

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I Les matériaux et les techniques expérimentales</b>	<b>7</b>
<b>1 Matériaux ferroélectriques et cristaux liquides : généralités</b>	<b>9</b>
1.1 La ferroélectricité . . . . .	9
1.2 Le titanate de baryum, $\text{BaTiO}_3$ . . . . .	12
1.3 Les cristaux liquides nématiques . . . . .	16
1.4 L'alignement des cristaux liquides sur des substrats ferroélectriques : l'état de l'art . . . . .	19
<b>2 Techniques expérimentales</b>	<b>27</b>
2.1 Caractérisations structurales . . . . .	27
2.2 Caractérisation de surface : la microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	28
2.3 Caractérisations optiques . . . . .	31
2.4 Caractérisation électrique : la microscopie à force électrostatique (EFM) . . . . .	34
2.5 La synthèse des matériaux ferroélectriques . . . . .	37
2.6 Conclusion . . . . .	40
<b>3 Apport de la spectrométrie Raman pour la détermination de l'orientation de cristaux liquides</b>	<b>43</b>
3.1 Conditions expérimentales . . . . .	44
3.2 Modélisation d'une cellule de cristal liquide . . . . .	46
3.3 Test du modèle avec le cas de cellules de 5CB . . . . .	56
3.4 Conclusion . . . . .	59
<b>II Résultats expérimentaux</b>	<b>63</b>
<b>4 Etude des films minces</b>	<b>65</b>
4.1 La diffraction de rayons X . . . . .	65
4.2 La spectrométrie Raman . . . . .	73
4.3 La microscopie à force atomique . . . . .	80

---

4.4	L'ellipsométrie spectroscopique . . . . .	84
4.5	La microscopie à force électrostatique . . . . .	92
4.6	Résumé et conclusion . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Influence des domaines ferroélectriques sur l'alignement du cristal liquide</b>	<b>103</b>
5.1	Mise en oeuvre expérimentale . . . . .	103
5.2	Caractérisations des cellules . . . . .	108
5.3	Interprétation des résultats . . . . .	114
5.4	Une expérience complémentaire sur la cellule mince : utilisation de fibres optiques amincies . . . . .	117
5.5	Déviations de faisceaux collimatés par la zone carrée . . . . .	122
5.6	Résumé et conclusion . . . . .	124
	<b>Conclusion générale</b>	<b>129</b>
<b>III</b>	<b>Annexes</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>La notation de Porto</b>	<b>135</b>
<b>B</b>	<b>Diffusion Raman et matrices de Jones</b>	<b>137</b>
B.1	Rappel 1 : Diffusion Raman par une molécule . . . . .	137
B.2	Rappel 2 : Matrices de Jones . . . . .	137
<b>C</b>	<b>Corrections dues à la présence d'interfaces lors d'expériences de microspectrométrie Raman</b>	<b>143</b>
C.1	Positionnement du problème . . . . .	143
C.2	Intensité diffusée . . . . .	145
C.3	Un exemple de code pour calculer l'intensité diffusée par une cellule de cristal liquide . . . . .	146

# Introduction

A l'aube de la réalisation de composants "tout optique", les cristaux liquides se dévoilent comme des matériaux potentiellement intéressants, particulièrement grâce à leur biréfringence élevée et leur réponse optique non linéaire. La nature même de ces phases fluides impose de les placer dans des "containers" et l'alignement global du cristal liquide -qui dépend de l'application choisie- sera imposé par les "murs" de ce container. Usuellement cet alignement peut être maîtrisé par des matériaux organiques (polyvinylalcool, polyimide, calixarènes déposés en couches minces [1]) ou des surfaces solides (films de SiO [2]). Ces méthodes d'alignement sont "macroscopiques" dans le sens où l'ensemble du substrat (avec ou sans film) impose un alignement unique au cristal liquide. Nous voudrions pouvoir "écrire" des motifs imposant un alignement suivant ce dernier et générer ainsi des structures à deux dimensions avec des périodes de l'ordre de quelques microns. Si nous nous référons aux deux constats suivants :

1. Depuis la fin des années 60, il a été démontré que des substrats ferroélectriques peuvent être utilisés comme une couche d'alignement pour les cristaux liquides [3].
2. Depuis la fin des années 90, la microscopie à champ proche [4] permet la manipulation des domaines de films minces ferroélectriques.

Il devient donc séduisant de tenter d'associer ces deux techniques et de tenter d'orienter localement des molécules de cristal liquide grâce à des domaines générés par microscopie à champ proche sur des films minces. C'est ce que nous avons entrepris à titre exploratoire. Nous avons recherché les paramètres pertinents pour la détermination de telles structures. Nous avons restreint nos investigations aux systèmes constitués de films minces ferroélectriques de titanate de baryum (ce matériau étant un modèle du genre et sa mise en forme sous forme de couche mince a été très étudiée [5, 6]) et du 5CB comme cristal liquide principalement pour sa simplicité structurale et son moment dipolaire permanent, également parce qu'il constitue dans la communauté des cristaux liquides un matériau modèle dont les paramètres physiques sont bien connus.

Au cours de ce travail nous avons d'abord déterminé les paramètres liés à la structure des films minces conduisant à un dépôt homogène de cristaux liquides sur des films minces ferroélectriques, nous avons ensuite mis en évidence les influences entre un motif ferroélectrique de ces films et une couche de cristal liquide.

Ce manuscrit est articulé autour de 6 chapitres.

Le premier est consacré aux généralités concernant les matériaux utilisés à savoir, les matériaux ferroélectriques et les cristaux liquides. Le second est dédié à la description des

techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Le troisième consiste en l'apport de la spectrométrie Raman confocale polarisée pour la détermination de l'orientation locale de matériaux biréfringents et particulièrement le cas des cristaux liquides. Nous avons rassemblé dans le quatrième chapitre les résultats de la caractérisation des films minces ferroélectriques dans le but d'établir des critères de sélection pour l'intégration de ces films dans des composants optiques. Dans le cinquième et dernier chapitre, nous présentons la conception et la caractérisation de cellules de cristal liquide. Nous analysons également les influences entre les zones polarisées inscrites sur les films minces et les molécules de cristal liquide. Nous utiliserons les propriétés de ces cellules pour des applications optiques.

# Bibliographie

- [1] S. Peralta, "*Recherche des conditions d'obtention d'un ancrage faible*", Thèse de l'Université d'Artois, 2001
- [2] P. Oswald, P. Pieranski, *Les cristaux liquides : concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences*, Gordon and Breach, Science Publishers
- [3] M. Glogarova, *Journal de Physique*, 42, 1981, p. 1569
- [4] L. M. Eng, M. Abplanalp, P. Günter, *Appl. Phys. A*, 66, 1998, p. 679
- [5] V. Srikant, E. J. Tarsa, D. R. Clarke, J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* 77(4), 15, 1995, p . 1995
- [6] K. Kaemmer, H. Huelz, B. Holzapfel, W. Haessler, L. Schultz, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 30, 1997, p . 522



# Première partie

## Les matériaux et les techniques expérimentales



# Chapitre 1

## Matériaux ferroélectriques et cristaux liquides : généralités

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques propriétés particulièrement importantes qui concernent les matériaux ferroélectriques et les cristaux liquides utilisés pendant ce travail. Dans une première partie nous aborderons quelques aspects fondamentaux de la ferroélectricité, nous présenterons ensuite quelques propriétés du matériau ferroélectrique qui nous a intéressé : le titanate de baryum. Nous évoquerons dans une seconde partie les propriétés de l'état cristal liquide et plus particulièrement les propriétés de la phase nématique. Nous cloterons ce chapitre en établissant l'état de l'art de l'alignement de cristaux liquides induit par des surfaces ferroélectriques.

### 1.1 La ferroélectricité

L'étude du comportement ferroélectrique des matériaux a réellement débuté dans les années 1940 [1] mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décades auparavant : le sel de Rochelle en 1921 <sup>1</sup> [2] et le phosphate de potassium [3] en 1935 sont deux exemples qui ont été très étudiés. Aujourd'hui les matériaux ferroélectriques sont toujours très étudiés, particulièrement sous forme de couche minces, les titano-zirconates de plomb PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) et les composés de type BST ( $\text{BaTi}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}_3$ ) qui sont principalement utilisés dans le domaine des mémoires non-volatiles. Dans la suite, nous nous restreignons à rappeler les principales propriétés caractéristiques des matériaux ferroélectriques à savoir la polarisation spontanée, la température de Curie ( $T_c$ ) et la structure en domaines.

---

<sup>1</sup>Ce sel était déjà utilisé quelques siècles auparavant pour ses propriétés curatives (1655).

### 1.1.1 Propriétés générales, température de Curie

Les matériaux ferroélectriques cristallins<sup>2</sup> sont caractérisés par leur faculté de posséder un moment dipolaire permanent en l'absence de champ électrique extérieur. Ce moment dipolaire résulte du fait que le barycentre des charges négatives ne coïncide pas avec le barycentre des charges positives. Dès lors, cette disymétrie spatiale de charges nous permet d'annoncer que les groupes d'espaces compatibles avec des matériaux ferroélectriques seront forcément non-centrosymétriques. Le moment dipolaire permanent disparaît au-dessus d'une certaine température, appelée température de Curie  $T_c$ <sup>3</sup> ; au-dessus de cette température, le matériau est dans un état paraélectrique. Le tableau 1.1 liste quelques cristaux ferroélectriques [1] ainsi que leurs températures de Curie et leurs valeurs de polarisation spontanée mesurée à la température  $T$  (indiquée entre parenthèses) (la polarisation spontanée est par définition, le moment dipolaire permanent par unité de volume).

Nom	Formule Chimique	$T_c$ (°C)	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), $T$ (°C)
Titanate de Baryum	$\text{BaTiO}_3$	135	26 (23)
Niobate de Potassium	$\text{KNbO}_3$	435	30 (250)
Niobate de Lithium	$\text{LiNbO}_3$	121	71 (23)
Dihydrogénophosphate de Potassium	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	-150	4,75 (-177)
Sulphate de glycolle (TGS)	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{-H}_2\text{SO}_4$	49	2,8 (20)

TAB. 1.1 : Exemples de matériaux ferroélectriques

Ces matériaux sont en général classés suivant la nature de la transition subie lors du passage de l'état paraélectrique à l'état ferroélectrique : la transition est soit de type ordre-désordre soit de type displacive [4, 5, 6]. Le lecteur curieux pourra se référer à l'ouvrage de Strukov et Levanyuk [7] relatant des transitions de phase et autres phénomènes dans les cristaux ferroélectriques.

### 1.1.2 Une structure en domaines

Dans un cristal ferroélectrique il existe plusieurs états stables, énergétiquement équivalents<sup>4</sup>. A une maille (dans un état donné), correspond un moment dipolaire de module et d'orientation données. L'ensemble des mailles jointives dans le même état forme une région appelée domaine qui possède ainsi une polarisation bien définie. En l'absence de champ électrique ou de contraintes extérieures, la répartition des domaines est statistiquement aléatoire. Cette configuration stable correspond à un minimum de l'énergie libre

<sup>2</sup>Nous traiterons la ferroélectricité uniquement dans le cas de l'état cristallin.

<sup>3</sup>Nous ne détaillerons pas la théorie phénoménologique de Landau qui permet (en développant l'énergie libre en fonction de la température et de la polarisation) de décrire cette transition de phase.

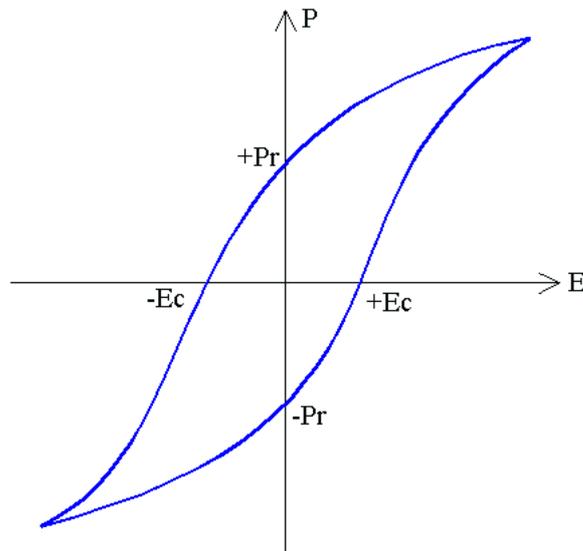
<sup>4</sup>Il s'agit de l'énergie globale : électronique, structurale...

totale du cristal [8] :

$$E_T = E_{elast} + E_{elect} + E_{mur} + E_{surf}$$

où  $E_{elast}$ ,  $E_{elect}$ ,  $E_{mur}$ ,  $E_{surf}$  sont respectivement les énergies élastique et électriques du cristal, l'énergie des murs de domaine (parois séparant les domaines entre eux), et l'énergie de surface du matériau macroscopique. Dans la section 1.2.2 nous traiterons plus en détail le cas de la structure en domaines du titanate de baryum.

Généralement lors de la synthèse du matériau (effectuée en l'absence de contraintes mécanique ou électrique), la répartition des domaines est telle que la résultante macroscopique de la polarisation du matériau est nulle. Par contre, il est possible de polariser le matériau en lui appliquant un champ électrique. L'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué suit un cycle d'hystérésis (figure 1.1). Ce cycle est généralement obtenu en utilisant un montage expérimental de Sawyer-Tower [7].



**FIG. 1.1** : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique ;  $E_c$  et  $P_r$  sont respectivement le champ coercitif et la polarisation rémanente du matériau

Pour quelques applications, par exemple, pour les "actuateurs piézoélectriques", il est d'usage de caractériser ces matériaux par leur champ coercitif ( $E_c$ ) c'est-à-dire la valeur du champ électrique qui permet d'annuler la polarisation du matériau et par leur polarisation rémanente ( $P_r$ ) qui est la valeur de la polarisation à champ nul.

### 1.1.3 Quelques exemples d'application des matériaux ferroélectriques

A l'heure actuelle, les matériaux ferroélectriques à température ambiante sont utilisés pour trois applications majeures : les mémoires ferroélectriques, l'intégration comme

couche isolante dans les composants de la micro-électronique et comme microactuateur [12, 16, 17].

### Les mémoires ferroélectriques - FeRAM

L'application la plus développée actuellement est l'utilisation de matériaux ferroélectriques pour la conception de mémoires non volatiles : FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [12]. Le principe réside en l'utilisation de la multistabilité dans le but de stocker des données. L'avancement actuel des recherches en microscopie à champ proche (génération de domaines ferroélectriques) [13] laisse présager une densité de stockage très élevée (par exemple 4 Gbits\*cm<sup>-2</sup> en 2001 [14]). Actuellement la densité de stockage maximale est extrapolée à 150 Gbits\*cm<sup>-2</sup> [15] (dans ce cas on commence à approcher d'une densité de stockage "quantique").

### Une couche isolante - "High-*k* materials"

Une autre application des composés ferroélectriques est leur utilisation comme couche isolante (particulièrement les composés BST (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>), et PZT (PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>)) pour l'intégration dans des dispositifs en micro-électronique (technologie CMOS<sup>5</sup>) [16] : par exemple ces matériaux sont utilisés dans les transistors à effet de champ dans le but de réduire les fuites de courant.

### Microactuateurs - MEMS

Les matériaux ferroélectriques ont connu un regain d'intérêt ces dernières années pour leurs propriétés piézoélectriques dans le but de concevoir des microactuateurs (ou micromoteurs) [17]. Il s'agit de construire à l'échelle micrométrique des moteurs et autres systèmes mécaniques : dans ce but, les films minces et céramiques piézoélectriques (des PZT généralement) se révèlent être de très bons candidats grâce à leur facilité de mise en forme et leur bonne réponse piézoélectrique (100 fois plus élevée que celle du quartz).

## 1.2 Le titanate de baryum, BaTiO<sub>3</sub>

Nous allons dans cette partie décrire les propriétés structurales du matériau ferroélectrique que nous avons utilisé : le titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>). Pour l'application que nous souhaitons développer (la réorientation de cristaux liquides induite par des zones polarisées créées sur un film mince ferroélectriques) il est nécessaire de :

- Posséder un matériau ferroélectrique à température ambiante.
- Maîtriser le dépôt sous forme de couche mince du matériau ferroélectrique

Nous avons donc orienté notre choix vers le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> car ce matériau est ferroélectrique à température ambiante, ses propriétés (électrique et structurale) sont connues [1] et le dépôt de ce matériau sous forme de film mince a été très étudié [9, 10].

---

<sup>5</sup>Complementary Metal-Oxide Semiconductor

Nous décrivons dans un premier temps, les propriétés cristallographiques du  $\text{BaTiO}_3$  et nous détaillons dans un second temps la structure en domaines de ce matériau.

### 1.2.1 Les propriétés structurales

Le composé  $\text{BaTiO}_3$  possède trois transitions de phase : cubique-quadratique<sup>6</sup>, quadratique-orthorhombique<sup>7</sup> et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la figure 1.2 les transitions de phase successives du titanate de baryum ; concernant la phase orthorhombique, celle-ci est représentée en traits pleins et la phase monoclinique est représentée en pointillés. Les températures de transition sont respectivement  $135^\circ\text{C}$  [1],  $5^\circ\text{C}$  [11, 18] et  $-90^\circ\text{C}$  [11, 18].

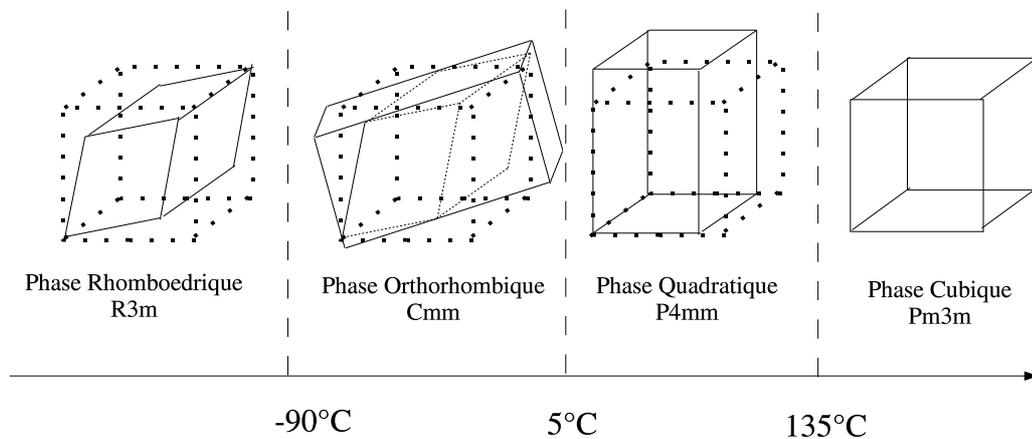


FIG. 1.2 : Transitions successives du composé  $\text{BaTiO}_3$

Au-dessus de  $135^\circ\text{C}$  (température de Curie) et dans des conditions normales de pression le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille perovskite idéale de paramètre de maille  $a = 0.4031 \text{ nm}$  [19]. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de  $\text{BaTiO}_3$  dans l'état cubique est donc nul. Sous la température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique. La transition de phase est de type displacive : les ions se déplacent dans la maille entraînant un changement de volume de celle-ci. Dans une première approximation, seul l'ion titane (figure 1.3) se déplace selon l'une des directions  $[100]$ ,  $[010]$  ou  $[001]$  de la maille cubique si on considère les autres atomes fixes dans la maille. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont  $a = 0,3993 \text{ nm}$  et  $c = 0,4036 \text{ nm}$  [20]. Dans cette phase, la valeur de la polarisation spontanée (dirigé suivant l'axe  $\vec{c}$ ) est de  $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  à température ambiante [1]. Les propriétés structurales étant connues, nous allons à présent nous focaliser sur la phase quadratique (notre phase de travail à température ambiante) et plus précisément sur la structure en domaines du titanate de baryum.

<sup>6</sup>Cette transition de phase est de type displacive.

<sup>7</sup>Usuellement cette phase est dite orthorhombique mais elle n'est (dans un souci de simplification) qu'une autre représentation de la phase monoclinique (maille primitive) du titanate de baryum.

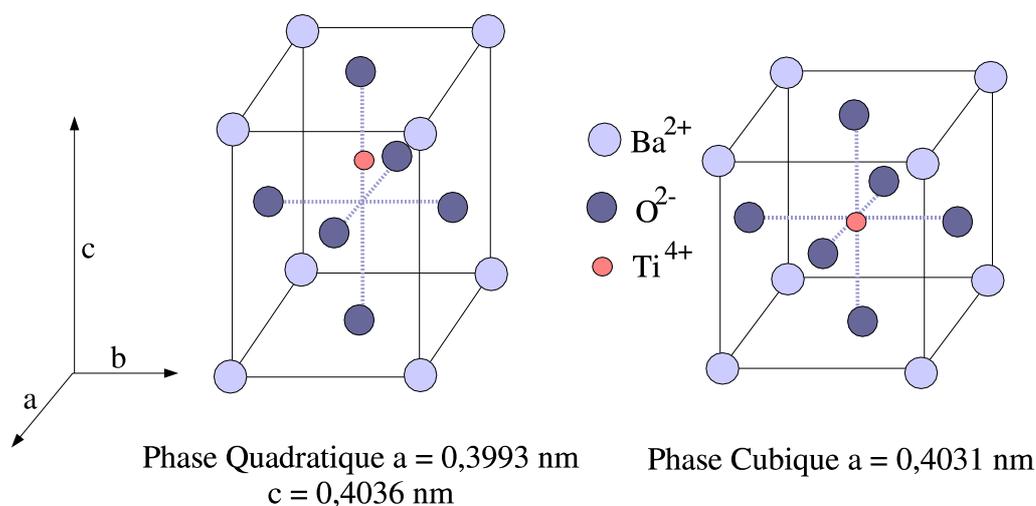


FIG. 1.3 : Phases quadratique et cubique du titanate de baryum

### 1.2.2 La structure en domaines de monocristaux de titanate de baryum

Pour un domaine ferroélectrique, le vecteur polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  est donc parallèle à l'axe  $\vec{c}$  de la maille quadratique. Macroscopiquement, le matériau est constitué d'une collection de domaines adjacents. Il est montré [21] que deux configurations sont envisageables pour le vecteur polarisation  $\vec{P}$  des domaines adjacents : la configuration à  $180^\circ$  (figure 1.4) et la configuration à  $90^\circ$  (figure 1.5).

#### La configuration anti-parallèle ou à $180^\circ$

Les domaines possèdent des moments dipolaires permanents disposés à  $180^\circ$  les uns par rapport aux autres; ce type de structure n'engendre pas d'accumulation de charges au niveau des murs de domaines (de type  $\{100\}$ ) et permet ainsi de minimiser l'énergie électrique.

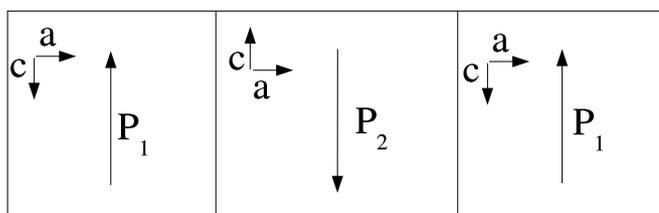


FIG. 1.4 : Configuration anti-parallèle des domaines dans le titanate de baryum

### La configuration perpendiculaire ou à $90^\circ$

Dans cette configuration, les moments dipolaires de deux domaines adjacents forment un angle de  $90^\circ$ , il en résulte que les murs de domaines seront de type  $\{101\}$ . En réalité,

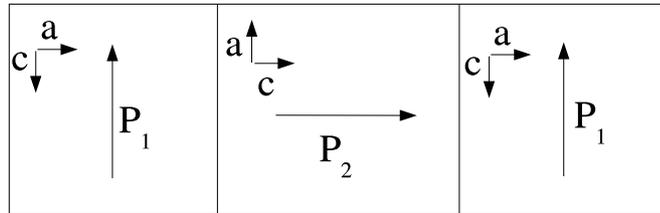


FIG. 1.5 : Configuration perpendiculaire des domaines dans le titanate de baryum

les paramètres de mailles étant légèrement différents ( $a \approx c$ ), l'angle entre les moments dipolaires de chaque domaine est donc légèrement différent de  $90^\circ$  car  $\theta = 2 \tan^{-1}(\frac{c}{a})$

Expérimentalement, ces deux types de classification ne sont pas souvent utilisés car elles ne permettent pas de déterminer la direction de la polarisation par rapport à la surface étudiée. Pour y parvenir, nous allons définir un autre type de classification. Elle consiste à décrire l'orientation des domaines par rapport à la surface de l'échantillon étudiée (figure 1.6). Les domaines sont classés en a-domaines ou c-domaines suivant que l'axe  $\vec{c}$  est respectivement parallèle ou perpendiculaire à la surface étudiée (figure 1.6).

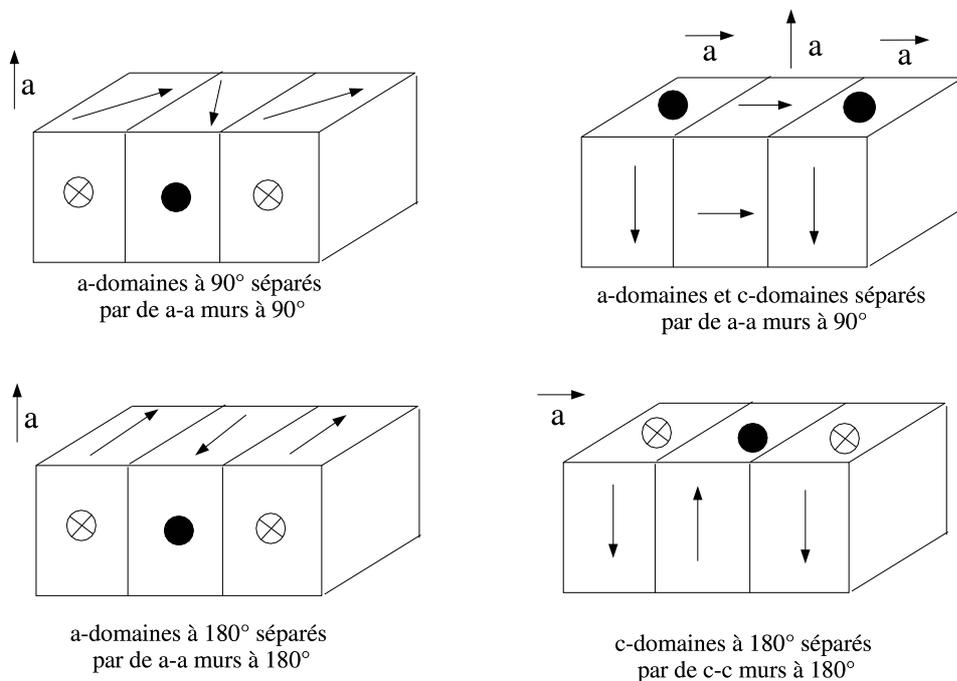


FIG. 1.6 : Classification des domaines du titanate de baryum par rapport à la surface étudiée

## 1.3 Les cristaux liquides nématiques

Nous ne présenterons ici que les caractéristiques utiles à nos travaux à savoir la structure, les propriétés élastiques et optiques de la phase nématique puis, nous présenterons quelques propriétés du cristal liquide que nous avons utilisé : le 5CB.

### 1.3.1 Propriétés structurales, paramètre d'ordre

La phase cristal liquide est une phase intermédiaire entre le solide cristallin et le liquide. La phase étudiée (nématique) est caractérisée par un ordre orientationnel local à moyenne distance. En dehors de contraintes extérieures, les molécules de cristal liquide (assimilables à des batonnets de forme allongée) restent localement "parallèles" entre elles ; par contre la position de leur centre de gravité ne présente aucun ordre. La direction moyenne locale des molécules est appelée le directeur  $\vec{n}$  (figure 1.7).

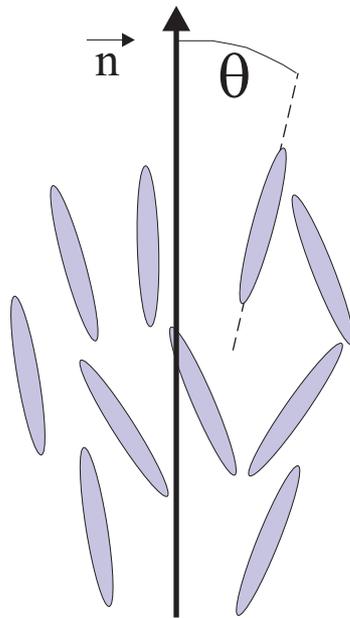


FIG. 1.7 : Définition du directeur

A partir de ce champ de vecteurs  $\vec{n}$ , il est défini le paramètre d'ordre  $S$  :

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

où,  $\theta$  représente l'inclinaison d'une molécule par rapport au directeur. Le paramètre d'ordre caractérise la qualité de l'organisation du cristal liquide. Il est compris entre 0 qui correspond à une phase totalement désordonnée (la phase liquide) et 1 qui correspond à la phase totalement ordonnée (le cristal).

