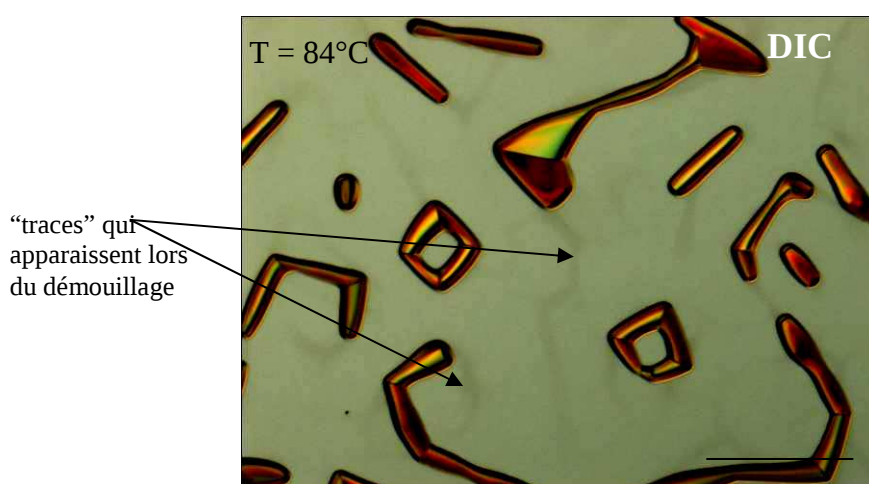


Figure 6 : Cliché de microscopie optique en contraste interférentiel différentiel d'un film de CLcol_h Py sur substrat de silicium pendant son recuit thermique à $T = 84^{\circ}\text{C}$. Le film de CLcol_h Py démouille et des "traces" apparaissent sur le substrat pendant ce démouillage. La barre d'échelle représente $100\ \mu\text{m}$.

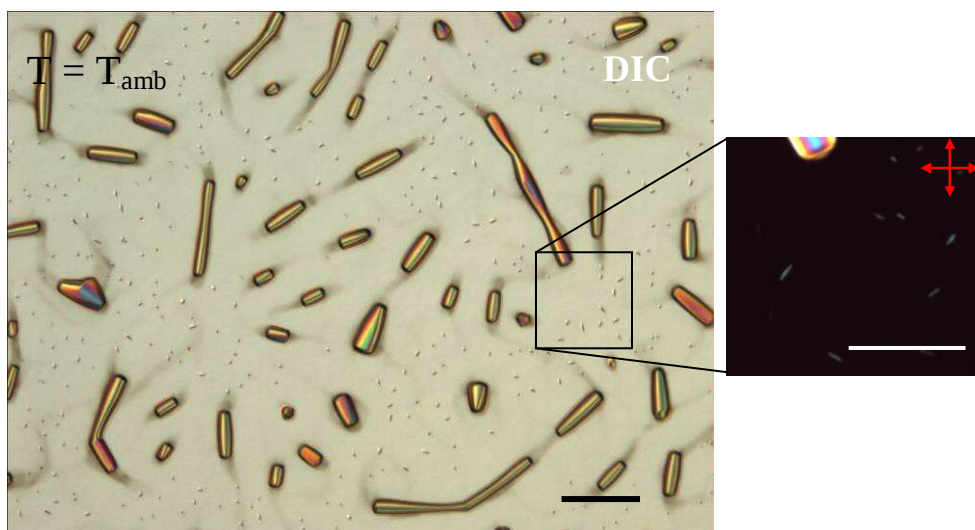


Figure 7 : Clichés de microscopie optique d'un film de composé Py démouillé (a subi un recuit thermique à 84°C) sur un substrat de silicium après retour à température ambiante. Des petites structures légèrement biréfringentes apparaissent entre les gouttes anisotropes CLcol_h. La photo de droite, prise entre polariseurs croisés, représente un zoom du cliché de gauche, permettant de mettre en évidence la biréfringence des petites structures. Les barres d'échelle représentent $100\ \mu\text{m}$.

De plus, après retour à température ambiante, pour tous les échantillons, de petites structures légèrement biréfringentes apparaissent entre les gouttes anisotropes (Figure 2, Figure 7). L'existence de ces zones biréfringentes suggère que le film présent entre les gouttes à la température du recuit démouillerait après retour à température ambiante. Le démouillage entraînerait alors l'apparition de ces petites structures cristallines liquides.

1.4.1 Etude du démouillage pseudo-partiel par microscopie de fluorescence

- *Recuit thermique à une température inférieure à $T_{CLcol-iso}$*

Nous avons cherché à mettre en évidence l'existence de ce film nanométrique entre les gouttes anisotropes de CLcol_h pendant le recuit thermique (à $T < T_{CLcol-iso}$). Les composés CLcol_hs étudiés dans cette thèse étant des chromophores purs, il est à priori possible de les observer par microscopie de fluorescence. La longueur d'onde d'excitation de la molécule Py ($\lambda = 392$ nm) n'était pas accessible par les différents cubes de fluorescence et lasers d'excitation disponibles. Par conséquent, nous avons changé de composé et utilisé le CLcol_h Pe dont la longueur d'onde d'excitation se trouve à $\lambda = 440$ nm. Etant donné la largeur du pic d'absorption de ce CLcol_h (cf. Annexe A du chapitre 3), le laser de longueur d'onde d'excitation $\lambda = 488$ nm a été utilisé.

Un film de CLcol_h Pe a été préparé sur une lamelle de verre. Son épaisseur initiale est d'environ 180 nm. Avant de commencer le recuit thermique, une rayure est réalisée sur le film avec une lame de rasoir afin de s'assurer d'avoir une zone sans CLcol_h et donc non fluorescente pour comparaison. Le film est alors recuit à 117°C pendant une après-midi. La Figure 8 présente l'évolution de l'échantillon au cours du démouillage.

A température ambiante, la différence de fluorescence entre le film de CLcol_h et la zone de la rayure (sans CLcol_h et donc non fluorescente) est clairement visible (Figure 8 – a). A la température de recuit ($T = 117^\circ\text{C}$), le démouillage est tout d'abord initié près de la rayure. Il apparaît alors clairement qu'il reste un film de matériau Pe fluorescent dans les zones dite "pseudo-démouillées", (Figure 8 – b). Afin de mettre en évidence ce film nanométrique, nous avons dû saturer les zones plus épaisses en phase CLcol_h qui apparaissent ainsi en blanc sur les clichés. Il est alors impossible de distinguer une texture dans les domaines épais CLcol_hs

et par conséquent de différencier le film de liquide isotrope présent en bord de ces domaines, comme à la Figure 4.

Le démouillage du film initial de CLcol_h Pe progressant, le film nanométrique fait apparaître une texture spécifique (Figure 8 – c). A $T = 117^\circ\text{C}$, nous sommes alors en présence d'une coexistence d'épaisseurs entre celle des gouttes anisotropes CLcol_h (de l'ordre du micron) et celle du film présent dans les zones "démouillées" (épaisseur nanométrique). Le démouillage est dit pseudo-partiel [5].

