

Développement de systèmes optiques combinant verres fonctionnalisés et cristaux liquides

**Thèse en cotutelle
Doctorat en chimie**

Alice Goillot

Université Laval
Québec, Canada
Philosophiæ doctor (Ph. D.)

et

Université de Bordeaux
Talence, France

Développement de systèmes optiques combinant verres fonctionnalisés et cristaux liquides

**Thèse en cotutelle
Doctorat en chimie**

Alice Goillot

Sous la direction de :

Younès Messaddeq, directeur de recherche

Marc Dussauze, directeur de cotutelle

Résumé

Les objectifs de ce doctorat sont de développer des dispositifs optiques originaux intégrant verres fonctionnalisés et cristaux liquides (CL). Ces travaux comportent deux parties distinctes : un système 1D basé sur la conception de fibres optiques multi-matériaux et un système 2D planaire utilisant des surfaces vitreuses polarisées électriquement.

Préalablement, une méthode de caractérisation avancée basée sur la spectroscopie micro-Raman polarisée a été développée dans le but de caractériser l'orientation au sein de ces différents systèmes. Cette approche permet des mesures dans le volume à l'échelle micrométrique. Cette méthode d'imagerie donne également accès aux calculs du paramètre d'ordre et de la fonction de distribution d'orientation pour une évaluation quantitative du degré d'alignement des CL.

Le premier système est un atténuateur optique variable (AOV) fibré composite intégrant verre, métal et CL, dont le but est d'utiliser la réponse électro-optique de la mésophase pour moduler la lumière transmise par le cœur de la fibre. Les études par imagerie Raman 3D de l'orientation des CL au sein de capillaires simples ont permis de mettre en évidence une organisation radiale des molécules. Elles sont perpendiculaires aux parois à l'ancrage et se réorientent dans l'axe du capillaire au centre de la cavité. De plus, il a été mis en avant que le degré d'orientation et l'amplitude de réorientation sous champ électrique, paramètres fondamentaux pour un bon fonctionnement de l'AOV, sont très dépendant de la taille du capillaire. Cette étude a donc permis de tirer des conclusions concernant les paramètres géométriques à envisager pour la conception du dispositif final.

Le système 2D combine des surfaces de verres microstructurées par poling thermique et des cristaux liquides afin d'induire une organisation périodique de la mésophase, et donc des caractéristiques optiques du système. Un traitement de micro-poling assisté par plasma a été mis au point par l'utilisation d'une grille micrométrique de nickel comme anode. On observe alors une corrélation géométrique entre (i) les modifications de la structure et de la composition du verre sondées par Raman et spectroscopie à rayon X (EDX), (ii) l'emplacement et les composantes des champs statiques figés dans le verre mesurés par génération de seconde harmonique (SHG) et (iii) les domaines d'alignements homéotropes ou planaires des CL. Ces travaux constituent une preuve de concept démontrant qu'un contrôle précis de l'organisation des CL peut être obtenu par la maîtrise des propriétés électriques de surface d'un substrat de verre. Ils soulignent également l'importance des décharges plasma contrôlées spatialement le long du motif d'électrode afin de promouvoir les effets de polarisation électrique dans le plan, qui sont essentiels pour appliquer aux CL des alignements planaires.

Abstract

The objectives of this PhD are to develop original optical devices integrating functionalised glasses and liquid crystals (LC). This work includes two distinct parts: a 1D system based on multi-material optical fibre design and a 2D planar system using electrically polarised glass surfaces.

Previously, an advanced characterisation method based on polarised micro-Raman spectroscopy has been developed in order to characterise the orientation within these different systems. This approach allows measurements in the volume at the micrometre scale. This imaging method also provides access to order parameter and orientation distribution function calculations for a quantitative assessment of the degree of LC alignment.

The first system is a composite fibre variable optical attenuator (VOA) integrating glass, metal, and LC, whose purpose is to use the electro-optical response of the mesophase to modulate the light transmitted through the fibre core. 3D Raman imaging studies of the LC orientation within single capillaries have revealed a radial organisation of the molecules. They are perpendicular to the walls at the anchorage and reorient themselves in the axis of the capillary at the centre of the cavity. Moreover, it was shown that the orientation degree and the reorientation amplitude under electric field, fundamental parameters for a good performance of the VOA, are very dependent on the capillary size. This study has therefore allowed us to draw conclusions concerning the geometrical parameters to be considered for the design of the final device.

The 2D system combines microstructured glass surfaces by thermal poling and liquid crystals in order to induce a periodic mesophase organisation, and thus the optical characteristics of the system. A plasma-assisted micro-poling treatment has been developed by using a micrometric nickel grid as anode. A geometric correlation is then observed between (i) changes in glass structure and composition probed by Raman and X-ray spectroscopy (EDX), (ii) the location and components of static fields frozen in the glass measured by second harmonic generation (SHG), and (iii) the homeotropic or planar alignment domains of LC. This work constitutes a proof of concept demonstrating that a precise control of the LC organisation can be achieved by controlling the surface electrical properties of a glass substrate. They also highlight the importance of spatially controlled plasma discharges along the electrode pattern to promote in-plane electrical polarisation effects, which are essential to induce planar LC alignments.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	iii
Listes des figures.....	vii
Listes des tableaux.....	xi
Liste des abréviations.....	xii
Remerciements.....	xiv
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Notions théoriques.....	4
1. Interaction lumière – matière.....	4
a. Polarisation induite.....	4
b. L’anisotropie des propriétés optiques ou le concept de biréfringence.....	6
c. L’optique non-linéaire du second-order.....	9
2. Les cristaux liquides.....	14
a. Quelques généralités à propos de ces matériaux.....	14
b. Considérations énergétiques et paramètre ordre.....	15
c. L’anisotropie des propriétés électro-magnétiques.....	16
d. Les propriétés élastiques des CL nématiques.....	18
e. Les interactions de surface substrats-cristaux liquides et la notion d’ancrage.....	20
f. Méthodes d’alignement homogène des cristaux liquides.....	22
g. Microstructuration de l’alignement des cristaux liquides.....	24
3. Polarisation thermo-électrique.....	27
a. Principe.....	27
b. Mécanismes en jeu dans le poling de verres silicates.....	28
c. Réponse optique du second order et champ électrique induit.....	31
d. Propriétés physico-chimiques.....	34
4. Conclusion du chapitre.....	36
Chapitre 2 : Méthodes expérimentales.....	37
1. Polarisation thermo-électrique.....	37
a. Montage expérimental.....	37
b. Types d’électrodes et conséquences pour le poling.....	38
2. Elaboration des cellules à cristaux liquides.....	39
a. Nettoyage des substrats de verre.....	40
b. Dépôt de couches minces de polyimide.....	40
c. Assemblage.....	41
3. Observation en lumière transmise polarisée.....	43
4. Diffusion Raman polarisée.....	44
5. Génération de seconde harmonique polarisée.....	47

Chapitre 3 : Méthode de caractérisation avancée de l'alignement des cristaux liquides par spectroscopie Raman polarisée	48
1. Analyse du spectre Raman de la molécule 6CB.....	49
a. Présentation de la molécule et du tenseur de polarisabilité.....	49
b. Sélection de la sonde vibrationnelle par des études d'orientation Raman	53
2. Phase nématique : effet de l'orientation sur les mesures Raman	56
a. Mesures expérimentales	56
b. Modèle d'orientation statistique.....	58
3. Paramètre d'ordre et fonction de distribution de l'orientation moléculaire	62
a. Développement théorique	62
b. Résultats	69
4. Méthode appliquée à un alignement aléatoire.....	72
5. Conclusion du chapitre.....	77
Chapitre 4 : Etude de l'alignement des cristaux liquides dans une fibre creuse avec application de tension en vue du développement d'un atténuateur optique variable	78
1. Modulateurs optiques fibrés intégrant des cristaux liquides	78
2. Fabrication des échantillons	80
3. Caractérisation par spectroscopie Raman polarisée de l'orientation des cristaux liquides dans différentes tailles de capillaires.....	81
a. Capillaire avec une cavité de 20 μm	82
b. Capillaire avec une cavité de 60 μm	88
4. Effet de la tension sur l'orientation des cristaux liquides.....	91
a. Effet de la tension pour un capillaire de 20 μm	91
b. Effet de la tension pour un capillaire de 60 μm	97
5. Discussion	101
a. Amplitudes des variations d'orientation.....	101
b. Valeurs des tensions efficaces.....	102
c. Dans le cadre d'un AOV	102
6. Conclusion du chapitre.....	104
Chapitre 5 : Micro-poling assisté par plasma de surfaces vitreuses : un nouvel outil pour contrôler des alignements multi-domaines de cristaux liquides.....	106
1. Méthodologie	107
2. Comparaison des différentes cellules à CL utilisant des verres polarisés	109
3. Micro-poling assisté par plasma.....	112
4. Caractérisation de la surface de verre micro-polarisée.....	113
a. Analyse de la structuration en composition de la surface de verre micro-polée par spectroscopie à rayons X en énergie dispersive	114
b. Etudes des modifications structurales sur la zone subanodique par spectroscopie micro-Raman	115
c. Evaluation de la non-centrosymétrie du verre par génération de seconde harmonique	

d. Bilan et mécanismes du micro-poling assisté par plasma	122
5. Caractérisation des multi-domaines d'alignement des CL par spectroscopie Raman polarisée	125
a. Analyse des intensités et rapport d'intensité	125
b. Quantification du degré d'orientation	127
6. Discussion	129
7. Conclusion du chapitre.....	131
Conclusion.....	133
Bibliographie.....	136

Listes des figures

Figure 1-1. Surface des indices dans un milieu uniaxe. Elle est constituée d'une sphère de rayon n_o et d'une ellipsoïde de révolution autour de l'axe z, axe optique du matériau.....	7
Figure 1-2. Décomposition d'une onde incidente selon l'onde ordinaire et l'onde extraordinaire du milieu.....	8
Figure 1-3. Arrangement moléculaire au sein des mésophases cristaux liquides ⁷	14
Figure 1-4 - Composés formant des mésophases nématiques, smectiques ou colonnaires avec les plages de température d'existence des phases correspondantes. (Andrienko, 2018).....	15
Figure 1-5. Déformations élastiques élémentaires ¹⁶	19
Figure 1-6. Constantes élastiques K_{ii} pour chaque déformation élémentaire obtenue à la fois par modélisation (ronds) et expérimentalement (carrés) pour des cristaux liquides 4'-hexyl-biphenylcabonitrile, ou 6CB ¹⁵	19
Figure 1-7. Direction d'équilibre n_o et direction effective n_{effectif}	21
Figure 1-8. Alignements possibles aux interfaces.....	22
Figure 1-9 Principe de fonctionnement de la méthode a), type de cellule utilisant la microstructuration de l'angle d'inclinaison des cristaux liquides b) ²⁴	25
Figure 1-10 Principe de fabrication d'un réseau de micropolariseurs ²⁷	25
Figure 1-11 Les différentes zones générées par la microstructuration de l'alignement sur l'un des substrats a) et résultats présentés dans la publication b) ²⁷	26
Figure 1-12. A gauche : Type de cellules utilisant la microstructuration de la réponse au champ électrique induite par les lignes en relief en surface des substrats, à droite : les résultats présentés dans la publication représentant l'évolution en fonction du champ électrique appliqué ²⁶	26
Figure 1-13. Principe de la polarisation thermo-électrique, ou poling thermique.....	27
Figure 1-14 Images au microscope optique présentées par Fleming et al. ³⁸ : (i) d'une électrode structurée utilisée comme anode lors du poling d'un échantillon de verre sodocalcique, (ii) de la surfaces de l'échantillon polé suite au traitement.	28
Figure 1-15. Profils des concentrations des éléments présentés dans différentes matrices vitreuses mesurés par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) : dans le cas d'un verre de silice polé sous air ⁵⁰ a) et dans le cas d'un verre sodocalcique polé sous azote ⁴³	29
Figure 1-16. Phénomènes de déplacement de charges et de compensation durant les traitements de poling thermique dans le cas d'une anode ouverte et d'une anode fermée.	31
Figure 1-17. Distribution du champ électrique au sein du verre pendant et après traitement de poling et correspondance avec la zone de déplétion générée dans le matériau, dans le cas d'un traitement homogène avec une anode fermée et une cathode ouverte.....	32
Figure 1-18. a) : (A) image optique de lignes structurées sur la surface du verre polarisé, (B, C) signaux de SHG mesurés le long d'une ligne unique en fonction de la polarisation transverse ou longitudinale du laser incident ; b) : des signaux de SHG mesurés expérimentalement et calculés (les profils d'intensité de SHG sont simplement calculés en mettant au carré les valeurs de champ électrique statique suivant l'équation 1, $I_{2\omega} \propto [\chi^{(2)}]^2 \propto E_{\text{stat}}^2$). Les données sont extraites de Dussauze et al. ³⁹	33
Figure 1-19. Potentiel surfacique mesuré par KPFM après traitement de poling thermique d'un verre chalcogénure avec une anode structurée microscopiquement. Figure extraite de la publication ⁷⁴	34
Figure 1-20. Image d'une goutte d'eau de 3 μL déposée sur un substrat de référence non polarisé (a), sur une surface polarisée sous air (b) et sur la surface polarisée sous argon (c). Les pointillés verts matérialisent la surface du substrat. Images extraites de la thèse de Tatiana Crémoux ⁴⁷ ..	35
Figure 2-1. Schéma a) et photographie b) du système utilisé pour la polarisation thermo-électrique.....	38
Figure 2-2. Images au microscope de différentes électrodes de couches minces structurées : de platine a) et d'ITO b). Les tailles de structuration données sont des exemples.	39
Figure 2-3. A gauche : image au microscope d'une grille d'anode, à droite : schéma de l'empilement des couches pour le poling avec une telle anode.....	39
Figure 2-4. Résumé du processus de fabrication des cellules à CL de référence : les étapes du traitement de surface par PI homéotrope et planaire a) et d'assemblage des substrats avec	

l'exemple d'un PI homéotrope b). Le spectre en transmission d'une cellule sans CL est montré, ainsi que la formule permettant le calcul de l'épaisseur c). En considérant une portion du spectre comprise dans la zone d'interférence : n_{pic} correspond au nombre de pics d'interférences, n l'indice de réfraction du milieu, ici l'air, λ_{min} et λ_{max} respectivement les limites minimum et maximum de la zone spectrale prise en compte.	42
Figure 2-5. Cellules de référence homéotrope a) et planaire b)	42
Figure 2-6. Principe de l'observation par lumière transmise polarisée a). Le polariseur et l'analyseur polarise la lumière respectivement suivant X et Z. Observation au microscope optique pour plusieurs orientations de cellules planaires b) et homéotropes c)	43
Figure 2-7. Diagramme d'énergie représentant le principe de la diffusion Raman comparée à la diffusion Rayleigh	45
Figure 2-8. Montage utilisé pour l'analyse micro-Raman, composé d'un spectromètre Raman confocal micro-Raman HR800 (Horiba/Jobin Yvon) avec un laser continu de 532 nm et d'un détecteur CCD	45
Figure 2-9. Réponse Raman polarisée du CCl_4	46
Figure 2-10. Montage utilisé pour l'analyse SHG composé d'un laser picoseconde de 1064 nm et d'un tube photomultiplicateur	47
Figure 3-1. Formule chimique du 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile ou 6CB	49
Figure 3-2. Représentation schématique de la relation entre le référentiel moléculaire (x, y, z) et le référentiel du laboratoire (X, Y, Z). La direction de la propagation de la lumière incidente est selon Y, représentée par le vecteur k, et les rayonnements incident et analysé peuvent être polarisés selon X ou Z	50
Figure 3-3. Spectres Raman polarisés de la phase isotrope du 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile : pour un large volume à une température de 41°C, objectif de 50x, d'ouverture numérique 0.42 avec une ouverture du trou confocal de 100 μm . Identification des pics : 1175 cm^{-1} déformation dans le plan des C-H, 1280 cm^{-1} élongation de la C-C intercycles, 1606 cm^{-1} élongation des cycles benzène et 2226 cm^{-1} élongation de la $C\equiv N$	51
Figure 3-4. ρ en fonction de γ pour une gamme de [-1 ; 1]	55
Figure 3-5. Schéma de principe de la caractérisation par observation en microscope polarisé et Raman polarisé d'une cellule de référence à alignement planaire. Ce sont les cellules, et donc les alignements des CL qui tournent alors que le référentiel du laboratoire et les polarisations Raman ou de la lumière transmise utilisée restent fixent.	57
Figure 3-6. Résultats pour une cellule planaire : Intégration de l'intensité Raman de la cellule de référence planaire en fonction des angles pour les différentes polarisations et la somme I_{tot} , chacune moyennée pour 25 points de mesures. Les courbes en rouge correspondent aux équations $I_{ZZ} = 565\cos^4\theta + 184$, $I_{XX} = 549\sin^4\theta + 189$, $I_{ZX} = 587\cos^2\theta * \sin^2\theta + 112$ ou $I_{XZ} = 647\cos^2\theta * \sin^2\theta + 114$. Les barres d'erreur ont été calculées par écart types	57
Figure 3-7. Les rapports découlant des mesures expérimentales pour une cellule planaire : $R_1 = I_{ZX} / I_{ZZ}$, $R_2 = I_{XZ} / I_{XX}$ et $R = I_{ZZ} / I_{XX}$. Les erreurs sont calculées par écarts types.	61
Figure 3-8. Représentation schématique de la relation entre le référentiel moléculaire (x, y, z) et le référentiel du laboratoire (X, Y, Z) dans ce cas seul l'angle d'azimut θ est utile car il y a symétrie de révolution concernant les angles ϕ , ψ pour une vibration 1D comme $\nu_{C\equiv N}$. La direction de la propagation de la lumière incidente est selon Y, représentée par le vecteur d'onde k, et les rayonnements incident et analysé peuvent être polarisés selon X ou Z.	62
Figure 3-9. Domaine hachuré : domaine de coexistence de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, position sur le diagramme de couples ($\langle P_2 \rangle$; $\langle P_4 \rangle$) théoriques	67
Figure 3-10. Fonction de distribution calculée pour ($\langle P_2 \rangle$; $\langle P_4 \rangle$) = (1 ; 1) ; (0,5 ; 0,5) et (0,5 ; 0,1) a), ($\langle P_2 \rangle$; $\langle P_4 \rangle$) = (-0,5 ; 3/8) et (-0,25 ; 3/8) b), ($\langle P_2 \rangle$; $\langle P_4 \rangle$) = (0,25 ; -0,25) et (-0,125 ; -0,25) c), ($\langle P_2 \rangle$; $\langle P_4 \rangle$) = (0,5 ; 0) ; (0 ; 0,5) et (0 ; 0) d)	68
Figure 3-11. Domaine hachuré : domaine de coexistence de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, position sur le diagramme de couples ($\langle P_2 \rangle$; $\langle P_4 \rangle$) expérimentaux.	70
Figure 3-12. Fonction de distribution d'orientation pour un liquide isotrope a), une cellule homéotrope c) et une cellule planaire orientée selon Z b), et à 25 et 45° de l'axe Z d).	71
Figure 3-13. Observations entre polariseurs croisés pour différents alignements circulaires : azimutal, spiral et radial d'après de Haan et al. ⁹⁸	73

Figure 3-14. Observations entre polariseurs croisés d'une cellule à cristaux liquides nématiques présentant un défaut ponctuel a). Intensités Raman polarisées b) - d)	74
Figure 3-15. Rapport $R = I_{ZZ}/I_{XX}$, a), somme des intensités I_{tot} b), R_1 c) et R_2 d) calculée à partir des intensités Raman polarisées montrées Figure 3-14 concernant un défaut ponctuel d'une phase nématique	75
Figure 3-16. Fonctions de distributions pour plusieurs points A_1 et A_2 a), B_1 et B_2 b), avec la même échelle à gauche, et D c), positionnés sur les cartographies en Figure 3-15	76
Figure 4-1. Schéma de l'atténuateur optique variable fibré, n'est pas à l'échelle	80
Figure 4-2. Capillaires rectangulaires avec une taille de cavité intérieure de $17\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ a) et $56\mu\text{m} \times 68\mu\text{m}$ b). Représentation schématique de la méthode stack-and-draw de la fabrication des capillaires c)	81
Figure 4-3. Formule chimique du 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile ou 6CB.....	81
Figure 4-4. Mesure de la réponse Raman des cristaux liquides au sein d'un capillaire.....	82
Figure 4-5. Intensités I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} , I_{XX} mesurées pour un capillaire de $20\mu\text{m}$	83
Figure 4-6. Rapport $R = IZZIXX$ a), intensité totale $I_{tot} = IZZ + IZX + IXZ + IXX$ b) et rapports de dépolarisation $R1 = IZXIZZ$ c) et $R2 = IXZIXX$ d) calculés à partir des intensités mesurées présentées Figure 4-5 pour le capillaire de $20\mu\text{m}$	84
Figure 4-7. a) Profils des grandeurs cartographiées présentés Figure 4-6 le long d'une ligne traversant les points B_1 , D et B_2 , b) rapports calculés lors du chapitre précédent dans le cadre de la rotation d'une cellule de référence plane en fonction de l'angle et c) distribution de l'alignement des cristaux liquides au sein du capillaire.....	85
Figure 4-8. Fonction de distribution d'orientation de points particuliers des cartographies	87
Figure 4-9. Intensités I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} , I_{XX} mesurées pour un capillaire de $20\mu\text{m}$	88
Figure 4-10. Rapport R a), intensité totale b) et rapports de dépolarisation $R1$ c) et $R2$ d) calculés à partir des intensités mesurées présentées Figure 4-9 pour le capillaire de $60\mu\text{m}$	89
Figure 4-11. Fonction de distribution d'orientation de points particuliers des cartographies	90
Figure 4-12. Système d'application de la tension aux capillaires	91
Figure 4-13. I_{ZZ} et I_{XX} lors de l'application de la tension selon X à un capillaire rectangulaire de $20\mu\text{m}$ de côtés	93
Figure 4-14. Variations des intensités au centre du capillaire de $20\mu\text{m}$ en fonction de la tension totale appliquée (axe abscisses en haut) et de la tension estimée appliquée aux cristaux liquides (axe abscisses en bas) : I_{ZZ} , I_{XX} , I_{tot} a) et I_{ZX} et I_{XZ} b).....	94
Figure 4-15. a) Variations des rapports R, R_1 et R_2 au centre du capillaire de $20\mu\text{m}$ en fonction de la tension totale appliquée (axe abscisses en haut) et de la tension estimée appliquée aux cristaux liquides (axe abscisses en bas) et b) rapports calculés lors du chapitre précédent dans le cadre de la rotation d'une cellule de référence plane en fonction de l'angle.....	96
Figure 4-16. Rapport $R = I_{ZZ}/I_{XX}$ pour un capillaire de $20\mu\text{m}$ pour différentes valeurs de tension	96
Figure 4-17. I_{ZZ} et I_{XX} lors de l'application de la tension selon X à un capillaire rectangulaire de $60\mu\text{m}$ de côtés	98
Figure 4-18. Variation des intensités au centre du capillaire de $60\mu\text{m}$ en fonction de la tension totale appliquée (axe abscisses en haut) et de la tension estimée appliquée aux cristaux liquides (axe abscisses en bas) : I_{ZZ} , I_{XX} , I_{tot} a) et I_{ZX} et I_{XZ} b).....	99
Figure 4-19. Variation des rapports R, R_1 et R_2 au centre du capillaire de $60\mu\text{m}$ en fonction de la tension totale appliquée (axe abscisses en haut) et de la tension estimée appliquée aux cristaux liquides (axe abscisses en bas)	100
Figure 4-20. Rapport $R = I_{ZZ}/I_{XX}$ pour un capillaire de $60\mu\text{m}$ pour différentes valeurs de tension	100
Figure 4-21. Comparaison des rapports entre les deux tailles de capillaires en fonction de l'estimation de la tension appliquée aux cristaux liquides	101
Figure 4-22. Vue transversale du dispositif fibré.....	104
Figure 5-1. Procédure de préparation et de caractérisation des échantillons a) et schéma de poling et de fabrication d'une cellule à CL avec un verre polé.....	109

Figure 5-2. Observations en microscopie optique en lumière transmise polarisée d'une cellule à CL utilisant un verre chalcogénure polé. Les conditions de traitement sont indiquées sur la figure, avec ZC = zone conductrice et ZNC = zone non-conductrice.	110
Figure 5-3. Observations macroscopiques a) et en microscopie optique b), c), d) en lumière transmise polarisée de plusieurs cellules à CL utilisant des verres sodocalciques polés sous différentes conditions. Les conditions de traitement sont indiquées sur la figure, avec ZC = zone conductrice et ZNC = zone non-conductrice.....	111
Figure 5-4. Observations en microscopie optique en lumière transmise polarisée d'une cellule à CL utilisant un verre sodocalcique polé. Les conditions de traitement sont indiquées sur la figure, avec ZC = zone conductrice et ZNC = zone non-conductrice.	112
Figure 5-5. Photographie d'une grille depuis le haut a), image sommant 1 min de vidéo du plasma durant le poling b) et courant électrique et intensité de l'émission du plasma enregistrés durant le poling en fonction du temps c). La tension augmente avec une pente de 280 V/min, atteignant la tension cible de 1400 à 300 s et reste constante jusqu'à la fin du traitement, la température commence à diminuer à 2150 s. Dans l'encart est reporté le spectre d'émission mesuré dans une gamme spectrale de 300-450 nm.....	113
Figure 5-6. Observation avec un microscope optique de la surface après poling a). Caractérisation EDX : profils de concentration d'oxydes de cation pour une énergie de faisceau de 10 keV b), les lignes droites matérialisant les compositions initiales [Na ₂ O] = 15,45 mol%, [MgO] = 8,44 mol%, [CaO] = 8,09 mol%, [K ₂ O] = 0,82 mol% ; cartographie représentant le signal EDX du sodium (unités arbitraires en coups) c) et quantification de composition du Na ₂ O avec différentes énergies de faisceau d), le lissage de l'acquisition à 20 keV étant calculé par moyenne glissante sur 10 points.	115
Figure 5-7. Représentation d'un réseau silicate	116
Figure 5-8. Spectres Raman d'un verre non-polé et de deux points de la surface d'un verre polé a), observation avec un microscope optique de la surface après poling b) avec la position des points dont les spectres sont montrés en a) et spectre différence de la réponse en Z = -21 par rapport à la réponse en Z = 0 c).....	117
Figure 5-9. Cartographies de l'intégration des différents pics identifiés sur le spectre différence présenté en Figure 5-8 : a) – d)	119
Figure 5-10. Réactions chimiques des mécanismes se déroulant durant le poling qui comportent la réticulation du verre a) et la recombinaison des anions oxygène entre eux ou avec les entités positives du plasma b).....	120
Figure 5-11. Cartographies de la génération de seconde harmonique pour chaque combinaison de polarisation.....	122
Figure 5-12. Mécanismes se déroulant durant le poling	124
Figure 5-13. Réponse Raman de la molécule 6CB a), observation en lumière transmise polarisée b) et intensités I _{ZZ} , I _{ZX} , I _{XZ} , I _{XX} mesurées c) pour une cellule fabriquée avec un verre traité par polarisation thermique et centrées sur un carré du motif d'impression.....	126
Figure 5-14. Itot a) et R b) calculés à partir des intensités présentées Figure 5-13.....	127
Figure 5-15. a) Position des points A1, A2 et A3 sur l'image de microscopie polarisée et b) fonctions de distribution calculée en ces points	129
Figure 5-16. Représentations schématiques des champs statiques induits dans le verre a) et de l'alignement des cristaux liquides au sien de la cellule b).	130

Listes des tableaux

Tableau 1-1. Résumé des effets d'optique non-linéaires présentés dans le chapitre	13
Tableau 2-1. Rapport de dépolarisation $I_{XZ}I_{XX}$ pour chaque mode de vibration.....	46
Tableau 3-1. Table des caractères du groupe ponctuel $C_{\infty v}$, ⁸⁵	49
Tableau 3-2. Intensités Raman intégrées pour les différents pics I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} et les rapports en découlant : $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$, I_{\perp} et I_{\parallel} calculés respectivement comme moyennes des termes diagonaux et croisés et $R = I_{ZZ}/I_{XX}$ moyennés pour 9 points de mesures.	52
Tableau 3-3. Rapport de polarisation en fonction de la forme du vibreur.....	55
Tableau 3-4. Résultats pour une cellule homéotrope : Intensités Raman intégrées pour le pic présent à 2226 cm^{-1} pour chaque intensités I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} et les rapports en découlant : $R_1 = I_{ZX}/I_{ZZ}$, $R_2 = I_{XZ}/I_{XX}$ et $R = I_{ZZ}/I_{XX}$ moyennés pour 25 points de mesures	58
Tableau 3-5. Polynômes de Legendre et les techniques expérimentales permettant de les calculer	63
Tableau 3-6. Polynômes de Legendre pour des molécules de 6CB dans la phase isotrope et dans la phase nématique pour deux types d'alignements : alignement homéotrope et alignement planaire en fonction de l'angle par rapport à l'axe Z (dégré).....	69
Tableau 4-1. Polynômes de Legendre pour des points particuliers des cartographies	87
Tableau 4-2. Polynômes de Legendre pour des points particuliers des cartographies	90
Tableau 5-1. Valeurs des polynômes de Legendre pour les points A1, A2 et A3.....	128

Liste des abréviations

La liste suivante contient les abréviations utilisées dans le mémoire.

5CB	4'-pentyl-biphenylcarbonitrile
6CB	4'-hexyl-biphenylcarbonitrile
AFM	microscope à force atomique
AOV	atténuateur optique variable
At%	pourcentage atomique
CL	cristal liquide ou cristaux liquides
DC	direct current
EDX	spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EFISH	Electric Field Induced Second Harmonic
ITO	oxyde d'indium étain
LCD	affichage à cristaux liquides
LPP	linear photopolymerization
MEB	microscope électronique à balayage
Mol%	pourcentage molaire
n_o	indice ordinaire
n_e	indice extraordinaire
ON	ouverture numérique
OR	rectification optique
PI	polyimide
SHG	génération de seconde harmonique
TBBA	téréphtal-bis-p-butylaniline
UV	ultra-violet

A toutes les Alice qui ont marqué leur temps, mais qui ont été occultées des mémoires par la petite rêveuse de Lewis Carol, mais surtout par leur condition de femmes : Alice Milliat, Alice Guy, Alice Ball et tant d'autres...

Remerciements

Ce doctorat, réalisé en cotutelle entre la France et le Québec, a pu bénéficier de deux environnements de travail particulièrement stimulants. Je tiens donc à remercier tout d'abord le directeur de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Talence, Eric Fouquet, et la directrice du Centre d'Optique Photonique et Laser (COPL) de Québec, Sophie LaRochelle, et avant elle son prédécesseur Réal Vallée, pour m'avoir permis de travailler au sein de ces deux laboratoires.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail : particulièrement M.Marcelo Nalin et M. Frédéric Smektala pour avoir accepté d'évaluer ce manuscrit ; pour leur lecture attentive et questions pertinentes, merci. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à M.Yue Zhao pour sa participation à ce jury et l'intérêt qu'il a porté à ces travaux. Je remercie M.Jean-François Morin pour avoir été président du jury et avoir veillé à la bonne tenue de cette soutenance.

Je souhaite remercier chaleureusement mes quatre directeurs de thèse : Younès Messaddeq, Tigran Galstian, Vincent Rodriguez et Marc Dussauze. Je tiens à vous remercier pour votre disponibilité et vos précieux conseils tout au long de ces trois années malgré des aléas regrettables comme une fracture de cheville et une pandémie mondiale. Younès, je souhaite particulièrement vous remercier de m'avoir fait confiance et donné l'opportunité de faire ce projet de doctorat et de m'avoir donné accès aux infrastructures et expertises de l'équipe. Tigran, merci pour toutes les connaissances et les compétences que vous m'avez apportées sur les cristaux liquides, tant concernant leur préparation que leur caractérisation, et vos intuitions pertinentes à propos de leur comportement lors de nos réflexions sur des travaux futurs ou sur l'interprétation des données. Vincent, je te remercie d'avoir passé un temps certain pour m'expliquer des concepts complexes relatifs à l'optique non-linéaire, à la spectroscopie ou même aux mathématiques. Les réflexions ont été longues et les discussions parfois passionnées concernant la méthode de spectroscopie polarisée, ce qui nous a permis de faire notre autocritique et de définir les limites de notre technique. Marc, pour ton soutien indéfectible, pour avoir su me redonner confiance, pour m'avoir tellement appris, au niveau scientifique, mais également d'un point de vue humain, et pour mille autres choses (aller courir à Bordeaux ou à Québec, même sous la pluie, tes conseils pour le surf, tes blagues...) j'ai une immense gratitude.

Je souhaite également remercier tous les membres permanents ou non-permanents du GSM. J'ai apprécié la sérénité, la proximité et la bienveillance qui règnent au sein de l'équipe ainsi que la bonne humeur générale et les conversations animées autour d'un café. En particulier, il m'est nécessaire de remercier Frédéric Adamietz, pour sa participation active au développement des manip et pour être venu de nombreuses fois à ma rescousse lors de mes problèmes avec les équipements ; sans oublier sa bonne humeur, et ses photos de sorties en montagne qui font rêver.

Merci à l'équipe des verres de m'avoir appris les tenants et aboutissants techniques concernant entre autres les chalcogénures, la préparation des échantillons ou le poling, particulièrement Ricardo et à Lara, j'attends également avec impatience de partager du chocolat, des verres au bar et des concerts avec vous à nouveau. Je remercie Clément Guillaume pour ses réflexions profondes sur le poling, mais aussi sur des sujets plus hétéroclites dans la salle de manip. Alexis, merci d'avoir continué les manips après moi, notamment lors de mon second séjour au Québec, ce qui nous a permis de comprendre plus en détail des phénomènes complexes ; je te souhaite de poursuivre ton doctorat au mieux. Merci aux personnes qui ont successivement partagé mon bureau au troisième étage, entre autres Julia, Isaline, Rayan, Grégoire, Alicia... Et à toutes les personnes qui ont rendu mes journées plus conviviales et chaleureuses au sein de l'équipe : Arnaud, Thierry, Simon, Gary, Yuhan, Semen, Sophie, Charlène... Bien sûr sans oublier Clara qui sait être accueillante, douce et généreuse, mais aussi espiègle et pétillante ; nos aventures ne s'arrêtent pas là. Lara et Clara, nos retours à la maison en « gang de vélo » vont me manquer.

Un très grand merci à tous les membres du COPL, notamment ceux de l'équipe de Younès. Je remercie en particulier Yannick, pour son encadrement lors de la première année de ma thèse, son aide et ses conseils ont été précieux pour m'adapter à ce pays, certes francophone, mais néanmoins très différent. Merci aux techniciens Nicolas et Steeve pour leur implication dans la conception et la fabrication des préformes et des fibres. Je souhaite remercier Wagner pour les manips de MEB, mais surtout pour son esprit scientifique vif et rigoureux, ainsi que pour sa gentillesse et son amitié. Je remercie Théo pour son aide concernant quelques points administratifs à la fin de la thèse. Merci à mes collègues de bureau Brice, Thomas, et surtout Nathaly pour sa sagesse, sa bienveillance et sa sympathie. J'aimerais particulièrement remercier aussi d'autres étudiants : Can même si notre rencontre a été courte ; Gabriel pour sa camaraderie, sa bonne humeur sans égale et nos rigolades sans fin. Je voudrais également remercier les personnes de l'équipe de Tigran, qui m'ont guidée dans les labos. En particulier merci beaucoup à Tigran Dadalyan qui m'a appris tout ce que j'avais besoin de savoir concernant les cristaux liquides, ainsi qu'à Anastasiia et Oleksandr.

Certains collègues de l'ICMCB ont aussi particulièrement contribué à ces travaux, je remercie donc Sylvain Danto pour son expérience concernant les fibres multimatériaux et Clément Strustynski pour avoir développé pour mon projet plusieurs types de fibres plates, mais également pour sa motivation et son enthousiasme dans les manips. Merci également pour leur bonne humeur et leur gentillesse à Georges et Florian.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux.

Je remercie également la course à pied qui, même dans les semaines de rédactions les plus intenses, m'a permis de me défouler, de m'évader et d'avoir des excuses pour sortir à l'heure du déjeuner profiter de la clarté du jour en hiver.

Il est venu le temps de remercier mes proches. Tout d'abord, merci à mes amis de Bordeaux, entre ceux qui sont partis et ceux qui sont restés, avec qui on peut passer des heures à jouer à mille jeux de société et à ceux de La Rochelle qui rendent à chaque fois mes week-ends agréables et stimulants. Une pensée affectueuse à Delphine, que je connais maintenant depuis 15 ans, ça ne nous rajeunit pas, merci à la vie d'avoir fait en sorte que l'on ne se perde pas de vue malgré la distance, et merci pour ta disponibilité, ta générosité et ton amitié sans égales. Un grand merci à Laureline, qui est comme ma grande sœur, pour ses conseils, ses encouragements, son soutien, sa joie et son enthousiasme pour la vie qui me rappellent à chaque fois que tout est possible, mais que rien n'est vraiment grave.

A ma famille que j'ai vue trop peu durant ces plus de trois ans, merci pour le cadre aimant, bienveillant et stimulant dans lequel j'ai grandi, j'espère pouvoir me rattraper dans les années à venir et profiter de chacun de vous. Je remercie particulièrement mon frère, Arthur, et mes parents qui m'ont soutenue quelques soit mes choix et mes projets, qui ont toujours cru en moi, plus que moi-même. Vous m'avez apporté tant, mais surtout un esprit critique et un esprit de contradiction bien souvent nécessaires à la méthode scientifique.

Je ne peux pas ne pas finir sans remercier la personne qui partage ma vie depuis maintenant de nombreuses années, à côté de qui je me suis construite. Pierre, tu me soutiens, tu me remotives, tu me pousses pour aller plus loin dans ma vie personnelle et professionnelle. Grâce à toi, les jours sont plus heureux et plus savoureux, tu transformes ma vie en aventure. Merci particulièrement de m'avoir supportée (dans tous les sens du terme) durant ces années de thèse qui n'ont pas toujours été faciles, notamment à cause de la distance. Je suis sûre que la suite sera parsemée de péripéties et de folles histoires. Merci aussi à sa famille, toujours très accueillante.

Introduction

La photonique est un domaine multidisciplinaire concernant la science, ainsi que la technologie, qui permet la génération, la transmission, le contrôle (traitement ou conversion) et la détection des photons. Elle est de plus en plus impliquée dans les applications grand public, comme l'affichage ou les télécommunications, mais également dans les techniques de pointes, comme les équipements médicaux ou les méthodes de fabrication additive. Les potentiels d'innovation liés à la photonique sont si importants que la commission européenne la considère comme la technologie clé la plus à même de répondre aux challenges de notre société ¹.

Les verres, grâce à leur structure non-cristalline, sont largement utilisés dans ce domaine présentant de très bonnes propriétés en transmission et leurs diverses possibilités de mise en forme ². En effet, ils peuvent être produits sous forme de large panneaux uniformes, étirés comme des fibres, mais également déposés en films minces sur d'autres substrats.

Le fort développement de la science et de la technologie du verre intervient dans les années 60 ² : il y a alors une croissance significative des connaissances dans ce domaine et une meilleure compréhension de la structure des verres et relations entre structure et propriétés. En effet, l'absence de périodicité du réseau provoque le désordre à longue distance de la structure vitreuse. Alors que jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle, ces matériaux ne sont utilisés que dans les domaines du bâtiment, des transports, des emballages et de l'éclairage, ils sont largement employés aujourd'hui dans le cadre des technologies électroniques et optiques. Un parfait exemple est le développement des télécommunications par fibres optiques, en verre donc, dès la fin des années 80. Dorénavant (en 2018) elles sont responsables de 95% des communications mondiales grâce à 448 câbles qui sont répartis autour du globe pour un total de plus d'un million de kilomètres. Cette technologie, bien qu'en constante évolution, est maîtrisée et utilisée tous les jours. D'autres défis scientifiques et technologiques font l'objet de recherche intense en ce moment en photonique, comme l'ordinateur optique dont un prototype a pu être mis au point dans les années 90 par série de laser et de miroir. Néanmoins, pour que ce nouveau type d'ordinateur soit davantage utile et démocratisé, une amélioration du concept est nécessaire et viendra de la miniaturisation et de la diversification des composants. Il est fort à parier que les composants constituant les futurs ordinateurs seront largement basés sur des matériaux vitreux.

Pour ce faire, il est fondamental de générer des propriétés dans les verres normalement impossibles à cause de leur centrosymétrie, comme les propriétés d'optique non-linéaire du second ordre. C'est dans ce contexte que la recherche autour de la polarisation thermo-électrique s'est développé dans les années 1990. En effet, ce procédé permet d'induire des champs électriques statiques en surface des verres qui brise la centrosymétrie de la matrice vitreuse et permet, par exemple, la génération de seconde harmonique.

Les cristaux liquides (CL) constituent quant à eux un état de la matière intermédiaire entre un liquide et un solide qui peut être atteint par certains composés organiques ³, dont un nom plus approprié serait « mésophases ». La nature de cette phase dépend de la structure des molécules qui le compose et des conditions de température, de pression et de concentration. Pour expliquer simplement ce concept complexe il est possible de le décrire comme un liquide dont les molécules auraient perdu un ou plusieurs degrés de liberté. Ainsi les CL possèdent certaines propriétés communes aux liquides, comme le fait de s'écouler, et des propriétés communes aux solides, comme l'anisotropie optique et diélectrique. Ils sont découverts à la fin du XIX^{ème} siècle et restent une curiosité de laboratoire jusqu'à dans les années 1970. À partir de ce moment-là, ils sont employés dans l'application industrielle que sont les dispositifs d'affichages grâce à leurs propriétés modulables. Depuis ces années-là l'amélioration de cette technologie a permis un perfectionnement des écrans comme la possibilité d'avoir de la couleur, l'élargissement des angles de vue et l'augmentation des contrastes. Parallèlement au développement des affichages, de nombreuses applications photoniques utilisent dorénavant les cristaux liquides : des interrupteurs à CL, des régulateurs et rotateurs de polarisation, des atténuateurs optiques variables, des fibres à cristaux photoniques remplis de CL, des réseaux de diffraction commutables ou encore des réseaux de micro-polariseurs structurés pour la détection d'image et des lentilles de Fresnel à cristaux liquides commutable électriquement ⁴. Chigrinov et al. ⁴ en particulier postule que les enjeux cruciaux de la recherche dans ce domaine ne concernent plus les affichages mais les nouvelles applications photoniques des CL.

Dans ce contexte, les objectifs de ce projet sont la combinaison de verres fonctionnalisés et des cristaux liquides au sein de deux systèmes hybrides : un système fibré composite alliant verre, métal et CL et un système 2D combinant surface de verre fonctionnalisée par procédé thermo-électrique et CL.

Ces travaux de thèse se sont déroulés en cotutelle entre l'université Laval et l'université de Bordeaux. Ils ont été supervisés par Younès Messaddeq au sein du centre d'optique photonique et laser (COPL) à l'université Laval dont le groupe possède une forte expertise concernant les verres et notamment la conception et la fabrication de fibre optique. Les compétences nécessaires à l'étude des cristaux liquides ont été partagées par l'équipe de Tigran Galstian. À l'université de Bordeaux, les travaux se sont déroulés à l'institut des sciences moléculaires (ISM), dans le groupe spectroscopie moléculaire (GSM) qui utilise une large gamme de types de spectroscopie pour la caractérisation dans le cadre de diverses applications. Au sein de cette équipe, la supervision de Marc Dussauze a apporté connaissances et savoir-faire en ce qui concerne les verres, l'utilisation du procédé de polarisation thermo-électrique et les impacts de ce procédé sur les matrices vitreuses. Finalement, le développement des modèles théoriques et la caractérisation par génération de seconde harmonique a pu être fait grâce à l'expertise de Vincent Rodriguez.

Ce doctorat intervient dans un contexte historique de collaboration entre l'université de Bordeaux et celle de Québec. Il a été financé dans le cadre d'un projet international par le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et Sentinelle Nord au Canada et par l'agence nationale de la recherche (ANR) en France. Les mobilités ont été grandement facilité financièrement dans le cadre du projet européen FUNGLASS, financé par la Commission Européenne.

Ce manuscrit est divisé en 5 chapitres.

Premièrement les notions optiques nécessaires à la compréhension du document seront introduites dans le premier chapitre. Puis les CL seront décrits pour comprendre l'intérêt de la particularité de leurs propriétés. Le procédé de polarisation thermo-électrique et les principaux mécanismes en jeu pendant le traitement seront alors abordés.

Le deuxième chapitre portera sur les principales techniques expérimentales utilisées dans le manuscrit qui comportent : les traitements de surface des verres, la préparation des cellules à cristaux liquides, et les diverses méthodes de caractérisation.

Les différents dispositifs que l'on souhaite développer nécessitent de comprendre l'orientation des cristaux liquides en détail, le troisième chapitre aborde le développement d'une méthode d'imagerie de l'alignement des cristaux liquides utilisant la spectroscopie micro-Raman polarisée.

Le quatrième chapitre présente alors des études afin de mieux appréhender la conception du système fibré modulable. En effet, la répartition des cristaux liquides au sein de capillaires à section rectangulaires a été analysé en fonction de la taille et de la tension appliquée à l'aide de la méthode développée préalablement.

Finalement, le cinquième chapitre porte sur l'étude de l'interaction entre des surfaces de verre polarisées et des cristaux liquides. A la suite de la préparation de plusieurs types de cellules, faisant varier le type de substrat et les conditions de traitement de poling, des techniques de caractérisation seront utilisées afin de faire le lien entre la modification de la surface de verre polé et l'alignement des CL.

Chapitre 1 : Notions théoriques

Les interactions lumière-matière sont importantes dans ce manuscrit à la fois pour comprendre les techniques employées, mais également les propriétés particulières des matériaux utilisés et les applications possibles. En effet, les cristaux liquides, qui constituent une phase atypique de la matière, prennent une place prépondérante dans le travail qui a été effectué, il est donc nécessaire de connaître des concepts de base pour comprendre leur intérêt. Les verres sont également des matériaux particuliers, employés ici comme support des cristaux liquides, soit fibrés soit modifiés par polarisation thermique. Cette méthode de traitement sera détaillée pour faire prendre conscience de son intérêt dans le contrôle des propriétés, des surfaces notamment, des matériaux vitreux.

1. Interaction lumière – matière

Les concepts optiques nécessaires à la compréhension de ces travaux seront introduits dans cette partie. Nous commencerons par la polarisation induite, qui est la base pour comprendre les interactions des ondes électromagnétiques avec la matière et les propriétés optiques des matériaux.

a. Polarisation induite

Les notions abordées dans cette partie sont tirées du livre de Verbiest *et al.*, *Second-order Nonlinear Optical Characterization Techniques*⁵ qui peut être consulté pour plus de détails sur le sujet et notamment concernant l'optique non-linéaire.

La lumière est une onde électromagnétique, définie par des champs électriques (E) et magnétiques (B) qui sont perpendiculaires entre eux. Un troisième axe, perpendiculaire aux deux autres, donne la direction de propagation. Les équations de Maxwell données à la fin du XIXe siècle permettent de décrire et de relier les champs (E) et (B). Le champ magnétique ne sera pas considéré dans les travaux présents car son effet est négligeable dans les milieux diélectriques comme les verres et les cristaux liquides utilisés. Il reste alors le champ électrique, dont la solution des équations de Maxwell peut s'écrire sous la forme :

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}) \quad (1)$$

Avec $\omega = 2\pi\nu$, ω la pulsation et ν la fréquence de l'onde, \mathbf{k} le vecteur d'onde qui indique la direction de la propagation de la lumière, sa norme étant égale à $2\pi n/\lambda$, n l'indice de réfraction et λ la longueur d'onde ; ainsi $\omega.t$ est le terme de phase temporelle, et $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ le terme de phase spatiale.

Le deuxième élément à considérer ici est donc la matière, qui est composée d'atomes qui contiennent chacun un noyau positif entouré par un nuage d'électrons négatifs. Dans le cas de

l'application d'un champ électrique, celui-ci interagit avec les charges, le noyau se déplaçant dans la direction du champ, alors que les électrons vont se déplacer dans le sens opposé. Du fait de leur masse beaucoup plus faible, le mouvement des électrons est davantage significatif, et leur réponse à la sollicitation est plus rapide. Il y a alors une séparation spatiale des centres de gravité entre les particules négatives et positives caractérisée par le moment dipolaire microscopique induit μ_{ind} .

Dans le cas d'une interaction entre la lumière et de la matière, cette dernière est soumise à un champ électrique de fréquence ν , d'ordre de grandeur d'environ 10^{12} - 10^{17} Hz pour les ondes allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Il y a déformation du nuage électronique par oscillations et, si la lumière est de faible intensité, le moment dipolaire μ_{ind} oscille avec la même fréquence :

$$\mu_{\text{ind}}(\omega) = \alpha(\omega)E(\omega) \quad (2)$$

$\alpha(\omega)$ étant la polarisabilité moléculaire du premier ordre, la relation entre le moment dipolaire et le champ est linéaire.

Dans la suite du manuscrit, les notations (ω) seront abandonnées, mais il faudra garder à l'esprit la dépendance de toutes ces grandeurs à la pulsation.

Dans le cas où l'intensité lumineuse est plus importante, par exemple lors de l'utilisation d'une source laser pulsée, la relation entre le moment dipolaire induit et le champ électrique n'est plus linéaire. Il est alors nécessaire d'introduire les termes non linéaires, qui peuvent être développés en série de Taylor sur le champ électrique total E :

$$\mu_{\text{ind}} = \mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)} \dots = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE \dots \quad (3)$$

β et γ étant respectivement les polarisabilités moléculaires non-linéaires du second et du troisième ordre.

En se replaçant dans un problème à plus grande échelle, et en considérant la réponse du matériau, la polarisation induite à l'échelle macroscopique peut être considérée comme la somme des moments dipolaires induits, pondérés par un facteur de champ local décrivant les interactions entre les dipôles f_{ω} :

$$P = \epsilon_0 N f_{\omega} \mu_{\text{ind}} \quad (4)$$

Avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, et N le nombre de dipôles par unité de volume. Il est possible de développer la polarisation induite de la même manière que le moment dipolaire dans l'équation (3) :

$$P(\omega) = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} \dots = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE \dots \quad (5)$$

Avec $\chi^{(1)}$ la susceptibilité du premier ordre ou susceptibilité linéaire et $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ respectivement les susceptibilités non-linéaires du second et du troisième ordre. $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont chacun des tenseurs d'ordre 2, 3 et 4. La susceptibilité du premier ordre est reliée à l'indice de réfraction n et à la permittivité diélectrique $\underline{\underline{\varepsilon}}$ tel que ⁵ :

$$n^2 = \underline{\underline{\varepsilon}} = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (6)$$

Les différents concepts abordés dans cette première partie seront utilisés tout au long de ces travaux de thèse. Premièrement, le chapitre 3, qui porte sur l'utilisation de la spectroscopie Raman polarisée dans le but de caractériser l'alignement des cristaux liquides, aura recours au concept de la polarisation moléculaire α . Ensuite les propriétés optiques linéaires anisotropes seront abordées à travers la notion de biréfringence. En effet celle-ci est importante pour comprendre le comportement des CL ainsi que leur méthode de caractérisation. Finalement le cas particulier de l'optique non linéaire du second ordre sera développé car celle-ci prend une part importante dans le développement de la polarisation thermique, tant comme moteur pour la recherche dans ce domaine que dans la caractérisation des propriétés induites dans les verres traités.

Les propriétés optiques vues précédemment, moléculaires (α , β , γ) ou macroscopiques ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$), dépendent de la fréquence de l'onde utilisée, mais sont également des propriétés intrinsèques aux matériaux. La forme de ces tenseurs dépend notamment de la symétrie des matériaux suivant les méthodes de sélection de la théorie des groupes. Dans tous les milieux non-isotropes, comme les cristaux liquides, la symétrie du matériau induit des propriétés dépendantes de la direction de propagation et de la direction de polarisation de l'onde électromagnétique. Le concept de milieu biréfringent uniaxe sera détaillé dans les paragraphes suivant, s'appuyant sur les principes développés dans le livre de Huard, *Polarisation de la lumière* ⁶.

b. L'anisotropie des propriétés optiques ou le concept de biréfringence

En se plaçant dans le cas de matériaux biréfringents uniaxes, qui ne possèdent donc qu'un axe d'anisotropie, il est possible d'écrire $\underline{\underline{\varepsilon}}$ tel que, si pris dans un repère propre :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Avec ε_{\parallel} et ε_{\perp} respectivement les permittivités diélectriques parallèle et perpendiculaire à l'axe d'anisotropie du matériau ici selon z, aussi appelé axe optique. Ceci permet de définir les indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e du matériau qui sont donc les indices de réfraction parallèle et perpendiculaire à cet axe. La propriété caractéristique des matériaux est définie

comme la différence entre les deux : $\Delta n = n_e - n_o$. Il est alors possible de représenter graphiquement l'anisotropie de l'indice dans les trois directions de l'espace par la surface des indices (Figure 1-1). Elle est composée d'une sphère de rayon n_o et d'une ellipsoïde de révolution autour de z avec comme grand et petit rayon respectivement n_e et n_o . Elle représente les valeurs des indices de réfraction prises pour chaque direction de propagation. En partant du point central il est possible de trouver les deux indices possibles grâce aux points d'intersection entre la direction donnée par le vecteur de propagation et les surfaces. Etant donné que la première surface est décrite par une sphère, l'indice correspondant est toujours constant et vaut n_o , alors que le deuxième indice dépend de de l'angle ξ entre la direction de propagation et l'axe optique et suit la formule de l'ellipsoïde :

$$\frac{1}{n_e^2(\xi)} = \frac{\cos^2 \xi}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \xi}{n_e^2} \quad (8)$$

Ainsi, $n_o \leq n_e(\xi) \leq n_e$ et $n_e(\xi)$ vaut n_o ou n_e lorsque k est respectivement parallèle ou perpendiculaire à z . Il ne faut pas confondre n_e et $n_e(\xi)$ qui peuvent être tous les deux appelés indices extraordinaires.

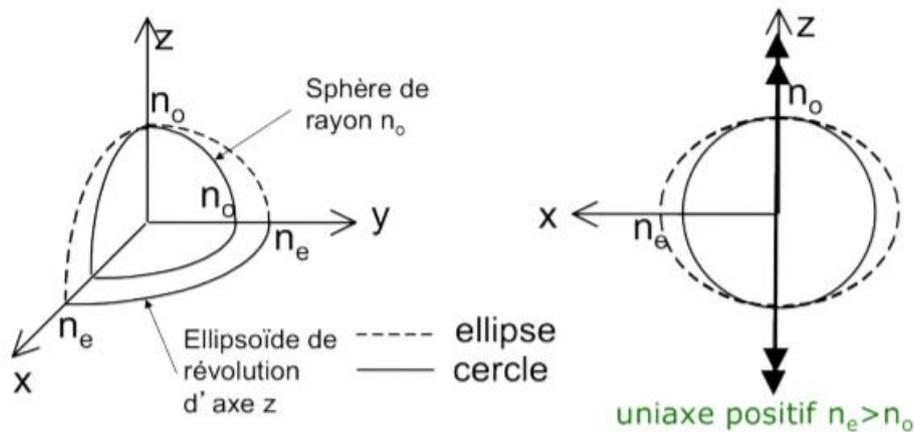


Figure 1-1. Surface des indices dans un milieu uniaxe. Elle est constituée d'une sphère de rayon n_o et d'une ellipsoïde de révolution autour de l'axe z , axe optique du matériau.

Il est possible de redémontrer la théorie des principes physiques gouvernant la propagation d'une onde dans un milieu biréfringent en résolvant les équations de Maxwell pour une permittivité diélectrique de la forme donnée en équation (7), ils seront néanmoins ici exposés de façon plus synthétique.

Dans un cas général d'une onde arrivant avec un angle d'incidence quelconque sur un matériau biréfringent uniaxe, la propagation de cette onde peut être développée comme la somme de la propagation de deux modes particuliers : le mode ordinaire et le mode extraordinaire. En effet ces deux modes possèdent des polarisations linéaires orthogonales entre elles qui forment une base

orthogonale dans le plan de polarisation (Figure 1-2). Les ondes correspondant à ces deux modes sont appelées onde ordinaire et onde extraordinaire et se propagent respectivement avec l'indice ordinaire n_o et l'indice extraordinaire $n_e(\xi)$, définis précédemment. Comme représenté par la surface des indices Figure 1-1, l'indice correspondant à l'onde ordinaire, dont la polarisation est perpendiculaire à l'axe optique, est constant. Quant à elle, l'onde extraordinaire, dont la polarisation est dans le plan formé par la direction de propagation et l'axe optique, sera propagée avec l'indice $n_e(\xi)$.

La vitesse de propagation de l'onde, qui dépend de l'indice de réfraction va donc être différente pour chacune des ondes : $v_\varphi^o = \frac{c}{n_o}$ pour l'onde ordinaire et $v_\varphi^e = \frac{c}{n_e(\xi)}$ pour l'onde extraordinaire.

Si k est parallèle à z , $n_e(\xi) = n_o$ cette direction de propagation d'onde est particulière et toutes les directions de polarisation sont dans ce cas équivalentes.

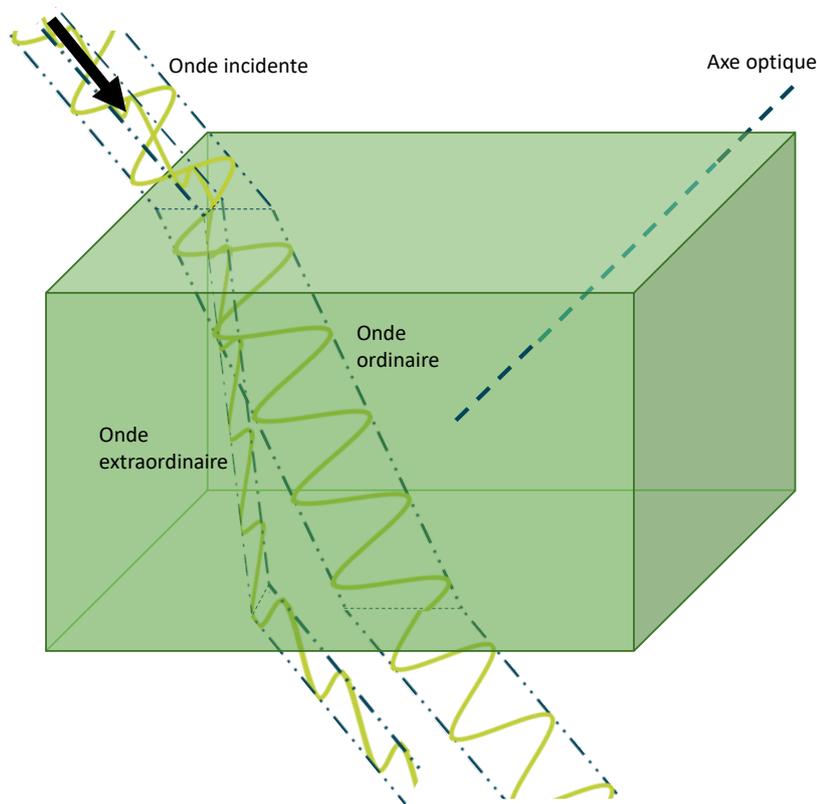


Figure 1-2. Décomposition d'une onde incidente selon l'onde ordinaire et l'onde extraordinaire du milieu

En prenant l'exemple d'une onde polarisée linéairement à 45° des deux polarisations propres, il est possible de décomposer la polarisation induite dans le matériau sur la base des polarisations propres (P_o , P_e), polarisation ordinaire P_o et extraordinaire P_e , de calculer la propagation des deux ondes parallèlement et d'additionner leur résultat en sortie. Ainsi à l'entrée du matériau la polarisation totale s'écrit :

$$P(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_o + P_e) \quad (9)$$

Après propagation à travers une épaisseur d du matériau :

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{\frac{2\pi n_o d}{\lambda}} P_o + e^{\frac{2\pi n_e d}{\lambda}} P_e \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{2\pi n_o d}{\lambda}} \left(P_o + e^{\frac{2\pi(n_e - n_o)d}{\lambda}} P_e \right) \quad (10)$$

Donc il y a un déphasage de $\Delta\phi = \frac{2\pi\Delta n d}{\lambda}$ entre ces deux ondes. Si la polarisation linéaire incidente n'est pas un état propre du système, la polarisation en sortie sera elliptique. Pour une distance d particulière, $\Delta\phi = \pi$, la polarisation en sortie est linéaire, mais à 90° avec la polarisation incidente.

c. L'optique non-linéaire du second ordre

Focalisons-nous maintenant sur le domaine de l'optique non-linéaire, qui n'est autre que l'étude des comportements non-linéaires de la polarisation, et en particulier sur la susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$ qui s'écrit sous la forme d'un tenseur de rang trois à 27 composantes et fait le lien entre le produit de deux champs et le deuxième terme de la polarisation :

$$P_i^{(2)} = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (11)$$

Dans le but de simplifier son utilisation, nous analyserons à la fois la symétrie du tenseur et la symétrie de différents milieux. Puis nous expliquerons comment des propriétés non-linéaires du second ordre peuvent être générées dans des matériaux amorphes comme les verres.

i. Le tenseur de susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$

Sous forme matricielle, l'équation (11) s'écrit :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ E_y E_z \\ E_z E_y \\ E_z E_x \\ E_x E_z \\ E_x E_y \\ E_y E_x \end{pmatrix} \quad (12)$$

Dans le cas de la SHG, les deux champs sont indiscernables, les termes j et k sont équivalents dans l'équation (11), ce qui permet de réduire le tenseur $\chi^{(2)}$ à 18 composantes indépendantes :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (13)$$

De plus, la susceptibilité dépend du groupe d'espace du matériau. En considérant l'exemple d'un matériau centro-symétrique, ce qui est le cas des matériaux vitreux, celui-ci comporte un centre d'inversion. Cela impose les grandeurs du champ (E) et de la polarisation (P) :

$$E \rightarrow -E$$

$$P \rightarrow -P$$

Le principe Neumann implique que l'opération de symétrie laisse les propriétés physiques du matériau inchangées, donc :

$$\chi^{(2)} \rightarrow \chi^{(2)}$$

Ainsi :

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E E \rightarrow -P^{(2)} = \chi^{(2)} (-E)(-E)$$

Cette relation ne peut être seulement vraie si $\chi^{(2)} = 0$. Donc $\chi^{(2)}$ est nulle pour un matériau centro-symétrique, comme toutes les susceptibilités d'ordre pair.