### 1.3.2 Les propriétés élastiques

De part sa nature structurale (ordre d'orientation, désordre de position) cette phase nématique est fluide : elle est facilement déformable. Ces déformations sont accompagnées de variations d'énergie élastique. Dans l'approximation de faibles déformations (Hook) cette variation peut être mise sous une forme (Frank) faisant apparaître 3 modes de déformation de base :

$$F = \frac{1}{2}K_1(\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{Rot}} \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \wedge \overrightarrow{\text{Rot}} \vec{n})^2$$

Les trois constantes élastiques principales correspondent aux trois déformations élémentaires de caractères différents représentées sur la figure 1.8 :

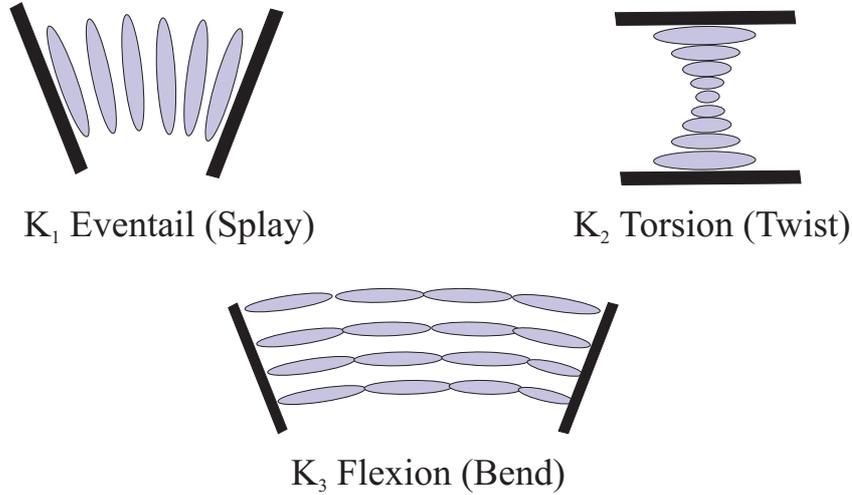


FIG. 1.8 : Les trois déformations principales d'un cristal liquide nématique

Lorsque ce fluide est placé dans un "container" (cellule ...) l'organisation adoptée par le nématique est telle que l'énergie du système est minimale. Celle-ci se compose du terme élastique et des termes d'interactions avec les limites du matériau (surfaces) :

$$F = F_{\text{elast}} + F_{\text{surf}}$$

### 1.3.3 Interactions avec les surfaces, ancrage

En absence de contraintes extérieures, le directeur est susceptible de pointer dans toutes les directions de l'espace. Ce sont les "murs" limitant le matériau qui vont en imposer la structure générale. Ces "murs" peuvent être traités physiquement ou chimiquement de manière à imposer une direction privilégiée aux molécules de cristal liquide que l'on appelle direction facile. L'énergie qu'il faut dépenser pour écarter le directeur de cette position est l'énergie d'ancrage.

De manière légèrement abusive, lorsque les molécules sont parallèles à la surface, nous parlons d'ancrage planaire; lorsque les molécules sont perpendiculaires à la surface nous

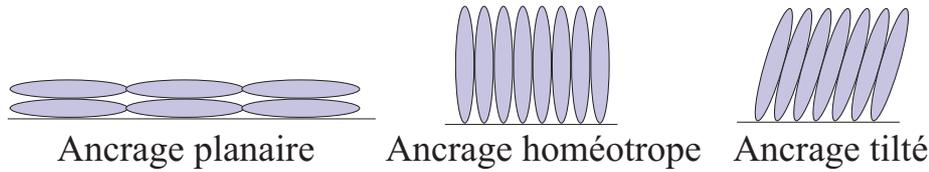


FIG. 1.9 : Les différentes possibilités d'ancrage de molécules de cristal liquide sur une surface

parlons d'ancrage homéotrope et enfin lorsque les molécules sont inclinées par rapport à la surface, nous parlons d'ancrage tilté. Suivant que les molécules de cristal liquide sont plus ou moins rigidement ancrées sur la surface, elles imposeront par élasticité leur orientation aux autres molécules de cristal liquide dans le volume plus ou moins en profondeur. Ceci permet de conférer au cristal liquide un état de "quasi-monocristal" lorsque le directeur est aligné uniformément<sup>8</sup>. Ces ancrages permettent de tirer profit des propriétés d'anisotropie des cristaux liquides : par exemple, l'anisotropie optique pour les afficheurs à cristaux liquides [25].

### 1.3.4 Les propriétés optiques et l'effet Fréedericksz

Les cristaux liquides sont des matériaux très biréfringents par rapport aux solides cristallins (par exemple,  $\Delta n$ <sup>9</sup> = 0,18 à 25° C pour le cristal liquide 5CB [23] et  $\Delta n$  = 0,06 pour un monocristal de titanate de baryum [24]).

Une autre propriété intéressante des cristaux liquides est l'effet de réorientation sous champ électrique aussi connu sous le nom d'effet Fréedericksz [27]. L'anisotropie de la constante diélectrique  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ <sup>10</sup> implique que le dipôle induit par le champ électrique appliqué n'est pas parallèle à ce dernier et il apparait un couple de forces sur la molécule de cristal liquide qui tend à aligner celle-ci parallèlement ou perpendiculairement au champ suivant que  $\Delta\epsilon$  est positif ou négatif. Ce comportement des molécules sous l'effet d'un champ électrique est à la base du fonctionnement des afficheurs [25].

### 1.3.5 Un exemple de cristal liquide : le 5CB

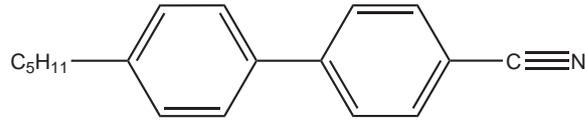
Pour cette étude exploratoire sur les effets des domaines ferroélectriques sur l'orientation de molécules de cristal liquide, il est préférable de connaître parfaitement les propriétés physique, structurale et chimique du cristal liquide utilisé. Notre choix s'est porté vers le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl ou encore communément appelé le 5CB que nous avons représenté sur la figure 1.10.

Les avantages d'utiliser ce cristal liquide sont les suivants :

<sup>8</sup>Il ne faut pas néanmoins oublier que la notion de directeur est une notion moyenne et que donc l'alignement "homogène" est donc également une notion moyenne.

<sup>9</sup> $\Delta n$  est la biréfringence du matériau soit encore, en définissant les deux indices principaux du matériau (l'indice ordinaire  $n_o$  et l'indice extraordinaire  $n_e$ ),  $\Delta n = n_e - n_o$ .

<sup>10</sup> $\epsilon_{\parallel}$  et  $\epsilon_{\perp}$  sont respectivement les constantes diélectriques parallèle et perpendiculaire à la direction du directeur.



**FIG. 1.10 :** Représentation de la molécule de 5CB

- Ce cristal liquide est pur
- Les ancrages (planaire, homéotrope et tilté) sont faciles à réaliser
- Sa structure est simple, donc le spectre vibrationnel de cette molécule (Raman ou infrarouge) est facile à interpréter

Nous reviendrons plus en détails au chapitre 3 sur les propriétés vibrationnelles du 5CB.

## 1.4 L’alignement des cristaux liquides sur des substrats ferroélectriques : l’état de l’art

L’alignement des cristaux liquides induit par des substrats ferroélectriques a été observé pour la première fois en 1973 par Y. Furuhashi [26]. De nombreuses équipes (le lecteur pourra se référer à l’abondante littérature relatant ce phénomène [26, 28, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37]) ont par la suite travaillé sur la réorientation des molécules de cristal liquide causée par des substrats ferroélectriques.

Dans cette section nous rappelons les travaux majeurs ayant permis une meilleure compréhension de ces phénomènes ainsi que les travaux portant sur la mise en oeuvre de prototypes utilisant ces effets.

### 1.4.1 Une réorientation due au champ électrique : effet Fréedericksz

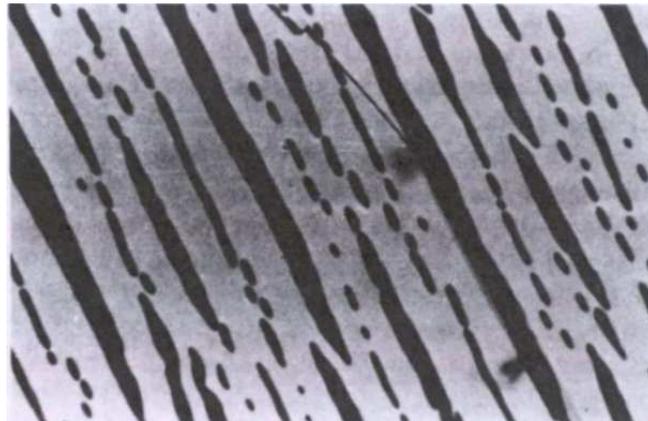
La première étude concernant le dépôt de cristaux liquides sur des surfaces ferroélectriques date de 1973 et est l’oeuvre de Y. Furuhashi [26]. Le substrat utilisé est un monocristal de sulfate de glycolle (TGS) clivé suivant une surface telle que la polarisation spontanée est perpendiculaire à la surface de l’échantillon. Un dépôt de cristal liquide nématique sur cette surface permet de révéler les domaines ferroélectriques naturels de l’échantillon : des zones noires et blanches sont observées en microscopie optique polarisée (la figure 1.11 illustre de telles zones), révélatrices des domaines ferroélectriques naturels du substrat. Cette observation est expliquée par l’effet Fréedericksz : le champ électrique créé par les domaines ferroélectriques oriente les molécules de cristal liquide. Les résultats obtenus et observés au microscope optique polarisé sont de plus corrélés par la technique de la poudre de carbone [32].

### 1.4.2 L'hypothèse de la tension de surface

Des résultats similaires à ceux de Furuhashi et *col.* ont été observés sur un monocristal de TGS orienté avec le vecteur polarisation perpendiculaire à la surface de l'échantillon, clivé et recouvert d'une couche de cristal liquide **d'anisotropie diélectrique négative** (le MBBA [33]) par Konstantinova et *col.* [34]. Comme précédemment des zones noires et blanches apparaissent en microscopie optique polarisée, celles-ci correspondent aux domaines ferroélectriques naturels du substrat. Les auteurs observent les alignements suivants :

- la couche de cristal liquide présente sur les zones noires est optiquement isotrope, ce qui correspond à un alignement des molécules homéotrope.
- l'alignement des molécules présentes sur les zones blanches est de type planaire.

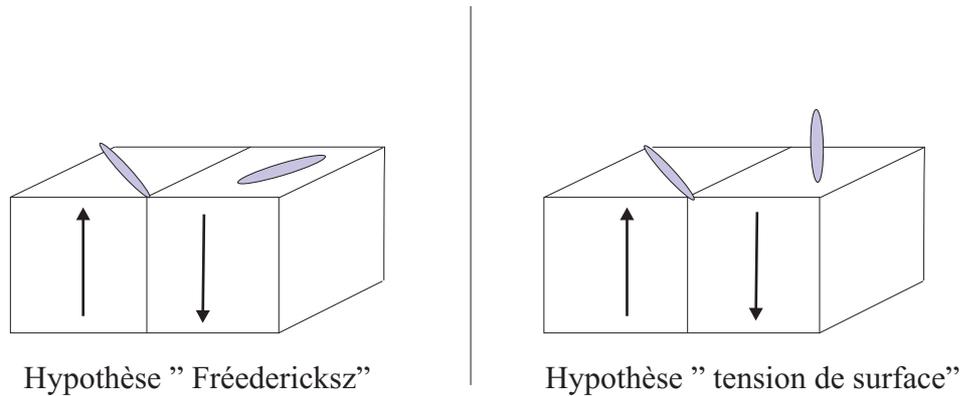
Pour interpréter ces observations, les auteurs suggèrent de ne pas utiliser l'hypothèse de l'effet Fréedericksz (figure 1.12). Mais par contre ils avancent une autre hypothèse : l'orientation des molécules est liée aux tensions de surface du cristal liquide ( $\gamma_{LC}$ ) et des domaines ( $\gamma_s$ ). Il est en effet connu que la tension de surface détermine l'alignement des molécules de cristal liquide : si  $\gamma_{LC}$  (pour le cristal liquide) est supérieure à  $\gamma_s$ , l'alignement sera homéotrope et si  $\gamma_{LC}$  est inférieure à  $\gamma_s$ , l'alignement sera planaire.



**FIG. 1.11 :** Observation en microscopie optique polarisée de l'alignement du MBBA sur la surface d'un monocristal clivé de TGS (reproduction de la photographie publiée par Glogarova et *col.*)

### 1.4.3 Des directions faciles d'alignement

Glogarova et *col.* [35] ou plus récemment Dontzova et *col.* [36] ont également réalisé des alignements de cristaux liquides sur la surface d'un monocristal de TGS clivé et orienté de la même manière que précédemment ; ils ont utilisé des cristaux liquides à anisotropie diélectrique négative (MBBA) et positive (un mélange de cyano-biphényles). En microscopie optique polarisée, des domaines noirs et blancs sont visibles pour des épaisseurs de cristal liquide variant de 1  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ . Ces domaines sont visibles que ce soit avec du MBBA ou des cyano-biphényles (figure 1.11).



**FIG. 1.12 :** Comparaison de l'alignement des molécules de MBBA sur les domaines + et - d'un cristal clivé de TGS dans le cadre des hypothèses de l'orientation par effet Fréedericksz et de l'orientation par la tension de surface.

Les auteurs expliquent cette structure "noir-blanc" par deux hypothèses :

- l'anisotropie de la surface du substrat peut induire des directions faciles d'alignement non équivalentes.
- le champ créé par des domaines à  $180^\circ$  peut être différent (en amplitude)

Dans cette interprétation, l'effet de réorientation par effet Fréedericksz est donc occulté par des phénomènes "surfauques" intrinsèques au substrat : **cette hypothèse rejoint celle des travaux de Konstantinova [34] et col. qui tendent à expliquer l'orientation des molécules par des effets d'anisotropie de surface.** L'hypothèse de directions faciles d'alignement est aussi avancée par Nakatani et col. [37]. Le dispositif utilisé est identique aux précédents : un substrat de TGS clivé et orienté suivant l'axe  $\vec{b}$  est recouvert de cristal liquide (du MBBA) et d'une lame de verre. Dans leurs travaux, les auteurs insistent sur l'utilisation d'une lame de verre traitée sans laquelle l'observation des structures induites est impossible. Le traitement de surface utilisé est un dépôt de lécithine (qui impose un ancrage homéotrope sur la lame de verre supérieure). Ce surfactant utilisé dans d'autres circonstances [35] est associé à un résultat différent : les domaines visualisés disparaissaient au bout de 10 secondes.

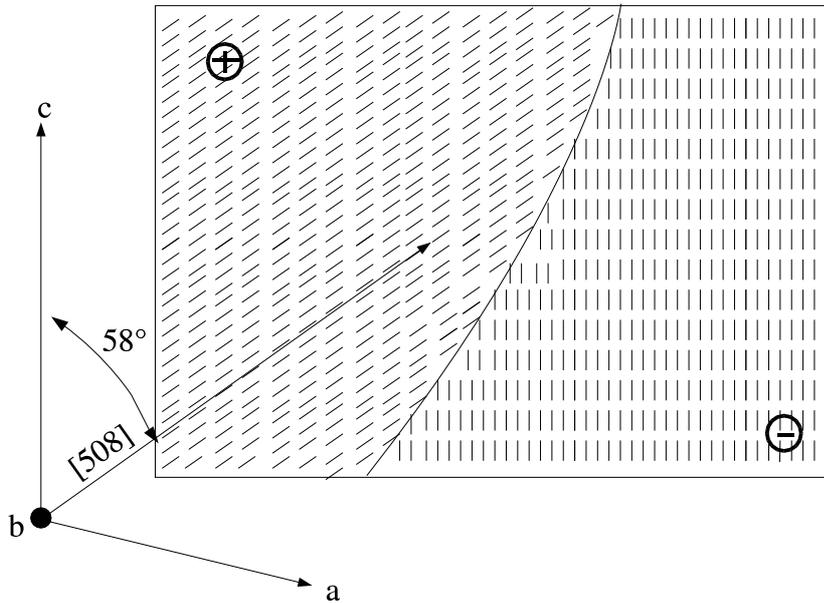
En effectuant des mesures d'intensité transmise sur les différents domaines, Glogarova [29] ont réussi à déterminer la direction des molécules de cristal liquide (figure 1.13) :

- pour les domaines + : le directeur est incliné de  $58^\circ$  par rapport à l'axe  $\vec{c}$ . Il est parallèle à la direction cristallographique [508] du TGS.
- pour les domaines - : le directeur est parallèle à la direction [001] du TGS.

Les auteurs expliquent ces deux orientations par la présence de directions faciles d'alignement différentes sur les deux domaines + et - de la surface du TGS .

#### 1.4.4 Des cristaux liquides comme révélateurs de contraintes

Récemment, Lupascu et col. [38] ont utilisé des dépôts de cristaux liquides pour révéler les contraintes internes dans des céramiques ferroélectriques. Les molécules de cris-



**FIG. 1.13 :** *Alignement des molécules de MBBA sur les domaines "+" et "-" de la surface clivée d'un cristal ferroélectrique de TGS (reproduction du schéma publié par Glogarova)*

tal liquide se réorientent suivant le champ électrique créé par les contraintes présentes dans le matériau et permettent de donner indirectement <sup>11</sup> une image révélatrice de ces contraintes. Ces travaux se basent sur l'hypothèse de réorientation par effet Fréedericksz et non pas sur des effets "surfaiques"; cette hypothèse est d'autant plus juste, qu'il ne s'agit cette fois plus de monocristaux mais de céramiques : il n'existe donc plus de directions privilégiées dûes au clivage.

### 1.4.5 Utilisation de films minces ferroélectriques pour des composants optiques (NLC-OFE) : effet Fréedericksz local

Des études récentes entreprises par l'équipe de J. F. Hubbard et R. W. Whatmore [39, 40, 41] sur des films minces de PZT déposés par voie sol-gel ont montré la faisabilité de l'utilisation de films ferroélectriques pour réorienter des cristaux liquides (cellule NLC-OFE <sup>12</sup>). Contrairement à la majorité des travaux cités plus haut, le substrat utilisé n'est pas un monocristal clivé mais un film mince polycristallin : il ne présente pas de directions privilégiées et les mécanismes d'alignement associés liés aux phénomènes surfaiques ne sont pas essentiels. Le type de cellule utilisé est décrit sur la figure 1.14 :

Le cristal liquide est initialement aligné planaire (couche de polyvinylalcool (PVA) frottée). Le film mince de PZT n'est pas orienté par rapport au plan du substrat, d'un point de vue cristallographique. Les moments dipolaires du film mince sont alignés en appliquant une tension ( $650 V_{rms}$  à 1KHz ) directement à travers la cellule de cristal

<sup>11</sup>Par effet piézoélectrique.

<sup>12</sup>NLC-OFE signifie Nematic Liquid Crystal - Oxyde Ferroelectric.

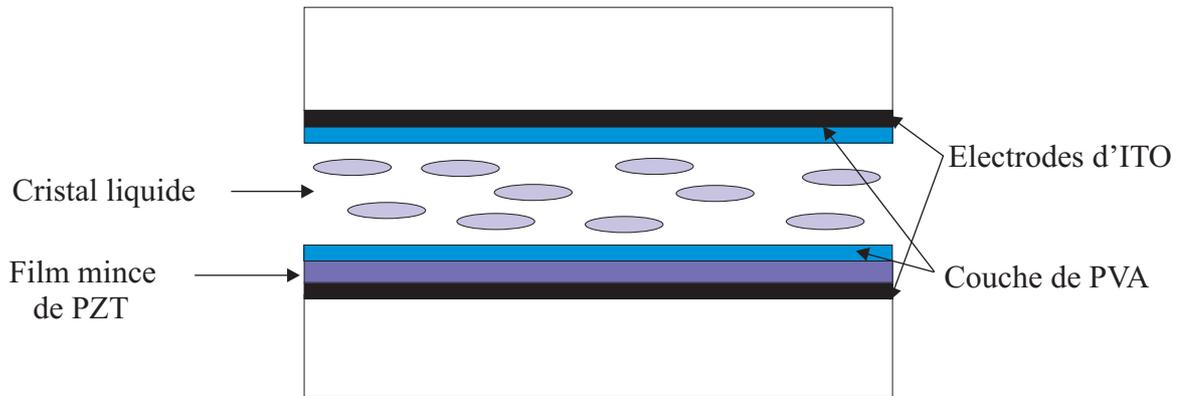


FIG. 1.14 : Schéma d'un dispositif NLC-OFE

liquide. Ceci a pour effet d'orienter les molécules de cristal liquide de manière homéotrope. Lorsque la tension appliquée redevient nulle, les zones du film mince qui ont été orientées désormais polarisées, interagissent avec les molécules de cristal liquide. L'image en microscopie optique polarisée de la figure 1.15 prouve que des zones polarisées d'un film mince de PZT permettent d'orienter localement des cristaux liquides. Néanmoins, toute la zone polarisée ne semble pas interagir avec le cristal liquide, seuls quelques grains permettent une réorientation du cristal liquide : la notion **d'effet Fréedericksz local** est alors introduite. De plus, leurs études ont montré que l'énergie d'ancrage du cristal liquide sur le film de PZT est plus faible que celle due au film d'alignement : la couche d'alignement peut, dans certains cas réduire le couplage du champ électrique créé par les zones polarisées du film mince avec les molécules de cristal liquide. Les auteurs montrent qu'il est possible d'utiliser ce type de dispositif pour des applications de type afficheur.

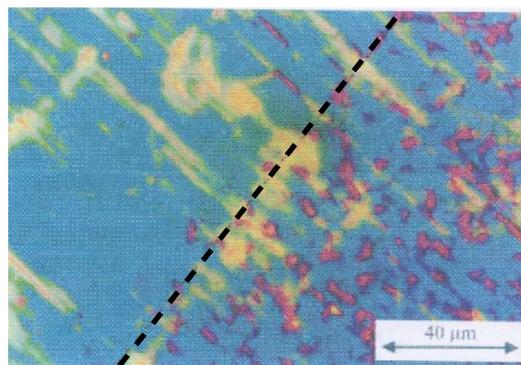


FIG. 1.15 : Photographie de l'alignement de cristaux liquides sur un film mince de PZT observé en microscopie optique polarisée : la partie droite représente la partie du film mince orientée (reproduction de la photographie publiée par Hubbard et col.)

### 1.4.6 Conclusions

Au regard des différents travaux publiés dans la littérature, des monocristaux clivés, des céramiques et des films minces ont été utilisés pour réorienter des cristaux liquides. Dans le cas des monocristaux, deux effets peuvent être responsables de l'orientation des molécules sur les domaines ferroélectriques :

1. L'effet Fréedericksz : les molécules sont tout simplement réorientées par le champ électrique dû aux domaines ferroélectriques.
2. Des directions faciles d'alignement et l'hypothèse des tensions de surface : l'anisotropie d'énergie d'ancrage est responsable de l'alignement différent des molécules de cristal liquide sur les domaines ferroélectriques.

Seules des méthodes électro-optiques (étude du seuil de Fréedericksz par exemple) pourraient permettre de faire la distinction entre ces deux phénomènes.

Dans le cas des céramiques et des films minces, pour lesquels aucune orientation cristallographique privilégiée n'est identifiée, le seul phénomène permettant de rendre compte de l'alignement différent des cristaux liquides sur les domaines du matériau ferroélectrique est l'effet Fréedericksz. Cet effet de réorientation est apparemment très localisé et prend en compte que le couplage existe uniquement entre des grains polarisés et les molécules de cristal liquide.

# Bibliographie

- [1] E. C. Subbarao, *Ferroelectrics*, 5, 1973, p. 267
- [2] J. Vasalek, *Phys. Rev.*, 17, 1921, p. 475
- [3] G. Busch, P.Scherrer, *Naturwiss*, 23, 1935, p. 735
- [4] W. Cochran, *Adv. Phys.* 1930, p. 387
- [5] P. V. Anderson, *Fizika Dielektrikov. Trudy 2.i Vsesoyuv. Konf. , Moscow, 1958 (Physics of Dielectrics) 1960 p.290*
- [6] R. Brout, K. A. Müller, H. Thomas, *Solid State Commun.* ,4(10), 1966, p. 507
- [7] B. A. Strukov, A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer, 1998
- [8] L. M. Eng, *Nanotechnology*, 10, 1999, p. 405
- [9] V. Srikant, E. J. Tarsa, D. R. Clarke, J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* 77(4), 15, 1995, p . 1995
- [10] K. Kaemmer, H. Huelz, B. Holzapfel, W. Haessler, L. Schultz, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 30, 1997, p . 522
- [11] G. Godefroy, P.Lomprie, C.Dumas, A. Arend, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p.165
- [12] T. Kaga, M.Ohkura, F. Murai, N. Yokoyama, E. Takeda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13 (6), 1995, . 2329
- [13] T. Tybell, C.H. Ahn, J.-M. Tricone, *Appl. Phys. Lett.* , 72(12) , 1998, p. 1454
- [14] P. Paruch, T. Tybell, J.-M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.* , 79(4), 2001, P. 530
- [15] T. Maruyama, M. Saitoh, and I. Sakai, *Appl. Phys.* , 80, 1996, p. 6099
- [16] D. -O. Lee, P. Roman, C. -T. Wu, P. Mumbauer, M. Brubaker, R. Grant, J. Ruzyllo, *Solid State Electronics*, 46, 2002
- [17] T. Morita, *Sensors and Actuators A : Physical*, 103( 3), 2003, p.291
- [18] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak, F.Tsui, *Appl. Phys. Lett*, 77 (22), 2000, p. 3547
- [19] JCPDS Value, *Powder Diffraction Files Phases- Inorganic Phases* (Center for Diffraction Data, PA, 1998) Card N° 31-0174
- [20] JCPDS Value, *Powder Diffraction Files Phases- Inorganic Phases* (Center for Diffraction Data, PA, 1998) Card N° 05-0626

- 
- [21] C. Valot, Diffraction des rayons X et microstructure en domaines ferroélectriques : cas de BaTiO<sub>3</sub>, Thèse de l' Université de Bourgogne, 1996.
- [22] N. Floquet and C. Vallot, *Ferroelectrics*, 234(1-4), 1999, p. 107
- [23] P. G. Cummins, D. A. Dunmur, D. A. Laidler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 30, 1975, p109
- [24] E. D. Palik, "Handbook of optical constants of solids", Vol. II, Academic Press.
- [25] C. Tombling, M. Tillin, *Synthetic Metals*, 122(1), 2001, p.209
- [26] Y. Furuhashi, K.Toriyama, *Appl. Phys. Lett*, 23(7), 1973, p. 361
- [27] V. Freederiksz, V. Zwetkoff, *Trans. Faraday Soc.* 29, 1933, p.919
- [28] N. A. Tikhomirova, L. I. Dontsova, S. A. Pikin and L. A. Shuvalov, *JETP Lett.*, 29 (1), 1979, p. 35
- [29] M. Glogarova, *Journal de Physique*, 42, 1981, p. 1569
- [30] H. Seki, T. Uchida and, Y. Masuda, *Japanese Journal of Applied Physics*, 28 (Supplement 28-2), 1989, p. 127
- [31] N. A. Tikhomirova, L. A. Shuvalov, A. I. Baranov, A. R. Karasev, L. I. Dontsova, E. S. Popov, A. V.Shilnikov, and L. G. Bulatova, *Ferroelectrics*, 29, 1980, p. 51
- [32] J. Hatano, F.Suda, H.Futama, Annual Meeting of Physical Society of Japan, 1970
- [33] P. Oswald and P. Pieranski, *Les cristaux liquides : concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences ; Tome 1 ; Gordon and Breach Science Publishers*
- [34] V. P. Konstantinova, N. A. Tichomirova, M. Glogarova, *Ferroelectrics*, 20, 1978, p. 259
- [35] M. Glogarova, V. Janovec, N. A. Tikhomirova, *Journal de Physique*, 40, 1979, p. 502
- [36] L. I. Dontzova, N. A. Tikhomirova and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics*, 97, 1989, p. 87
- [37] N. Nakatani and M. Hirota, *Japanese Journal of Applied Physics*, 20, 1981, p. 2281
- [38] D. C. Lupascu, S. L. dos Santos e Lucato, J. Rödel, M.Kreuzer, C.S.Lynch, *Appl. Phys. Lett*, 78(17), 2001, p.2554
- [39] J. F. Hubbard, H. F. Gleeson, R. W. Whatmore, C. P. Shaw, Qi. Zhang and A. J. Murray, *Mol. Cryst.Liq. Cryst.* , 329, 1999, p. 491
- [40] J. F. Hubbard, H. F. Gleeson, R. W. Whatmore, C. P. Shaw, Qi Zhang, *J. Mater. Chem.* , 9, 1999, p.375
- [41] S. S. Roy, H. Gleeson, C. P. Shaw, R. W. Whatmore, Z. Huang, Q. Zhang and S. Dunn, *Integrated Ferroelectrics*, 29, 2000, p. 189

# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré essentiellement à la description des différentes techniques que nous avons utilisé pour caractériser les films minces ferroélectriques de  $\text{BaTiO}_3$  et les cellules de cristal liquide. Dans une première partie nous détaillerons les techniques de caractérisation structurale des films minces que nous avons utilisées : diffraction de rayons X, micro-spectrométrie Raman et microscopie à force atomique. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux techniques de caractérisation optique soit une analyse par microscopie optique polarisée et par ellipsométrie spectroscopique. La troisième partie sera consacrée aux techniques de caractérisation électrique des échantillons par microscopie à force électrostatique. Ce chapitre se terminera en abordant la synthèse des matériaux utilisés.

### 2.1 Caractérisations structurales

#### 2.1.1 La diffraction des rayons X

Le diffractomètre que nous avons utilisé pour les expériences de diffraction de rayons X est de marque Rigaku "Miniflex +". Ce diffractomètre fonctionne en mode  $(\theta, 2\theta)$ . Ce diffractomètre a été utilisé pour déterminer la nature des phases en présence, l'orientation privilégiée éventuelle du film par rapport au plan du substrat et déterminer un éventuel écart de paramètre par rapport à des spectres de référence. Pour toutes nos expériences, la raie  $K\alpha_1$  du cuivre est utilisée soit  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ . La raie  $K\alpha_2$  est éliminée automatiquement via un logiciel adapté.

