THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ET
DE L'UNIVERSITÉ LAVAL

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE, DE GÉNIE PHYSIQUE ET D'OPTIQUE

Par **Alexis MAILLARD**

Structuration des propriétés électriques d'une surface vitreuse appliquée au contrôle de l'orientation d'une mésophase nématique

Sous la direction de : **Marc DUSSAUZE**
Co-directeur : **Tigran GALSTIAN**

Soutenue le 18 décembre 2024

Membres du jury :

M. Jean-René DUCLERE	Professeur	Université de Limoges	Président
Mme. Andréa PIARRISTEGUY	Professeur	Université de Montpellier	Rapporteur
Mme. Alice BERTHELOT	Maitre de conférence	Université Lyon 1	Examinatrice
M. Younès MESSADDEQ	Professeur	Université Laval	Examinateur
M. Vincent RODRIGUEZ	Professeur	Université de Bordeaux	Invité
M. Marc DUSSAUZE	Directeur de recherche	Université de Bordeaux	Directeur
M. Tigran GALSTIAN	Professeur	Université Laval	Directeur

Résumé

Les travaux de cette thèse se sont axés sur le développement d'un système photonique hybride regroupant un nouveau matériau vitreux possédant une fonction électrique de surface et une mésophase nématique de cristaux liquides.

Principal élément du système hybride, le matériau fonctionnalisé est un verre commercial sodo-calcique dont le potentiel électrique de surface est structuré via un traitement de polarisation thermoélectrique assisté par plasma. Par la suite, un système photonique simple ; une cellule à cristaux liquides, est fabriquée en utilisant le substrat vitreux fonctionnalisé. La mise en contact de ces deux matériaux induit une structuration du cristal liquide dont l'origine n'est pas connue. L'objectif est donc de mieux comprendre l'origine de ce phénomène d'alignement au contact des verres polarisés, pour cela une démarche générale de caractérisation multimodale du système est effectuée. Celle-ci se décompose en deux axes principaux :

— L'étude de la structure et des propriétés électriques de surface du verre fonctionnalisé
— L'étude de l'organisation et de la dynamique des molécules au contact du substrat polarisé

Le premier axe est réalisé en menant une analyse spectroscopique poussée sur le substrat fonctionnalisé. Des techniques de microscopie en génération de second harmonique polarisée, microscopie Raman polarisée et une analyse de composition par micro-sonde électronique permettent d'établir un lien clair entre la fonction électrique du matériau et sa structure atomique. Le deuxième axe sur l'organisation des molécules est réalisé en utilisant des techniques de microscopie en lumière polarisée et de spectroscopie Raman polarisée permettant de mesurer l'orientation des molécules.

Les premiers travaux effectués dans la thèse ont visé à reproduire des résultats obtenus précédemment sur des systèmes similaires, puis à augmenter la taille des structures obtenues lors de la mise en contact des cristaux liquides avec le substrat. Dans ce cadre le verre a été traité avec une électrode sous forme de grille micro-structurée. Les résultats montrent que la fonction électrique obtenue est contrôlable en position et en orientation. Les cristaux liquides s'alignent suivant la fonction électrique en formant des motifs triangulaires avec un degré d'alignement similaire pour des tailles de motifs variant d'un ordre de grandeur.

Dans un deuxième temps, l'étude de la structure du verre polé montre un lien fort entre l'apparition d'une charge d'espace planaire et la production de plasma pendant le traitement. L'origine de la charge d'espace est d'ailleurs discutée sur la base des mesures Raman. Finalement, la conception de cellule dynamiques In-plane-Switching (IPS) permet de caractériser la dynamique de réalignement des cristaux liquides et par comparaison avec une cellule de référence fabriquée à partir de substrats commerciaux de quantifier l'énergie d'ancrage des cristaux liquides sur la surface de verre polarisée.

Table des matières

Résumé **iii**

Table des matières **iv**

Table des figures **viii**

Liste des tableaux **xvii**

Remerciements **xix**

Introduction générale **1**

1 Revue de littérature **5**
1.1 Le verre . . . 5
1.1.1 Qu'est-ce qu'un verre ? . . . 5
1.1.2 La transition vitreuse . . . 6
1.1.3 Les différentes familles de verre . . . 7
1.1.4 Arrangement atomique des verres d'oxydes . . . 8
1.1.5 Structure des verres silicates . . . 9
1.1.6 Verre silicate sodocalcique . . . 10
1.2 Propriétés électriques de surface . . . 11
1.2.1 Électrification d'une surface . . . 11
1.2.1.1 Nanoxérographie . . . 12
1.2.2 Polarisation corona . . . 13
1.2.3 Polarisation thermique du verre . . . 14
1.2.3.1 Propriétés d'optiques non linéaire des matériaux polés . . . 15
1.2.3.2 Mécanismes de séparation de charges dans les verres ioniques 16
1.2.3.3 Structuration du potentiel de surface par poling thermique . 18
1.3 Les cristaux liquides . . . 22
1.3.1 Cristaux liquides thermotropes . . . 22
1.3.2 Propriétés électro-optiques de la mésophase nématique . . . 23
1.3.3 Distortion de l'alignement dans les cristaux liquides . . . 25
1.3.4 Effet des distorsions à la surface : Notion d'énergie d'ancrage . . . 26
1.3.5 Modulateur spatial de lumière (SLM) . . . 28
1.3.6 Techniques d'alignement des cristaux liquides . . . 28

2 Méthodologie **41**
2.1 Poling thermo-électrique . . . 42
2.1.1 Mise en œuvre . . . 42
2.1.1.1 Déroulement d'une expérience de poling . . . 43
2.1.2 Forme de l'électrode . . . 44
2.1.2.1 Configuration poling planaire assisté par plasma . . . 44

2.1.2.2 Configuration grille . . . 44
2.1.2.3 Configuration de poling filaire . . . 46
2.1.3 Suivi du plasma pendant le poling . . . 48
2.2 Cellules à cristaux liquides . . . 49
2.2.1 Alignements des molécules . . . 49
2.2.2 Conception d'une cellule à cristaux liquides . . . 50
2.2.3 Cellules dynamiques . . . 51
2.2.3.1 Transition In-Plane Switching . . . 52
2.2.3.2 Conception d'une cellule dynamique . . . 52
2.2.3.3 Électrodes en ITO . . . 53
2.2.4 Photolithographie . . . 53
2.3 Mesures de génération de second harmonique . . . 56
2.3.1 Principe théorique : Réponse optique du second ordre . . . 56
2.3.2 Microscopie de génération de second-harmonique . . . 57
2.4 Micro-spectroscopie Raman . . . 61
2.4.1 Principe théorique . . . 61
2.4.1.1 Imagerie hyperspectrale . . . 62
2.4.1.2 Volume sondé . . . 63
2.4.2 Montage experimental . . . 64
2.4.3 Caractérisation de l'orientation des cristaux liquides par fonction de distribution d'orientation . . . 65
2.5 Spectroscopie des rayons-X à dispersion d'énergie . . . 70
2.5.1 Principe de la mesure . . . 70
2.5.1.1 Interactions dans le volume . . . 70
2.5.2 Montage expérimental . . . 72
2.6 Microscopie en lumière polarisée . . . 73
2.6.1 Notions théoriques sur la lumière polarisée . . . 73
2.6.2 Représentation matricielle de la polarisation . . . 74
2.6.3 Représentation matricielle des éléments de polarisation . . . 75
2.6.4 Élément de rotation . . . 76
2.6.5 Cascade d'éléments de polarisation . . . 76
2.6.6 Application à une cellule à cristaux liquides IPS . . . 77
2.6.7 Principe de la mesure . . . 78
2.6.8 Montage expérimentaux . . . 78
2.6.8.1 Mesure avec une photo-diode . . . 78
2.6.8.2 Mesure avec une caméra . . . 79

3 Structuration du potentiel de surface par poling thermique assisté par plasma : Effet de la taille de l'électrode sur l'alignement de cristaux liquides 83
3.1 Méthodologie . . . 84
3.1.1 Choix des électrodes . . . 84
3.1.2 Démarche générale . . . 85
3.1.3 Cellule à cristaux liquides hybride : choix d'un substrat homéotrope . 85
3.2 Poling des échantillons vitreux . . . 86
3.2.1 Électrode de 40 µm . . . 86
3.2.2 Électrode de 340µm . . . 87
3.3 Étude de la fonction électrique en microscopie de génération de second harmonique polarisée . . . 87
3.3.1 Électrode de 40µm . . . 88
3.3.2 Électrode de 340µm . . . 88
3.3.3 Interprétation . . . 90
3.4 Caractérisation de l'orientation des cristaux-liquides au contact du verre polé 91

3.4.1 Microscopie en polarisation . . . 91
3.4.2 Micro-spectroscopie Raman . . . 93
3.5 Une mesure qualitative de l'alignement : La fonction de distribution d'orientation . . . 98
3.5.1 Rappels théoriques . . . 98
3.5.2 Caractérisation de l'orientation en spectroscopie Raman polarisée . . . 99
3.6 Discussion . . . 103
3.7 Conclusion . . . 105

4 Caractérisation multimodale de verres polés via poling filaire 109
4.1 Introduction . . . 109
4.2 Méthodologie . . . 109
4.2.1 Choix de la configuration . . . 109
4.2.2 Influence du substrat supérieur . . . 110
4.2.3 Démarche et liste des échantillons . . . 111
4.3 Étude de l'émission du plasma pendant le poling . . . 113
4.3.1 Intensité lumineuse et courant . . . 113
4.3.2 Apparition d'un seuil de tension sur le régime du plasma . . . 117
4.3.3 Discussion sur la production de plasma et l'effet de la tension . . . 119
4.3.4 Conclusion . . . 119
4.4 Analyse de la fonction électrique du verre polé par microscopie GSH polarisée 121
4.4.1 Substrat supérieur en silice vitreuse . . . 121
4.4.2 Substrat supérieur en verre sodocalcique . . . 121
4.4.3 Pas de substrat supérieur . . . 124
4.4.4 Interprétation des résultats . . . 125
4.5 Analyse de la structure du verre par micro-spectroscopie Raman . . . 127
4.5.1 Spectre Raman d'un verre silicate sodocalcique : Effet du poling . . . 127
4.5.2 Méthodologie de l'analyse . . . 130
4.5.3 Substrat supérieur en silice vitreuse . . . 130
4.5.4 Substrat supérieur en verre sodocalcique . . . 131
4.5.5 Pas de substrat supérieur . . . 132
4.5.6 Interprétation . . . 133
4.5.7 Conclusion . . . 134
4.6 Caractérisation de la composition vitreuse de la zone polée par micro-sonde électronique . . . 135
4.7 Discussion : Corrélation spatiale de l'émission de plasma, de la microscopie GSH polarisée et de la micro-spectroscopie Raman . . . 138
4.7.1 Plasma et extension de l'électrode . . . 138
4.7.2 Structure vitreuse et potentiel de surface . . . 141
4.7.3 Conclusion du chapitre . . . 144

5 Étude statique et dynamique du comportement d'un cristal liquide au contact du verre polé 147
5.1 Introduction . . . 147
5.2 Méthodologie(s) . . . 148
5.2.1 Étude statique . . . 148
5.2.2 Étude dynamique . . . 150
5.3 Mesure de l'alignement du cristal liquide 6-CB au contact du verre polé observé par microscopie optique en polarisation . . . 153
5.3.1 Influence de la tension de poling et du substrat supérieur sur la distance de réorientation . . . 153
5.3.2 Réorientation des molécules au-delà d'un seuil de tension de poling . 158

5.4 Caractérisation de l'orientation du cristal liquide par micro-spectroscopie Raman polarisée 161
5.4.1 Détermination de l'alignement par spectroscopie Raman polarisée . . 161
5.4.2 Calculs des distributions d'orientation 167
5.5 Conclusion sur l'alignement des molécules au repos 171
5.6 Caractérisation par microscopie en lumière polarisée du comportement dynamique du cristal liquide au contact du verre polé 172
5.6.1 Rappels sur l'interaction entre une cellule IPS et la lumière polarisé . 172
5.6.2 Calibration du montage optique et de la cellule IPS par microscopie de polarisation 173
5.6.3 Mesures comparatives du temps caractéristique de réorientation τ . . 177
5.6.4 Évolution de τ sur des temps longs : Mesures de cyclage 180
5.7 Discussion sur l'interaction cristal liquide-verre polé 181
5.8 Conclusion 183

Conclusion générale **187**

Table des figures

1.1 Comparaison de la structure 2D d'un quartz et d'un verre de silice observé en microscopie électronique en transmission. Extrait de [5] 6

1.2 Schéma de base des entités Q^n. Reproduit à partir de [9] 10

1.3 A gauche une image KFM du potentiel de surface d'un motif de charges représentant les limites de la France. La moitié gauche est chargée positivement, la moitié droite est chargée négativement. A droite l'image de la topographie mesurée en AFM accompagné d'une image optique en champ clair, montrant le collage sélectif des nanoparticules à la surface en fonction de leur charge. Figure issue de [18] 13

1.4 A gauche le schéma d'une expérience de poling planaire. A droite la courbe de température associée à l'expérience. La zone hachurée correspond à l'application d'un champ électrique une fois que la température maximale est atteinte. A noter que généralement, le champ électrique est également appliqué de manière progressive. 14

1.5 Spectres en transmission IR d'un verre sodocalcique soda-lime neutre et du même verre polé en sous air (anode non-bloquante). On observe une augmentation de l'absorption à 3530 cm^{-1}, caractéristique de l'élongation d'une terminaison $-OH$ d'un groupe silanol. Extrait de [43] 17

1.6 Comparaison des profils de différentes mesures suivant l'épaisseur du verre. La surface de l'échantillon polé correspond à la coordonnée 0. À gauche les profils de composition en cations sodium et potassium avec le profil d'intensité non-linéaire. À droite, les profils d'intensité Raman du tetroxide de diazote, de l'ion nitrosium et du groupement $-OH$ injectés plusieurs micromètres dans le verre. 18

1.7 Illustration du lien entre potentiel de surface et propriétés non linéaire ; **(a)** Schéma du modèle de distribution de charges réalisé ; **(b)** Potentiel de surface calculé à partir des distributions de charges ; **(c)** Modélisation du champ électrique selon **z** ; **(d)** Modélisation du champ électrique selon **y** ; **(e)** Comparaison qualitative des profils d'intensité mesurés (haut) et issus de la modélisation du champ électrique (bas) ; Dussauze et al. [50] 19

1.8 À gauche, topographie de l'échantillon polé ; À droite, potentiel de surface mesuré par KPFM. Alvarado et al. [52] 20

1.9 Représentation schématique des différentes mésophases des cristaux liquides. Le directeur (pour les phases nématique et smectique A) est représenté par la flèche. Le groupe de symétrie est également indiqué. Extrait de Davis et Goodby [58] 22

1.10 Ellipsoïdes d'indices et les différents indices perçus par un faisceau de lumière incident ; **(1)** Représentation géométrique de l'ellipsoïde dans son référentiel, les valeurs n_a, n_b, n_c sont les différents indices ; **(2)** Ellipse des indices perçus par un faisceau se propageant selon l'axe **y**, les valeurs n_e et n_o sont dans le cas d'une polarisation linéaire à 45° de l'axe **z** ; **(3)** Même chose avec un angle θ, la valeurs de n_e est perçue différemment ; **(4)** Propagation selon **z**, ici $n_e(\theta) = n_o$ 24

1.11 Déformations élémentaires d'un cristal liquide 25

1.12 À gauche, schéma de la configuration de twist étudiée ; À droite, schéma représentant l'évolution de l'angle de twist θ entre le bulk et la surface du substrat. Proche de la surface, la variation de θ n'est plus constante. La distance a est l'épaisseur ou ce phénomène a lieu. La longueur d'extrapolation b est la distance théorique nécessaire pour que le twist soit complet avec une variation de θ constante. Reproduit de l'ouvrage [60] 27

1.13 Représentation schématique d'un SLM à cristaux liquides sur silicium (LCoS), l'application progressive d'un champ électrique **E** de plus en plus fort (de gauche à droite) modifie l'orientation du directeur de la phase nématique. Rosales-Guzmán et Forbes [61] 28

1.14 **a)** Schéma d'un processus de brossage mécanique du polyimide ; **b)** Réorientation préférentiel des groupes phényls du polyimide selon l'axe de brossage $\vec{x}$; Extrait de [62] 29

1.15 Illustration schématique des techniques de soft lithographie, extrait de [76] . 30

1.16 A gauche, processus de photo-polymérisation LPP, la réaction de polymérisation se fait préférentiellement selon l'orientation de la polarisation de la lumière incidente, en conséquence le polymère suit une structure anisotrope dont l'axe principal est dénoté par la flèche rouge. A droite, images d'un échantillon bi-stable entre polariseurs parallèles (Image A) et polariseurs croisés (Image B). Les carrés sont alignés suivant un alignement twisté, le reste est aligné de façon parallèle. Extrait de [67]. 31

1.17 Photo-polymérisation par balayage. (**A**) Processus SWaP représenté schématiquement. Les molécules se réorientent et polymérisent suivant la direction de balayage du faisceau lumineux (**B & C**) Exemples de motifs générés par cette technique, en haut sont montré les direction de balayage du faisceau lumineux, en bas les images en microscopie de polarisation des cellules à cristaux liquides utilisant les substrats fonctionnalisés. Extrait de [72] 32

1.18 Image en microscopie de polarisation des micro-structures obtenues en mettant en contact des cristaux liquides et une surface fonctionnalisée électriquement par poling. Extrait de [56] 33

2.1 Représentation détaillée de la cellule de poling thermique 43

2.2 Schéma d'une expérience de poling sans contact. L'image insérée à droite montre la cellule de poling pendant l'expérience, l'émission de plasma est visible par la lumière bleue/violette émise. 45

2.3 Schéma de la configuration de poling grille. L'image **a)** montre l'empilement réalisé dans la cellule de poling avec une anode en forme de grille. L'image **b)** représente la surface de l'échantillon vitreux après le poling, mettant en évidence les zones en contact avec l'anode et celle exposées au gaz de la cellule. Figures extraites de [1] 45

2.4 Configuration d'électrode structurée sous forme de couche mince conductrice. **a)** Représentation de l'empilement de poling avec une emphase sur les zones homogènes non structurées et les zones structurées avec ablation d'une partie de la couche mince ; **b)** Lignes de champ sous l'anode. L'apparition de composantes latérales du champ électrique est visible au niveau de la zone structurée. Figure extraite de [6] 47
2.5 **a)** Schéma de la configuration de poling filaire ; **b)** Photo de la cellule de poling avec les électrodes filaires de 80µm de diamètre posées sur l'échantillon (avant poling) ; **c)** Photo de la cellule de poling pendant la fonctionnalisation de l'échantillon en configuration filaire, du plasma entoure les fils et s'étend sur la surface, la teinte verte est due à la lumière émise par l'affichage LCD du thermocouple. 47
2.6 **a)** Montage utilisé pour filmer l'émission de plasma pendant le poling. La cellule de poling se trouve en **1)**, l'objectif 20x est en **2)** et l'appareil photo se trouve en **3)** ; **b)** Prise de vue de l'anode filaire avec l'appareil photo et l'objectif de microscope. 48
2.7 Les deux types d'alignement atteignables avec une couche mince de polyimide. 49
2.8 Processus de fabrication d'une cellule à cristaux liquides ; **a)** Vue en coupe d'une cellule ; **b)** Les différents alignements planaire et homéotrope présent dans les cellules. 51
2.9 Vue en coupe d'une cellule à cristaux liquides dynamiques. Les deux substrats en ITO sont connectés à une source de tension alternative. **a)** Schéma représentant la cellule au repos **b)** Image représentant la cellule soumise à un champ électrique 53
2.10 Image du masque réalisé pour produire une électrode interdigitée par photolithographie 54
2.11 Résumé de la procédure de photolithographie sur couche mince pour la réalisation d'électrode en ITO. 55
2.12 Montage du microscope à génération de second harmonique en polarisation 58
2.13 Les différentes combinaisons de polarisation envoyées sur l'échantillon et leur analyse. Pour chaque combinaison **(bc)** en notation de Porto, l'orientation des photons incidents et émis est précisée, ainsi que le terme du tenseur $\chi^{(2)}$ associé. Ce schéma ne tient pas compte des possibles équivalences entre les éléments du tenseurs des différents groupes d'espaces 60
2.14 Diagramme énergétique des processus de diffusions élastiques et inélastiques intervenant dans le cadre de la spectroscopie Raman. La diffusion Stokes (en vert) excite les molécules à des niveaux d'énergie vibrationelle supérieur, tandis que la diffusion anti-Stokes (en orange) requière que les états vibrationnels supérieurs soient déjà occupés. 62
2.15 Principe de l'imagerie Raman hyper-spectrale 63
2.16 Montage du micro-spectroscope confocal Raman 64
2.17 Combinaisons des états de polarisation en spectroscopie Raman vu selon l'axe de propagation du faisceau laser. La polarisation incidente est indiqué par la double flèche pleine, la polarisation d'analyse est indiquée par la double flèche pointillée. 65
2.18 Spectre Raman du **6-CB**. Le pic à 2230$cm^{-}1$ correspond à la vibration d'élongation du groupe nitrile. La structure chimique du cristal liquide est montrée à droite du spectre. 66
2.19 Schéma montrant la molécule dans le référentiel du laboratoire. Les trois angles d'Euler (θ, φ, ψ) permettent de relier le référentiel moléculaire attaché à la molécule à celui du laboratoire. 67

2.20 Dessin schématique de la forme et de la taille du volume excité dans un minerai silicate d'une densité d'environ $3g.cm^{-3}$ pour trois sondes d'énergies 15, 20 et 30 keV. Les différentes régions d'excitations des éléments Si, Fe et Zr sont précisées. Schéma extrait de [14]. 71
2.21 Orientation des différentes couches planaires dans une cellule twist par rapport à la propagation de la lumière. L'angle de twist est de 90° dans ce schéma. Extrait de Saleh et Teich [15] 77
2.22 Montage de microscopie en polarisation mis au point à l'ISM 78
2.23 Montage de microscopie en polarisation mis au point au COPL 80

3.1 Photo prise au microscope de la grille de 340µm utilisée comme électrode . . 84
3.2 **(a)** Image de l'anode en forme de grille ; **(b)** Image du plasma autour de l'anode pendant le poling, réalisée en sommant les images d'un film de 1 minute ; **(c)** Courant électrique mesuré et intensité lumineuse du plasma pendant le poling en fonction du temps. La pente initiale de la tension est de 280V/min, pour une valeur cible de 1400V atteinte en 300 secondes. L'encart montre un spectre du plasma émis pendant le poling sur l'intervalle 300-450nm. Extrait de [1] 86
3.3 **a)** Courbes de courant et de tension de l'échantillon polé analysé ; **b)** Photo de la surface de l'échantillon après le poling, centrée sur le carré de la grille analysé en µ-GSH ; **c)** Photo du plasma autour de la grille de 340µm pendant le poling 87
3.4 Cartographie de l'échantillon en microscopie de génération de second harmonique polarisée. Les combinaisons de polarisation correspondantes sont indiquées pour chaque cartographie avec en premier la polarisation du laser et en second la polarisation d'analyse. Sous les cartographies est indiqué l'orientation des axes, avec une photo de la surface de l'échantillon. Le carré en pointillé rouge indique la zone imagée sur l'échantillon 88
3.5 Cartographie de la fonction électrique de surface de l'échantillon polé avec un grille. Les combinaisons de polarisation sont indiquées sur les cartographies. L'échelle en micromètre est indiquée sur les axes x et y 89
3.6 **(a)** Images en microscopie de polarisation de la cellule à cristaux liquides formée avec le substrat polé pour trois angles de 0°, 22.5° et 45°. Les polariseurs, indiqués par les flèches rouges, sont croisés à 90°. Figure extraite de [1] 92
3.7 Images d'une zone d'orientation des cristaux liquides au microscope à polarisation. Le carré pointillé rouge correspond a une maille de la grille. L'échantillon est montré ici entre polariseurs croisés pour trois angles d'orientation différents, cet angle est mesuré par rapport à l'axe vertical de l'échantillon. . 92
3.8 Cartographies de l'intensité Raman polarisée de la bande correspondant a la vibration d'élongation du groupe fonctionnel cyanobiphenyl C≡N du cristal liquide. Quatres combinaisons de polarisation **HH**, **VV**, **HV** et **VH** sont montrées. 94
3.9 Cartographies Raman de la zone d'orientation des cristaux liquides créée au sein d'une maille du motif d'impression en grille sur le verre polé. Le pic intégré est celui de la liaison C≡N. L'état de polarisation incident et d'analyse est indiqué en haut à gauche de chaque cartographie. 95
3.10 Cartographies de l'intensité Raman polarisée de la bande correspondant a la vibration d'élongation du groupe fonctionnel carbonitrile C≡N du cristal liquide. Les cartographies représentent la somme des quatres mesures effectuées (I_{tot}) et le ratio d'intensité entre la mesure VV et HH ($I_{VV/HH}$) . . 96
3.11 Cartographies de l'intensité totale Raman I_{tot} et du ratio $R_{\mathbf{VV/HH}}$ 97

3.12 Fonction de distribution d'orientation calculées en 4 points de l'échantillon. Chaque fonction tracée est associée par un symbole à sa position sur la cartographie. 99
3.13 Fonctions de distribution d'orientation de la liaison C≡N du cristal liquide. La fonction est calculée pour différentes zone de l'échantillon identifiées par un symbole. La cartographie affichée est celle de la combinaison de polarisation **VV**. 100
3.14 Domaine d'existence des distributions d'orientation 102
3.15 Comparaisons des distributions d'orientations planaires des cellules LC-40 et LC-340. Les bandes d'erreur correspondent à ± un écart-type. 103
3.16 Comparaison des cartographies Raman obtenues pour les deux tailles de grille. Les dimensions sont ajustées de telle sorte que les deux cartographies soient à la même échelle. 104

4.1 **a)** Schéma des trois configurations de poling filaire étudiées : *a.1)* Pas de couvercle, *a.2)* Couvercle en silice vitreuse, *a.3)* Couvercle en verre sodalime ; **b)** Photo du système de poling dans la cellule avant traitement ; **c)** Zoom sur l'anode filaire (objectif 20x) 110
4.2 Échantillon 15-QZ : Poling réalisé à 1500V avec un couvercle en silice vitreuse : **a)** Comparaison des courbes de courant (courbe noire) et d'intensité lumineuse maximale du plasma (courbe bleue) pendant le poling ; **b)** Profils d'intensité le long du fil. L'anode filaire est centrée en 0. La courbe bleue correspond au profil d'intensité maximale, la courbe rouge est le profil d'intensité moyen ; **c)** Photo de l'émission plasma autour du fil 114
4.3 Échantillon 15-SL :Poling réalisé à 1500V avec un couvercle en soda-lime : **a)** Comparaison des courbes de courant (courbe noire) et d'intensité lumineuse maximale du plasma (courbe bleue) pendant le poling ; **b)** Profils d'intensité le long du fil, correspondant à une moyenne suivant l'axe **y**. La courbe bleue correspond au profil d'intensité maximale, la courbe rouge est le profil d'intensité moyen ; **c)** Photo de l'émission plasma autour du fil 114
4.4 Échantillon 15-PC : Poling réalisé à 1500V sans couvercle : **a)** Comparaison des courbes de courant (courbe noire) et d'intensité lumineuse maximale du plasma (courbe bleue) pendant le poling ; **b)** Profils d'intensité le long du fil, correspondant à une moyenne suivant l'axe **y**. La courbe bleue correspond au profil d'intensité maximale, la courbe rouge est le profil d'intensité moyen ; **c)** Photo de l'émission plasma autour du fil 115
4.5 Évolution du profil d'intensité du plasma autour du fil en fonction du temps de poling. L'axe vertical représente les coordonnées en **x**, l'axe horizontal est le temps de poling. L'échelle de couleur associée représente l'intensité du plasma pour une position **x** à un temps donné ; **a)** 15-QZ ; **b)** 15-PC ; **c)** 15-SL 116
4.6 Échantillon 18-QZ : Poling réalisé à 1800V avec un couvercle en silice vitreuse : **a)** Photo de l'émission plasma autour des fils ; **b)** Comparaison des courbes de courant (noire) et d'intensité lumineuse (bleue) pendant le poling filaire. 117
4.7 Échantillon 18-SL : Poling réalisé à 1800V avec un couvercle en verre sodalime : **a)** Photo de l'émission plasma autour des fils ; **b)** Comparaison des courbes de courant (noire) et d'intensité lumineuse (bleue) pendant le poling filaire. 118
4.8 Échantillon 18-PC : Poling réalisé à 1800V sans couvercle : **a)** Photo de l'émission plasma autour des fils ; **b)** Comparaison des courbes de courant (noire) et d'intensité lumineuse (bleue) pendant le poling filaire. 118

4.9 Cartographies de la fonction électrique de l'échantillon 14-QZ. La combinaison de polarisation étudiée est indiquée en haut (lettres) et en bas (doubles flèches) à droite de chaque cartographie. L'échelle de couleur est partagée par les combinaisons parallèles, également pour les combinaisons croisées. Le profil moyen selon l'axe **y** est présenté sous chacune des cartographies sans ajustement d'échelle. 122
4.10 Cartographies de la fonction électrique de l'échantillon 15-SL. La combinaison de polarisation étudiée est indiquée en haut (lettres) et en bas (doubles flèches) à droite de chaque cartographie. L'échelle de couleur est partagée par les combinaisons parallèles, également pour les combinaisons croisées. Le profil moyen selon l'axe **y** est présenté sous chacune des cartographies sans ajustement d'échelle. 123
4.11 Cartographies de la fonction électrique de l'échantillon 15-PC. La combinaison de polarisation étudiée est indiquée en haut (lettres) et en bas (doubles flèches) à droite de chaque cartographie. L'échelle de couleur est partagée par les combinaisons parallèles, également pour les combinaisons croisées. Le profil moyen selon l'axe **y** est présenté sous chacune des cartographies sans ajustement d'échelle. 124
4.12 Spectre Raman ($\lambda = 532$nm) d'un verre silicate sodocalcique, également appelé soda-lime. Les 3 bandes d'intérêt, notées **(1)**$[850-1200]cm^{-1}$, **(2)**$[500-650]cm^{-1}$ et **(3)**$[350-500]cm^{-1}$ sont mises en avant par différentes zones de couleur. 128
4.13 Spectres et cartographies Raman de l'échantillon 15-QZ. L'origine 0 en **x** correspond à la zone de contact entre le verre et l'anode filaire ; **(a)** Balayage suivant la direction **x** des spectres Raman mesurés en surface. Les différentes bandes et pic étudiés sont surlignés en couleur. La coordonnée **x** associée est indiqué à droite du spectre ; **(b)** Cartographie des Q^3 ; **(c)** Cartographie du ratio **(3)**/**(2)** ; **(d)** Cartographie de l'oxygène moléculaire 131
4.14 Spectres et cartographies Raman de l'échantillon 15-SL. L'origine 0 en **x** correspond à la zone de contact entre le verre et l'anode filaire ; **(a)** Balayage suivant la direction **x** des spectres Raman mesurés en surface. Les différentes bandes et pic étudiés sont surlignés en couleur. La coordonnée **x** associée est indiqué à droite du spectre ; **(b)** Cartographie des Q^3 ; **(c)** Cartographie du ratio **(3)**/**(2)** ; **(d)** Cartographie de l'oxygène moléculaire 132
4.15 Spectres et cartographies Raman de l'échantillon 15-PC. L'origine 0 en **x** correspond à la zone de contact entre le verre et l'anode filaire ; **(a)** Balayage suivant la direction **x** des spectres Raman mesurés en surface. Les différentes bandes et pic étudiés sont surlignés en couleur. La coordonnée **x** associée est indiqué à droite du spectre ; **(b)** Cartographie des Q^3 ; **(c)** Cartographie du ratio **(3)**/**(2)** ; **(d)** Cartographie de l'oxygène moléculaire 133
4.16 Mesures de la composition vitreuse d'un verre polé par anode filaire, résolution de 2.5µm, l'énergie du faisceau d'électrons en keV est indiqué en légende, la ligne pointillé correspond au positionnement de l'anode filaire pendant le traitement de poling thermique. Les éléments mesurés sont les suivants : **(a)** Sodium ; **(b)** Calcium ; **(c)** Magnésium ; **(d)** Oxygène 136
4.17 Comparaison du profil Raman de la cartographie Q^3 et du profil d'intensité $Imax$ du plasma pour l'échantillon 15-PC. La zone orangée correspond au projeté vertical de l'anode filaire, d'un diamètre de 80µm. 139
4.18 **a)** Courbes de courant et d'intensité lumineuse du plasma émis pendant le poling thermique (échantillon n°4) ; **b)** Zoom sur la première phase du poling, avec l'apparition d'un courant sans émission lumineuse 140

4.19 Comparaison des profils obtenus pour l'échantillon 15-SL à gauche et 15-PC à droite 143

5.1 Schéma en perspective et en coupe d'une cellule à cristaux liquides statique. En bas, photo d'une cellule dynamique de 2.5cm par 2.5cm afin de montrer les dimensions réelles de l'objet. 148

5.2 **a)** Cellule hybride IPS au repos ; **b)** Cellule hybride IPS déformée lors de l'application d'un champ électrique sur le substrat inférieur ; **c)** Photo d'une cellule hybride avec les fils de connexion ; **d)** Schéma du montage de microscopie en polarisation. La position de la cellule à cristaux liquides est indiquée. 151

5.3 Série de cellules hybrides réalisées sur des verres polés avec un couvercle en silice vitreuse. Échantillons placés entre polariseurs croisés. La tension est indiquée en haut à gauche de chaque série. La barre d'échelle est de 400 µm. 153

5.4 Série de cellules hybrides réalisées sur des verres polés avec un couvercle en verre soda-lime. Échantillons placés entre polariseurs croisés. La tension est indiquée en haut à gauche de chaque série. La barre d'échelle est de 400 µm. À noter que l'échantillon polé à 1400V était placé entre polariseurs croisés tournés à 45°, ce qui revient à dire que l'échantillon est analysé sur une rotation de -45° à 45°. 154

5.5 Série de cellules hybrides réalisées sur des verres polés sans barrière. Échantillons placés entre polariseurs croisés. La tension est indiquée en haut à gauche de chaque série. La barre d'échelle est de 400 µm. Les deux échantillons polés à 1400V et 1600V ne présentent pas de transition abrupte entre le domaine central et l'extérieur car la mauvaise qualité des substrats en polyimide homéotrope forcé un alignement partiellement planaire pour ces cellules en dehors de la zone polée. 155

5.6 Largeur de la zone d'alignement planaire des cristaux liquides en fonction de la tension pour chaque configuration de poling filaire. Les barres d'erreurs correspondent à 2σ 156

5.7 Analyse en vieillissement : Série de cellules hybrides réalisées sur des verres polés avec un couvercle en silice vitreuse. Échantillons placés entre polariseurs croisés. La tension est indiquée en haut à gauche de chaque série. La barre d'échelle est de 400 µm. 158

5.8 **a)** Image en polarisation d'une cellule hybride avec un verre polé à 1800V en configuration de couvercle en silice vitreuse ; **b)** Plasma produit autour des fils pendant le traitement 159

5.9 **a)** Image en polarisation d'une cellule hybride avec un verre polé à 1800V en configuration de couvercle en verre soda-lime ; **b)** Plasma produit autour des fils pendant le traitement 159

5.10 **a)** Image en polarisation d'une cellule hybride avec un verre polé à 1800V en configuration sans couvercle ; **b)** Plasma produit autour des fils pendant le traitement 160

5.11 A gauche, photos de la cellule entre polariseurs croisés pour des rotations de 0°, 45° et 90°. La flèche rouge correspond à la ligne et direction de mesure. A droite, intensité de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires. 162

5.12 Profils d'intensité Raman pour 4 combinaisons de polarisation linéaire sur des cellules hybrides après 2 mois. Chaque graphique correspond à une tension de poling : **a)** 1200V ; **b)** 1400V ; **c)** 1600V 163

5.13 Profils d'intensité de la cellule hybride à verre polé 1500V ; **a)** Profils d'intensités de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires ; **b)** Somme des profils Raman ; **c)** Ratio des profils d'intensité **VV/HH** 165
5.14 Profils d'intensité de la cellule hybride à verre polé 1200V ; **a)** Profils d'intensités de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires ; **b)** Somme des profils Raman ; **c)** Ratio des profils d'intensité **VV/HH** 165
5.15 Profils d'intensité de la cellule hybride à verre polé 1400V ; **a)** Profils d'intensités de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires ; **b)** Somme des profils Raman ; **c)** Ratio des profils d'intensité **VV/HH** 166
5.16 Profils d'intensité de la cellule hybride à verre polé 1600V ; **a)** Profils d'intensités de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires ; **b)** Somme des profils Raman ; **c)** Ratio des profils d'intensité **VV/HH** 166
5.17 **Mesures de la cellule LC-15 :** À gauche, les profils mesurés en spectroscopie Raman polarisée. La bande hachurée correspond à la zone sur laquelle la distribution moyenne est calculée. À droite la distribution d'orientation moyenne. Les bandes d'erreurs positive et négative correspondent à deux écart-types ($\pm 2\sigma$) 167
5.18 **Mesures de la cellule LC-12 :** À gauche, les profils mesurés en spectroscopie Raman polarisée. La bande hachurée correspond à la zone sur laquelle la distribution moyenne est calculée. À droite la distribution d'orientation moyenne. Les bandes d'erreurs positive et négative correspondent à deux écart-types ($\pm 2\sigma$) 168
5.19 **Mesures de la cellule LC-14 :** À gauche, les profils mesurés en spectroscopie Raman polarisée. La bande hachurée correspond à la zone sur laquelle la distribution moyenne est calculée. À droite la distribution d'orientation moyenne. Les bandes d'erreurs positive et négative correspondent à deux écart-types ($\pm 2\sigma$) 168
5.20 **Mesures de la cellule LC-16 :** À gauche, les profils mesurés en spectroscopie Raman polarisée. La bande hachurée correspond à la zone sur laquelle la distribution moyenne est calculée. À droite la distribution d'orientation moyenne. Les bandes d'erreurs positive et négative correspondent à deux écart-types ($\pm 2\sigma$) 169
5.21 Diagramme du domaine d'existence des valeurs $(\langle P_2 \rangle, \langle P_4 \rangle)$. Les valeurs de référence d'un alignement isotrope $(0, 0)$ et d'un alignement planaire en fonction de l'angle θ formé avec l'axe principal du référentiel sont reportés sur le diagramme. Chaque distribution moyenne est accompagnée de barres d'erreur correspondants à $\pm 2\sigma$. 170
5.22 Schéma du montage en polarisation pour l'observation d'une cellule IPS. Les matrices de Jones indiquées sur le schéma correspondent à une polarisation linéaire suivant **x** ($\mathbf{J_1}$) et linéaire suivant **y** ($\mathbf{J_2}$). Dans le cas du schéma, l'angle total de rotation est égal à $\theta = \alpha d = -\pi/2$ et l'équation $\mathbf{J_2} = \mathbf{T}\mathbf{J_1}$ est valide. . 173
5.23 Séries de photos en transmission prise au microscope en polarisation, pour la gamme de tension 0-60V. La série du haut montre la cellule de référence, la série du bas montre la cellule hybride. La barre d'échelle représente 40µm. 174
5.24 Comparaison de l'intensité transmise (représentée par la tension mesurée par la diode) en fonction de l'angle de l'analyseur pour les deux cellules. L'angle initial de 0° correspond à une configuration de polarisation croisée. . 175

5.25 Zoom sur les valeurs centrales, montrant le décalage du maximum d'intensité vers des valeurs inférieures à 180°. 176
5.26 Courbes de variation d'intensité lumineuse transmise en fonction du temps pour la cellule de référence. La tension mesurée par la diode (en ordonnée) est augmentée d'un facteur constant pour mieux visualiser chaque courbe qui autrement se superposent. 178
5.27 Courbes de variation d'intensité lumineuse transmise en fonction du temps pour la cellule hybride. La tension mesurée par la diode (en ordonnée) est augmentée d'un facteur constant pour mieux visualiser chaque courbe qui autrement se superposent. 178
5.28 Comparaison des temps de relaxation normalisés par l'épaisseur des deux cellules, pour toute la gamme de tension, calculés par l'ajustement exponentiel. Les barres d'erreur correspondent à 1 écart-type 180
5.29 Évolution du temps caractéristique de relaxation en fonction du nombre de cycles effectué sur les deux cellules IPS. À gauche la cellule de référence, à droite la cellule hybride. 181
5.30 Schéma des interactions entre les surfaces et les molécules ; **a)** Interactions dans la cellule de référence ; **b)** Interactions dans la cellule hybride. La présence d'un champ électrique à la surface du verre polé force les molécules à s'aligner dans une direction donnée, compensant la faible valeur de U_{SN} du matériau vitreux. 182

Liste des tableaux

1.1 Composition type d'un verre silicate sodocalcique, également appelé soda-lime, d'après Zarzycki [4], avec les valeurs de propriétés physiques courantes. 10

2.1 Valeurs particulières de vecteurs de Jones 75
2.2 Valeurs particulières de vecteurs de Jones 76

3.1 Valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ dans la cellule LC-40 100
3.2 Valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ dans la cellule LC-340 101

4.1 Liste des échantillons présentés dans cette section. La tension de poling, le type de couvercle utilisé et les techniques d'analyse menées sur chaque échantillon sont précisées. Les identifiants des échantillons sont construits en prenant les deux premiers chiffres de la tension de poling auxquels sont collés deux lettres correspondants au type de couvercle utilisé. 111
4.2 Profondeur et largeur maximales de la zone sondée par le faisceau d'électrons 135

5.1 Valeurs des $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ avec leurs écart-types respectifs sur la bande d'alignement de chaque cellule. 170
5.2 Table des temps caractéristiques et écart-types 179

Liste des abréviations

— **6CB** : 4′-hexyl-biphenylcarbonitrile
— **IPS** : In-Plane-Switching
— **CLs** : Cristaux-liquides
— **ITO** : Indium Tin Oxide
— **PI** : Polyimide
— **TN** : Twisted nematic
— **PVD** : Physical vapor deposition
— **CVD** : Chemical vapor deposition
— **GSH/SHG** : Génération de second harmonique
— **ONL** : Optique non-linéaire
— **EFISH** : Electric Field Induced Second Harmonic
— **µ** : Micro
— **EPMA** : Electron Probe Micro Analysis
— **EDS** : Energy Dispersive Spectroscopy
— **COPL** : Centre d'optique, photonique et laser
— **ISM** : Institut des sciences moléculaires
— **SIMS** : Secondary-Ion Mass Spectroscopy
— **TOF** : Time Of Flight
— **AFM** : Atomic Force Microscopy
— **PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle
— **IR** : Infrarouge

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'un travail long de 4 ans fait de hauts et de bas, couronné par une soutenance longue de plus de 3 heures et 30 minutes (debout ! J'en ai encore mal au dos). Une thèse étant un travail autant personnel que collectif, cette section vise à remercier les différentes personnes impliquées, à différentes échelles, dans l'accomplissement de cet exercice.

Mes premiers remerciements vont à Marc, qui a accepté de m'encadrer durant cette période, en France comme à distance, et de partager son savoir ainsi que sa patience avec moi. Les longues discussions sur le pourquoi du comment de la susceptibilité diélectrique de second ordre dans un matériau isotrope n'ont pas été vaines et je suis fier d'avoir été ton doctorant.

J'aimerai également remercier tout particulièrement Tigran, dont les conseils scientifiques ont toujours été pertinents et singuliers, permettant d'accomplir un travail de qualité. M'accepter en tant qu'étudiant en thèse a permis de m'installer au Québec pendant plus d'un an et de découvrir une nouvelle culture mais également de parfaire mon arsenal de physico-chimiste en ayant accès aux installations du COPL.

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'en faire partie. Les rapporteurs Andréa Piarristéguy et Jean-René Duclère, pour avoir lu en détail le présent manuscrit et fait des retours très encourageants. Également les examinateurs Alice Berthelot et Younès Messaddeq, pour leur attention durant la présentation et leurs nombreuses questions, signe d'un grand intérêt portés sur les travaux réalisés.

À l'ISM, j'ai pu rencontrer et travailler avec des personnes que je souhaite remercier. Tout d'abord je tiens à remercier Alice, d'avoir ouvert la voie pour que cette thèse puisse se réaliser. Également Frédéric pour son soutien technique et logiciel sur les différents spectroscopes et expériences de polarisation que nous avons mis en place. Vincent, pour son appui durant la première année de la thèse, pour m'avoir enseigné les spectroscopies optiques vibrationnelles et non-linéaires en master et en thèse, mais également pour avoir accepté d'être membre invité du jury et parler de ce manuscrit en tant que référence future. Enfin Julien pour son aide avec l'électronique.

Au COPL, je tiens à remercier mes collègues de bureau Loïc et Nastya, pour leur aide lors de mon arrivée et les sorties cinéma. Également Maria et Zhanna, pour venir à bout des exercices d'optique ondulatoire de feu M. Piché. Patrick Larochelle pour son aide technique sur les composants électroniques des cellules à cristaux liquides et enfin Souleymane pour son assistance sur le travail en salle blanche, grâce à qui j'ai pu apprendre la photolithographie.

La vie d'un thésard ne se résume pas qu'aux expériences, et j'aimerai remercier les gens avec qui j'ai passé du temps en dehors du laboratoire, à commencer par les autres doctorants de l'ISM, collègues de travail mais surtout collègues de pauses : Gary, probable futur de grand maître international et Simon, start-upper mais surtout gros gamer (cibole).

Merci pour les sorties, les guinness, les puzzles, les pizzas qui font peur et plus encore, qui ont permis d'égayer cette aventure chaotique qu'est le doctorat. Les amis de longue date, Aurélien, Bastien et Damien, merci de m'avoir aidé à décompresser lors de mes retours à Clermont. Tony et Renaud, merci pour les apéros endiablés. Aymeric, il y a beaucoup trop de choses que je pourrais dire, alors je me contenterai de **citron(1+vert)**. Enfin, des remerciements particuliers pour Angèle, depuis la licence, durant le master puis la thèse et à travers l'atlantique, merci pour ton soutien, pour les longues discussions, pour les raies manta à l'autre bout du monde (quelle aventure).

Je ne serai pas arrivé en thèse sans avoir rencontré différents professeurs et responsables durant mes études supérieures, qui ont su m'aider dans mes décisions et parfois me soutenir, Mme Evelyne Fargin, M. Frédéric Castet et M. Cédric Crespos, merci.

Également, je tiens à remercier ma famille, qui malgré son incompréhension palpable du sujet de thèse (au début) a maintenu ses encouragements. Maman, Papa, Mathilde, Claire, merci.

Finalement, un remerciement super spécial à Yuhan, merci infiniment pour ton soutien moral indéfectible, ta patience et ta présence durant les deux dernières années de cette thèse, qui m'ont permis de tenir le coup et d'aller au bout (ça, les vidéos de chat et le Sauternes bien entendu), encore merci.

Introduction générale

Dans les années 1980, le terme de photonique s'est répandu dans le jargon scientifique avant de progressivement faire son arrivée dans le langage courant. Ce terme, créé comme une analogie à l'électronique pour les domaines scientifiques de la génération, de la manipulation et de la détection des photons, reflète le lien fort qui existe entre l'optique, l'électronique et la science des matériaux [1].

De manière générale, la photonique intervient dans toutes les disciplines qui impliquent de manipuler de la lumière. À ce titre, l'un des matériaux les plus utilisés dans le développement de cette science est probablement le verre. Ce matériau y joue un rôle essentiel car il est très souvent utilisé comme élément de base pour fabriquer des composants optiques, et ce depuis une époque qui remonte à bien avant la création du concept même de photonique.

Le verre en tant que matériau est très lié aux progrès de la société humaine, ayant contribué à l'amélioration de nos conditions de vie au fil de l'histoire, que ce soit pour le stockage des aliments, son utilisation dans le domaine de la construction ou bien pour la réalisation des premières ampoules électriques. Ce matériau était déjà d'une importance capitale avant que ne soit découverte dans les années 1970 la fibre optique à faible perte. Cette invention marque un tournant dans l'ère moderne, et son usage massif dans les télécommunications a contribué à créer un lien très fort entre les sciences de l'information, la physique et la science de matériaux. En ce sens, le verre est en partie à l'origine de la conceptualisation de la photonique.

Parallèlement au développement exponentiel des télécommunications grâce à la fibre optique, un autre type de matériau photonique à connu une très forte expansion dans les années 70 : Les cristaux liquides. Ce matériau qui représente un état de la matière intermédiaire entre un solide et un liquide, à suscité l'intérêt des scientifiques de part sa capacité à manipuler la lumière. Par définition, un cristal liquide est un matériau qui possède la faculté de s'organiser en une phase liquide et qui présente aussi des propriétés d'un solide cristallin comme la biréfringence. Un tel état est exprimé par le terme de "mésophase".

En plus des applications dans le domaine de l'affichage, avec les écrans LCD (Liquid Crystal Display), la croissance des réseaux de télécommunications par fibres optiques entraîna un besoin de dispositifs photoniques permettant de gérer les signaux lumineux. Les cristaux liquides y trouvèrent une nouvelle application, notamment pour la commutation

optique, où ils permettent de diriger et moduler la lumière. À l'heure actuelle, le développement de la photonique s'oriente vers la miniaturisation des systèmes de manipulation optique à base de verre et de cristaux liquides, le terme de photonique intégrée est alors préféré.

Les verres sont très utilisés dans le domaine de la photonique intégrée. Leur absence de structure périodique les rend très facile à modeler, que ce soit sous forme de fibre ou de guide d'ondes, ils peuvent également être déposés sur des substrats par vapeur chimique et leur très grande diversité de composition chimique leur permettent d'avoir des propriétés optiques ou mécaniques très variées. Cependant, la structure amorphe des verres, qui les rend si facile à modeler, ne leur permet pas de présenter des réponses optiques du second-ordre, qui est une propriété très importante en photonique intégrée. En effet, beaucoup de composants optiques actifs reposent sur l'utilisation de phénomènes optiques non linéaires, comme les modulateurs électro-optiques ou les interféromètres de Mach-Zehnder. Des techniques dites de **fonctionnalisation électrique** ont alors été développées pour travailler le matériau vitreux et lui donner des propriétés en génération de second harmonique. L'une d'entre elles, appelé "poling thermique", consiste à implémenter une charge d'espace dans le verre, brisant ainsi sa centrosymétrie et lui permettant d'être actif en optique non-linéaire.

C'est ici que commence le travail effectué durant cette thèse, avec le couplage des deux matériaux que sont le verre et les cristaux liquides, dans la recherche et la création de nouveaux dispositifs photoniques. Plus précisément, les expériences qui vont être présentées dans ce manuscrit font suite aux premières découvertes effectuées par Goillot [2], qui a cherché à réaliser de nouveaux dispositifs photoniques combinant des verres polarisés et des cristaux liquides dans des systèmes hybrides.

Cette thèse, qui se situe à l'interface chimie/physique de la matière condensée, regroupe des connaissances et un savoir-faire provenant de deux laboratoires, chacun spécialisé dans son domaine. Tout d'abord, le groupe GSM de l'université de Bordeaux, spécialisé dans la spectroscopie moléculaire vibrationnelle (Raman, IR), l'étude des surfaces par optique non-linéaire et la chimie du verre, amène une expertise dans la fonctionnalisation de surface de matériaux vitreux. À cette expertise de caractérisation des matériaux s'ajoute celle du groupe du Pr Tigran Galstian au COPL, réputé pour la conception de lentilles à cristaux liquides, nommément « Tunable Liquid Crystal Lens » (TLCL), et plus généralement de nouveaux matériaux photoniques à base de cristaux liquides. C'est en joignant l'une des spécialités du groupe GSM à Bordeaux, la fonctionnalisation électrique de surfaces par poling thermique, avec une spécialité du groupe Galstian au COPL, les cristaux liquides, en particulier leurs propriétés et applications, que le contexte des travaux de recherche se pose. Cette coopération universitaire se trouve dans la continuité des collaborations entre l'université de Bordeaux et l'université Laval et présente une approche pluridisciplinaire

Le contexte de la thèse impose la pluridisciplinarité, il faut donc rassembler les savoir-

faire des deux laboratoires dans un projet commun. Précisément, l'objectif global de la thèse est d'optimiser un traitement de poling thermique sur des verres commerciaux en vue de leur utilisation pour la création de composants photoniques dynamiques à base de cristaux liquides. Deux axes de recherche sont définis : Le premier concerne l'optimisation du processus de poling thermique pour maitriser des fonctions électriques sur des surfaces de verre. Le second axe de recherche s'oriente quant à lui sur la création de cellules à cristaux liquides dynamiques avec des substrats polés et notamment une étude de la performance de ces derniers en comparaison de substrats commerciaux.

Le présent manuscrit est divisé en 5 chapitres qui abordent le contenu suivant :

Le premier chapitre consiste en une revue de littérature détaillée qui aborde les différents champs que recouvrent le verre, le poling thermique, la structuration des propriétés électriques de surface, les cristaux liquides, leur interaction avec une surface ainsi que les différentes méthodes pour contrôler l'orientation d'une mésophase.

Le deuxième chapitre aborde en détail la méthodologie utilisée durant les expérimentation de cette thèse. D'une part, les différentes techniques expérimentales seront détaillées dans leur mise en place ainsi que l'appareillage utilisé et les différents montages conçus. D'autres part, les notions théoriques propres aux différentes techniques d'analyses, utiles à l'interprétation des résultats obtenus, seront présentées. En particulier des notions relatives à la polarisation de la lumière, la génération de second harmonique et un méthode de mesure d'alignement des cristaux liquides basée sur un modèle de distribution d'orientation seront présentées.

Le troisième chapitre consiste en une étude préliminaire basée sur des résultats obtenus précédemment par Goillot [2] sur le contrôle de l'orientation à l'échelle micrométrique de l'alignement d'un cristal liquide par l'action d'un verre polé. Nous cherchons ici à reproduire les même résultats à une plus grande échelle.

La quatrième chapitre présente une étude approfondie de la structure d'un verre polé dans une nouvelle configuration visant à rationaliser le phénomène poling assisté par plasma. Sur la base des résultats obtenus, un modèle électrostatique de l'interaction du substrat vitreux avec le plasma pendant le poling est proposé et discuté.

Finalement, le cinquième et dernier chapitre s'intéresse aux propriétés de l'alignement des cristaux liquides quand ils sont mis en contact avec un verre polé. Une première partie vise à caractériser l'alignement au repos des molécules. Dans une seconde partie, c'est à travers une étude de la dynamique de relaxation des molécules soumises à une déformation de leur alignement par un champ extérieur que les propriétés d'ancrage des substrats polés seront révélées, permettant de conclure sur leur viabilité en tant que matériau d'alignement pour des mésophases nématiques.

Chapitre 1

Revue de littérature

1.1 Le verre

Support de travail principal de cette thèse, le verre est un matériau utilisé par l'homme depuis l'antiquité. Ainsi, les premières traces de l'utilisation « consciente » de création et d'utilisation du verre remontent aux environs du 2ème ou 3ème millénaire avant J-C. D'abord utilisé comme matériau décoratif, notamment sous forme d'émail, son usage a progressivement évolué vers un aspect plus technique. Fruit de nombreuses découvertes et innovations technologiques durant l'histoire, c'est un matériau désormais indispensable à notre vie quotidienne. Récemment, l'invention de la fibre optique à faible perte par l'entreprise Corning dans les années 70 et son développement dans les réseaux de communication durant les décennies suivantes ont radicalement changé la société et les rapports humains, et correspond à une percée sans précédent dans l'utilisation technologique du matériau vitreux [3]. Le travail de recherche scientifique sur le verre est fondamental pour l'émergence de nouvelles utilisations de ce matériau, puissent-elles être bénéfique à la société de manière générale.

1.1.1 Qu'est-ce qu'un verre ?

Pour bien commencer, il est nécessaire de définir ce qu'est un verre. Nous retiendrons la définition de Zarzycki, disant que le matériau vitreux est « Un solide **non-cristallin** présentant un phénomène de **transition vitreuse** » [4]. Cette définition nous amène à considérer deux points. Premièrement, le verre est un solide non-cristallin, ce qui signifie une absence de structure ordonnée à longue distance. A la différence d'un matériau cristallin, dont la structure consiste en un empilement de couches d'atomes de manière ordonnée, un matériau amorphe ne présente aucun ordre au-delà de quelques atomes. Bien que localement (i.e. à proximité d'un atome), on puisse considérer la structure comme ordonnée, les liaisons entre chaque atomes apparaissent sensiblement différente en longueur et en orientation les unes par rapport aux autres. En ce sens, la structure d'un verre est proche de celle d'un liquide mais le matériau est solide, ce qui fait du verre un état de la matière à part entière. Longtemps théorisée, c'est n'est qu'en 2012 qu'une équipe de chercheurs

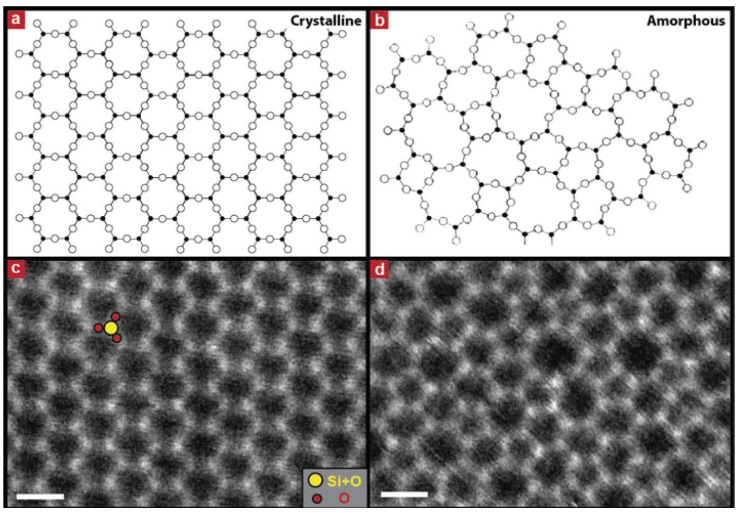


FIGURE 1.1 – Comparaison de la structure 2D d'un quartz et d'un verre de silice observé en microscopie électronique en transmission. Extrait de [5]

internationaux parvient à imager directement le plan 2D d'un réseau vitreux silicate, permettant de montrer le désordre de la structure d'un verre, en comparaison avec celle d'un cristal de la même composition [5] (figure 1.1). Par ailleurs, l'amorphisme n'est pas une propriété unique au verre, et se retrouve également dans les polymères et les liquides. Ce qui fait la particularité du verre est sa nature solide et cassante. Ceci nous amène à définir le deuxième point, **le phénomène de transition vitreuse**.

1.1.2 La transition vitreuse

Il existe plusieurs façons de produire un verre, certaines techniques se basent sur la désorganisation d'un réseau cristallin existant, d'autres utilisent des réactions en phase gazeuse ou liquide afin d'obtenir directement un solide non-cristallin. Cependant, la manière la plus répandue pour produire un verre consiste à refroidir un liquide en fusion. Deux cas de figures peuvent se présenter :

Dans un premier cas, considérons un refroidissement lent d'un matériau en fusion. Sur des temps longs, l'agitation thermique diminue et la viscosité augmente lentement. La vitesse de diffusion des atomes dans cette phase liquide visqueuse est suffisante pour qu'ils se restructurent dans un état favorable énergétiquement, on parle alors de nucléation, et le liquide cristallise dans une structure régulière. C'est un phénomène classique de transition liquide-cristal.

Dans un deuxième cas, si la baisse de température est suffisamment rapide, la viscosité du liquide deviendra trop élevée pour que la diffusion des atomes leurs permettent de cristalliser. Le matériau entre dans un état métastable de surfusion et conserve sa structure liquide désordonnée tout en devenant de plus en plus visqueux avec la baisse de température. L'augmentation de la viscosité diminue la tendance à cristalliser du verre, progressivement le matériau devient solide, tout en ayant conservé sa structure désordonnée. Cela correspond à une transition Liquide – Verre. La température à laquelle un tel

matériau passe de solide à visqueux est appelée **température de transition vitreuse (T_g)** et est un pré-requis pour définir un matériau comme étant un verre. La nature de cette transition fait qu'en fonction de la vitesse de refroidissement, la température de transition vitreuse varie. Généralement, la température de transition vitreuse est mesurée pour un taux de refroidissement d'environ 10 K/s [6].

1.1.3 Les différentes familles de verre

Une caractéristique importante du matériau vitreux est qu'il peut prendre beaucoup de compositions atomiques, qui vont lui donner toute une gamme de propriétés physico-chimique et de nombreuses applications techniques. Chaque composition peut être classée dans une famille de verre plus générale qui regroupe différents matériaux aux propriétés similaires. Nous définissons trois grandes familles de verre : Les verres d'oxyde, les verres de chalcogénures et les verres d'halogénures.

Parmi ces trois familles, celle des verres d'oxydes est de loin la plus répandue. Dans la composition de ces verres entrent en jeu des oxydes comme SiO_2, GeO_2, PbO, P_2O_5 ou encore B_2O_3. Chacun des matériau créé à partir de l'oxyde en question représente lui même un type de verre aux applications bien définies. À titre d'exemple, les verres à base de phosphate P_2O_5 présentent un très fort potentiel d'application dans le domaine bio-médical, notamment pour la **reconstitution osseuse** et même **musculaire**. Les verres au plomb, formés à partir de l'oxyde PbO sont réputés pour leur brillance et être facile à tailler, ce qui les rend très répandu dans la fabrication de contenants et d'objets décoratifs. Les verres germanates (GeO_2) sont transparents dans l'infrarouge et très utilisés dans les applications photoniques qui requièrent ces longueurs d'ondes. Finalement le dioxyde de silicium SiO_2 seul permet d'obtenir un verre transparent dans l'ultraviolet, également appelé quartz vitreux.

Une autre famille importante et très spécialisée est celle des verres chalcogénures. Les composants principaux de ces verres appartiennent à la colonne des chalcogènes (hors oxygène), leur composition est donc basée sur des éléments comme S, Se et Te, qui sont régulièrement associés avec des atomes proches dans le tableau périodique des éléments, tels que Ge et As ainsi que dans une moindre mesure Ga, Sb et les éléments de la colonne des halogènes. Ces verres possèdent des propriétés optiques uniques comme une grande fenêtre de transmission dans l'infrarouge, des indices de réfraction élevés et une très bonne émission quand ils sont associés à des terres rares. Ces propriétés particulières conduisent à des applications dans **l'imagerie thermique** ainsi que dans des **systèmes fibrés de détection infrarouge.**

La troisième famille, les verres halogénures, sont des matériaux formés sur la base des éléments F, Cl, Br et I. La particularité de ces éléments est leur tendance à former des liaisons ioniques avec d'autres atomes, ce qui peut rendre la formation de ces verres compliqués. Leur attractivité réside dans leurs propriétés optiques uniques : des indices de réfractions faibles, peu de perte lumineuse et une fenêtre de transparence pouvant s'étendre de l'UV à l'infrarouge. La composition la plus commune à cette famille de verre s'appelle

le ZBLAN, composé uniquement d'halogénures fluorés et qui est utilisé dans des **applications fibrées pour la génération de laser supercontinuum.**

Toutes ces différentes applications montrent la polyvalence du matériau vitreux à travers une grande diversité de compositions chimique. Beaucoup d'éléments permettent de former des verres et il n'existe pas de composition absolue, ceci est particulièrement vrai pour les verres d'oxydes.

1.1.4 Arrangement atomique des verres d'oxydes

La structure des verres d'oxydes a été définie pour la première fois avec clarté par Zachariasen en 1932 [7]. Cet article fait suite au constat qu'à l'époque, pratiquement rien n'était connu sur l'arrangement des atomes dans les verres. A travers la discussion mise en place, plusieurs règles sur la formation des verres sont établies et il en ressort que, pour les verres d'oxydes, les cations qui entrent en jeu dans la composition peuvent être répartis en trois catégories : Les **formateurs** de réseaux, les **modificateurs** de réseaux et les **intermédiaires**. Nous parlons ici uniquement de cations car les verres d'oxydes contiennent une majorité d'oxygène qui lors de la formation du verre sera nécessairement un anion. C'est la nature des cations entourant l'oxygène et l'interaction entre les deux éléments qui va décider de la formation du verre et de ses propriétés. Chaque rôle que peut prendre un cation est défini comme tel :

— **Cations formateurs de réseau :** Les éléments de cette catégorie permettent de former un réseau vitreux. Combinés à l'oxygène, ces ions forment des tétraèdres $BO_4{}^{4-}$ (B le cation formateur) inter-connectés par liaison covalente $B-O-B$. Lorsqu'ils sont l'unique cation de la composition, on parlera précisément d'oxyde vitreux, comme par exemple la silice vitreuse SiO_2.

— **Cations modificateurs de réseau :** Contrairement aux formateurs, ces cations ne peuvent pas former de réseau vitreux par eux-même. Durant la formation du verre, les modificateurs ne créent pas de liaisons covalentes avec l'oxygène, mais viennent se placer à proximité des tétraèdres créés par les formateurs. Il en résulte un équilibre de charges entre les tétraèdres et le modificateur, qui se matérialise par la formation d'un oxygène non-pontant O^-, qui n'est connecté qu'a un seul tétraèdre. Cette dépolymérisation du réseau vitreux permet notamment d'abaisser la température de fusion du verre.

— **Cations intermédiaires :** Les cations de cette catégorie peuvent à la fois prendre le rôle de formateur ou de modificateur de réseau, c'est par exemple le cas de l'aluminium Al^{3+}.

Bien que très générales, les hypothèses émises dans cette publication sont encore valable sur une grande majorité des verres produits. C'est notamment le cas des verres silicates, qui sont l'objet de la prochaine section.

1.1.5 Structure des verres silicates

Les verres appelés **silicates** sont ceux dont la composition contient majoritairement du dioxyde de silicium SiO_2, ils appartiennent donc à la grande famille des verres d'oxydes. Dans sa forme la plus simple, il s'agit de son unique composant, et le matériau peut porter le nom de silice vitreuse ou encore quartz vitreux. Les verres silicates peuvent se retrouver dans la nature du fait de la forte présence du silicium dans la croûte terrestre. C'est un matériau pouvant contenir de nombreux éléments multivalents qui impacteront les propriétés et la structure finale du verre. Cette polyvalence, en plus de présenter un faible coût, en fait un verre de choix comme point de départ pour de nombreuses compositions.

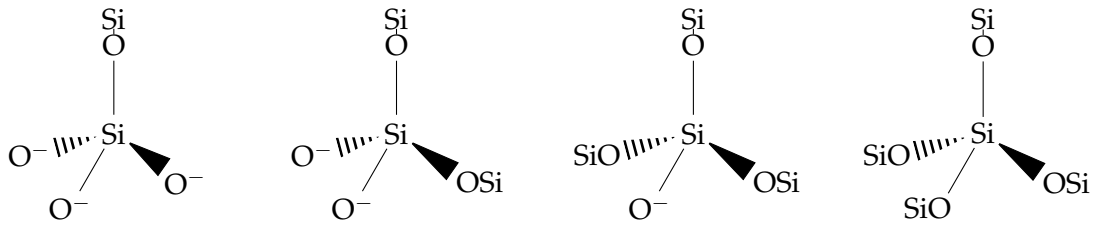
Dans le cas de verres silicates, l'ion Si^{4+} est le composé formateur de réseau vitreux. Il est associé à l'anion O^{2-} pour former des entités SiO_4 tétraédriques qui seront le cœur de la structure de la matrice vitreuse. Chaque tétraèdre est inter-connecté par des oxygènes pontants, la structure désordonnée du verre est composée d'anneaux et de cages formés par les cations Si^{4+} connectés par les anions O^{2-}. Cet arrangement a pu être observé dernièrement sur des couches minces de silice déposées sur du graphène observées par TEM, comme montré en introduction dans la figure 1.1 [5]. Le réseau silicate formé à partir des ions Si^{4+} et O^{2-} présente une valeur de T_g très haute, culminant à 1480K [8]. La nature unique du réseau silicate fait qu'il est très sensible aux impuretés, et l'ajout de cations dans la matrice vitreuse peut complètement modifier ses propriétés. Par exemple, la simple présence de sodium dans la structure fait fortement chuter la température de transition vitreuse [8].

Le sodium fait partie des cations modificateurs de réseau lorsqu'il est inséré dans la matrice silicate. À ce titre, on peut distinguer deux types de modificateurs de réseau pouvant s'insérer dans un verre de silice : les cations modificateurs monovalents et les cations modificateurs divalents. Il faut 2 ions monovalents pour compenser une liaison siloxane $Si-O$, alors qu'un seul ion divalent suffit à compenser cette liaison. Parmi les ions monovalents se trouvent Na^+, Li^+ et K^+. Des ions divalents sont Ca^{2+} et Ba^{2+}.

L'introduction de modificateurs de réseaux dans la matrice du réseau silicate à pour conséquence de modifier sensiblement la nature des liaisons chimiques des tétraèdres centrés autour des atomes de silice en changeant des liaisons à caractère covalent en liaisons à caractère ioniques. La notation Q^n permet de distinguer ces changements en notant les unités SiO_4 en fonction de leur nombre d'oxygène pontants, noté n, tel que montré en figure 1.2. Un verre de silice pure est composé en majorité d'entités Q^4. Plus la quantité de modificateurs de réseaux augmente, plus la proportion d'entités Q^{n-i} augmente (i = 1,2,3,4). Pour une composition donnée, la valeur moyenne de n est calculable, mais localement la quantité d'espèces Q^n varie en accord avec la relation suivante :

$$2\,Q^n \rightleftharpoons Q^{n-1} + Q^{n+1} \tag{1.1}$$

Cet équilibre dénote l'indiscernabilité entre les espèces Q^n, plusieurs études en spectroscopie infrarouge et Raman ont permis de mettre à jour l'évolution de la structure du réseau



a) Entité Q^1 **b)** Entité Q^2 **c)** Entité Q^3 **d)** Entité Q^4

FIGURE 1.2 – Schéma de base des entités Q^n. Reproduit à partir de [9]

SiO_2	CaO_2	Na_2O	Autres oxydes	n	ρ	T_g
72%	10%	15%	3%	1.52	$2.53 g.cm^{-3}$	560-575°C

TABLE 1.1 – Composition type d'un verre silicate sodocalcique, également appelé soda-lime, d'après ZARZYCKI [4], avec les valeurs de propriétés physiques courantes.

silicate en fonction de son degré de polymérisation et des cations modificateurs ajoutés [9, 10].

1.1.6 Verre silicate sodocalcique

Parmi le spectre des compositions possibles des verres silicates, nous allons nous intéresser au verre silicate sodocalcique ou soda-lime. C'est le type de verre le plus fréquent et il sert à la fabrication de la plupart des objets en verre utilisés dans la vie courante. Le verre soda-lime présente l'avantage d'être très malléable au-dessus de sa T_g, c'est pourquoi on le retrouve aussi bien dans la fabrication de vitres (verre plat) que de contenants (verre creux).

Pour faire du verre soda-lime, il est ajouté un mélange d'oxyde de calcium CaO_2 et d'oxyde de sodium Na_2O au dioxyde de silicium SiO_2. En fonction des applications, un mélange d'autres oxydes peut être ajouté en différentes proportions, un exemple de composition vitreuse pour ce verre, accompagné de son indice de réfraction, sa densité et sa T_g sont montrés dans la table 1.1.

L'ajout des oxydes modificateurs de réseau CaO_2 et NaO_2 à la composition permet d'abaisser la température de transition vitreuse aux alentours de 700°C, alors qu'elle est de 1200°C pour le verre de silice pure. Cette diminution de la température de fusion rend le verre beaucoup plus simple à manipuler et à mettre en forme.

Par ailleurs, le choix des oxydes de calcium et et de sodium comme principaux modificateurs de réseaux répond également à un impératif économique. L'oxyde de potassium K_2O notamment, plus cher, est utilisé, au lieu du sodium, dans les verres dits "cristal" en association avec du plomb.

Nous utiliserons ce verre pour les expériences de poling, car c'est un matériau accessible et qui contient une grande quantité d'ions mobiles. Dans la perspective d'applications technologiques à grande échelle, il s'agit du matériau le plus adapté.

1.2 Propriétés électriques de surface

La section précédente à permis de montrer que le verre est un matériau polyvalent dont la composition chimique peut être très diverse. Cette diversité de compositions permet de modifier les propriétés du matériau, qu'elles soient optiques et/ou mécaniques. Comme les travaux de cette thèse se concentrent sur l'utilisation de verres commerciaux dont les propriétés optiques et mécaniques sont connues, notre objectif est d'amener une fonction supplémentaire au substrat, dite **fonction électrique de surface**. Cette section à pour but de présenter comment se matérialise une telle fonction sur une surface, en expliquant d'abord sa nature physique puis en regardant différentes applications scientifiques.

La fonction électrique concerne l'apport de charges électriques dans le matériau et peut se faire en surface ou au cœur du réseaux vitreux. Bien souvent, le terme de polarisation électrique sera évoqué. Dans cette section, la polarisation électrique est définie comme l'action de fixer des charges électriques dans l'espace. La concentration de charges électriques en une zone d'un matériau s'appelle la **charge d'espace**. Ces charges amènent des champs électriques qui sont au cœur de la fonctionnalisation électrique des matériaux isolants, et il existe plusieurs manières de les obtenir et de les utiliser.

1.2.1 Électrification d'une surface

Un des moyens de parvenir à déposer des charges électriques sur une surface est la **triboélectrification, ou électrification par contact**, plus familièrement connue sous le nom d'électricité statique. Ce phénomène, bien que très courant et étudié depuis l'antiquité, n'a été rationalisé que récemment [11-13]. De manière générale, la triboélectricité apparaît en mettant en contact deux surfaces planes, un transfert de charges s'opère d'une surface à une autre et lors de leur séparation les surfaces se retrouvent avec des charges globales de signe opposés. Ce mécanisme de transfert de charge permet de former des électrets. Un électret est un matériau qui possède à sa surface un champ électrique quasi-permanent. Un électret est l'analogue d'un aimant avec un champ magnétique. Il existe plusieurs types d'électrets :

— Les électrets dipolaires qui sont globalement neutres mais qui ont moment dipolaire électrique macroscopique, dont font parti les matériaux ferroélectriques

— Les électrets à charge d'espace, qui ont un excès de charges en surface ou dans le bulk. Parmi ceux-ci peuvent être défini les électrets ioniques, dont le potentiel est du à une différence dans le nombre de charges anioniques et cationiques dans le matériau

Par la suite, tout les matériaux chargés auxquels nous ferons référence peuvent être considérés comme des électrets à charge d'espace. Ce processus de transfert de charge d'une surface à une autre a été utilisé avec succès dans des technologies très utiles comme la photocopie et l'impression laser, ce qui montre que la compréhension et le contrôle des charges de surfaces est un point clé pour l'innovation technologique. La mesure directe de ces charges de surface et leur caractérisation a longtemps été une difficulté. Bien que quelques techniques existaient durant le 20e siècle pour quantifier le potentiel de surface, ce

n'est qu'avec l'avènement de la microscopie à force atomique (AFM, *atomic force microscopy*) que les mesures de charges électriques se sont multipliées dans la communauté scientifique. Le progrès de l'imagerie du potentiel de surface a permis d'améliorer les techniques de nano-fabrication et le contrôle des charges de surface [14]. Ces avancées technologiques ont permis de mettre au point de nouvelles méthodes de fabrication de nanomatériaux. Actuellement, la recherche avance sur des objectifs tels que la miniaturisation des systèmes utilisant des électrets à charge d'espace ainsi que sur de nouvelles méthodes pour créer des potentiels de surface. L'une des ces méthodes, la nanoxérographie, est l'objet de la prochaine section

1.2.1.1 Nanoxérographie

Un exemple reconnu de l'utilisation de charges électriques de surface est la xérographie, un procédé à l'origine de la photocopie. C'est une méthode d'impression qui utilise l'électrification d'une surface pour y attacher temporairement des particules chargées. La surface couverte de particules est alors mise en contact avec une feuille de papier pour y reporter le motif. La possibilité de sélectionner les zones de fixation des particules a mené à une volonté de miniaturisation du procédé, et des techniques de micro, voire nanoxérograhie ont vu le jour.

Précisément, le processus de nanoxérographie utilise les champs électriques forts produits par des motifs de charge imprimés dans de fin films d'électrets pour capter par interactions électrostatiques des nanoparticules colloïdales chargées et/ou polarisables. Les matériaux utilisés pour créer des motifs de charges doivent être capables de se polariser électriquement en surface pour former des électrets et sont donc de nature diélectrique.

Une première façon de former les charges de surface est d'utiliser la triboélectrification de matériaux préalablement moulé, pour ensuite les apposer sur une autre surface et former un motif de charges sur lequel viendront se fixer des particules chargées ou des molécules [15-17].

Une autre technique pour former localement les charges de surface est l'utilisation d'une pointe AFM qui vient en contact direct de la surface à électrifier [18-20]. Le matériau se charge par triboélectrification là où la pointe AFM est en contact. La charge électrique fixée dans le matériau est saturée, des valeurs allant jusqu'a 150 $\mu C/m^2$ ont été mesurées sur des substrats de SiO_2 couvert d'une couche de Pt [21]. Généralement, les motifs des charges sont imprimés sur des substrats recouvert d'une couche mince de polymethylmethacrylate (PMMA). Une fois la surface chargée, elle est immergée dans une solution contenant des nanoparticules chargées et/ou polarisables qui viennent se déposer principalement la où le matériau est chargé[18-20]. Un exemple démonstratif de ce processus , issu des travaux de Palleau et al, est montré en figure 1.3. Dans cette étude, le substrat de PMMA a été chargé avec des potentiels électrostatiques formant un motif complexe basé sur les frontières de la France. La particularité de ce motif de charges est d'avoir une moitié positive et l'autre négative. Le développement du motif se fait en immergeant successivement le substrat dans une solution contenant des nanoparticules positives d'or puis

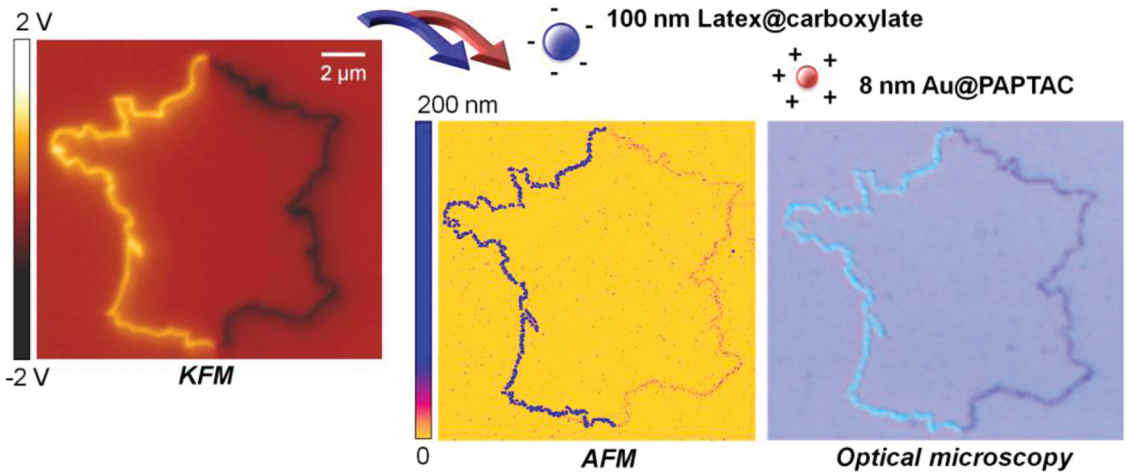


FIGURE 1.3 – A gauche une image KFM du potentiel de surface d'un motif de charges représentant les limites de la France. La moitié gauche est chargée positivement, la moitié droite est chargée négativement. A droite l'image de la topographie mesurée en AFM accompagné d'une image optique en champ clair, montrant le collage sélectif des nanoparticules à la surface en fonction de leur charge. Figure issue de [18]

négatives de latex. Le motif de charge est alors occupé par les particules de signe opposé. Il existe encore différentes manières de charger une surface, en utilisant un faisceau d'électrons[22] ou un faisceau d'ions focalisé [23] sur l'échantillon, ce dernier pouvant atteindre une résolution latérale de 100nm. L'utilisation de la nanoxérographie pour l'ajout d'une fonction électrique n'est que temporaire et ne permet pas de créer des électrets permanents, en effet les charges sont rapidement compensée par l'ajout d'une fonction chimique au matériau par la greffe sélectives de molécules ou de particules sur le substrat de PMMA. Par ailleurs, l'échelle microscopique d'utilisation de cette technique est un inconvénient majeur dans des applications industrielles à grande échelle.