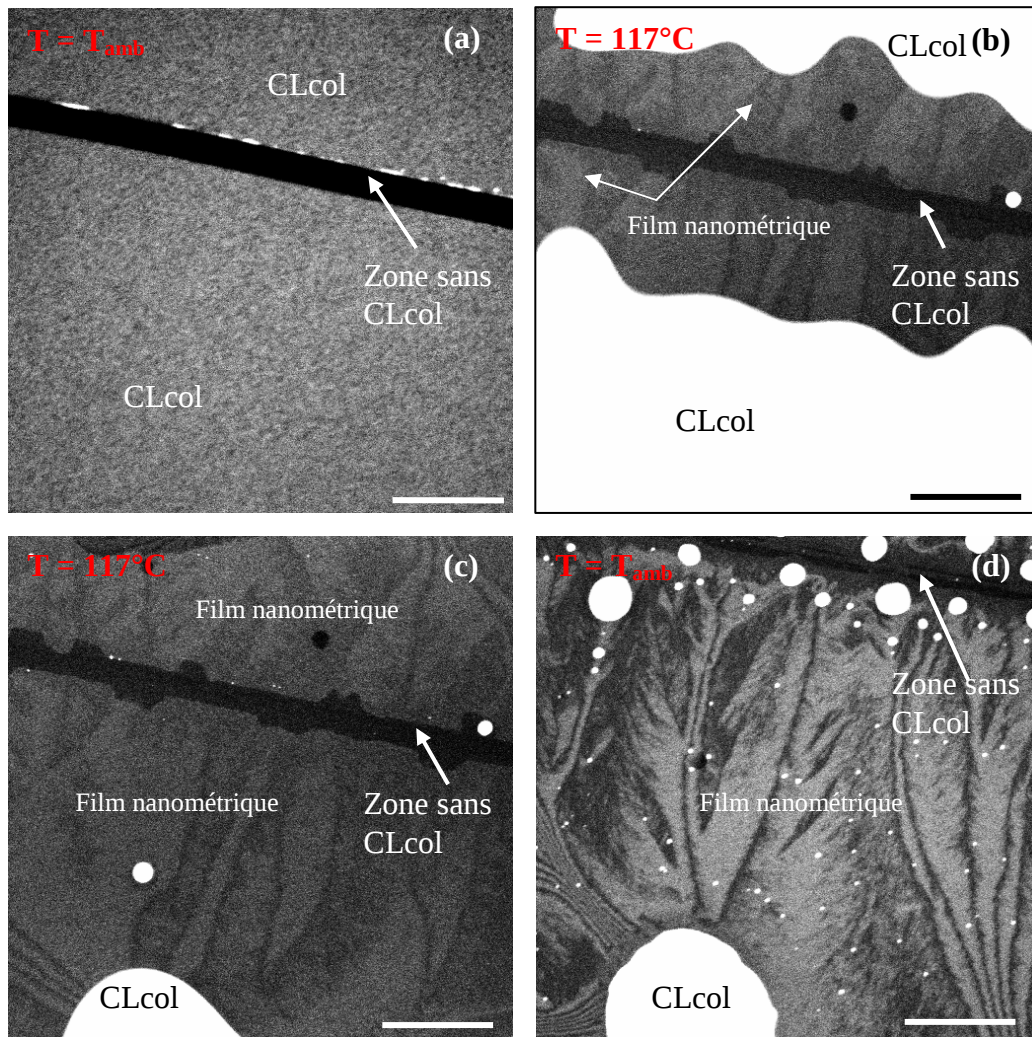


Figure 8 : Observation par microscopie optique de fluorescence du démouillage d'un film composé Pe sur une lamelle de verre. La fluorescence met en évidence le film nanométrique restant dans les zones "pseudo-démouillées". Les zones blanches, CLcol_hs, sont saturées volontairement en intensité, afin de mettre en évidence le film nanométrique. La barre d'échelle représente 100 μm .

Lors du refroidissement à température ambiante, ce film très mince entre les gouttes anisotropes est conservé, et les morphologies de sa texture sont amplifiées (Figure 8 – d). Si

l'échantillon est observé à température ambiante quelques heures après son recuit, alors le film nanométrique commence à démouiller lui-même (Figure 9). Par analogie avec le recuit du film de CLcol Py en Figure 1, le démouillage de ce film mince pourrait expliquer la formation des petites structures cristallines liquides biréfringentes (visibles en Figure 7), entre les gouttes anisotropes après retour à température ambiante.

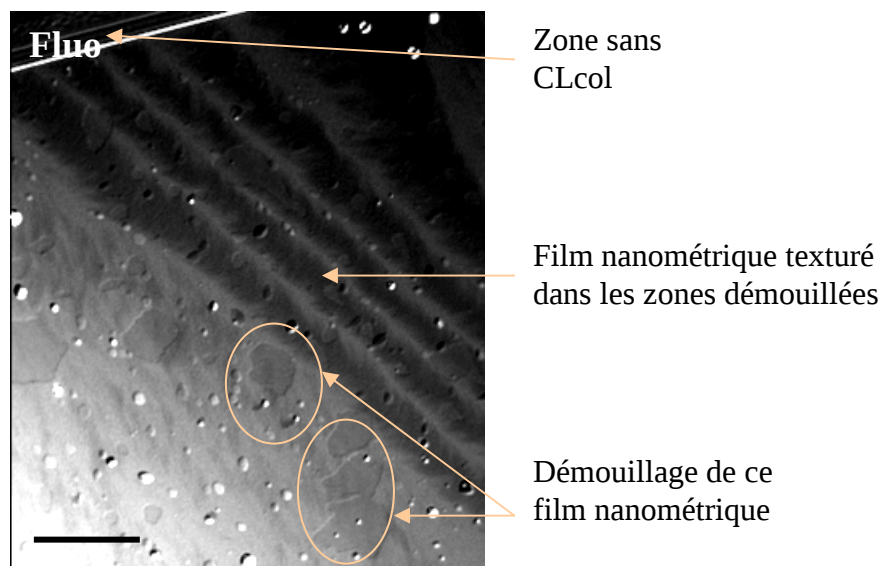


Figure 9 : Cliché de microscopie optique de fluorescence d'une zone pseudo-démouillée où reste un film d'épaisseur nanométrique de l'échantillon de CLcol_h Pe observé en Figure 12. Le cliché est pris à température ambiante, le lendemain du recuit. La barre d'échelle représente 50 μm .

Il est fort probable que ce film nanométrique soit en phase liquide isotrope pendant le recuit thermique. Plusieurs éléments vont dans ce sens. Ainsi, nous avons montré qu'autour des gouttes, existait un film de liquide isotrope à la température du recuit. Le film nanométrique serait le prolongement de ce film sur le substrat et il serait logique qu'il présente la même phase. Lors de la descente en température, l'accentuation de la morphologie du film pourrait correspondre à sa transition en phase cristalline liquide. La nature de cette phase cristalline liquide est quant à elle inconnue. En effet, pour des confinements importants, la phase cristalline liquide du composé thermotrope peut être différente de celle attendue à la température du milieu [6], [7], [8].

Pour un film nanométrique en phase liquide isotrope, nous serions donc en présence d'une coexistence d'épaisseurs et de phases lors du démouillage d'un échantillon de CLcol_h pendant un recuit thermique (à $T < T_{\text{CLcol-iso}}$).

La texture atypique du film nanométrique présent entre les gouttes anisotropes peut être comparée à celle observée pour un film présent à la reculée lors de l'évaporation d'une goutte d'hexane sur un wafer de silicium, polluée de manière infime ($< 1\%$) par de l'héxène. En effet, C. Poulard [9] montre dans sa thèse que l'héxène s'évaporant plus lentement que l'hexane, il se dépose sous forme d'un film mince observable pendant l'évaporation de la goutte d'hexane. La structure du film est alors gouvernée par les flux hydrodynamiques orthoradiaux présents pendant la reculée de la goutte d'hexane, et on obtient de manière indirecte une observation de ces flux près de la ligne de contact. Par analogie, si nous sommes en coexistence de phases et que le film de CLcol_h démouille en laissant derrière lui un film de liquide isotrope (film nanométrique), alors la morphologie de ce dernier pourrait être également gouvernée par un phénomène analogue de flux orthoradiaux.

- *Passage en phase liquide isotrope*

Une deuxième expérience a été menée sur un échantillon de Pe semblable à celui étudié précédemment par fluorescence, mais cette fois-ci en chauffant l'échantillon jusqu'en phase liquide isotrope. Nous sommes ainsi certains que tout l'échantillon est dans une seule phase : la phase liquide isotrope. Les phénomènes observés sont illustrés sur la Figure 10 :

- le film du composé Pe en phase CLcol_h démouille partiellement, laissant apparaître un film de liquide isotrope d'épaisseur nanométrique (Figure 10 – b) avec une surface texturée. Pour plus de facilité, nous nommons ce film A.
- La température continue d'être augmentée. A $T = 124^{\circ}\text{C}$ l'échantillon transite totalement en phase liquide isotrope. Aucun changement de texture n'est observé pour le film A, suggérant ainsi que ce film se trouve dès son apparition en phase liquide isotrope. On est alors en présence d'une coexistence d'épaisseur entre une goutte sphérique de liquide isotrope de taille micrométrique et le film A, lui aussi liquide isotrope, d'épaisseur nanométrique (Figure 10 – c). Le film A finit par démouiller à son tour, pour venir se rassembler en petites gouttes sphériques (points lumineux sur la Figure 10 – d et e). Il laisse derrière lui de nouveau un film homogène de liquide isotrope, que nous appellerons B. Ce dernier est clairement visible par fluorescence et son épaisseur est encore plus mince que celle du film A. Nous

sommes alors en présence de trois épaisseurs différentes : celle de la goutte micrométrique, celle du film A et celle du film B avec $e_{\text{film A}} > e_{\text{film B}}$.

- Lors de la descente en température (Figure 10 – f), le film B change de texture, ce qui pourrait correspondre à sa transition en phase cristalline liquide