#### 2.1.2 La micro-spectrométrie Raman

Les spectres Raman ont été réalisés en utilisant un spectromètre DILOR XY-800 équipé d'une caméra CCD comme détecteur. Le laser excitateur est un laser Argon-Krypton (Spectra-Physics) émettant dans le visible : nous avons utilisé principalement les longueurs d'onde  $\lambda_v=514,5 \text{ nm}$  et  $\lambda_r=647,1 \text{ nm}$ . Travaillant en micro-Raman et en

rétrodiffusion, les expériences se sont toujours déroulées sous l'objectif d'un microscope (grossissement : x10, x50 et x100).

## 2.2 Caractérisation de surface : la microscopie à force atomique (AFM)

### 2.2.1 Le matériel utilisé

Les images en microscopie à force atomique ont été essentiellement réalisées sur un Autoprobe CP (Park Scientific Instruments), en mode contact à force constante (et pour certaines images en mode erreur signal) et en mode non-contact. Les pointes utilisées sont des Ultralevers type B (Park Scientific Instrument) et des Digital Instrument Scanning Probe Microscope type 0TR8-35.

### 2.2.2 Un bref historique

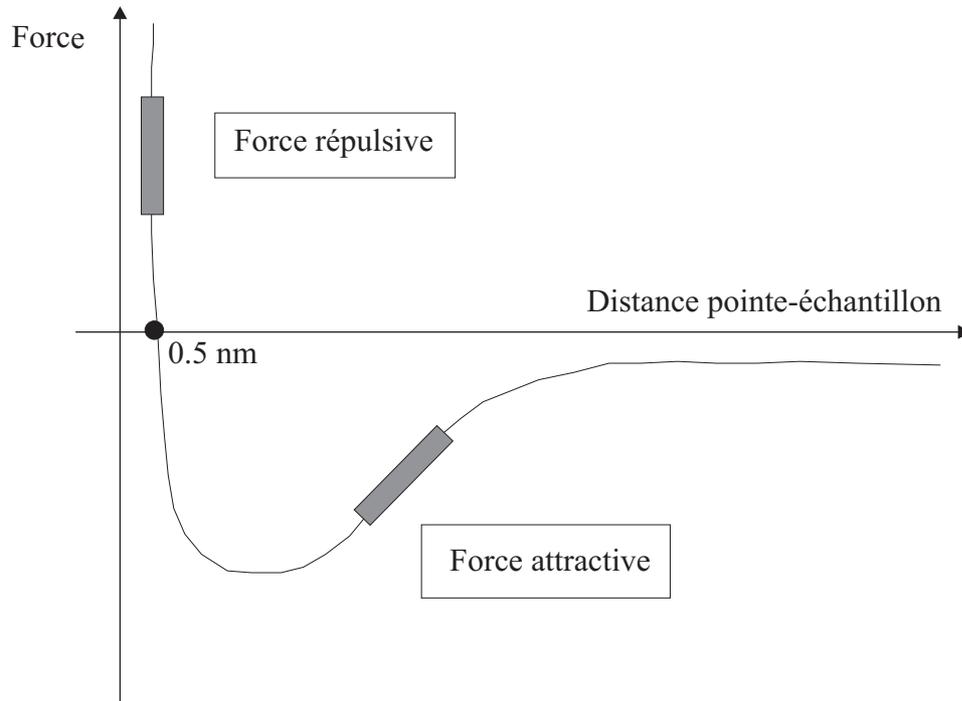
La microscopie à champ proche est apparue en 1982 sous la forme de la microscopie à effet tunnel [1] qui permet d'analyser les surfaces grâce au courant tunnel passant entre la pointe et l'échantillon (conducteur). Cette technique a évolué et a donné naissance à des variantes regroupées sous le sigle SPM (Scanning Probe Microscopy) parmi lesquelles on peut citer : la microscopie à force atomique (AFM) permettant d'analyser des échantillons qui ne sont plus obligatoirement conducteurs [2], la microscopie à force magnétique (MFM)[3], la microscopie à force électrostatique (EFM)[4], la microscopie à effet de réponse piézoélectrique (PFM)[5] ... Dans le cadre de notre étude, nous avons particulièrement utilisé les techniques de microscopie à force atomique et de microscopie à force électrostatique. Nous détaillons maintenant le principe de la microscopie à force atomique, celui de la microscopie à force électrostatique sera abordé plus tard dans le manuscrit (section 2.4).

Il existe deux modes principaux pour obtenir une image en AFM : le mode contact et le mode non-contact. Ces deux modes mettent en jeu des forces d'interactions différentes qui dépendent de la distance pointe-échantillon (figure 2.1) : répulsives pour le mode contact et attractives pour le mode non-contact.

### 2.2.3 Le mode contact

En mode contact, la distance pointe-surface de l'échantillon est de l'ordre de 5 angströms [6] et la force est alors répulsive (il s'agit, pour simplifier, d'une simple répulsion des nuages électroniques associés aux atomes de la pointe et de l'échantillon).

Pour situer le problème, il est important de rappeler que l'unité de grandeur des forces en présence est le nanoNewton. Afin de pouvoir détecter et mesurer ces forces, il



**FIG. 2.1 :** *Evolution de la force d'interaction en fonction de la distance pointe-surface de l'échantillon*

est donc indispensable "d'amplifier" la réponse due au phénomène d'interaction pointe-échantillon. Le montage expérimental est le suivant (figure 2.2) : la pointe est montée sur un levier (cantilever) ; un faisceau laser est réfléchi sur ce cantilever et l'intensité détectée est enregistrée sur une photodiode à deux cadrans (A et B). En mode contact, la pointe est en quasi-contact physique et est sensible aux irrégularités topographiques : ceci à pour effet de changer la position verticale du cantilever et ainsi de changer la distribution d'intensité sur les deux cadrans de la photodiode. La différence d'intensité entre ces deux cadrans (A-B) est analysée par une boucle d'asservissement contrôlant la position verticale du scanner (et donc la position de l'échantillon), la consigne étant de garder un éclairage centré sur les deux photodiodes A et B.

Nous allons décrire à présent le fonctionnement du microscope en mode non-contact appelé aussi mode résonnant.

## 2.2.4 Le mode non-contact

Contrairement au mode contact (où la pointe est en quasi-contact physique avec la surface de l'échantillon), la pointe se situe à plus grande distance de l'échantillon (environ 20 nm à 50 nm [14]) et oscille par rapport à une position d'équilibre. En absence de perturbations, la pulsation d'oscillation (pulsation de résonance) est la pulsation propre du cantilever :  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . Mais lors de l'approche de la surface, la pointe subit des inter-

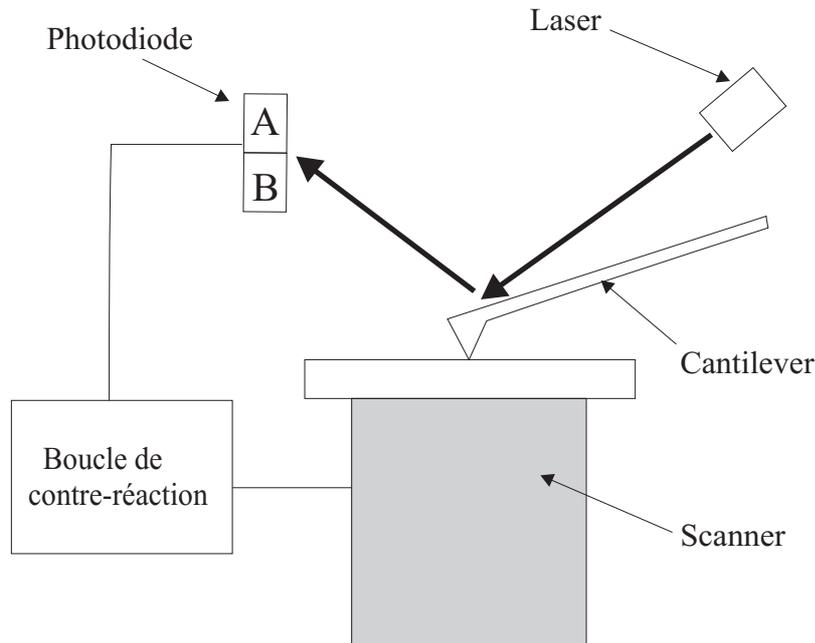


FIG. 2.2 : Schéma du microscope à force atomique

actions (attractives) (figure 2.1) dues à l'échantillon ; nous symbolisons ces interactions par la force  $\vec{F}$ . En présence de ces interactions la pulsation d'oscillation du cantilever se retrouve changée et devient (pulsation effective) <sup>1</sup> :

$$\omega = \sqrt{\frac{k_{eff}}{m}}$$

où

$$k_{eff} = k + grad(F_z)$$

Lorsque la pointe sera soumise à un gradient de force ( $grad(F_z)$ ) le long de sa direction de vibration, la fréquence de vibration du cantilever sera donc modifiée. Si la fréquence de vibration du cantilever est maintenue constante (par exemple à la fréquence propre de vibration), l'amplitude de la vibration sera donc réduite (figure 2.3).

L'enregistrement du signal (A-B) de la photodiode en fonction de la position de la pointe sur la surface de l'échantillon permet d'accéder à la topographie de l'échantillon. Comme en mode contact, ceci est assuré par la boucle d'asservissement contrôlant la position verticale du scanner, la consigne étant la même que pour le mode contact.

<sup>1</sup>On s'intéresse uniquement à la composante de la force suivant l'axe de vibration du cantilever.

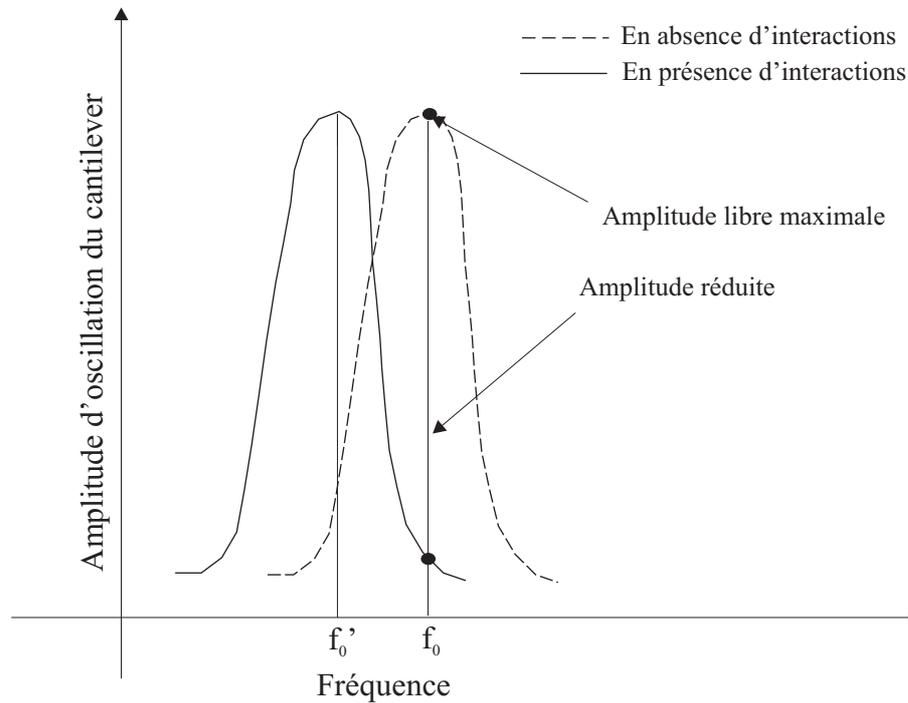


FIG. 2.3 : Evolution de l'amplitude du cantilever en fonction de la pulsation, en présence et en absence d'interactions

## 2.3 Caractérisations optiques

### 2.3.1 La microscopie optique polarisée en réflexion

Les images enregistrées en microscopie polarisée à réflexion ont été effectuées sur un microscope Olympus BH-2 équipé d'une caméra vidéo. Le principe de la microscopie polarisée à réflexion est le suivant (figure 2.4) :

Le faisceau lumineux issu d'une source de lumière blanche passe à travers un polariseur (dont l'orientation est fixée par l'utilisateur). La lumière ainsi polarisée traverse l'échantillon (deux fois : un aller et un retour) puis "retourne" dans le microscope. L'échantillon analysé modifie l'état de polarisation de la lumière. La lumière traverse finalement un analyseur. L'intensité observée est liée à :

- L'angle entre le polariseur et l'analyseur
- La position relative de l'échantillon par rapport au polariseur
- La structure et de la biréfringence de l'échantillon considéré
- L'épaisseur de l'échantillon

### 2.3.2 L'ellipsométrie spectroscopique

Afin de déterminer l'épaisseur et les propriétés optiques de nos films minces, nous avons utilisé l'ellipsométrie spectroscopique [8]. Nous allons d'abord rappeler quelques bases de l'ellipsométrie et nous présenterons ensuite le principe de la mesure ellipsométrique.

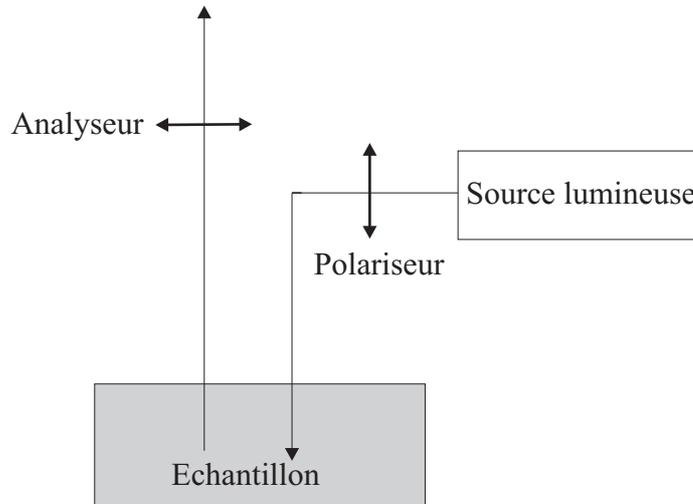


FIG. 2.4 : Principe du microscope polarisé à réflexion

### Rappels théoriques

**Cas d'un milieu semi-infini :** L'ellipsométrie consiste en l'exploitation des relations de Fresnel, qui stipulent que la réflexion spéculaire d'un faisceau sur une surface modifie son état de polarisation.

Soit un faisceau polarisé issu d'un milieu d'indice  $N_1$  et réfléchi sur la surface d'un milieu d'indice  $N_2$  avec un angle  $\theta_1$ . Nous pouvons par exemple décrire la polarisation du faisceau dans une base  $(\vec{x}, \vec{y})$  mais dans notre cas, la base la plus appropriée est la base  $(\vec{s}, \vec{p})$  où  $\vec{s}$ , est un vecteur unitaire perpendiculaire au plan d'incidence et  $\vec{p}$ , est un vecteur unitaire parallèle au plan d'incidence (figure 2.5).

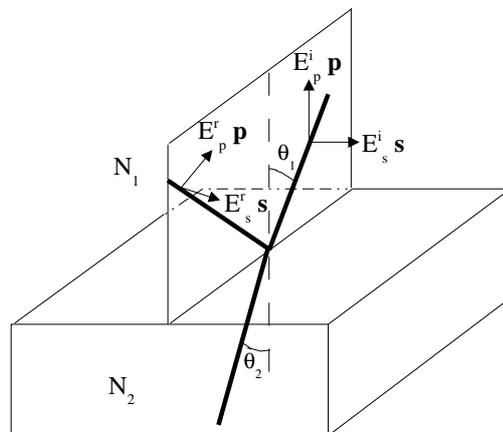


FIG. 2.5 : Réflexion d'une onde polarisée issue d'un milieu indice  $N_1$  sur un milieu d'indice  $N_2$  avec un angle d'incidence  $\theta_1$

Les propriétés de continuité des composantes tangentielles et perpendiculaires des champs électromagnétiques conduisent aux relations de Fresnel :

$$\frac{E_p^r}{E_p^i} = r_p = \frac{N_2 \cos(\theta_1) - N_1 \cos(\theta_2)}{N_2 \cos(\theta_1) + N_1 \cos(\theta_2)}$$

$$\frac{E_s^r}{E_s^i} = r_s = \frac{N_1 \cos(\theta_1) - N_2 \cos(\theta_2)}{N_1 \cos(\theta_1) + N_2 \cos(\theta_2)}$$

Dans le cas le plus général, les indices sont complexes <sup>2</sup> car les milieux considérés ne sont pas forcément transparents. Donc les coefficients  $r_p$  et  $r_s$  définis ci-dessus le sont également.

Les coefficients de Fresnel font intervenir, outre les angles d'incidence et de réfraction, les indices donc les fonctions diélectriques des deux matériaux. La modification de polarisation est alors liée à la nature des matériaux. Inversement l'analyse de la polarisation d'un faisceau réfléchi sur un matériau permet de remonter à la fonction diélectrique de celui-ci. Typiquement un ellipsomètre mesure l'état de polarisation du faisceau réfléchi et fournit les angles ellipsométriques  $\Delta$  et  $\Psi$  tels que :

$$\frac{r_p}{r_s} = \operatorname{tg}(\Psi) e^{i\Delta}$$

Une modélisation de l'échantillon suivi d'un ajustement sur les données expérimentales permet de remonter aux paramètres de l'échantillon à partir de ces valeurs  $\Delta$  et  $\Psi$ . La mesure peut être réalisée à l'aide d'une source de lumière blanche et analysée pour chaque longueur d'onde à l'aide d'un spectroscope. On parle alors d'ellipsométrie spectroscopique. Elle permet d'obtenir les courbes de dispersion optique des matériaux.

### Etape de modélisation

Pour extraire les caractéristiques de l'échantillon à partir des mesures expérimentales de  $\Delta$  et  $\Psi$ , il est nécessaire de préparer un "modèle" qui sera comparé et ajusté aux valeurs expérimentales. Ce modèle reflète l'échantillon étudié et consiste en une série de couches. Pour chacune d'elles, il est entré dans le modèle son épaisseur et sa fonction diélectrique associée à la nature du matériau correspondant. Ces paramètres peuvent être, selon le degré de connaissance de l'échantillon, pris dans la bibliothèque de données ou déterminés expérimentalement à partir d'expériences complémentaires. Il est courant de rendre compte de l'état de surface de l'échantillon en ajoutant une couche dite de rugosité. Cette couche est constituée d'un pourcentage et d'une épaisseur de 2 matériaux différents, ici l'air et le matériau de la couche inférieure.

Sur la figure 2.6, nous représentons (en exagérant la rugosité) un tel film.

Le rôle de la rugosité dans une étude ellipsométrique est loin d'être négligeable car elle est la cause d'une absorption extrinsèque (diffusion lumineuse) pouvant se confondre avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

---

<sup>2</sup>Au sens mathématique du terme : les indices font partie du corps des complexes  $\mathbb{C}$ .

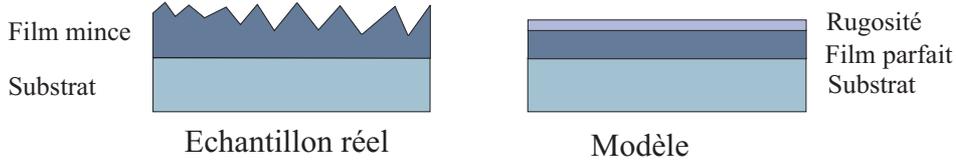


FIG. 2.6 : Représentation d'un film mince lors d'une modélisation ellipsométrique

## 2.4 Caractérisation électrique : la microscopie à force électrostatique (EFM)

Dans une première partie nous allons décrire les bases théoriques nécessaires à la compréhension de l'EFM ; le dispositif expérimental sera explicité dans une seconde partie.

La microscopie à force électrostatique permet par exemple, d'imager les charges présentes à la surface de films semi-conducteurs [17, 18], de films minces organiques [19] ou plus fréquemment d'imager la surface de films minces ferroélectriques [20, 21, 23, 22, 24]. Pour imager la répartition des charges présentes à la surface d'un échantillon, une tension alternative sinusoïdale est appliquée entre la pointe (conductrice) et l'échantillon :  $V = V_{ac} \cos(\omega t) + V_{dc}$ <sup>3</sup>. Le système pointe - surface du domaine possède donc une énergie électrostatique (on approxime la pointe à un plan chargé) [7, 22]  $E = \frac{CV^2}{2}$  ; la force électrostatique vue par la pointe est donc (on s'intéresse uniquement à la composante normale à la surface de l'échantillon) :

$$F_z = -\frac{dE}{dz} = -\frac{1}{2}V^2 \frac{dC}{dz} + (CV)E_s$$

Dans cette expression, intervient le champ électrique généré par la surface de l'échantillon  $E_s$  que nous pouvons remplacer par son expression :  $E_s = \frac{\sigma}{2\epsilon_0}$  (approximation du plan chargé). L'expression de la force électrostatique s'exprime par la relation suivante :

$$F_z = -\frac{dE}{dz} = -\frac{1}{2}V^2 \frac{dC}{dz} + \frac{\sigma CV}{2\epsilon_0}$$

En substituant  $V$  par son expression dans l'équation exprimant la force électrostatique nous obtenons :

$$F_z = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_{ac} \cos(\omega t) + V_{dc})^2 + \frac{\sigma C}{2\epsilon_0} (V_{ac} \cos(\omega t) + V_{dc})$$

Soit en développant et en séparant en différentes harmoniques :

$$F_z = \underbrace{-\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \left( \frac{V_{ac}^2}{2} + V_{dc}^2 \right) + \frac{\sigma CV_{dc}}{2\epsilon_0}}_{\text{composante continue}} + \underbrace{\left( \frac{\sigma C}{2\epsilon_0} - \frac{dC}{dz} V_{dc} \right) V_{ac} \cos(\omega t)}_{\text{première harmonique}} - \underbrace{\frac{1}{4} \frac{dC}{dz} V_{ac}^2 \cos(2\omega t)}_{\text{seconde harmonique}}$$

<sup>3</sup> $V_{dc} = V_{dc}^{appl} - V_s$ ,  $V_{dc}$  est la tension continue appliquée entre la pointe et l'électrode de platine,  $V_s$  est le potentiel de la surface par rapport à l'électrode de platine

Si on travaille avec une tension  $V_{dc}$  faible on simplifie cette expression :

$$F_z = \underbrace{-\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \left(\frac{V_{ac}^2}{2}\right)}_{\text{composante continue}} + \underbrace{\left(\frac{\sigma C}{2\epsilon_0}\right) V_{ac} \text{Cos}(\omega t)}_{\text{première harmonique}} - \underbrace{\frac{1}{4} \frac{dC}{dz} V_{ac}^2 \text{Cos}(2\omega t)}_{\text{seconde harmonique}}$$

Nous remarquons que l'amplitude de la première harmonique  $\left(\frac{\sigma C}{2\epsilon_0}\right)$  est proportionnelle à  $\sigma$  ce qui permet d'imager la répartition des charges à la surface de l'échantillon considéré.

**Cas particulier : les matériaux ferroélectriques.** La répartition surfacique de charges (négatives ou positives) présentes à la surface (figure 2.7) d'un domaine ferroélectrique s'exprime grâce à la relation suivante :  $\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}$  avec  $\vec{n}$  le vecteur unitaire normal à la surface et  $\vec{P}$  le vecteur polarisation du domaine considéré. En utilisant un système de détection synchrone basé sur la détection de la première harmonique, nous pouvons ainsi détecter un signal proportionnel à la polarisation du domaine considéré et nous pouvons donc réaliser une cartographie de la structure électrique de la surface des échantillons.

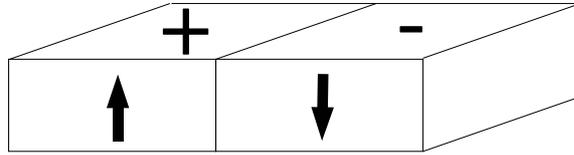


FIG. 2.7 : Distribution de charges à la surface de domaines ferroélectriques

A présent, nous allons détailler le principe de fonctionnement du microscope en mode "électrique".

### Principe du microscope à force électrostatique

Il existe deux étapes de fonctionnement du microscope : le mode **écriture** et le mode **lecture**.

**Le mode écriture** Il s'agit du mode qui va nous permettre de générer des zones polarisées et homogènes dans un matériau. Le principe est identique à l'imagerie en mode contact, sauf que cette fois nous appliquons en plus une différence de potentiel entre la pointe et l'extrémité basse de l'échantillon. Dans le cas d'échantillons ferroélectriques, la différence de potentiel a pour effet de réorienter les dipôles de l'échantillon et ainsi de générer des zones uniformément polarisées (figure 2.8) [8, 9, 10, 11] .

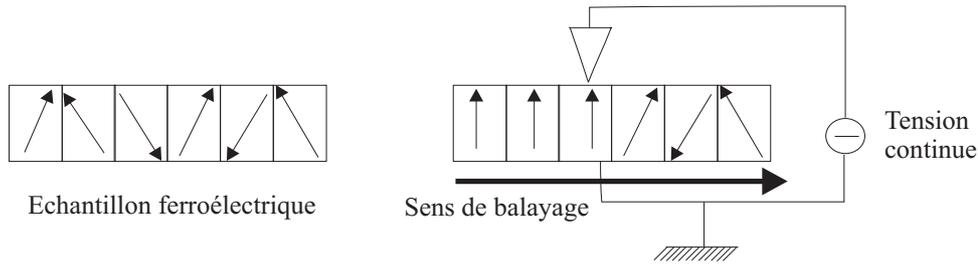


FIG. 2.8 : Génération de domaines ferroélectriques

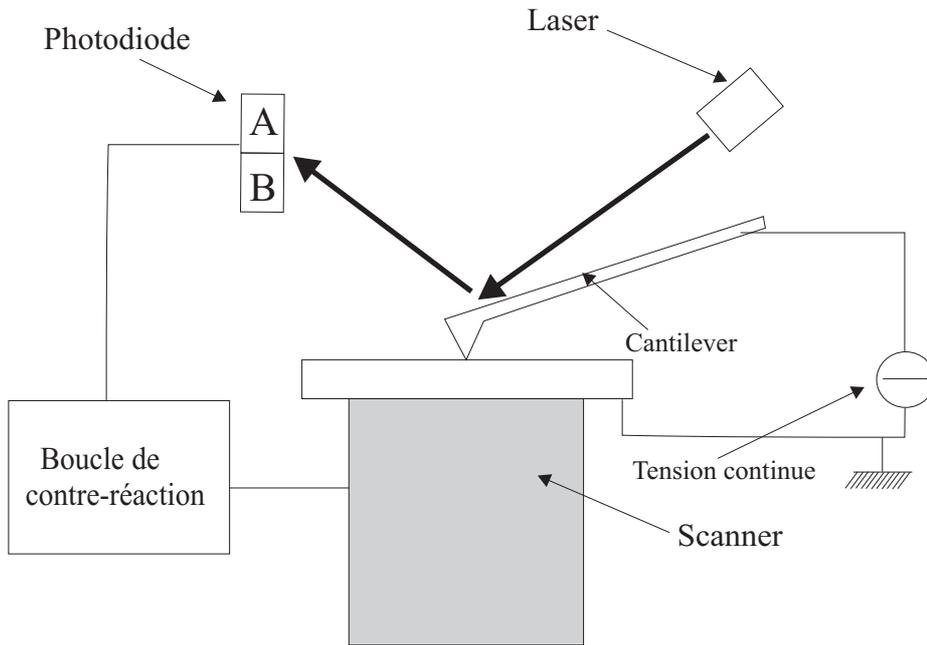


FIG. 2.9 : Principe du mode écriture

**Le mode lecture** Il s'agit du mode qui va nous permettre d'imager les domaines ferroélectriques.

La tension appliquée entre la pointe et l'échantillon est alternative, d'amplitude généralement égale à 1 Volt et de fréquence inférieure à la fréquence de résonance du cantilever (typiquement, la fréquence de résonance du cantilever est de 60 KHz et la fréquence de la tension appliquée de 10 KHz). Lors du balayage de la pointe sur la surface de l'échantillon, nous enregistrons le signal de sortie de la photodiode (A-B) ; ce signal est divisé en deux : une partie est envoyée sur la boucle de contre-réaction permettant d'obtenir l'image topographique, et l'autre partie est analysée par une amplification à détection synchrone dont le signal de référence est la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon. Seule la première harmonique du signal détecté est analysée. Le signal de sortie de la détection synchrone est l'amplitude de la première harmonique (proportionnelle à  $\sigma$ ). Ainsi le signal

de sortie apparait comme la signature des charges présentes à la surface des domaines ferroélectriques. Lors de la lecture nous pouvons ainsi avoir accès à la topographie de la surface de l'échantillon et à une cartographie électrique de la surface de l'échantillon.