1.2.2 Polarisation corona

Une autre manière d'amener des charges de surface sur un matériau est le poling (ou polarisation) Corona. Cette méthode repose sur l'utilisation du phénomène éponyme de décharge Corona dans les gaz pour charger électriquement la surface d'un substrat. Le terme de poling est très général et désigne simplement la création d'un électret à charge d'espace (en ce sens la triboélectrification pourrait être désignée comme une technique de poling)

Dans une expérience de poling Corona, le substrat à charger est placé sur une électrode pouvant également faire office de plaque chauffante. Une autre électrode, souvent en forme d'aiguille, est placée au dessus de l'échantillon. Par la suite, une forte tension est appliquée entre les deux électrodes (5kV à 10kV) et provoque l'ionisation du gaz autour de l'aiguille, qui provoque une séparation des électrons des noyaux atomiques du gaz. Les particules chargées créées par la décharge ionisante se déplacent sous l'effet du champ électrique appliqué et viennent se fixer sur la surface de l'échantillon, qui se retrouve alors à accumuler les charges. Cette accumulation de charges permet notamment l'orientation de

couches minces de molécules possédant un fort moment dipolaire afin de leur donner des propriétés optiques anisotropes [24]. La technique du poling Corona pour charger des substrats présente l'avantage de procéder sur des grandes surfaces, mais la nature hétérogène des décharges Corona rend la structuration du potentiel de surface très difficile.

Finalement, une autre méthode de polarisation électrique d'un matériau est le poling électrothermique. Ce traitement permet non seulement d'amener un potentiel de surface sur un matériau, mais également d'implanter des charges d'espaces durable dans le matériau. Ce traitement est traité plus en détail dans la section suivante.

1.2.3 Polarisation thermique du verre

Développé à partir des années 60, ce traitement avait initialement pour but de coller entre eux un matériau vitreux et une pièce métallique, il était alors appelé "Anodic Bonding" par les scientifiques [25]. Les objectifs de cette technique de collage moléculaire étaient de viser des applications en micro-électronique [26, 27]. Une expérience de poling thermique classique consiste en un échantillon vitreux, placé entre deux électrodes connectées à un générateur, chauffé à une température donnée ($T < Tg$) de façon homogène. Ensuite, une tension continue (DC current) allant de 10^2 à 10^3 volts est appliquée progressivement sur l'échantillon, puis maintenue pendant une certaine durée, au bout de laquelle l'échantillon est alors ramené à température ambiante, et enfin la tension est coupée. Un schéma d'une expérience classique de poling thermique est montré en figure 1.4.

Cette technique présente l'intérêt de pouvoir travailler la structure vitreuse, et ce à une température bien inférieure à la T_g. En effet, la chauffe de l'échantillon permet d'activer la mobilité des charges ioniques (les modificateurs de réseau) du verre. L'application d'une différence de potentiel va permettre la migration de ces atomes vers la cathode. Expérimentalement le déplacement des charges du verre peut se mesurer par l'apparition d'un courant électrique dont l'intensité, pouvant aller jusqu'à plusieurs mA, dépend du caractère ionique du verre ainsi que de la taille de la surface polée. Le départ des ions modificateurs de réseau de la surface du verre en contact avec l'anode entraîne alors une déplétion de quelques micromètres sous la surface et l'apparition d'une **charge d'espace**. Le matériau est devenu un électret.

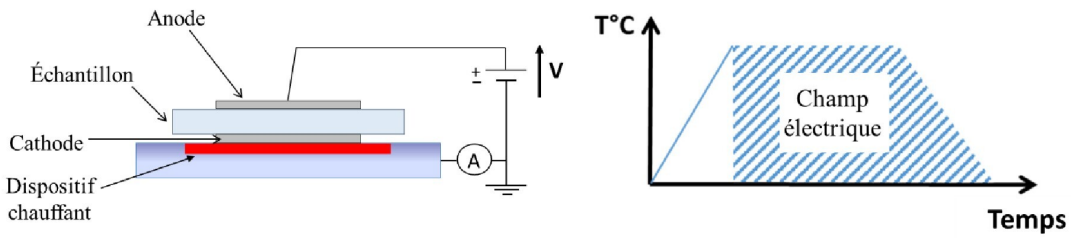


FIGURE 1.4 – A gauche le schéma d'une expérience de poling planaire. A droite la courbe de température associée à l'expérience. La zone hachurée correspond à l'application d'un champ électrique une fois que la température maximale est atteinte. A noter que généralement, le champ électrique est également appliqué de manière progressive.

La recherche sur le poling thermique s'est dans un premier temps affairé à comprendre les mécanismes régissant le déplacement des ions dans le verre pendant le traitement de poling thermique pour différentes compositions vitreuses. En effet, les scientifiques de l'époque avaient directement constaté l'apparition d'un fort champ électrique statique causé par la déplétion cationique sous l'anode, mais ne savaient totalement l'expliquer. Les travaux de Carlson et al. dans les années 70 [28-31] ont permis une bonne compréhension des mécanismes de poling, mais c'est à travers la réponse de second harmonique d'un matériau polé, obtenu pour la première fois en 1991 [32], que l'intérêt de la communauté scientifique à pris de l'ampleur.

1.2.3.1 Propriétés d'optiques non linéaire des matériaux polés

Lorsqu'est évoquée la réponse de second harmonique d'un matériau, c'est sa capacité à convertir un signal de fréquence ν_1 en un signal de fréquence $\nu_2 = 2\nu_1$ qui est décrite, d'où l'utilisation des termes "doubleurs de fréquence" . Le domaine d'application le plus répandu de ce phénomène de conversion se trouve dans la production lasers verts de longueur d'onde à 532nm à partir d'une cavité optique en Nd :YAG émettant des photons à 1064 nm. De manière générale, les matériau dits "non linéaires" possèdent cette capacité de conversion de fréquence, c'est le cas des verres polés.

De nombreuses études vont orienter les travaux de poling vers l'implémentation de propriétés optiques non linéaires dans des matériaux vitreux, ces études sont principalement effectués sur des verres de silice vitreuse peu ioniques [32-35]. Il existe plusieurs façons d'obtenir un signal de second harmonique dans un verre, ce peut être le résultat de l'action d'un laser très puissant [32], ou bien par la croissance de phases cristallines permettant de briser la centrosymétrie du verre [36]. L'origine de la réponse non-linéaire du matériau vitreux polé à quelques temps été débattue, deux cas de figures étaient évoqués : Le premier est la création d'entités moléculaires hyper-polarisables dans le verre pendant le poling, alors que le second cas de figure est l'implémentation d'un champ électrique statique dans la matrice vitreuse [37]. Les nombreuses études réalisées sur les silices polées tendent clairement pour l'hypothèse du champ statique inscrit.

Le verre, à cause de sa structure amorphe, présente naturellement un centre d'inversion, on dit qu'il est **centrosymétrique**, ce qui en principe interdit la possibilité de l'utiliser comme doubleur de fréquence. Le principe de la réponse de second-ordre dans un verre polé repose sur la brisure de centrosymétrie de la matrice vitreuse. Le poling, en déplaçant les charges du verre, brise localement cette centrosymétrie en provoquant l'apparition d'un champ électrique statique. Il est alors considéré que la réponse non-linéaire d'ordre 2 est le fruit de l'interaction entre la susceptibilité diélectrique de troisième ordre, que possède naturellement un verre, et d'un **champ électrique statique** via un processus appelé *EFISH* (Electric field induced second harmonic) qui suit l'équation suivante :

$$\chi^{(2)}_{EFISH} = 3\chi^{(3)} E_{DC} \tag{1.2}$$

En résumé, cette équation indique qu'il est possible d'avoir un $\chi^{(2)}$ effectif dans un matériau centrosymétrique si un champ électrique statique E_{DC} affecte la structure.

Le poling des verres permet d'obtenir un champ électrique statique E_{DC} de l'ordre de 0.1 à 1GV/m, ce qui est très proche de la tension de claquage du verre. Pour les verres de silice, un champ électrique de cette intensité dans une charge d'espace d'une épaisseur de l'ordre du micromètre correspond à une densité de charges par unité de volume d'environ 10^3 à $10^4 C/m^3$. Cette valeur de densité de charges correspond bien pour les verres de silice qui contiennent des cations mobiles en quantité de l'ordre du PPM et dont la couche en surface est entièrement dépeuplée, cependant, comme l'expliquent Dussauze et al. [38], un tel raisonnement appliqué à des verres ioniques présente une contradiction : En effet, la quantité de porteurs de charges des verres ioniques est beaucoup plus élevée, et pour une couche d'une épaisseur similaire complètement dépeuplée, la densité de charge par unité de volume devrait atteindre $10^8 C/m^3$, ce qui induirait un champ électrique bien au delà de la tension de claquage du verre. Cependant, les mesures de composition de la couche surfacique des verres ioniques polés montrent bien un dépeuplement total en ions, comme dans les verres de silice. La charge d'espace induite par la séparation des charges dans les verres ioniques est donc partiellement compensée par des réarrangements structuraux, qui font l'objet la section suivante.

1.2.3.2 Mécanismes de séparation de charges dans les verres ioniques

Le poling thermique fonctionne bien sur les verres riches en alcalins dans lesquels une couche de quelques micromètres, dépeuplée en ions, se forme sous l'anode. Comme indiqué précédemment, les premiers travaux sur la polarisation de verres ioniques remontent aux années 70. C'est Carlson qui le premier s'est intéressé à la structure des verres ioniques polés. Il est montré que la déplétion ionique au niveau de l'anode est compensée de 2 manières possibles : L'injection d'espèce positives H_3O^+ / H^+ provenant de l'atmosphère, ou bien le déplacement d'oxygène chargé négativement vers l'anode [28-31]. De plus, dans les années 2000, plusieurs études proposent un déplacement d'oxygène chargé négativement en surface du verre [39, 40]. Ceci s'accompagne d'études en spectroscopie vibrationelle sur l'équilibre des charges du verre qui montrent un déficit en oxygène dans la zone polée [39, 41-44].

Toutes ces études structurales utilisant différentes méthodes spectroscopiques ont été accompagnées de modèles théoriques sur le déplacement des charges pendant le poling dans les verres de silice [45] et dans les verre ioniques [26]. Ceci a notamment permis de montrer l'existence d'une tension seuil à partir de laquelle les charges du verre deviennent mobiles [45].

Par ailleurs, le contrôle de l'atmosphère dans la cellule de poling est primordial dans l'objectif d'implanter une forte charge d'espace dans le matériau vitreux. En effet, le mécanisme de compensation par injection d'espèce protonées n'est possible qu'en cas de présence d'eau dans l'atmosphère. Cette injection, qui peut être étudié dans les verres silicates par transmission IR, se fait en observant l'évolution de la bande à $3530 cm^{-1}$. Cette bande

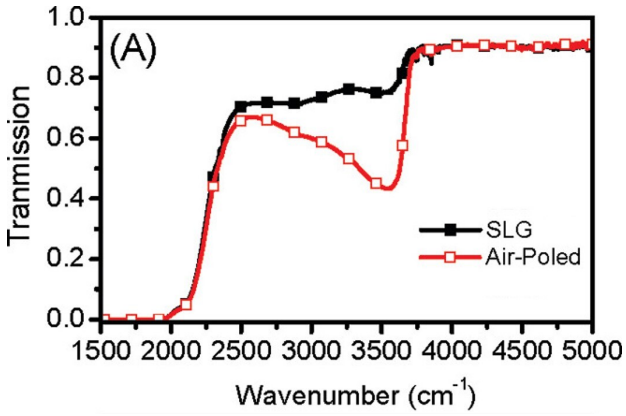


FIGURE 1.5 – Spectres en transmission IR d'un verre sodocalcique soda-lime neutre et du même verre polé en sous air (anode non-bloquante). On observe une augmentation de l'absorption à 3530 cm^{-1}, caractéristique de l'élongation d'une terminaison $-OH$ d'un groupe silanol. Extrait de [43]

correspond à la vibration d'élongation des terminaisons -OH des groupes silanols. L'injection d'espèces protonées se dénote usuellement par une diminution de la transmission de la bande entre un verre de référence et un verre polé, comme illustré en figure 1.5. Dans une étude de 2010, DUSSAUZE et al. [43] montrent par une analyse en spectroscopie de transmission IR une différence de structure entre un verre silicate sodocalcique polé sous air et le même verre polé sous argon, la diminution d'intensité transmise de la bande de vibration -OH n'apparait alors que pour l'échantillon de verre polé sous air. En plus de renforcer l'hypothèse de compensation de la charge d'espace par injection d'espèces protonées dans la matrice vitreuse cette étude montre que le contrôle de l'atmosphère pendant une expérience de poling thermo-électrique est un paramètre très important. En effet, dans un verre ionique, l'intensité mesurée du champ inscrit est 10 fois supérieur en cas de poling en condition d'anode bloquante.

D'autres injections ont lieu dans des conditions similaires de poling sous air, avec l'injection d'espèces azotées dans la matrice vitreuse, sans pour autant réduire l'intensité de la charge d'espace. Une étude d'un verre ionique borosilicate polé sous différentes atmosphères publiée par CREMOUX et al. [46] en 2014 a montré d'autres mécanismes de compensation possibles de la charge d'espace. Pour une atmosphère contrôlée sous air, une grande quantité de tetroxide de diazote N_2O_4 et d'ions nitrosium NO^+ se forment et se retrouvent piégés en surface de la matrice vitreuse comme le montre la figure 1.6. Un mécanisme de formation de ces espèces est proposé et implique l'injection initiale d'espèces ioniques NO^+ formées dans des décharges de gaz à l'interface anode/verre, suivi d'une réaction d'oxydo-réduction avec de l'oxygène moléculaire O_2 pour former le couple dimérique NO_2/N_2O_4 dans la matrice vitreuse.

Globalement, le consensus scientifique est que deux mécanismes de compensation ont lieu dans les verres ioniques polés. D'une part, un mécanisme reposant sur un processus d'échange ionique, qui se matérialise par l'injection dans la matrice vitreuse d'espèces protonées provenant de l'atmosphère de la cellule. Ceci en compensation du départ des

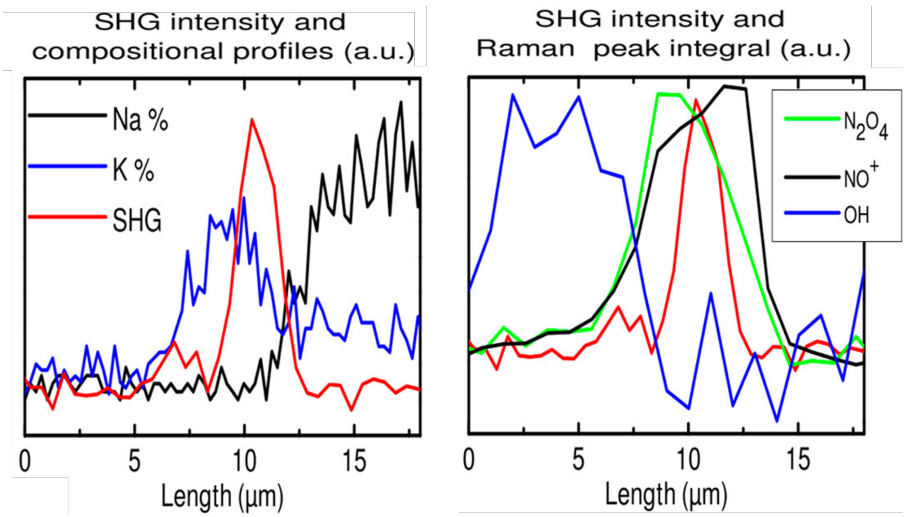


FIGURE 1.6 – Comparaison des profils de différentes mesures suivant l'épaisseur du verre. La surface de l'échantillon polé correspond à la coordonnée 0. À gauche les profils de composition en cations sodium et potassium avec le profil d'intensité non-linéaire. À droite, les profils d'intensité Raman du tetroxide de diazote, de l'ion nitrosium et du groupement $-OH$ injectés plusieurs micromètres dans le verre.

charges du mobiles du verre, principalement Na^+. D'autre part, un second mécanisme de compensation se produit par la polymérisation du réseau silicate au niveau des oxygènes non pontants. En fonction de l'atmosphère de la cellule de poling, la polymérisation du réseau silicate peut conduire à la formation d'oxygène moléculaire, pouvant donner lieu à des réactions d'oxydo-réduction avec les espèces injectées en fonction du type de verre utilisé.

L'objectif d'une partie des travaux de cette thèse va être d'étudier les ré-arrangement structuraux d'un verre sodocalcique soda-lime à travers ces mécanismes de compensation pour comprendre l'origine de la charge d'espace.

1.2.3.3 Structuration du potentiel de surface par poling thermique

Nous avons vu dans la section précédente que l'origine de la réponse non-linéaire des verres polés venait de leur nature d'électret, la présence d'une charge d'espace en surface permettant de briser la centrosymétrie du verre afin d'obtenir un matériau actif en second-harmonique. Cependant, la présence d'une charge d'espace à la surface du matériau peut aussi être analysée comme un potentiel de surface, comme illustré en 2008 par YUDISTIRA et al. [47]. Cette étude montre qu'un potentiel de surface, évalué à l'aide d'un "earthed field meter" (JCI 140F), est mesurable sur une série d'échantillons de silice vitreuse polés. Les valeurs des potentiels de surface mesurés sont très proches de ceux appliqués sur le matériau pendant le poling. Ceci est cohérent avec la théorie établie par THAMBOON et KROL [48], qui fait l'hypothèse que la valeur du potentiel appliqué sur le verre pendant le processus de poling se retrouve ensuite dans le bulk de l'électret vitreux. Mieux encore, cette publication démontre que les mesures de second-harmonique sur des matériaux polés sont analogues à des mesures de potentiel surfacique. Ainsi, à la manière de la nano-xérographie, le poling

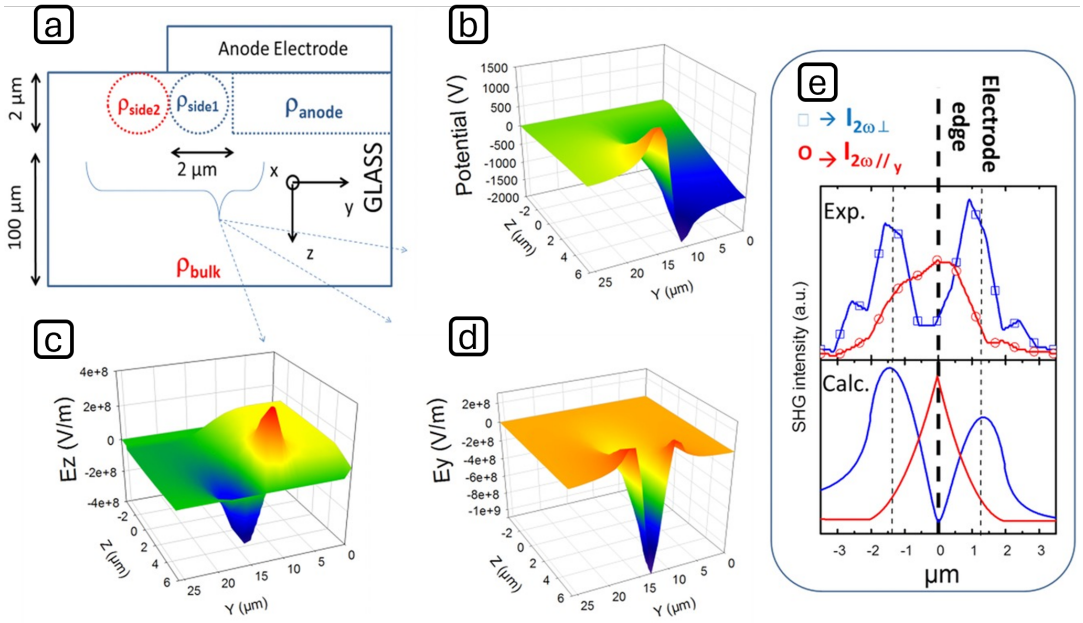


FIGURE 1.7 – Illustration du lien entre potentiel de surface et propriétés non linéaire ; **(a)** Schéma du modèle de distribution de charges réalisé ; **(b)** Potentiel de surface calculé à partir des distributions de charges ; **(c)** Modélisation du champ électrique selon **z** ; **(d)** Modélisation du champ électrique selon **y** ; **(e)** Comparaison qualitative des profils d'intensité mesurés (haut) et issus de la modélisation du champ électrique (bas) ; DUSSAUZE et al. [50]

thermique permet de structurer le potentiel de surface d'un échantillon vitreux et l'analyse des signaux de second-harmonique permet d'estimer le potentiel de surface [49].

Afin de ne pas se tromper sur la nature des mesures (potentiel ou GSH), nous parlerons parfois plus généralement de fonction électrique de surface

De manière générale, la structuration de la fonction électrique de surface d'un verre polé se fait en utilisant une anode structurée à l'échelle micrométrique. Le premier exemple de structuration de la fonction électrique de surface par poling thermique est montré en 2016 par DUSSAUZE et al. [50]. Dans ces travaux, un verre d'oxyde boro-phosphate de niobium (BPN) est polé avec une anode formée d'une couche mince en ITO structurée pour former un réseau de diffraction non linéaire. Le lien entre fonction non-linéaire structurée et potentiel de surface est mis en évidence de façon qualitative en comparant les mesures de GSH du matériau à la modélisation d'une distribution de charges en surface du matériau polé. A partir de cette modélisation, le potentiel de surface et les champs statiques inscrits dans le matériau sont évalués puis comparés avec les mesures réelles. Ces résultats, montrés en figure 1.7, attestent d'une bonne corrélation entre mesure et modélisation. Cette étude montre également qu'en plus de structurer le potentiel, les champs inscrits dans le matériau vitreux sont orientés dans le bulk (selon **z**) et dans le plan (**x,y**) de la surface vitreuse.

D'autres travaux, cette fois sur des composition de verre chalcogénures, ont également montré la présence de composantes de champ inscrit parallèles à la surface du verre

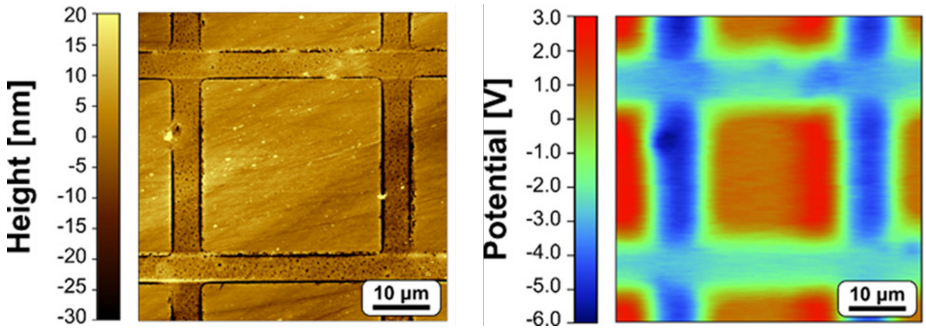


FIGURE 1.8 – À gauche, topographie de l'échantillon polé ; À droite, potentiel de surface mesuré par KPFM. ALVARADO et al. [52]

sans que l'électrode utilisée ne soit structurée [51]. Cette particularité est imputée à la présence de **courants de surface** durant le processus de poling, c'est à dire des déplacements de charges latéraux et non pas uniquement dans le bulk du verre. En utilisant une électrode structurée similaire à DUSSAUZE et al. [50], il est possible de maitriser ces courants de surface et un réseau de diffraction non-linéaire stable dans le temps a été créé. La forme de l'électrode à un impact direct sur l'aspect du potentiel surfacique pris par le verre polé, ce que montrent ALVARADO et al. [52] en utilisant une couche mince de platine micro-structurée sous forme de grille sur un verre chalcogénure. Le potentiel de surface mesuré directement par KPFM apparait quasiment comme un négatif du motif de l'électrode, comme le montre la figure 1.8.

Par ailleurs, ces travaux sur le poling des verres chalcogénures ont montré que la stabilité du potentiel de surface était intimement liée à la teneur en sodium du verre, ce qui souligne l'importance des porteurs de charge cationiques pour modifier les propriétés électriques de surface. Cette dépendance à la teneur en sodium pour l'implémentation d'un potentiel de surface n'est pas propre aux verres chalcogénures, et reflète plutôt une tendance générale sur le poling. Dans un article de 2022, POIRIER et al. [53] montrent la micro-structuration du potentiel de surface d'un verre germanate de composition $75GeO_2$–$10Na_2O$–$15Ta_2O_5$, sur lequel deux structures d'anodes (couche mince de Pt 100nm) sont étudiées, une grille et une matrice de cercles. Les résultats confirment que le départ du sodium de la matrice vitreuse entraîne une structuration de l'indice de réfraction et de la réponse en second-harmonique. Une modélisation du potentiel de surface par des structures simples de distribution de charges montre une bonne corrélation avec les mesures expérimentales, ce qui tend à prouver que le contrôle du potentiel de surface permet d'ajouter au matériau une fonction optique structurée active dans le domaine linéaire et non-linéaire.

Finalement, des travaux de structuration du potentiel de surface ont été réalisés sur des systèmes plus avancées de couches minces amorphes [54, 55]. Ces matériaux consistent en un substrat vitreux sur lequel est déposé par pulvérisation RF une couche mince d'un matériau amorphe, ici un verre borosilicate sur lequel est déposé une couche amorphe de composition binaire Nb_2O_5–Na_2O et d'une épaisseur de 1.4µm. La structuration du poten-

tiel en utilisant une électrode structurée est également effective sur ce type de matériau et toujours corrélée à un départ du sodium. À noter que la nature multi-couche de ce type d'édifice vitreux induit un effet Maxwell-Wagner à l'interface des deux couches, avec pour conséquence une efficacité ONL plus élevée en transmission qu'en réflexion. De fait le potentiel de surface se retrouve structuré dans les trois dimensions de l'espace (**x,y,z**).

Dernièrement, la structuration du potentiel de surface a été réalisée sur un verre commercial soda-lime, pourtant peu connu pour son potentiel en tant que matériau photonique, par Goillot et al. [56]. Contrairement aux travaux cités précédemment, l'électrode structurée utilisée ne se présente pas sous forme de couche mince mais d'une grille dont l'épaisseur est d'une dizaine de micromètres. Dans ces travaux, les courants de surfaces à l'origine de la structuration du signal de second-harmonique (et donc du potentiel) sont corrélés à l'apparition d'un plasma, identifiée comme étant de type glow, sur les bords intérieur de la grille. Le substrat polé est ensuite utilisé pour contrôler l'alignement d'une mésophase de cristaux liquides.

En résumé, le poling thermique permet de structurer le potentiel de surface des matériaux vitreux à condition d'utiliser une anode structurée, dont le motif sera reporté sur le potentiel surfacique de l'échantillon. Le choix du verre est généralement porté sur des compositions aux propriétés spécifiques, telles qu'une large fenêtre de transmission dans l'infrarouge comme c'est le cas des verres chalcogénures et germanates [51-53], ou bien de très fortes capacités de conversion ONL, comme peuvent l'être les composition BPN, pour la création de circuit intégrés photoniques [50, 54, 55]. Durant le poling, la structuration de l'anode entraîne une discontinuité de la conductivité à la surface du verre. L'hypothèse admise est que cette discontinuité entre les zones conductrices et isolantes induit des courants de surface ioniques et électroniques latéraux qui, une fois figés dans le verre, deviennent des charges d'espaces planaires donnant au matériau vitreux son potentiel de surface structuré. Récemment, il a été montré que l'utilisation d'un micro-plasma sur les bords de l'anode structurée, en combinaison avec les courants de surface déjà décrit, permettait d'obtenir des résultats similaires sur la structuration du potentiel surfacique de verres commerciaux avec des applications potentielles dans le contrôle de l'alignement de cristaux-liquides [56].

1.3 Les cristaux liquides

Un cristal liquide est le nom utilisé pour désigner une catégorie de matériaux combinant à la fois des propriétés des liquides et des solides cristallins. La propriété fondamentale des cristaux liquides est leur capacité à s'auto-organiser de façon à créer des arrangements moléculaires structurés tout en restant à l'état liquide. Cette phase structurée et liquide à la fois s'appelle une **mésophase**.

Les premières observations des cristaux liquides sont à dater du milieu du XIXe siècle. Mettenheimer, un biologiste qui étudiait des extraits de tissus animaux et végétaux au microscope à polarisation, à observé la croissance de structures tubulaires à l'interface entre la myéline et l'eau [57]. La myéline est une gaine entourant les fibres nerveuses, et sa structure est composée de bi-couches phospholipidiques. Ces molécules, découvertes il y a presque 2 siècles, définissent une première famille, les cristaux liquides **lyotropiques**. Dans cette famille de cristaux liquides se retrouvent des matériaux de la vie courante comme le savon ou le liquide vaisselle, et de manière générale des molécules du vivant. La particularité de cette famille est qu'elle regroupe des molécules amphiphiles, qui pour s'auto-organiser en mésophase ont besoin d'être plongées en solution aqueuse.

Il existe une deuxième famille de cristaux liquides qui sont les **thermotropes**. Cette catégorie est la plus présente dans les applications technologiques et représente la base de nombreuses innovations comme l'affichage à cristaux liquides (LCD) ou les fenêtres intelligentes. La prochaine section est dédiée à une présentation plus détaillée des cristaux liquides thermotropes.

1.3.1 Cristaux liquides thermotropes

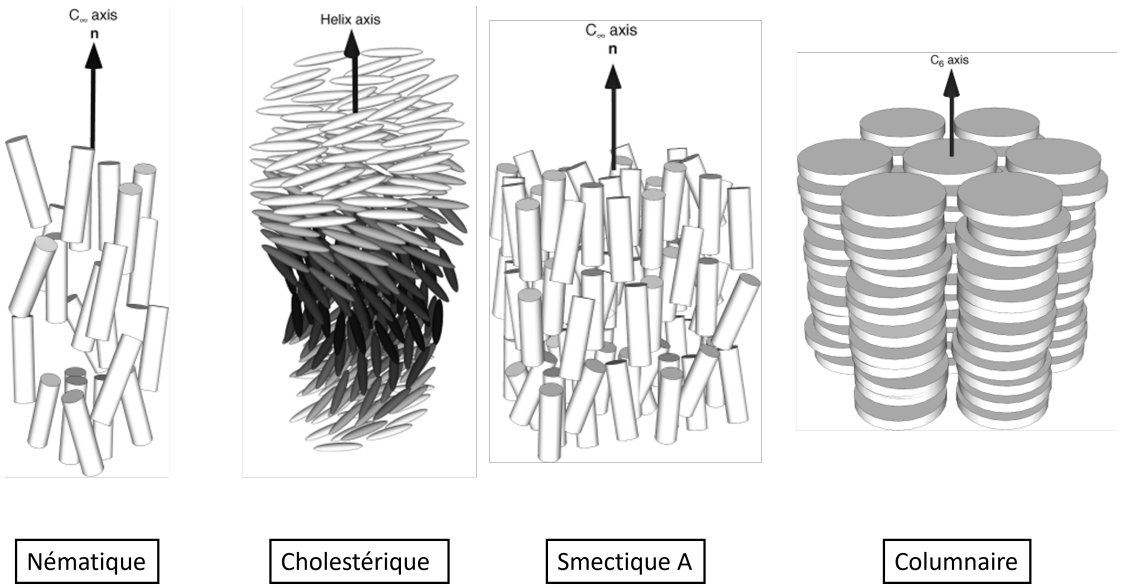


FIGURE 1.9 – Représentation schématique des différentes mésophases des cristaux liquides. Le directeur (pour les phases nématique et smectique A) est représenté par la flèche. Le groupe de symétrie est également indiqué. Extrait de DAVIS et GOODBY [58]

Un cristal liquide thermotrope, contrairement à un lyotropique, est un composé or-

ganique pur et non pas une solution aqueuse de molécules amphiphiles. Cette famille de cristaux liquides tient sont nom du fait que le matériau présente une transition de phase de l'état liquide isotrope à l'état liquide structuré (la mésophase thermotrope) qui dépend principalement de la température. Il existe différentes catégories de cristaux liquides thermotropes qui sont classées en fonction de la nature de leur structuration dans la mésophase, chaque structure étant dépendante de la forme globale de la molécule. Une telle classification a été proposée par Georges Friedel au siècle dernier, qui le premier proposa de catégoriser les cristaux liquides thermotropes en fonction de leur alignement [59] : les mésophases **nématiques**, **smectiques** et **colonnaires**. La phase nématique se caractérise par des molécules en forme de bâtonnet qui s'alignent selon un axe moyen, appelé **directeur** et souvent noté **n**. En phase smectique, les molécules s'organisent en strates. Finalement, les phases colonnaires se caractérisent par des molécules en forme de disques qui vont former des empilements. La chiralité des molécules est également importante car elle conduit à la formation de nouvelles phases, comme la phase **cholestérique**, qui est une phase nématique composée de molécules chirales, lui donnant une certaine hélicité. Ces différents arrangements moléculaires sont présentés de manières schématique en figure 1.9.

Toutes ces mésophases possèdent des propriétés électro-optiques typiques des solides cristallins, et en particulier, nous allons nous intéresser cristaux liquides **nématiques** qui seront ceux utilisés durant les travaux de thèse.

1.3.2 Propriétés électro-optiques de la mésophase nématique

Les cristaux liquides nématiques sont principalement utilisés pour une de leur propriété optique typique des solides cristallins, la **biréfringence**, qui est la capacité d'un matériau à exhiber un indice de réfraction différent en fonction de la direction de polarisation et de propagation d'une onde lumineuse incidente. Un milieu biréfringent est dit uniaxe s'il possède deux indices de réfraction, biaxe s'il en possède trois, nous allons nous concentrer sur les milieux uniaxe uniquement.

La description complète des deux indices de réfraction d'un milieu uniaxe peut se faire avec une construction géométrique appelée ellipsoïde d'indices. Dans un repère cartésien **(x,y,z)**, nous définissons une ellipsoïde dont les trois demi-axes correspondent à trois valeurs d'indice n_b, n_c et n_a. Ces trois demi axes sont colinéaires respectivement aux axes du repère **(x,y,z)**, de telle sorte que l'équation décrivant l'ellipsoïde s'écrive :

$$\frac{x^2}{n_b^2} + \frac{y^2}{n_c^2} + \frac{z^2}{n_a^2} = 1 \tag{1.3}$$

Pour un milieu uniaxe, deux demi-axes ont des valeurs égales, dans notre cas nous prenons $n_b = n_c$. Ainsi, pour une onde lumineuse incidente, peu importe sa polarisation, les deux indices perçus seront les demi-axes de la surface normale à la direction de propagation et qui contient l'origine de l'ellipsoïde. En figure 1.10 sont représenté trois situations avec une direction de propagation dans le plan $(\mathbf{y}, \mathbf{z})$ variant d'un angle θ. Les valeurs

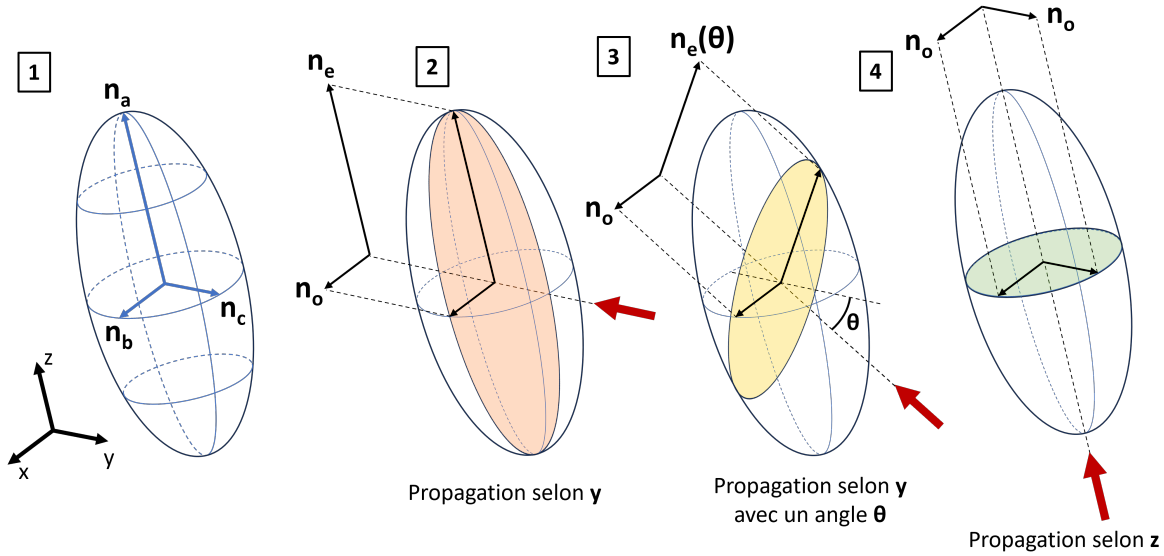


FIGURE 1.10 – Ellipsoïdes d'indices et les différents indices perçus par un faisceau de lumière incident ; **(1)** Représentation géométrique de l'ellipsoïde dans son référentiel, les valeurs n_a, n_b, n_c sont les différents indices ; **(2)** Ellipse des indices perçus par un faisceau se propageant selon l'axe **y**, les valeurs n_e et n_o sont dans le cas d'une polarisation linéaire à 45° de l'axe **z** ; **(3)** Même chose avec un angle θ, la valeurs de n_e est perçue différemment ; **(4)** Propagation selon **z**, ici $n_e(\theta) = n_o$

maximales prises par les indices de réfraction seront appelées indice ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e). Dans notre cas, $n_b = n_c = n_o$ et $n_a = n_e$. La biréfringence d'un matériau (par extension d'un cristal liquide) se défini alors comme étant la différence entre les indices extraordinaire et ordinaire

$$\Delta n = n_e - n_o$$

Dans le cas d'un cristal liquide **nématique**, l'origine de la biréfringence Δn se trouve dans sa forme de bâtonnet. D'un point de vue physique, cette forme implique une anisotropie diélectrique de la molécule, provoquant une différence de polarisabilité électronique en fonction de l'axe de la molécule. L'anisotropie diélectrique des cristaux liquides peut se définir comme étant la différence entre la permittivité diélectrique parallèle ($\epsilon_{\parallel}$) et celle perpendiculaire ($\epsilon_{\perp}$) au vecteur directeur :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$$

L'indice de réfraction d'un milieu diélectrique étant relié à sa permittivité diélectrique par la relation $n^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, une anisotropie diélectrique intrinsèque entrainera une biréfringence du matériau. Il est possible de redéfinir la permittivité diélectrique sous forme

tensorielle de la manière suivante :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}$$

Dans cette représentation, le **directeur** de la phase nématique correspond à l'axe z. La phase nématique étant un milieu uniaxe, les permittivités diélectriques ϵ_{xx} et ϵ_{yy} sont égales, et correspondent aux indices $n_b = n_c = n_o$ décrits dans la figure 1.10.

Cette anisotropie diélectrique fait que, pour un faisceau incident dépolarisé, l'interaction avec la phase nématique produira deux faisceaux, l'un ordinaire et l'autre extraordinaire. Pour un faisceau polarisé linéairement, l'interaction dépendra de l'orientation relative de la polarisation et du directeur des cristaux liquides.

1.3.3 Distortion de l'alignement dans les cristaux liquides

Les cristaux liquides tirent leur propriétés optiques très particulières de leur capacité à s'organiser en des mésophases structurées. Cette section, qui décrit sommairement les différentes distorsions applicables a ces mésophases est tiré du livre *The Physics of Liquid Crystals* de Gennes et Prost [60]. Dans un cristal liquide idéal, les molécules sont alignées suivant une direction commune $\pm$ **n**, appelée le directeur. Bien souvent, dans les cas pratiques, cette conformation idéale d'un alignement uniforme dans une direction n'est pas compatible avec les contraintes imposées par le milieu dans lequel se trouve le cristal liquide, que ce soit une surface ou champ extérieur. L'alignement se retrouve ainsi déformé, et les molécules peuvent suivre trois déformations élémentaires montrées en figure 1.11 : Le splay (éventail), le twist (torsion) et le bend (flexion). La taille caractéristique de ces

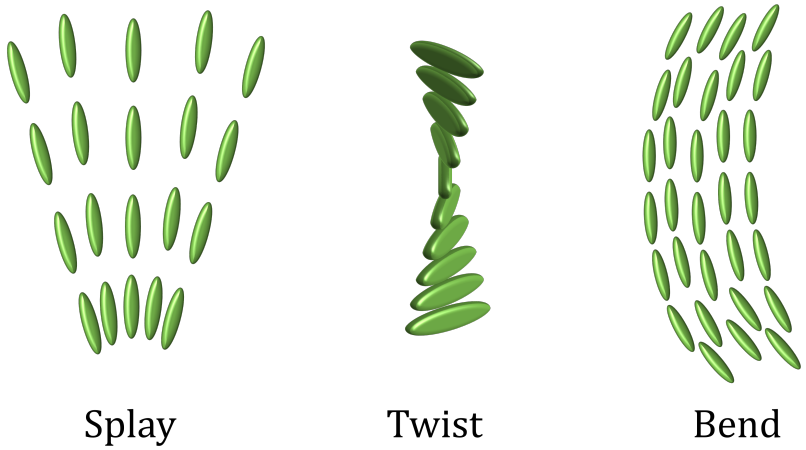


Figure 1.11 – Déformations élémentaires d'un cristal liquide

déformations étant bien supérieure à celle d'une molécule, elles peuvent être décrites par une théorie continue. Le milieu soumis à une déformation est décrit par l'équation de la

densité d'énergie libre :

$$f_d = \frac{1}{2}K_1 \left(\nabla \mathbf{n}\right)^2 + \frac{1}{2}K_2 \left(\mathbf{n}\nabla \times \mathbf{n}\right)^2 + \frac{1}{2}K_3 \left(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}\right)^2 \tag{1.4}$$

Cette équation est la somme de trois membres, chacun représentant une des trois déformations élémentaires, auxquelles sont associées les trois constantes de déformation : K_1 pour le splay, K_2 pour le twist et K_3 pour le bend, ces trois constantes sont strictement positives et homogènes à une force. Avec cette définition, l'état non déformé représente un minimum d'énergie libre.

Bien souvent, les trois constantes de déformation ont des valeurs assez proches, ce qui permet de faire l'approximation de la constante unique. Celle-ci s'écrit $K_1 = K_2 = K_3 = K$. Dans cette approximation, la densité d'énergie libre prend la forme :

$$f_d = \frac{1}{2}K \left[\left(\nabla \mathbf{n}\right)^2 + \left(\nabla \times \mathbf{n}\right)^2\right] \tag{1.5}$$

De cette équation, on constate que dans le cas d'un alignement parfait, c'est à dire $\mathbf{n}$ constant, l'énergie libre de déformation est égale à 0.

1.3.4 Effet des distorsions à la surface : Notion d'énergie d'ancrage

L'équation de la densité d'énergie libre est complétée par la description des énergies associées aux surfaces qui sont mises en contact avec un cristal liquide. Dans la plupart des cas, les forces de surfaces sont suffisamment élevées pour imposer une direction spécifique au directeur $\mathbf{n}$ sur les molécules en contact avec le substrat, c'est ce qui est qualifié d'ancrage **fort**. La notion d'ancrage est définie en étudiant l'effet d'une déformation du cœur de la mésophase sur l'alignement des molécules en contact avec la surface.

Cas d'un twist pur : Le cas de l'effet d'une déformation twist pure sur l'orientation des molécules à la surface est décrit. Une telle déformation est montrée dans la figure 1.12. Dans ce cas précis, nous considérons la direction d'équilibre à la surface $\theta_0 = 0$, à plus grande distance l'angle de twist augmente de façon constante jusqu'à une valeur maximale de θ_L. En considérant que le cristal liquide est orienté uniformément à la surface du substrat en 0, l'énergie totale de distorsion du bulk s'écrit :

$$F_{bulk} = \int_0^L \frac{1}{2}K_2 \left(\mathbf{n}\nabla \times \mathbf{n}\right)^2 \mathrm{dy} \tag{1.6}$$

$$= \int_0^L \frac{1}{2}K_2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2 \mathrm{dy} \tag{1.7}$$

Avec cette équation, minimiser l'énergie F revient à considérer que $\partial\theta/\partial y$ est une constante, ce qui est le cas de la plupart des alignements twist à l'équilibre. Cependant, quand les molécules sont très proches de la surface, la condition $\partial\theta/\partial y =$ constante n'est plus valable. Cette modification du taux de variation de θ dans une cellule twistée est montrée schématiquement dans la figure 1.12 dans une zone d'épaisseur a, appelée distance

moléculaire.

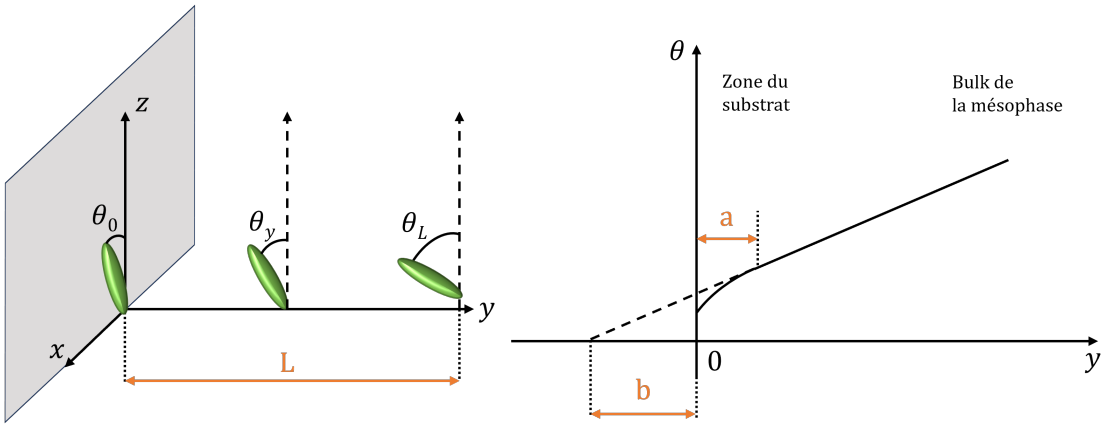


FIGURE 1.12 – À gauche, schéma de la configuration de twist étudiée ; À droite, schéma représentant l'évolution de l'angle de twist θ entre le bulk et la surface du substrat. Proche de la surface, la variation de θ n'est plus constante. La distance a est l'épaisseur ou ce phénomène a lieu. La longueur d'extrapolation b est la distance théorique nécessaire pour que le twist soit complet avec une variation de θ constante. Reproduit de l'ouvrage [60]

Sur ce schéma, la distance d'extrapolation b est également représentée. Une analyse qualitative des éléments de ce graphique permet d'estimer le paramètre b en imposant que la contrainte $\partial\theta/\partial y =$ constante soit valable sur toute l'épaisseur L de la cellule. Le paramètre b est alors estimé comme :

$$b \approx a\frac{U}{U_{SN}} \tag{1.8}$$

Le paramètre U est l'énergie de l'interaction intermoléculaire, le paramètre U_{SN} est l'énergie d'interaction surface/nématique (molécule). La distance b est en quelque sorte l'épaisseur théorique nécessaire pour que le bulk complète un twist jusqu'à une valeur de θ_0 pour une variation de θ constante. La présence d'une surface vient interagir avec le twist, et une compétition se met en place entre l'alignement suivant l'axe principal de la surface et la déformation torsadée des molécules du bulk. À partir de l'équation 1.8, deux cas sont à évoquer :

— **L'ancrage fort :** Dans le cas ou $U_{SN} \geq U$, la distance d'extrapolation est comparable aux dimensions moléculaires. Dans la pratique, cela revient à mettre $b = 0$ et $\theta_0 = 0$. Les molécules sont considérées comme fixées et inamovibles dans la direction d'équilibre du substrat.

— **L'ancrage faible :** Dans le cas ou $U_{SN} \ll U$, la distance d'extrapolation b devient beaucoup plus grande que les dimensions moléculaires. L'orientation des molécules à la surface du substrat est influencée par l'énergie de torsion du bulk au point que l'angle θ_0 peut devenir large.

Les conditions d'ancrage fort sont très couramment utilisées pour les applications technologiques, en particulier dans le domaine de l'affichage, qui utilise des revêtements en polyimide brossé dont l'ancrage des molécules à la surface est considéré comme fort.

1.3.5 Modulateur spatial de lumière (SLM)

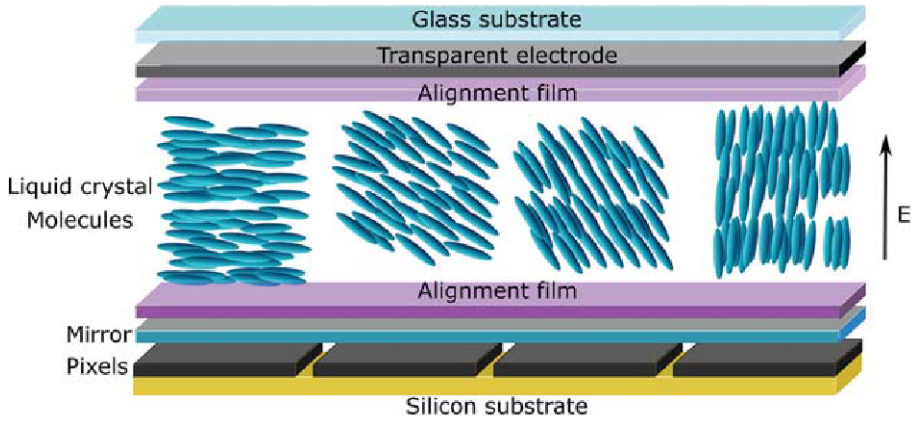


FIGURE 1.13 – Représentation schématique d'un SLM à cristaux liquides sur silicium (LCoS), l'application progressive d'un champ électrique **E** de plus en plus fort (de gauche à droite) modifie l'orientation du directeur de la phase nématique. ROSALES-GUZMÁN et FORBES [61]

Les **SLM** sont des petits objets photoniques plans, ayant pour but de façonner sélectivement l'amplitude, la phase et la polarisation d'un faisceau lumineux incident [61]. Un SLM se construit de la manière suivante : Une couche mince de cristal liquide est enfermée entre deux substrats transparents, généralement du verre. Chaque substrat vitreux est recouvert d'un empilement de différentes couches, leurs donnant les propriétés souhaitées et permettant le contrôle de l'orientation de la mésophase. Premièrement, des électrodes transparentes en oxyde d'étain-indium (ITO) sont gravées à la surface du verre, ensuite une couche mince de polyimide est déposée en surface afin de forcer l'orientation du directeur de manière continue. L'application d'un potentiel sur les électrodes gravées dans l'ITO permet la variation dynamique de l'alignement des molécules. Dans le cas le plus simple, les deux substrats sont les même, ce genre de configuration se retrouve dans les afficheurs à cristaux liquides des premiers radio-réveils durant les années 90, et se retrouve encore dans certaines montres. Des systèmes plus complexes avec deux substrats composés de manière différente permettent d'obtenir des fonctions plus avancés, comme le modulateur de phase en réflexion montrée en figure 1.13.

Il existe beaucoup de manière de contrôler l'alignement des cristaux liquides à partir d'une surface fonctionnalisée, **un des objectifs de la thèse est de concevoir un SLM simple avec un substrat de verre polé.**

1.3.6 Techniques d'alignement des cristaux liquides

Comme introduit précédemment, l'utilisation des cristaux liquides dans les SLMs requiert d'abord un traitement des substrats vitreux afin de forcer l'orientation moyenne des molécules. Deux types d'alignement peuvent être défini :

— L'alignement **homéotrope**, où les molécules sont perpendiculaires à la surface du substrat

— L'alignement **planaire**, où les molécules sont parallèles à la surface du substrat

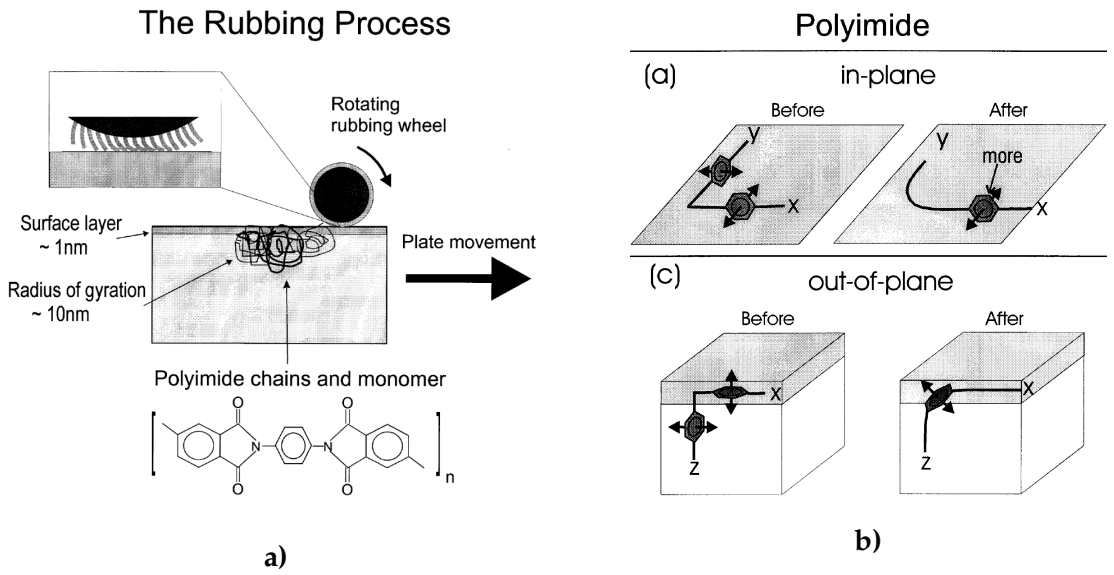


FIGURE 1.14 – **a)** Schéma d'un processus de brossage mécanique du polyimide ; **b)** Réorientation préférentiel des groupes phényls du polyimide selon l'axe de brossage $\vec{x}$; Extrait de [62]

Pour gérer les alignements moléculaires planaires ou homéotropes, la technique de choix utilisée massivement dans l'industrie est l'application d'une couche mince de polymère à la surface de l'échantillon, ce polymère étant très majoritairement un polyimide. En fonction de l'alignement souhaité, ce polyimide sera brossé avec un tissu en velours pour un alignement planaire ou laissé tel quel pour un alignement homéotrope. Un tel processus est décrit en figure 1.14.a). Le brossage est notamment utilisée à grande échelle dans la fabrication d'écran LCD, et les raisons de son fonctionnement ne sont toujours pas totalement élucidées. En 1999, Stöhr propose une théorie de "l'encombrement minimal" : le brossage du polyimide entraîne une asymétrie dans les liaisons moléculaires à la surface du polymère, en conséquence, les cristaux liquides s'alignent parallèlement à la surface, car cette configuration représente un minima de l'énergie d'interaction entre les cristaux liquides et le polyimide [62], comme montré en figure 1.14.b). Cette théorie permet également d'expliquer l'angle de prétilt des molécules du cristal liquide. A une échelle plus macroscopique, la technique du brossage est reconnue pour former à la surface de la couche mince des micro-sillons qui seraient responsable de l'alignement planaire de la matrice de cristaux liquides [63-65].

Cette méthode d'alignement est loin d'être optimale, car elle ne permet pas de contrôler l'alignement de façon précise (sub-centimètrique) et peut faire preuve d'imprécision lorsque déployée sur de grandes surfaces. La recherche sur les méthodes d'alignement des cristaux liquides est un enjeu surtout économique avant d'être scientifique, et la principale volonté est de pouvoir se passer de brossage mécanique, voire de polyimide.

Pour faire du micropatterning, il faut contrôler l'alignement moléculaire à l'échelle du micromètre voire la centaine de nanomètres. Le processus classique utilisant une friction

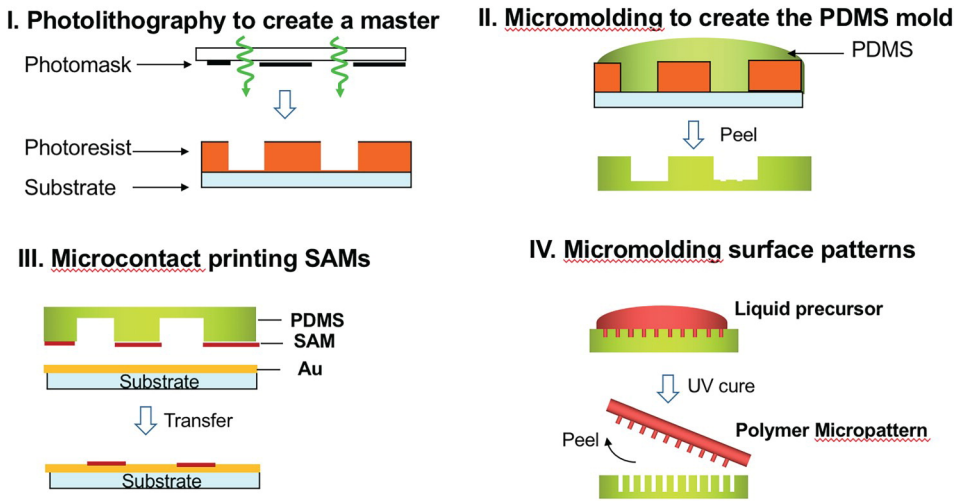


FIGURE 1.15 – Illustration schématique des techniques de soft lithographie, extrait de [76]

mécanique de la surface est totalement inadapté, car il ne permet d'aligner les cristaux liquides que de façon unidirectionnelle. C'est pourquoi des techniques de micro-fabrication ont été mises au point.

Parmi les techniques modernes de microfabrication, la photolithographie ainsi que le moulage de surface microstructurées aident à la réalisation d'alignements multidomaines à l'échelle micrométrique. Cette dernière prend généralement le nom de soft lithographie permet d'atteindre des échelles nanométriques de patterning [66], différentes techniques sont montrées en figure 1.15. Il est possible de classer les surfaces "imprimées" par soft lithographie dans deux catégories : les surfaces imprimées **chimiquement** et les surfaces imprimées par **topographie**.

L'une des première technique d'impression chimique approuvée pour maîtriser des alignements multidomaines de cristaux liquides est le photo-alignement. Cette technique à été inventé par Schadt et al., qui ont développé une technologie appelée "Linear polarized photopolimer" (LPP) permettant une réticulation d'un polymère sensible à l'état de polarisation de la lumière [67-69]. Précisément, les chercheurs ont utilisé un polymère appelé PVMC (poly(vinyl 4-methoxycinnamate)) comme matériau à la surface des substrats. A l'époque de l'étude, la photo-polymérisation isotrope du PVMC sous lumière non-polarisée était étudiée de manière intensive et la forme dominante du polymère obtenu était bien connue, mais aucune étude n'avait été réalisée en lumière polarisée jusqu'alors. Ces travaux ont montré que le film polymérisé sous lumière UV présente un fort dichroïsme ainsi qu'une faible anisotropie optique, dont l'axe rapide se trouve être parallèle à la direction de polarisation de la lumière UV. Le mécanisme proposé est celui d'une propagation de la polymérisation selon un axe favorable au réarrangement des monomères en polymères. La lumière polarisée va initialement interagir beaucoup plus favorablement avec les molécules orientées dans la même direction (parallèle) ce qui va ensuite orienter la direction de polymérisation. Progressivement, la polymérisation parallèle sature et les monomères "hors-axe" restant finissent par polymériser. Les cristaux liquides vont alors s'aligner de

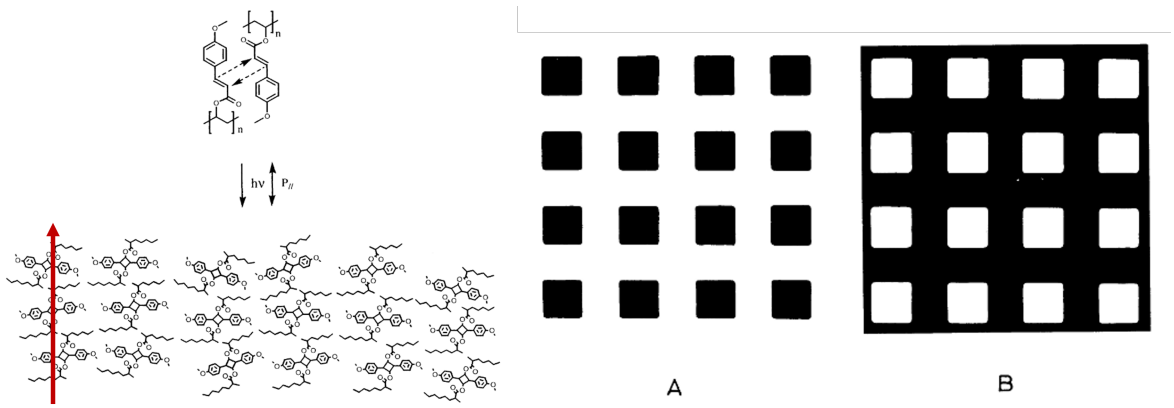


FIGURE 1.16 – A gauche, processus de photo-polymérisation LPP, la réaction de polymérisation se fait préférentiellement selon l'orientation de la polarisation de la lumière incidente, en conséquence le polymère suit une structure anisotrope dont l'axe principal est dénoté par la flèche rouge. A droite, images d'un échantillon bi-stable entre polariseurs parallèles (Image A) et polariseurs croisés (Image B). Les carrés sont alignés suivant un alignement twisté, le reste est aligné de façon parallèle. Extrait de [67].

façon planaire, uniaxale et perpendiculaire à la direction de la polarisation utilisée pendant le processus de LPP. Combinée à un photomasque, il est possible de modeler l'alignement dans plusieurs directions simultanément comme montré en figure 1.16 . Cette technique a permis d'atteindre une précision micrométrique dans la mise en forme d'alignement multi domaine [70].Une méthode similaire utilisant la technique LPP à récemment permis de produire des alignements planaires in-situ, sans dépot de couche mince de polyimide préalable sur les substrats [71].

L'une des dernières avancées dans la micro-structuration par lumière est la photo-polymérisation par balayage (SWaP) [72]. Cette technique utilise le balayage d'une lumière non-polarisée sur la surface pour propager localement l'orientation des polymères de façon sélective. Le résultat est une surface dont la fonction chimique est anisotrope localement. L'orientation des molécules en utilisant de la lumière non-polarisée est possible car le déplacement du faisceau à la surface déclenche un "flux de masse" dans le monomère, qui force les molécules à s'orienter selon la direction de propagation de la réaction de polymérisation. Ce phénomène est montré schématiquement en figure 1.17, avec un exemple des micro-structurations réalisables par cette technique SWaP.

Autre que les techniques optiques, le tamponnage de SAMs (self assembly monolayers) (figure 1.15.3) permet de contrôler aussi bien l'orientation azimutale que polaire des molécules, en jouant sur la longueur de la chaîne carbonée des molécules greffées sur le substrat. Un alignement homéotropique est atteint dans le cas d'un mélange des chaînes courtes et longues. Un réseau de diffraction à pu être conçu par ce biais [73]. Différentes formulations existent pour les SAMs, dont certaines utilisent les groupes fonctionnels silanes, qui ont l'avantage de réagir très facilement avec une surface de verre silicate en créant des ponts siloxanes. Les travaux de Lee et. Al montrent qu'utiliser une lumière UV non polarisé à travers un photomasque permet de sélectivement ôter la monocouche fonctionnelle.

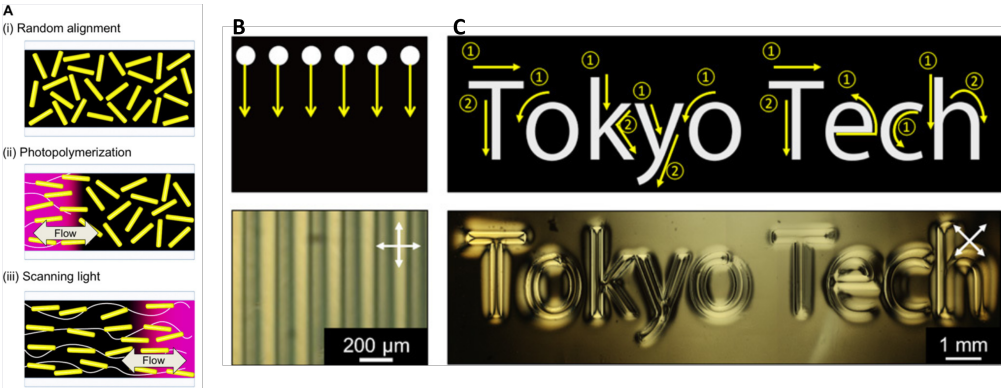


FIGURE 1.17 – Photo-polymérisation par balayage. (**A**) Processus SWaP représenté schématiquement. Les molécules se réorientent et polymérisent suivant la direction de balayage du faisceau lumineux (**B & C**) Exemples de motifs générés par cette technique, en haut sont montré les direction de balayage du faisceau lumineux, en bas les images en microscopie de polarisation des cellules à cristaux liquides utilisant les substrats fonctionnalisés. Extrait de [72]

L'alignement final des cristaux liquide étant homéotrope la ou se trouve la SAMs et planaire dans les zones ablatées [74]. Ces méthodes sont prometteuses pour des appplications industrielles car elles permettent l'obtention d'un grand angle de vue, un paramètre requis dans la fabrication d'écran LCD [75].

Pour les techniques d'impression par topographie, nous avons vu en introduction le brossage mécanique d'une couche mince de polyimide par un tissu en velours[62-65]. Cette méthode à fait ses preuves pour les alignements monodomaines sur de grandes surfaces mais est inadaptée à une échelle micrométrique. Des microsillons peuvent également être formés par contact entre une pointe AFM et une couche de polyimide. Une équipe de chercheurs anglais ont pu obtenir des alignements tri-domaines d'échelle micrométrique par ce biais [77]. Il est également possible d'utiliser des matériaux plus exotiques pour contrôler l'orientation des cristaux liquides, comme de l'ADN double-brin de saumon brossé à l'aide d'un pinceau à maquillage, ce qui a permit la création d'une cellule IPS fonctionnelle [78].

Finalement, une dernière technique très récente de micro-structuration de l'alignement des cristaux liquides est le poling thermo-électrique assisté par plasma. Cette technique développée à Bordeaux dans le groupe GSM représente un changement drastique par rapport aux techniques conventionelles de micro-structuration. En effet, l'alignement des cristaux liquides n'est pas provoqué par une fonction chimique ou topographique mais par une fonction électrique du substrat. Ici, le substrat vitreux est traité de manière à y amener un potentiel de surface micro-structuré, de fait, aucun polymère n'est requis pour soutenir l'alignement des molécules, le travail s'effectue directement sur le substrat vitreux. Une fois mis au contact du substrat, les cristaux liquides s'organisent selon un motif dicté par l'orientation des charges imprimées en surface de l'échantillon, comme montré en figure 1.18. C'est cette technique de structuration de la charge de surface par poling thermo-electrique qui sera développée et utilisée durant cette thèse.

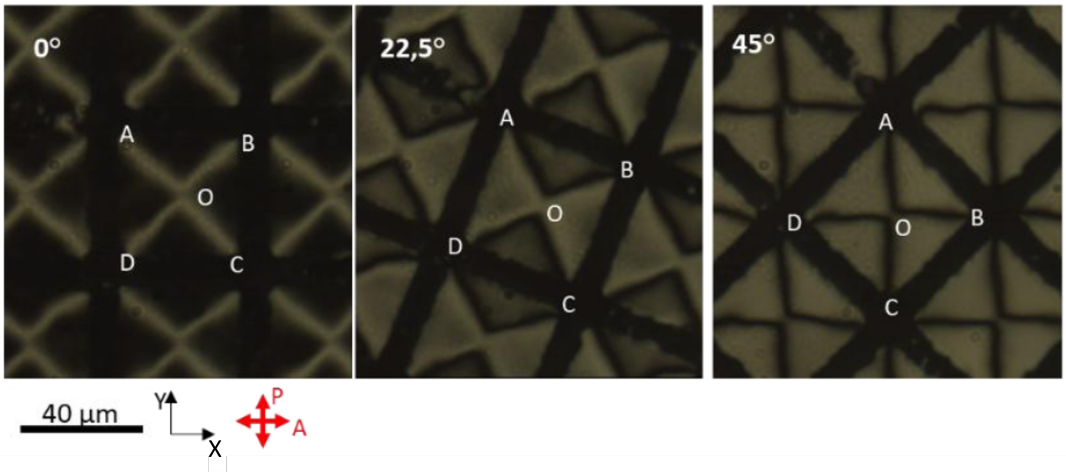


FIGURE 1.18 – Image en microscopie de polarisation des micro-structures obtenues en mettant en contact des cristaux liquides et une surface fonctionnalisée électriquement par poling. Extrait de [56]

En conclusion, bien qu'il existe de nombreuses techniques pour produire des alignements multi-domaines de cristaux liquides, le poling représente un fort potentiel car il pourrait permettre de se passer de couche mince de polymères tout en réalisant des micro-alignements structurés de cristaux liquides. Le prochain chapitre, plus méthodologique, va détailler les moyens mis en oeuvres pour structuré la charge de surface du verre, la caractériser, l'utiliser dans une cellule à cristaux liquides et caractériser l'alignement et le comportement des molécules en contact avec une telle surface.

Bibliographie

[1] « Frontmatter and Index ». In : *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1991, p. i-xix. DOI : https://doi.org/10.1002/0471213748.fmatter_indsub.

[2] Alice Goillot. « Développement de systèmes optiques combinant verres fonctionnalisés et cristaux liquides ». Thèse de doct. 2022.

[3] Gino Cattani. « Technological pre-adaptation, speciation, and emergence of new technologies : how Corning invented and developed fiber optics ». In : *Industrial and Corporate Change* 15.2 (2006), p. 285-318. DOI : 10.1093/icc/dtj016.

[4] Jerzy Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982. 418 p.

[5] Pinshane Y. Huang et al. « Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene ». In : *Nano Letters* 12.2 (2012), p. 1081-1086. DOI : 10.1021/nl204423x.

[6] Charles Le Losq et al. « Silicate Glasses ». In : *Springer Handbook of Glass*. Sous la dir. de J. David Musgraves, Juejun Hu et Laurent Calvez. Springer Handbooks. Cham : Springer International Publishing, 2019, p. 441-503. DOI : 10.1007/978-3-319-93728-1_13.

[7] W. H. Zachariasen. « THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS ». In : *Journal of the American Chemical Society* 54.10 (1932), p. 3841-3851. DOI : 10.1021/ja01349a006.

[8] Pascal Richet et Yan Bottinga. « Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO2, NaAlSinO2n+2 and KAlSi3O8 ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48.3 (1984), p. 453-470. DOI : 10.1016/0016-7037(84)90274-6.

[9] Paul McMillan. « Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy ». In : *American Mineralogist* 69.7 (1984), p. 622-644.

[10] Toshiharu Furukawa, Karen E. Fox et William B. White. « Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses ». In : *The Journal of Chemical Physics* 75.7 (1981), p. 3226-3237. DOI : 10.1063/1.442472.

[11] Logan S. McCarty et George M. Whitesides. « Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces : Contact Electrification of Ionic Electrets ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 47.12 (2008), p. 2188-2207. DOI : 10.1002/anie.200701812.

[12] H. T. Baytekin et al. « The Mosaic of Surface Charge in Contact Electrification ». In : *Science* 333.6040 (2011), p. 308-312. DOI : 10.1126/science.1201512.

[13] Qiang Li et al. « Nanoscale Modulation of Friction and Triboelectrification via Surface Nanotexturing ». In : *Nano Letters* 19.2 (2019), p. 850-856. DOI : 10.1021/acs.nanolett.8b04038.

[14] A. Galembeck et al. « Scanning electric potential microscopy imaging of polymers : electrical charge distribution in dielectrics ». In : *Polymer* 42.11 (2001), p. 4845-4851. DOI : 10.1016/S0032-3861(00)00921-6.

[15] Dan Zhao et al. « Patterning of Electrostatic Charge on Electrets Using Hot Microcontact Printing ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 48.36 (2009), p. 6699-6703. DOI : 10.1002/anie.200902627.

[16] Jesse J. Cole et al. « Nanocontact Electrification through Forced Delamination of Dielectric Interfaces ». In : *ACS Nano* 4.12 (2010), p. 7492-7498. DOI : 10.1021/nn1016692.

[17] Jesse J. Cole et al. « Nanocontact Electrification : Patterned Surface Charges Affecting Adhesion, Transfer, and Printing ». In : *Langmuir* 27.11 (2011), p. 7321-7329. doi : 10.1021/la200773x.

[18] Etienne Palleau et al. « Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography ». In : *ACS Nano* 5.5 (2011), p. 4228-4235. doi : 10.1021/nn2011893.

[19] P. Mesquida et A. Stemmer. « Attaching Silica Nanoparticles from Suspension onto Surface Charge Patterns Generated by a Conductive Atomic Force Microscope Tip ». In : *Advanced Materials* 13.18 (2001), p. 1395-1398. doi : 10.1002/1521-4095(200109)13:18<1395::AID-ADMA1395>3.0.CO;2-0.

[20] Laurence Ressier et al. « How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles ». In : *IEEE Transactions on Nanotechnology* 8.4 (2009), p. 487-491. doi : 10.1109/TNANO.2009.2016089.

[21] Yu Sheng Zhou et al. « In Situ Quantitative Study of Nanoscale Triboelectrification and Patterning ». In : *Nano Letters* 13.6 (2013), p. 2771-2776. doi : 10.1021/nl401006x.

[22] Hiroshi Fudouzi, Mikihiko Kobayashi et Norio Shinya{\textgreater}. « Assembling 100 nm Scale Particles by an Electrostatic Potential Field ». In : *Journal of Nanoparticle Research* 3.2 (2001), p. 193-200. doi : 10.1023/A:1017903123384.

[23] H. Fudouzi, M. Kobayashi et N. Shinya. « Site-Controlled Deposition of Microsized Particles Using an Electrostatic Assembly ». In : *Advanced Materials* 14.22 (2002), p. 1649-1652. doi : 10.1002/1521-4095(20021118)14:22<1649::AID-ADMA1649>3.0.CO;2-Z.

[24] V. Rodriguez et al. « Quantitative Determination of the Polar Order Induced under High Electric Field in Amorphous PDR1M Azobenzene Polymer Films ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.36 (2003), p. 9736-9743. doi : 10.1021/jp035230p.

[25] George Wallis et Daniel I. Pomerantz. « Field Assisted Glass-Metal Sealing ». In : *Journal of Applied Physics* 40.10 (1969), p. 3946-3949. doi : 10.1063/1.1657121.

[26] M. Fabbri et J. R. Senna. « Models of Ionic Transport for Silicon-Glass Anodic Bonding ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 155.12 (2008), G274. doi : 10.1149/1.2988127.

[27] Petra Nitzsche et al. « Ion Drift Processes in Pyrex-Type Alkali-Borosilicate Glass during Anodic Bonding ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 145.5 (1998), p. 1755. doi : 10.1149/1.1838553.

[28] D. E. Carlson, K. W. Hang et G. F. Stockdale. « Electrode "Polarization" in Alkali-Containing Glasses ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 55.7 (1972), p. 337-341. doi : 10.1111/j.1151-2916.1972.tb11305.x.

[29] D. E. Carlson. « Anodic Proton Injection in Glasses ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 57.11 (1974), p. 461-466. doi : 10.1111/j.1151-2916.1974.tb11390.x.

[30] D. E. Carlson. « Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode : I, Theory and Experimental Results for Alkali Silicate Glasses ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 57.7 (1974), p. 291-294. doi : 10.1111/j.1151-2916.1974.tb10903.x.

[31] D. E. Carlson, K. W. Hang et G. F. Stockdale. « Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode : II, Properties of Ion-Depleted Glasses ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 57.7 (1974), p. 295-300. doi : 10.1111/j.1151-2916.1974.tb10904.x.

[32] R. A. Myers, N. Mukherjee et S. R. J. Brueck. « Large second-order nonlinearity in poled fused silica ». In : *Optics Letters* 16.22 (1991), p. 1732-1734. doi : 10.1364/OL.16.001732.

[33] Thomas G. Alley, S. R. J. Brueck et Richard A. Myers. « Space charge dynamics in thermally poled fused silica ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 242.2 (1998), p. 165-176. doi : 10.1016/S0022-3093(98)00788-1.

[34] F. C. Garcia et al. « Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling ». In : *Applied Physics Letters* 72.25 (1998), p. 3252-3254. doi : 10.1063/1.121614.

[35] Thomas G. Alley, S. R. J. Brueck et Michael Wiedenbeck. « Secondary ion mass spectrometry study of space-charge formation in thermally poled fused silica ». In : *Journal of Applied Physics* 86.12 (1999), p. 6634-6640. doi : 10.1063/1.371736.

[36] H. JAIN. « Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics ». In : *Ferroelectrics* 306.1 (2004), p. 111-127. doi : 10.1080/00150190490458446.

[37] P. G. Kazansky et P. St. J. Russel. « Thermally poled glass : frozen-in electric field or oriented dipoles ? » In : *Optics Communications* 110.5 (1994), p. 611-614. doi : 10.1016/0030-4018(94)90260-7.

[38] Marc Dussauze et al. « Thermal Poling of Optical Glasses : Mechanisms and Second-Order Optical Properties ». In : *International Journal of Applied Glass Science* 3.4 (2012), p. 309-320. doi : https://doi.org/10.1111/ijag.12001.

[39] M. Dussauze et al. « Structural Rearrangements and Second-Order Optical Response in the Space Charge Layer of Thermally Poled Sodium−Niobium Borophosphate Glasses ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.39 (2007), p. 14560-14566. doi : 10.1021/jp074335f.

[40] E. C. Ziemath, V. D. Araújo et C. A. Escanhoela. « Compositional and structural changes at the anodic surface of thermally poled soda-lime float glass ». In : *Journal of Applied Physics* 104.5 (2008), p. 054912. doi : 10.1063/1.2975996.

[41] G. Guimbretière et al. « Correlation between second-order optical response and structure in thermally poled sodium niobium-germanate glass ». In : *Applied Physics Letters* 97.17 (2010), p. 171103. doi : 10.1063/1.3506501.

[42] Marc Dussauze et al. « Polarization mechanisms and structural rearrangements in thermally poled sodium-alumino phosphate glasses ». In : *Journal of Applied Physics* 107.4 (2010), p. 043505. doi : 10.1063/1.3305318.

[43] Marc Dussauze et al. « How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass ? » In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.29 (2010), p. 12754-12759. doi : 10.1021/jp1033905.

[44] D Möncke et al. « Thermal poling induced structural changes in sodium borosilicate glasses ». In : *Physics and Chemistry of Glasses* 50.3 (2009), p. 8.

[45] Yves Quiquempois, Nicolas Godbout et Suzanne Lacroix. « Model of charge migration during thermal poling in silica glasses : Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity ». In : *Physical Review A* 65.4 (2002), p. 043816. doi : 10.1103/PhysRevA.65.043816.

[46] Tatiana Cremoux et al. « Trapped Molecular and Ionic Species in Poled Borosilicate Glasses : Toward a Rationalized Description of Thermal Poling in Glasses ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.7 (2014), p. 3716-3723. doi : 10.1021/jp4101015.

[47] D. Yudistira et al. « Electric surface potential and frozen-in field direct measurements in thermally poled silica ». In : *Applied Physics Letters* 92.1 (2008), p. 012912. doi : 10.1063/1.2827175.

[48] Prissana Thamboon et Denise M. Krol. « Second-order optical nonlinearities in thermally poled phosphate glasses ». In : *Journal of Applied Physics* 93.1 (2003), p. 32-37. doi : 10.1063/1.1527990.

[49] Marc Dussauze et al. « Le poling thermique des verres : microstructuration et multifonctionnalité ». Société Chimique de France (SCF). In : *L'actualité chimique* 424 (2017).

[50] Marc Dussauze et al. « Accurate Second Harmonic Generation Microimprinting in Glassy Oxide Materials ». In : *Advanced Optical Materials* 4.6 (2016), p. 929-935. doi : 10.1002/adom.201500759.

[51] A. Lepicard et al. « Demonstration of dimensional control and stabilization of second harmonic electro-optical response in chalcogenide glasses ». In : *Optical Materials Express* 8.6 (2018), p. 1613-1624. doi : 10.1364/OME.8.001613.

[52] Ricardo Alvarado et al. « Patterning of the Surface Electrical Potential on Chalcogenide Glasses by a Thermoelectrical Imprinting Process ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.42 (2020), p. 23150-23157. doi : 10.1021/acs.jpcc.0c06507.

[53] Gael Poirier et al. « Microscaled design of the linear and non-linear optical properties of tantalum germanate glasses by thermal poling ». In : *Journal of Materials Chemistry C* 10.28 (2022), p. 10310-10319. doi : 10.1039/D2TC01634F.

[54] Lara Karam et al. « Electrically Micro-Polarized Amorphous Sodo-Niobate Film Competing with Crystalline Lithium Niobate Second-Order Optical Response ». In : *Advanced Optical Materials* 8.13 (2020), p. 2000202. doi : 10.1002/adom.202000202.

[55] Lara Karam et al. « Second-Order Optical Response in Electrically Polarized Sodo-Niobate Amorphous Thin Films : Particularity of Multilayer Systems ». In : *Advanced Photonics Research* 2.6 (2021), p. 2000171. doi : 10.1002/adpr.202000171.