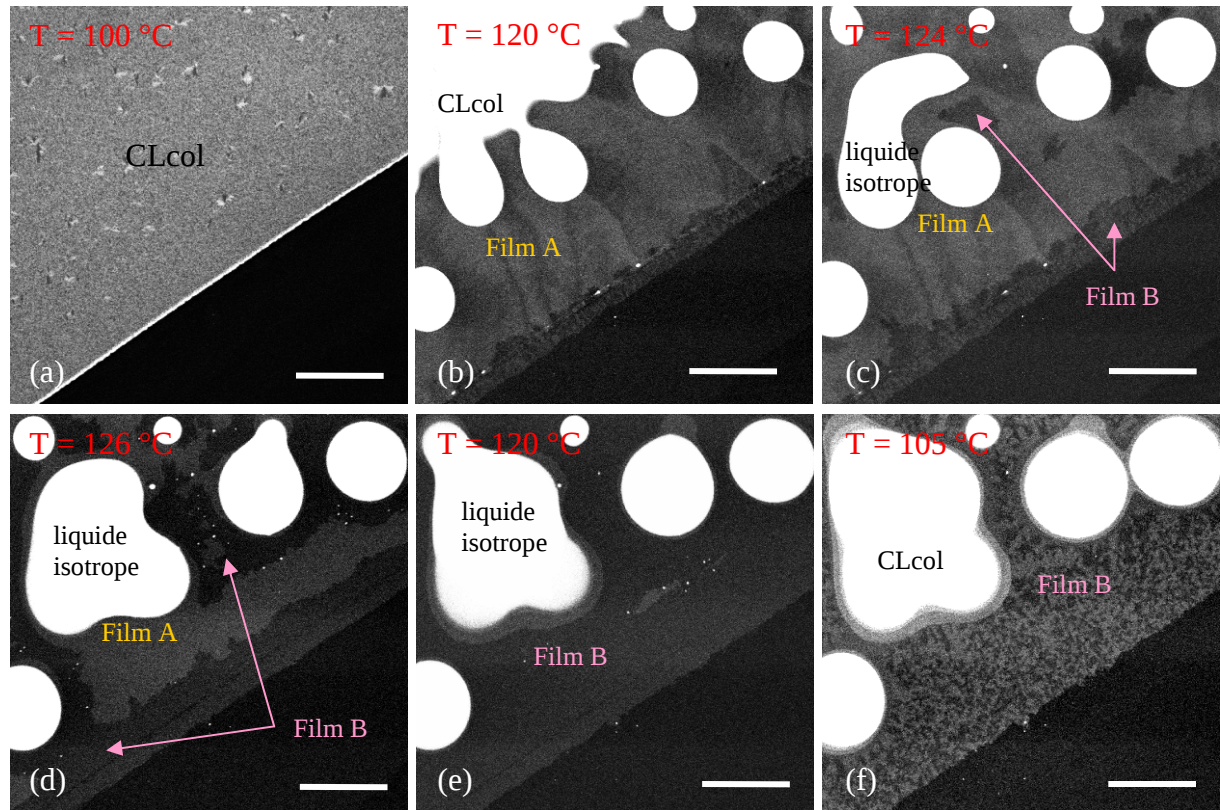


Figure 10 : Observation par microscopie de fluorescence du démouillage d'un film ouvert de composé Pe sur une lamelle de verre lors de son passage en phase liquide isotrope. La barre d'échelle représente 50 μm .

Ainsi, le film ouvert du composé Pe, chauffé jusqu'à transiter complètement en phase liquide isotrope, présente un comportement semblable à celui observé en Figure 8 pour un même échantillon mais recuit à une température inférieure à la température de clarification. Deux phénomènes de démouillage partiel sont effectivement observés en Figure 10 :

- Démouillage pseudo-partiel du film initial donnant lieu à une coexistence d'épaisseur entre des gouttes de taille micrométrique et un film A d'épaisseur nanométrique.
- Démouillage pseudo-partiel de ce film A donnant lieu à une nouvelle coexistence à trois épaisseurs, entre les gouttes précédentes de taille micrométrique, de petites

gouttes de l'ordre du micron (dus au démouillage du film A) et un film B d'épaisseur très fine.

Le passage en phase liquide isotrope semble seulement accélérer le deuxième démouillage pseudo-partiel. Ainsi le film A est, de par sa morphologie, très semblable au film nanométrique observé lors du démouillage à un recuit thermique à $T < T_{CLcol-iso}$ à la Figure 8 et appuie l'hypothèse que ce film nanométrique est en phase liquide isotrope dès son apparition.

1.5 Discussion sur la coexistence de phases et d'épaisseurs : analogie avec notre système

Le démouillage d'un film mince ouvert de $CLcol_h$ est pseudo partiel et conduit à une coexistence entre des gouttes anisotropes $CLcol_hs$ et un film d'épaisseur nanométrique. Ce film nanométrique, présent entre les gouttes $CLcol_hs$, semble fortement être en phase liquide isotrope. Si tel est le cas, alors le démouillage d'un film mince conduit non seulement à une coexistence d'épaisseurs mais aussi de phases entre des gouttes anisotropes micrométriques $CLcol_h$ et un film nanométrique de liquide isotrope à la température de recuit.

Pourtant, il serait naturel de considérer que les composés Pe et Py se trouvent en phase $CLcol_h$ en dessous de $T_{CLcol-iso}$ et en phase liquide isotrope pour $T > T_{CLcol-iso}$. Or, ce n'est pas le cas ici, puisque lors d'un recuit thermique à une température $T < T_{CLcol-iso}$, nous voyons apparaître un film en phase liquide isotrope autour, et semble t'il, entre les gouttes anisotropes en formation.

Le démouillage pseudo-partiel entraînant la coexistence simple entre deux zones d'épaisseurs différentes est un phénomène connu pour les liquides isotropes [10]. Il a également déjà été observé pour des phases cristallines liquides nématique et smectique [11]. La coexistence de phase cristal liquide – liquide isotrope pour $T < T_{CLcol-iso}$ est plus particulière, et a été étudiée notamment dans la thèse de D. Van Effenterre [12]. Nous rappelons brièvement les principaux résultats de sa thèse. Ce dernier étudie le mouillage d'un film mince de cristal liquide nématique sur un substrat de silicium (corps pur 5CB, cyanobiphényle, $T_{CLném-iso} = 35^\circ C$) en fonction de la température. Il montre alors que le

démouillage du film, à une température inférieure à la température de transition $T_{CLn\acute{e}m-iso}$, conduit à la coexistence de deux zones d'épaisseurs et de phases différentes : la plus épaisse en phase cristalline liquide nématique et la plus mince en phase liquide isotrope. En étudiant toute une gamme de films d'épaisseurs différentes, il trace un diagramme de phase température – épaisseur (Figure 11).

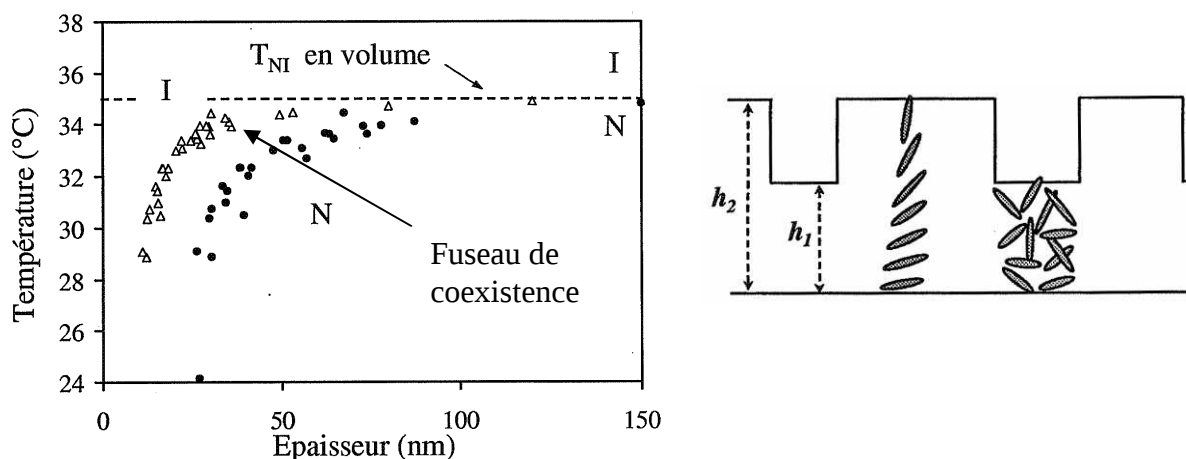


Figure 11 : A gauche : diagramme de phases : ensemble des couples Température – Epaisseur mesurée pour différents échantillons, traduisant la coexistence en épaisseur et en phase d'un film de cristal liquide nématique 5CB lors de son démouillage à une température T . A droite : représentation schématique de la coexistence d'épaisseur et de phase pour un film se situant dans le faisceau de coexistence. L'ancrage des molécules en phase cristalline liquide nématique est hybride. Figure tirée de la référence [12].

Il montre alors qu'il existe trois régions sur ce diagramme, une région supérieure où les films sont stables en phase liquide isotrope, une région inférieure où les films sont stables en phase cristalline liquide nématique, et un fuseau intermédiaire où il y a coexistence d'épaisseurs et de phases. Si l'on suit une verticale dans ce diagramme de phase, le film se sépare entre une épaisseur mince isotrope (I) et une épaisseur épaisse nématique (N). L'ancrage des molécules en phase cristalline liquide dans les parties épaisses de l'échantillon est alors hybride afin de satisfaire des ancrages antagonistes aux surfaces. Si la température moyenne du fuseau est considérée comme la température de transition liquide isotrope – nématique (T_{NI}), le diagramme met en évidence l'abaissement de cette température. Finalement, il montre que la coexistence d'épaisseurs est liée à la transition nématique isotrope dont la température est diminuée pour des films minces d'épaisseur inférieure à 100 nm.

Cette diminution de la température de transition a par la suite été analysée de manière thermodynamique pour des films homogènes en géométrie confinée [13], [6]. En résumé, elle est due à une compétition entre la géométrie de confinement et la condensation capillaire (qui fait intervenir les tensions de surface), les forces d'ancrage et de distorsion élastique.

En conclusion, les phénomènes expérimentaux décrits dans les références [12] et [13] comportent certains éléments similaires à ceux décrits dans ce chapitre. Elles pourraient ainsi servir de base pour essayer de construire un modèle pour notre système.

2 Gouttes anisotropes de cristal liquide colonnaire orientées

2.1 Rôle du démouillage dans la formation des gouttes

Expérimentalement, lors du démouillage du film de CLcol, il apparaît une structure avant la formation des gouttes, avec des domaines de CLcols fortement interconnectés (Figure 1 – f). Alors que progresse le démouillage, ces domaines de CLcols se réorganisent, ce qui se traduit visuellement par une disparition de certains défauts et joints de grains présents initialement et tendent à se séparer pour former les gouttes anisotropes. Ce type de « dessin » de démouillage est courant, et son influence sur l'orientation des molécules a été étudiée notamment par Tomioka *et al.* dans la référence [14]. Dans ce papier, les auteurs étudient le démouillage d'une solution isotrope de colorant (rhodamine 6G dans un solvant d'éthanol) sur un substrat de verre qui conduit à la formation de gouttes sphériques. Une fois le solvant évaporé, dans les agrégats formés, les molécules de rhodamine sont orientées. La figure de démouillage est semblable à la notre (Figure 12).