Un autre exemple pertinent pour notre étude est le groupe de symétrie $C_{\infty v}$ qui comporte un axe de rotation d'ordre infini, qui est placé arbitrairement suivant l'axe z . Le tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$ s'écrit alors :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

Lorsque toutes les énergies des champs impliqués (excitation et réponse) sont éloignées des énergies de transition du milieu, hypothèse raisonnable lorsqu'elles se trouvent dans la fenêtre de transparence du milieu, l'approximation de Kleinman (1962) permet de dire que :

$$\chi_{kji}^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} \quad (15)$$

Il ne reste alors que deux composantes indépendantes :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (16)$$

La notation suivante est plus largement employée pour représenter $\chi^{(2)}$:

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (17)$$

Avec $\chi_{kji}^{(2)} \rightarrow d_{il}$ avec $i = 1,2,3$, correspondant respectivement à x,y,z et l prenant les valeurs suivantes :

	xx	yy	zz	yz=zy	xz=zx	xy=yx
l =	1	2	3	4	5	6

ii. Phénomènes d'optique non linéaires du second ordre

Plusieurs exemples de phénomènes d'optique non-linéaire du second ordre seront considérés : la conversion et le doublage de fréquence ainsi que différents effets électro-optiques.

La conversion de fréquence

Premièrement, dans le cas général, quand deux champs incidents différents sont impliqués : $E_1(r, t) = E_{0,1}(e^{(ik_1.r - i\omega_1 t)} + cc)$ et $E_2(r, t) = E_{0,2}(e^{(ik_2.r - i\omega_2 t)} + cc)$. La polarisation du second ordre s'écrit alors :

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \chi^{(2)}E_1E_1 + \chi^{(2)}E_2E_2 + 2\chi^{(2)}E_1E_2 \\ &= 2\chi^{(2)}E_{0,1}^2 + 2\chi^{(2)}E_{0,2}^2 + \\ &\quad \chi^{(2)}E_{0,1}^2(e^{(i2k_1.r - i2\omega_1 t)} + cc) + \chi^{(2)}E_{0,2}^2(e^{(i2k_2.r - i2\omega_2 t)} + cc) + \\ &\quad 2\chi^{(2)}E_{0,1}E_{0,2}(e^{(i(k_1+k_2).r - i(\omega_1+\omega_2)t)} + cc) + 2\chi^{(2)}E_{0,1}E_{0,2}(e^{(i(k_1-k_2).r - i(\omega_1-\omega_2)t)} + cc) \\ &= P^{(0)} + P^{(2\omega_1)} + P^{(2\omega_2)} + P^{(\omega_1+\omega_2)} + P^{(\omega_1-\omega_2)} \end{aligned} \quad (18)$$

Il est possible de remarquer que le premier terme est indépendant de la fréquence, il s'agit de la rectification optique (OR) et qu'apparaissent les termes liés au doublage de chacune des fréquences, ainsi que la somme et la différence des deux. Ainsi, un matériau avec une susceptibilité du second ordre non nulle permet de générer de nouvelles fréquences à partir d'ondes lumineuses incidentes.

La génération de seconde harmonique

Dans le cas particulier où un seul champ est impliqué, la polarisation du second ordre s'écrit alors :

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \chi^{(2)} EE = \chi^{(2)} E_0 (e^{(ik.r-i\omega t)} + cc) E_0 (e^{(ik.r-i\omega t)} + cc) \\ &= 2\chi^{(2)} E_0^2 + \chi^{(2)} E_0^2 (e^{(i2k.r-i2\omega t)} + cc) \end{aligned} \quad (19)$$

Il ne reste alors que la rectification optique (OR) et le doublage de fréquence. Il est question alors de génération de seconde harmonique, ou SHG.

Effets électro-optiques

Dans l'hypothèse où l'un des champs est statique $E(0)$, la polarisation du second ordre s'écrit alors :

$$P^{(2)}(\omega) = \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E(0) E_0 (e^{(ik.r-i\omega t)} + cc) \quad (20)$$

La polarisation induite totale devient :

$$P(\omega) = \chi^{(1)} E(\omega) + \chi^{(2)} E(0) E(\omega) = \left(\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E(0) \right) E(\omega) = \chi_{\text{eff}}^{(1)} E(\omega) \quad (21)$$

La susceptibilité linéaire effective dépend donc de l'intensité du champ statique appliqué. D'après équation (6), $\chi^{(1)}$ est liée à l'indice de réfraction, il est alors possible de moduler l'indice de réfraction par application d'un champ électrique, c'est l'effet Pockel. Les modulateurs électro-optiques, qui permettent de concevoir des interrupteurs optiques ou interféromètres de type Mach-Zehnder, sont basés sur ce principe.

De façon similaire, à l'ordre supérieur, dans le cas d'un verre, un champ statique appliqué interagit avec la susceptibilité du troisième ordre pour donner un $\chi^{(2)}$ effectif :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = 3\chi^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega) E(0) \quad (22)$$

Si le champ statique est perpendiculaire à la surface, la symétrie du système est alors $C_{\infty v}$. Or, la forme du tenseur correspondant a été présenté précédemment :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 3\chi^{(3)} E_z \quad (23)$$

Il est possible de faire la correspondance :

$$\begin{cases} \chi_{zzz}^{(2)} = 3\chi_{zzzz}^{(3)} E_z \\ \chi_{zxx}^{(2)} = 3\chi_{xzzx}^{(3)} E_z \end{cases} \quad (24)$$

Or, des contraintes existent également sur le tenseur de la susceptibilité du troisième ordre dans les matériaux isotropes :

$$\chi_{zzzz}^{(3)} = \chi_{zzzx}^{(3)} + \chi_{zxzx}^{(3)} + \chi_{zxxz}^{(3)} \quad (25)$$

La condition de Kleinman déjà utilisée précédemment (équation (15)) permet d'affirmer que :

$$\chi_{zzzx}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{zxxz}^{(3)} \quad (26)$$

Ainsi :

$$\chi_{zzzz}^{(3)} = 3\chi_{zzzx}^{(3)} \quad (27)$$

Avec les équations (24) :

$$\frac{\chi_{zzz}^{(2)}}{\chi_{zxx}^{(2)}} = \frac{\chi_{zzzz}^{(3)}}{\chi_{zzzx}^{(3)}} = \frac{3\chi_{zzzx}^{(3)}}{\chi_{zzzx}^{(3)}} = 3 \quad (28)$$

Donc si le matériau est isotrope et que $\chi^{(2)}$ vient de l'interaction entre $\chi^{(3)}$ et un champ statique, on parle alors de Electric Field Induced Second Harmonic (EFISH) :

$$\begin{aligned} \chi^{(2)} &= 3\chi^{(3)}E_z \\ \chi_{zzz}^{(2)} &= 3\chi_{zxx}^{(2)} \end{aligned} \quad (29)$$

Dans la suite de ce manuscrit, le rapport entre les deux composantes pourra être utilisé pour déterminer l'origine de la SHG dans un verre traité par polarisation thermique. De plus, s'il s'avère que la SHG est d'origine électro-optique, l'observation de la cet effet permettra de caractériser la localisation et la géométrie des champs électriques induits.

Les différents phénomènes d'optique non-linéaire évoqués dans les paragraphes précédents peuvent être résumés dans le tableau suivant :

Tableau 1-1. Résumé des effets d'optique non-linéaires présentés dans le chapitre

Effet	Tenseur
Conversion de fréquence	$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1; \omega_2)$
SHG	$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$
Effet Pockel	$\chi^{(2)}(-\omega; \omega; 0)$
EFISH	$\chi^{(3)}(-2\omega; 0; \omega; \omega)$

2. Les cristaux liquides

a. Quelques généralités à propos de ces matériaux

Les cristaux liquides sont un état de la matière particulier également appelés « mésophases ». Ils comportent des propriétés caractéristiques à la fois des liquides et des solides cristallins. En effet ils s'écoulent, mais possèdent des propriétés optiques, magnétiques et/ou électriques anisotropes. Ceci est dû à un arrangement périodique moléculaire suivant un ou plusieurs axes. Différents types de cristaux liquides existent suivant la forme des molécules composant le matériau ou le degré de périodicité (Figure 1-3) ^{3,7}. L'ouvrage sur lequel se base une grande partie des prochains paragraphes est le livre *The Physics of Liquid Crystals*, de P. G. de Gennes et J. Prost ³.

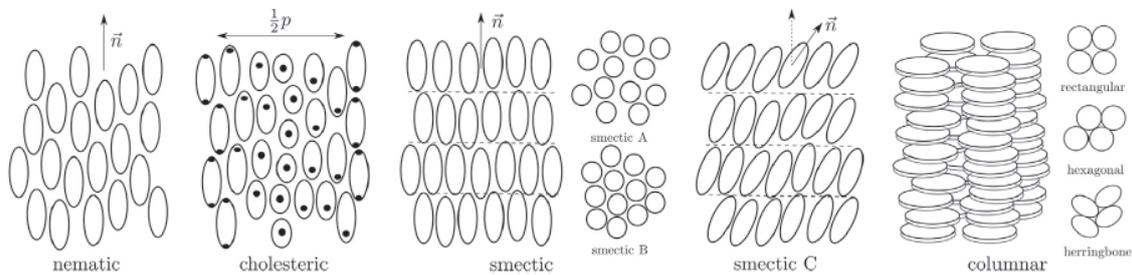


Figure 1-3. Arrangement moléculaire au sein des mésophases cristaux liquides ⁷

Deux grands types de mésophases existent. Le premier regroupe les CL lyotropes dont le critère caractéristique est la concentration dans un solvant. Le second est celui qui sera traité dans la suite de cet exposé et rassemble les CL thermotropes dont le critère caractéristique est la température et qui sont pures ou constitués d'un mélange de différents composés, mais ne comportent pas de solvant.

Les molécules composant une telle phase sont appelées mésogènes. Comme représentées sur la Figure 1-3, différentes formes de molécules peuvent donner lieu à des cristaux liquides, néanmoins, nous ne nous intéresserons qu'aux molécules allongées. Celles-ci sont également appelées calamitiques et possèdent en générale une partie rigide et une partie flexible. Les cristaux liquides nématiques sont composés de ce type de mésogènes, et du fait de la compacité de la phase liquide et du facteur de forme moléculaire important, celles-ci ont tendance à s'orienter suivant une même direction. La direction prise par l'axe long de ces molécules est représentée par un vecteur unitaire appelé directeur et noté \vec{n} , qui sera appelé ici n_d pour éviter la confusion avec l'indice de réfraction. En revanche il n'y a pas d'ordre à longue distance concernant les centres de gravité des molécules (contrairement aux CL smectiques également représentés Figure 1-3).

Les températures caractéristiques de ces matériaux sont la température de fusion, en-dessous de laquelle le matériau se solidifie et perd tout degré de liberté, et la température de clarification, au-dessus de laquelle la moyenne des directions des axes longs des molécules s'annule et le liquide devient isotrope. La Figure 1-4 présente des exemples de composés chimiques formant des

mésophases avec les domaines de température d'existence. Certaines molécules mésogènes donnent lieu à plusieurs mésophases avec des degrés de périodicité différents en fonction de la température, comme par exemple le téréphtal-bis-p-butylaniline (TBBA) qui est solide en-dessous de 13°C et passe successivement à une phase smectique B, puis smectique C, puis smectique A, puis enfin nématique avant d'atteindre la phase liquide à 236°C ⁸.

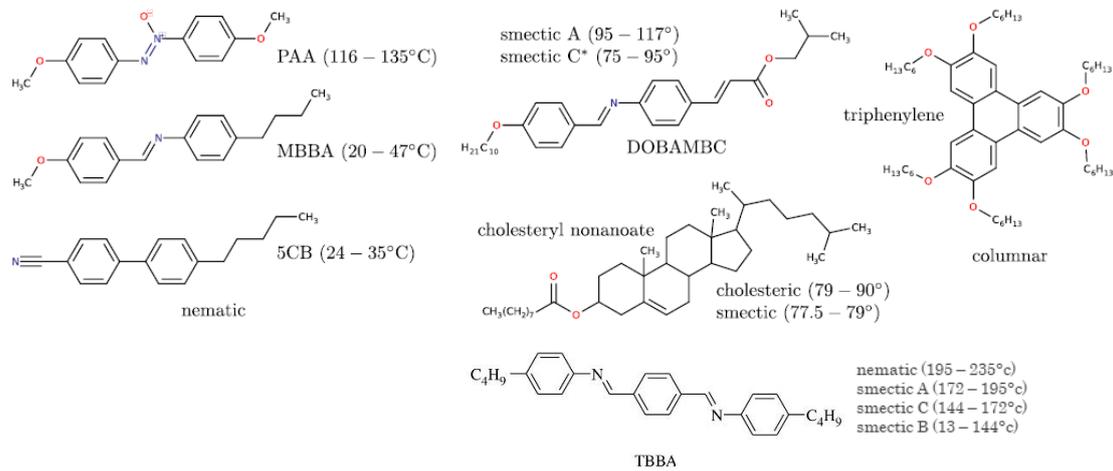


Figure 1-4 - Composés formant des mésophases nématiques, smectiques ou colonnaires avec les plages de température d'existence des phases correspondantes. (Andrienko, 2018)

L'anisotropie des molécules composant un cristal liquide induit donc un ordre macroscopique partiel du matériau. Les conséquences sur les propriétés du milieu seront développées dans les parties suivantes.

b. Considérations énergétiques et paramètre ordre

D'un point de vue phénoménologique la transition isotrope – nématique lors de la diminution de la température survient suite à une baisse de l'énergie libre du système lors de l'adoption d'un ordre d'orientation à grande distance. L'énergie libre s'écrit alors :

$$F = U - T(S_{\text{orientation}} - S_{\text{position}}) \quad (30)$$

Avec $S_{\text{orientation}}$ et S_{position} les entropies liées respectivement à l'ordre d'orientation et de position des molécules.

Lors de la transition isotrope – nématique, il y a minimisation du potentiel anisotrope intermoléculaire par auto-organisation des molécules entre elles. Ceci permet de diminuer alors l'énergie libre de la phase nématique par rapport à la phase isotrope et en fait un état stable.

D'un point de vue microscopique, les forces intermoléculaires attractives (Van der Waals) et répulsives (répulsion stérique) sont responsables de la tendance des molécules du CL à s'aligner dans la même direction. C'est cette anisotropie des interactions moléculaires qui induit alors un

alignement des molécules dans la même direction et engendre un ordre à longue distance, permettant des propriétés macroscopiques particulières pour un liquide, car anisotropes.

La direction moyenne de l'alignement est caractérisée localement par le vecteur directeur n_d . Il est possible de remarquer que seule la direction importe dans le cas du vecteur n_d , et non le sens, car les CL utilisés ici ne sont pas ferroélectriques. Il y a autant de molécules dans le sens du directeur que dans le sens opposé.

Dans le but de caractériser la qualité de l'alignement, il est nécessaire de d'introduire le paramètre d'ordre, dont la définition est :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (31)$$

$\langle \rangle$ désignant la moyenne d'ensemble et θ l'angle entre l'axe d'une molécule et le vecteur n local. Les valeurs de ce paramètre peuvent varier de -0,5, pour un alignement parfait perpendiculaire à n_d , à 1, pour un alignement des molécules parfait parallèle à n_d . S'il n'y a pas d'alignement préférentiel et que l'orientation de chaque molécule est aléatoire, comme pour un liquide isotrope, $S = 0$. En général les valeurs sont comprises entre 0,3 et 0,6 ⁹.

c. L'anisotropie des propriétés électro-magnétiques

i. Anisotropie diélectrique

Les cristaux liquides nématiques font partie du groupe d'espace $C_{\infty v}$, possédant un axe de rotation d'ordre infini, ce qui implique qu'en se plaçant dans un repère propre du milieu, la permittivité diélectrique s'écrit :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (32)$$

Avec ε_{\parallel} et ε_{\perp} respectivement les permittivités diélectriques parallèle et perpendiculaire au vecteur directeur du milieu.

L'anisotropie diélectrique se définit donc comme la différence : $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$. Elle dépend de plusieurs contributions ¹⁰ :

$$\Delta\varepsilon \propto \Delta\alpha + cst \frac{\mu^2}{T} (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (33)$$

$\Delta\alpha$ l'anisotropie de polarisabilité (liée au moment dipolaire induit par le champ appliqué), μ le moment dipolaire permanent, β l'angle entre le directeur n_d et le moment dipolaire. En fonction de la déviation entre le potentiel moment dipolaire permanent et l'axe moléculaire et en fonction de l'importance relative des deux termes de la formule, il est possible d'obtenir des valeurs de $\Delta\varepsilon$ négatives.

C'est le cas par exemple, de certains composés bifluorés ^{11,12}, dont les atomes de fluor latéraux induisent des moments dipolaires permanents perpendiculaires à l'axe moléculaire. A l'inverse, de nombreux mésogènes comportent un groupe cyano, ou triple liaison $-C\equiv N$, aligné selon l'axe long de la molécule et augmentent la contribution liée à la polarisabilité de l'anisotropie diélectrique. C'est le cas du composé nématique 5CB présenté dans la Figure 1-4.

La contribution de la polarisation au potentiel thermodynamique du système peut se calculer à partir de :

$$W_E = -\frac{1}{4\pi} \int D \cdot dE \quad (34)$$

Avec D l'induction électrique :

$$D = \underline{\underline{\epsilon}}E = \epsilon_{\perp}E + \Delta\epsilon(n \cdot E)n \quad (35)$$

Le potentiel s'écrit alors :

$$W_E = -\frac{\epsilon_{\perp}}{8\pi}E^2 - \frac{\Delta\epsilon}{8\pi}(n \cdot E)^2 \quad (36)$$

Ainsi, si l'anisotropie diélectrique est positive, le potentiel est minimal lorsque le champ (E) et le directeur (n_d) sont parallèles. Les molécules ont alors tendance à s'aligner dans la direction du champ. A contrario, lorsqu'elle est négative, le potentiel est minimal lorsque le vecteur directeur est perpendiculaire au champ. Dans ce cas, les molécules ont donc tendance à s'orienter perpendiculairement au champ.

ii. La biréfringence dans les CL nématiques

Comme constaté dans la partie 1.b, un matériau possédant une constante diélectrique anisotrope de la forme de l'équation (32) présente des propriétés optiques anisotropes et une biréfringence uniaxe. Les CL nématiques qui correspondent à ce cas présent, possèdent des valeurs de biréfringence typiquement aux alentours de 0,15.

En effet, comme abordé dans la partie 1.b, les matériaux biréfringents peuvent avoir des impacts intéressants sur les ondes électromagnétiques tels que :

- La décomposition d'une polarisation sur les polarisations propres. Une polarisation incidente linéaire peut être rendue elliptique en sortie.
- La différence de vitesse en fonction des modes propagés, ce qui permet d'induire des déphasages.
- Des indices de réfraction dépendants des directions d'incidence et de polarisation.

Or, il a été développé dans la partie précédente que les molécules composants des mésophases ont la capacité de se réorienter lors de l'application d'un champ électrique. Ainsi, il est possible d'utiliser la capacité de modulation électro-optique des CL grâce à cette réorientation. Ce principe est notamment utilisé dans des dispositifs électro-optiques connus de tous : les affichages à cristaux liquides (LCD pour liquid crystal displays) ¹³. Mais il existe également de nombreuses applications moins démocratisées qui ont recours à ce phénomène, comme entre autres des convertisseurs et rotateurs de polarisation, des atténuateurs optiques variables ou des réseaux de micro-polariseurs ¹⁴.

d. Les propriétés élastiques des CL nématiques

L'anisotropie des molécules induit également une anisotropie des propriétés élastiques et mécaniques. Alors que dans un liquide isotrope, il est impossible de définir des contraintes mécaniques, la déformation des CL se rapproche de la déformation des solides.

Toute déformation en volume dans les cristaux liquides peut se décomposer en trois déformations fondamentales : en éventail (ou divergence), en torsion, en flexion (Figure 1-5). Il est possible d'associer pour chacune de ces déformations une constante élastique : respectivement K_{11} , K_{22} et K_{33} .

L'équation générale de l'énergie élastique s'écrit alors en fonction des variations du vecteur directeur n_d :

$$E_k = E_{\text{éventail}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{flexion}} \text{ avec } \begin{cases} E_{\text{éventail}} = \frac{K_1}{2} (\text{div}(n_d))^2 \\ E_{\text{torsion}} = \frac{K_2}{2} (\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}}(n_d))^2 \\ E_{\text{flexion}} = \frac{K_3}{2} (\vec{n} \times \overrightarrow{\text{rot}}(n_d))^2 \end{cases} \quad (37)$$

Pour la plupart de CL ces trois constantes élastiques K_{ii} sont du même ordre de grandeur, la Figure 1-6 donnant un exemple des valeurs de ces grandeurs pour des cristaux liquides nématiques appelés 6CB en fonction de la température, T_{NI} étant la température de transition nématique-isotrope et est de 30° ¹⁵.

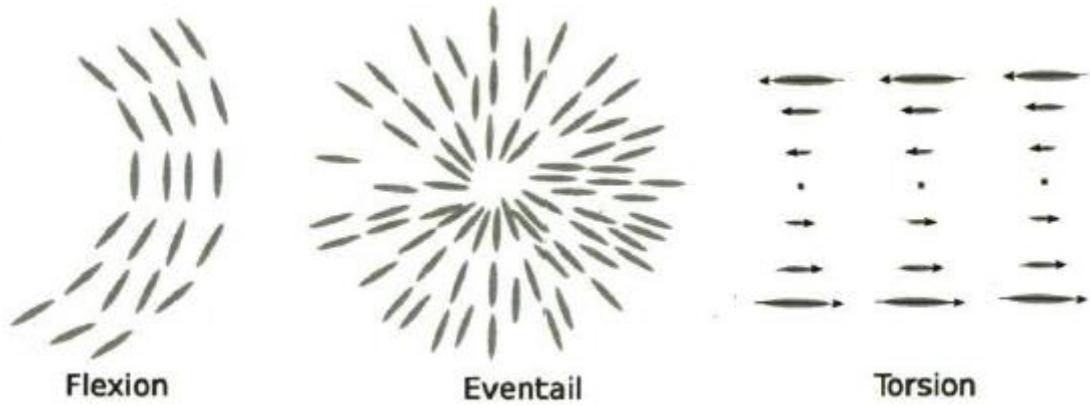


Figure 1-5. Déformations élastiques élémentaires ¹⁶

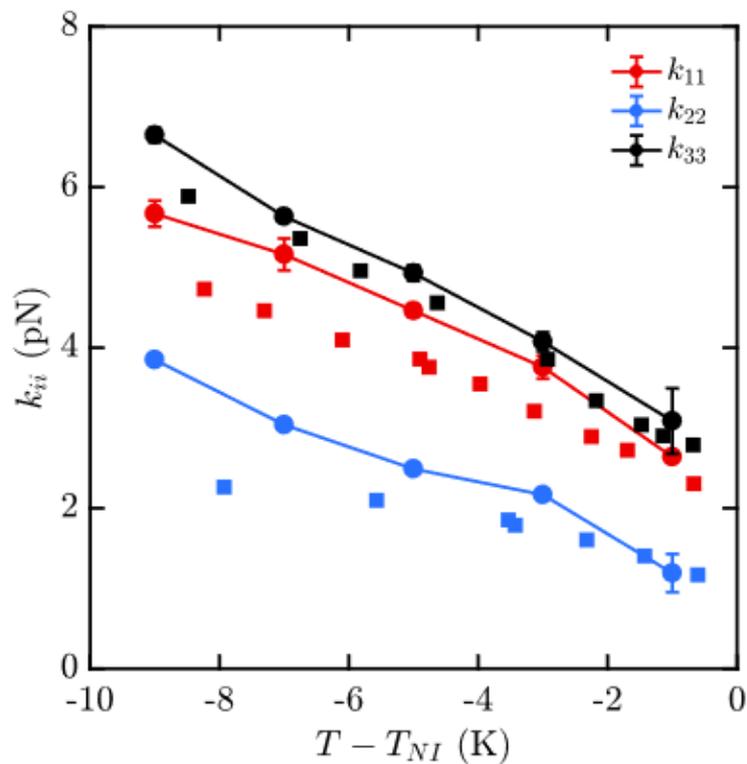


Figure 1-6. Constantes élastiques K_{ii} pour chaque déformation élémentaire obtenue à la fois par modélisation (ronds) et expérimentalement (carrés) pour des cristaux liquides 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile, ou 6CB ¹⁵

Il est souvent fait l'hypothèse élasticité isotrope, en prenant $K = K_{11} = K_{22} = K_{33}$, ce qui permet à l'énergie de prendre une forme plus simple :

$$E_k = \frac{K}{2} \left[(\text{div}(n_d))^2 + (\overrightarrow{\text{rot}}(n_d))^2 \right] \quad (38)$$

Il est alors possible de remarquer plusieurs choses. Premièrement, si l'alignement est homogène, n_d est le même dans tout le volume, les opérateurs divergence et rotationnel sont alors nuls, ainsi que l'énergie E_k . Un alignement homogène induit alors un minimum d'énergie. Deuxièmement, il est intéressant de comparer les valeurs de K_{ii} , de la dimension d'une force, soit une énergie

divisée par une longueur, avec l'apport thermique de l'énergie. Ainsi, $k_b T$ peut être approximé à $4 \times 10^{-21} J$, k_b étant la constante de Boltzmann. Pour une longueur moléculaire avoisinant 2 nm , l'apport énergétique thermique se rapproche de $k_b T / l_{\text{molécule}} = 2 \times 10^{-12} J.m$. Il est possible de voir sur la Figure 1-6 que les K_{ii} sont du même ordre de grandeur, voir supérieures à température ambiante. Lorsque la température augmente, les constantes K_{ii} diminuent alors que la contribution $k_b T$ augmente, ce qui mène à la perte d'ordre du milieu et au changement de phase.

Les contraintes extérieures, comme les forces imposées aux frontières du volume, peuvent imposer certaines déformations. Dans le paragraphe suivant seront développées les interactions de surface entre les cristaux liquides et le substrat.

e. Les interactions de surface substrats-cristaux liquides et la notion d'ancrage

Ainsi, dans le cas d'un milieu infini, l'équilibre impose un champ de vecteur directeur homogène. Or, le confinement du matériau impose la présence de surfaces ou d'interfaces et brise la symétrie du milieu. Dans le but d'avoir une description plus complète, il est nécessaire d'ajouter une énergie potentielle de surface anisotrope à l'énergie élastique, la forme la plus simple est la plus répandue étant celle développée par Rapini et Papoular :

$$E_S = \frac{W_\theta}{2} \sin^2(\theta - \theta_0) + \frac{W_\phi}{2} \sin^2(\phi - \phi_0) \quad (39)$$

Avec θ_0 la direction d'équilibre polaire, ϕ_0 la direction d'équilibre azimutale (Figure 1-7) et W_θ et W_ϕ respectivement les énergies d'ancrage polaire et azimutale, énergies nécessaires requises pour une déviation maximale du directeur de la direction d'équilibre.

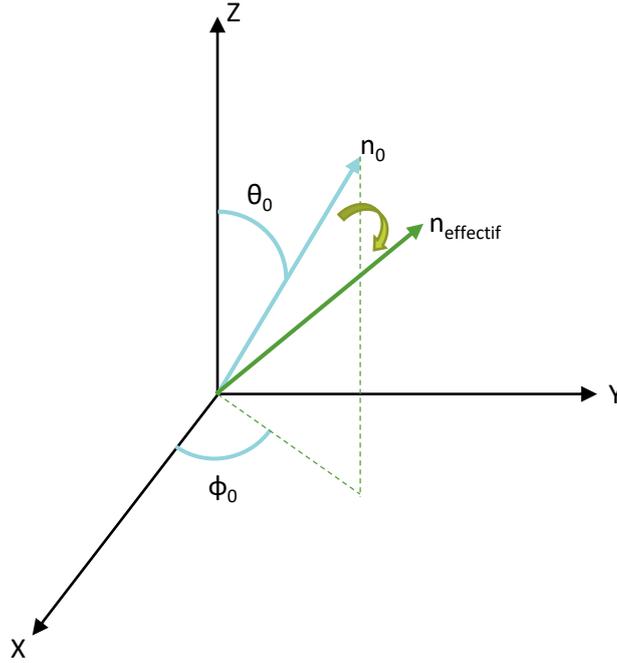


Figure 1-7. Direction d'équilibre n_0 et direction effective n_{effectif}

La direction d'équilibre (easy-axis en anglais) est la direction du vecteur directeur n_d pour laquelle le potentiel de surface est minimal et est donnée par les angles θ_0 et ϕ_0 , elle est représentée par n_0 sur la Figure 1-7. La position réelle est, quant à elle, représentée par le vecteur n_{effectif} et est positionnée dans le repère (XYZ) par les angles θ et ϕ .

Différents cas particuliers sont alors remarquables dans l'équation (39) :

- Si $\theta = \theta_0$ et $\phi = \phi_0$, alors $E_S = 0$, c'est le cas si l'ancrage est suffisamment fort par rapport aux autres sollicitations. Si l'ancrage est plus faible, l'orientation des CL à la surface ne concorde pas forcément à la direction d'équilibre, l'énergie de surface est alors non nulle.
- Si $\theta = \theta_0 + 90$ et $\phi = \phi_0$, $E_S = \frac{W_\theta}{2}$ et inversement, si $\theta = \theta_0$ et $\phi = \phi_0 + 90$, $E_S = \frac{W_\phi}{2}$.

La définition de l'énergie d'ancrage est seulement phénoménologique, et permet de rendre compte du comportement du système, mais n'a pas d'explication microscopique, et n'est liée à aucune justification appliquant les interactions entre molécules et substrat.

Différents types d'ancrages particuliers sont nommés, dans le but d'être capable de d'écrire la position des molécules aux interfaces (Figure 1-8). Ainsi, un alignement homéotrope est caractérisé par un vecteur directeur perpendiculaire à la surface ($\theta = 0^\circ$). Lors d'un alignement planaire, les molécules se positionnent parallèles à la surface ($\theta = 90^\circ$), la direction préférentielle du directeur peut alors être homogène ou dégénérée. Lorsque que l'angle de position polaire est compris entre 0 et 90° , l'alignement est alors considéré comme oblique.

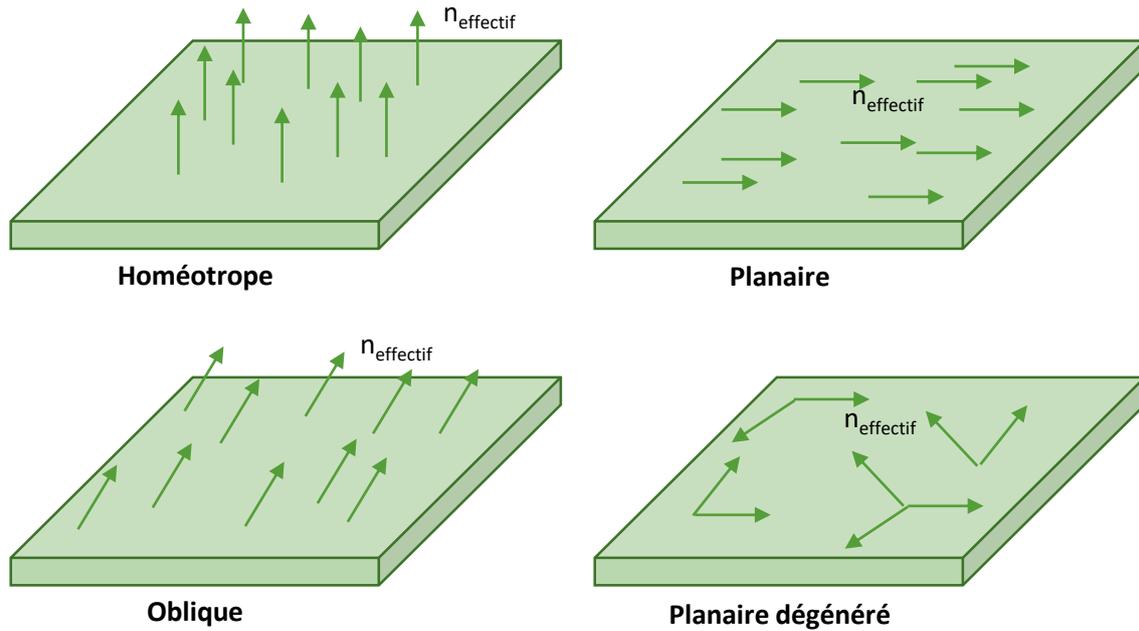


Figure 1-8. Alignements possibles aux interfaces

La direction de l'alignement aux surfaces est alors un équilibre entre l'énergie d'ancrage et le couple élastique en volume. Plus les énergies d'ancrage W_θ et W_ϕ sont élevées, plus les CL seront attachés dans leur direction d'équilibre. Si elles sont suffisamment importantes, il est possible de les considérer fixées. Si elles sont suffisamment faibles pour que des déformations volumiques ou des sollicitations extérieures puissent influer sur l'orientation à la surface, il est nécessaire de tenir compte de l'énergie liée à l'ancrage E_S dans l'énergie libre du système.

Ainsi les interactions de surfaces et d'interfaces ont beaucoup d'impact sur le comportement des cristaux liquides dans le volume. De nombreuses recherches portent sur ces aspects et il est difficile de rendre compte de la complexité des phénomènes en jeu. Néanmoins, il existe plusieurs techniques basées sur les interactions des molécules avec la surface induisant des alignements contrôlés dans le volume. Dans la prochaine partie seront abordées différentes méthodes qui permettent d'obtenir des alignements homogènes dans un échantillon.

f. Méthodes d'alignement homogène des cristaux liquides

Les cellules à cristaux liquides sont souvent fabriquées en « sandwich », formant un système en 2D. Chaque surface formant la cellule peut comporter plusieurs couches de matériaux (polymère, électrode...). Au sein de ces cellules, les alignements « à l'équilibre », c'est-à-dire en l'absence de champ extérieur, sont en général induits par les interfaces avec le substrat. Les différents types d'ancrages avec les substrats ont déjà été présentés dans le paragraphe 2.e de ce chapitre et détaillés Figure 1-8, ils sont donc de trois types : homéotrope, planaire ou oblique.

De nos jours, la technique la plus largement utilisée dans les applications d'affichage mais également dans les laboratoires de recherche est le traitement de surface de verre par un polymère particulier, le polyimide (PI). En fonction de la composition exacte du polymère, cette technique peut être utilisée à la fois pour induire des alignements homéotropes ou planaires. Dans ce dernier cas, la couche de polymère est alors frottée avec un tissu afin de donner une direction préférentielle à l'ancrage. L'alignement planaire homogène des CL alors mis en contact avec cette surface peut être dû à deux phénomènes différents. Premièrement, l'action de frotter le polymère avec un tissu dans une direction particulière induit des rainures dans cette direction. Un autre effet en jeu peut être l'alignement des chaînes de polymère durant cette action. Les interactions de courte portée, comme des forces de Van der Waals, entre les chaînes de polymères et les mésogènes pourraient alors être responsables de leur ancrage à l'interface.

Cette technique par frottements comporte des inconvénients qui sont : l'endommagement des circuits de micro-électroniques sous la surface, la nécessité de nettoyer le substrat après frottement, induisant des coûts supplémentaires et l'impossibilité de détecter les défauts sur une ligne de production avant l'assemblage final, impliquant de nombreux rebus. De plus dans l'étude menée durant cette thèse, les CL sont en contact avec le verre sans aucun traitement de surface polymère, il est donc nécessaire de mieux comprendre les interactions entre ces deux types de matériaux à travers l'alignement des mésophases.

Il est possible notamment de citer la plus ancienne méthode d'alignement des cristaux liquides sur un substrat qui a été découverte par Chatelain au début du XXe siècle ¹⁷. Le principe proposé alors consiste à frotter une lame de verre avec un morceau de papier. Or une étude de Creagh *et al.* ¹⁸ en 1973 montre qu'un substrat de verre parfaitement propre induit sur les molécules de nématique un ancrage homéotrope. Ils confirment la théorie de Chatelain ¹⁷, qui avait émis l'hypothèse que le verre frotté induisait un alignement planaire en raison des pollutions organiques adsorbées en surface du verre. De plus dans cette étude les auteurs proposent un critère énergétique permettant de déduire les alignements induits : si le substrat possède une énergie de surface plus faible que l'énergie de surface du cristal liquide, l'ancrage sera homéotrope. Dans le cas contraire celui-ci sera planaire, les molécules s'orientant collectivement si le plan d'orientation est anisotrope.

Ces méthodes sont efficaces, mais comportent des inconvénients. Il y a notamment une recherche importante sur les ancrage obliques à fort « pretilt » (= angle d'inclinaison polaire) dans le but d'améliorer les temps de réponse des affichages à cristaux liquides.

Des techniques permettant un ancrage oblique existent. Premièrement la déposition par vapeur atomique à incidence oblique d'oxyde de silicium ¹⁹ permet d'induire des alignements inclinés par rapport à la surface du substrat. Ce traitement étant sans contact, il n'induit pas de poussière,

ni de charges électrostatiques, et peut être fait à température ambiante. Néanmoins cette technique est très coûteuse car nécessite de travailler sous vide et des équipements spécialisés.

Ensuite, le bombardement ionique d'un substrat de verre avec un angle d'incidence choisit permet le contrôle de l'angle d'inclinaison ²⁰. Les auteurs ont pu montrer le contrôle de l'alignement lors de l'irradiation d'oxyde de silicium amorphe hydrogéné.

Ces différentes techniques ne permettent pas d'ancrage multidomaine. Néanmoins, il existe d'autres techniques développées plus récemment qui permettent une structuration de l'alignement à l'échelle microscopique.

g. Microstructuration de l'alignement des cristaux liquides

La microstructuration de l'alignement des CL peut être basée sur deux grands types d'approches qui sont : (i) le contrôle de la surface, qui induira un alignement de la mésophase lors de l'assemblage de la cellule par effets d'ancrage et (ii) la microstructuration de l'alignement de la mésophase au sein de la cellule par effets de volume. Cette deuxième approche peut être notamment utilisée par l'application d'un champ électrique comme abordé précédemment, mais également par irradiation du milieu par une onde lumineuse et les cristaux liquides utilisés dans ce cas précis sont alors photochromiques ²¹⁻²³. L'intérêt sera plus particulièrement porté sur les techniques induisant un contrôle de la surface du substrat utilisé qui peuvent être classées en fonction des phénomènes utilisés : (i) le contrôle des interactions chimiques d'interfaces et (ii) la création d'un relief microstructuré périodiquement, en général sous forme de rainures.

Dans le cas du contrôle des interactions chimiques d'interfaces, les phénomènes utilisés sont souvent photoinduits, en irradiant la surface de façon périodique ²⁴⁻²⁷, ou microstructurés par photolithographie ²⁸.

En ce qui concerne le traitement de polymères par irradiation, il existe plusieurs concepts dans la littérature qui sont utilisés pour microstructurer l'alignement des CL. En effet Schadt *et al.*²⁴ expose une technique appelée « linear photopolymerization » (LPP) basée sur les interactions Van der Waals entre le polymère et les CL. Cette méthode permet une orientation des molécules parallèles à la polarisation de la lumière utilisée pour irradier les polymères utilisés, comme représenté sur la Figure 1-9a. Ainsi les auteurs de la publication réussissent à engendrer un angle initial d'inclinaison θ entre 0 et 90°. Ils conçoivent ensuite des cellules à CL en microstructurant l'alignement initial (Figure 1-9b) ce qui leur permet d'éviter les défauts des affichages à cristaux liquides classiques. La résolution atteinte est inférieure à 5 μm .

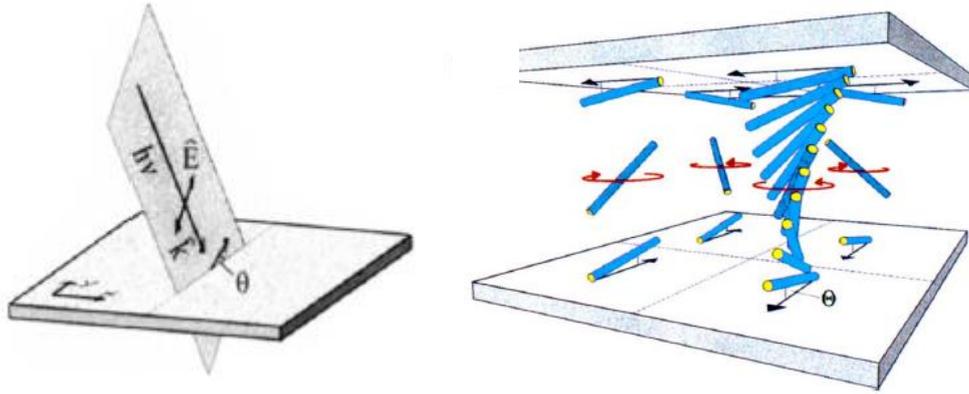


Figure 1-9 Principe de fonctionnement de la méthode a), type de cellule utilisant la microstructuration de l'angle d'inclinaison des cristaux liquides b) ²⁴.

Afin de concevoir des réseaux de micropolariseurs Zhao *et al.*²⁷ utilise la technique suivante. Les substrats composants la cellule sont préalablement recouverts d'un film composé de sulfonic-dye-1 (SD1) dont les molécules se réorientent perpendiculairement à la polarisation de l'irradiation. Ils sont ensuite successivement exposés à des lumières polarisées suivant différentes orientations comme présenter Figure 1-10. Lors de l'introduction des cristaux liquides, les molécules induisent un alignement des cristaux liquides dans la même direction et cela a pour effet de créer des zones fonctionnant comme des retardateurs (untwisted Figure 1-11a) et d'autres comme des rotateurs de polarisation (90° twisted Figure 1-11.a). La forme hélicoïdale de ces dernières permettant de réorienter la polarisation incidente. Par la suite, lors de l'observation en lumière transmise, ces différentes zones s'éteignent ou s'allument en fonction de la polarisation de la lumière analysée (Figure 1-11b).

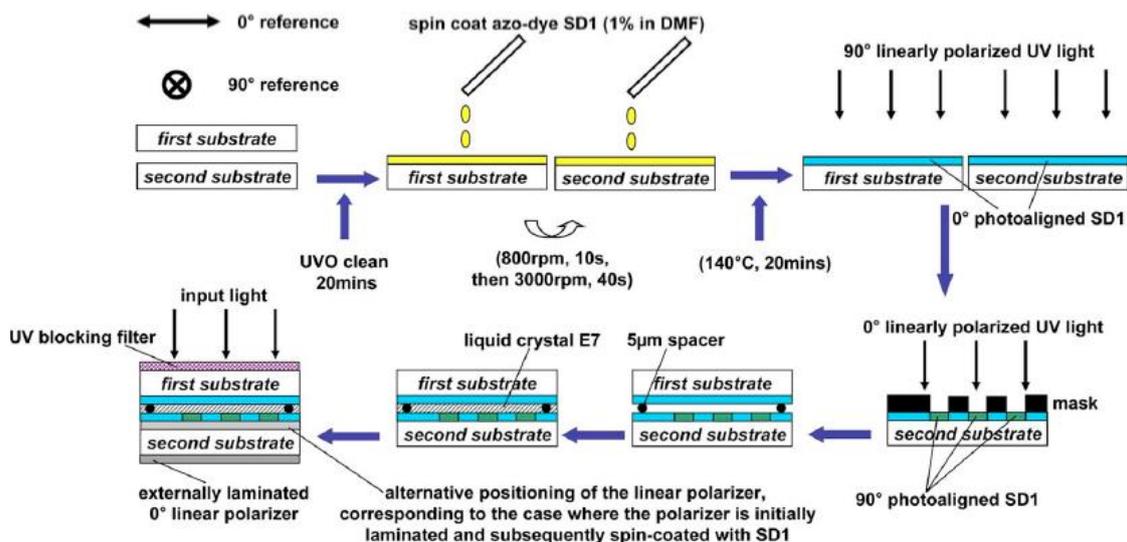


Figure 1-10 Principe de fabrication d'un réseau de micropolariseurs ²⁷

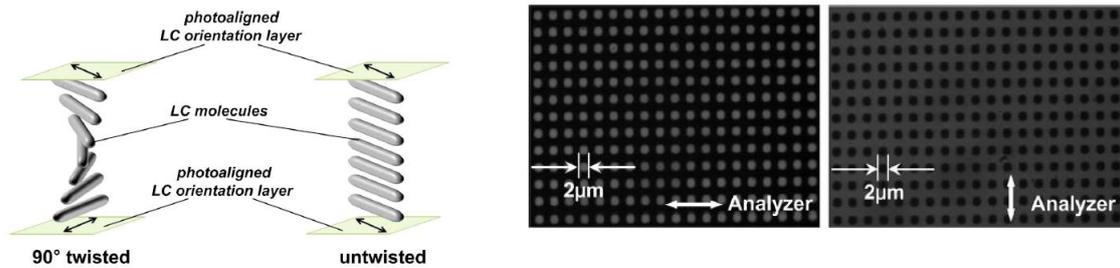


Figure 1-11 Les différentes zones générées par la microstructuration de l'alignement sur l'un des substrats a) et résultats présentés dans la publication b) ²⁷

En ce qui concerne le contrôle de l'alignement des CL par la topologie de l'interface, des reliefs peuvent être générés en surface du substrat par irradiation de plasma²⁹ ou mécaniquement (par compression^{30,31} ou par pointe AFM^{32,33}). En 2002 et 2003 Park *et al.*^{25,26} proposent une méthode faisant intervenir des surfaces microstructurées avec des lignes en relief par-dessus les électrodes d'ITO. Ce relief est généré par l'irradiation d'un polymère photosensible. Les deux substrats sont positionnés de telle façon que leurs lignes respectives sont perpendiculaires. Au repos les molécules s'orientent perpendiculairement à la surface et lorsque le champ électrique est appliqué, celles-ci se réorientent perpendiculairement aux lignes de champ. L'épaisseur de polymère variant localement, la tension effective appliquée aux cristaux liquides varie également, ce qui permet d'induire une microstructuration de l'alignement des CL comme schématiser sur la Figure 1-12 (à gauche). La Figure 1-12 (à droite) montre alors la réponse optique microstructurée en lumière transmise avec des polariseurs croisés en fonction de la tension. Ainsi l'alignement initial est homogène, mais la structuration de la surface permet une réponse hétérogène au champ appliqué. La résolution atteinte est de 400 µm.

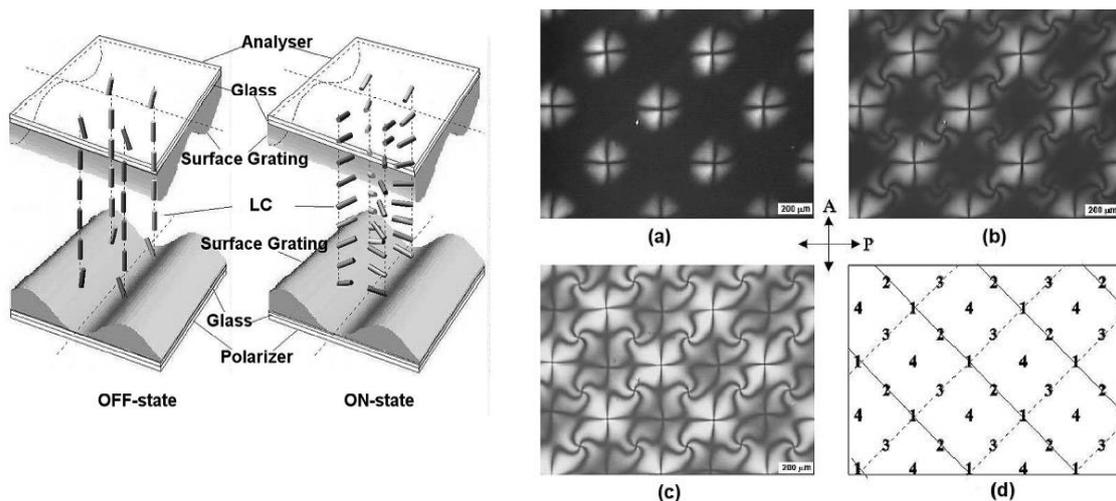


Figure 1-12. A gauche : Type de cellules utilisant la microstructuration de la réponse au champ électrique induite par les lignes en relief en surface des substrats, à droite : les résultats présentés dans la publication représentant l'évolution en fonction du champ électrique appliqué ²⁶

3. Polarisation thermo-électrique

Il existe différents types de polarisation qui ont la particularité commune d'appliquer un champ électrique à un matériau amorphe dans le but d'induire des anisotropies. Le premier est la polarisation optique, pour laquelle l'application du champ électrique se fait à l'aide de l'irradiation du matériau par une onde lumineuse de haute intensité ³⁴. Le deuxième est la polarisation par effet corona, qui consiste à approcher de la surface du matériau à traiter une pointe à laquelle est appliqué un très fort champ électrique (de 5 à 10 kV). Cette technique est à la fois utilisée pour des polymères ³⁵ et des verres inorganiques ³⁶. Le dernier traitement du type est la polarisation thermo-électrique, également appelée poling thermique, et sera l'objet des paragraphes suivants.

a. Principe

La polarisation thermo-électrique consiste à appliquer un champ électrique à un échantillon de verre placé entre deux électrodes dans une cellule permettant de contrôler l'atmosphère environnante et la température. Ainsi lorsque l'enceinte atteint la température cible, choisie en-dessous de la température de transition vitreuse de l'échantillon, un champ électrique est appliqué pendant un certain temps de traitement (≈ 30 min). C'est à la suite du retour à la température ambiante du système que la tension est éteinte.

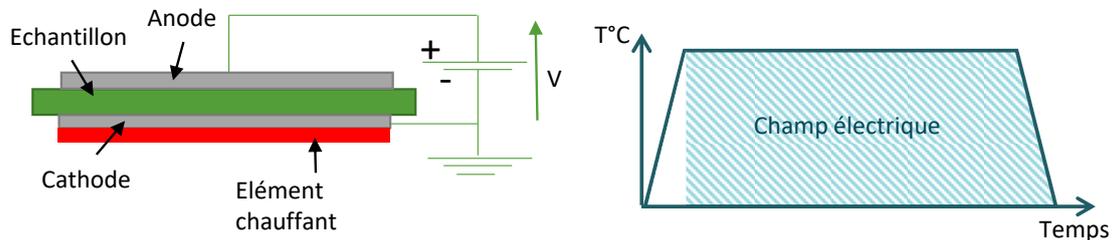


Figure 1-13. Principe de la polarisation thermo-électrique, ou poling thermique.

Cette méthode de traitement des matériaux vitreux a tout d'abord été utilisée pendant les années 60 au cours des travaux de Wallis et Pomerantz ³⁷ pour induire un collage moléculaire anodique entre ce verre et un échantillon de métal ou de silicium. Ce concept peut être décrit comme une soudure assistée par champ électrique. Une autre communauté étudie la polarisation thermique comme un procédé de traitement du verre en lui-même. Ce domaine de la recherche s'intéresse alors à la migration favorisée par la température et actionnée par le champ électrique des cations au sein de la matrice vitreuse, et non à la création de liaison entre l'anode et l'échantillon.

Sur la base de ce principe, un autre axe de développement est apparu qui est l'impression par le poling de motifs en deux dimensions. En effet, l'utilisation d'anodes microstructurées a permis de générer une migration des charges à la fois dans l'épaisseur, mais également dans le plan de la surface de l'échantillon ³⁸⁻⁴². Ceci revient à imprimer le motif de l'anode sur la surface de verre

par procédé thermo-électrique, comme représenté Figure 1-14. En effet, il est possible de voir sur les résultats présentés par Fleming et al.³⁸ une parfaite reproduction de la structure de l'anode sur les verres traités.

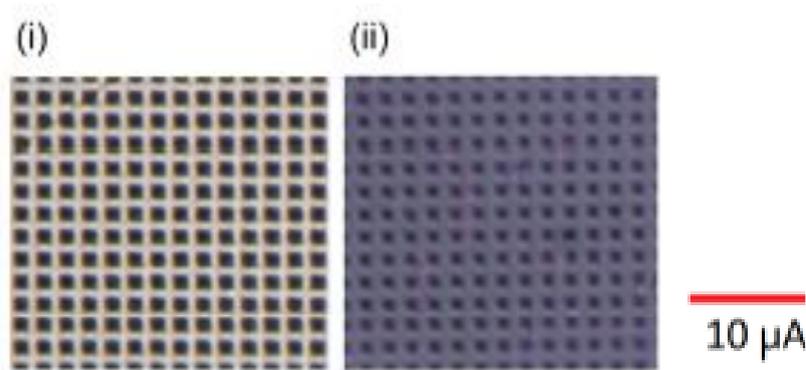


Figure 1-14 Images au microscope optique présentées par Fleming et al.³⁸ : (i) d'une électrode structurée utilisée comme anode lors du poling d'un échantillon de verre sodocalcique, (ii) de la surfaces de l'échantillon polé suite au traitement.

Dans la diversité des études sur ce sujet, il a été récemment étudié le poling avec plasma par Chazot *et al.*⁴³ sur une matrice de verre sodocalcique. Lors de ce traitement sans contact, l'anode est distante de la surface à poler de quelques à plusieurs centaines microns, mais le principe du procédé reste similaire. L'étude compare les résultats en faisant varier les conditions. Les auteurs ont pu constater les similitudes des effets entre un traitement avec et sans contact.

Le poling thermique, qu'il soit homogène ou structuré, avec ou sans contact induit des déplacements des cations mobiles de l'anode vers la cathode, entraînant une séparation de charge et induit des changements au sein de la matrice vitreuse. Les mécanismes de migration des porteurs de charges et de la variation de la structure du verre dans le cas de réseaux silicates seront introduits dans le paragraphe suivant.

b. Mécanismes en jeu dans le poling de verres silicates

Tout d'abord, des déplacements des cations mobiles de l'anode vers la cathode laissent une épaisseur dépeuplée de ses espèces chimiques. Ainsi, de nombreuses études ont par le passé démontré la présence d'une zone de déplétion des cations alcalins et alcalino-terreux sous l'anode⁴⁴⁻⁴⁹ suite à l'application d'un fort champ électrique. Ces observations mettent en avant la prédominance des phénomènes de dissociations de charges qui apparaissent pour des valeurs de champs estimées de l'ordre de grandeur du volt par nanomètre lors du traitement de poling. La Figure 1-15 présente des profils de compositions de régions subanodiques dans le cas de deux matrices silicates différentes ayant subies un traitement de poling : un verre de silice (Figure 1-15.a) et un verre sodocalcique (Figure 1-15.b). Les deux études utilisent la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) comme méthode de mesure qui consiste à bombarder la surface analysée avec un faisceau d'ions. Les atomes composant l'échantillon sont alors arrachés

à la matrice et ionisés, et ces ions secondaires sont analysés par un spectromètre de masse. Il est possible de connaître l'intensité du signal reçu, qui est directement liée à la concentration de chacun des éléments en fonction de la profondeur analysée. Dans le cas de la silice vitreuse, la zone déplétée en cation mesure respectivement 12 et 21 μm pour le lithium et le sodium. En ce qui concerne le verre sodo-calcique, les épaisseurs de déplétion sont différentes en fonction que le cation soit alcalin ou alcalino-terreux. En effet, en ce qui concerne Na^+ et K^+ , ceux-ci retrouvent leur composition initiale pour une épaisseur sondée de 1,3 μm , alors que dans le cas de Mg^{2+} et Ca^{2+} celle-ci est plus faible et vaut 0,5 μm .

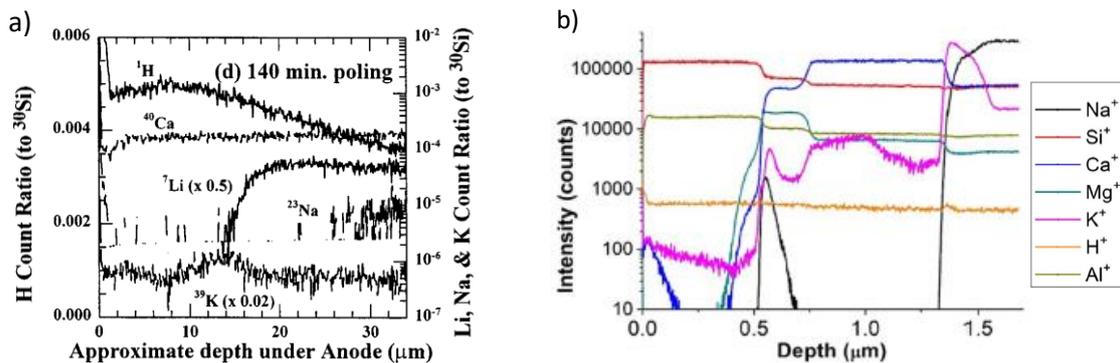


Figure 1-15. Profils des concentrations des éléments présentés dans différentes matrices vitreuses mesurés par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) : dans le cas d'un verre de silice polé sous air ⁵⁰ a) et dans le cas d'un verre sodo-calcique polé sous azote ⁴³

La différence de l'épaisseur de la zone de déplétion entre ces deux verres silicates est due à la différence de concentration initiale en cations. En effet, la silice comportant très peu d'espèces ioniques ($\approx 1\text{-}10$ ppm), celles-ci sont déplacées sur une large épaisseur pour compenser le champ électrique statique appliquée pendant le traitement. Le déplacement de ces cations génère une charge d'espace au sein de la matrice vitreuse qui induit alors un champ électrique statique figé dans cette zone de déplétion sous l'anode après le traitement ⁴⁶. Dans le cas d'un verre de silice pure, comme pour la Figure 1-15.a, la force de ce champ électrique figé peut atteindre des valeurs se rapprochant du claquage diélectrique du matériau, c'est-à-dire jusqu'à 0,1-1 GV/m. L'épaisseur de la couche déplétée étant de l'ordre du micron, la densité de charge par unité de volume peut prendre des valeurs d'environ $10^3\text{-}10^4$ C/m³. Ceci correspond à une charge générée par une déplétion totale des impuretés cationiques présentes dans ce type de verre.

Dans le cas d'un verre sodo-calcique, comme pour la Figure 1-15.b, la concentration de cations mobiles dans le verre est initialement de 10^{27} ions/m³. La charge totale déplacée, pour une déplétion totale sur 1 μm ⁵¹, par unité de volume après traitement peut être estimée autour de 10^8 C/m³. Donc la charge estimée pour les sodo-calciques dépasserait les conditions de claquage du verre, ce qui implique la présence de mécanismes de compensation pendant le traitement.

Dès les premiers travaux portant sur le poling des verres sodo-calciques réalisés pendant les années 70 par Carlson *et al.*⁵¹⁻⁵⁴ ces mécanismes de compensation sont abordés.

Premièrement, quand l'absorption d'espèces chargées, notamment d'espèces hydroxyles, depuis l'atmosphère est possible, l'anode est dite « ouverte ». Le départ des cations peut alors être compensé par l'injection d'espèces chargées d'origine atmosphérique (H_3O^+/H^+) dans le cas d'un poling sous air. L'injection d'espèces hydroxyles vient alors compenser le départ des cations mobiles.

Une anode donc est dite fermée lorsqu'aucune injection de charges n'est autorisée, comme par exemple lors de l'utilisation d'un gaz neutre, de l'argon ou de l'azote, ou par la géométrie de l'anode et que le contact avec l'échantillon est parfait. Dans ce cas, le départ des cations est compensé par le déplacement des porteurs de charges négatives (anioniques ou électroniques) qui engendre la réticulation du système vitreux. Celle-ci se caractérise par l'augmentation des liaisons covalentes Si-O-Si, et la diminution des liaisons ioniques^{46,51}. Néanmoins, le déplacement des charges négatives portées par les oxygènes non-pontant est encore mal compris et notamment le type de conduction. La conduction anionique implique un déplacement des O^{2-} mobiles, avant la recombinaison et le dégazage sous forme d' O_2 à la surface⁵². L'observation d'oxygène moléculaire dans verre polé^{46,55} confirme au contraire la présence d'une conduction électronique, pour laquelle deux mécanismes ont été proposés. Premièrement les oxygènes non-pontant, attachés au réseau relâchent l'électron en excès, qui peut alors se déplacer vers l'anode, avant d'être libérés à leur tour et de former de l'oxygène moléculaire⁵⁶. Le deuxième mécanisme est légèrement différent, la libération des anions oxygènes intervenant avant leur oxydation⁵⁷ : $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$, relâchant les électrons. Les différentes études apportant des arguments pour l'un ou l'autre des mécanismes possibles utilisent chacune des conditions de traitement (température et tension) différentes. Il est donc difficile de déduire avec exactitude l'ensemble des phénomènes en jeu, en se rappelant qu'ils peuvent probablement tous se produire au sein du même traitement.

Les mécanismes de déplacement des charges lors des traitements de poling peuvent être résumés Figure 1-16.

Pour conclure, deux effets sont utilisables dans le but de modifier les propriétés du verre qui sont : (i) le champ électrique statique figé dans le verre et (ii) le changement de structure vitreuse. Ils seront successivement développés dans les paragraphes suivants.

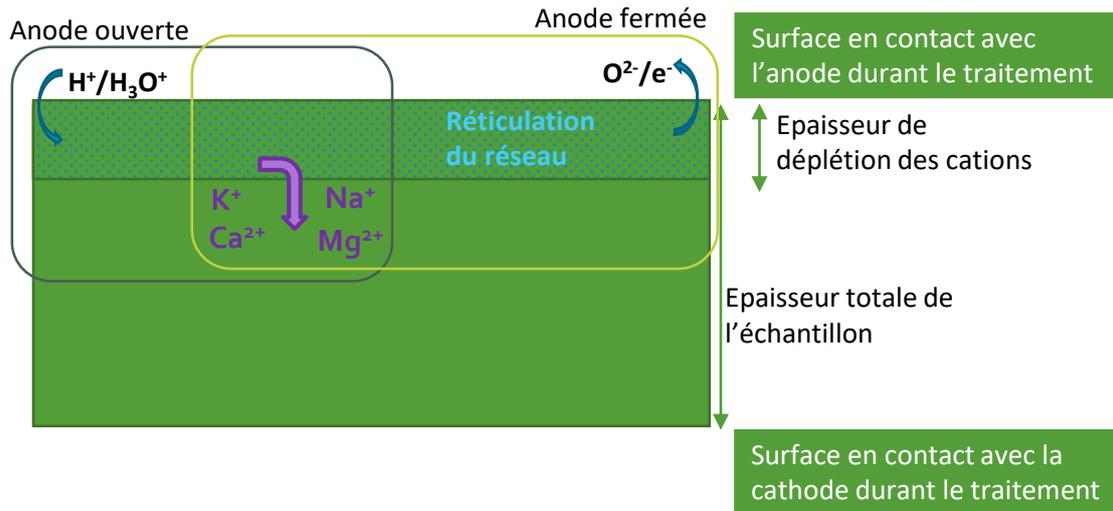


Figure 1-16. Phénomènes de déplacement de charges et de compensation durant les traitements de poling thermique dans le cas d'une anode ouverte et d'une anode fermée.

c. Réponse optique du second ordre et champ électrique induit

Nous avons déjà évoqué, notamment en détail dans la partie 1.c de ce chapitre, que les matériaux vitreux étant macroscopiquement centrosymétriques, ils ne présentent pas de propriétés optiques non-linéaires du second ordre. Néanmoins, comme abordé précédemment, de nombreuses études ont observé une génération de seconde harmonique à la suite d'un traitement de poling dans un verre ^{40,48,58-65}.