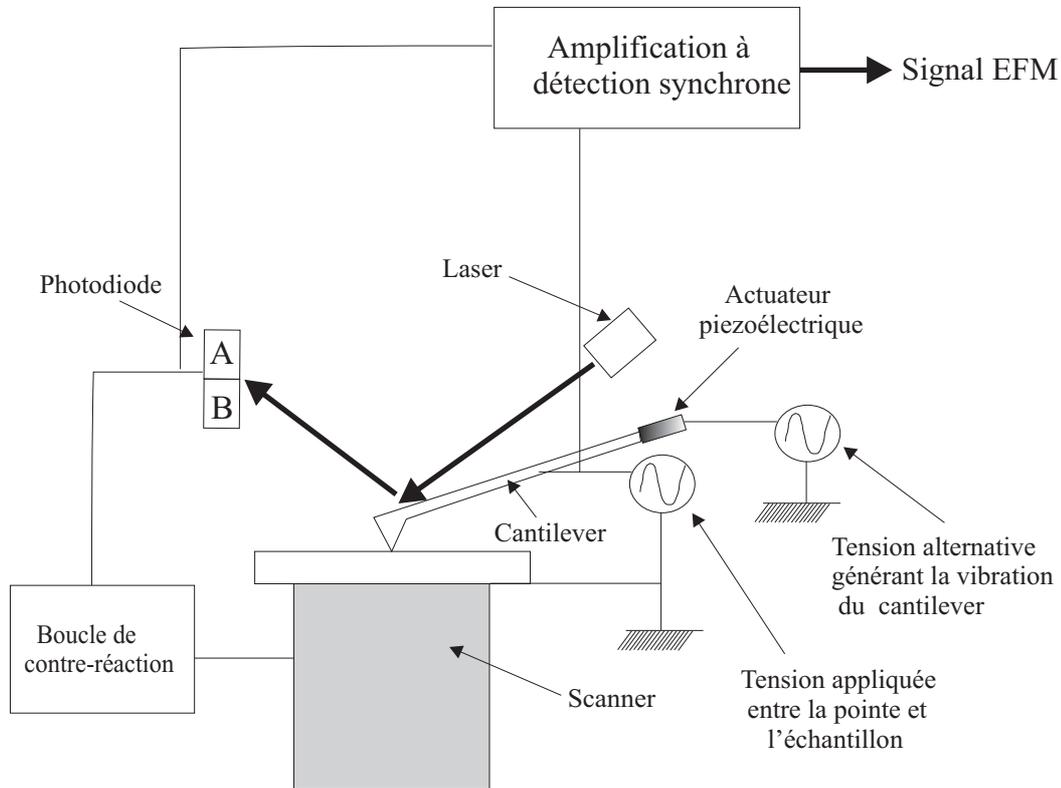


FIG. 2.10 : Schéma de principe du microscope à force électrostatique

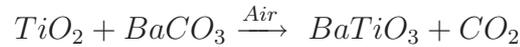
## 2.5 La synthèse des matériaux ferroélectriques

Les films minces que nous avons étudiés ont été synthétisés par ablation laser au laboratoire CRISMAT de Caen sur différents substrats; la cible massive utilisée pour fabriquer ces films a quant à elle été synthétisée dans notre laboratoire par voie céramique. Nous détaillons d'abord la synthèse de la cible massive de  $\text{BaTiO}_3$  puis ensuite la synthèse par ablation laser des films minces.

### 2.5.1 La voie céramique

Les précurseurs utilisés pour obtenir du titanate de baryum sont le carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) de marque ACROS ORGANICS pur à 99% et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$  en phase rutile) de la même marque pur à 99%. Ces réactifs, issus d'une étuve à  $100^\circ\text{C}$ , sont tout d'abord pesés en quantité stœchiométrique. Ces poudres sont ensuite introduites dans un bol en agathe muni de 6 billes en agathe de diamètre 0,5 cm et 1cm.

Un broyeur planétaire permet alors par rotation à 300 tours/minute pendant 30 minutes d'obtenir une poudre homogène du point de vue de la granulométrie et du mélange. On réalise ensuite l'étape dite de chamottage <sup>4</sup> :



Cette étape consiste à introduire directement [25] la poudre dans un four dont la température est fixée à 1100°C. Après 2 heures à cette température, le matériau résultant est refroidi en 3 heures jusqu'à 20°C. La poudre résultante, analysée par diffraction de rayons X, montre alors qu'elle est constituée uniquement de la phase BaTiO<sub>3</sub> quadratique : le diagramme de diffraction de rayons X permet d'accéder aux valeurs des paramètres de maille a=b= 0,3993 nm et c = 0,4036 nm, valeurs conformes avec celles données dans la littérature [12]. Pour réaliser la cible de BaTiO<sub>3</sub>, la poudre (10g environ) est ensuite mise en forme par pressage (1 tonne/cm<sup>2</sup>) dans un moule cylindrique (de diamètre 2,5 cm) avant d'être placée dans un four en vue de la densifier dans une étape dite de frittage. Le cycle thermique est le suivant : montée à 1275 °C en 3 heures ; palier de 10 heures sous air puis descente en température jusqu'à 20 °C pendant 3 heures. La cible de BaTiO<sub>3</sub> de quelques millimètres d'épaisseur, et de densité 93 %, est alors prête pour les dépôts.

### 2.5.2 Les substrats

Nous avons utilisés 4 types de substrats pour la synthèse des films minces de BaTiO<sub>3</sub> : MgO-(001), LaAlO<sub>3</sub>-(001), SrTiO<sub>3</sub>-(001) et NdGaO<sub>3</sub>-(110). Ces substrats possèdent des paramètres de mailles proches de ceux de BaTiO<sub>3</sub>, ceci dans le souhait d'éviter des désaccords de maille trop importants pouvant entraîner une mauvaise croissance du film mince. LaAlO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub> cristallisent dans une structure perovskite dont les paramètres de mailles sont respectivement : 3,789 Å et 3,905 Å. MgO cristallise dans une structure cubique de motif {Mg (0,0,0) ; O (0,5 , 0,5 , 0,5)} de paramètre de maille 4,21Å. NdGaO<sub>3</sub> quant à lui cristallise dans une structure orthorhombique de paramètres de maille a = 5,426 Å, b = 5,502 Å et c = 7,706 Å.

### 2.5.3 Les techniques de dépôt

Nous allons successivement décrire le principe d'ablation laser pour la réalisation de nos films de BaTiO<sub>3</sub> et celui du dépôt par spin-coating encore appelé dépôt à la tournette pour la formation des films polymères.

#### L'ablation laser

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser impulsif de forte puissance sur la surface d'un solide nommé cible afin de l'évaporer (figure 2.11). Au dessus du

---

<sup>4</sup>L'étape de chamottage a pour but de transformer un mélange de poudres (oxydes, carbonates) en une poudre dont on veut maîtriser la nature chimique, la nature cristalline et la réactivité.

seuil d'ablation, des particules sont éjectées de la surface et il apparaît un plasma de forte densité particulaire. La fluence du laser (énergie par unité de surface) nécessaire pour produire le plasma dépend du matériau de la cible, de sa morphologie et de la longueur d'onde du laser. Le plasma encore appelé plume est ensuite condensé sur un substrat chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau. Afin d'oxygéner convenablement nos films, les dépôts sont réalisés sous atmosphère d'oxygène.

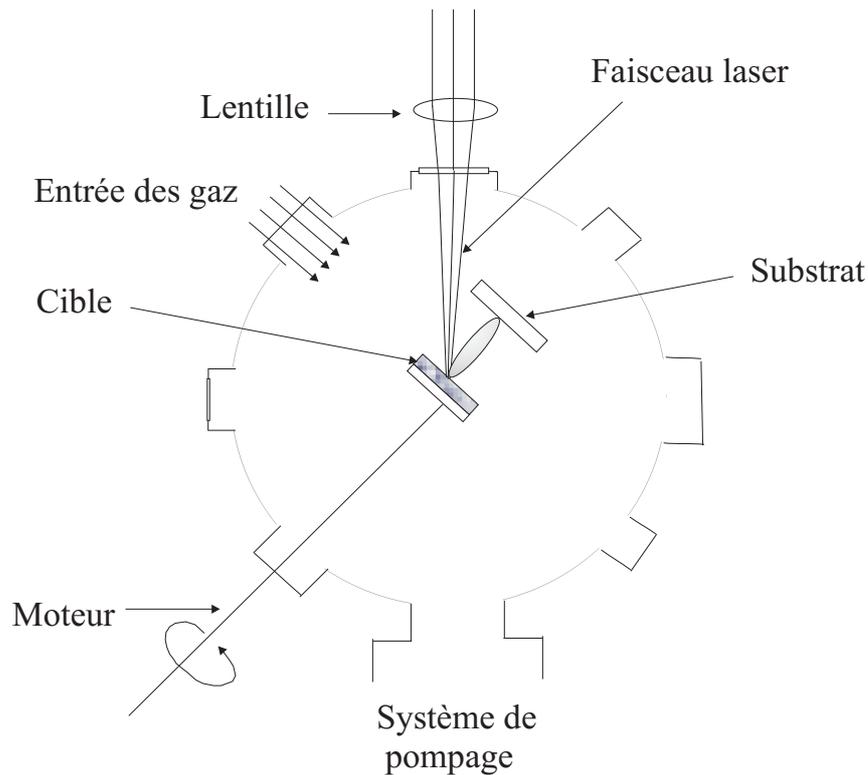


FIG. 2.11 : Schéma de principe de l'ablation laser

**Conditions expérimentales employées** La croissance des films de  $\text{BaTiO}_3$  a été réalisée par ablation laser en utilisant un laser à excimères KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ). La fluence de ce dernier a été ajustée à  $2 \text{ J/cm}^2$ ; la fréquence des impulsions du laser a été fixée à 3 Hz. Durant la croissance, la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt est fixée à 0,2 Torr <sup>5</sup>. La température du substrat a été mesurée à  $720^\circ \text{ C}$ . A la fin du dépôt, la pression d'oxygène est augmentée afin d'atteindre la pression atmosphérique et la température du substrat est abaissée jusqu'à la température ambiante en 1 heure environ.

---

<sup>5</sup>1Torr =  $1.33322 \cdot 10^2 \text{ Pa}$  = 1.3332 mbar

## Le spin-coating

Le spin-coating consiste en l'étalement homogène par effet centrifuge d'une substance liquide sur un substrat. Le contrôle de la vitesse de rotation, du temps de rotation et de la viscosité de la substance déposée permet d'ajuster l'épaisseur du film déposé. Nous avons utilisé cette technique pour le dépôt de films minces polymères sur des lames de verre.

### 2.5.4 Notation des différents échantillons

La notation que nous allons utiliser est inspirée de la notation des échantillons utilisée lors de la synthèse.

Chaque échantillon sera représenté par la notation suivante E-S-P

- E représente l'épaisseur arrondie du film (en nanomètres) de  $\text{BaTiO}_3$
- S représente le substrat utilisé : M pour  $\text{MgO}$ , L pour  $\text{LaAlO}_3$ , S pour  $\text{SrTiO}_3$  et N pour  $\text{NdGaO}_3$ .
- P représente la présence ou non de la couche de platine : -Pt s'il y a du platine et rien si cette couche n'est pas présente

**Exemple** : l'échantillon 80S-Pt a été synthétisé sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  recouvert d'une couche de platine ; l'épaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$  est de 80 nm.

Le tableau 2.1 regroupe les épaisseurs moyennes mesurées (par ellipsométrie) des films minces en fonction des différentes séries.

Séries	450	900	800	600-Pt	80-Pt	45-Pt
Epaisseur (Å)	4500	9000	8000	6000	800	450

TABLE. 2.1 : *Notation des films minces*

## 2.6 Conclusion

Ces différentes techniques seront utilisées essentiellement pour caractériser les films minces. Les cellules de cristal liquide que nous avons fabriquées seront d'abord caractérisées par la technique classique de microscopie optique polarisée. Mais nous avons également utilisé la microspectrométrie Raman confocale polarisée pour caractériser nos cellules. Le chapitre suivant est consacré à cette technique et particulièrement à l'utilisation de la microsonde Raman dans le but de déterminer l'orientation de molécules de cristal liquide.

# Bibliographie

- [1] G. Binning, H. Rorher, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 1982, p. 57
- [2] G. Binning, C. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 1986, p. 930
- [3] U. Hartmann, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, p. 157
- [4] L. M. Eng, M. Abplanalp, P. Günter, Appl. Phys. A, 66, 1998, p. 679
- [5] T. Tybell, P. Paruch, T. Giamarchi, J. - M. Triscone, Physical Review Letters, 89, 2002, p. 97601
- [6] A. L. Shluger, A. L. Rohl, D. H. Gay, R. T. Williams, J. Phys. : Condens. Matter. , 6, 1994, p. 1825
- [7] P. Girard, G. Cohen Solal, S. Belaidi, Microelectronic Engineering, 31, 1996, p. 215
- [8] C. H. Ahn, T. Tybell, L. Antognazza, K. Char, R.H. Hammond, M.R. Beasley, O. Fisher, J-M. Triscone, Science, 276, 1997, p. 1100
- [9] X. Q. Chen, H. Yamada, Y. Terai, T. Horiuchi, K. Matsushige, P. S . Weiss, Thin Solid Films, 353 ; 1999, p. 259
- [10] P. Paruch, T. Tybell, J. -M. Triscone, Applied Physics Letters, 79(4), 2001, p. 530
- [11] S. Landau, B. O. Kolbesen, R. Tillmann, R. Brushhaus, A. Olbrich, E. Fritsch, C. Dehm, G. Schindler, W. Hartner, C. Mazuré, Electrochemical Society Proceedings, 98(1), p. 789
- [12] JCPDS Value, *Powder Diffraction Files Phases - Inorganic Phases* (Center for diffraction Dat, PA, 1998) Card N°05-0626
- [13] H. Shin, S. Hong, J. Moon, J. U. Jeon, Ultramicroscopy, 91, 2002, p. 103
- [14] G. Leveque, J. Bonnet, A. Tahraoui, P. Girard, Materials Science and Engineering, 51, 1998, p. 197
- [15] Michel Stachkovsky, *Conception et réalisation d'un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase. Application à l'étude d'interfaces de matériaux en couches minces*, Thèse de Paris-Sud, 1991
- [16] G. E. Jellison, Jr. , L. A. Boatner, D. H. Lowndes, R. A. McKee, and M. Godbole, Applied Optics, 33 (25), 1994, p. 6053
- [17] Q. Xu, J. W. P. Hsu, Journal of applied physics, 85(5), 1999, p. 2465
- [18] R. M. Nyffenegger, R. M. Penner, Appl. Phys. Lett, 71(13), 1997, p. 1878

- [19] M. P. de Santo, R. Barberi, L. M. Blinov, S. P. Palto, S. G. Yudin, *Mol. Materials*, 12, 2000, p. 329
- [20] K. Franke, H. Huelz, M. Weihnacht, S. Seifert, *Journal of Korean physical society*, 32, 1998, p. S1143
- [21] S. A. Landau, N. Junghans, P.-A. Wei, B. O. Kolbesen, A. Olbrich, G. Schindler, W. Hartner, F. Hintermaier, C. Dehm, C. Mazuré, *Applied Surface Science*, 157, 2000, p. 387
- [22] J. W. Hong, K. H. Noh, Sang-il Park, S. I. Kwun, Z. G. Khim, *Phys. Rev. B*, 58 (8), p. 5078
- [23] K. Franke, H. Huelz, M. Weihnacht, *Surface Science*, 416, 1998, p. 59
- [24] J. W. Hong, D. S. Kahng, J. C. Shin, H. J. Kim, Z. G. Khim, *J. Vac. Sci, Technol. B*, 16(6), 1998, p. 2942
- [25] S. Saitzek, "*Synthèse et caractérisation de céramiques et de films minces ferroélectriques de titanate de baryum*", Rapport de D.E.A., Université des sciences et technologie de lille, 2001

## Chapitre 3

# Apport de la spectrométrie Raman pour la détermination de l'orientation de cristaux liquides

Pour analyser des cellules de cristal liquide, il est d'usage d'employer la microscopie optique polarisée. Elle permet en effet de déterminer l'orientation macroscopique moyenne du directeur, mais cette technique a des limites :

- Le manque de contraste (lorsque les images sont effectuées en réflexion) avec un objectif de grossissement élevé limite cette technique en terme de résolution latérale.
- Nous ne sommes pas en mesure de connaître précisément l'orientation tridimensionnelle des molécules dans des géométries complexes : l'accès par exemple à une information concernant l'angle de tilt des molécules de cristal liquide est très complexe (accessible par exemple par des méthodes de modulation de polarisation [1]).

Par contre, la micro-spectrométrie Raman permet d'évaluer localement (sur quelques microns) les propriétés spectroscopiques d'un matériau. De plus, on sait que que la spectrométrie Raman polarisée peut se révéler performante pour la détermination de l'orientation cristallographique de cristaux ou l'orientation spatiale de molécules [2, 3]. De plus, de part leur structure, les matériaux organiques possèdent des spectres Raman dont certaines bandes sont extrêmement polarisées; ainsi dans le cadre de l'étude de cristaux liquides, cette technique peut permettre une analyse précise de l'orientation du directeur [4, 5, 6]. Dans ce contexte il est alléchant de tenter d'analyser **l'orientation locale du directeur** (particulièrement dans les cellules de cristal liquide que nous avons conçues) en utilisant de la microspectrométrie Raman polarisée.

Dans une première partie, nous décrivons le dispositif expérimental mis en oeuvre, la seconde partie de ce chapitre est consacrée aux différentes corrections dont il faut tenir compte pour modéliser le système; cette modélisation étant détaillée dans une troisième

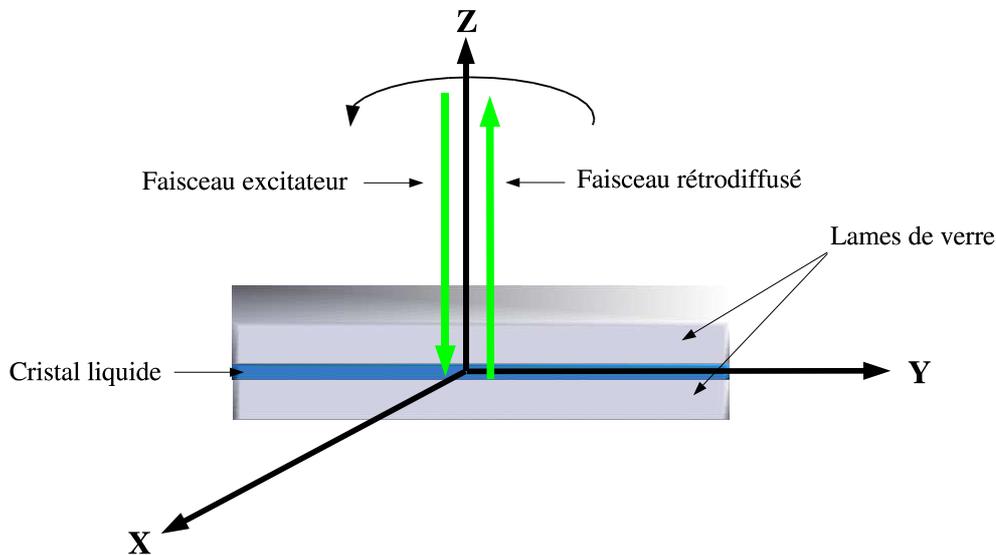
partie. Nous cloturons dans la quatrième partie de ce chapitre en testant ce modèle avec des "cas d'école".

## 3.1 Conditions expérimentales

Nous allons d'abord décrire les conditions suivant lesquelles nous avons effectué nos expériences. Nous rappellerons ensuite les différentes aberrations liées à l'utilisation de la microscopie confocale.

### 3.1.1 Dispositif expérimental

Nous travaillons avec des cellules de cristal liquide. Dans cette géométrie, il est confortable d'utiliser la configuration de rétrodiffusion pour les expériences de microspectrométrie Raman polarisée : la direction du faisceau laser excitateur (suivant l'axe  $\vec{z}$ ) est perpendiculaire au plan de la cellule, le faisceau diffusé se propageant alors dans le sens opposé (figure 3.1). Nous avons de plus placé la cellule sur une platine tournante motorisée (Newport - Model ESP100) permettant ainsi une libre rotation de la cellule autour de l'axe  $\vec{z}$ . La longueur d'onde excitatrice choisie pour nos expériences est de 514,5 nm (sauf pour les cellules possédant un colorant de quinizarine : la longueur excitatrice <sup>1</sup> est alors de 633 nm).



**FIG. 3.1 :** Montage expérimental effectué pour la détermination de la dépendance orientationnelle de l'intensité d'une bande dans une cellule de cristal liquide.

Le but de ce montage est de déterminer la dépendance orientationnelle de l'intensité d'une bande particulière du cristal liquide étudié pour tenter de déduire l'orientation lo-

<sup>1</sup>Le choix de cette longueur d'onde n'est pas anodin, il permet d'éviter le phénomène de fluorescence rencontré avec la longueur d'onde précédente.

cale du directeur. Nous avons représenté sur la figure 3.2 le principe de ces mesures ainsi que la représentation en coordonnées polaires de l'évolution de l'intensité d'une bande en fonction de la position de la cellule par rapport à la direction de polarisation du faisceau exciteur. Dans la configuration que nous avons utilisé, nous avons volontairement aligné les directions de polarisation du faisceau exciteur ( $\vec{E}_i$  sur le schéma) et la direction de l'analyseur parallèlement à l'axe  $\vec{x}$ . Nous pouvons définir l'angle  $\theta$  comme étant l'angle entre le "grand axe" de la cellule et l'axe  $\vec{x}$ . Dès lors, nous représentons l'évolution de l'intensité d'une bande déterminée en fonction de l'angle  $\theta$  sur un diagramme en coordonnées polaires avec les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ .

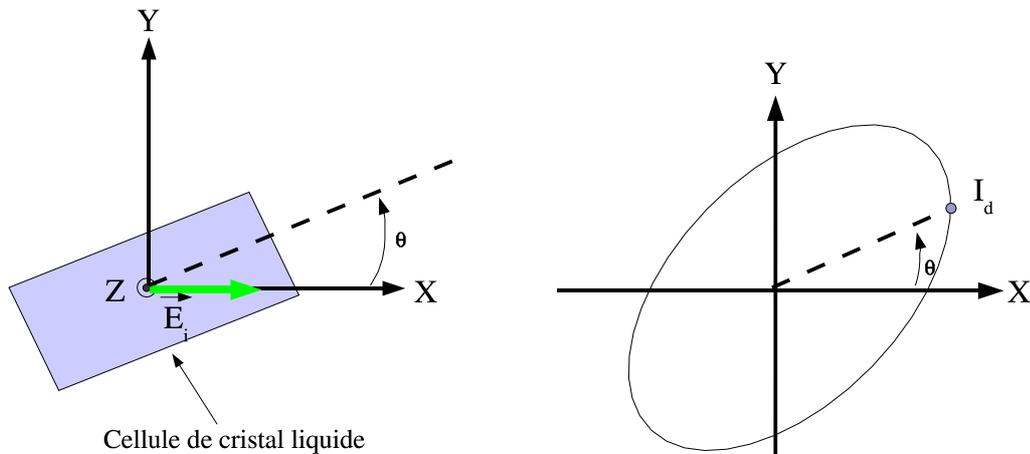


FIG. 3.2 : Principe de l'obtention des diagrammes polaires.

Une analyse directe de ces diagrammes par des considérations physiques simples est envisageable uniquement dans le cas où l'orientation du directeur est constante sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Par contre dans le cas d'une variation du directeur suivant l'épaisseur de la cellule, il devient alors très difficile de déterminer le diagramme polaire associé et donc inversement, d'analyser des diagrammes pour en déduire l'orientation du directeur. Une interprétation correcte passe alors par une analyse détaillée de la fonction d'appareil tenant compte des différentes corrections liées aux aberrations sphériques [9, 10, 11, 14]. En effet l'intensité du signal Raman est la somme intégrée (et pondérée par une fonction de défocalisation) de toutes les intensités élémentaires issues de l'épaisseur de l'échantillon.

Pour tenter d'interpréter correctement les diagrammes polaires expérimentaux, une modélisation incluant des corrections géométriques dues à ces aberrations est donc indispensable.

### 3.1.2 Microscopie confocale et aberrations

La focalisation d'un faisceau laser sur une surface lors d'expériences de micro-spectrométrie Raman n'est en général pas parfaite : on parle alors d'aberrations [11] sphériques : **la présence d'interface entre l'air et l'échantillon ou entre deux substances ayant des**

**indices différents, perturbe les propriétés confocales du microscope.** Cette perturbation entraîne une augmentation de la profondeur de pénétration du faisceau laser dans l'échantillon ; le volume sondé peut être alors différent des prévisions souhaitées. Par exemple l'analyse de couches très minces est quasi-impossible, le volume sondé étant supérieur à l'épaisseur des couches. Neil J. Everall, K. J. Baldwin et D. N. Batchelder [9, 10, 11] ont développé une théorie basée sur des calculs d'optique géométrique permettant de modéliser ces aberrations. P. Török [12, 13] a, quant à lui développé une théorie plus rigoureuse (mais aussi nettement plus complexe) basée sur des considérations d'optique ondulatoire permettant de modéliser ces effets de défocalisation. Plus récemment, l'équipe de C. Sourisseau [14] a également publié des calculs (basés sur l'optique géométrique) reprenant et améliorant ceux d'Everall et *col.*. Ces différents calculs permettent d'évaluer le profil de distribution d'intensité laser dans un échantillon et ainsi de calculer la "réponse" Raman de la zone sondée.

Dans notre modélisation nous incluons des corrections basées sur les calculs d'Everall et Batchelder. Un rappel sur ces corrections est donné en annexe (Annexe C). Un cas particulier sera abordé ensuite lors de l'étude de cellule de 5CB.

## 3.2 Modélisation d'une cellule de cristal liquide

Dans cette section nous allons au préalable rappeler le principe de la diffusion Raman et ensuite nous allons décrire le principe général de la modélisation du système.

### 3.2.1 Diffusion Raman

La diffusion Raman polarisée se distingue entre autre de la diffusion élastique de la lumière par le fait de tenir compte des tenseurs de symétrie des modes considérés : en effet, chaque mode actif en Raman possède un tenseur (déduit des conditions de symétrie de la molécule ou du cristal étudié) déterminant son activité suivant les conditions d'observation et de polarisation. Si, par exemple nous nommons  $[A]$  le tenseur de symétrie associé à un mode, l'intensité Raman polarisée diffusée de ce mode est :

$$I = |P[A][\alpha]E|^2$$

$P$  représente le vecteur de Jones (voir le rappel en annexes concernant le formalisme des matrices de Jones) associé à l'analyseur,  $[\alpha]$  le tenseur de polarisabilité de la molécule et  $E$  le vecteur champ électrique incident sur la molécule.

### 3.2.2 Modélisation de la diffusion Raman par une cellule de cristal liquide

Dans ce travail, nous avons déterminé les paramètres pertinents dont il faut tenir compte pour modéliser la diffusion Raman. Nous avons élaboré un algorithme basé sur une analyse de la cellule de cristal liquide en couches infinitésimales.

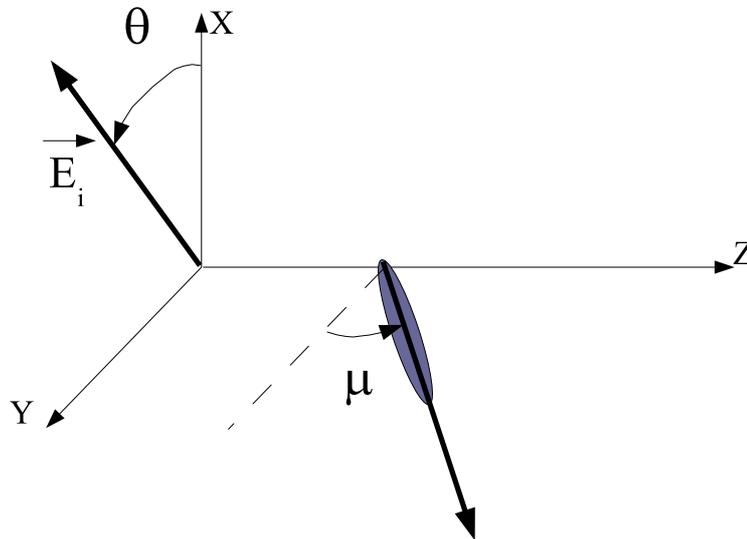
### $\alpha$ Hypothèses

Avant d'aborder le détail de la modélisation, nous allons effectuer une simplification et nous référencerons ensuite les différentes variables utiles au problème.

Dans une première approximation et pour un soucis de clarté, nous supposons que la zone analysée est homogène et que l'orientation du directeur est constante sur toute l'épaisseur de la cellule <sup>2</sup>.

La direction des faisceaux excitateur et diffusé étant parallèle à l'axe  $\vec{z}$ , nous repérerons l'orientation des molécules de cristal liquide par rapport à cet axe. Nous allons utiliser les conventions suivantes (figure 3.3) (nous supposons que les molécules de cristal liquide sont comprises dans le plan  $(O, \vec{y}, \vec{z})$ ) :

- Pour repérer les molécules dans l'épaisseur de la cellule, nous allons affecter à celles-ci une abscisse  $z$ , l'origine étant prise sur l'interface lame de verre supérieure - cristal liquide (nous négligeons l'épaisseur de la couche de surfactant).
- L'angle de tilt des molécules est représenté par l'angle  $\mu$  (c'est à dire l'angle entre le directeur et l'axe  $\vec{y}$ ) (figure 3.3).
- Le dernier paramètre dont nous tiendrons compte est la direction du champ électrique excitateur par rapport au plan des molécules  $(O, \vec{y}, \vec{z})$  : l'onde incidente est polarisée dans le plan  $(O, \vec{x}, \vec{y})$  ; le champ électrique faisant alors un angle  $\theta$  avec l'axe  $\vec{x}$ .



**FIG. 3.3 :** Conventions utilisées pour repérer les molécules et l'état de polarisation du laser

Pour calculer l'intensité Raman diffusée par la cellule, nous utilisons le formalisme des matrices de Jones [17, 18, 19].

---

<sup>2</sup>Dans l'algorithme, nous pouvons incorporer aisément une variation spatiale du directeur suivant l'axe  $\vec{z}$ .

### $\beta$ L'analyse en couches infinitésimales de la cellule

Comme la distribution d'intensité du faisceau excitateur n'est pas homogène, la réponse Raman sera différente d'un point à l'autre de l'échantillon, le signal collecté étant la somme de chaque contribution locale. Nous découpons alors cet échantillon en tranches d'épaisseur suffisamment fine pour pouvoir considérer que l'intensité de l'excitatrice y est constante (figure 3.4). Ce découpage, associé à une méthode matricielle présente également l'avantage d'être numériquement facile à mettre en oeuvre.