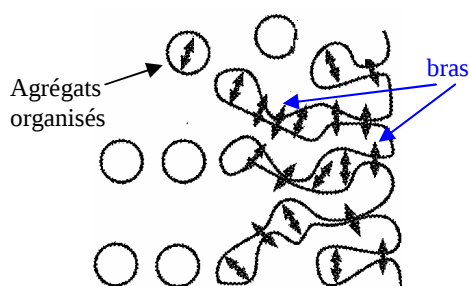


Figure 12 : Démouillage d'une solution de rhodamine dans de l'éthanol sur un substrat de verre, conduisant à la formation d'agrégats de molécules orientées après évaporation du solvant. L'orientation des molécules est symbolisée par la double flèche.

Avant d'être formées, les gouttes sont reliées entre elles par des « bras ». Dans ces « bras », les effets de la force capillaire deviennent plus forts car les interfaces liquide – air présentes de chaque côté se rapprochent de plus en plus. Sous l'effet de cette force, les molécules ont alors tendance à s'orienter toutes de la même manière. Ainsi, après évaporation du solvant, des agrégats sphériques sont obtenus à l'intérieur desquels les molécules sont orientées.

Pour notre système, les molécules étudiées sont en phase CLcol_h, par conséquent d'autres forces pourraient entrer en jeu. Néanmoins, cette première suggestion du rôle de la « figure » de démouillage sur l'orientation des gouttes est intéressante.

2.2 Structure des gouttes anisotropes

2.2.1 Géométrie des gouttes anisotropes

La géométrie des gouttes anisotropes a été étudiée, principalement la distribution de leur hauteur et de leur largeur. Afin de mesurer l'épaisseur, chaque goutte a été observée en lumière monochromatique en utilisant un filtre à 602 nm, dont la largeur de la bande passante à mi-hauteur est de 10 nm. Lorsqu'une lame mince d'épaisseur non uniforme est éclairée sous incidence quasi normale, des franges d'interférence apparaissent [15]. Ces franges représentent l'ensemble des points de l'espace pour lesquels l'épaisseur est la même, on les qualifie donc de franges d'égale épaisseur (ou franges de Fizeau). En lumière blanche, chaque radiation donne son propre système de franges d'égale épaisseur, ce qui donne aux lames minces un aspect multicolore. En lumière monochromatique, une succession de franges alternativement claires et foncées est observée, elles sont ainsi plus visibles. Il est alors possible de déterminer l'épaisseur de la lame à partir du nombre de franges claires ou sombres :

$$e = \frac{m \times \lambda}{2n} \quad \text{Eq. IV - 1}$$

avec λ la longueur d'onde utilisée, n l'indice moyen de l'échantillon et m (entier) le nombre de franges claires ou foncées. Nous considérons que sur le substrat $e = 0$, par conséquent, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la goutte en comptant les franges claires (Figure 13).

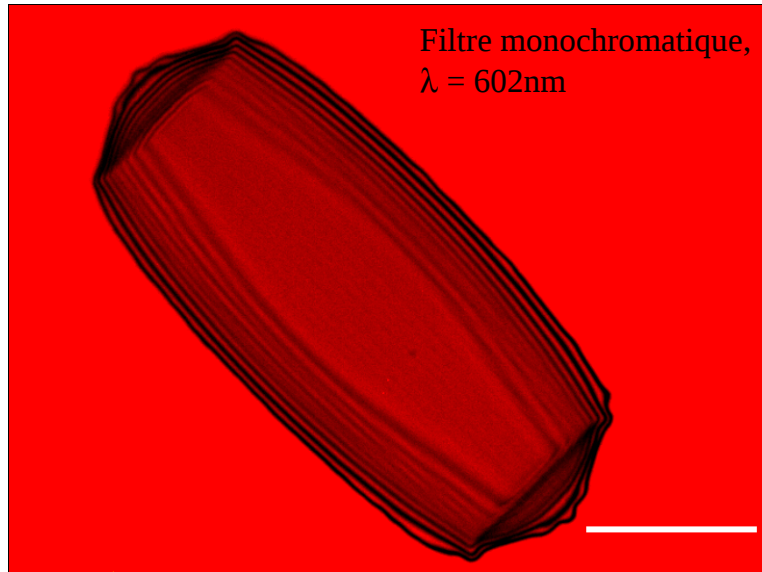


Figure 13 : Cliché de microscopie optique après insertion d'un filtre monochromatique à $\lambda = 602\text{ nm}$ d'une goutte anisotrope obtenue après démouillage d'un film du CLcol Py sur silicium (épaisseur initiale proche de 200 nm). La barre d'échelle représente 20 μm .

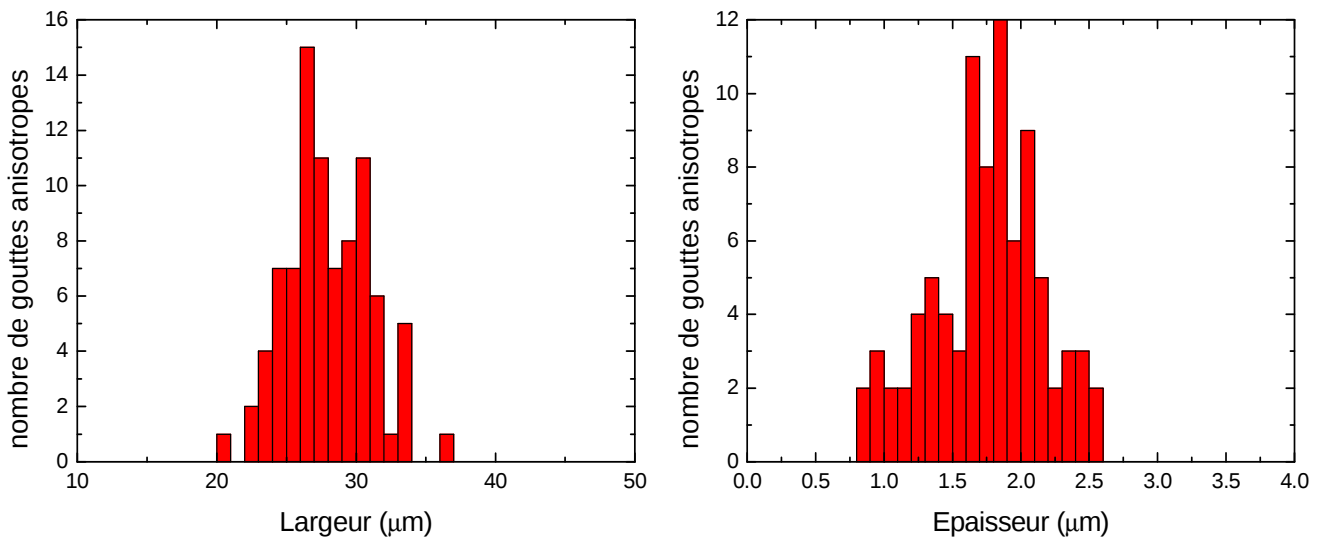


Figure 14 : Distribution des largeurs et épaisseurs des gouttes anisotropes obtenues après démouillage d'un film de Py sur substrat de silicium. Soixante dix gouttes ont été étudiées afin d'obtenir des données représentatives pour des échantillons démouillés, d'épaisseur initiale de 200 nm et ayant subi le même recuit thermique.

Un total de soixante dix gouttes (pour deux échantillons de composé Py d'épaisseur initiale proche de 200 nm sur substrat de silicium et ayant subi le même recuit thermique) a ainsi été étudié afin d'obtenir des mesures représentatives. La Figure 14 présente la distribution des largeurs et hauteurs mesurées. Il apparaît clairement que les valeurs mesurées,

aussi bien pour la hauteur que pour la largeur, sont centrées autour d'une valeur moyenne traduisant une monodispersité des structures formées : $L = 28.5 \mu\text{m}$ et $h = 1.7 \mu\text{m}$. Cela suppose qu'un phénomène physique sous-jacent gouverne la formation de ces gouttes anisotropes. La longueur des gouttes anisotropes ne fait apparaître quant à elle aucune valeur caractéristique.

2.2.2 Arrangement des colonnes dans une goutte anisotrope

Contrairement aux fluides isotropes, l'état d'équilibre d'un film mince supporté ouvert de CLcol_h est constitué de gouttes anisotropes de largeur et hauteur caractéristiques. Ces gouttes de CLcol_h sont des monodomains, mais font apparaître deux lignes ou murs de défauts à chaque extrémité (Figure 15). Nous discutons dans la suite l'arrangement des colonnes de CLcol_h Py uniquement dans le « corps » de la goutte, c'est-à-dire hors extrémités.