Deux origines sont évoquées dans la littérature. La première est basée sur la réorientation avec le champ électrique d'entités hyperpolarisables. Cet effet est particulièrement présent dans le poling par effet corona des polymères ⁶⁶⁻⁶⁸, mais a été observé par diffusion inélastique de neutron et diffraction d'électron au sein d'un verre de silice ^{69,70}. Ces études suggèrent donc la survenue d'hétérogénéité dans la matrice vitreuse après le poling.

Le second est un effet électrooptique et il est alors question de susceptibilité non-linéaire du second ordre générée par champ électrique, ou en anglais Electric field induced second harmonic (EFISH), qui a également été abordé dans la partie 1.c.ii :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{\text{verre}} \quad (40)$$

Cet effet, tout d'abord proposé par Kazansky et al. ⁷¹, a ensuite été démontré dans différentes études ^{41,44,48,60,61}.

Il est possible de calculer la valeur du champ induit par le déplacement des charges par un modèle électrostatique basé sur les travaux de Von Hippel ⁷². Ainsi, pendant le traitement (Figure 1-17),

le champ généré au sein du verre (E_{verre}) par la compensation de la tension appliquée s'écrit en fonction de la profondeur (Z) sous l'anode :

$$E_{\text{verre}} = \begin{cases} \frac{\rho(z_0 - Z)}{\varepsilon}, & 0 \leq Z \leq z_0 \\ 0, & z_0 \leq Z \leq L \end{cases} \quad (41)$$

Avec ρ la densité de charges négatives non compensées dans la matrice, z_0 l'épaisseur de la zone polée, ε la permittivité diélectrique du verre et L l'épaisseur totale de l'échantillon. Or E_{verre} compense la tension appliquée V_{app} :

$$-\int E_{\text{verre}} dZ = V_{\text{app}} \quad (42)$$

Après intégration du champ sur toute l'épaisseur, il est possible de déduire :

$$z_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{\text{app}}}{\rho}} \quad (43)$$

Une fois le traitement terminé (Figure 1-17), la tension appliquée est coupée, et selon la loi de Gauss :

$$-\int E_{\text{verre}} dZ = 0 \quad (44)$$

En fonction de Z , le champ s'exprime :

$$E_{\text{verre}} = \begin{cases} \frac{\rho(z_0 - Z)}{\varepsilon} - \frac{V_{\text{app}}}{L}, & 0 \leq Z \leq z_0 \\ -\frac{V_{\text{app}}}{L}, & z_0 \leq Z \leq L \end{cases} \quad (45)$$

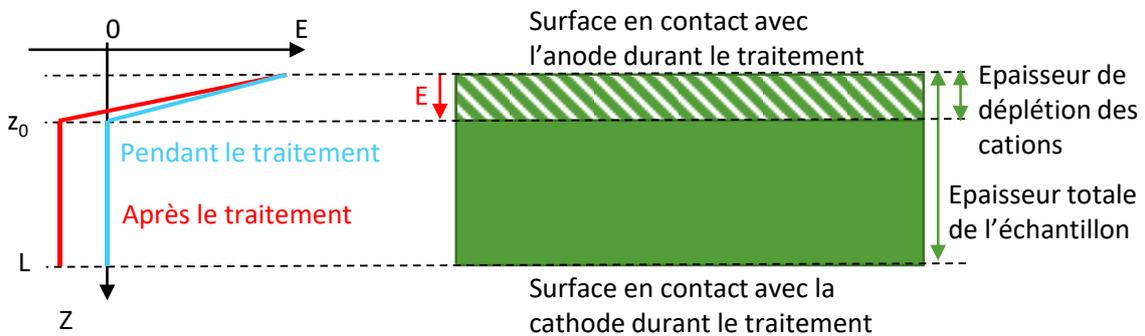


Figure 1-17. Distribution du champ électrique au sein du verre pendant et après traitement de poling et correspondance avec la zone de déplétion générée dans le matériau, dans le cas d'un traitement homogène avec une anode fermée et une cathode ouverte

D'après le modèle électrostatique utilisé, il y a un champ statique positif présent dans la zone sous l'anode, mais également champ négatif dans le reste du matériau. Celui-ci peut avoir des conséquences différentes en fonction de l'épaisseur du matériau sur lequel ce champ s'applique. Néanmoins, l'hypothèse est faite ici que $z_0 \ll L - z_0$, le volume sur laquelle s'applique ce champ est grand et pour une tension constante, le champ est suffisamment faible pour négliger son effet

73.

Ainsi, il est possible de générer un champ perpendiculaire à la surface lors d'un traitement de poling homogène. Avec l'utilisation d'une électrode structurée comme anode, les charges se déplacent également dans le plan du traitement, ce qui permet une structuration des champs électriques et donc de la réponse de second d'ordre. Suite à la polarisation d'une lame de verre borophosphate de niobium à l'aide d'une anode structurée par des lignes, Dussauze *et al.*³⁹ caractérise la réponse non-linéaire par microscopie de génération de second harmonique. La Figure 1-18.a montre alors que le signal de SHG correspond aux bords des lignes correspondant aux structurations de l'anode. La Figure 1-18.b présente les profils de SHG obtenu expérimentalement et calculé grâce à un modèle basé sur un phénomène EFISH. La correspondance entre l'expérience et les calculs étant satisfaisante, il est possible de conclure que la génération de seconde harmonique est majoritairement d'origine électrostatique lors d'un traitement de poling microstructuré et que ce traitement peut être considéré comme un procédé d'impression des propriétés ONL du second ordre sur la surface du verre.

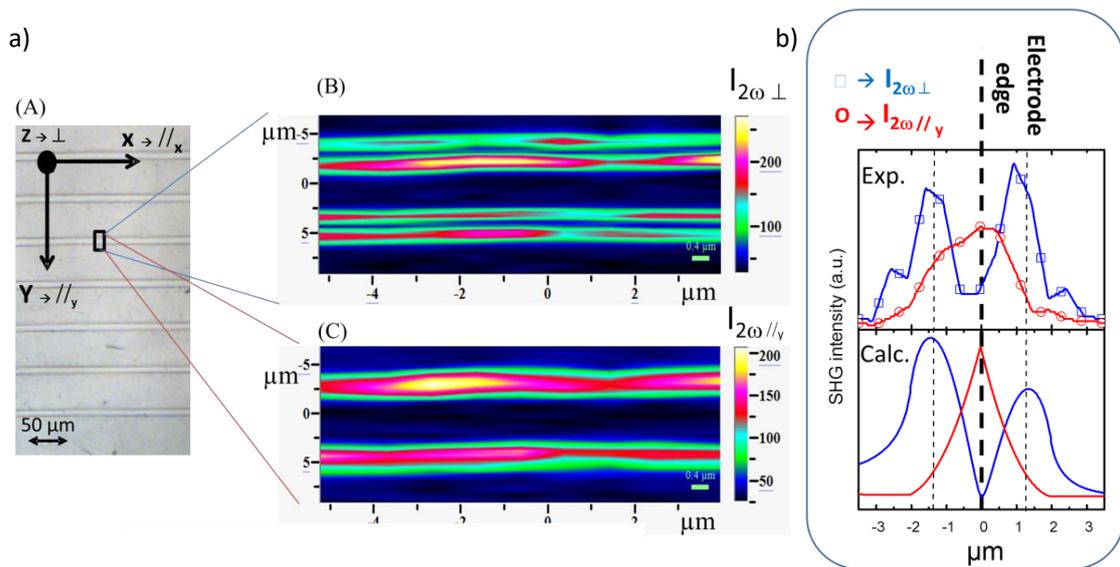


Figure 1-18. a) : (A) image optique de lignes structurées sur la surface du verre polarisé, (B, C) signaux de SHG mesurés le long d'une ligne unique en fonction de la polarisation transverse ou longitudinale du laser incident ; b) : des signaux de SHG mesurés expérimentalement et calculés (les profils d'intensité de SHG sont simplement calculés en mettant au carré les valeurs de champ électrique statique suivant l'équation 1, $I_{2\omega} \propto [\chi^{(2)}]^2 \propto E_{stat}^2$). Les données sont extraites de Dussauze *et al.*³⁹.

Finalement, Alvarado *et al.* ⁷⁴ en 2020 étudient la possibilité d'induire des variations de potentiel électrique de surface grâce à la structuration de l'anode utilisée pour le traitement. Pour cette étude, ce sont des verres chalcogénures qui sont utilisés, plus précisément plusieurs compositions du système Ge-Sb-S-Na. Ainsi, les analyses spectrales permettent d'attester que la forme de la déplétion en cations est similaire à la structure des électrodes utilisées pour le traitement. De plus le potentiel électrique de surface sondé par microscope à sonde de Kelvin (KPFM pour Kelvin probe force microscopy) montre également une correspondance spatiale avec les motifs de l'anode. Il est possible d'observer Figure 1-19 que le potentiel peut prendre des valeurs positives comme négatives avec une amplitude de 10 V. Finalement les résultats de cette étude montrent une dépendance à la teneur en soufre et en sodium dans la composition du verre.

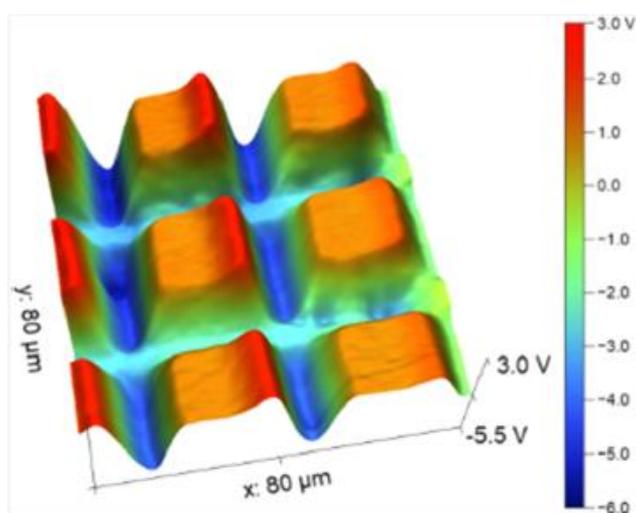


Figure 1-19. Potentiel surfacique mesuré par KPFM après traitement de poling thermique d'un verre chalcogénure avec une anode structurée microscopiquement. Figure extraite de la publication ⁷⁴

En somme il a été démontré par des études précédant cette thèse qu'il était possible par poling thermique de maîtriser spatialement l'implantation de charges d'espace et de champs électriques statiques à la surface anodique d'un verre. De plus, l'utilisation d'anodes structurées permet le contrôle géométrique des composantes des champs.

d. Propriétés physico-chimiques

En plus de la génération de champ électrique au sein de la matrice vitreuse, le traitement de poling a été prouvé comme influençant de nombreuses propriétés physico-chimiques des échantillons traités. Tout d'abord, il a été observé une modification des caractéristiques optiques linéaires du matériau, tel que l'indice de réfraction ⁷⁵. Le traitement influe notamment sur la chimie de surface, modifiant la mouillabilité ^{48,76} et l'adsorption de l'eau atmosphérique ^{39,77}, de même que sur la réactivité chimique sur une échelle de quelques microns, permettant le contrôle du comportement du matériau lors d'attaques chimiques ^{42,78,79} ou lors de la cristallisation ⁸⁰. Finalement, il a été observé récemment une amélioration de la durabilité des surfaces de verre traitées ⁴³.

La combinaison de ces propriétés permet de travailler sur des systèmes multifonctionnels. Néanmoins, dans le but de travailler sur les effets que peut avoir une surface de verre polée sur les molécules de cristaux liquides, nous nous concentrerons sur l'impression de propriétés surfaciques par le poling sur des verres sodo-calciques qui peuvent avoir un intérêt pour une interaction avec des molécules de CL.

Les travaux conduits dans le cadre de la thèse de Tatiana Crémoux ⁴⁷ ont porté en partie sur une étude de l'impact du poling sur de la mouillabilité des verres sodo-calciques après que des traitements avec une anode homogène aient été menés sous air et sous argon. Il a alors été constaté une modification de l'angle de contact après traitement quel que soit l'atmosphère utilisée. La Figure 1-20 présente l'image d'une goutte d'eau avant et après poling, le mouillage étant total sur les zones polarisées. Il y a donc pour les deux types de traitement la même mouillabilité ainsi qu'un changement concernant les interactions entre le substrat et la goutte qui se traduit par une modification de l'énergie d'interface solide-liquide. Néanmoins ces phénomènes d'interaction sont différents en fonction de l'atmosphère utilisée pendant le traitement et sont schématisés Figure 1-20.b et c. En effet, l'eau étant polaire, celle-ci a une forte interaction avec l'interface de verre due au champ électrique figé après le poling. Le principe peut se rapprocher de l'électromouillabilité dont les mécanismes sont largement étudiés ⁸¹. Or dans le cas d'un poling sous air, il y a également l'effet de l'injection des groupements hydroxyles au sein de la matrice, qui induisent les liaisons OH hydrophiles en surface du verre. Ainsi deux approches peuvent être utilisées pour changer la mouillabilité et donc les interactions de surface : l'implémentation d'un champ électrique figé et la modification de la chimie d'interface.

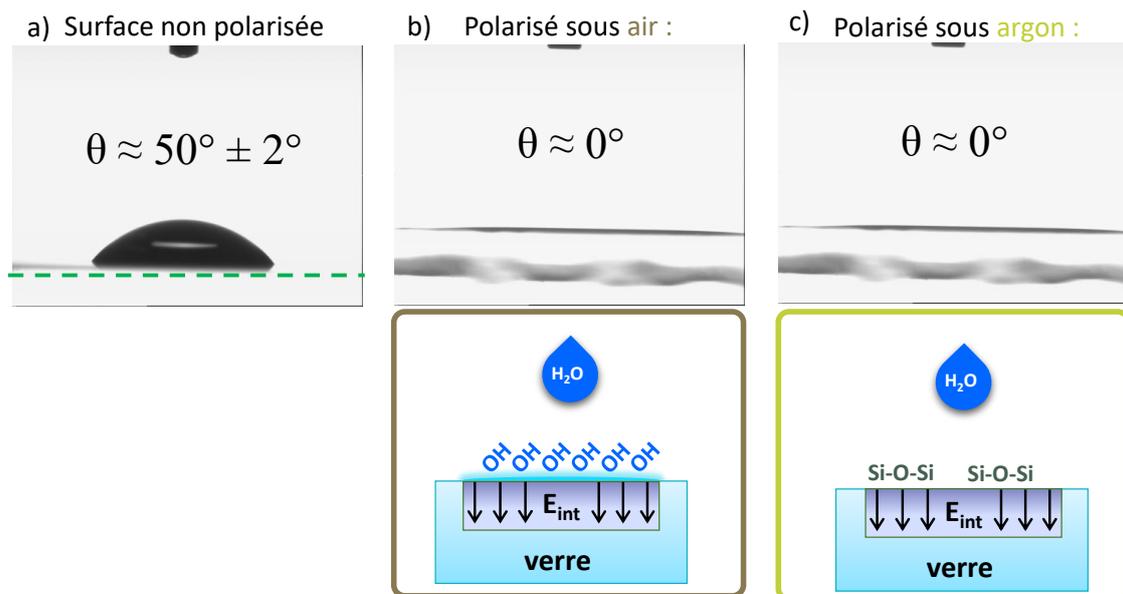


Figure 1-20. Image d'une goutte d'eau de 3 μ L déposée sur un substrat de référence non polarisé (a), sur une surface polarisée sous air (b) et sur la surface polarisée sous argon (c). Les pointillés verts matérialisent la surface du substrat. Images extraites de la thèse de Tatiana Crémoux ⁴⁷

Ainsi le poling permettant de modifier l'interaction de la surface du verre avec l'eau par différents mécanismes, il est possible d'imaginer ce phénomène avec d'autres composés. Les cristaux liquides étant très sensibles aux énergies de surface ainsi qu'à l'application de champs, il est possible d'imaginer pouvoir influencer sur leur comportement en contrôlant l'implantation de fonctions chimiques et électriques sur des substrats vitreux.

4. Conclusion du chapitre

Dans cette section, les phénomènes d'interaction entre la lumière et la matière nécessaires à la compréhension de ce manuscrit ont été présentés, notamment en premier lieu par une introduction de la polarisation induite. Les principes de biréfringence et d'optique non-linéaire ont ensuite été abordés, étant particulièrement important en ce qui concerne respectivement les cristaux liquides et le procédé de polarisation thermo-électrique.

Par la suite, nous avons exposé certains concepts de base des CL nématiques. Les molécules ayant une orientation préférentielle, ces milieux possèdent de fortes anisotropies tant au niveau des propriétés optiques, électriques et élastiques. Les interactions de surface sont particulièrement utilisées pour contrôler les alignements dans les cellules tant au sein des méthodes d'alignement traditionnelles homogènes, mais également pour générer des organisations microstructurées.

En plus des principes de polarisation thermo-électrique, nous avons présenté les mécanismes en jeu dans le traitement des verres sodo-calciques. Ce procédé va être utilisé dans le dernier chapitre de la thèse pour étudier les interactions des surfaces polées avec les cristaux liquides. C'est dans ce but que la bibliographie s'est focalisée sur les effets surfaciques tant au niveau électrique que physico-chimique.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

1. Polarisation thermo-électrique

a. Montage expérimental

Les traitements de polarisation thermo-électrique ont été réalisés avec une cellule développée au sein du groupe de spectroscopie moléculaire de l'ISM de l'université de Bordeaux^{47,48,61}.

Cette cellule de poling (Figure 2-1) est composée d'une enceinte hermétique permettant d'instaurer un vide primaire durant le procédé. Combinée avec une arrivée de gaz, elle permet de travailler sous atmosphère contrôlée, comme des gaz neutres (azote ou argon). La présence d'une fenêtre transparente sur le couvercle permet des mesures optiques in-situ, par exemple des analyses spectrales, ou d'observer le traitement sous un microscope ou une caméra.

Le système thermique (max $\approx 350^\circ\text{C}$) de l'appareil est composé d'une cartouche chauffante insérée dans une pièce métallique servant également de cathode. Un thermocouple permet de contrôler la température au niveau de cette pièce. Préalablement, des mesures d'étalonnage entre la température de la pièce métallique et la température réelle de l'échantillon ont été faites pour connaître la correspondance entre les deux.

Une source de haute tension est reliée aux électrodes et peut délivrer une tension statique jusqu'à 10 kV avec un courant maximal de 5 mA. L'enregistrement des variations du courant résultant est fait en fonction du temps durant tout le traitement.

Lors du poling, l'échantillon est placé entre deux électrodes. Dans les travaux présentés ici, les cathodes utilisées sont des pièces homogènes de silicium et différentes anodes structurées sont successivement utilisées. Entre la cathode et l'échantillon une lamelle de microscope est ajoutée, ce qui permet le transfert du sodium mobile venant de l'échantillon et prévient la réduction du verre.

Les étapes successives du traitement sont premièrement une augmentation de la température avec une vitesse de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ sous vide jusqu'à la valeur cible. Ensuite sont faits 3 cycles de purge de l'enceinte en pompant le gaz jusqu'à atteindre le vide puis remplissant à nouveau d'azote. Un flux d'azote est alors instauré avec un débit constant ($6 \text{ L}/\text{min}$). Le gaz en sortie doit avoir une humidité relative de moins de 1% et la température doit être stabilisée avant l'application du champ électrique. Une tension est alors appliquée, avec une augmentation graduelle et une vitesse de $300 \text{ V}/\text{min}$ jusqu'à la valeur cible. Les paramètres restent inchangés pendant les 30 min de traitement, jusqu'à l'arrêt du système de chauffage. Une fois seulement le système de retour à la température ambiante, la tension et le flux de gaz sont arrêtés et les électrodes sont retirées.

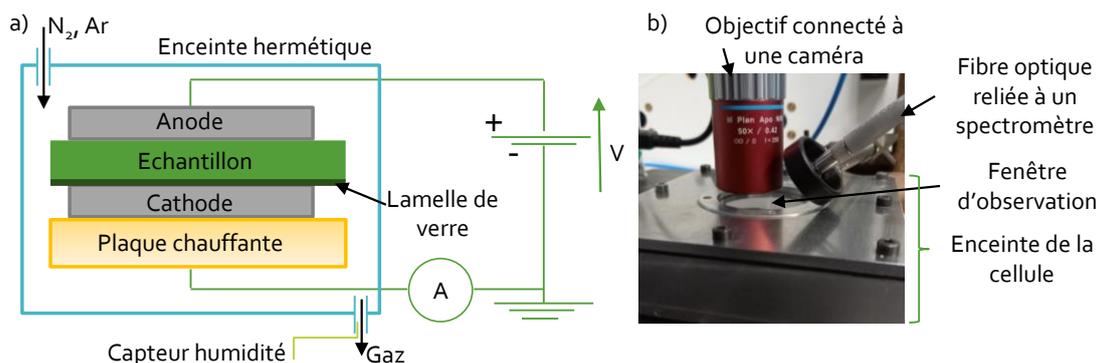


Figure 2-1. Schéma a) et photographie b) du système utilisé pour la polarisation thermo-électrique

b. Types d'électrodes et conséquences pour le poling

Les différents types d'anodes structurées utilisées durant les travaux présentés dans ce manuscrit ont permis de varier à la fois notamment les géométries de structuration et les matériaux, mais également le volume de gaz « emprisonné » entre les interstices de l'anode au contact du verre. Les deux grands types d'électrodes sont les couches minces et les grilles et sont détaillés dans les paragraphes suivant.

i. Couches minces

Les électrodes de types « couches minces » sont constituées d'une lame de verre sur laquelle est déposé un film fin de matériau conducteur.

Premièrement, ont été utilisées des électrodes de couche mince de platine de 100 nm, fabriquées par le laboratoire LAAS à Toulouse par photolithographie. Pour une meilleure adhérence, quelques nanomètres de titane permettent un ancrage entre le verre et le platine. Une observation au microscope optique d'une de ces électrodes structurées est présentée Figure 2-2.a.

Ensuite des électrodes commerciales de couches minces d'oxyde indium étain (ITO pour Indium Tin Oxide - 100 nm et 8-12 Ω) ont été fournies par Sigma-Aldrich. Les films homogènes sont structurés à l'ISM par ablation laser^{40,48} avec un laser nanoseconde à grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) d'une longueur d'onde de 1064 nm. Le faisceau est focalisé par un objectif x20. L'association d'une platine de déplacement dans les trois directions de l'espace et d'un programme Labview (développé par F. Adamietz) permet d'automatiser l'ablation. Différentes formes de motifs sont possibles, ainsi que leurs répétitions dans l'espace facilitant la formation de réseaux de motifs. Les paramètres d'irradiation étant réglables, ceci permet de ne retirer que la couche d'ITO. Finalement, un dépôt d'or (100 nm) est fait pour rendre conducteurs les côtés nus du verre et faciliter le contact dans la cellule.

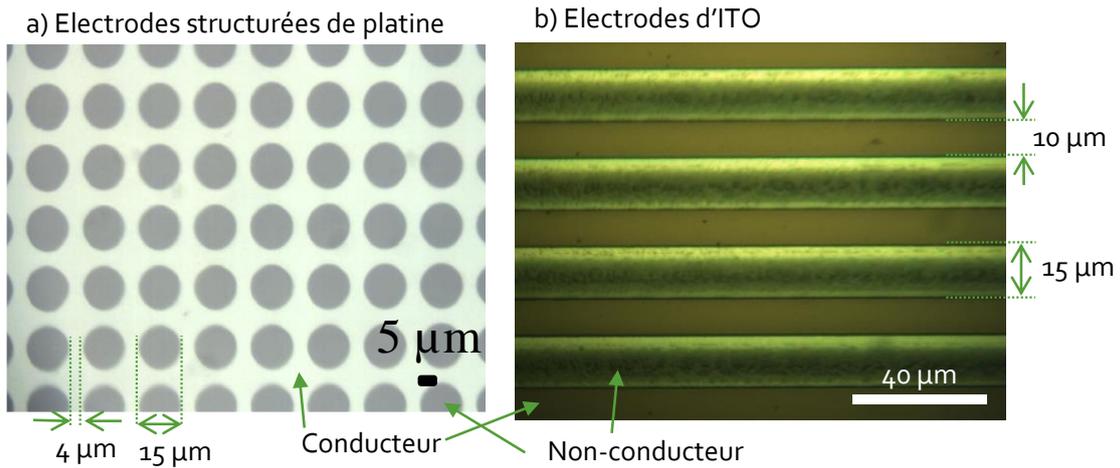


Figure 2-2. Images au microscope de différentes électrodes de couches minces structurées : de platine a) et d'ITO b). Les tailles de structuration données sont des exemples.

ii. Grilles : poling au plasma

Les grilles de nickel sont quant à elles fabriquées par électrodéposition (électro-formées) par le fournisseur Goodfellow ; elles ont une épaisseur de 4 μm et ont initialement une taille de 3 cm x 3 cm.

Il est tout d'abord nécessaire de découper une portion de la grille. Avant de la relier au circuit, pour la garder parfaitement tendue, elle est mise en sandwich entre deux pièces de verres (Figure 2-3) : le verre de l'échantillon en-dessous et le verre de l'anode au-dessus.

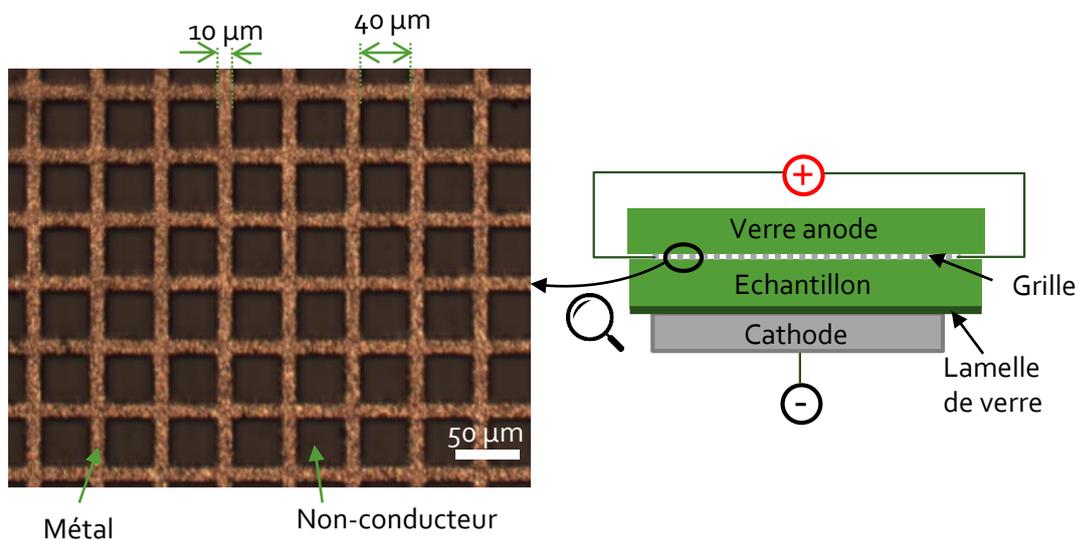


Figure 2-3. A gauche : image au microscope d'une grille d'anode, à droite : schéma de l'empilement des couches pour le poling avec une telle anode.

2. Elaboration des cellules à cristaux liquides

La fabrication de cellules à cristaux liquides de référence, c'est-à-dire avec des alignements planaires et homéotropes induits avec des procédés connus par la communauté, est présentée ici.

La procédure de fabrication des cellules est basée sur des traitements de surface polyimide (PI), qui est un polymère, et est faite en salle blanche au COPL. Les substrats utilisés sont des simples lames de microscope sodo-calcique.

Après avoir découpé les échantillons (2,5 cm x 2,5 cm ou 1,12 cm x 2,5 cm) avec une pointe diamant, seront présentés le nettoyage des échantillons, le dépôt de couche mince et l'assemblage.

a. Nettoyage des substrats de verre

Les cristaux liquides étant sensibles aux défauts, le nettoyage est une étape cruciale et constitue un procédé particulier dont les étapes sont les suivantes :

- Pré-nettoyage avec de l'eau savonneuse et un tissu de salle blanche
- Sonisation des lames placées sur un porte-échantillon successivement dans (i) de l'eau savonneuse, (ii) de l'acétone, (iii) de l'isopropanol avec 15 min par étape.
- Extraction du porte-échantillon par la remontée mécanique
- Evaporation de l'isopropanol résiduel dans un four pendant 10 min.

b. Dépôt de couches minces de polyimide

Par la suite, le dépôt de polyimide est constitué de 2 étapes : le dépôt du monomère puis la polymérisation.

Pour les alignements planaires et homéotropes, les polymères utilisés sont respectivement du PI-150 et du PI-5661, fournis par la compagnie Nissan Chemicals. Ils se présentent sous l'état de monomères dans un solvant avec comme proportion trois doses de solvant S21 pour une dose de PI.

Dans les deux cas, une lame de verre est déposée sur la platine rotative de la machine de spin coating, l'aspiration par vide permet de fixer l'échantillon. Une goutte est ensuite déposée sur le substrat et la machine impose une rotation de 5 s à 500tr/min puis 25 s à 3000tr/min. Un traitement thermique constitué de 20 min à 90° permet l'évaporation du solvant, puis d'une heure à 280° polymérise le polyimide.

En ce qui concerne le PI à alignement planaire il est nécessaire d'ajouter une opération de frottement du film polymère afin d'induire une direction préférentielle. Cette étape est effectuée à l'aide d'un rouleau rotatif recouvert par un tissu qui va venir froter la surface uniformément, permettant la création de rayures dans le polymère et l'orientation des chaînes polymères. Ainsi la lame est déposée sur la platine de la machine de frottement et fixée par aspiration par vide, la hauteur de la platine est réglée pour être en contact avec le rouleau quand celui-ci va tourner. Le rouleau tourne à une vitesse de 300 rpm, avec un nombre de tours de 78000, et le substrat va faire un aller-retour sous le rouleau.

c. Assemblage

Pour la fabrication d'une cellule homéotrope ou planaire, deux mêmes substrats doivent être assemblés de façon à ce que l'épaisseur entre les deux soit contrôlée. Pour ce faire des billes de borosilicate de 5 μm de diamètre (fournisseur Thermo Scientific) sont mélangées avec de la colle UV-durcissable (de la marque Nordland, modèle optical adhesive 65). Une goutte est déposée à chaque coin d'un substrat. Un autre substrat est positionné par-dessus et en appuyant légèrement de façon à répartir la colle pour assurer un bon parallélisme des lames. Finalement la colle est durcie par exposition aux UV durant 15 min.

Ensuite, l'épaisseur de la cellule est vérifiée par spectroscopie UV/visible avant le remplissage des cristaux liquides par capillarité. Pour éviter un effet d'alignement dû à la direction de remplissage, l'échantillon est chauffé à 50°, donc largement au-dessus de température de transition nématique-isotrope T_{ni} , pendant 10 min, puis refroidie lentement à température ambiante.

Les différentes étapes de fabrication des cellules sont résumées Figure 2-4 et le résultat est schématisé Figure 2-5.

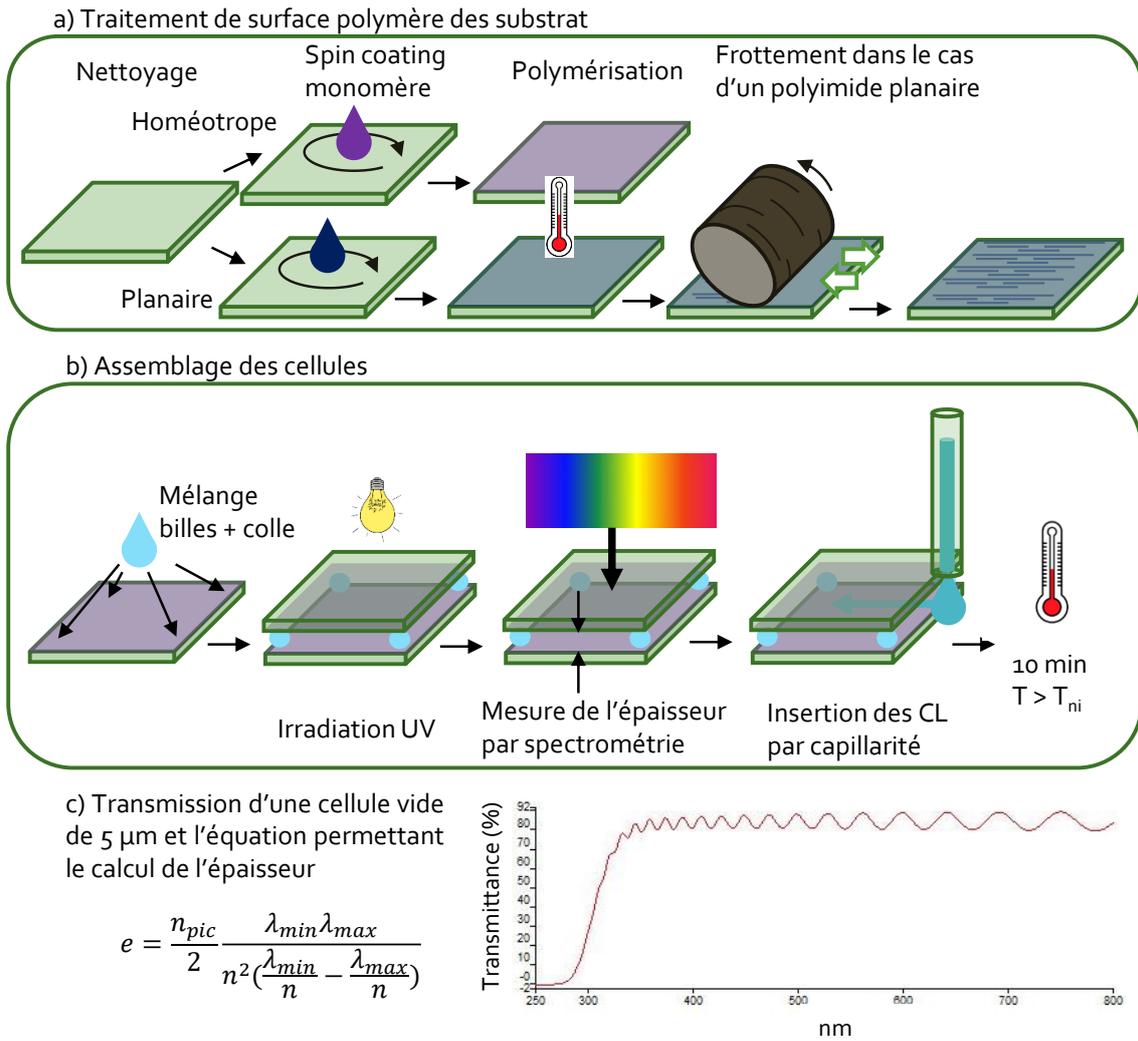


Figure 2-4. Résumé du processus de fabrication des cellules à CL de référence : les étapes du traitement de surface par PI homéotrope et planaire a) et d'assemblage des substrats avec l'exemple d'un PI homéotrope b). Le spectre en transmission d'une cellule sans CL est montré, ainsi que la formule permettant le calcul de l'épaisseur c). En considérant une portion du spectre comprise dans la zone d'interférence : n_{pic} correspond au nombre de pics d'interférences, n l'indice de réfraction du milieu, ici l'air, λ_{min} et λ_{max} respectivement les limites minimum et maximum de la zone spectrale prise en compte.

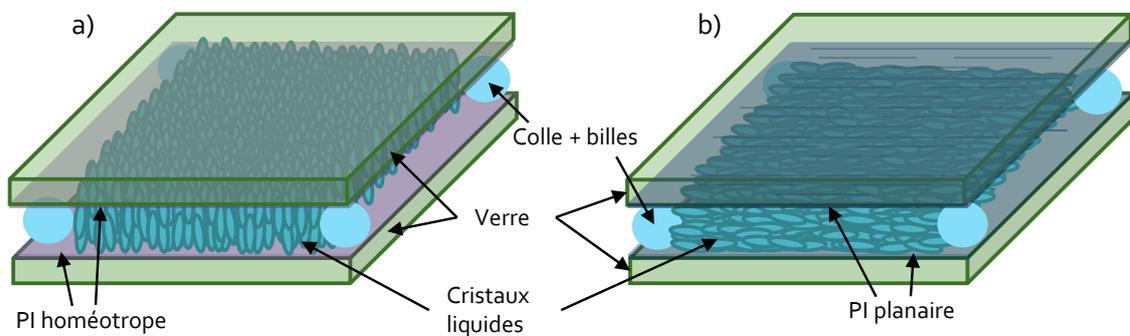


Figure 2-5. Cellules de référence homéotrope a) et planaire b)

3. Observation en lumière transmise polarisée

La méthode utilisée la plus répandue pour caractériser la direction préférentielle des cristaux liquides est l'observation par lumière transmise polarisée. Le principe est représenté Figure 2-6.a et consiste à placer l'échantillon considéré entre deux polariseurs croisés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, et le tout est observé en transmission. Ces observations sont possibles à la fois à l'œil nu ou grâce à un microscope optique confocal.

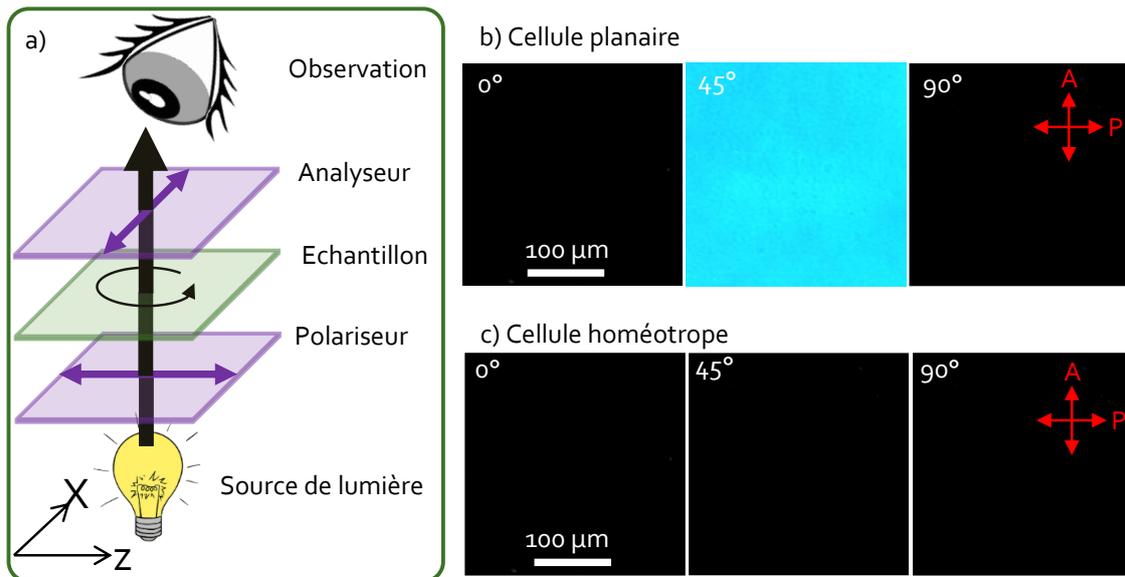


Figure 2-6. Principe de l'observation par lumière transmise polarisée a). Le polariseur et l'analyseur polarise la lumière respectivement suivant X et Z. Observation au microscope optique pour plusieurs orientations de cellules planaires b) et homéotropes c)

Cette méthode de caractérisation est basée sur la nature biréfringente des cristaux liquides. En effet, les polariseurs étant croisés perpendiculairement, ils coupent toute la lumière transmise si l'échantillon au centre n'a pas d'impact sur sa polarisation. Dans le cas d'un alignement observé homéotrope Figure 2-6.c, la lumière incidente se propage selon l'axe de l'alignement, soit l'axe optique du matériau. Or d'après le chapitre 1, cette direction de propagation est particulière, car toutes les directions de polarisation sont équivalentes et l'indice de réfraction correspond à l'indice ordinaire n_o . Ceci a deux conséquences : la polarisation de la lumière n'est pas modifiée et l'aspect est invariant par rotation. En ce qui concerne une cellule à alignement planaire Figure 2-6.b, la lumière est propagée suivant une direction perpendiculaire à l'axe optique du milieu. Comme présentée dans le chapitre 1, si une onde arrive avec une polarisation linéaire quelconque, la polarisation de l'onde en sortie sera elliptique. L'intensité transmise après l'analyseur ne sera donc pas nulle et sera maximale pour une polarisation faisant un angle de 45° avec l'alignement des CL. En revanche, si la polarisation initiale est parallèle à un axe propre du matériau, elle n'est pas modifiée et l'intensité transmise sera alors minimale (correspond à 0° et 90° sur la Figure 2-6.b).

4. Diffusion Raman polarisée

La spectroscopie par diffusion Raman est une spectroscopie vibrationnelle : une lumière monochromatique excite un échantillon à la fréquence ν_0 , choisie pour être dans la fenêtre de transparence du matériau. En effet, elle est sélectionnée pour que l'énergie des photons incidents soit trop élevée pour exciter les modes de vibrations et trop faible pour exciter les niveaux électroniques, il n'y a donc pas d'absorption. La Figure 2-7 présente les différents niveaux d'énergie et les niveaux excités ici sont considérés comme virtuels. Une rétrodiffusion peut alors advenir lorsque le milieu se désexcite en émettant une onde lumineuse. Si l'énergie du photon diffusé est égale à l'énergie photon incident, l'interaction est élastique, c'est la diffusion Rayleigh. C'est le phénomène qui implique le plus de photon. Dans le cas où le photon diffusé possède une énergie différente du photon incident, l'interaction est inélastique et on parle alors de diffusion Raman. L'énergie échangée est alors égale à l'énergie de vibration possible du système et le spectre obtenu est caractéristique de la réponse vibrationnelle du matériau.

Comme représenté sur le schéma Figure 2-7, la rétrodiffusion Raman peut impliquer deux phénomènes différents : la diffusion Raman Stokes ou Raman anti-Stokes. Dans le premier cas le système passe d'un niveau fondamental à un niveau excité virtuel puis redescend sur un niveau excité vibrationnel. La lumière diffusée est décalée vers le rouge (vers une longueur d'onde plus grande). C'est le phénomène le plus probable à température ambiante. Dans le second cas, le système passe d'un niveau excité vibrationnel au niveau fondamental par l'intermédiaire d'un niveau virtuel, la lumière diffusée est alors décalée vers le bleu (vers une longueur d'onde plus courte).

Tous les modes de vibrations ne sont pas actifs en Raman et il existe des règles de sélection. En effet, il est nécessaire que la variation de la polarisabilité entre l'état initial et l'état final soit non nulle. Ainsi, une transition Raman d'un état à un autre est permise seulement si la polarisabilité moléculaire de ces états est différente.

Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, le montage employé est schématisé Figure 2-8. Il est composé d'un spectromètre Raman confocal micro-Raman HR800 (Horiba/Jobin Yvon) avec un laser continu de 532 nm. Cette longueur d'onde est sélectionnée notamment pour le fait d'être dans la fenêtre de transparence du verre sodo-calcique qui s'étend de 300 à 2000 nm. A ceci sont ajoutés une lame demi-onde et des polariseurs qui contrôlent respectivement les polarisations incidentes et analysées linéairement selon X ou Y.

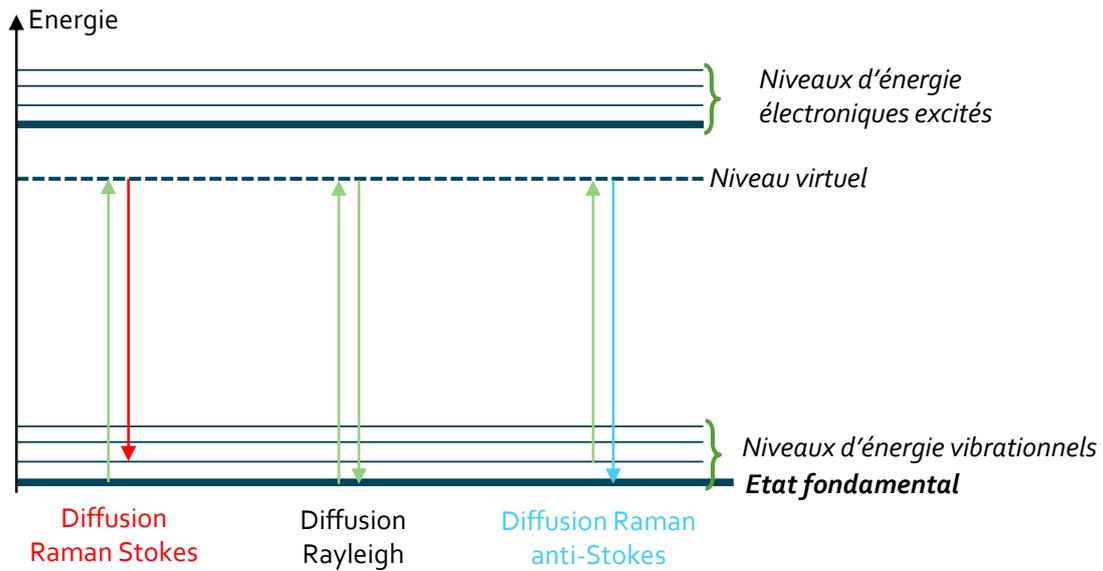


Figure 2-7. Diagramme d'énergie représentant le principe de la diffusion Raman comparée à la diffusion Rayleigh

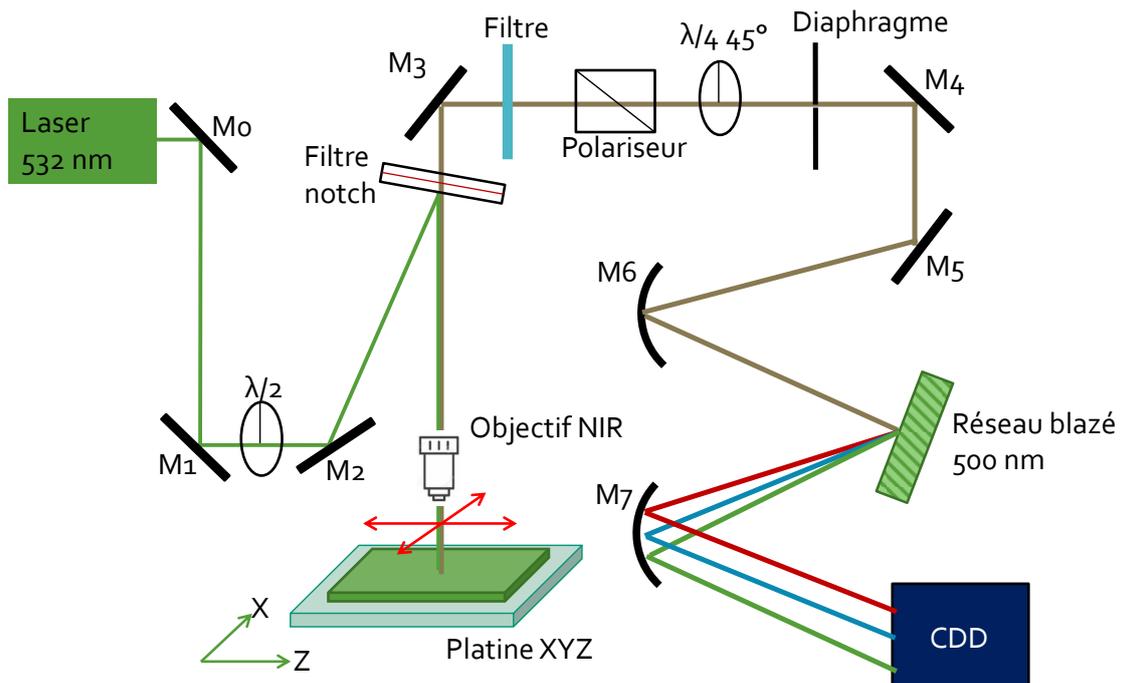


Figure 2-8. Montage utilisé pour l'analyse micro-Raman, composé d'un spectromètre Raman confocal micro-Raman HR800 (Horiba/Jobin Yvon) avec un laser continu de 532 nm et d'un détecteur CCD

Dans le but de savoir si les polarisations sont correctement contrôlées et que l'intensité mesurée ne dépend pas de ce paramètre, la réponse est mesurée pour un liquide isotrope particulier : le tétrachlorure de carbone ou CCl_4 (Figure 2-9).

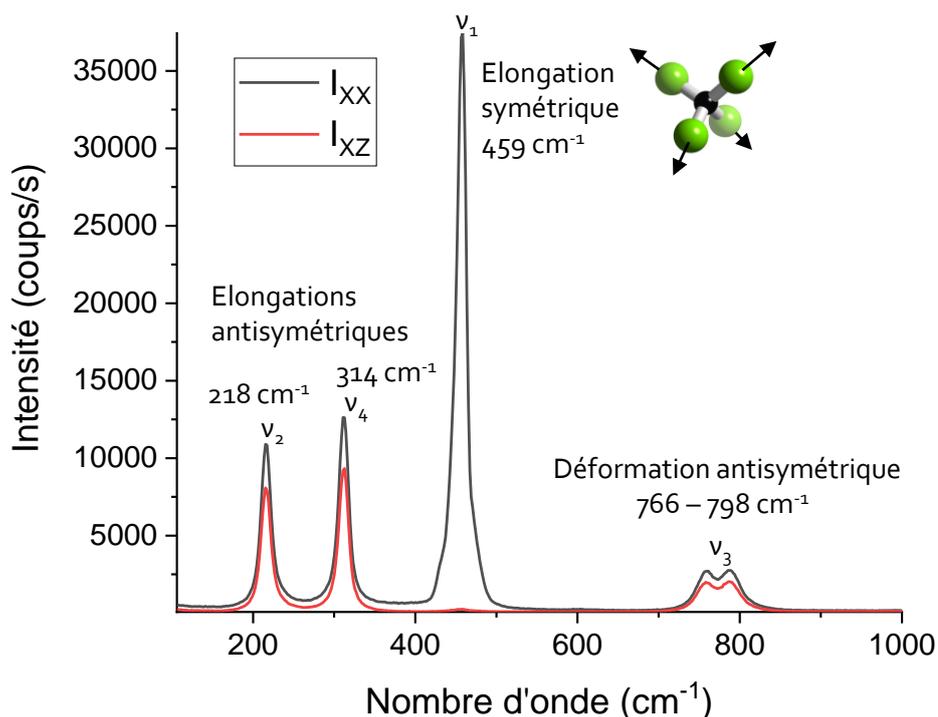


Figure 2-9. Réponse Raman polarisée du CCl_4

L'élongation non-dégénérée du tétraèdre étant parfaitement symétrique, qui se trouve à 459 cm^{-1} , la réponse Raman mesurée avec des polarisations incidente et analysée croisées doit être éteinte. De plus, les rapports des intensités des modes de vibration dégénérés doivent être égaux à 0,75. En effet, en intégrant les intensités du pic correspondant avec une polarisation incidente selon X et une polarisation analysée selon X ou Z, soit respectivement I_{XX} et I_{XZ} , il est possible de calculer le rapport de dépolarisation I_{XZ}/I_{XX} pour chaque mode :

Tableau 2-1. Rapport de dépolarisation I_{XZ}/I_{XX} pour chaque mode de vibration

Mode de vibration	Rapport
v_2	0,757
v_4	0,748
v_1	5.10^{-3}
v_3	0,742

La même expérience est faite avec les intensités I_{ZX} et I_{ZZ} et donne des résultats similaires. Ainsi, les réponses Raman mesurées avec les différentes polarisations sont comparables de façon quantitative.

Il est également possible de calibrer la réponse spectrale sur les bonnes valeurs de longueurs d'ondes grâce à l'utilisation d'un échantillon de silicium pur dont l'unique raie doit se situer à 521 cm^{-1} .

5. Génération de seconde harmonique polarisée

La réponse non-linéaire SHG a été sondée avec un système μ -SHG balayant en XY composé d'un microscope optique couplé avec un spectromètre SHG personnalisé et fabriqué à l'ISM. L'excitation utilisée est un laser picoseconde 1064 nm (Leukos Opera), qui délivre des pulses de 50 ps avec un rythme de 1MHz. La lumière incidente est réglée pour une puissance moyenne lors des mesures de 300 mW et est focalisée sur l'échantillon avec un objectif proche IR 20x (Mitutoyo M-PLAN APO, NA 0,4). La SHG générée est collectée à 532 nm en rétrodiffusion (mode épifluorescence) avec un tube photomultiplicateur. Les cartographies de signal SHG polarisée sont faites avec une taille de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ et une résolution spatiale de $1 \mu\text{m}$.

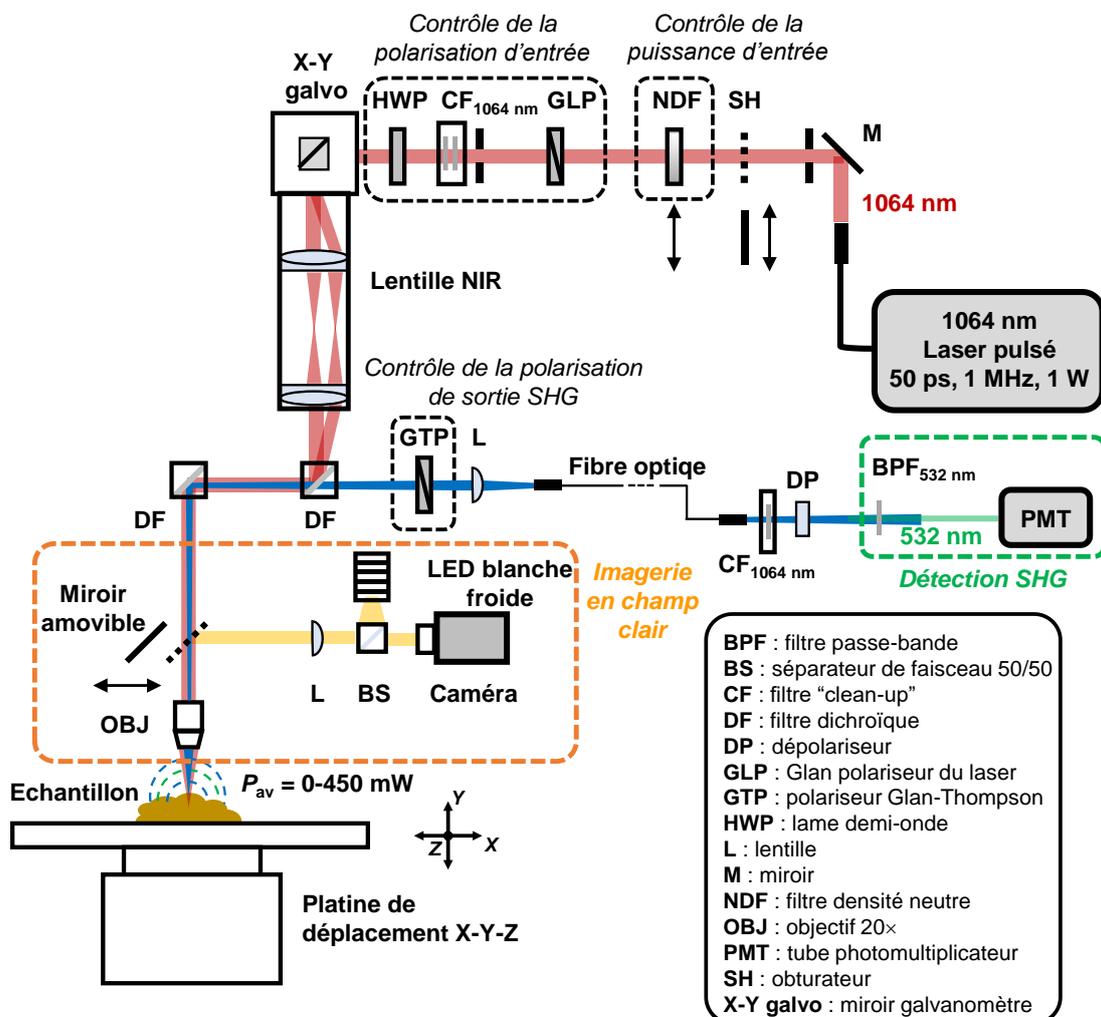


Figure 2-10. Montage utilisé pour l'analyse SHG composé d'un laser picoseconde de 1064 nm et d'un tube photomultiplicateur

Chapitre 3 : Méthode de caractérisation avancée de l'alignement des cristaux liquides par spectroscopie Raman polarisée

La technique de caractérisation par observation entre polariseurs croisés en lumière transmise comme présentée dans le chapitre 2, est largement utilisée pour caractériser l'orientation des cristaux liquides étant donné sa praticité et la facilité d'interprétation des résultats. Néanmoins celle-ci possède des inconvénients car elle ne donne pas d'information sur la variation de l'alignement en épaisseur et ne permet pas de différencier les alignements parallèles à l'un ou l'autre des polariseurs.

Cependant, ces informations sont nécessaires pour comprendre dans leur globalité les différents dispositifs développés dans ce projet, c'est pourquoi une méthode différente sur la base d'imagerie par spectroscopie Raman a été développée. Par le passé, la caractérisation macroscopique de l'alignement des cristaux liquides par spectroscopie Raman a été abordée par différentes équipes⁸²⁻⁸⁴. Le couplage du spectromètre à un microscope réduit ici la résolution spatiale de la mesure à la fois dans le plan, de l'ordre de grandeur de $1/ON$ (ON = ouverture numérique de l'objectif), et en épaisseur, de l'ordre de grandeur de $1/(ON)^2$. La présence dans le montage expérimental d'un diaphragme confocal permet également un meilleur contrôle de la résolution verticale. De surcroît, l'utilisation d'une platine de déplacement de l'échantillon dans les trois directions de l'espace permet de travailler par cartographie 3D. Grâce au contrôle des polarisations des rayonnements incident et diffusé, la mesure du tenseur de l'intensité Raman dans le plan orthogonal au vecteur d'onde est possible avec 4 mesures distinctes dont les intensités respectives seront sensibles à l'alignement des CL.

Préalablement à la caractérisation de systèmes complexes comportant des alignements hétérogènes, dans ce chapitre nous nous intéresserons à la forme et à la symétrie de la molécule. Puis la réponse Raman de la phase isotrope sera sondée, permettant de sélectionner le mode de vibration moléculaire le plus adapté pour appréhender l'orientation des molécules dans les CL. Ensuite, des cellules de références homéotropes et planaires seront étudiées dans le but de comprendre l'effet de l'orientation des cristaux liquides sur les intensités Raman polarisées.

Pour compléter l'exploitation de ces mesures expérimentales, le degré d'alignement sera caractérisé à l'aide du calcul du paramètre d'ordre et de la fonction de distribution de l'orientation moléculaire. Finalement, nous testerons l'ensemble de la méthodologie en considérant un défaut dans une phase nématique dans le but d'imager et de quantifier les orientations de cristaux liquides dans une configuration typique d'alignement non-homogène.

1. Analyse du spectre Raman de la molécule 6CB

a. Présentation de la molécule et du tenseur de polarisabilité

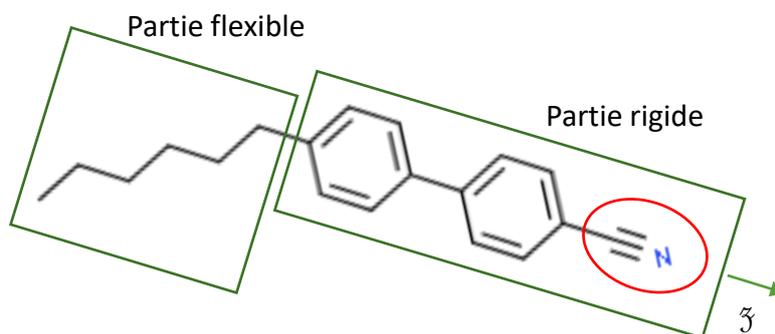


Figure 3-1. Formule chimique du 4'-hexyl-biphenylcyanitrile ou 6CB

Les cristaux liquides utilisés dans cette thèse, également appelés 6CB, sont composés de la molécule 4'-hexyl-biphenylcyanitrile dont la formule est représentée Figure 3-1. Du fait de sa forme allongée et des rotations permises par les liaisons simples C-C du tronçon aliphatique, cette molécule possède une symétrie cylindrique effective autour de son axe long, qui est noté ζ et représente le troisième axe du référentiel moléculaire (xyz). Le groupe cyano $C\equiv N$ à l'extrémité de la partie rigide se trouve selon cet axe, confondu avec l'axe moléculaire. Idéalement, cette molécule peut être décrite par le groupe ponctuel $C_{\infty v}$. La théorie des groupes⁸⁵, donne la table des caractères correspondant (Tableau 3-1). La première ligne décrit un mode symétrique, alors que les lignes suivantes décrivent toutes des modes asymétriques. Or nous ne nous intéresserons dans la suite de cette étude qu'à des vibrations moléculaires symétriques pour plus de simplicité. La table nous indique alors que les contributions matricielles, et donc la réponse Raman, n'apparaissent qu'aux termes diagonaux et que les termes transversaux (dans le plan dégénéré (xy)) sont équivalents.

Tableau 3-1. Table des caractères du groupe ponctuel $C_{\infty v}$,⁸⁵

$C_{\infty v}$	E	$2 C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty \sigma_v$	Contributions vectorielles	Contributions matricielles
A1 $\equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	z	x^2+y^2, z^2
A2 $\equiv \Sigma^-$	1	1	...	-1	Rz	
E1 $\equiv \Pi$	2	$2\cos\phi$...	0	$(x,y) (Rx,Ry)$	(xz, yz)
E2 $\equiv \Delta$	2	$2\cos 2\phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
E3 $\equiv \Phi$	2	$2\cos 3\phi$..	0		
...		

Les tenseurs de polarisabilité α des modes de vibration symétriques peuvent alors se représenter comme une matrice diagonale lorsqu'ils se trouvent dans l'axe de la molécule :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (46)$$

Avec $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_1$ et $\alpha_{zz} = \alpha_3$

Dans le but de simplifier la méthode et les calculs en découlant, il serait intéressant de pouvoir faire l'hypothèse que la polarisation induite transversale est négligeable : $\alpha_1 \ll \alpha_3$. Des mesures Raman en polarisation dans la phase liquide isotrope permettront de sonder les termes de la polarisation moléculaire par la suite afin de vérifier cette hypothèse pour différentes liaisons. Le référentiel moléculaire (x, y, z) peut être situé dans le référentiel du laboratoire (XYZ) comme représenté Figure 3-2 à l'aide des angles d'Euler (θ, ϕ, ψ) .