[56] Alice Goillot et al. « Plasma assisted micro poling of glassy surfaces : a new tool to achieve liquid crystal multi-domain alignments [Invited] ». In : *Optical Materials Express* 12.7 (2022), p. 2462-2473. doi : 10.1364/OME.459498.

[57] Patrick Oswald et Pawel Pieranski. « Chapter A.I : Some history ». In : *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*. CRC Press, 2005.

[58] Edward J. Davis et John W. Goodby. « Classification of Liquid Crystals According to Symmetry ». In : *Handbook of Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, Ltd, 2014, p. 1-32. doi : 10.1002/9783527671403.hlc003.

[59] G. Friedel. « Les états mésomorphes de la matière ». In : *Annales de Physique* 9.18 (1922), p. 273-474. doi : 10.1051/anphys/192209180273.

[60] P. G. de Gennes et J. Prost. « Static Distortions in a Nematic Single Crystal ». In : *The Physics of Liquid Crystals*. Second Edition. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, 1995, p. 98-162.

[61] Carmelo Rosales-Guzmán et Andrew Forbes. *How to Shape Light with Spatial Light Modulators*. SPIE PRESS, 2017. doi : 10.1117/3.2281295.

[62] J. Stöhr et M.G. Samant. « Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces : a microscopic bond orientation model ». In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 98-99 (1999), p. 189-207. doi : 10.1016/S0368-2048(98)00286-2.

[63] Nicholas L Abbott. « Surface effects on orientation of liquid crystals ». In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2.1 (1997), p. 76-82. doi : 10.1016/S1359-0294(97)80011-8.

[64] Christian Ohm, Martin Brehmer et Rudolf Zentel. « Liquid Crystalline Elastomers as Actuators and Sensors ». In : *Advanced Materials* 22.31 (2010), p. 3366-3387. doi : 10.1002/adma.200904059.

[65] Yanlei Yu et Tomiki Ikeda. « Soft Actuators Based on Liquid-Crystalline Elastomers ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 45.33 (2006), p. 5416-5418. doi : 10.1002/anie.200601760.

[66] Dong Qin, Younan Xia et George M. Whitesides. « Soft lithography for micro- and nanoscale patterning ». In : *Nature Protocols* 5.3 (2010), p. 491-502. doi : 10.1038/nprot.2009.234.

[67] Martin Schadt et al. « Surface-Induced Parallel Alignment of Liquid Crystals by Linearly Polymerized Photopolymers ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 31.7 (1992), p. 2155. doi : 10.1143/JJAP.31.2155.

[68] Martin Schadt et al. « Photo-Generation of Linearly Polymerized Liquid Crystal Aligning Layers Comprising Novel, Integrated Optically Patterned Retarders and

Color Filters ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 34.6 (1995), p. 3240. DOI : 10.1143/JJAP.34.3240.

[69] Martin SCHADT, Hubert SEIBERLE et Andreas SCHUSTER. « Optical patterning of multi-domain liquid-crystal displays with wide viewing angles ». In : *Nature* 381.6579 (1996), p. 212-215. DOI : 10.1038/381212a0.

[70] Yubing GUO et al. « High-Resolution and High-Throughput Plasmonic Photopatterning of Complex Molecular Orientations in Liquid Crystals ». In : *Advanced Materials* 28.12 (2016), p. 2353-2358. DOI : 10.1002/adma.201506002.

[71] Aboozar NASROLLAHI et al. « Polyimide-Free Planar Alignment of Nematic Liquid Crystals : Sequential Interfacial Modifications through Dual-Wavelength in Situ Photoalignment ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 11.16 (2019), p. 15141-15151. DOI : 10.1021/acsami.9b02601.

[72] Kyohei HISANO et al. « Scanning wave photopolymerization enables dye-free alignment patterning of liquid crystals ». In : *Science Advances* 3.11 (2017), e1701610. DOI : 10.1126/sciadv.1701610.

[73] Vinay K. GUPTA et Nicholas L. ABBOTT. « Design of Surfaces for Patterned Alignment of Liquid Crystals on Planar and Curved Substrates ». In : *Science* 276.5318 (1997), p. 1533-1536. DOI : 10.1126/science.276.5318.1533.

[74] Baek-woon LEE et Noel A. CLARK. « Alignment of Liquid Crystals with Patterned Isotropic Surfaces ». In : *Science* 291.5513 (2001), p. 2576-2580. DOI : 10.1126/science.291.5513.2576.

[75] Jong-Ho SON et al. « Alignment of Liquid Crystals Using a Molecular Layer with Patterned Molecular Density ». In : *Advanced Materials* 24.45 (2012), p. 6105-6110. DOI : 10.1002/adma.201201697.

[76] Yu XIA, Apiradee HONGLAWAN et Shu YANG. « Tailoring surface patterns to direct the assembly of liquid crystalline materials ». In : *Liquid Crystals Reviews* 7.1 (2019), p. 30-59. DOI : 10.1080/21680396.2019.1598295.

[77] Jong-Hyun KIM, Makoto YONEYA et Hiroshi YOKOYAMA. « Tristable nematic liquid-crystal device using micropatterned surface alignment ». In : *Nature* 420.6912 (2002), p. 159-162. DOI : 10.1038/nature01163.

[78] Yun Jeong CHA et al. « In-Plane Switching Mode for Liquid Crystal Displays Using a DNA Alignment Layer ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 7.24 (2015), p. 13627-13632. DOI : 10.1021/acsami.5b03321.

Chapitre 2

Méthodologie

Dans le chapitre précédent, l'argumentaire construit aux côtés de la recherche bibliographique met en avant la nécessité d'une approche pluri-disciplinaire, mêlant chimie du verre, physique des cristaux-liquides et interaction matière-lumière. Ce chapitre est dédié à l'explication des techniques expérimentales, leur utilisation dans le projet scientifique de la thèse, et les théories sous-jacentes lorsque nécessaire.

Tout d'abord, les expériences de poling thermo-électrique ont suivi une évolution de leur configuration afin de progresser vers une maîtrise spatiale et géométrique de l'implantation d'une charge d'espace dans la surface du verre. Nous verrons quelles solutions techniques ont été mises en place pour atteindre cet objectif. A cette adaptation de l'expérience de poling à nos besoins, plusieurs techniques de caractérisation du matériau polé ont été utilisées pour élucider la géométrie de la fonction électrique de surface et son origine structurale dans la matrice du matériau vitreux. Pour caractériser la charge d'espace, nous avons utilisé la génération de second harmonique (**GSH**) couplée à un microscope en polarisation pour définir l'orientation et la localisation du champ dans la surface vitreuse. En parallèle, la micro-spectroscopie Raman a été utilisée pour déterminer l'évolution de la structure du verre après sa fonctionnalisation et la relier à l'apparition d'une charge d'espace. Une étude en spectroscopie rayons-X à dispersion d'énergie de la composition atomique du verre fonctionnalisé est venue soutenir ces résultats.

Avec toutes ces techniques expérimentales pour étudier le verre, des techniques pour l'étude de l'interaction substrat/Cristaux liquides ont été mises en place, en commençant par la conception de cellules à cristaux liquides, qui sera expliquée en détail. Ces cellules peuvent prendre plusieurs configurations qui seront également schématisées et dont l'interaction avec la lumière nous permet de remonter aux propriétés des verres polés grâce à l'utilisation d'une dernière technique, la microscopie optique en lumière polarisée. En particulier, cette technique est l'outil de choix pour étudier le comportement des cristaux liquides de manière générale, et elle permet aussi bien de caractériser l'orientation des cristaux liquides que la dynamique de relaxation des molécules. Nous avons également utilisé la µ-spectroscopie Raman polarisée pour remonter à l'alignement statique des cristaux liquides au contact des verres polés en appliquant un modèle de distribution d'orientation

sur les mesures Raman.

2.1 Poling thermo-électrique

Une expérience de poling consiste à exposer un échantillon vitreux, placé entre deux électrodes connectées à un générateur, à un fort champ électrique. Durant ce processus l'échantillon est maintenu à une température élevée, qui doit cependant être inférieure à sa T_g. Au bout d'une durée allant de plusieurs minutes à quelques heures, l'échantillon est ramené à température ambiante puis la tension est coupée. Les paramètres exacts, tels que la température de chauffe, l'intensité du champ électrique appliqué ou encore l'atmosphère de poling, dépendent de la nature du verre et de l'application visé pour le verre polé.

Dans cette section, nous allons aborder la façon dont une expérience de poling thermique est mise en œuvre et quelles solutions techniques ont été retenues pour progresser vers une maîtrise spatiale et géométrique de l'implantation des charges électriques dans le verre

2.1.1 Mise en œuvre

Pour faire du poling thermo-électrique, une cellule de poling a été mise au point au sein du groupe GSM. Cette cellule permet de jouer sur trois des paramètres d'une expérience de poling : La tension, l'atmosphère et la température. Une représentation détaillée de cette cellule est montrée en figure 2.1. Ce système est composée d'une enceinte hermétique en aluminium permettant d'instaurer un vide primaire et sur le couvercle de cette cellule se trouve une fenêtre en quartz qui permet de faire des observations visuelles en temps réel ainsi que des mesures optiques. De même, l'appareil est connectée à un système de tuyauterie souple, qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée, avec la possibilité de choisir le gaz présent dans l'enceinte, mais aussi de faire le vide grâce à une pompe primaire. Un débitmètre est adjoint au système pour permettre de contrôler le taux de renouvellement du gaz dans la cellule. En sortie du système d'évacuation du gaz de l'enceinte se trouve un capteur d'humidité pour contrôler la présence d'eau dans l'atmosphère contrôlée. La gestion de la température de l'échantillon dans la cellule est contrôlée par un système de régulateur et de thermocouple permettant de chauffer à une température donnée et de mesurer la température de l'échantillon simultanément. Pour toutes les expériences de poling réalisées au cours de la thèse, le gaz choisi était le diazote N_2 avec le débit fixé sur une valeur de 6L/min, une température de 250°C et un taux d'humidité relative inférieur à 1%, des conditions similaires à des travaux antérieurs sur les mêmes verres [1, 2]

Enfin la cellule de poling est branchée à une source de haute tension continue elle même connectée à une carte d'acquisition National Instruments associée à un ordinateur. Une interface visuelle développé sous LabView au sein du laboratoire par Frédéric Adamietz permet de contrôler la source de haute tension depuis l'ordinateur via la carte d'acquisition. Les paramètres qu'il est possible de configurer via cette interface sont la tension de poling (en Volt), la vitesse d'application de la tension (en Volt/min) et l'ampérage maxi-

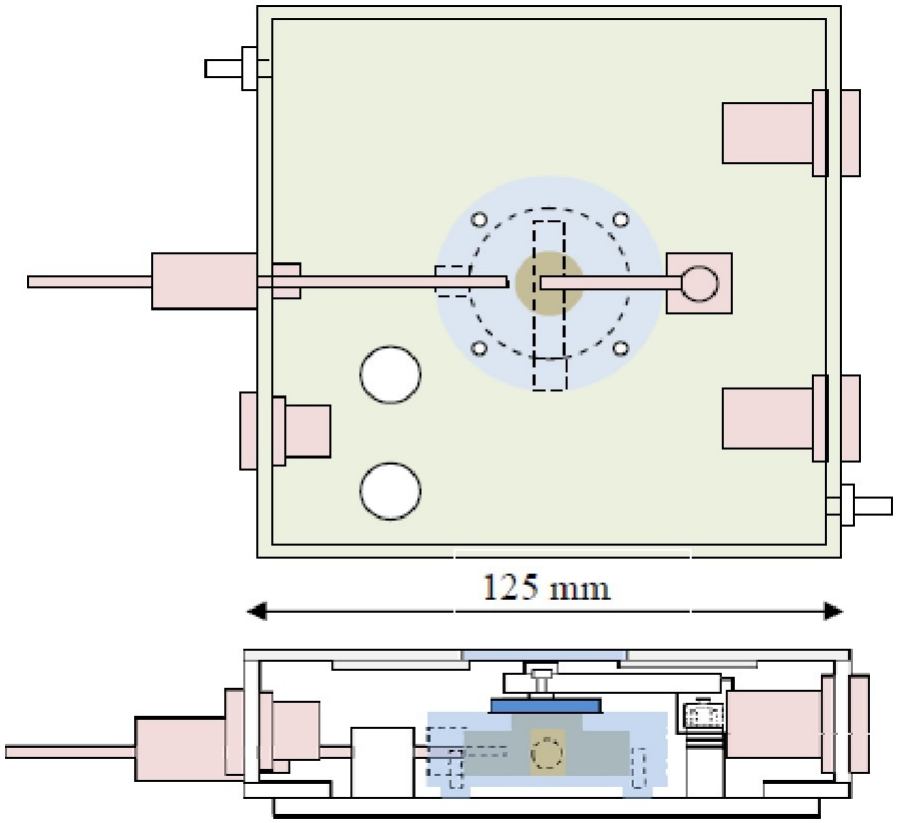


FIGURE 2.1 – Représentation détaillée de la cellule de poling thermique

mal. La tension de poling est le paramètre qui à été le plus exploré dans les expérimentations, avec les valeurs suivantes : 1000V, 1200V, 1400V, 1500V, 1600V et 1800V. La pente était fixée à 300V/min pour l'intégralité des expériences.

2.1.1.1 Déroulement d'une expérience de poling

Cette section vise à détailler le déroulement exact d'une expérience de poling. Les paramètres considérés ici seront les suivant : Tension 1500V, pente 300V/min, atmosphère contrôlée N_2, débit de 6L/min et humidité < 1%.

Une fois l'échantillon à poler mis en place entre les électrodes, la cellule est fermée hermétiquement et toutes les vannes du système sont closes. La pompe est allumée et un premier vide primaire est réalisé pour vider l'enceinte de l'air, enlever l'eau résiduelle adsorbée sur les différentes surface et faire baisser l'humidité relative. En même temps, l'échantillon est progressivement amené à température par la cartouche chauffante. Au moins une purge de la cellule à l'azote est réalisée, cela consiste à remplir la cellule vidée avec de l'azote, puis à refaire un vide primaire. Une fois l'échantillon à température, la pompe est éteinte et le flux de gaz est installé. Quand le capteur d'humidité placé en sortie du tuyau d'évacuation de gaz indique une valeur inférieur à 1%, l'application de la tension peut démarrer. Celle-ci est appliquée progressivement avec la valeur convenue jusqu'à atteindre la valeur maximale fixée en début d'expérience. Pour toutes les expériences

de cette thèse, cette valeur est maintenue pendant une durée 20 minutes. A la fin des 20 minutes, la cartouche chauffante est éteinte. L'application de la tension et le flux de gaz sont maintenus jusqu'à ce que la température affichée par le thermocouple soit d'environ 80°C. A ce moment la, débit de gaz et tension électrique sont arrêtés, l'échantillon est polé.

2.1.2 Forme de l'électrode

Durant la thèse, plusieurs configurations de poling ont été utilisées, qui vont être présentées ici. L'objectif lié à l'utilisation de ces différentes configurations est de progresser vers une maîtrise spatiale et géométrique de la charge d'espace implanté dans la surface du verre. Les changements effectués sont principalement sur la forme de l'anode, mais la position de cette dernière par rapport à l'échantillon est également un paramètre qui à son importance. En effet, une étude menée par Chazot et al [2] a montré les capacités d'un poling dit "sans-contact" où l'électrode ne se trouve plus en contact direct avec la surface de l'échantillon mais à une distance fixe de celui-ci. Ainsi, en plus de la forme de l'électrode, sa position verticale est également un paramètre exploitable. Globalement, deux configurations de poling ont été utilisées durant les expériences

— Configuration grille "avec-contact"

— Configuration filaire

2.1.2.1 Configuration poling planaire assisté par plasma

Cette configuration d'électrode est la plus simple et a été utilisée dans 2 publications récentes [2, 3]. Expérimentalement, il s'agit de laisser un espace entre l'anode et l'échantillon en mettant des espaceurs d'épaisseur fixe entre ces derniers. A priori, cet espace, aussi fin soit-il, revient à laisser une couche isolante supplémentaire entre l'échantillon et l'anode en silicium, ce qui devrait rendre impossible le déplacement de charges dans le circuit. Cependant, une telle configuration permet de laisser place à un phénomène usuellement propre à la science des plasmas, la décharge à barrière diélectrique, ou **DBD**.

En effet, comme démontré par Liipovski et Al [3], au delà d'une certaine tension seuil, la couche de gaz présente entre l'anode et l'échantillon devient conductrice et autorise le transport d'électrons car elle se mue en un plasma généré par phénomène de **DBD**. L'intérêt de cette méthode est à priori très grand car son potentiel d'application industriel est vaste du fait de sa facilité d'implémentation, mais également du fait des propriétés de surface améliorées des substrats vitreux après le poling [2]. Cette méthode n'est pas utilisée dans cette thèse, mais il est important de la présenter car elle représente une avancée remarquable dans le domaine du poling thermique de verre en montrant la possibilité d'utiliser un plasma comme médium de transport de courant.

2.1.2.2 Configuration grille

La première configuration de poling utilisée dans cette thèse, schématiquement représentée en figure 2.3 est la configuration dite en grille. L'utilisation de ce type d'électrodes structurées a été initié pour obtenir des échantillons polés possédant une structuration localisée mais également un effet de charge d'espace planaire. Au début, les électrodes étaient

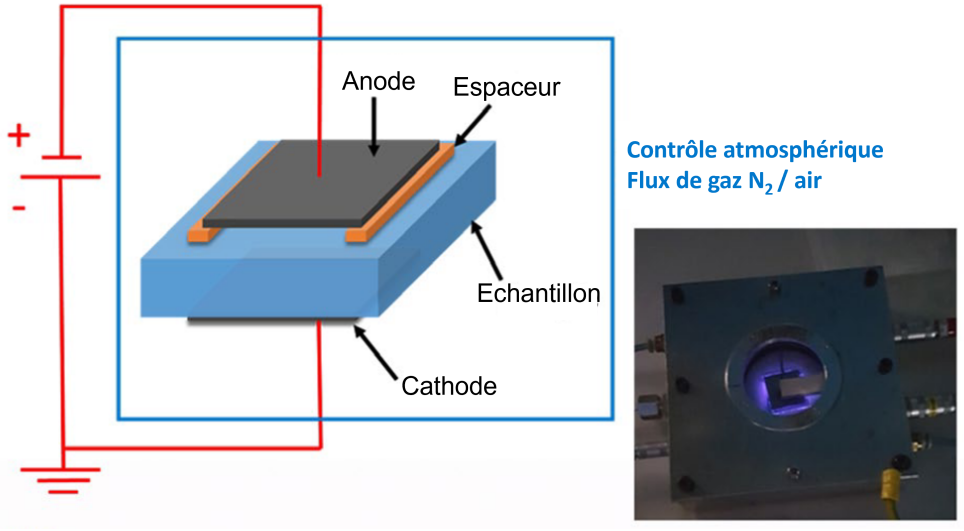


FIGURE 2.2 – Schéma d'une expérience de poling sans contact. L'image insérée à droite montre la cellule de poling pendant l'expérience, l'émission de plasma est visible par la lumière bleue/violette émise.

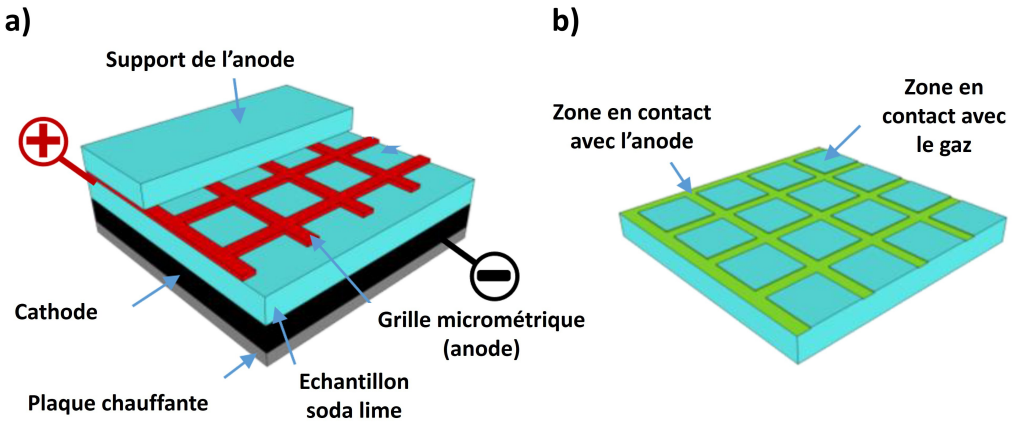


FIGURE 2.3 – Schéma de la configuration de poling grille. L'image **a)** montre l'empilement réalisé dans la cellule de poling avec une anode en forme de grille. L'image **b)** représente la surface de l'échantillon vitreux après le poling, mettant en évidence les zones en contact avec l'anode et celle exposées au gaz de la cellule. Figures extraites de [1]

sous forme de couches minces conductrices sur lesquelles un motif était gravé par ablation laser, laissant la surface avec des zones conductrices et des zones non conductrices. Elles ont notamment permis la réalisation de lentilles à gradient d'indice [4]. Plus récemment, une électrode sous forme de couche mince métallique structurée en grille a été présentée par Alvarado et al [5] pour structurer le potentiel de surface de verre chalcogénures. C'est l'utilisation d'une anode structurée, non plus en couche mince mais sous forme de micro-grille métallique, pour le poling de verre sodocalcique soda lime, qui a montré un fort potentiel d'application dans une utilisation hybride pour l'alignement de matrices de cristaux liquides [1] .

Comme montré en figure 2.4, la structuration de l'électrode permet l'apparition de composantes latérales au champ appliqué, provoquant un mouvement ionique et électronique parallèle à la surface de l'échantillon, que nous appellerons **courants de surface**. Ces courants de surface sont la conséquence de l'application d'un champ électrique non plus unidirectionnel en $\vec{z}$ (le bulk du verre) mais également parallèle à la surface du substrat polé, qui dès lors provoque la dissociation des charges et le déplacement ionique dans le plan (xy) de la surface du verre.

La principale différence entre une micro-grille métallique et une couche mince conductrice est l'épaisseur de l'électrode, qui dans le cas d'une micro-grille revient à laisser une couche de gaz au dessus de l'échantillon vitreux. Cette dernière est d'une importance capitale pour l'alignement des cristaux liquides. En effet, en plus de permettre l'implantation d'un champ électrique surfacique, la présence d'une couche de gaz permet l'apparition d'un plasma de décharge à barrière diélectrique [1]. Ce plasma a pour effet d'augmenter la portée des courants de surfaces et leur intensité, ce qui entraîne un gradient de charge et une structuration plus forte. Dans sa thèse, Alice Goillot à pu essayer, sans succès, de nombreuses électrodes structurées sur couche mince métalliques et sans plasma, avant de réussir avec des grilles épaisses où les décharges DBD étaient très nombreuses. Un mécanisme global sur les dissociations de charges et la restructuration du verre dans cette configuration particulière à été proposé.

Deux grilles métalliques différentes, provenant du fournisseur Goodfellow, ont été utilisées. La première à une ouverture de 40µm et la seconde de 340µm pour une épaisseur, respectivement, de 4µm et 25µm. Les grilles sont en nickel.

2.1.2.3 Configuration de poling filaire

La deuxième configuration de poling utilisée durant cette thèse est montrée en figure 2.5, il s'agit d'une configuration que nous appellerons **poling filaire**. Cette configuration consiste en une anode sous forme de fil, posée à la surface de l'échantillon. Le fil est en tungstène et présente un diamètre de 80µm. Il est possible de voir cette configuration comme une simplification de l'anode grille, l'objectif étant ici de mieux comprendre les effets des courants de surface sur la structuration da la fonction électrique du verre. La forme filaire de l'anode permet de dépasser les limites d'une grille sur la quantité de gaz en contact avec la surface et d'évaluer la distance maximale à laquelle il est possible d'aller

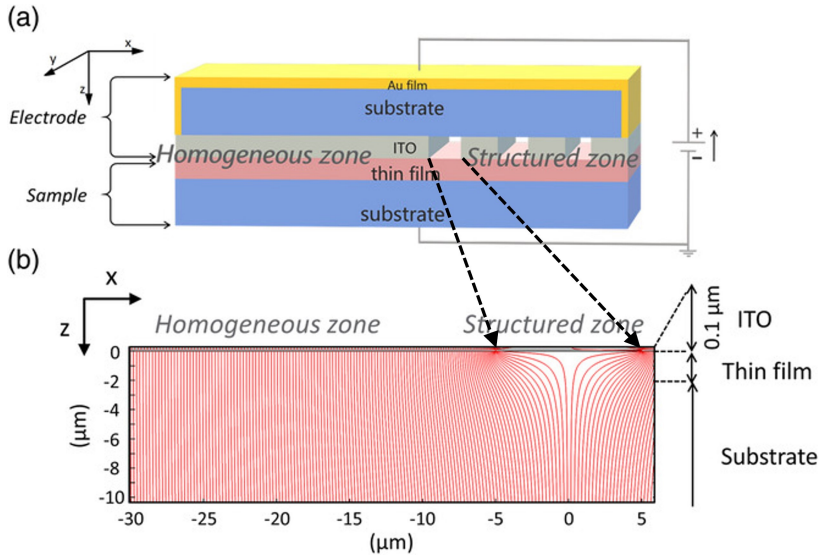


FIGURE 2.4 – Configuration d'électrode structurée sous forme de couche mince conductrice. **a)** Représentation de l'empilement de poling avec une emphase sur les zones homogènes non structurées et les zones structurées avec ablation d'une partie de la couche mince ; **b)** Lignes de champ sous l'anode. L'apparition de composantes latérales du champ électrique est visible au niveau de la zone structurée. Figure extraite de [6]

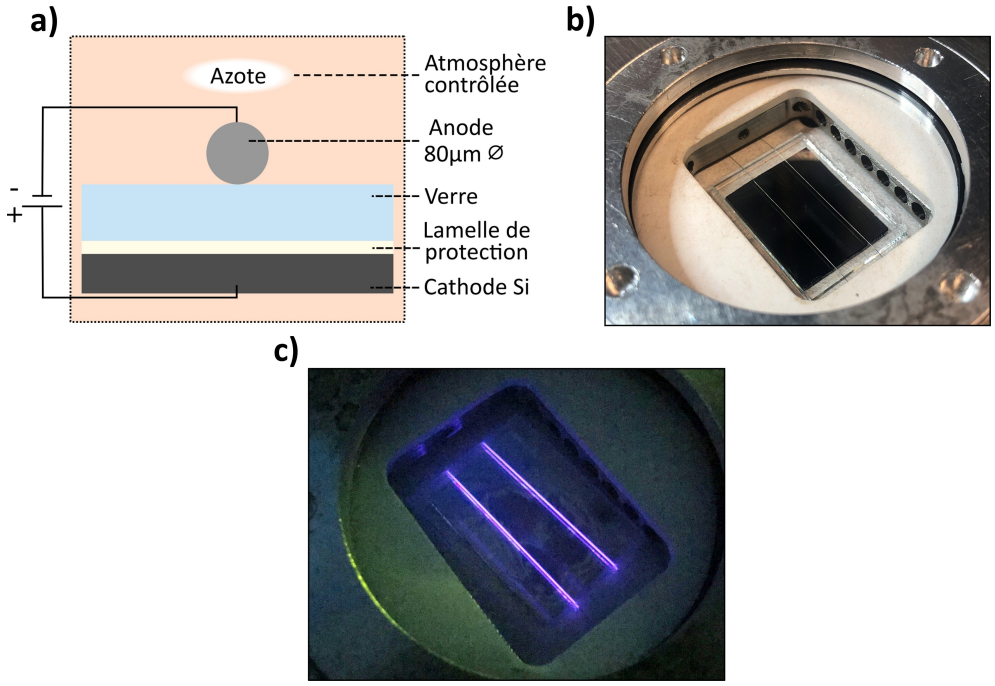


FIGURE 2.5 – **a)** Schéma de la configuration de poling filaire ; **b)** Photo de la cellule de poling avec les électrodes filaires de 80µm de diamètre posées sur l'échantillon (avant poling) ; **c)** Photo de la cellule de poling pendant la fonctionnalisation de l'échantillon en configuration filaire, du plasma entoure les fils et s'étend sur la surface, la teinte verte est due à la lumière émise par l'affichage LCD du thermocouple.

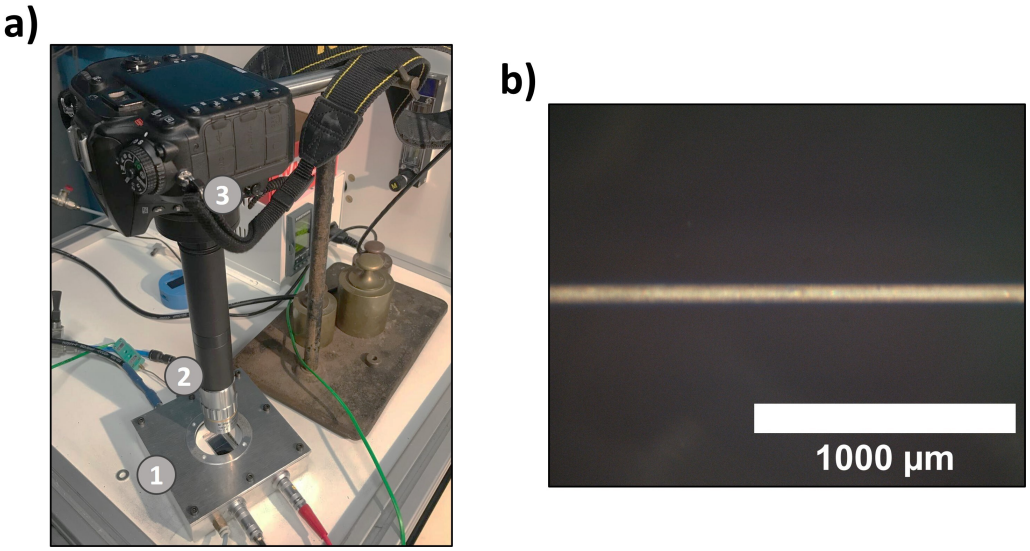


FIGURE 2.6 – **a)** Montage utilisé pour filmer l'émission de plasma pendant le poling. La cellule de poling se trouve en **1)**, l'objectif 20x est en **2)** et l'appareil photo se trouve en **3)** ; **b)** Prise de vue de l'anode filaire avec l'appareil photo et l'objectif de microscope.

former des courants de surface dans le verre, par extension, la distance à laquelle sera formé un plasma DBD. Dans un second temps, cette configuration nous aidera à étudier le comportement des cristaux liquides quand il sont mis au contact d'un matériau polé. Cette configuration n'a jamais été étudiée par le passé, elle est retenue pour nous permettre de progresser dans la compréhension de la structuration des charges de surface sur des échantillons vitreux, tout en améliorant la reproductibilité des expériences.

2.1.3 Suivi du plasma pendant le poling

Comme mentionné précédemment, les configurations de poling utilisées dans cette thèse présentent toutes la particularité d'être assistées par la production d'un plasma de décharge à barrière diélectrique. Un point primordial dans l'avancement de la structuration de charges d'espace sur des matériaux vitreux par poling thermo-électrique est une meilleure compréhension de la corrélation entre la forme de l'électrode, la structuration de la charge d'espace et l'apparition de plasma **DBD**. Une méthode simple pour évaluer la portée du traitement pendant le poling a été mise en place à l'ISM.

Un appareil photo, couplé à un objectif plan APO Mitutoyo 20x grâce à une série de tubes et de lentilles, est placé au dessus de la cellule de poling, afin de prendre des images et des films de l'échantillon à travers la fenêtre en quartz de l'enceinte hermétique pendant la fonctionnalisation. Le montage est montré en figure 2.6. Les prises de vues sont effectuées de deux manières : La première, en filmant le poling à 50 images par seconde, la deuxième manière consistant à faire des photos en exposition longue à intervalle régulier en format brut pour conserver le maximum de données. Le traitement des images est par la suite effectué avec le logiciel ImageJ pour en extraire l'intensité lumineuse du plasma au cours du temps et la portée de celui-ci sur l'échantillon.

2.2 Cellules à cristaux liquides

Les cristaux liquides sont des matériaux sensibles qui requièrent un grand soin pour être manipulés correctement. Ainsi, la création d'une cellule à cristaux liquides est un processus complexe mais néanmoins obligatoire pour utiliser des cristaux liquides. Cette section est dédiée à toute la partie expérimentale reliée à la fabrication de cellules à cristaux liquides, statique ou dynamique, en partant d'une explication simple de ce qu'est une cellule à CLs, puis en s'intéressant à la nature des substrats utilisés pour contrôler l'orientation des molécules. Finalement, le contrôle de l'alignement de façon dynamique nous permettra de s'intéresser à une partie plus théorique concernant la nature des transitions d'orientations des cristaux liquides lorsqu'ils sont soumis à un champ extérieur. Toutes les expériences présentées dans cette thèse qui utilisent des cristaux liquides se font avec la molécule de 4-hexyl-4'-biphenylcarbonitrile, commercialement vendue sous le nom de **6-CB**.

2.2.1 Alignements des molécules

La nature de l'orientation de la mésophase dans une cellule est dictée par le revêtement des substrats utilisés. Il existe 2 types d'orientations limites : L'orientation planaire et homéotrope, qui sont montrées en figure 2.7. Durant les expérimentations, les deux orientations planaires et homéotropes seront utilisées.

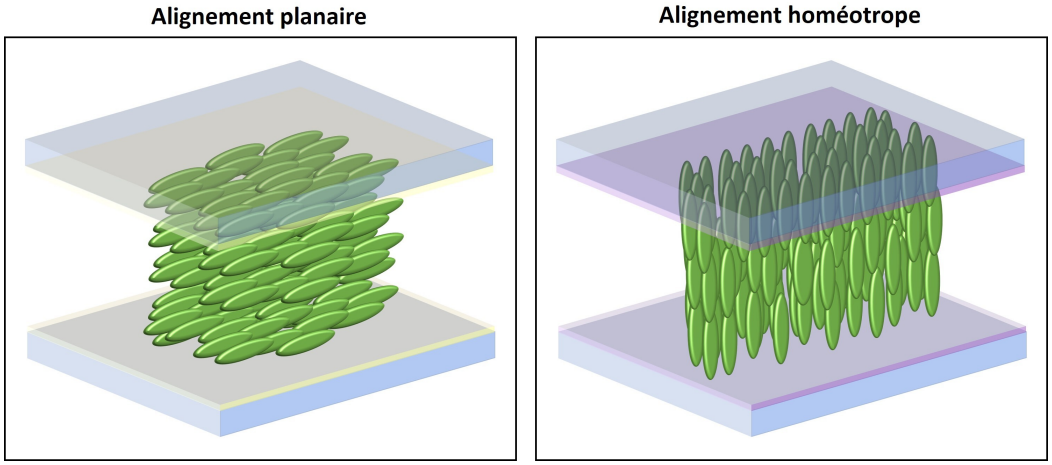


FIGURE 2.7 – Les deux types d'alignement atteignables avec une couche mince de polyimide.

La première étape pour obtenir ces deux alignements consiste à déposer sur le substrat 1ml d'un mélange entre un solvant **S21** et un polyimide **PI-150** ou **PI-5661**, respectivement pour un alignement planaire ou homéotrope. Le mélange est réalisé en proportion volumiques (3 Solvant : 1 PI). Les trois produits sont fournis par la société Nissan Chemicals. Après le dépôt sur le substrat, le polyimide est étalé par spin-coating suivant les paramètres suivants : Une première phase de rotation à 500 rpm durant 5 secondes pour recouvrir l'entièreté de la surface et enlever l'excédent, puis une seconde phase à 3000 rpm pendant 20 secondes pour affiner la couche mince de polyimide. La revêtement est ensuite cuit sur une plaque chauffante en deux étapes, la première pour évaporer le solvant et la

seconde pour faire polymériser le revêtement. Les paramètres utilisés diffèrent :

— **PI-150** : 15 minutes à 90°C puis 1h à 280°C

— **PI-5661** : 20 minutes à 90°C puis 1h à 220°C

A cette étape, le substrat homéotrope est prêt. Une étape supplémentaire est cependant requise pour accomplir un alignement planaire, le brossage. Cette étape consiste à venir frotter mécaniquement le substrat avec un tissu en velours pour forcer l'alignement planaire des cristaux liquides à son contact. Ce brossage s'effectue en plaçant l'échantillon sur une platine mobile ornée de multiples trou millimétriques reliés à une pompe à palettes, ce qui permet de maintenir par aspiration le substrat sur la platine. Un tambour rotatif recouvert d'un tissu en velours est approché à très courte distance de la surface, de telle sorte que seuls les poils du revêtement brosse l'échantillon. La vitesse de rotation du tambour est fixée entre 150 et 300 rpm. Le mouvement de la platine mobile est actionnée pour que le substrat soit entièrement frotté par le tissu en une seule passe à une vitesse comprise entre 1 et 2 mm/sec. La direction de rotation du tambour et de déplacement de la platine sont opposées, de façon à maximiser les frottements.

2.2.2 Conception d'une cellule à cristaux liquides

Une cellule à cristaux liquides est un objet simple permettant de contrôler l'alignement d'une mésophase. Elle est généralement constituée de deux substrats plan, chacun avec un revêtement polymère, collés entre eux avec un mélange de colle UV et de micro-billes en verre de taille contrôlée généralement appelée espaceurs. Quand la cellule est assemblée, la présence des billes dans la colle permet de laisser un espace entre les deux substrats, qui sera par la suite rempli par capillarité avec un cristal liquide, la cellule à cristaux liquides est alors formée.

La procédure détaillée pour la création d'une cellule à cristaux liquides, résumée en figure 2.8, est la suivante. Une première étape assurant le dépôt d'une couche mince de polyimide est effectuée en amont. Une cellule est généralement conçue avec des substrats possédant le même alignement, mais deux alignements différents peuvent être assemblés en une cellule hybride. Sur un des deux substrats, nous déposons à l'aide d'une aiguille de précision (Nordson EFD Precision Tips) un mélange de micro-billes en borosilicate de 5µm de diamètre, fournies par Thermo-Scientific, avec une colle UV Optical Adhesive 65 du fournisseur Norland. Le deuxième substrat est ensuite plaqué sur celui qui a la colle. Comme l'espace laissé est très fin (5µm), une figure d'interférence circulaire est visible si les deux surfaces sont bien parallèles. Au contraire, l'apparition de franges d'interférences en raies indique que les deux surfaces ne sont pas parallèles. L'étape suivante consiste à solidifier la colle en l'exposant à de la lumière UV. Le temps d'exposition utilisé dans la thèse est de 10h, une valeur très élevée due à la faible intensité de la lampe couplée à l'absorption d'une grande partie des photons UV par le verre. Une fois la colle durcie, l'épaisseur de la cellule est mesurée avec un spectroscope UV/Visible Perkin-Elmer. Finalement, la cellule est remplie avec des cristaux liquides par capillarité, l'échantillon est ensuite chauffé à une température légèrement supérieure à celle de la transition entre la phase nématique

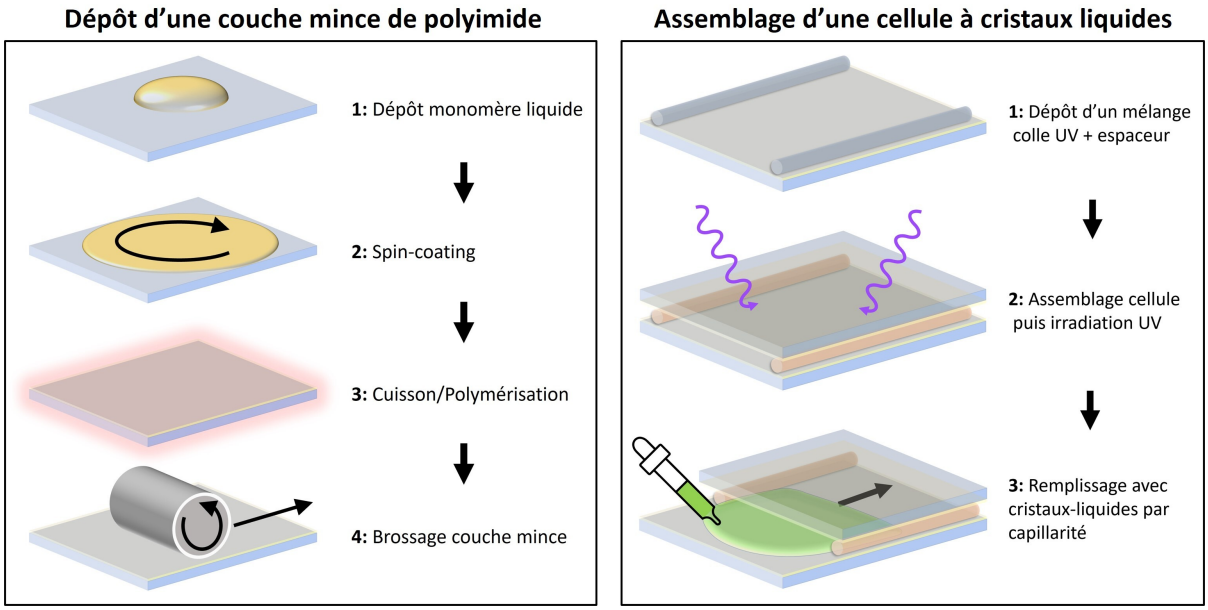


FIGURE 2.8 – Processus de fabrication d'une cellule à cristaux liquides ; **a)** Vue en coupe d'une cellule ; **b)** Les différents alignements planaire et homéotrope présent dans les cellules.

et isotrope (T_{NI}) puis refroidi très lentement pour assurer un alignement homogène des molécules.

2.2.3 Cellules dynamiques

Les molécules composants le cristal liquide ont la particularité de présenter une anisotropie diélectrique, qui est responsable de leur biréfringence. Cette anisotropie est aussi ce qui permet aux molécules de s'aligner dans la même direction qu'un champ électrique extérieur. En combinant cette propriété d'alignement avec les cellules statiques présentées précédemment, nous pouvons créer ce qui sera appelé cellules dynamiques, avec la possibilité de modifier l'alignement des cristaux liquides en modulant un champ électrique. Comme mentionné dans le chapitre 1, ce type de construction est souvent référé en temps que **SLM** (Spatial Light Modulator).

Lorsqu'un cristal liquide est soumis à un champ électrique, les molécules tendent à se réorienter suivant la direction d'application dudit champ. Dans le cas d'un cristal liquide enfermé dans une cellule, les molécules sont déjà soumises à l'ancrage fort des substrats recouverts d'un polyimide brossé. Il se créé alors une compétition entre l'énergie élastique des cristaux liquides et l'énergie électrique du champ appliqué pour déterminer l'orientation de la mésophase. Deux paramètres contrôlent cette compétition : L'ancrage des surfaces et l'intensité du champ électrique. En pratique, c'est en modulant la tension appliquée que l'on modifie l'ampleur de la transition d'orientation. Ce phénomène est couramment appelé transition de Fréedericksz.

2.2.3.1 Transition In-Plane Switching

Le phénomène de transition d'orientation qui a été décrit en 1927 par les scientifiques Fréedericksz et Repiewa s'applique très bien aux cristaux liquides nématiques. En particulier, les trois modes de déformation des cristaux liquides décrit dans le chapitre 1 que sont le splay, le twist, et le bend, sont déformables par transition d'orientation. Ces modes de déformation sont à la base de la révolution de l'affichage grâce à leur application dans les écrans à cristaux liquides. Initialement, le mode de déformation privilégié était le nématique torsadé (TN, twisted-nematic) car il fonctionne à très basse tension. Une transition d'orientation qui à fait sont apparition plus tard est le mode In-Plane-Switching, abrégé **IPS**. Il s'agit de la déformation d'un alignement de cristaux liquides twistés/torsadés selon une rotation autour de l'axe du twist. Cette transition présente l'avantage d'être pure car elle implique un seul mode de déformation, le twist. C'est cette transition d'orientation que nous utiliserons pour concevoir nos cellules dynamiques, afin de remonter à une estimation du type d'ancrage des verres polés.

Il est possible d'estimer la tension à partir de laquelle un cristal liquide va se réorienter dans une cellule IPS [7]. En effet, lors d'une rotation azimutale sous l'effet d'un champ externe, une tension seuil V_c doit être atteinte avant que les molécules ne tournent. La tension V_c s'écrit :

$$V_c = \frac{\pi l}{d}\sqrt{\frac{K_2}{\epsilon_0|\Delta\epsilon|}} = E_c \times l \tag{2.1}$$

Avec K_2 la constante élastique de déformation azimutale, $\Delta\epsilon$ l'anisotropie diélectrique du cristal liquide, l la distance entre les deux électrodes et d l'épaisseur de la cellule. Cette équation permet de voir que ce n'est pas la tension appliquée sur les molécules qui est primordiale, mais l'amplitude du champ électrique. Ainsi, pour diminuer la tension critique V_c, il suffit de rapprocher les électrodes. En connaissant les caractéristiques du cristal liquide que nous utilisons, le 6-CB, nous avons pu appliquer l'équation 2.1 pour estimer les dimensions optimales de l'électrode des cellules dynamiques. Il est à noter que la valeur de la tension seuil est indépendante de l'ancrage, faible ou fort, des substrats sur le cristal liquide. Pour un champ donné, la force de l'ancrage va déterminer l'ampleur de la réorientation, la valeur de E_c ne dépend que des propriétés physiques du cristal liquide.

2.2.3.2 Conception d'une cellule dynamique

La fabrication d'une cellule permettant de modifier l'alignement des CLs in-situ se fait de la même manière que pour une cellule statique, seuls les substrats sont différents. Pour appliquer un champ extérieur/électrique sur la cellule, il est courant d'utiliser des substrats couvert d'une couche mince d'oxyde d'indium-étain, fréquemment appelé **ITO** (Indium-Tin Oxide). Ce matériau est utilisé car il est à la fois conducteur et transparent. Par dessus ce dépôt en couche mince, un revêtement en polymère est déposé comme dans les cellules statiques afin de forcer l'orientation des cristaux liquides au repos. Une cellule dynamique IPS est donc composé comme un empilement ITO-PI-CL-PI, les substrats en

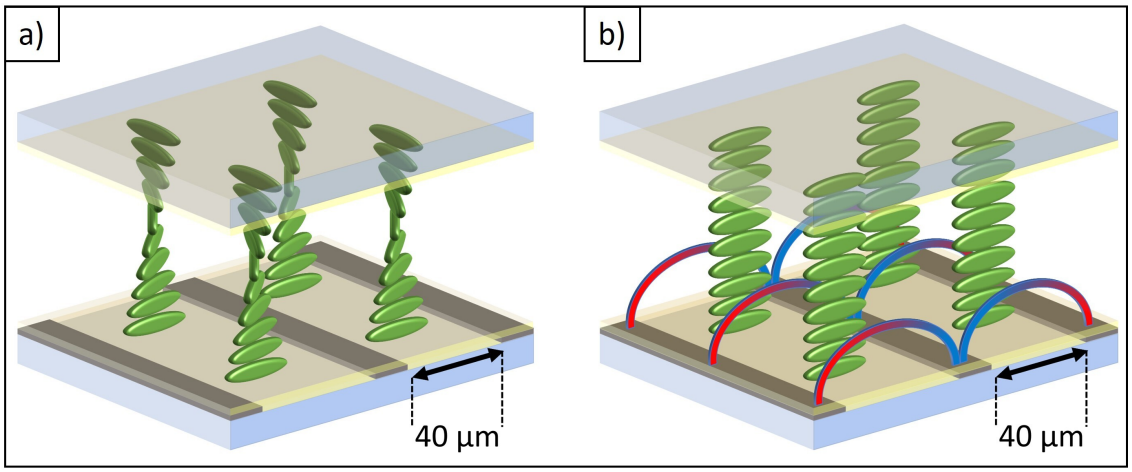


FIGURE 2.9 – Vue en coupe d'une cellule à cristaux liquides dynamiques. Les deux substrats en ITO sont connectés à une source de tension alternative. **a)** Schéma représentant la cellule au repos **b)** Image représentant la cellule soumise à un champ électrique

ITO sont qualifiés d'électrodes. La forme que peuvent prendre ces électrodes va dépendre de la réorientation souhaitée. Un schéma illustrant cet objet est présenté en figure 2.9, dans laquelle est présentée une cellule **IPS**. Dans le cas présent, l'alignement des molécules est en configuration twist au repos (2.9.a)) et l'application d'une tension permet de réorienter les molécules de la matrice pour obtenir une configuration planaire uniforme suivant la direction du champ appliqué (2.9.b))

2.2.3.3 Électrodes en ITO

L'utilisation de substrats conducteurs en ITO permet d'agir directement sur la réorientation des cristaux liquides. Dans certains cas, des électrodes complexes peuvent être gravées sur le substrat afin d'obtenir une orientation spécifique des molécules, comme lors de la conception de lentilles à cristaux liquides [8]. Durant cette thèse, le travail s'est focalisé autour de la conception d'électrodes en configuration dite **interdigitées** afin d'accomplir des transitions IPS dans des cellules hybrides avec un substrat polé, avec pour objectif d'étudier son ancrage sur une phase cristalline liquide.

Électrode interdigitée L'image du masque conçu pour la production des électrodes par photolithographie est montré en figure 2.10. Celui est composée de 2 électrodes en peignes en ITO imbriquées l'une dans l'autre. Les électrodes de ce type sont très couramment utilisées dans l'industrie de l'affichage pour générer des transition d'orientation IPS. Le design de ces électrodes est conçu pour pouvoir appliquer un champ électrique planaire au cristal liquide de façon homogène, sur de grandes surfaces, avec une différence de potentiel relativement faible.

2.2.4 Photolithographie

La photolithographie est un procédé ayant pour objectif de transférer l'image d'un masque sur un substrat. Nous utilisons cette technique pour créer les électrodes interdigitées qui sont utilisées dans les cellules dynamiques. Ce procédé a été réalisé dans les salles

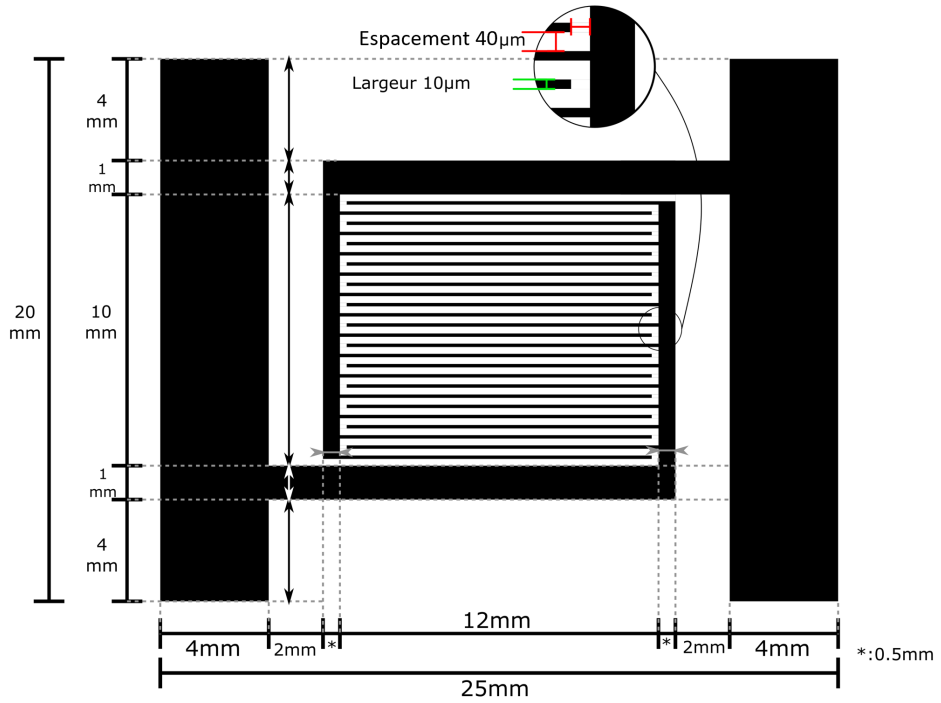


FIGURE 2.10 – Image du masque réalisé pour produire une électrode interdigitée par photolithographie

blanches du COPL à Québec.

Une gravure par photolithographie commence avec le dépôt d'une couche mince d'un matériau photosensible, appelé photo-résine ou résine, par spin-coating sur la surface du substrat à graver. Cette couche mince est ensuite exposé à une lumière, souvent ultra-violette, à travers le masque à transférer. Ainsi, seules les zones de la surface qui sont éclairées subissent un changement chimique, ce qui change leur solubilité. Le substrat est ensuite plongé dans un liquide de développement, qui permet de retirer les zones de la résine exposées à la lumière et d'obtenir le motif à graver dans la surface. La dernière étape peut consister en différentes méthodes pour finir le transfert de motif sur le substrat, gravure humide pour retirer de la matière, ou au contraire dépôt par vapeur chimique (PVD, CVD) pour ajouter différents matériaux.

La procédure détaillée mise en place au COPL, résumée schématiquement en figure 2.11, est la suivante. Premièrement, les substrats commerciaux en ITO sont découpés en échantillons de dimensions 2.5×2.5cm puis nettoyés intensément (voir procédure). Ensuite, un primer permettant d'améliorer l'adhésion de la résine sur le substrat est appliqué par spin-coating. 1ml du primer MCC 80/20 est déposé sur la surface du substrat, s'en suit une rotation à 500 rpm pendant 5 secondes, puis une accélération de 500 rpm/s jusqu'à une vitesse de centrifugation de 3000 rpm pendant 25 secondes. Les échantillons sont ensuite cuit durant 3 minutes à 110°C sur une plaque chauffante pour enlever toute trace résiduelle de solvant. La seconde étape consiste en un dépôt de 1ml de la photo-résine S1813 sur le substrat, puis un spin-coating avec les mêmes paramètres que précédemment. Les échan-

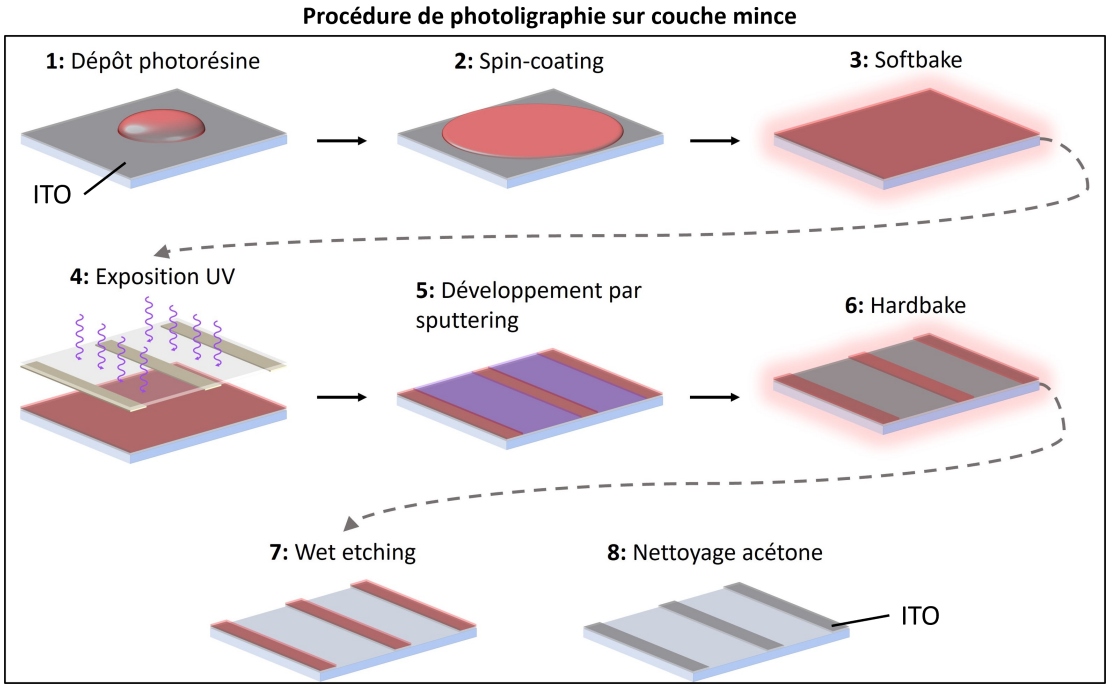


FIGURE 2.11 – Résumé de la procédure de photolithographie sur couche mince pour la réalisation d'électrode en ITO.

tillons sont ensuite cuit à 100°C pendant 2min30s sur une plaque chauffante pour évaporer le solvant (**softbake**). Les substrats sont ensuite placé dans un aligneur de masque MJB3 et exposés à une lumière UV i-line (365 nm) d'environ $8 mW/cm^2$ pendant 22.5 secondes. A noter que la durée d'exposition dépend de l'épaisseur de la couche de résine et de la puissance de la lampe. Une fois exposées, les lames d'ITO sont placées dans l'appareil de spin coating pour un développement par projection de liquide développeur (développement par sputtering) . Deux produits développeurs ont été utilisés avec une efficacité similaire, le MF319 et l'AZ300 MIF. Le protocole de développement est le suivant :

— 5s à 500 rpm eau
— 15s à 500 rpm eau + développeur
— 40s 500 rpm développeur
— 30s 500 rpm eau
— 40s 3000 rpm air

Après cette étape de développement, les échantillons sont cuits à nouveau pendant 4 minutes à 110°C (**hardbake**). A cette étape, le motif du masque est transféré dans la couche mince de photo-résine. Le transfert du motif de l'électrode dans l'ITO se fait par gravure humide. Les échantillons sont plongés dans un mélange 4 HCl : 1 H_2O pendant 55 secondes (ratio volumique ; HCl 36.5% molaire), puis sont rincé à grande eau. La dernière étape consiste à retirer le motif en photo-résine par un nettoyage à l'acétone. Les électrodes sont gravées dans le substrat en ITO. L'étape suivant est le dépôt d'une couche mince de polyimide pour en faire des substrats actifs sur les cristaux liquides.

2.3 Mesures de génération de second harmonique

Les deux sections précédentes étaient concentrées sur des explications techniques relatives à la fabrication des échantillons, cette section à pour but d'expliquer une technique de mesure des propriétés électriques des verres polés, la génération de second-harmonique (**GSH**). Avant d'être une technique de mesure, la GSH est une phénomène d'optique non-linéaire propre à certains matériaux qualifiés de doubleurs de fréquence, qui possèdent la capacité de moduler un signal d'entrée à une fréquence donnée pour transmettre un signal dont la fréquence est doublée, dont nous allons voir quelques principes théoriques.

2.3.1 Principe théorique : Réponse optique du second ordre

La génération de second harmonique est un phénomène d'optique non-linéaire, cette section vise à expliquer les notions de base de ce domaine.

La réponse optique d'un matériau, lorsqu'elle est du second ordre, repose sur le tenseur susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$ du matériau. Ce tenseur tient pour origine la description de la polarisation induite des matériaux lorsqu'ils sont soumis à des champs optiques très intenses, qui est la suivante :

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \ldots = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \ldots \tag{2.2}$$

Cette description permet de voir que la susceptibilité de second ordre $\chi^{(2)}$ connecte la polarisation induite à deux champs optiques E.

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}EE \tag{2.3}$$

Dans les verres, le tenseur $\chi^{(2)}$ est en principe toujours nul, car il s'agit d'un matériau centrosymétrique. Par définition, la centrosymétrie se trouve dans les matériaux présentant un centre d'inversion i, ce qui à pour conséquence de changer le signe de la polarisation et du champ électrique tel que :

$$E \longrightarrow -E \tag{2.4}$$

$$P \longrightarrow -P \tag{2.5}$$

Or, d'après le principe de Neumann, une opération de symétrie doit laisser le signe et l'amplitude d'une propriété physique inchangée, $\chi^{(2)} \longrightarrow \chi^{(2)}$. Le verre, centrosymétrique, change le signe de la polarisation et du champ optique tel que l'équation (2.3) devient :

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}EE \longrightarrow -P^{(2)} = \chi^{(2)}(-E)(-E) \tag{2.6}$$

La seule solution satisfaisante à cette condition est que le tenseur $\chi^{(2)}$ soit nul. Ceci à pour conséquence qu'il n'est pas possible d'observer une réponse de second harmonique dans un verre. Afin d'observer une réponse non-linéaire d'ordre 2 dans un verre, il faut briser sa centrosymétrie, ce que fait le poling thermo-électrique. L'origine de la réponse ONL d'un

matériau polé est expliquée par Kazansky et Russell en 1994 [9]. En déplaçant les charges dans le verre, une **charge d'espace** se créée en surface et induit un champ électrique statique E_{stat}. Ce champ permet de briser la centrosymétrie de la matrice vitreuse. La réponse ONL du verre est alors le fruit de l'interaction entre le champ E_{stat} et le $\chi^{(3)}$ du matériau, qui vont créer un $\chi^{(2)}$ induit. Ce phénomène est nommé EFISH pour *Electric Field Induced Second Harmonic* :

$$\chi^{(2)}_{EFISH} = 3\chi^{(3)} E_{stat} \tag{2.7}$$

Lorsqu'il possède ces propriétés, la symétrie isotrope du verre est assimilable à un groupe d'espace $C_{\infty v}$ (notation Schoenflies), l'axe de rotation du matériau étant celui de la direction du champ inscrit. En considérant un champ électrique orienté perpendiculairement à la surface $E_{stat} = E_z$, le tenseur susceptibilité peut être réécrit de la manière suivante :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^{(2)}_{x;xz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi^{(2)}_{x;xz} & 0 & 0 \\ \chi^{(2)}_{z;xx} & \chi^{(2)}_{z;xx} & \chi^{(2)}_{z;zz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

Ce tenseur de susceptibilité est celui d'une matériau possédant une symétrie $C_{\infty v}$. Par ailleurs, si le verre possède toujours sa structure isotrope, ses propriétés de symétrie permettent de relier les quantités $\chi^{(2)}_{z;zz}$ et $\chi^{(2)}_{z;xx}$ à travers la relation suivante :

$$\chi^{(2)}_{z;zz} = 3\chi^{(2)}_{z;xx} \tag{2.9}$$

Cette équation met en relation les composantes du tenseur de susceptibilité d'une mesure en polarisation parallèle ($\chi^{(2)}_{z;zz}$) et d'une mesure en polarisation croisée ($\chi^{(2)}_{z;xx}$). Ainsi, dans le cas du *EFISH*, le rapport d'intensité de la réponse du matériau en polarisation parallèle et en polarisation croisée (I_{zz}/I_{xz}) est connu et a une valeur de 9 [9], ce qui permet de confirmer si l'activité ONL du matériau est bien due à un champ électrique statique E_{stat}.

2.3.2 Microscopie de génération de second-harmonique

La microscopie de génération de second-harmonique (µ-GSH) est une technique d'imagerie qui utilise les effets d'optique non-linéaire de second-ordre pour visualiser la présence de certaines structures dans les matériaux. Généralement, cette technique permet de mettre en avant des changements structuraux qui font suite à un traitement extérieur, ou pour sonder la présence de marqueurs/molécules dans certaines zones d'un échantillon. Dans le cadre de cette thèse, la microscopie de génération de second harmonique est utilisée pour étudier les propriétés électriques d'un matériau vitreux ayant subi un traitement

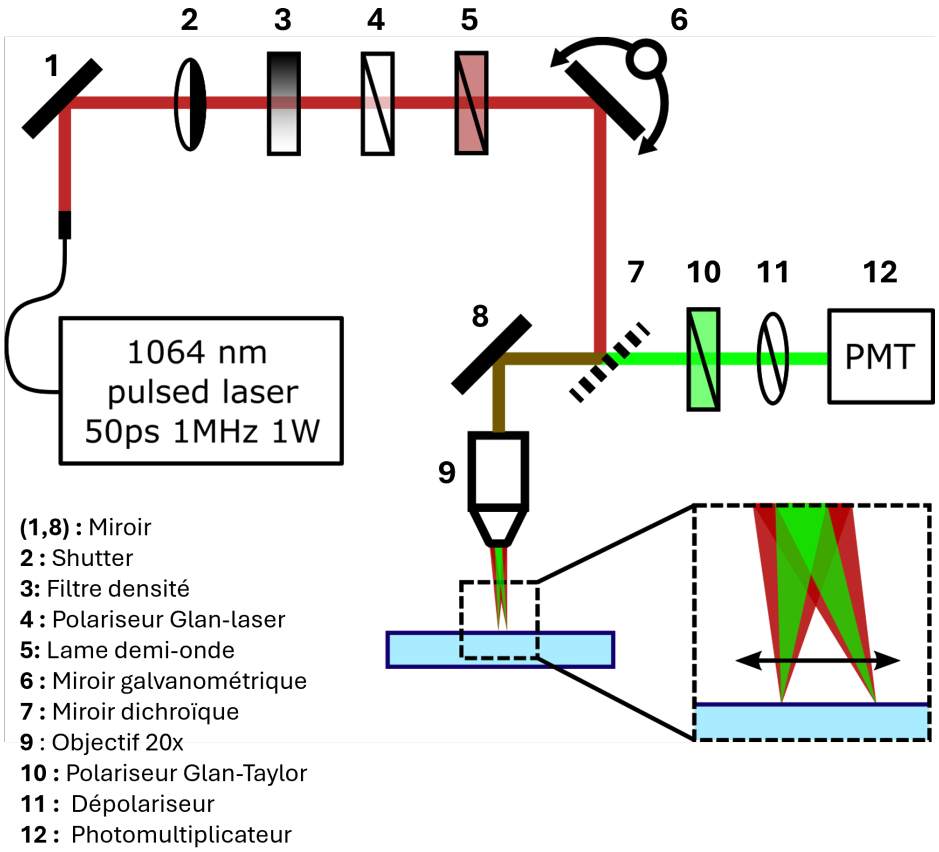


FIGURE 2.12 – Montage du microscope à génération de second harmonique en polarisation

de poling thermique. Comme exposé dans la section précédente, c'est par la présence d'un champ électrique statique dans le matériau polé que ce dernier possède la capacité de générer des harmoniques de second ordre. Cet effet, appelé **EFISH**, permet de sonder l'orientation du champ statique inscrit par poling en utilisant des mesures en lumière polarisée. Le montage utilisé pour sonder la fonction électrique du matériau est montré en figure 2.12, dont le fonctionnement est le suivant : La première branche du montage consiste en un faisceau laser infrarouge de 1064nm pulsé à 50 picosecondes passé dans un bloc de contrôle de puissance et de l'état de polarisation. Ce dernier est composé d'un obturateur contrôlable à distance, d'un filtre densité variable, d'un prisme de Glan-Laser puis d'une lame demi-onde. Tout ces composants permettent de contrôler la puissance et l'orientation de la polarisation linéaire du laser. Le faisceau est ensuite réfléchi par un miroir de balayage (galvanométrique) à l'orientation modulable, puis réfléchi à nouveau par un miroir dichroïque avant de passer à travers un objectif 20x Mitutoyo puis d'être focalisé à la surface de l'échantillon. L'utilisation d'un miroir galvanométrique permet de scanner la surface en déplaçant le laser plutôt que la platine de support. Le signal de second-harmonique réfléchi par l'échantillon est capté par l'objectif puis filtré par le miroir dichroïque, avant d'être sélectionné en polarisation par un prisme de Glan-Taylor, puis dépolarisé et enfin détecté par un photo-multiplicateur. L'ensemble des acquisitions et des composants mobiles (Obturateur, filtre densité, lame demi-onde, prismes de Glan-Taylor, miroir galvanométrique)

sont contrôlables via une interface sur ordinateur développée dans le laboratoire par F. Adamietz.

Ce montage permet d'effectuer une analyse en polarisation de la fonction électrique du matériau. Par la suite, nous utiliserons la **notation de Porto contractée** pour évoquer l'état de polarisation de la lumière dans cette expérience. La notation de Porto, introduite par Sergio Porto en 1996, permet de distinguer simplement la géométrie d'une expérience de microscopie/spectroscopie laser. Elle est notée de la manière **a(bc)d** avec :

— **a** la direction de propagation du laser

— **b** la direction de polarisation du laser

— **c** la direction de polarisation de l'analyse

— **d** la direction de propagation de l'analyse

En utilisant la notation contractée, on considère que la mesure se fait en réflexion à 90°, autrement appelée rétro-diffusion. Dans ce cas, seuls les indices **(bc)** sont conservés et sont suffisant à décrire l'état de polarisation de l'expérience. Dans le cas du montage de µ-GSH, les combinaisons de polarisation étudiées seront les suivantes : **(XX)** ; **(YX)** ; **(YY)** ; **(XY)**.

Pour rappel, le tenseur de susceptibilité de second-ordre $\chi^2_{i;jk}$, dont les indices jk correspondent la direction de polarisation des deux photons incident à ω_1 est le suivant :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi^{(2)}_{x;xx} & \chi^{(2)}_{x;yy} & \chi^{(2)}_{x;zz} & \chi^{(2)}_{x;yz} & \chi^{(2)}_{x;xz} & \chi^{(2)}_{x;xy} \\ \chi^{(2)}_{y;xx} & \chi^{(2)}_{y;yy} & \chi^{(2)}_{y;zz} & \chi^{(2)}_{y;yz} & \chi^{(2)}_{y;xz} & \chi^{(2)}_{y;xy} \\ \chi^{(2)}_{z;xx} & \chi^{(2)}_{z;yy} & \chi^{(2)}_{z;zz} & \chi^{(2)}_{z;yz} & \chi^{(2)}_{z;xz} & \chi^{(2)}_{z;xy} \end{pmatrix} \tag{2.10}$$

il est donc possible de faire la correspondance suivante entre les indices de Porto et du $\chi^{(2)}$

$$c = j = k$$

comme c ne peut prendre que les valeurs du couple **(x,y)**, les éléments qu'il est possible de sonder avec la configuration en polarisation linéaire du microscope sont ceux des deux premières colonnes uniquement. La figure 2.13 résume les différentes combinaisons de polarisation que nous pouvons sonder avec ce microscope et montre la correspondance entre les termes de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ et la polarisation des photons incidents et émis.

Cette première technique de caractérisation nous permet d'obtenir des cartographies de la fonction électrique de l'échantillon. Les scans réalisés ont des dimensions de 50*50μm ou bien de 250*250μm. La résolution spatiale étant de 0.5μm, 1μm ou 2μm. Le temps d'acquisition total allant de quelques secondes à une dizaine de minutes pour les grandes cartographies avec une haute résolution.

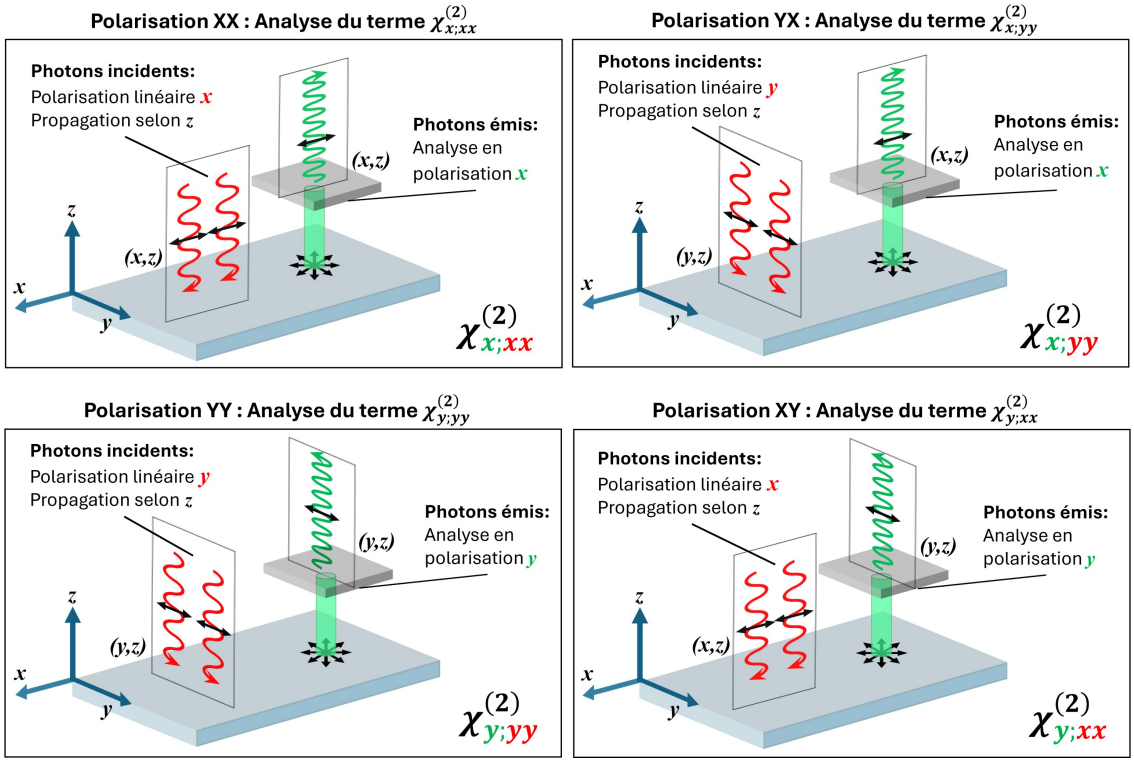


FIGURE 2.13 – Les différentes combinaisons de polarisation envoyées sur l'échantillon et leur analyse. Pour chaque combinaison **(bc)** en notation de Porto, l'orientation des photons incidents et émis est précisée, ainsi que le terme du tenseur $\chi^{(2)}$ associé. Ce schéma ne tient pas compte des possibles équivalences entre les éléments du tenseurs des différents groupes d'espaces

2.4 Micro-spectroscopie Raman

Cette section est dédiée à la description des techniques utilisées pour sonder la structure du matériau polé. De manière générale, l'étude des matériaux vitreux se fait par spectroscopie optique vibrationelle, car ces méthodes permettent d'intégrer avec les liaisons atomiques du matériau et en récupérer l'information sur leur environnement. Une technique de choix qui a été utilisée pendant la thèse est la micro-spectroscopie Raman.

2.4.1 Principe théorique

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation des matériaux reposant sur l'excitation non résonnante des niveaux d'énergies vibrationnels des liaisons moléculaires. La description des vibrations moléculaires se fait sur la base du modèle de l'oscillateur harmonique quantique, dont la résolution analytique abouti à la quantification des niveaux d'énergies de l'oscillateur. Ce modèle simple est assimilable aux vibrations des liaisons moléculaires, ainsi l'énergie d'une liaison chimique dépend de sa fréquence de vibration ν_{vib} et s'écrit :

$$E_v = h\left(v + \frac{1}{2}\right)\nu_{vib} = h\left(v + \frac{1}{2}\right)\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{avec } v = 0, 1, 2\ldots \tag{2.11}$$

où k est la constante de force élastique, μ la masse réduite et v le nombre quantique de vibration. Ce dernier représente le niveau d'énergie de la liaison. Pour qu'une transition s'effectue d'un niveau vibrationnel $v = n$ à un autre $v = n \pm 1$, la règle de sélection implique que $\Delta v = \pm 1$. On peut donc écrire la différence d'énergie potentielle de la liaison entre deux niveaux comme étant :

$$\Delta E_v = h\left(v + \frac{1}{2}\right)\nu_{vib} - h\left(v \pm 1 + \frac{1}{2}\right)\nu_{vib} \tag{2.12}$$

$$\Delta E_v = \pm h\nu_{vib} \tag{2.13}$$

La transition d'un niveau à un autre peut s'effectuer en absorbant ou en émettant un photon. On dit dans ce cas que l'excitation est résonnante, car l'énergie du photon absorbé ou émit correspond à la différence d'énergie vibrationelle entre les deux niveaux. C'est dans ce cadre que s'effectue notamment la spectroscopie infrarouge.

Au contraire, une caractérisation en spectroscopie Raman se déroule en sondant un matériau avec un laser dont la longueur d'onde n'est pas absorbée par le matériau, il est dit "hors-résonance". Les photons incidents sont diffusés par le matériau. Lors de la diffusion des photons, plusieurs processus interviennent. Ces processus de diffusion sont les suivants :

— Diffusion Rayleigh
— Diffusion Stokes
— Diffusion Anti-Stokes

Alors que la diffusion Rayleigh est un processus élastique, les diffusions Stokes et Anti-

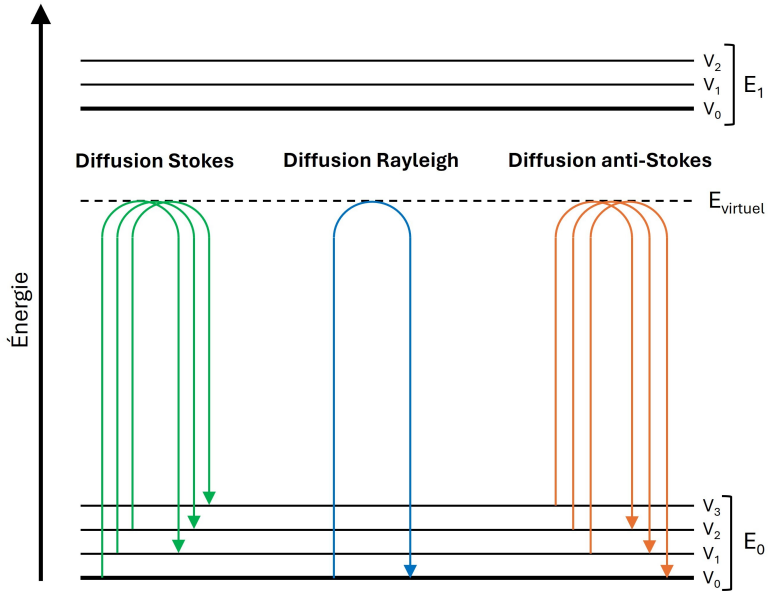


FIGURE 2.14 – Diagramme énergétique des processus de diffusions élastiques et inélastiques intervenant dans le cadre de la spectroscopie Raman. La diffusion Stokes (en vert) excite les molécules à des niveaux d'énergie vibrationelle supérieur, tandis que la diffusion anti-Stokes (en orange) requière que les états vibrationnels supérieurs soient déjà occupés.

Stokes sont inélastiques et vont modifier l'énergie des photons diffusés, donc leur fréquence. Ces trois phénomènes sont montrés schématiquement sur un diagramme énergétique en figure 2.14. La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé correspond à un changement du niveau d'énergie vibrationnel de la liaison atomique lors de la diffusion de la lumière, la différence d'énergie s'écrit :

$$\Delta E = h\nu_{in} - h\nu_{out} \tag{2.14}$$

Pour la diffusion anti-Stokes, $\Delta E < 0$, le photon est diffusé à une fréquence plus élevée et une plus petite longueur d'onde. Pour la diffusion Stokes, $\Delta E > 0$, le photon est diffusé à une fréquence inférieure et une plus grande longueur d'onde. Cette variation d'énergie nous renseigne directement sur la structure des molécules et matériaux.

2.4.1.1 Imagerie hyperspectrale

La méthode utilisée dans cette thèse s'appelle l'imagerie hyperspectrale Raman, car en plus d'une information spectrale sur la structure du verre, une information spatiale sur l'échantillon est amenée. Assez simplement, et comme montré en figure 2.15, il s'agit de combiner un microscope confocal à un spectromètre Raman. Ainsi, il est possible de réaliser des cartographies de spectres à la surface d'un échantillon. A chaque spectre collecté en surface de l'échantillon correspond une position **(x,y)**. De cette manière, il est possible de coupler l'information spatiale avec celle des vibrations spécifiques de la structure vitreuse obtenues dans les spectres Raman, pour avoir des cartographies de l'évolution de la structure de la surface du matériau. Les vibrations caractéristiques/signatures du ma-

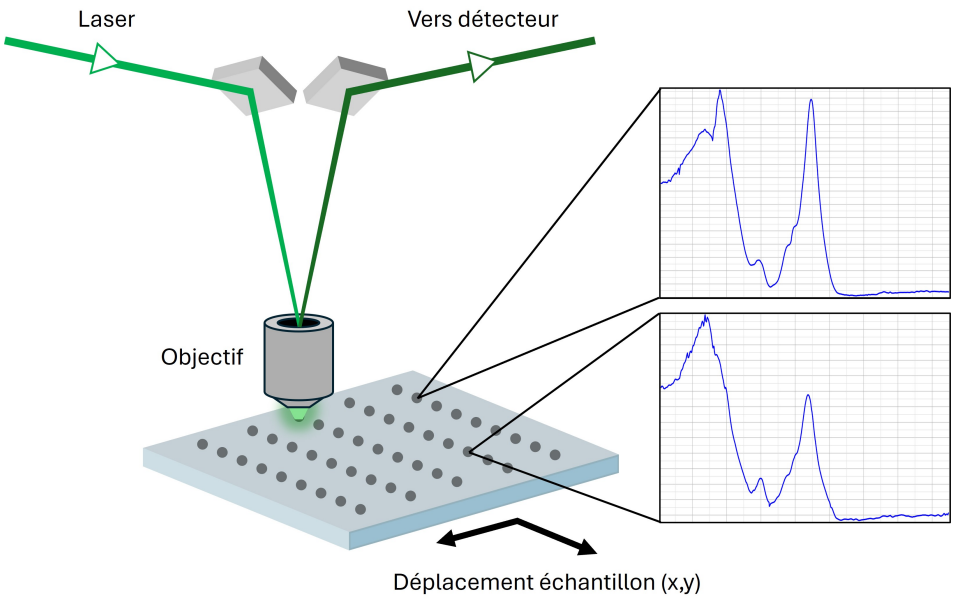


FIGURE 2.15 – Principe de l'imagerie Raman hyper-spectrale

tériau sont d'abord attribuées aux différents pics obtenus dans un spectre, puis dans un second temps sont intégrés individuellement. Pour un pic (ou bande) donné, il est intégré sur chaque spectre mesuré sur l'échantillon, les valeurs sont ensuite reportées sur une cartographie en fonction de leur position, et le résultat obtenu est une cartographie d'une vibration spécifique de la structure de l'échantillon en fonction de la position.