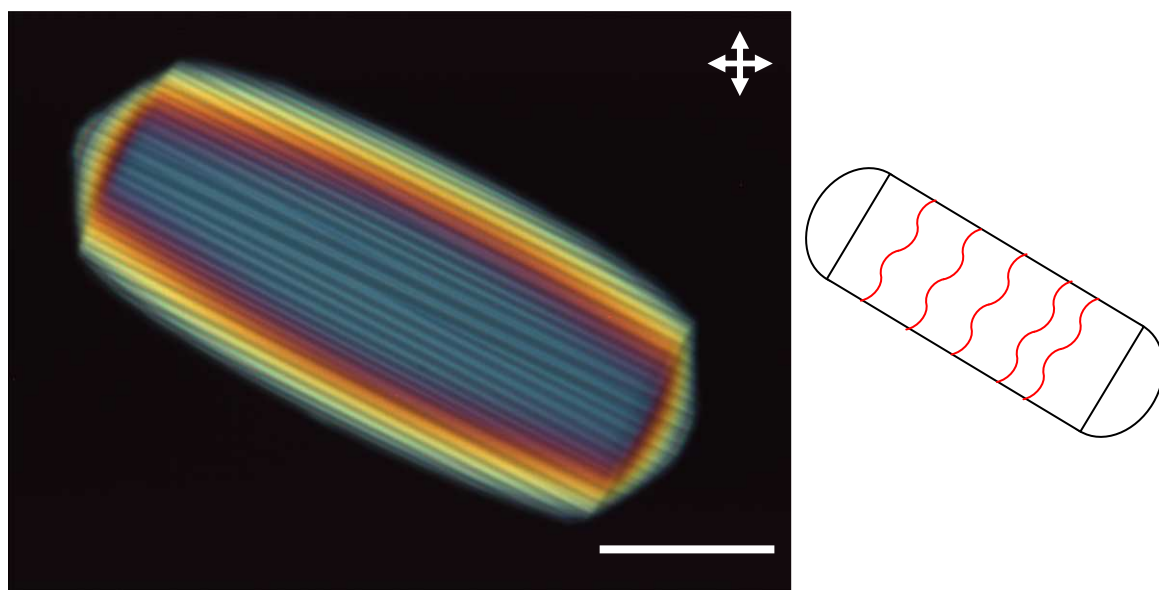


Figure 15 : Zoom sur une goutte anisotrope du CLcol Py de l'échantillon de la Figure 1. Cliché pris par microscopie de polarisation. La barre d'échelle représente $20 \mu\text{m}$. La figure à droite représente schématiquement l'organisation des colonnes (en rouge) au sein de la goutte anisotrope.

A la vue de l'aspect géométrique de ces gouttes anisotropes, la première idée fut de penser que les colonnes étaient parallèles au grand axe des bâtonnets. Cette configuration semblait la plus favorable énergétiquement parlant. Cependant, en fin de recuit, après retour à

température ambiante, des stries de stress mécanique apparaissent dans ces gouttes (Figure 15). Ces stries sont dues à une contraction du réseau hexagonal lors de la descente en température [16]. Dans ce cas, les colonnes sont perpendiculaires aux stries, et en “zigzag”, comme schématisées sur la Figure 15. Par conséquent, les colonnes sont principalement orientées perpendiculairement au grand axe du bâtonnet (dans le corps de la goutte anisotrope).

Les différentes couleurs de biréfringence au sein de la goutte anisotrope, visible en Figure 15, sont dues aux variations d'épaisseur présentes au sein de la goutte (Figure 13).

L'utilisation d'une lame onde en transmission entre polariseurs croisés a permis de confirmer une telle organisation des colonnes. En effet, comme expliqué au chapitre 3, une lame onde permet de déterminer la direction de l'axe lent et de l'axe rapide d'un échantillon uniaxe (voir Annexe B du chapitre 3 pour plus de détails). Rappelons que pour les CLcols Pe et Py la biréfringence est négative ($n_o < n_e$) (cf. chapitre 3), l'axe lent représente donc l'axe de l'indice optique ordinaire $\tilde{n}_o$ et l'axe rapide l'axe extraordinaire $\tilde{n}_e$.

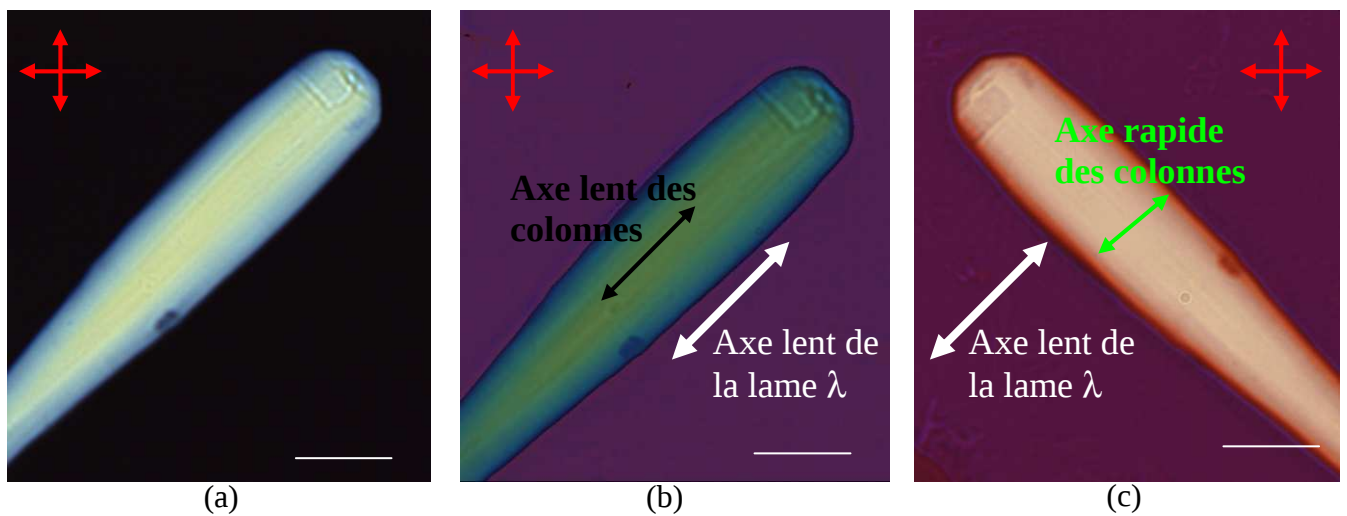


Figure 16 : Observation d'une goutte anisotrope de CLcol Py sur un substrat de verre, en microscopie polarisée en transmission (a) et après insertion d'une lame onde pour le grand axe de la goutte parallèle (b) et perpendiculaire (c) à l'axe lent de la lame.

Nous avons produit un film de CLcol_h Py démouillé sur une lame de verre, en suivant le même protocole que celui décrit précédemment, afin de pouvoir observer les gouttes anisotropes en transmission. Les observations avec la lame onde sont présentées en Figure 16. Quand l'axe long de la goutte anisotrope est parallèle à l'axe lent de la lame, une couleur

d'addition bleue - verte est observée (Figure 16 – b). Cette couleur implique que l'axe lent de la goutte anisotrope est parallèle à celui de la lame et coïncide donc avec son grand axe. Ainsi, l'axe ordinaire, équivalent à l'axe lent pour les composés étudiés, est parallèle au grand axe de la goutte anisotrope, et les colonnes y sont donc perpendiculaires. Réciproquement, quand ce dernier est normal à l'axe lent de la lame, une couleur de soustraction, tirant sur le blanc est observée.

La différence de chemin optique pour cet échantillon est (cf. Annexe B du chapitre 3) :

$$\delta = \frac{e}{\cos(\alpha)} \sin(\alpha)^2 \cdot \Delta n = 255 \text{ nm}$$

avec $e = 1400 \text{ nm}$ l'épaisseur au centre de l'échantillon, $\Delta n \approx 0.2$ la biréfringence à 550 nm et $\alpha = \arcsin(\text{N.A.})$ avec $\text{N.A.} = 0.8$ l'ouverture numérique pour l'objectif utilisé. Cette valeur explique les différentes couleurs d'addition et de soustraction observées selon le diagramme de Michel Levy [17] : la couleur d'addition est bien verte alors que la couleur de soustraction tend vers le blanc au centre de la goutte anisotrope. Il faut noter que l'absorption du composé étudié est à prendre en compte pour les épaisseurs considérées. Cependant, le CLcol Py absorbe uniquement pour les faibles longueurs d'onde (cf. chapitre 3), ce qui explique que l'absorption du composé est peu visible sur les couleurs observées après insertion de la lame onde.

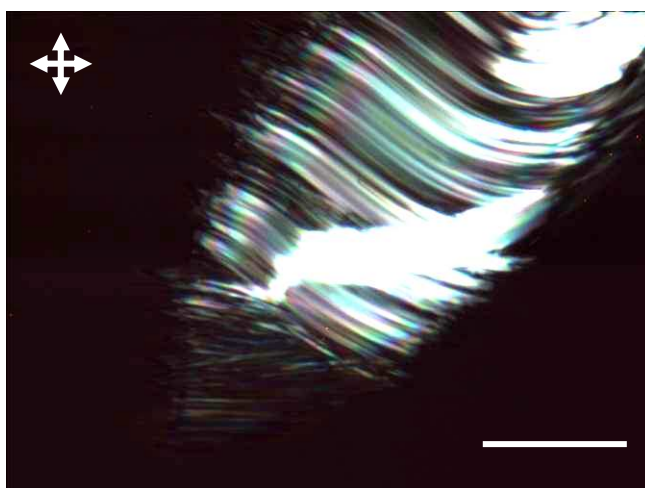


Figure 17 : Cliché de microscopie optique en polarisation à température ambiante d'une goutte anisotrope obtenue après démouillage d'un film de C8HET sur une pastille de silicium. Le composé se trouve alors en phase cristalline. La barre d'échelle représente $20 \mu\text{m}$.