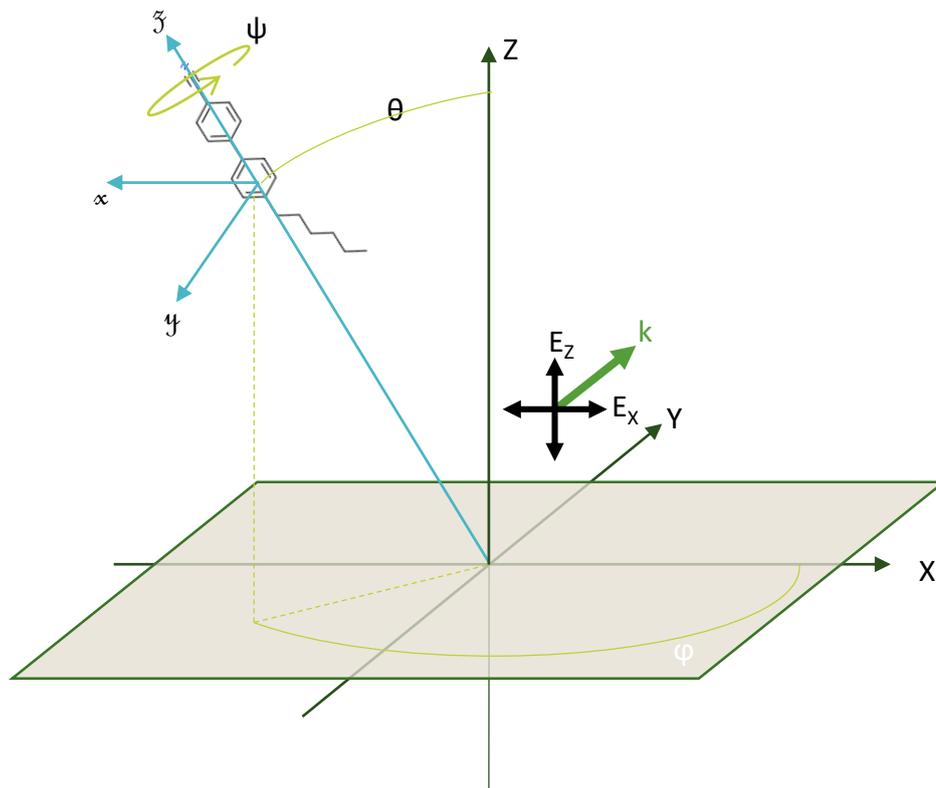


Figure 3-2. Représentation schématique de la relation entre le référentiel moléculaire (x, y, z) et le référentiel du laboratoire (X, Y, Z) . La direction de la propagation de la lumière incidente est selon Y , représentée par le vecteur k , et les rayonnements incident et analysé peuvent être polarisés selon X ou Z .

Dans cette configuration, les rayonnements incident et analysé se propagent selon Y et peuvent être polarisés dans les directions X ou Z . Les intensités Raman I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} sont mesurées, avec en indice les premières et deuxièmes lettres représentant respectivement la polarisation des rayonnements incident et analysé. Les rapports de dépolarisation de la réponse Raman de la phase

isotrope du milieu peuvent nous aider à vérifier la validité l'hypothèse précédente ⁸⁵, ces rapports étant définis comme :

$$R_1 = \frac{I_{ZX}}{I_{ZZ}} \quad (47)$$

$$R_2 = \frac{I_{XZ}}{I_{XX}} \quad (48)$$

Ainsi la réponse Raman rétrodiffusée est mesurée avec l'équipement présenté dans le chapitre 2 avec un objectif de grossissement de 50x et d'ouverture numérique de 0,42 et une ouverture du trou confocal de 100 μm . Les mesures sont faites dans la phase isotrope pour un large volume et pour une température de 41°C, donc au-dessus de la température de clarification du cristal liquide, pour chaque polarisation (Figure 3-3). Les spectres Raman obtenus montrent quatre pics principaux qui correspondent à différents modes de vibration tous symétriques : 1175 cm^{-1} déformation ν_1 dans le plan des C-H, 1280 cm^{-1} élongation ν_2 de la liaison C-C intercycles, 1606 cm^{-1} élongation ν_3 des cycles phényles et 2226 cm^{-1} élongation ν_4 de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ ⁸⁶. Celle-ci étant une liaison triple, sa constante de force est supérieure à celle des autres liaisons de la molécule, ce qui correspond de fait à une fréquence de vibration plus élevée, dans un domaine spectral peu dense (bande unique entre 2000 et 2500 cm^{-1}).

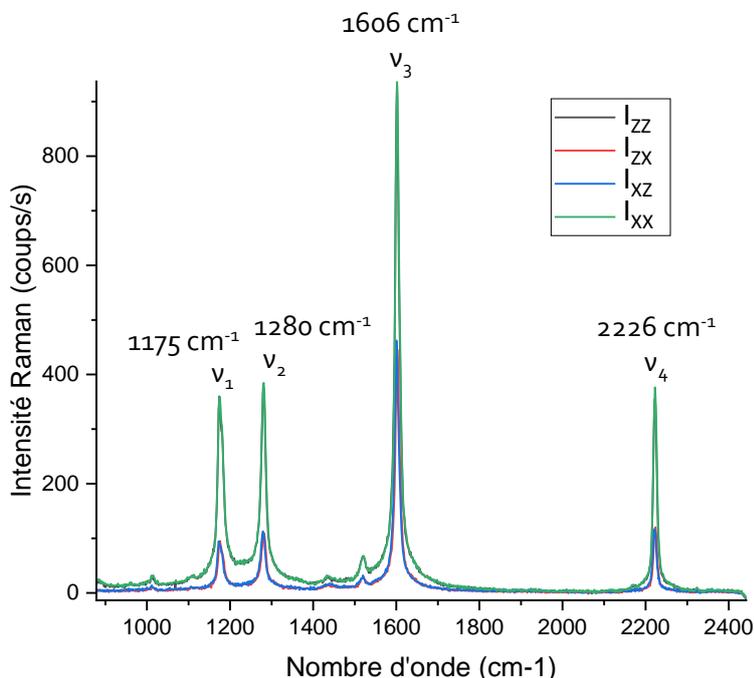


Figure 3-3. Spectres Raman polarisés de la phase isotrope du 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile : pour un large volume à une température de 41°C, objectif de 50x, d'ouverture numérique 0.42 avec une ouverture du trou confocal de 100 μm . Identification des pics : 1175 cm^{-1} déformation dans le plan des C-H, 1280 cm^{-1} élongation de la C-C intercycles, 1606 cm^{-1} élongation des cycles benzène et 2226 cm^{-1} élongation de la $\text{C}\equiv\text{N}$

Il est constaté, comme attendu pour une phase isotrope, que les termes diagonaux de la matrice I_{ZZ} et I_{XX} (Figure 3-3) sont égaux entre eux et peuvent être notés I_{\parallel} . De même, la réponse des termes croisés I_{ZX} et I_{XZ} sont similaires et peuvent être notés I_{\perp} . Ce résultat confirme également la validité de l'équipement. Les différences entre les spectres I_{\parallel} et I_{\perp} permettent d'évaluer les rapports de dépolarisation R_1 et R_2 , qui sont de fait égaux et qui peuvent être notés dans les paragraphes suivants comme :

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (49)$$

L'estimation de ce ratio va permettre de relier les quantités mesurées aux composantes α_1 et α_3 moléculaires et de choisir les vibreurs les plus pertinents.

Ainsi, chacun des pics est intégré pour chaque polarisation, des moyennes sont faites sur neuf mesures et les rapports de dépolarisation sont calculés (Tableau 3-2).

Tableau 3-2. Intensités Raman intégrées pour les différents pics I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} et les rapports en découlant : $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$, I_{\perp} et I_{\parallel} calculés respectivement comme moyennes des termes diagonaux et croisés et $R = I_{ZZ}/I_{XX}$ moyennés pour 9 points de mesures.

ν_1 CH 1175 cm^{-1}	I_{ZZ}	I_{ZX}	I_{XZ}	I_{XX}	ρ	R
Moyenne	103	27	28	103	0,26	0,995
Ecart-type	5,7	4,7	3,9	8,6	0,048	0,067
ν_2 CC intercycle 1280 cm^{-1}	I_{ZZ}	I_{ZX}	I_{XZ}	I_{XX}	ρ	R
Moyenne	85	23	25	89	0,28	0,959
Ecart-type	3,6	2,4	4,3	7,7	0,038	0,077
ν_3 CC cycle 1606 cm^{-1}	I_{ZZ}	I_{ZX}	I_{XZ}	I_{XX}	ρ	R
Moyenne	164	78	82	174	0,48	0,947
Ecart-type	6,5	9,2	7,2	11	0,055	0,048
ν_4 CN 2226 cm^{-1}	I_{ZZ}	I_{ZX}	I_{XZ}	I_{XX}	ρ	R
Moyenne	98	32	32	100	0,33	0,98
Ecart-type	3,8	4,2	3,4	5,9	0,05	0,07

Les valeurs de ρ pour les deux premiers pics (à 1175 et 1280 cm^{-1}) sont aux alentours de 0,27, pour le mode de respiration des cycles il se rapproche de 0,5 et dans le cas de la triple liaison il

est de 0,33. Par ailleurs, il est possible avec des calculs théoriques d'estimer les valeurs prises par ces rapports en fonction des termes de la polarisabilité moléculaire et c'est l'objet des paragraphes suivants.

b. Sélection de la sonde vibrationnelle par des études d'orientation Raman

Les définitions des rapports mesurés sont données dans les équations (47) et (48). Or l'intensité Raman en fonction de la polarisabilité moléculaire dans le référentiel du laboratoire s'écrit :

$$I_{IJ} = \left\langle \frac{N}{8\pi^2} \alpha_{IJ}^2 \right\rangle \quad (50)$$

Où α_{IJ} est la composante de la polarisabilité moléculaire dans le référentiel du laboratoire et N le nombre de centres vibreurs.

Il faut donc considérer le tenseur de polarisabilité dans le référentiel du laboratoire et ainsi utiliser la matrice d'Euler T, et sa transposée T^t, permettant le passage du référentiel moléculaire α_{ij} vers le référentiel du laboratoire XYZ :

$$T = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi & \cos \theta \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi & -\sin \theta \cos \psi \\ -\cos \theta \cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi & -\cos \theta \sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi & \sin \theta \sin \psi \\ \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (51)$$

$$T^t = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi & -\cos \theta \cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi & \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi & -\cos \theta \sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi & \sin \theta \sin \varphi \\ -\sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (52)$$

Les termes de chacune étant reliés :

$$T_{IJ}^t = T_{JI} \quad (53)$$

L'intensité s'écrit alors :

$$I_{IJ} = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{N}{8\pi^2} [T(\theta, \varphi, \psi) \vec{\alpha} T^t(\theta, \varphi, \psi)] d\cos\theta d\varphi d\psi \quad (54)$$

Les termes α_{ZZ} , α_{XZ} , α_{ZX} et α_{XX} dans le référentiel du laboratoire sont alors déterminés avec les termes de matrices d'Euler T :

$$\alpha_{IJ} = \sum_K T_{IK} T_{JK} \alpha_{KK}, \text{ avec } K = x, y \text{ ou } z \text{ pour les termes } \alpha_{KK} \text{ du référentiel moléculaire} \quad (55)$$

et I,J ou K = X, Y ou Z pour les termes T_{IJ}

Il est possible alors d'en déduire que les termes diagonaux de l'intensité Raman sont proportionnels aux quantités moléculaires :

$$I_{II} \propto \langle \sum_{KL} T_{IK}^2 T_{IL}^2 \alpha_{KK} \alpha_{LL} \rangle \quad (56)$$

$$I_{II} \propto \sum_{KL} \langle T_{IK}^2 T_{IL}^2 \rangle \alpha_{KK} \alpha_{LL} \quad (57)$$

$$I_{II} \propto \sum_K \langle T_{IK}^4 \rangle \alpha_{KK}^2 + 2 \sum_{KL} \langle T_{IK}^2 T_{IL}^2 \rangle \alpha_{KK} \alpha_{LL}, K \neq L \quad (58)$$

De même que les termes croisés :

$$I_{IJ} \propto \langle \sum_{KL} T_{IK} T_{JK} \alpha_{KK} T_{IL} T_{JL} \alpha_{LL} \rangle, I \neq J \quad (59)$$

$$I_{IJ} \propto \sum_{kl} \langle T_{IK} T_{JK} T_{IL} T_{JL} \rangle \alpha_{KK} \alpha_{LL} \quad (60)$$

$$I_{IJ} \propto \sum_K \langle T_{IK}^2 T_{JK}^2 \rangle \alpha_{KK}^2 + 2 \sum_{KL} \langle T_{IK} T_{JK} T_{IL} T_{JL} \rangle \alpha_{KK} \alpha_{LL}, K \neq L \quad (61)$$

Les calculs des moyennes isotropes sur les trois angles d'Euler des différents termes ont été fait et peuvent être retrouvés dans l'étude publiée par Cyvin *et al.* ⁸⁷ :

$$\langle T_{IK}^4 \rangle = \frac{1}{5} \quad (62)$$

$$\langle T_{IK}^2 T_{JK}^2 \rangle = \langle T_{IK}^2 T_{IL}^2 \rangle = \frac{1}{15}, I \neq J, K \neq L \quad (63)$$

$$\langle T_{IK} T_{JK} T_{IL} T_{JL} \rangle = \frac{-1}{30}, I \neq J, K \neq L \quad (64)$$

Ces valeurs sont alors remplacées dans les équations précédentes, sachant que dans les liquides isotropes, deux quantités seulement sont invariantes I_{\parallel} et I_{\perp} :

$$I_{II} \propto \sum_K \frac{1}{5} \alpha_{KK}^2 + 2 \sum_{K<L} \frac{1}{15} \alpha_{KK} \alpha_{LL} \quad (65)$$

$$I_{\parallel} \propto \frac{1}{5} (2\alpha_1^2 + \alpha_3^2) + \frac{2}{15} (\alpha_1 \alpha_1 + 2\alpha_1 \alpha_3) \quad (66)$$

$$I_{\parallel} \propto \frac{6}{15} \alpha_1^2 + \frac{4}{15} \alpha_1 \alpha_3 + \frac{1}{5} \alpha_3^2 \quad (67)$$

$$\text{Et } I_{IJ} \propto \sum_K \frac{1}{15} \alpha_K^2 + 2 \sum_{K<L} \frac{-1}{30} \alpha_K \alpha_L \quad (68)$$

$$I_{\perp} \propto \frac{1}{15} (2\alpha_1^2 + \alpha_3^2) + \frac{-1}{15} (\alpha_1 \alpha_1 + 2\alpha_1 \alpha_3) \quad (69)$$

$$I_{\perp} \propto \frac{1}{15} \alpha_1^2 - \frac{2}{15} \alpha_1 \alpha_3 + \frac{1}{15} \alpha_3^2 \quad (70)$$

On obtient alors le rapport de dépolarisation pour les liquides :

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

$$\rho = \frac{\gamma^2 - 2\gamma + 1}{6\gamma^2 + 4\gamma + 3} \quad (71)$$

Avec

$$\gamma = \frac{a_1}{a_3} \quad (72)$$

Ainsi pour différents types de vibreurs, différents rapports de polarisation sont obtenus Tableau 3-3 :

Tableau 3-3. Rapport de polarisation en fonction de la forme du vibreur

Modèle de vibration

<i>1D : linéaire</i>	$\alpha_3 \gg \alpha_1, \gamma \rightarrow 0$	$\rho \rightarrow 1/3$
<i>2D : disque</i>	$\alpha_1 \gg \alpha_3, \gamma \rightarrow \infty$	$\rho \rightarrow 1/6$
<i>Isotrope : sphère</i>	$\alpha_1 = \alpha_3, \gamma \rightarrow 1$	$\rho \rightarrow 0$

Il est également possible de représenter ρ en fonction de γ grâce à l'équation (71) et de placer les valeurs extraites des mesures expérimentales présentées dans le Tableau 3-2 pour les différentes vibrations moléculaires étudiées (Figure 3-4).

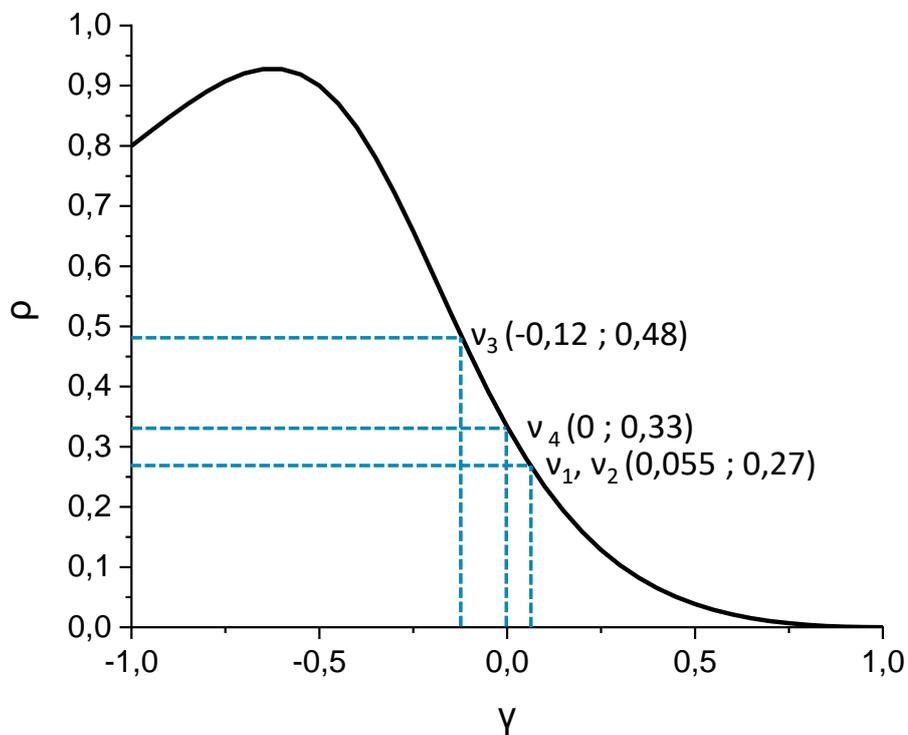


Figure 3-4. ρ en fonction de γ pour une gamme de $[-1 ; 1]$

Ainsi le mode ν_4 ($\nu_{C\equiv N}$) est le long de l'axe moléculaire, et comme attendu, correspond bien à une polarisabilité linéaire. En conséquence cette sonde vibrationnelle 1D permettra d'obtenir des contrastes maximaux en terme d'orientation.

Ainsi, contrairement à l'étude de Miyano ⁸⁴, mais en concordance avec Davies *et al.* ⁸², le tenseur polarisabilité de ce mode s'écrit :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (73)$$

L'élongation de la triple liaison est donc idéale pour constituer un marqueur moléculaire orientationnel nous permettant de replacer les molécules dans le référentiel du laboratoire.

2. Phase nématique : effet de l'orientation sur les mesures Raman

a. Mesures expérimentales

Deux types de cellules de référence vont être étudiés afin de valider les différentes observables permettant de caractériser la direction des alignements des cristaux liquides :

- Une cellule à alignement planaire
- Une cellule à alignement homéotrope

Deux cellules de 5 μm d'épaisseur sont fabriquées comme présenté dans le chapitre 2 en utilisant des substrats de verre recouverts de polyimide induisant des alignements planaires ou homéotropes. Celles-ci sont étudiées à température ambiante, c'est-à-dire en phase nématique, tout d'abord par observations de la rotation par rapport à l'axe Y (Figure 3-5) entre polariseurs croisés (comme expliqué dans le chapitre 2). Ceci permet de vérifier les alignements et de repérer les axes optiques. Ensuite, la rotation de ces cellules est étudiée en μ -spectroscopie Raman polarisée. Dans le cas planaire, les variations des intensités Raman sont mesurées en fonction de l'angle entre l'axe Z du laboratoire et la direction connue des CL. Dans le cas de la cellule homéotrope, les intensités sont également mesurées en fonction de l'angle, mais cet angle est arbitraire (Figure 3-5).

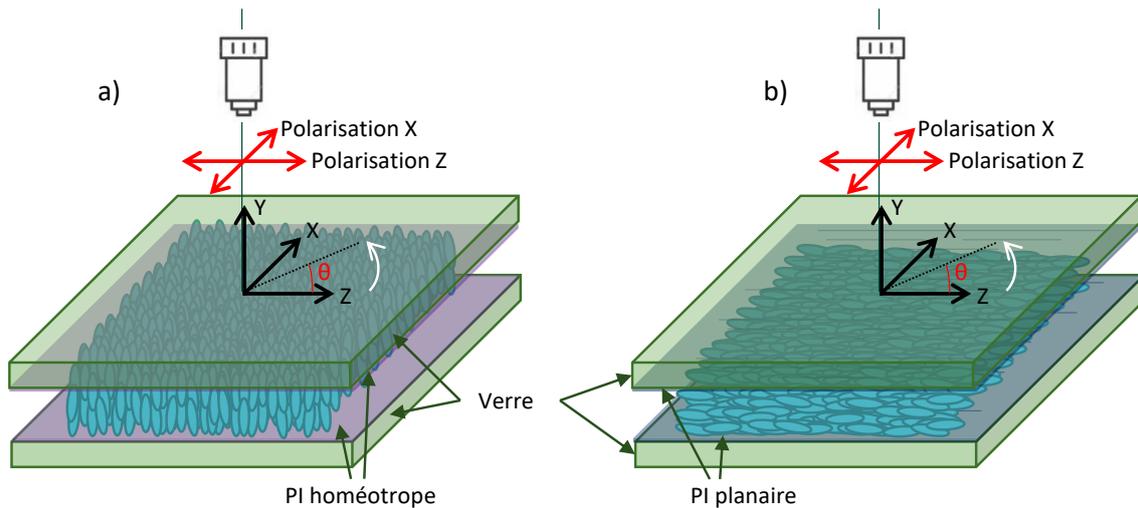


Figure 3-5. Schéma de principe de la caractérisation par observation en microscope polarisé et Raman polarisé d'une cellule de référence à alignement planaire. Ce sont les cellules, et donc les alignements des CL qui tournent alors que le référentiel du laboratoire et les polarisations Raman ou de la lumière transmise utilisée restent fixes.

Maintenant que nous avons à faire à un milieu anisotrope, les quatre termes de la matrice, I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} , sont alors mesurés en faisant varier θ tous les 5° (Figure 3-6.a et Tableau 3-4).

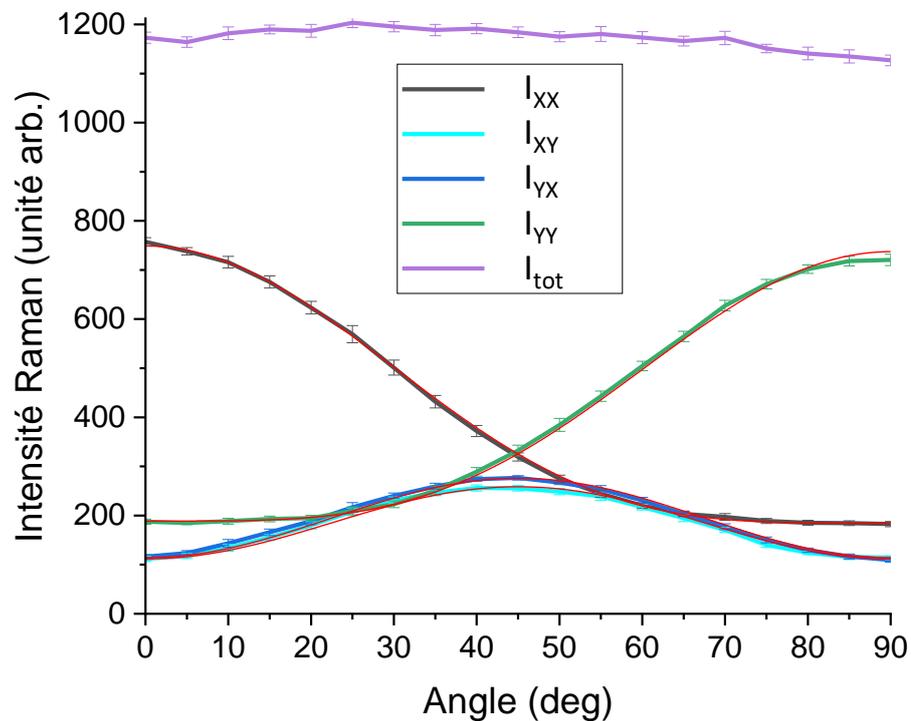


Figure 3-6. Résultats pour une cellule planaire : Intégration de l'intensité Raman de la cellule de référence planaire en fonction des angles pour les différentes polarisations et la somme I_{tot} , chacune moyennée pour 25 points de

mesures. Les courbes en rouge correspondent aux équations $I_{ZZ} = 565\cos^4\theta + 184$, $I_{XX} = 549\sin^4\theta + 189$, $I_{ZX} = 587\cos^2\theta \cdot \sin^2\theta + 112$ ou $I_{XZ} = 647\cos^2\theta \cdot \sin^2\theta + 114$. Les barres d'erreur ont été calculées par écart types.

Dans le cas planaire, les intensités Raman varient en fonction de l'angle (Figure 3-6). I_{ZZ} et I_{XX} sont déphasées de 90° : elles sont respectivement maximales lorsque l'alignement est parallèle à Z et à X et minimales dans l'autre cas. Les termes croisés I_{ZX} et I_{XZ} sont équivalents, ils valent environs 110 à 0 et 90 degrés et sont maximaux autour de 250 à 45° . L'intensité totale est calculée comme la somme des quatre termes $I_{tot} = I_{ZZ} + I_{ZX} + I_{XZ} + I_{XX}$. Elle paraît constante avec la rotation de la cellule, d'environs 1170 coups/s dans nos conditions expérimentales.

Tableau 3-4. Résultats pour une cellule homéotrope : Intensités Raman intégrées pour le pic présent à 2226 cm^{-1} pour chaque intensités I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} et les rapports en découlant : $R_1 = I_{ZX}/I_{ZZ}$, $R_2 = I_{XZ}/I_{XX}$ et $R = I_{ZZ}/I_{XX}$ moyennés pour 25 points de mesures

	I_{ZZ}	I_{ZX}	I_{XZ}	I_{XX}	I_{tot}	R_1	R_2	R
Moyenne	192	52	48	196	489	0,27	0,25	0,98
Ecart type	5,3	5,6	3,6	7,6	12	0,03	0,02	0,05

En revanche, comme attendu, dans le cas homéotrope (Tableau 3-4) les mesures d'intensité sont invariables par rotation et la somme I_{tot} (environs 490) est plus de 2 fois plus faible que pour la cellule à alignement planaire présentée précédemment (pour la même épaisseur). Par ailleurs les intensités I_{ZZ} et I_{XX} sont équivalentes et les rapports de dépolarisation, respectivement 0,27 et 0,25 pour R_1 et R_2 .

b. Modèle d'orientation statistique

Dans le but d'interpréter les résultats pour chacune des cellules, il est possible de déduire d'après les travaux de Placzek ⁸⁸ que l'intensité de rétrodiffusion Raman I_{Raman} peut s'écrire en fonction de l'intensité et de la fréquence du laser utilisée I_{laser} et ν_{laser} , du nombre de vibreurs N, du tenseur polarisabilité α_{IJ} et des directions des champs des rayonnements incidents et analysés, E_i et E_j , polarisés respectivement selon I et J par unité de temps sur l'angle solide $d\Omega$:

$$I_{Raman} = I_{Laser} \nu_{Laser}^4 N |\vec{E}_i \alpha_{IJ} \vec{E}_j|^2 d\Omega \quad (74)$$

Or, d'après l'analyse en phase liquide isotrope, le tenseur polarisabilité α de la vibration ν_4 ($C \equiv N$) ne compte qu'un terme prédominant, correspondant à l'axe moléculaire (équation (73)). Dans le cas d'un alignement parfaitement planaire, l'axe moléculaire peut être projeté sur les axes principaux du laboratoire Z et X en fonction de l'angle θ (Figure 3-5) tel que :

$$\alpha(\theta = 0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (75)$$

En utilisant la matrice de rotation dans le plan R et sa transposée R^t :

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (76)$$

$$R^t(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (77)$$

On obtient la polarisabilité en fonction de θ :

$$\alpha(\theta) = \begin{pmatrix} \alpha_3 \sin^2 \theta & 0 & \alpha_3 \cos \theta \sin \theta \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_3 \cos \theta \sin \theta & 0 & \alpha_3 \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (78)$$

On peut déduire que dans le cas d'une orientation parfaite les termes diagonaux de l'intensité Raman sont proportionnels à $\cos^4\theta$ ou $\sin^4\theta$ et que les termes croisés sont proportionnels à $\cos^2\theta \sin^2\theta$:

$$I(\theta) \propto \alpha^2(\theta) = \begin{pmatrix} \alpha_3^2 \sin^4 \theta & 0 & \alpha_3^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_3^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta & 0 & \alpha_3^2 \cos^4 \theta \end{pmatrix} \quad (79)$$

$$= \begin{pmatrix} I_{XX} & 0 & I_{XZ} \\ 0 & 0 & 0 \\ I_{ZX} & 0 & I_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (80)$$

Il est possible de noter que les calculs corroborent les résultats expérimentaux car :

$$I_{\text{tot}} \propto \alpha_3^2 (\cos^4 \theta + \sin^4 \theta + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta) = \text{constante} \quad (81)$$

Or, dans le cas planaire, les résultats (Figure 3-6.a) montrent des contributions supplémentaires invariables en angle telles que les équations suivantes correspondent aux courbes expérimentales en ajustant les paramètres A_i et B_i :

$$I_{ZZ} = A_1 \cos^4 \theta + B_1 \quad (82)$$

$$I_{XX} = A_2 \sin^4 \theta + B_2 \quad (83)$$

$$I_{ZX} = A_3 \cos^2 \theta * \sin^2 \theta + B_3 \quad (84)$$

$$I_{XZ} = A_4 \cos^2 \theta * \sin^2 \theta + B_4 \quad (85)$$

$A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3, A_4, B_4$ constantes

Avec une correspondance entre certaines constantes : $A_1 \approx A_2 \approx 555$, $B_1 \approx B_2 \approx 185$, $A_3 \approx A_4 \approx 600$ et $B_3 \approx B_4 \approx 113$. D'après l'expression (74) les paramètres A_i dépendent des caractéristiques du laser utilisé, du nombre de molécules présentes dans le volume sondé et de la polarisabilité

moléculaire. Quant à elles, les constantes de fond B_i qui apparaissent dans les résultats expérimentaux contredisent la théorie d'une orientation idéale et entièrement dans le plan (XZ) et peuvent être dues à une inclinaison des molécules par rapport à ce plan, à une distribution d'orientation imparfaite ou encore une diffusion d'origine inconnue engendrant des pertes de polarisation.

Dans le cas homéotrope parfait, l'axe long des molécules, et donc la composante du tenseur de polarisabilité α_3 , se trouve selon Y. L'intensité Raman rétrodiffusée doit être invariante avec θ et n'impliquer seulement le terme transversal α_1 , et ainsi être très inférieure par rapport à la valeur des intensités I_{ZZ} et I_{XX} mesurées dans le cas planaire. Néanmoins, les résultats (Tableau 3-1) montrent des valeurs d'intensité pour les termes diagonaux, I_{ZZ} et I_{XX} , et croisés, I_{ZX} et I_{XZ} , non négligeables. Comme pour le cas planaire cela indique soit une inclinaison par rapport à l'axe Y de l'alignement du directeur des cristaux liquides, soit une distribution non parfaite des molécules. Or ici il est possible d'infirmer la première possibilité, les réponses Raman I_{ZZ} et I_{XX} étant équivalentes et invariantes par rotation.

Ainsi les observables montrent une variation de l'axe optique dans le plan lors de la rotation de la cellule planaire et sont invariables lorsque l'axe directeur est parallèle à propagation de la lumière. Pour rendre notre méthode davantage quantitative concernant le degré d'alignement et l'inclinaison par rapport au plan, il est nécessaire de s'affranchir des paramètres de mesures I_{laser} , v_{laser} , N et $d\Omega$. C'est dans cette optique que différents rapports entre les intensités sont calculés (Figure 3-7).

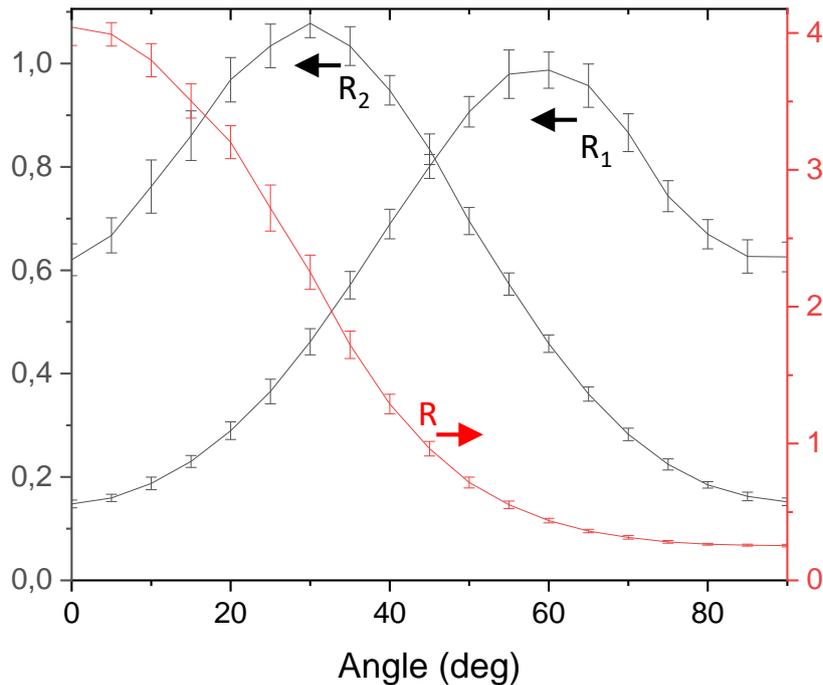


Figure 3-7. Les rapports découlant des mesures expérimentales pour une cellule planeaire : $R_1 = I_{ZZ} / I_{ZZ}$, $R_2 = I_{XZ} / I_{XX}$ et $R = I_{ZZ} / I_{XX}$. Les erreurs sont calculées par écarts types.

Les rapports de dépolarisation R_1 et R_2 augmentent avec l'angle θ , culminent respectivement à 30° et 60° et diminuent ensuite. Quant à lui, le rapport $R = I_{ZZ} / I_{XX}$ est d'environ 4 lorsque l'alignement est parallèle à Z ($\theta = 0^\circ$), diminue avec la rotation, passe par 1 lorsque $\theta = 45^\circ$ et atteint 0,25 lorsque l'alignement est parallèle à X ($\theta = 90^\circ$). Il est possible de faire l'hypothèse que pour une même inclinaison et pour une même direction d'alignement, plus les molécules ont un degré d'alignement élevé, plus la valeur de constante de fond B_i diminue, ce qui a pour conséquence une amplitude de rapport R plus conséquente. En outre, si la distribution d'orientation se rapprochait d'un cas idéal, ce terme B_i serait nul, le tenseur $I(\theta)$ deviendrait proportionnel à $\alpha^2(\theta)$ comme exprimer dans l'équation (79) et le rapport R tendrait vers l'infini pour $\theta = 0^\circ$ et vers 0 pour $\theta = 90^\circ$.

Au terme de l'analyse, cette étude a tout d'abord mis en évidence le lien entre la réponse Raman du système moléculaire et la réponse du matériau anisotrope. D'autre part, cela a permis de démontrer que les observables sondées et les quantités extraites grâce à la spectroscopie Raman sont sensibles à l'orientation. Celles-ci pourront donc être utilisées dans le but de caractériser la direction d'alignement préférentielle des cristaux liquides. Cependant, pour une même direction du vecteur directeur, différents degrés d'alignements moléculaires sont possibles, ce qui engendre le concept de distribution d'orientation. C'est pourquoi une méthode de calcul de la fonction de distribution d'orientation sera prise en compte et détaillée dans la partie suivante.

3. Paramètre d'ordre et fonction de distribution de l'orientation moléculaire

a. Développement théorique

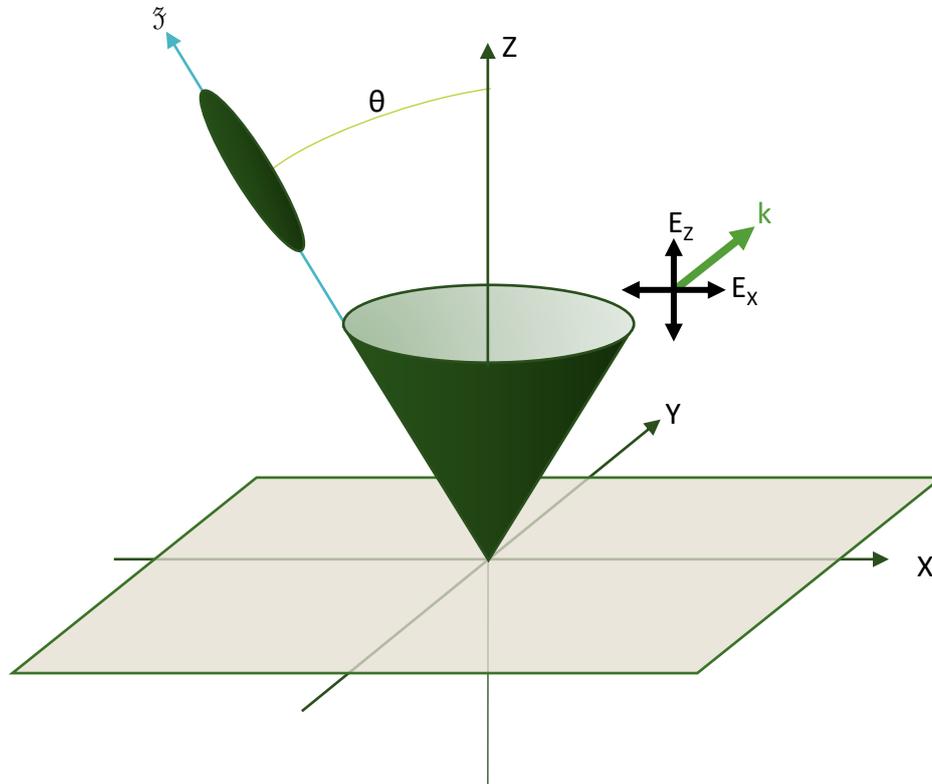


Figure 3-8. Représentation schématique de la relation entre le référentiel moléculaire (x, y, z) et le référentiel du laboratoire (X, Y, Z) dans ce cas seul l'angle d'azimut θ est utile car il y a symétrie de révolution concernant les angles ϕ, ψ pour une vibration 1D comme $\nu_{C=N}$. La direction de la propagation de la lumière incidente est selon Y, représentée par le vecteur d'onde k , et les rayonnements incident et analysé peuvent être polarisés selon X ou Z.

La distribution angulaire des molécules de CL par rapport à la direction Z du laboratoire peut être représentée par une fonction de distribution d'orientation développée $G(\theta)$ sur la base des polynômes de Legendre ⁸⁹⁻⁹⁴. Les molécules peuvent tourner librement autour de leur axe principal z, ce qui leur confère une symétrie de révolution effective selon l'angle ψ . De plus le milieu nématique étant uniaxe, on considère également une symétrie du matériau selon ϕ . Ainsi, le but est ici de replacer l'axe z par rapport à Z grâce à l'angle θ (Figure 3-8). Dans cette géométrie la fonction $G(\theta)$ s'écrit :

$$G(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} * \langle P_n(\cos\theta) \rangle_{exp} * P_n(\cos\theta) \quad (86)$$

Avec :

$$P_0(\cos\theta) = 1$$

$$P_1(\cos\theta) = \cos\theta \quad (87)$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (88)$$

$$P_3(\cos\theta) = \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos\theta) \quad (89)$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (90)$$

Où $P_n(\cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre en fonction de $\cos\theta$ et $\langle P_n(\cos\theta) \rangle_{exp}$ sont les valeurs expérimentales des moyennes locales des polynômes de Legendre. Celles-ci peuvent être calculées à l'aide de différentes techniques expérimentales comme présenté dans le Tableau 3-5 :

Tableau 3-5. Polynômes de Legendre et les techniques expérimentales permettant de les calculer

Polynôme de Legendre

Techniques expérimentales

$\langle P_1(\cos\theta) \rangle_{exp}$

Génération de seconde harmonique ^{94,95}

$\langle P_2(\cos\theta) \rangle_{exp}$

Spectroscopie UV-visible ⁹⁴

Diffusion Raman polarisée ^{82-84,95,96}

Diffraction aux rayons X ⁹⁰

Fluorescence polarisée ⁹⁷

Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ³

$\langle P_3(\cos\theta) \rangle_{exp}$

Génération de seconde harmonique ^{94,95}

$\langle P_4(\cos\theta) \rangle_{exp}$

Diffusion Raman polarisée ^{82-84,96}

Diffraction aux rayons X ⁹⁰

Fluorescence polarisée ⁹⁷

La technique expérimentale utilisée ici étant la spectroscopie Raman polarisée, seuls les polynômes d'ordre pair P_2 et P_4 seront donc considérés. Dans le but de calculer leur moyenne, $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ doivent être exprimés en fonction des intensités Raman mesurables I_{IJ} ou des rapports de dépolarisation. Il faut noter que $\langle P_2 \rangle$ est équivalent au paramètre d'ordre S généralement utilisé dans les cristaux liquide.

Les calculs commencent comme dans le paragraphe 1. Ainsi, d'après les équations (61) et (58), pour un système anisotrope, les intensités de la réponse Raman peuvent s'exprimer comme :

$$I_{XX} = \frac{N}{8\pi^2} [\langle T_{XX}^4 \rangle \alpha_1^2 + \langle T_{XY}^4 \rangle \alpha_1^2 + \langle T_{XZ}^4 \rangle \alpha_3^2 + 2\langle T_{XX}^2 T_{XY}^2 \rangle \alpha_1 \alpha_1 + 2\langle T_{XY}^2 T_{XZ}^2 \rangle \alpha_1 \alpha_3 + 2\langle T_{XZ}^2 T_{XX}^2 \rangle \alpha_3 \alpha_1] \quad (91)$$

$$I_{ZZ} = \frac{N}{8\pi^2} [\langle T_{ZX}^4 \rangle \alpha_1^2 + \langle T_{ZY}^4 \rangle \alpha_1^2 + \langle T_{ZZ}^4 \rangle \alpha_3^2 + 2\langle T_{ZX}^2 T_{ZY}^2 \rangle \alpha_1 \alpha_1 + 2\langle T_{ZY}^2 T_{ZZ}^2 \rangle \alpha_1 \alpha_3 + 2\langle T_{ZZ}^2 T_{ZX}^2 \rangle \alpha_3 \alpha_1] \quad (92)$$

$$I_{XZ} = I_{ZX} = \frac{N}{8\pi^2} [\langle T_{XX}^2 T_{ZX}^2 \rangle \alpha_1^2 + \langle T_{XY}^2 T_{ZY}^2 \rangle \alpha_1^2 + \langle T_{XZ}^2 T_{ZZ}^2 \rangle \alpha_3^2 + 2\langle T_{XX} T_{ZX} T_{XY} T_{ZY} \rangle \alpha_1 \alpha_1 + 2\langle T_{XY} T_{ZY} T_{XZ} T_{ZZ} \rangle \alpha_1 \alpha_3 + 2\langle T_{XZ} T_{ZZ} T_{XX} T_{ZX} \rangle \alpha_3 \alpha_1] \quad (93)$$

Soit, si les T_{ij} sont remplacés par leurs expressions complètes :

$$I_{XX} = \frac{N}{8\pi^2} [\alpha_1^2 + 2\alpha_1(\alpha_3 - \alpha_1)(1 - \cos^2 \theta) \langle \cos^2 \psi \rangle + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 \langle (1 - \cos^2 \theta)^2 \rangle \langle \cos^4 \psi \rangle] \quad (94)$$

$$I_{ZZ} = \frac{N}{8\pi^2} [\alpha_1^2 + 2\alpha_1(\alpha_3 - \alpha_1) \langle \cos^2 \theta \rangle + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 \langle \cos^4 \theta \rangle] \quad (95)$$

$$I_{XZ} = \frac{N}{8\pi^2} [(\alpha_1 - \alpha_3)^2 \langle \cos^2 \theta \rangle \langle 1 - \cos^2 \theta \rangle \langle \cos^2 \psi \rangle] \quad (96)$$

Notre problème comportant une symétrie par rapport à l'axe ψ , on a :

$$\langle \cos^2 \psi \rangle = \frac{1}{2} \quad (97)$$

$$\langle \cos^4 \psi \rangle = \frac{3}{8} \quad (98)$$

De plus les polynômes de Legendre concernés s'écrivent :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (99)$$

$$\langle P_4(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{8} (35 \langle \cos^4 \theta \rangle - 30 \langle \cos^2 \theta \rangle + 3) \quad (100)$$

Il est donc possible d'inverser ces expressions :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} (2 \langle P_2 \rangle + 1) \quad (101)$$

$$\langle \cos^4 \theta \rangle = \frac{1}{35} (8 \langle P_4 \rangle + 20 \langle P_2 \rangle + 7) \quad (102)$$

Les formules des intensités peuvent alors être développées comme :

$$I_{XX} = \frac{N}{8\pi^2} \frac{1}{15} [(8\alpha_1^2 + 4\alpha_1\alpha_3 + 3\alpha_3^2) + \langle P_2 \rangle \frac{10}{7} (4\alpha_1^2 - \alpha_1\alpha_3 - 3\alpha_3^2) + \langle P_4 \rangle \frac{9}{7} (\alpha_3 - \alpha_1)^2] \quad (103)$$

$$I_{ZZ} = \frac{N}{8\pi^2} \frac{1}{15} [(8\alpha_1^2 + 4\alpha_1\alpha_3 + 3\alpha_3^2) + \langle P_2 \rangle \frac{20}{7} (-4\alpha_1^2 + \alpha_1\alpha_3 + 3\alpha_3^2) + \langle P_4 \rangle \frac{24}{7} (\alpha_3 - \alpha_1)^2] \quad (104)$$

$$I_{XZ} = \frac{N}{8\pi^2} \left[\frac{1}{15} (\alpha_1 - \alpha_3)^2 (1 + \frac{5}{7} \langle P_2 \rangle - \frac{12}{7} \langle P_4 \rangle) \right] \quad (105)$$

En posant $\gamma = \frac{\alpha_1}{\alpha_3}$ il est possible de les exprimer comme :

$$I_{XX} \propto \left[\frac{1}{15} (8\gamma^2 + 4\gamma + 3) + \langle P_2 \rangle > \frac{2}{21} (4\gamma^2 - \gamma - 3) + \langle P_4 \rangle > \frac{3}{35} (1 - \gamma)^2 \right] \quad (106)$$

$$I_{ZZ} \propto \left[\frac{1}{15} (8\gamma^2 + 4\gamma + 3) + \langle P_2 \rangle > \frac{4}{21} (-4\gamma^2 + \gamma + 3) + \langle P_4 \rangle > \frac{8}{35} (1 - \gamma)^2 \right] \quad (107)$$

$$I_{XZ} \propto \left[\frac{1}{2} (\gamma - 1)^2 \left(\frac{2}{15} + \frac{2}{21} \langle P_2 \rangle - \frac{8}{35} \langle P_4 \rangle \right) \right] \quad (108)$$

Et comme il est possible de considérer que γ tend vers 0 après notre étude en phase liquide isotrope du paragraphe 1, il est possible de les simplifier telles que :

$$I_{XX} \propto \left[\frac{1}{5} - \langle P_2 \rangle > \frac{2}{7} + \langle P_4 \rangle > \frac{3}{35} \right] \quad (109)$$

$$I_{ZZ} \propto \left[\frac{1}{5} + \langle P_2 \rangle > \frac{4}{7} + \langle P_4 \rangle > \frac{8}{35} \right] \quad (110)$$

$$I_{XZ} \propto \frac{1}{2} \left[\frac{2}{15} + \langle P_2 \rangle > \frac{2}{21} - \langle P_4 \rangle > \frac{8}{35} \right] \quad (111)$$

Les rapports de dépolarisation R_1 et R_2 s'expriment alors en fonction des polynômes de Legendre expérimentaux $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$:

$$R_1 = \frac{\frac{1}{15} + \frac{1}{21} \langle P_2 \rangle - \frac{4}{35} \langle P_4 \rangle}{\frac{1}{5} + \langle P_2 \rangle > \frac{4}{7} + \langle P_4 \rangle > \frac{8}{35}} \quad (112)$$

$$R_2 = \frac{\frac{1}{15} + \frac{1}{21} \langle P_2 \rangle - \frac{4}{35} \langle P_4 \rangle}{\frac{1}{5} - \langle P_2 \rangle > \frac{2}{7} + \langle P_4 \rangle > \frac{3}{35}} \quad (113)$$

Il est ainsi possible d'inverser ces équations pour finalement trouver :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3R_1R_2 - 4R_1 + 3R_2}{+12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2} \quad (114)$$

$$\langle P_4 \rangle = \frac{3(-6R_1R_2 + R_1 + R_2)}{12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2} \quad (115)$$

Avec comme définitions

$$R_1 = \frac{I_{ZX}}{I_{ZZ}} \quad (116)$$

$$R_2 = \frac{I_{XZ}}{I_{XX}} \quad (117)$$

Dans le but de vérifier ces équations, nous avons recalculé les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ de la publication Davies *et al.*⁸². Ainsi pour les valeurs de $R_1 = 0,437$ et $R_2 = 2,388$ que les auteurs donnent, on trouve avec les formules précédentes $\langle P_2 \rangle = 0,37$ et $\langle P_4 \rangle = -0,44$, ce qui correspond à leurs résultats. Il est également possible de retrouver le cas du liquide isotrope où $\langle P_2 \rangle = \langle P_4 \rangle = 0$, ce qui donne $R_1 = R_2 = \rho$.

Les paramètres $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ ne sont pas indépendants l'un de l'autre comme présenté dans la thèse de F. Lagugné-Labartet⁸⁹, les relations les liant peuvent être développées d'après l'inégalité de Schartz :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle^2 \leq \langle \cos^4 \theta \rangle \leq \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (118)$$

Ainsi

$$\frac{1}{18}(35\langle P_2 \rangle^2 - 10\langle P_2 \rangle - 7) \leq \langle P_4 \rangle \leq \frac{1}{12}(5\langle P_2 \rangle + 7) \quad (119)$$

Et sachant que $\langle P_2 \rangle \in [-0,5; 1]$, il est possible de tracer les limites du domaine de coexistence des alignements en fonction des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ (Figure 3-9). Les deux extrema (1 ; 1) et (-0,5 ; 3/8) représentent respectivement des alignements parfaitement parallèles à Z et à X. Quant à lui, le point en (0 ; 0) représente une distribution isotrope, c'est-à-dire des molécules aléatoirement orientées sans direction préférentielle. D'autres points sont placés arbitrairement sur le diagramme.

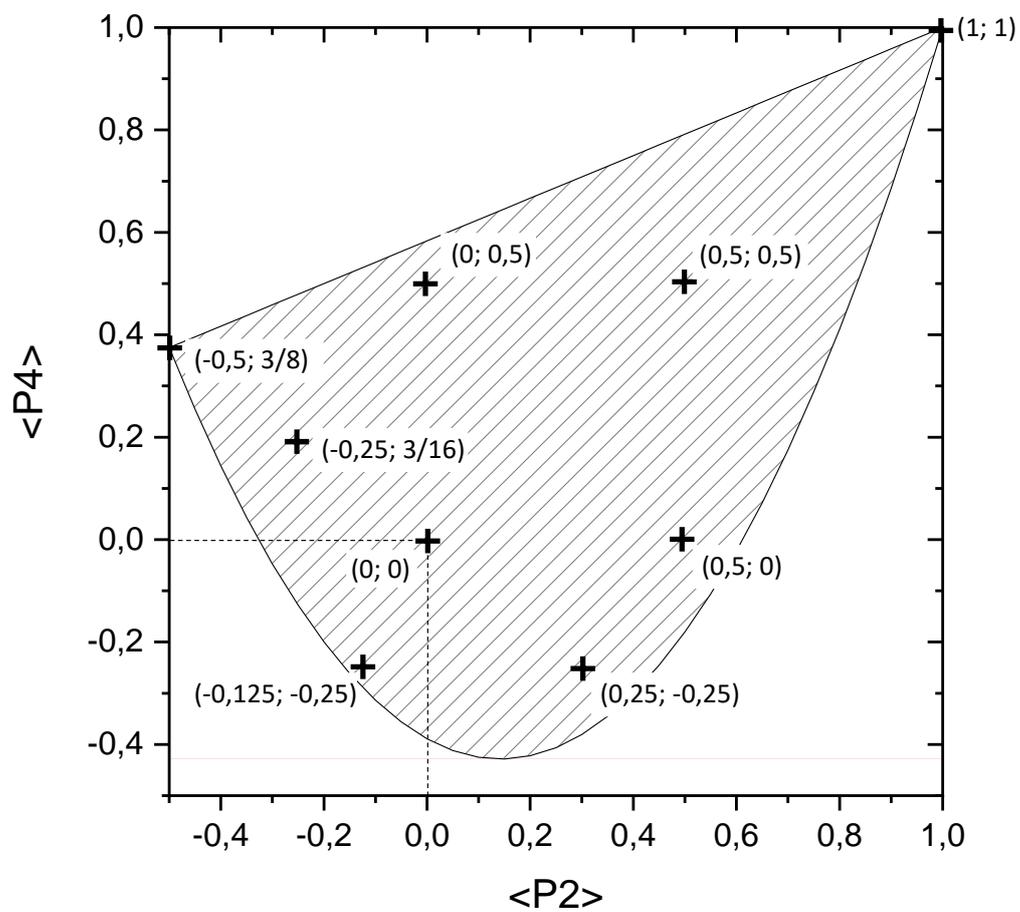


Figure 3-9. Domaine hachuré : domaine de coexistence de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, position sur le diagramme de couples $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle)$ théoriques.

Avec la formule (86), la fonction de distribution d'orientation est calculée à l'aide des couples $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle)$ pour tous les angles de 0 à 2π pour les points notés du diagramme (Figure 3-10).

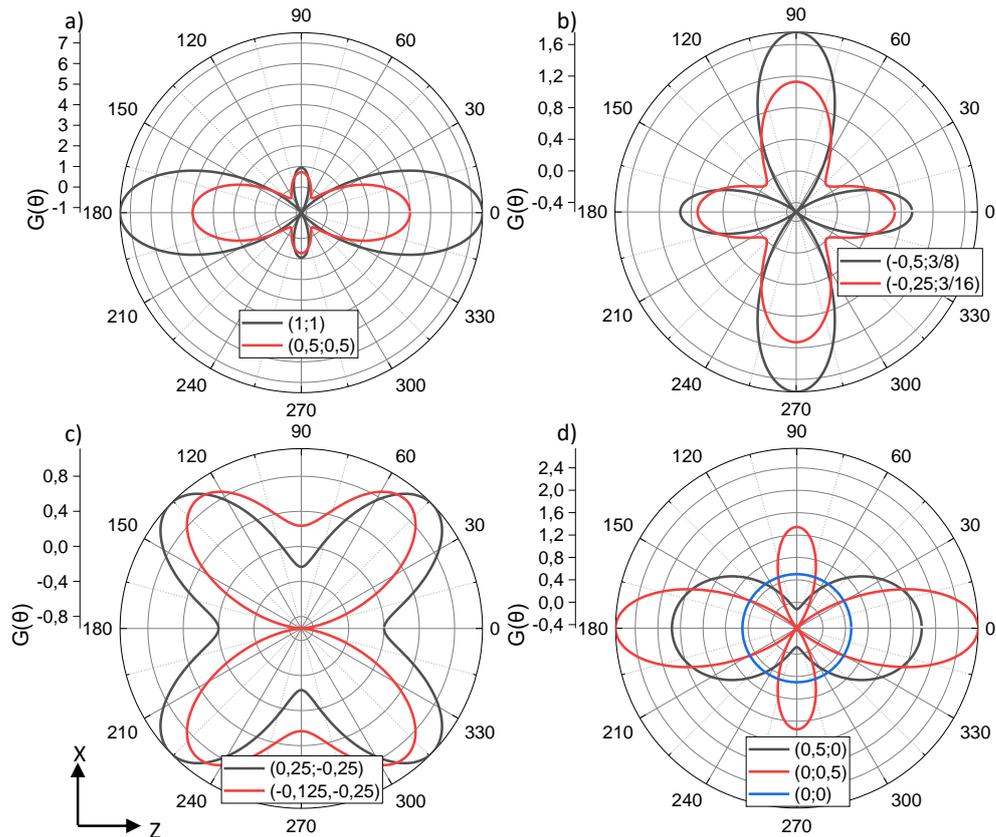


Figure 3-10. Fonction de distribution calculée pour $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle) = (1 ; 1) ; (0,5 ; 0,5)$ et $(0,5 ; 0,1)$ a), $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle) = (-0,5 ; 3/8)$ et $(-0,25 ; 3/8)$ b), $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle) = (0,25 ; -0,25)$ et $(-0,125 ; -0,25)$ c), $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle) = (0,5 ; 0) ; (0 ; 0,5)$ et $(0 ; 0)$ d)

Lorsque les deux paramètres sont positifs (Figure 3-10.a), la fonction de distribution est composée de quatre lobes en 0, 90, 180 et 270 et la direction préférentielle est selon Z. Considérant le point (1 ; 1), soit un alignement parfaitement parallèle à l'axe Z, les lobes correspondant en 0 et 180° sont largement supérieurs aux lobes perpendiculaires, en 90 et 270°, atteignant des valeurs supérieures à 7. Lorsque les paramètres diminuent, par exemple pour le point (0,5 ; 0,5), les lobes sont moins piqués, les maxima valant 4 en 0 et 180°. Lorsque $\langle P_2 \rangle$ est négatif (Figure 3-10.b), mais que $\langle P_4 \rangle$ reste positif, la fonction de distribution possède toujours 4 lobes aux mêmes angles et la direction préférentielle est selon X. Néanmoins, dans ce cas présent, les lobes correspondant, en 90 et 270°, sont du même ordre de grandeur que les lobes perpendiculaires : respectivement 1,8 et 1 pour le point limite (-0,5 ; 3/8). La fonction de distribution est donc moins dissymétrique que lorsque $\langle P_2 \rangle$ est positif. La Figure 3-10.c, présente deux points, pour lesquels $\langle P_4 \rangle$ est négatif, et vaut -0,25, et $\langle P_2 \rangle$ prend les valeurs successivement de 0,25 et -0,125. Dans les deux cas, la fonction de distribution présente quatre lobes, mais à des angles différents des précédentes distributions (Figure 3-10.a et Figure 3-10.b). En effet les lobes sont présents à 43° et aux angles correspondants (180-43, 180+43, 360-43) pour le premier point, et de façon similaire à 51° pour le deuxième point. La Figure 3-10.d montre les fonctions de distribution de différents points si au

moins un des deux paramètres $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ est nul. En premier lieu, la fonction de distribution du point parfaitement isotrope correspond à une sphère telle que $G(\theta) = 0,5$. Pour une même valeur de $\langle P_4 \rangle (= 0)$, mais $\langle P_2 \rangle = 0,5$, la fonction de distribution voit apparaître deux maxima en 0 et 180° avec des amplitudes d'environ 2. Si les valeurs des paramètres sont inversés, soit $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle) = (0 ; 0,5)$, la fonction de distribution ressemble à celles présentées Figure 3-10.a car elle possède 4 lobes en $0, 90, 180$ et 270° , dont ceux selon Z plus intenses que les autres.

b. Résultats

Grâce aux calculs précédents, il est possible de déterminer les polynômes de Legendre pour différentes mesures expérimentales : la phase isotrope et la phase nématique avec des alignements planaire ou homéotrope (Tableau 3-6).

En les positionnant sur le diagramme de coexistence Figure 3-11, il est possible de constater que la phase isotrope expérimentale et l'alignement homéotrope sont proches du point (0,0) identifié comme correspondant à une distribution parfaitement isotrope. L'alignement planaire voit ses valeurs de paramètres varier avec la rotation de la cellule. Lorsque l'alignement des cristaux liquides est placé parallèle à Z, θ vaut donc 0° , les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ sont respectivement de 0,37 et 0,16. Ceci le place relativement éloigné, mais dans la direction, de la configuration qui donne un alignement parfaitement parallèle à Z, (1 ; 1). Lorsque l'angle augmente, $\langle P_2 \rangle$ ainsi que $\langle P_4 \rangle$ diminuent, le second devenant négatif. Pour $\theta = 45^\circ$, les coordonnées du point correspondant sont (0,077 ; -0,42), ce qui le place à la limite inférieure du domaine hachuré. A partir de 45° , l'augmentation de l'angle a pour effet d'accroître le terme $\langle P_4 \rangle$, qui redevient positif, alors que $\langle P_2 \rangle$ continue à diminuer. Finalement pour 90° , $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle) = (-0,27 ; 0,094)$, ce qui le place en direction du point limite (-1/2 ; 3/8).

Tableau 3-6. Polynômes de Legendre pour des molécules de 6CB dans la phase isotrope et dans la phase nématique pour deux types d'alignements : alignement homéotrope et alignement planaire en fonction de l'angle par rapport à l'axe Z (degré)

	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$
Phase isotrope expérimentale	0,00	0,06
Alignement homéotrope	-0,021	0,06
Alignement planaire en fonction de l'angle θ		
0	0,37	0,16
5	0,37	0,12
10	0,36	0,051
15	0,33	-0,042
20	0,30	-0,15
25	0,26	-0,25
30	0,22	-0,34
35	0,18	-0,39

40	0,13	-0,42
45	0,077	-0,42
50	0,021	-0,39
55	-0,031	-0,33
60	-0,083	-0,26
65	-0,13	-0,17
70	-0,18	-0,089
75	-0,21	-0,011
80	-0,24	0,046
85	-0,25	0,080
90	-0,27	0,094

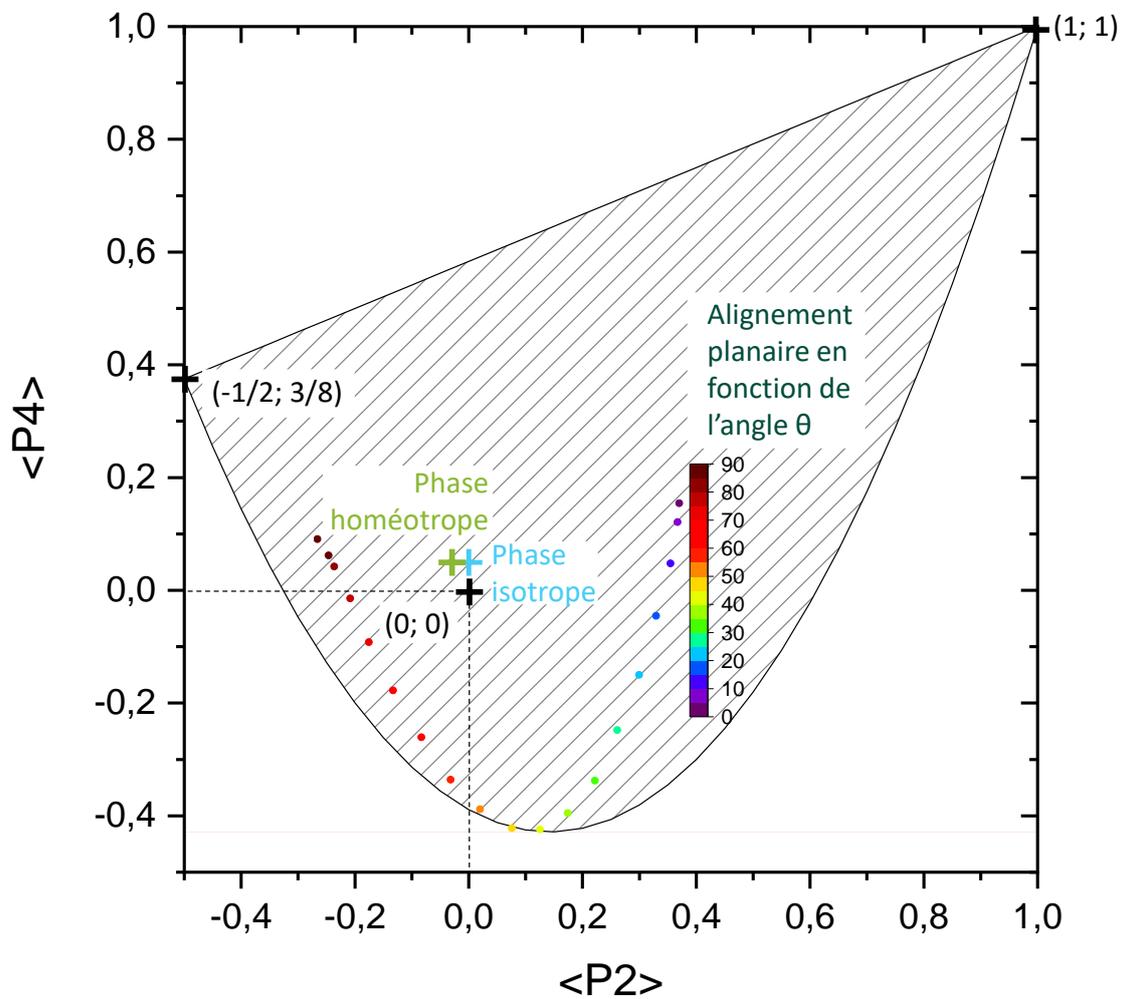


Figure 3-11. Domaine hachuré : domaine de coexistence de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, position sur le diagramme de couples $(\langle P_2 \rangle ; \langle P_4 \rangle)$ expérimentaux.