2.4.1.2 Volume sondé

Pour les mesures en spectroscopie Raman, le laser est focalisé à la surface de l'échantillon et le signal Raman est récupéré en réflexion spéculaire. Comme les modifications apportées par le poling se font dans les premiers micromètres sous la surface [2, 10], il est pertinent de déterminer quelle profondeur de l'échantillon est sondée avec le laser.

De manière générale, nous considérons le faisceau focalisé comme étant gaussien. Pour tout objectif donné l'ouverture numérique est donnée par la formule suivante

$$NA = n_i \sin(\theta_i) \tag{2.15}$$

Nous voulons déterminer la profondeur à laquelle le faisceau se concentre sous la surface. La relation qui lie la distance de focalisation et l'ouverture numérique est la suivante

$$\frac{DOF}{2} = \frac{2n_r\lambda}{(NA)^2} \tag{2.16}$$

Comme nous focalisons le faisceau gaussien à la surface, nous utilisons la relation de

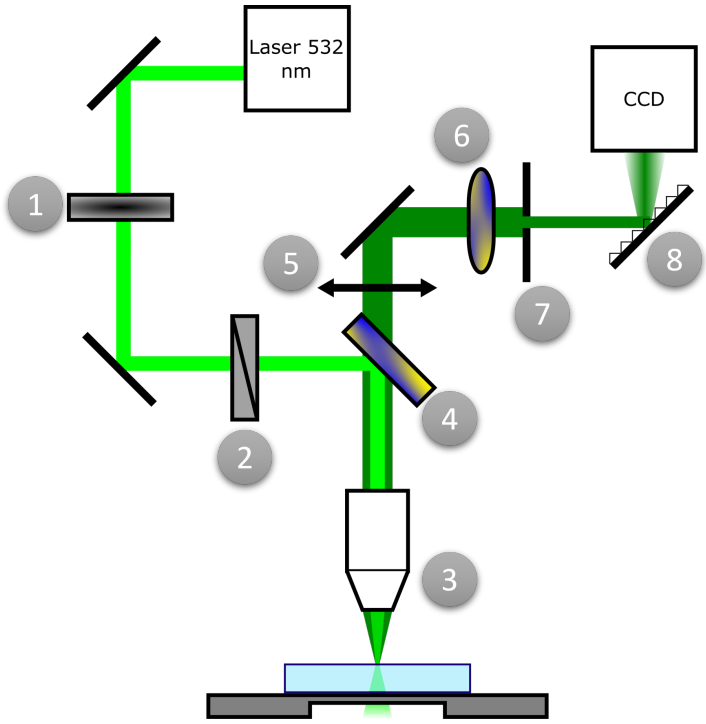


FIGURE 2.16 – Montage du micro-spectroscope confocal Raman

Snell-Descartes pour connaitre l'ouverture numérique dans le matériau sondée :

$$n_i \sin(\theta_i) = n_r \sin(\theta_r)$$

Cette relation montre que la valeur de l'ouverture numérique est la même des deux côtés de l'interface. En utilisant la relation 2.16 et en connaissant l'ouverture numérique de l'objectif, la longueur d'onde et l'indice de réfraction du milieu, nous pouvons remonter à la profondeur sondée. L'objectif utilisé pour les mesures de spectroscopie Raman a une ouverture numérique de 0.9, l'indice de réfraction des verres de silices est d'environ 1.5. En injectant ces valeurs, nous trouvons une valeur de $d_{raman} = 2\mu m$. Cette distance est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur dépeuplée en ions mesurée par CHAZOT et al. [2] ce qui permet de confirmer que la structure sondée par spectroscopie Raman est celle de la surface polée de l'échantillon.

2.4.2 Montage experimental

Pour réaliser des analyses hyperspectrales Raman, un appareil commercial vendu par la société Horiba Jobin Yvon sous le nom de LabRAM HR, auquel des modifications ont été apportées pour pouvoir effectuer des analyses en polarisation a été utilisé. Le montage optique de l'appareil est montré en figure 2.16. En entrée, un filtre densité **(1)** permet de régler l'intensité d'un laser 532nm émettant un faisceau polarisé verticalement, un lame demi-onde **(2)** permet ensuite de choisir la polarisation linéaire horizontale ou verticale. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par un objectif x100 **(3)**. En sortie, un filtre notch 532nm **(4)** est placé pour ne laisser passer que le signal Raman, puis un analyseur pour choisir la polarisation linéaire horizontale ou verticale **(5)**. Un second filtre notch 532 nm

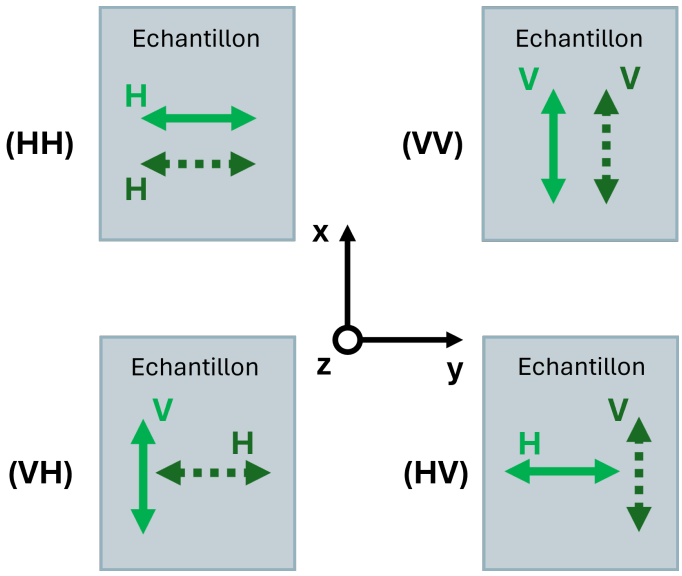


FIGURE 2.17 – Combinaisons des états de polarisation en spectroscopie Raman vu selon l'axe de propagation du faisceau laser. La polarisation incidente est indiqué par la double flèche pleine, la polarisation d'analyse est indiquée par la double flèche pointillée.

couplé à une lame quart-d'onde permet d'éviter une réponse anisotrope du capteur **(6)**. Un pinhole **(7)** permet de sélectionner le plan confocal d'étude avant que le signal n'atteigne un réseau blazé **(8)** diffractant le signal Raman. Les mesures sont effectuées dans le cadre de la diffusion Stokes.

En temps normal, l'analyse de la structure du verre se fait sans fixer de conditions de polarisation particulières, en dehors de la polarisation linéaire incidente du laser propre à la source. La lame quart d'onde placée avant le réseau de diffraction permet quand à elle de circulariser le signal avant sa détection pour éviter toute dépendance anisotropique du détecteur, en d'autres termes, le détecteur peut être plus sensible à certaines polarisations linéaires. Le montage Raman polarisé sera utilisé pour réaliser des cartographies Raman sur les cellules à cristaux liquides comme un moyen très précis de quantifier leur orientation dans une cellule hybride à verre polé. Les états de polarisation utilisés, bien que similaires à la notation de Porto contractée utilisée précédemment pour la µ-GSH, diffèrent dans leur notation. La polarisation de la lumière est ici notée **H** (pour horizontale) ou **V** (pour verticale). Ces différentes combinaisons de polarisations sont montrées en figure 2.17.

2.4.3 Caractérisation de l'orientation des cristaux liquides par fonction de distribution d'orientation

La caractérisation de l'orientation des molécules d'un cristal liquide est un point critique dans le développement d'applications technologiques qui utilisent ces composés chimiques. A cet effet, la microscopie de polarisation est le principal outil qui est utilisé car c'est une technique très simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et qui produit des résultats très rapidement. Cependant, cette méthode d'analyse des matériaux présente quelques limitations, comme l'impossibilité de sonder dans l'épaisseur d'un échantillon et l'indiscernabilité de deux alignements moléculaires lorsque ceux-ci sont perpendiculaires entre

eux. Ces deux points limitent la technique de microscopie de polarisation à des analyses simples, et d'autres méthodes plus avancées sont utilisés pour sonder l'orientation de la matière anisotrope, c'est le cas de la technique de caractérisation d'alignements moléculaires par spectroscopie Raman polarisée présentée dans cette section.

Cette technique a été développée initialement dans les années 70 pour tenter d'expliquer les propriétés anisotropiques des cristaux liquides nématiques [11, 12]. Plus tard, différentes équipes de recherches ont développé les modèles décrit pour affiner les calculs à certaines situations d'alignement précises, ou bien pour étendre la base théorique de ce modèle de distribution d'orientation.

Dernièrement, c'est au cours de sa thèse qu'Alice Goillot à pu reprendre ces modèles pour les adapter a l'étude de l'interaction entre les verres polés avec plasma DBD et un cristal liquide nématique [13]. En particulier, le modèle de distribution d'orientation a été reformulé pour exprimer l'orientation des molécules à partir de grandeur mesurables et indépendantes de paramètres d'expérimentation comme par exemple la puissance du laser utilisé. Nous reprenons ici les grandes lignes du modèle sans rentrer dans les détails des calculs.

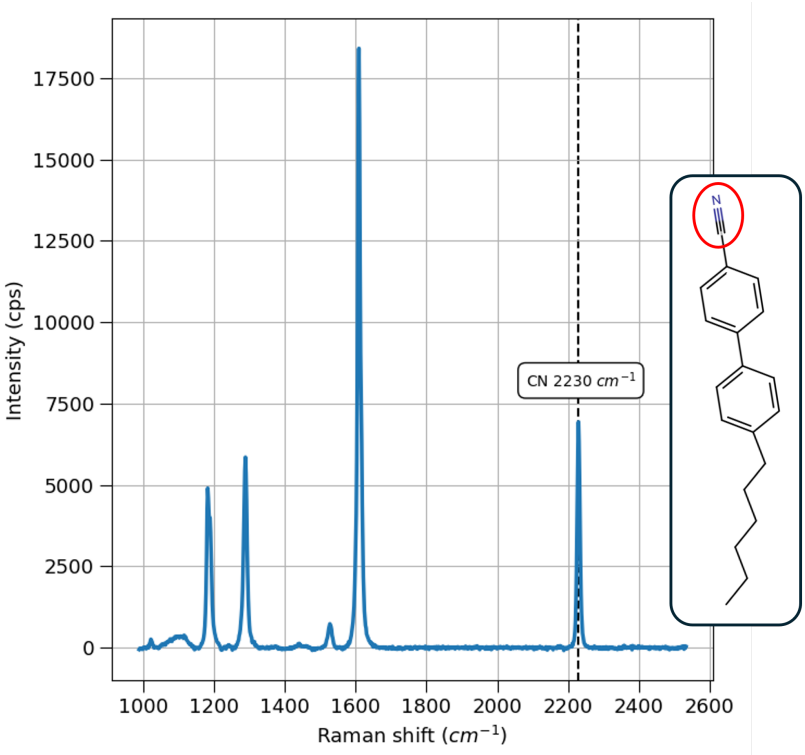


FIGURE 2.18 – Spectre Raman du **6-CB**. Le pic à 2230$cm^{-}1$ correspond à la vibration d'élongation du groupe nitrile. La structure chimique du cristal liquide est montrée à droite du spectre.

Définition du système d'étude Le système étudié dans cette thèse est un cristal liquide communément appelé **6-CB**, il est composé d'une partie cyclique à laquelle est attachée d'un côté une chaine carbonée hexyl- et de l'autre un groupe fonctionnel cyano- C≡N. Le spectre de la molécule ainsi que sa structure sont montrés en figure 2.18. Il s'agit d'un

cristal liquide uni-axial. À cette molécule sont liés deux référentiels, le premier étant le référentiel moléculaire, noté (x', y', z') et le second celui du laboratoire, noté x, y, z. Le référentiel moléculaire est défini dans celui du laboratoire par les trois angles d'Euler (θ, φ, ψ), comme montré dans la figure 2.19.

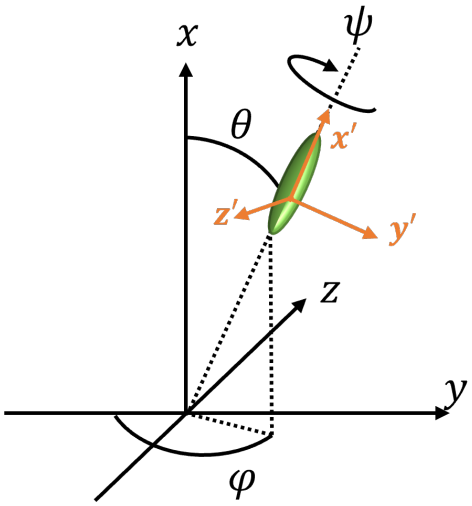


FIGURE 2.19 – Schéma montrant la molécule dans le référentiel du laboratoire. Les trois angles d'Euler (θ, φ, ψ) permettent de relier le référentiel moléculaire attaché à la molécule à celui du laboratoire.

Le tenseur de polarisabilité des modes de vibrations symétriques associé à la molécule de cristal liquide s'écrit comment étant

$$\alpha^{\text{mol}} = \begin{pmatrix} \alpha_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{z'z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1 \end{pmatrix} \tag{2.17}$$

La symétrie uni-axiale de la molécule nous permet de redéfinir les quantités α_{ij} de la manière suivante, $\alpha_{y'y'} = \alpha_{z'z'} = \alpha_1$ et $\alpha_{x'x'} = \alpha_3$.

Le développement du modèle commence en partant de la formule de l'intensité Raman d'un échantillon en fonction de sa polarisabilité, qui s'écrit :

$$I_{ij} = \langle \frac{N}{8\pi^2} (\alpha_{ij}^{\text{lab}})^2 \rangle \tag{2.18}$$

Ici, les indices ij correspondent au axes du référentiel du laboratoire. Le but étant de remonter à l'orientation de la molécule, il faut ré-exprimer la polarisabilité α^{lab} en termes de α^{mol} par un changement de référentiel qui se fait en introduisant une matrice de transfert T. Ainsi, l'expression de la polarisabilité devient :

$$\alpha_{ij}^{\text{lab}} = \sum_k T_{ik} T_{jk} \, \alpha_{kk}^{\text{mol}} \tag{2.19}$$

Ce changement de référentiel conduit aux deux expressions suivantes pour l'intensité des

termes parallèles et croisés, respectivement :

$$I_{ii} \propto \sum_k \langle T_{ik}^4 \rangle \alpha_{kk}^2 + 2 \sum_{kl} \langle T_{ik}^2 T_{il}^2 2 \rangle \alpha_{kk}^2 \alpha_{ll}^2 \quad \text{avec } k \neq l \tag{2.20}$$

$$\text{et} \quad I_{ij} \propto \sum_k \langle T_{ik}^2 T_{jk}^2 \rangle \alpha_{kk}^2 + 2 \sum_{kl} \langle T_{ik} T_{jk} T_{il} T_{jl} \rangle \alpha_{kk}^2 \alpha_{ll}^2 \quad \text{avec } k \neq l \tag{2.21}$$

Dans ces équations, les termes $T_{(i,j)(k,l)}$ correspondent aux différents éléments de la matrice de transfert du référentiel du laboratoire vers le référentiel moléculaire. Par la suite, les équations 2.20 et 2.21 sont utilisées dans deux développement : Le premier se concentre sur le choix de la sonde vibrationelle idéale pour l'étude, le second développement consiste l'expression des polynômes de Legendre comme fonction des rapports d'intensité pour pouvoir calculer la fonction de distribution d'orientation.

Concernant le choix de la sonde vibrationelle, c'est **la liaison C≡N qui est sélectionnée pour l'application du modèle de distribution d'orientation**. Le choix de cette liaison repose sur des considérations géométriques simple. Dans le référentiel de la molécule, la vibration d'élongation de la liaison C≡N s'effectue le long de l'axe moléculaire uniquement (suivant x'). Cela signifie que la polarisabilité α de cette liaison dépend de l'orientation de l'axe principal de la molécule, dans ce cas le tenseur de polarisabilité de ce mode de vibration de la molécule peut se réécrire :

$$\alpha^{\text{mol}} = \begin{pmatrix} \alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.22}$$

Faisant de la vibration d'élongation C≡N la sonde idéale pour suivre l'orientation des molécules depuis le référentiel du laboratoire.

Nous nous focalisons maintenant sur le second développement pour exprimer les formules utilisées dans l'analyse des mesures de spectroscopie Raman polarisée.

Fonction de distribution d'orientation Il est possible de déterminer l'orientation moyenne des molécules à partir d'une fonction de distribution d'orientation $G(\theta)$. Ce formalisme, développé sur la base des polynômes de Legendre, repose sur les considérations de symétries suivantes : Le milieu nématique étant uniaxe, il y a une invariance suivant l'angle φ, de même les molécules possédant un symétrie de révolution autour de leur grand axe (ici x), une seconde invariance suivant ψ est définie. Finalement, seul l'angle θ sera pris en compte pour la suite du développement. En reprenant la figure 2.19, cela revient à considérer que les molécules sondées sont comprises dans un plan $(x0y)$ avec leur axe principal x' formant un angle θ variable par rapport à l'axe x du référentiel du laboratoire.

La fonction de distribution issue de ce raisonnement, et sur la base des polynômes

de Legendre est la suivante :

$$G(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} \langle \boldsymbol{P_n(\cos\theta)} \rangle \, P_n(\cos\theta) \tag{2.23}$$

Dans cette équation, les P_n sont les polynômes de Legendre exprimés à l'ordre n, la présence de crochets $\langle\rangle$ indique une moyenne d'ensemble, qui dans notre cas est issue de la mesure expérimentale par spectroscopie Raman. Concernant l'ordre des polynômes utilisés, seul les ordre pairs jusqu'à 4 sont appliqués pour les mesures en Raman, soit $n = 0, 2, 4$. Les formules sont les suivantes :

$$P_0(\cos\theta) = \langle \boldsymbol{P_0(\cos\theta)} \rangle = 1 \tag{2.24}$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta)$$

$$\text{et} \quad \langle \boldsymbol{P_2(\cos\theta)} \rangle = \frac{1}{2}(3\langle \boldsymbol{\cos^2\theta} \rangle) \tag{2.25}$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta + 30\cos^2\theta + 3)$$

$$\text{et} \quad \langle \boldsymbol{P_4(\cos\theta)} \rangle = \frac{1}{8}(35\langle \boldsymbol{\cos^4\theta} \rangle + 30\langle \boldsymbol{\cos^2\theta} \rangle + 3) \tag{2.26}$$

Afin de pouvoir estimer les valeurs des moyennes, il faut les ré-exprimer en des termes mesurables. Les calculs sont réalisés à partir des expressions 2.20 et 2.21, dans lesquels sont injectés les expressions complètes de la matrice de transformation T. A cette étape, il est possible d'exprimer l'intensité raman I (eq. 2.18) comme une fonction de α^{mol}, $\cos^2\theta$ et de $\cos^4\theta$. Cette dernière expression peut-être retravaillée en utilisant les équations 2.25 et 2.26 pour exprimer l'intensité I en fonction des valeurs moyennes $\langle \boldsymbol{P_2} \rangle$ et $\langle \boldsymbol{P_4} \rangle$. Finalement, quelques manipulations supplémentaires permettent d'aboutir aux expressions suivantes pour les valeurs moyennes des polynômes en fonction des ratios d'intensité Raman :

$$\boxed{\langle P_2 \rangle = \frac{3R_1R_2 - 4R_1 + 3R_2}{12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2} \quad \text{et} \quad \langle P_4 \rangle = \frac{3(-6R_1R_2 + R_1 + R_2)}{12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2}} \tag{2.27}$$

Avec les valeurs suivantes pour R_1 et R_2 :

$$\boxed{R_1 = \frac{I_{\mathcal{X}\mathcal{Y}}}{I_{\mathcal{X}\mathcal{X}}} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{I_{\mathcal{Y}\mathcal{X}}}{I_{\mathcal{Y}\mathcal{Y}}}} \tag{2.28}$$

Le système d'équations décrit précédemment utilise l'expression des moyennes des polynômes en fonction des ratios d'intensité pour permettre de comparer l'alignement de différente mesures sur différents échantillons de façon pertinente. Ce formalisme permet d'avoir une information sur la qualité de l'alignement des molécules dans différents échantillons avec différentes conditions expérimentales, tant que la même vibration est sondée.

2.5 Spectroscopie des rayons-X à dispersion d'énergie

En complément des mesures de micro-spectroscopie Raman, des mesures de composition atomique par sonde électronique ont été effectuées sur des échantillons polés. Ces analyses ont pour but d'évaluer l'ampleur des variations de composition atomique dans la matrice vitreuse après traitement de poling thermique, et également de corréler l'évolution de la structure vitreuse de l'échantillon observée en imagerie hyperspectrale Raman avec des variations de quantité d'atome dans la surface de l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées au COPL sur un appareil Quanta 3D-FEG. Cette section se base en grande partie sur le chapitre du livre de Potts [14].

2.5.1 Principe de la mesure

La micro-analyse par sonde électronique (EPMA, Electron-Probe MicroAnalysis) est une technique d'analyse non destructive permettant essentiellement d'obtenir des informations sur la composition atomique des matériaux étudiés. A l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé, elle permet d'analyser la surface d'un échantillon sur des zones d'un diamètre allant jusqu'au micromètre, et permet ainsi de suivre des variations de concentration atomique à des échelles très petites.

L'irradiation de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés donne lieu à une variété de phénomènes physiques, parmi lesquels l'émission de rayons-X, dont la longueur d'onde et l'intensité renseignent respectivement sur la nature des atomes et leur proportion dans le matériau. Dans ce cadre, les électrons sont accélérés à des énergies allant de 2 à 30 keV, avec la possibilité d'aller à des énergies plus élevées, de l'ordre de 10^6 keV sous certaines conditions. Lorsque la surface est irradiée, de nombreuses collisions ont lieu entre les électrons accélérés et les atomes du matériau, donnant naissance à plusieurs phénomènes que sont la production de chaleur, la rétro-diffusion des électrons, la production d'électrons secondaires, la cathodo-luminescence et la génération de rayons-X. Certains de ces phénomènes, comme l'augmentation de la chaleur, sont à prendre en compte pour la pertinence des mesures. Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail à l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.

2.5.1.1 Interactions dans le volume

Dans cette section seront décrites les interactions entre l'échantillon et les électrons qu'il est utile de prendre en compte pour effectuer une analyse pertinente des résultats obtenus par EPMA sur le échantillons de verre polé.

Volume excité Lorsque la surface du matériau est bombardé d'électrons, ceux-ci entrent en collision avec les atomes qui composent l'échantillon. La région dans laquelle ces collisions se produisent s'appelle **le volume excité.**, il prend la forme d'une poire coupée, et les dimensions de ce volume peuvent être estimées en fonction de l'énergie des électrons

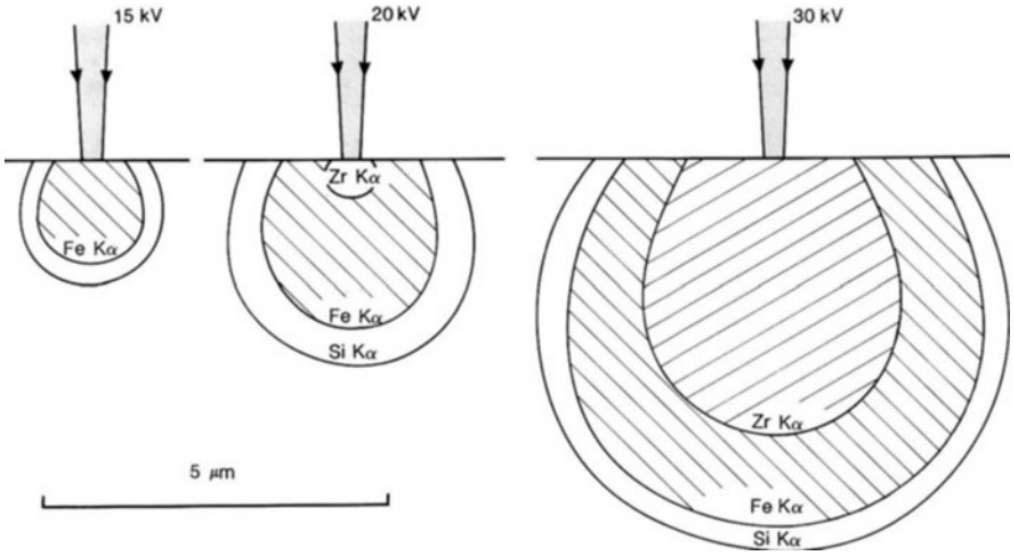


FIGURE 2.20 – Dessin schématique de la forme et de la taille du volume excité dans un minerai silicate d'une densité d'environ $3g.cm^{-3}$ pour trois sondes d'énergies 15, 20 et 30 keV. Les différentes régions d'excitations des éléments Si, Fe et Zr sont précisées. Schéma extrait de [14].

incidents. La profondeur approximative de pénétration s'écrit :

$$x = \frac{kE_0^{+n}}{\rho} \approxeq \frac{0.1E_0^{1.5}}{\rho} \tag{2.29}$$

Avec x la profondeur de pénétration en μm, E_0 la puissance du faisceau en keV, ρ la densité du matériau en $g.cm^{-3}$ et k une constante. De la même manière, une formule empirique permet d'estimer la largeur, notée y, du volume excité par les électrons diffusés en fonction de l'énergie du faisceau :

$$y = \frac{0.077E_0^{1.5}}{\rho} \tag{2.30}$$

La forme schématique du volume excité est montrée en figure 2.20 pour tel matériau. Il est a noter que les électrons diffusés perdent progressivement de leur énergie au gré des collisions, et que les atomes ne peuvent être excité pour produire des rayons-X qu'au dessus d'une énergie seuil. Ceci a pour conséquence que le volume d'interaction des électrons est inférieur pour les atomes ayant une énergie d'excitation supérieur aux autres éléments.

Température en surface Les concentrations d'énergie atteintes lorsque les électrons sont focalisés sur des surfaces de la taille de l'ordre du μm^2 sont colossales. Pour des spécimens peu conducteurs, comme le verre, l'augmentation de température peut être très grande dans le volume excité et peut conduire à des modifications de la composition chimique et/ou de la structure qui peuvent fausser la lecture des données. Cette augmentation peut

être estimée par la formule

$$\Delta T = 4.8 \left(\frac{E_0 \, i}{kd} \right) \tag{2.31}$$

où E_0 est l'énergie des électrons (keV), i leur courant (en nA), k la conductivité thermique du matériau ($W.cm^{-1}.K^{-1}$) et d le diamètre du faisceau (μm). Pour un échantillon de verre polé, connaître l'élévation de température est très importante car si cette dernière est trop élevée, il n'est pas impossible qu'une relaxation de la structure advienne avec une atténuation du déplacement des charges (particulièrement le sodium) amené par le traitement de poling.

2.5.2 Montage expérimental

Les premiers instruments pour l'EPMA furent développés au des début de la décennie 1950 d'après le travail de pionnier de Castaing et Guinier, ce n'est que quelques années plus tard que des appareils commerciaux furent disponibles. Il faut remarquer qu'il existe une très grande similitude entre les appareils utilisés pour la microanalyse par sonde électronique et la microscopie à balayage électronique, à tel point que les deux techniques se retrouvent souvent couplées en un seul appareil sur lequel il est facilement possible de basculer d'un mode à l'autre. C'est le cas de l'appareil sur lequel les analyses présentées dans cette thèse ont été effectuées. La différence principale entre les deux analyses étant que l'une s'intéresse aux électrons rétro diffusés (MEB), quand l'autre porte intérêt à l'émission de rayons-X. Sur les appareils moderne, la colonne d'accélération des électrons est commune aux deux techniques. L'appareil utilisé, nommé QUANTA 3D FEG est un microscope électronique à double faisceau, capable de produire des faisceaux d'électrons et d'ions.

Les analyses ont été réalisées pour des énergies de faisceau allant de 3keV à 30 keV, avec un diamètre de faisceau d'électrons d'environ 2µm. Les échantillons analysées ont été scannées sur une certaine distance afin d'étudier l'évolution de la concentration ionique en fonction de la distance à l'anode de poling. Comme la profondeur sondée dépend de l'énergie du faisceau, des scans sur des zones similaires des échantillons ont été réalisés pour observer la dépendance sur l'épaisseur de la concentration ionique. Les détails des analyses sont montrés dans les chapitres de résultats.

Plusieurs paramètres de contrôle ont été manquant durant les analyses réalisés par micro-sonde électronique, notamment le dépôt d'une fine couche conductrice de carbone en surface des échantillons pour éviter l'accumulation des électrons. En conséquence, aucune analyse qualitative ne saurait être conduite de façon pertinente quand à la concentration ionique des échantillons vitreux, seul une analyse qualitative de la tendance des profils obtenus sera réalisée.

2.6 Microscopie en lumière polarisée

La microscopie en lumière polarisée (ou microscopie en polarisation) est une technique d'imagerie utilisant de la lumière polarisée pour faire apparaitre un échantillon sous un certain contraste qui permet de refléter une anisotropie structurelle. Il s'agit d'une technique de choix pour caractériser des cristaux liquides tant par sa simplicité de mise en place que par son efficacité. Dans cette section seront d'abord abordées les notions théoriques relatives à la polarisation d'une onde afin d'avoir les outils nécessaires pour décrire l'interaction entre la lumière et les cristaux liquides. Ensuite, les expériences mises en place pour évaluer l'alignement des cristaux liquides dans une cellule ainsi que le suivi de la réorientation d'une mésophase pendant une transition d'orientation seront détaillées.

2.6.1 Notions théoriques sur la lumière polarisée

Cette section se base sur les chapitres abordant la polarisation des deux livres *Fundamentals of photonics* de Saleh et Teich [15] et *Optics* de Hecht [16]. Dans sa description conventionnelle, la lumière peut-être traitée comme une onde électromagnétique transverse. En considérant uniquement le champ électrique oscillant de l'onde, ce dernier est représenté comme

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E_0} e^{i(kz-\omega t)} = \vec{E_0} e^{i\varphi} \tag{2.32}$$

avec $\varphi = kz - \omega t$ la phase de l'onde plane se propageant selon la direction z dans un repère cartésien (xyz). Le vecteur $\vec{E_0}$ s'écrit également comme la somme de deux ondes planes normales entre elles oscillants suivant les axe x et y

$$\vec{E_0} = E_x \vec{x} + E_y \vec{y} \tag{2.33}$$

En exprimant les termes complexes E_x et E_y par leur amplitude et leur phase, $E_x = E_{0x} e^{i\varphi_x}$ et $E_y = E_{0y} e^{i\varphi_y}$, puis en les injectant dans l'équation 2.33 puis 2.32, l'expression générale obtenue est la suivante :

$$\vec{E}(z,t) = E_{0x}\ e^{i(\varphi+\varphi_x)} \vec{x} + E_{0y}\ e^{i(\varphi+\varphi_y)} \vec{y} \tag{2.34}$$

$$\vec{E}(z,t) = A_x \vec{x} + A_y \vec{y} \tag{2.35}$$

avec

$$A_x = E_{0x}\ e^{i(\varphi+\varphi_x)} \tag{2.36}$$

$$A_y = E_{0y}\ e^{i(\varphi+\varphi_y)} \tag{2.37}$$

L'équation 2.34 montre que toute onde incidente polarisée peut être vue comme la somme de deux ondes polarisées suivant x et y, caractérisées par leur déphasage relatif φ_x et φ_y. Par la suite, on préfèrera réécrire $\varphi_x = 0$ et $\varphi_y = \Delta\varphi$ avec $\Delta\varphi$ un déphasage quelconque.

Polarisation linéaire Dans le cas ou les phases des deux ondes A_x et A_y sont égales, soit $\varphi_x = \Delta\varphi = 0$, le déphasage total est nul et le champ électrique résultant de la somme des deux s'écrit comme

$$\vec{E}(z,t) = (E_{0x}\ \vec{x} + E_{0y}\ \vec{y})e^{i\varphi} \tag{2.38}$$

Cette équation décrit une onde plane dont le champ électrique $\vec{E}$ oscille suivant la direction $\vec{x} + \vec{y}$. Elle est polarisée linéairement à 45° par rapport à l'axe **x**. En jouant sur la phase de l'un des deux membres de la somme des deux champs, on peut modifier la polarisation totale de l'onde incidente. Par exemple, prenons $\Delta\varphi = \pi$ qui correspond à une retard d'une demi période, en l'ajoutant à la phase de E_{0y}, nous obtenons pour l'équation 2.34 avec la notation $\varphi_x = 0$ et $\varphi_y = \Delta\varphi = \pi$

$$\begin{aligned}\vec{E}(z,t) &= E_{0x}\ e^{i\varphi}\vec{x} + E_{0y}\ e^{i(\varphi+\pi)}\vec{y} \\ &= (E_{0x}\ \vec{x} - E_{0y}\ \vec{y})e^{i\varphi}\end{aligned} \tag{2.39}$$

Les équations 2.38 et 2.39 décrivent toutes les deux une onde polarisée linéairement, mais la direction d'oscillation du champ se fait avec une orientation relative de 90° entre les deux cas. Une autre possibilité est que l'une des deux composante A_x ou A_y soit nulle. Dans ce cas, l'onde est polarisée linéairement dans la direction de la composante restante.

Différentes valeurs de déphasage Les valeurs que peut prendre le déphasage $\Delta\varphi$ décrivent différents états de polarisation de la lumière, ainsi on peut décrire

— $\Delta\varphi = n\pi$ pour une polarisation linéaire

— $\Delta\varphi = \pi/2 + n\pi$ pour une polarisation circulaire

— Tout autre valeur de $\Delta\varphi$ donne une polarisation elliptique

Dans le cas d'une polarisation circulaire, il est possible de différencier le sens de rotation de l'onde en fonction de si n est impaire (rotation horaire) ou paire (rotation anti-horaire).

2.6.2 Représentation matricielle de la polarisation

Une convention pratique pour travailler avec la lumière polarisée fut introduire par le physicien R. Clark Jones en 1941. Celle-ci consiste à noter l'équation d'une onde EM sous la forme d'un vecteur colonne. L'onde transverse se déplaçant suivant la direction **z** et caractérisée par les enveloppes complexes A_x et A_y et se réécrit de la manière suivante :

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{0x}\ e^{i\varphi} \\ E_{0y}\ e^{i(\varphi+\Delta\varphi)} \end{bmatrix} \tag{2.40}$$

autrement appelé le vecteur de Jones. En reprenant le cas de la polarisation linéaire en équation 2.38 ($\Delta\varphi = 0$), et pour des ondes de même amplitude ($E_{0x} = E_{0y}$) le vecteur de

Jones de l'onde s'écrit

$$\mathbf{J} = E_0 \, e^{i\varphi} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{2.41}$$

qui après normalisation par le terme $\sqrt{2}\, E_0 e^{i\varphi}$ devient

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{2.42}$$

Ce vecteur de Jones décrit une onde polarisée linéairement à 45° par rapport à l'axe **x**. La normalisation est choisie de telle sorte à ce que la somme du carré des modules des éléments du vecteur de Jones $|A_x|^2 + |A_y|^2 = 1$. Les vecteurs d'autres polarisations spéciales sont montrés dans la table 2.1

Polarisation linéaire suivant x :	$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$
Polarisation linéaire suivant y :	$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Polarisation circulaire :	$\mathbf{J} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix}$

TABLE 2.1 – Valeurs particulières de vecteurs de Jones

2.6.3 Représentation matricielle des éléments de polarisation

Le grand intérêt d'utiliser la notation de Jones pour la polarisation est lorsque vient le moment de décrire l'interaction entre une onde plane et un élément optique qui vient altérer sa polarisation. Ces objets sont connus comme étant les lame quart d'onde, demi-onde ou autre retardeurs utilisés en optique. Une onde plane incidente décrite par le vecteur $\mathbf{J_1}$ passant à travers un élément optique quelconque, ressort sous la forme d'un nouveau vecteur $\mathbf{J_2}$ avec une polarisation différente. Une telle transformation peut s'écrire sous forme de l'égalité suivante :

$$\mathbf{J_2} = \mathbf{T}\mathbf{J_1} \tag{2.43}$$

avec $\mathbf{T}$ une matrice de transformation 2×2 décrivant l'élément optique à travers lequel est transmise l'onde polarisée. Cette matrice $\mathbf{T}$ est communément appelée **matrice de Jones**. En détaillant les éléments des vecteurs et de la matrice de Jones, la transformation s'écrit

$$\begin{bmatrix} A_{2x} \\ A_{2y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{1x} \\ A_{1y} \end{bmatrix} \tag{2.44}$$

et par extension les deux composantes A_{2x} et A_{1x} s'écrivent :

$$A_{2x} = T_{11}A_{1x} + T_{12}A_{1y} \tag{2.45}$$

$$A_{2y} = T_{21}A_{1x} + T_{22}A_{1y} \tag{2.46}$$

Exemple d'un polariseur linéaire L'exemple le plus simple de l'application de la transformation 2.43 est celui d'un polariseur linéaire. Une onde incidente de polarisation quelconque $\mathbf{J_1} = \left[\begin{smallmatrix} A_{1x} \\ A_{1y} \end{smallmatrix}\right]$ passant à travers un polariseur linéaire avec un axe de transmission suivant **x** devient $\mathbf{J_2} = \left[\begin{smallmatrix} A_{2x} \\ 0 \end{smallmatrix}\right]$ en suivant la relation suivante :

$$\begin{gathered} \mathbf{J_2} = \mathbf{T}\mathbf{J_1} \\ \begin{bmatrix} A_{2x} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{1x} \\ A_{1y} \end{bmatrix} \end{gathered} \tag{2.47}$$

En passant à travers le polariseur linéaire, seule la composante suivant **x** du vecteur de Jones est conservée, l'onde transmise est donc polarisée suivant cette direction. Les matrices de différents éléments de polarisation sont montrés dans la table 2.2.

Polariseur linéaire :	Horizontal	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$	Vertical	$\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
Lame quart d'onde :	Axe rapide vertical	$e^{i\pi/4}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$	Axe rapide horizontal	$e^{i\pi/4}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}$

TABLE 2.2 – Valeurs particulières de vecteurs de Jones

2.6.4 Élément de rotation

Une matrice de Jones particulière est celle d'un élément appelé **rotateur de polarisation**. La matrice suivante :

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \tag{2.48}$$

prend en entrée un vecteur de polarisation linéaire $\mathbf{J_1} = \left[\begin{smallmatrix} \cos\theta_1 \\ \sin\theta_1 \end{smallmatrix}\right]$ et le transforme en un vecteur $\mathbf{J_2} = \left[\begin{smallmatrix} \cos\theta_2 \\ \sin\theta_2 \end{smallmatrix}\right]$ dont l'angle $\theta_2 = \theta_1 + \theta$. En conséquence, le plan de polarisation de l'onde incidente subit une rotation d'un angle θ tout en conservant sa nature linéaire.

2.6.5 Cascade d'éléments de polarisation

L'utilisation des vecteurs et des matrices de Jones permet de facilement évaluer l'effet d'un enchainement de systèmes optiques sur une onde. La matrice équivalente d'un système optique correspond simplement au produit des matrices de Jones respectives de chaque élément. Un système défini par un élément $\mathbf{T_1}$ puis un autre $\mathbf{T_2}$ à une matrice équivalent $\mathbf{T} = \mathbf{T_2}\mathbf{T_1}$. L'ordre des élément dans l'équation se fait du dernier au premier suivant le sens de propagation, pour que le vecteur $\mathbf{J_1}$ de l'onde incidente soit multiplié avec le

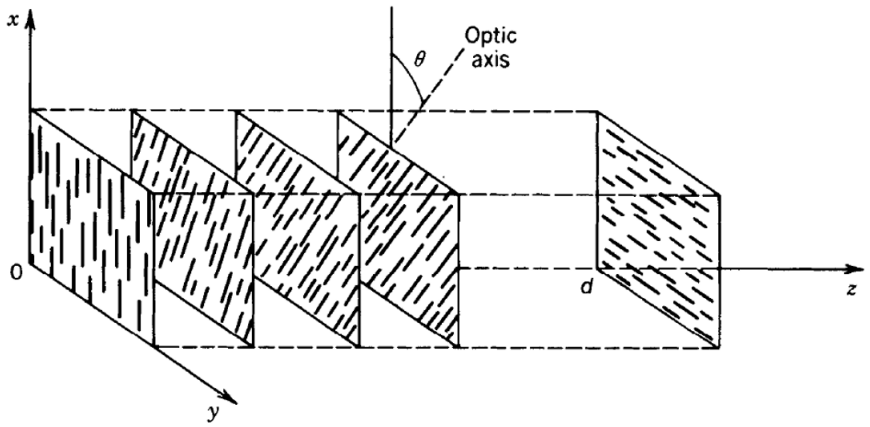


FIGURE 2.21 – Orientation des différentes couches planaires dans une cellule twist par rapport à la propagation de la lumière. L'angle de twist est de 90° dans ce schéma. Extrait de SALEH et TEICH [15]

premier élément du système.

2.6.6 Application à une cellule à cristaux liquides IPS

Dans la section 2.2.3, la conception d'une cellule à cristaux liquides IPS était décrite. Cette cellule présentait une configuration planaire twist au repos, dont il est possible de définir la matrice de Jones. La démonstration complète est formulée dans le livre *Fundamentals of photonics* de SALEH et TEICH [15]. Les propriétés optiques de la cellule sont étudiées en la décomposant en de nombreuses tranches perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière, comme montré dans le schéma 2.21. Pour chaque tranche, l'angle du directeur varie d'une quantité $d\theta$ par rapport l'axe optique. C'est l'effet cumulé de toutes les couches de cristal liquide sur le faisceau transmis qui est déterminé. La matrice de Jones d'un tel objet photonique s'écrit :

$$\mathbf{T} = \mathbf{R}\left(\alpha d\right) \begin{bmatrix} \exp\left(-j\beta\frac{d}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(j\beta\frac{d}{2}\right) \end{bmatrix} \tag{2.49}$$

Avec les paramètres $\theta = \alpha d$ l'angle total de rotation, α étant le coefficient de twist (degré par unité de distance) et $\beta = (n_e - n_o)k_o$, nommé coefficient de retard de phase et homogène à un déphasage par unité de longueur. Cette matrice est la combinaison de la matrice équivalente d'une lame à retard et de celle d'un rotateur avec l'axe lent orienté selon $\mathbf{x}$ ($\mathbf{R}(\alpha d)$). Si l'onde traversant le modulateur twist est polarisée suivant $\mathbf{x}$, c'est à dire que son vecteur de Jones $\mathbf{J_1} = \left[\begin{smallmatrix}1\\0\end{smallmatrix}\right]$, alors le modulateur va d'abord appliquer un retard optique de $\beta d/2$ puis une rotation d'une valeur de $\theta = \alpha d$ l'angle total de twist sur la lumière. Si $\theta = \pi/2$, l'onde se retrouve polarisée suivant $\mathbf{y}$. La cellule IPS au repos agit comme un rotateur de polarisation possédant un pouvoir rotatoire α.

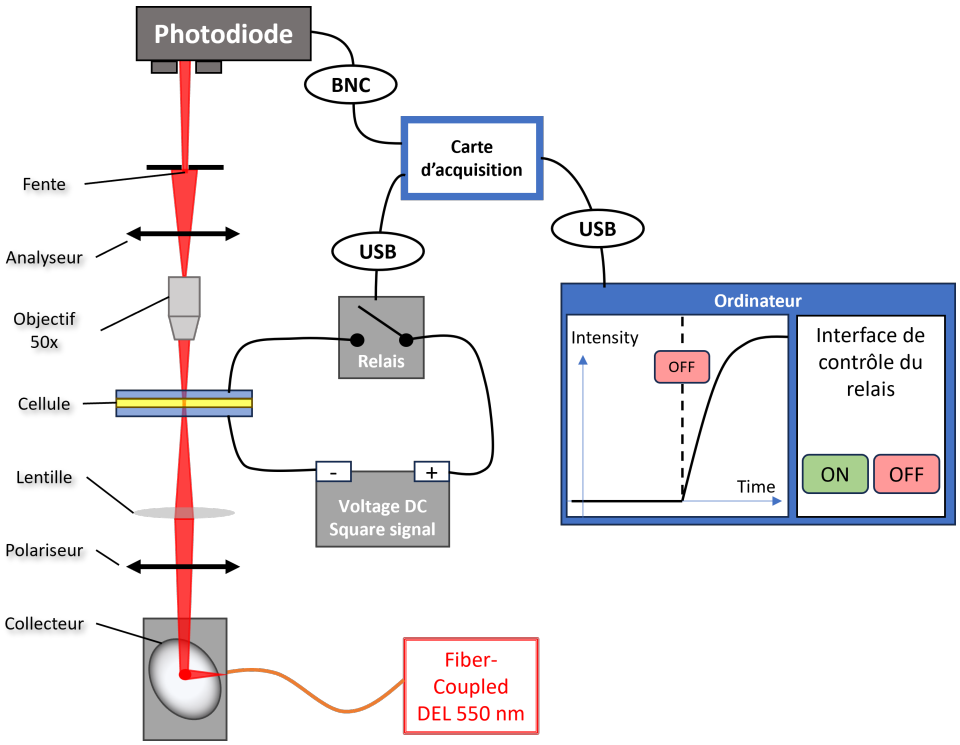


FIGURE 2.22 – Montage de microscopie en polarisation mis au point à l'ISM

2.6.7 Principe de la mesure

Une expérience de microscopie en polarisation demande de connaître l'orientation de la polarisation lumineuse en entrée. Pour cela, de la lumière blanche non polarisée est transmise à travers un premier polariseur, afin d'obtenir un faisceau de lumière polarisée. Bien souvent, c'est une polarisation linéaire qui est filtrée. Cette lumière est ensuite envoyé sur l'échantillon, qui s'il possède des propriétés diélectriques anisotropes, va induire un déphasage sur la lumière. Ceci à pour conséquence de modifier l'état de polarisation en sortie de l'échantillon. Pour des cristaux liquides, ce déphasage dépend de l'orientation du directeur. La lumière transmise est ensuite conduite à travers un second polariseur, nommé analyseur par convention, dont l'orientation permet de filtrer de nouveau la lumière avant d'être captée par un détecteur ou une caméra. Les différents montages conçus durant la thèse pour effectuer de telles mesures sont montrés par la suite

2.6.8 Montage expérimentaux

2.6.8.1 Mesure avec une photo-diode

L'un des objectifs de la thèse est de caractériser la réponse en relaxation au cours d'une transition IPS d'un cristal liquide au contact d'une surface de verre polé. Pour ce faire, nous avons développé un système d'étude en polarisation permettant de suivre l'intensité lumineuse transmise par des cristaux liquides aux cours d'une réorientation IPS. Ce système, montré en figure 2.22 est le suivant : La lumière d'une LED avec une bande d'émission centrée autour de 550 nm couplé à une fibre optique est envoyé dans un collecteur adapté afin de renvoyer un faisceau collimaté. La lumière est filtrée à travers un pola-

riseur fixé sur une monture rotative, puis est concentrée par une lentille sur l'échantillon, qui dans notre cas est une cellule à cristaux liquides à alignement dynamique. Le faisceau transmis par la cellule est collecté par un objectif 50x plan-apo Mitutoyo avant d'être passé à travers un analyseur, également placé sur une monture rotative. Finalement, une fente est placée devant la photo-diode pour que seule la lumière issue de la réorientation entre les électrodes soit détectée.

En parallèle à ce montage optique, un montage électrique à été réalisé en collaboration avec les techniciens du COPL et les ingénieurs de l'ISM. Le montage électrique, également présenté en figure 2.22 consiste en une alimentation électrique produisant une tension continue couplée à un boitier convertisseur, permettant de transformer la tension initiale continue en un signal carré alternatif cadencé à 1.4kHz de même amplitude. L'utilisation d'un signal alternatif permet d'éviter l'écrantage progressif de la tension appliquée par la diffusion des impuretés ionique dans le cristal liquide, la forme carrée permet d'obtenir une valeur de tension RMS significativement plus grande que pour tout autre signal périodique.

L'application de la tension sur la cellule se fait par la fermeture d'un relais qui est contrôlé par un ordinateur. La même interface logicielle est utilisée pour gérer l'application de la tension via le relais et l'acquisition des données par la photodiode avec une carte d'acquisition National Instruments. Cette interface, codée sous LabView par F. Adamietz à l'ISM, permet d'appliquer des cycles de tension d'une durée déterminée et de faire l'acquisition puis la visualisation des données quasi-instantanément.

2.6.8.2 Mesure avec une caméra

Le contexte de cotutelle de cette thèse implique des mobilités dans les deux université d'accueil, et les expériences de microscopie de polarisation ont pu être menées dans les deux laboratoires car le matériel permettait de mettre en place des expériences similaires.

L'expérience d'étude de l'alignement des cristaux liquides dans une cellule hybride à transition IPS a également été menée au COPL, le montage réalisé sur place étant légèrement différents de celui conçu à l'ISM. Celui-ci est présenté en figure 2.23 consiste en une source de lumière blanche collimatée par un collecteur de microscope puis ensuite filtrée à 580nm. Le faisceau constitué est passé à travers un premier polariseur placé sur une monture rotative puis condensée sur l'échantillon et collecté par un objectif de microscope 50x plan N Olympus. La lumière est ensuite passée à travers un analyseur également placé sur une monture rotative puis une lame quart d'onde, placée devant le système de détection, permet de circulariser la lumière. La principale différence entre les deux montage repose dans le système de détection, qui ici est une caméra sCmos Andor Zyla. L'utilisation d'une telle caméra permet de simplifier la mise en place de l'expérience car il est possible de sélectionner directement via une interface logicielle les pixels qui vont mesurer l'intensité lumineuse transmise entre les électrodes, ce qui était fait avec une fente sur le montage avec une photo-diode.

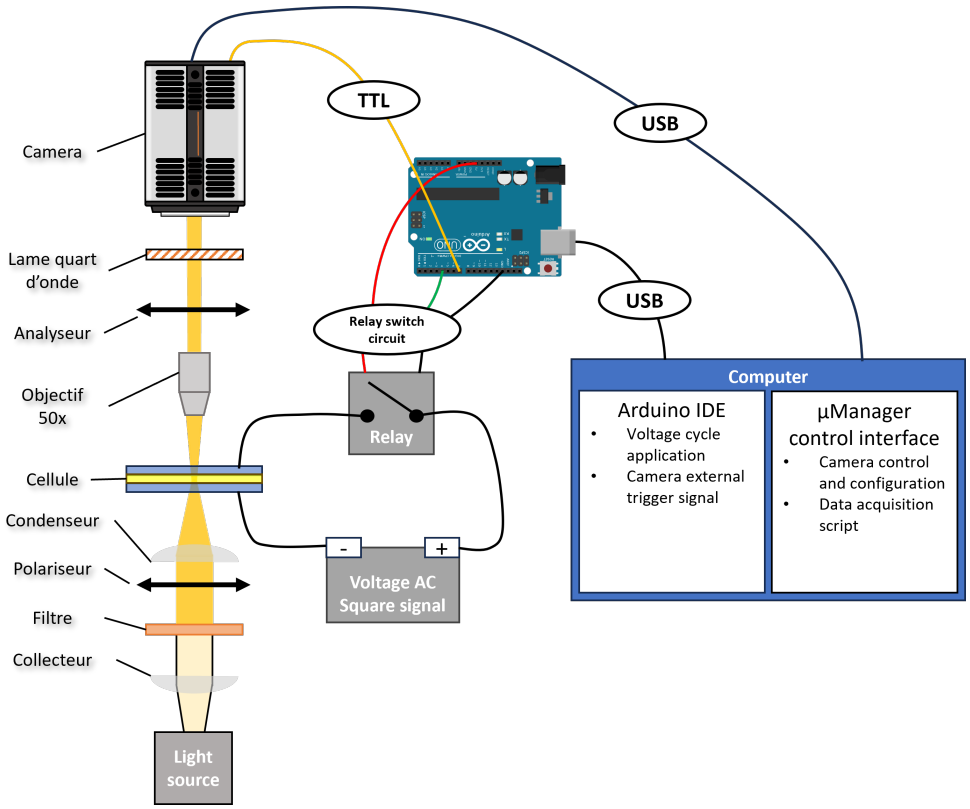


FIGURE 2.23 – Montage de microscopie en polarisation mis au point au COPL

Le montage électrique utilisé pour activer la cellule consiste en une source de tension alternative sur laquelle il est possible de choisir la forme du signal (carré, scie, sinusoïde), l'amplitude ainsi que la fréquence du signal. L'application de la tension sur la cellule se fait avec un relais contrôlé à distance par une plateforme Arduino.

Alors que le montage électrique et optique est sensiblement plus simple, la gestion de l'application des cycles de tension et des acquisitions via la caméra en parallèle est plus complexe. Le contrôle de la caméra se fait à travers le logiciel µ-Manager et la gestion de l'application des cycles de tension se fait avec la plateforme Arduino. La communication entre les deux appareils n'étant pas possible il faut synchroniser les cycles d'application de la tension et la fréquence d'acquisition des données de la caméra, plus de détail est donné en annexe.

Bibliographie

[1] Alice Goillot et al. « Plasma assisted micro poling of glassy surfaces : a new tool to achieve liquid crystal multi-domain alignments [Invited] ». In : *Optical Materials Express* 12.7 (2022), p. 2462-2473. doi : 10.1364/OME.459498.

[2] Matthieu Chazot et al. « Enhancement of mechanical properties and chemical durability of Soda-lime silicate glasses treated by DC gas discharges ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 104.1 (2021), p. 157-166. doi : https://doi.org/10.1111/jace.17438.

[3] Sergey A. Scherbak et al. « Poling of Glasses Using Resistive Barrier Discharge Plasma ». In : *Materials* 15.23 (2022), p. 8620. doi : 10.3390/ma15238620.

[4] Antoine Lepicard et al. « Long-lived monolithic micro-optics for multispectral GRIN applications ». In : *Scientific Reports* 8.1 (2018), p. 7388. doi : 10.1038/s41598-018-25481-x.

[5] Ricardo Alvarado et al. « Patterning of the Surface Electrical Potential on Chalcogenide Glasses by a Thermoelectrical Imprinting Process ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.42 (2020), p. 23150-23157. doi : 10.1021/acs.jpcc.0c06507.

[6] Lara Karam et al. « Second-Order Optical Response in Electrically Polarized Sodo-Niobate Amorphous Thin Films : Particularity of Multilayer Systems ». In : *Advanced Photonics Research* 2.6 (2021), p. 2000171. doi : 10.1002/adpr.202000171.

[7] Masahito Oh-e et Katsumi Kondo. « Electro-optical characteristics and switching behavior of the in-plane switching mode ». In : *Applied Physics Letters* 67.26 (1995), p. 3895-3897. doi : 10.1063/1.115309.

[8] Zhanna Zemska et Tigran Galstian. « Electrically tunable lens with a non-monotonic wavefront control capability ». In : *Optics Letters* 47.17 (2022), p. 4287-4290. doi : 10.1364/OL.465018.

[9] P. G. Kazansky et P. St. J. Russel. « Thermally poled glass : frozen-in electric field or oriented dipoles ? » In : *Optics Communications* 110.5 (1994), p. 611-614. doi : 10.1016/0030-4018(94)90260-7.

[10] A. V. Redkov et al. « Modifications of poled silicate glasses under heat treatment ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 503-504 (2019), p. 279-283. doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.011.

[11] Shen Jen et al. « Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases ». In : *The Journal of Chemical Physics* 66.10 (1977), p. 4635-4661. doi : 10.1063/1.433720.

[12] K. Miyano. « Raman depolarization ratios and order parameters of a nematic liquid crystal ». In : *The Journal of Chemical Physics* 69.11 (1978), p. 4807-4813. doi : 10.1063/1.436508.

[13] Alice Goillot. « Développement de systèmes optiques combinant verres fonctionnalisés et cristaux liquides ». Thèse de doct. 2022.

[14] P. J. Potts. « Electron probe microanalysis ». In : *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Sous la dir. de P. J. Potts. Boston, MA : Springer US, 1992, p. 326-382. doi : 10.1007/978-1-4615-3270-5_10.

[15] B.E.A. Saleh et M.C. Teich. « Polarization and Crystal Optics ». In : *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1991, p. 193-237. doi : 10.1002/0471213748.ch6.
[16] E. Hecht. *Optics*. Pearson Education, 2016.

Chapitre 3

Structuration du potentiel de surface par poling thermique assisté par plasma : Effet de la taille de l'électrode sur l'alignement de cristaux liquides

Dans le chapitre d'introduction, nous avons mis en évidence l'importance de structurer des charges électriques sur des substrats plans et les différentes méthodes pour aboutir à ce résultat. Parmi celles-ci, le poling thermoélectrique est présenté comme une technique permettant de modeler le potentiel de surface d'un matériau vitreux pour en faire un électret structuré. Plusieurs travaux ont récemment montré les capacités du poling, sur différentes compositions vitreuses, à structurer des charges d'espaces. La technique repose sur l'utilisation d'une électrode structurée à l'échelle micrométrique, dont le motif est transféré au potentiel de surface du substrat polé. L'une des raisons évoquées pour l'apparition de cette structuration est que la différence de conductivité entre les zones conductrices et non-conductrices de l'électrode induit des courants surfaciques pendant le poling. Ceux-ci initient une conduction ionique et électronique latérale en plus d'une composante verticale (i.e. dans le bulk du matériau), il en résulte que la charge d'espace qui est ensuite figée dans le verre est orientée dans les trois directions de l'espace.

Un domaine d'application potentiel des matériaux vitreux à charge d'espace structurée apparait comme étant le contrôle d'alignements moléculaires, et notamment les alignements de cristaux liquides. C'est ainsi que les premiers travaux sur l'interaction entre un matériau vitreux polé micro-structuré et une matrice de cristaux liquides ont été réalisés. En travaillant la fonction électrique d'un verre commercial soda-lime avec une électrode au motif de grille d'une taille de 40µm, Goillot et al. [1] ont pu obtenir des domaines d'alignement multiples, sans couche mince de polyimide et avec une fonctionnalisation du matériau vitreux en une étape. Dans la publication, il est soulevé l'importance d'un phénomène d'émission de plasma sur le pourtour de la grille pendant le poling pour promouvoir

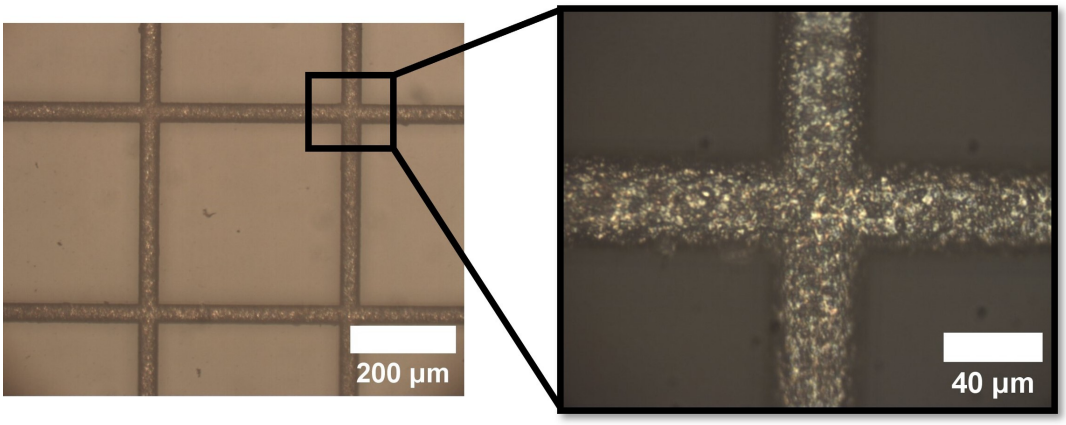


FIGURE 3.1 – Photo prise au microscope de la grille de 340µm utilisée comme électrode

l'adhésion des cristaux liquides à la surface. Ce plasma, qui est un milieu conducteur, augmente la taille de la zone conductrice de l'électrode et accentue les courants de surfaces, ce qui permet de maitriser l'alignement des cristaux liquides.

En dehors des interrogations sur l'origine de ce comportement des cristaux liquides au contact du verre polé, se pose la question de la reproductibilité des résultats et de la portabilité à des échelles différentes. La possibilité de pouvoir reproduire les micro-alignements multi-domaines, qui plus est à une échelle supérieur, placerait le poling thermoélectrique structuré assisté par plasma comme une alternative crédible aux techniques conventionnelles de contrôle d'alignement de cristaux liquides. C'est ici que se défini l'objectif de ce premier chapitre de résultats, à savoir **reproduire l'alignement multi-domaines des molécules de cristaux liquides au contact d'un verre polé micro-structuré à une échelle de taille supérieure**. La prochaine section détaille la méthodologie appliquée pour cette étude.

3.1 Méthodologie

3.1.1 Choix des électrodes

Pour cette étude, nous souhaitons comparer le comportement d'une couche de cristaux liquides en contact avec un verre polé pour deux électrodes possédant la même structure, mais avec des tailles différentes. Le choix s'est porté sur des électrodes en forme de grille, la première avec un motif de 40µm, la seconde avec un motif de 340µm. Contrairement à de nombreux travaux réalisés sur la structuration de la fonction électrique de surface, l'électrode de poling ne se présente pas sous la forme d'une couche mince métallique déposée sur un substrat, mais d'une micro-grille dont l'épaisseur est de 4µm (motif 40µm) ou de 25µm (grille de 340µm). Cette épaisseur permet de promouvoir la production de plasma pendant le poling. Des photos de l'électrode au motif de 340µm sont montrées en figure 3.1.

3.1.2 Démarche générale

Au total, deux échantillons seront produits, un par électrode, et les résultats de chaque échantillon sont comparés pour chaque technique d'analyse. La première étape est la fonctionnalisation électrique du matériau vitreux par poling thermique. Le verre utilisé est un verre commercial soda-lime d'une épaisseur de 1mm. Les condition de poling sont les suivantes :

Électrode de 40µm :

- 1400V
- Rampe tension 280 V/min
- 250° C
- Flux de gaz N_2 6L/min
- Palier de tension 30 min

Électrode de 340µm :

- 1800V
- Rampe tension 300 V/min
- 250° C
- Flux de gaz N_2 6L/min
- Palier de tension 30 min

Le courant produit pendant le poling est mesuré. Une fois le poling effectué, la structuration et l'orientation de la charge d'espace à la surface du verre est analysée par microscopie de génération de second-harmonique polarisée, pour 4 combinaisons de polarisations. Les dimensions des cartographies doivent permettre d'analyser un motif carré entier sur le verre polé, pour l'électrode de 40µm, les dimensions sont de 50µm par 50µm avec des pixels de 0.5µm. Les cartographies pour les échantillons polés avec l'électrode font 450µm par 450µm avec des pixels de 1µm.

Dans un second temps, le verre polé est utilisé pour concevoir une cellule à cristaux liquides hybride avec d'un côté, l'échantillon polé, et de l'autre un substrat recouvert d'une couche mince de polyimide homéotrope (voir section 3.1.3)

Une fois la cellule fabriquée, celle-ci est placée dans un microscope équipé de polariseurs placés en configuration croisée. L'échantillon est pris en photo pour différentes valeurs de rotation par rapport à l'axe vertical des polariseurs.

La dernière technique d'analyse appliquée à l'échantillon est la micro-spectroscopie Raman polarisée. Les données recueillies sont ensuite injectées dans le modèle de distribution d'orientation présenté dans le chapitre méthodologie, afin de pouvoir comparer l'alignement des cristaux liquides entre les deux cellules de façon plus quantitative.

3.1.3 Cellule à cristaux liquides hybride : choix d'un substrat homéotrope

La méthode détaillée de conception d'une cellule à cristaux liquides est expliquée dans la section 2.2 du chapitre 2. Ici, c'est le fonctionnement de la cellule étudiée et le choix des substrats qui est précisé. La particularité de la cellule ici conçue est d'avoir un substrat vitreux polé d'un côté, associé à un substrat conventionnel en polyimide de l'autre, dont l'orientation choisie est homéotrope. Le choix d'un alignement homéotrope est dicté par le besoin de visualiser uniquement l'alignement produit par le verre polé. En effet, dans la géométrie de l'expérience, l'alignement homéotrope rends les deux d'indice ordinaire et extraordinaire du milieu égaux, autrement dit $n_e = n_o$. Ceci fait qu'un faisceau

de lumière polarisé linéairement verra les cristaux liquides comme un milieu isotrope et ne subira aucun déphasage. A l'opposé, nous ne connaissons pas l'orientation provoquée par un substrat polé et tout alignement planaire, même partiellement, induit par le verre polé rendra les valeurs d'indices $n_e \neq n_o$, provoquant un déphasage de faisceau lumineux incident.

Lorsque la cellule est placé entre polariseurs croisés, cette configuration d'orientation hybride à pour conséquence de rendre visible uniquement les zones dont l'alignement n'est pas homéotrope. De ce point de vue, les zones qui restent sombres indépendamment de l'orientation de la cellule lorsqu'elle est placée entre polariseurs croisés sont forcément homéotropes.

3.2 Poling des échantillons vitreux

3.2.1 Électrode de 40 µm

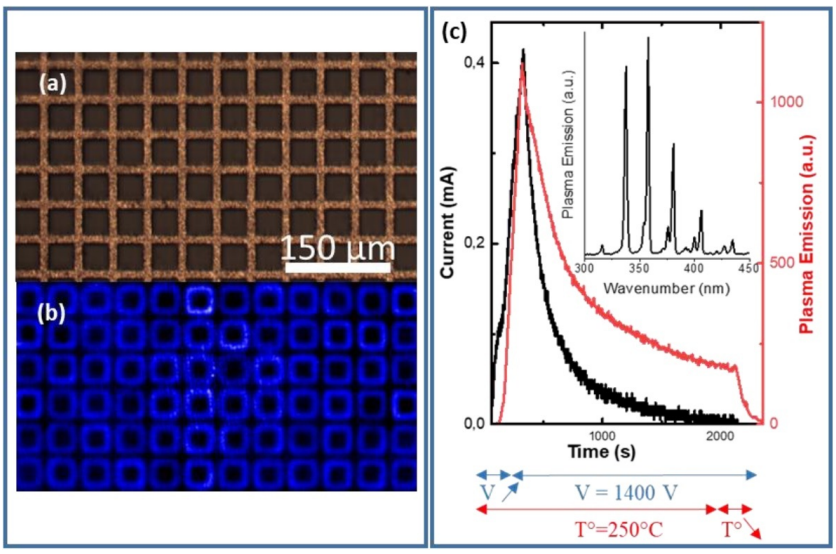


FIGURE 3.2 – **(a)** Image de l'anode en forme de grille ; **(b)** Image du plasma autour de l'anode pendant le poling, réalisée en sommant les images d'un film de 1 minute ; **(c)** Courant électrique mesuré et intensité lumineuse du plasma pendant le poling en fonction du temps. La pente initiale de la tension est de 280V/min, pour une valeur cible de 1400V atteinte en 300 secondes. L'encart montre un spectre du plasma émis pendant le poling sur l'intervalle 300-450nm. Extrait de [1]

La figure 3.2 fait un résumé du traitement de poling appliqué au substrat vitreux avec une grille de dimension 40µm. Durant le traitement, des décharges plasma apparaissent sur le pourtour de la grille, formant des carrés lumineux à l'intérieur de l'électrode. La photo montrée est la somme des images d'un film de 1 minute du poling. La figure 3.2.c) montre trois courbes : le courant mesuré pendant le poling, l'intensité lumineuse du plasma et son spectre d'émission en insert. Les courbes de courant et d'intensité lumineuse suivent la même tendance, avec un maximum atteint en même temps suivi d'une décroissance rapide puis de plus en plus lente. L'émission spectrale du plasma correspond à a la transition électronique du second système positif du diazote N_2 $\left(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g\right)$ comme rapporté

par deux précédentes études [2, 3].

3.2.2 Électrode de 340µm

Les courbes de la tension appliquée et du courant mesuré pendant le poling sont montrée en figure 3.3. La courbe de courant est similaire à celle mesurée pour l'expérience avec un grille de 40µm. La surface de l'échantillon vitreux après le traitement est marquée, et le motif de la grille apparait nettement sur la surface (figure 3.3.b). L'intérieur du motif carré apparait bien moins impacté par le traitement. La photo **c)** montre qu'un plasma intense se forme sur le pourtour de la grille.

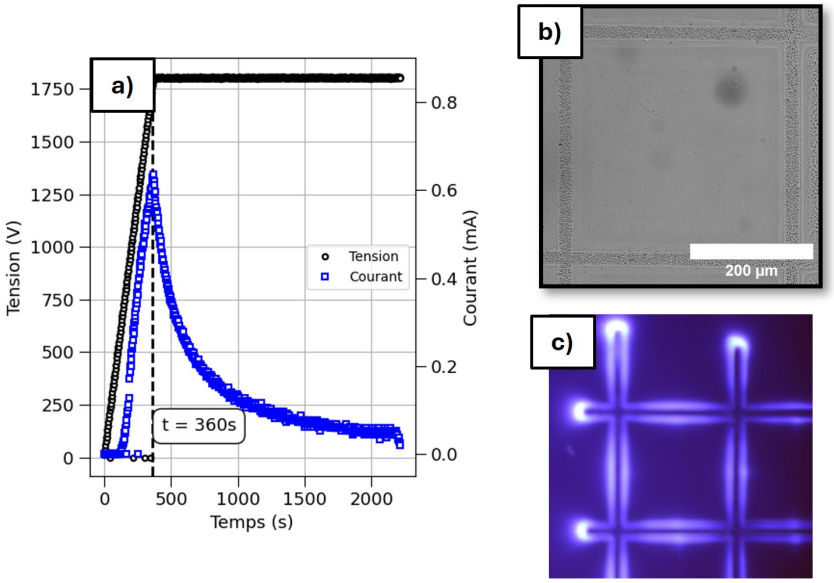


FIGURE 3.3 – **a)** Courbes de courant et de tension de l'échantillon polé analysé ; **b)** Photo de la surface de l'échantillon après le poling, centrée sur le carré de la grille analysé en µ-GSH ; **c)** Photo du plasma autour de la grille de 340µm pendant le poling

3.3 Étude de la fonction électrique en microscopie de génération de second harmonique polarisée

La première caractérisation effectuée sur les échantillons est l'étude de la fonction électrique de surface par microscopie GSH polarisée. Les résultats pour la grille de 40µm sont directement repris de la publication initiale [1].

L'étude de la fonction électrique se fait en utilisant la microscopie de génération de second harmonique polarisée. Brièvement, le fonctionnement de la technique est le suivant : l'échantillon polé est placé sous l'objectif puis sondé par un laser infrarouge à 1064nm. Par un phénomène non-linéaire, l'échantillon émets des photons à la fréquence doublé, de longueur d'onde 532nm et qui sont collectés en rétro-diffusion par l'objectif. Afin d'obtenir plus d'informations sur l'origine du phénomène non-linéaire dans le verre, l'étude est réalisée pour quatre combinaisons de polarisation linéaires incidentes et d'analyse, notées : **(XX)**, **(YX)**, **(XY)**, **(YY)**. La technique de microscopie GSH ainsi que la notation des polarisations sont expliquées en détail dans le chapitre méthodologie.

3.3.1 Électrode de 40µm

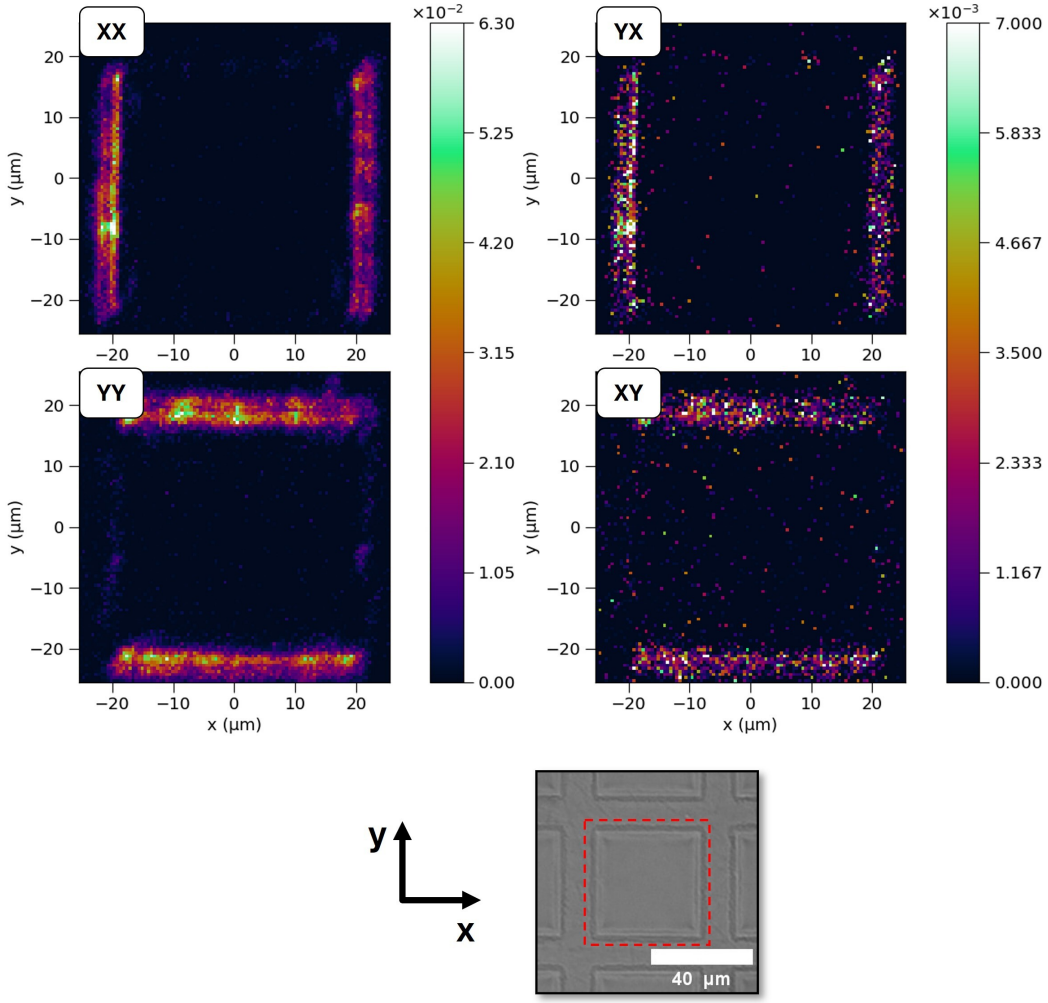


FIGURE 3.4 – Cartographie de l'échantillon en microscopie de génération de second harmonique polarisée. Les combinaisons de polarisation correspondantes sont indiquées pour chaque cartographie avec en premier la polarisation du laser et en second la polarisation d'analyse. Sous les cartographies est indiqué l'orientation des axes, avec une photo de la surface de l'échantillon. Le carré en pointillé rouge indique la zone imagée sur l'échantillon

Les cartographies obtenues pour le verre polé avec une électrode en grille de $40\mu m$ sont montrées en figure 3.4. Une photo de la surface de l'échantillon montre la taille de la zone sondée, qui correspond bien à un carré du motif de la grille. La première cartographie, **(XX)**, montre deux fortes bandes de signal de second harmonique à droite et à gauche du carré de poling. La cartographie **(YX)** présente des signaux au même endroit mais pour une intensité inférieure. La cartographie **(YY)** dévoile un signal non-linéaire sous forme de bande sur les bords hauts et bas du carré de poling. De la même manière, la cartographie **(XY)** présente un signal dans les mêmes zones mais dont l'intensité est beaucoup moins forte.

3.3.2 Électrode de 340µm

Les cartographies obtenues pour la grille de 340µm sont montrées en figure 3.5. La zone sondée correspond à un carré entier du motif de l'électrode. Pour des raisons tech-

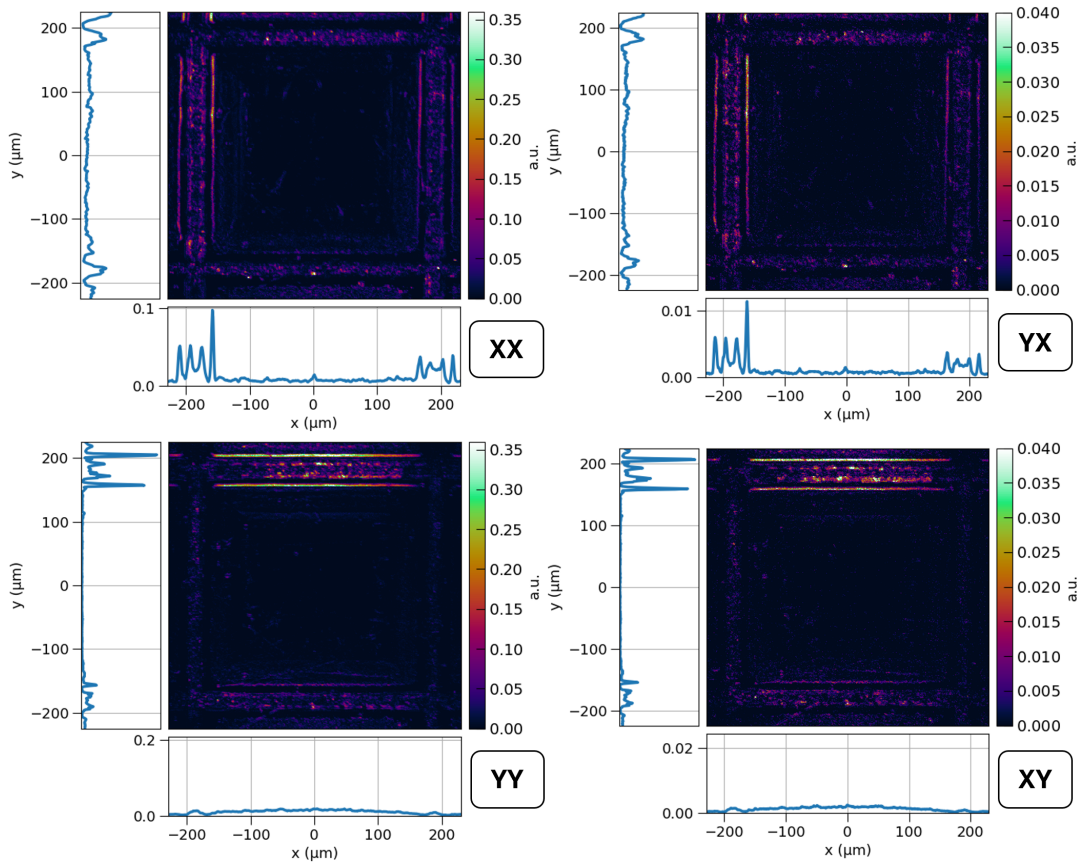


FIGURE 3.5 – Cartographie de la fonction électrique de surface de l'échantillon polé avec un grille. Les combinaisons de polarisation sont indiquées sur les cartographies. L'échelle en micromètre est indiquée sur les axes x et y

niques, chaque cartographie est un assemblage de 9 sous-cartographies aux dimensions 50µm par 450µm. Afin de mieux visualiser les signaux GSH, les profils moyens projetés suivant les axes **x** et **y** sont montrés sur les bords de chaque cartographie. La description des cartographies s'effectue de gauche à droite puis de bas en haut.

La cartographie **(XX)** montre un signal fort de second harmonique sous forme de fines lignes le long des bords droits et gauche du carré de l'électrode. Une structuration du signal, d'intensité assez faible, est visible au niveau de la zone de contact entre l'électrode et le verre. Le profil projeté suivant **y** montre de façon très distincte la structuration sur les bords droit et gauche du carré. Le centre du carré ne montre pas de signal fort et apparait très sombre. La cartographie **(YX)** présente les mêmes signaux avec pour seule différence une intensité GSH moins élevée.

L'analyse de la cartographie **(YY)** révèle un signal fort du second harmonique sous forme de fines lignes le long des bords supérieur et, dans une moindre mesure, inférieur de l'électrode carrée. On observe également une faible structuration du signal au niveau de la zone de contact entre l'électrode et le verre. Le profil projeté suivant **x** met en évidence cette structuration surtout sur les bords supérieurs du carré. En revanche, le centre du carré apparaît très sombre, sans signal fort notable. La cartographie **(XY)** montre des signaux

similaires, mais avec une intensité GSH moins forte.