Remarque : Nous avons également tenté de faire démouiller un film mince supporté ouvert du composé C8HET (triphénylène éther) sur une pastille de silicium. L'intérêt de ce matériau est qu'il présente une phase cristalline à température ambiante, et une phase CLcol_h entre 68°C et 86°C. La cristallisation permet en effet de mettre directement en évidence l'organisation des colonnes au sein de la goutte anisotrope. Le recuit a eu lieu à 80°C pendant deux jours. La Figure 17 présente une goutte anisotrope après retour à température ambiante. Il apparaît clairement sur cette figure que les colonnes du composé C8HET sont effectivement perpendiculaires au grand axe de la goutte anisotrope, mis à part aux extrémités.

2.2.3 Ancrage du cristal liquide colonnaire au sein d'une goutte anisotrope

Nous avons vu que les colonnes étaient perpendiculaires au grand axe de la goutte anisotrope. Par conséquent, l'ancrage des molécules y est soit planaire soit hybride. Malheureusement, il n'est pas possible de différencier ces deux types d'ancrage par biréfringence. L'alignement hybride apparaît, en effet, lui aussi biréfringent car la projection de son axe optique dans le plan de polarisation n'est pas nulle.

Il est en effet possible d'obtenir un alignement hybride des colonnes dans le corps de la goutte anisotrope, contrairement à un film de CLcol d'épaisseur submicronique. En effet, pour une épaisseur inférieure au micron, la force élastique due à la courbure des colonnes (constante élastique $K \approx 7.10^{-11}$ N [18]) prédomine sur les tensions de surface à l'interface solide [1]. Ainsi, si on calcule la longueur d'extrapolation L de l'ancrage connaissant une approximation de la constante élastique et des tensions de surface à l'interface solide pour un CLcol, nous obtenons [2], [18] :

$$L = \frac{K}{\gamma_{CLcol-solide}^{//} - \gamma_{CLcol-solide}^{\perp}} \approx \frac{10^{-11}}{10^{-5}} \approx 10^{-6} \text{ m} \quad \text{Eq. IV - 2}$$

Par conséquent, l'ancrage hybride est énergétiquement défavorable pour un film de CLcol d'épaisseur submicronique. Cependant, l'épaisseur mesurée des gouttes anisotropes étant en moyenne de 1.7 μm , l'ancrage hybride devient envisageable. Il reste à déterminer lequel des deux alignements, planaire et hybride, est présent dans le corps de la goutte.

Selon la Figure 13 et les franges d'égale épaisseur, nous pouvons déduire le profil de l'épaisseur pour une coupe perpendiculaire au grand axe de la goutte. Ainsi, la goutte anisotrope présente une forme d'arc de cercle légèrement aplati sur le dessus dans sa largeur, selon son petit axe. La Figure 18 représente schématiquement une possible coupe d'une goutte anisotrope selon l'ancrage des colonnes.

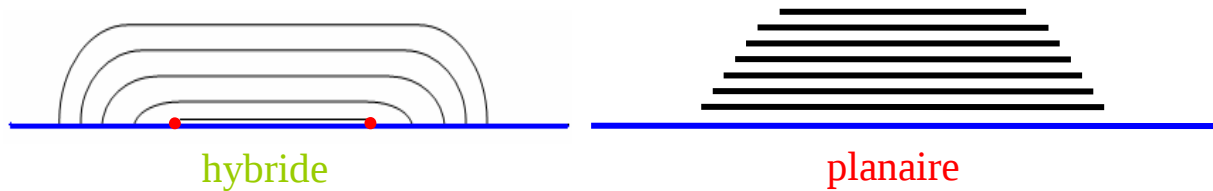


Figure 18 : Représentation schématique des deux exemples différents ancrages possibles pour une goutte anisotrope.

Nous n'avons actuellement pas de preuves expérimentales qui nous permettent d'identifier définitivement l'ancrage présent au sein de ces gouttes anisotropes. Dans la suite, quelques hypothèses concernant l'ancrage sont suggérées aux vues des informations dont nous disposons.

- *Cas de l'ancrage hybride*

Plusieurs points suggèrent que l'ancrage des colonnes présent au sein des gouttes pourrait être hybride :

- L'ancrage hybride est l'ancrage qui sera favorisé par les différentes tensions de surface. En effet, au chapitre 2 nous avons mentionné que l'ancrage planaire est favorisé à l'interface avec l'air ($\gamma_{CLcol-air}^{\perp} > \gamma_{CLcol-air}^{\parallel}$) [19], [20] alors que l'orientation homéotrope est préférée à l'interface avec le substrat ($\gamma_{CLcol-substrat}^{\parallel} > \gamma_{CLcol-substrat}^{\perp}$) [2]. Par conséquent, l'épaisseur le permettant, l'ancrage hybride permet de satisfaire ces deux conditions antagonistes, et présente ainsi l'ancrage favorisé à chaque interface.
- Cet ancrage permettrait également d'expliquer la largeur et l'épaisseur caractéristiques adoptées par chaque goutte anisotrope. En effet, elles

correspondraient à la largeur et l'épaisseur d'équilibre pour laquelle le coût en énergie élastique de la torsion des colonnes serait acceptable pour le système.

Néanmoins, à la vue du profil en épaisseur, l'orientation hybride pourrait entraîner la création de deux lignes ou murs de défauts topologiques le long de la goutte anisotrope, à l'interface avec le substrat, comme représentées en Figure 19. En réalisant le démouillage d'un film mince de CLcol Py sur une lamelle de verre, nous avons tenté d'observer ces lignes de défauts en étudiant l'échantillon à travers la lamelle, par microscopie inversée. Aucun défaut n'a pu être mis en évidence dans la goutte anisotrope à l'interface avec le substrat. De plus, par microscopie optique, nous n'avons pas été capables de discerner la transition d'ancrages planaire - hybride (lors du recuit thermique, Figure 1) où le film initialement à ancrage planaire dégénéré transite en alignement hybride.

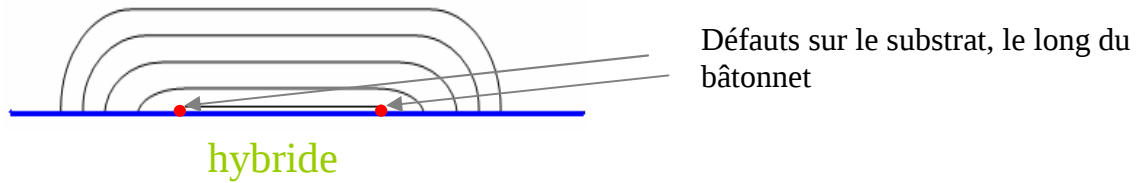


Figure 19 : Représentation schématique des défauts dus à un ancrage hybride au sein d'une goutte anisotrope.

- Cas de l'ancrage planaire

L'arrangement des colonnes perpendiculaire à l'axe long de la goutte ne favorise pas l'ancrage planaire puisqu'il est énergétiquement défavorable pour le système d'exposer les disques aromatiques des molécules à l'interface avec l'air [19], [20] :

$$\gamma_{CLcol-air}^{\perp} > \gamma_{CLcol-air}^{\parallel} \quad \text{Eq. IV - 3}$$

Nous évaluons grossièrement le coût en énergie pour un tel arrangement des colonnes, que nous comparons avec celui obtenu pour une goutte anisotrope dont les colonnes sont parallèles à l'axe long. Pour cela, la goutte anisotrope est ramenée à un parallélépipède de hauteur h , de largeur L et de longueur l tel que $l > L > h$

Alors, pour des colonnes perpendiculaires à l'axe long de la goutte anisotrope l'énergie est :

$$E_{perp} = 2 \cdot (\gamma_{CLcol-air}^{\perp} \times (l \cdot h) + \gamma_{CLcol-air}^{\parallel} \times (L \cdot l + L \cdot h)) \quad \text{Eq. IV - 4}$$

Et pour des colonnes parallèles :

$$E_{parall} = 2 \cdot (\gamma_{CLcol-air}^{\perp} \times (L \cdot h) + \gamma_{CLcol-air}^{\parallel} \times (L \cdot l + l \cdot h)) \quad \text{Eq. IV - 5}$$

Ainsi, si on soustrait ces deux équations, nous obtenons :

$$E_{perp} - E_{parall} = 2h \times (l - L) (\gamma_{CLcol-air}^{\perp} - \gamma_{CLcol-air}^{\parallel}) > 0 \Rightarrow E_{perp} > E_{parall} \quad \text{Eq. IV - 6}$$

Par conséquent, il aurait été plus stable pour une orientation planaire d'avoir les colonnes parallèles au grand axe de la goutte.

Néanmoins, lors du recuit thermique, nous avons montré l'existence d'un film de liquide isotrope autour des gouttes anisotropes sur le substrat. Si ce film recouvre les bords de la goutte, faisant apparaître une interface CLcol – liquide isotrope, alors l'ancrage planaire sera favorisé (Figure 20). Il est en effet énergétiquement favorable pour le système d'exposer les extrémités des colonnes à son propre liquide isotrope ($\gamma_{CLcol-iso}^{\parallel} > \gamma_{CLcol-iso}^{\perp}$) [18].