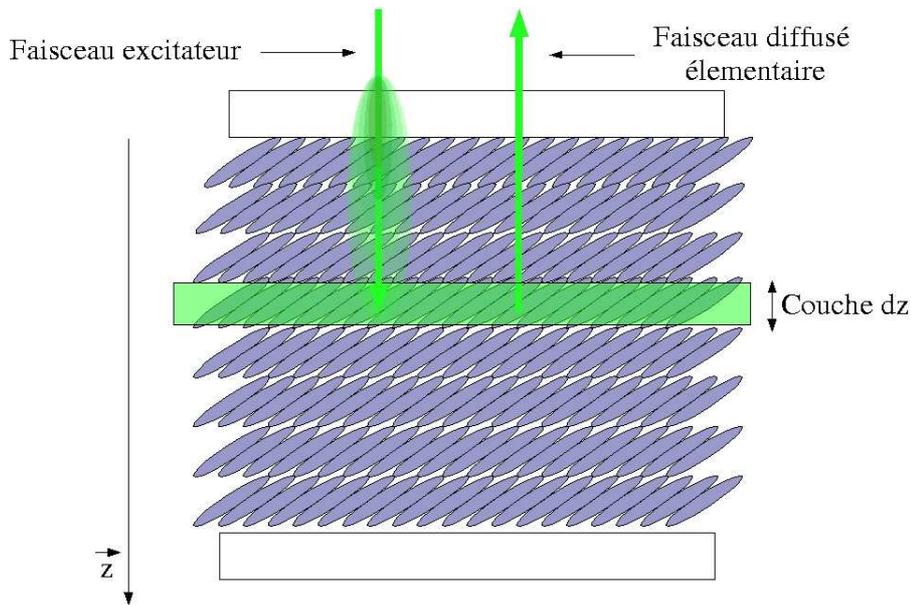


FIG. 3.4 : Découpage de la cellule en couches infinitésimales

Considérons une couche d'épaisseur  $dz$  située à l'abscisse  $z$  (figure 3.4), le signal Raman diffusé par cette couche est fonction :

- de la dépolarisation induite sur le faisceau incident lors de la traversée des couches précédentes
- du signal Raman élémentaire diffusé par la couche d'épaisseur infinitésimale  $dz$  située à l'abscisse  $z$
- de la dépolarisation induite sur le faisceau rétrodiffusé lors de la phase de rétrodiffusion.

Nous avons résumé sur la figure 3.5 le schéma de principe du calcul.

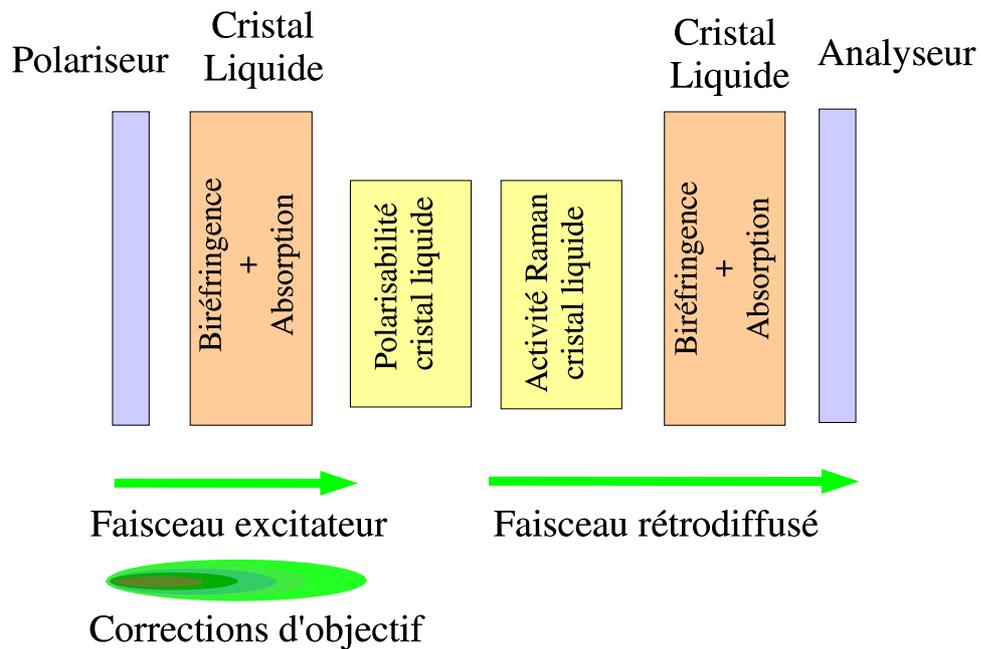


FIG. 3.5 : Schéma de principe du calcul de l'intensité diffusée

Si l'intensité récoltée (hors corrections géométriques dues à la présence d'interfaces) par une tranche infinitésimale est  $I(z, \theta, \mu)dz$ , l'intensité totale diffusée par la cellule s'exprime sous la forme intégrale ( $R(z)$  étant la fonction de correction géométrique due à la présence d'interfaces <sup>3</sup>) :

$$I(\theta, \mu) = \int I(z, \theta, \mu)R(z)dz$$

**Remarque :** le processus de diffusion n'étant pas un processus cohérent, nous ne pouvons pas sommer les amplitudes des champs électriques diffusés ; nous avons sommé uniquement les intensités diffusées issues des couches élémentaires.

### 3.2.3 Calcul de l'intensité diffusée par une couche infinitésimale

Pour calculer l'intensité diffusée, nous avons besoin de définir :

- Le déphasage induit par la traversée d'une couche de cristal liquide d'épaisseur  $z$
- Le champ incident sur une couche  $dz$  située à une abscisse  $z$  dans la cellule
- Les tenseurs de polarisabilité et d'activité Raman du matériau considéré dans cette tranche

<sup>3</sup>Cette correction s'effectue uniquement suivant l'épaisseur de la cellule, nous ne tenons pas compte de la correction latérale.

### $\alpha$ Indice effectif, déphasage induit par la traversée d'une couche de cristal liquide

Les cristaux liquides utilisés sont biréfringents; l'indice vu par la lumière est donc dépendant de la disposition des molécules par rapport à son état de polarisation. Dans notre cas la molécule (appartenant au plan OYZ) est inclinée de  $\mu$  par rapport à l'axe  $\vec{y}$  et le vecteur champ électrique est compris dans le plan (OXY), nous pouvons donc définir l'indice effectif extraordinaire du matériau par la relation suivante :

$$n_e^{eff} = \frac{n_e * n_o}{\sqrt{n_e^2 * \sin^2(\mu) + n_o^2 * \cos^2(\mu)}}$$

La biréfringence effective s'exprime alors par :

$$\Delta n^{eff} = n_e^{eff} - n_o = \frac{n_e * n_o}{\sqrt{n_e^2 * \sin^2(\mu) + n_o^2 * \cos^2(\mu)}} - n_o$$

Finalement le déphasage induit par la traversée d'une épaisseur  $dz$  de cristal liquide située à l'abscisse  $z$  s'obtient grâce à la relation suivante :

$$d\varphi(z) = \frac{2\pi}{\lambda} * dz * \Delta n^{eff} = \frac{2\pi}{\lambda} * dz * \left( \frac{n_e * n_o}{\sqrt{n_e^2 * \sin^2(\mu(z)) + n_o^2 * \cos^2(\mu(z))}} - n_o \right)$$

### $\beta$ Le champ incident sur une couche infinitésimale $dz$ située à l'abscisse $z$

Le champ électrique incident sur les molécules situées à l'abscisse  $z$  dans la cellule est fonction de la polarisation du faisceau laser incident ( $\theta$ ), de l'absorption  $[\beta]$  du cristal liquide et du déphasage induit lors de la traversée de l'épaisseur  $z$  de la cellule. Ce champ électrique s'exprime simplement en utilisant le formalisme des matrices de Jones. Définissons la matrice de biréfringence infinitésimale due à la traversée d'une épaisseur  $dz$  de cristal liquide dont l'ancrage est repéré par l'angle de tilt  $\mu$  :

$$\overrightarrow{E(z + dz)} = [bir_{inf}] * \overrightarrow{E(z)} \text{ avec : } [bir_{inf}] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{id\varphi(z)} \end{pmatrix}$$

Nous allons aussi introduire directement dans cette matrice l'influence de l'absorption du cristal liquide  $[\beta]$  représenté ici pour un cas uniaxe, par les grandeurs  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

La matrice de biréfringence infinitésimale devient donc :

$$[B_{inf}] = \begin{pmatrix} e^{-\beta_1 dz} & 0 \\ 0 & e^{-\beta_2 dz} e^{id\varphi} \end{pmatrix}$$

Soit  $\overrightarrow{E_{inc}}$  le champ électrique en sortie du laser et polarisé avec un angle  $\theta$  par rapport à l'axe  $\vec{x}$  (figure 3.3),

$$\overrightarrow{E_{inc}} = \begin{pmatrix} E \cos(\theta) \\ E \sin(\theta) \end{pmatrix}$$

Le champ incident  $\overrightarrow{E_z}$  sur la tranche située à l'abscisse  $z$  s'exprime grâce à la relation matricielle suivante :

$$\overrightarrow{E_z} = \left( \prod [B_{inf}] \right) * \overrightarrow{E_{inc}}$$

### $\gamma$ Polarisabilité, Activité Raman d'une molécule de cristal liquide

L'intensité Raman diffusée par une molécule dépend également des tenseurs de polarisabilité et de symétrie Raman de la molécule considérée. Dans le cas d'une molécule de cristal liquide nématique de géométrie de révolution autour de l'axe  $\vec{y}$ , le tenseur de polarisabilité de celle-ci s'exprime par :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \chi & \gamma & \omega \\ \gamma & \psi & \epsilon \\ \omega & \epsilon & \chi \end{pmatrix}$$

De plus, pour décrire complètement l'activité Raman d'un mode considéré, il faut également exprimer le tenseur de symétrie de ce mode que nous symbolisons par le tenseur [A]. Dans le cas général, les axes propres de ce tenseur (tenseur de symétrie locale de la molécule) ne sont pas confondus avec les axes propres de la molécule ; il faut alors procéder à un changement de repère pour obtenir l'expression de ce tenseur dans le système d'axe décrit au préalable. Dans la suite du manuscrit, nous supposons que le tenseur [A] est exprimé dans le repère de la molécule.

Les deux tenseurs précédents sont exprimés dans le cas où la molécule de cristal liquide est parallèle à l'axe  $\vec{y}$ . Mais dans notre géométrie, la molécule est inclinée de  $\mu$  par rapport à l'axe  $\vec{y}$  ; pour obtenir les tenseurs dans cette configuration, il suffit d'effectuer une transformation par le biais de matrices de rotation (R représente la matrice de rotation d'angle  $\mu$  autour de l'axe  $\vec{x}$ ,  $R^{-1}$  représente la matrice de rotation d'angle  $-\mu$  autour de l'axe  $\vec{x}$ ) :

$$[R] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\mu) & -\sin(\mu) \\ 0 & \sin(\mu) & \cos(\mu) \end{pmatrix}; [R^{-1}] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\mu) & \sin(\mu) \\ 0 & -\sin(\mu) & \cos(\mu) \end{pmatrix}$$

Les deux tenseurs se transforment donc simplement par la relation suivante :

$$\begin{aligned} - [\alpha] &\rightsquigarrow [R^{-1}] * [\alpha] * [R] \\ - [A] &\rightsquigarrow [R^{-1}] * [A] * [R] \end{aligned}$$

### $\delta$ Intensité Raman diffusée par des molécules d'une couche infinitésimale dz se situant à l'abscisse z dans la cellule

Connaissant l'expression des tenseurs de polarisabilité et de symétrie Raman de la molécule, nous sommes en mesure de calculer l'intensité diffusée par une couche d'épaisseur dz située à l'abscisse z dans la cellule. Nous devons aussi tenir compte que le déphasage induit lors de la première traversée de l'épaisseur z sera aussi induit lors de la rétrodiffusion sur l'onde diffusée.

Le signal Raman induit par la couche infinitésimale dz s'exprime par :

$$\vec{S} = [A] * [\alpha] * \vec{E}_z$$

Pour le trajet effectué par la lumière lors de la rétrodiffusion, nous inversons les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  afin de respecter le sens direct du repère. Ainsi la matrice de biréfringence infinitésimale ( $[B'_{inf}]$ ) s'exprime par l'expression :

$$[B'_{inf}] = \begin{pmatrix} e^{-\beta_2 z} e^{i\varphi_z} & 0 \\ 0 & e^{-\beta_1 z} \end{pmatrix}$$

Nous nommons  $\vec{S}$  l'expression du signal Raman dont les composantes x et y sont inversées. Dans la configuration expérimentale avec laquelle nous avons travaillé ( $Z(XX)\bar{Z}$ ), nous avons utilisé un analyseur dont la direction est identique à la direction de polarisation du faisceau laser incident soit (dans la convention de rétrodiffusion) :

$$[P] = \begin{bmatrix} \sin^2(\theta) & \sin(\theta)\cos(\theta) \\ \sin(\theta)\cos(\theta) & \cos^2(\theta) \end{bmatrix}$$

Nous pouvons finalement déduire l'expression du champ diffusé par une couche infinitésimale dz située à une abscisse z dans la cellule de cristal liquide :

$$\vec{E}_f = [P] * \prod([B'_{inf}]) * \vec{S}$$

L'intensité due à une couche infinitésimale s'exprime par la relation suivante :

$$dI(\theta, \mu, z) = \vec{E}_f * (\vec{E}_f)^* dz$$

L'intensité totale récoltée par le spectromètre est l'intégration sur l'épaisseur de la cellule de l'intensité infinitésimale, moyennant la pondération due à la fonction de correction d'objectif  $R(z)$  :

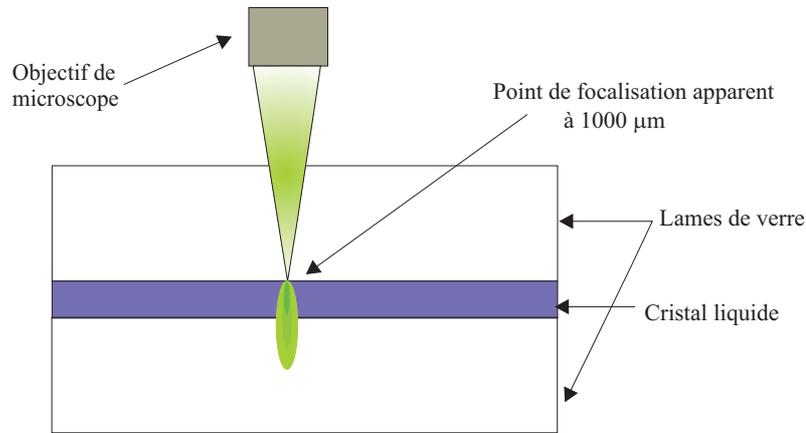
$$I(\theta, \mu) = \int I(z, \theta, \mu) R(z) dz$$

### 3.2.4 Application des corrections dues aux interfaces dans le cas d'une cellule de 5CB

Notre but est de sonder la couche de cristal liquide afin de déterminer l'orientation du directeur. Il est donc nécessaire que la zone de focalisation du faisceau laser soit approximativement "centrée" sur cette couche de cristal liquide. Typiquement une cellule de cristal liquide est constituée de 3 éléments : deux lames de verre et une couche de cristal liquide. Nous allons également supposer que le point de focalisation apparent du faisceau laser est situé à la première interface verre-cristal liquide (figure 3.6)

La modélisation des "effets d'interfaces", donc la connaissance de la fonction  $R(z)$  nécessite l'introduction de paramètres expérimentaux (voir rappels en annexes) tels que :

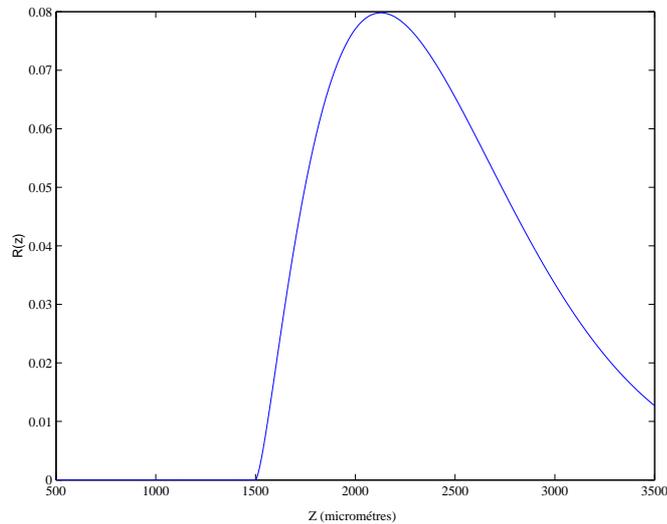
- la distance de focalisation apparente :  $\Delta = 1000 \mu\text{m}$
- l'ouverture numérique de l'objectif utilisé : 0,9
- l'indice relatif du milieu sondé : 1,5



**FIG. 3.6 :** *Focalisation du faisceau laser sur l'interface verre - cristal liquide ; Point de focalisation apparent situé à 1000 μm.*

Les indices du verre et du cristal liquide n'étant pas très éloignés ( $n_{verre} = 1,5$ ,  $n_{CL}^o = 1,75$ ,  $n_{CL}^e = 1,55$ ), nous allons donc supposer dans une première approximation, qu'il n'existe pas d'interface verre-cristal liquide : l'effet de défocalisation est donc **uniquement** dû à l'interface air-verre.

Nous avons représenté sur la figure 3.7 la distribution d'intensité spatiale calculée dans la cellule.



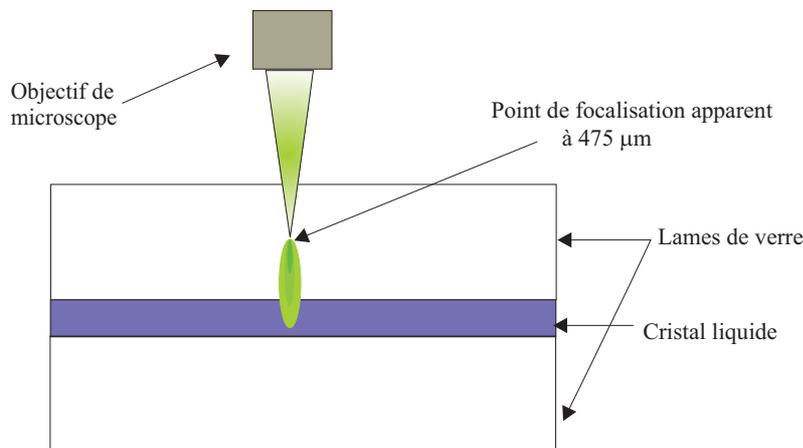
**FIG. 3.7 :** *Distribution spatiale d'intensité laser calculée dans une cellule de cristal liquide (de 23 μm d'épaisseur), lorsque le point de focalisation apparent est fixé à 1000 μm.*

Nous observons sur cette courbe que le maximum d'intensité se situe environ à 2200 μm soit 1200 μm plus bas que le point de focalisation apparent !!! L'obtention d'un signal

rétrodiffusé dans cette configuration, provenant de la couche de cristal liquide est donc compromise. Nous devons donc chercher à optimiser la position du point de focalisation apparent pour que le maximum de la courbe de distribution se situe dans la couche de cristal liquide. Une résolution numérique simple permet de trouver cette position :  $d \simeq 2,1275 * \Delta$

- $d$  représentant la position souhaitée du maximum de  $R(z)$  et  $\Delta$  étant la distance de focalisation apparente.

Pour obtenir un maximum correspondant au centre de la cellule ( $1015,5 \mu\text{m}$ ) nous devons déplacer le point de focalisation apparent à  $457 \mu\text{m}$  sous l'interface air-verre (figure 3.8).



**FIG. 3.8 :** Focalisation du faisceau laser sur l'interface verre - cristal liquide ; Point de focalisation apparent situé à  $475 \mu\text{m}$ .

Dans cette configuration, nous avons représenté sur la figure 3.9 la distribution d'intensité laser dans la cellule .

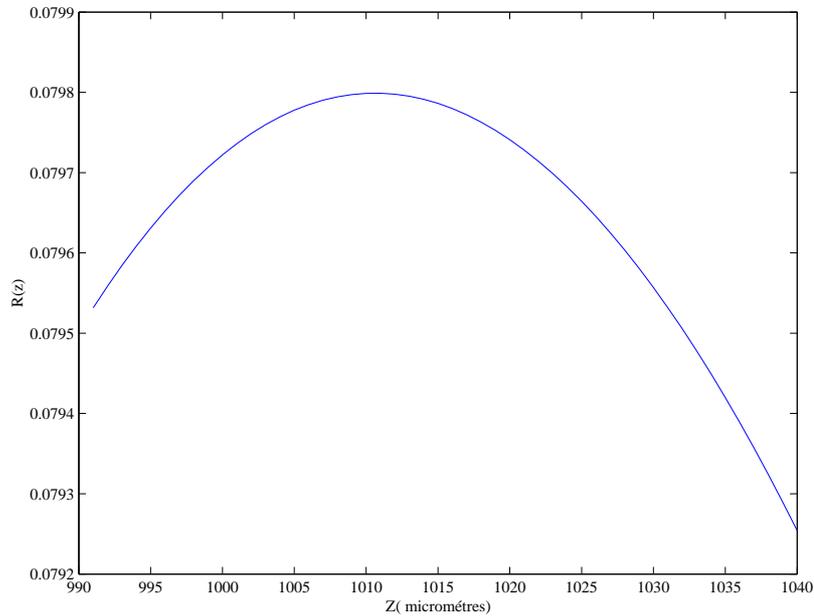
La fonction  $R(z)$  n'est malheureusement pas accessible directement par l'expérience. Par contre, il est possible de déterminer expérimentalement le profil d'intensité diffusée en fonction de la position du point de focalisation apparent. Nous avons représenté sur la figure 3.10 une telle courbe (la position  $80 \mu\text{m}$  correspond à la focalisation sur l'interface verre-cristal liquide).

**Remarque :** Il est néanmoins difficile de relier cette courbe avec les courbes déterminées par le calcul car le profil obtenu expérimentalement est la convolution du profil de distribution d'intensité avec le profil géométrique de la cellule.

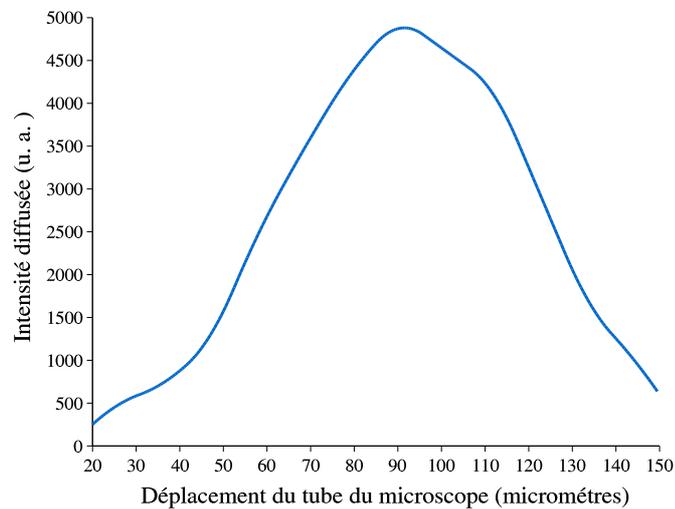
## Conclusion

Compte tenu des remarques de la section 3.2, nous appliquerons pour obtenir les diagrammes polaires de distribution d'intensité la procédure expérimentale suivante :

- Nous optimiserons la position du point de focalisation apparent afin que l'intensité diffusée soit maximale.



**FIG. 3.9 :** *Distribution spatiale d'intensité laser calculée dans une cellule de cristal liquide lorsque le point de focalisation apparent est fixé à  $475 \mu\text{m}$ .*



**FIG. 3.10 :** *Evolution de l'intensité diffusée en fonction de la position du point de focalisation apparent.*

- La correction d'objectif sera obtenue en considérant que le maximum de la courbe de distribution d'intensité se situe au centre de la cellule de cristal liquide.

### 3.3 Test du modèle avec le cas de cellules de 5CB

Dans le cadre de ce travail nous avons choisi pour tester notre modèle, la molécule de 5CB car, outre ses avantages de cristal liquide "modèle", cette molécule (figure 1.10) possède des propriétés vibrationnelles très intéressantes ; nous allons particulièrement nous focaliser sur le cas de la bande à  $2226 \text{ cm}^{-1}$  qui a la propriété d'être fortement polarisée. Cette bande correspond à l'élongation (stretching) de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  [7, 8] ; le principal intérêt de cette vibration est qu'en première approximation, elle s'effectue suivant la direction du grand axe de la molécule. En travaillant en spectrométrie Raman polarisée, l'étude de l'intensité de cette bande permet donc de déterminer "simplement" l'orientation du directeur.

#### 3.3.1 Tenseurs de polarisabilité et d'activité Raman du 5CB

Nous allons définir les tenseurs de polarisabilité et d'activité Raman intrinsèques à la molécule de 5CB. Le tenseur de polarisabilité de la molécule [16] lorsque celle-ci est parallèle à l'axe  $\vec{y}$  du repère est le suivant (l'unité est l'angström<sup>3</sup>) :

$$\alpha_{5CB} = \begin{pmatrix} 26,67 & 2,65 & 2,07 \\ 2,65 & 66,15 & -0,9 \\ 2,07 & -0,9 & 27,64 \end{pmatrix}$$

Le tenseur de symétrie Raman du mode (il s'agit d'un mode  $A_1$ ) associé à l'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  est de la forme (ce tenseur est défini dans le même repère que précédemment) :

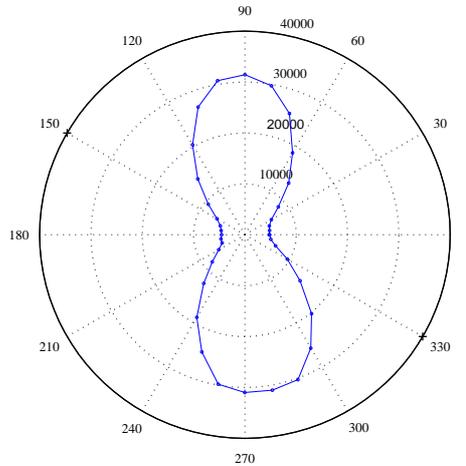
$$A_{5CB} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

A présent, nous pouvons tester notre modèle, pour cela nous avons choisi deux types de cellule : une cellule planaire et une cellule homéotrope ; elles présentent l'avantage d'être deux cas d'ancrage extrêmes et simples à mettre en œuvre. Nous pourrions ainsi vérifier la validité du modèle dans ces deux situations. Les deux cellules sont remplies avec du 5CB et font chacune  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

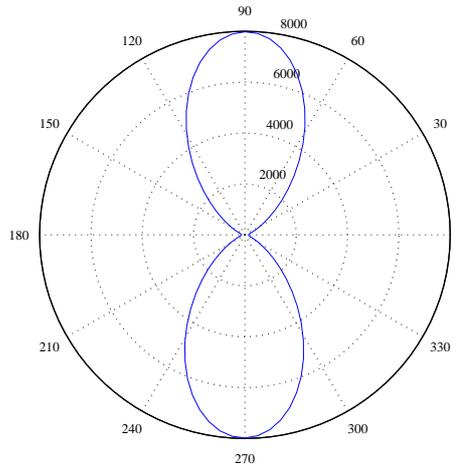
#### 3.3.2 Le cas d'une cellule planaire

Nous avons représenté respectivement sur les figures 3.11 et 3.12 les diagrammes polaires expérimentaux et théoriques de l'intensité Raman de la bande à  $2226 \text{ cm}^{-1}$  du 5CB en configuration  $Z(\text{XX})\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation par rapport à l'orientation de la cellule pour une cellule planaire.

Nous remarquons que le diagramme obtenu par le calcul est quasiment identique au diagramme expérimental, excepté que les intensités calculées sont différentes : cela est dû au fait que de nombreux facteurs multiplicatifs n'ont pas été intégrés dans le calcul (par exemple : la puissance du laser, l'atténuation des divers instruments optiques composant



**FIG. 3.11 :** *Diagramme polaire expérimental représentant l'évolution de l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau exciteur par rapport à l'orientation de la cellule dans le cas d'une cellule planaire*



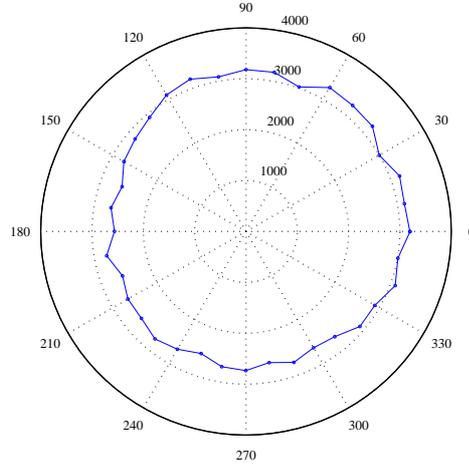
**FIG. 3.12 :** *Diagramme polaire calculé représentant l'évolution de l'intensité Raman de la bande à  $2226\text{ cm}^{-1}$  en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau exciteur par rapport à l'orientation de la cellule dans le cas d'une cellule planaire*

le spectromètre...) Mais néanmoins malgré ces détails, le résultat de la simulation est satisfaisant.

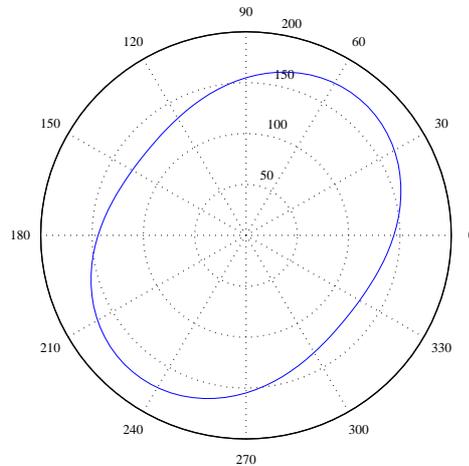
### 3.3.3 Le cas d'une cellule homéotrope

Nous avons représenté respectivement sur les figures 3.13 et 3.14 les diagrammes polaires expérimentaux et théoriques de l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple

liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation par rapport à l'orientation de la cellule dans le cas d'une cellule homéotrope.