3.3.3 Interprétation

Dans cette section seront comparés et discutés les résultats obtenus pour les deux tailles de grille.

Tout d'abord, la réponse du matériau apparait comme extrêmement localisée sur toutes les cartographies et pour les deux tailles de grille. Alors que la partie centrale du carré polé est quasiment vide de signal, les zones à proximité du bord de l'électrode émettent une réponse très forte. Les cartographies du motif de 340µm étant plus étendues, elles montrent aussi que le verre polé directement au contact de l'électrode émet un signal de second-harmonique, qui cependant apparait comme plus désorganisé que les longues lignes d'émission le long des bords de l'électrode.

Nous concentrons maintenant notre analyse sur la différence de réponse entre les polarisations d'analyse **X** et **Y**. Les cartographies mesurées avec l'analyseur linéaire orienté suivant l'axe **x** (soit **(XX)** et **(YX)**) produisent des signaux sur les bords latéraux du motif imprimé en poling thermique, celles mesurées lorsque l'analyseur linéaire est orienté suivant l'axe **y** (soit **(YY)** et **(XY)**) produisent un signal sur les bords haut et bas du carré. Les signaux les plus intenses se présentent sous forme de bande (motif 40µm) ou de ligne (motif 340µm) et sont symétriques de part et d'autre de l'endroit ou se trouvait l'électrode sur l'échantillon.

Enfin, nous regardons la différence entre les cartographies ayant le même état de polarisation d'analyse mais une polarisation incidente différente, autrement dit les polarisations croisées. Ceci correspond aux deux couples (**XX ; YX**) et (**YY ; XY**). Dans ce cas de figure, pour les deux tailles de motif, les zones d'émission de second-harmonique sur l'échantillon sont les mêmes, mais leur intensité diffère fortement. C'est l'évaluation des ratios de polarisation $\rho_{pol} = I_{XX}/I_{YX}$ et I_{YY}/I_{XY}, qui permet d'évaluer l'origine d'un signal de second harmonique. Ces observations en polarisation croisée mettent en évidence le lien entre les composantes du tenseur de susceptibilité qui sont les suivantes : $\chi^{(2)}_{x;xx} = 3\chi^{(2)}_{x;yy}$ et $\chi^{(2)}_{y;yy} = 3\chi^{(2)}_{y;xx}$, qui d'après des études précédentes sont en adéquation avec l'origine électro-optique du signal de second harmonique dû à la perte de centrosymétrie du matériau polé [4, 5]. Dans le cas des zones de forte intensité sur l'échantillon (i.e. les bandes et les lignes d'émission), ce ratio prend une valeur d'environ 9, qui est le résultat attendue pour un effet électro-optique de type EFISH. Par ailleurs, l'échelle de couleur sur laquelle est basée l'intensité des cartographies suit ce même ratio de 9, et leur aspect quasi-similaire pour une même polarisation d'analyse oriente également vers un signal d'origine EFISH.

L'observation d'un ratio de polarisation de 9 montre qu'un champ électrique statique est inscrit dans la matrice vitreuse. En reprenant les observations initiales sur la dépendance du signal GSH à la polarisation du laser et d'analyse, nous pouvons donc en déduire l'orientation du champ inscrit dans le verre. Les résultats indiquent que celui-ci est orienté perpendiculairement aux cotés du motif carré de l'électrode.

A la vue de ces résultats, nous pouvons dire que l'étape de structuration de la fonction électrique d'un matériau vitreux à deux échelles différentes est réussie. Les signaux recueillis en microscopie GSH polarisée montrent une origine électro-optique du phénomène, signe de la présence d'un champ électrique, et les variations observées en modifiant les polarisation montrent une orientation de la charge d'espace dans le plan **(x,y)** du verre. De plus, l'utilisation d'une électrode structurée à permis de contrôler spatialement l'implantation de la fonction électrique sur l'échantillon. Bien que des différences sur l'aspect de la fonction électrique de surface apparaissent entre le motif de 40µm et celui de 340µm, le comportement des deux échantillons lors de l'analyse en GSH est très similaire.

3.4 Caractérisation de l'orientation des cristaux-liquides au contact du verre polé

Les résultats obtenus en microscopie GSH montrent la bonne fonctionnalisation électrique du matériau vitreux pour les deux tailles de grille, avec un potentiel surfacique structuré et orienté dans le plan, première étape pour aboutir à au contrôle de l'alignement de cristaux liquides. La seconde étape consiste en l'utilisation des substrats polés dans la conception d'une cellule à cristaux-liquide à interfaces hybride, avec d'un côté le verre polé et de l'autre une surface recouverte d'une couche mince de polyimide homéotrope. Ce choix de conception est justifié dans la section 3.1.3. Ces deux cellules doivent permettre de dévoiler l'orientation que prennent les cristaux liquides au contact d'une surface polée et de voir si des différences existent dans l'alignement moléculaire au contact des deux substrats, quand bien même leur fonction électrique se comporte de la même manière. La caractérisation de l'alignement se fait en utilisant deux techniques : La microscopie de polarisation, et la micro-spectroscopie Raman. La cellule conçue avec le substrat polé par une électrode de 40µm est désignée **LC-40** et celle avec le substrat polé par l'électrode de 340µm **LC-340**.

3.4.1 Microscopie en polarisation

Cellule LC-40 La figure 3.6 montre les résultats obtenus en microscopie de polarisation sur la cellule LC-40. L'échantillon est placé entre deux polariseurs croisés puis est tourné à différentes valeurs d'angle par rapport à l'axe du premier polariseur, l'angle indiqué est donc mesuré par rapport à l'axe **y**. Pour faciliter l'analyse, les sommets du motif carré sont définis par les lettres (ABCD) et le centre par la lettre O. Sur la première image à 0°, deux zones clairement séparées sont définissables : La zone du carré (ABCD) avec un motif en croix centré sur O, et la zone de contact entre la grille et le substrat, qui est totalement obscurcie. En suivant la rotation de l'échantillon, le comportement des deux zones est différent. La zone de contact avec la grille reste sombre pour tout les angles et son intensité lumineuse ne varie pas. Au contraire, la zone définie par le carré (ABCD) voit l'intensité lumineuse de son motif s'inverser, passant d'une croix claire avec des triangles sombres, à une croix sombre avec des triangles éclaircis, dont l'intensité lumineuse est maximale pour un angle de 45°.

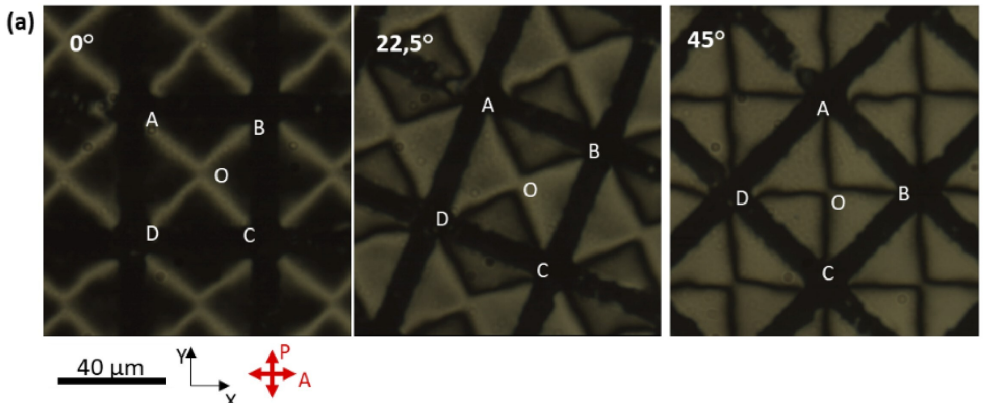


FIGURE 3.6 – **(a)** Images en microscopie de polarisation de la cellule à cristaux liquides formée avec le substrat polé pour trois angles de 0°, 22.5° et 45°. Les polariseurs, indiqués par les flèches rouges, sont croisés à 90°. Figure extraite de [1]

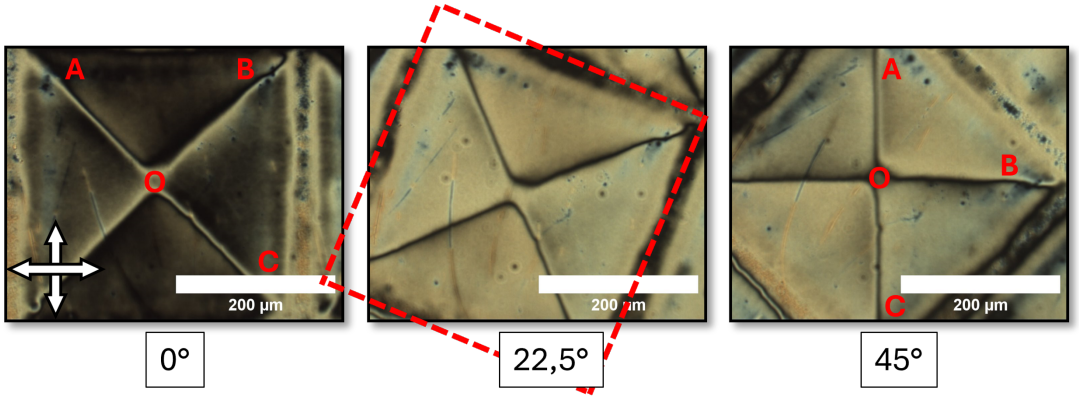


FIGURE 3.7 – Images d'une zone d'orientation des cristaux liquides au microscope à polarisation. Le carré pointillé rouge correspond a une maille de la grille. L'échantillon est montré ici entre polariseurs croisés pour trois angles d'orientation différents, cet angle est mesuré par rapport à l'axe vertical de l'échantillon.

Cellule LC-340 La figure 3.7 montre les résultats obtenus en microscopie de polarisation pour la cellule LC-340. L'échantillon est placé entre deux polariseurs croisés puis est tourné à différentes valeurs d'angle par rapport à l'axe du premier polariseur, l'angle indiqué est donc mesuré par rapport à l'axe **y**. Sur la première image à 0°, plusieurs zones sont définissables, dont nous allons suivre l'évolution de l'intensité lumineuse au cours de la rotation. Premièrement, les triangles supérieur et inférieur, gauche et droite. Deuxièmement, nous pouvons distinguer le motif en croix présent au centre du carré.

En suivant la rotation de l'échantillon, deux comportements sont observables. Alors que les zones triangulaires passent d'un état sombre à un état clair, la zone définie par la croix centrale voit l'intensité lumineuse de son motif passer du clair au sombre. Globalement la cellule passe d'une croix claire avec des triangles sombres, à une croix sombre avec des triangles éclaircis.

Interprétation Les variations observées de la lumière transmise permettent de déduire l'alignement des molécules au contact du verre polé pour les deux cellules. Concernant la

cellule LC-40, l'invariabilité de l'intensité lumineuse dans la zone de contact de la grille indique que les molécules y sont orientées de façon homéotrope par rapport à la surface. Ensuite, dans le carré (ABCD), les molécules apparaissent alignées perpendiculairement à l'arrête la plus proche du motif carré (i.e dans les triangles), et la croix correspond à une zone de transition d'alignement entre l'orientation respective des triangles, ceci est indiqué par les tendances contraires que suivent la luminosité dans la croix et les triangles. Par exemple, en prenant le cas à 0°, les molécules du triangle (AOB) sont orientées suivant **y**, sur l'axe (BO) celle-ci sont à 45° et dans le triangle (BOC) les molécules sont alignées suivant **x**, soit à 90° par rapport à **y**.

La même analyse de la lumière transmise peut être effectuée pour la cellule LC-340. Les variations d'intensité lumineuse permettent d'interpréter l'orientation moyenne du cristal liquide. Les molécules apparaissent alignées perpendiculairement à l'arrête la plus proche du motif carré, et la croix correspond à une zone de transition d'alignement entre l'orientation respective des triangles, ceci est indiqué par les tendances contraires que suivent la luminosité dans la croix et les triangles. Par exemple, dans le cas de l'orientation à 0°, les molécules du triangle (AOB) sont alignées selon l'axe **y**, tandis que sur l'axe (BO), elles sont orientées à 45°. Dans le triangle (BOC), les molécules sont alignées suivant l'axe **x**, soit à 90° par rapport à l'axe **y**.

Ces résultats sur les deux cellules indiquent que le cristal liquide suit une orientation planaire lorsqu'il est mis au contact du verre. Les deux verres polés apparaissent en capacité de maintenir un alignement planaire relativement homogène sur une distance au moins égale à la moitié de la taille du motif. Cependant, notre expérimentation ne permet pas d'avoir une vision précise sur l'orientation réelle des molécules. L'utilisation de la spectroscopie Raman polarisée pour sonder les cristaux liquides, dont les résultats sont montrés dans la prochaine section, permettra de collecter plus d'informations sur l'orientation des molécules.

3.4.2 Micro-spectroscopie Raman

Les expériences de micro-spectroscopie Raman sont réalisées sur les mêmes zones prises en photo que pour l'étude de microscopie en polarisation. Les spectres Raman de la molécule de 6-CB ont été collectés pour quatre combinaisons de polarisation **(HH)**, **(VV)**, **(VH)** et **(HV)**. Cette notation est utilisée par convention pour désigner l'axe horizontal (**H**) ou vertical (**V**). Les mesures sont effectuées avec un appareil LabRAM HR800 de l'entreprise Horiba. L'échantillon est placé sous l'objectif et sondé avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 532nm$ et une puissance de **27 mW**. Les photons Stokes émis par l'échantillon sont collectés en rétro-diffusion. Pour obtenir les cartographies Raman, les spectres de la molécule sont intégrés sur la bande à 2230 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupe terminal C≡N. À noter que par rapport à la notation utilisée dans les chapitres 2 et 5, l'axe **x** et **y** sont ici inversés, afin de garder une cohérence entre les référentiels de l'analyse µ-Raman et µ-GSH effectuée précédemment.

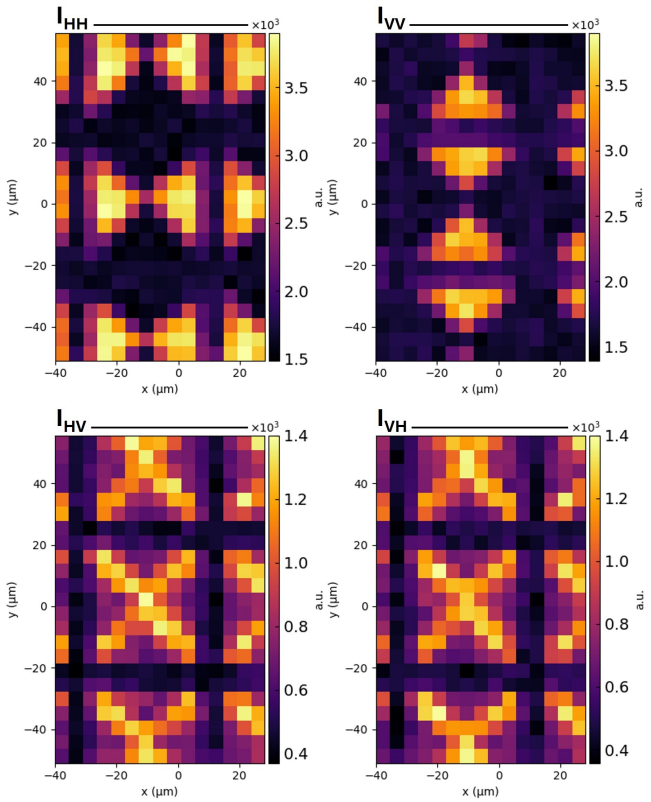


FIGURE 3.8 – Cartographies de l'intensité Raman polarisée de la bande correspondant a la vibration d'élongation du groupe fonctionnel cyanobiphenyl C≡N du cristal liquide. Quatres combinaisons de polarisation **HH**, **VV**, **HV** et **VH** sont montrées.

Cellule LC-40 La figure 3.8 montre les résultats obtenus en micro-spectroscopie Raman pour la cellule de LC-40. Pour la combinaison **(HH)**, un motif bi-triangulaire perpendiculaire aux côtés gauche et droite dans chaque carré polé apparait clairement. De la même manière, la cartographie obtenue pour la polarisation **(VV)** montre le même motif mais orienté suivant l'axe vertical **y**. Concernant les polarisations croisées **(HV)** et **(VH)**, c'est le motif en croix situé au centre des carré polés qui apparait distinctement sur les cartographies, de manière quasiment équivalente pour les deux combinaisons de polarisation. Sur toutes les cartographies, la zone de contact entre la grille et l'échantillon est sombre et peu intense.

Cellule LC-340 La figure 3.9 montre les résultats obtenus en micro-spectroscopie Raman pour la cellule LC-340. Pour la combinaison **(HH)**, un motif bi-triangulaire, perpendiculaire aux côtés gauche et droit de chaque carré polarisé, apparaît clairement. La bordure du carré, qui correspond à la zone de contact entre le verre et l'électrode est obscure et peu intense. La cartographie obtenue pour la polarisation **(VV)** présente le même motif triangulaire, mais cette fois orienté le long de l'axe vertical **y**. La bordure du carré est dans ce cas-ci assez intense. En ce qui concerne les polarisations croisées **(HV)** et **(VH)**, un motif en croix, situé au centre des carrés polarisés, est perceptible sur les deux cartographies, la principale composante restant un fond de diffusion assez peu intense mais homogène. La zone de contact grille/échantillon apparait tantôt intense, tantôt sombre et ne présente pas

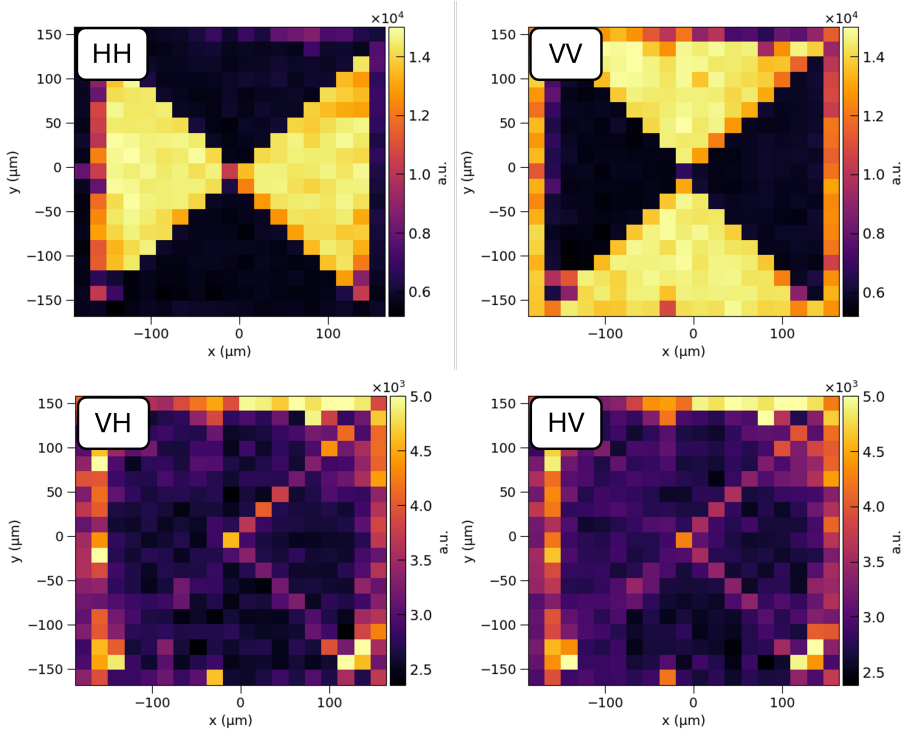


FIGURE 3.9 – Cartographies Raman de la zone d'orientation des cristaux liquides créée au sein d'une maille du motif d'impression en grille sur le verre polé. Le pic intégré est celui de la liaison C≡N. L'état de polarisation incident et d'analyse est indiqué en haut à gauche de chaque cartographie.

de structure particulière.

Interprétation Les cartographies de la vibration C≡N collectées sur les deux cellules hybrides montrent des composantes similaires.

Le motif triangulaire horizontal des deux cartographies **(HH)** indique que les cristaux liquides sont alignés préférentiellement selon l'axe **x**. Respectivement, le même motif orienté verticalement sur les cartographies **(VV)** indique une orientation des molécules selon l'axe **y**. Pour les deux échantillons, les cartographies en polarisation croisées **(VH)** et **(HV)** sont équivalentes entre elles. L'apparition du motif en croix, clairement visible pour la cellule LC-40 confirme l'hypothèse émise que les molécules sont orientés à 45° dans les zones de transition entre deux triangles d'alignement. Pour la cellule LC-340, le même motif est perceptible, proposant également une orientation à 45° des molécules, mais la résolution trop faible de la mesure ne permet pas de visualiser franchement la zone de transition. Concernant la cellule LC-40, la faible réponse Raman au niveau de l'interface électrode/échantillon qui est constante pour toutes les combinaisons de polarisation confirme que l'alignement est homéotrope dans cette zone de l'échantillon. Au contraire, pour la cellule LC-340, cette zone en bordure apparait assez intense uniquement pour la polarisation **(VV)**, suggérant que les cristaux liquides sont orientés planairement suivant **y**. Il faut également noter que les cartographies en polarisation parallèle d'un même échantillon ont une intensité Raman égale, ce qui indique un degré d'alignement équivalent entre les

zones triangulaires horizontales et verticales au sein d'une même cellule. Cette remarque est également valable pour les polarisations croisées.

Une analyse supplémentaire sur la structuration des molécules permet de confirmer l'alignement dans les cellules en effectuant le calcul des cartographies $I_{tot} = I_{\mathbf{HH}} + I_{\mathbf{VH}} + I_{\mathbf{VV}} + I_{\mathbf{HV}}$ ainsi que $R_{\mathbf{VV/HH}} = I_{\mathbf{VV}}/I_{\mathbf{HH}}$. La première cartographie, I_{tot}, donne une indication sur l'homogénéité de l'alignement planaire par rapport au plan (xOy). C'est une mesure de la variation de l'angle formé par les molécules avec le plan du substrat, autrement appelé angle de pré-tilt. La seconde cartographie, $R_{\mathbf{VV/HH}}$ caractérise l'alignement des molécules par rapport aux axes du référentiel, ici x et y. Des valeurs proches de 1 indiquent aucun alignement préférentiel. Au contraire, quand les valeurs s'éloignent de 1, cela tend à dire que les molécules sont orientés selon l'un ou l'autre des axes.

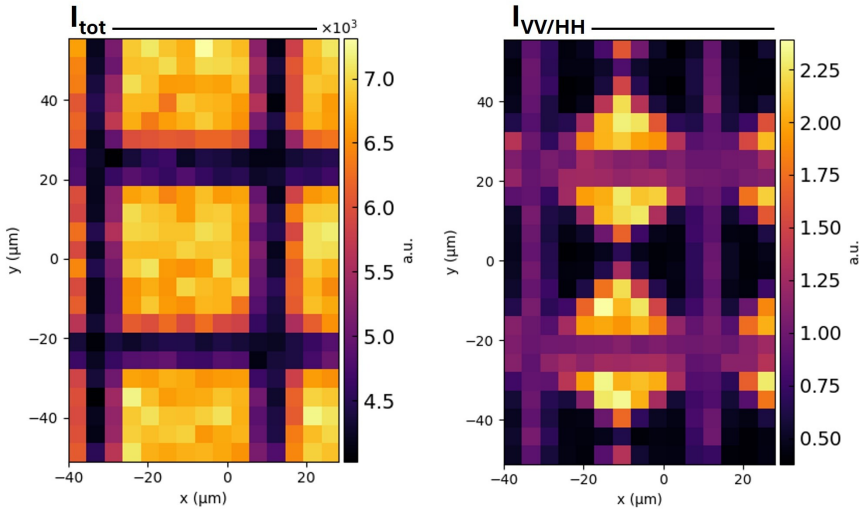


FIGURE 3.10 – Cartographies de l'intensité Raman polarisée de la bande correspondant a la vibration d'élongation du groupe fonctionnel carbonitrile C≡N du cristal liquide. Les cartographies représentent la somme des quatres mesures effectuées (I_{tot}) et le ratio d'intensité entre la mesure VV et HH ($I_{VV/HH}$)

La figure 3.10 montre les résultats obtenus pour la cellule LC-40. Pour le mapping de I_{tot}, la valeur est constante dans le carré du motif de la grille, signe d'un alignement homogène relativement aux substrats. Autrement dit, l'inclinaison des molécules par rapport à la surface polée est constante peu importe leur direction d'alignement. De la même manière, en dehors des carrés la valeur de I_{tot} est constante, bien que plus faible, ce qui dénote un alignement homéotrope homogène. Concernant $R_{\mathbf{VV/HH}}$, la zone de contact de la grille montre des valeurs proches de 1, signe de l'absence d'alignement préférentiel, étayant l'hypothèse de l'alignement homéotrope. Dans la zone du carré, les triangles supérieurs et inférieurs ont des valeurs de plus de 2, signe d'un alignement orienté selon **y**, tandis que les triangles gauche et droite ont des valeurs proches de 0.5, signe d'un alignement selon **x**.

Les résultats des deux estimations I_{tot} et $R_{\mathbf{VV/HH}}$ de la cellule LC-340 sont montrés dans la figure 3.11. La première cartographie, I_{tot}, prend des valeurs oscillant entre $2.47.10^4$

et $2.67.10^4$. Ces valeurs étant assez constante, cela signifie un alignement homogène relativement aux substrats. La valeur de I_{tot} n'est pas différente à l'intérieur d'un carré et dans la zone de contact de la grille. L'analyse de la seconde cartographie, $R_{\mathbf{VV/HH}}$ montre que les triangles supérieurs et inférieurs ont des valeurs au-dessus 2.5, signe d'un alignement orienté selon y, tandis que les triangles gauche et droite ont des valeurs proches voire inférieures à 0.5, signe d'un alignement selon x.

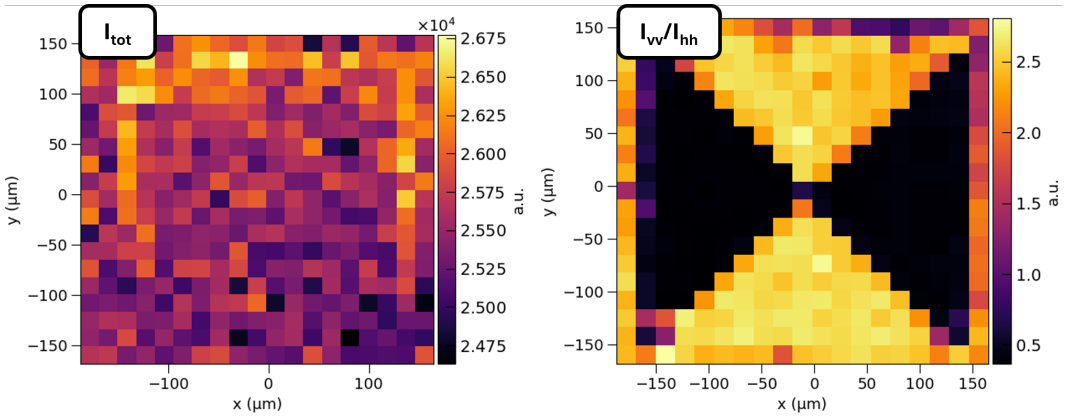


FIGURE 3.11 – Cartographies de l'intensité totale Raman I_{tot} et du ratio $R_{\mathbf{VV/HH}}$

En conclusion, nous pouvons dire que ces résultats sont cohérent avec ceux obtenus précédemment en lumière blanche pour une observation entre polariseurs croisés. L'hypothèse selon laquelle les cristaux liquides s'alignent de façon planaire sur la surface de l'échantillon polé avec une grille est confirmée. L'arrangement moléculaire au sein de chaque domaine est homogène, et l'angle que forment les molécules avec la surface constant sur tout un motif indépendamment de l'orientation du directeur. En outre, il apparait possible de maitriser des ensembles de cristaux liquides avec un traitement de poling pour une grande variété de dimensions, allant de quelques dizaines a plusieurs centaines de micromètres.

3.5 Une mesure qualitative de l'alignement : La fonction de distribution d'orientation

Les résultats obtenus précédemment lors de l'analyse comparative de deux échantillons vitreux polés avec des électrodes micro-structurées de taille différente ont montré que l'alignement des cristaux liquides au contact des substrats polés était planaire. Tout au long de l'étude, chaque caractérisation effectuée a montré des très fortes similarités entre les deux tailles de grille : La structuration du potentiel de surface se comporte de la même manière et les motifs résultants des différents domaines d'alignements moléculaires sont les mêmes, ces derniers étant observables aussi bien en microscopie en lumière polarisée qu'en spectroscopie Raman polarisée. Par ailleurs, l'analyse Raman montre que le degré d'alignement entre deux domaines d'une même cellule est égal. Cependant, cette comparaison de l'arrangement des molécules reste qualitative et cantonnée aux quelques domaines d'une seule cellule. Pour réellement comparer l'effet des différents paramètres de fonctionnalisation électrique sur les cristaux liquides, c'est à dire comparer le degré d'alignement des deux cellules, il faut effectuer une analyse plus avancée.

Pour cela, nous utilisons un modèle de distribution d'orientation, basé sur les mesures en spectroscopie Raman polarisé, qui permet d'estimer l'alignement des molécules d'une manière qui autorise la comparaison directe entre différents échantillons. Grâce à ce modèle, nous allons pouvoir comparer quantitativement l'alignement des molécules dans les deux cellules.

3.5.1 Rappels théoriques

La théorie derrière les estimations de la qualité de l'alignement des molécules avec le modèle de fonction de distribution est décrit plus en détail dans la section dédié du chapitre 2. Ici, un bref rappel des équations nécessaires aux calculs des distributions est réalisé. L'équation principale de ce modèle est celle de la fonction de distribution d'orientation $G(\theta)$, qui s'écrit comme :

$$G(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} \left\langle \boldsymbol{P_n(\cos\theta)} \right\rangle P_n(\cos\theta) \tag{3.1}$$

Dans cette équation, les valeurs des polynômes de Legendre $P_n(\cos\theta)$ sont connues, alors que les termes entre chevrons de la moyenne des polynômes sont issus des mesures effectuées en spectroscopie Raman polarisée. Les termes $\langle \boldsymbol{P_n(\cos\theta)} \rangle$ sont considérés pour $n = [2, 4]$ et s'écrivent de la manière suivante :

$$\boxed{\langle P_2 \rangle = \frac{3R_1R_2 - 4R_1 + 3R_2}{12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2} \quad \text{et} \quad \langle P_4 \rangle = \frac{3(-6R_1R_2 + R_1 + R_2)}{12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2}} \tag{3.2}$$

avec les valeurs R_1 et R_2 les ratios d'intensité Raman polarisé de la liaison étudiée :

$$\boxed{R_1 = \frac{I_{\mathcal{V}\mathcal{H}}}{I_{\mathcal{V}\mathcal{V}}} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{I_{\mathcal{H}\mathcal{V}}}{I_{\mathcal{H}\mathcal{H}}}} \tag{3.3}$$

3.5.2 Caractérisation de l'orientation en spectroscopie Raman polarisée

L'utilisation des équations avec les données des cartographies est assez directe. En chaque point de l'échantillon, 4 spectres issues de 4 combinaisons de polarisations différentes ont été mesurés (**HH**, **VV**, **VH**, **HV**). Sur chacun de ces spectres, l'intensité de la bande correspondant à la liaison C≡N à $2230cm^{-1}$ est récupérée, et les ratios R_1 et R_2 sont calculés. Ces deux valeurs sont ensuite injectées dans les formules des moyennes $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ (3.2). Finalement la fonction de distribution $G(\theta)$ est calculée sur un intervalle $\theta \in [0; 2\pi]$ pour des valeurs de $n = [0, 2, 4]$. Chaque point d'une cartographie, si elle est évaluée pour les 4 combinaisons de polarisation, permet d'obtenir la fonction de distribution de l'orientation des molécules pour chaque pixel de l'image. Les deux prochaines sections montrent les résultats obtenus pour les deux tailles de grille.

Distribution d'orientation cellule LC-40 Les résultats obtenus par l'application du modèle de distribution d'orientation sont montrés dans le figure 3.12 et les valeurs calculées dans le tableau 3.1.

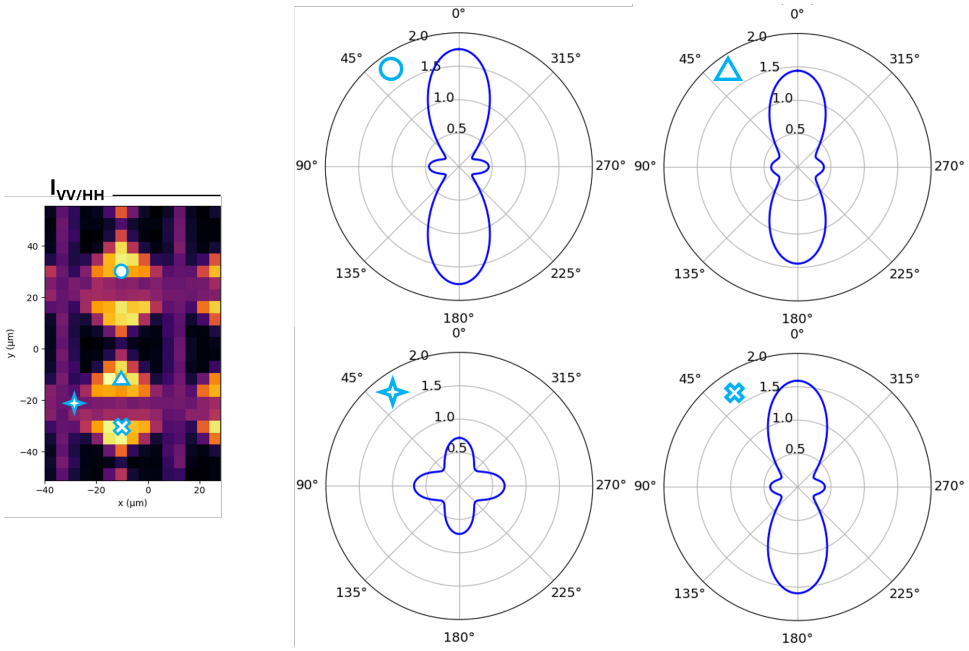


FIGURE 3.12 – Fonction de distribution d'orientation calculées en 4 points de l'échantillon. Chaque fonction tracée est associée par un symbole à sa position sur la cartographie.

Parmi les quatre distributions montrées, trois sont calculées suivant l'axe vertical de la cellule dans une zone où le ratio $R_{\mathbf{VV/HH}}$ est élevé. Pour faciliter l'identification sur la cartographie, les distributions sont associées aux symboles ◯, △ et ×. Une quatrième distribution est estimée dans une zone extérieure où la grille est en contact avec le verre durant le poling et est identifiée par le symbole ♢. Les valeurs calculées des polynômes

$\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ à partir des ratios d'intensités Raman R_1 et R_2 sont montrés dans la table 3.1.

La distribution ◯ présente deux gros lobes orientés suivant l'axe principal du référentiel et deux petites lobes sur un axe perpendiculaire. La distribution △ présente les mêmes attributs mais des valeurs moins élevées. Finalement la distribution × possède elle aussi deux gros lobes orientés suivant l'axe principal et deux petits lobes perpendiculaires avec des valeurs intermédiaires aux deux précédentes distributions. Le quatrième point (♢), calculé dans la zone ou la grille est en contact avec l'échantillon, ne montre pas de direction préférentielle avec quatre petits lobes de même valeur.

Symbole	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$
◯	0.239	0.146
△	0.21	0.093
×	0.228	0.116
♢	-0.043	0.076

TABLE 3.1 – Valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ dans la cellule LC-40

Distribution d'orientation cellule LC-340 Les résultats obtenus par l'application du modèle de distribution d'orientation à partir des mesures Raman sur la cellule LC-340 sont montrés dans le figure 3.13 et les valeurs calculées dans le tableau 3.2.

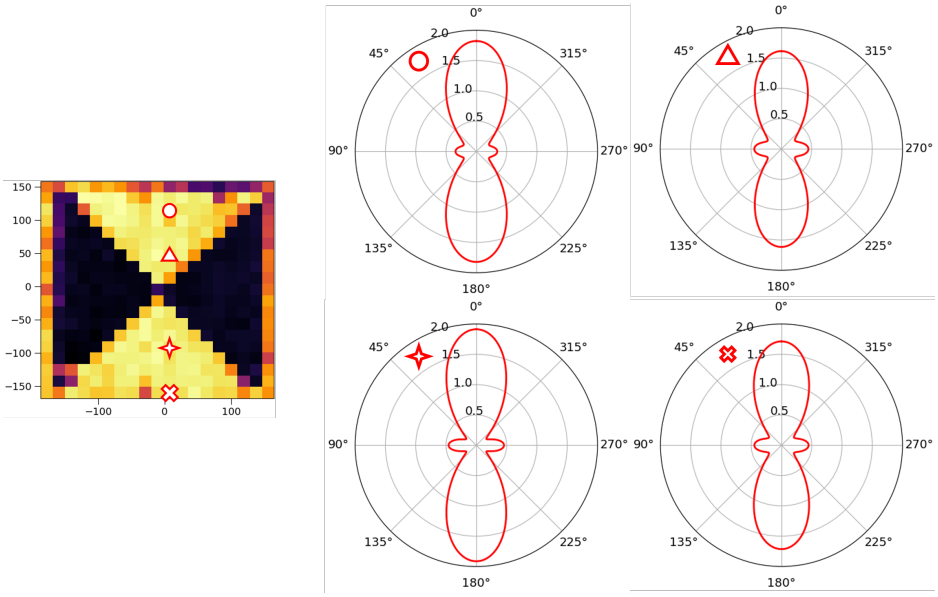


FIGURE 3.13 – Fonctions de distribution d'orientation de la liaison C≡N du cristal liquide. La fonction est calculée pour différentes zone de l'échantillon identifiées par un symbole. La cartographie affichée est celle de la combinaison de polarisation **VV**.

Les quatre distributions montrées sont calculées suivant l'axe vertical de la cellule dans une zone ou le ratio $R_{\mathbf{VV/HH}}$ est élevé. Afin de faciliter l'identification sur la cartographie, les distributions sont associées aux symboles ◯, △, ♢ et ×. Les valeurs calculées des polynômes $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ à partir des ratios d'intensités Raman R_1 et R_2 sont montrés dans la table 3.2.

Les quatre distributions présentent les même attributs, à savoir deux gros lobes pointant suivant l'axe principal du référentiel et deux petits lobes sur un axe perpendiculaire. En terme d'intensité, la distribution ♢ présente les valeurs les plus élevées et la distribution △ est la moins intense.

Symbole	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$
◯	0.297	0.129
△	0.215	0.128
♢	0.262	0.169
×	0.232	0.141

TABLE 3.2 – Valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ dans la cellule LC-340

Interprétation Grâce à l'application du modèle de distribution d'orientation, les résultats obtenus sur l'alignement des molécules dans les deux cellules LC-40 et LC-340 peuvent être comparés l'un à l'autre. Globalement, les distributions calculées montrent toutes les mêmes attributs quand elle sont estimées dans des zones où le ratio d'intensité $R_{VV/HH}$ est élevé. Autrement dit, les molécules sont orientés de façon de planaire suivant l'axe principal de la cellule (dans notre cas l'axe vertical), ce qui est une simple confirmation de l'analyse faite en spectroscopie Raman précédemment. Une seule distribution, pour la cellule LC-40, a été estimée dans la zone de contact entre la grille et le verre. Celle-ci montre 4 lobes de faible intensité et égaux, signe d'un alignement homéotrope des molécules dans cette zone de la cellule. Encore une fois il ne s'agit que d'une confirmation de ce qui était entrevu en Raman.

Pour comparer les deux cellules, le plus parlant est d'utiliser le diagramme du domaine d'existence des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ et d'y reporter les valeurs calculées, montrées dans les tables 3.1 et 3.2. Le diagramme de coexistence est défini par l'inégalité suivante :

$$\frac{1}{18}\left(35\langle P_2\rangle^2 - 10\langle P_2\rangle - 7\right) \leq \langle P_4\rangle \leq \frac{1}{12}\left(5\langle P_2\rangle + 7\right) \tag{3.4}$$

Cette inégalité, déterminée dans les travaux de thèse de LAGUGNÉ-LABARTHET [6], défini les valeurs extrémales que prend $\langle P_4 \rangle$. En sachant que $\langle P_2 \rangle \in [-0.5, 1]$, il est alors possible de tracer le domaine d'existence du couple $(\langle P_2 \rangle, \langle P_4 \rangle)$.

Sur ce diagramme sont reportées différentes valeurs clés, à savoir celle d'un alignement isotrope $(0, 0)$, mais surtout les valeurs mesurées par GOILLOT [7] pour une cellule de référence planaire, en fonction de l'angle θ formé entre l'axe principal d'alignement moléculaire et l'axe principal du référentiel pour une rotation de l'échantillon de 90° (i.e. $\theta \in [0, 90]$). La cellule de référence est construite avec deux substrats en polyimide planaire. Le diagramme d'existence, les valeurs citées et celles mesurées pour les cellules LC-40 et LC-340 sont montrés en figure 3.14.

Le diagramme montre que la cellule de référence forme une courbe qui orbite autour du point "central" de l'alignement isotrope. Les valeurs des polynômes calculées pour les

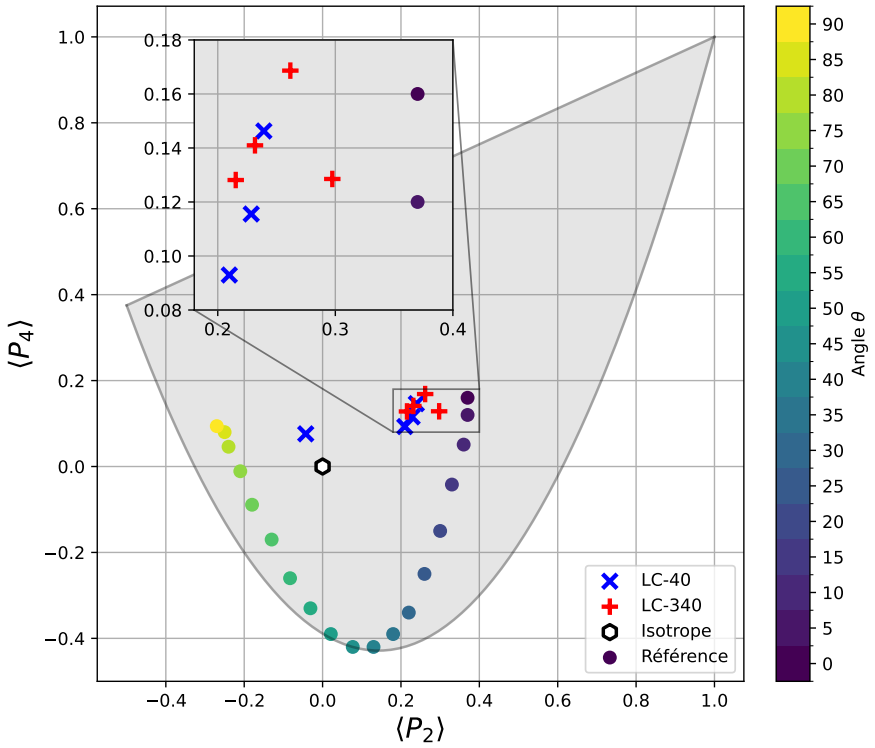


FIGURE 3.14 – Domaine d'existence des distributions d'orientation

deux cellules hybrides sont toutes regroupées dans une zone restreinte proche des valeurs de référence pour un angle θ compris entre 0 et 10° d'arc. Cette proximité montre que l'alignement induit par les verre polé sur les cristaux liquides est planaire et orienté assez uniformément selon l'axe vertical, proche de celui d'une cellule référence. Les valeurs présentent assez peu de dispersion, comme le montre les distribution moyennes avec une erreur de ± 1 écart-type tracées montrées en complément sur la figure 3.15. Cela montre aussi que l'alignement des deux cellules est très similaire malgré les différences du traitement de poling, avec cependant une organisation des molécules qui apparait comme légèrement plus planaire dans le cas de la cellule LC-340.

Le décalage vers les valeurs plus basses de $\langle P_2 \rangle$ pourrait être est attribuable à un angle de pré-tilt plus élevé des cristaux liquides au contact d'un verre polé qu'à un substrat de référence. Cependant, il est plus probable que ce décalage soit le fruit de la nature hybride planaire-homéotrope des cellules LC-40 et LC-340. Le volume sondé par le laser s'étend sur une épaisseur qui permet de mesurer aussi bien les molécules planaires proches du verre polé que les molécules homéotropes proches du substrat polymère, ce qui induit une mesure moyenne dans le volume biaisée par la nature hybride de la cellule.

Finalement, il est important de noter l'emplacement du point homéotrope de la distribution $\diamondsuit$ de la cellule LC-40. Les valeurs $(\langle P_2 \rangle, \langle P_4 \rangle) = (-0.043, 0.076)$ placent ce point proche de la valeur centrale pour un milieu isotrope, ce qui est cohérent avec les mesures effectuées en spectroscopie Raman.

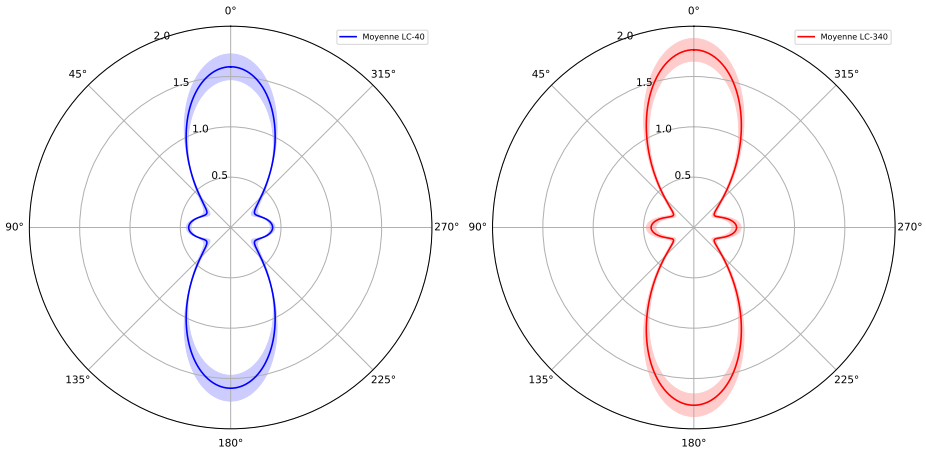


FIGURE 3.15 – Comparaisons des distributions d'orientations planaires des cellules LC-40 et LC-340. Les bandes d'erreur correspondent à $\pm$ un écart-type.

3.6 Discussion

Effet du plasma Nous avons vu à travers les résultats montrés dans ce chapitre que les deux traitements produisaient des résultats très similaires sur l'alignement des cristaux liquides et ce indépendamment de la taille du motif de l'électrode et de la tension de poling appliquée au matériau vitreux.

Dans différentes publications la structuration du potentiel d'une surface de verre montre qu'un gradient de charge est obtenu sur des distances très courtes, de l'ordre de quelques µm à la frontière entre les zones conductrices et non-conductrices des électrodes [8-10]. Dans ces dernières, les électrodes utilisées pour imprimer un motif sur les échantillons vitreux sont conçues sous forme de couches minces en métal conducteur dont l'épaisseur est d'environ 150nm, une différence fondamentale avec le traitement utilisé ici.

En effet, les électrodes habituellement utilisées dans le poling thermique étant sous forme de couche mince, l'hypothèse admise est que la structuration de l'anode entraîne une discontinuité de la conductivité à la surface du verre. Cette discontinuité entre les zones conductrices et isolantes induit des courants de surface ioniques et électroniques latéraux qui, une fois figés dans le verre, deviennent des charges d'espaces planaires donnant au matériau vitreux son potentiel de surface structuré. Dans les expériences montrées ici, la grille est beaucoup plus épaisse qu'une couche mince et les zones non-conductrices de l'électrode ne sont plus un diélectrique mais une couche de gaz. Sous l'effet de la tension celui-ci s'ionise et provoque l'apparition de plasma, sous forme de décharge à barrière diélectrique, qui de part sa nature conductrice agit alors comme une extension de l'électrode, là ou les traitements avec une électrode sous forme de couche mince ont une zone non conductrice. L'image **(b)** de la figure 3.2 montre bien le contrôle de la localisation du plasma sur le contour de la grille. Ceci met en avant une maitrise spatiale sur la production des courants de surface durant le traitement.

Il est important de noter la particularité de ce traitement par la présence d'un plasma

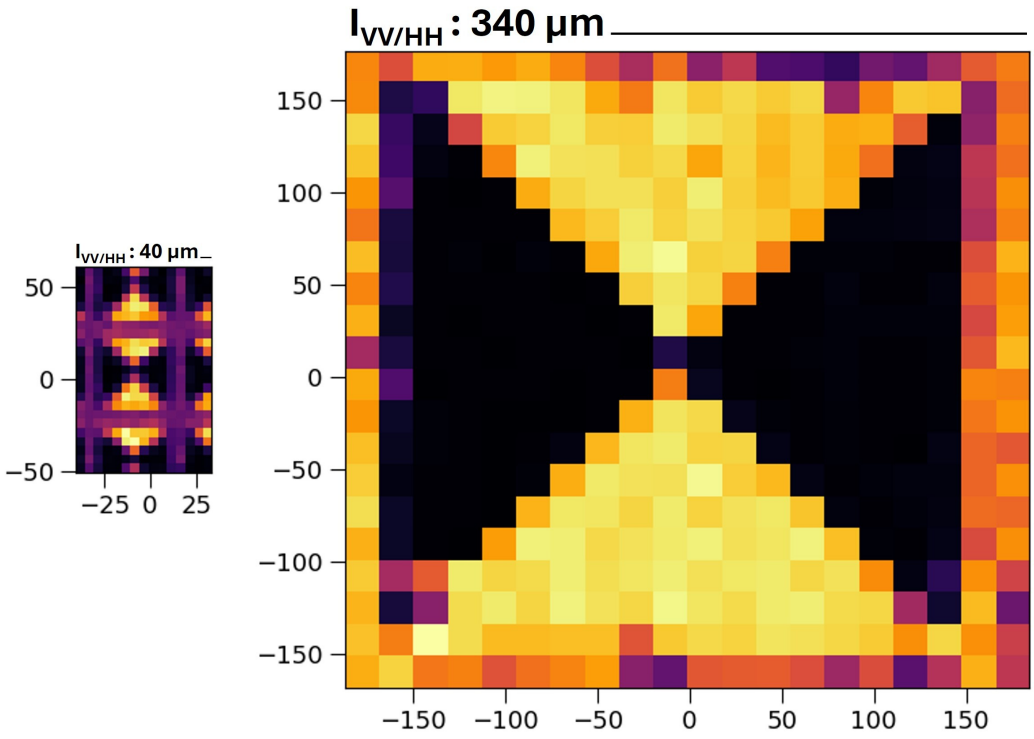


FIGURE 3.16 – Comparaison des cartographies Raman obtenues pour les deux tailles de grille. Les dimensions sont ajustées de telle sorte que les deux cartographies soient à la même échelle.

de décharge à barrière diélectrique, car comme noté dans l'article de GOILLOT et al. [1], les traitements sans plasma ne permettent pas de former des structure d'alignement de cristaux liquides correctement. C'est l'apparition d'un plasma, dont les effets sont encore mal compris, qui à priori permet de structurer fortement la fonction électrique de surface du verre dans l'espace qui ensuite permet d'obtenir des domaines d'alignement moléculaires.

Alignement multi-échelle de cristaux liquides Beaucoup de résultats de ce chapitre sont consacrés à l'étude l'alignement d'un cristal liquide lorsqu'il est mis en contact avec une surface de verre polé. Pour rappel, l'objectif initial est d'être capable de reproduire l'alignement multi-domaines produit par un verre polé structuré à des échelles supérieures que ce qui est déjà existant [1].

L'application d'un modèle de distribution d'orientation sur les cartographies Raman permet de se rendre compte que les molécules sont alignées d'une manière quasi-équivalente dans les deux cellules malgré des électrodes très différentes en taille et une tension de poling qui n'est pas la même. La figure 3.16 permet de visualiser la différence de taille entre les deux structures créés, et pourtant les molécules sont alignés de la même manière dans les deux cas.

A la vue de tels effets, il est légitime de se demander quelle est l'origine du comportement des molécules sur le verre polé, principalement afin de maitriser les paramètres qui orientent les molécules, ce qui pourrait permettre la création de structures d'alignement

complexe.

A première vue, c'est l'action du champ électrique inscrit dans le verre, dont l'orientation est déterminée par µ-GSH, qui force l'orientation des molécules dans la même direction. Cet effet semble indépendant de la taille de la grille et de la tension de poling. Une étude plus poussée de la relation entre la structure du verre et la production de plasma apporterait une meilleure compréhension sur l'implantation d'une charge d'espace en surface et possiblement sur le phénomène d'alignement moléculaire.

3.7 Conclusion

L'alignement multi-domaines de molécules de cristaux liquides au contact d'un verre polé micro-structuré a pu être reproduit et porté à deux échelles de tailles différentes, conformément à l'objectif défini en introduction.

L'utilisation d'une électrode structurée en forme de grille conduit à l'apparition d'un plasma durant le traitement de poling. Ce dernier agit comme une extension de l'électrode et permet d'augmenter l'intensité des courants de surface dans le verre. L'analyse de la fonction électrique des deux échantillons par µ-GSH a montré une très forte directionalité du champ électrique inscrit dans le verre. En conséquence, la mise en contact de cristaux-liquides avec les deux substrats polés a conduit à l'apparition de structures d'alignement multi-domaines. L'étude de ces structures par microscopie en polarisation puis µ-spectroscopie Raman à montré un alignement planaire des molécules suivant la direction du champ électrique inscrit. Finalement, le calcul des distributions d'orientation des molécules a permis de comparer quantitativement les alignements des deux cellules créées et de montrer que les deux traitement tendaient à avoir un effet similaire sur les molécules malgré des dimensions très différentes et une tension de poling qui n'était pas la même.

Les prochains chapitres vont s'intéresser à deux interrogations soulevées par ces résultats. Tout d'abord, l'action d'un poling assisté par plasma sur le verre sera étudiée pour différentes configurations, afin notamment d'élucider le rôle du plasma dans la structuration du potentiel de surface du verre. Dans un second temps, c'est l'interaction entre les cristaux liquides et les verres polés qui sera étudiée plus profondément, avec une étude sur l'impact du paramètre de tension vis-à-vis de l'alignement et sur le comportement dynamique des molécules au contact d'un verre polé.

Bibliographie

[1] Alice Goillot et al. « Plasma assisted micro poling of glassy surfaces : a new tool to achieve liquid crystal multi-domain alignments [Invited] ». In : *Optical Materials Express* 12.7 (2022), p. 2462-2473. doi : 10.1364/OME.459498.

[2] Tatiana Cremoux et al. « Trapped Molecular and Ionic Species in Poled Borosilicate Glasses : Toward a Rationalized Description of Thermal Poling in Glasses ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.7 (2014), p. 3716-3723. doi : 10.1021/jp4101015.

[3] Matthieu Chazot et al. « Enhancement of mechanical properties and chemical durability of Soda-lime silicate glasses treated by DC gas discharges ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 104.1 (2021), p. 157-166. doi : https://doi.org/10.1111/jace.17438.

[4] R. A. Myers, N. Mukherjee et S. R. J. Brueck. « Large second-order nonlinearity in poled fused silica ». In : *Optics Letters* 16.22 (1991), p. 1732-1734. doi : 10.1364/OL.16.001732.

[5] Marc Dussauze et al. « Thermal Poling of Optical Glasses : Mechanisms and Second-Order Optical Properties ». In : *International Journal of Applied Glass Science* 3.4 (2012), p. 309-320. doi : https://doi.org/10.1111/ijag.12001.

[6] François Lagugné-Labarthet. « Etudes spectroscopiques de l'orientation moléculaire de dérivés azobenzène en matrice polymère : Application à la génération de réseaux de diffraction holographiques ». Thèse de doct. 1998.

[7] Alice Goillot. « Développement de systèmes optiques combinant verres fonctionnalisés et cristaux liquides ». Thèse de doct. 2022.

[8] Antoine Lepicard et al. « Long-lived monolithic micro-optics for multispectral GRIN applications ». In : *Scientific Reports* 8.1 (2018), p. 7388. doi : 10.1038/s41598-018-25481-x.

[9] Ricardo Alvarado et al. « Patterning of the Surface Electrical Potential on Chalcogenide Glasses by a Thermoelectrical Imprinting Process ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.42 (2020), p. 23150-23157. doi : 10.1021/acs.jpcc.0c06507.

[10] Marc Dussauze et al. « Accurate Second Harmonic Generation Microimprinting in Glassy Oxide Materials ». In : *Advanced Optical Materials* 4.6 (2016), p. 929-935. doi : 10.1002/adom.201500759.

Chapitre 4

Caractérisation multimodale de verres polés via poling filaire

4.1 Introduction

Le chapitre précédent a apporté une preuve de concept sur la possibilité de réaliser des alignements micrométriques de cristaux liquides en manipulant directement les propriétés électriques d'un substrat vitreux. Les résultats observés permettent de définir deux axes de travail : la structure du verre polé et l'interaction entre le matériau vitreux polé et les cristaux liquides. Ce chapitre se concentre sur le premier axe en se focalisant sur la structure du matériau fonctionnalisé. À terme, la compréhension de la structure des verres polés doit permettre une rationalisation du procédé d'alignement moléculaire par poling thermique.

Dans ce quatrième chapitre, nous allons tenter de récolter de nouvelles informations quand à l'origine du champ électrique, de son orientation et de l'impact du plasma sur la structure et le potentiel de surface du verre. Pour atteindre cet objectif, une nouvelle configuration de poling filaire sera utilisée, suivi d'une étude de la fonction électrique, de la structure et de la composition de l'échantillon polé par différentes techniques de microspectroscopie.

4.2 Méthodologie

4.2.1 Choix de la configuration

Le procédé de poling thermique, comme présenté précédemment, est une technique de fonctionnalisation d'un matériau vitreux lorsqu'il est chauffé et soumis à un fort champ électrique. Usuellement, les électrodes utilisées en contact avec l'échantillon sont planes et uniformes ou sous forme de couche mince structurée. Les résultats du chapitre précédent ont montré qu'une électrode sous forme de grille épaisse fonctionnait également, avec l'apparition d'un plasma sur les pourtours de la structure. Cette forme d'électrode à permis de prouver qu'il était possible d'orienter le champ inscrit parallèlement à la surface, et que la structuration pouvait être appliquée à différentes échelles. Cependant, l'objectif de

cette section n'est pas de produire des alignements multi-domaines, mais de mieux comprendre l'effet du traitement poling thermique assisté par plasma sur le verre, sa structure et ses propriétés électriques. Ainsi, il a été décidé de simplifier au maximum la forme de l'électrode, qui est maintenant un simple fil conducteur posé à la surface du verre. Cette géométrie simplifiée permet de réduire les dimensions du système d'étude, en passant à une géométrie à deux dimensions. Cette nouvelle configuration est montrée en figure 4.1. Pour que le système soit stable à la surface de l'échantillon, deux fils sont utilisés.

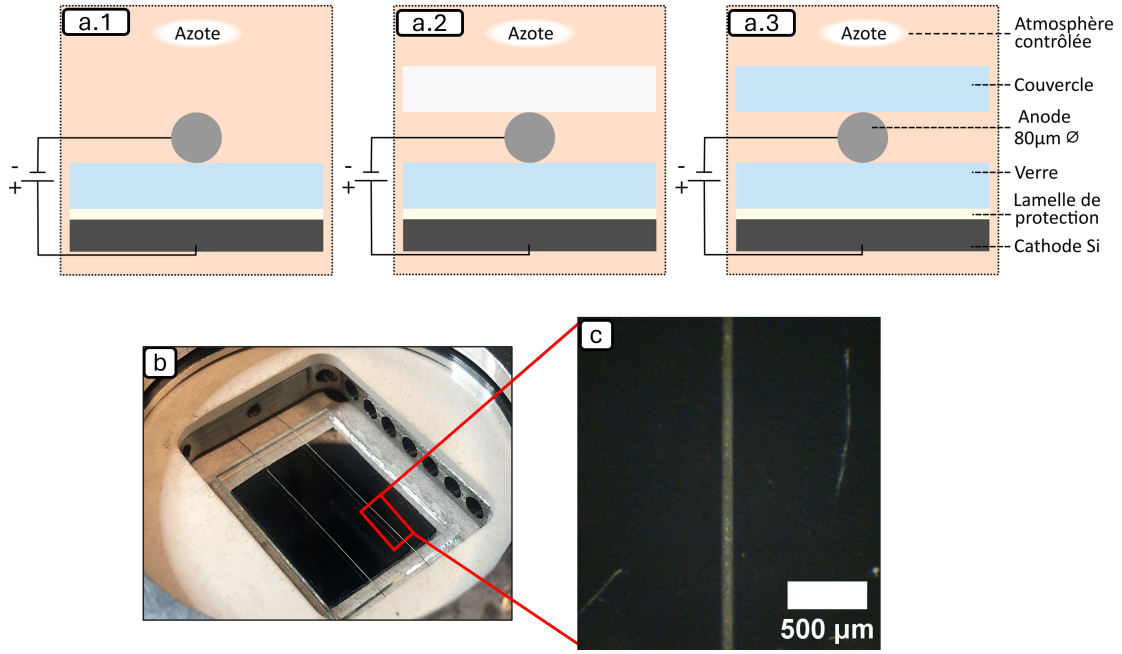


FIGURE 4.1 – **a)** Schéma des trois configurations de poling filaire étudiées : *a.1)* Pas de couvercle, *a.2)* Couvercle en silice vitreuse, *a.3)* Couvercle en verre sodalime ; **b)** Photo du système de poling dans la cellule avant traitement ; **c)** Zoom sur l'anode filaire (objectif 20x)

4.2.2 Influence du substrat supérieur

Parmi les paramètres de poling qui seront étudié se trouve la tension du plateau. Un second paramètre d'étude qui a été choisi est l'influence d'un substrat supérieur sur les électrodes filaire, comme montré en figure 4.1. Cette réflexion vient de l'étude menée précédemment sur la structuration avec une électrode en forme de grille. Dans cette étude, les besoins techniques ont conduit à devoir fixer l'électrode en forme de grille sur un morceau de verre sodocalcique, un sandwich du type électrode(Si) | **verre** | électrode(grille)- | (verre) est ainsi formé (en gras la position de l'échantillon). Dans ce cas de figure, nous observons que le morceau de verre servant de soutien à la micro-grille subissait lui aussi des modification visuelles en surface, sans pour autant qu'une fonction électrique puisse y être décelée. L'hypothèse pour ces modifications visuelles est que le verre de soutien interagit avec le plasma généré lors du poling thermique. Le plasma jouant une part importante dans les modification de surface conduisant à l'alignement des molécules du cristal liquide, l'hypothèse est posée que cette interaction entre un couvercle et le plasma peut conduire à des modifications de la fonction électrique de l'échantillon. Nous avons donc décidé de com-

parer trois sous-configurations du poling filaire, afin d'analyser l'influence potentielle d'un substrat supérieur sur l'échantillon polé. Ces trois sous-configurations sont montrées en figure 4.1 : Sans couvercle (**a.1**), couvercle en silice vitreuse (**a.2**) et couvercle en verre soda-lime (**a.3**). **En reprenant les arguments de la discussion sur l'effet du plasma du chapitre précédent, le couvercle en silice représente une barrière diélectrique, le verre soda-lime un réservoir de charge ioniques et pas de couvercle comme une absence de confinement spatial du plasma. Ces trois sous-configurations représentent différents environnement pour la propagation du plasma sur le verre, tout en laissant un volume suffisant pour qu'il apparaisse.**

Cette configuration avec couvercle est montrée en photo dans la 4.1**.b)**. Deux fils sont accrochés à un cadre métallique conducteur lui même connecté à une borne de la source de tension. L'ensemble est posé sur l'échantillon, de sorte que seul les fils soient en contact avec la surface. De cette manière, le cadre métallique est suspendu dans les airs et entoure l'échantillon de verre, tandis que son poids permet de maintenir les fils tendus sur l'échantillon. Des trous (visibles sur la photo) sont percés sur les cotés du cadre pour faciliter le passage du flux de gaz sur l'échantillon. Finalement, le substrat supérieur est posé sur les deux fils, laissant un fine couche de gaz en contact avec la surface de l'échantillon.

4.2.3 Démarche et liste des échantillons

Identifiant	Tension poling	Couvercle	Plasma	SHG	Raman	EDX
14-QZ	1400 V	Silice vitreuse		✓		
15-QZ	1500 V	Silice vitreuse	✓		✓	
15-SL	1500 V	Verre sodalime	✓	✓	✓	
15-PC	1500 V	Sans couvercle	✓	✓	✓	✓
18-QZ	1800 V	Silice vitreuse	✓			
18-SL	1800 V	Verre sodalime	✓			
18-PC	1800 V	Sans couvercle	✓			

TABLE 4.1 – Liste des échantillons présentés dans cette section. La tension de poling, le type de couvercle utilisé et les techniques d'analyse menées sur chaque échantillon sont précisées. Les identifiants des échantillons sont construits en prenant les deux premiers chiffres de la tension de poling auxquels sont collés deux lettres correspondants au type de couvercle utilisé.

Dans cette section sont listés les échantillons dont les résultats seront présentés au cours de cette première section sur la caractérisation multimodale d'un verre polé par poling filaire, ceux-ci sont montrés dans la table 4.1. Afin de faciliter l'identification des conditions de poling et de la configuration utilisée, le nom des échantillons est construit à partir des deux premiers chiffres de la tension utilisée, auxquels est accolé une abréviation pour le type de couvercle : **QZ** pour la silice (quartz) vitreuse, **SL** pour le soda-lime et **PC** pour pas de couvercle.

Concernant les expériences, la démarche globale est la suivante :

1. Étude du plasma émis pendant le poling
2. Analyse de la fonction électrique de surface par µ-GSH
3. Étude de la structure par µ-Raman
4. Étude de la corrélation plasma/GSH/Raman

En plus de ce processus, des mesures en micro-sonde électronique ont été réalisées sur l'échantillon n°4 pour observer la composition atomique dans la zone polée. La démarche globale est effectuée pour les échantillons 14-QZ, 15-QZ, 15-SL et 15-PC, elle permettra de comparer les effets du poling filaire assisté par plasma sur la structure vitreuse et la fonction électrique par rapport au substrat supérieur utilisé. A noter que dans le cas de la configuration avec un couvercle en silice vitreuse, deux échantillons polés à des tensions légèrement différentes sont utilisés pour l'analyse. De ce fait, la comparaison finale entre toutes les techniques pour établir une corrélation plasma/fonction électrique/structure vitreuse n'est effectuée que pour les échantillons 15-SL et 15-PC.

4.3 Étude de l'émission du plasma pendant le poling

Cette première section de résultats présente l'analyse relative à l'émission de plasma à proximité de l'anode filaire pendant le processus de poling thermique. Des publications récentes sur le poling thermique des verres sodocalcique ont mis en avant l'importance du plasma pour la fonctionnalisation du verre, avec la possibilité d'utilisation innovante du matériau polé [1-3]. Dans le but de mieux comprendre la relation entre l'échantillon de verre et le plasma, et finalement le rôle de ce dernier dans l'apparition d'une fonction électrique ainsi que les restructurations de la matrice vitreuse sous-jacentes, un suivi visuel du plasma pendant le procédé de poling thermique filaire à été effectué. Le montage utilisé pour ce suivi est présenté en détail dans le chapitre 2, et consiste simplement en un objectif de microscope 20x fixé à un appareil photo via un tube à lentille.

Mode de détection du plasma Le montage de suivi du plasma est en réalité assez simple, et la complexité réside avant tout dans les paramètres de détection utilisé sur l'appareil photo. Deux façon de filmer ont été utilisées. La première consiste à réaliser un film à 50 images par secondes suivi d'un traitement postérieur. La seconde manière consiste à prendre une série de photos longue exposition à intervalle de temps fixe. L'avantage de cette seconde méthode est que le traitement postérieur est simplifié par rapport au film.

Concernant la première façon, le traitement du film consiste d'abord à réaliser une image background. Cette image s'obtient en réalisant la moyenne de plusieurs secondes de film lorsqu'il n'y a pas de plasma. Dans un second temps, le film est découpé en segments de 60 images, soit 500 segments. Chaque segment est ensuite moyenné pour obtenir une seule image, puis l'image background est soustraite. Ce traitement permet d'améliorer le contraste d'image et de réduire la quantité de données.

La seconde manière découle directement du traitement des films obtenus dans la première méthode. Plutôt que de réaliser un film et de le découper, des photos d'un temps d'exposition de 2 secondes sont prises à intervalle de 3 secondes (une photo toutes les 3 secondes, la seconde de latence est nécessaire à l'appareil photo pour enregistrer le fichier). Pour une durée de poling de 25 minutes (5min montée + 20min plateau), nous obtenons un total de 500 prises de vue. Ce traitement présente l'avantage d'avoir un contraste excellent, très supérieur à celui de la première méthode, car pour chaque image, l'appareil photo accumule les photons sur une période de deux secondes.

Ces deux méthodes ont pour objectif d'étudier l'évolution et le comportement du plasma sur des temps longs, soit toute la durée du poling thermique.

4.3.1 Intensité lumineuse et courant

Les échantillons présentés dans cette section sont les 15-QZ, 15-SL et 15-PC. Le poling est effectué à 250°C, la rampe est de 300V/min pour une tension palier de 1500V, sous flux de diazote à 6L/min, et une durée d'application de la tension seuil de 20 minutes. La durée totale du poling, soit rampe+palier, est de 25min ou 1500s.

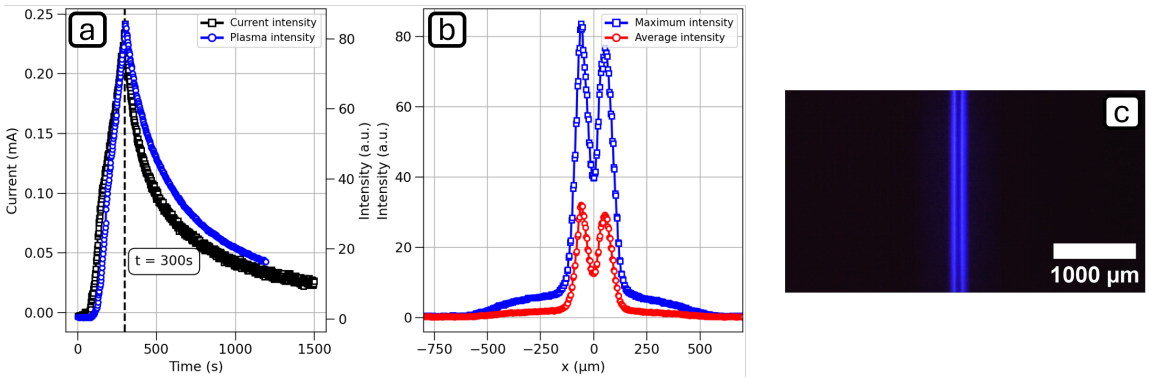


FIGURE 4.2 – Échantillon 15-QZ : Poling réalisé à 1500V avec un couvercle en silice vitreuse : **a)** Comparaison des courbes de courant (courbe noire) et d'intensité lumineuse maximale du plasma (courbe bleue) pendant le poling ; **b)** Profils d'intensité le long du fil. L'anode filaire est centrée en 0. La courbe bleue correspond au profil d'intensité maximale, la courbe rouge est le profil d'intensité moyen ; **c)** Photo de l'émission plasma autour du fil

Le premier échantillon analysé est le 15-QZ. Les résultats sont montrés en figure 4.2. Le premier graphique **(a)** de la figure montre une comparaison entre le courant mesuré à travers l'échantillon pendant le poling, et l'intensité lumineuse du plasma. Les deux courbes suivent la même tendance, avec un maximum atteint aux alentours de 300 secondes, qui est le moment où le plateau de tension est atteint. Le deuxième graphique **(b)** est le profil d'intensité lumineuse du plasma autour de l'anode filaire. Deux profils sont présentés : en bleu le profil d'émission maximum, qui correspond à celui détecté à t=300s, et en rouge le profil d'émission moyen pendant le poling. Deux pics très intenses sont visibles au centre sur les bords de l'anode filaire. Une seconde zone d'intensité plus faible, s'étendant de part et d'autre de l'anode, est visible jusqu'à plus de 500µm du centre du fil. La dernière image **(c)** est une photo de l'émission du plasma autour du fil. La zone de forte émission autour du fil est facilement distinguable, au contraire de la zone s'étendant à 500µm qui est à peine visible, mettant en avant la différence d'intensité entre les deux.

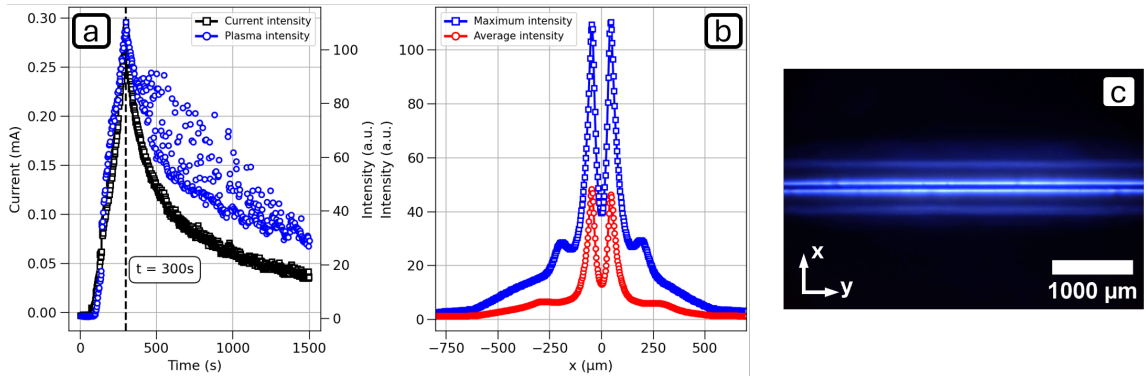


FIGURE 4.3 – Échantillon 15-SL :Poling réalisé à 1500V avec un couvercle en soda-lime : **a)** Comparaison des courbes de courant (courbe noire) et d'intensité lumineuse maximale du plasma (courbe bleue) pendant le poling ; **b)** Profils d'intensité le long du fil, correspondant à une moyenne suivant l'axe **y**. La courbe bleue correspond au profil d'intensité maximale, la courbe rouge est le profil d'intensité moyen ; **c)** Photo de l'émission plasma autour du fil

Le second échantillon analysé est le 15-SL. Les résultats sont montrés en figure 4.3. Comme précédemment, le graphique **(a)** de la figure montre une comparaison entre le courant mesuré à travers l'échantillon pendant le poling, et l'intensité lumineuse du plasma sur la même durée. Les deux courbes suivent la même tendance, avec un maximum atteint à la fin de la rampe de tension, soit aux alentours de 300 secondes. Cependant, on peut observer que la courbe d'intensité du plasma présente une forte dispersion durant le palier de tension, au delà des 300s. En regardant le deuxième graphique **(b)**, correspondant au profil d'intensité lumineuse du plasma autour de l'anode filaire, deux pics très intenses sur les bords de l'anode sont présent, de même qu'une zone de faible émission diffuse, qui s'étend a plus de 500µm de chaque côté du fil. Cependant, il est à noter l'apparition d'un épaulement, de chaque côté du fil, dans la zone de transition entre l'émission diffuse et le plasma intense proche de l'anode. Cette épaulement semble plus éloigné de l'origine sur le profil moyen (en rouge) que sur le profil d'intensité maximale. Finalement, la dernière image **(c)**, qui montre l'émission du plasma, met en évidence ce qui est observé sur le profil d'intensité : Une intensité élevée le long de fil, avec une émission secondaire à moyenne distance de part et d'autre de l'anode correspondant à l'épaulement sur le profil en **(b)**, et un fond diffus qui s'atténue jusqu'à plus de 500µm du fil.

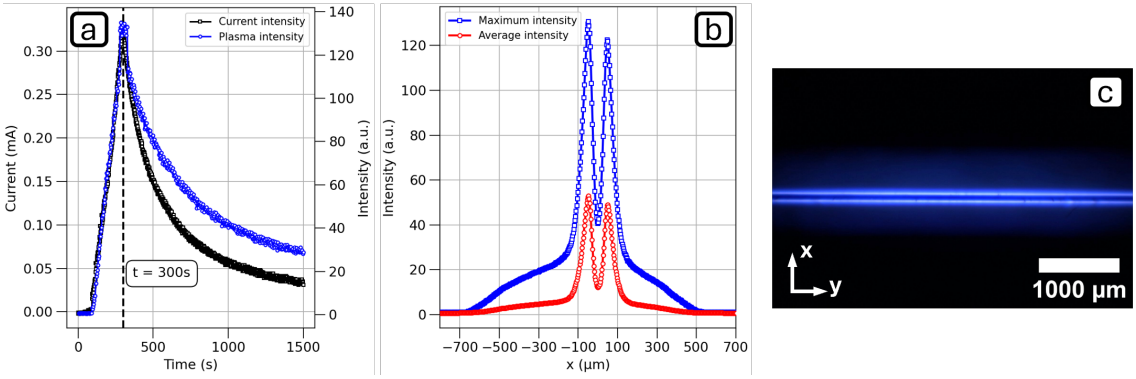


FIGURE 4.4 – Échantillon 15-PC : Poling réalisé à 1500V sans couvercle : **a)** Comparaison des courbes de courant (courbe noire) et d'intensité lumineuse maximale du plasma (courbe bleue) pendant le poling ; **b)** Profils d'intensité le long du fil, correspondant à une moyenne suivant l'axe **y**. La courbe bleue correspond au profil d'intensité maximale, la courbe rouge est le profil d'intensité moyen ; **c)** Photo de l'émission plasma autour du fil

Le troisième et dernier échantillon analysé est le 15-PC. Les résultats sont montrés en figure 4.4. Le graphique **(a)** dans lequel se trouve une comparaison entre le courant mesuré et l'intensité lumineuse du plasma montre une bonne corrélation entre les deux courbes, qui suivent la même tendance avec un maximum atteint à la fin de la rampe de tension au bout de 300 secondes. Ce résultat est à rapprocher de l'acquisition faite sur l'échantillon 15-QZ, avec un couvercle en silice vitreuse, qui partage une corrélation similaire entre les deux courbes. Pour le deuxième graphique **(b)**, nous observons les mêmes composantes que l'échantillon 15-QZ : Deux pics intenses autour de l'origine, positionnés sur les bords de l'anode filaire, et un fond peu intense s'atténuant progressivement jusqu'à 700µm d'un côté et 500µm de l'autre côté. L'étendue du plasma à la surface du verre est similaire à celui de

l'échantillon 15-SL, mais aucun épaulement n'est visible dans la zone de transition des pics au fond diffus. Les deux profils, moyen et maximum, suivent une tendance similaire. Enfin, la photo **(c)**, qui montre l'émission du plasma, présente ce qui est visible sur les profils d'émission : une intensité élevée le long de fil et un fond diffus s'atténuant progressivement en s'éloignant du fil.

Évolution des profils dans le temps Afin de mieux comparer les différentes configurations du poling filaire, il est intéressant de regarder l'évolution des profils d'intensité dans le temps. Ces graphiques sont montrés en figure 4.5. Les tracés **(a)** et **(b)**, qui représentent respectivement les échantillons 15-QZ et 15-PC, sont très similaires malgré les différentes méthodes d'acquisition. Au contraire, le graphique 15-SL mets en évidence deux composantes uniques à cette configuration. Premièrement, l'apparition d'un deuxième maximum (vu sous la forme d'un épaulement précédemment), symétrique en **x**, aux environs de 300 secondes dans le poling, qui s'éloigne progressivement du fil tout en diminuant en intensité avant de rester à une distance fixe de l'anode. Le second élément différenciant est l'instabilité de l'intensité émise durant le plateau de tension (à partir de 300 secondes). La seul différence avec les autres configuration étant le type de couvercle utilisé, cela indique qu'il existe bien une interaction entre l'anode et le substrat supérieur durant la fonctionnalisation par poling filaire.