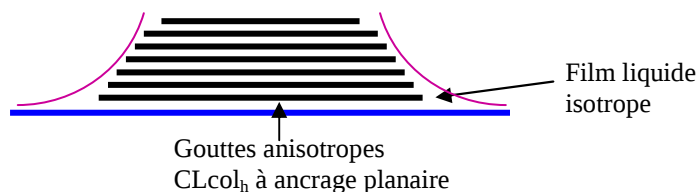


Figure 20 : Représentation schématique d'une goutte anisotrope de CLcol à ancrage planaire dont les bords sont couverts par un film liquide isotrope.

Si effectivement, nous sommes en présence d'une orientation planaire, ces gouttes anisotropes pourraient ne pas être l'état thermodynamiquement stable d'un film supporté ouvert de CLcol_h après retour à température ambiante. Néanmoins, cet état est préservé sur des temps très longs, puisque des échantillons datant de deux ans, conservés à température ambiante, présentent toujours cette même organisation.

Conclusion

En étudiant le démouillage aux temps longs d'un film mince de CLcol_h, nous avons mis en évidence la formation de gouttes anisotropes CLcol_hs. L'étude de la géométrie de ces

gouttes fait apparaître une taille caractéristique concernant leur hauteur et leur largeur. Par microscopie de fluorescence, nous avons montré que le démouillage du film mince faisait apparaître une coexistence d'épaisseurs lors du recuit thermique entre les gouttes anisotropes et un film nanométrique. Il reste à s'assurer que ce film nanométrique, présent dans les zones pseudo-démouillés, est bien en phase liquide isotrope à la température de recuit, et à déterminer la phase dans laquelle il se trouve après retour à température ambiante. Une analyse quantitative par fluorescence pour évaluer l'épaisseur des films dans les zones "pseudo-démouillées" est également nécessaire. Malgré de nombreux éléments expérimentaux, nous ne pouvons actuellement pas conclure de manière définitive sur l'orientation du CLcol_h présente au sein de ces gouttes. Par la suite l'utilisation de la spectromicroscopie Raman polarisée peut être envisagée afin de lever l'incertitude sur l'ancrage des colonnes. Il est en effet possible de déterminer l'orientation de molécules par cette méthode [21], [22], [23]. La microscopie de fluorescence polarisée confocale pourrait également être utilisée, connaissant la direction du moment de transition de la molécule [24].

Une fois l'ancrage de ces gouttes déterminé, il sera alors possible de s'intéresser à l'élaboration d'un modèle permettant d'expliquer les différentes observations expérimentales, notamment le démouillage et la cause de l'anisotropie des gouttes.

Bibliographie

- [1] E. Grelet and H. Bock, Europhys. Lett. **73**, 712 (2006).
- [2] P. Oswald, J. Phys. (Paris) **42**, L-171 (1981).
- [3] H.S. Jeon, P.S. Dixit, and H. Yim, J. Chem. Phys. **122**, 104707 (2005).
- [4] C. Loreenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, J. Kraus, D.G. Bucknall, and M. Stamm, Appl. Phys. A **74** [suppl], S385 (2002).
- [5] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez, Phys. Rev. Lett. **66**, 715 (1991).
- [6] M.M Wittebrood, D.H. Luijendijk, S. Stallinga, and Th. Rasing, Phys. Rev. E **54**, 5232 (1996).
- [7] J. Kopitze and J.H. Wendorff, Liq. Cryst. **27**, 643 (2000).
- [8] L. Corvazier and Y. Zhao, Liq. Cryst. **27**, 137 (2000).
- [9] C. Poulard, Thèse de doctorat, Université Paris VI (2006).
- [10] F. Brochard-Wyart, J.-M. di Meglio, D. Quéré, and P.-G. de Gennes, Langmuir **7**, 335 (1991).
- [11] B. Sapich, A.B.E. Vix, J.P. Rabe, J. Stumpe, G. Wilbert, and R. Zentel, Thin Solid Films **514**, 165 (2006).
- [12] D. Van Effenterre, Thèse de doctorat, Université Paris VI (2002).
- [13] T.J. Sluckin and A. Poniewierski, Phys. Rev. Lett. **55**, 2907 (1985).
- [14] A. Tomioka, S. Kinoshita, and A. Fugimoto, Thin Solid Films **516**, 2363 (2008).
- [15] J.P. Pérez, *Optique : fondements et applications* (4^{ème}Ed., Masson, Paris Milan Barcelone, 1994).
- [16] P. Oswald et P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* Tome 2 (GB Science Publishers, CPI, Paris, 2002).
- [17] <http://www.olympusmicro.com/primer/java/polarizedlight/michellevylarge/index.html>
- [18] L. Sallen, P. Oswald, J.C. Gémard, and J. Malthête, J. Phys. II **5**, 937 (1995).
- [19] S.H. Eichhorn, A. Adavelli, H.S. Li, and N. Fox, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **397**, 47 (2003).
- [20] M. Gharbia, A. Gharbi, M. Cagnon, and G. Durand, J. Phys. (Paris) **51**, 1355 (1990).
- [21] D.I. Bower, Journal of Polymer Science: Polymer physics Edition **10**, 2135 (1972).
- [22] M. Constant and D. Decoster, The J. Chem. Phys. **76**, 1708 (1982).
- [23] P. Lapersonne, D.I. Bower, and I.M. Ward, Polymer **33**, 1266 (1992).

- [24] H. Matthias, T. Röder, R.B. Wehrspohn, H.-S. Kitzerow, S. Matthias, and S.J. Picken, Appl. Phys. Lett. **87**, 241105 (2005).

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons étudié le comportement de différents cristaux liquides colonnaires déposés en films minces submicroniques. A la vue de leurs futures applications (cellule solaire, polariseur...), il est apparu essentiel de maîtriser leur dépôt en couche mince afin d'obtenir un film mouillant et orienté.

Deux composés ont principalement été étudiés, l'un présentant une phase cristalline liquide colonnaire hexagonale thermodynamiquement stable à température ambiante (Py) et l'autre possédant un comportement plus atypique en fonction de la température (Bp). En effet, nous avons mis en évidence pour le composé à cœur de benzopérylène (Bp) l'existence d'une phase cristalline réentrante entre deux mésophases colonnaires de symétries différentes, dont une hexagonale. La phase cristalline liquide hexagonale de cette molécule est métastable à température ambiante mais peut être conservée plusieurs jours. La symétrie de la phase cristalline et celle de la seconde mésophase sont toujours à l'étude.

Nous nous sommes tout d'abord concentrés sur l'étude du mouillage et de l'ancrage de ces deux cristaux liquides colonnaires, déposés en film mince submicronique. L'idée sous-jacente est de produire un film de CLcol mouillant, à ancrage homéotrope et d'épaisseur convenable pour être utilisé en tant que couche active dans une cellule photovoltaïque organique (épaisseur d'environ 50 nm).

Le premier type d'échantillon étudié est un film de CLcol_h supporté ouvert sur un substrat de silicium. Le résultat principal est que l'ancrage homéotrope peut être obtenu par un refroidissement rapide du composé discotique à partir de sa phase liquide isotrope, pour des épaisseurs de film supérieures à 200 nm. Pour des couches plus minces, une compétition entre ancrage planaire et homéotrope a lieu, et du démouillage apparaît lors du passage en phase liquide isotrope. Ces différentes observations ainsi que le modèle basé sur les tensions de surface développé en 2006, nous ont permis d'acquérir une certaine compréhension des phénomènes contrôlant l'ancrage d'un CLcol_h en film mince supporté ouvert : l'ancrage homéotrope bien que métastable pour ce type d'échantillon, est favorisé cinétiquement, contrairement à l'ancrage planaire qui est thermodynamiquement stable.

Pour des films d'épaisseur inférieure à 200 nm, afin d'éviter l'apparition de démouillage lors du traitement thermique, nous avons mis en place une méthode de traitement de surface des substrats (plasma azote ou UV-ozone), afin d'augmenter leur mouillabilité. Afin de se rapprocher des dispositifs électroniques, ils ont été appliqués à des substrats conducteurs d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Les résultats obtenus montrent que ces méthodes sont efficaces, puisque nous avons réussi à obtenir un film supporté ouvert de CLcol_h mouillant, d'orientation homéotrope et de 50 nm d'épaisseur sur un substrat d'ITO traité par plasma azote. Cette couche mince possède alors toutes les caractéristiques nécessaires pour être incorporée dans une cellule solaire.

Toujours dans l'idée de l'élaboration finale d'une cellule photovoltaïque, nous avons étudié le comportement d'un film de CLcol_h entre une lamelle de verre et une électrode en argent déposée par évaporation sous vide. Le résultat principal est que la couche d'argent se comporte comme une interface solide pour un film organique en phase CLcol_h. Ainsi en montée en température, nous avons mis en évidence une transition d'ancrage du film de CLcol_h déposé par spin-coating, passant d'un ancrage planaire dégénéré à un ancrage homéotrope pour une température inférieure à la température de transition CLcol_h – liquide isotrope ($T_{CLcol-is0}$).