**FIG. 3.13 :** *Diagramme polaire expérimental représentant l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau exciteur pour une cellule homéotrope*



**FIG. 3.14 :** *Diagramme polaire calculé représentant l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau exciteur pour une cellule homéotrope*

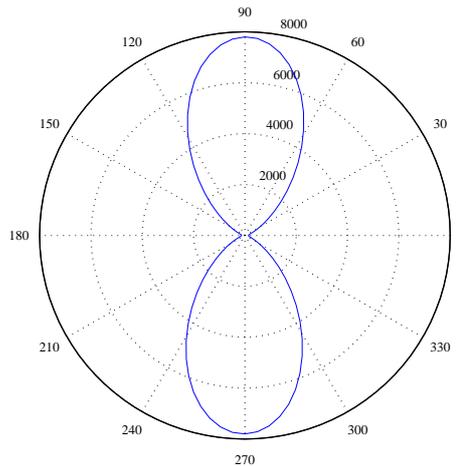
Aux erreurs expérimentales près, nous remarquons que les diagrammes expérimentaux et calculés sont similaires. La forme du diagramme expérimental semble moins "ovoïde" que celle du diagramme théorique, nous suggérons d'expliquer cela par deux hypothèses :

- Nous avons pas tenu compte dans la simulation d'une dispersion de l'angle de tilt qui est environ égale à une dizaine de degrés pour un cristal liquide nématique.
- Nous n'avons pas tenu compte de la libre rotation des molécules autour de leur grand axe, moyennant ainsi le signal diffusé et faisant tendre l'ellipse vers un cercle.

Mais comme dans le cas de la cellule planeaire, le résultat de la simulation reste satisfaisant.

### 3.3.4 Le cas hybride

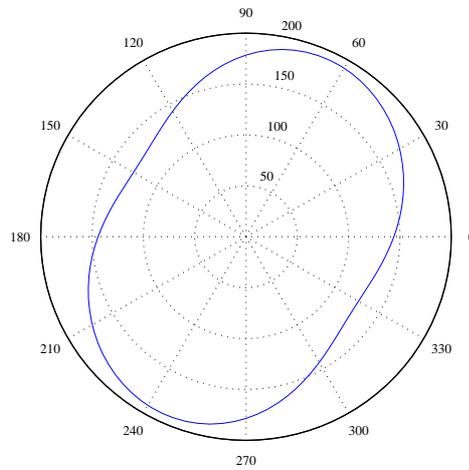
Grâce à la simulation numérique que nous avons mis au point, nous avons calculé les diagrammes polaires représentant l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau excitateur pour deux cellules hybrides de  $50\ \mu\text{m}$  d'épaisseur : une cellule dont les ancrages sur les lames du haut et du bas sont respectivement planeaire et homéotrope (figure 3.15) et une cellule dont les ancrages sur les lames du haut et du bas sont respectivement homéotrope et planeaire (figure 3.16). Nous remarquons que ces diagrammes polaires sont très proches des diagrammes obtenus avec une cellule planeaire et une cellule homéotrope. Dès lors, compte tenu des incertitudes expérimentales, il sera impossible d'utiliser cette technique pour identifier l'alignement d'une cellule de cristal liquide.



**FIG. 3.15 :** *Diagramme polaire calculé représentant l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau excitateur pour une cellule hybride planeaire-homéotrope*

## 3.4 Conclusion

Nous venons de démontrer que l'utilisation couplée de la micro-spectrométrie Raman avec une simulation numérique se révèle être un bon outil pour la détermination de l'orientation de molécules de cristal liquide. Par contre, l'utilisation de cette méthode sur des systèmes complexes (variations spatiales de l'angle de tilt par exemple) est délicate car elle ne permet pas par exemple de faire la distinction entre une cellule planeaire et une cellule hybride dont les ancrages sur la lame inférieure et supérieure sont respectivement



**FIG. 3.16 :** *Diagramme polaire calculé représentant l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau excitateur pour une cellule hybride homéotrope-planaire*

homéotrope et planaire. Nous utiliserons cette technique (chapitre 5) pour compléter la caractérisation optique que nous avons effectuée sur nos cellules de cristal liquide.

**Remarques :** La simulation que nous venons de développer n'est pas restreinte uniquement aux cristaux liquides. De part sa structure modulaire elle est facilement transposable sur d'autres systèmes biréfringents.

# Bibliographie

- [1] S. Kuniyasu, H. Fukuro, S. Maeda, K. Nakaya, M. Nitta, N. Ozaki, S. Kobayashi, Japanese journal of applied physics, 27(5), 1988, p. 827
- [2] Mohamed Sidir, Etude par spectrométrie Raman des diverses phases présentées par les cristaux liquides nématiques et antiferroélectriques, Thèse de L'université de Picardie, 1995.
- [3] Jacky Laureyns, Polarisation de la diffusion Raman en microspectrométrie, Thèse de L'université de Lille 1, 1987
- [4] J. -P. Heger, Le journal de Physique, 36, 1975, p. L-209
- [5] M. P. Fontana, B. Rosi, N. Kirov, I. Dozov, Physical Review A, 33(6), 1986, p. 4132
- [6] W. Jeremy Jones, Dale K. Thomas, Daniel W. Thomas, Graham Williams, Journal of Molecular structure, 614, 2002, p. 75
- [7] T. Ubukata, T. Seki, S. Morino, K. Ichimura, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, p. 4148
- [8] I. Gnatyuk, G. Puchkovska, O. Yaroshchuk, K. Otoo, J. of Mol. Struc, 555, 2000, p. 235
- [9] K. J. Baldwin, D. N. Batchelder, Applied Spectroscopy, 55(5) , 2001, p. 517
- [10] N. J. Everall, Applied Spectroscopy, 54(10), 2000, p.1515
- [11] N. J. Everall, Applied Spectroscopy, 54 (6), 2000, p.773
- [12] P. Török, T. Wilson, Optics Communications, 131, 1997, p. 127
- [13] P. Török, P. Varga, A. Kondol, G. R. Booker, Optics Communications, 131, 1997, p. 127
- [14] J. L. Brunell, J. C. Lassègues, C. Sourisseau, Journal of Raman spectroscopy, 33, 2002, p. 815
- [15] S. Huard, *Polarisation de la lumière*, Masson
- [16] S. J. Clark, G. J. Ackland and J. Crain, Europhysics Letters, 44 (5), 1998, p. 578
- [17] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am., 31, 1941, p. 488
- [18] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am., 32, 1942, p. 486
- [19] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am., 31, 1941, p. 500



Deuxième partie

Résultats expérimentaux



# Chapitre 4

## Etude des films minces

Avant d'utiliser nos films minces ferroélectriques comme couche d'alignement pour des cellules de cristaux liquides, nous avons dans une première étape caractérisé ces films tant d'un point de vue structural qu'optique et électrique, le but étant de rechercher des films polarisables par microscopie champ proche et aptes à un bon dépôt de cristaux liquides. Cette caractérisation repose sur l'utilisation de plusieurs techniques mentionnées au chapitre 2 :

- Une caractérisation structurale : par diffraction de rayons X et microspectrométrie Raman
- Une caractérisation de type "morphologique" : par microscopie à force atomique et ellipsométrie spectroscopique
- Une caractérisation optique : par ellipsométrie spectroscopique
- Une caractérisation électrique : par microscopie à force électrostatique.

### 4.1 La diffraction de rayons X

Nous avons utilisé la diffraction de rayons X pour déterminer la nature et la qualité cristalline des phases présentes dans le film, et pour déterminer un écart éventuel de paramètres par rapport à des diagrammes de référence.

#### 4.1.1 Conditions expérimentales

Rappelons d'abord que les expériences de diffraction de rayons X ont été réalisées en mode  $(\theta, 2\theta)$  : en conséquence seules les valeurs des paramètres de maille "hors du plan" des films minces sont accessibles. Nous avons travaillé sur deux groupes d'échantillons, suivant qu'une couche de platine a été déposée ou non entre le substrat et le film de  $\text{BaTiO}_3$  : tout naturellement nous donnons les résultats pour ces deux groupes dans deux paragraphes différents. Pour ces deux cas nous essayons de comprendre l'éventuel rôle des substrats et des conditions de synthèse sur l'orientation du film mince.

### 4.1.2 Etude des films sans couche de platine

Les films minces de cette série ont été déposés sur quatre substrats : MgO-(001), STO-(001), LAO-(001) et NGO-(110). Tous les diffractogrammes ont été enregistrés selon les mêmes conditions : l'angle  $2\theta$  variant de  $10^\circ$  à  $60^\circ$ .

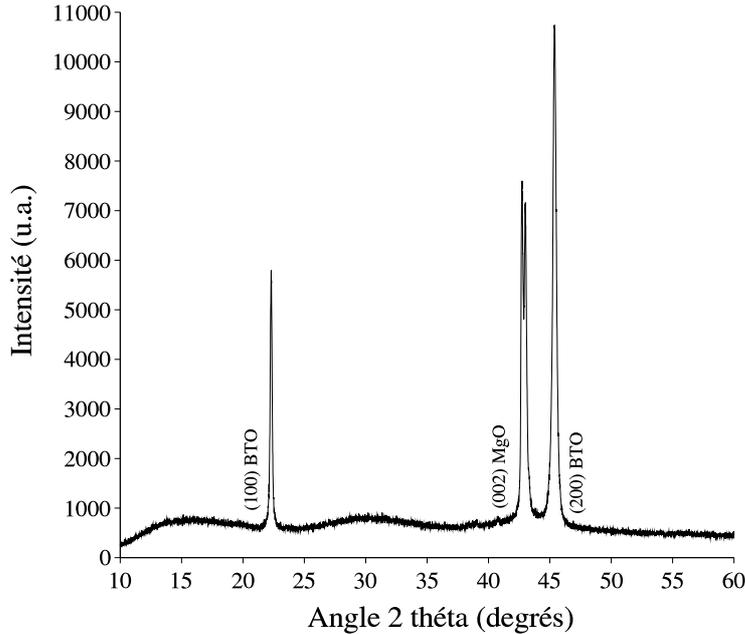


FIG. 4.1 : *Diffractogramme de l'échantillon 450M*

Nous avons représenté respectivement sur les figures 4.1 et 4.2 les diffractogrammes des échantillons 450M et 450N. Des diagrammes identiques sont obtenus pour les films déposés sur les substrats S et L et pour les séries 900 et 800. Sur ces diffractogrammes nous distinguons uniquement les raies  $(00\ell)$  associées au substrat (sauf pour les substrats MgO et NGO où nous distinguons respectivement les raies  $(00(2\ell))$  et les raies  $(h0)$  des substrats) et  $(h00)$  du film de  $\text{BaTiO}_3$ . Ces diffractogrammes nous permettent de conclure que les films minces de  $\text{BaTiO}_3$  sont monophasés et ne présentent qu'une orientation cristallographique par rapport au plan du substrat. Nous avons rassemblé dans le tableau 4.1 les orientations cristallographiques des substrats et des films de  $\text{BaTiO}_3$ .

#### Influence du substrat sur l'orientation du film de $\text{BaTiO}_3$

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.2 les valeurs des paramètres de maille "hors du plan" mesurés sur les raies  $(200)$  des films minces de  $\text{BaTiO}_3$  pour les différents substrats.

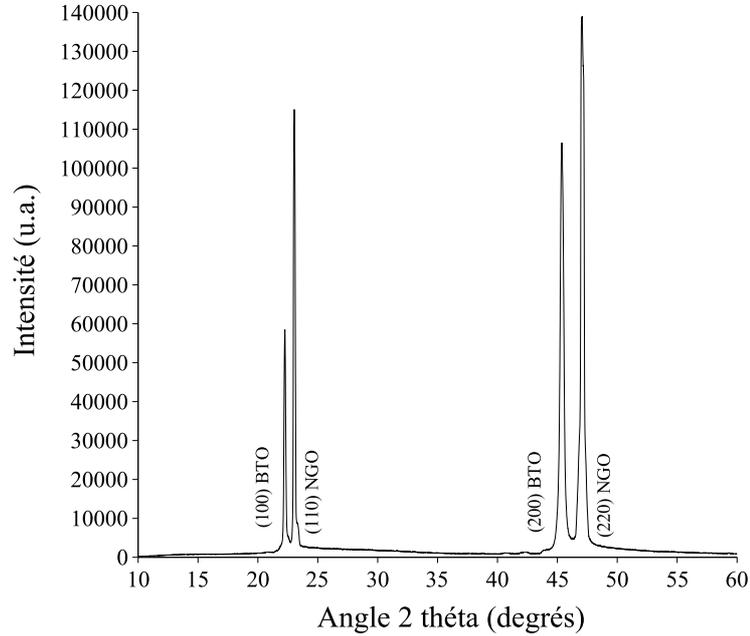


FIG. 4.2 : Diffractogramme de l'échantillon 450N

Echantillon	Orientation du substrat	Orientation du film BaTiO <sub>3</sub>
BTO-MgO	(001)	(100)
BTO-NGO	(110)	(100)
BTO-STO	(001)	(100)
BTO-LAO	(001)	(100)

TAB. 4.1 : Orientations des films de titanate de baryum déposés sur les substrats sans couche de platine.

	BTO-MgO	BTO-NGO	BTO-STO	BTO-LAO
Paramètre de maille "hors du plan"	3,989Å	3,999 Å	3,997Å	4,001Å

TAB. 4.2 : Valeurs des paramètres de maille "hors du plan" pour les échantillons provenant de la série 450

Nous constatons que les valeurs des paramètres de maille "hors du plan" des films minces sont relativement proches de la valeur du paramètre de maille  $a$  du titanate de baryum massif en phase quadratique de la cible [1] ( $a=3,993 \text{ \AA}$ ). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les films minces sont orientés avec l'axe  $\vec{a}$  perpendiculaire au plan de l'échantillon. Des films présentant cette orientation  $\vec{a}$  perpendiculaire au plan du substrat ont été synthétisés par d'autres groupes par ablation laser [2] et d'autres techniques [3] sur différents substrats. D'autres auteurs ont montré que les films de BaTiO<sub>3</sub> croissaient avec l'axe  $\vec{c}$  perpendiculaire au plan du substrat [2, 4, 5]. Afin de rendre compte ces résultats de la littérature, nous avons cherché à comprendre le rôle éventuel que pour-

rait jouer le désaccord de maille entre le matériau massif et le substrat sur l'orientation privilégiée du film en considérant les contraintes induites par le substrat dans le film. Le désaccord de maille s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{a_{substrat} - a_{massif}}{a_{substrat}} * 100$$

Dans cette relation,  $a_{substrat}$  et  $a_{massif}$  sont respectivement les paramètres de mailles non contraints du substrat et du composé massif qui a été déposé.

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.3 les valeurs du désaccord de maille des substrats par rapport au titanate de baryum à l'état massif ainsi que les valeurs des paramètres de maille "hors du plan" des film de BaTiO<sub>3</sub> sur les substrats correspondant.

L'examen de ce tableau montre que la valeur du paramètre de maille "hors du plan" n'est pas affectée de façon significative par le substrat utilisé; ceci nous permet donc d'exclure une quelconque influence structurale des substrats sur la croissance des films que nous avons étudiés. Aussi, nous concluons que les conditions de synthèse adoptées pour élaborer les films sont probablement à l'origine des orientations observées. Cette remarque a été émise par Kim *et col.* [2]. Néanmoins les causes exactes ne sont pas clairement définies. Notre but n'étant pas de déterminer tous les paramètres de synthèse influant sur l'orientation des films minces nous ne détaillerons pas d'avantage l'étude des contraintes de croissance.

Substrat	MgO(001)	STO(001)	NGO(110)	LAO(001)
Désaccord de maille (%)	+ 5,15	- 2,25	- 3,49	- 5,38
Paramètre de maille "hors du plan"	3,989 Å	3,999 Å	3,998 Å	3,997 Å

**TAB. 4.3** : Valeurs du désaccord de maille pour les échantillons provenant de la série 5830

**Remarque** : les différences d'orientations cristallographique observées dans certains films ont été expliquées par certains auteurs à partir des notions de contraintes de transformation de phase [11] et de contraintes d'expansion thermique [4, 11].

**Nous venons de montrer que dans le cas des films minces de BaTiO<sub>3</sub> déposés sur les substrats MgO, NGO, STO et LAO et ne possédant pas de couche de platine, la croissance de ces films s'effectue avec l'axe  $\vec{a}$  perpendiculaire au plan de l'échantillon. Nous montrons que le choix du substrat n'a aucune influence sur l'orientation cristallographique des films minces.**

### 4.1.3 Etude des films possédant une couche de platine

Nous avons entrepris la même étude que précédemment sur les échantillons possédant cette fois une couche de platine entre le substrat et le film mince de BaTiO<sub>3</sub>. Nous disposons pour cette catégorie d'échantillons de 14 films minces dont les épaisseurs et les

substrats sont différents. Dans un souci de clarté, nous allons nous restreindre à exposer uniquement les résultats provenant de 4 échantillons, les caractéristiques structurales des autres échantillons étant identiques. Tous les diffractogrammes ont été enregistrés dans la même configuration, l'angle  $2\theta$  variant de  $10^\circ$  à  $60^\circ$ . Nous avons représenté respectivement sur les figures 4.3, 4.4, 4.5 et 4.6 les diffractogrammes associés aux échantillons MgO-Pt-BTO, NGO-Pt-BTO, STO-Pt-BTO et LAO-Pt-BTO. Sur tous ces diffractogrammes, nous distinguons uniquement la présence des raies des substrats, du film de  $\text{BaTiO}_3$  et de raies associées à la couche de platine. Aucune raie associée à d'autres phases n'est décelée sur les diffractogrammes.

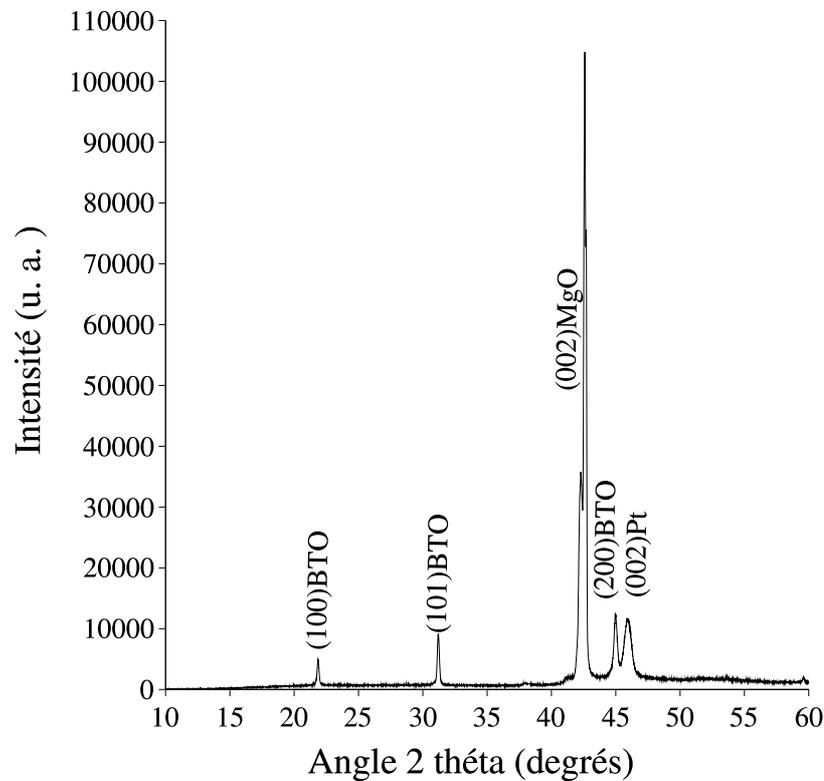


FIG. 4.3 : Diffractogramme de l'échantillon 80M-Pt

### Paramètres de maille du film de $\text{BaTiO}_3$

Comme on peut le constater sur le tableau 4.4, les films de  $\text{BaTiO}_3$  cristallisent suivant deux plans cristallographiques ((100) et (101)). Les deux raies associées à ces plans nous ont permis de calculer les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  des films. Nous avons rassemblé ces résultats dans le tableau 4.5.

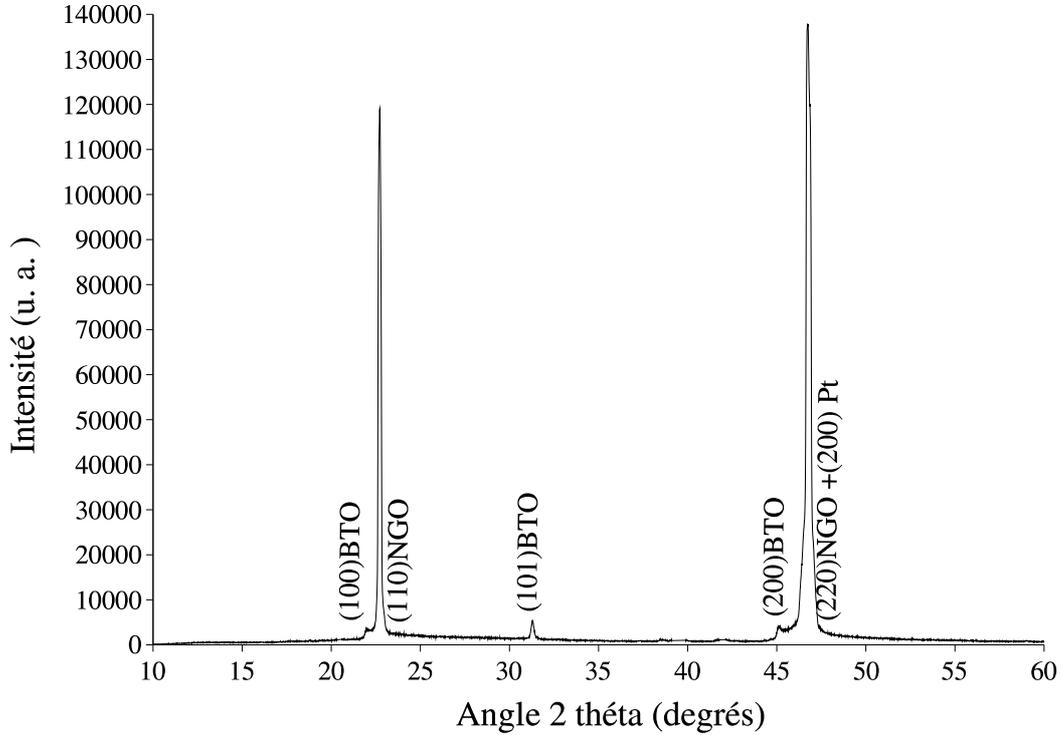


FIG. 4.4 : Diffractogramme de l'échantillon 80N-Pt

Echantillon	Orientation du substrat	Orientation du film BaTiO <sub>3</sub>
BTO-Pt-MgO	(001)	(100), (101)
BTO-Pt-NGO	(110)	(100), (101)
BTO-Pt-STO	(001)	(100), (101)
BTO-Pt-LAO	(001)	(100), (101)

TAB. 4.4 : Orientations des films de titanate de baryum déposés sur les substrats possédant une couche de platine pour la série 80-Pt.

Paramètres de maille (Å)	BTO-Pt-MgO	BTO-Pt-NGO	BTO-Pt-STO	BTO-Pt-LAO
$a_{BTO}$	4,003	4,000	3,997	3,995
$c_{BTO}$	4,021	4,019	4,022	4,006
$c_{BTO}/a_{BTO}$	1,004	1,004	1,006	1,002

TAB. 4.5 : Paramètres de maille et rapport de quadraticité du film de BaTiO<sub>3</sub> pour les échantillons possédant une couche de platine pour la série 6433

En comparant ces résultats avec les paramètres du BaTiO<sub>3</sub> quadratique à l'état massif ( $a = 3,993 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,036 \text{ \AA}$ ,  $\frac{c}{a} = 1,010$ ) nous pouvons envisager, non seulement que les films cristallisent dans la phase quadratique mais également, que les films présentent de

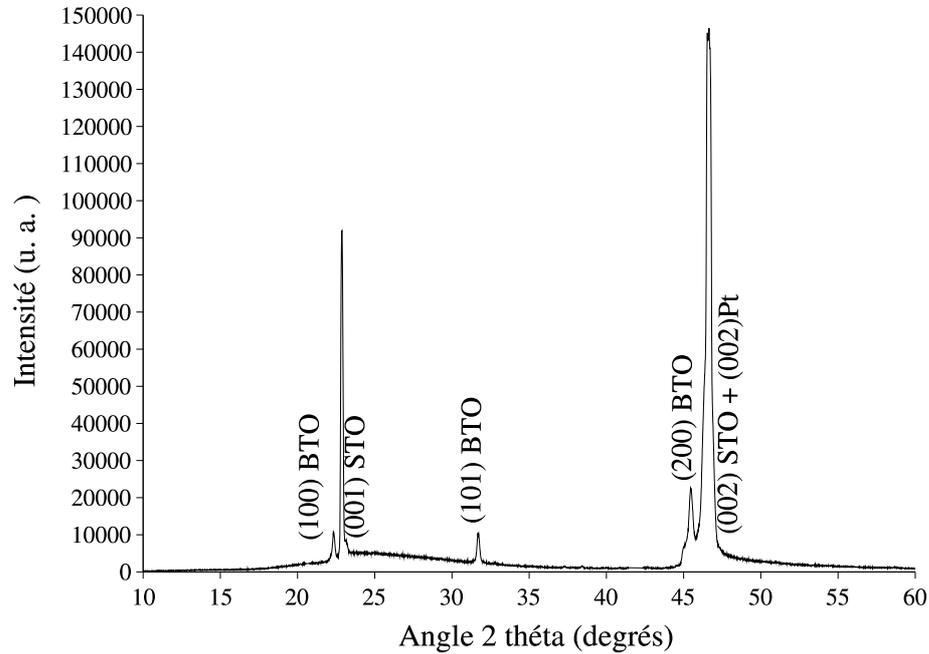


FIG. 4.5 : Diffractogramme de l'échantillon 80S-Pt

légères distortions structurales par rapport à l'état massif.

#### Remarque

Tous les diffractogrammes présentés ci-dessus permettent d'identifier le substrat, et le film de  $\text{BaTiO}_3$ . Par contre concernant la couche de platine, seul deux échantillons (BTO-Pt-LAO et BTO-Pt-MgO) permettent la visualisation de la raie (002) associée à cette couche ; pour les deux autres échantillons (BTO-Pt-NGO et BTO-Pt-STO) les raies (002) du platine et des substrats se chevauchent ( $2\theta_{(002)}^{STO} = 46,46^\circ$ ,  $2\theta_{(002)}^{NGO} = 47,00^\circ$  et  $2\theta_{(002)}^{Pt} = 46,28^\circ$ ).

**Les films minces de  $\text{BaTiO}_3$  provenant des échantillons comportant une couche intermédiaire de platine sont sans exception monophasés, et présentent deux orientations de plan cristallographique par rapport au plan du substrat : (100) et (101).**

#### 4.1.4 Conclusion

Nous avons montré que dans le cas des films minces de  $\text{BaTiO}_3$  déposés sur les substrats MgO, NGO, STO et LAO sans couche de platine, l'orientation cristallographique du film mince par rapport au substrat est [100] et que dans le cas des films minces de  $\text{BaTiO}_3$

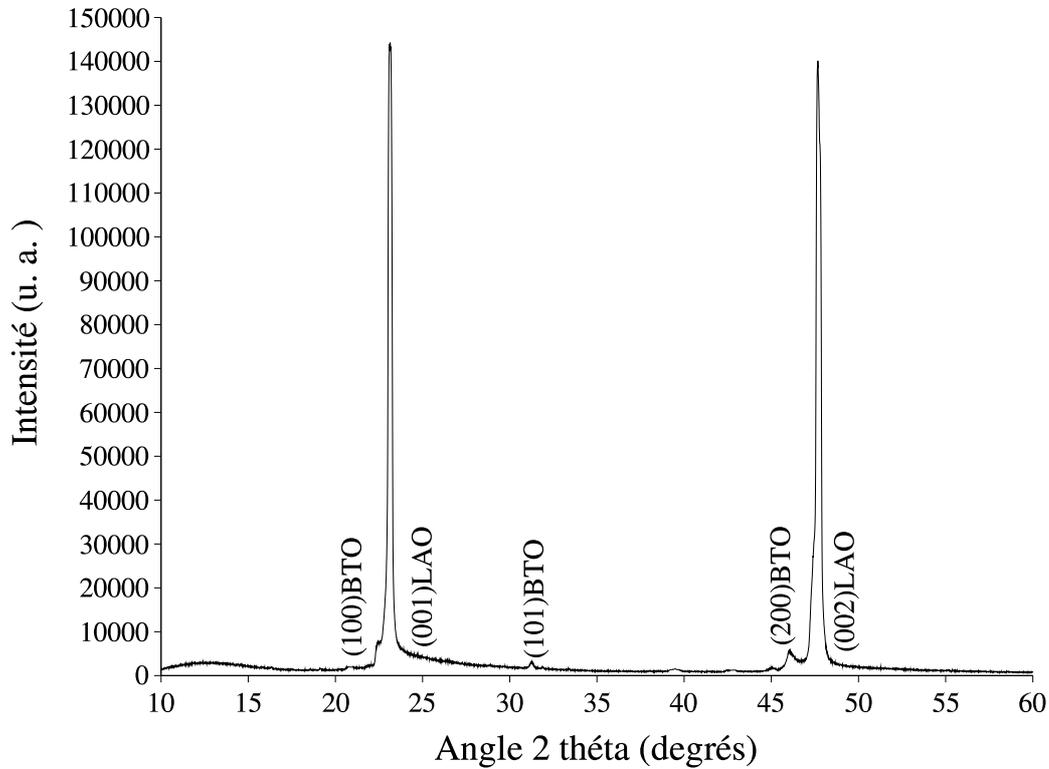


FIG. 4.6 : *Diffractogramme de l'échantillon 80L-Pt*

déposés sur les substrats MgO, NGO, STO et LAO avec une couche de platine, ces films sont orientés suivant les plans (100) et (101) parallèles à celui du substrat. Aucune autre phase du titanate de baryum ou d'un autre composé n'a été décelée dans ces films.