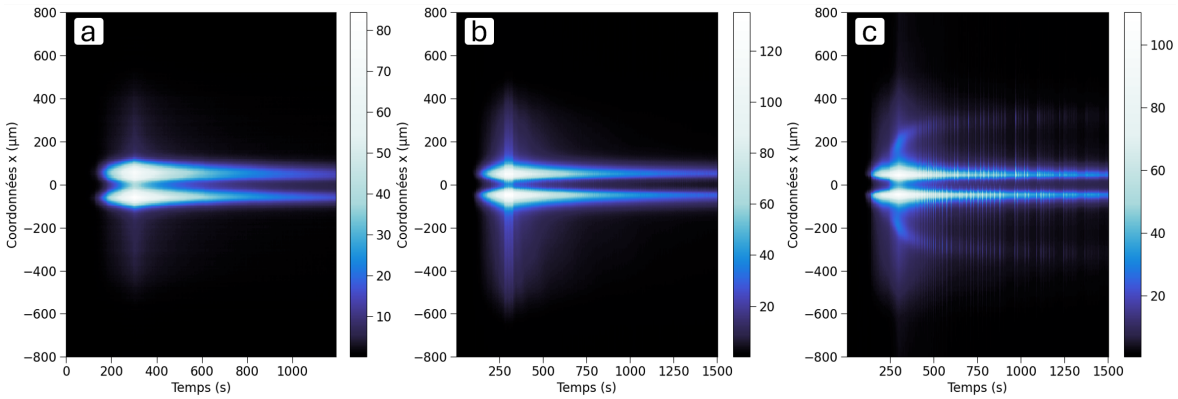


FIGURE 4.5 – Évolution du profil d'intensité du plasma autour du fil en fonction du temps de poling. L'axe vertical représente les coordonnées en **x**, l'axe horizontal est le temps de poling. L'échelle de couleur associée représente l'intensité du plasma pour une position **x** à un temps donné ; **a)** 15-QZ ; **b)** 15-PC ; **c)** 15-SL

La nature de l'interaction et donc la forme que prend le plasma dépend du type de barrière diélectrique utilisée comme couvercle. Dans le cas simple de la configuration 15-PC, l'absence de barrière diélectrique n'impose aucune contrainte de volume au plasma et celui-ci s'étend librement à la surface du verre. Dans les cas 15-QZ et 15-SL, le plasma est enfermé entre deux couches vitreuses formant un espace d'environ 80µm, suffisant pour que sa production soit maintenue durant le poling. C'est le caractère ionique du couvercle utilisé qui va ensuite influencer le comportement du plasma. La configuration 15-SL présente un substrat ionique placé au contact de l'anode et du plasma qui agit comme un second réservoir de charges négatives pour alimenter ce dernier. La pauvreté en ions

de la configuration 15-QZ empêche l'apparition de ce phénomène malgré le confinement du plasma. L'utilisation d'un barrière en soda-lime, et plus généralement ionique, revient à avoir une double cathode asymétrique autour de l'anode.

4.3.2 Apparition d'un seuil de tension sur le régime du plasma

Cette première section sur les acquisitions du plasma pendant le poling filaire s'est concentrée sur une série d'échantillon polée à 1500V. À cette tension, le plasma produit est stable et confiné autour de l'électrode. Dans cette section, nous allons observer les acquisitions réalisées pour une tension de 1800V, pour les trois sous-configurations de poling. Les prises de vues sont ici effectuées avec un objectif de photographie "macro" au lieu d'un objectif de microscope. Ceci permet de visualiser le plasma autour des deux fils, au lieu de se concentrer sur un seul fil comme précédemment.

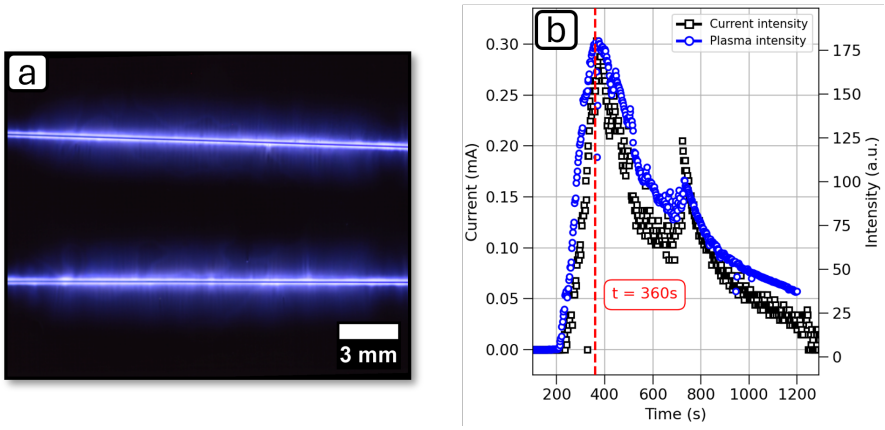


FIGURE 4.6 – Échantillon 18-QZ : Poling réalisé à 1800V avec un couvercle en silice vitreuse : **a)** Photo de l'émission plasma autour des fils ; **b)** Comparaison des courbes de courant (noire) et d'intensité lumineuse (bleue) pendant le poling filaire.

La première figure (4.6) montre les observations faites sur l'échantillon 18-QZ (barrière en silice vitreuse). La photo du plasma autour des fils présente aussi des dimensions largement supérieures à ce qui était observés à 1500V. Du plasma est émis depuis la surface de l'échantillon à des distance de plusieurs millimètres de l'anode filaire. Comme précédemment, une très forte intensité du plasma est visible le long des fils. A mesure que l'on s'éloigne de la zone de contact, le plasma apparait comme plus diffus et assez homogène. Finalement, les courbes d'intensité lumineuse et de courant évoluent en suivant les même variations avec très peu de dispersion.

La figure 4.7 montre les observations faites sur l'échantillon 18-SL (barrière en verre soda-lime). La photo **(a)** est une somme des images captées, afin de montrer le plasma autour des fils. Contrairement aux traitements effectués à 1500V, les dimensions de l'émission sont ici de l'ordre du millimètre. Une très forte intensité du plasma est visible tout le long des fils. À plus grande distance est visible un plasma de plus faible intensité, assez inhomogène sous forme de filaments de plasma. Les courbes d'intensité lumineuse et de courant montrent une certaine dispersion, mais suivent malgré tout la même tendance générale.

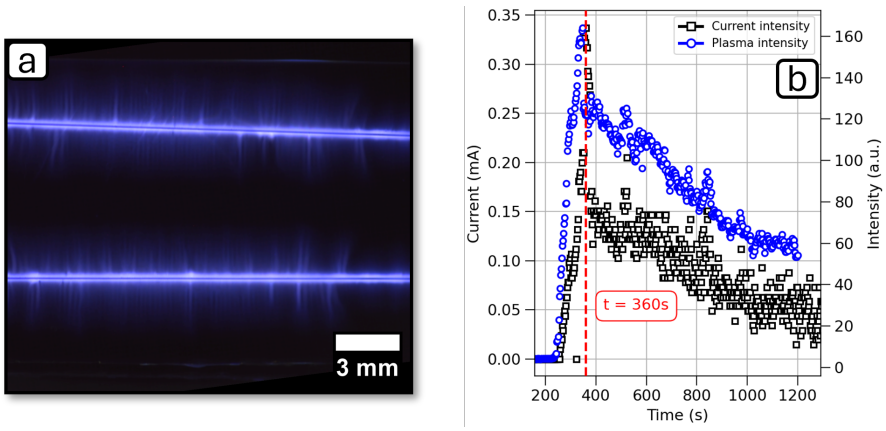


FIGURE 4.7 – Échantillon 18-SL : Poling réalisé à 1800V avec un couvercle en verre sodalime : **a)** Photo de l'émission plasma autour des fils ; **b)** Comparaison des courbes de courant (noire) et d'intensité lumineuse (bleue) pendant le poling filaire.

Les acquisitions réalisées pour la dernière sous-configuration de l'échantillon 18-PC (poling sans barrière) sont montrées en figure 4.8. La photo **(a)** du plasma autour des fils montre une émission intense et homogène à courte distance le long des fils. À plus grande distance, le plasma est moins intense et homogène. Il se présente sous la forme de long jets reliés aux fils. La surface sur laquelle apparait ce plasma est encore une fois bien plus grande que pour le poling à 1500V, avec un plasma qui se forme à plusieurs millimètres de l'anode. Les courbes de courant et d'intensité lumineuse **(b)** suivent la même tendance, avec la courbe de courant beaucoup plus dispersée que celle de l'intensité.

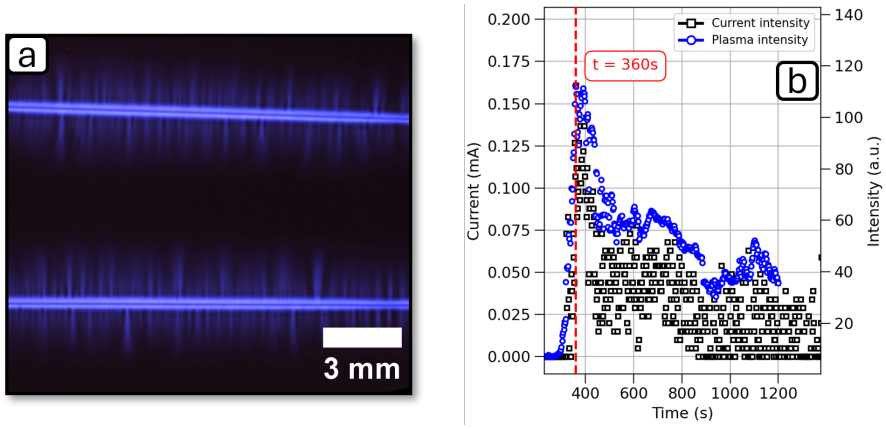


FIGURE 4.8 – Échantillon 18-PC : Poling réalisé à 1800V sans couvercle : **a)** Photo de l'émission plasma autour des fils ; **b)** Comparaison des courbes de courant (noire) et d'intensité lumineuse (bleue) pendant le poling filaire.

Les observations effectuées sur ces trois traitements montrent une tendance claire à l'agrandissement de la surface de production du plasma, qui augmente d'un ordre de grandeur, alors que la tension de poling n'a augmentée que de 300V par rapport aux observations précédentes. L'existence d'une tension seuil pour former un plasma lors d'une expérience de poling thermique à déjà été prouvée [3], les observations effectuées sur cette série d'échantillon semblent indiquer qu'il existe également une tension seuil entre diffé-

rents régimes de plasma pendant le poling thermique d'un verre sodocalcique.

4.3.3 Discussion sur la production de plasma et l'effet de la tension

Les images obtenues pour les deux tensions de traitement montrent qu'il existe un effet de seuil sur le régime de plasma observé pendant le poling. Alors que les traitements à 1500V sont tous contenus dans une zone proche de l'anode filaire, ceux à 1800V apparaissent comme beaucoup plus étendus et difficilement contrôlables. Dans différentes publications, le type de plasma produit par ce traitement de poling thermique est défini comme un plasma **glow** [1, 3]. La différence notable entre les deux tensions de poling est à chercher dans le passage d'un régime de glow diffus (1500V) à un régime de glow filamentaire (1800V).

À ce titre il semble bon de rappeler succinctement le processus de formation du plasma à la surface d'un verre, évoqué dans les articles précédemment cités. Au début du poling, une couche dépeuplée se forme au niveau de l'anode. Celle-ci, chargée négativement, augmente le potentiel appliqué sur la couche de gaz entre le verre et le fil, jusqu'à être suffisamment élevée pour initier une décharge glow. L'entretien du plasma est alors promu par l'apport de charges négatives provenant du verre, et de l'arrachement de celles-ci par les particules positives du plasma accélérées par le champ appliqué et qui entrent en collision avec la surface. L'équilibre entre apport de charges négatives par le verre et leur arrachement par des cations du gaz est ce qui permet d'éviter l'écrantage de la décharge gazeuse pourtant attendue dans des conditions de plasma DBD en courant continu [4]. Ces décharges de surface permettent donc de maintenir le flux de courant nécessaire pour augmenter l'épaisseur de la couche polée. Le processus continue jusqu'au moment ou le verre ne peut plus fournir assez de charges négatives et le traitement atteint un état d'équilibre.

Cependant, dans la configuration de poling filaire, les décharges peuvent s'étendre latéralement, et le besoin permanent d'un apport de charge négatives provenant du verre promeut l'étalement de la production du plasma pour extraire des charges en surface plutôt que dans le bulk. Alors qu'à 1500V cet étalement reste contenu et le plasma est dans un régime de glow diffus et homogène, l'augmentation jusqu'à 1800V montre l'apparition de régimes filamentaires moins homogènes, sur une surface beaucoup plus élevée, sans que le courant mesuré ne soit supérieur aux régimes diffus. La densité électronique du plasma est probablement moins élevée pour des tensions de 1800V, signe que le verre atteint une limite d'apport de charges. Cette limite serait la raison de l'apparition de filaments localisés de plasma et de l'instabilité du courant durant le traitement. À 1800V, le plasma se densifie localement sous forme de filaments pour maintenir une densité électronique suffisante à son entretien, ce qui n'est pas nécessaire à 1500V.

4.3.4 Conclusion

Les mesures effectuées sur l'émission du plasma pendant le poling ont mis en avant deux points importants :

— La production de plasma est influencée par la présence d'une barrière diélectrique

sur l'expérience

— Il existe un effet de la tension sur le régime de plasma (diffus ou filamentaire) dont l'origine est la capacité du verre à fournir la quantité de charges nécessaire à l'entretien du plasma.

Pour la suite, les traitements utilisés pour les expériences de caractérisation sont ceux qui entrent dans un régime de glow diffus homogène. Les observations initiales faites sur le comportement du plasma pendant la fonctionnalisation seront complémentaires aux différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser la structure vitreuse de l'échantillon polé.

4.4 Analyse de la fonction électrique du verre polé par microscopie GSH polarisée

La caractérisation des propriétés du matériau polé commence par une analyse de la fonction électrique via une technique de microscopie de génération de second-harmonique polarisée (µ-GSH). Cette méthode permet de sonder l'orientation d'un champ électrique dans un matériau. Dans le cas présent, l'utilisation de cette technique d'analyse est similaire à celle qui en est faite dans le chapitre 3 lors de l'étude de la fonction électrique d'un verre polé avec une micro-grille.

Les échantillons analysés dans cette section correspondent aux trois sous-configurations montrée en figure 4.1. Pour chaque échantillon sont réalisées 4 cartographies avec différentes combinaisons de polarisations qui sont les suivantes : **(XX)**, **(XY)**, **(YX)** et **(YY)**. **Par rapport à l'électrode filaire, l'axe Y est parallèle tandis que l'axe X est perpendiculaire au fil.** L'analyse comparée des cartographies réalisées avec différentes configurations, pour un même échantillon, nous permettra de connaitre la nature du champ inscrit à la surface du verre par le poling thermique. La dimension des cartographies est de 255µm$\times$251µm avec une résolution spatiale de 1µm.

4.4.1 Substrat supérieur en silice vitreuse

Le premier échantillon analysé est le 14-QZ. C'est un poling effectué à 1400V pendant 20 minutes, sous atmosphère contrôlée (N_2 à 6L/min) avec un couvercle en silice vitreuse au dessus de l'échantillon, et dont les résultats sont montrés en figure 4.9. Les cartographies **(XX)** et **(YX)** présentent un signal très localisé au centre le long de l'axe **y** avec des signaux d'intensité moindre mais très homogènes qui longent le signal central. En contraste, les cartographies **(YY)** et **(XY)** présentent une absence de signaux forts. L'analyse des profils moyen selon l'axe **y** fait apparaitre la présence de signaux de second-harmonique sur toutes les cartographies. La zone de contact de l'électrode filaire n'est pas le seul endroit où des signaux sont présents, deux pics d'intensité moyenne sont visibles à gauche et à droite de la zone centrale sur les profils obtenus pour les combinaisons **(XX)** et **(YX)**.

4.4.2 Substrat supérieur en verre sodocalcique

L'échantillon analysé ici est le 15-SL. Le poling a été effectué à 1500V pendant 20 minutes, sous atmosphère contrôlée (N_2 à 6L/min) avec un couvercle en verre soda-lime sodocalcique au dessus de l'échantillon. Les résultats obtenus sont montrés en figure 4.10. Les cartographies **(XX)** et **(YX)** présentent un signal très localisé au centre le long de l'axe **y**. Au contraire, les cartographies **(YY)** et **(XY)** se remarquent par leur quasi absence de signaux, bien qu'une très faible réponse de second harmonique soit perceptible au centre de celles-ci. L'analyse des profils moyen selon l'axe **y** fait apparaitre de façon plus visible les signaux de second-harmonique présent dans chaque cartographie. On constate alors que la zone de contact de l'électrode filaire correspond aux zones actives de l'échantillon. Pour les cartographies **(XX)** et **(YX)**, des pics de faible intensité sont visibles sur les profils à une distance comprise entre 30 et 40µm de l'origine.

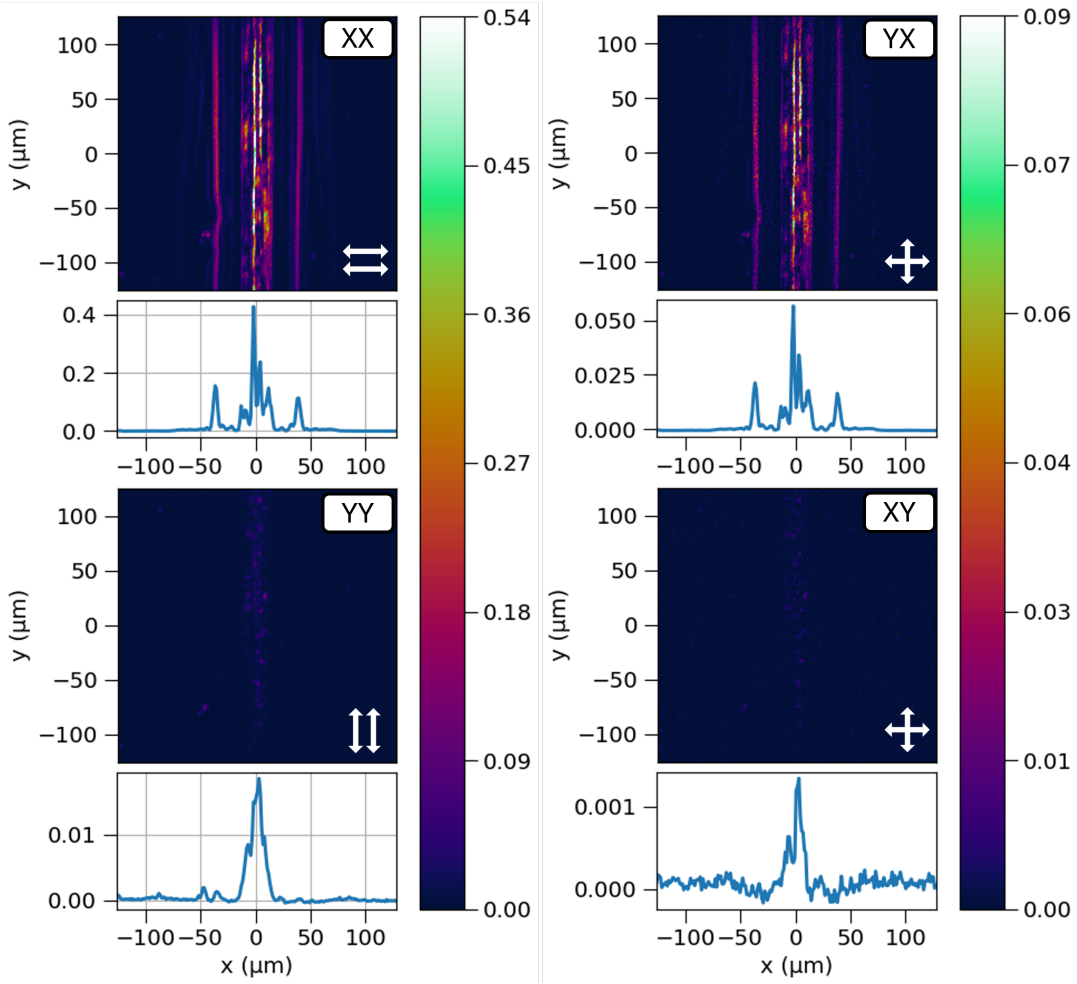


FIGURE 4.9 – Cartographies de la fonction électrique de l'échantillon 14-QZ. La combinaison de polarisation étudiée est indiquée en haut (lettres) et en bas (doubles flèches) à droite de chaque cartographie. L'échelle de couleur est partagée par les combinaisons parallèles, également pour les combinaisons croisées. Le profil moyen selon l'axe **y** est présenté sous chacune des cartographies sans ajustement d'échelle.

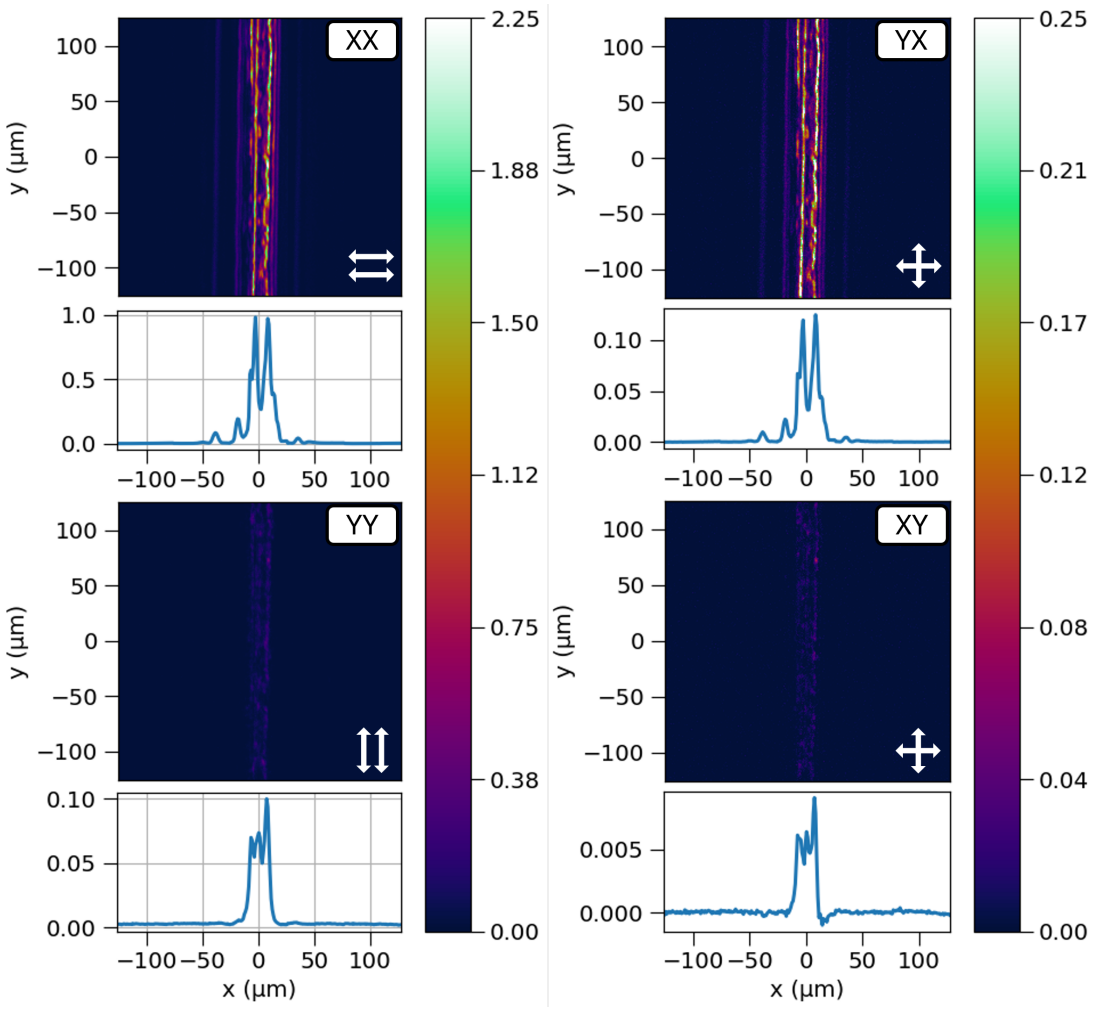


FIGURE 4.10 – Cartographies de la fonction électrique de l'échantillon 15-SL. La combinaison de polarisation étudiée est indiquée en haut (lettres) et en bas (doubles flèches) à droite de chaque cartographie. L'échelle de couleur est partagée par les combinaisons parallèles, également pour les combinaisons croisées. Le profil moyen selon l'axe **y** est présenté sous chacune des cartographies sans ajustement d'échelle.

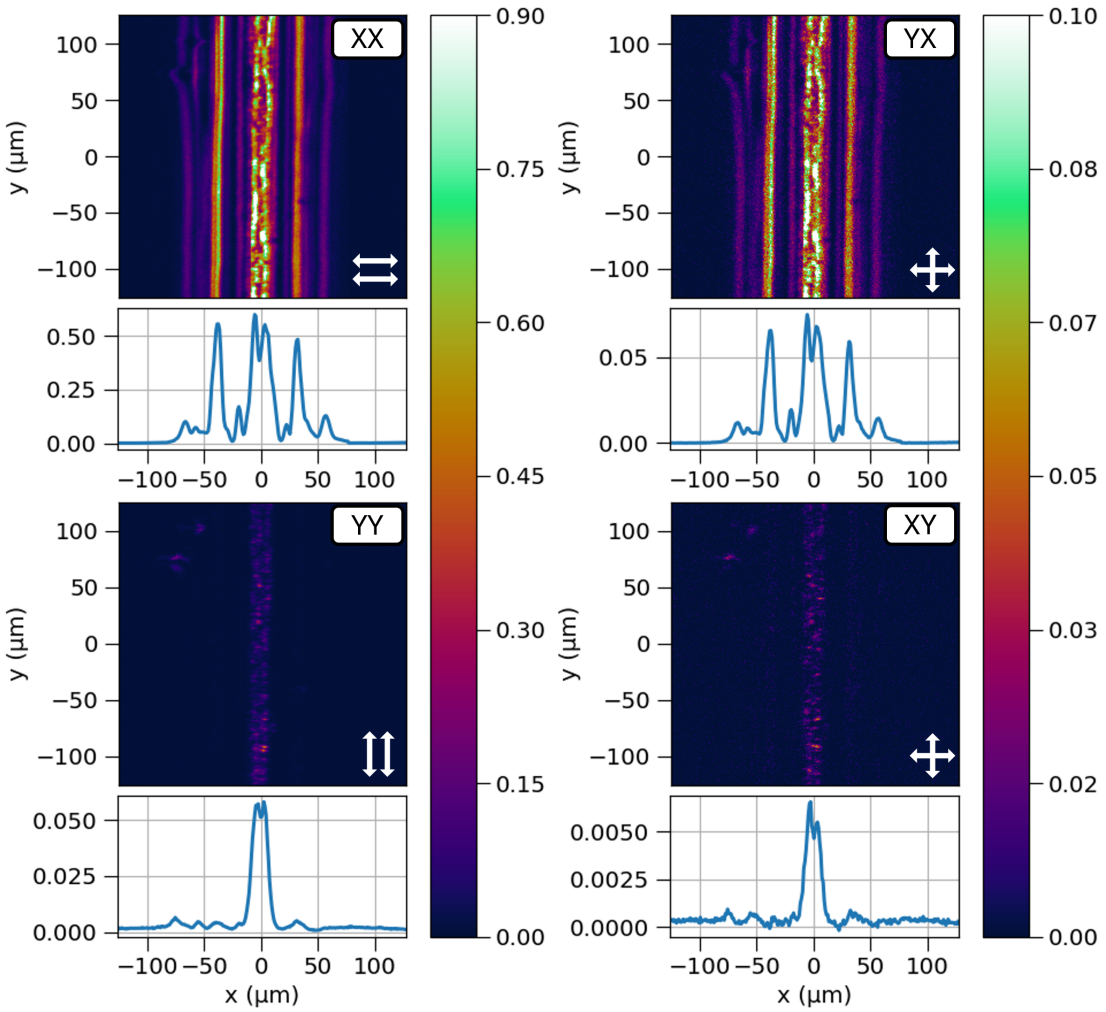


FIGURE 4.11 – Cartographies de la fonction électrique de l'échantillon 15-PC. La combinaison de polarisation étudiée est indiquée en haut (lettres) et en bas (doubles flèches) à droite de chaque cartographie. L'échelle de couleur est partagée par les combinaisons parallèles, également pour les combinaisons croisées. Le profil moyen selon l'axe **y** est présenté sous chacune des cartographies sans ajustement d'échelle.

4.4.3 Pas de substrat supérieur

Le dernier échantillon analysé est le 15-PC. C'est un poling effectué à 1500V pendant 20 minutes, sous atmosphère contrôlée (N_2 à 6L/min) sans couvercle au dessus de l'échantillon, et dont les résultats sont montrés en figure 4.11. Les cartographies **(XX)** et **(YX)** présentent un signal très localisé au centre le long de l'axe **y** et, à la différence des deux échantillons précédent, des signaux d'intensité égale et très homogènes de part et d'autre du signal central. Les cartographies **(YY)** et **(XY)** présentent une quasi-absence de signal avec une très faible émission visible dans une zone proche de l'origine 0 en **x**. L'analyse des profils moyen selon l'axe **y** mets en évidence la présence de signaux de second-harmonique sur toutes les cartographies. Comme pour l'échantillon 14-QZ, la zone de contact de l'électrode filaire n'est pas le seul endroit actif de l'échantillon. Des pics d'intensité forte sont visibles sur les profils des combinaisons **(XX)** et **(YX)**, à une distance comprise entre 30 et 40µm de l'origine. Sur ces mêmes profils, des pics de faible intensité sont visibles à envi-

ron 60µm de l'origine. Sur les profils **(YY)** et **(XY)** seule la zone centrale, où l'anode est en contact avec le verre, est active.

4.4.4 Interprétation des résultats

Des tendances générales pour tout les échantillons émergent en comparant les cartographies entre elles. Tout d'abord, la réponse non-linéaire du matériau polé est très dépendante de la polarisation du laser sonde. Également, ces résultats montrent une forte différence d'intensité entre les combinaisons de polarisation parallèles **(XX)** et **(YY)**, ainsi que croisées **(YX)** et **(XY)**. Ces commentaires sont valables pour les trois échantillons présentés.

La première interprétation apparait en comparant les cartographies effectuées pour une polarisation d'analyse **X** avec celles réalisées en **Y**. Les premières nommées (analyse en **X**) présentent un signal fort et très structuré sur tout les échantillons, tandis que celles dont l'analyse est effectuée en **Y** ne présentent pas ou peu de signal. Ce constat est particulièrement vrai pour les combinaisons de polarisation parallèle des échantillons 14-QZ et 15-PC : Le signal sous forme de bande homogène suivant **y**, à une distance comprise entre 30µm et 70µm de l'origine et symétrique par rapport à celle-ci, disparait lors de la mesure en **(YY)**. Les signaux présents au centre, à la zone de contact de l'anode filaire, sont également très fortement atténués entre l'analyse **X** et **Y**.

L'interprétation se poursuit en comparant cette fois ci directement les paires de combinaisons parallèles et croisées (**XX** comparé à **YX**) et (**YY**comparé à **XY**). Ici, les zones d'émissions de second-harmonique sont similaires mais l'intensité n'est pas la même. Cette correspondance spatiale nous permet cependant d'évaluer le ratio de polarisation $\rho_{pol} = I_{XX}/I_{YX}$ et I_{YY}/I_{XY}. Ce ratio est mis en avant par les échelles d'intensité présentées sur chacune des figures 4.9, 4.10 et 4.11. En effet, pour chaque échantillon, les deux paires de combinaisons de polarisation sont représentées avec une échelle présentant un facteur 9. Cette valeur de 9 pour le ratio de polarisation est typique d'un effet électro-optique EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic generation) [5]. Ces observations en polarisation croisées mettent en évidence l'existence du lien entre les composantes du tenseur de susceptibilité qui sont les suivantes $\chi^{(2)}_{x;xx} = 3\chi^{(2)}_{x;yy}$ et $\chi^{(2)}_{y;yy} = 3\chi^{(2)}_{y;xx}$, et qui sont des marqueurs de l'origine électro-optique du signal de second harmonique dû à la perte de centrosymétrie du matériau polé.

Concernant l'effet des différentes configurations du poling sur la fonction électrique, certains signaux de second-harmonique sont présents dans tout les traitements effectués, mais certaines différences sont également visibles. La zone centrale entre plus et moins 10µm autour de l'origine, qui correspond au contact entre l'anode filaire et la surface vitreuse, apparait comme très polarisée et orientée suivant la direction **x** pour les trois échantillons analysés. Ici, l'influence de la nature du couvercle ne semble pas être fondamentale, même si l'aspect de cette zone est différent entre l'échantillon 15-SL, qui présente deux longues et fines lignes verticales de second-harmonique, et l'échantillon 15-PC où cette zone est plus diffuse et moins nette. L'échantillon 14-QZ, avec une barrière en silice vitreuse, ap-

parait comme un intermédiaire entre les deux traitement évoqués précédemment. La réelle différence dans la fonction électrique des trois traitements réside dans l'apparition d'un signal secondaire à moyenne distance (globalement entre 30µm et 70µm de l'origine) de part et d'autre de la zone de contact entre l'anode et la surface du verre pour les échantillons 14-QZ et 15-PC. Ce signal est homogène, parallèle à l'axe **y**, complètement polarisé suivant **x** et quasi-symétrique autour de l'origine. Pour les deux échantillons 14-QZ et 15-PC, il faut noter que les zones d'apparition de ce signal ne sont pas en contact avec le fil de poling. A ce stade, la seule hypothèse qui peut être posée est que le couvercle utilisé pendant le poling a un effet sur la structuration de la fonction électrique.

En conclusion de cette section, nous pouvons dire que la nouvelle configuration de poling filaire à eu l'effet voulu sur la fonction électrique du verre, car le signal obtenu est structuré dans le plan. L'analyse des résultats montre que les signaux de second-harmonique ont bien une origine électro-optique, prouvant qu'un champ électrique planaire est inscrit en surface de l'échantillon. Des différences entre les configuration de poling apparaissent et nécessitent des analyses plus poussées pour comprendre l'origine des différences de structuration. La prochaine section, dédiée à l'étude en spectroscopie Raman des verres polés, vise à amener des explications sur les différences observées.

4.5 Analyse de la structure du verre par micro-spectroscopie Raman

Les expériences réalisées dans ce chapitre ont pour objectif de récolter de nouvelles informations quand à l'origine du champ électrique, de son orientation et de l'impact du plasma sur la structure et le potentiel de surface du verre. Jusqu'à présent, l'analyse des différents échantillons s'est concentrée sur les évènement observables durant le traitement de poling et sur l'étude de la fonction électrique de surface des échantillons polés. Dans cette section seront montré les résultats obtenus en micro-spectroscopie Raman sur trois échantillons polés dans différentes configurations. La spectroscopie Raman, comme présenté dans le chapitre 2, est un outil qui permet de sonder les niveaux vibrationnels d'énergie des liaisons inter-atomiques, et donc de sonder la structure atomique d'un échantillon. Afin de mieux répondre à l'objectif fixé, l'outil qu'est la spectroscopie Raman devrait nous permettre de mieux comprendre la structure du verre en surface après qu'il soit polé, et l'impact que cette nouvelle structure à sur l'apparition de la fonction électrique de surface.

4.5.1 Spectre Raman d'un verre silicate sodocalcique : Effet du poling

Cette section préliminaire sert à expliquer et définir les attributions des différents modes de vibrations présent dans le verre soda-lime en fonction de la force du traitement de poling appliqué à l'échantillon. La figure 4.12 montre trois spectres du même verre silicate sodocalcique. Un spectre provient du verre "neutre", les deux autres proviennent du verre polé soumis à différentes conditions de poling. La déplétion en cations de la surface du verre induite par le traitement de poling fait que la composition vitreuse observée varie. Les bandes qui seront analysées sont numérotées de **(1)** à **(3)** et sont les suivantes :

- **(1)** [850-1200]cm^{-1}
- **(2)** [500-650]cm^{-1}
- **(3)** [350-500]cm^{-1}

La principale bande du spectre **(1)**, définie sur l'intervalle [850-1200]cm^{-1}, est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des tétraèdres formés par les entités Q^n du réseau silicate [6]. Cette bande glisse vers les basses fréquences quand la proportion d'oxygène non-pontant augmente dans le verre, c'est à dire quand la proportion de modificateurs de réseau augmente dans le verre. Pour un verre de silice pure, cette bande diminue très fortement en intensité. Pour le verre soda-lime, cette bande décrit principalement des entités Q^3. La région des basses fréquences (inférieures à 700cm^{-1}) est divisée en deux bandes, **(2)** et **(3)** qui se recouvrent en grande partie. La bande **(2)**, définie sur [500-650]cm^{-1}, est attribuée aux modes de déformations couplées des vibrations collectives du réseau silicate (élongations des ponts siloxanes Si-O-Si) et est systématiquement corrélée à la présence d'ions dans la matrice. En effet, cette bande n'apparait pas dans un verre de silice pure, et représente donc un marqueur de la présence d'ions dans le réseau [7]. Finalement, la bande **(3)**, définie sur [350-500]cm^{-1}, est attribuée, comme la bande **(2)**, aux vibrations collectives du réseau silicate dans un mode mixte de flexion et d'élongation des liaisons entre silicium

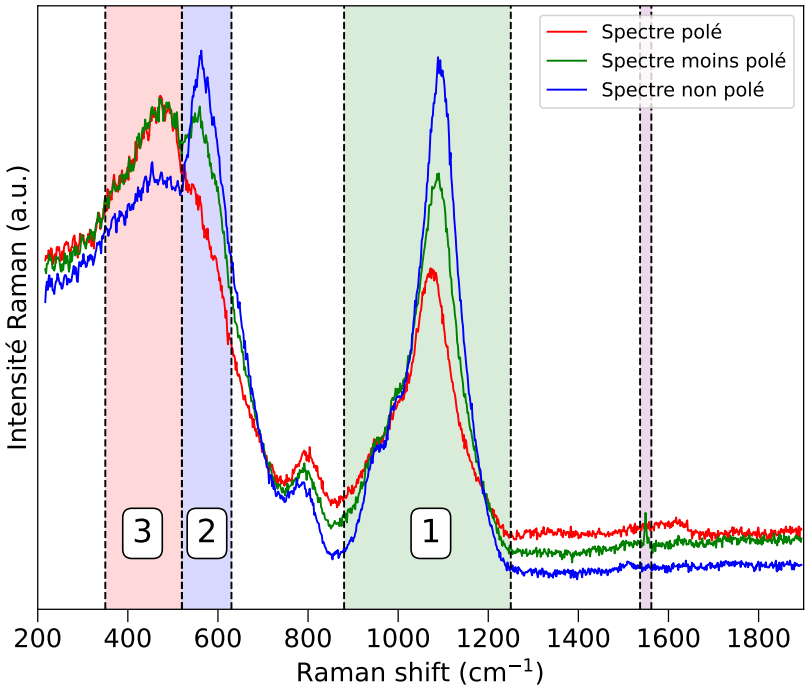


FIGURE 4.12 – Spectre Raman ($\lambda = 532$nm) d'un verre silicate sodocalcique, également appelé soda-lime. Les 3 bandes d'intérêt, notées **(1)**$[850 - 1200]cm^{-1}$, **(2)**$[500 - 650]cm^{-1}$ et **(3)**$[350 - 500]cm^{-1}$ sont mises en avant par différentes zones de couleur.

et oxygène. Les bandes basses fréquences **(2)** et **(3)** décrivent les mêmes modes de vibrations couplées du réseau silicate, l'une étant caractéristique de la présence de modificateurs de réseau, quand l'autre est un marqueur des verres de silice pure.

En analysant les spectres montrés dans la figure 4.12, l'évolution typique de la réponse d'un verre polé est observable. Tout d'abord, le spectre du verre non polé, tracé en bleu, montre les trois bandes définies précédemment. La bande **(1)** associée aux élongations symétriques des entités Q^3 est intense et le maximum centré autour d'une valeur de 1100cm^{-1}. Dans les basses fréquences, la bande **(2)** des vibrations collectives du réseau silicate en présence de modificateurs de réseau est d'intensité égale à la bande **(1)**, tandis que la bande **(3)** est d'une intensité moins élevée que les deux autres. La forte intensité des bandes **(1)** et **(2)** en comparaison de la bande **(3)** indique clairement la présence de cations modificateurs dans la matrice vitreuse, avec un réseau vitreux assez dépolymérisé. En comparaison, le tracé vert, qui correspond à un spectre du même verre après un poling montre une diminution de l'intensité des deux bandes **(1)** et **(2)** par rapport à la bande **(3)**. L'existence de ces deux bandes étant associée à la présence de cations modificateurs, leur diminution indique un dépeuplement de la surface du verre. De la même manière, l'augmentation relative de la bande **(3)** est le signe d'une polymérisation du réseau vitreux et d'une diminution de la quantité d'oxygènes non-pontants. Finalement, le tracé rouge montre des caractéristiques d'un verre polé "plus fortement" que le spectre vert. La bande **(1)** est très diminuée, tandis que la **(2)** se fond comme un épaulement de la bande **(3)**, dont l'intensité relative est maintenant largement supérieure aux deux autres bandes. La dimi-

nution très forte des deux bandes **(1)** et **(2)** couplée à l'augmentation très élevée de la **(3)** indique un départ des ions modificateurs et une polymérisation du réseau vitreux avec la perte d'oxygène non pontants.

Il est intéressant de noter la présence d'oxygène moléculaire O_2, avec un pic peu intense à 1550cm^{-1} dans le spectre tracé en vert. Cette molécule n'est détectée que pour des conditions de poling en anode bloquante, ce qui empêche l'injection d'espèces protonées dans la matrice du verre. Le mécanisme de compensation en conditions d'anode bloquante est un déplacement des charges négatives portées par les oxygènes non pontants vers l'anode, dont un marqueur est la présence de cette molécule. Deux mécanismes sont proposés dans la littérature pour la formation de cette molécule : Le premier est que le déplacement de charges négatives se fait (entre autres) par le relâchement d'anions O^{2-} dans la matrice vitreuse [8, 9]. Par la suite, la recombinaison de deux anions en une molécule neutre O_2 entraine le relâchement de quatre électrons vers l'anode, suivant l'équation suivante :

$$\begin{aligned} Q^3 + Na^+ &\longrightarrow Q^4 + \frac{1}{2}O^{2-} + Na^+ \\ 4\ \frac{1}{2}O^{2-} &\longrightarrow O_2 + 4\,e^- \end{aligned}$$

Le second mécanisme proposé se base sur la recombinaison de deux oxygènes non pontants radicalaires, formés à la suite d'une conduction électronique initiale. Ensuite, la formation d'une liaison Si−O−SI conduit à la libération d'un atome d'oxygène neutre. La réaction de deux atomes d'oxygène neutres produit alors de l'oxygène moléculaire [10]. Les réaction sont les suivantes :

$$\begin{aligned} 2\ \equiv Si-O^- &\longrightarrow 2\ \equiv Si-O^\bullet + 2\,e^- \\ 2\ \equiv Si-O^\bullet &\longrightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + O \\ O + O &\longrightarrow O_2 \end{aligned}$$

La différence fondamentale que soulèvent ces deux mécanismes est celle de la conductivité anionique. Dans le premier cas, les anions O^{2-} sont dissociés du réseau vitreux et peuvent se diffuser vers la surface du verre, formant une conduction anionique en plus de la conduction électronique subséquente à leur recombinaison. Le deuxième mécanisme suppose que le courant électrique du poling est d'origine purement électronique, puisque les oxygènes libérés avant recombinaison ne sont pas chargés.

Finalement, la différence intéressante entre un spectre polé (tracé rouge) et un spectre "moins polé" (tracé vert) n'est pas dans la quantité de cations qui ont quitté la surface, car il est connu que la couche polée est totalement dépeuplée [1, 3, 11], mais dans l'épaisseur de cette dernière. La technique utilisée ici, la micro-spectroscopie Raman, permet de sonder la surface sur une certaine épaisseur, qui est la même pour les deux spectres. Comme la couche polée est généralement assez mince, de l'ordre du micromètre, celle-ci est en-

tièrement sondée par le laser et une partie du bulk du verre avec. Le bulk en lui même présenterait les caractéristiques du verre neutre, en conséquence, l'observation de spectres "plus ou moins polé" indique avant tout une variation de l'épaisseur de la couche polée totalement dépeuplée en cations, avec une composante plus ou moins prononcée du bulk du verre dedans.

4.5.2 Méthodologie de l'analyse

Les trois bandes définies dans la section précédente vont servir à construire une méthodologie pour analyser la structure de la surface du verre après le poling thermique.

Pour chaque échantillon, trois cartographies sont réalisées. La première est une cartographie de la bande **(1)**, pour suivre l'évolution des entités Q^3 dans la zone polée. La deuxième cartographie est celle du ratio des bandes **(3)/(2)**, en comparant les vibrations de réseau silicate avec et sans ions, cela permet de visualiser le degré de polymérisation du réseau. Cette cartographie est complémentaire de la première car la bande **(1)**, bien que liée aux entités Q^3, n'est pas forcément indicatrice du degré de polymérisation du réseau [12]. Finalement, une troisième cartographie sera effectuée sur le pic à 1550cm^{-1} correspondant à l'élongation symétrique de l'oxygène moléculaire. Cette cartographie représente un bon indicateur sur la nature de la réactivité du matériau, et de l'interaction de la surface avec l'environnement pendant le traitement. L'analyse Raman est effectuée sur trois échantillons, correspondant aux trois configurations de poling filaire évoquées en introduction.

4.5.3 Substrat supérieur en silice vitreuse

Le premier échantillon analysé est le 15-QZ. Le poling est réalisé à 1500V pendant 20 minutes avec un couvercle en silice vitreuse. Les résultats obtenus sont montrés en 4.13. Le graphique **(a)** montre l'évolution des spectres en fonction de la position en **x**. Dans la zone basse fréquence, on observe des fortes variations de la bande à 600cm^{-1} autour de l'origine, alors que la bande à 450cm^{-1} présente des variations modérées. A plus haute fréquence, la bande Q^3 change en intensité autour de la zone de contact entre l'anode et l'échantillon, avec une diminution marquée et un décalage vers les plus basses fréquences. Enfin, le pic O_2 à 1550cm^{-1} est très faible proche de l'origine, puis augmente à mesure que l'on s'en éloigne. La cartographie **(b)** des Q^3 montre des variations abruptes sous la zone de contact et à proximité immédiate. En partant de l'origine vers les coordonnées positives, l'intensité des Q^3 augmente très rapidement, avant d'atteindre un court plateau, puis diminue à nouveau pour passer par un minima avant de remonter progressivement en s'éloignant de l'origine, atteignant des valeurs d'intensités plus élevées qu'en coordonnée 0. La cartographie **(c)**, sur le ratio des bandes liées aux modes mixtes, suit une tendance inverse à celle des Q^3. La zone sous le fil présente un forte intensité, qui diminue abruptement en se décalant vers les coordonnées positives, avant d'augmenter fortement pour atteindre un second maximum, puis diminuer progressivement avec la distance, pour atteindre des valeurs inférieures à la zone de contact. La dernière cartographie **(d)** présente l'oxygène moléculaire. L'intensité est minimale dans la zone de contact entre le fil et l'échantillon, augmente fortement à proximité immédiate pour atteindre un petit plateau avant de suivre

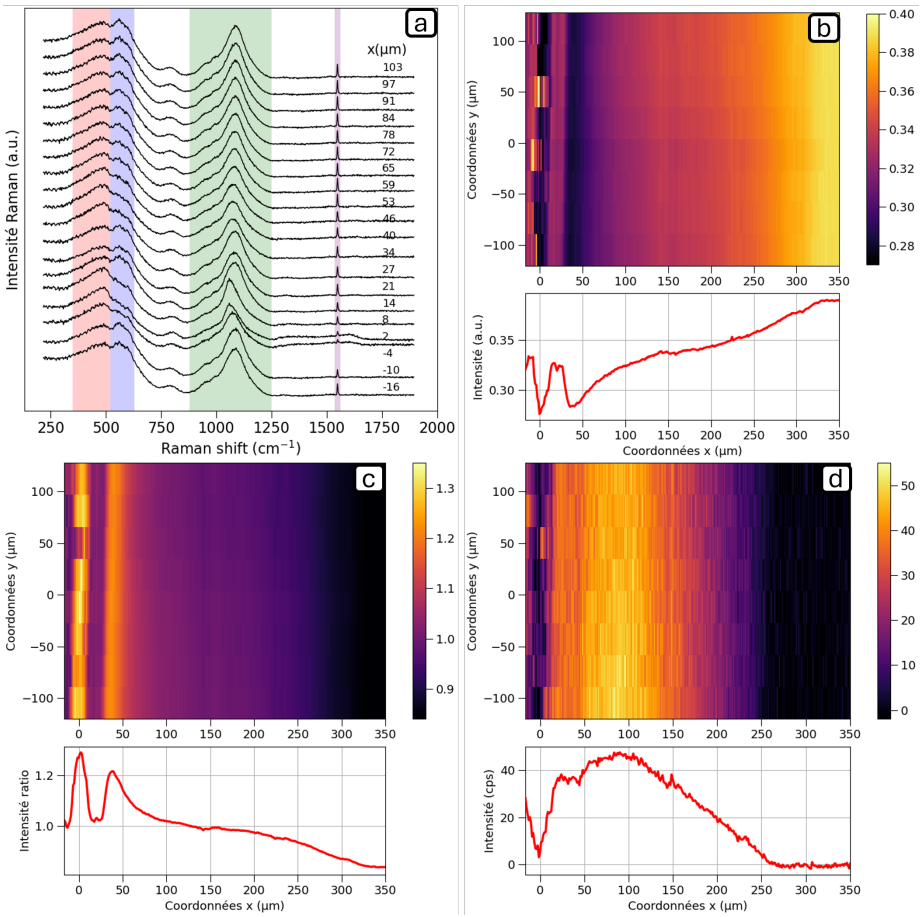


FIGURE 4.13 – Spectres et cartographies Raman de l'échantillon 15-QZ. L'origine 0 en **x** correspond à la zone de contact entre le verre et l'anode filaire ; **(a)** Balayage suivant la direction **x** des spectres Raman mesurés en surface. Les différentes bandes et pic étudiés sont surlignés en couleur. La coordonnée **x** associée est indiqué à droite du spectre ; **(b)** Cartographie des Q^3 ; **(c)** Cartographie du ratio **(3)**/**(2)** ; **(d)** Cartographie de l'oxygène moléculaire

une trajectoire de parabole passant par un maximum, et de décroitre de façon linéaire pour atteindre une valeur constante à grande distance de l'origine.

4.5.4 Substrat supérieur en verre sodocalcique

Le deuxième échantillon analysé est le 15-SL. Le poling est réalisé à 1500V pendant 20 minutes avec un couvercle en verre soda-lime. Les résultats obtenus sont montrés en figure 4.14. Le graphique **(a)** montre l'évolution des spectres en fonction de la position en **x**. Dans la zone basse fréquence, on observe des fortes variations de la bande à 600cm^{-1} autour de l'origine, alors que la bande à 450cm^{-1} apparait stable. A plus haute fréquence, la bande Q^3 évolue également autour de la zone de contact entre l'anode et la surface, avec une diminution marquée et un décalage vers les plus basses fréquences. Finalement, le pic O_2 à 1550cm^{-1} apparait sur la quasi-totalité des spectres montrés. La cartographie **(b)** des Q^3 montre des fortes variations sous la zone de contact et à proximité immédiate. En partant de l'origine vers les coordonnées positives, l'intensité des Q^3 augmente très rapidement, avant d'atteindre un plateau, puis diminue à nouveau avant de remonter et

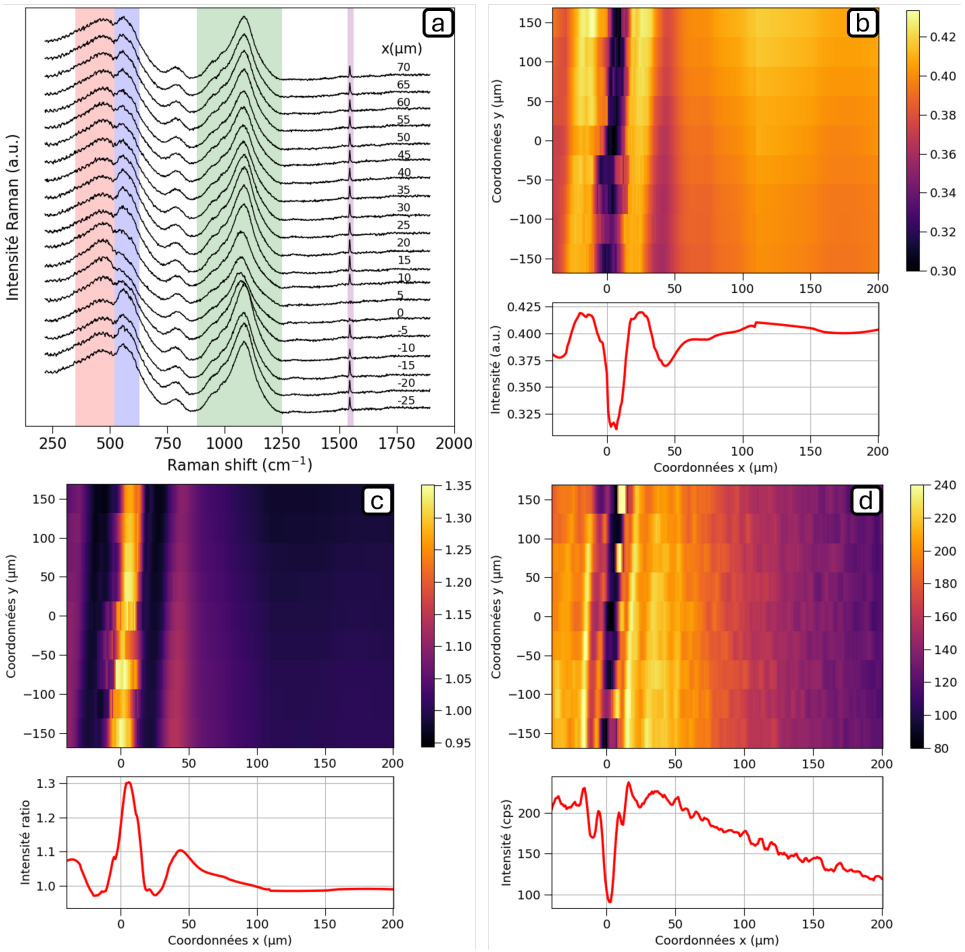


FIGURE 4.14 – Spectres et cartographies Raman de l'échantillon 15-SL. L'origine 0 en **x** correspond à la zone de contact entre le verre et l'anode filaire ; **(a)** Balayage suivant la direction **x** des spectres Raman mesurés en surface. Les différentes bandes et pic étudiés sont surlignés en couleur. La coordonnée **x** associée est indiqué à droite du spectre ; **(b)** Cartographie des Q^3 ; **(c)** Cartographie du ratio **(3)**/**(2)** ; **(d)** Cartographie de l'oxygène moléculaire

de se stabiliser à des valeurs proche du premier plateau. La cartographie **(c)**, qui présente le ratio des bandes liées aux modes mixtes, suit une tendance inverse à celle des Q^3. La zone sous le fil présente un forte intensité, qui diminue abruptement en se décalant vers les coordonnées positives, avant d'augmenter modérément puis de diminuer à nouveau pour atteindre un plateau. Finalement, la cartographie **(d)** nous permet de visualiser l'oxygène moléculaire. L'intensité est minimale dans la zone de contact entre le fil et l'échantillon, augmente rapidement à proximité de cette zone pour atteindre un petit plateau avant de diminuer progressivement à distance de l'origine.

4.5.5 Pas de substrat supérieur

Le troisième et dernier échantillon analysé est le 15-PC. Le poling est réalisé à 1500V pendant 20 minutes sans couvercle. Les résultats obtenus sont montrés en 4.15. Les trois graphiques **(a)**, **(b)**, et **(c)** présentent les mêmes variations et tendances que pour l'échantillon 15-QZ (poling avec couvercle en silice vitreuse). Une seule différence est notable pour

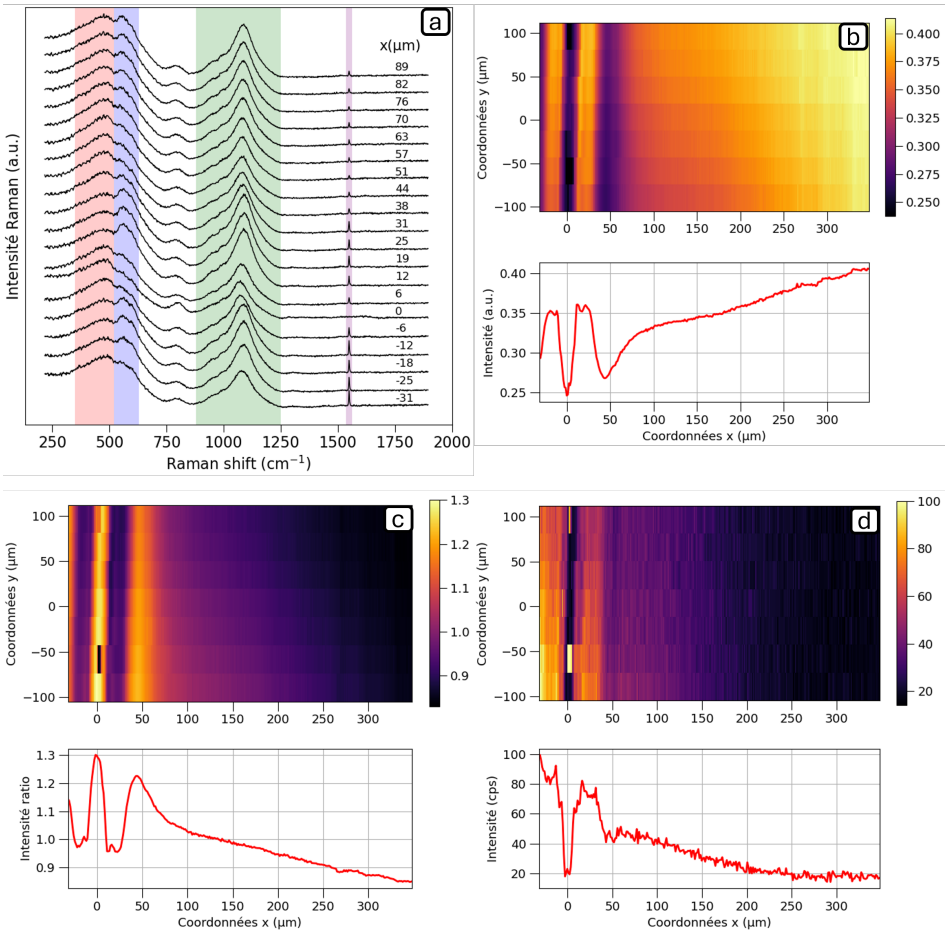


FIGURE 4.15 – Spectres et cartographies Raman de l'échantillon 15-PC. L'origine 0 en **x** correspond à la zone de contact entre le verre et l'anode filaire ; **(a)** Balayage suivant la direction **x** des spectres Raman mesurés en surface. Les différentes bandes et pic étudiés sont surlignés en couleur. La coordonnée **x** associée est indiqué à droite du spectre ; **(b)** Cartographie des Q^3 ; **(c)** Cartographie du ratio **(3)**/**(2)** ; **(d)** Cartographie de l'oxygène moléculaire

les cartographies **(b)** et **(c)**, l'amplitude des variations de l'intensité proche de l'origine est plus élevée dans le cas de l'échantillon présent, que pour l'échantillon 15-QZ. La cartographie **(d)**, qui présente l'oxygène moléculaire montre une différence plus importante. L'intensité est minimale dans la zone de contact entre le fil et l'échantillon puis augmente très fortement à proximité immédiate pour atteindre un petit plateau, avant de diminuer abruptement vers une valeur intermédiaire. Dès lors le pic diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante.

4.5.6 Interprétation

Les résultats montrent une certaine similarité entre le traitement avec un couvercle en silice vitreuse et sans couvercle (échantillon 15-QZ et 15-PC), tandis que les résultats obtenus lors du traitement avec un couvercle en verre soda-lime (échantillon 15-SL) présentent des divergences notables.

De manière générale, toutes les cartographies Q^3 montrent un minimum là où l'anode

filaire est en contact avec le verre. A proximité immédiate de ce minimum, l'intensité augmente fortement avant de diminuer de nouveau pour augmenter progressivement avec la distance à l'origine. Alors que les cartographies des échantillons 15-QZ (4.13) et 15-PC (4.15) sont très similaires, la cartographie de l'échantillon 15-SL ne montre pas d'augmentation progressive avec la distance à l'anode qui augmente. Cet effet est également visible sur les cartographies du ratio **(3)**/**(2)**, avec une valeur constante, légèrement inférieure à 1, atteinte très rapidement pour le poling 15-SL.

Concernant la structure du verre, les variations observées pointent vers l'analyse suivante : une forte polymérisation est visible directement sous l'anode, mais également à une distance comprise entre 40 et 50µm de celle-ci. Entre ces deux zones de forte polymérisation (i.e. de forte déplétion), un "plateau de dépolymérisation" est visible. Au-delà de 50µm, sauf pour l'échantillon 15-SL, avec la distance à l'anode qui augmente l'échantillon revient vers sa composition initiale visible par l'augmentation progressive de l'intensité des Q^3 notamment. En se rappelant de la différence exprimée entre un spectre polé et un spectre "moins polé" dans la section 4.5.1, les variations d'intensité des profils Q^3 et ratio sont à interpréter comme une variation de l'épaisseur de la couche polée à la surface de l'échantillon.

Parallèlement à cette variation d'épaisseur, les différences dans les mesures de l'échantillon 15-SL sont à mettre en relation avec les observations faites sur le plasma émis pendant le poling. Dans cette configuration de poling, le couvercle (assimilable à un réservoir de charges) interagit avec le milieu et provoque un effet de double cathode partagée avec l'échantillon polé. En conséquence, la structure vitreuse de la surface est impactée d'une manière différente de celle des deux autres échantillons. Il est à noter en particulier que la quantité d'oxygène moléculaire mesurée sur l'échantillon 15-SL, hors considérations sur la distribution spatiale, est 2 fois plus élevée que pour l'échantillon 15-PC et 5 fois plus que l'échantillon 15-QZ.

4.5.7 Conclusion

Les résultats obtenus en spectroscopie Raman sur les différentes configurations de poling filaire donnent des indications sur l'effet du traitement sur l'échantillon vitreux. Au niveau de la zone de contact de l'anode filaire, les effets sont les mêmes pour tout les échantillons : Une forte déplétion ionique directement sous le fil, une couche plus peuplée en ions à proximité immédiate suivie d'une nouvelle forte déplétion. Les différences entre configurations se font sur l'ampleur des variations. De manière générale, il apparait que les modifications structurales mesurées pointent vers une variation d'épaisseur de la couche polée. De plus, en fonction de la nature de la barrière diélectrique utilisée, ces variations d'épaisseurs sont plus ou moins prononcées, avec un maximum de déplétion pour un traitement sans barrière. L'aspect le plus marquant est que le verre se retrouve polé là ou il n'y a pas d'électrode.

4.6 Caractérisation de la composition vitreuse de la zone polée par micro-sonde électronique

La dernière technique d'analyse utilisée est l'EPMA (Electron Probe Micro-Analysis). Cette technique permet d'obtenir l'information sur la composition atomique d'un matériau en un point donné. Dans le cas présent, nous voulons sonder la surface d'un échantillon de verre polé pour déterminer quelle est la déplétion en ions dans la zone polée. L'échantillon analysé est le 15-PC. 250 points sont mesurés suivant une ligne partant de la zone de contact entre le fil et le verre avec une résolution de 2.5µm, pour une distance totale de 500µm. Afin de sonder différentes épaisseurs du matériau plusieurs énergies de faisceau d'électrons sont utilisées allant de 5 à 15 keV.

D'après la formule présentée au chapitre 2, les épaisseurs et largeurs sondées dépendent de l'énergie du faisceau incident et de la densité du matériau. Ces paramètres sont présentés dans la table 4.2. Ainsi les résultats montreront les compositions moyennes sur des épaisseurs allant de 0.45µm à 2.32µm.

Puissance (keV)	Profondeur (µm)	Largeur (µm)
5	0.45	0.34
7.5	0.82	0.63
10	1.26	0.97
12.5	1.77	1.36
15	2.32	1.79

TABLE 4.2 – Profondeur et largeur maximales de la zone sondée par le faisceau d'électrons

Les résultats obtenus sont montrés en figure 4.16. Le graphique **(a)** montre la composition en sodium de la surface polé pour des énergies allant de 5 à 12.5 keV. Pour toutes les épaisseurs sondées, il y a une grande zone dépeuplée en ions jusqu'à environ 400µm de l'origine. A partir de cette distance la concentration en ion remonte. Il est également visible un effet de l'épaisseur sondée car la concentration ionique augmente plus tôt pour des énergies de faisceau plus élevées. Le graphique **(b)** montre la composition en calcium sur la même distance pour des énergies allant de 7.5 à 15 keV. Une forte déplétion en ions est visible à l'origine, puis la concentration augmente brusquement entre 40 et 50µm, formant même un pic pour les courbes à 10, 12.5 et 15 keV. En s'éloignant de l'origine la quantité d'ions augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur stable. Le nombre d'atomes détectés en moyenne augmente avec l'épaisseur sondée. La concentration en magnésium est montré sur le graphique **(c)** pour des énergies allant de 7.5 à 15 keV. Bien que moins prononcée, les courbes suivent la même tendance que pour le calcium, avec un minimum à l'endroit ou se trouvait l'anode de poling suivi d'une augmentation abrupte de la concentration entre 40 et 50µm, une stabilisation et finalement une remontée progressive vers une valeur stable. Enfin, la concentration en oxygène est présenté sur le graphique **(d)**, pour des énergies allant de 5 à 15 keV. La quantité maximale est détectée au niveau de l'origine. La concentration diminue rapidement entre 40 et 50µm avant de se stabiliser jusqu'à une zone

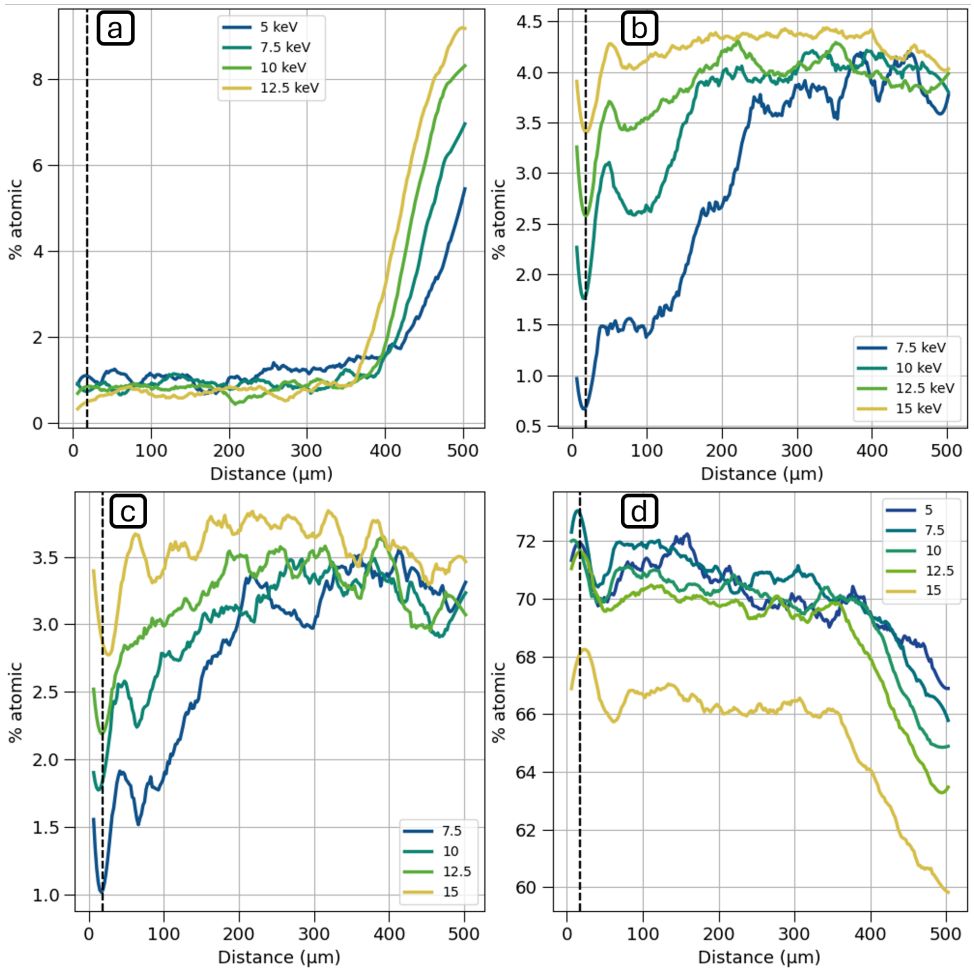


FIGURE 4.16 – Mesures de la composition vitreuse d'un verre polé par anode filaire, résolution de 2.5µm, l'énergie du faisceau d'électrons en keV est indiqué en légende, la ligne pointillé correspond au positionnement de l'anode filaire pendant le traitement de poling thermique. Les éléments mesurés sont les suivants : **(a)** Sodium ; **(b)** Calcium ; **(c)** Magnésium ; **(d)** Oxygène

comprise entre 350µm et 400µm de la zone de contact, où la concentration chute fortement

Interprétation Les courbes montrées dans la figure 4.16 permettent de mieux comprendre la migration des ions dans la zone polée de l'échantillon. La première chose à remarquer est la différence dans la mobilité des trois ions présentés. Le verre polé a une déplétion quasi-totale en ions Na^+ sur une surface large d'au moins 600µm à 12.5keV et la quantité d'ions mesurée reste très basse même pour des couches sondées très épaisses. Au contraire, les ions Ca_2^+ et Mg^+ ne sont présent en faible quantité que au niveau de l'anode filaire et pour les épaisseurs sondées les plus faibles. Cette différence de mobilité des charges positives est connue dans la littérature, et ces résultats viennent confirmer des observations déjà réalisées auparavant sur les même verres. [1, 11, 13, 14]

Les courbes de l'oxygène, montrées en 4.16**(d)** pointent un comportement particulier. Alors que la proportion d'oxygène par rapport aux autres ions semble stable pour des énergies allant jusqu'à 12.5 keV, soit 1.77µm, celle-ci chute fortement à 15 keV. Cette ten-

dance semble indiquer une mobilité de l'oxygène, et un déplacement vers la surface opposé à celui des cations comme mécanisme de compensation pour maintenir la charge globale neutre du verre. Bien que débattue, la mobilité de l'oxygène est mentionné par d'autres équipes [8, 9, 15].

Par rapport à la composition globale du verre et le traitement de poling assisté par plasma, la variation de la quantité d'ions en s'éloignant de la zone de contact anode/verre indique qu'il y'a une variation de l'épaisseur de la couche dépeuplée en ions. Cette observation permet de confirmer les résultats observés avec le Raman, avec des modifications de la structure à des distances très éloignées de l'anode filaire.

En conclusion, ces analyses ont montré que le verre polé subissait des modifications importante sous l'anode de poling mais également en dehors. La mobilité des différents ions de la matrice vitreuse était connue et se confirme ici, avec un sodium très mobile, le calcium et le magnésium plus stable, ainsi qu'un déplacement opposé de l'oxygène. Les variations de mobilité par rapport à la distance à l'anode suggèrent une variation de l'épaisseur de la couche polée. Une discussion plus générale incluant l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à présent dans ce chapitre est menée dans la section suivante.

4.7 Discussion : Corrélation spatiale de l'émission de plasma, de la microscopie GSH polarisée et de la micro-spectroscopie Raman

Jusqu'à présent, l'ensemble des mesures effectuées sur les échantillons ont été discutées individuellement. L'analyse du plasma montre une diffusion qui s'étend loin de l'anode filaire, l'étude en microscopie GSH polarisée montre que la fonction électrique est orientée et possède une structure uni-axiale, la micro-spectroscopie Raman a révélé les modifications très étendues de la structure vitreuse en surface et finalement l'analyse par micro-sonde électronique présente un profil de composition atomique très variable dans la zone polée. Cette section à pour but d'établir une corrélation entre les résultats observés dans les différentes technique afin de répondre à l'objectif établi en introduction, qui est de récolter de nouvelles informations sur l'origine du champ électrique, de son orientation et de l'impact du plasma sur la structure et le potentiel de surface du verre.

4.7.1 Plasma et extension de l'électrode

Les différents profils d'intensité Raman montrés dans les figures 4.14,4.13 et 4.15 et de composition atomique (figure 4.16) sont d'une apparente complexité, mais permettent de mieux comprendre les déplacements de charges en fonction de la distance à l'anode filaire, qui est un point clé dans la compréhension de l'effet du champ dans le plan obtenu sur ces échantillons. Pour amener une description plus poussée de la composition chimique de la couche polée, il est bon de rappeler que la région sub-anodique est formée de couches de déplétion de différentes épaisseurs en fonction de la mobilité de chaque porteur de charges cationique, que sont Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} dans notre cas [1, 11, 13, 14, 16]. Dans le cas d'un traitement de poling similaire (température et tension) mais en utilisant des électrodes homogènes, l'épaisseur de la couche de déplétion mesurée par spectroscopie de masse (SIMS) est de 1.3µm pour les cations Na^+ et de 0.4µm pour les alcalino-terreux Ca^{2+} et Mg^{2+}. Également, pour un traitement de poling sans contact assisté par plasma (anode plane et homogène à une distance de 150µm de l'échantillon), la déplétion en sodium s'étendait sur 0.9µm, celle de calcium et de magnésium sur 0.3µm [1]. Ces variations de l'épaisseur de dépeuplement des différents ions s'expliquent par des vitesses de diffusions des ions différentes dans la matrice vitreuse et donc la création de deux couches de déplétion [16]. Ceci explique le profil de composition spatial qui varie en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons et donc de la profondeur sondée (figure 4.16). Les données obtenues en EPMA montrent que la surface de l'échantillon 15-PC est vidée en cations Na^+ sur une distance d'au moins 500µm de chaque côté de l'anode filaire. Ce n'est qu'à des distances supérieures à 400µm que la variation d'épaisseur de la couche polée est observable. Au contraire, les profils de concentration du calcium et du magnésium, dont l'épaisseur de déplétion attendu est inférieure à 400nm [1], montrent des variations très importantes en fonction de la profondeur sondée, confortant une variation de l'épaisseur de la couche polée avec la distance à l'anode qui augmente. De la même manière, nous avons montré

précédemment que les résultats obtenus en microscopie Raman indiquent une variation d'épaisseur de la couche polée. Ainsi, l'ensemble des résultats pour l'analyse en spectroscopie Raman et en microsonde électronique pointent vers une variation de l'épaisseur de la couche polée, avec une mobilité des ions différentes causant des variations complexes de la couche polée à une distance inférieur à 100µm de l'anode.

De plus, ces résultats ont montré que le verre subit des restructurations à grande distance, bien au-delà du champ d'action de l'anode filaire. Habituellement, l'ampleur des restructurations dans le verre est intense sous l'anode et ne se propage pas au-delà de quelques micromètres de la zone de contact entre l'échantillon et l'anode structurée [17, 18]. Les observations faites en µ-Raman et EPMA sur nos trois échantillons vitreux sont en opposition avec ces résultats.

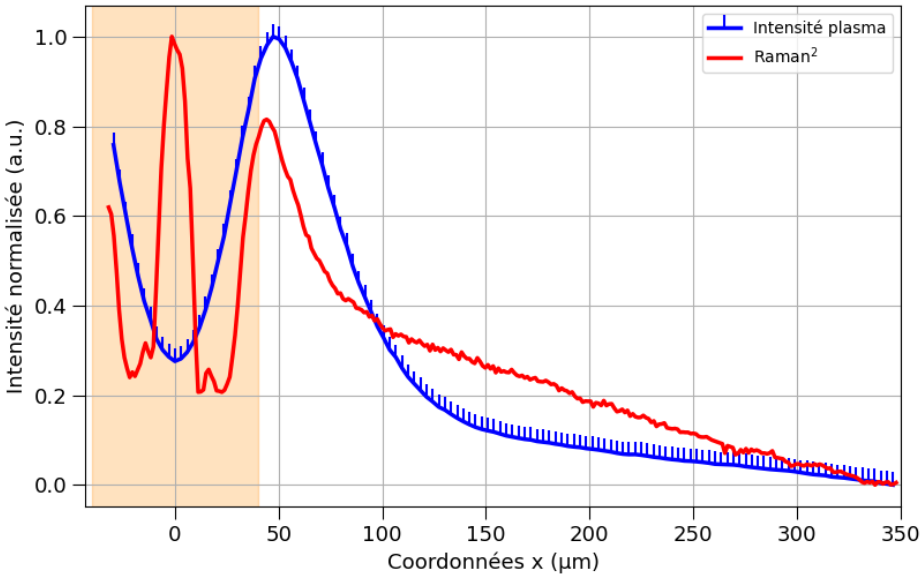


FIGURE 4.17 – Comparaison du profil Raman de la cartographie Q^3 et du profil d'intensité *Imax* du plasma pour l'échantillon 15-PC. La zone orangée correspond au projeté vertical de l'anode filaire, d'un diamètre de 80µm.

Une hypothèse pour expliquer ce phénomène de "poling à distance" est que le plasma produit pendant le processus agit lui même comme une électrode en appliquant un potentiel à la surface du verre, avec pour conséquence une déplétion ionique sur une surface beaucoup plus grande que celle de l'anode uniquement. Pour confirmer cette hypothèse, la figure 4.17 compare le signal Raman du ratio **(3)/(2)** de l'échantillon polé sans couvercle avec le profil d'intensité du plasma pendant le poling de cet échantillon. Sur ce graphique, il apparait que le maximum d'intensité du plasma correspond au second maximum du profil Raman. Autrement dit, l'épaisseur de la couche polée atteint un maximum local là ou le plasma est le plus intense. De plus, les deux pics se trouvent en dehors de la zone orangée correspondant au projeté vertical de l'anode filaire. Cette localisation des deux maximums à environ 50µm de l'origine montre que l'échantillon était soumis à un plasma intense et à subit des restructurations sans qu'il soit en contact avec le métal de l'anode. Au-delà de 100µm de distance latérale, il a été montré que la plasma est dans un régime plus diffus

et diminue progressivement avec la distance. Le profil Raman suit la même tendance et pointe vers des restructurations et une couche polée de plus en plus mince.

Les raisons quand à l'origine de ce phénomène d'extension de l'électrode via plasma sont à chercher dans la nature de ce dernier. D'après l'étude de Chazot et al. [1], l'analyse spectrale du plasma produit pendant le poling thermique sans-contact montre qu'il est similaire aux plasmas froids rencontrés dans les processus de décharge à barrière diélectrique (DBD) ou de décharge corona. A ce titre, il est habituel de produire ce type de plasma en appliquant un courant alternatif, ce qui n'est pas le cas pour des expériences de poling qui utilisent un courant continu. Dans la même étude, le courant produit pendant le processus est également analysé : l'évolution du courant indique qu'une première phase de décharge sombre dans un régime de Townsend a lieu, avant de passer à une décharge glow pendant le reste du processus quand la tension dépasse un certain seuil.

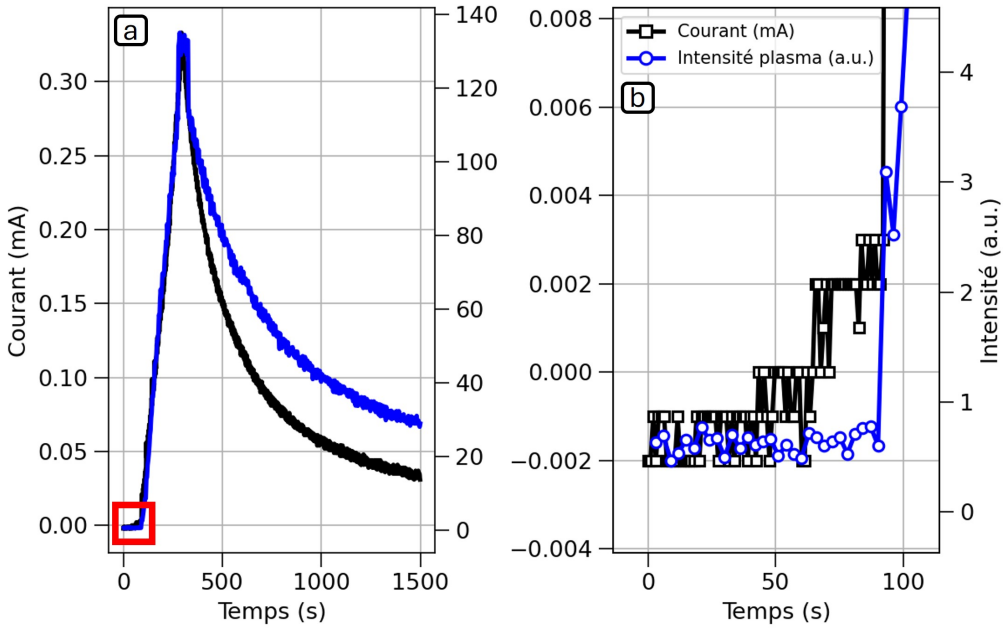


Figure 4.18 – **a)** Courbes de courant et d'intensité lumineuse du plasma émis pendant le poling thermique (échantillon n°4) ; **b)** Zoom sur la première phase du poling, avec l'apparition d'un courant sans émission lumineuse

La figure 4.18 montre les courbes de courant et d'intensité lumineuse durant les 100 premières secondes de l'expérience. Les mêmes caractéristiques du plasma que celles décrites dans l'article sont observables : Un faible courant est produit durant les 90 premières secondes sans émission de plasma (4.18.b), avant d'augmenter abruptement en même temps que l'émission lumineuse démarre. Cette première phase de conduction électronique sans émission est caractéristique d'un régime de décharge sombre. Toutefois, cette affirmation est à nuancer car l'anode est en contact avec le verre, ce qui facilite la circulation des électrons dans le circuit. L'apparition d'un régime de plasma glow à $t > 90s$ plaide en faveur de de la conduction via décharge sombre durant la première phase, car un plasma glow s'initie à partir d'un régime de Townsend.