Le calcul de la fonction de distribution est également fait pour les différents types d'alignement expérimentaux (Figure 3-12). Ainsi concernant la phase isotrope (Figure 3-12.a), la distribution

est équivalente suivant Z et X et se rapproche d'une sphère : $G(\theta) \in [0,4 ; 0,5]$. Dans le cas de l'alignement homéotrope, il y a également une équivalence entre les deux directions principales du plan (XZ), néanmoins les lobes à 0, 90, 180 et 270° sont plus « piqués » : $G(\theta) \in [0,3 ; 0,85]$. La répartition des orientations concernant l'alignement planaire pour $\theta = 0^\circ$ est davantage directionnelle, avec deux lobes à 0 et 180° culminant à 2 et deux lobes à 90 et 270° beaucoup plus faibles qui atteignent environ 0,25. Lorsque la cellule planaire est réorientée pour $\theta = 25$ et 45° (Figure 3-12.d), les fonctions de distribution correspondantes possèdent également 4 maxima, mais dans les deux cas leur position ne correspond pas à la direction réelle de l'alignement des molécules. En effet pour le premier $G(\theta)$ est maximum pour 39, 180-39, 180+39 et 360-39°, les quatre lobes étant équivalents, alors que sont attendus deux pics plus intenses en 25 et 105°. Pour le second, les quatre lobes à 49, 180-49, 180+49 et 360-49° sont équivalents.

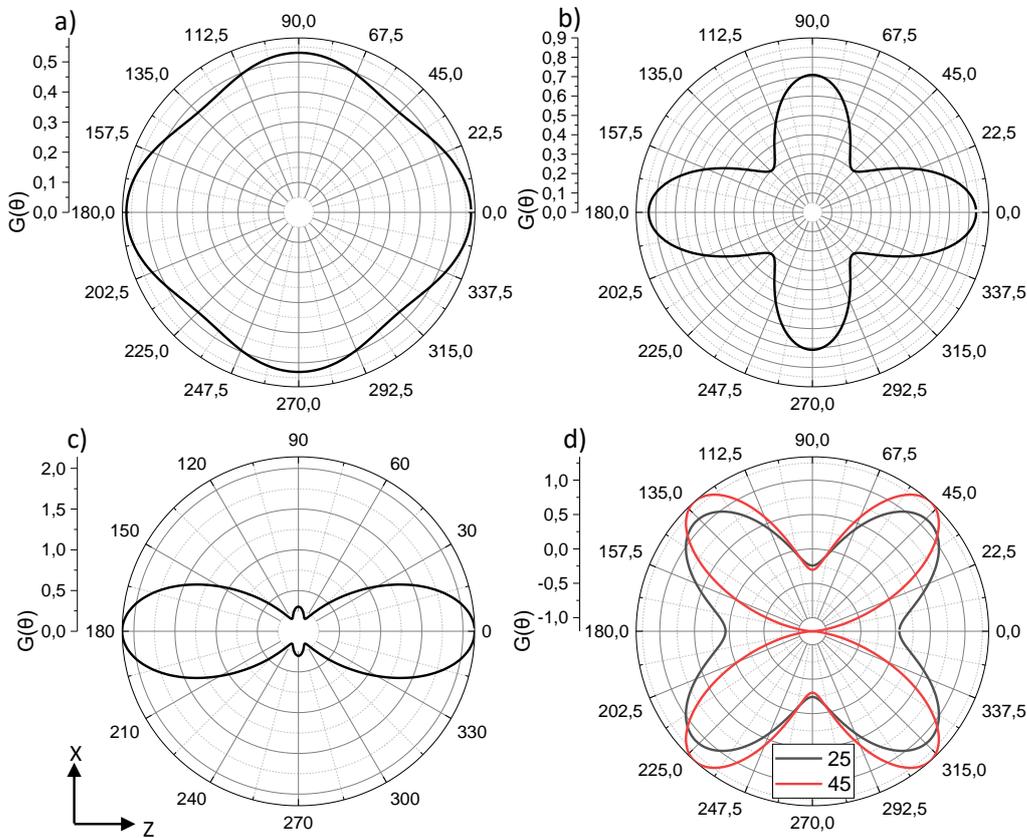


Figure 3-12. Fonction de distribution d'orientation pour un liquide isotrope a), une cellule homéotrope c) et une cellule planaire orientée selon Z b), et à 25 et 45° de l'axe Z d).

Ainsi avec les résultats obtenus Figure 3-10 et Figure 3-12, il est possible de déduire que la fonction de distribution n'est pertinente que lorsque l'alignement des cristaux liquides est soit parallèle à la propagation de la lumière, ici Y, soit parallèle à l'axe principal de symétrie du problème (Figure 3-8), ici Z. Dans les autres cas, lorsque les polarisations des rayonnements

incident et diffusé ne correspondent pas à l'axe optique du matériau ces représentations ne sont plus adéquates pour décrire la répartition de l'alignement.

En conclusion, la méthode adoptée sera la suivante : (i) l'étude des rapports en polarisation permettra, premièrement, de connaître la direction préférentielle de l'alignement des molécules ; (ii) dans un deuxième temps, si la mesure se trouve dans l'axe optique, le calcul de la fonction $G(\theta)$ renseigne sur l'éloignement moyen des molécules à cette direction préférentielle.

Précédemment, des cellules de référence, dont l'alignement est connu, ont été étudiées dans le but de comprendre les valeurs prises par les différentes observables dans ces différents cas et pour vérifier la concordance avec la théorie. Néanmoins il est important de confronter notre méthode à un cas plus complexe, nous allons donc étudier dans la suite de ce chapitre un alignement non-uniforme.

4. Méthode appliquée à un alignement aléatoire

La méthode présentée précédemment va être utilisée en imagerie pour caractériser une répartition hétérogène de l'orientation des CL. Ainsi pour une surface donnée, quatre cartes hyperspectrales, une pour chaque couple de polarisation (ZZ), (ZX), (XZ), (XX), sont mesurées en chaque point grâce à notre montage expérimental. Les pics de la vibration de valence de la liaison triple CN sont intégrés afin d'obtenir I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} . Puis chacune des observables I_{tot} , R , R_1 , R_2 , $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ est ensuite calculée point par point pour déduire des informations sur l'alignement des cristaux liquides. Dans le cas où cet alignement se trouve selon l'axe principal de notre référentiel la fonction de distribution peut être déduite pour des points particuliers pour avoir plus de précision sur le degré d'orientation des molécules.

Dans les phases nématiques, sont parfois présentes des discontinuités ponctuelles dans l'alignement des molécules qui sont facilement détectables à l'aide de la polarimétrie. De Haan *et al.*⁹⁸ mettent en relation les observations entre polariseurs croisés (ou parallèles) de défauts et les schémas de la répartition de l'alignement correspondante (Figure 3-13).

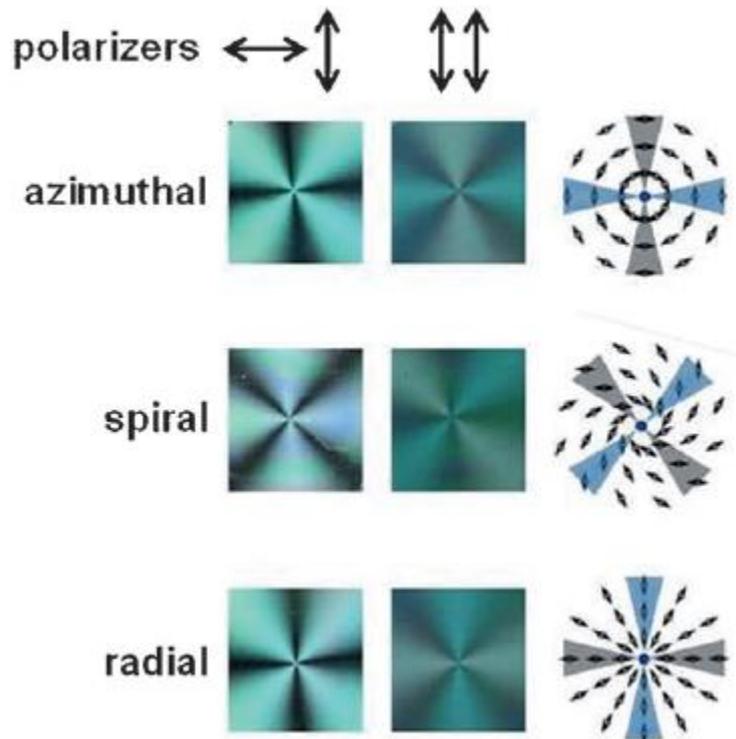


Figure 3-13. Observations entre polariseurs croisés pour différents alignements circulaires : azimuthal, spiral et radial d'après de Haan et al. ⁹⁸

Dans un de nos échantillons la méthode d'observation entre polariseurs croisés est utilisée afin de trouver le même type de défaut (Figure 3-14.a) et une cartographie des intensités Raman polarisées dans le plan (XZ) est faite autour de ce point (Figure 3-14.b à d). Les variations des termes diagonaux I_{ZZ} et I_{XX} sont opposées l'une de l'autre. Les termes croisés I_{ZX} et I_{XZ} sont quant à eux équivalents.

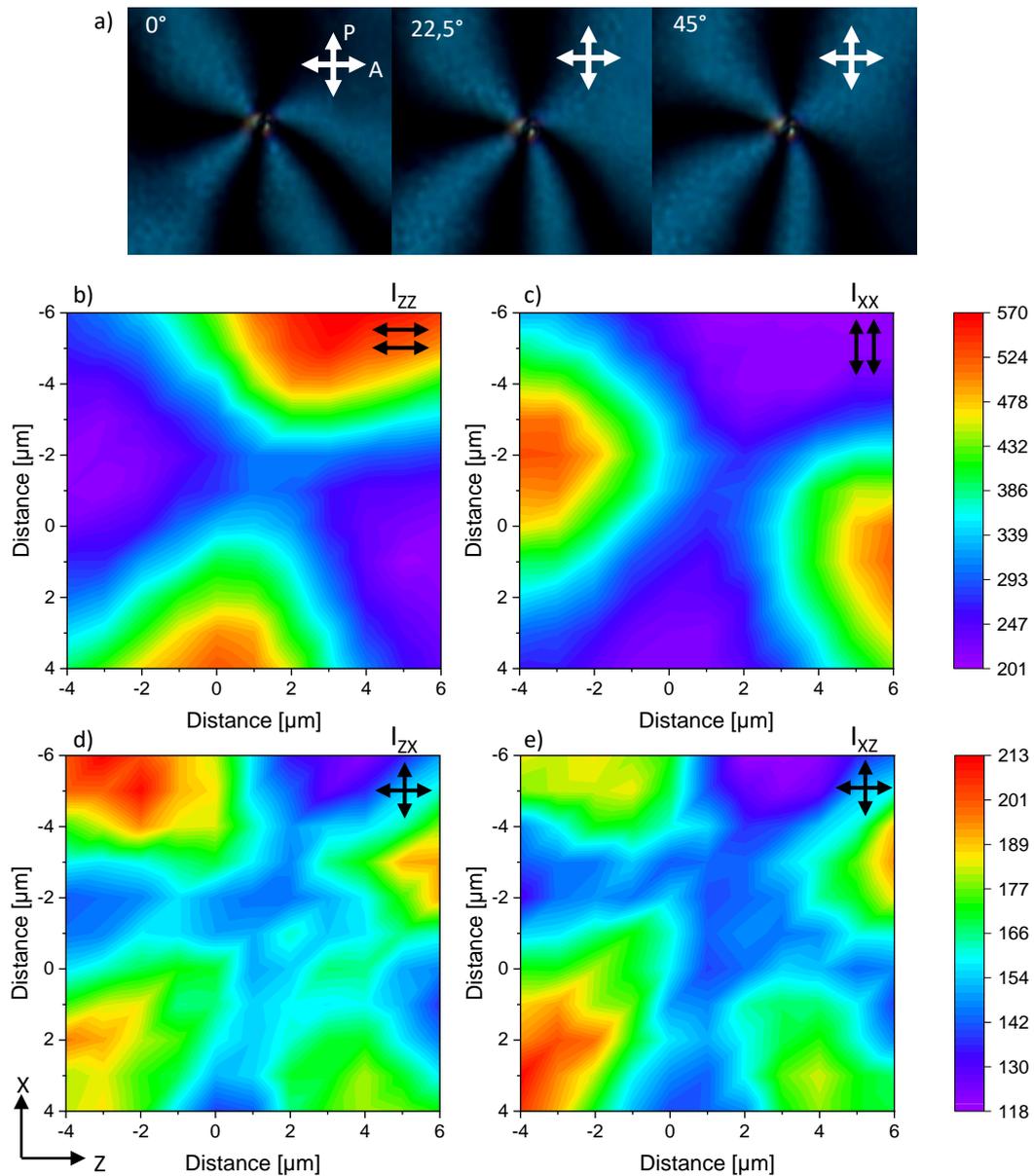


Figure 3-14. Observations entre polariseurs croisés d'une cellule à cristaux liquides nématiques présentant un défaut ponctuel a). Intensités Raman polarisées b) - d)

Le rapport R (Figure 3-15.a) calculé à partir de ces données est supérieur à 1 en haut et en bas, aux points A_1 et A_2 , et inférieur à 1 à gauche et à droite, aux points B_1 et B_2 , ce qui indique respectivement des orientations majoritairement parallèles à Z et à X . Entre ces quatre zones, le rapport passe par des endroits où il vaut 1, aux points C_i et D , ce qui peut témoigner à la fois d'un alignement homéotrope ou d'un alignement planaire à 45° (Figure 3-15.a). Pour départager ces deux possibilités, d'autres grandeurs sont étudiées. Premièrement, il est possible de noter que la somme des intensités I_{tot} (Figure 3-15.b) varie de façon concentrique : elle est d'environ 1040 à l'extérieur, pour les points A_i , B_i et C_i , et diminue en se rapprochant du point D au centre. Sur les Figure 3-15.c et Figure 3-15.d sont représentés respectivement R_1 et R_2 avec des échelles réduites, et entre les lignes blanches se trouve le domaine tel que $R \in [0,9 ; 1,1]$. A l'intérieur de ce

domaine, les valeurs de R_1 et R_2 sont supérieures dans les voisinages des points C_i , et diminuent au centre de la cartographie en se rapprochant de D. Or il a été observé dans le paragraphe 2 que ces paramètres sont plus faibles pour les phases homéotropes (0,25) que pour les phases planaires à 45° (0,8). Donc les observations faites ici concernant I_{tot} , R_1 et R_2 concordent vers la déduction que l'inclinaison est similaire pour tous les points A_i , B_i et C_i , et que le vecteur directeur de l'alignement en ces points possède une composante non négligeable dans le plan. A partir du point A_1 , si l'on tourne dans le sens trigonométrique on observe une réorientation dans le plan de Z vers X du vecteur directeur. En se rapprochant de D, les cristaux liquides se réorientent vers Y, perpendiculairement à ce plan.

Par conséquent, grâce à la méthode de caractérisation par Raman polarisé il est alors possible de conclure que le défaut étudié présente une répartition d'alignement azimutale et se réoriente selon Y au centre, en D.

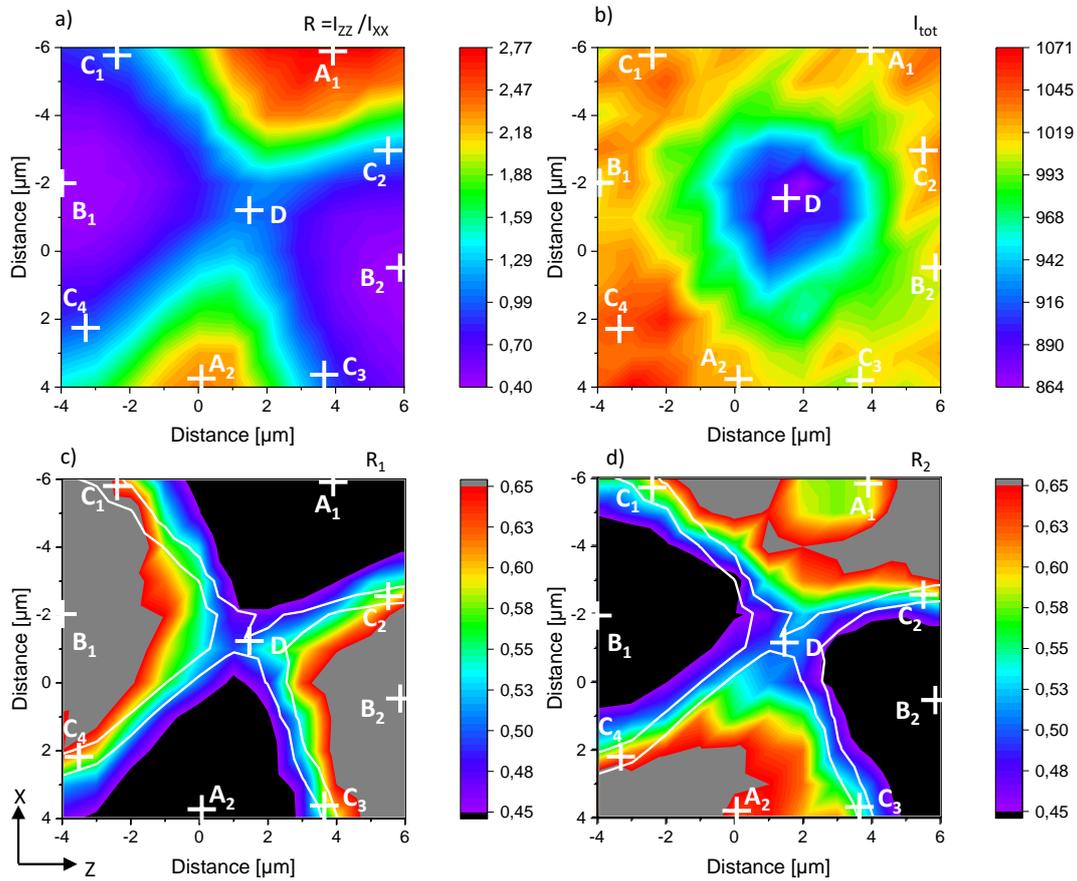


Figure 3-15. Rapport $R = I_{zz}/I_{xx}$, a), somme des intensités I_{tot} b), R_1 c) et R_2 d) calculée à partir des intensités Raman polarisées montrées Figure 3-14 concernant un défaut ponctuel d'une phase nématique

Cependant, il peut être intéressant en se plaçant aux extrema de R, de calculer les polynômes de Legendre ainsi que les fonctions de distributions d'orientation en utilisant les équations (114), (115) et (86). Dans le but que l'axe principal du référentiel soit établi dans la direction de l'orientation préférentielle des molécules celui-ci est placé selon Z pour les maxima de R aux

points A_i ou X pour les minima aux points B_i . Pour les quatre points la répartition des alignements (Figure 3-16.a et Figure 3-16.b) montre des distributions légèrement différentes, même si elles possèdent toutes une forme à 2 lobes dans la direction de l'alignement préférentielle (0 et 180° pour A_i et 90 et 270° pour B_i). En effet les valeurs maximales de ces fonctions sont corrélées au rapport R : en A_1 et en A_2 , R est maximal avec $2,72$ et $2,34$ pour des valeurs de $G_{\max}(\theta)$ de $1,2$ et $0,8$; pour les points B_1 et B_2 , R est minimal avec $0,408$ et $0,412$, pour des valeurs de $G_{\max}(\theta)$ de $0,9$ et $0,8$. Dès lors, plus le ratio entre I_{ZZ} et I_{XX} est éloigné de 1 , plus la distribution d'orientation est piquée et $G_{\max}(\theta)$ est élevée.

En ce qui concerne la fonction de distribution du point D (Figure 3-16.c), elle a plus de similitude avec celle de la cellule planaire lorsque l'alignement est à $\theta = 45^\circ$ par rapport à l'axe Z, qu'avec celle de l'alignement homéotrope, chacune présentée Figure 3-12 dans le paragraphe 2. Ceci peut être dû au fait que l'alignement en ce point n'est pas parfaitement parallèle à Y, mais également à la limite de résolution de nos mesures expérimentales. En effet comme vu dans le chapitre 2, la résolution verticale de notre mesure Raman est supérieure à l'épaisseur de la cellule utilisée ici qui est de $5 \mu\text{m}$. Il n'est donc pas possible de savoir si les ancrages aux deux substrats sont différents. De plus nous avons également une résolution minimale dans le plan horizontal (XZ), l'alignement pourrait être parfaitement homéotrope sur toute l'épaisseur dans un volume trop petit pour être distingué avec cette technique.

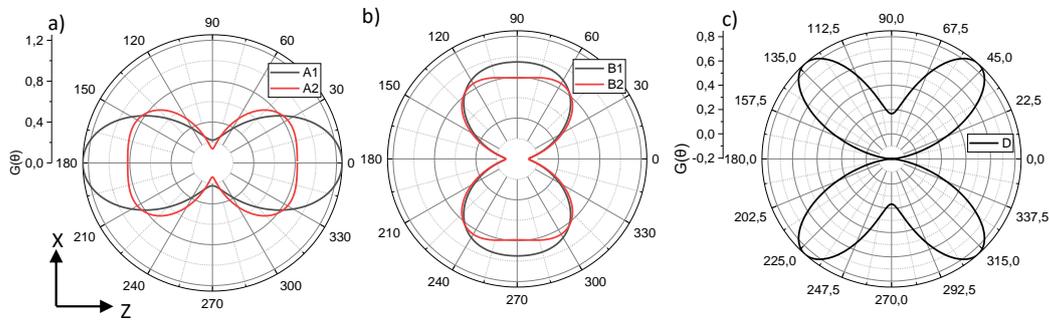


Figure 3-16. Fonctions de distributions pour plusieurs points A_1 et A_2 a), B_1 et B_2 b), avec la même échelle à gauche, et D c), positionnés sur les cartographies en Figure 3-15

En définitive, grâce au travail en imagerie μ -Raman polarisée, il est possible de déterminer la répartition spatiale de la projection sur le plan (XZ) de l'alignement des cristaux liquides au sein d'une cellule grâce aux rapports des intensités Raman polarisées. Le calcul de la somme des intensités permet, pour une même direction de projection, de connaître la variation de l'inclinaison par rapport à ce plan. De plus les fonctions de distribution des points ayant des alignements dans l'axe optique, aide à la compréhension de la variation du degré d'alignement.

La fonction de distribution considérée ici est tronquée car seuls les deux premiers polynômes de Legendre pairs sont accessibles en Raman. Pour aller plus loin et dans le but d'avoir des résultats

plus quantitatifs, il serait intéressant de compléter cette étude par des techniques complémentaires. Or les ordres impairs sont inaccessibles car les molécules utilisées ici ont une polarisabilité du second ordre trop faible pour générer un signal de SHG mesurable. Il faudrait alors envisager de résoudre le problème de façon théorique, en calculant la valeur de paramètre qui engendre le maximum d'entropie ⁹⁴.

5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre est dédié au développement de la caractérisation de l'alignement des cristaux liquides par imagerie μ -Raman.

La molécule utilisée, 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile, possède une liaison triple suivant l'axe long de la molécule et l'hypothèse d'une variation de polarisabilité de ce vibreur unidirectionnelle est vérifiée par la réponse Raman de la phase isotrope. Ceci en fait un marqueur moléculaire orientationnel nous autorisant à replacer les molécules dans le référentiel du laboratoire.

L'étude de deux cellules de références montre que malgré l'écart des mesures expérimentales à la théorie considérant des alignements parfaits, les observables considérées sont sensibles à l'orientation et donnent lieu à la caractérisation de l'axe préférentiel de l'alignement des CL. De plus l'utilisation de rapports entre les intensités permet de s'affranchir de certains paramètres et d'avoir des résultats relativement comparables d'un échantillon à un autre.

Avec l'observation de ces grandeurs, l'alignement peut être placé selon l'axe principal de la géométrie de notre problème. Ensuite il est possible de calculer les polynômes de Legendre moyens $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ pour évaluer une fonction de distribution d'orientation tronquée paire dans le plan perpendiculaire à l'incidence de la mesure. Les caractéristiques telles que la valeur des maxima et la largeur de cette fonction donnent des informations sur le degré de l'alignement.

Finalement l'étude d'un défaut ponctuel montre qu'il est possible de connaître la répartition spatiale d'un alignement hétérogène grâce à cette méthode de caractérisation, ce qui permettra son utilisation dans les chapitres suivants.

Chapitre 4 : Etude de l'alignement des cristaux liquides dans une fibre creuse avec application de tension en vue du développement d'un atténuateur optique variable

1. Modulateurs optiques fibrés intégrant des cristaux liquides

Dans le cadre de la croissance du secteur de la photonique, il y a une recherche importante dans le domaine de la fonctionnalisation des fibres optiques. Le COPL a pu travailler sur plusieurs types de fibres ayant pour application (i) un capteur à fibre optique réparti par diffusion Rayleigh multifonction ⁹⁹, (ii) la rotation de la polarisation par effet Faraday ¹⁰⁰, ou encore (iii) une fibre laser réalisé à l'aide d'un verre dopé à l'erbium ¹⁰¹. D'autre part, les propriétés des cristaux liquides, comme l'indice de réfraction, peuvent être modifiées avec la variation de la température ou l'application d'un champ électrique comme présenté dans le chapitre 1. Différents dispositifs modulables utilisant ce principe ont été étudiés au sein du laboratoire. Il est possible de citer différentes études portant sur des lentilles modulables électriquement avec des électrodes de forme particulières ^{102,103}. D'autre part, il est possible de développer des sources de lumière modulables comme des éclairages intelligents ¹⁰⁴ ou des modules à cristaux liquides générant des motifs lumineux périodiques variables¹⁰⁵.

Plusieurs travaux dans la littérature rassemblent ces deux domaines de recherche, présentant des fibres optiques intégrant des cristaux liquides capables de moduler la lumière transmise par effets thermo-optique ou électro-optique. En 2003 Larsen *et al.* ¹⁰⁶ présente pour la première fois une fibre à bande interdite photonique dont les pores sont remplis de CL. En fonction des mésophases choisis, cholestériques nématiques ou cholestériques smectiques, les auteurs démontrent que le système peut avoir différentes fonctionnalités optiques modulables thermiquement : sélection de la longueur d'onde ou de l'intensité du signal transmis, avec un rapport d'extinction atteignant 60 dB. Du *et al.* ¹⁰⁷ utilisent à leur tour une fibre à cristal photonique intégrant des cristaux liquides nématiques avec une modulation électrique. Dans ce cas-ci, les CL remplissent la structure périodique de la gaine, mais également le cœur creux de la fibre, la transmission est alors faite par réflexion totale interne. Ils démontrent une variation de l'intensité transmise de 30 dB avec l'application du champ électrique. Par la suite, les travaux de Mathews *et al.* ¹⁰⁸ porte sur une étude similaire, mais la fibre à cristal photonique employée possède un cœur plein en verre, les cristaux liquides sont donc restreints dans la structure périodique de la gaine et la transmission se fait par phénomène de bande interdite photonique. Lors de l'application d'une tension par des électrodes externes, la réorientation des molécules de CL brise l'ordre de la gaine et les auteurs de la publication observent une diminution de 40 dB de l'intensité du signal. Récemment,

Rahnama *et al.*¹⁰⁹ présentent un nouveau type de fibre à réseau de Bragg intégrant des cristaux liquides. En effet dans le cas présent, des canaux à cristaux liquides de 50 nm transversaux par rapport à l'axe de la fibre, traversent la gaine et le cœur sur une longueur de 1 mm. Ils démontrent qu'avec la variation de la température ils peuvent contrôler l'intensité, avec un rapport d'extinction de 20 dB sur une bande de 5 nm, et la polarisation du signal. Quant à Lin *et al.*¹¹⁰, le fonctionnement de leur dispositif n'est pas basé sur la structuration périodique de la gaine ou d'un réseau de Bragg, la fibre étant composée de deux trous latéraux jouxtant le cœur dans toute la longueur. Des phénomènes d'interférence entre le mode du cœur et les modes de gaine du canal à CL permettent de sélectionner une longueur d'onde transmise en sortie de la fibre, d'une bande passante fine de 0,08 nm. Un champ électrique transversal périodique est appliqué à la fibre par des électrodes extérieures structurées et l'étude montre une modulation de la longueur d'onde transmise en fonction de la tension appliquée ou de la température, avec un rapport d'extinction de 42 dB.

Dans le projet présent, l'objectif est de développer une fibre multimatériaux intégrant une gaine, un cœur, deux électrodes permettant d'appliquer un champ électrique, et un canal à cristaux liquides entre ces deux électrodes, comme représenté Figure 4-1. Le principe du dispositif est alors basé sur le phénomène d'onde évanescente et pour qu'il soit opérant, il est nécessaire que le canal des CL soit très proche du cœur, de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée. Si l'indice de réfraction effectif des cristaux liquides est inférieur à celui du cœur de la fibre n_c , la lumière est guidée dans le cœur, alors que dans le cas inverse, il y a couplage du signal transmis dans la gaine. Ainsi, en prenant des matériaux avec des caractéristiques tels que n_c est compris entre les indices de réfraction ordinaires n_o et extraordinaire n_e des cristaux liquides, il est possible d'imaginer moduler le type de transmission dans la fibre par effet électro-optique. Ce système permettra de concevoir un atténuateur optique variable (AOV) fibré contrôlant l'intensité ou la polarisation de la lumière transmise par le cœur en modulant l'indice des CL par champ électrique. La différence avec les études citées précédemment étant le fonctionnement basé sur le phénomène de couplage par onde évanescente. De surcroît, l'intégration des électrodes au sein de la fibre devrait permettre d'abaisser la tension nécessaire à la modulation.

Différents aspects sont très importants dans la conception de ce dispositif : (i) la distance cœur-cristaux liquides, (ii) l'intégration des électrodes et (iii) la variation de l'indice optique des CL avec la tension. En effet le comportement de la mésophase avec le champ électrique, notamment l'amplitude de variation de l'indice de réfraction effectif, déterminera l'efficacité du système. Ce troisième point sera alors développé en détail en étudiant la répartition de l'alignement et l'effet de la tension sur cet alignement pour différentes tailles de cavité dans l'intention d'anticiper les phénomènes électro-optiques en jeu. Pour cela, l'alignement des cristaux liquides est étudié dans de simples capillaires monomatériaux à l'aide de la méthode de caractérisation Raman présentée

dans le chapitre précédent. Dans les prochains paragraphes seront alors présentées la préparation des échantillons et l'analyse de l'orientation des molécules d'abord pour l'état initial, puis avec l'application d'un champ électrique transversal.

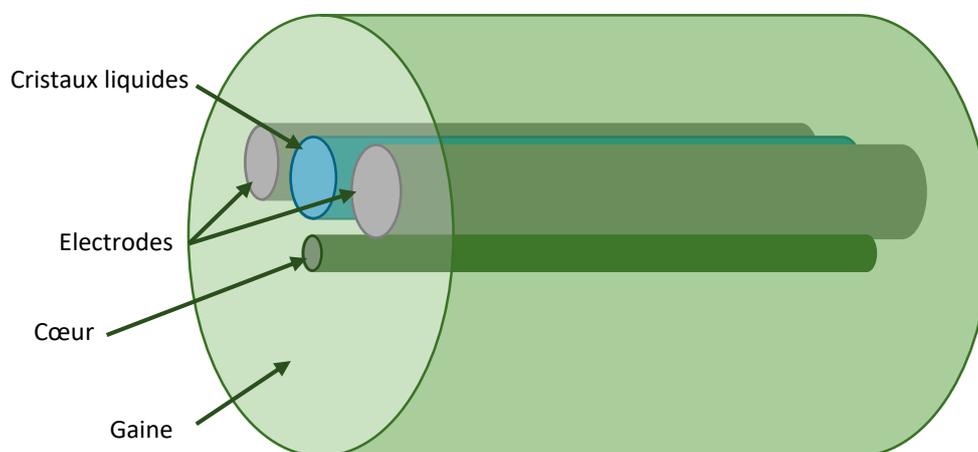


Figure 4-1. Schéma de l'atténuateur optique variable fibré, n'est pas à l'échelle

2. Fabrication des échantillons

La caractérisation de l'alignement au sein des capillaires utilise la microscopie Raman focalisée sur les cristaux liquides. Les fibres choisies pour les études préliminaires sont alors des capillaires rectangulaires possédant des surfaces optiques planes. Deux tailles différentes sont étudiées (Figure 4-2.a et b) : environ de 20 et de 60 μm de cavité intérieure. Ceux-ci sont fabriqués par des collaborateurs à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) par méthode stack-and-draw (Figure 4-2.c), technique expliquée par Strutynski *et al.*¹¹¹, qui comporte trois étapes :

- La première est la sélection et la préparation des matériaux qui consiste à produire des tiges ou lames de verre à section rectangulaire. Pour ce travail un verre sodocalcique commercial a été utilisé.
- Ensuite les différentes pièces sont assemblées pour fabriquer la préforme, de sorte à laisser une cavité rectangulaire, comme montrée Figure 4-2.c. Une consolidation a été faite avec traitement thermique à $T_g + 50^\circ\text{C}$ et l'application d'une pression modérée.
- Finalement l'extrémité de cette préforme est étirée (Figure 4-2.c), utilisant une tour de fibrage conventionnel, à environ $T_g + 150^\circ\text{C}$. L'étirage étant homothétique, les proportions sont conservées.

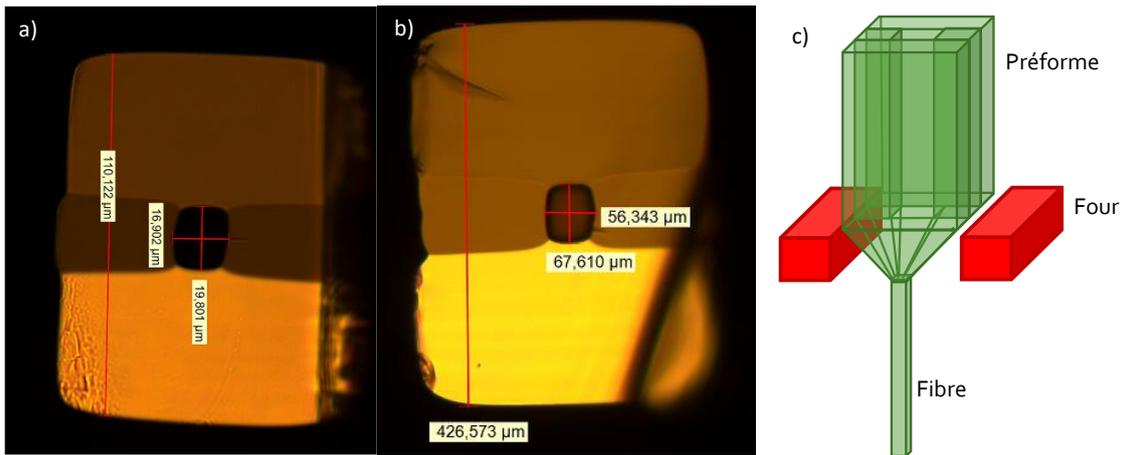


Figure 4-2. Capillaires rectangulaires avec une taille de cavité intérieure de $17\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ a) et $56\mu\text{m} \times 68\mu\text{m}$ b). Représentation schématique de la méthode stack-and-draw de la fabrication des capillaires c).

Les capillaires sont alors remplis par capillarité par des cristaux liquides 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile, représentés en Figure 4-3.

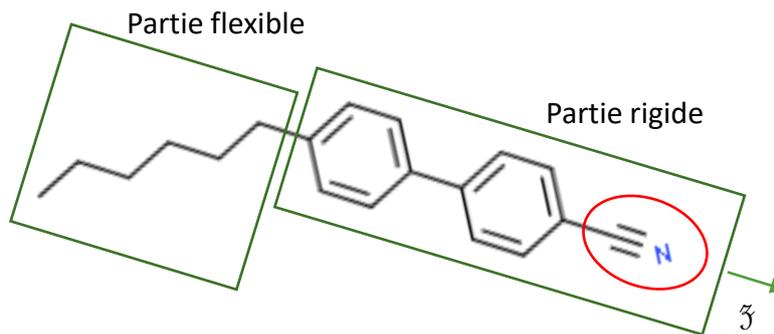


Figure 4-3. Formule chimique du 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile ou 6CB

3. Caractérisation par spectroscopie Raman polarisée de l'orientation des cristaux liquides dans différentes tailles de capillaires

Dans le but d'étudier l'état initial, la méthode de caractérisation Raman présentée dans le chapitre précédent est utilisée. Les capillaires sont positionnés suivant l'axe Z du laboratoire (Figure 4-4). Les réponses Raman sont mesurées avec des lumières incidentes et analysées polarisées successivement selon Z ou X : I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} , I_{XX} . Pour les deux tailles, des spectres Raman sont alors obtenus et le pic correspondant à la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$, à 2226cm^{-1} , est intégré. Pour cette mesure le dispositif présenté dans le chapitre 2 est utilisé avec un objectif de grossissement 100x et d'ouverture numérique de 0,9 et une ouverture du trou confocal de $50\mu\text{m}$. Des cartes hyperspectrales, pour lesquelles chaque point correspond à un spectre, sont effectuées dans le plan

transverse du capillaire (YX), pour ensuite en extraire les intensités voulues et faire du traitement de données point par point.

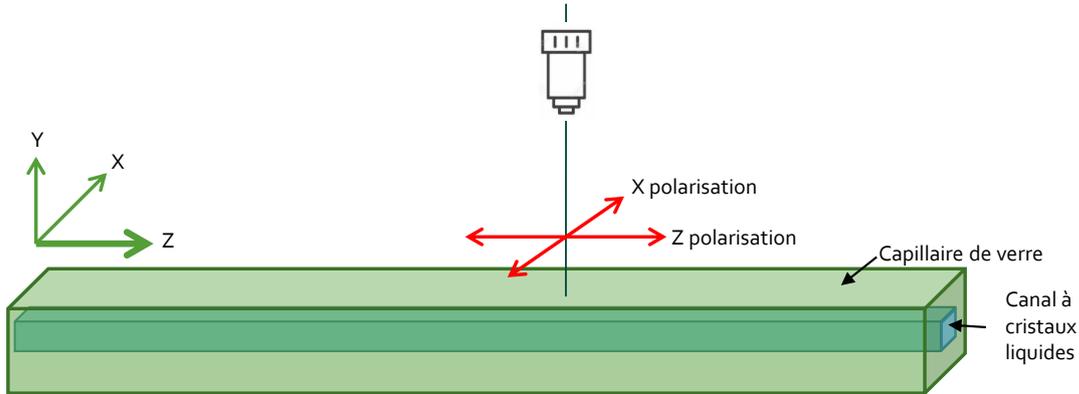


Figure 4-4. Mesure de la réponse Raman des cristaux liquides au sein d'un capillaire

a. Capillaire avec une cavité de 20 μm

i. Analyse des intensités et rapports d'intensités

Pour cette taille de capillaire, l'acquisition des cartographies est faite avec un pas de 2 μm et une taille de 18 μm . Les intensités I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} sont donnés Figure 4-5. Il est possible d'observer que I_{ZZ} est plus intense (environs 900) au centre et minimum (environs 150) sur les côtés. Dans le cas de I_{XX} , c'est l'inverse et celle-ci est plus intense (environs 850) sur les côtés et minimum (environs 300) au centre. Les termes croisés I_{XZ} et I_{ZX} sont similaires et sont plus intenses (environs 350) dans la zone intermédiaire entre le centre et les côtés.

Il est possible d'estimer la résolution horizontale et verticale de la mesure. Pour cela il est nécessaire de connaître l'ouverture numérique réelle, qui est différente de l'ouverture numérique de l'objectif, du fait de l'épaisseur de verre traversée. Grâce à la définition de l'ouverture numérique (ON) et à la loi de Snell-Descartes, il est possible de relier les deux ⁵ :

$$ON = \sin \theta \quad (120)$$

$$n_{\text{air}} * \sin \theta_1 = n_{\text{verre}} * \sin \theta_2 \quad (121)$$

Avec n_{air} et n_{verre} respectivement les indices de réfraction de l'air (= 1) et du verre (= 1,53 pour une longueur d'onde λ de 532nm). Donc :

$$ON_{\text{objectif}} = 1,53 * ON_{\text{réelle}} \quad (122)$$

Ce qui donne :

$$ON_{\text{réelle}} = 0,59 \quad (123)$$

Les résolutions horizontale et verticale, respectivement r_{XZ} et r_Y , sont liées à l'ouverture numérique tel que :

$$r_{XZ} = \frac{1,22 * \lambda}{ON_{réelle}} = 1,1 \mu\text{m} \quad (124)$$

$$r_Y = \frac{4 * \lambda}{(ON_{réelle})^2} = 6,1 \mu\text{m} \quad (125)$$

Le point de mesure peut alors être représenté comme un cylindre avec un axe de symétrie selon Y, de diamètre et de longueur respectivement d'environ 1 et 6 μm . Les résultats montrent en effet que les zones intenses sont plus larges selon Y que selon X, malgré la symétrie de la cavité intérieure des capillaires. Les directions Y et X ne sont donc pas tout à fait équivalentes lors des mesures.

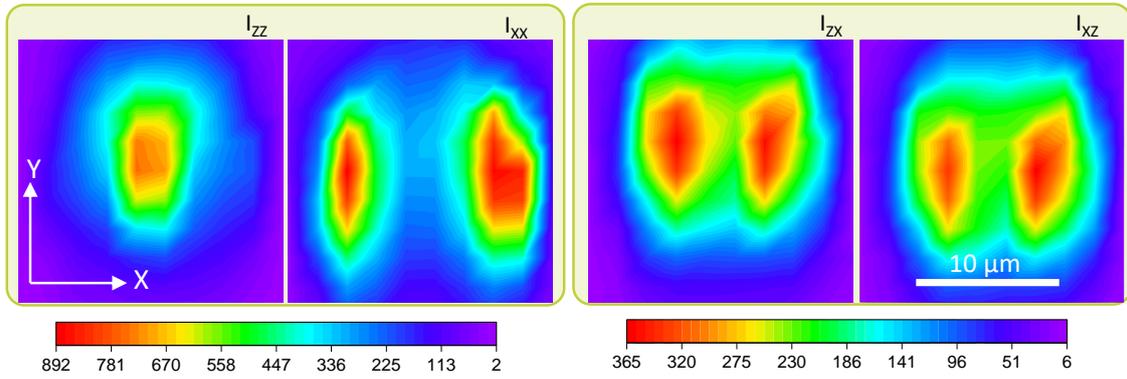


Figure 4-5. Intensités I_{zz} , I_{zx} , I_{xz} , I_{xx} mesurées pour un capillaire de 20 μm

A partir de ces intensités, le rapport R, l'intensité totale et les rapports de dépolarisation R_1 et R_2 peuvent être calculés avec les mêmes formules qu'utilisées dans le chapitre 3 :

$$R = \frac{I_{ZZ}}{I_{XX}} \quad (126)$$

$$I_{tot} = I_{ZZ} + I_{ZX} + I_{XZ} + I_{XX} \quad (127)$$

$$R_1 = \frac{I_{ZX}}{I_{ZZ}} \quad (128)$$

$$R_2 = \frac{I_{XZ}}{I_{XX}} \quad (129)$$

Les résultats sont présentés Figure 4-6:

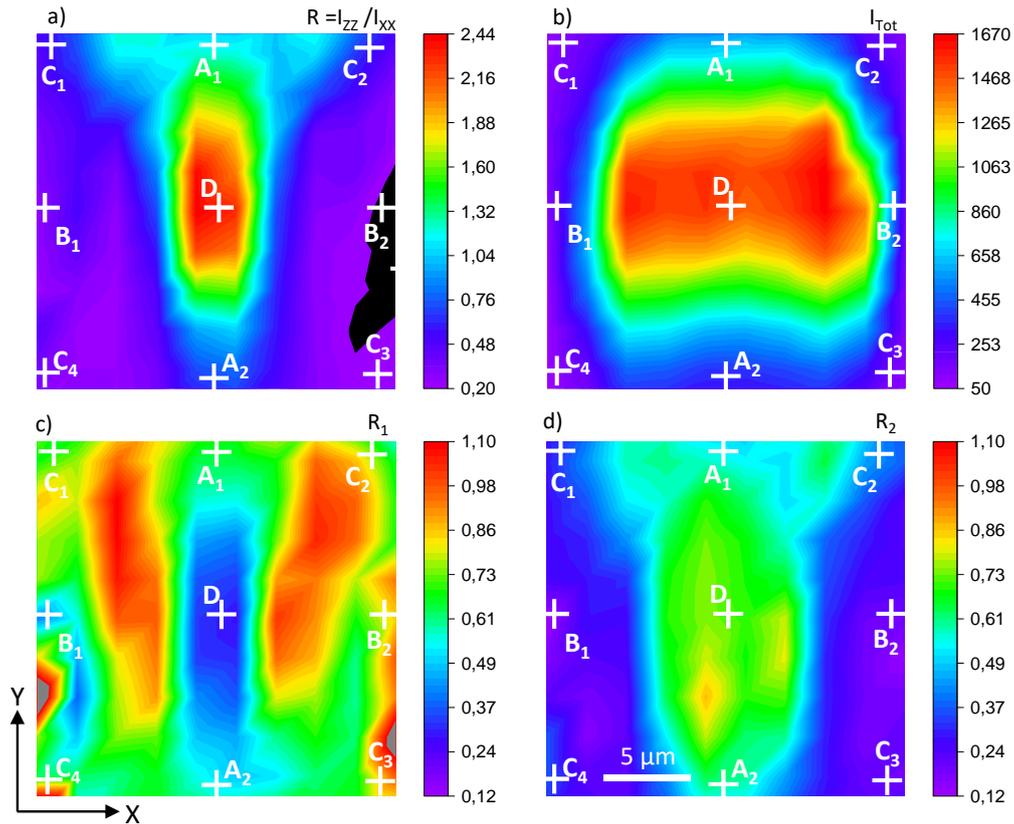


Figure 4-6. Rapport $R = I_{zz}/I_{xx}$ a), intensité totale $I_{tot} = I_{zz} + I_{zx} + I_{xz} + I_{xx}$ b) et rapports de dépolarisation $R_1 = I_{zx}/I_{zz}$ c) et $R_2 = I_{xz}/I_{xx}$ d) calculés à partir des intensités mesurées présentées Figure 4-5 pour le capillaire de $20 \mu\text{m}$

Premièrement les cartographies sont, comme attendu, globalement symétriques par rapport à la ligne verticale [A1 ; A2]. D'après la Figure 4-6.a, R est maximal au centre en D (2,44), minimal sur les côtés B₁ et B₂ (0,2) et passe par 1 entre les deux. Les valeurs de R s'approchent de 1 aux points A₁ et A₂. Quant à l'intensité totale I_{tot} (Figure 4-6.b), elle est constante sur une distance de 15 μm sur la ligne B₁ à B₂, qui se trouve à la moitié de l'épaisseur, et elle diminue lorsqu'on monte ou descend, de D vers A₁ ou A₂. Les évolutions du rapport de dépolarisation R₁ sont quelque peu moins aisées à décrire, du fait que celui-ci soit faible au centre en D (0,3), et passe par un maximum en se déplaçant vers B₁ ou B₂ avec des valeurs supérieures à 1, puis diminue de nouveau. En ce qui concerne R₂, celui-ci est d'environ 0,7 au centre en D, deux maxima à 0,85 sont présents de part et d'autre du centre, puis diminue en se rapprochant des points B_i, jusqu'à 0,12.

Les résultats sont analysés plus en détail le long de l'axe [B₁ ; B₂] et l'extraction de profils de ces grandeurs sont présentés Figure 4-7.a. Dans le chapitre 3 il a été démontré que I_{tot} est constante si l'alignement varie dans le plan grâce à l'étude de la rotation de l'alignement depuis l'axe Z vers l'axe X d'une cellule de référence planaire. De plus, les rapports R, R₁ et R₂ dans ce cas évoluent tel que rappelé dans la Figure 4-7.b. Il faut remarquer que les conditions d'acquisition pour la

cellule planaire dans le chapitre 3 et pour les capillaires étudiés ici n'étant pas les mêmes, nous comparons les variations et non les valeurs entre les figures Figure 4-7.a et Figure 4-7.b.

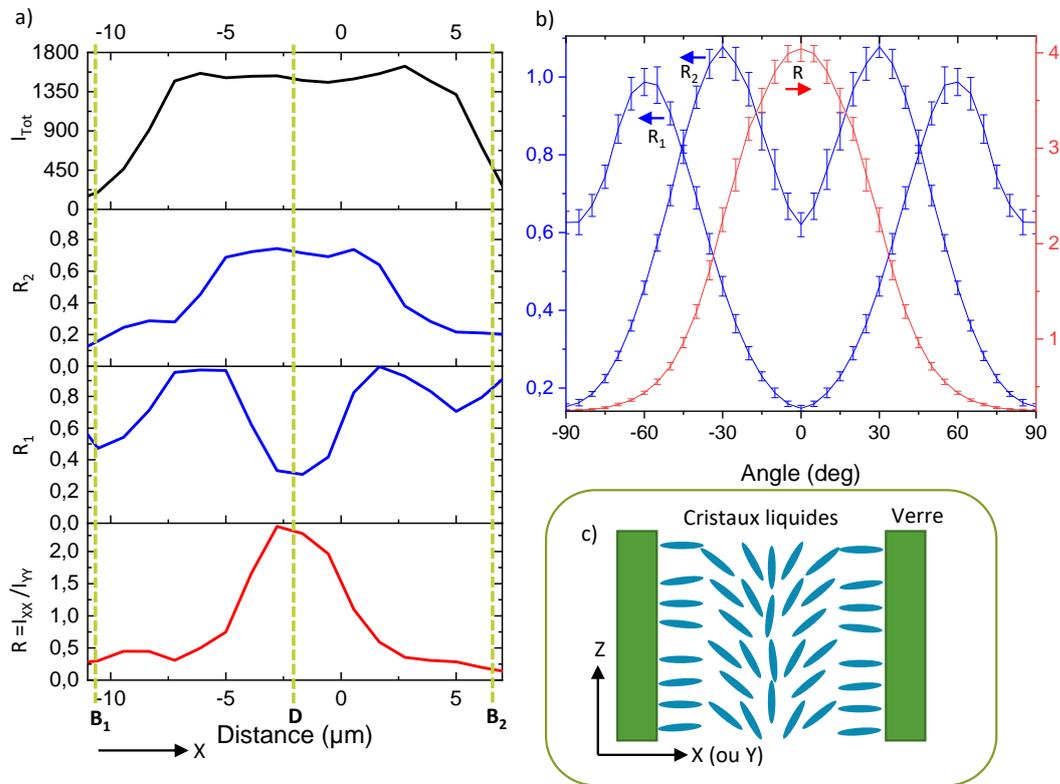


Figure 4-7. a) Profils des grandeurs cartographiées présentés Figure 4-6 le long d'une ligne traversant les points B_1 , D et B_2 , b) rapports calculés lors du chapitre précédent dans le cadre de la rotation d'une cellule de référence planaire en fonction de l'angle et c) distribution de l'alignement des cristaux liquides au sein du capillaire

En observant donc les variations des différents profils Figure 4-7.a, en partant de B_1 et en se dirigeant vers D , R est plutôt constant de -11 à -7,5 μm, puis augmente jusqu'à un maximum en D . R_1 augmente, puis atteint un maximum et diminue de nouveau pour atteindre son minimum en D . R_2 est minimum en B_1 , augmente pour atteindre un plateau à 5 μm. I_{tot} augmente pour atteindre un plateau à partir de 7,5 μm. La longueur de ce plateau est réduite car le volume de mesure sonde en partie le verre au bord de la cavité. Puis tous les profils évoluent symétriquement de D à B_2 .

Il est alors possible de déduire grâce aux observations faites et aux comparaisons avec les données du chapitre 3 que l'alignement des cristaux liquides en B_1 et B_2 est selon X , et que les molécules se réorientent dans le plan en direction de Z en D .

L'analyse des résultats se poursuit sur l'axe vertical [A_1 ; A_2]. En effet, en observant les cartographies Figure 4-6, il est possible de voir que R varie de 2,44 à 1 en partant du centre D vers les bords A_1 et A_2 . De plus, en considérant le même parcours, l'intensité totale I_{tot} diminue, indiquant une variation de l'inclinaison par rapport à l'horizontale. Ceci concorde avec le principe de symétrie qui veut que la direction [A_1 ; A_2] soit équivalente à la direction [B_1 ; B_2] : de Z vers

A1 ou A2 il y a une réorientation de Z vers Y. Ainsi l'alignement dans le capillaire de 20 μm est perpendiculaire aux interfaces aux bords de la cavité et se réoriente progressivement pour être selon Z au centre, comme schématisé Figure 4-7.c.

Maintenant que des déductions ont été faites sur les directions préférentielles de l'alignement des CL, il est possible de s'intéresser au degré d'alignement en fonction de la position dans la cavité.

ii. Quantification du degré d'alignement

Il est tout d'abord possible d'étudier le degré d'alignement en comparant les rapports d'intensité. En effet, en considérant les valeurs de R aux points B₁ et D, ce rapport vaut respectivement 0,2 et 2,4. Or l'inverse de 0,2 est 5, ce qui est supérieur à 2,44. De plus, dans le cas de la cellule de référence Figure 4-7.b, R₁ et R₂ atteignent les mêmes valeurs d'extrema alors que ce n'est pas le cas dans le capillaire Figure 4-7.a. Ces différents points peuvent témoigner d'un moins bon d'alignement au centre qu'à l'ancrage à l'interface avec le verre.

Néanmoins, il est possible de remarquer que sur les bords des cavités parallèles à l'axe Y, de C₁ à C₄ ou de C₂ à C₃, les molécules sont parallèles à X et il y a peu de variation de l'alignement. Alors que suivant la ligne [A₁ ; A₂], l'alignement est parallèle à Y sur les bords et parallèle à Z au centre. D'autre part, le fait que la résolution verticale est plus importante que la résolution horizontale, l'analyse de la variation de l'alignement selon Y est donc moins fine que selon X. Il est donc difficile de conclure si l'alignement en D est :

- Parallèle à Z avec un degré d'alignement important mais que la résolution de la mesure n'est pas assez fine
- Parallèle à Z avec un degré d'alignement moins important
- Différent de Z, symétrique autour de D avec un point de discontinuité au centre

Cette problématique se rapproche de celle soulevée dans le chapitre 3.4 lors de l'analyse de la répartition spatiale de l'alignement autour d'un défaut typique d'une phase nématique.

Dans le but d'étudier le degré de l'alignement de CL dans les capillaires de façon plus quantitative, les polynômes de Legendre et la fonction de distribution abordés dans le chapitre 3 peuvent être calculés. Par conséquent, $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ sont calculés pour trois points (B₁, D et B₂) à partir des formules du chapitre 3.3.a :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3R_1R_2 - 4R_1 + 3R_2}{+12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2} \quad (130)$$

$$\langle P_4 \rangle = \frac{3(-6R_1R_2 + R_1 + R_2)}{12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2} \quad (131)$$

Ces points sont choisis car l'axe optique de l'alignement local du matériau est confondu avec l'une des polarisations de la mesure. Dans le but de faire correspondre cet axe optique avec l'axe

principal de référence des calculs, ce dernier est pris selon Z ou X respectivement pour le point central D et les points B_i. Les résultats sont donnés Tableau 4-1.

Tableau 4-1. Polynômes de Legendre pour des points particuliers des cartographies

	<P2>	<P4>
B1	0,33	0,25
D	0,27	0,013
B2	0,53	0,30

Le Tableau 4-1 montre alors des moyennes expérimentales des paramètres positives pour tous les points. Les conditions sont donc réunies pour calculer la fonction de distribution :

$$G(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} * \langle P_n(\cos\theta) \rangle_{\text{exp}} * P_n(\cos\theta) \quad (132)$$

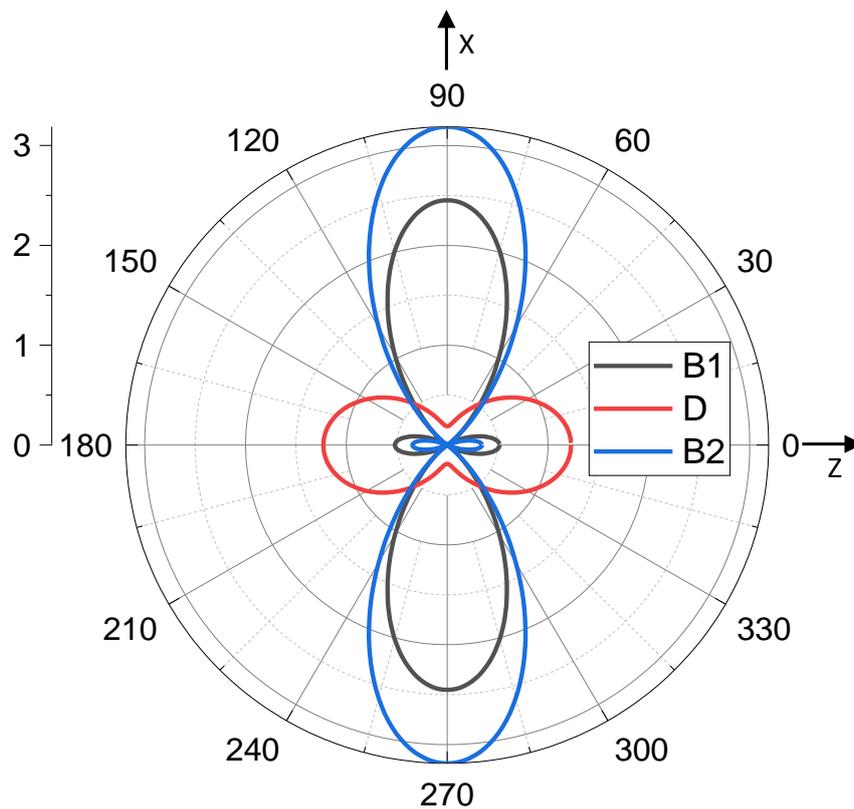


Figure 4-8. Fonction de distribution d'orientation de points particuliers des cartographies

La Figure 4-8 présente les fonctions de distribution pour les trois points B₁, B₂ et D pour tous les angles de 0 à 360°. Dans le cas des points proches des bords B₁ et B₂ les fonctions G(θ) possèdent 4 lobes suivant 0, 90, 180 et 270°, dont les deux selon X sont plus intenses (avec des valeurs de

3 ou 2,5) que ceux en direction de Z (autour de 0,5). En ce qui concerne le point central D, la fonction de distribution présente 2 lobes suivant 0 et 180°, atteignant 1,25. Par conséquent, comme vu dans le chapitre 3, il y a corrélation entre l'écart de R à 1 et la valeur du maximum de la fonction de distribution.

En conclusion, l'alignement présent dans la cavité du capillaire est de forme « radiale », c'est-à-dire perpendiculaire aux parois aux bords de la cavité, puis les molécules se réorientent progressivement dans la direction Z comme Figure 4-7.c. Le degré d'alignement est sûrement moins prononcé dans le centre du capillaire, ce qui est difficile à attester, du fait de la limite de la résolution de la mesure.

b. Capillaire avec une cavité de 60 μm

i. Intensités et rapports d'intensités

La même caractérisation est faite avec des capillaires de 60 μm . Les cartes hyperspectrales font alors 48 μm de côté, avec un pas de mesure de 4 μm . Les intensités Raman polarisées I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} sont mesurées et les résultats sont présentés Figure 4-9.

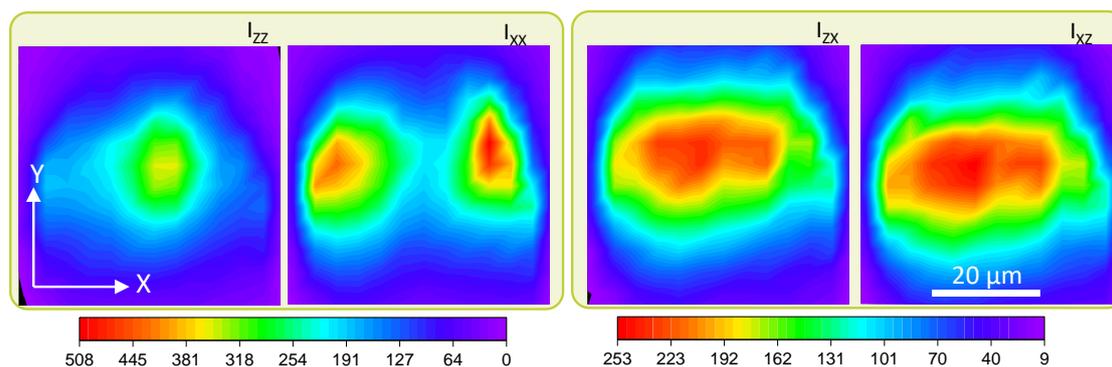


Figure 4-9. Intensités I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} , I_{XX} mesurées pour un capillaire de 20 μm

Avant tout, il est possible de remarquer que les cartographies semblent avoir le même type de variation malgré le fait qu'elles soient moins symétriques que pour la précédente taille de capillaire. Les maxima des intensités I_{XX} et I_{ZZ} sont respectivement sur les côtés, d'environ 500 et au centre, d'environ 360. Les termes croisés sont similaires et présentent une large zone plus intense au centre, ayant pour valeur aux alentours de 250.