**L'apparition d'une seconde orientation du film mince (101), induite par la couche de platine, loin d'être un inconvénient va se révéler être au contraire un avantage pour la manipulation de domaines par microscopie à champ proche (cf section 4.5).**

La diffraction de rayons X a permis de déterminer l'orientation cristallographique des films de  $\text{BaTiO}_3$ , mais compte tenu du mode de diffraction utilisé ( $\theta, 2\theta$ ) nous ne sommes pas en mesure d'obtenir des informations sur la microstructure dans le plan de l'échantillon. Pour tenter d'y parvenir, nous allons utiliser la micro-spectrométrie Raman polarisée qui permet d'analyser des domaines ferroélectriques en basant une analyse sur la symétrie des modes observés.

## 4.2 La spectrométrie Raman

Avant d'étudier la microstructure de nos échantillons par micro-spectrométrie Raman polarisée, nous allons rappeler les propriétés de symétrie des tenseurs d'activité Raman du titanate de baryum qui permettent de prédire l'activité des modes dans les configurations expérimentales que nous allons utiliser.

### 4.2.1 Symétrie et tenseurs d'activité Raman du BaTiO<sub>3</sub>

Les propriétés vibrationnelles et le spectre Raman du titanate de baryum sont connus depuis une cinquantaine d'années grâce aux études de Bobovich et Bursian [14], Ikegami [15] et Perry et Hall [16], mais il a fallu attendre les travaux de Pinczuk [17] en 1967 pour obtenir les premiers spectres Raman polarisés du titanate de baryum. Le BaTiO<sub>3</sub> cristallise à température ambiante dans la phase quadratique, le groupe ponctuel associé à cette symétrie est C<sub>4v</sub><sup>1</sup> (ou P4mm). La théorie des groupes [18] permet d'obtenir la décomposition en modes normaux suivante :

$$\Gamma_{C_{4v}^1}^{optique} = 3(A_1 + E) + E + B_1$$

En d'autres termes nous observerons 3 modes A<sub>1</sub>, 2 modes E (E<sub>x</sub> et E<sub>y</sub>)<sup>1</sup> et 1 mode B<sub>1</sub>. Les modes A<sub>1</sub> et E sont actifs en infrarouge et en Raman<sup>2</sup>, le mode B<sub>1</sub> est uniquement actif en Raman. Nous avons représenté sur la figure 4.7 le spectre Raman non polarisé d'une poudre de titanate de baryum (utilisée pour faire la cible) effectué à température ambiante. Nous avons rassemblé dans le tableau 4.6, l'attribution des fréquences des phonons optiques<sup>3</sup> du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique ainsi que leurs symétries.

Sur ce spectre nous observons une large bande à 265 cm<sup>-1</sup> associée au mode A<sub>1</sub>, une bande étroite à 305cm<sup>-1</sup> associée aux modes B<sub>1</sub> et E, une bande large et asymétrique à 520 cm<sup>-1</sup> associée aux modes A<sub>1</sub> et E et une bande large (peu intense) à 720 cm<sup>-1</sup> associée aux modes A<sub>1</sub> et E.

Sur un tel spectre, les modes A<sub>1</sub> et E présents dans les bandes à 520 cm<sup>-1</sup> et 720 cm<sup>-1</sup>, sont très difficilement discernables du fait de leur proximité [18]<sup>4</sup>. Ces modes sont par contre totalement dissociés lors de l'étude en Raman polarisé de monocristaux [19] ou de films minces orientés de titanate de baryum [20]. Afin de faciliter l'interprétation des modes observés en Raman polarisé, il est essentiel de rappeler la forme des tenseurs d'activité Raman associés aux modes actifs (nous supposons que  $\vec{X} = \vec{a}$ ,  $\vec{Y} = \vec{b}$  et  $\vec{Z} = \vec{c}$ ;  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  étant les axes de la maille quadratique). Il existe donc 4 tenseurs d'activité Raman associés respectivement aux modes A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, E<sub>x</sub> et E<sub>y</sub> :

<sup>1</sup>Les modes E sont doublement dégénérés.

<sup>2</sup>La présence de forces électrostatiques à longue portée sépare les modes A<sub>1</sub> et E suivant des composantes LO et TO.

<sup>3</sup>LO : Longitudinal Optique ; TO : Transverse Optique

<sup>4</sup>Par exemple sur le mode à 520 cm<sup>-1</sup>, il y a deux modes : le premier à 518 cm<sup>-1</sup> (E(TO)) et un second à 520 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>(TO)).

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Symétrie
36	E(TO)
170	A <sub>1</sub> (TO)
180	E(TO), E(LO)
185	A <sub>1</sub> (LO)
270	A <sub>1</sub> (TO)
305	E(TO+LO)
305	B <sub>1</sub>
463	E(LO)
475	A <sub>1</sub> (TO)
486	E(TO)
518	E(TO)
520	A <sub>1</sub> (TO)
715	E(TO)
720	A <sub>1</sub> (LO)

**TAB. 4.6 :** Attribution des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique ainsi que leur symétrie [18].

$$\alpha(A_1) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \alpha(B_1) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha(E_x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha(E_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}$$

La symétrie de ces tenseurs va permettre de prédire l'activité des modes suivant les configurations expérimentales utilisées. Dans la suite du manuscrit nous avons utilisé la notation de Porto dont la signification est donnée en annexe (Annexe A).

Dans nos expériences, nous avons toujours travaillé en rétrodiffusion. Dès-lors, deux configurations peuvent se présenter (figure 4.8) : soit l'axe  $\vec{c}$  est parallèle à la direction du faisceau laser (configuration 1) soit l'axe  $\vec{a}$  (les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  étant équivalents compte tenu de la nature quadratique de la maille de BaTiO<sub>3</sub>) est parallèle à la direction de propagation du faisceau laser (configuration 2)<sup>5</sup>. Les spectres réalisés sur les échantillons possédant une couche de platine sont plus complexes à exploiter : la présence simultanée des orientations (100) et (101) rend l'exploitation plus délicate que dans le cas "simple" des échantillons ne possédant pas de couche de platine.

<sup>5</sup>Nous ne décrivons pas les configurations plus complexes où les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  sont inclinés par rapport à la direction de propagation du faisceau laser.

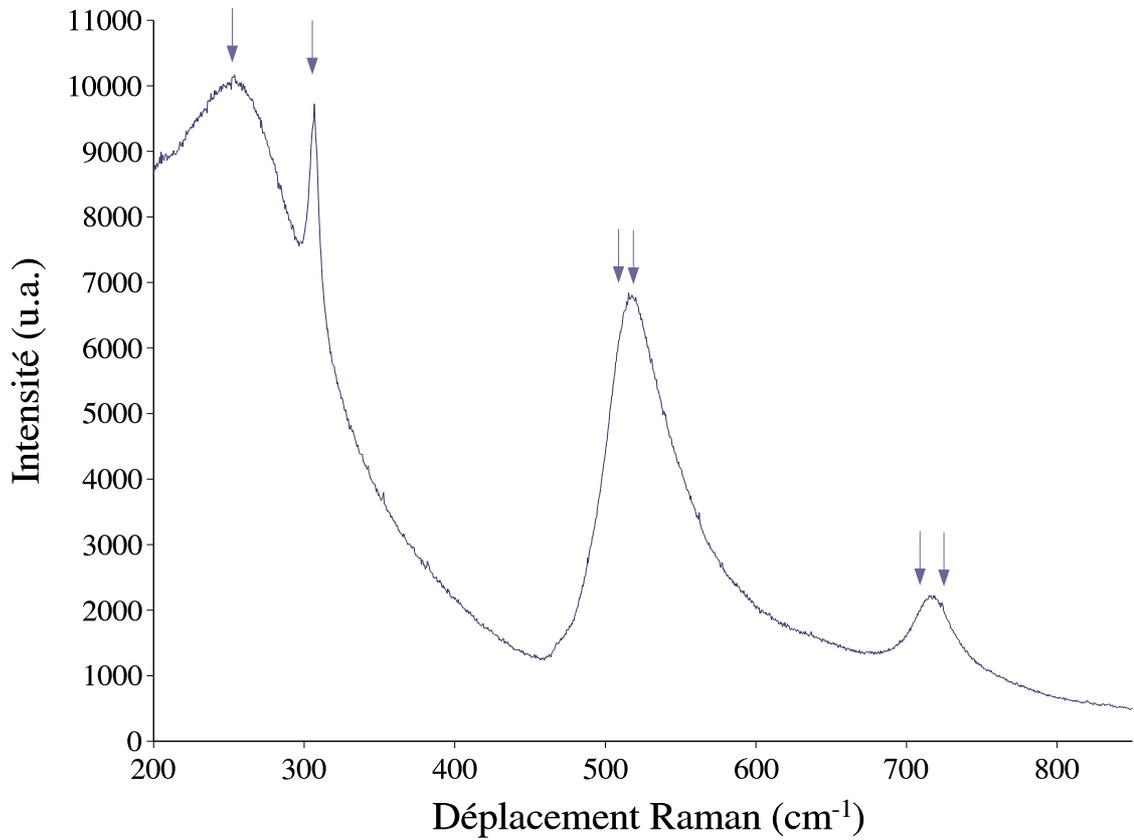
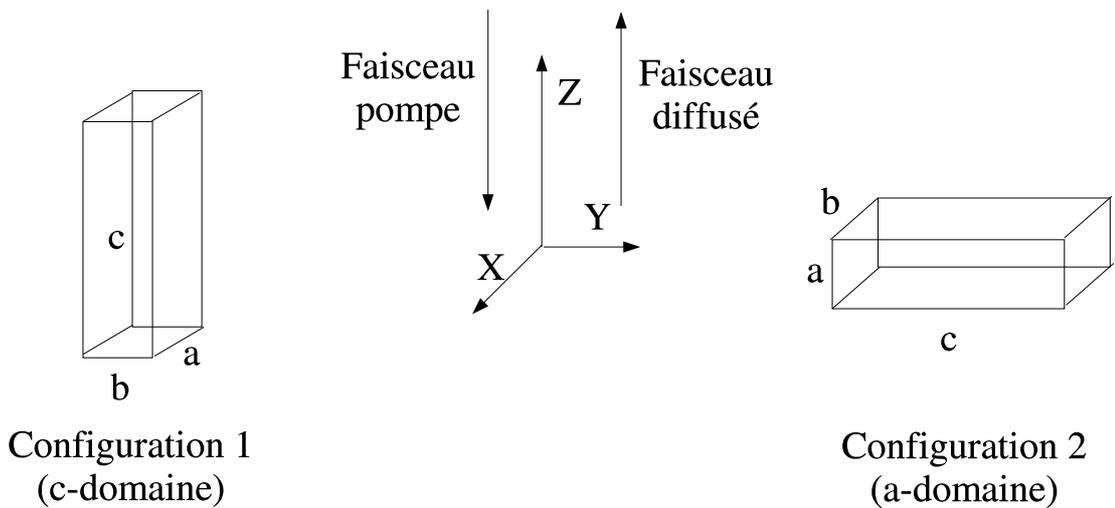


FIG. 4.7 : Spectre Raman non polarisé d'une poudre de titanate de baryum



Configuration 1  
(c-domain)

Configuration 2  
(a-domain)

FIG. 4.8 : Description des deux positions géométriques des domaines du  $BaTiO_3$  dans le repère du laboratoire

**Configuration 1** : Nous pouvons prédire les modes observés dans 3 configurations expérimentales :

- $Z(XX)\bar{Z}$  : on observe les modes  $A_1$  (TO) et  $B_1$  (TO)
- $Z(XY)\bar{Z}$  : on observe aucun mode (hormis des modes parasites issus de fuites de polarisation [22])
- $Z(YY)\bar{Z}$  : on observe les modes  $A_1$  (TO) et  $B_1$  (TO)

**Configuration 2** : Nous pouvons prédire les modes observés dans 3 configurations expérimentales :

- $Z(XX)\bar{Z}$  : on observe les modes  $A_1$  (TO)
- $Z(XY)\bar{Z}$  : on observe les modes E (TO)
- $Z(YY)\bar{Z}$  : on observe les modes  $A_1$  (TO) et  $B_1$  (TO)

Ces considérations de symétrie vont nous permettre d'analyser les spectres effectués en "Raman polarisé" sur nos échantillons minces et d'apporter des informations supplémentaires sur la structure de ces échantillons.

## 4.2.2 Étude en spectrométrie Raman polarisée des films minces

Nous avons étudié les échantillons issus de toutes les séries, mais seuls les échantillons dont les substrats sont MgO et LaAlO<sub>3</sub> sont exploitables : les échantillons dont les substrats sont SrTiO<sub>3</sub> et NdGaO<sub>3</sub> diffusent un signal Raman provenant du substrat trop intense, masquant le signal diffusé par le film mince !

Dans ce contexte, nous détaillerons uniquement les expériences effectuées sur les échantillons BaTiO<sub>3</sub>-MgO et BaTiO<sub>3</sub>-LaAlO<sub>3</sub> issus de la série 450.

Les conditions expérimentales utilisées pour caractériser tous les échantillons sont les suivantes :

- Puissance du laser excitateur : 50 mW
- Objectif de microscope :  $\times 50$  (la zone sondée est de l'ordre du  $(\mu\text{m})^2$ )
- Temps d'accumulation  $2 \times 300\text{s}$ <sup>6</sup>
- Zone spectrale étudiée :  $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

Les figures 4.9 et 4.10 représentent respectivement les spectres Raman enregistrés dans les configurations  $Z(XX)\bar{Z}$  et  $Z(XY)\bar{Z}$  (l'intensité des spectres correspondants à la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$  a été multipliée par 10) pour les échantillons BaTiO<sub>3</sub>-MgO et BaTiO<sub>3</sub>-LaAlO<sub>3</sub>.

<sup>6</sup>Le spectromètre effectue 2 accumulations de 300s puis effectue la moyenne des 2 spectres.

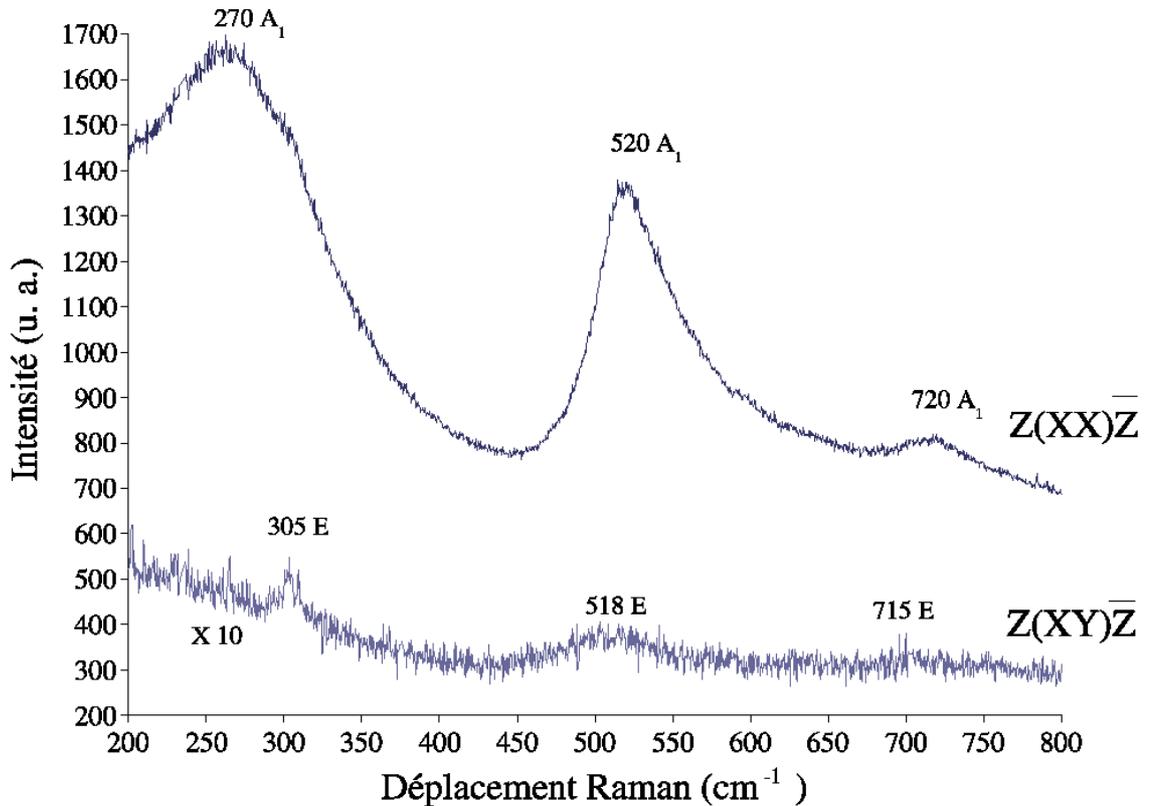


FIG. 4.9 : Spectres Raman polarisé de l'échantillon 450M

#### 450M

Dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$ , nous observons les bandes suivantes : une bande large à  $270\text{ cm}^{-1}$  et une bande asymétrique à  $520\text{ cm}^{-1}$  associées au mode  $A_1$ , nous distinguons également la présence d'une bande à  $720\text{ cm}^{-1}$  probablement aussi associée à un mode  $A_1$ . Nous devinons aussi la présence d'une bande à  $305\text{ cm}^{-1}$ , sans doute due à des fuites de polarisations [22]<sup>7</sup>. Dans la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$ , nous observons les bandes suivantes : une bande étroite à  $305\text{ cm}^{-1}$  et une bande symétrique à  $518\text{ cm}^{-1}$  associées à un mode E et une bande d'intensité très peu intense à  $715\text{ cm}^{-1}$  probablement associée également à un mode E.

#### 450L

Dans le cas de cet échantillon nous observons exactement les mêmes bandes que dans le cas de l'échantillon 450M mais nous observons de plus une bande associée au substrat de LAO située à  $486\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>7</sup>Dans le cas des bandes à  $520\text{ cm}^{-1}$  et  $720\text{ cm}^{-1}$ , il est très difficile d'affirmer avec certitude la nature du mode étant donné que les bandes associées aux deux modes possibles sont extrêmement proches ( $2\text{ cm}^{-1}$ ).

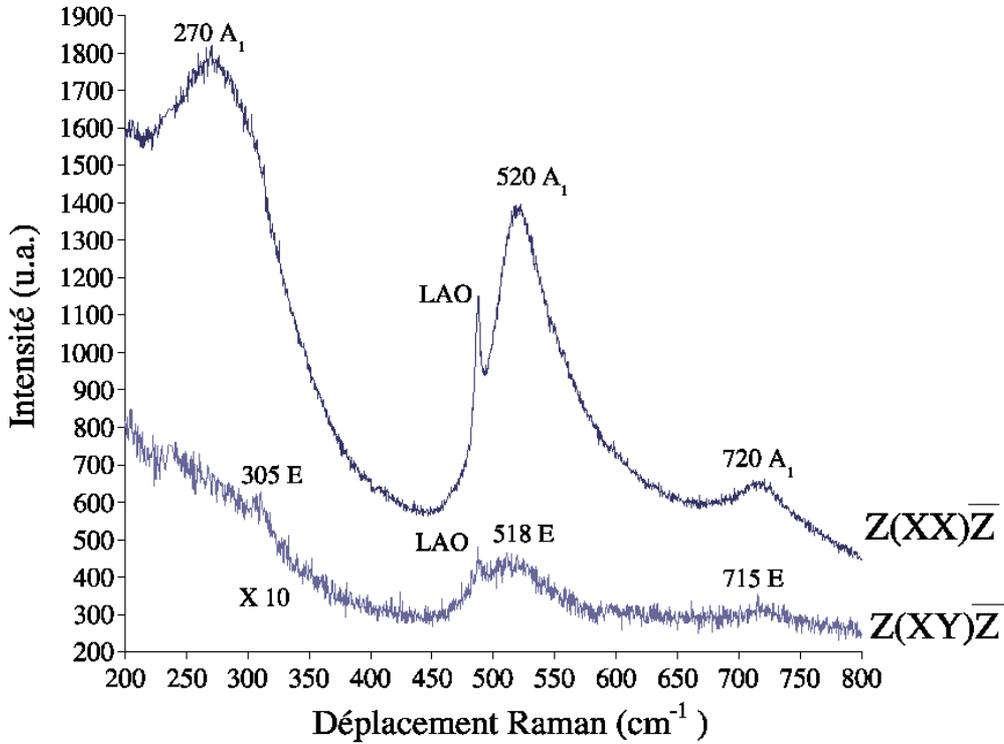


FIG. 4.10 : Spectres Raman polarisé de l'échantillon 450L

### Discussion

Echantillons	Configuration 1	Configuration 2	Observations expérimentales
450M $Z(XX)\bar{Z}$	$A_1 (TO) + B_1(TO)$	$A_1 (TO)$	$A_1 (TO) + A_1(LO)$
450M $Z(XY)\bar{Z}$	rien	$E(TO)$	$E (TO) + E(LO)$
450L $Z(XX)\bar{Z}$	$A_1 (TO) + B_1(TO)$	$A_1 (TO)$	$A_1 (TO) + A_1(LO)$
450L $Z(XY)\bar{Z}$	rien	$E(TO)$	$E(TO) + E(LO)$

TAB. 4.7 : Comparaison entre les prédictions théoriques et les observations expérimentales pour les échantillons 450M et 450L

Toutes les bandes (associées au film de  $BaTiO_3$ ) observées sont caractéristiques de la phase quadratique du titanate de baryum [23] : nous observons en diffraction de rayons X les raies (100) du film (proches des raies (100) du  $BaTiO_3$  quadratique sous forme massive), mais nous n'avons aucune information sur la nature du système cristallin<sup>8</sup> de ce film. La spectrométrie Raman permet donc d'apporter des précisions supplémentaires sur la nature des films. Nous observons que dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  la bande à 270

<sup>8</sup>La maille est-elle quadratique ?

$\text{cm}^{-1}$  est très intense. Par contre elle est totalement éteinte dans la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$ . Nous constatons l'effet inverse avec la bande à  $305 \text{ cm}^{-1}$  qui est active dans la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$  et quasiment éteinte dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$ . Les autres bandes sont plus difficilement exploitables (ces bandes étant trop proches pour être différenciées), nous pouvons néanmoins remarquer que l'allure de la "bande à  $520 \text{ cm}^{-1}$ " est différente dans les deux configurations : elle est asymétrique (particularité du mode  $A_1$  : anharmonicité de ce mode [19]) dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  et symétrique (particularité du mode E) dans la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$ .

**Conclusion intermédiaire** : Nous avons rassemblé dans le tableau 4.7 nos observations expérimentales et les prédictions issues de la théorie des groupes. Si nous comparons les résultats obtenus avec les considérations de symétrie des tenseurs d'activité Raman, nous pouvons conclure que la seule géométrie satisfaisante pour l'orientation du film mince de  $\text{BaTiO}_3$  est une orientation avec l'axe  $\vec{a}$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Nous obtenons en effet des modes  $A_1$  dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  et des modes E dans la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$ , ce qui est compatible avec cette géométrie (tableau 4.7). Nous avons donc des films minces dont la structure en domaines est soit **une structure en a-domaines à  $90^\circ$  ou soit une structure en a-domaines à  $180^\circ$** . Ce type de structure est de plus en accord avec les résultats obtenus en diffraction de rayons X sur ces échantillons.

Nous allons tenter de préciser la structure dans le plan du film des domaines en raisonnant sur un paramètre que nous avons ignoré jusqu'à présent : la nature LO ou TO des modes observés.

Dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  nous observons les modes :  $A_1$  (TO) [18] à  $270 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1$  (TO) à  $520 \text{ cm}^{-1}$  et  $A_1$  (LO) à  $720 \text{ cm}^{-1}$ . Dans la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$  nous observons les modes : E (TO+LO) à  $305 \text{ cm}^{-1}$ , E (TO) à  $518 \text{ cm}^{-1}$  et E (LO) à  $715 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans les deux configurations expérimentales nous observons à la fois des modes TO et des modes LO, ceci signifie que la zone sondée (dont la surface est de quelques  $(\mu\text{m})^2$ ) par le faisceau laser n'est pas monodomaine : S. Wada *et col.* [19] a montré que l'apparition de modes LO peut subvenir de l'existence de domaines dont l'axe polaire (l'axe de polarisation) est parallèle à la direction de propagation des faisceaux de pompe et diffusé. La présence du mode  $A_1$  (LO) à  $720 \text{ cm}^{-1}$  dans notre géométrie est dans certains cas [21] expliquée par une désinclinaison de l'échantillon : les conditions de rétrodiffusion ne sont alors plus respectées. On observe alors une diffusion due aux phonons obliques [12]. De plus nous n'avons pas réussi à isoler le signal Raman provenant d'un monodomaine de cette structure : **compte tenu de ces remarques nous allons écarter l'hypothèse de la désinclinaison de l'échantillon et nous allons émettre l'hypothèse que le film mince possède une nano-structure de a-domaines**, mais nous ne sommes pas en mesure de conclure sur la répartition ( $90^\circ$  ou  $180^\circ$ ) de ces domaines. Le signal Raman mesuré sur une échelle de l'ordre du micromètre est donc une moyenne spatiale des signaux diffusés par chaque nano-domaine.

### 4.2.3 Conclusion

Nous avons montré grâce à l'utilisation de la microspectrométrie Raman polarisée que les films minces de  $\text{BaTiO}_3$  cristallisent dans une maille quadratique (en accord avec les résultats annoncés en diffraction de rayons X) et que la géométrie en domaines est composée de domaines de taille nanométrique : cette particularité sera confirmée par l'étude des films en microscopie à force électrostatique. Par contre, compte tenu de la résolution latérale du faisceau de pompe (le diamètre du spot est environ de  $5\mu\text{m}$ ) nous sommes dans l'incapacité de sonder chaque nanodomaines : l'information collectée est une moyenne effectuée sur différents domaines.

## 4.3 La microscopie à force atomique

Une surface trop irrégulière ou trop rugueuse peut s'avérer être un véritable obstacle pour un alignement contrôlé de cristaux liquides [6] ; en effet de nombreux défauts topologiques apparaissent lors de l'utilisation de surfaces d'ancrages inhomogènes ou rugueuses. Afin d'évaluer la qualité des surfaces de nos films minces (type de croissance et rugosité), nous allons les caractériser grâce à l'utilisation de la microscopie à force atomique.

Nous allons scinder cette étude en deux parties : nous allons d'abord présenter l'étude générale réalisée sur tous nos films minces et nous nous attarderons ensuite sur un cas original que nous avons rencontré lors de cette étude : la "*ring like morphology*" ou morphologie en anneaux.

### 4.3.1 Une surface composée de grains

Les images en microscopie à force atomique que nous allons présenter ont été enregistrées sur une zone de  $(1\mu\text{m})^2$ . Les résultats étant identiques pour tous les échantillons, nous ne détaillons que quelques exemples : les figures 4.11, 4.12 représentent respectivement la morphologie des films échantillons suivants : 800S et 600L-Pt.

#### La taille des grains

L'analyse des images montre que la surface des échantillons est dense et composée de grains. Cette morphologie en grains est compatible avec une croissance en îlots de type Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov [24] ; cet état de surface est de plus en très bon accord avec les morphologies de films minces de titanate de baryum déposés par ablation laser rencontrées dans la littérature [13]. Le tableau 4.8 représente l'évolution du diamètre moyen <sup>9</sup> des grains en fonction de chaque série.

Nous remarquons que, quelque soit la série considérée et le type de substrat utilisé, la taille moyenne des grains mesurée sur chaque série est quasiment identique et se situe

---

<sup>9</sup>La moyenne est effectuée sur 20 mesures dans une zone de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ .

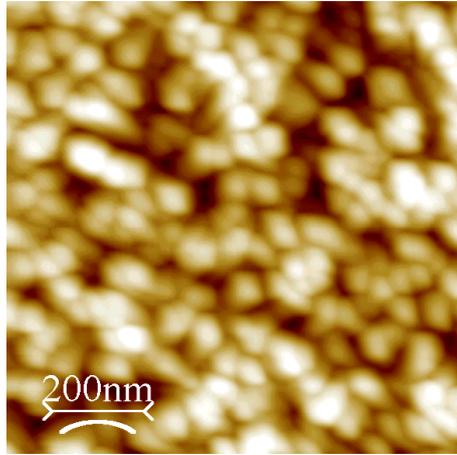


FIG. 4.11 : Topographie de l'échantillon 800S (  $1\mu\text{m}*1\mu\text{m}$  )

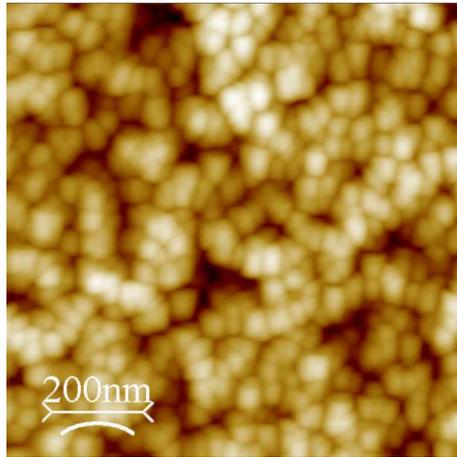


FIG. 4.12 : Topographie de l'échantillon 600L-Pt (  $1\mu\text{m}*1\mu\text{m}$  )

Séries	450	900	800	600-Pt	80-Pt	45-Pt
Diamètre des grains (Å)	520	580	640	540	530	750

TAB. 4.8 : Evolution du diamètre des grains en fonction de la série d'échantillons.

entre 500 et 600 Å. Seule les séries 800 et 45-Pt présentent des films dont le diamètre des grains est plus élevé (640-750 Å).