En conclusion, il est possible de dire que la décharge glow agit comme une extension de l'électrode, permettant de créer une couche polée d'épaisseur micrométrique sur des distances de plusieurs centaines de micromètres. Ce phénomène ouvre de nombreuses possibilités pour la maitrise des propriétés de surfaces vitreuses, comme les propriétés électriques ou optiques, en utilisant localement l'assistance de décharges diélectriques pour contrôler le gradient de poling dans le plan sur des grandes distances.

4.7.2 Structure vitreuse et potentiel de surface

La section précédente à permis d'établir le lien entre les différentes mesures de structures et de composition avec la production de plasma. Ici c'est la relation entre la structure vitreuse, étudiée par micro-spectroscopie Raman, et la fonction électrique mesurée en µ-GSH polarisé qui est discutée.

Une partie de la discussion suivante repose sur le modèle électrostatique de Thamboon et al [19], qui décrit la charge sous la surface d'un verre polé, pendant le traitement et après. Dans le premier cas, la tension appliquée sur le verre est compensée par l'apparition d'un champ électrique à proximité directe de l'anode :

$$E_{int} = \begin{cases} \dfrac{\rho(z_0 - z)}{\epsilon} & \text{pour} \quad 0 \leq z \leq z_0 \\ 0 \quad \text{pour} & z_0 \leq z \leq L \end{cases} \tag{4.1}$$

avec ρ la densité de charges négatives dans la couche polée, z_0 l'épaisseur de la couche polée et ϵ la permittivité diélectrique du verre. Dans ce cas de figure, le champ interne du verre compense le potentiel appliqué sur l'échantillon, de telle sorte que :

$$-\int_0^L E_{int}\ \mathrm{dz} = V_{eff} \tag{4.2}$$

et l'épaisseur de la zone polée s'écrit :

$$z_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon V_{eff}}{\rho}} \tag{4.3}$$

Lien entre profil Raman et potentiel de surface Lors des mesures en micro-spectroscopie Raman, nous considérons la profondeur de pénétration du laser à la surface de l'échantillon vitreux comme constante. La valeur d_0 est estimée à $2\mu m$. Ainsi, nous négligeons les potentielles variations de topologie et d'indice de réfraction dûs au changement de composition du verre. D'après la section précédente, la couche polée d'un verre soda-lime fonctionnalisé dans les mêmes conditions est inférieure à la profondeur de pénétration du laser. Ainsi, nous pouvons estimer que la couche polée est sondée sur son entière épaisseur au cours des caractérisation Raman. Ceci nous permet de faire l'hypothèse que le profil Raman des variations spectrales mesuré $I_{raman} \propto z_0$ pour les deux cartographies Q^3 et ratio **(3)/(2)**. Ainsi, l'équation 4.3 de l'épaisseur de la zone polée permet de faire le lien entre les

cartographies Raman et le potentiel de surface :

$$I_{raman} \propto z_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon V_{eff}}{\rho}} \; ; \quad \text{avec } \rho = \text{cte} \tag{4.4}$$

$$(I_{raman})^2 \propto V_{eff} \tag{4.5}$$

Cette dernière relation indique que le potentiel appliqué en surface pendant le poling, qui est compensé par le champ interne du verre E_{int}, est proportionnel à la variation spectrale mesurée en spectroscopie Raman.

Lien entre fonction électrique et potentiel de surface De manière similaire, nous pouvons établir une relation entre le potentiel de surface et les mesures en microscopie de second harmonique. Dans la section 4.2 de ce chapitre, nous avons caractérisé la fonction électrique du matériau. Les résultats ont montré que l'origine de la réponse non-linéaire du matériau était électro-optique. En effet, un champ électrique interne orienté parallèlement à la surface rend le matériau actif en second-harmonique par la relation suivante :

$$\chi^{(2)}_{XX} = 3\chi^{(3)} E_{int} \tag{4.6}$$

Cette relation établit un lien entre la susceptibilité électrique de second et de troisième ordre par la présence d'un champ interne E_{int} dans le matériau. L'intensité I_{GSH} mesurée en µ-GSH étant proportionnelle au carré du champ optique, nous pouvons écrire :

$$I^{XX}_{GSH} \propto \left(\chi^{(2)}_{XX}\right)^2 \propto E^2_{int} \tag{4.7}$$

Naturellement, le champ interne E_{int} est également assimilable à un potentiel de surface V_{app} dont il est le gradient. En établissant un lien entre l'intensité détectée et le champ électrique interne, nous pouvons donc relier la grandeur mesurable I_{GSH} au potentiel de surface :

$$I^{XX}_{GSH} \propto E^2_{int} = -\left(\frac{\partial V_{eff}}{\partial x}\right)^2 \tag{4.8}$$

Comparaison Raman et µ-GSH Les relations 4.5 et 4.8 établissent le lien entre des mesures spectroscopiques et le champ interne inscrit en poling, liées au potentiel de surface. Dans le cas des mesures en spectroscopie Raman, le champ interne E_{int} peut être décrit par :

$$|E_{int}| \propto \left|-\frac{\partial (I^2_{raman})}{\partial x}\right| \tag{4.9}$$

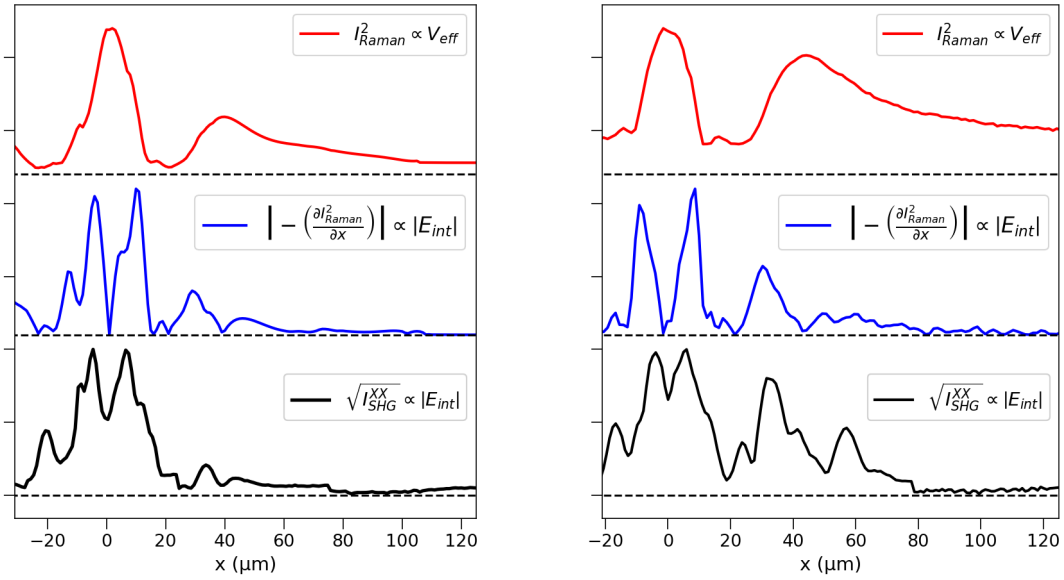


FIGURE 4.19 – Comparaison des profils obtenus pour l'échantillon 15-SL à gauche et 15-PC à droite

Dans le cas des mesures en µ-GSH, le champ interne peut être décrit par :

$$|E_{int}| \propto \sqrt{I^{XX}_{GSH}} \tag{4.10}$$

En établissant ces deux dernières relations, nous pouvons remonter au champ électrique inscrit à partir des mesures réalisées en Raman et en second-harmonique. La figure 4.19 compare les résultats obtenus pour les deux techniques sur des profils d'intensité pour un échantillon polé avec un couvercle en verre soda-lime et un échantillon polé sans couvercle.

Les profils de variation du champ électrique en fonction de la distance à l'anode présentent une assez bonne correspondance pour les deux configurations. En interprétant le signal Raman (ici le ratio **(3)**/**(2)**) comme une mesure de la variation de l'épaisseur de la couche polée, nous pouvons en déduire une réorientation du gradient de potentiel électrique (i.e. du champ électrique) dans le verre. Précisément, les zones de transition entre deux couches polées d'épaisseur différentes sont à l'origine d'un gradient de potentiel horizontal, et donc d'un champ électrique orienté parallèlement à la surface. Pour cette raison, la dérivée du signal Raman en lien avec l'épaisseur z_0 permet de découvrir une correspondance avec le signal de µ-GSH.

Ces résultats permettent de prouver que le signal de second-harmonique, et donc la fonction électrique du verre, a pour origine une variation du potentiel local appliqué sur l'échantillon pendant le poling. En particulier, la forme de ce potentiel est intéressante car elle montre qu'il est fort (relativement) loin de l'anode, alors que l'on pourrait s'attendre à ce qu'il soit strictement décroissant avec la distance, il présente deux maximums, ce qui semble contre-intuitif, mais est en corrélation avec le phénomène d'extension de l'électrode par le plasma décrit dans la section précédente.

Structuration du potentiel de surface et décharge plasma Pour corréler cette analyse électrostatique des résultats de la structure du matériau et de génération de seconde harmonique avec les propriétés de la décharge glow dans la couche de gaz, il convient de rappeler que dans notre configuration, la surface du verre ionique correspond au côté cathodique de la décharge plasma. La surface de la cathode est donc d'un ordre de grandeur de plusieurs centaines de micromètres, tandis que l'anode filaire est environ 10 fois plus petite (80µm). On peut relier ces dimensions au profil spatial de l'émission de plasma montré dans la section 4.3.1. La forte émission près de l'anode est attribuable à une région de luminescence anodique, qui atteint un maximum de chaque côté du fil de l'anode. De l'autre côté de la décharge, la luminescence cathodique est moins intense et couvre la surface du verre la où le traitement de poling thermique est actif. En se rapprochant de l'anode ($x<50$ µm pour un fil de 80 µm de diamètre), la distance anode-cathode est inférieure à la taille naturelle de la plupart des décharges à barrière diélectrique à pression atmosphérique et faible densité de plasma. À ces dimensions, l'épaisseur de la barrière gazeuse est comparable ou inférieure à celles des couches de luminescence cathodiques et anodiques de la décharge de plasma. En se référant aux micro-décharges plasma à barrière diélectrique (DBD), les petites distances entre l'anode et la cathode modifient considérablement les propriétés du plasma. La couche de luminescence cathodique est comprimée, induisant une ionisation dans tout l'épaisseur de gaz et une distribution du champ dans celle-ci imposée par les effets de charge d'espace [20, 21]. Ces modifications locales des propriétés du plasma à proximité de l'anode filaire influencent directement l'effet de polarisation thermique sur la surface de l'échantillon vitreux. **Pour expliquer la diminution du potentiel effectif appliqué sur le verre dans la région proche de l'anode, on peut déduire que la majorité du transfert de charge de la surface polarisée vers l'anode se produit de préférence aux positions où les propriétés du plasma ne sont pas affectées par des contraintes de volume.**

4.7.3 Conclusion du chapitre

La nouvelle configuration de poling filaire a été utilisée dans différentes conditions expérimentales, et l'impact de la fonctionnalisation sur l'échantillon a été évaluée à travers différentes techniques de spectroscopie et de microscopie. Il apparait que les observations initiales sur la production de plasma à la surface du verre peuvent être interprétées comme une extension de l'électrode de poling. La structure du verre et la composition vitreuse sont largement modifiées à des distances très éloignées de l'anode de poling grâce à ce phénomène. Par ailleurs, l'analyse des profils de composition fait apparaitre une différence de mobilité entre les cations lents et les cations rapides, mais surtout une variation de l'épaisseur de la couche polée. De plus, à travers un court développement théorique sur la base du potentiel appliqué au verre pendant le poling, il a été montré que l'origine de la fonction électrique planaire du verre (i.e. du potentiel de surface) tenait pour origine la variation d'épaisseur de la couche polée. Finalement, une discussion sur la formation de micro-plasma dans les zones de petites dimensions entre l'anode filaire et le verre polé explique la forme complexe du potentiel appliqué à la surface de l'échantillon.

Bibliographie

[1] Matthieu Chazot et al. « Enhancement of mechanical properties and chemical durability of Soda-lime silicate glasses treated by DC gas discharges ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 104.1 (2021), p. 157-166. doi : https://doi.org/10.1111/jace.17438.

[2] Alice Goillot et al. « Plasma assisted micro poling of glassy surfaces : a new tool to achieve liquid crystal multi-domain alignments [Invited] ». In : *Optical Materials Express* 12.7 (2022), p. 2462-2473. doi : 10.1364/OME.459498.

[3] Sergey A. Scherbak et al. « Poling of Glasses Using Resistive Barrier Discharge Plasma ». In : *Materials* 15.23 (2022), p. 8620. doi : 10.3390/ma15238620.

[4] F. Massines et al. « Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere ». In : *Plasma Physics and Controlled Fusion* 47.12 (2005), B577. doi : 10.1088/0741-3335/47/12B/S42.

[5] P. G. Kazansky et P. St. J. Russel. « Thermally poled glass : frozen-in electric field or oriented dipoles ? » In : *Optics Communications* 110.5 (1994), p. 611-614. doi : 10.1016/0030-4018(94)90260-7.

[6] Paul McMillan. « Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy ». In : *American Mineralogist* 69.7 (1984), p. 622-644.

[7] Toshiharu Furukawa, Karen E. Fox et William B. White. « Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses ». In : *The Journal of Chemical Physics* 75.7 (1981), p. 3226-3237. doi : 10.1063/1.442472.

[8] G. Guimbretière et al. « Correlation between second-order optical response and structure in thermally poled sodium niobium-germanate glass ». In : *Applied Physics Letters* 97.17 (2010), p. 171103. doi : 10.1063/1.3506501.

[9] Tatiana Cremoux et al. « Trapped Molecular and Ionic Species in Poled Borosilicate Glasses : Toward a Rationalized Description of Thermal Poling in Glasses ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.7 (2014), p. 3716-3723. doi : 10.1021/jp4101015.

[10] Alexey V. Redkov, Vladimir G. Melehin et Andrey A. Lipovskii. « How Does Thermal Poling Produce Interstitial Molecular Oxygen in Silicate Glasses ? » In : *The Journal of Physical Chemistry C* 119.30 (2015), p. 17298-17307. doi : 10.1021/acs.jpcc.5b04513.

[11] A. V. Redkov et al. « Modifications of poled silicate glasses under heat treatment ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 503-504 (2019), p. 279-283. doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.011.

[12] Celia I. Merzbacher et William B. White. « The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 130.1 (1991), p. 18-34. doi : 10.1016/0022-3093(91)90152-V.

[13] Sadatatsu Ikeda et al. « Migration behavior of alkali and alkaline-earth cations in soda-lime silicate glass surface by electrical nanoimprint ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 453 (2016), p. 103-107. doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.030.

[14] Naoki Kubo et al. « Nano-imprinting of surface relief gratings on soda-aluminosilicate and soda-lime silicate glasses ». In : *Optical Materials Express* 7.5 (2017), p. 1438-1445. doi : 10.1364/OME.7.001438.

[15] Marc Dussauze et al. « How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass ? » In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.29 (2010), p. 12754-12759. doi : 10.1021/jp1033905.

[16] M. I. Petrov, Ya. A. Lepen'kin et A. A. Lipovskii. « Polarization of glass containing fast and slow ions ». In : *Journal of Applied Physics* 112.4 (2012), p. 043101. doi : 10.1063/1.4742975.

[17] Antoine Lepicard et al. « Long-lived monolithic micro-optics for multispectral GRIN applications ». In : *Scientific Reports* 8.1 (2018), p. 7388. doi : 10.1038/s41598-018-25481-x.

[18] Gael Poirier et al. « Microscaled design of the linear and non-linear optical properties of tantalum germanate glasses by thermal poling ». In : *Journal of Materials Chemistry C* 10.28 (2022), p. 10310-10319. doi : 10.1039/D2TC01634F.

[19] Prissana Thamboon et Denise M. Krol. « Second-order optical nonlinearities in thermally poled phosphate glasses ». In : *Journal of Applied Physics* 93.1 (2003), p. 32-37. doi : 10.1063/1.1527990.

[20] A. J. Wagner et al. « Experimental study of a planar atmospheric-pressure plasma operating in the microplasma regime ». In : *Physical Review E* 80.6 (2009), p. 065401. doi : 10.1103/PhysRevE.80.065401.

[21] Yimeng Li et al. « Microplasma characteristics of direct-current atmospheric pressure glow discharge in dependence of gap distance and discharge current ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 57.12 (2023), p. 125202. doi : 10.1088/1361-6463/ad15c1.

Chapitre 5

Étude statique et dynamique du comportement d'un cristal liquide au contact du verre polé

5.1 Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons démontré que deux traitements de poling avec des paramètres de taille d'électrode et de tension différents pouvaient amener à une structuration équivalente du potentiel de surface malgré un écart de taille d'un ordre de grandeur. La mise en contact de ces substrats polés avec des cristaux liquides dans des cellules de configuration hybride conduit à la formation de structures d'alignement multi-domaines. L'étude par micro-spectroscopie Raman polarisée de l'orientation des molécules dans ces structures montre des résultats homogènes pour les deux tailles de grilles, prouvant que l'alignement dans les différents domaines d'orientation est conservé malgré la variabilité de taille des structures. Ces résultats sont une preuve de concept importante dans le domaine de l'alignement moléculaire sur surface polée, et soulèvent certaines questions. En particulier, pour que l'alignement soit conservé sur des échelles différentes malgré une modification des paramètres de traitement, des interrogations apparaissent sur la nature de l'interaction entre le cristal liquide et le verre polé. L'augmentation de la tension pour le traitement avec une grille de 340µm a-t-elle pour conséquence d'agrandir les domaines d'alignement, ce qui compenserait l'élargissement du motif en grille de l'électrode ? Quel est le rôle du plasma durant le processus de poling et son interaction avec la matrice vitreuse dans la structuration du potentiel de surface ? Deux axes d'étude ont alors été défini pour répondre à ces interrogations :

— Comprendre l'origine de l'alignement du cristal liquide à la surface du verre à travers une analyse de la fonction électrique et des restructurations du matériau vitreux induites par le processus de poling thermique.

— Estimer la performance d'un substrat polé en termes de qualité d'alignement et de stabilité des molécules en comparaison de substrats usuels.

Alors que le chapitre précédent s'est concentré sur la mise en œuvre d'une méthodologie pour étudier la structure du verre polé, dans ce chapitre final, nous allons tenter de répondre au deuxième objectif fixé, qui est de mesurer la performance d'un substrat polé pour l'alignement de cristaux liquides. Le mot "performance" est très vaste, dans le cas présent il s'agit d'estimer la qualité de l'alignement produit par le cristal liquide en contact avec des substrats polés dans la nouvelles configuration, tant en terme de réponse à un champ électrique extérieur (déformation sous contrainte) qu'en termes de durabilité de l'alignement moléculaire. L'étude est divisée en deux parties, la première concerne l'analyse de l'alignement moléculaire au repos, c'est à dire lorsque les molécules sont soumises uniquement au champ statique du verre polé. Les deux techniques utilisés sont la microscopie en polarisation et la µ-spectroscopie Raman polarisée. La deuxième partie de l'étude concerne le comportement dynamique des molécules, c'est à dire lorsqu'un champ extérieur est appliqué en plus de celui du substrat polé. Le but est de déformer l'alignement moléculaire produit par le substrat polé afin d'observer comment les molécules reviennent dans leur position initiale, et de comparer ces résultats avec ceux obtenus en utilisant des substrats industriels conventionnels. A cet effet, une méthodologie spécifique pour la fabrication des cellules à cristaux liquides a été mise en place. De plus, deux montages de microscopie en polarisation ont été réalisés pour l'occasion, un dans chaque laboratoire de cette thèse. Finalement, nous avons pu réaliser une dernière expérience dite "de cyclage" dans laquelle la durabilité du substrat vis-à-vis des déformations répétées est étudiée.

5.2 Méthodologie(s)

5.2.1 Étude statique

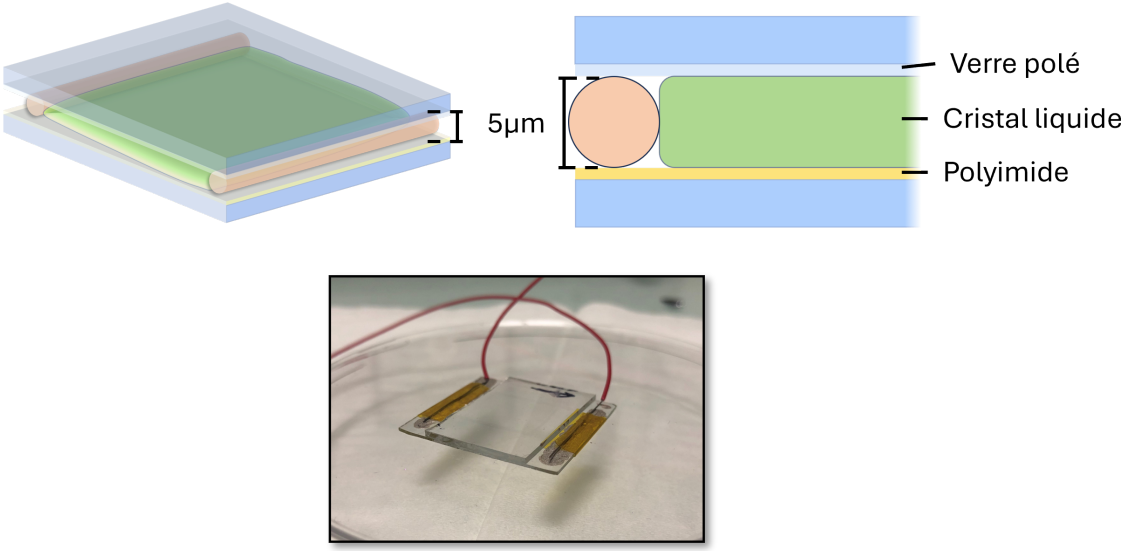


FIGURE 5.1 – Schéma en perspective et en coupe d'une cellule à cristaux liquides statique. En bas, photo d'une cellule dynamique de 2.5cm par 2.5cm afin de montrer les dimensions réelles de l'objet.

La première partie du chapitre se concentre sur l'étude de l'influence des verres polés sur un cristal liquide. Comme dans le chapitre 3, la molécule choisie est le 4-hexyl-

4'-biphenylcarbonitrile, plus communément connue sous le nom de **6-CB**. Pour étudier l'interaction entre un verre polé et le 6-CB, deux expériences sont menées :

— Effet de la tension de poling sur l'alignement du cristal liquide

— Caractérisation de la qualité de l'alignement par µ-spectroscopie Raman

La première expérience est orientée sur l'estimation des paramètres importants durant le poling pour le bon contrôle des cristaux liquides sur la surface polée. La deuxième, plus quantitative, nous permet de comparer l'alignement des molécules entre différentes cellules. En particulier, une étude sur le vieillissement des verres polés et l'effet de ce vieillissement sur l'alignement moléculaire est menée. Les conditions de poling, en dehors de la tension, sont les mêmes pour tout les échantillons : 250°C, rampe de tension 300V/min, 20 minutes à partir de V_{max} et flux de N_2 à 6L/min pour une humidité $< 1\%$. Nous allons maintenant décrire précisément la méthodologie propre à chaque expérience.

Mesure de l'alignement en fonction de la tension Cette première expérience est analogue à celle réalisée dans le chapitre 3 où nous observons l'effet d'une électrode de taille supérieur sur la fonction électrique du verre polé, puis l'interaction de cet échantillon avec des cristaux-liquides. Lors de la comparaison des résultats obtenus pour les deux tailles d'électrodes à une tension de poling différente, notamment via l'analyse en µ-spectroscopie Raman polarisée, une équivalence dans l'orientation et l'alignement des molécules est observée. Ceci amène à se questionner sur la relation entre la portée du traitement et la tension de poling, indépendamment de l'aspect de l'électrode. Autrement dit : sur quelle distance un verre polé peut-il maintenir les cristaux liquides structurés et quelle est l'influence de la tension de poling ?

Afin de répondre à cette question, deux paramètres d'études ont été choisis pour tenter d'évaluer la distance à laquelle un verre polé peut maintenir l'alignement moléculaire :

— La tension de poling : 1000V, 1200V, 1400V, 1600V

— Le couvercle de poling : Verre sodalime, Silice vitreuse, sans couvercle

Pour chaque couvercle de poling filaire, 4 échantillons polés aux différentes tensions sont réalisés, puis utilisés pour confectionner des cellules à cristaux liquides (figure 5.1) à alignement hybride "planaire-homéotrope" selon le protocole expliqué dans le chapitre méthodologie. Le substrat opposé à l'échantillon de verre polé est recouvert d'une couche mince de polyimide homéotrope. Cette configuration d'alignement est choisie car pour une rotation de l'échantillon entre polariseurs croisés elle permet d'observer seulement l'effet du substrat polé sur l'orientation des molécules. Par la suite, ces échantillons sont observés en lumière blanche par microscopie en polarisation dans une configuration de polariseurs croisée.

Au total, 12 échantillons seront polés pour cette expérience, chaque sous-configuration de poling sera étudiée pour les 4 tensions définies auparavant. Ces échantillons de verre polés seront utilisés pour concevoir des cellules à cristaux-liquides hybrides puis analysés en microscopie optique en polarisation.

Caractérisation de la qualité de l'alignement par micro-spectroscopie Raman Deux analyses sont effectuées par cette méthode. La première, sur une cellule hybride planaire-homéotrope réalisée avec un verre soda-lime polé par anode filaire à 1500V avec un couvercle en silice vitreuse. Une première série d'images en polarisation est effectuée afin de s'assurer que la cellule est bien conçue. L'échantillon est ensuite placé sous l'objectif Raman et 4 mesures sont effectuées pour les différentes combinaisons de polarisation **HH**, **VV**, **VH**, **HV**. Le pic des C≡N à $2230cm^{-1}$ est étudié pour déterminer l'orientation des molécules. Finalement, les données mesurées sont injectées dans le modèle d'orientation afin de calculer les distributions. Les mesures ont été réalisées à J+1. Cette analyse est une mesure de la qualité de l'alignement des molécules dans une cellule idéale n'ayant pas vieilli.

Dans un deuxième temps, nous procédons à une étude du vieillissement des cellules par un suivi temporel de l'alignement moléculaire au contact des verres polés. Pour les besoins de cette étude, 4 échantillons de verre soda-lime ont été polés dans la configuration avec couvercle en silice vitreuse à des tensions de 1000V, 1200V, 1400V et 1600V. Ces échantillons ont ensuite été stockés à température et pression ambiante pendant 4 semaines, puis ont été utilisés pour concevoir des cellules hybrides planaire-homéotrope. Les cellules créées ont de nouveau été stockées dans les mêmes conditions durant 4 semaines. A la suite de ce processus de vieillissement, les cellules ont été observées par microscopie en polarisation, puis sondée par µ-spectroscopie Raman polarisée pour les 4 combinaisons de polarisation citées précédemment. Finalement, le modèle d'orientation Raman sera utilisé pour calculer les fonctions de distribution d'orientation des échantillons en plusieurs points, afin de comparer l'alignement après 2 mois sur une gamme de tension allant de 1000V à 1600V, avec celui d'une cellule non-vieillie.

5.2.2 Étude dynamique

Dans cette seconde partie, l'étude se concentre sur le comportement dynamique des cristaux liquides au contact d'un verre polé par anode filaire. Contrairement à la première partie, dédiée à l'examen de l'alignement statique que prennent naturellement les molécules au contact de l'échantillon polé, nous voulons ici déformer la structure cristalline pour étudier comment les molécules reviennent dans leur position initiale. Ce mouvement de relaxation est caractéristique de l'interaction entre la surface et les cristaux liquides, et représente une excellente base de travail pour comparer le matériau polé avec des revêtements utilisés dans l'industrie de l'affichage comme le polyimide.

Conception d'une cellule à cristaux liquide dynamique "In-Plane Switching" La première étape de cette étude est de concevoir une cellule avec laquelle il est possible de déformer l'alignement naturel des cristaux liquides au contact du verre polé, pour cela il faut être capable d'appliquer un champ électrique in-situ. La solution privilégiée est alors d'ajouter des électrodes directement dans la cellule, sous forme d'une couche mince micro-structurée sur un ou les deux substrats de la cellule. Dans le cas présent, un des substrats étant un verre polé, il est beaucoup plus simple de placer l'électrode sur le sub-

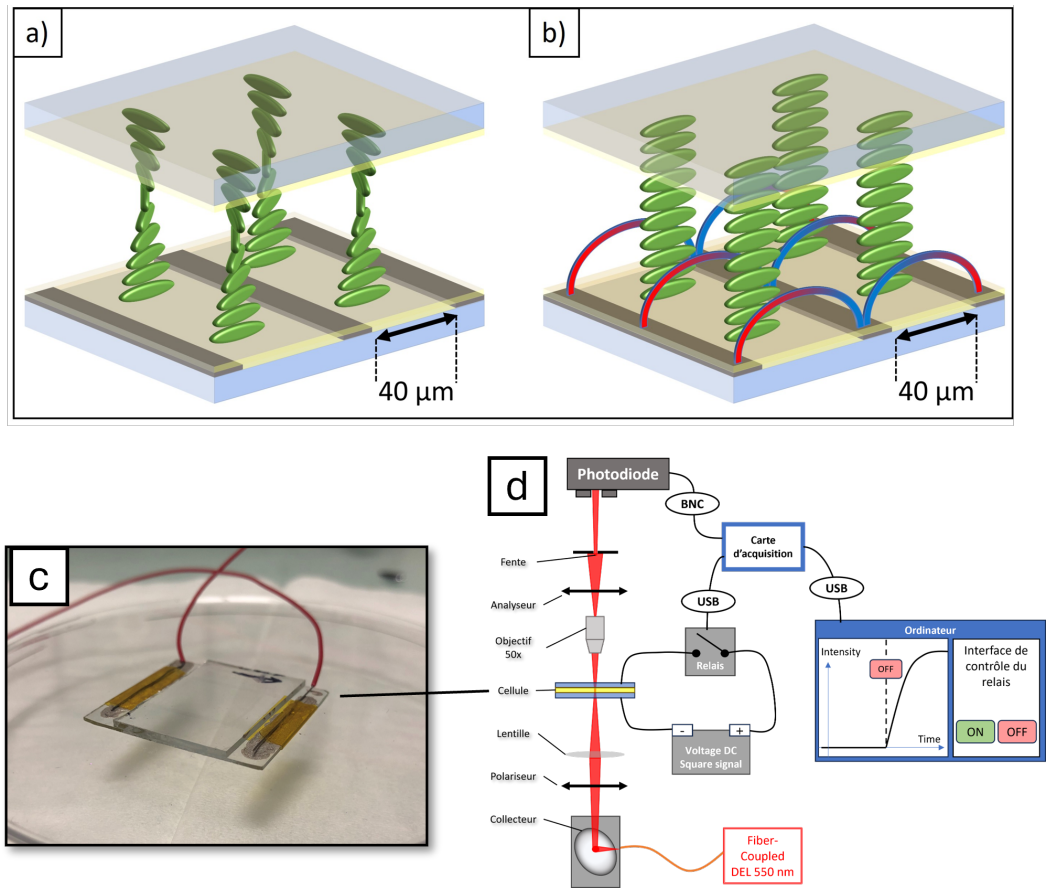


FIGURE 5.2 – **a)** Cellule hybride IPS au repos ; **b)** Cellule hybride IPS déformée lors de l'application d'un champ électrique sur le substrat inférieur ; **c)** Photo d'une cellule hybride avec les fils de connexion ; **d)** Schéma du montage de microscopie en polarisation. La position de la cellule à cristaux liquides est indiquée.

strat opposé, recouvert d'une couche mince de polyimide. Avec ces considérations, le choix s'est porté sur la création de cellules hybride consistant en l'assemblage d'un substrat en verre polé d'un côté, et d'un substrat en verre avec une électrode micro-structurée en ITO de l'autre. Dans un second temps, la forme de l'électrode à été choisie de manière a obtenir une déformation la plus simple possible. Avec l'alignement planaire des molécules au contact du verre polé, nous avons décidé de créer une configuration twist au repos, que nous viendrons déformer en appliquant un champ électrique entre deux électrodes interdigitées placées sur le substrat opposé (pour alléger le texte, nous appelons ce substrat **l'électrode**). L'électrode est recouverte d'une couche mince de polyimide brossé afin d'assurer un alignement totalement planaire dans la cellule.

Lors du montage de la cellule, l'échantillon et l'électrode sont placés de manière à créer un alignement naturellement twisté (figure 5.2.a) qui peut être déformé vers un alignement planaire par l'application d'un potentiel sur l'électrode (5.2.b). Plus de détail sur la conception de ces cellules se trouvent dans la section dédiée du chapitre 2.

Les cellules conçues pour l'étude consistent en un substrat de verre soda-lime polé à 1500V sans couvercle supérieur et une électrode en ITO recouvert d'une couche mince de

polyimide brossé mécaniquement. Les deux peignes de l'électrode sont espacés de 40µm. Les espaceurs utilisés lors du collage des deux substrats ont une dimension de 5µm. L'électrode est ensuite connectée à une source de tension alternative permettant d'appliquer la déformation désirée sur les cristaux liquides.

Mesure de la réorientation par microscopie de polarisation Le principal objectif de cette étude est de mesurer la "performance" d'un substrat polé par rapport à un revêtement commercial lors de la déformation d'une mésophase de cristaux liquides. Pour cela, la cellule hybride sera comparée à une cellule de référence composée de deux substrat recouverts d'une couche mince de polyimide brossé. Les cellules sont placées dans le montage de microscopie entre un polariseur et un analyseur à angle variable. Une photo-diode placée en fin de montage permet de mesurer l'intensité lumineuse transmise à travers les échantillons. Le montage conçu pour l'occasion est montré en figure 5.2.d. L'intensité transmise est mesurée de trois manières différente sur les échantillons :

— Intensité transmise en fonction de la tension appliquée
— Intensité transmise en fonction de l'angle de l'analyseur
— Variation de l'intensité transmise dans le temps quand la tension appliquée est coupée

Finalement, des expériences de cyclage sont menées sur les cellules hybride et de référence. Placés dans le montage de microscopie, les échantillons sont soumis à des cycles de déformation/relaxation sur un grand nombre de répétition. La vitesse de relaxation de chaque échantillon est évaluée progressivement tout le long du cyclage. Les paramètres utilisés pour cette expériences sont de 20 000 cycles de 2 secondes, avec une tension de déformation de 30V. L'intensité lumineuse transmise est mesurée tout les 500 cycles.

5.3 Mesure de l'alignement du cristal liquide 6-CB au contact du verre polé observé par microscopie optique en polarisation

5.3.1 Influence de la tension de poling et du substrat supérieur sur la distance de réorientation

Dans cette section sont montrées les images des cellules hybrides placées sous l'objectif du microscope en polarisation en configuration de polariseurs croisés. Chaque échantillon est pris en photo puis tourné de 22.5°, progressivement jusqu'à une rotation totale de 90°. La position initiale des cellules est choisie pour que l'axe du fil de poling soit orienté horizontalement lorsque l'angle est de 0°. La première série d'échantillons réalisés pour l'étude de l'influence de la tension de poling sur l'alignement des cristaux liquides est réalisée avec un couvercle en silice vitreuse. Les résultats sont montrés en figure 5.3.

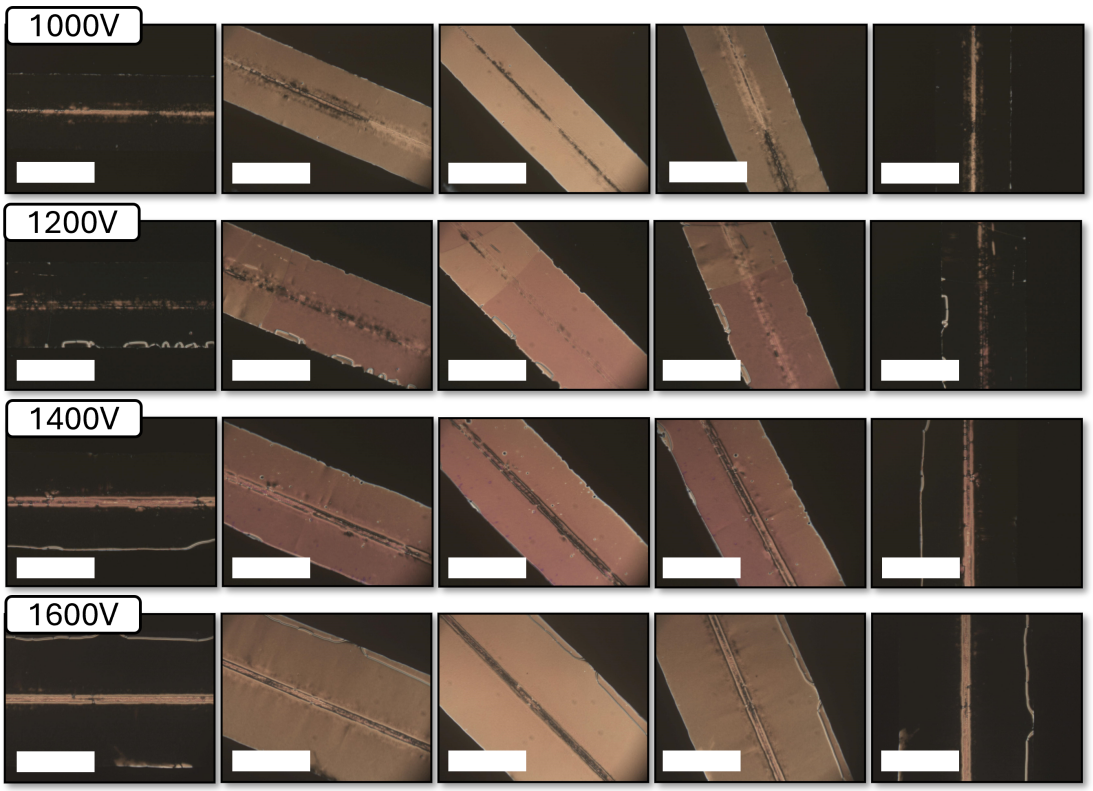


FIGURE 5.3 – Série de cellules hybrides réalisées sur des verres polés avec un couvercle en silice vitreuse. Échantillons placés entre polariseurs croisés. La tension est indiquée en haut à gauche de chaque série. La barre d'échelle est de 400 µm.

Chaque échantillon présente la même évolution : un état initial sombre, avec une augmentation de la transmission qui atteint un maximum pour une rotation de 45°, et finalement un retour à l'état sombre lorsque la rotation atteint 90°. La zone de l'échantillon qui transmet la lumière apparait comme une longue bande homogène s'étirant de part et d'autre de l'axe du fil. L'intensité transmise dans cette bande est très homogène pour toutes les cellules, seule la zone centrale de contact avec le fil est un peu déstructurée. De plus, sur les échantillons polés à 1400V et 1600V, cette zone montre clairement une tendance

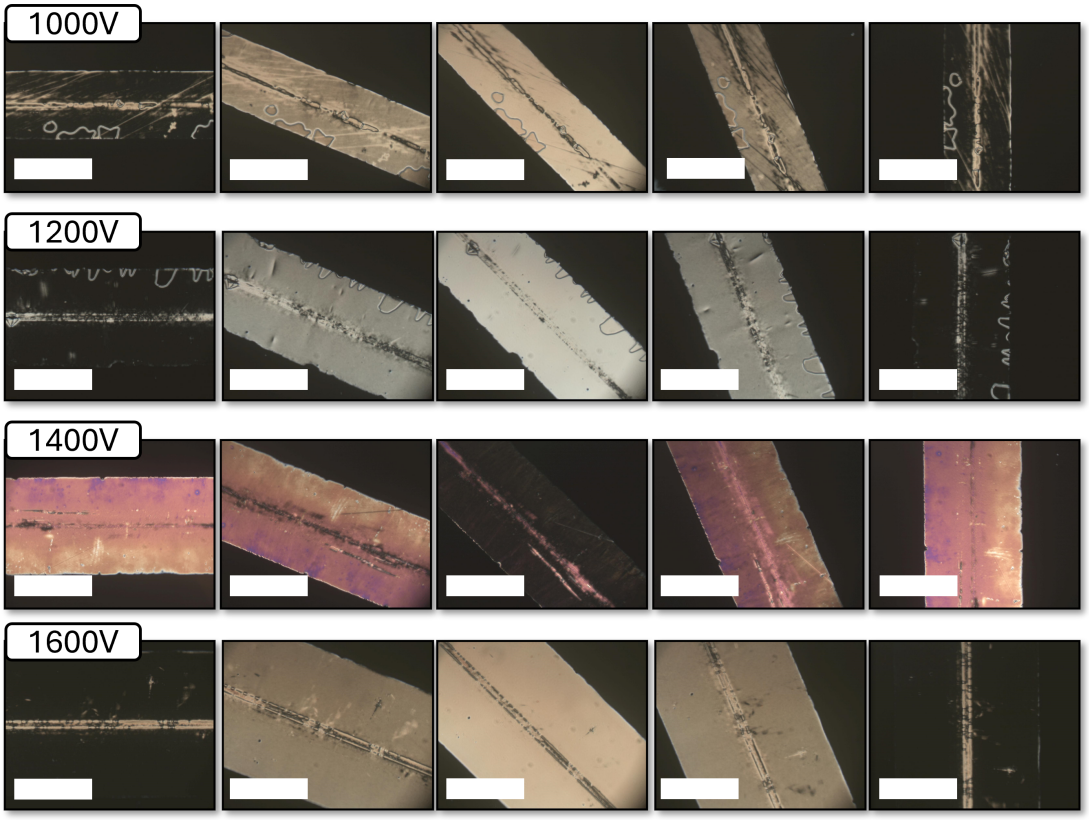


FIGURE 5.4 – Série de cellules hybrides réalisées sur des verres polés avec un couvercle en verre soda-lime. Échantillons placés entre polariseurs croisés. La tension est indiquée en haut à gauche de chaque série. La barre d'échelle est de 400 µm. À noter que l'échantillon polé à 1400V était placé entre polariseurs croisés tournés à 45°, ce qui revient à dire que l'échantillon est analysé sur une rotation de -45° à 45°.

inverse du reste des échantillons, passant d'un état clair, à un état sombre puis de nouveau clair. En dehors de cette bande de transmission centrale, la lumière n'est pas transmise. Une transition assez abrupte est présente entre la zone lumineuse et la zone sombre. Finalement, on constate que la taille de cette zone de transmission homogène augmente avec la tension de poling.

La deuxième série d'échantillons réalisées est présentée en figure 5.4. Cette série de cellules hybrides est conçue avec des verre polés avec un couvercle supérieur en verre soda-lime. Les images ont été prises dans les mêmes conditions que précédemment, à l'exception de l'échantillon polé à 1400V, placé entre polariseurs croisés tournés de 45°.

Pour trois des échantillons, l'évolution de l'intensité en fonction de la rotation est la même que précédemment : un état initial sombre, avec une augmentation de la transmission qui atteint un maximum pour une rotation de 45°, et finalement un retour à l'état sombre lorsque la rotation atteint 90°. L'échantillon polé à 1400V suit une tendance inverse clair-sombre-clair. La zone de l'échantillon qui transmet la lumière apparait comme une longue bande homogène s'étirant de part et d'autre de l'axe du fil. L'intensité transmise dans cette bande présente quelques perturbations mineures pour les échantillons polé à

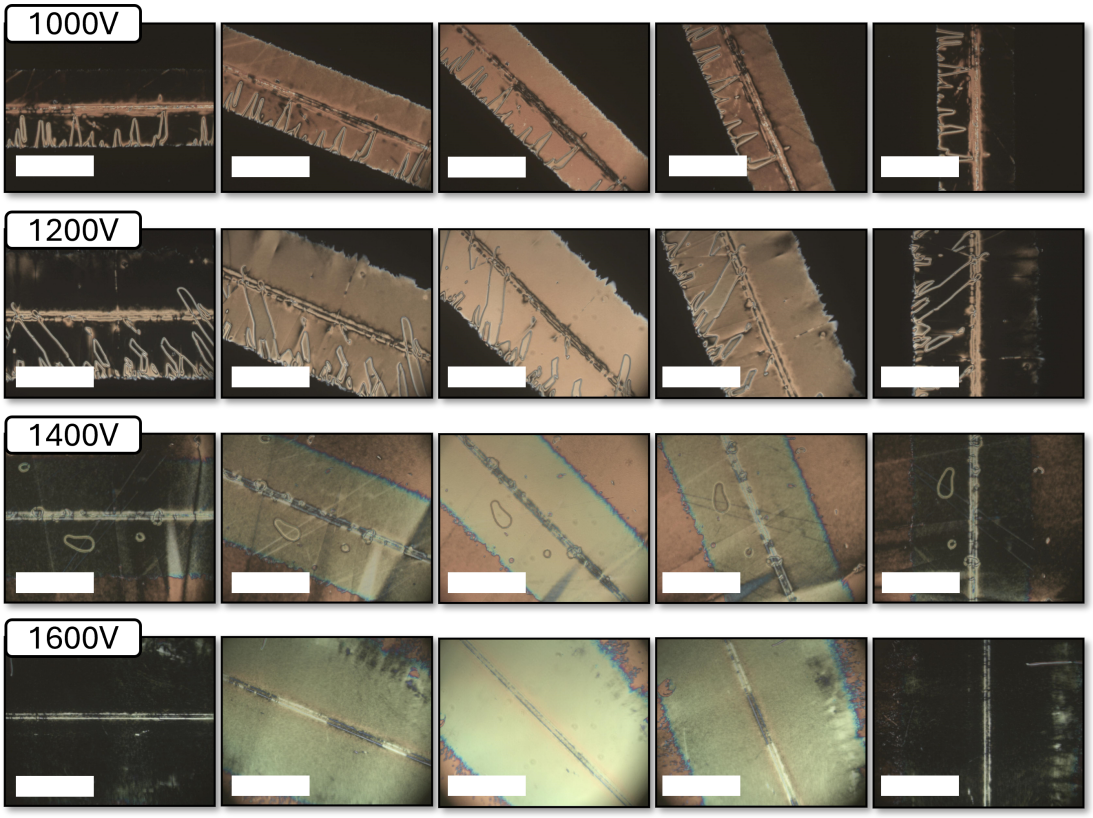


FIGURE 5.5 – Série de cellules hybrides réalisées sur des verres polés sans barrière. Échantillons placés entre polariseurs croisés. La tension est indiquée en haut à gauche de chaque série. La barre d'échelle est de 400 µm. Les deux échantillons polés à 1400V et 1600V ne présentent pas de transition abrupte entre le domaine central et l'extérieur car la mauvaise qualité des substrats en polyimide homéotrope forcé un alignement partiellement planaire pour ces cellules en dehors de la zone polée.

1000V, 1200V et 1400V. L'échantillon à 1600V est très homogène. La zone centrale suit une tendance inverse du reste des échantillons, passant d'un état clair, à un état sombre puis de nouveau clair, particulièrement visible sur l'échantillon polé à 1600V. En dehors de cette bande de transmission centrale, la lumière n'est pas transmise. Une transition assez abrupte est présente entre la zone lumineuse et la zone sombre. Finalement, on constate que la taille de cette zone de transmission homogène augmente avec la tension de poling.

La dernière série d'échantillons réalisée est présentée en figure 5.5. Cette série de cellules hybrides est conçue avec des verre polés sans couvercle. Les images ont été prises dans les mêmes conditions que les deux autres séries.

Comme la première série, chaque échantillon présente la même évolution d'intensité lumineuse : un état initial sombre, avec une augmentation de la transmission qui atteint un maximum pour une rotation de 45°, et finalement un retour à l'état sombre lorsque la rotation atteint 90°. La zone de l'échantillon qui transmet la lumière apparait comme une longue bande homogène s'étirant de part et d'autre de l'axe du fil. L'intensité transmise dans cette bande présente des variations pour les échantillons à 1000V et 1200V par la présence de ligne de désinclinaisons (disclination lines), elle est homogène pour les deux

autres. Pour toutes les cellules, seule la zone centrale de contact avec le fil montre une tendance inverse du reste des échantillons, passant d'un état clair, à un état sombre puis de nouveau clair. En dehors de la large bande de transmission centrale, la lumière n'est pas transmise pour les échantillons polés à 1000V et 1200V. Une transition assez abrupte est présente entre la zone lumineuse et la zone sombre. Au contraire, les échantillons polés à 1400V et 1600V ne présentent pas de transition vers un état sombre. Finalement, on constate que la taille de cette zone de transmission homogène augmente avec la tension de poling.

Distance de réorientation pour des cellules nouvelles Les 12 échantillons présentés montrent tous le même comportement. Une large bande centrée autour de la zone de contact entre le fil et le verre polé, qui présente une intensité maximale lorsque la cellule est inclinée de 45°.

Globalement, deux caractéristiques distinctes sont à retenir de cette série d'échantillon :

1. La présence d'une large bande de transmission homogène centrée sur la zone de contact quand l'échantillon est incliné de 45° par rapport aux polariseurs
2. L'élargissement de cette bande de transmission avec l'augmentation de la tension de poling

La première caractéristique nous permet de dire que, au contact du verre polé, les cristaux liquides forment une phase d'alignement planaire homogène centré autour de l'anode de poling. La bande de transmission correspond à la zone d'alignement planaire des molécules.

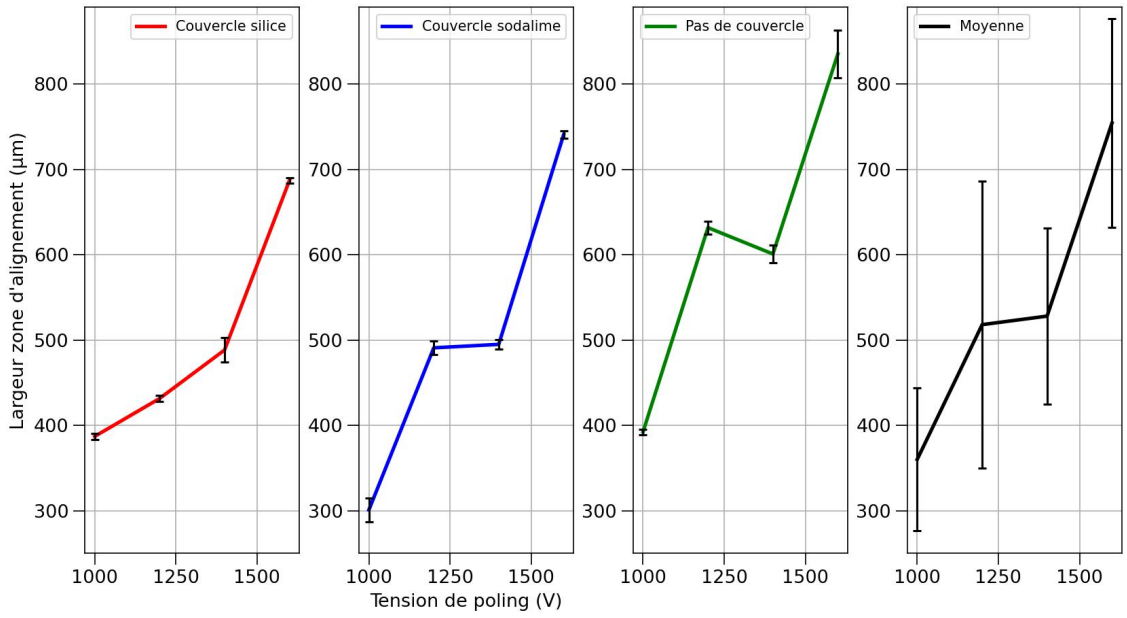


FIGURE 5.6 – Largeur de la zone d'alignement planaire des cristaux liquides en fonction de la tension pour chaque configuration de poling filaire. Les barres d'erreurs correspondent à 2σ

Combiné à la deuxième caractéristique sur l'élargissement de la zone de transmission, nous pouvons conclure que la tension de poling permet d'augmenter la distance à laquelle

les cristaux liquides sont alignés autour de l'anode. La figure 5.6 montre, pour chaque configuration de poling, l'évolution de la largeur de la bande de transmission en fonction de la tension de poling. Pour une tension de 1000V, la zone d'alignement planaire ne dépasse pas 400 microns de large, alors qu'une tension de 1600V permet d'atteindre une largeur de plus de 800 µm pour l'échantillon polé sans couvercle. Même si les échantillons polés à 1400V et 1600V pour les deux configuration avec couvercle en silice et sans couvercle représentent un plateau voire même une légère baisse dans la largeur, la tendance est qu'une augmentation de la tension de poling permet de structurer les cristaux liquides sur une plus grande surface.

En conclusion, cette série d'expérience montre que le poling filaire produit des échantillons vitreux qui permettent de créer des domaines d'alignement homogènes dont la taille est contrôlable en jouant sur le paramètre de tension durant le poling. Les variations d'intensité lumineuse pendant la rotation des échantillons sous le microscope en polarisation confirment que le directeur de la mésophase cristalline est aligné perpendiculairement à l'anode filaire. Ce qui veut dire que les cristaux liquides s'orientent dans la même direction que le champ inscrit dans le verre. Par ailleurs, le couvercle utilisée pendant le traitement semble avoir un impact sur la surface des mono-domaines créés, mais le nombre d'échantillons par configurations ne permet pas de conclure définitivement sur la tendance observée des domaines plus grand pour un poling sans couvercle.

Distance de réorientation après 2 mois En parallèle des séries de cellules hybrides pour l'étude de l'alignement en fonction de la tension, une série additionnelle d'échantillons pour l'étude du vieillissement des substrats polés a été réalisée. 4 échantillons de verre soda-lime ont été polés dans la configuration avec un couvercle en silice vitreuse pour des tensions de 1000V, 1200V, 1400V et 1600V, puis ont été conservés à température et pression ambiante pendant 4 semaines. À ce moment là, des cellules à cristaux liquides hybrides sont réalisées avec les échantillons polés, puis ces cellules sont de nouveaux laissées à T et p ambiantes pour 4 semaines. Après 8 semaines au total, les cellules sont observées en microscopie en polarisation entre polariseurs croisés. Les résultats sont montrés dans la figure 5.7.

Chaque échantillon présente la même évolution : un état initial sombre, avec une augmentation de la transmission qui atteint un maximum pour une rotation de 45°, et finalement un retour à l'état sombre lorsque la rotation atteint 90°. La zone de l'échantillon qui transmet la lumière apparait comme une longue bande homogène s'étirant de part et d'autre de l'axe du fil. L'intensité transmise dans cette bande est très homogène pour toutes les cellules, seule la zone centrale de contact avec le fil est un peu déstructurée. Contrairement au cellules non-vieillies, de la lumière est transmise en dehors de la bande centrale, et les échantillons ne présentent plus de transition abrupte entre les deux domaines d'alignement. Finalement, on constate que la taille de cette zone de transmission homogène augmente avec la tension de poling.

Cette courte série d'images montre que l'échantillon est toujours en capacité de main-

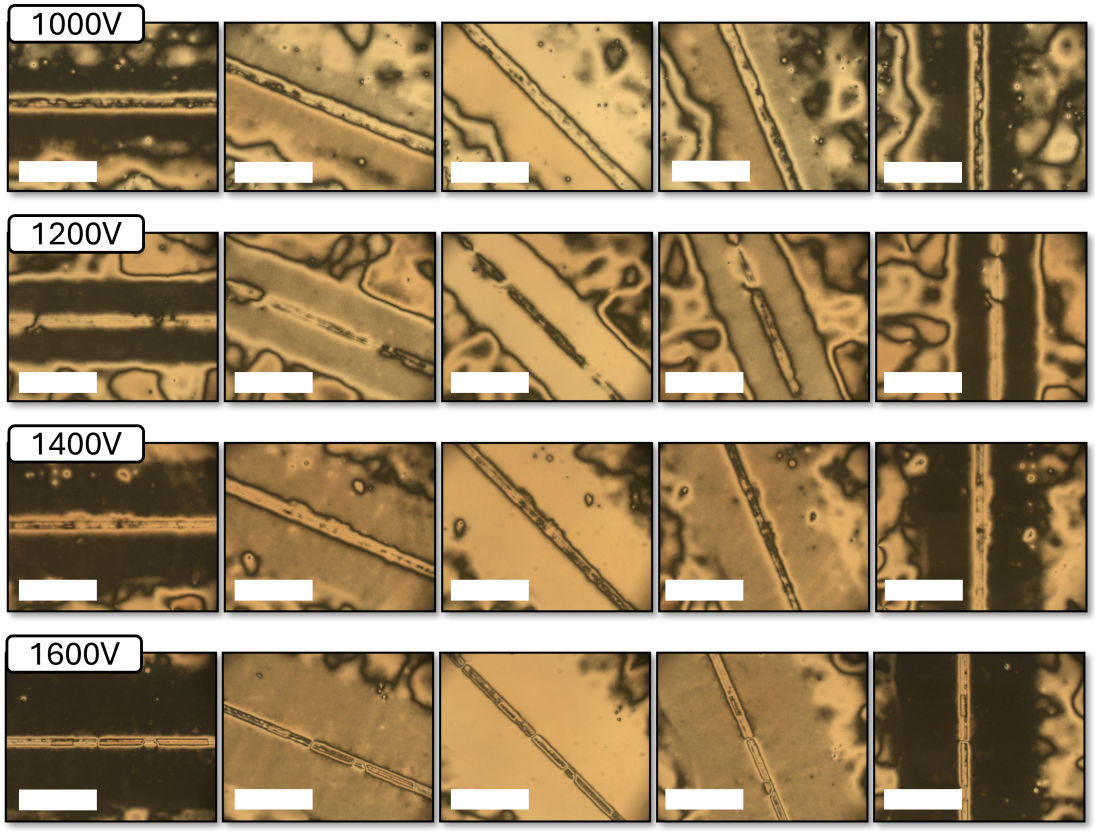


FIGURE 5.7 – Analyse en vieillissement : Série de cellules hybrides réalisées sur des verres polés avec un couvercle en silice vitreuse. Échantillons placés entre polariseurs croisés. La tension est indiquée en haut à gauche de chaque série. La barre d'échelle est de 400 µm.

tenir les cristaux liquides alignés après 8 semaines, du moins dans la zone polée. En dehors de la zone d'alignement planaire, les molécules semblent désordonnées et ne présentent pas d'alignement préférentiel.

5.3.2 Réorientation des molécules au-delà d'un seuil de tension de poling

Dans le chapitre 4, l'étude du plasma émis pendant le poling montre qu'un seuil de tension apparait avec un changement de régime du plasma pour des tension de 1800V. Les échantillons polés dans ces conditions ont été utilisés pour fabriquer des cellules à cristaux liquides, qui sont ensuite imagées par microscopie en polarisation. Les polariseurs sont en position croisée orientée à 45° par rapport à l'échantillon. Nous comparons les images des cellules avec le plasma produit pendant le poling.

La figure 5.8 montre la cellule à cristaux liquides et l'image du plasma produit pendant le poling avec un couvercle en silice vitreuse à 1800V. La photo de la cellule montre deux très larges zones lumineuses et inhomogènes autour zones de contact avec l'anode filaire. Au centre de la cellule, aucune lumière n'est transmise. Les surfaces où la lumière est transmise semblent correspondre aux zones d'émission du plasma pendant le traitement montrées sur la deuxième photo.

La figure 5.9 montre la cellule à cristaux liquides et l'image du plasma produit pen-

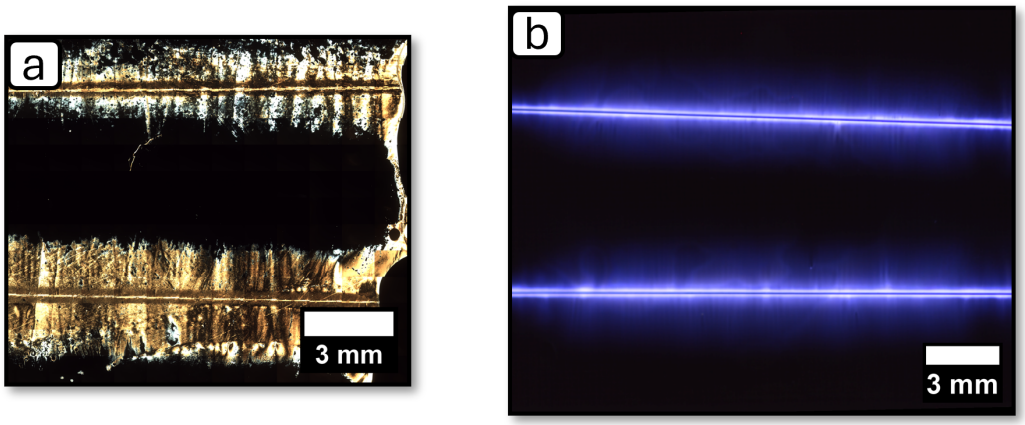


FIGURE 5.8 – **a)** Image en polarisation d'une cellule hybride avec un verre polé à 1800V en configuration de couvercle en silice vitreuse ; **b)** Plasma produit autour des fils pendant le traitement

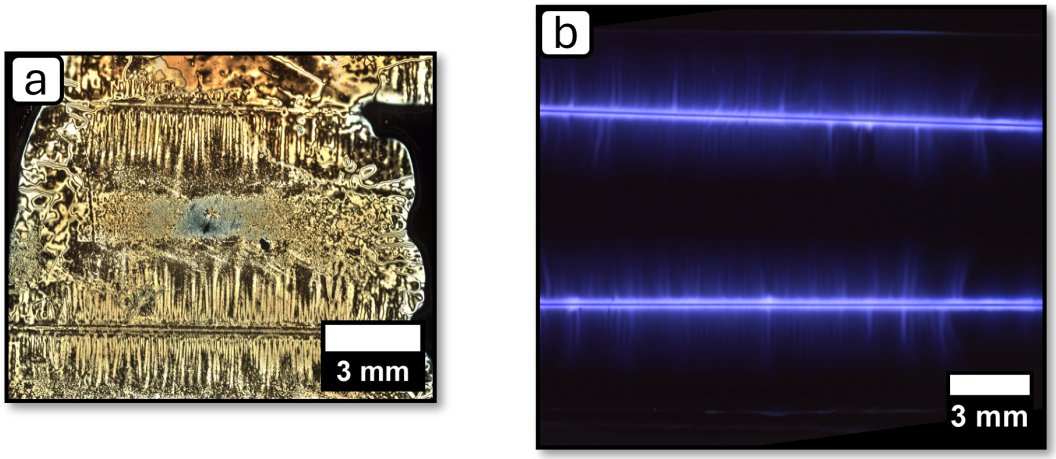


FIGURE 5.9 – **a)** Image en polarisation d'une cellule hybride avec un verre polé à 1800V en configuration de couvercle en verre soda-lime ; **b)** Plasma produit autour des fils pendant le traitement

dant le poling avec un couvercle en verre soda-lime à 1800V. La photo de la cellule montre des zones d'alignement très déstructurées autour des zones de contact de l'anode filaire, avec ce qui semble être une forêt de pics perpendiculaires à l'anode. Au centre de la cellule, de la lumière est transmise mais l'échantillon ne semble avoir aucune sorte d'organisation. La photo 5.9.b montre la somme des images du film du plasma capté pendant le poling. De nombreux filaments sont visibles sur la photo, et ressemblent au motif créé par les cristaux liquides dans la cellule.

Finalement, la figure 5.10 montre la cellule à cristaux liquides et l'image du plasma produit pendant le poling sans couvercle à 1800V. La photo de la cellule montre deux grandes zones d'alignement homogène le long de la zone de contact de l'anode. Une seconde zone d'alignement, moins structurée, est visible au delà de la zone homogène. Au centre de l'échantillon, aucune lumière n'est transmise. L'image du plasma pendant le poling montre deux zones distinctes. Une première zone de forte intensité lumineuse concen-

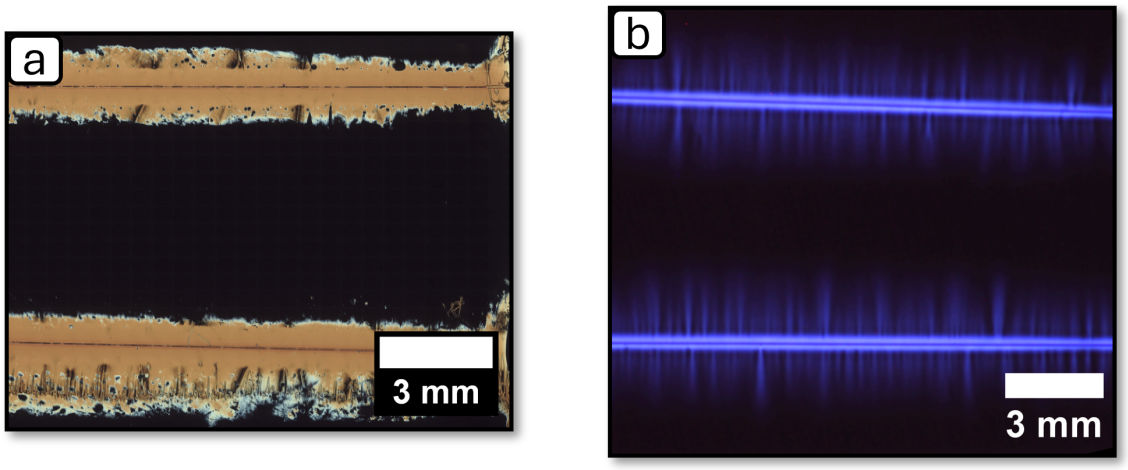


FIGURE 5.10 – **a)** Image en polarisation d'une cellule hybride avec un verre polé à 1800V en configuration sans couvercle ; **b)** Plasma produit autour des fils pendant le traitement

trée autour des fils de poling, et une deuxième zone avec une série de "cônes de plasma" d'intensité lumineuse plus faible, partant du fils et se propageant à très grande distance des anodes filaires.

Ces trois échantillons montrent la diversité des structurations possibles par les cristaux liquides, en lien avec le plasma produit pendant le poling pour les différentes configurations étudiées. Il est intéressant de noter que les dimensions de la structuration pour les trois échantillons sont de l'ordre du millimètre, contrairement aux dimensions des cellules fabriquées avec des verres polarisés dans la gamme [1000V-1600V] qui sont de l'ordre de la centaine de micromètres.

5.4 Caractérisation de l'orientation du cristal liquide par micro-spectroscopie Raman polarisée

Les expériences précédentes de microscopie en polarisation sur les séries de cellules hybrides ont montré que les cristaux liquides formaient une large bande d'alignement planaire homogène au contact du verre polé. Les variations d'intensité lumineuse durant la rotation de l'échantillon indiquent que les molécules sont orientées perpendiculairement à la zone de contact de l'anode filaire, soit dans la même direction que le champ électrique implanté dans le verre. Dans cette section, la caractérisation par micro-spectroscopie Raman polarisée, et le traitement des données par un modèle de distribution d'orientation permet de récupérer une information plus quantitative sur l'orientation des molécules au contact du verre polé, car il est possible de comparer directement les résultats entre échantillons.

Pour cette expérience, 4 cellules à cristaux liquides sont analysées pour déterminer l'orientation moyenne des molécules, mais également étudier l'effet de la tension de poling et du vieillissement des cellules sur la qualité de l'alignement. Les analyses se décomposent de la manière suivante :

— Analyse à J+1 d'un cellule fabriquée avec un échantillon polé à 1500V (**LC-15**)

— Analyse après 2 mois de cellules avec des échantillons polés à 1200V (**LC-12**), 1400V (**LC-14**) et 1600V (**LC-16**)

Avec ces 4 échantillons, l'étude nous permet d'étudier à la fois l'effet de la tension et du temps qui passe sur la qualité de l'alignement des cristaux liquides dans une cellule hybride. D'un point de vue méthodologique, la mesure en spectroscopie Raman se fait sur une ligne perpendiculaire à l'anode filaire, du centre de la bande d'alignement vers l'extérieur, comme montré sur la figure 5.11. Pour chaque échantillon, 4 lignes sont collectées avec les différentes combinaisons de polarisation linéaires (**HH**, **VV**, **VH**, **HV**). Ensuite, sur chacun de ces spectres, l'intensité de la bande correspondant à la liaison C≡N à $2230cm^{-1}$ est intégrée. Une première analyse est conduite en comparant les profils Raman, l'intensité totale et le ratio d'intensité des combinaisons de polarisation **VV/HH**. Dans un second temps, les données sont injectées dans le modèle d'orientation : Les ratios R_1 et R_2 sont calculés puis ces deux valeurs sont ensuite injectées dans les équations des valeurs moyennes $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$. Finalement la fonction de distribution $G(\theta)$ est calculée sur un intervalle $\theta \in [0; 2\pi]$ pour des valeurs de $n = [0, 2, 4]$. Chaque point d'une cartographie, si elle est mesurée pour les 4 combinaisons de polarisation, permet d'évaluer une distribution de l'orientation des molécules dans la cellule.

5.4.1 Détermination de l'alignement par spectroscopie Raman polarisée

Cellule LC-15 Les premiers résultats analysés de cette section concernent une cellule hybride fabriquée avec un verre polé à 1500V dans une configuration avec couvercle en silice vitreuse. Les mesures ont été effectuées un jour après la fabrication de la cellule, et reflètent donc l'alignement moléculaire tel qu'il est dans une cellule "idéale". La figure 5.11 montre des photos de l'échantillon entre polariseurs croisés, la zone de mesure et les

profils d'intensité pour les 4 combinaisons de polarisation de la vibration d'élongation de la liaison C≡N.

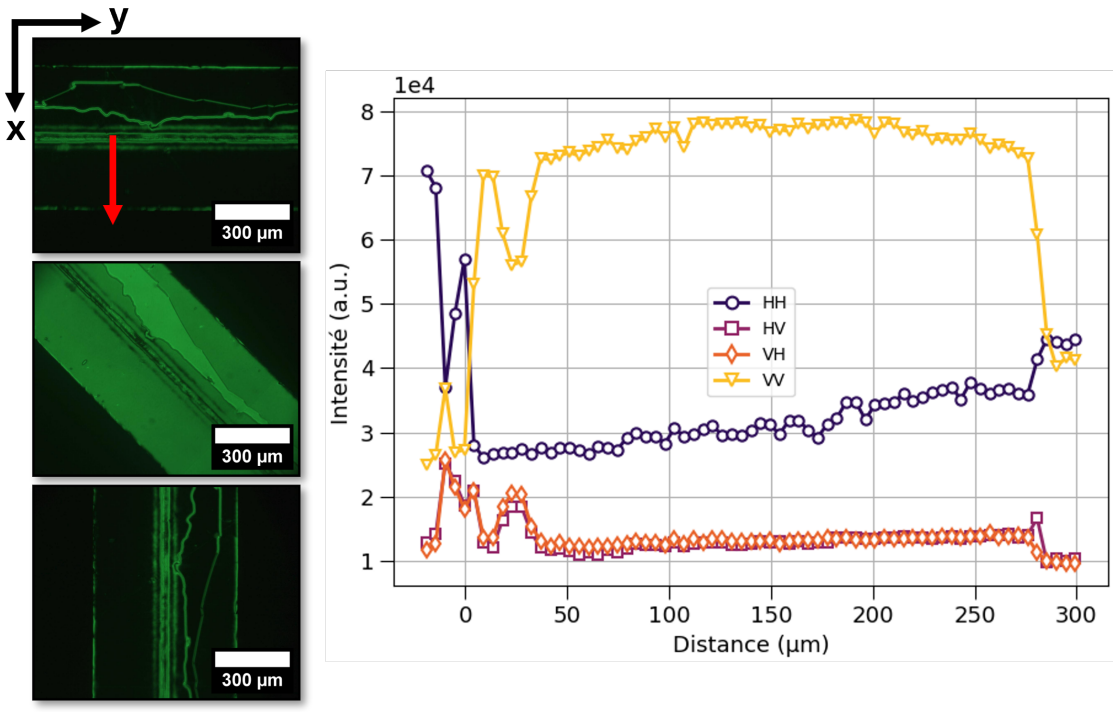


FIGURE 5.11 – A gauche, photos de la cellule entre polariseurs croisés pour des rotations de 0°, 45° et 90°. La flèche rouge correspond à la ligne et direction de mesure. A droite, intensité de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires.

Premièrement, l'observation des photos de l'échantillon placé entre polariseurs croisés montre une variation d'intensité lumineuse lors de la rotation, passant d'un état sombre à clair puis de nouveau sombre dans la bande d'alignement. Concernant les profils d'intensité Raman, chaque courbe présente un large plateau central, qui correspond à la zone d'alignement homogène, et de très fortes variations aux extrémités. Les profils d'intensité en polarisation parallèle sont plus intenses que ceux en polarisation croisée. Le profil **VV** est le plus intense, suivi du **HH**, les deux profils **VH** et **HV** sont les plus faibles mais de même intensité.

Cellules LC-12 | 14 | 16 Les mêmes mesures en spectroscopie Raman polarisée ont été effectuées sur les échantillons de l'étude sur le vieillissement des substrats polés présentés dans la figure 5.7. Ici, nous montrons les résultats obtenus sur les cellules hybrides fabriquées avec les verres polés à 1200V, 1400V et 1600V, que nous appelons LC-12, LC-14 et LC-16 respectivement. Comme pour la cellule LC-15, les mesures Raman sont effectuées le long d'une ligne partant de l'origine (définie comme la zone de contact fil/échantillon) s'étirant au-delà de la bande d'alignement planaire.

La figure 5.12 montre les résultats obtenus sur les échantillons de la série d'étude en vieillissement, avec des substrat polé à 1200V, 1400V et 1600V. Le graphique 5.12**a)** présente

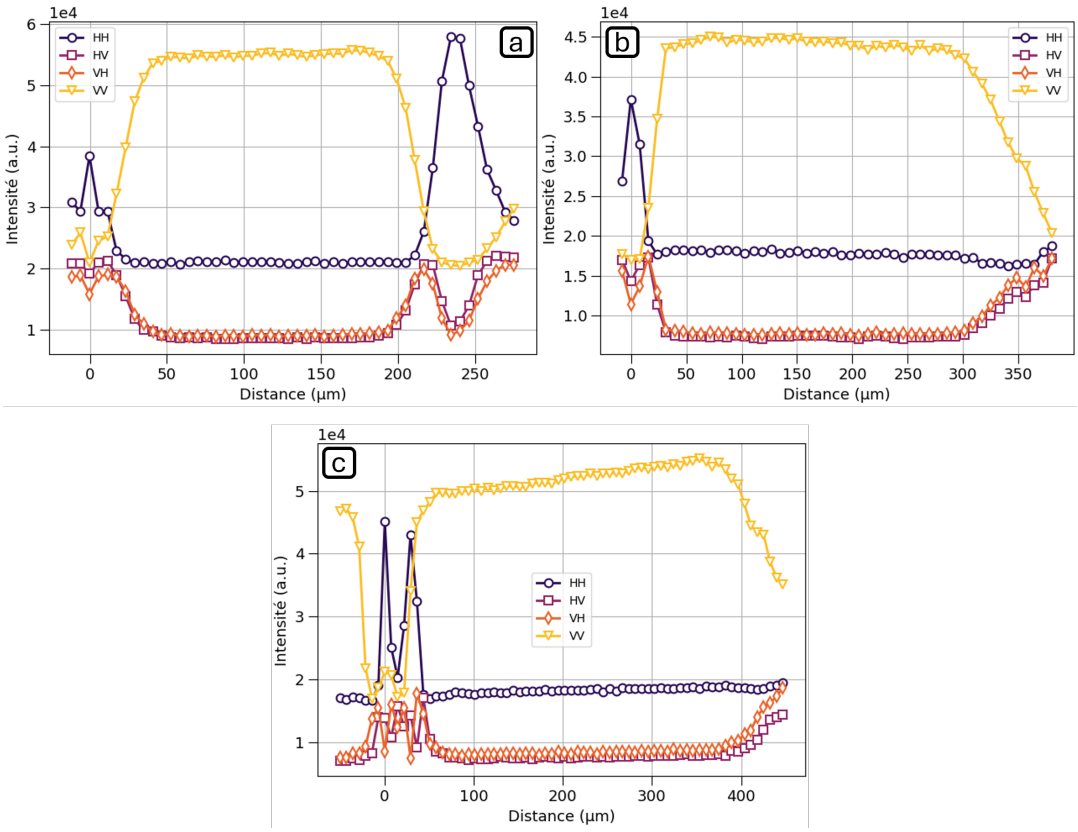


FIGURE 5.12 – Profils d'intensité Raman pour 4 combinaisons de polarisation linéaire sur des cellules hybrides après 2 mois. Chaque graphique correspond à une tension de poling : **a)** 1200V ; **b)** 1400V ; **c)** 1600V

les 4 profils d'intensité de la cellule LC-12. L'origine en 0 correspond à la zone de contact du fil. Chaque courbe décrit un large plateau central et présente de très fortes variations aux extrémités. Les profils d'intensité en polarisation parallèle sont plus intenses que ceux en polarisation croisée. Le profil **VV** est le plus intense, suivi du **HH**, les deux profils **VH** et **HV** sont les plus faibles mais de même intensité. Aux extrémités, les profils **HH** et **VV** s'inversent, alors que les profils **HV** et **VH** sont quasiment égaux en tout point.

Le graphique 5.12**b)** présente les profils d'intensité de la cellule LC-14. Les profils d'intensité en polarisation parallèle sont plus intenses que ceux en polarisation croisée. Sur le plateau central, le profil **VV** est le plus intense, suivi du **HH**, les deux profils **VH** et **HV** sont les plus faibles mais de même intensité. Au-delà de 350µm de l'anode , les 4 profils se rejoignent, tandis qu'à l'origine les profils **HH** et **VV** s'inversent et que les profils **HV** et **VH** sont presque les mêmes.

Finalement, le graphique 5.12**c)** présente les profils d'intensité de la cellule LC-16. Chaque courbe décrit un large plateau central (de 80 à presque 400µm), avec des variations d'intensité aux extrémités. Les profils d'intensité en polarisation parallèle sont plus intenses que ceux en polarisation croisée. Sur le plateau central, le profil **VV** est le plus intense, suivi du **HH**, les deux profils **VH** et **HV** sont les plus faibles mais de même intensité. À la zone de contact, les profils **HH** et **VV** s'inversent tandis que les profils **HV** et **VH** restent très

proches.

Interprétation Les profils Raman collectés sur les quatre cellules hybrides montrent des composantes très similaires. Tout d'abord, chaque graphique présente un large plateau où les profils d'intensité ne varient pas. Ceci correspond à la zone d'alignement homogène des cellules et forme une bande où les molécules sont toutes orientées de la même manière. Dans ce "plateau central", la mesure la plus intense est celle effectuée en polarisation **VV**, ce qui indique que l'alignement est planaire et orienté perpendiculairement à l'anode filaire selon l'axe **x**. De façon assez remarquable, sur toutes les cellules, les mesures en polarisation croisées suivent la même tendance. À noter que pour la cellule LC-15 (5.11) l'intensité **HH** augmente progressivement avec la distance tout en restant bien inférieure à la mesure en polarisation verticale. Ceci suggère tout de même une légère perte d'alignement planaire avec l'augmentation de la distance à la zone de contact.

Au niveau de l'origine en 0, l'intensité des profils oscille fortement et présente souvent une inversion entre les mesures **VV** et **HH** ou bien des valeurs égales. Ceci suggère une alternance entre un alignement homéotrope et planaire orienté suivant l'axe **x** dans la zone de contact entre l'anode et le verre.

Finalement, à des distances plus éloignées du "plateau central", il faut noter que les profils des trois cellules en polarisation tendent à se rejoindre. Pour la cellule LC-12 (5.12**a)**), cela est suivi d'une courte inversion d'intensité entre les mesures en polarisation parallèle qui ensuite se regroupent de nouveau. Le fait que les profils se rejoignent dénote une perte progressive de l'alignement planaire vers une autre configuration. La distance à laquelle les profils se rejoignent augmente avec la tension de poling de l'échantillon, ce qui montre que les molécules subissent l'effet de la tension appliquée encore 2 mois après. Concernant la cellule LC-15, seuls les profils en polarisation parallèle se rejoignent mais restent au dessus des polarisations croisées, ce qui est caractéristique d'un alignement homéotrope des molécules.