Ensuite les grandeurs R , R_1 , R_2 et I_{tot} sont calculées à partir des données précédentes Figure 4-10.

En première observation, R présente la même forme que pour la fibre de 20 μm (Figure 4-10.a) : le maximum au centre en D atteint 1,66, alors que les minima sur les côtés vers B_1 et B_2 sont de 0,35. En se rapprochant des bords en haut et en bas, aux points A_1 et A_2 , les valeurs de R avoisinent 1. L'intensité totale I_{tot} ici a également la même forme que précédemment, avec un plateau autour de 1050, et diminue en se déplaçant vers le haut ou vers le bas. En ce qui concerne R_1 , la forme

est similaire mais, les zones sont moins nettes, le minimum au centre est d'environ 0,6 et le maximum entre D et B_i est de 1,2. R_2 a un seul maximum entre D et A_1 , du même ordre de grandeur que celui de R_1 , et des minima entre D et B_i , environ 0,3.

Dans le but d'appréhender le degré d'alignement, nous nous intéresserons plus en détail aux valeurs de R et à la fonction de distribution de l'orientation dans le prochain paragraphe.

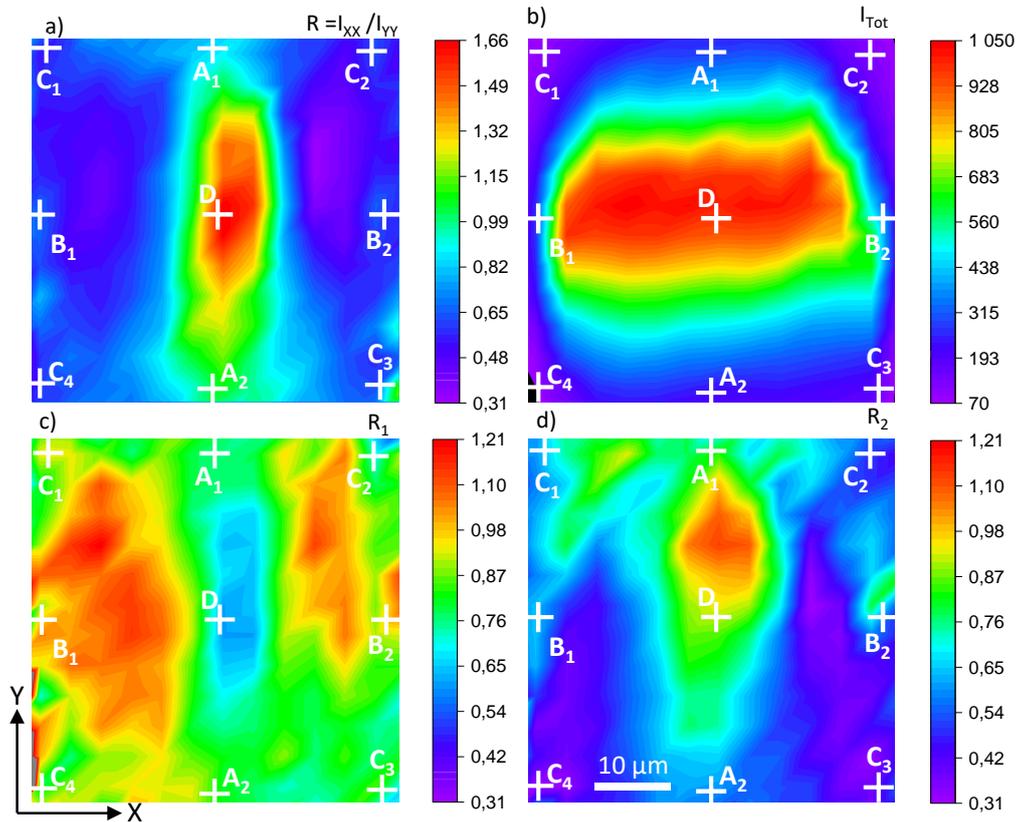


Figure 4-10. Rapport R a), intensité totale b) et rapports de dépolarisation R_1 c) et R_2 d) calculés à partir des intensités mesurées présentées Figure 4-9 pour le capillaire de 60 μm

ii. Quantification du degré d'alignement

Les valeurs de R aux points D et B_i sont respectivement de 1,66 et 0,35, l'inverse de 0,35 équivalant à 2,87. Le degré d'alignement étant, comme pour le plus petit capillaire, meilleur sur les bords qu'au centre. Il est également nécessaire de considérer cette conclusion avec recul, du fait de la résolution.

Ensuite, les polynômes de Legendre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, et la fonction de distribution sont calculés pour trois points (B_1 , D et B_2) à partir des formules (114), (115) et (86). Dans le but de faire correspondre l'axe optique du matériau avec l'axe principal de référence des calculs, celui est pris selon Z ou X respectivement pour le point central D et les points B_i . Les résultats sont donnés Tableau 4-2 et Figure 4-11.

Tableau 4-2. Polynômes de Legendre pour des points particuliers des cartographies

	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$
B_1	0,13	-0,39
D	0,15	-0,39
B_2	0,09	-0,43

Bien que les moyennes expérimentales des $\langle P_2 \rangle$ (Tableau 4-2) soient positives, celles des $\langle P_4 \rangle$ sont négatives. Or il a été montré dans le chapitre 3 que de telles valeurs n'engendrent pas des fonctions de distribution d'orientation représentatives du réel alignement des molécules. Sur la Figure 4-11 les fonctions de distribution présentées ont en effet des formes similaires pour les trois points : 4 lobes en dehors de Z et X. Selon chapitre 3 les angles pour lesquels les fonctions sont maximales ne sont pas représentatifs d'un angle préférentiel réel.

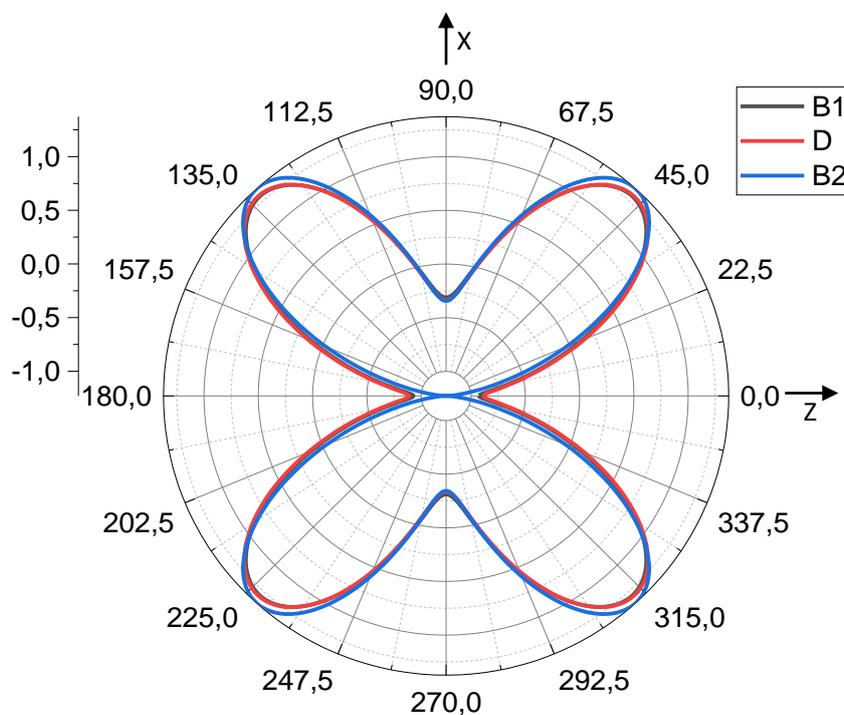


Figure 4-11. Fonction de distribution d'orientation de points particuliers des cartographies

En somme, l'étude de l'alignement des molécules de CL dans deux tailles de capillaires nous a permis de conclure que la répartition de l'alignement est radiale dans les différents cas considérés : c'est-à-dire perpendiculaire aux parois aux bords de la cavité, puis les molécules se réorientent progressivement dans la direction Z comme schématisé Figure 4-7.c. Néanmoins, lorsque le capillaire est plus grand, les alignements aux interfaces ainsi qu'au centre sont moins « piqués ». En effet il est connu, que lorsque que le rapport surface/volume diminue, ce qui revient

à l'augmentation de la taille de la cavité, l'effet de confinement est moins fort, et le degré d'alignement est moins élevé, également aux interfaces ^{112,113}.

Dans les deux cas l'orientation des molécules est non uniforme à travers les cavités, et les paragraphes suivant s'intéresseront aux effets de l'application de la tension sur l'alignement en fonction de la taille du capillaire.

4. Effet de la tension sur l'orientation des cristaux liquides

Grâce à un dispositif comportant des électrodes, une tension est appliquée aux capillaires, ce qui permet d'étudier la modification de l'alignement des cristaux liquides avec la variation d'un champ électrique transversal (Figure 4-12). Les électrodes sont reliées à une alimentation haute tension délivrant un champ électrique alternatif d'une fréquence de 1 kHz. La direction du champ appliqué est alors perpendiculaire à l'axe du capillaire.

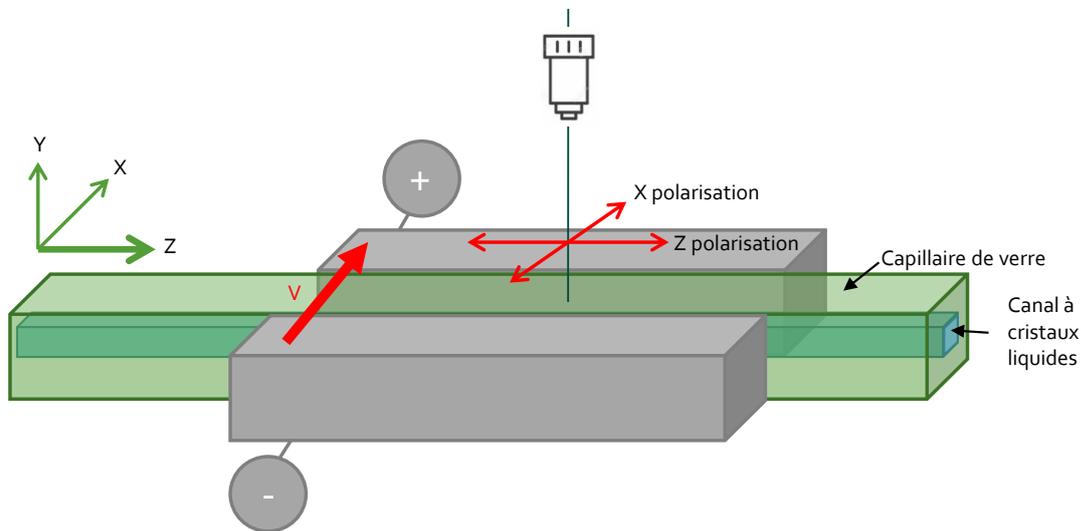


Figure 4-12. Système d'application de la tension aux capillaires

a. Effet de la tension pour un capillaire de 20 μm

Les intensités I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} sont alors mesurées en faisant varier la tension de 0 à 400 V tous les 25 V. Les cartographies transversales dans le plan (XY) sont faites avec les mêmes caractéristiques de taille que l'analyse précédente, c'est-à-dire avec 18 μm de côté et un pas de mesure de 2 μm .

i. Variation des intensités

Les résultats sont donnés Figure 4-13. Nous avons également mesuré les intensités croisées I_{ZX} et I_{XZ} , mais moins pertinentes pour l'analyse et l'interprétation des résultats, elles ne sont pas présentées.

Il est possible d'observer, concernant les variations de I_{ZZ} , une légère réduction de la largeur de la zone plus intense au centre dès l'application de 25 V. La diminution de l'intensité dans la zone

centrale est alors progressive jusqu'à la tension de 250 V à partir de laquelle il y a saturation des effets.

Dans le cas de la réponse I_{XX} , les zones plus intenses, sur les bords s'élargissent légèrement dès 25 V, puis progressivement jusqu'à 250 V. La valeur maximale augmente d'ailleurs de 900 à 1050. Ensuite, il y a une saturation pour les tensions plus importantes.

Les tendances de variations de I_{ZZ} et I_{XX} sont facilement explicables par l'alignement initial et la géométrie du système d'application de la tension. En effet le champ électrique appliqué selon X, perpendiculairement à l'alignement au centre du capillaire, et les cristaux liquides, qui possèdent une anisotropie diélectrique positive, ont tendance à se réorienter dans cette direction. Dans le but d'estimer plus finement l'effet du champ électrique sur les cristaux liquides, nous voulons estimer la tension qui s'applique aux cristaux liquides à partir de la tension totale imposée par les électrodes.

Pour permettre l'estimation de la tension appliquée aux cristaux liquides, il est possible d'utiliser la formule suivante ¹¹⁴ en faisant l'approximation qu'il n'y a pas d'air entre les deux électrodes, et que les matériaux auxquels s'applique la tension sont seulement le verre et les cristaux liquides :

$$V_{CL} = \frac{V}{1 + \frac{\epsilon_{CL}d_{verre}}{\epsilon_{verre}d_{CL}}} \quad (133)$$

Avec V la tension totale appliquée au système, ϵ_{CL} et ϵ_{verre} , les constantes diélectriques des cristaux liquides et du verre et d_{CL} et d_{verre} , les épaisseurs des cristaux liquides et du verre. La constante diélectrique des cristaux liquides est très anisotrope, et peut s'écrire dans le référentiel moléculaire (xyz) avec z selon l'axe long de la molécule (Figure 3-1) :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (134)$$

A température ambiante, $\epsilon_{\parallel} = 16$ et $\epsilon_{\perp} = 6$ ¹¹⁵. Or, l'alignement n'est pas uniforme dans toute l'épaisseur de cristaux liquides, il est donc impossible d'attribuer une valeur unique dans l'état présent de ce matériau. Néanmoins, pour une approximation du calcul, la constante diélectrique est prise égale à la moyenne $\bar{\epsilon} = 1/3 (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}) = 9,3$. Dans le cas du verre sodo-calcique, sa constante diélectrique vaut 7,3 ¹¹⁶.

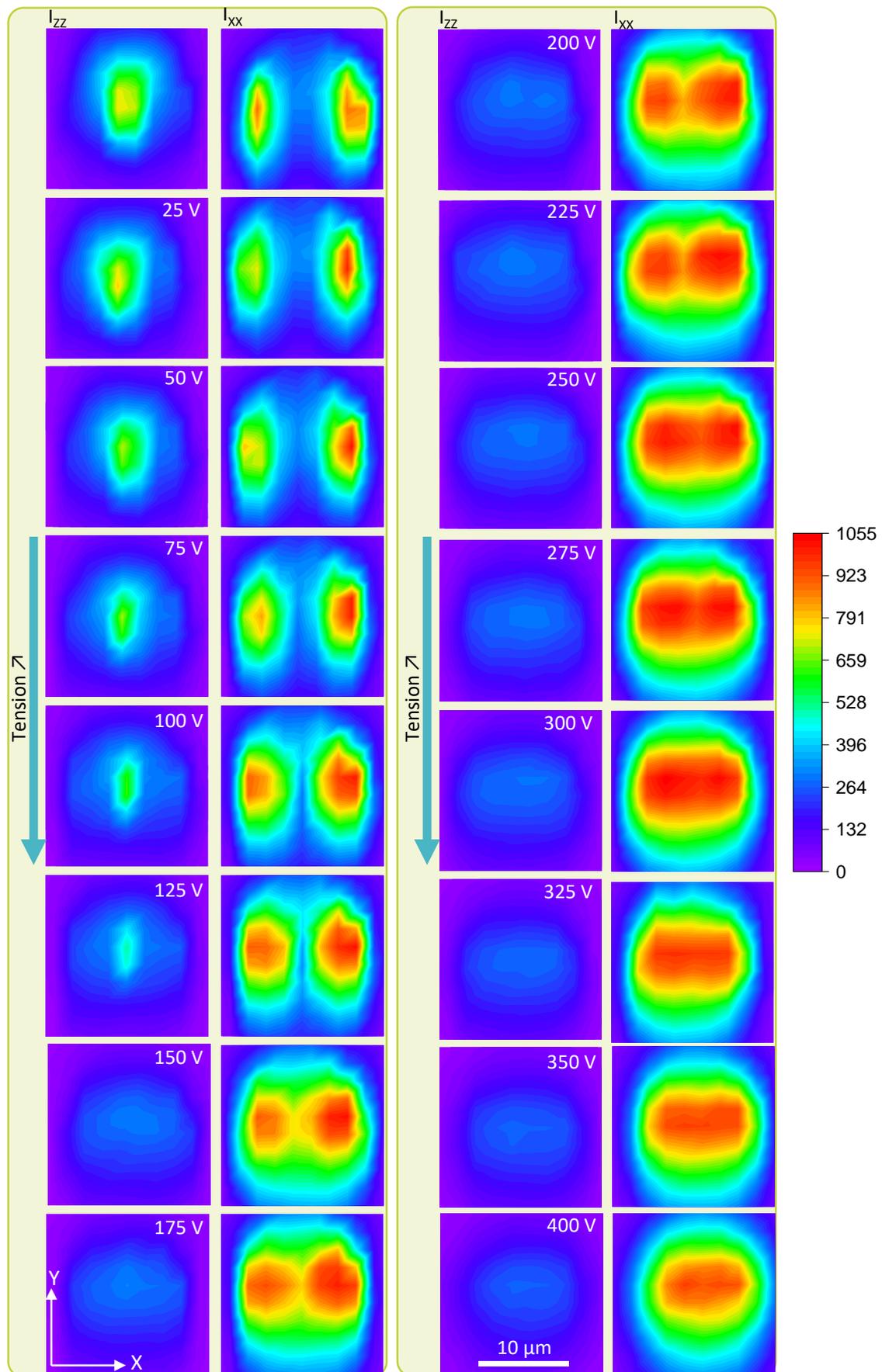


Figure 4-13. . I_{zz} et I_{xx} lors de d'application de la tension selon X à un capillaire rectangulaire de $20\ \mu\text{m}$ de côtés

C'est au centre de la fibre que sont observées les variations d'alignement les plus importantes, ainsi, l'évolution au point central des quatre termes de l'intensité Raman ainsi que l'intensité totale I_{tot} en fonction à la fois de V et V_{CL} sont présentées Figure 4-14.

Il est alors possible de remarquer que I_{ZZ} est plus élevé que I_{XX} pour les faibles tensions, mais les deux courbes se croisent entre $V = 125$ et $150V$. De plus les termes croisés I_{ZX} et I_{XZ} valent environ 200, augmentent jusqu'à 300 pour les tensions totales entre 125 et 175 V, puis diminuent de nouveau pour des valeurs d'environ 200. Quant à l'intensité totale, sa valeur est de 1400 pour les faibles tensions, puis augmente légèrement jusqu'à 1650 à partir de $V = 150V$. Au-delà de 300 V, celle-ci diminue progressivement jusqu'à 1400.

Pour avoir une évolution plus quantitative, les rapports R , R_1 et R_2 sont calculés à partir des données des intensités mesurées.

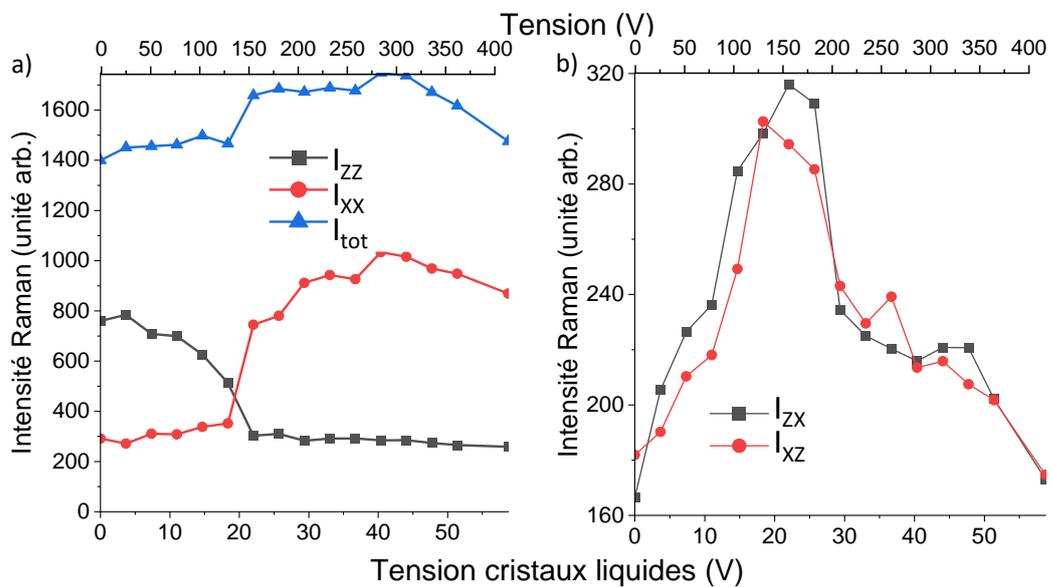


Figure 4-14. Variations des intensités au centre du capillaire de 20 μm en fonction de la tension totale appliquée (axe abscisses en haut) et de la tension estimée appliquée aux cristaux liquides (axe abscisses en bas) : I_{ZZ} , I_{XX} , I_{tot} a) et I_{ZX} et I_{XZ} b)

ii. Quantification du degré d'alignement

L'évolution du rapport R (Figure 4-15.a) au centre de la fibre montre qu'il est d'environ 2,8 sans tension appliquée. Puis diminue progressivement jusqu'à $V = 125V$ pour une valeur de 1,5. A 150 V la variation est plus importante et R passe en dessous de 1, pour une valeur de 0,4. Jusqu'à 400V il diminue légèrement pour atteindre un plateau de 0,3. En ce qui concerne les variations de R_1 et R_2 , ceux-ci augmentent respectivement jusqu'à une tension appliquée de 150V et 125V, pour ensuite diminuer. En comparant avec la Figure 4-15.b, ces différentes variations dues à l'application de la tension au centre du capillaire sont similaires à une variation en angle de Z vers X d'une cellule à alignement planaire. Par ailleurs, il est possible de noter que l'inverse de la

valeur de R pour les hautes tensions, 0,3, est 3,33, ce qui est supérieur à la valeur initiale, 2,8. Il y a ainsi un meilleur alignement en direction de X à partir de $V = 275V$, qu'en Z sans tension.

En considérant l'estimation de la tension appliquée aux CL, le champ a un effet sur les cristaux liquides centraux à partir de $V_{CL} = 7 V$, mais la majeure partie de la réorientation se produit entre 18 et 22 V. Ensuite, les molécules sont principalement suivant X , c'est-à-dire parallèles à la direction du champ électrique. La valeur de constante diélectrique globale des CL doit donc s'éloigner de la moyenne pour se rapprocher de $\epsilon_{||} = 16$, ce qui a pour effet, d'après l'équation (114) de diminuer la proportion de champ s'appliquant aux CL. Cette estimation est donc surement supérieure à la valeur réelle de tension subie par les molécules de CL. Néanmoins celle-ci est moins cruciale pour la compréhension des phénomènes en jeu, car la variation de l'alignement des cristaux liquides pour les tensions les plus élevée est limitée, du fait que les évolutions des ratios R , R_1 et R_2 aient atteint des plateaux et que les molécules soient parallèles au champ électrique.

Dans le but de visualiser les variations du rapports R dans toute la section de la fibre, la Figure 4-16 présente des cartographies pour trois tensions : $V = 0, 125$ et $150V$. Ainsi, avec l'application de la tension, le rapport R s'uniformise pour des valeurs entre 0,2 et 0,3, ce qui suggère un alignement des CL suivant X dans toute la cavité de la fibre.

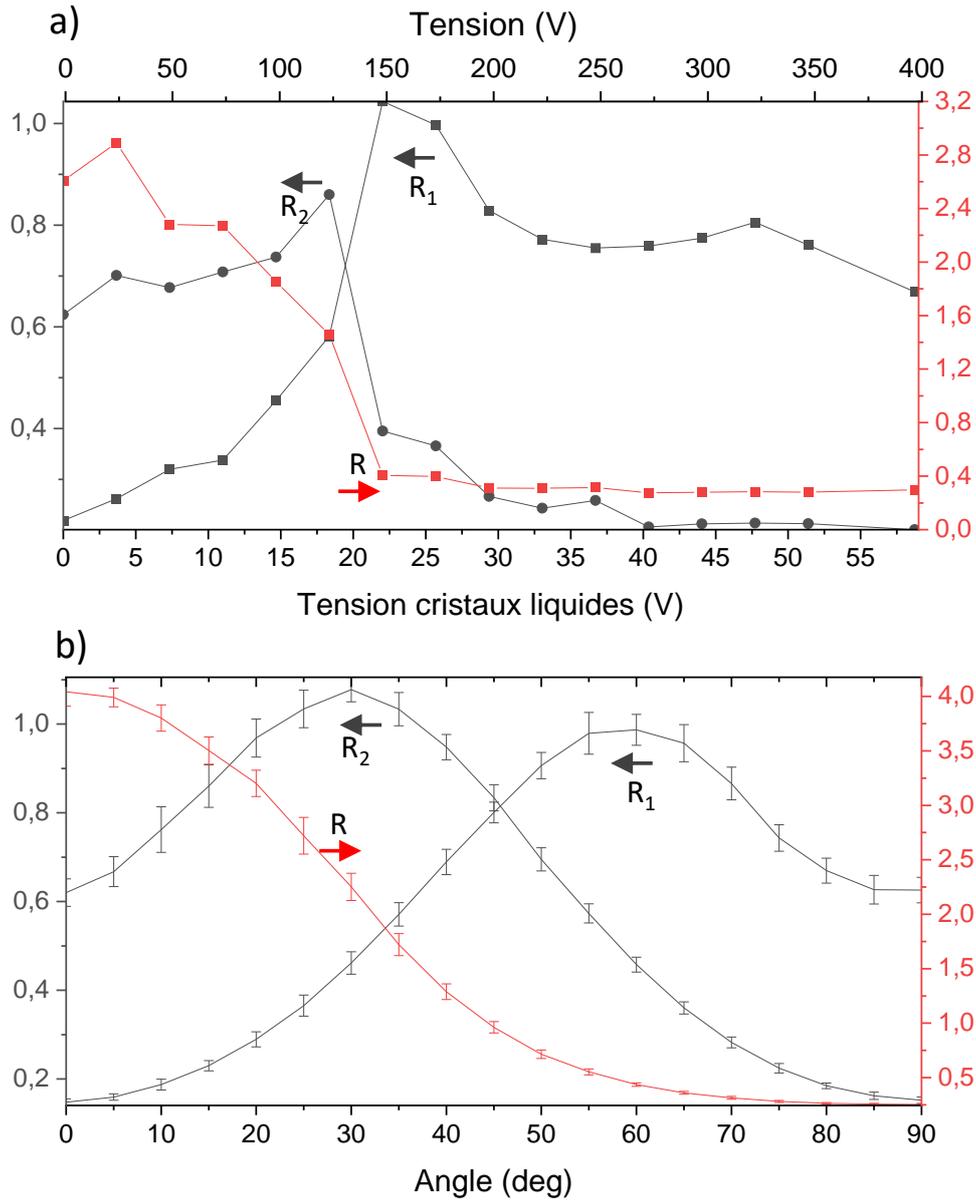


Figure 4-15. a) Variations des rapports R , R_1 et R_2 au centre du capillaire de $20\ \mu\text{m}$ en fonction de la tension totale appliquée (axe abscisses en haut) et de la tension estimée appliquée aux cristaux liquides (axe abscisses en bas) et b) rapports calculés lors du chapitre précédent dans le cadre de la rotation d'une cellule de référence planaire en fonction de l'angle

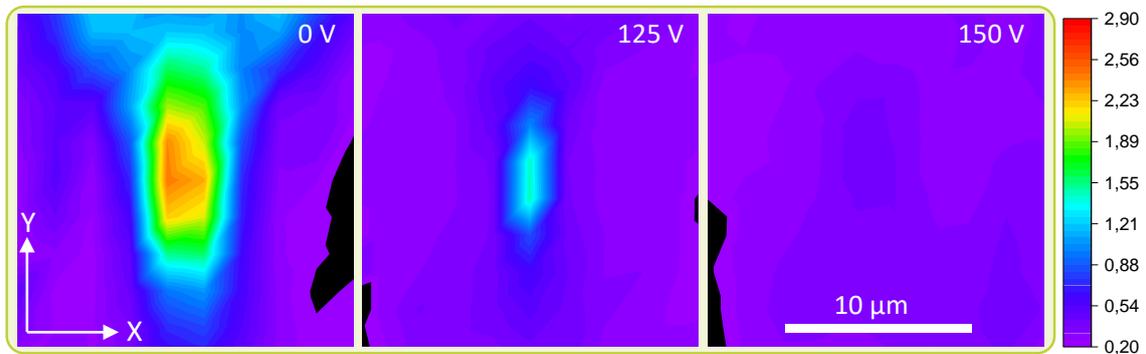


Figure 4-16. Rapport $R = I_{zz}/I_{xx}$ pour un capillaire de $20\ \mu\text{m}$ pour différentes valeurs de tension

b. Effet de la tension pour un capillaire de 60 μm

La même procédure est appliquée à une fibre de 60 μm . Les intensités I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} sont alors mesurées en faisant varier la tension de 0 à 500 V tous les 50 V. Les cartographies transversales dans le plan (XY) sont faites avec les mêmes caractéristiques de taille que le paragraphe 3.b, c'est-à-dire avec 48 μm de côté, et avec un pas de mesure de 4 μm .

i. Variation des intensités

Les résultats sont présentés concernant les termes diagonaux I_{ZZ} et I_{XX} Figure 4-17. Nous avons également mesuré les intensités croisées I_{ZX} et I_{XZ} mais elles ne sont pas présentées.

L'intensité I_{ZZ} observe une légère réduction de la zone plus intense au centre dès 100 V. Ensuite, avec l'augmentation de la tension, la diminution de la valeur maximale de la cartographie est progressive jusqu'à 400 V, pour atteindre un plateau. En ce qui concerne I_{XX} , les zones plus intenses, sur les bords s'élargissent et la valeur maximale de la cartographie augmente dès 100 V. Jusqu'à 400 V la variation progressive garde la même tendance, atteignant des valeurs maximales de 650 à 400 V. Ensuite les évolutions sont faibles jusqu'à 500 V.

Comme dans le cas du plus fin capillaire, la direction du champ appliqué est perpendiculaire à l'axe du capillaire. Les effets sont donc similaires et les cristaux liquides au centre de la fibre ont tendance à se réorienter dans la direction du champ appliqué dû à une anisotropie diélectrique positive. La tension s'appliquant aux CL est également estimée, en utilisant l'équation (114) et les mêmes valeurs de constantes diélectriques ($\epsilon_{\text{CL}} = 9,3$ et $\epsilon_{\text{verre}} = 7,3$). En revanche les épaisseurs d_{verre} et d_{CL} valent respectivement 361 μm et 65 μm .

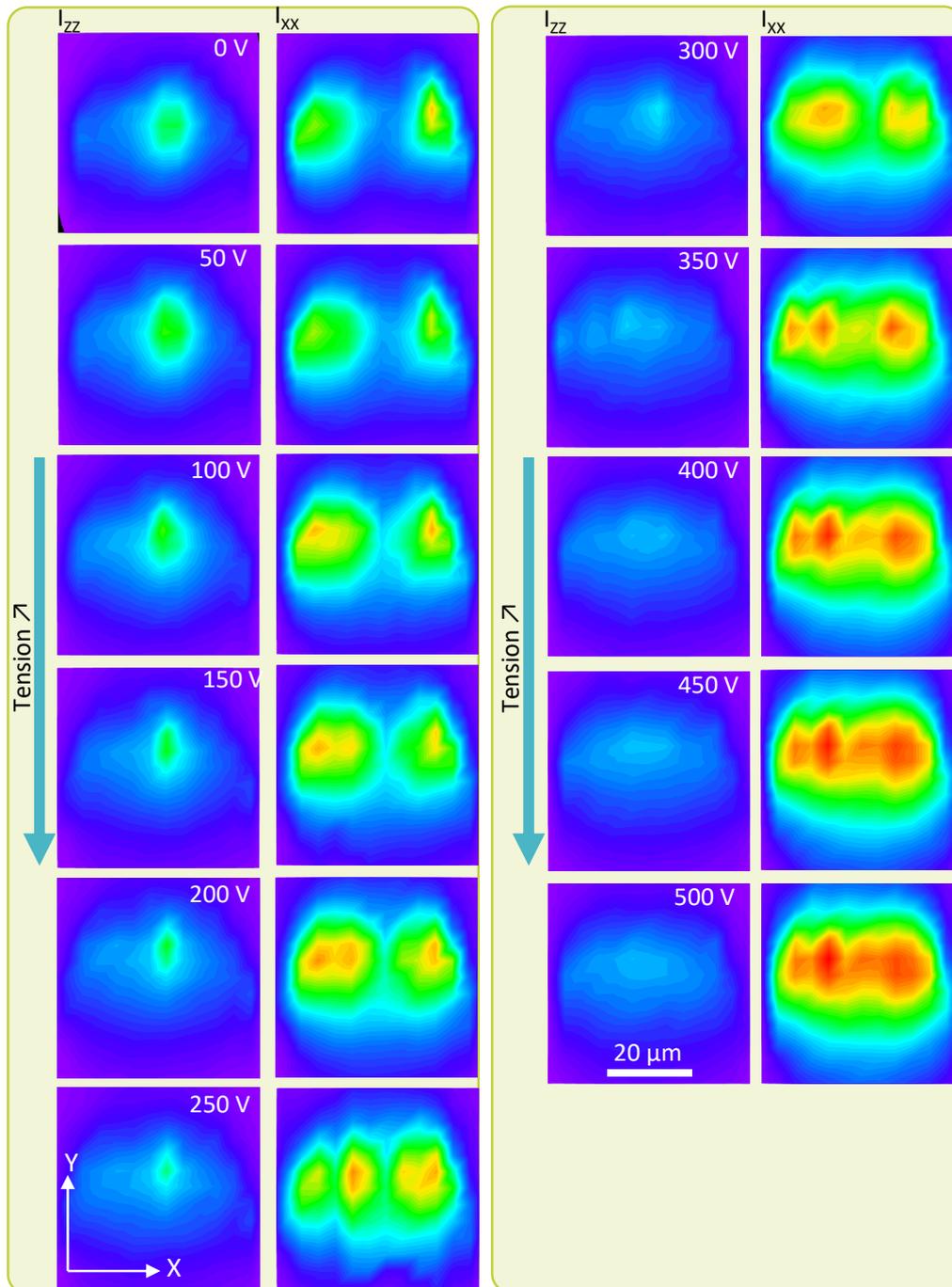


Figure 4-17. I_{zz} et I_{xx} lors de l'application de la tension selon X à un capillaire rectangulaire de $60 \mu\text{m}$ de côtés

L'évolution au point central des quatre termes de l'intensité Raman ainsi que l'intensité totale I_{tot} en fonction à la fois de la tension totale appliquée et de la tension l'estimation de la tension qui s'applique aux cristaux liquides est présentée Figure 4-18. Il est possible de remarquer que I_{zz} est plus élevée que I_{xx} au début, mais les deux courbes se croisent à $V = 250 \text{ V}$. Les termes croisés I_{zx} et I_{xz} valent environs 200 sans application de tension, augmentent jusqu'à 300, puis diminuent de nouveau pour des valeurs autour de 200. Quant à l'intensité totale I_{tot} , elle vaut 1000 pour $V = 0 \text{ V}$, puis augmente légèrement jusqu'à 1200 à 100 V , pour être constante pour des tensions plus élevées.

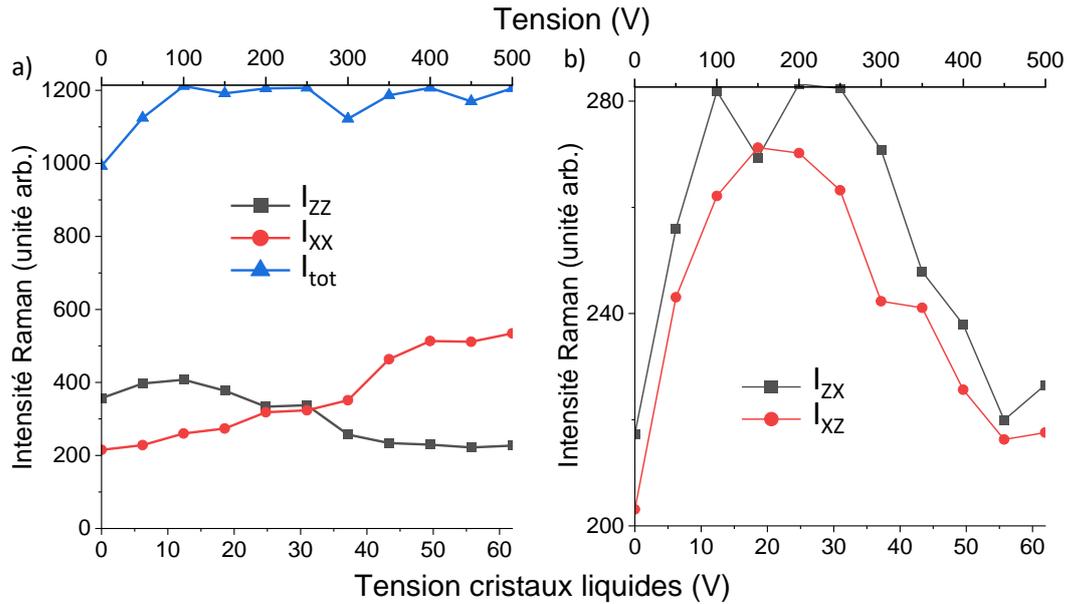


Figure 4-18. Variation des intensités au centre du capillaire de 60 μm en fonction de la tension totale appliquée (axe abscisses en haut) et de la tension estimée appliquée aux cristaux liquides (axe abscisses en bas) : I_{ZZ} , I_{XX} , I_{tot} a) et I_{ZX} et I_{XZ} b)

Les rapports R , R_1 et R_2 sont calculés à partir de ces intensités.

ii. Quantification du degré d'alignement

L'évolution du rapport R (Figure 4-19) au centre de la fibre est d'environ 1,8 sans tension appliquée, puis diminue progressivement jusqu'à 0,5 pour $V = 400$ V. En ce qui concerne les variations des rapports de dépolarisation, R_1 augmente jusqu'à $V = 300$ V, puis est constant pour une valeur de 1. R_2 est constant jusqu'à $V = 150$, puis diminue. Les valeurs maximales de ces deux rapports sont proches.

En comparant ces tendances avec la Figure 4-15.b, les variations avec l'application de tension au centre du capillaire de R sont similaires à une variation en angle de Z vers X d'une cellule à alignement planaire. En ce qui concerne R_1 et R_2 , les évolutions sont moins ressemblantes, ne présentant pas de net maximum comme pour la rotation d'une cellule planaire à 30° et 60° de l'axe Z .

Par ailleurs, l'inverse de la valeur de R pour le centre de la fibre pour $V = 400$ V est égal à 2, ce qui est supérieur à la valeur de R pour une tension nulle, 1,8. Donc, comme pour le capillaire de $20 \mu\text{m}$, il y a un meilleur alignement en direction de X avec tension, qu'en Z sans tension.

Dans le cas présent les CL se réorientent alors graduellement de Z vers X pour une variation de tension appliquée aux CL estimée de 0 à 50 V.

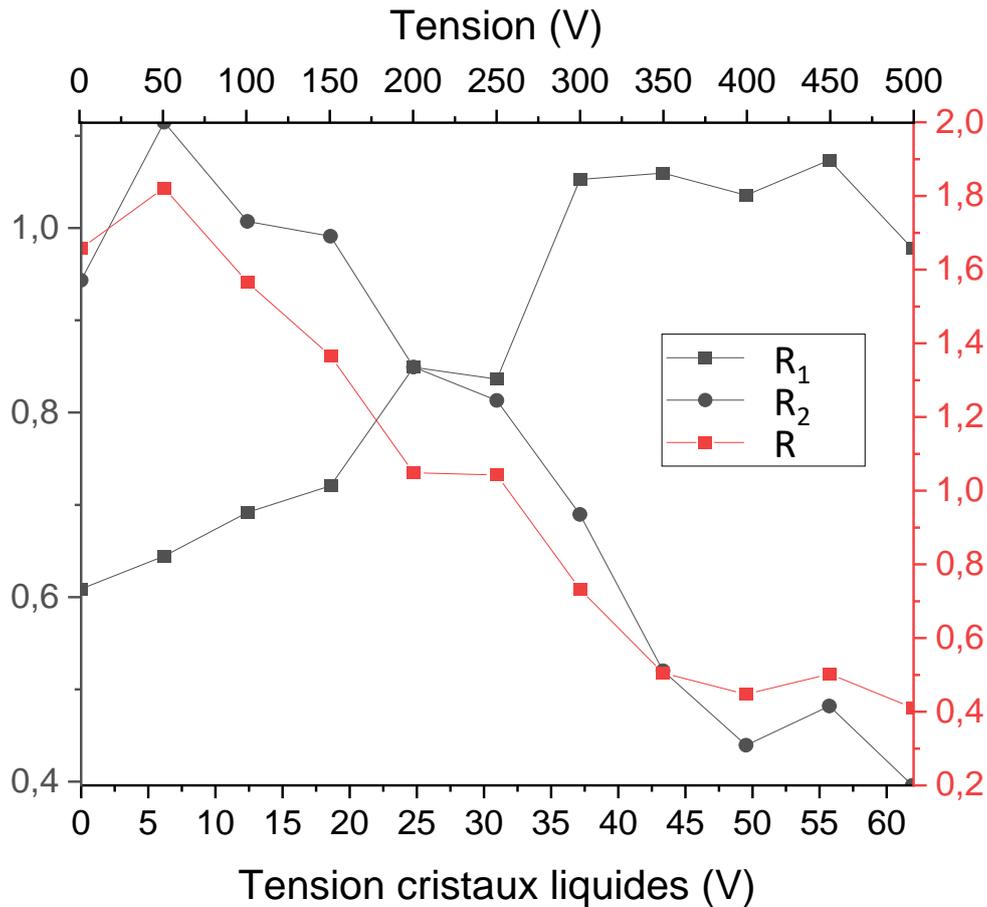


Figure 4-19. Variation des rapports R , R_1 et R_2 au centre du capillaire de $60 \mu\text{m}$ en fonction de la tension totale appliquée (axe abscisses en haut) et de la tension estimée appliquée aux cristaux liquides (axe abscisses en bas)

Dans le but de visualiser les variations du rapport R dans toute la section de la fibre, la Figure 4-20 présente des cartographies pour trois tensions : $V = 0, 200$ et 400V . Ainsi, avec l'application de la tension, le rapport R s'uniformise pour des valeurs entre $0,2$ et $0,3$, ce qui suggère un alignement des CL suivant X dans toute la cavité de la fibre.

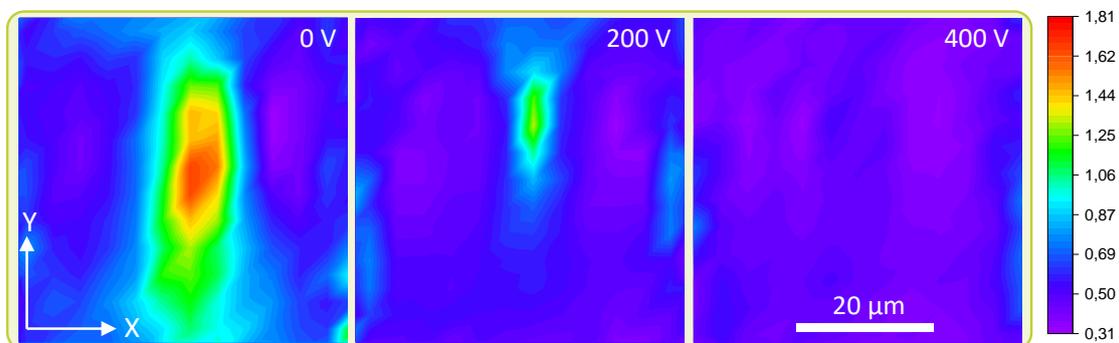


Figure 4-20. Rapport $R = I_{zz}/I_{xx}$ pour un capillaire de $60 \mu\text{m}$ pour différentes valeurs de tension

L'application d'une tension à des capillaires de 20 et 60 μm a pour effet de réorienter les cristaux liquides dans l'axe du champ électrique. Le paragraphe suivant se focalisera sur la comparaison entre ces deux tailles du degré d'alignement et des tensions critiques.

5. Discussion

Dans cette partie les deux tailles étudiées seront comparées en considérant premièrement l'amplitude des variations d'orientation maximales dues au champ électrique, puis les valeurs de tension nécessaires à cette réorientation. Finalement, nous replacerons les résultats et déductions présentés dans le cadre d'un AOV fibré.

a. Amplitudes des variations d'orientation

Premièrement, en comparant les évolutions pour les deux tailles de capillaires présentés dans les suites de cartographies Figure 4-13 et Figure 4-17, il est possible d'observer que les variations des intensités sont similaires pour des tensions différentes. Néanmoins, les variations sont moins homogènes pour la cavité la plus large.

La Figure 4-21 compare le rapport R au centre des cavités pour les deux tailles de capillaire en fonction de l'estimation de la tension appliquée aux cristaux liquides calculée dans les paragraphes précédents. Ainsi, pour le capillaire de 20 μm , R prend des valeurs plus extrêmes à la fois pour l'état initial, mais également avec application de la tension que pour une cavité de 60 μm . Les alignements à faibles et hautes tensions sont donc davantage piqués si la taille du capillaire diminue. Les évolutions sont plus graduelles si la taille augmente.

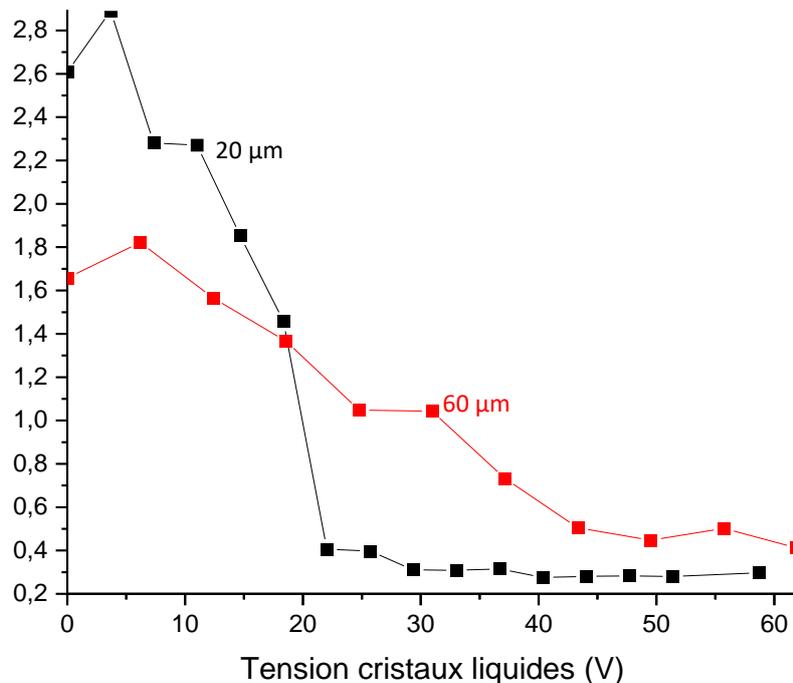


Figure 4-21. Comparaison des rapports entre les deux tailles de capillaires en fonction de l'estimation de la tension appliquée aux cristaux liquides

b. Valeurs des tensions efficaces

Comme expliqué dans le chapitre 1, dans le cas d'un alignement initial homogène d'une cellule 2D, le champ électrique seuil en dessous duquel l'effet sur les cristaux liquides est négligeable s'écrit :

$$E_F = \frac{\pi}{d} \left(\frac{4\pi K_{ii}}{|\Delta\epsilon|} \right)^{1/2} \quad (135)$$

d étant l'épaisseur de la cellule et K_{ii} un coefficient élastique dépendant du directeur initial. La tension seuil en résultant, $U_F = dE_F$, ne dépend donc pas de l'épaisseur.

Or, dans notre cas, l'alignement n'est pas homogène dans toute la cavité de notre fibre, les cristaux liquides aux interfaces étant perpendiculaires aux parois, le problème est en trois dimensions avec la formation d'un « défaut » au centre du capillaire. Cette organisation spécifique implique que les dynamiques observées dans les capillaires ici ne correspondent pas au modèle de tension de seuil classique. En effet, la répartition non-homogène à l'équilibre des molécules doit induire une contribution des termes liés à l'anisotropie diélectrique et à la déformation élastique plus complexe qu'il faudrait prendre en compte pour une modélisation plus complète. De plus, le changement de la taille entraînant un changement d'organisation à l'équilibre, un modèle plus complexe intégrant cette donnée initiale expliquerait l'influence de la taille sur la différence concernant les deux régimes de réponse à la tension.

Deuxièmement, l'épaisseur de molécules orientées selon X aux parois peut varier en fonction de la taille de la cavité. La constante diélectrique étant très anisotrope, cela doit avoir pour conséquence une tension effective de réorientation de l'alignement différente (équation (133)). Ainsi, considérer une constante diélectrique moyenne pour l'estimation de la tension effective est une hypothèse importante, et les résultats sont à prendre avec précaution lors de la comparaison des deux tailles de capillaires.

Néanmoins nous pensons que nos estimations se rapprochent de la réalité et peuvent nous aider à comprendre la différence des effets dans les deux tailles de capillaires. En comparant la valeur de la tension appliquée aux CL pour laquelle les courbes croisent la valeur $R = 1$, les résultats sont respectivement de 20 et 25 V pour les capillaires de 20 et 60 μm . Dans ce cas, la réorientation pour le plus petit capillaire advient pour une tension plus faible.

c. Dans le cadre d'un AOV

Au terme de cette analyse il est possible de faire l'hypothèse que dans le cas d'une telle géométrie où le canal à cristaux liquides n'est pas rectangulaire, mais cylindrique, les molécules se positionnent comme sur la Figure 4-22.a. Ainsi les CL au centre sont selon Z , et en se rapprochant

des bords se réorientent perpendiculairement aux interfaces l'alignement global peut être défini comme radial.

En ce qui concerne la taille du canal à CL, un capillaire de 20 μm permettra une amplitude de réorientation plus importante, pour une tension plus faible, avec un « saut » à une tension particulière. Dans le cas d'un capillaire de 60 μm , la réorientation des molécules sera graduelle, de même que la variation de l'indice de réfraction, ce qui peut aussi être intéressant dans le cadre d'une application.

L'analyse des variations d'orientation au centre du capillaire, ont permis l'étude du comportement global de la structure d'orientation radiale. Néanmoins, le couplage par onde évanescente étant de courte distance, c'est l'alignement des CL qui sont les plus proches du cœur qui va influencer sur la lumière transmise dans le cœur de la fibre. Ainsi dans l'optique d'une application basée sur le phénomène d'onde évanescente, ce n'est pas l'orientation au centre du capillaire qui est le plus représentatif de l'impact des CL sur le couplage avec le cœur de la fibre.

Les molécules à l'interface proche du cœur étant parallèles à Y, l'indice de réfraction effectif des cristaux liquides va dépendre de la polarisation de la lumière transmise. Si celle-ci est parallèle à X, l'indice de réfraction des CL correspond à l'indice ordinaire n_o . Si au contraire elle est parallèle à Y, l'indice de réfraction des CL correspond à l'indice extraordinaire n_e . En choisissant l'indice de réfraction du cœur n_c tel que : $n_o < n_c < n_e$, le couplage de la lumière dans le cœur se fera à condition que la lumière soit polarisée selon Y. En appliquant un champ électrique grâce aux électrodes de part et d'autre des cristaux liquides, ceux-ci vont se réorienter selon X et le couplage de la lumière dans les CL adviendra à condition qu'elle soit polarisée selon cette direction. Ainsi notre dispositif sélectionnera la polarisation transmise : selon X en mode off et selon Y en mode on.

C'est donc l'orientation au plus près du cœur qui est la plus importante pour le fonctionnement de l'AOV fibré. Or les degrés d'alignement au centre de la fibre et aux parois sont corrélés. Il a été montré que l'orientation au centre était moins dispersée, et que l'amplitude de la variation de l'orientation avec la tension était plus importante, pour un capillaire de 20 μm que pour un capillaire de 60 μm . En effet, les valeurs de polynôme de Legendre du second ordre $\langle P_2 \rangle$ (qui est égale au paramètre d'ordre S) pour le petit et le grand capillaire sont respectivement 0,27 et 0,16 en l'absence de champ électrique. Ainsi, sous réserve d'études complémentaires pour les tailles plus petites que 20 μm , il est possible de faire l'hypothèse que plus le capillaire à CL dans le dispositif est fin, plus l'impact sur l'atténuation de la lumière transmise dans le cœur sera important.

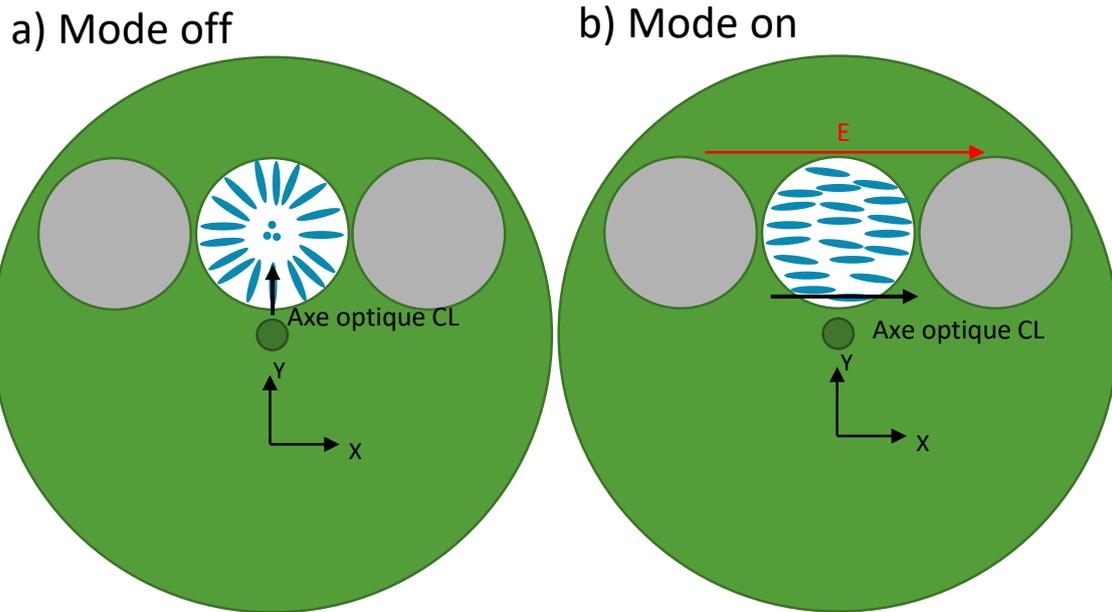


Figure 4-22. Vue transversale du dispositif fibré

6. Conclusion du chapitre

Pour conclure, il est possible de constater que la spectroscopie micro-Raman polarisée a permis une caractérisation 3D de l'alignement des cristaux liquides au sein d'un capillaire de section rectangulaire. En effet nous avons pu évaluer les directions d'orientation préférentielles et le degré d'alignement, par le calcul des rapports de polarisation et des polynômes de Legendre, en fonction de la position dans la fibre.

Ainsi, en utilisant cette méthode d'analyse, les résultats de l'étude de l'alignement en fonction de la taille du capillaire et de la tension appliquée ont permis de comprendre le fonctionnement potentiel du dispositif et de faire des propositions concernant la conception. En effet, dans le cas d'une organisation radiale dans le canal à cristaux liquides, notre AOV pourra sélectionner la polarisation de la lumière transmise.

Il reste encore de nombreuses caractéristiques de la fibre à fixer, tant au niveau des matériaux utilisés que des caractéristiques géométriques de la fibre. En particulier, plusieurs paramètres sont primordiaux pour avoir un couplage par onde évanescente : (i) la distance entre le cœur et le canal à CL ainsi que (ii) la différence entre l'indice de réfraction du cœur et les indices ordinaire et extraordinaire du cristal liquide. De plus, de nombreux challenges techniques concernant les méthodes de fabrication nécessiteront également notre attention, notamment l'insertion d'électrode dans deux trous de la fibre, en laissant le troisième vide pour les CL.

En dernière analyse, la fibre devra être caractérisée par des études spectrales polarisées en fonction de la tension appliquée afin de comprendre dans leur globalité les effets de la réorientation des CL sur le signal transmit.

Chapitre 5 : Micro-poling assisté par plasma de surfaces vitreuses : un nouvel outil pour contrôler des alignements multi-domaines de cristaux liquides

Depuis le début du développement des écrans à cristaux liquides dans les années 1960, ce domaine a pris une grande importance jusqu'à devenir une technologie clé pour l'industrie de l'affichage ¹¹⁷. Par ailleurs, de nombreuses avancées concernent également le développement de dispositifs photoniques à base de CL tels que des atténuateurs optiques, des contrôleurs de polarisation, des retardateurs de phase et des guides d'ondes par exemple ⁴. Pour contrôler les propriétés des CL, il faut gérer leurs orientations qui sont régies par les interactions de surface. Pour ce faire, les méthodes de frottement sont largement adoptées par l'industrie, car elles permettent un agencement homogène des CL à grande échelle ^{3,118,119}. Afin d'offrir de nouvelles possibilités dans la conception de dispositifs à base de CL, diverses techniques de fabrication ont été développées avec succès pour diriger les arrangements de CL sur une surface ¹²⁰. La plupart d'entre elles sont basées sur des structurations de la chimie de surface ¹²¹⁻¹²³ ou de la topologie ¹²⁴⁻¹²⁶ pour orienter les molécules, comme il a été abordé dans le chapitre 1. Parmi ces méthodes, une grande variété de processus de photoalignement a été rapportée. Ils peuvent être référés à deux mécanismes différents ¹²⁷, premièrement, l'irradiation peut être utilisée pour modifier localement la chimie de surface de polymères photosensibles ou de monocouches auto-assemblées ²⁴⁻²⁷. Deuxièmement, les changements d'orientation des matrices de CL peuvent être déclenchés par des molécules photochromiques, l'alignement étant obtenu par irradiation directe de la mésophase ²³. Sans entrer dans les détails techniques de ces méthodes bien documentées pour contrôler des matériaux à base de CL, il faut souligner leur intérêt croissant car elles ouvrent la voie à des contrôles précis en 2D et 3D des arrangements moléculaires des CL pour des propriétés et des fonctionnalités innovantes dans de nombreux domaines.

Dans ce chapitre, une nouvelle approche pour l'alignement multi-domaines des cristaux liquides est proposée, basée sur l'utilisation d'une surface de verre polarisée. Le principe du processus de poling de la surface du verre est détaillé dans le chapitre 1. Il consiste en l'application d'une haute tension continue à un substrat de verre chauffé afin d'induire une déplétion des porteurs de charge ioniques, tels que les cations alcalins, dans la matrice vitreuse. Ensuite, la température est diminuée pour geler l'état polarisé du verre avant de couper le champ continu. L'étude des surfaces vitreuses polarisées électriquement a été menée au début des années 1990 avec des travaux sur les propriétés optiques de second ordre dans la silice polée pour des applications photoniques ⁶³, ainsi que pour le collage anodique dans les applications microélectroniques ^{37,128,129}. Plus récemment, il a été démontré que ce type de processus de poling en courant continu pouvait être géré à l'échelle

micrométrique, ce qui a permis de réaliser des traitements de micro-implosion thermoélectrique sur des surfaces de verre ³⁸. Lorsqu'il est appliqué à des compositions de verre spécifiquement optimisées, un contrôle précis de diverses propriétés a été rapporté tel que les propriétés optiques (l'indice de réfraction ¹³⁰ et la réponse optique de second ordre ^{58,131}), le potentiel électrique de surface ⁷⁴ mais aussi les propriétés chimiques (la durabilité ⁴³ et la réactivité de surface ^{39,78}) et la mouillabilité ¹²¹.

En suivant l'idée que cette méthodologie permet de structurer les fonctions électriques de surface sur une grande variété de verres ioniques ^{40,60,74,132}, dans ce travail, l'attention sera concentrée sur l'utilisation de champs statiques structurés figés dans un substrat de verre polarisé pour orienter des CL sur sa surface. Les études précédentes concernant le traitement de poling des verres à l'université de Bordeaux ont grandement orienté le choix des substrats pour cette thèse. En effet, les verres chalcogénures et sodo-calciques ont respectivement présenté des variations du potentiel de surface dans le plan du traitement ⁷⁴ et des champs statiques figés dans la zone subanodique ⁴⁰ suite au procédé de micropoling.

Nous étudierons donc dans ce chapitre, pour différents systèmes verre/poling connus, les liens entre (i) les paramètres du traitement, (ii) les effets du traitement sur la surface et (iii) le contrôle de l'orientation des CL sur les surfaces.

Ensuite est étudié le lien potentiel entre (i) la géométrie de l'électrode, (ii) les effets compositionnels et structurels induits dans la matrice vitreuse, (iii) les motifs électriques figés à la surface et (iv) les orientations et formations de domaines des CL.

1. Méthodologie

La procédure utilisée ici comporte plusieurs étapes, qui sont chacune davantage détaillées dans le chapitre 2 et sont résumées Figure 5-1.a. En premier lieu, la phase de fabrication englobe :

- La préparation du substrat de verre utilisé pour le poling. Cette étape peut consister à la synthèse du matériau dans le cas des verres chalcogénures. Ceux-ci ont été fabriqués en collaboration avec Ricardo Alvarado, et la méthode qui a été optimisée dans différentes études ^{61,74}. Ensuite le verre est découpé, poli et nettoyé. En ce qui concerne les verres sodo-calciques ceux utilisés sont des lames de microscope fournis par Merck, celles-ci sont découpées à la lame diamant et nettoyées.
- En parallèle plusieurs types d'anodes structurées sont préparées : des couches minces, d'ITO et de platine, et des grilles de nickel.
- Ensuite les échantillons de verre sont polés comme représenté Figure 5-1.b en faisant varier les paramètres de traitement (tension et température maximales).
- En parallèle un substrat recouvert d'une couche mince de polyimide est préparée.