Ces différents résultats sont très encourageants pour la fabrication future d'une cellule photovoltaïque organique à base de CLcol et ouvrent de nombreuses perspectives. Il reste en effet à étudier le dépôt de la seconde couche organique sur la première afin de réaliser une bicouche, puis de déterminer la meilleure stratégie à suivre pour son orientation sachant que le mouillage sur un substrat organique n'est pas favorisé. La technique la plus prometteuse est sans doute le dépôt successif des deux couches de CLcol sans aucun traitement thermique, puis l'évaporation de la couche d'argent. On peut alors espérer que les films organiques présentent une transition d'ancrage (de planaire dégénéré vers l'homéotrope) lors d'un recuit thermique à une température inférieure à leur température de clarification. Il est pour cela nécessaire d'utiliser deux composés à température de clarification similaire. Par cette méthode nous éviterions les problèmes que pourrait occasionner le traitement thermique classique (passage en phase liquide isotrope) pour l'orientation des CLcols en film ouvert, notamment les problèmes de démouillage de la seconde couche sur la première, mais aussi de miscibilité entre composés. Si la méthode de spin-coating est utilisée pour les dépôts organiques, alors l'un des deux composés discotiques devra être soluble en solvant sélectif, pour éviter la dissolution de la première couche lors du dépôt de la seconde. Ainsi, bien que plus lourde à

mettre en œuvre, il pourra s'avérer nécessaire de développer la technique d'évaporation sous vide. De plus, cette méthode présente également l'avantage de produire des couches organiques plus pures (pas de solvant).

Nous nous sommes également intéressés aux propriétés optiques de ces matériaux, encore peu connues. Il a alors été nécessaire de contrôler un autre type d'ancrage des CLcol_hs : l'orientation planaire uniaxe. Cet ancrage a été obtenu en déposant au préalable sur le substrat une couche de Téflon par friction. En effet, le Téflon lève la dégénérescence de l'ancrage planaire d'un film de CLcol_h après dépôt par spin-coating. En contrôlant cette orientation pour un film supporté ouvert de CLcol_h, nous avons déterminé l'ensemble des propriétés optiques de différents cristaux liquides colonnaires sur tout le spectre du visible. Pour cela, les spectres d'absorption parallèle et perpendiculaire à l'axe optique de cet échantillon ont été mesurés, ce qui a permis de calculer le rapport dichroïque du film orienté. De ces mesures d'absorption, le paramètre d'ordre a également pu être évalué, révélant la très grande efficacité de la couche de Téflon pour aligner un CLcol_h. Une organisation des colonnes différente sur la couche de Téflon a été trouvée selon le CLcol_h étudié (soit parallèle soit perpendiculaire à la direction de dépôt du Téflon), qui semble être due à la polarité de la molécule.

La biréfringence de chaque CLcol_h a été déterminée sur l'ensemble du spectre du visible également à partir des spectres d'absorption polarisés. Le signe de cette biréfringence a été caractérisé par des observations conoscopiques et trouvé négatif pour tous les composés étudiés. Les indices optiques complexes des matériaux discotiques ont ensuite été déterminés en fonction de la longueur d'onde : les coefficients d'extinction, $k_e(\lambda)$ et $k_o(\lambda)$, ont été calculés directement à partir des absorptions mesurées sur le film à orientation planaire uniaxe, et les indices de réfraction, $n_e(\lambda)$ et $n_o(\lambda)$, ont été évalués en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

La méthode développée ici n'est pas seulement pertinente pour les cristaux liquides colonnaires, mais peut être étendue à tout matériau uniaxe, présentant une bande d'absorption bien définie dans le visible et pour lequel l'orientation unidirectionnelle peut être contrôlée. Le contrôle de l'ancrage planaire uniaxe associé aux bonnes propriétés dichroïques des matériaux permet d'envisager la fabrication d'un polariseur organique couvrant la totalité du spectre visible en étudiant des mélanges de CLcols.

Par la suite, il serait intéressant de mener une étude poussée sur l'utilisation de l'ellipsométrie sur ces systèmes colonnaires anisotropes afin de déterminer directement leurs

indices de réfraction. Il serait alors nécessaire de modéliser mathématiquement le comportement optique de ces matériaux en fonction de la longueur d'onde (par exemple en utilisant des modèles de type Cauchy...). Les indices optiques complexes anisotropes tirés des spectres d'absorption et de Kramers-Kronig pourraient être alors comparés avec ceux obtenus par ellipsométrie et la précision de chacune des deux méthodes évaluée.

Dans la dernière partie, le démouillage d'un film mince supporté ouvert a été étudié en réalisant un recuit thermique à une température proche mais inférieure à $T_{\text{CLcol-iso}}$. Nous avons montré que lors de ce démouillage, le CLcol_h tendait à former des gouttes anisotropes, de largeur et hauteur caractéristiques. Ces gouttes anisotropes sont des monodomains où les colonnes sont parallèles à leur petit axe. Pendant la formation de ces gouttes, nous avons mis en évidence que le démouillage n'était que partiel, et qu'il restait un film d'épaisseur nanométrique dans les zones démouillées. Ce film, en coexistence avec les gouttes anisotropes CLcol_h , semble être en phase liquide isotrope bien que la température de recuit soit inférieure à la température de clarification. A la fin du recuit thermique, après retour à température ambiante, le film d'épaisseur nanométrique se déstabilise, laissant à son tour apparaître un film dans les zones démouillées. Des études plus approfondies restent à mener sur ces systèmes, notamment afin de déterminer l'ancrage des colonnes à l'intérieure d'une goutte anisotrope, mais aussi l'épaisseur des différents films dans les zones pseudo-démouillées.

Enfin, évoquons pour conclure des perspectives technologiques très attrayantes pour ces cristaux liquides colonnaires. Pour des composés dont les propriétés physico-chimiques seraient parfaitement contrôlées, à savoir le mouillage et l'orientation sur tout type de substrat, des cellules photovoltaïques flexibles et légères pourraient être produites en utilisant un substrat souple, transparent et conducteur comme cathode. Des batteries portatives solaires seraient ainsi disponibles pour les objets électroniques de la vie courante, tels que les téléphones portables, les lecteurs de musique... Il est également facile d'imaginer la production de modules photovoltaïques à base de molécules cristallines liquides colonnaires transparentes dans le visible. Ces cellules pourraient être intercalées dans toutes surfaces vitrées. L'économie d'énergie sur des façades entières d'immeuble serait alors conséquente.

Résumé : Cette thèse est consacrée à l'étude de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires sur un substrat solide. Ces matériaux, capables de s'auto-organiser en de larges domaines orientés, sont généralement obtenus à partir de molécules discotiques dérivées de colorants aromatiques. Ces différentes caractéristiques, associées à une bonne mobilité de charges, permettent d'envisager l'utilisation des cristaux liquides colonnaires en film mince dans des dispositifs photovoltaïques. Afin de bénéficier de leurs bonnes propriétés optoélectroniques, les cristaux liquides colonnaires doivent être déposés en film mouillant, d'épaisseur inférieure à 100 nm, et leur orientation contrôlée. Ainsi, pour des applications photovoltaïques, un alignement homéotrope (colonnes normales au substrat) est requis. Inversement, l'orientation planaire uniaxe (colonnes parallèles au substrat), est quant à elle requise pour une utilisation de ces composés dans les polariseurs ou dans les transistors organiques à effet de champ.

Dans ce travail, différentes méthodes permettant de contrôler l'alignement de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires ont été développées, permettant d'obtenir aussi bien un ancrage homéotrope par traitement thermique spécifique, qu'un ancrage planaire uniaxe par dépôt préalable d'une couche de téflon. Le contrôle de l'orientation a ainsi permis d'une part de produire un film mince ($e \approx 50$ nm) mouillant en ancrage homéotrope ouvrant la voie vers des cellules solaires organiques efficaces, et d'autre part de déterminer l'ensemble des propriétés optiques (indices complexes anisotropes) de ces matériaux cristallins liquides colonnaires. La dynamique du démouillage et l'état d'équilibre d'un film mince ouvert de cristal liquide colonnaire ont également été étudiés. Les résultats expérimentaux révèlent la formation de gouttelettes anisotropes et la présence d'un film nanométrique lors du démouillage de ce film mince.

Mots clés : Cristal liquide colonnaire, molécule discotique, ancrage homéotrope/planaire, traitements de surface, démouillage, indices optiques anisotropes (indice de réfraction, coefficient d'extinction).

Abstract : This thesis deals with columnar liquid crystal studied in the geometry of open supported thin films. Columnar liquid crystals are usually made of disk-shaped molecules derived from aromatic dyes. They are efficient charge transporters with the added capacity to self-assemble in large oriented domains. Consequently, such materials may be used in photovoltaic devices. In order to benefit from their good uniaxial charge mobility, their organization has to be controlled in uniform oriented thin films in the range of thicknesses of typically 100 nm. Homeotropic alignment (columns normal to the interface) is required for solar cells whereas uniaxial planar anchoring (columns parallel to the interface) is needed for applications such as polarizers or organic field effect transistor.

Different methods to monitor the alignment in open thin films have been developed in this work, which make possible to achieve either homeotropic anchoring by a specific thermal treatment, or uniaxial planar orientation using a Teflon layer. Based on these orientation skills, a uniform ultra-thin film, free of dewetting and homeotropically oriented, is achieved (down to 50 nm thick) opening the way towards efficient solar cells, and a complete study of the optical properties has been performed (with the determination of the anisotropic complex indices) for different columnar liquid crystals. The dynamics of dewetting and the equilibrium state of a thin supported film have also been investigated. Experimental results show the formation of anisotropic droplets and reveal a nanometric film during dewetting.

Keywords: Columnar liquid crystal, discotic molecule, homeotropic/planar anchoring, surface treatment, dewetting, anisotropic optical indices (refractive index, extinction coefficient).

2008

Mouillage et orientation d'un film mince de cristal liquide colonnaire

Emilie CHARLET