Intensité totale et Ratio Une analyse supplémentaire permettant de confirmer l'orientation des molécules dans les cellules consiste à calculer les profils d'intensité totale $I_{tot} = I_{HH} + I_{VH} + I_{VV} + I_{HV}$ ainsi que le ratio des mesures **VV** et **HH** soit $R_{VV/HH} = I_{VV}/I_{HH}$. Le premier profil, I_{tot} , donne une indication sur l'homogénéité de l'alignement planaire par rapport au plan (xOy). C'est une mesure de la variation de l'angle formé par les molécules avec le plan du substrat, autrement appelé angle de pré-tilt. Le second profil, $R_{VV/HH}$ caractérise l'alignement des molécules par rapport aux axes du référentiel, ici x et y. Des valeurs proches de 1 indiquent aucun alignement préférentiel. Au contraire, quand les valeurs s'éloignent de 1, cela tend à dire que les molécules sont orientés selon l'un ou l'autre des axes.

La figure 5.13 montre ces deux courbes pour la cellule LC-15. Sur celle de I_{tot}, la valeur augmente sensiblement lorsque la mesure s'éloigne de l'origine, puis diminue très fortement à partir de 250µm pour atteindre un minimum à 300µm. Cette variation décrit une diminution lente de l'angle de pré-tilt des molécules par rapport à la surface, avant une

transition abrupte vers une inclinaison différente. La courbe du ratio d'intensité apporte une information supplémentaire, R montre d'abord un changement d'orientation planaire suivant **y** ($R = 0.5$) à planaire suivant **x** ($R = 2.5$) à partir de 0µm, puis une évolution lente jusqu'à $R = 2$ signifiant légère dispersion de l'alignement suivant l'axe **x**. Au-delà, le ratio de 1 évoquer un alignement homéotrope.

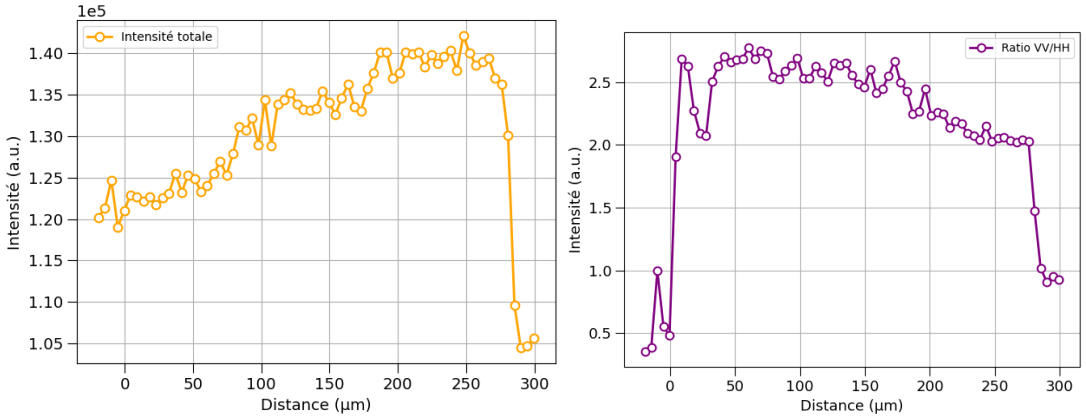


FIGURE 5.13 – Profils d'intensité de la cellule hybride à verre polé 1500V ; **a)** Profils d'intensités de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires ; **b)** Somme des profils Raman ; **c)** Ratio des profils d'intensité **VV/HH**

La figure 5.14 montre les deux profils de la cellule LC-12. Sur celui de I_{tot}, la valeur reste stable dans la zone d'alignement planaire, signe d'un alignement homogène par rapport à la surface. Dans cette même zone entre 35µm et 200µm, la courbe du ratio reste constante à $R = 2.5$, montrant un alignement préférentiellement orienté suivant l'axe **x**. En dehors ce cette zone, l'alignement évolue entre un alignement homéotrope et planaire orienté suivant **y**.

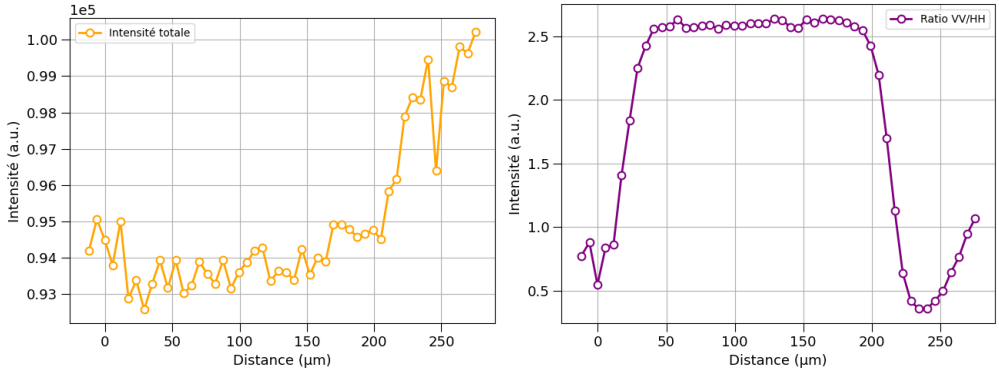


FIGURE 5.14 – Profils d'intensité de la cellule hybride à verre polé 1200V ; **a)** Profils d'intensités de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires ; **b)** Somme des profils Raman ; **c)** Ratio des profils d'intensité **VV/HH**

Les mêmes profils pour la cellule LC-14 sont montrés en figure 5.15. Sur celui de I_{tot}, entre 25µm et 300µm la valeur diminue légèrement mais reste globalement stable, comprise entre 7.6×10^4 et 7.8×10^4 montrant un alignement planaire homogène par rapport à la

surface. Dans cette même zone entre 25µm et 300µm, la courbe du ratio reste constante à $R = 2.5$, montrant un alignement préférentiellement orienté suivant l'axe **x**. En dehors ce cette zone, l'alignement évolue entre un alignement homéotrope et planaire orienté suivant **y**.

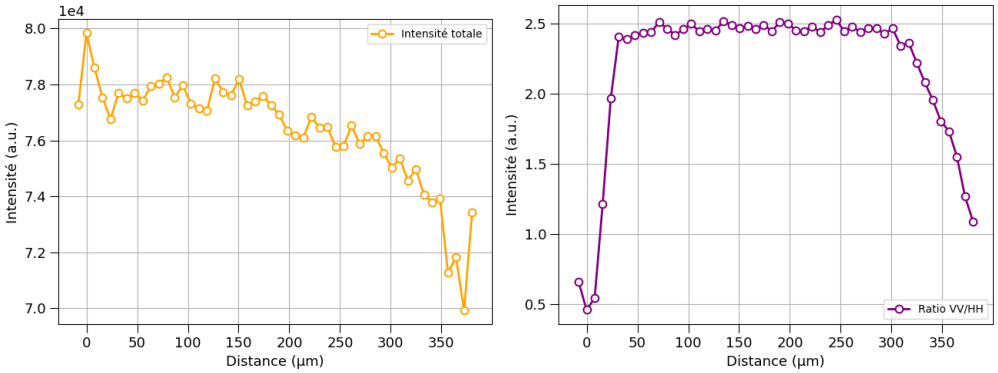


FIGURE 5.15 – Profils d'intensité de la cellule hybride à verre polé 1400V ; **a)** Profils d'intensités de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires ; **b)** Somme des profils Raman ; **c)** Ratio des profils d'intensité **VV/HH**

Finalement les profils de la cellule LC-14 sont montrés en figure 5.16. Pour I_{tot}, entre 50µm et 400µm la valeur augmente légèrement mais reste comprise entre 8.2×10^4 et 9×10^4 montrant un alignement planaire relativement homogène par rapport à la surface. Dans cette même zone entre 50µ et 400µm, la courbe du ratio reste constante à $R > 2.8$, montrant un alignement bien orienté suivant l'axe **x**. En dehors ce cette zone, l'alignement évolue entre un alignement homéotrope et planaire orienté suivant **y** à l'origine.

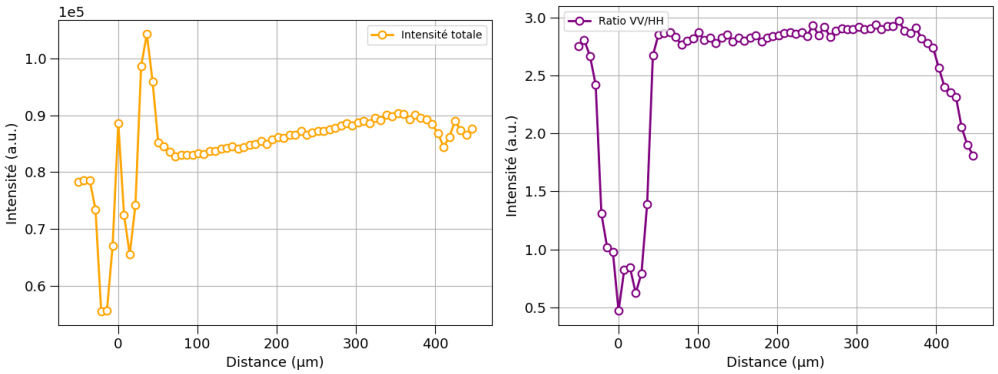


FIGURE 5.16 – Profils d'intensité de la cellule hybride à verre polé 1600V ; **a)** Profils d'intensités de la vibration d'élongation symétrique cyano- le long de la ligne de mesure pour les 4 combinaisons de polarisation linéaires ; **b)** Somme des profils Raman ; **c)** Ratio des profils d'intensité **VV/HH**

En conclusion, cette analyse des profils Raman montre deux informations importante. La première est que les molécules dans la bande d'alignement sont bien orientée de façon planaire au substrat et perpendiculaire au fil de poling. La deuxième information importante est la conservation de l'alignement dans les cellules hybrides planaires après deux mois de vieillissement, tant sur la largeur des domaines d'alignement que de la pla-

néité de celui-ci. Cependant, des variations de l'intensité totale mesurée sont visibles dans les bandes d'alignement des différentes cellules et laisse penser à des fluctuations dans l'orientation des molécules par rapport au substrat. Le calcul des distributions d'orientation dans la prochaine section permettra de comparer directement les cellules et d'expliquer les fluctuations observées.

5.4.2 Calculs des distributions d'orientation

Cellule LC-15 Les résultats du calcul des distributions d'orientation de la cellule LC-15 sont montré dans la figure 5.17. Les distributions d'orientation ont été calculées sur toute une section de la bande d'alignement planaire allant de 50µm à 250µm, la moyenne d'ensemble a ensuite été estimée pour obtenir une distribution d'orientation moyenne de la bande d'alignement. Elle présente deux lobes très marqués orientés selon un axe vertical, accompagnés de deux petits lobes suivant un axe horizontal. La bande d'erreur, qui correspond à 2 écart-types, montre une variation assez marquée entre les valeurs les plus basses et les valeurs les plus élevées.

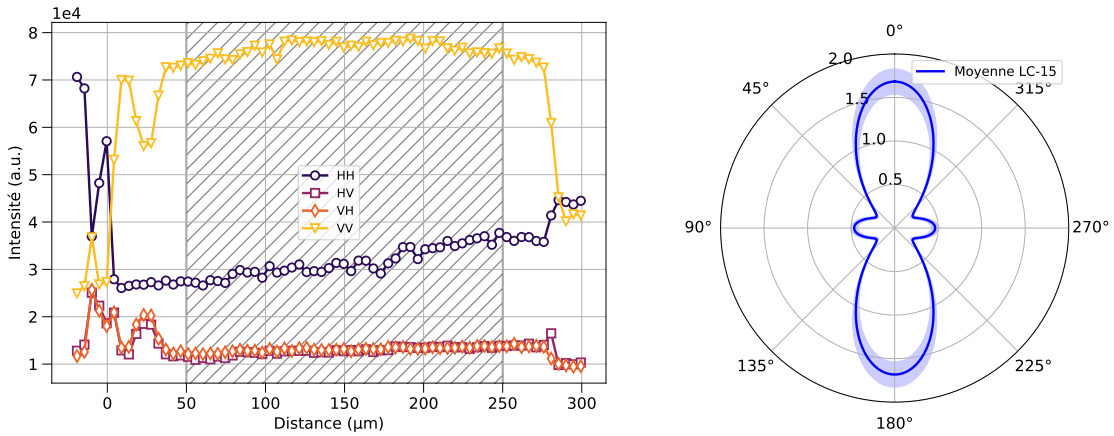


FIGURE 5.17 – **Mesures de la cellule LC-15 :** À gauche, les profils mesurés en spectroscopie Raman polarisée. La bande hachurée correspond à la zone sur laquelle la distribution moyenne est calculée. À droite la distribution d'orientation moyenne. Les bandes d'erreurs positive et négative correspondent à deux écart-types ($\pm 2\sigma$)

Cellule LC-12 Les résultats du calcul des distributions d'orientation de la cellule LC-12 sont montré dans la figure 5.18. Les distributions d'orientation ont été calculées sur toute une section de la bande d'alignement planaire allant de 50µm à 180µm, la moyenne d'ensemble a ensuite été estimée pour obtenir une distribution d'orientation moyenne de la bande d'alignement. Elle présente deux lobes très marqués orientés selon un axe vertical, accompagnés de deux petits lobes suivant un axe horizontal. La bande d'erreur, qui correspond à 2 écart-types, montre une variation très faible entre les valeurs les plus basses et les valeurs les plus élevées.

Cellule LC-14 Concernant la cellule LC-14, fabriquée avec un verre polé à 1400V, la zone de calcul des distributions d'orientation et la distribution moyenne sont montrées dans la figure 5.19. Les distributions ont été calculées sur toute une section de la bande d'alignement planaire allant de 50µm à 280µm, puis la moyenne d'ensemble a été estimée pour

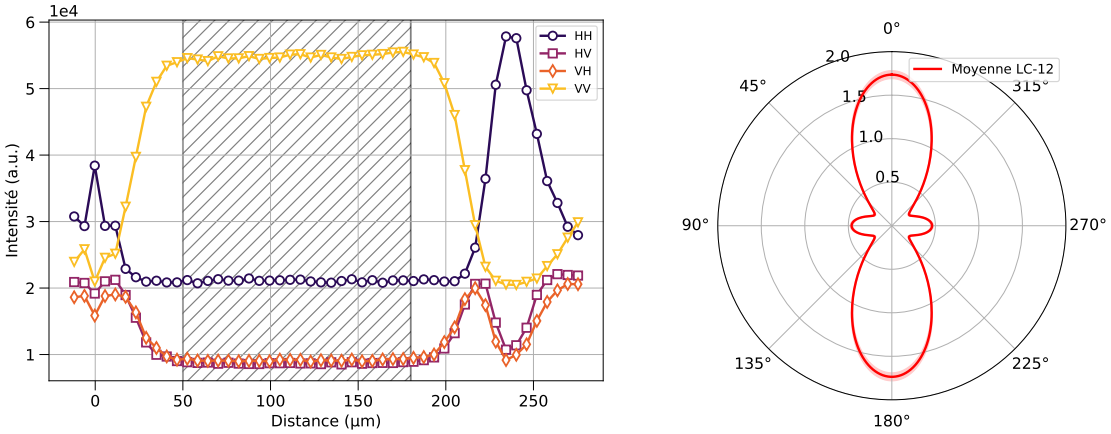


FIGURE 5.18 – **Mesures de la cellule LC-12 :** À gauche, les profils mesurés en spectroscopie Raman polarisée. La bande hachurée correspond à la zone sur laquelle la distribution moyenne est calculée. À droite la distribution d'orientation moyenne. Les bandes d'erreurs positive et négative correspondent à deux écart-types ($\pm 2\sigma$)

obtenir une distribution d'orientation moyenne de la bande d'alignement. Elle présente deux lobes très marqués orientés selon un axe vertical, accompagnés de deux petits lobes suivant un axe horizontal. La bande d'erreur, qui correspond à 2 écart-types, montre une variation très faible entre les valeurs les plus basses et les valeurs les plus élevées.

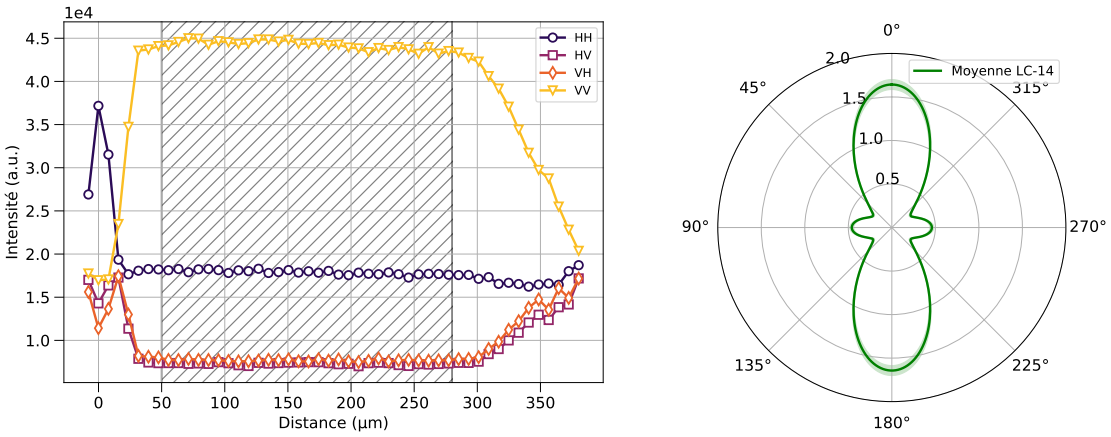


FIGURE 5.19 – **Mesures de la cellule LC-14 :** À gauche, les profils mesurés en spectroscopie Raman polarisée. La bande hachurée correspond à la zone sur laquelle la distribution moyenne est calculée. À droite la distribution d'orientation moyenne. Les bandes d'erreurs positive et négative correspondent à deux écart-types ($\pm 2\sigma$)

Cellule LC-16 Finalement, la zone de calcul des distributions d'orientation et la distribution moyenne de la cellule LC-16, fabriquée avec un verre polé à 1600V sont montrées dans la figure 5.20. Les distributions d'orientation ont été calculées sur toute une section de la bande d'alignement planaire allant de 80µm à 350µm, la moyenne d'ensemble a ensuite été estimée pour obtenir une distribution d'orientation moyenne de la bande d'alignement. Elle présente deux lobes très marqués orientés selon un axe vertical, accompagnés de deux petits lobes suivant un axe horizontal. La bande d'erreur, qui correspond à 2 écart-types, montre une variation assez faible entre les valeurs les plus basses et les valeurs les plus

élevées.

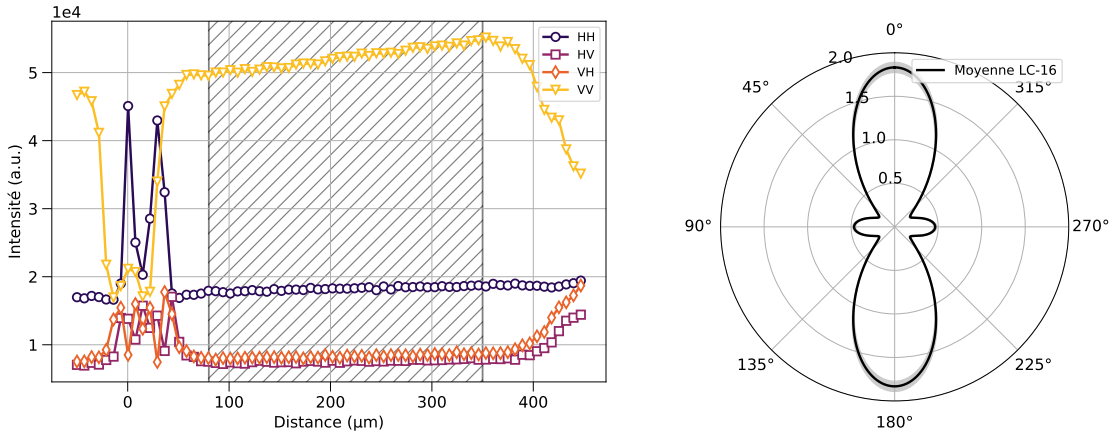


FIGURE 5.20 – **Mesures de la cellule LC-16 :** À gauche, les profils mesurés en spectroscopie Raman polarisée. La bande hachurée correspond à la zone sur laquelle la distribution moyenne est calculée. À droite la distribution d'orientation moyenne. Les bandes d'erreurs positive et négative correspondent à deux écart-types ($\pm 2\sigma$)

Interprétation Le calcul des distributions d'orientation est simplifié par la géométrie des domaines d'alignement, qui ici sont de simples bandes homogènes s'étendant de part et d'autre de la zone polée. Toutes les distributions dans la bande d'alignement sont calculées pour en ressortir un distribution d'orientation moyenne accompagnée d'une estimation de l'écart-type.

Globalement, les distributions calculées de cette manière dans la bande d'alignement planaire des 4 échantillons présentés possèdent les même attributs : deux gros lobes très marqués orientés selon un axe vertical, accompagnés de deux petits lobes suivant un axe horizontal. Autrement dit, les molécules sont orientées de façon planaire suivant l'axe principal de la cellule, qui ici est l'axe vertical, avec une faible dispersion de l'alignement suivant l'angle θ. Comme pour les résultats du chapitre 3, ceci n'est qu'une simple confirmation de ce qui était observée lors de l'analyse Raman. Le meilleur moyen d'avoir une vision objective de l'alignement est de comparer les valeurs calculées pour les $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ avec celles d'une cellule de référence sur le diagramme du domaine d'existence des distributions d'orientation. Pour rappel, ce diagramme est défini par l'inégalité suivante :

$$\frac{1}{18}\left(35\langle P_2\rangle^2 - 10\langle P_2\rangle - 7\right) \leq \langle P_4\rangle \leq \frac{1}{12}\left(5\langle P_2\rangle + 7\right) \tag{5.1}$$

Cette inégalité, déterminée dans les travaux de thèse de LAGUGNÉ-LABARTHET [1], défini les valeurs extrémales que prend $\langle P_4 \rangle$. En sachant que $\langle P_2 \rangle \in [-0.5, 1]$, il est alors possible de tracer le domaine d'existence du couple $(\langle P_2 \rangle, \langle P_4 \rangle)$. Les valeurs des couples pour les 4 échantillons mesurés, avec leur déviation standard, sont montrées dans la table 5.1. Ces valeurs sont tracés sur le diagramme montré en figure 5.21, accompagnées des valeurs mesurées par GOILLOT [2] sur une cellule planaire de référence avec des substrats en polyimide brossé, et de celles d'un alignement isotrope $(0, 0)$. Le diagramme montre que la cellule de référence forme une courbe qui orbite autour du point "central" de l'alignement

isotrope. Les valeurs moyennes des polynômes calculées pour les quatre cellules hybrides sont toutes regroupées dans une zone restreinte proche des valeurs de référence pour un angle θ compris entre 0 et 10° d'arc. Cette proximité montre que l'alignement induit par les verre polé sur les cristaux liquides est planaire et orienté assez uniformément selon l'axe vertical, proche de celui d'une cellule référence. Les valeurs présentent assez peu de dispersion, comme le montre les barres d'erreur de ± 2 écart-types. Seule la cellule LC-15 présente une dispersion notablement supérieure aux autres échantillons. Néanmoins, cela montre que l'alignement dans les quatre cellules est très similaire malgré les tensions de poling différentes et le vieillissement subi par trois cellules.

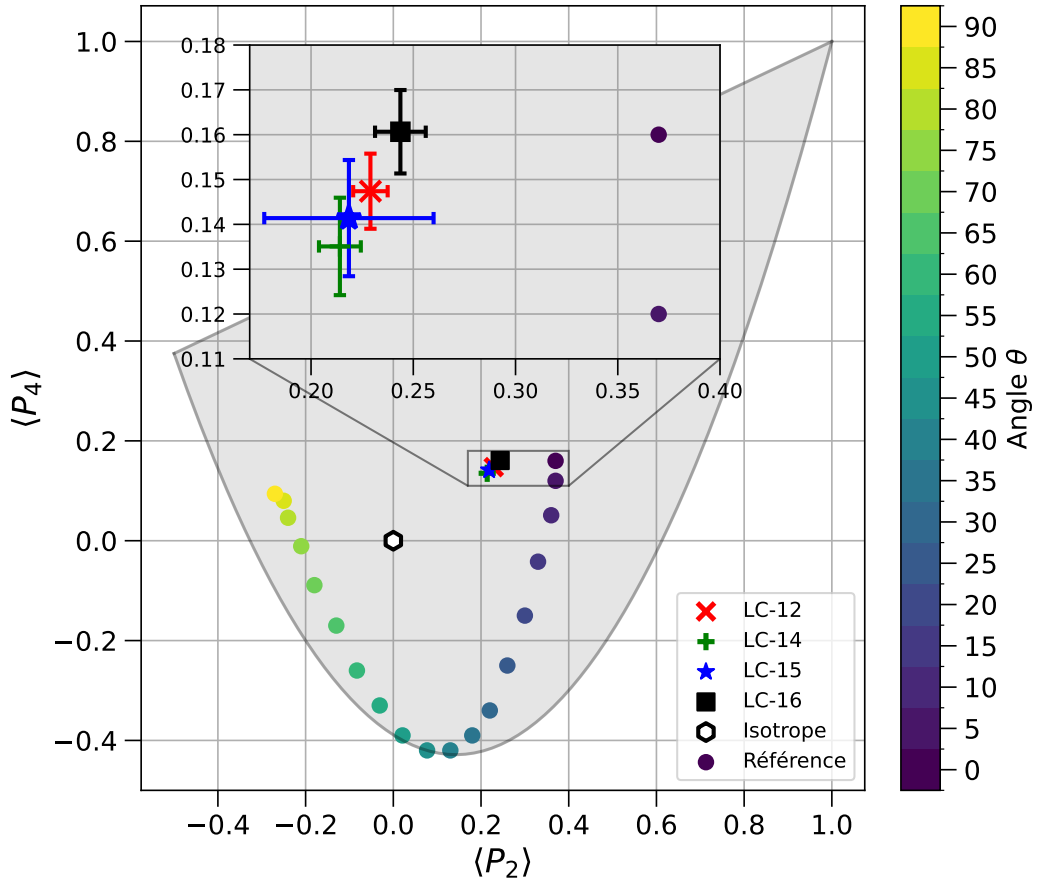


FIGURE 5.21 – Diagramme du domaine d'existence des valeurs $(\langle P_2\rangle, \langle P_4\rangle)$. Les valeurs de référence d'un alignement isotrope $(0, 0)$ et d'un alignement planaire en fonction de l'angle θ formé avec l'axe principal du référentiel sont reportés sur le diagramme. Chaque distribution moyenne est accompagnée de barres d'erreur correspondants à $\pm 2\sigma$.

Cellule	$\langle P_2\rangle$	$\langle P_4\rangle$	$\sigma_{\langle P2\rangle}$	$\sigma_{\langle P4\rangle}$
LC-12	0.229	0.147	0.004	0.004
LC-14	0.214	0.135	0.005	0.005
LC-15	0.219	0.141	0.021	0.006
LC-16	0.244	0.161	0.006	0.005

TABLE 5.1 – Valeurs des $\langle P_2\rangle$ et $\langle P_4\rangle$ avec leurs écart-types respectifs sur la bande d'alignement de chaque cellule.

Le décalage important vers les valeurs plus basses de $\langle P_2 \rangle$ par rapport aux valeurs de la cellule de référence pourrait être est attribuable à un angle de pré-tilt plus élevé des cristaux liquides au contact d'un verre polé qu'à un substrat de référence. Cependant, comme pour les échantillons du chapitre 3 (poling avec grille), il est plus probable que ce décalage soit le fruit de la nature hybride planaire-homéotrope des quatre cellules étudiées. Le volume sondé par le laser s'étend sur une épaisseur qui permet de mesurer aussi bien les molécules planaires proches du verre polé que les molécules homéotropes proches du substrat polymère, ce qui induit une mesure moyenne dans le volume biaisée par la nature hybride de la cellule.

En conclusion, cette analyse de l'alignement moléculaire par le calcul des distributions d'orientation moyenne dans la bande de transmission lumineuse des cellules hybrides à verre polé confirme que les molécules sont orientées de façon planaire aux substrats et perpendiculairement à la zone de contact entre l'anode filaire et le verre polé. De plus, la proximité des valeurs $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ entre toutes les cellules montre que les cristaux liquides suivent une orientation planaire similaire dans tout les échantillons, indépendamment de la tension de poling, et que cet alignement n'est pas sujet à un vieillissement accéléré. Ces résultats permettent d'émettre des hypothèses sur la nature de l'alignement des cristaux-liquides au contact des échantillons polés, qui seront discutées dans la prochaine section.

5.5 Conclusion sur l'alignement des molécules au repos

L'observation par microscopie en lumière polarisée montre que le cristal liquide s'organise sous la forme d'une bande d'alignement homogène au niveau de la zone polée du verre. Nous avons pu montrer que la taille de cette bande d'alignement est fortement corrélée à la tension utilisée pendant le poling thermique. La caractérisation par spectroscopie Raman polarisée de l'orientation des molécules dans les domaines d'alignement montre que celles-ci sont organisées parallèlement au substrat polé avec un vecteur directeur perpendiculaire à l'orientation de l'anode filaire utilisée pendant le poling. Finalement, l'application du modèle de distribution d'orientation permet de constater que l'alignement moléculaire est très similaire entre les différentes cellules et que celui-ci est conservé même après 2 mois de vieillissement.

En comparaison des structures multi-domaines observées dans le chapitre 3, les alignements obtenus dans cette étude sont très homogènes et consistent en une simple bande planaire alignée perpendiculairement au fil de poling. Pour tous les échantillons, le même domaine d'alignement sous forme de bande est obtenu. Alors que la tension de poling a une influence sur la taille de la structure créée par les molécules (figure 5.6), l'alignement moléculaire à l'intérieur de ces structures est conservé. La tension de poling est donc un paramètre qui va influencer la taille du domaine d'orientation, mais pas la façon dont sont alignées les molécules sur le substrat. À ce stade, il est raisonnable de supposer que la planéité de l'alignement dans des systèmes hybrides à verre polé est une donnée indépendante des conditions de poling de l'échantillon en configuration d'anode filaire.

5.6 Caractérisation par microscopie en lumière polarisée du comportement dynamique du cristal liquide au contact du verre polé

Les résultats obtenus sur l'étude de l'alignement statique donnent une information sur la façon dont s'organisent les molécules au contact du verre polé. Cependant, connaitre la nature de l'alignement (planaire dans notre cas) ne donne pas de renseignement sur l'intensité de la force d'interaction entre la surface vitreuse et les molécules. Cette force de maintien du cristal liquide à la surface est communément appelée **force d'ancrage** ou plus simplement **ancrage**. Si l'ancrage de la surface est fort, alors les molécules au contact direct de la surface sont considérées comme inamovibles. Dans ce cas, lors d'une déformation de l'alignement par l'application d'un champ extérieur, seules les molécules du bulk subiront un déplacement. Comme les molécules à proximité immédiate de la surface ne bougent pas, la vitesse de retour à l'alignement initial lors du retrait de la contrainte extérieur ne dépend que des propriétés élastiques du cristal liquide.

Dans cette section, l'objectif est de caractériser la performance du substrat polé sur une matrice structurée de cristaux liquides lorsque celle-ci est déformée par une contrainte extérieur. Cette étude permettra de déterminer si l'ancrage produit par un substrat polé est fort ou faible. Pour ce faire, la méthodologie mise en place consiste en une série de mesures comparatives entre une cellule hybride à substrat polé et une cellule de référence, cette dernière étant fabriquée avec des substrats en polyimide brossé dont l'ancrage est connu pour être fort. La méthodologie détaillée sur la conception des cellules et le chemin expérimental est présentée dans la section 5.2.2. Les expériences menées permettront de mieux connaitre le comportement des cristaux liquide au contact d'un substrat polé et de déterminer une gamme d'application potentielles dont dépend l'ancrage des molécules au contact du substrat.

5.6.1 Rappels sur l'interaction entre une cellule IPS et la lumière polarisé

Dans le chapitre 2, la lumière polarisée et son interaction avec différents éléments optiques a été abordée de manière approfondie afin d'introduire les concept utiles à la caractérisation d'échantillons en microscopie en lumière polarisée. En particulier, la notation matricielle des éléments optiques permet de mieux comprendre l'état de polarisation final d'un faisceau incident. Dans ce chapitre, c'est les caractéristiques d'une cellule IPS hybride à verre polé qui sont mesurées. Pour cela, la cellule est placée dans un microscope en lumière polarisée.

La cellule IPS sans champ appliqué induit une organisation twist des cristaux liquides. Ce type de modulateur optique est défini par une matrice de passage

$$\mathbf{T} = \mathbf{R}\left(\alpha d\right) \begin{bmatrix} \exp\left(-j\beta\dfrac{d}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(j\beta\dfrac{d}{2}\right) \end{bmatrix} = \mathbf{R}(\alpha d)\mathbf{T_{ret}} \tag{5.2}$$

avec $\alpha = \theta/d$ le coefficient de twist et $\beta = (n_e - n_o)k_o$ le coefficient de retard de phase. En plaçant la cellule entre un polariseur et un analyseur en configuration croisée, et avec l'axe optique des cristaux liquides de la face d'entrée parallèle à l'axe de transmission du polariseur, l'expression totale pour une onde incidente $\mathbf{J_1}$ devient :

$$\mathbf{J_2} = \mathbf{A}\mathbf{R}(\alpha d)\mathbf{T_{ret}}\mathbf{P}\mathbf{J_1} \tag{5.3}$$

avec les matrices **A**, **R**, $\mathbf{T_{ret}}$ et **P** respectivement pour l'analyseur, le rotateur, le retardeur et le polariseur, sachant que la cellule twist s'exprime comme la combinaison du rotateur et du retardeur, comme le montre l'équation 5.2. La figure 5.22 résume l'assemblage des différents composants et leur interaction avec la lumière polarisée.

Le résultat à retenir est que c'est l'angle de twist $\theta = \alpha d$ qui est déterminant pour le passage de la lumière à travers le système en configuration de polariseurs croisés. Une lumière incidente polarisée suivant x qui traverse la cellule IPS sans champ appliqué subit une rotation de son plan d'oscillation égale à θ. L'analyseur étant placé perpendiculairement au polariseur, la transmission est maximale si l'angle $\theta = \pi/2 = \pm 90°$.

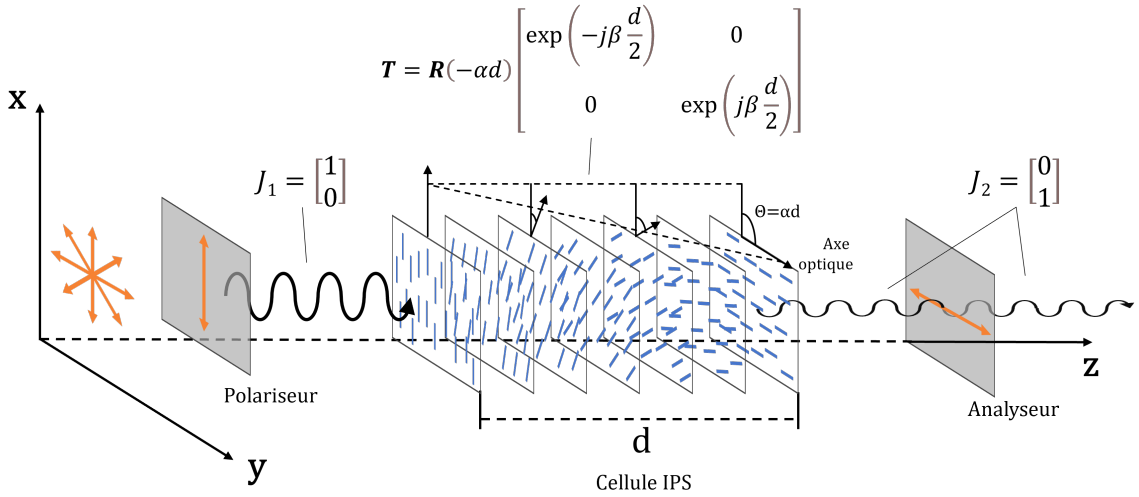


FIGURE 5.22 – Schéma du montage en polarisation pour l'observation d'une cellule IPS. Les matrices de Jones indiquées sur le schéma correspondent à une polarisation linéaire suivant **x** ($\mathbf{J_1}$) et linéaire suivant **y** ($\mathbf{J_2}$). Dans le cas du schéma, l'angle total de rotation est égal à $\theta = \alpha d = -\pi/2$ et l'équation $\mathbf{J_2} = \mathbf{T}\mathbf{J_1}$ est valide.

5.6.2 Calibration du montage optique et de la cellule IPS par microscopie de polarisation

La première expérience sur les cellules dynamique consiste à étudier l'intensité lumineuse transmise en fonction de la tension appliquée sur l'échantillon. Chaque échantillon est placé dans le montage de microscopie optique en polarisation conçue pour l'étude. Le polariseur et l'analyseur sont placés en configuration de polarisation croisée. Des tensions allant de 0V à 60V (par pas de 10V) sont appliquées sur les cellules qui sont ensuite prises en photos.

La deuxième expérience s'effectue sans appliquer de tension, les cellules sont placées entre le polariseur et l'analyseur, initialement en configuration croisée, puis l'intensité lumineuse transmise est mesurée. L'analyseur est alors tourné de 10° puis la mesure est à nouveau effectuée, jusqu'à ce que l'analyseur ait effectué une rotation de 360°. L'intensité transmise en fonction de l'angle de l'analyseur est ensuite reportée sur un graphique.

Le but de ces expérience et à la fois de vérifier le fonctionnement des cellules IPS, mais également de s'assurer que le montage est correctement calibré avant de réaliser des mesures dynamiques, car l'alignement des différents éléments est critique pour effectuer des mesures de réorientation comparables entre la cellule de référence et la cellule hybride.

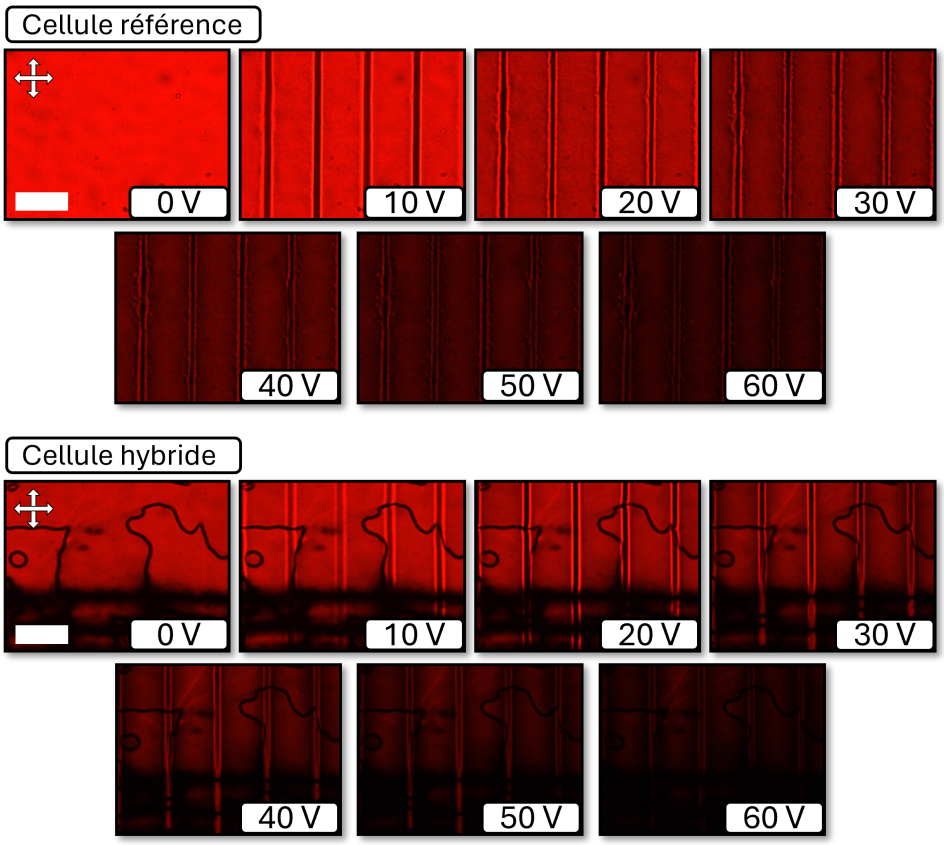


FIGURE 5.23 – Séries de photos en transmission prise au microscope en polarisation, pour la gamme de tension 0-60V. La série du haut montre la cellule de référence, la série du bas montre la cellule hybride. La barre d'échelle représente 40µm.

Mesure de l'intensité lumineuse transmise en fonction de la tension IPS Les résultats de l'intensité transmise en fonction de la tension pour les deux cellules, hybride et de référence, sont présentés en figure 5.23. Nous commençons par la description des résultats de la cellule de référence. La première photo à 0V montre une lumière transmise de façon très homogène. Avec une tension appliquée de 10V, les électrodes deviennent visible mais l'intensité au centre reste stable. Progressivement avec l'augmentation de la tension jusqu'à 60V, la lumière transmise entre les électrodes devient de plus en plus faible.

Nous décrivons maintenant la série de photo prise pour la cellule IPS hybride à verre

polé. La première photo à 0V montre la présence de plusieurs domaines séparés par des lignes de désinclinaisons et d'une zone sombre horizontale, correspondant à la zone de contact entre le substrat polé et l'anode filaire. Avec une tension appliquée de 10V, les électrodes deviennent visible, les lignes de désinclinaisons et la zone de contact restent stables et l'intensité transmise entre les électrode ne diminue pas. Progressivement avec l'augmentation de la tension jusqu'à 60V, la lumière transmise entre les électrodes devient de plus en plus faible, tandis que les lignes de désinclinaisons et la zone de contact sont toujours visibles.

Mesure de l'intensité lumineuse transmise en fonction de l'angle de l'analyseur La deuxième expérience consiste à mesurer l'intensité transmise lors de la rotation de l'analyseur pour la cellule au repos. La figure 5.24 montre les deux courbes d'intensité obtenues. La position de départ à 0°, avec le polariseur et l'analyseur en configuration croisée, montre un maximum d'intensité. L'intensité décroit progressivement jusqu'à atteindre un minimum pour une rotation d'environ 90°, soit une configuration de polarisation parallèle. L'intensité croit de nouveau jusqu'à atteindre un maximum pour une rotation comprise entre 170° et 180°, lorsque la configuration est de nouveau croisée. Le même comportement se reproduit sur l'intervalle 180°-360° avec un minimum atteint pour une rotation de 270° puis un maximum à 360° pour les deux courbes.

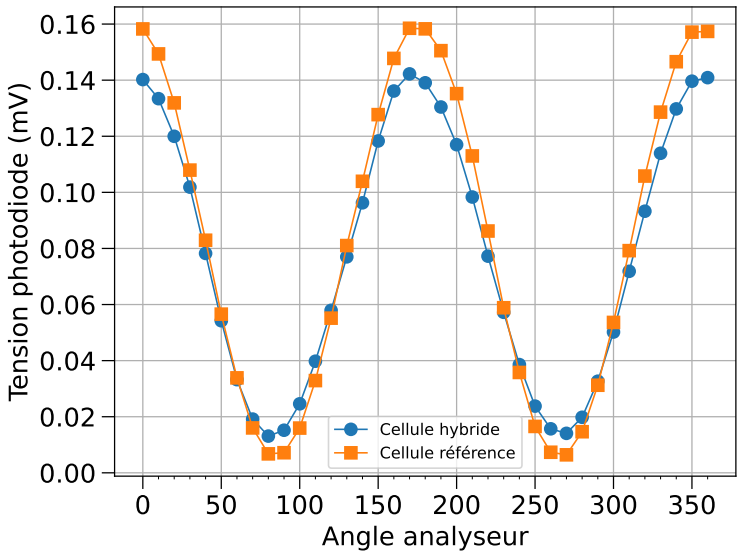


FIGURE 5.24 – Comparaison de l'intensité transmise (représentée par la tension mesurée par la diode) en fonction de l'angle de l'analyseur pour les deux cellules. L'angle initial de 0° correspond à une configuration de polarisation croisée.

La figure 5.25 montre les deux courbes augmentées sur une zone ou l'angle de l'analyseur est proche de 180°. On voit que le maximum est décalé à 170° pour la cellule hybride, et compris entre 170 et 180° pour la cellule de référence.

Interprétation Les résultats obtenus sur ces premières mesures en polarisation permettent de s'assurer que le fonctionnement des deux systèmes est comparable. Tout d'abord, les images prises en transmission indiquent que sur les deux cellules, quand la tension ap-

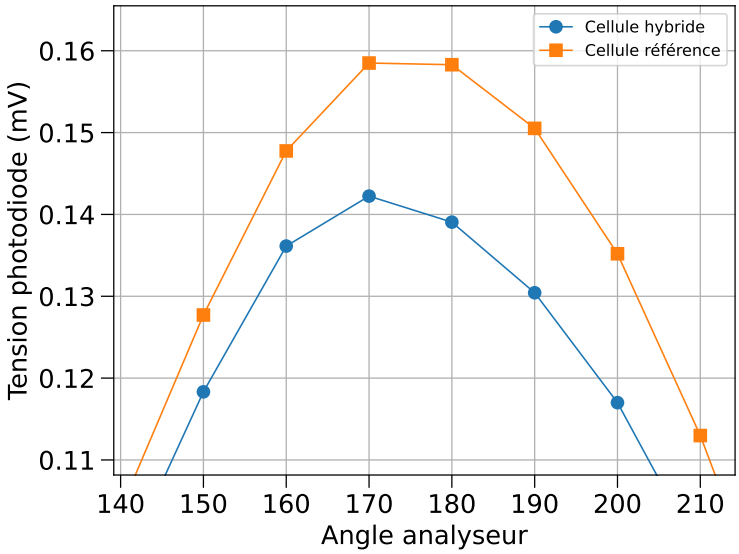


FIGURE 5.25 – Zoom sur les valeurs centrales, montrant le décalage du maximum d'intensité vers des valeurs inférieures à 180°.

pliquée augmente, la transmission de la lumière diminue. Ce comportement est cohérent avec la théorie décrite en section 5.6.1. En effet, la baisse de transmission quand la tension augmente indique que les molécules au contact du substrat polé se réorientent de plus en plus suivant la direction du champ appliqué, ce qui dans la configuration IPS créée revient à réduire l'angle de twist θ entre les deux substrats. Par conséquent, si θ diminue, la rotation totale du plan d'oscillation de la lumière polarisée diminue également, empêchant la transmission à travers l'analyseur. Pour les tensions de 50V et 60V, la transmission à travers l'analyseur est très faible, indiquant que l'angle de twist est très petit. À ce moment là, dans les deux cellules, les molécules sont quasiment toutes orientées de façon planaire et dans la même direction, celle du champ appliqué. Dans ces conditions d'alignement la cellule agit comme une lame à retard.

La deuxième série de mesures montre l'évolution de la transmission lumineuse avec la rotation de l'analyseur. Dans ce cas, l'orientation des molécules dans la cellule reste torsadée. Sur les deux courbes, les maximums de transmission sont atteints pour des valeurs de rotation de l'analyseur de 0°, environ 180°(π) et 360° ($\pi/2$). Ces trois valeurs correspondent à une configuration de polariseurs croisés, ce qui montre que la lumière traversant la cellule IPS suit une rotation permettant d'être transmise au maximum quand l'analyseur est perpendiculaire au polariseur, c'est à dire que $\theta \approx 90°$. Dans les fait, les valeurs extrémales à 0° et 360° correspondent bien avec un twist proche d'un angle droit dans les deux cellules. Cependant, l'intensité transmise maximale à 170° pour la cellule hybride suggère un twist légèrement moins prononcé que pour la cellule de référence, indiquant que les molécules ne sont pas alignées de façon parfaitement perpendiculaire. Cela montrerait que la force imposée par le substrat opposé (recouvert de PI) sur l'orientation des molécules jusqu'au substrat polé est suffisante pour induire une légère "détorsion" de l'alignement. Cependant, les substrats des cellules étant alignés à la main au moment de leur assemblage

durant la conception des cellules, il est également possible que les deux surfaces ne soient par orientées de façon parfaitement perpendiculaire. Une combinaison des deux facteurs est permise. Le même raisonnement s'effectue sur les valeurs de transmission minimales atteintes à 90° et 270° de rotation de l'analyseur, avec un blocage maximal de la transmission quand le polariseur et l'analyseur sont parallèles. Il faut également noter que la cellule de référence présente un plus grand contraste que la cellule hybride, qui cette fois suggère la présence d'un angle de pré-tilt des molécules sur le substrat polé supérieur à celui du substrat de référence.

Globalement, malgré quelques différences, ces deux expériences ont confirmé que les deux cellules IPS se comportaient comme attendu. Lors de l'application d'une tension, les molécules se réorientent progressivement jusqu'à être quasiment toutes orientées dans la même direction, et l'alignement des molécules au repos forme un twist qui approche l'angle droit pour le deux types de substrat, malgré une cellule référence qui semble légèrement mieux conçue que celle hybride. Les mesures dynamiques permettront de récolter plus d'informations sur la nature de l'alignement.

5.6.3 Mesures comparatives du temps caractéristique de réorientation τ

Dans cette section sont présentés les résultats relatifs au fonctionnement dynamique des cellules IPS. L'expérience consiste à appliquer une tension sur les électrodes interdigitées de la cellule, de façon à déformer l'alignement des cristaux liquides, puis à mesurer la variation d'intensité transmise par la cellule quand la tension est relâchée. L'évolution de l'intensité au moment où la tension appliquée est coupée nous renseigne sur le temps de relaxation τ du cristal liquide dans la cellule. L'expérience à pour but de comparer le temps de relaxation obtenu avec la cellule hybride à celui de la cellule de référence. Sur chaque échantillon, le temps caractéristique est mesuré pour une gamme de tension de déformation [10V-60V] par pas de 10V. L'origine des temps $t = 0$ est considérée comme le moment où la tension appliquée est coupée. Par la suite, le temps caractéristique de relaxation τ est estimé en réalisant un fit des données d'intensité transmise avec la fonction suivante :

$$I_{IPS}(t) = \left[1 - a \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] + b \tag{5.4}$$

Avec a, b et τ des constantes. Cette fonction caractérise la réponse impulsionelle d'un système lorsqu'une perturbation extérieur est ôtée, ici le champ électrique, et que le système revient à un état stable. La constante de relaxation τ est la durée correspondant à environ 63% de la variation d'intensité, tandis que 3τ correspond à 95% .

Dans certaines études, le temps de relaxation d'un cristal liquide dans une configuration IPS est défini comme la durée nécessaire pour atteindre 90% de la variation d'intensité entre l'état ON (avec champ) et l'état OFF (sans champ) [3, 4]. Cette façon de faire est plus simple que d'effectuer un ajustement des données par une courbe exponentielle, mais est définie avant tout comme une norme industrielle pour la création d'écrans à cristaux liquides.

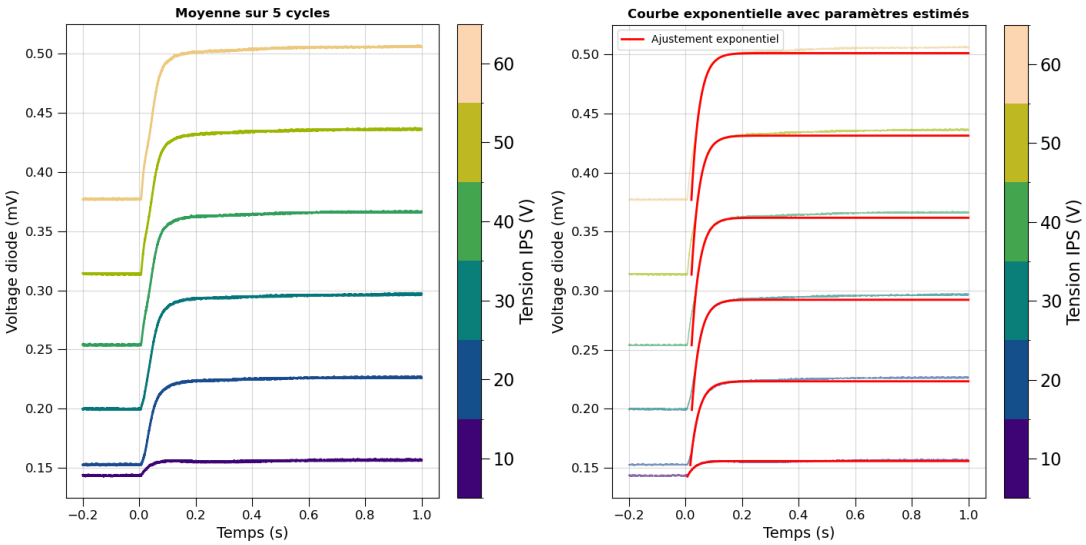


FIGURE 5.26 – Courbes de variation d'intensité lumineuse transmise en fonction du temps pour la cellule de référence. La tension mesurée par la diode (en ordonnée) est augmentée d'un facteur constant pour mieux visualiser chaque courbe qui autrement se superposent.

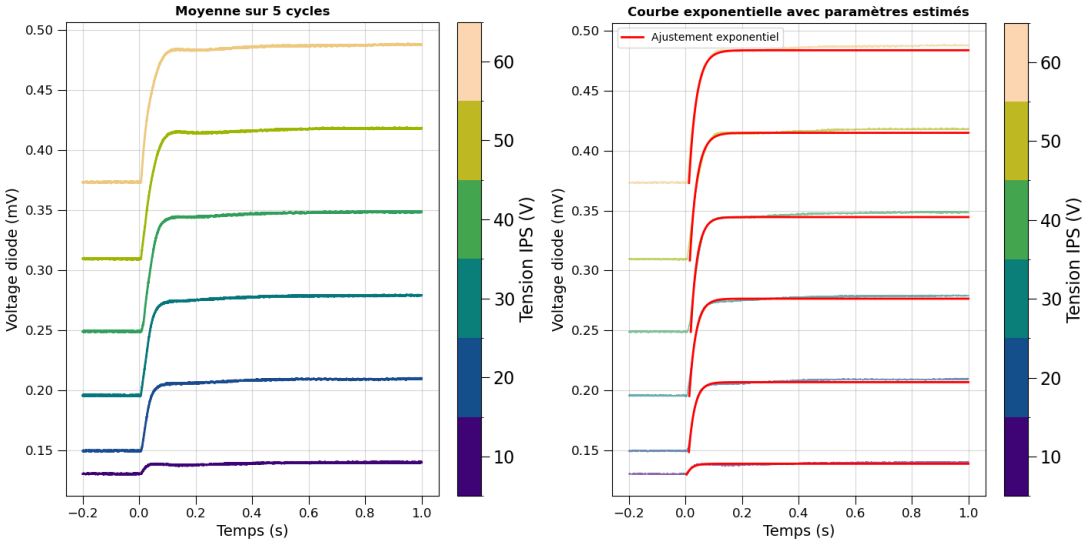


FIGURE 5.27 – Courbes de variation d'intensité lumineuse transmise en fonction du temps pour la cellule hybride. La tension mesurée par la diode (en ordonnée) est augmentée d'un facteur constant pour mieux visualiser chaque courbe qui autrement se superposent.

Variation de l'intensité transmise à la coupure de tension Les mesures d'intensité transmise pour les deux cellules, hybride et référence, sont montrés dans les figures 5.26 et 5.27. Chaque courbe tracée correspond à une valeur de tension appliquée, allant de 10V à 60V. Comme précisé en légende, les données ont été augmentées d'un facteur constant pour aider la visualisation, dans les fait l'intensité maximale (à t=1s) de chaque courbe est égale, et seule l'intensité minimale varie. Pour chaque mesure, 5 acquisitions sont effectuées (i.e. 5 cycles ON-OFF), puis la moyenne des 5 acquisitions est calculée et tracée. Les courbes obtenues pour la cellule de référence (figure 5.26) montrent une augmentation progressive de la variation d'intensité lumineuse avec l'augmentation de la tension appliquée sur les électrodes. À 10V, la variation d'intensité lumineuse entre l'état ON et l'état OFF est très

faible, difficilement perceptible à l'œil nu (cf figure 5.23). À partir de 20V, la différence d'intensité entre les deux états augmente fortement. Finalement, la variation d'intensité continue d'augmenter jusqu'à 60V. La forme des courbes montre une évolution très rapide à t=0, avant de rapidement atteindre un plateau. Les résultats obtenus pour la cellule hybride (figure 5.27) sont quasiment identique à ceux de la cellule de référence : à 10V, la variation d'intensité est très faible, puis augmente progressivement avec le champ appliqué qui s'accroit. La forme des courbes décrit une augmentation très forte à t=0 avant de décroitre rapidement pour atteindre un plateau de transmission.

Temps caractéristique de relaxation des cellules IPS Les temps caractéristiques de relaxation du cristal liquide ont été estimés à partir des courbes de variation d'intensité à la coupure de tension. La mesure étant réalisée sur 5 acquisitions, un temps de relaxation est estimé pour chaque acquisition, puis sa moyenne est ensuite calculé. L'ajustement par la fonction 5.4 est réalisé sur un intervalle de [40%-95%] de la variation totale d'intensité lumineuse pour la cellule de référence, et [40%-97%] pour la cellule hybride. Ces intervalles ont été définis car il permettent d'ajuster toutes les acquisitions de la même manière en limitant l'impact d'effets parasites comme l'accumulation de charges à l'électrode dû à un champ statique résiduel. Seul les mesures effectuées à 10V sur la cellule hybride ont été ajustées différemment. La moyenne des 5 mesures est calculée, puis la courbe est ajustée sur un intervalle de [20%-90%] de la variation totale d'intensité lumineuse. Il n'y a donc pas d'estimation de l'écart-type pour cette mesure. Les temps caractéristiques calculés pour les deux cellules sont reportés dans le tableau 5.2, puis ont été normalisés par l'épaisseur de la cellule et tracés en figure 5.28. L'épaisseur mesurée est de 7.5µm pour la cellule hybride et 9µm pour la cellule de référence.

Tension (V)	τ_{ref} (ms)	σ_{ref} (ms)	τ_{hyb} (ms)	σ_{hyb} (ms)
10	26.8	2.7	19.2	\
20	29.7	1.5	20.8	1.6
30	28.4	0.9	23.2	1.9
40	28.0	0.4	22.4	1.3
50	28.5	0.3	25.6	1.2
60	28.7	0.6	26.4	4.6

TABLE 5.2 – Table des temps caractéristiques et écart-types

Pour la cellule de référence, l'évolution du temps de relaxation du cristal liquide est quasiment constante. Le τ_{ref} normalisé oscille entre 3 et 3.3 ms.µm^{-1} pour toute les tensions appliquées. Par ailleurs l'écart-type des mesures diminue avec l'augmentation du champ appliqué. Concernant la cellule hybride, les temps caractéristiques estimés sont également proches, compris entre 2.6 et 3.5 ms.µm^{-1}. On constate que le τ_{hyb} normalisé augmente progressivement avec le champ appliqué et que l'écart-type est plus élevé en moyenne.

Interprétation Les résultats obtenus sur ces mesures de relaxation montrent à première vue des résultats assez similaires concernant les temps de relaxation. Malgré les quelques défauts de la cellule hybride soulignés durant l'analyse du twist des molécules au repos

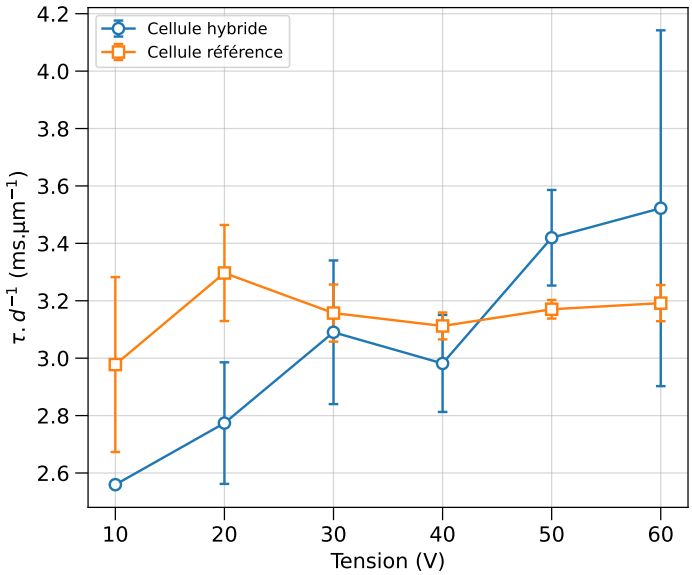


FIGURE 5.28 – Comparaison des temps de relaxation normalisés par l'épaisseur des deux cellules, pour toute la gamme de tension, calculés par l'ajustement exponentiel. Les barres d'erreur correspondent à 1 écart-type

ainsi que des épaisseurs de cellules différentes, les temps de relaxations estimés sur plusieurs mesures sont comparables avec ceux de la cellule de référence. Comme les substrat recouvert de polyimide, l'hypothèse d'un ancrage fort des molécules à la surface du verre polé tend à se confirmer, mais l'augmentation progressive du temps de relaxation normalisé avec la tension appliquée amène à se questionner sur la nature de l'interaction entre la surface polé et le cristal liquide. Dans le cas d'un ancrage infini, et en prenant l'hypothèse de la constante unique, une approximation du temps de relaxation peut s'écrire comme [3-5] :

$$\tau = \frac{\gamma}{\pi^2 k} d^2 \tag{5.5}$$

avec γ le coefficient de twist visqueux, relatif au mouvement d'ensemble de la mésophase et k la constante d'élasticité du cristal liquide, relative au couple exercée par une molécule sur une autre. Cette formule d'estimation du temps de relaxation dans une configuration IPS montre que, à moins de changer les paramètres de la cellule ou du cristal liquide, le temps de relaxation reste fixe, ce qui n'est pas cohérent avec les observations faites sur l'augmentation sensible de $\tau_{hybride}$. Cette divergence dans l'évolution du temps caractéristique est abordée de manière plus générale dans la discussion du chapitre.

5.6.4 Évolution de τ sur des temps longs : Mesures de cyclage

La dernière expérience réalisée sur les cellules hybrides concerne des mesures de cyclage. Les échantillons sont soumis à des cycles de déformation/relaxation (ON-OFF) sur un grand nombre de répétition. Le temps caractéristique de relaxation est évaluée progressivement tout le long du cyclage. Les paramètres utilisés pour cette expériences sont de 20 000 cycles de 2 secondes, avec une tension de déformation de 30V. L'intensité

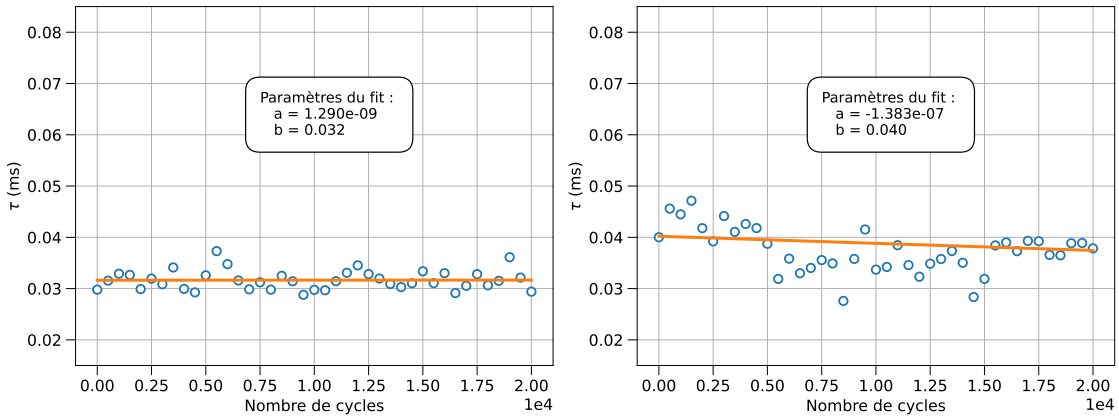


FIGURE 5.29 – Évolution du temps caractéristique de relaxation en fonction du nombre de cycles effectué sur les deux cellules IPS. À gauche la cellule de référence, à droite la cellule hybride.

lumineuse transmise est mesurée tout les 500 cycles. Dans un deuxième temps, les τ sont tracés en fonction du nombre de cycle est l'évolution et ajustés par une fonction affine $\tau = an + \tau_0$. Avec n le nombre de cycles, a le coefficient de variation et τ_0 le temps caractéristique initial mesuré au premier cycle n_0. Les résultats obtenus pour les deux cellules sont montrés en figure 5.29.

Pour la cellule de référence, le temps caractéristique initial τ_0 est estimé à 32ms. L'évolution du paramètre τ est stable sur un grand nombre de cycles, avec une dispersion assez faible. L'ajustement par la droite affine permet de déterminer un coefficient de variation $a = 1.290\text{E}{-9}$. Concernant la cellule hybride, le temps caractéristique initial τ_0 est estimé à 40ms. L'évolution du paramètre τ est assez instable sur un grand nombre de cycles, avec une dispersion assez prononcée. L'ajustement par la droite affine permet de déterminer un coefficient de variation $a = -1.383\text{E}{-7}$.

Cette expérience de cyclage montre que la cellule de référence est stable quand elle est soumise à un grand nombre de déformation répétées, la valeur du coefficient de variation a peut être considérée comme négligeable sur 20000 cycles d'activation et τ comme constant. Au contraire, la cellule hybride se montre moins stable. En plus de la dispersion des mesures, le taux a n'est pas négligeable sur le nombre de cycles effectués avec une variation de quelques ms du temps caractéristique mesuré.

5.7 Discussion sur l'interaction cristal liquide-verre polé

Dans cette section les propriétés dynamiques des cristaux liquides au contact du verre polé ont été estimées. Les résultats obtenus ont montré le substrat polé était capable de produire un alignement au temps de relaxation similaire à celui d'une cellule de référence. Il est également intéressant de soulever que la variation du temps de relaxation en fonction de la tension appliqué dans la cellule polé contredit ce qui est observé pour un substrat de référence. Avec ces résultats, nous pouvons émettre des hypothèses sur la nature de l'interaction entre le cristal liquide et le verre polé. Il est utile de rappeler l'interaction entre

une surface et une mésophase nématique, en particulier la notion d'ancrage des molécules, qui est bien définie par de Gennes et Prost [6] dans *The Physics of Liquid Crystals*. Les effets de bords d'une surface sur un cristal liquide sont décrits par l'équation suivante :

$$b \approx a\frac{U}{U_{SN}} \tag{5.6}$$

avec b la distance d'extrapolation, a la distance moléculaire, U l'énergie d'interaction nématique/nématique et U_{SN} l'interaction surface/nématique. Dans le cas d'un ancrage fort, $U_{SN} \gtrsim U$ et la distance b est similaire ou plus petite que a, la distance intermoléculaire. Cela signifie que les molécules au contact du substrat fort sont considérées comme fixes, leur alignement planaire ne changera pas sous l'effet d'une contrainte extérieur, l'ancrage est fort. Cette approximation, schématiquement montrée en figure 5.30**.a**, est valable pour les substrats en polyimide, et dans le cas d'une relaxation IPS mène à l'équation 5.5 pour le temps de relaxation.

Les temps de relaxation très comparables mesurés sur les deux cellules tendent à prouver que l'ancrage des molécules à la surface d'un verre polé est fort.

Hors, nous avons vu que les relaxations dans la cellule hybride ne suivaient pas totalement cette formule et avaient tendance à augmenter avec la tension appliquée, ce qui conduit à faire l'hypothèse d'un alignement induit par des processus différents pour les deux types de substrats.

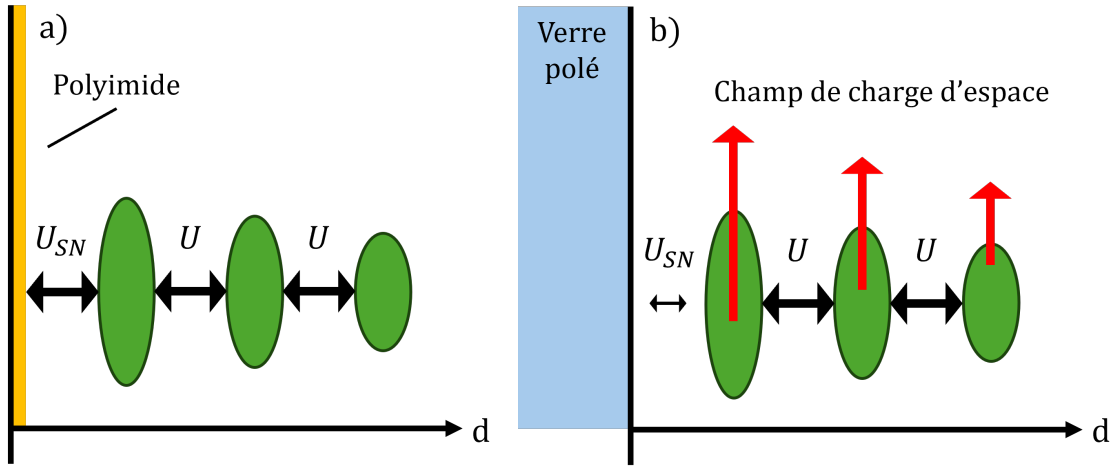


Figure 5.30 – Schéma des interactions entre les surfaces et les molécules ; **a)** Interactions dans la cellule de référence ; **b)** Interactions dans la cellule hybride. La présence d'un champ électrique à la surface du verre polé force les molécules à s'aligner dans une direction donnée, compensant la faible valeur de U_{SN} du matériau vitreux.

Bien que ceci n'explique pas les variations du temps de relaxation dans la cellule hybride, un modèle d'orientation au contact du verre polé est proposé. Dans le cas d'un alignement sur une surface vitreuse propre sans traitement spécifique, il est possible d'obtenir un alignement planaire, mais l'ancrage est faible ($U_{SN} \ll U$) et la transmission d'une déformation des molécules du bulk aux molécules de la surface est possible. C'est à dire

que les molécules au contact de la surface ne sont pas forcément statique. Cependant, les mesures en polarisation de l'angle de twist de la cellule polé ont montré que celui-ci était quasiment en angle droit. L'hypothèse, montrée schématiquement en figure 5.30**.b**, est que la faible valeur intrinsèque U_{SN} du verre est compensée par un champ statique ayant pour origine la charge d'espace planaire figée à la surface du verre. Dans ce cadre la, le substrat qui oriente le cristal liquide a une action sur une couche de molécules bien plus grande qu'un substrat en polyimide qui n'interagit qu'avec les premières molécules de la mésophase.

5.8 Conclusion

Ce chapitre a abordé de manière générale l'interaction entre une surface polée et un cristal liquide. Tout d'abord, en évaluant l'effet des paramètres du poling sur la façon dont s'orientent les domaines d'alignement, un lien entre la tension de poling et la taille des structures à été dévoilé. Par la suite, l'analyse de l'alignement moléculaire par micro-spectroscopie Raman polarisée, couplée à l'utilisation d'un modèle de distribution d'orientation, a permis de montrer que peu importe la tension de poling et la taille des domaines, l'alignement planaire était le même tout en étant comparable à l'alignement induit par une surface de référence en polyimide brossé. Par la suite, c'est la dynamique des cristaux liquides au contact des verres polés qui a été estimée, autrement référée sous le mot "performance" dans ce manuscrit. Après une première analyse statique, qui a montré que l'angle de torsion des deux cellules était comparable, les mesures de relaxation d'une déformation provoquée par une contrainte extérieure ont révélé un comportement différent du cristal liquide sur la surface polée. Sur la base d'une discussion autour de l'énergie d'ancrage des substrats sur les molécules, un modèle schématique expliquant l'alignement d'une mésophase nématique au contact d'une surface polée a été proposé.

Bibliographie

[1] François Lagugné-Labarthet. « Etudes spectroscopiques de l'orientation moléculaire de dérivés azobenzène en matrice polymère : Application à la génération de réseaux de diffraction holographiques ». Thèse de doct. 1998.

[2] Alice Goillot. « Développement de systèmes optiques combinant verres fonctionnalisés et cristaux liquides ». Thèse de doct. 2022.

[3] Masahito Oh-e et Katsumi Kondo. « Response mechanism of nematic liquid crystals using the in-plane switching mode ». In : *Applied Physics Letters* 69.5 (1996), p. 623-625. doi : 10.1063/1.117927.

[4] Jing Qin, Kentaro Iwami et Norihiro Umeda. « Dynamic Response of Liquid Crystal Molecules in In-Plane Switching Mode Measured by Birefringence Scanning Near-Field Optical Microscopy ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 48.3 (2009), p. 030212. doi : 10.1143/JJAP.48.030212.

[5] P. G. de Gennes et J. Prost. « Dynamical Properties Of Nematics ». In : *The Physics of Liquid Crystals*. Second Edition. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, 1995, p. 198-262.

[6] P. G. de Gennes et J. Prost. « Static Distortions in a Nematic Single Crystal ». In : *The Physics of Liquid Crystals*. Second Edition. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, 1995, p. 98-162.

[7] Alice Goillot et al. « Plasma assisted micro poling of glassy surfaces : a new tool to achieve liquid crystal multi-domain alignments [Invited] ». In : *Optical Materials Express* 12.7 (2022), p. 2462-2473. doi : 10.1364/OME.459498.

[8] Prissana Thamboon et Denise M. Krol. « Second-order optical nonlinearities in thermally poled phosphate glasses ». In : *Journal of Applied Physics* 93.1 (2003), p. 32-37. doi : 10.1063/1.1527990.

Conclusion Générale

Les travaux de cette thèse avaient pour objectif global d'optimiser un traitement de poling thermique sur des verres commerciaux en vue de leur utilisation pour la création de composants photoniques dynamiques à base de cristaux liquides. À ce titre, deux axes de recherche ont été définis : le premier concernait l'optimisation du processus de poling thermique pour maitriser des fonctions électriques sur des surfaces de verre. Le second axe de recherche s'orientait quant à lui sur la création de cellules à cristaux liquides dynamiques avec des substrats polés et notamment une étude de la performance des substrats polés.

Le chapitre 3, qui rassemble des résultat préliminaires, a permis de bien définir l'orientation à prendre pour les expériences des chapitres suivants. Le but de ce chapitre était de reproduire les résultats obtenus par Goillot et al. [2, 7] sur des systèmes photoniques hybrides à verre polé similaires. Des interrogations sur l'origine du comportement d'alignement des cristaux liquides au contact du verre polé existaient, tout comme la question de la reproductibilité des résultats et de la portabilité à des échelles différentes.

L'étude a commencé par l'utilisation d'une électrode micro-structurée sous forme de grille de deux tailles différentes. L'une de 40µm et l'autre de 340µm. Les deux électrodes voient l'apparition de plasma sur leur contour pendant le traitement de poling, ce dernier agit comme une extension de l'électrode et permet d'augmenter l'intensité des courants de surface dans le verre. Dans un second temps, le potentiel de surface du matériau est sondée par la technique de microscopie de génération de second harmonique. Les résultats obtenus montrent que la fonction électrique de surface, pour les deux échantillons polés, est très structurée et orientée perpendiculairement au côté de l'anode. Les deux substrats polés sont ensuite utilisés dans la conception de cellules à cristaux liquides hybrides, puis l'alignement des molécules est observée en microscopie en polarisation et µ-spectroscopie Raman. Cette mise en contact de cristaux-liquides avec les deux substrats polés a conduit à l'apparition de structures d'alignement multi-domaines. Finalement l'application d'un modèle de fonction de distribution d'orientation permet de comparer directement l'alignement des molécules dans les deux cellules et de montrer que les deux traitement tendaient à avoir un effet similaire sur les molécules malgré des dimensions très différentes et une tension de poling qui n'était pas la même.

Avec ces résultats très intéressants qui montrent que l'alignement est le même malgré des traitement sensiblement différents, nous avons décider de séparer les travaux en deux

parties. Tout d'abord, pour le chapitre 4, c'est l'action d'un poling assisté par plasma sur le verre qui est étudiée pour différentes configurations, afin notamment d'élucider le rôle du plasma dans la structuration du potentiel de surface du verre. Dans un second temps, c'est l'interaction entre les cristaux liquides et les verres polés qui est étudiée plus profondément, avec une étude sur l'impact du paramètre de tension vis-à-vis de l'alignement et sur le comportement dynamique des molécules au contact d'un verre polé. C'est travaux sont présentés dans le chapitre 5.

Dans le chapitre 4, c'est une nouvelle configuration de poling filaire qui est présentée. Une des particularité de cette nouvelle configuration est la possibilité d'ajouter une barrière diélectrique qui influence la production de plasma, matérialisée sous la forme d'un couvercle posé sur les fils de poling. L'observation du plasma pendant le traitement permet de conclure qu'il y a bien une interaction entre le plasma et la barrière diélectrique, et que cette interaction est de nature à changer les modifications structurales du verre après le poling thermique. Par ailleurs, le paramètre de tension du poling est de nature à changer le régime de plasma, diffus ou filamentaire, ce qui nous permet de définir une première optimisation sur la tension à ne pas dépasser pendant le traitement.

Par la suite, la caractérisation multimodale du potentiel de surface, de la structure du verre et de la composition atomique de la zone polée permet de se rendre compte d'une structuration complexe du matériau vitreux. La comparaison des résultats obtenus avec les différentes barrières diélectriques a mis en évidence leur influence directe sur la structuration de l'échantillon. Dans la discussion, un modèle électrostatique simple à été construit afin de pouvoir relier la structure de la fonction électrique observée en microscopie de génération de second harmonique aux profil Raman mesurés. Ce modèle, basé sur les travaux de Thamboon et Krol [8], permet de montrer que c'est la variation d'épaisseur de la couche polée sous la surface du verre qui est à l'origine de l'orientation planaire de la fonction électrique du matériau fonctionnalisé par poling filaire assisté par plasma. Concernant l'interaction de l'échantillon vitreux avec le plasma, nous avons pu conclure que ce dernier agissait comme une extension de l'électrode, en permettant de dépeupler en ions la surface du verre la ou l'anode filaire n'est pas en contact. Finalement, nous expliquer la diminution du potentiel effectif appliqué sur le verre dans la région proche de l'anode par des contraintes de volume de gaz trop petit pour produire une extension de l'électrode efficace.

Le cinquième et dernier chapitre de cette thèse était dédié de manière plus générale à l'étude de l'alignement d'une mésophase nématique sur des verres polés par anode filaire. Ce chapitre est composé de deux parties qui correspondent à deux études distinctes. La première étude porte sur l'alignement des molécules au repos. Comme dans le chapitre 4, les trois sous-configurations de poling filaire ont été utilisées pour polariser des échantillons de verre soda-lime, et deux paramètres supplémentaires que sont la tension de poling et l'âge des échantillons ont été sondés. L'analyse des cellules par microscopie en polarisation puis spectroscopie Raman et l'application du modèle de distribution d'orientation permet

de tirer les conclusions que les molécules sont alignées de la même manière dans toutes les cellules. La tension de poling n'influence pas l'alignement mais la taille des domaines et l'âge des échantillons (2 mois) n'a pas d'impact sur la qualité de leur alignement.

Finalement c'est la deuxième étude, sur la dynamique de relaxation des cristaux liquides au contact du verre polé, qui vient conclure cette thèse. Dans deux cellule In-Plane-Switching, une de référence et une hybride à verre polé, le mouvement de relaxation des molécules soumises à un champ électrique extérieur est suivi par microscopie de polarisation. Ces mesures permettent de montrer que l'ancrage amené par le verre polé sur les cristaux liquides est **fort**. Les temps de relaxation mesurés sont très similaires au substrat de référence. Par la suite, la discussion permet d'amener l'hypothèse que la charge d'espace du matériau vitreux polé induit un champ électrique surfacique de nature à compenser la faible énergie d'ancrage naturelle d'un verre, tout en forçant l'orientation des cristaux liquides dans une certaine direction.

En conclusion, les résultats obtenus dans cette thèse ont permis d'atteindre l'objectif initial qui était d'optimiser un traitement de polarisation thermique sur des verres commerciaux en vue de leur utilisation pour la création de composants photoniques dynamiques à base de cristaux liquides. La démarche établie a permis de mieux comprendre la structuration du matériau amenée par le traitement de polarisation assisté par plasma et par la suite de créer un composant photonique dynamique fonctionnel, qui a pris la forme d'un rotateur de polarisation hybride à verre polé. Les possibilités ouvertes par ces résultats sont très encourageantes, avec des applications potentielles dans l'imagerie en polarimétrie, car l'alternative amenée aux revêtements de polyimide brossé par les verres polés dans le contrôle de l'orientation d'un mésophase nématique à l'échelle micrométrique est réelle.