- Ensuite, le verre polé est assemblé au substrat de PI par un mélange de colle-UV et de billes de 5 μm pour former une cellule qui sera remplie par capillarité de CL 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile, aussi appelés 6CB (Figure 5-1.d)

Les conditions de traitement et les compositions des verres ont fait l'objet d'études précédentes pour optimiser les effets du poling sur les matériaux, notamment pour les verres chalcogénures^{48,60} et les verres sodocalciques^{43,46,55}. Ainsi nous avons choisi un verre chalcogénure basé sur un système Ge-Sb-S dopé avec du sodium, ce qui permet de stabiliser les effets du poling dans le temps, dont la composition est : 24,5 at% Ge, 10 at% Sb, 64,5 at% S et 1 at% Na. Les verres sodocalciques sont des lames de microscope commercialisées par Merck dont la composition massique est : 72,20 % SiO_2 , 14,30 % Na_2O , 6,40 % CaO , 4,30 % MgO , 1,20 % K_2O , et 1,20 % Al_2O_3 .

La caractérisation des surfaces polarisées comporte plusieurs méthodes : (i) la variation de la composition sera étudiée par EDX, (ii) les modifications de structure par spectroscopie Raman et (iii) la non-centrosymétrie grâce à la réponse optique du second ordre du matériau.

Dans la partie suivante, plusieurs exemples représentatifs des différentes cellules à CL fabriquées lors de cette thèse sont présentés.

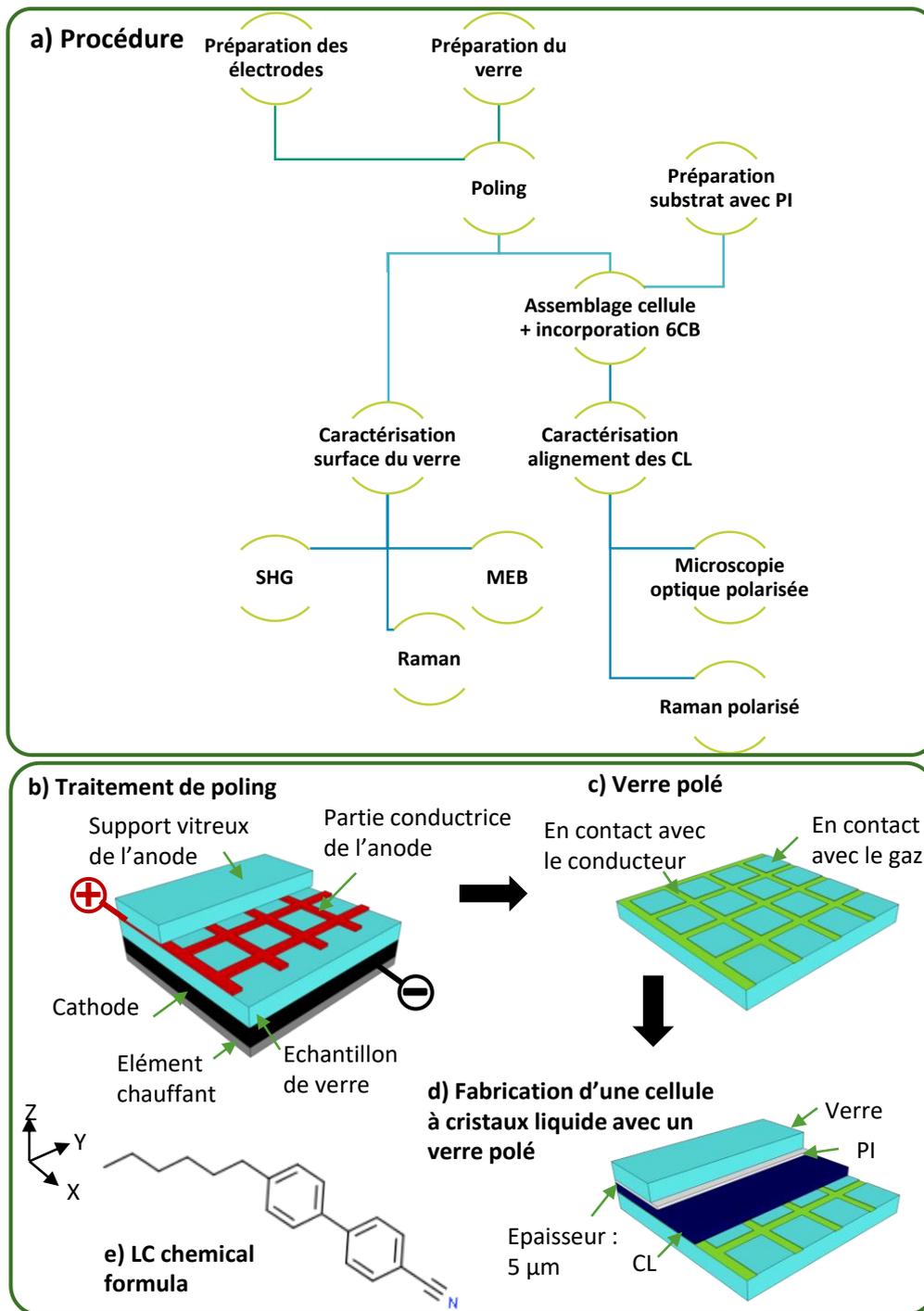


Figure 5-1. Procédure de préparation et de caractérisation des échantillons a) et schéma de poling et de fabrication d'une cellule à CL avec un verre polé

2. Comparaison des différentes cellules à CL utilisant des verres polarisés

Les observations des différentes cellules avec un microscope confocal en lumière transmise polarisée, comme expliqué dans le chapitre expérimental, sont présentées dans la partie suivante. Les conditions de traitement pour chaque cellule sont décrites sur les figures correspondantes.

La Figure 5-2 concerne une cellule utilisant un verre chalcogénure polé avec une électrode d'ITO structuré par des lignes, cette combinaison matériau/anode ayant par le passé démontrée la capacité de générer des variations du potentiel surfacique après traitement ⁴⁸. L'observation en lumière polarisée montre la présence des lignes imprimées à la surface du verre. Néanmoins, l'alignement des CL engendré n'est ni uniforme et ni ordonné périodiquement et ne semble pas être impacté par la structuration de la surface.

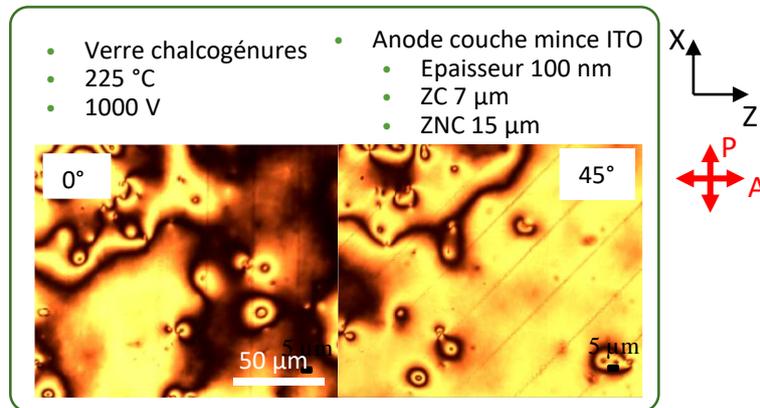


Figure 5-2. Observations en microscopie optique en lumière transmise polarisée d'une cellule à CL utilisant un verre chalcogénure polé. Les conditions de traitement sont indiquées sur la figure, avec ZC = zone conductrice et ZNC = zone non-conductrice.

Les premiers tests sur des verres sodo-calciques ont été faits avec le même type d'électrode de couche mince. Les résultats d'un échantillon de cellules à CL qui ont été fabriquées avec ce type de verre sont présentés Figure 5-3. L'observation macroscopique de ces cellules, dont un exemple est présenté Figure 5-3.a, montre un impact sur l'alignement des cristaux liquides qui n'est pas contrôlé à grande échelle et non reproductible. En observant avec un microscope le détail des effets de la structuration de la surface sur l'organisation des molécules dans la cellule, il est possible de constater dans certaines zones la présence d'une microstructuration avec la formation de domaines homéotropes et planaires. Les cellules b) et d) ont été préparées avec des conditions de traitements proches, mais les résultats témoignent d'un arrangement de l'alignement très différent. Ceci met en avant une non-reproductibilité des effets de la surface polarisée sur les CL pour ce type de traitement de poling. De plus la microstructuration de l'alignement n'est pas pérenne et ne dure que quelques jours, avant que l'aspect des cellules s'uniformise. Les effets sur l'organisation des molécules au sein des cellules ne sont donc pas contrôlés pour tous les tests effectués en utilisant une anode du type couche mince conductrice structurée.

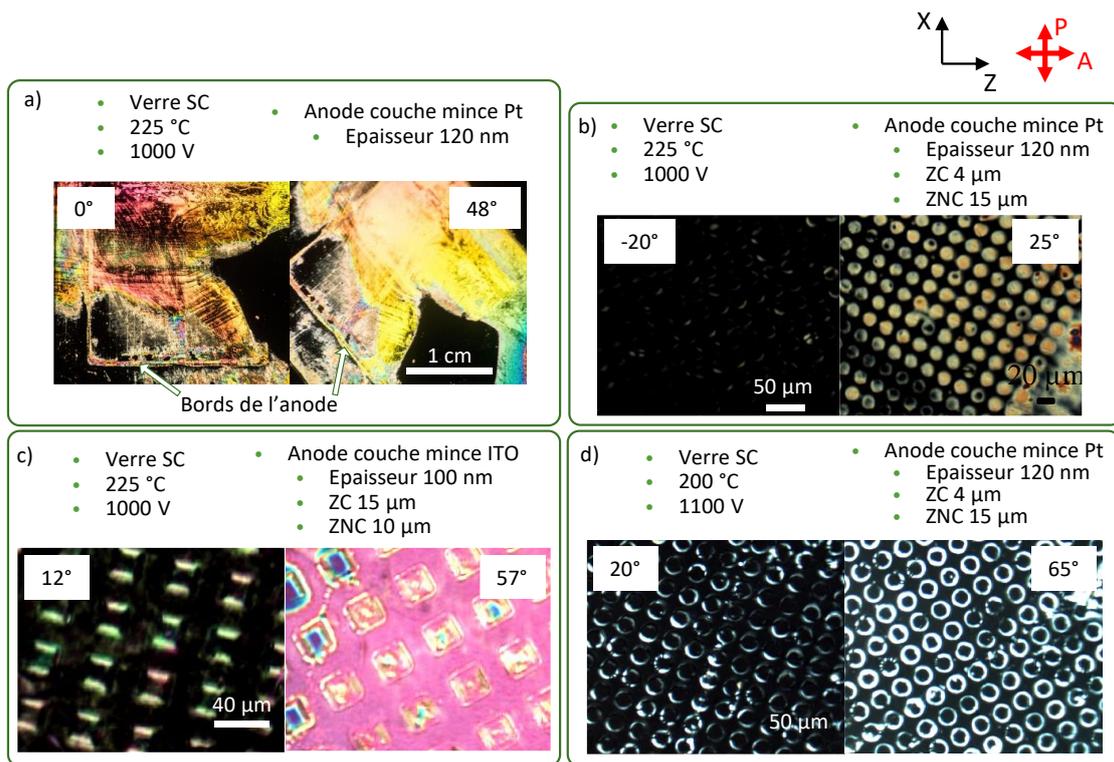


Figure 5-3. Observations macroscopiques a) et en microscopie optique b), c), d) en lumière transmise polarisée de plusieurs cellules à CL utilisant des verres sodo-calciques polés sous différentes conditions. Les conditions de traitement sont indiquées sur la figure, avec ZC = zone conductrice et ZNC = zone non-conductrice.

Nous gardons alors le même substrat de verre, mais en changeant l'anode durant le traitement pour prendre une grille de nickel. Ce type d'électrode a déjà été testé au sein de l'équipe lors de résultats préliminaires qui n'ont pas été publiés, mais qui ont montré une génération de plasma lors du traitement de poling. La Figure 5-4.f, qui correspond à l'observation d'une cellule préparée avec un verre polé par une grille, montre alors une microstructuration de l'alignement des CL avec une reproductibilité satisfaisante à grande échelle. A 0° , les polariseurs croisés sont parallèles aux directions des carrés, l'aspect de la cellule est sombre, sauf une croix blanche le long des diagonales. Pour une rotation de $22,5^\circ$, les parties correspondant à la zone de contact avec la grille de l'anode pendant le processus de polissage restent sombres, la luminosité augmente à l'intérieur des quatre domaines triangulaires formés par la croix, la luminosité de la croix formée par les lignes diagonales diminue. A 45° , la luminosité dans les quatre triangles est égale et maximale, les parties formant le contour du motif carré restent sombres. Ces observations démontrent que (i) l'alignement LC est homéotrope le long du motif carré, c'est-à-dire la surface du verre qui était en contact direct avec la grille de l'anode et (ii) à l'intérieur des motifs carrés, c'est-à-dire à l'endroit des décharges de plasma pendant le processus de poling, l'alignement des CL est plan. Les domaines triangulaires observés dans cette zone correspondent à des alignements planaires soit parallèles soit perpendiculaires aux bords des carrés.

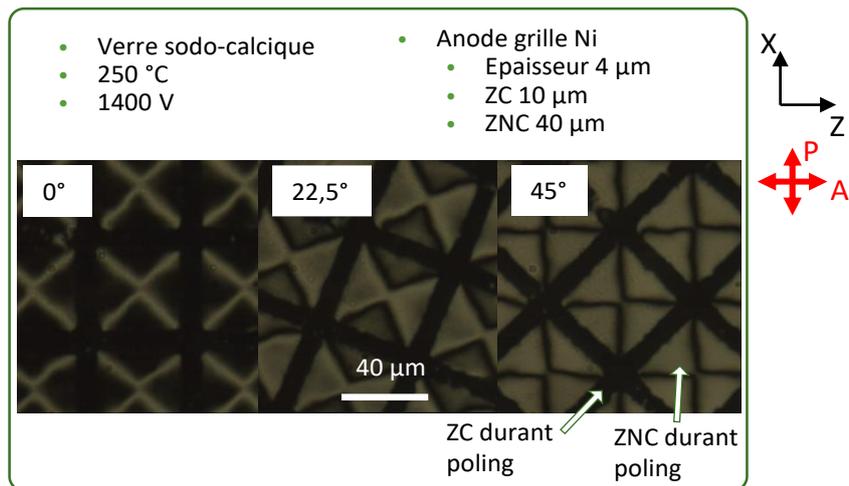


Figure 5-4. Observations en microscopie optique en lumière transmise polarisée d'une cellule à CL utilisant un verre sodocalcique polé. Les conditions de traitement sont indiquées sur la figure, avec ZC = zone conductrice et ZNC = zone non-conductrice.

Il a donc été observé une très forte influence du type d'électrode sur l'impact que peut avoir la surface de verre sur les molécules de CL. En effet, l'utilisation d'une grille comme anode durant le traitement du poling semble pouvoir engendrer le contrôle de l'organisation des cristaux liquides dans la cellule, mais il est nécessaire de comprendre les phénomènes en cause.

La suite de ce chapitre sera consacrée à la compréhension de la relation entre le traitement de poling, ses effets sur la surface du verre et l'alignement microstructuré des cristaux liquides dans cette cellule utilisant un verre polé avec une grille. Premièrement, la particularité de ce traitement est la présence de plasma au contact entre le métal de l'anode, le gaz et le verre. Les conséquences sur la composition et la structure du matériau seront sondées par spectroscopie à rayons X et spectroscopie Raman. La non-centrosymétrie induite par ces changements dans la matrice sera quant à elle évaluée par génération de seconde harmonique. Finalement la micro-spectroscopie Raman polarisée sera utilisée pour caractériser l'alignement des CL.

3. Micro-poling assisté par plasma

Avant de caractériser la surface de verre polée et finalement la cellule à CL, il faut noter les particularités du procédé de polarisation thermo-électrique utilisant une grille comme anode en soulignant la génération de plasma DC se produisant à proximité des bords de l'électrode et de la surface de verre. Une vidéo des émissions localisées de plasma a été enregistrée pendant le traitement de poling en utilisant un objectif de microscope 50x qui permet d'observer la localisation et la dynamique de ces décharges de gaz DC. Dans les Figure 5-5.a et Figure 5-5.b, nous avons représenté respectivement une image de la grille de nickel utilisée comme anode et une image "empilée" correspondant à 1 min de la vidéo de l'émission plasma. De plus, une fibre connectée à un spectromètre permet un diagnostic spectral du plasma, dont la décomposition en nombre d'onde de la réponse est présentée dans l'encart de la Figure 5-5.c. Nous observons (i)

une émission spectrale provenant de la transition électronique du second système positif (SPS) de N_2 ($C3 \Pi_u \rightarrow B3 \Pi_g$)⁴³ et (ii) une bonne corrélation entre les évolutions temporelles du courant électrique et l'émission plasma Figure 5-5.c. En effet, en ce qui concerne ce deuxième point, ces deux courbes présentent différentes phases temporelles concordantes : au début elles sont nulles, puis commencent à augmenter aux alentours de 100 secondes après le début de la montée en tension. Elles continuent à s'intensifier jusqu'à ce que la tension atteigne sa valeur cible, moment à partir duquel elles diminuent progressivement durant le reste du traitement. Lorsque que le système de chauffage est arrêté, la température commence donc à descendre et il est possible de constater une chute du courant enregistré et de l'intensité d'émission du plasma. Comme déjà constaté dans des processus de poling assistés par plasma^{43,133}, ceci met en évidence l'importance des décharges gazeuses dans les mécanismes de déplacements des porteurs de charge au cours du processus de polarisation. De plus, comme le montre la Figure 5-5.b, l'émission de plasma est gérée spatialement par le motif d'électrode, ce qui dénote le contrôle spatial des courants électriques de surface par l'intermédiaire des décharges de gaz.

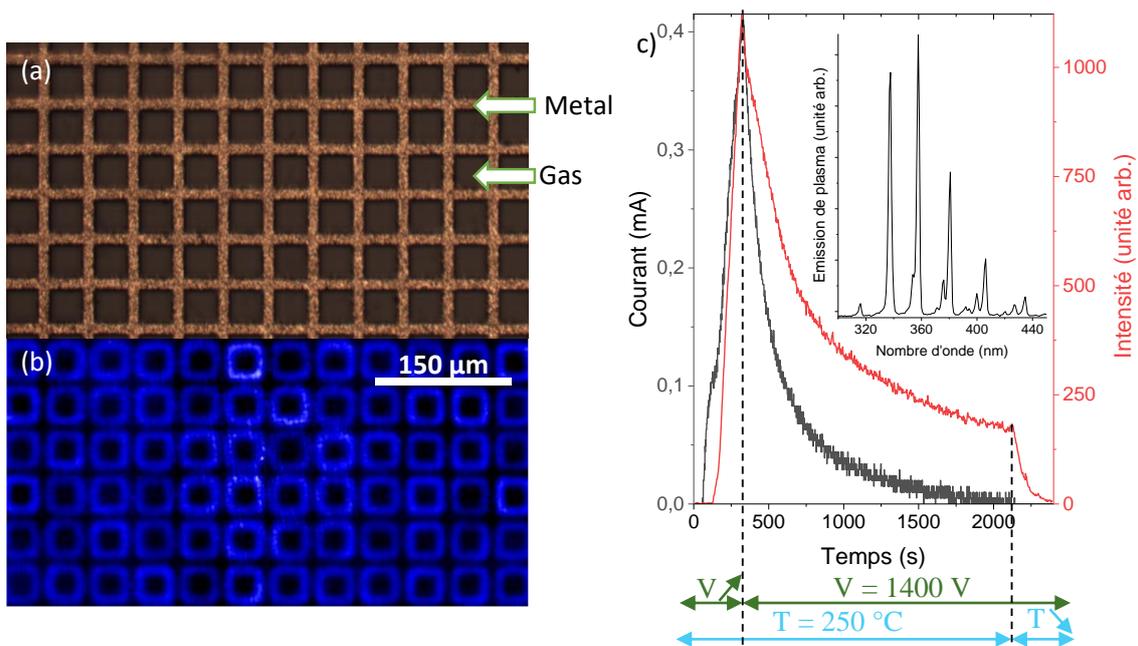


Figure 5-5. Photographie d'une grille depuis le haut a), image sommante 1 min de vidéo du plasma durant le poling b) et courant électrique et intensité de l'émission du plasma enregistrés durant le poling en fonction du temps c). La tension augmente avec une pente de 280 V/min, atteignant la tension cible de 1400 à 300 s et reste constante jusqu'à la fin du traitement, la température commence à diminuer à 2150 s. Dans l'encart est reporté le spectre d'émission mesuré dans une gamme spectrale de 300-450 nm.

4. Caractérisation de la surface de verre micro-polarisée

Comme rappelé dans le chapitre 1, les principaux effets attendus d'un tel processus de polarisation thermoélectrique concernent (i) la formation d'une déplétion de cations mobiles, (ii) des changements structuraux de la matrice vitreuse et (iii) l'implantation de charges figées et de champs électriques statiques^{44-47,49,134}. Les résultats de ces processus sur les propriétés de la

surface du verre ont été respectivement caractérisés par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), spectroscopie micro-Raman et par imagerie polarisée SHG.

a. Analyse de la structuration en composition de la surface de verre micro-polée par spectroscopie à rayons X en énergie dispersive

Les résultats présentés ici ont été acquis avec un microscope électronique à balayage Quanta FEI système couplé avec spectroscopie à rayons X en énergie dispersive (EDX pour energy-dispersive x-ray) au COPL en collaboration avec Wagner Correr, après métallisation des surfaces.

La Figure 5-6.a montre une observation au microscope optique de la surface de verre imprimée. Les zones en contact avec la grille ont un aspect plutôt uniforme avec quelques défauts topologiques liés à l'influence de la rugosité de la grille sur le processus d'impression ³⁸. La partie interne des motifs, correspondant à l'emplacement des décharges plasma, présente une iridescence liée à des variations d'indice de réfraction comme rapporté dans une étude précédente ⁷⁵. La Figure 5-6.b contient les profils de composition des oxydes alcalins et alcalino-terreux mesurés avec un faisceau d'électrons de 10 keV alors que dans la Figure 5-6.d, l'accent est mis sur la composition de l'oxyde de sodium mesurée avec des faisceaux d'électrons de 10 et 20 keV. L'ajustement de l'énergie du faisceau d'électrons permet de sonder différentes épaisseurs de la surface polarisée et il est possible de calculer la profondeur sondée R_x (μm) ¹³⁵ :

$$R_x = \frac{0.064}{\rho} (E_0^{1,68} - E_c^{0,68}) \quad (136)$$

Avec E_0 et E_c en keV, respectivement l'énergie du faisceau et l'énergie seuil d'excitation tel que si $E_0 < E_c$, le signal reçu est nul. Donc si le signal est non nul, $E_0 > E_c$, il est raisonnable de négliger le terme $E_c^{0,68}$, et en supposant une densité uniforme de la matrice de verre ($\rho = 2,53 \text{ g/cm}^3$), les épaisseurs sondées ont été estimées à 1,21 μm à 10 KeV et 3,88 μm à 20 KeV.

A 10 KeV, les concentrations en Na_2O et K_2O sont toujours mesurées en dessous de 0.5 mol% pour toute la surface. Comme la composition initiale du verre contient 15,45 mol% de Na_2O et 0,8 mol% de K_2O , cela indique la déplétion complète des ions alcalins à la surface. En ce qui concerne les oxydes alcalino-terreux, à 10 KeV, leurs profils de concentration montrent de grandes variations avec un fort gradient de concentration à la limite de l'anode et atteint un plateau au milieu du carré. Une tendance similaire est observée pour le profil de Na_2O sondé à 20 KeV. Une cartographie de la concentration de Na_2O mesurée pour un faisceau d'électrons de 20 keV Figure 5-6.c révèle les gradients spatiaux des concentrations de cations mobiles induits par le poling dont les motifs suivent précisément la géométrie de l'électrode. L'épaisseur de la couche de déplétion en sodium est maximale au niveau de la surface de contact électrode/verre et diminue progressivement du bord de l'électrode vers le centre des motifs carrés.

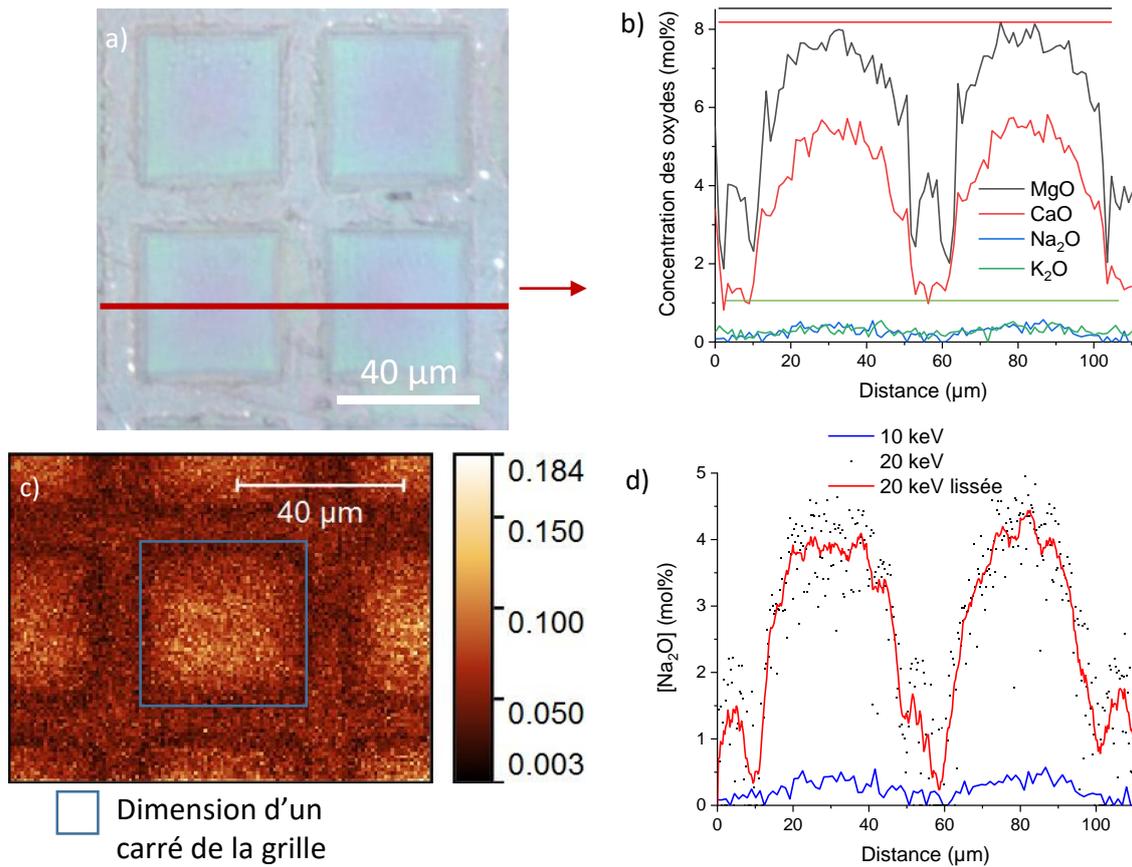


Figure 5-6. Observation avec un microscope optique de la surface après poling a). Caractérisation EDX : profils de concentration d'oxydes de cation pour une énergie de faisceau de 10 keV b), les lignes droites matérialisant les compositions initiales $[Na_2O] = 15,45 \text{ mol\%}$, $[MgO] = 8,44 \text{ mol\%}$, $[CaO] = 8,09 \text{ mol\%}$, $[K_2O] = 0,82 \text{ mol\%}$; cartographie représentant le signal EDX du sodium (unités arbitraires en coups) c) et quantification de composition du Na_2O avec différentes énergies de faisceau d), le lissage de l'acquisition à 20 keV étant calculé par moyenne glissante sur 10 points.

La déplétion des cations d'une matrice sodo-calcique entraînant une charge d'espace supérieure aux conditions de claquage diélectrique du verre, elle ne pourrait avoir lieu sans mécanismes de compensation des charges impliquant des effets sur la structure du réseau. Ces effets seront donc étudiés par spectroscopie Raman dans la partie suivante.

b. Etudes des modifications structurales sur la zone subanodique par spectroscopie micro-Raman

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur les variations structurales du réseau vitreux après le traitement par spectroscopie Raman. Les verres sodo-calciques sont formés d'un réseau silicate contenant une large proportion d'oxydes ioniques. Une structure vitreuse silicate est composée de tétraèdres de silicium entourés de quatre oxygènes reliés entre eux en leurs sommets par des liaisons covalentes. Les ions alcalins et alcalino-terreux se comportant comme des éléments modificateurs du réseau, ils forment avec les oxygènes non-pontants des liaisons ioniques. La nomenclature « Q_n » est utilisée pour les entités structurales composées d'un atome de Si entouré

de n oxygènes pontants et $4-n$ oxygènes non-pontants (Figure 5-7). La spectroscopie vibrationnelle est utilisée pour évaluer l'impact du poling sur la structure du verre.

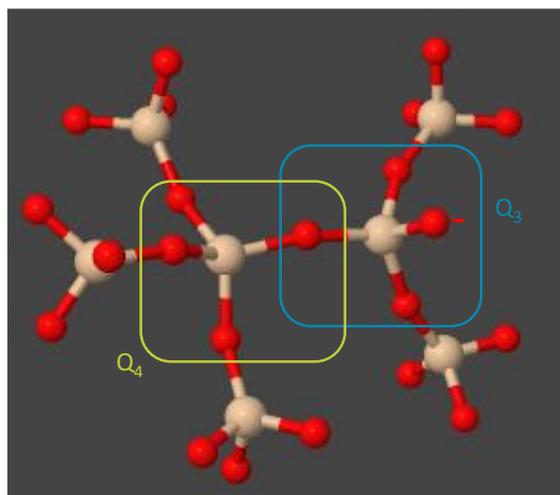


Figure 5-7. Représentation d'un réseau silicate

L'analyse par spectroscopie Raman de la surface du verre se fait grâce au montage présenté dans le chapitre 2 avec un objectif de grossissement 100x et une ouverture numérique de 0,9. Les données sont acquises pour une plage spectrale de 100 à 1800 cm^{-1} pour des cartographies de $49 \times 34 \mu\text{m}^2$ avec un pas de mesure de 2 μm .

La Figure 5-8.a présente alors les spectres Raman de deux points de la surface d'un verre polé (points $Z = 0$ et -21 sur la Figure 5-8.b) et d'un verre non polé pour comparaison. Sur la courbe correspondant à la signature du verre non polé, les entités Q_n sont marquées par des bandes caractéristiques. Premièrement, le massif se trouvant de 950 – 1200 cm^{-1} correspond aux élongations des liaisons covalentes Si-O, $\nu_{\text{Si-O}}$, avec une bande principale à 1100 cm^{-1} renvoyant aux Q_3 et deux épaulements à 991 et 955 cm^{-1} aux Q_2 . Ensuite, pour des plus basses fréquences, le massif compris entre 450 – 600 cm^{-1} correspond à des modes de déformations couplés avec des élongations des ponts siloxanes $\gamma_{\text{Si-O-Si}}$. Plus précisément, les bandes à 465 et 556 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux formes Q_4 et Q_3 .

Les deux autres spectres de la figure permettent de témoigner de l'effet du poling pour deux zones différentes de la surface. Ainsi, il est net que pour ces deux mesures, il y a un affaissement des bandes à 556 et 1100 cm^{-1} et une augmentation pour 465 cm^{-1} . Il y a donc, à la suite du traitement, une diminution des entités Q_3 et une hausse des Q_4 . De plus, il y a également un abaissement des bandes 991 et 955 cm^{-1} liées aux Q_2 . De surcroît, La bande à 1100 cm^{-1} se déplace vers des plus basses fréquences, ce qui peut s'expliquer par le changement de modificateurs majoritaires dans l'épaisseur sondée. En effet, les cations d'alcalins qui sont initialement en proportion plus élevée, sont déplétés sur des épaisseurs plus importante que les alcalino-terreux, comme discuté avec l'analyse EDX et d'autres études ⁴³. Or, les modes d'élongation sont très localisés et ici en

particulier très sensibles au cation modificateur impliqué dans la liaison ionique. La modification de l'environnement proche des Q_3 induit ainsi une modification de la constante de force des modes d'étirement correspondant expliquant le décalage de ce mode de vibration vers les bas nombres d'ondes.

En somme, les modifications observées sur la structure indiquent une diminution des liaisons ioniques (oxygènes non-pontants – cations) et une augmentation des liaisons covalentes (Si-O-Si). Ceci témoigne d'une polymérisation du réseau vitreux, ce qui concorde avec différentes études précédentes dans lesquelles est observée la formation d'une couche semblable à la silice lors du traitement par poling ^{47,55}.

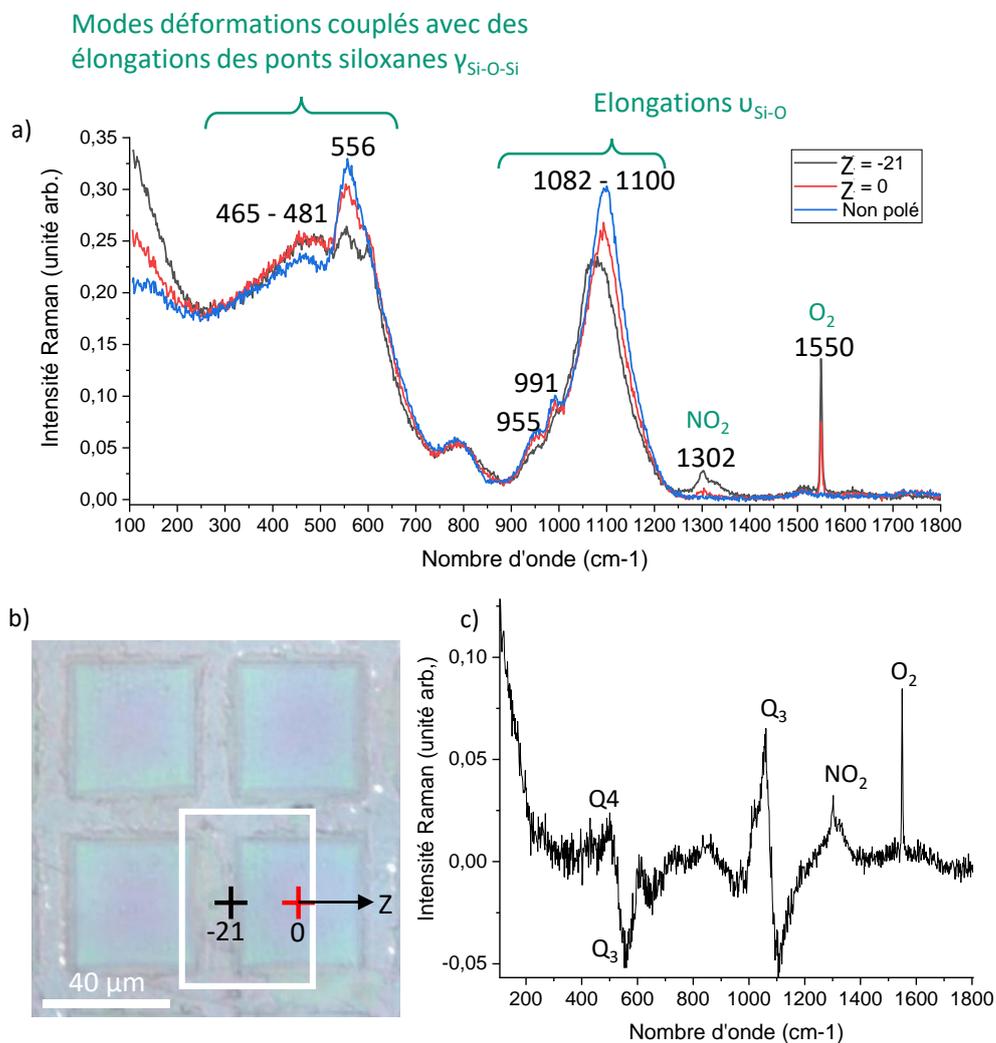


Figure 5-8. Spectres Raman d'un verre non-polé et de deux points de la surface d'un verre polé a), observation avec un microscope optique de la surface après poling b) avec la position des points dont les spectres sont montrés en a) et spectre différence de la réponse en Z = -21 par rapport à la réponse en Z = 0 c).

D'autres part, il est possible de voir apparaître après le poling deux bandes supplémentaires pour des plus hautes fréquences. Premièrement, la bande dont le maximum se trouve à 1302 cm^{-1} , correspond à l'élongation symétrique du dioxyde d'azote. Elle est particulièrement large, du fait de la formation d'interaction entre le NO_2 et le réseau vitreux, ce qui fait varier sa fréquence de vibration ^{47,136}. Quant à la bande à 1550 cm^{-1} , c'est celle de l'élongation de l'oxygène moléculaire.

L'apparition de ces deux entités fait suite à des mécanismes de formation différents. En effet l'oxygène moléculaire provient de la réticulation du réseau : lorsque que les liaisons Si-O-Si se forment, il y a alors libération d'anions oxygène. Les mécanismes possibles qui s'en suivent sont détaillés dans le chapitre 1 et impliquent deux types de conditions différentes : la conduction anionique ⁵² et la conduction électronique ^{46,55-57}. La présence ici d' O_2 lors des analyses spectrales dans le verre atteste la recombinaison des oxygènes au sein de la matrice et la libération des électrons, qui peuvent alors participer au déplacement des charges négatives. Néanmoins, le gaz en sortie de l'enceinte de poling n'ayant pas été analysé, il est possible qu'une certaine quantité d'anions O^{2-} migre vers l'anode et soit dégazée par la surface ⁵⁶. En revanche, le dioxyde d'azote résulte de la réaction en surface du verre entre ces anions oxygènes et l'azote ionisé : $2\text{O}^{2-} + \text{N}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + 3e^-$. Cela a déjà été observé dans des matrice vitreuses borosilicate ¹³³, mais également sodo-calciques ^{43,137}.

Pour mettre en évidence le fait que toutes les évolutions dues au traitement sont davantage prononcées pour le point à $Z = -21\text{ }\mu\text{m}$, la différence des intensités de ce spectre avec celui du point $Z = 0\text{ V}$ est calculée et présentée Figure 5-8.c. De plus, pour étudier la répartition spatiale des variations structurales, le même traitement de données est appliqué à toute la cartographie hyperspectrale. Les intégrations des intensités de ces spectres différences pour chaque point de mesure à plusieurs fréquences sont représentées Figure 5-9.

La Figure 5-9.a met en évidence la présence relative des Q_3 par rapport au point $Z = 0$, elle est similaire sur toute la surface du verre polé, sauf à la jonction entre la zone de la grille et la zone du carré où elle est moins importante. La Figure 5-9.b représente quant à elle la présence relative des Q_4 , qui est également homogène sur toute la surface du verre polé, sauf à la jonction où elle est à l'inverse plus élevée. Ces deux cartographies ont alors des variations opposées l'une par rapport à l'autre, soulignant la transformation des Q_3 du réseau en Q_4 . Les Figure 5-9.c et Figure 5-9.d sont liées respectivement aux intensités Raman relatives liées au dioxyde d'azote et au dioxygène. Ainsi la quantité de NO_2 dans l'épaisseur de verre sondée est similaire sur toute la zone du carré, maximale à la jonction entre la zone de la grille et la zone du carré et minimale dans la zone de la grille. La quantité d' O_2 est homogène sur une zone de $30\text{ }\mu\text{m}$ au centre du carré, puis diminue légèrement en se déplaçant vers la grille. A la jonction elle est maximale et moindre dans la zone de la grille mais est supérieure à sa valeur à l'intérieur du carré. Les différences de

tendances entre les Figure 5-9.c et Figure 5-9.d sont dues à la géométrie de l'anode : sous la grille le verre n'est pas en contact avec le gaz donc la présence de NO_2 est limitée alors que dans le carré l'anion oxygène est consommé par la formation de groupements azotés au détriment de O_2 .

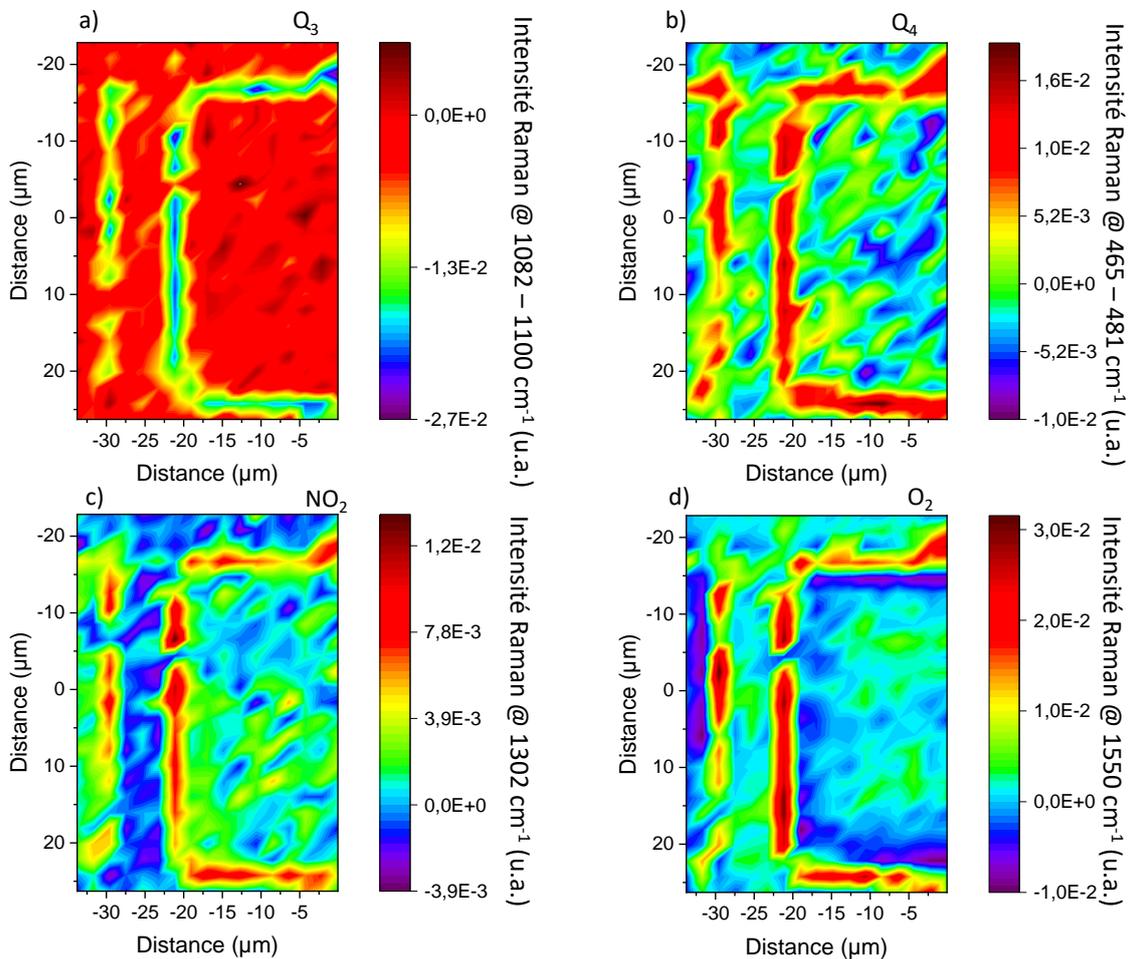


Figure 5-9. Cartographies de l'intégration des différents pics identifiés sur le spectre différence présenté en Figure 5-8 : a) – d)

Ces résultats, en concordance avec les études précédentes, permettent de mettre en lumière les mécanismes dans la matrice vitreuse lors du traitement de poling. Premièrement, le départ des cations de la zone subanodique vers la cathode induit un champ local suffisamment important pour générer la mobilité des charges négatives et favoriser la réticulation du réseau par la formation de liaisons covalentes (Figure 5-10.a). Le réseau alors relâche les anions O^{2-} qui peuvent être soumis à différentes réactions : (i) s'oxyder en formant de l'oxygène moléculaire ou (ii) réagir avec l'azote du plasma pour former du NO_2 (Figure 5-10.b). Dans les deux cas des électrons sont libérés et vont alors participer à la conduction électrique en migrant vers l'anode. Ainsi à la surface de contact entre le verre et le gaz, les espèces chargées positivement dans le plasma de N_2 s'accumulent en surface du verre. Néanmoins, les électrons et les anions oxygène participent à la neutralisation du plasma, ce qui a pour effet d'éviter l'écrantage du champ attendu

en régime DC. Ces effets sont exacerbés aux zones correspondant aux arrêtes de la grille par effet de bords.

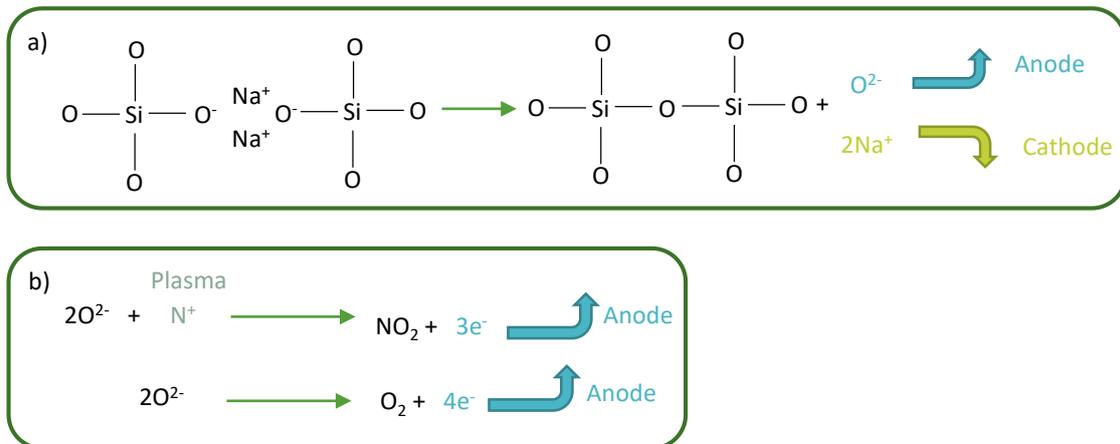


Figure 5-10. Réactions chimiques des mécanismes se déroulant durant le poling qui comportent la réticulation du verre a) et la recombinaison des anions oxygène entre eux ou avec les entités positives du plasma b).

Les modifications générées par le traitement de poling, tant en termes de migration des charges positives et négatives qu'en termes de restructuration de la matrice, peuvent briser la centrosymétrie du verre initialement isotrope. La non-centrosymétrie des matériaux peut induire des propriétés non-linéaires qui seront sondées dans la partie suivante par SHG

c. Evaluation de la non-centrosymétrie du verre par génération de seconde harmonique

La deuxième technique dédiée à la caractérisation des surfaces micropolarisées est la microscopie polarisée de SHG (mode de balayage rapide X-Z). Cette technique est sensible à toute perte de centrosymétrie induite par le processus de polarisation sur la matrice de verre. L'imagerie SHG de la surface de verre polarisée a été réalisée en mode réflexion (épifluorescence) avec quatre configurations d'état linéaire de polarisation de la lumière. Tous les détails techniques sont disponibles dans le chapitre expérimental, mais il faut rappeler que le faisceau laser incident est focalisé sur la surface du verre polarisé avec une ouverture numérique de 0,40 et une polarisation linéaire incidente orientée le long des axes X ou Z, choisis pour être parallèles aux directions des motifs carrés. De même, la polarisation linéaire X ou Z des signaux SHG réfléchis est analysée. Ceci forme une combinaison de quatre images d'intensité SHG (I_{XX} , I_{ZZ} , I_{XZ} et I_{ZX} ; la première et la seconde lettre indexée correspondent respectivement à la polarisation de la lumière incidente et à la polarisation SHG analysée). Une image d'intensité SHG I_{IJ} ($I, J = X, Z$) sonde la susceptibilité de second ordre $\chi^{(2)}_{I,II}$. Une telle analyse permet une caractérisation complète des composantes dans le plan du tenseur de susceptibilité optique du second ordre, provenant des effets de polarisation dans le plan sur la surface vitreuse.

La Figure 5-11 montre les quatre images SHG polarisées dans une zone de 50 μm de large centrée sur un motif carré. Les signaux SHG sont situés aux limites du motif carré correspondant aux bords de la grille et dépendent fortement de la lumière incidente et des états de polarisation SHG. En comparant les intensités de SHG pour des configurations de mesures en polarisations parallèles et croisées, les termes $\chi^{(2)}_{x:xx}$ et $\chi^{(2)}_{x:zz}$ sont maximaux pour une orientation du motif le long de l'axe Y et nuls le long de l'axe X. De même, $\chi^{(2)}_{z:zz}$ et $\chi^{(2)}_{z:xx}$ sont maximaux pour une orientation du motif le long de l'axe X. De plus, il faut noter la grande similarité des images mesurées avec la même direction de polarisation de SHG. Cette correspondance spatiale permet d'évaluer les rapports de polarisation (c'est-à-dire I_{xx}/I_{zx} et I_{zz}/I_{xz}) qui sont proches de 9 ($\pm 10\%$) pour toutes les zones actives. Ces observations mettent en évidence les liens suivants entre les composantes structurées de $\chi^{(2)}$: $\chi^{(2)}_{z:zz} = 3\chi^{(2)}_{z:xx}$ et $\chi^{(2)}_{x:xx} = 3\chi^{(2)}_{x:zz}$. Comme prévu par les études précédentes^{46,63}, ceci est en accord avec une origine électro-optique de la perte de centrosymétrie induite par le traitement de poling, phénomène introduit dans le chapitre 1. La réponse optique du second ordre provient d'une interaction entre un champ électrique statique, E_{verre} , et la susceptibilité du troisième ordre d'un milieu isotrope, $\chi^{(3)}$, en d'autres termes : $\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{\text{verre}}$ ^{48,71}.

Finalement, cette caractérisation de SHG polarisée a permis de mettre en évidence la structuration spatiale de champs électriques, dans différentes directions, dont l'orientation dans le plan et la localisation sont contrôlés avec précision. Ces effets de polarisation contrôlés spatialement doivent être liés au contrôle directionnel des champs de surface électriques durant le procédé de polarisation thermo-électrique qui permet de gérer la géométrie à la fois des gradients de charge et des champs électriques statiques.

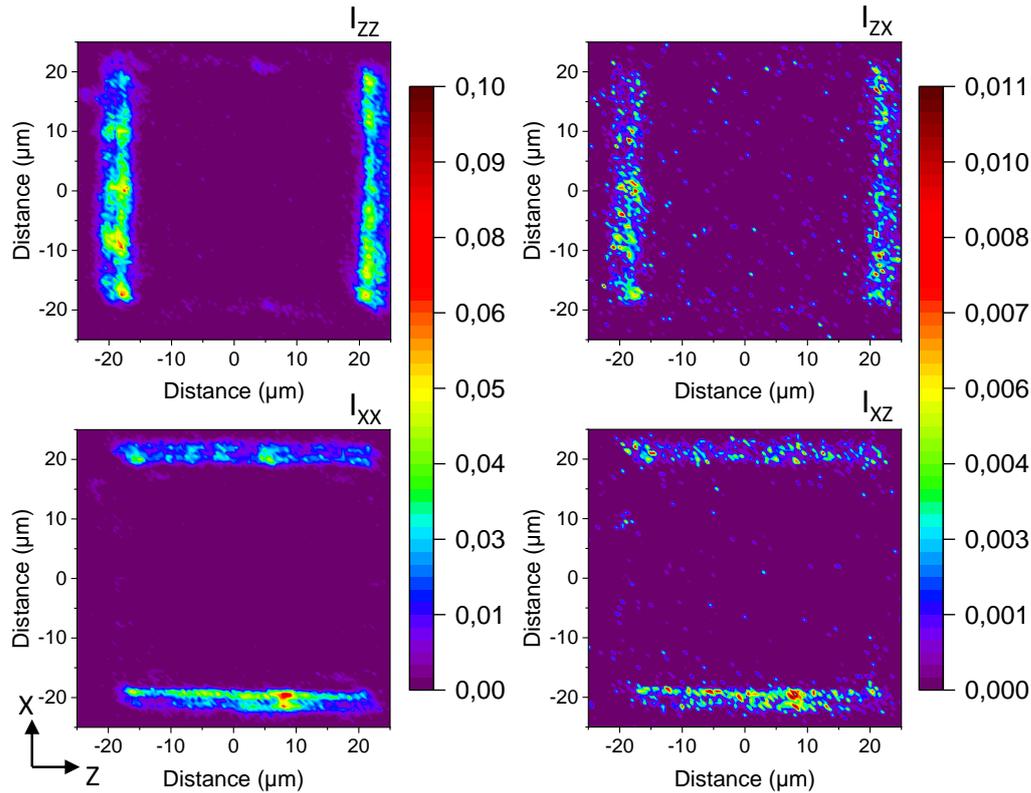


Figure 5-11. Cartographies de la génération de seconde harmonique pour chaque combinaison de polarisation

d. Bilan et mécanismes du micro-poling assisté par plasma

L'observation des décharges de gaz durant le traitement de poling a pu premièrement mettre en évidence la corrélation spatiale entre les bords de la grille de l'anode et la génération de plasma durant le traitement. De plus, d'après les différentes études de la surface du verre après le poling, il est également possible de voir la concordance avec les effets les plus importants du poling qui comportent :

- La déplétion de cation sondée par EDX
- Les changements de structure et les interactions entre les charges du plasma et du verre par spectroscopie Raman
- Les propriétés d'optiques non-linéaires sondées par SHG

Il est possible de résumer les étapes du procédé de micro-poling thermique assisté par plasma de la façon suivante (Figure 5-12) :

- Premièrement, les cations quittent la zone subanodique dans la zone de contact anode/verre (1)
- Il y a alors réticulation du réseau vitreux (2) et libération des charges négatives (3)

- Ces effets sont maximaux aux bordures de la grille par effet de bords
- Lorsque l'accumulation des charges négatives en surface devient importante et que la différence de potentiel est suffisamment élevée entre l'anode et la surface, ceci entraîne l'ionisation du gaz en plasma de N_2 (4)
- Ces charges libres favorisent la génération d'un courant à la surface du verre de direction contrôlée par la géométrie de l'anode (5)
- Ce qui permet au traitement d'avoir un impact sur toute la surface du verre (6)

Notons qu'au point de contact entre l'électrode et le verre les champs électriques induits sont attendus perpendiculaires à la surface ⁴⁰. Or cette géométrie de champ ne peut pas être sondée avec la configuration de mesures utilisées dans ces travaux dont les polarisations de travail sont linéaires. Le dernier schéma de la Figure 5-12 schématise alors les champs électriques présents autour des structurations de l'électrode.

Il est ensuite nécessaire de s'intéresser à l'impact de ce traitement et des changements induits à la surface du verre sur le comportement des CL.

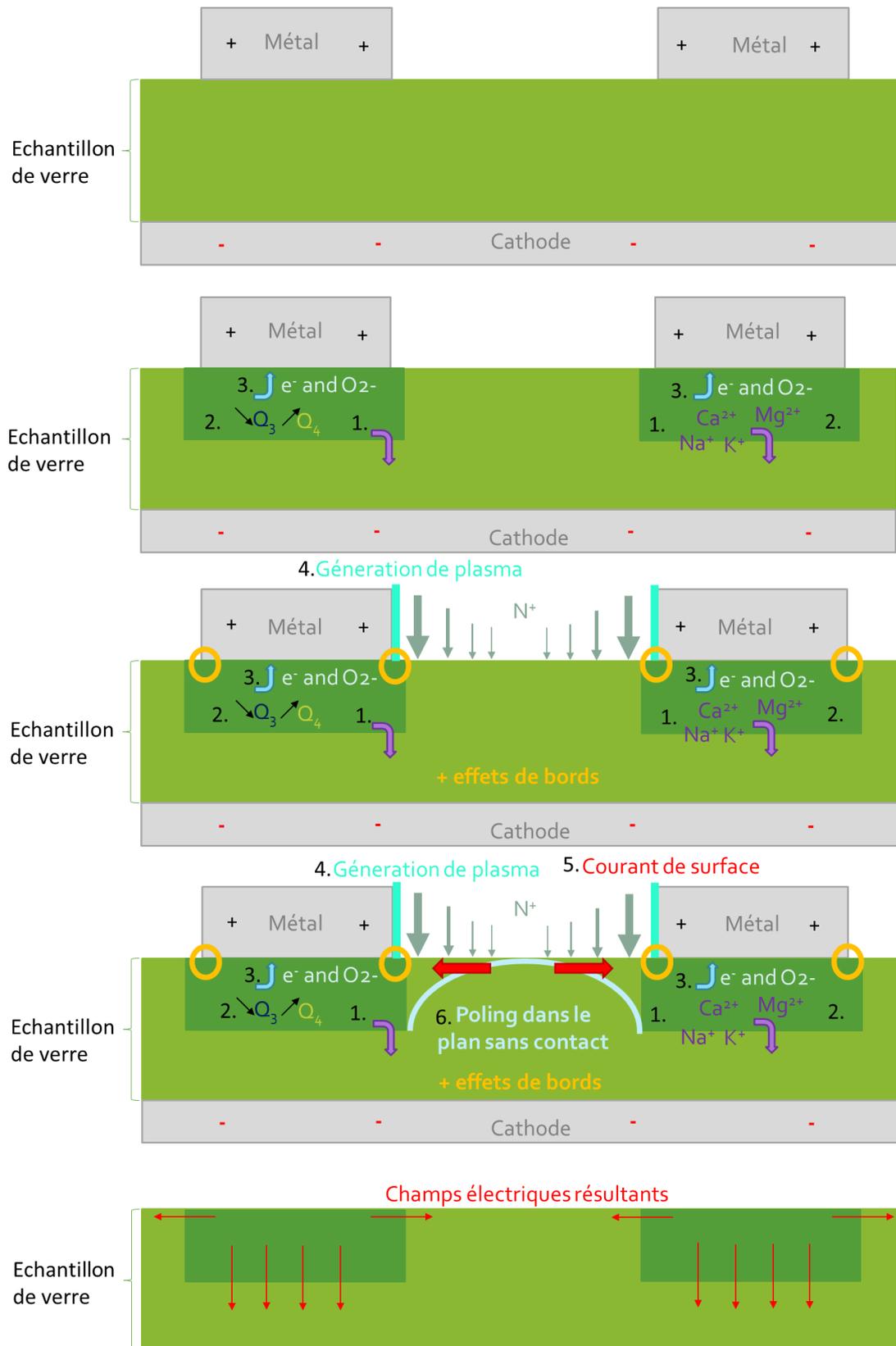


Figure 5-12. Mécanismes se déroulant durant le poling

5. Caractérisation des multi-domaines d'alignement des CL par spectroscopie Raman polarisée

Dans cette partie, la méthode de caractérisation par Raman polarisée élaborée dans le chapitre 3 est utilisée pour comprendre plus en détail l'alignement des cristaux liquides dans une cellule fabriquée avec le verre traité par polarisation thermique assisté par plasma et dont la surface a été étudié précédemment. La procédure de fabrication de la cellule a été présentée dans la partie 1 de ce chapitre. Le montage micro-Raman présenté dans le chapitre 2 est utilisé avec un objectif x50 d'une ouverture numérique de 0,42.

Rappelons la méthode de caractérisation d'alignement des CL du chapitre 3 : quatre cartes hyperspectrales sont mesurées en chaque point pour une surface donnée, une pour chaque couple de polarisation (ZZ), (ZX), (XZ), (XX). Les pics de la vibration de valence de la liaison triple CN sont intégrés afin d'obtenir les intensités correspondantes I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} et I_{XX} . Puis chacune des grandeurs I_{tot} , R , R_1 , R_2 , $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ est ensuite calculée point par point pour déduire des informations sur l'alignement des cristaux liquides. Dans le cas où cet alignement se trouve selon l'axe principal de notre référentiel la fonction de distribution peut être calculée pour obtenir plus de précision sur le degré d'orientation des molécules.

a. Analyse des intensités et rapport d'intensité

La Figure 5-13.a rappelle la formule et le spectre Raman de la molécule composant les cristaux liquides utilisés et la Figure 5-13.b présente une image optique polarisée en microscopie optique pour une orientation telle que les bords des carrés imprimés soient parallèles aux polariseurs.

Ainsi les résultats de l'intégration des intensités Raman polarisées au pic correspondant au groupement cyano I_{ZZ} , I_{ZX} , I_{XZ} , I_{XX} pour chaque point des cartographies sont représentées Figure 5-13.c. Premièrement il est possible d'observer la dépendance de la réponse Raman en fonction de la polarisation. De plus, les cartographies présentent des motifs de même périodicité que l'électrode. Ces motifs présentent des géométries triangulaires, ce qui concorde avec les observations en microscopie optique polarisée (Figure 5-13.b). Avec les positions des points A, B, C, D et O, il est possible de décrire les différentes cartographies.

Premièrement, I_{ZZ} est maximale dans les triangles de gauche et de droite (AOD et BCO) et minimale dans les triangles du haut et du bas (ABO et CDO). I_{XX} montre les tendances opposées et est maximale dans les triangles du haut et du bas (ABO et CDO) et minimale dans les triangles de gauche et de droite (AOD et BCO) avec les mêmes gammes de valeurs que I_{ZZ} . Elles sont toutes les deux de valeur faible dans la zone qui était en contact direct avec la grille pendant le procédé de micro-poling. En ce qui concerne I_{ZX} et I_{XZ} ils sont identiques et sont maximaux aux lignes formant les diagonales du carré (AC et BD), comme l'image en optique avec des

polariseurs croisés Figure 5-13.b. De plus les termes croisés ont des valeurs intermédiaires dans les triangles et des valeurs minimales dans la grille.

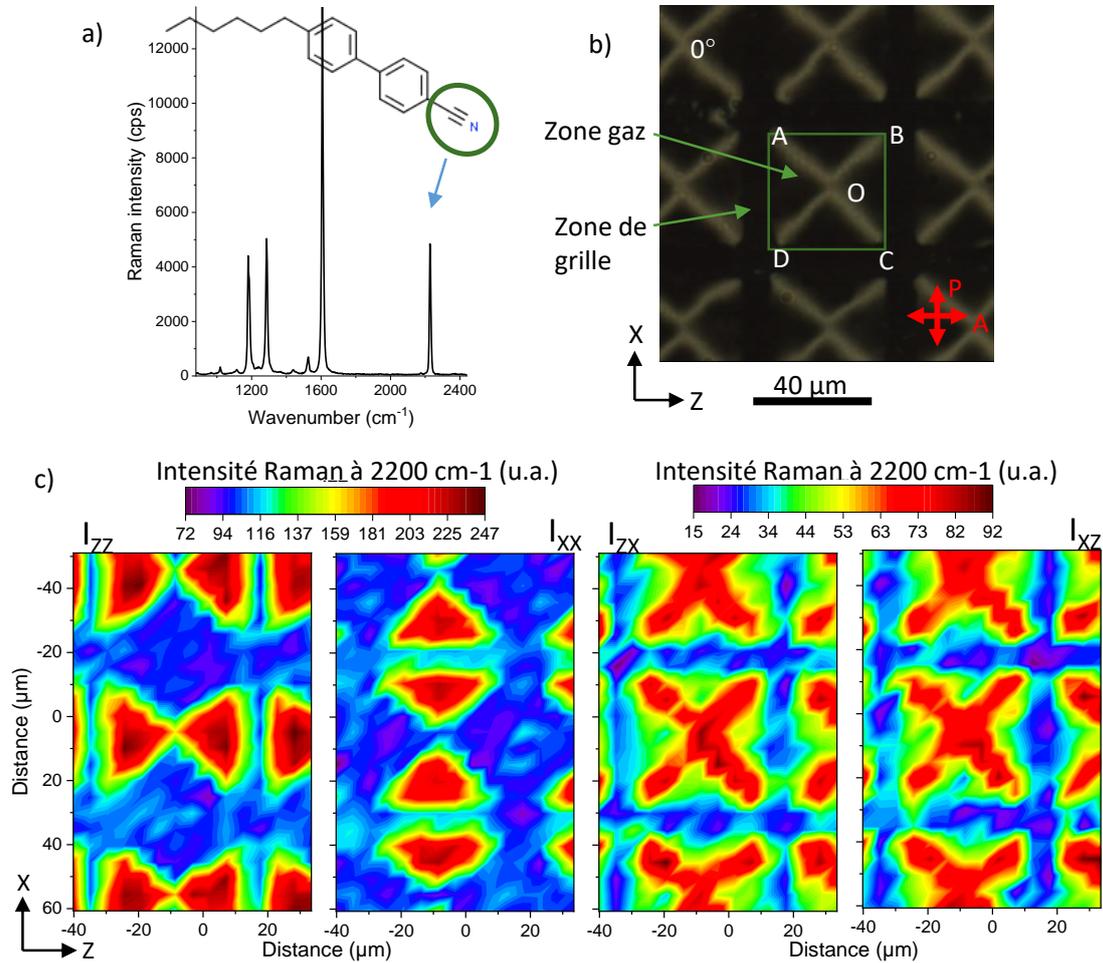


Figure 5-13. Réponse Raman de la molécule 6CB a), observation en lumière transmise polarisée b) et intensités I_{zz} , I_{zx} , I_{xz} , I_{xx} mesurées c) pour une cellule fabriquée avec un verre traité par polarisation thermique et centrées sur un carré du motif d'impression

A partir de ces données sont alors calculées les grandeurs I_{tot} et R telles que :

$$I_{tot} = I_{zz} + I_{zx} + I_{xz} + I_{xx} \quad (137)$$

$$R = \frac{I_{zz}}{I_{xx}} \quad (138)$$

Dans le chapitre 3, il a été montré que des valeurs de R supérieures ou inférieures à 1 témoignaient respectivement d'alignements parallèles à Z ou X, alors que si le rapport se rapproche de 1, l'alignement est parallèle à la direction de propagation de la lumière, ici Y.

Dans le cas présent, dont les résultats sont montrés Figure 5-14.b, le rapport d'intensité R est élevé dans AOD et BCO (autour de 2,5), faible dans ABO et DOC (autour de 0,4). Ainsi, les

molécules sont orientées selon X dans les triangles pointant vers le bas et le haut, selon Z dans les triangles pointant vers la gauche et la droite. Des valeurs proches de 1 dans la zone de la grille, nous indique un alignement homéotrope, selon Y, dans cette zone. En ce qui concerne l'intensité totale, I_{Tot} représentée Figure 5-14, elle est constante dans le carré et plus faible dans la zone de grille. Etant donné qu'elle caractérise la variation d'inclinaison par rapport au plan (XZ), l'inclinaison de l'alignement des CL dans le carré ABCD est constante. Comme attendu, les résultats sont concordants avec les observations obtenues en lumière blanche entre polariseurs croisés.

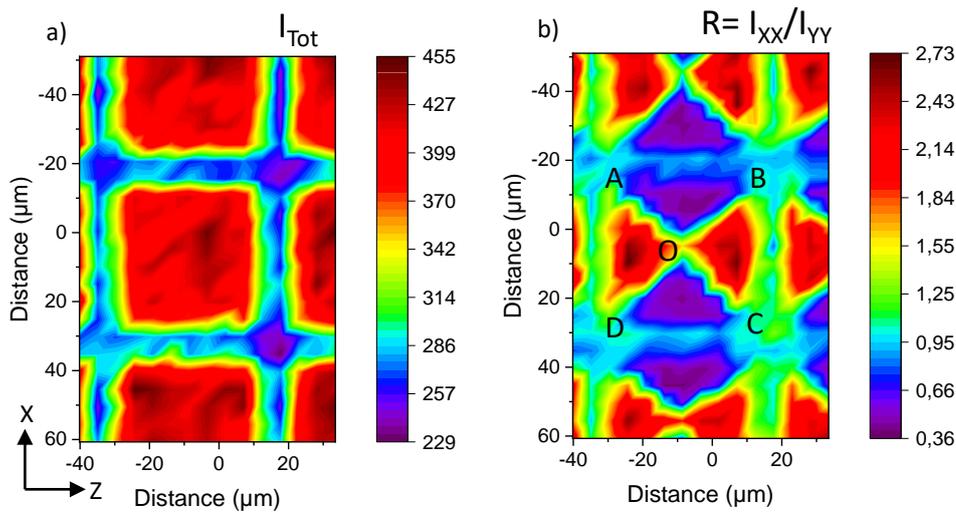


Figure 5-14. I_{tot} a) et R b) calculés à partir des intensités présentées Figure 5-13

Après avoir caractérisé les directions préférentielles des molécules dans la cellule, il est possible de quantifier le degré d'alignement local.

b. Quantification du degré d'orientation

Premièrement, en comparant les valeurs de R dans les régions d'alignement planaire, il est possible de remarquer que l'inverse de 2,5 est 0,4. Ainsi le degré d'alignement dans les quatre zones triangulaires est similaire malgré la variation de l'orientation dans le plan.

Dans le but d'étudier le degré de l'alignement de CL à la surface du verre polé de façon plus quantitative, les polynômes de Legendre et la fonction de distribution abordés dans le chapitre 3 peuvent être calculés. Par conséquent, $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ sont calculés pour trois points (A1, A2, A3 sur la Figure 5-15) à partir des formules du chapitre 3.3.a :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3R_1R_2 - 4R_1 + 3R_2}{+12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2} \quad (139)$$

$$\langle P_4 \rangle = \frac{3(-6R_1R_2 + R_1 + R_2)}{12R_1R_2 + 8R_1 + 3R_2} \quad (140)$$

Avec comme définitions

$$R_1 = \frac{I_{ZX}}{I_{ZZ}} \quad (141)$$

$$R_2 = \frac{I_{XZ}}{I_{XX}} \quad (142)$$

Ces trois points sont choisis car A1 est dans la zone de la grille, A2 dans le triangle pointant à droite et A3 dans le triangle pointant en bas. Pour que l'axe principal du référentiel soit établi dans la direction de l'orientation préférentielle des molécules celui-ci est placé selon Z pour A2 ou X pour A3. En ce qui concerne A1, l'alignement est homéotrope et l'axe principal du référentiel est arbitrairement choisi selon Z.

Les moyennes locales des polynômes de Legendre sont données pour chaque point dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1. Valeurs des polynômes de Legendre pour les points A1, A2 et A3

	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$
A1	-0,064	0,12
A2	0,24	0,15
A3	0,22	0,17

Puis avec ces valeurs, la fonction de distribution est calculée avec la formule déjà discutée dans le chapitre 3 :

$$G(\theta) = \sum_{n=0,2,4} \frac{2n+1}{2} \langle P_n(\cos\theta) \rangle_{exp} * P_n(\cos\theta) \quad (143)$$

Avec : $P_0(\cos\theta) = 1$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (144)$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (145)$$

Les résultats, présentés dans le Tableau 5-1 et la Figure 5-15.b, montre pour le point A1 des valeurs de polynômes de Legendre et une fonction de distribution qui se rapprochent des résultats obtenus pour un alignement homéotrope présentée dans le chapitre 3. Les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ sont légèrement plus éloignées de 0 et les lobes de $G(\theta)$ sont également faiblement plus piqués.

En ce qui concerne A_2 et A_3 , les résultats sont très proches l'un de l'autre et ressemblent à ceux obtenus pour la cellule à alignement planaire dont le directeur est respectivement parallèle à Z et à X. Néanmoins $\langle P_2 \rangle$ est moins élevé, ce qui témoigne d'un degré d'alignement moins bon. Cette différence est certainement due à la variation de l'alignement dans une épaisseur de $5 \mu\text{m}$, depuis une position homéotrope au substrat PI vers une direction parallèle au verre polé.

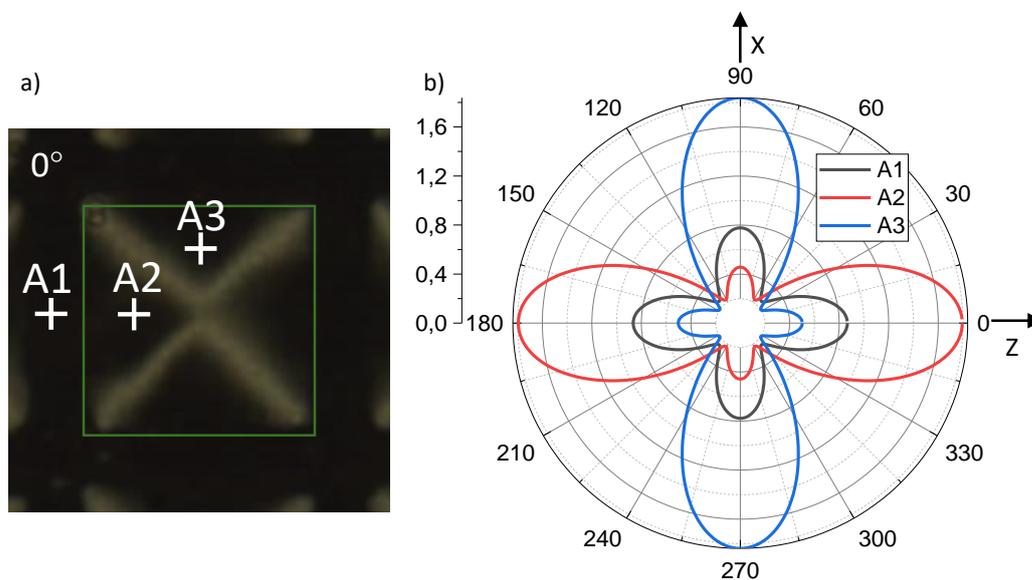


Figure 5-15. a) Position des points A_1 , A_2 et A_3 sur l'image de microscopie polarisée et b) fonctions de distribution calculée en ces points

Grâce aux méthodes de caractérisation de l'alignement des cristaux liquides, notamment grâce à la spectroscopie Raman polarisée, nous avons pu étudier l'organisation multi-domaine de la mésophase en contact avec la surface de verre précédemment soumise au poling assisté par plasma. Ainsi, l'utilisation d'un procédé de polarisation thermo-électrique assisté par plasma a engendré un alignement homéotrope dans les zones en contact avec l'anode durant le traitement. Dans les carrés imprimés par cette micro-grille, correspondant à la localisation des courants de surface/des décharges plasma pendant le traitement, l'alignement des cristaux liquides est planaire et dessine quatre triangles distincts, rendant l'organisation des molécules dans ces carrés symétriques par les diagonales tant au niveau de l'orientation préférentielle qu'au niveau du degré d'orientation.

6. Discussion

Dans cette partie, nous ferons le lien entre les alignements observés dans la partie précédentes, la particularité du traitement de poling assisté par plasma et ces effets sur la surface du verre.

Premièrement, à la suite des différentes études menées, il est possible de constater une corrélation entre les champs statiques en surface du verre et l'alignement des cristaux liquides. En effet, les

champs résultants du traitement de poling peuvent être résumés par le schéma Figure 5-16.a : (i) des champs orthogonaux à la surface du verre dans la zone en contact avec l'anode durant le poling et (ii) au bord de la grille des champs dans le plan de la surface et perpendiculaires à chacun des côtés du carré imprimé. D'après l'étude sur l'alignement des CL dont les conclusions sont résumées Figure 5-16.b, les molécules sont homéotropes dans la zone où les champs électriques sont perpendiculaires à la surface. Or, les cristaux liquides étant fortement impactés par les champs électriques, il est difficile de ne pas voir dans cette corrélation un lien de cause à effet. En ce qui concerne les orientations aux côtés du carré, on peut imaginer que les CL aux bordures de l'anode soient alignés par les champs électriques surfaciques présents dans le plan de la cellule. Ensuite, l'alignement peut être propagé aux autres molécules à l'intérieur du carré de proche en proche par l'effet du confinement sur plusieurs dizaines de microns jusqu'au diagonales, AC ou BD. Il y a alors compétition dans l'alignement des molécules et celles-ci doivent se réorienter dans le but de minimiser l'énergie libre du système. Les domaines triangulaires présentent des paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle = S$ similaires aux alentours de 0,23.

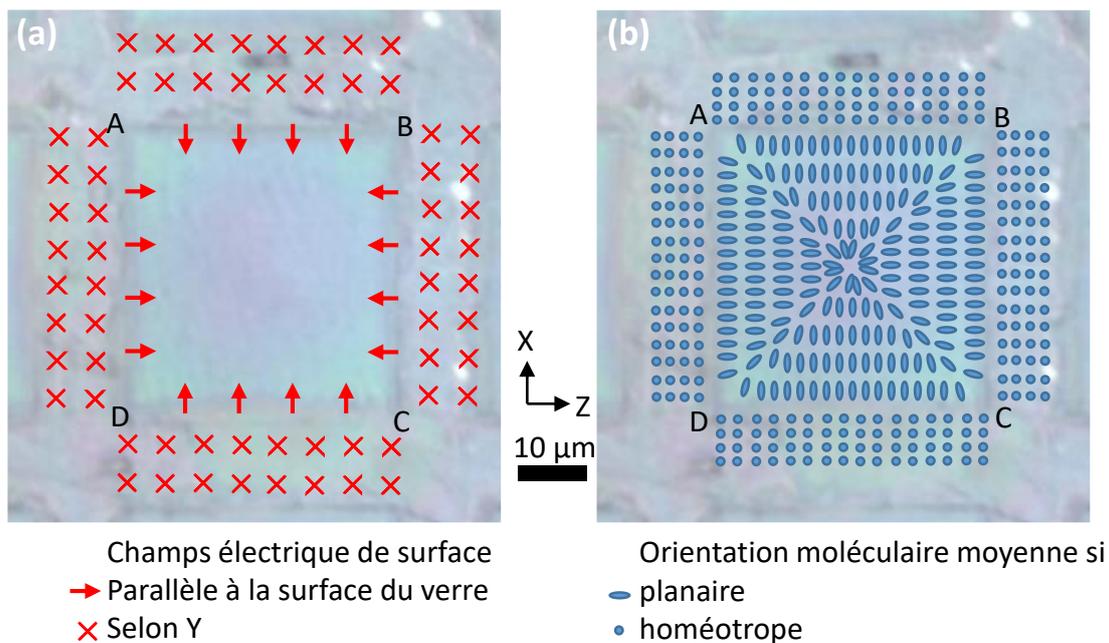


Figure 5-16. Représentations schématiques des champs statiques induits dans le verre a) et de l'alignement des cristaux liquides au sein de la cellule b).

La différence d'impact du poling sur les cristaux liquides au sein des cellules utilisant des verres sodo-calciques polés par plusieurs types d'anode présentées dans la partie 2 de ce chapitre peut être liée à la présence de plasma durant le traitement. En effet, en comparant les effets de surface observés ici, avec d'autres études de micropolarisation utilisant des couches minces structurées comme anode (couches métalliques ou ITO de 100 nm d'épaisseur)^{40,43,58,60,74,77}, la principale différence concerne la portée des effets spatiaux du traitement de polarisation. Dans les études précédentes utilisant des couches minces conductrices, la déplétion du sodium, notamment, n'est

plus observée à une distance de quelques micromètres des zones de contact de l'électrode, alors qu'elle est complète sur des distances de plusieurs dizaines de microns avec la présence de plasma favorisant les courants de surface. Cette différence s'explique par la plus grande épaisseur de l'anode de grille de nickel (4 μm) qui permet une génération localisée du plasma grâce à une quantité suffisante de gaz dans les volumes formés par la grille micrométrique. Ces décharges gazeuses localisées permettent alors de transporter des courants électriques de surface, qui étendent considérablement les effets de polarisation dans le plan et permettent ainsi au processus d'impression d'être efficace sur toute la surface vitreuse.

A la suite de cette étude, outre l'alignement par champ électrique, il est possible d'émettre des hypothèses en ce qui concerne les mécanismes en jeu concernant les phénomènes d'interactions entre les molécules des cristaux liquides et la surface des verres polarisés. La première supposition porte sur la relation entre le traitement de poling et l'énergie de surface du verre : des études ont montré par le passé que les charges implantées à la surface du verre avaient pour effet de modifier l'énergie d'interface verre/eau par des phénomènes d'électromouillabilité ^{47,121}. Or, dans le cas du poling assisté par plasma les effets du traitement, et donc l'implémentation de charges, sont induits sur toute la surface traitée. Les mécanismes d'électromouillabilité sont connus pour générer une diminution de l'énergie d'interface verre/liquide du fait de la présence de charge dans la phase liquide. Cela pourrait modifier les énergies d'ancrage et donc jouer un rôle supplémentaire dans l'impact du poling sur l'organisation de la mésophase.

Il est également possible que les courants de surface générés pendant le poling lors des décharges de plasma induisent une anisotropie en surface de la matrice vitreuse. Par exemple il se peut qu'il y ait une direction préférentielle de la réticulation des chaînes silicates lors de la polymérisation du réseau, qui ensuite influence l'orientation des molécules de CL par interactions de Van der Waals.

En somme, des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre plus en détail les mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le but de contrôler davantage la microstructuration de l'alignement, et éventuellement de développer de nouveaux types de dispositifs photoniques.

7. Conclusion du chapitre

Au terme de cette analyse, la fonctionnalité électrique de surface imprimée sur un verre silicate commercial par un processus de polarisation thermoélectrique peut être utilisée dans la fabrication d'une cellule à cristaux liquides pour promouvoir un contrôle spatial précis des défauts topologiques des CL et la formation d'alignements multi-domaines. L'orientation des champs statiques implantés à la surface du verre a été caractérisée par l'imagerie SHG polarisée. Une

corrélation claire entre (i) les alignements de CL et (ii) l'emplacement et la direction des champs électriques statiques implantés a été démontrée.

La présence de décharges de plasma permet d'étendre les courants électriques de surface, ce qui engendre des effets de polarisation sur toute la surface avec un contrôle directionnel précis. Cette étude est une nouvelle preuve de concept démontrant qu'une maîtrise de l'organisation des CL peut être réalisée en gérant les propriétés électriques de la surface du verre. Ceci peut constituer une nouvelle méthode de microstructuration de l'alignement des cristaux liquides ne nécessitant pas de traitement de surface polymère, pour à terme penser de nouveaux systèmes optiques.

Conclusion

Les objectifs de cette thèse étaient de développer des systèmes photoniques hybrides originaux intégrant verres fonctionnalisés et cristaux liquides. Le premier système est un atténuateur optique variable (AOV) fibré composite intégrant verre, métal et CL, dont le but est d'utiliser la réponse électro-optique de la mésophase pour moduler la lumière transmise par le cœur de la fibre. Le deuxième projet est un système 2D combinant des surfaces de verres microstructurées par micro-poling thermique et CL afin d'induire une organisation périodique de ces derniers, et donc des caractéristiques du système. Pour ces deux projets un point clé concerne la caractérisation dans le volume de l'orientation préférentielle des CL et la quantification de leur degré d'orientation. Nous avons donc préalablement développé une méthode d'imagerie avancée de l'orientation des CL par spectroscopie micro-Raman polarisée.

Par le passé, la caractérisation macroscopique de l'alignement des cristaux liquides par spectroscopie Raman a été abordée par différentes équipes. Ici, le montage expérimental utilisé, notamment le couplage à un microscope confocal, permet de travailler en imagerie 3D avec des résolutions de l'ordre du micron. Grâce au contrôle des polarisations des rayonnements incident et diffusé, la mesure du tenseur de l'intensité Raman dans le plan orthogonal au vecteur d'onde est possible avec 4 mesures distinctes dont les intensités respectives sont sensibles à l'alignement des CL.

La molécule utilisée, 4'-hexyl-biphenylcarbonitrile, possède une liaison triple suivant l'axe long de la molécule et l'hypothèse d'une variation de polarisabilité de ce vibreur unidirectionnelle est vérifiée par la réponse Raman de la phase isotrope. Ceci en fait un marqueur moléculaire orientationnel nous autorisant de replacer les molécules dans le référentiel du laboratoire.

L'étude de différents échantillons ont permis de valider la méthode de caractérisation tant pour les alignements homogènes que non-homogènes. En effet, il est possible de connaître l'orientation préférentielle par les rapports de polarisation puis d'estimer le degré d'alignement par les polynômes de Legendre, $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, et la fonction de distribution. Il faut noter que $\langle P_2 \rangle$ est équivalent au paramètre d'ordre S traditionnellement utilisé dans le domaine des CL.

Dans le cadre du dispositif 1D fibré nous avons poursuivi des analyses de l'organisation de la mésophase dans des capillaires de section rectangulaires en fonction de la taille et de la tension appliquée. L'utilisation de la méthode précédente a permis d'étudier la répartition de l'alignement dans des sections transversales.

Ainsi les travaux ont montré un ancrage perpendiculaire aux parois, et que les molécules se réorientent dans l'axe de la fibre au centre formant une structure de type radiale. Les degrés d'alignement tant au centre qu'aux ancrages sont meilleurs pour la fibre de 20 μm que pour la fibre de 60 μm . L'application d'un champ électrique transversal réoriente alors les molécules de

toute la fibre dans la direction du champ. L'analyse en particulier du centre de la fibre a pu montrer que l'amplitude de réorientation était plus importante pour la plus petite taille de fibre étudiée.

Ces conclusions nous permettent de proposer, que dans le cadre d'une géométrie d'AOV présentée, avec un canal à CL cylindrique jouxtant le cœur, l'organisation de l'orientation de la mésophase a une forme radiale. Le phénomène de couplage par onde évanescente étant de courte portée, c'est la direction de l'axe optique proche du cœur qui est important. Des ondes de polarisation perpendiculaire ou parallèle à l'axe optique effectif des CL verraient respectivement les CL avec un indice de réfraction égal à l'indice ordinaire n_o ou extraordinaire n_e . En ayant choisi les matériaux tels que l'indice du cœur soit compris entre n_o et n_e , le couplage par onde évanescente dans les CL permettra une sélection de la polarisation du signal propagé dans le cœur. La réorientation des molécules de CL avec le champ électrique, modifiant l'axe optique effectif des CL, modifierait alors la direction de la polarisation transmise par la fibre. De plus, en diminuant la taille du capillaire, on s'attend à améliorer le coefficient d'atténuation.

Par la suite, de nombreuses étapes sont encore nécessaires pour la conception et l'étude de l'AOV. Notamment, certaines caractéristiques optiques et géométriques de la fibre sont primordiales pour avoir un couplage par onde évanescente, comme par exemple la distance cœur-CL et les indices de réfraction des matériaux. Suite à la fabrication de la fibre, celle-ci sera étudiée pour caractériser de façon précise ses caractéristiques électro-optiques.

En ce qui concerne le système 2D, plusieurs cellules à cristaux liquides ont été préparées avec des surfaces de verres polées différentes en faisant varier :

- Le verre utilisé (chalcogénure ou sodocalcique),
- Le type d'anode microstructurée (couches minces ou grilles micrométriques)
- Les paramètres de traitement (température ou tension maximales)

L'utilisation d'une grille micrométrique lors du poling de verres sodocalciques a engendré la génération de plasma pendant le plasma ainsi que les résultats les plus intéressants concernant l'organisation des CL au sein des cellules une fois fabriquées. En effet, l'épaisseur importante (4 μ m) de la grille implique une quantité suffisante de gaz dans les volumes formés par la grille, ce qui permet alors une génération de plasma localisé aux bords de la grille pendant le traitement. Ces décharges gazeuses localisées permettent alors de transporter des courants électriques de surface, qui étendent considérablement les effets de polarisation dans le plan et permettent ainsi au processus d'impression d'être efficace sur toute la surface vitreuse.

Par la suite, l'utilisation de méthodes de caractérisation de la surface vitreuse ont permis d'analyser la modification du verre tant au niveau de la composition (par EDX), de la structure (par spectroscopie Raman) et des champs statiques figés (par SHG). Ainsi, les variations physico-

chimiques observées ont pu souligner la portée sans précédent du traitement, comparée aux études préalables utilisant des couches minces structurées comme électrodes. L'évaluation de l'alignement des CL, par l'observation entre polariseurs croisés de même qu'avec la spectroscopie micro-Raman polarisée, a alors pu montrer l'organisation multi-domaines de la mésophase. Suite à ces différentes analyses, il est possible de remarquer une corrélation entre les champs statiques en surface du verre et la microstructuration de l'alignement des cristaux liquide. En effet il est possible de remarquer la présence : (i) à la zone en contact avec l'anode durant le poling des champs orthogonaux à la surface du verre correspondant à des domaines d'alignement homéotropes et (ii) au bord de la grille des champs dans le plan de la surface et perpendiculaires à chacun des côtés du carré imprimé correspondant à des domaines triangulaires d'alignement planaires.

Ces différentes observations ont donné lieu à des conclusions quant aux mécanismes en jeu concernant (i) le poling assisté par plasma et (ii) les effets de la surface sur l'alignement.

S'il est aisé de comprendre la raison des alignements homéotropes, il est plus difficile d'expliquer les alignements planaires, car les champs ne sont pas présents sur toute la surface mais principalement en limite des domaines d'alignement. En effet, d'autres phénomènes physico-chimiques peuvent avoir une influence sur la portée de l'interaction entre les champs électriques surfaciques et l'organisation planaire des CL. Ainsi, la première hypothèse implique la modification de l'énergie de surface par les charges implantées à la surface pendant le traitement. Il est également possible que les courants de surface permis par le plasma induisent des anisotropies qui ont une influence sur l'alignement des CL.

Les deux projets présentés ici montrent des résultats qui vont permettre de développer des dispositifs verres fonctionnalisés/CL originaux. Le système fibré est très proche d'une application potentielle pour laquelle il est encore nécessaire de définir certains paramètres techniques. En ce qui concerne la seconde étude, celle-ci est davantage une preuve de concept pour une nouvelle technique de microstructuration de l'organisation des CL. Dans les deux cas, ces travaux ouvrent des perspectives nouvelles en ce qui concerne la combinaison du verre et des cristaux liquides dans le domaine de la photonique.

Bibliographie

- (1) Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions; COM(2009) 512 final; Commission of the European Communities: Brussels, 2009.
- (2) Zarzycki, J. *Les Verres et l'état Vitreux*; Masson: Paris [usw.], 1982.
- (3) Gennes, P. G. de; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*, Second Edition.; International Series of Monographs on Physics; Oxford University Press: Oxford, New York, 1995.
- (4) Chigrinov, V. Photoaligning and Photopatterning — A New Challenge in Liquid Crystal Photonics. *Crystals* **2013**, 3 (1), 149–162. <https://doi.org/10.3390/cryst3010149>.
- (5) Verbiest, T.; Clays, K.; Rodriguez, V. *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction*, 0 ed.; CRC Press, 2009. <https://doi.org/10.1201/9781420070736>.
- (6) Huard, S. *Polarisation de la lumière*; Masson: Paris Milan Barcelone, 1994.
- (7) Andrienko, D. Introduction to Liquid Crystals. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 267, 520–541. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.175>.
- (8) Blinc, R.; Seliger, J.; Vilfan, M.; Fagar, V. Temperature Dependence of Orientational Ordering in the Smectic H and Smectic VI Phases of TBBA. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70 (2), 778. <https://doi.org/10.1063/1.437509>.
- (9) Gelbart, W. M. Molecular Theory of Nematic Liquid Crystals. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86 (22), 4298–4307. <https://doi.org/10.1021/j100219a007>.
- (10) Norvez, S. Les cristaux liquides. *L'Actualité Chimique* **2014**, No. 387-388–389, 148–152. <https://doi.org/10.1051/jphysap:019090080071300>.
- (11) Jankowiak, A.; Ringstrand, B.; Januszko, A.; Kaszynski, P.; Wand, M. D. Liquid Crystals with Negative Dielectric Anisotropy: The Effect of Unsaturation in the Terminal Chain on Thermal and Electro-Optical Properties. *Liquid Crystals* **2013**, 40 (5), 605–615. <https://doi.org/10.1080/02678292.2013.774064>.
- (12) Chen, Y.; Peng, F.; Yamaguchi, T.; Song, X.; Wu, S.-T. High Performance Negative Dielectric Anisotropy Liquid Crystals for Display Applications. *Crystals* **2013**, 3 (3), 483–503. <https://doi.org/10.3390/cryst3030483>.
- (13) Dunmur, D.; Sluckin, T. J. *Soap, Science, and Flat-Screen TVs: A History of Liquid Crystals*; Oxford University Press: New York, 2011.
- (14) Chigrinov, V.; Sun, J.; Wang, X. Photoaligning and Photopatterning: New LC Technology. *Crystals* **2020**, 10 (4), 323. <https://doi.org/10.3390/cryst10040323>.
- (15) Sidky, H.; Whitmer, J. K. Automatic Determination of χ -Cyanobiphenyl Elastic Constants from Molecular Simulation. arXiv:1902.11140 [cond-mat] **2019**.
- (16) Goubert, G. Contrôle optique de la mouillabilité et de l'alignement des cristaux liquides sur un substrat dopé par un colorant, 2010.
- (17) Chatelain, P. Sur l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées. *Bulletin de Minéralogie* **1943**, 66 (1), 105–130. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1943.4528>.
- (18) Creagh, L. T.; Kmetz, A. R. Mechanism of Surface Alignment in Nematic Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1973**, 24 (1–2), 59–68. <https://doi.org/10.1080/15421407308083389>.
- (19) Chaudhari, P.; Lacey, J.; Doyle, J.; Galligan, E.; Lien, S.-C. A.; Callegari, A.; Hougham, G.; Lang, N. D.; Andry, P. S.; John, R.; Yang, K.-H.; Lu, M.; Cai, C.; Speidell, J.; Purushothaman, S.; Ritsko, J.; Samant, M.; Stöhr, J.; Nakagawa, Y.; Katoh, Y.; Saitoh, Y.; Sakai, K.; Satoh, H.; Odahara, S.; Nakano, H.; Nakagaki, J.; Shiota, Y. Atomic-Beam Alignment of Inorganic Materials for Liquid-Crystal Displays. *Nature* **2001**, 411 (6833), 56–59. <https://doi.org/10.1038/35075021>.
- (20) Kim, K. C.; Ahn, H. J.; Kim, J. B.; Hwang, B. H.; Baik, H. K. Novel Alignment Mechanism of Liquid Crystal on a Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide. *Langmuir* **2005**, 21 (24), 11079–11084. <https://doi.org/10.1021/la050839y>.
- (21) Ichimura, K. Photoalignment of Liquid-Crystal Systems. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (5), 1847–1874. <https://doi.org/10.1021/cr980079e>.

- (22) Bisoyi, H. K.; Li, Q. Light-Driven Liquid Crystalline Materials: From Photo-Induced Phase Transitions and Property Modulations to Applications. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (24), 15089–15166. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00415>.
- (23) Wei, B.; Hu, W.; Ming, Y.; Xu, F.; Rubin, S.; Wang, J.; Chigrinov, V.; Lu, Y. Generating Switchable and Reconfigurable Optical Vortices via Photopatterning of Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (10), 1590–1595. <https://doi.org/10.1002/adma.201305198>.
- (24) Schadt, M.; Seiberle, H.; Schuster, A. Optical Patterning of Multi-Domain Liquid-Crystal Displays with Wide Viewing Angles. *Nature* **1996**, 381 (6579), 212–215. <https://doi.org/10.1038/381212a0>.
- (25) Park, J.-H.; Yoon, T.-Y.; Lee, W.-J.; Lee, S.-D. Multi-Domain Liquid Crystal Display with Self-Aligned 4-Domains on Surface Relief Gratings of Photopolymer. *Mol. Crystals & Liquid Crystals* **2002**, 375, 433–440. <https://doi.org/10.1080/713738343>.
- (26) Park, J.-H.; Choi, Y.; Yoon, T.-Y.; Yu, C.-J.; Lee, S.-D. A Self-Aligned Multi-Domain Liquid-Crystal Display on Polymer Gratings in a Vertically Aligned Configuration. *J. Soc. Inf. Display* **2003**, 11 (2), 283. <https://doi.org/10.1889/1.1825654>.
- (27) Zhao, X.; Bermak, A.; Boussaid, F.; Du, T.; Chigrinov, V. G. High-Resolution Photoaligned Liquid-Crystal Micropolarizer Array for Polarization Imaging in Visible Spectrum. *Opt. Lett.* **2009**, 34 (23), 3619. <https://doi.org/10.1364/OL.34.003619>.
- (28) Kim, H.; Jung, J.; Shin, M.; Kim, M.; Lee, Y.; Kim, J. Soft-lithography for Preparing Patterned Liquid Crystal Orientations. *Journal of Information Display* **2007**, 8 (2), 5–9. <https://doi.org/10.1080/15980316.2007.9652026>.
- (29) Lin, S.-S.; Lee, Y.-D. Orientational Microgrooves Generated by Plasma Beam Irradiation at Surface of Polymer Films to Align Liquid Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45 (No. 27), L708–L710. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L708>.
- (30) Yi, Y.; Nakata, M.; Martin, A. R.; Clark, N. A. Alignment of Liquid Crystals by Topographically Patterned Polymer Films Prepared by Nanoimprint Lithography. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90 (16), 163510. <https://doi.org/10.1063/1.2724912>.
- (31) Ohzono, T.; Fukuda, J. Zigzag Line Defects and Manipulation of Colloids in a Nematic Liquid Crystal in Microwrinkle Grooves. *Nat Commun* **2012**, 3 (1), 701. <https://doi.org/10.1038/ncomms1709>.
- (32) Pidduck, A. J.; Haslam, S. D.; Bryan-Brown, G. P.; Bannister, R.; Kitely, I. D. Control of Liquid Crystal Alignment by Polyimide Surface Modification Using Atomic Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71 (20), 2907–2909. <https://doi.org/10.1063/1.120212>.
- (33) Rastegar, A.; Škarabot, M.; Blij, B.; Rasing, Th. Mechanism of Liquid Crystal Alignment on Submicron Patterned Surfaces. *Journal of Applied Physics* **2001**, 89 (2), 960–964. <https://doi.org/10.1063/1.1335649>.
- (34) Österberg, U.; Margulis, W. Dye Laser Pumped by Nd:YAG Laser Pulses Frequency Doubled in a Glass Optical Fiber. *Opt. Lett.* **1986**, 11 (8), 516. <https://doi.org/10.1364/OL.11.000516>.
- (35) Singer, K. D.; Kuzyk, M. G.; Holland, W. R.; Sohn, J. E.; Lalama, S. J.; Comizzoli, R. B.; Katz, H. E.; Schilling, M. L. Electro-optic Phase Modulation and Optical Second-harmonic Generation in Corona-poled Polymer Films. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53 (19), 1800–1802. <https://doi.org/10.1063/1.99785>.
- (36) Okada, A.; Ishii, K.; Mito, K.; Sasaki, K. Phase-matched Second-harmonic Generation in Novel Corona Poled Glass Waveguides. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60 (23), 2853–2855. <https://doi.org/10.1063/1.106845>.
- (37) Wallis, G.; Pomerantz, D. I. Field Assisted Glass-Metal Sealing. *Journal of Applied Physics* **1969**, 40 (10), 3946–3949. <https://doi.org/10.1063/1.1657121>.
- (38) Fleming, L. A. H.; Goldie, D. M.; Abdolvand, A. Imprinting of Glass. *Opt. Mater. Express* **2015**, 5 (8), 1674. <https://doi.org/10.1364/OME.5.001674>.
- (39) Lepicard, A.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M. Micro-Structuring the Surface Reactivity of a Borosilicate Glass via Thermal Poling. *Chemical Physics Letters* **2016**, 664, 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.077>.

- (40) Dussauze, M.; Rodriguez, V.; Adamietz, F.; Yang, G.; Bondu, F.; Lopicard, A.; Chafer, M.; Cardinal, T.; Fargin, E. Accurate Second Harmonic Generation Microimprinting in Glassy Oxide Materials. *Advanced Optical Materials* **2016**, 4 (6), 929–935. <https://doi.org/10.1002/adom.201500759>.
- (41) Dussauze, M.; Lopicard, A.; Bondu, F.; Adamietz, F.; Rodriguez, V. Le poling thermique des verres. *l'Actualité Chimique* **2017**, No. 424, 35–41.
- (42) Reduto, I.; Kamenskii, A.; Brunkov, P.; Zhurikhina, V.; Svirko, Y.; Lipovskii, A. Relief Micro- and Nanostructures by the Reactive Ion and Chemical Etching of Poled Glasses. *Opt. Mater. Express* **2019**, 9 (7), 3059. <https://doi.org/10.1364/OME.9.003059>.
- (43) Chazot, M.; Parailous, M.; Jouannigot, S.; Teulé-Gay, L.; Salvétat, J.; Adamietz, F.; Alvarado-Meza, R.; Karam, L.; Poulon, A.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Dussauze, M. Enhancement of Mechanical Properties and Chemical Durability of Soda-lime Silicate Glasses Treated by DC Gas Discharges. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, 104 (1), 157–166. <https://doi.org/10.1111/jace.17438>.
- (44) Quiquempois, Y.; Godbout, N.; Lacroix, S. Model of Charge Migration during Thermal Poling in Silica Glasses: Evidence of a Voltage Threshold for the Onset of a Second-Order Nonlinearity. *Phys. Rev. A* **2002**, 65 (4), 043816. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.65.043816>.
- (45) Dussauze, M. Génération de second harmonique dans des verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique, 2005.
- (46) Dussauze, M.; Cremoux, T.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Fargin, E.; Yang, G.; Cardinal, T. Thermal Poling of Optical Glasses: Mechanisms and Second-Order Optical Properties. *Int J Appl Glass Sci* **2012**, 3 (4), 309–320. <https://doi.org/10.1111/ijag.12001>.
- (47) Crémoux, T. Physico-Chimie Aux Interfaces de Systèmes Vitreux à Charge d'espace, Université Bordeaux 1, 2013.
- (48) Lopicard, A. Design of Surface Chemical Reactivity and Optical Properties in Glasses, 2016.
- (49) McLaren, C.; Balabajew, M.; Gellert, M.; Roling, B.; Jain, H. Depletion Layer Formation in Alkali Silicate Glasses by Electro-Thermal Poling. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163 (9), H809–H817. <https://doi.org/10.1149/2.0881609jes>.
- (50) Alley, T. G.; Brueck, S. R. J.; Wiedenbeck, M. Secondary Ion Mass Spectrometry Study of Space-Charge Formation in Thermally Poled Fused Silica. *Journal of Applied Physics* **1999**, 86 (12), 6634–6640. <https://doi.org/10.1063/1.371736>.
- (51) Carlson, D. E. Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode: I, Theory and Experimental Results for Alkali Silicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1974**, 57 (7), 291–294. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10903.x>.
- (52) Carlson, D. E.; Hang, K. W.; Stockdale, G. F. Electrode “Polarization” in Alkali-Containing Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1972**, 55 (7), 337–341. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11305.x>.
- (53) Carlson, D. E. Anodic Proton Injection in Glasses. *J American Ceramic Society* **1974**, 57 (11), 461–466. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb11390.x>.
- (54) Carlson, D. E.; Hang, K. W.; Stockdale, G. F. Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode: II, Properties of Ion-Depleted Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1974**, 57 (7), 295–300. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10904.x>.
- (55) Dussauze, M.; Rodriguez, V.; Lipovskii, A.; Petrov, M.; Smith, C.; Richardson, K.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Kamitsos, E. I. How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass? *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (29), 12754–12759. <https://doi.org/10.1021/jp1033905>.
- (56) Krieger, U. K.; Lanford, W. A. Field Assisted Transport of Na⁺ Ions, Ca²⁺ Ions and Electrons in Commercial Soda-Lime Glass I: Experimental. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 102 (1–3), 50–61. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90112-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90112-3).
- (57) Redkov, A. V.; Melehin, V. G.; Lipovskii, A. A. How Does Thermal Poling Produce Interstitial Molecular Oxygen in Silicate Glasses? *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (30), 17298–17307. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04513>.

- (58) Karam, L.; Adamietz, F.; Michau, D.; Gonçalves, C.; Kang, M.; Sharma, R.; Murugan, G. S.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Rodriguez, V.; Richardson, K. A.; Dussauze, M. Electrically Micro-Polarized Amorphous Sodo-Niobate Film Competing with Crystalline Lithium Niobate Second-Order Optical Response. *Adv. Optical Mater.* **2020**, *8* (13), 2000202. <https://doi.org/10.1002/adom.202000202>.
- (59) Guignard, M.; Nazabal, V.; Smehtala, F.; Adam, J.-L.; Bohnke, O.; Duverger, C.; Moréac, A.; Zeghlache, H.; Kudlinski, A.; Martinelli, G.; Quiquempois, Y. Chalcogenide Glasses Based on Germanium Disulfide for Second Harmonic Generation. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (16), 3284–3294. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700047>.
- (60) Lepicard, A.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M. Demonstration of Dimensional Control and Stabilization of Second Harmonic Electro-Optical Response in Chalcogenide Glasses. *Opt. Mater. Express* **2018**, *8* (6), 1613. <https://doi.org/10.1364/OME.8.001613>.
- (61) Karam, L. Structuration multi-échelle et multifonctionnelle de nouveaux matériaux vitreux pour la photonique intégrée, 2020.
- (62) Dussauze, M.; Fargin, E.; Lahaye, M.; Rodriguez, V.; Adamietz, F. Large Second-Harmonic Generation of Thermally Poled Sodium Borophosphate Glasses. *Opt. Express* **2005**, *13* (11), 4064. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.004064>.
- (63) Myers, R. A.; Mukherjee, N.; Brueck, S. R. J. Large Second-Order Nonlinearity in Poled Fused Silica. *Opt. Lett.* **1991**, *16* (22), 1732. <https://doi.org/10.1364/OL.16.001732>.
- (64) Quiquempois, Y.; Martinelli, G.; Duthérage, P.; Bernage, P.; Niay, P.; Douay, M. Localisation of the Induced Second-Order Non-Linearity within Infrasil and Suprasil Thermally Poled Glasses. *Optics Communications* **2000**, *176* (4–6), 479–487. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00548-4](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00548-4).
- (65) Kielich, S. Optical Second-Harmonic Generation by Electrically Polarized Isotropic Media. *IEEE J. Quantum Electron.* **1969**, *5* (12), 562–568. <https://doi.org/10.1109/JQE.1969.1075702>.
- (66) Labbé, P.; Donval, A.; Hierle, R.; Toussaere, E.; Zyss, J. Electro-Optic Polymer Based Devices and Technology for Optical Telecommunication. *Comptes Rendus Physique* **2002**, *3* (4), 543–554. [https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(02\)01334-8](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(02)01334-8).
- (67) Yesodha, S. K.; Sadashiva Pillai, C. K.; Tsutsumi, N. Stable Polymeric Materials for Nonlinear Optics: A Review Based on Azobenzene Systems. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29* (1), 45–74. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.07.002>.
- (68) Dalton, L. Nonlinear Optical Polymeric Materials: From Chromophore Design to Commercial Applications. In *Polymers for photonics applications*; Lee, K.-S., Ed.; *Advances in polymer science*; Springer: Berlin, 2002; pp 1–86.
- (69) Cabrillo, C.; Bermejo, F. J.; Gibson, J. M.; Johnson, J. A.; Faccio, D.; Pruneri, V.; Kazansky, P. G. Thermally Poled Silica Samples Are Structurally Heterogeneous: Electron Diffraction Evidence of Partial Crystallization. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (14), 1991–1993. <https://doi.org/10.1063/1.1359776>.
- (70) Cabrillo, C.; Cuello, G. J.; García-Fernández, P.; Bermejo, F. J.; Pruneri, V.; Kazansky, P. G.; Bennington, S. M.; Howells, W. S. Emergence of Structural Anisotropy in Optical Glasses Treated to Support Second Harmonic Generation. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (20), 4361–4364. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4361>.
- (71) Kazansky, P. G.; Russel, P. St. J. Thermally Poled Glass: Frozen-in Electric Field or Oriented Dipoles? *Optics Communications* **1994**, *110* (5–6), 611–614. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(94\)90260-7](https://doi.org/10.1016/0030-4018(94)90260-7).
- (72) von Hippel, A.; Gross, E. P.; Jelatis, J. G.; Geller, M. Photocurrent, Space-Charge Buildup, and Field Emission in Alkali Halide Crystals. *Phys. Rev.* **1953**, *91* (3), 568–579. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.568>.
- (73) Quiquempois, Y.; Kudlinski, A.; Martinelli, G. Zero-Potential Condition in Thermally Poled Silica Samples: Evidence of a Negative Electric Field Outside the Depletion Layer. *J. Opt. Soc. Am. B* **2005**, *22* (3), 598. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.000598>.
- (74) Alvarado, R.; Karam, L.; Dahmani, R.; Lepicard, A.; Calzavara, F.; Piarristeguy, A.; Pradel, A.; Cardinal, T.; Adamietz, F.; Fargin, E.; Chazot, M.; Richardson, K.; Vellutini,

- L.; Dussauze, M. Patterning of the Surface Electrical Potential on Chalcogenide Glasses by a Thermoelectrical Imprinting Process. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124 (42), 23150–23157. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06507>.
- (75) Lepicard, A.; Bondu, F.; Kang, M.; Sissen, L.; Yadav, A.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M. Long-Lived Monolithic Micro-Optics for Multispectral GRIN Applications. *Sci Rep* **2018**, 8 (1), 7388. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25481-x>.
- (76) Lind, F.; Palles, D.; Möncke, D.; Kamitsos, E. I.; Wondraczek, L. Modifying the Surface Wetting Behavior of Soda-Lime Silicate Glass Substrates through Thermal Poling. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, 462, 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.006>.
- (77) Lepicard, A.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Richardson, K.; Dussauze, M. Surface Reactivity Control of a Borosilicate Glass Using Thermal Poling. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (40), 22999–23007. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07139>.
- (78) Kamenskii, A. N.; Reduto, I. V.; Petrikov, V. D.; Lipovskii, A. A. Effective Diffraction Gratings via Acidic Etching of Thermally Poled Glass. *Optical Materials* **2016**, 62, 250–254. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.074>.
- (79) Ikutame, N.; Kawaguchi, K.; Ikeda, H.; Sakai, D.; Harada, K.; Funatsu, S.; Nishii, J. Low-Temperature Fabrication of Fine Structures on Glass Using Electrical Nanoimprint and Chemical Etching. *Journal of Applied Physics* **2013**, 114 (8), 083514. <https://doi.org/10.1063/1.4819321>.
- (80) Sander, M.; Engelmann, P.; Jacobs, P.; Roos, C. Controlled Surface Crystallization of Lithium-Zinc-Alumosilicate Glass-Ceramics Using Thermal Poling. *Journal of the American Ceramic Society* n/a (n/a). <https://doi.org/10.1111/jace.18301>.
- (81) Mugele, F.; Baret, J.-C. Electrowetting: From Basics to Applications. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17 (28), R705–R774. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/28/R01>.
- (82) Davies, A. N.; Jeremy Jones, W.; Price, A. H. Non-Linear Raman Spectroscopy of Liquid Crystals: Polarization Measurements and Relaxation Processes in 4-Cyano-4'-Heptylbiphenyl (7CB). *J. Raman Spectrosc.* **1994**, 25 (7–8), 521–529. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250250713>.
- (83) Jen, S.; Clark, N. A.; Pershan, P. S.; Priestley, E. B. Polarized Raman Scattering Studies of Orientational Order in Uniaxial Liquid Crystalline Phases. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, 66 (10), 4635–4661. <https://doi.org/10.1063/1.433720>.
- (84) Miyano, K. Raman Depolarization Ratios and Order Parameters of a Nematic Liquid Crystal. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, 69 (11), 4807–4813. <https://doi.org/10.1063/1.436508>.
- (85) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed.; Wiley: Hoboken, N.J, 2009.
- (86) Morikawa, T.; Shirai, E.; Tanno, J.; Takanashi, H.; Yasuda, A.; Itoh, K. Time-Resolved Total Internal Reflection Raman Scattering Study on Electric-Field-Induced Reorientation Dynamics of Nematic Liquid Crystal of 4-Hexyl-4'-Cyanobiphenyl. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1998**, 312 (1), 69–94. <https://doi.org/10.1080/10587259808042432>.
- (87) Cyvin, S. J.; Rauch, J. E.; Decius, J. C. Theory of Hyper-Raman Effects (Nonlinear Inelastic Light Scattering): Selection Rules and Depolarization Ratios for the Second-Order Polarizability. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43 (11), 4083–4095. <https://doi.org/10.1063/1.1696646>.
- (88) Placzek, G. *The Rayleigh and Raman Scattering*; Lawrence Radiation Laboratory, 1959.
- (89) Lagugné-Labarthe, F. *Etudes Spectroscopiques de l'orientation Moléculaire de Dérivés Azobenzène En Matrice Polymère: Application à La Génération de Réseaux de Diffraction Holographiques*. These de doctorat, Bordeaux 1, 1998.
- (90) Bhattacharjee, B.; Paul, S.; Paul, R. Orientational Distribution Function and Order Parameters of Two 4'-Alkoxy-4-Cyanobiphenyls in Mesomorphic Phase. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1982**, 89 (1–4), 181–192. <https://doi.org/10.1080/00268948208074477>.

- (91) Dumont, M. L.; Hosotte, S.; Froc, G.; Sekkat, Z. Orientational Manipulation of Chromophores through Photoisomerization; Lessard, R. A., Ed.; Quebec City, Canada, 1994; p 2. <https://doi.org/10.1117/12.166297>.
- (92) Dumont, M.; El Osman, A. On Spontaneous and Photoinduced Orientational Mobility of Dye Molecules in Polymers. *Chemical Physics* **1999**, 245 (1–3), 437–462. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00096-8).
- (93) Lafrance, C.-P.; Nabet, A.; Prud'homme, R. E.; Pézolet, M. On the Relationship between the Order Parameter and the Shape of Orientation Distributions. *Can. J. Chem.* **1995**, 73 (9), 1497–1505. <https://doi.org/10.1139/v95-185>.
- (94) Rodriguez, V.; Lagugné-Labarhet, F.; Sourisseau, C. Orientation Distribution Functions Based upon Both $\langle P_1 \rangle$, $\langle P_3 \rangle$ Order Parameters and upon the Four $\langle P_1 \rangle$ up to $\langle P_4 \rangle$ Values: Application to an Electrically Poled Nonlinear Optical Azopolymer Film. *Appl Spectrosc* **2005**, 59 (3), 322–328. <https://doi.org/10.1366/0003702053585291>.
- (95) Lagugné-Labarhet, F.; Sourisseau, C.; Schaller, R. D.; Saykally, R. J.; Rochon, P. Chromophore Orientations in a Nonlinear Optical Azopolymer Diffraction Grating: Even and Odd Order Parameters from Far-Field Raman and Near-Field Second Harmonic Generation Microscopies. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (44), 17059–17068. <https://doi.org/10.1021/jp047117k>.
- (96) Berne, B. J.; Pechukas, P.; Harp, G. D. Molecular Reorientation in Liquids and Gases. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, 49 (7), 3125–3129. <https://doi.org/10.1063/1.1670559>.
- (97) LeGrange, J. D.; Riegler, H. E.; Zurawsky, W. P.; Scarlata, S. F. Orientational Order of Langmuir–Blodgett Films as Determined by Fluorescence Anisotropy. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 90 (7), 3838–3842. <https://doi.org/10.1063/1.455789>.
- (98) de Haan, L. T.; Sánchez-Somolinos, C.; Bastiaansen, C. M. W.; Schenning, A. P. H. J.; Broer, D. J. Engineering of Complex Order and the Macroscopic Deformation of Liquid Crystal Polymer Networks. *Angewandte Chemie* **2012**, 124 (50), 12637–12640. <https://doi.org/10.1002/ange.201205964>.
- (99) Fuertes, V.; Grégoire, N.; Labranche, P.; Gagnon, S.; Wang, R.; Ledemi, Y.; LaRochelle, S.; Messaddeq, Y. Engineering Nanoparticle Features to Tune Rayleigh Scattering in Nanoparticles-Doped Optical Fibers. *Sci Rep* **2021**, 11, 9116. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88572-2>.
- (100) Franco, D. F.; Ledemi, Y.; Correr, W.; Morency, S.; Afonso, C. R. M.; Messaddeq, S. H.; Messaddeq, Y.; Nalin, M. Magneto-Optical Borogermanate Glasses and Fibers Containing Tb³⁺. *Sci Rep* **2021**, 11, 9906. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89375-1>.
- (101) Michaud, L.-C.; Veilleux, C.; Bilodeau, G.; Gilbert-Paquet, O.; Lebel-Cormier, M.-A.; Lemieux-Tanguay, M.; Pelletier-Ouellet, S.; Paradis, P.; Bellec, M.; Grégoire, N.; Morency, S.; Messaddeq, Y.; Bernier, M. 100-W-Level Single-Mode Ytterbium-Free Erbium Fiber Laser. *Opt. Lett.* **2021**, 46 (10), 2553. <https://doi.org/10.1364/OL.427291>.
- (102) Pusenkova, A.; Sova, O.; Galstian, T. Electrically Variable Liquid Crystal Lens with Spiral Electrode. *Optics Communications* **2022**, 508, 127783. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2021.127783>.
- (103) Stevens, J.; Galstian, T. Electrically Tunable Liquid Crystal Lens with a Serpentine Electrode Design. *Optics Letters* **2022**, 47 (4), 910–912. <https://doi.org/10.1364/OL.447853>.
- (104) Baril, A.; Thibault, S.; Galstian, T. Smart Lighting Using a Liquid Crystal Modulator; 2017; Vol. 10375. <https://doi.org/10.1117/12.2276205>.
- (105) Tabourin, L.; Galstian, T. Liquid Crystal Module for Motionless Generation of Variable Structured Illumination. *J. Opt. Soc. Am. B* **2020**, 37 (7), 2064. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.393128>.
- (106) Larsen, T.; Bjarklev, A.; Hermann, D.; Broeng, J. Optical Devices Based on Liquid Crystal Photonic Bandgap Fibres. *Opt. Express* **2003**, 11 (20), 2589. <https://doi.org/10.1364/OE.11.002589>.
- (107) Du, F.; Lu, Y.-Q.; Wu, S.-T. Electrically Tunable Liquid-Crystal Photonic Crystal Fiber. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85 (12), 2181–2183. <https://doi.org/10.1063/1.1796533>.

- (108) Mathews, S.; Farrell, G.; Semenova, Y. Experimental Demonstration of an All-Fiber Variable Optical Attenuator Based on Liquid Crystal Infiltrated Photonic Crystal Fiber. *Microw. Opt. Technol. Lett.* **2011**, 53 (3), 539–543. <https://doi.org/10.1002/mop.25789>.
- (109) Rahnema, A.; Dadalyan, T.; Mahmoud Aghdami, K.; Galstian, T.; Herman, P. R. In-Fiber Switchable Polarization Filter Based on Liquid Crystal Filled Hollow-Filament Bragg Gratings. *Advanced Optical Materials* **2021**, 9 (19), 2100054. <https://doi.org/10.1002/adom.202100054>.
- (110) Lin, W.; Sun, S.; Shao, L.-Y.; Vai, M. I.; Shum, P. P.; Liu, Y.; Wang, W. Tunable Electro-Optical and Thermal Optical Modulator Based on a Liquid Crystal-Filled Side Hole Fiber in Fiber Ring Laser. *IEEE Sensors Journal* **2021**, 21 (24), 27510–27517. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3124220>.
- (111) Strutynski, C.; Meza, R. A.; Teulé-Gay, L.; El-Dib, G.; Poulon-Quintin, A.; Salvetat, J.-P.; Vellutini, L.; Dussauze, M.; Cardinal, T.; Danto, S. Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles. *Advanced Functional Materials* **2021**, 31 (22), 2011063. <https://doi.org/10.1002/adfm.202011063>.
- (112) Valenti, B.; Grillo, M.; Barbero, G.; Valabrega, P. T. Surface Anchoring Energy and Ions Adsorption: Experimental Analysis. *Europhys. Lett.* **1990**, 12 (5), 407–412. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/12/5/005>.
- (113) Ataalla, R. M. S.; Barbero, G.; Komitov, L. Thickness Dependence of the Anchoring Energy of a Nematic Cell. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113 (16), 164501. <https://doi.org/10.1063/1.4802677>.
- (114) Galstian, T. Introduction à la photonique. <http://www.execvox.com/book/88848840> (accessed 2022-02-03).
- (115) Ratna, B. R.; Shashidhar, R. Dielectric Properties of 4'-n-Alkyl-4-Cyanobiphenyls in Their Nematic Phases. *Pramana - J. Phys.* **1976**, 6 (5), 278–283. <https://doi.org/10.1007/BF02872205>.
- (116) Bansal, N. P.; Doremus, R. H. *Handbook of Glass Properties*; Academic Press handbook series; Academic Press: Orlando, 1986.
- (117) Yang, D.-K. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*; Wiley-SID Series in Display Technology, 2014.
- (118) Zhu, Y.; Wang, L.; Lu, Z.; Wei, Y.; Chen, X. X.; Tang, J. H. Atomic Force Microscopic Study of Rubbed Polyimide Films. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65 (1), 49–51. <https://doi.org/10.1063/1.113069>.
- (119) Kim, Y. B.; Olin, H.; Park, S. Y.; Choi, J. W.; Komitov, L.; Matuszczyk, M.; Lagerwall, S. T. Rubbed Polyimide Films Studied by Scanning Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66 (17), 2218–2219. <https://doi.org/10.1063/1.113172>.
- (120) Xia, Y.; Honglawan, A.; Yang, S. Tailoring Surface Patterns to Direct the Assembly of Liquid Crystalline Materials. *Liquid Crystals Reviews* **2019**, 7 (1), 30–59. <https://doi.org/10.1080/21680396.2019.1598295>.
- (121) Lind, F.; Palles, D.; Möncke, D.; Kamitsos, E. I.; Wondraczek, L. Modifying the Surface Wetting Behavior of Soda-Lime Silicate Glass Substrates through Thermal Poling. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, 462, 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.006>.
- (122) Hess, A. J.; Liu, Q.; Smalyukh, I. I. Optical Patterning of Magnetic Domains and Defects in Ferromagnetic Liquid Crystal Colloids. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 107 (7), 071906. <https://doi.org/10.1063/1.4928552>.
- (123) Guo, Y.; Jiang, M.; Peng, C.; Sun, K.; Yaroshchuk, O.; Lavrentovich, O.; Wei, Q.-H. High-Resolution and High-Throughput Plasmonic Photopatterning of Complex Molecular Orientations in Liquid Crystals. *Advanced Materials* **2016**, 28 (12), 2353–2358. <https://doi.org/10.1002/adma.201506002>.
- (124) Kim, J.-H.; Yoneya, M.; Yamamoto, J.; Yokoyama, H. Nano-Rubbing of a Liquid Crystal Alignment Layer by an Atomic Force Microscope: A Detailed Characterization. *Nanotechnology* **2002**, 13 (2), 133–137. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/13/2/301>.

- (125) Kim, J.-H.; Yoneya, M.; Yokoyama, H. Tristable Nematic Liquid-Crystal Device Using Micropatterned Surface Alignment. *Nature* **2002**, 420 (6912), 159–162. <https://doi.org/10.1038/nature01163>.
- (126) Qin, D.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography for Micro- and Nanoscale Patterning. *Nat Protoc* **2010**, 5 (3), 491–502. <https://doi.org/10.1038/nprot.2009.234>.
- (127) Takato, K.; Hasegawa, M.; Koden, M.; Itoh, N.; Hasegawa, R.; Sakamoto, M. *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices*; Taylor & Francis, 2005. <https://doi.org/10.4324/9780203970409>.
- (128) Nitzsche, P.; Lange, K.; Schmidt, B.; Grigull, S.; Kreissig, U.; Thomas, B.; Herzog, K. Ion Drift Processes in Pyrex-Type Alkali-Borosilicate Glass during Anodic Bonding. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145 (5), 1755–1762. <https://doi.org/10.1149/1.1838553>.
- (129) Dussauze, M.; Kamitsos, E. I.; Fargin, E.; Rodriguez, V. Structural Rearrangements and Second-Order Optical Response in the Space Charge Layer of Thermally Poled Sodium–Niobium Borophosphate Glasses. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (39), 14560–14566. <https://doi.org/10.1021/jp074335f>.
- (130) Dussauze, M.; Kamitsos, E. I.; Fargin, E.; Rodriguez, V. Refractive Index Distribution in the Non-Linear Optical Layer of Thermally Poled Oxide Glasses. *Chemical Physics Letters* **2009**, 470 (1–3), 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.007>.
- (131) Karam, L.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Bondu, F.; Lepicard, A.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Richardson, K.; Dussauze, M. The Effect of the Sodium Content on the Structure and the Optical Properties of Thermally Poled Sodium and Niobium Borophosphate Glasses. *Journal of Applied Physics* **2020**, 128 (4), 043106. <https://doi.org/10.1063/5.0013383>.
- (132) Rajaofara, Z.; Leproux, P.; Dussauze, M.; Tonello, A.; Rodriguez, V.; Karam, L.; Kano, H.; Duclère, J.-R.; Couderc, V. Mapping the Second and Third Order Nonlinear Susceptibilities in a Thermally Poled Microimprinted Niobium Borophosphate Glass. *Opt. Mater. Express* **2021**, 11 (10), 3411. <https://doi.org/10.1364/OME.433809>.
- (133) Cremoux, T.; Dussauze, M.; Fargin, E.; Cardinal, T.; Talaga, D.; Adamietz, F.; Rodriguez, V. Trapped Molecular and Ionic Species in Poled Borosilicate Glasses: Toward a Rationalized Description of Thermal Poling in Glasses. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (7), 3716–3723. <https://doi.org/10.1021/jp4101015>.
- (134) McLaren, C.; Roling, B.; Raj, R.; Jain, H. Mechanism of Electric Field-Induced Softening (EFIS) of Alkali Silicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, 471, 384–395. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.025>.
- (135) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C.; Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer US: Boston, MA, 1981. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3273-2>.
- (136) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley: Hoboken, N.J, 2009.
- (137) Luo, J.; Bae, S.; Yuan, M.; Schneider, E.; Lanagan, M. T.; Pantano, C. G.; Kim, S. H. Chemical Structure and Mechanical Properties of Soda Lime Silica Glass Surfaces Treated by Thermal Poling in Inert and Reactive Ambient Gases. *J Am Ceram Soc* **2018**, 101 (7), 2951–2964. <https://doi.org/10.1111/jace.15476>.