### La rugosité des films

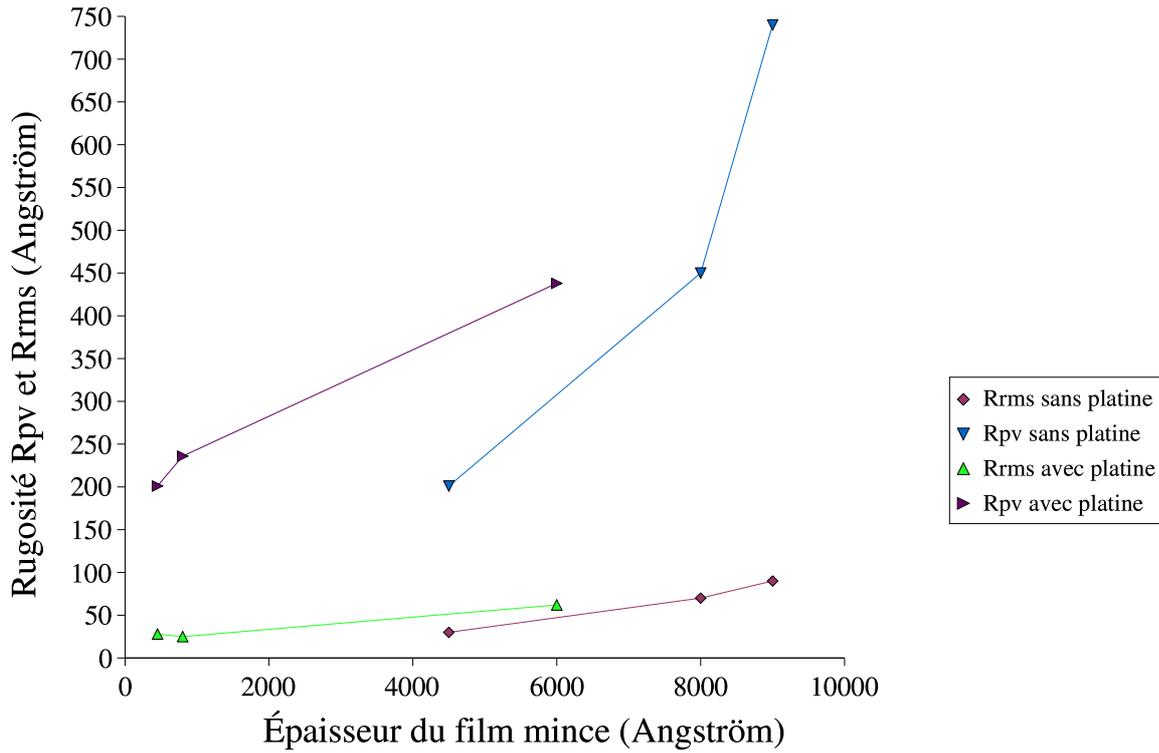
Nous montrerons au chapitre 5 que la rugosité des films minces est l'un des paramètres importants pour l'obtention d'un dépôt homogène de cristal liquide : si elle est trop élevée, l'alignement du cristal liquide sera plutôt régi par les "défauts morphologiques" plutôt que par les interactions électriques. Nous représentons dans le tableau 4.9 l'évolution des

rugosités Pic-Vallée ( $R_{pv}$ )<sup>10</sup> et rms ( $R_{rms}$ )<sup>11</sup> (Root Mean Square) mesurées sur une zone de  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ .

Séries	450	900	800	600-Pt	80-Pt	45-Pt
$R_{p-v}$ (Å)	201	740	450	438	236	176
$R_{rms}$ (Å)	30	90	70	62	25	28,5

**TAB. 4.9 :** Evolution des rugosités  $R_{p-v}$  et  $R_{rms}$  moyennes en fonction de la série d'échantillons.

Pour faciliter la discussion, nous avons représenté sur la figure 4.13 l'évolution des rugosité Pic-Vallée et Rms en fonction de l'épaisseur moyenne du film de  $\text{BaTiO}_3$  de chaque série.



**FIG. 4.13 :** Evolution des rugosités Pic-Vallée et RMS moyennes en fonction de l'épaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$

<sup>10</sup>Il s'agit de l'écart topographique maximum mesuré à la surface de l'échantillon  $R_{pv}=Z_{max}-Z_{min}$

<sup>11</sup>Il s'agit d'une mesure de rugosité moyenne effectuée sur la surface de l'échantillon

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}{n-1}}$$

L'étude de ces courbes montre que les rugosités pic-vallée et rms sont des fonctions croissantes de l'épaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$  déposé sur substrat vierge ou recouvert d'une couche de platine.

Nous remarquons que les films les moins rugueux sont les moins épais : à ce stade de l'étude, nous pouvons envisager que les films les moins épais seront adaptés pour un dépôt homogène de cristal liquide.

### 4.3.2 Un cas particulier : la structure en anneaux; "Ring Like Morphology"

Si dans la majorité des cas, nos échantillons possèdent une morphologie de type granulaire (figures 4.12, 4.11), certains possèdent une morphologie surprenante que nous avons baptisée "ring-like morphology" ou morphologie en anneaux : la surface de ces échantillons semble être composée d'anneaux (figure 4.14). Nous avons rencontré cette structure uniquement sur la série 450. Ces anneaux (de forme elliptique) ont une taille moyenne de  $800 \text{ \AA} * 1200 \text{ \AA}$  sur l'échantillon dont le substrat est NGO,  $1000 \text{ \AA} * 1700 \text{ \AA}$  sur l'échantillon dont les substrats sont LAO et STO, et de  $1100 \text{ \AA} * 2300 \text{ \AA}$  sur l'échantillon dont le substrat est MgO. Une analyse détaillée (en effectuant une image AFM sur une échelle plus réduite) de cette structure révèle une sous structure plus complexe : la disposition en anneaux résulte de la coalescence de plusieurs grains (figure 4.15). On peut tenter d'expliquer cette structure en anneaux par une mobilité différente des grains lors de la croissance par rapport aux autres échantillons. La surface est composée de grains mais l'arrangement de ceux-ci est différent par rapport aux autres films (structure granulaire homogène).

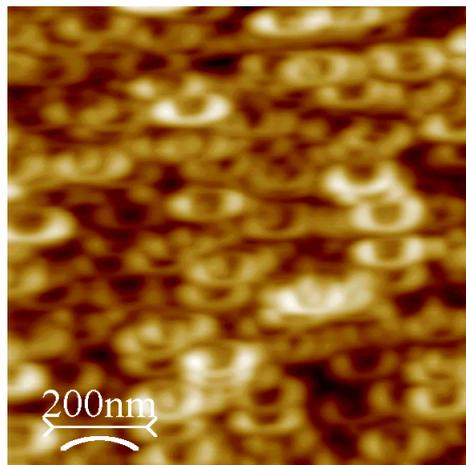


FIG. 4.14 : Topographie de l'échantillon 450M ( $1\mu\text{m} * 1\mu\text{m}$ )

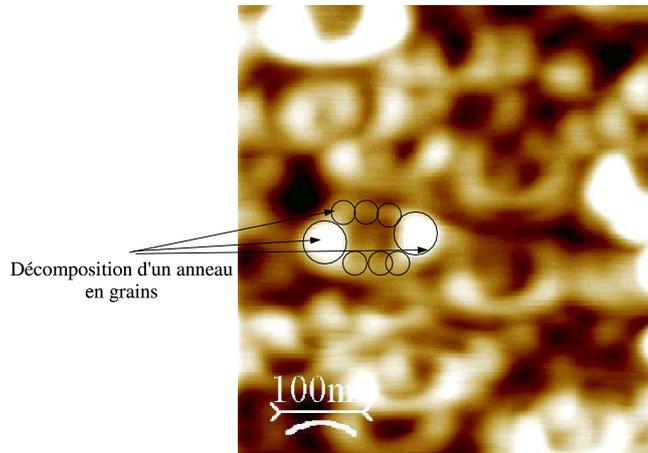


FIG. 4.15 : Décomposition de la structure d'un anneau en grains

### 4.3.3 Conclusion

Nous avons montré que tous les films possèdent une surface dense constituée de l'agglomération de grains de petite taille (500-600 Å). Certains films possèdent de plus une structure originale, dite en anneaux. Concernant les rugosités des films nous avons montré l'évolution croissante des rugosités pic-vallée et rms en fonction de l'épaisseur du film mince de BaTiO<sub>3</sub>; cet abaque (bien que succinct) permet de sélectionner l'épaisseur du film pour obtenir une rugosité souhaitée.

**Nous montrerons ultérieurement qu'une épaisseur faible à deux avantages : elle permet d'améliorer la manipulation des domaines ferroélectriques en microscopie champ proche et elle donne un alignement plus homogène de cristaux liquides à la surface de ces films.**

## 4.4 L'ellipsométrie spectroscopique

Nous avons utilisé l'ellipsométrie d'une part pour mesurer les épaisseurs des différentes couches composant les échantillons et d'autre part, puisque cette technique le permet, pour obtenir une estimation de la rugosité moyenne sur une surface de quelques millimètres carrés. Rugosité que nous comparons à celle obtenue à petite échelle par microscopie à force atomique.

Dans une première partie, nous allons expliciter l'obtention des fonctions de dispersion optiques des substrats et du BaTiO<sub>3</sub> nécessaires à la modélisation des échantillons. Les deux parties suivantes sont consacrées respectivement à la modélisation des échantillons ne possédant pas de couche de platine et des échantillons en possédant une. Puis dans une dernière partie, nous comparerons les rugosités mesurées en AFM avec celles mesurées en ellipsométrie.

### 4.4.1 Les fonctions de dispersion optiques des substrats et du BaTiO<sub>3</sub>

Les fonctions de dispersion optiques des substrats ont été obtenues en réalisant des mesures ellipsométriques sur les substrats vierges. Ces substrats peuvent être considérés comme semi-infini car leur épaisseur est de l'ordre du millimètre et leur rugosité surfacique est quasiment nulle<sup>12</sup>. Pour tous les substrats, nous avons suivis le protocole expérimental suivant :

- Nous avons enregistré les courbes  $\Delta - \Psi$  dans la fenêtre spectrale 400-700 nm
- Nous avons choisi le modèle de dispersion optique de Sellmeier transparent

$$n^2 = A + B \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

pour la détermination des fonctions optiques des matériaux : en effet, dans la région du spectre étudiée, l'absorption de ces matériaux est quasiment nulle. De plus, hormis le NdGaO<sub>3</sub> tous les substrats cristallisent dans une structure cubique ; ces substrats sont donc optiquement isotrope.

- Nous avons fait varier les paramètres A, B et  $\lambda_0$  des fonctions de dispersion optiques afin d'ajuster les courbes théoriques sur les courbes expérimentales.

Le tableau 4.10 résume les valeurs des coefficients des fonctions de Sellmeier pour chaque substrat<sup>13</sup>.

Substrats	A	B	$\lambda_0$ (nm)
MgO	1,32	1,63	117,7
SrTiO <sub>3</sub>	1	4,11	215
LaAlO <sub>3</sub>	1	3,18	123,3
NdGaO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	1	3,32	139,5
NdGaO <sub>3</sub> <sup>o</sup>	1	3,23	137,2

**TAB. 4.10 :** Coefficients des fonctions de Sellmeier des substrats

Concernant les fonctions de dispersion du film de BaTiO<sub>3</sub>, deux choix s'offrent à nous [8, 9, 10] :

- Nous pouvons utiliser une relation de dispersion optique de type Sellmeier car, tout comme les substrats, le titanate de baryum (sous forme de cristal) peut être assimilé à un cristal transparent dans la gamme de longueur d'onde utilisée (400-700 nm) ; ce cristal étant de plus biréfringent, nous devons donc définir deux relations de dispersion  $n_o$  et  $n_e$  (ordinaire et extraordinaire). Les coefficients des fonctions de Sellmeier issus de la littérature sont donnés dans le tableau 4.11.

---

<sup>12</sup>On peut éventuellement ajouter une couche de rugosité de très faible épaisseur pour améliorer le modèle.

<sup>13</sup>NdGaO<sub>3</sub><sup>e</sup> et NdGaO<sub>3</sub><sup>o</sup> représentent respectivement les fonctions optiques extraordinaire et ordinaire du substrat NdGaO<sub>3</sub>.

- Nos échantillons étant composé de grains, il y a une perte par diffusion au travers de cette structure. Il y a donc lieu d'introduire dans nos modèles une absorption pour tenir compte de ces pertes. Le modèle de Sellmeier absorbant n'étant pas simple, nous avons préféré choisir un modèle identique à une bande d'absorption dit classique :  $(\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega})$ ;  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_s$  sont respectivement les constantes diélectriques à haute fréquence et statique;  $\Gamma_0$  est un facteur d'amortissement;  $\omega_t$ , est l'énergie transverse. Les coefficients de cette relation de dispersion sont donnés dans le tableau 4.12. Nous remarquons que, contrairement aux fonctions optiques précédentes, la partie imaginaire<sup>14</sup> est non nulle. Cette partie imaginaire, synonyme d'une absorption, permet d'améliorer la simulation des films minces : la présence de grains dans la structure des films a tendance à diffuser la lumière, ce qui correspond d'un point de vue de l'intensité collectée par l'ellipsomètre à un manque, soit en d'autres termes, à une absorption.

Substrat	A	B	$\lambda_0$ (nm)
BaTiO <sub>3</sub> <sup>ε</sup>	1	3,92	211
BaTiO <sub>3</sub> <sup>σ</sup>	1	4,16	216

**TAB. 4.11 :** Coefficients des fonctions de Sellmeier du titanate de baryum monocristallin [10]

Substrat	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_s$	$\omega_t$	$\Gamma_0$
BaTiO <sub>3</sub>	1,5	4,89	5,11	0,2

**TAB. 4.12 :** Coefficients des fonctions de Sellmeier du titanate de baryum monocristallin (déterminés expérimentalement)

Concernant la courbe de dispersion du platine, celle-ci est incluse dans la base de données [7] du logiciel de l'ellipsomètre, nous avons donc utilisé directement cette dernière.

Les fonctions optiques des substrats, de la couche de platine et du titanate de baryum étant connues, nous pouvons maintenant déterminer les épaisseurs des différentes couches composant nos échantillons.

Nous commençons cette étude par les échantillons "les plus simples", c'est-à-dire les échantillons ne comportant pas de couche intermédiaire de platine.

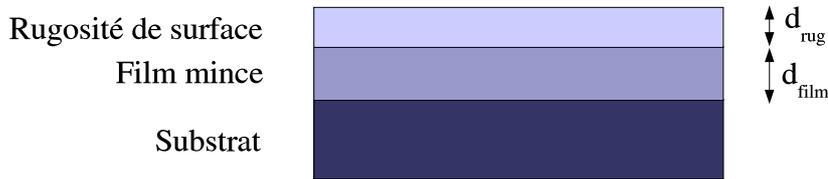
#### 4.4.2 Cas des films sans couche de platine

Ces films sont issus des séries 450, 900 et 800. Nous ne détaillons la procédure d'ajustement que dans le cas d'un seul échantillon, les résultats obtenus sur les autres échantillons

<sup>14</sup>Donc l'absorption du matériau.

seront reportés dans un tableau. L'échantillon choisi est le 900M, il s'agit d'un film mince de  $\text{BaTiO}_3\text{-MgO}$ .

Les spectres ellipsométriques ont été enregistrés dans la zone spectrale 400-800 nm pour deux angles d'incidence différents :  $60^\circ$  et  $70^\circ$ . Nous avons ensuite choisi pour l'étape de modélisation, un modèle à 3 couches (figure 4.16) pour simuler les courbes expérimentales, il s'agit d'un modèle analogue à celui développé par Jellison *et col.* [8]. De plus nous avons choisi pour ces modèles la courbe de dispersion de type classique du titanate de baryum car elle permet de rendre compte des effets d'absorption (non-négligeables) dûs à la structure granulaire des films.



**FIG. 4.16 :** Modèle à trois-couches pour la modélisation de l'échantillon 900M en ellipsométrie

Dans ce modèle sont connues, les fonctions de dispersion optiques du substrat ( $\text{MgO}$ ) et du film de titanate de baryum alors que l'épaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$ , l'épaisseur de la couche de rugosité et le pourcentage d'air dans cette couche de rugosité sont inconnus. Ces inconnues sont estimées grâce au logiciel de simulation fourni avec l'ellipsomètre <sup>15</sup>. Le meilleur ajustement réalisé (les épaisseurs étant estimées avec une incertitude de 10 Å) fournit les résultats suivant :

- Epaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$  : 9060 Å
- Epaisseur de la couche de rugosité : 390 Å
- Pourcentage de  $\text{BaTiO}_3$  dans la couche de rugosité : 67 %

Nous avons comparé sur les figures 4.17 et 4.18 l'évolution en fonction de la longueur d'onde des angles  $\psi$  et  $\delta$  expérimentaux et calculés.

Des expériences identiques ont été reproduites pour toutes les séries d'échantillons, le tableau 4.13 rassemble les résultats des simulations : dans ce tableau,  $d_{film}$  représente l'épaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$ ,  $d_{rug}$  représente l'épaisseur de la couche de rugosité et  $\%_{BTO}$  représente le pourcentage de  $\text{BaTiO}_3$  dans la couche de rugosité.

Au regard de ce tableau (tableau 4.13), différentes remarques peuvent être énoncées :

- La cohérence du modèle est respectée pour tous les échantillons : l'épaisseur de la couche de rugosité croît avec l'épaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$  (ce résultat est de plus en très bon accord avec les mesures effectuées en AFM).
- Les échantillons dont le substrat est  $\text{SrTiO}_3$  sont difficiles à simuler : la structure et la position des atomes de ce substrat est très proche de ceux du  $\text{BaTiO}_3$  ; il en résulte que les fonctions de dispersion optiques de ces deux matériaux sont également très proches. La réflexion de la lumière à l'interface  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  est donc faible.

<sup>15</sup>Delta-Psi, Jobin-Yvon Horiba

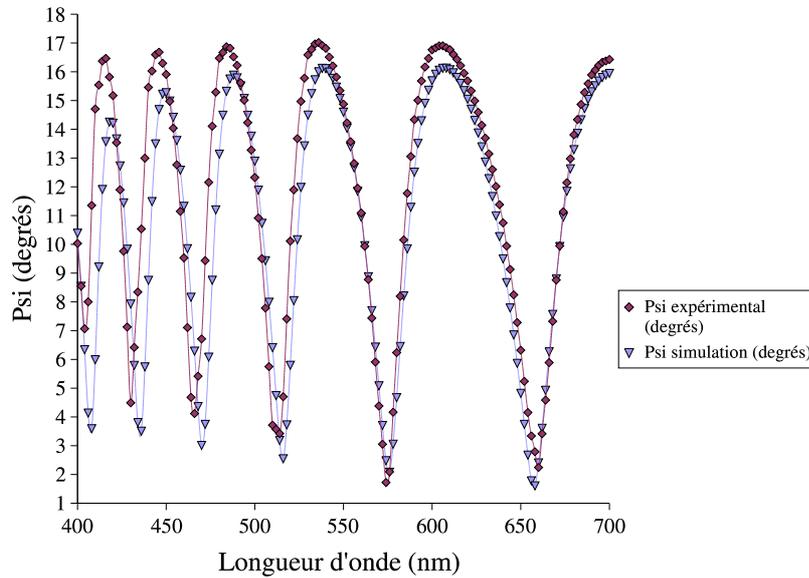


FIG. 4.17 : Evolution de l'angle  $\psi$  de l'échantillon 900M en fonction de la longueur d'onde : résultat de la procédure d'ajustement

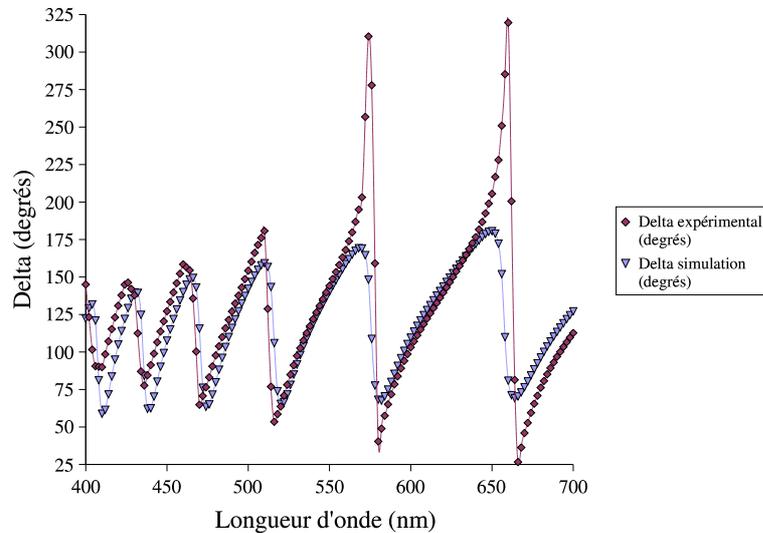


FIG. 4.18 : Evolution de l'angle  $\delta$  de l'échantillon 900M en fonction de la longueur d'onde : résultat de la procédure d'ajustement

Ce qui la rend difficilement "visible" et provoque donc des difficultés pour estimer correctement l'épaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$  ; dans ce contexte, il semblait séduisant d'utiliser un modèle à 4 couches incluant cette fois une rugosité substrat-film. Des simulations effectuées en incluant cette couche supplémentaire n'ont pas permis d'améliorer l'ajustement entre le modèle et l'expérience.

- Nous remarquons que pour les échantillons ayant été synthétisés lors de la même

Substrats	$d_{film}$ (Å)	$d_{rug}$ (Å)	% $BTO$
450M	3162	305	70
450L	4514	395	66
450S	4090	320	77
450N	4272	380	66
900M	9060	390	67
900L	8830	430	66
900S	8625	544	56
900N	8457	290	77
800M	8210	344	60

**TAB. 4.13 :** Résultats des simulations effectuées sur les échantillons ne comportant pas de couche de platine ; l'erreur sur les épaisseurs est environ estimée à 10 Å et l'erreur sur le pourcentage est estimée à 5 %

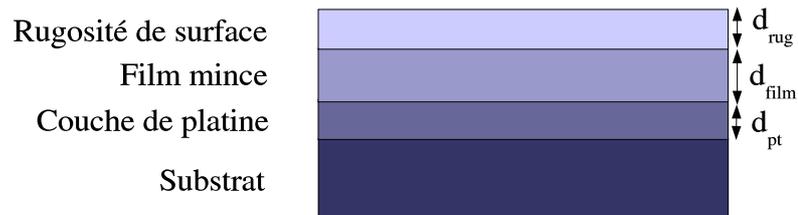
série, les épaisseurs des films sont quasi-identiques. Les légères différences peuvent éventuellement s'expliquer par des quantités de matière différentes reçues par chaque substrat (ceci peut être lié à la position des substrats sur le porte-échantillon et/ou à une mobilité des atomes qui serait différente selon le substrat choisi)

- Nous avons effectué des essais de simulation avec des relations de dispersion de type Sellmeier pour le film de  $BaTiO_3$  ; ces simulations n'ont pas permis de rendre compte de l'évolution de la partie imaginaire des courbes expérimentales. En effet, il faut rappeler que ces modèles de courbes de dispersions supposent que les matériaux correspondant sont parfaitement transparents.

La modélisation des films ne comportant pas de couche de platine étant réalisée, nous nous sommes intéressés à la modélisation des échantillons possédant une couche de platine.

#### 4.4.3 Cas des films possédant une couche de platine

Comme pour les cas précédents, nous utilisons la courbe de dispersion de type "classique" du  $BaTiO_3$ . Pour simuler nos échantillons, nous les modélisons en utilisant un modèle à 4 couches (figure 4.19) incluant le substrat, la couche de platine, le film de  $BaTiO_3$  et la rugosité de surface.



**FIG. 4.19 :** Modèle à 4 couches pour la simulation ellipsométrique des échantillons comportant une couche de platine

Les films minces possédant une couche de platine ont été synthétisés lors des séries 600-Pt, 80-Pt et 45-Pt. Afin de ne pas alourdir cette partie nous traiterons uniquement la modélisation d'un échantillon, les résultats des autres simulations sont reportés dans le tableau 4.14. L'échantillon étudié est l'échantillon BaTiO<sub>3</sub>-Pt-MgO issu de la série 45-Pt.

Dans notre modèle les fonctions de dispersion optiques du substrat (MgO), de la couche de platine et du film de titanate de baryum sont connus alors que l'épaisseur de la couche de platine, l'épaisseur du film de BaTiO<sub>3</sub>, l'épaisseur de la couche de rugosité et le pourcentage d'air dans cette couche de rugosité sont inconnus. Ces quatre inconnues sont estimées grâce à la même procédure d'ajustement que précédemment. Le meilleur ajustement réalisé fournit les résultats suivant :

- Epaisseur de la couche de platine : 80 Å
- Epaisseur du film de BaTiO<sub>3</sub> : 304Å
- Epaisseur de la couche de rugosité : 180 Å
- Pourcentage de BaTiO<sub>3</sub> dans la couche de rugosité : 38 %

Substrats	$d_{Pt}$	$d_{film}$ (Å)	$d_{rug}$ (Å)	% <i>BTO</i>
80M-Pt	88	1031	224	60
80S-Pt	99	790	204	53
80L-Pt	89	817	259	60
80N-Pt	94	774	215	22
45M-Pt	80	304	180	38
45S-Pt	95	454	578	10
45L-Pt	154	412	487	19
45N-Pt	39	352	542	16
600M-Pt	248	6560	191	39

**TAB. 4.14 :** Résultats des simulations effectuées sur les échantillons comportant une de couche de platine ; l'erreur sur les épaisseurs est estimée à 10 Å et l'erreur sur le pourcentage est estimée à 5 %

Cette procédure d'ajustement a été appliquée à tous nos échantillons ; nous avons rassemblé nos résultats dans le tableau 4.14.

**Remarques :** l'épaisseur de la couche de platine pour les séries 80-Pt et 45-Pt est quasiment identique (100 Å) pour tous les échantillons mais cette valeur ne correspond pas à la valeur attendue lors de la synthèse : l'épaisseur de la couche de platine (évaluée grâce au nombre de pulses laser utilisés lors de la synthèse) est estimée à 500 Å. Ce résultat n'est pas étonnant si l'on considère l'absorption du platine : celle-ci est telle qu'un faisceau (comme ceux de la source de l'ellipsomètre) est totalement absorbé après un parcours d'environ 100 Å dans le platine. Aucune modification notable n'est observée dans les meilleurs fits lorsqu'on augmente l'épaisseur du platine au delà de 100 Å.

L'ellipsométrie a permis de mesurer les différentes épaisseurs des couches composant nos échantillons et plus particulièrement l'épaisseur de la couche de rugosité surfacique : il

est intéressant de comparer la rugosité mesurée en ellipsométrie avec la rugosité mesurée en AFM.

#### 4.4.4 Comparaison entre les mesures ellipsométriques et les mesures AFM

Nous avons constaté assez rapidement que lorsque on obtenait un alignement homogène du cristal liquide sur ces échantillons, les rugosités mesurées en AFM et en ellipsométrie étaient identiques (ces deux mesures sont effectuées à des échelles différentes ( $1\mu\text{m}^2$  pour l'AFM et quelques  $\text{mm}^2$  pour l'ellipsométrie)). Le tableau 4.15 rassemble les rugosités mesurées en AFM et en ellipsométrie de nos échantillons.

Echantillons	$R_{pv}$ (Å)	$R_{rms}$ (Å)	$Rug_{ellipso}$ (Å)
450M	130	19	305
450L	207	33	395
450S	274	37	320
450N	195	31	380
900M	619	80	390
900L	609	86	430
900S	1457	161	544
900N	303	44	290
800M	507	85	344
80M-Pt	220	24	224
80S-Pt	203	25	204
80L-Pt	221	25	259
80N-Pt	300	33	215
45M-Pt	152	22	180
45S-Pt	176	37	578
45L-Pt	198	31	487
45N-Pt	178	24	542
600M-Pt	470	67	191

**TAB. 4.15 :** *Comparaison des rugosité mesurées en AFM et en ellipsométrie*

Les seules valeurs de rugosité qui peuvent être comparées sont les rugosités Pic-Vallée (AFM) et les rugosités mesurées en ellipsométrie, la rugosité  $R_{rms}$  étant une moyenne "surfactive". Nous comparons alors de manière plus systématique ces valeurs, ce qui nous permettra d'éliminer les substrats non adaptés pour la suite de l'étude. Nous définissons un état de surface satisfaisant lorsque la rugosité Pic-Vallée sera quasi-égale à la rugosité mesurée en AFM et un état de surface non satisfaisant dans le cas contraire.

En examinant ce tableau, nous remarquons que les rugosités  $R_{pv}$  et celle mesurée en ellipsométrie pour les films issus des séries 450, 900, 800, 600-Pt et 45-Pt ne sont pas très proches. Par contre celles des films issus des séries 80-Pt et 45M-Pt sont relativement identiques.

Nous remarquons de plus que les échantillons dont les deux rugosités sont proches sont les échantillons dont l'épaisseur du film de  $\text{BaTiO}_3$  sont les plus faibles : nous pouvons donc penser que **l'état de surface des films minces "se dégrade" lorsque l'épaisseur de celui-ci augmente ; ceci est confirmé par le fait que la rugosité augmente avec l'épaisseur du film.** Remarque : à première vue, les échantillons de la série 45-Pt ne possèdent pas un bon état de surface mais nous avons constaté expérimentalement un bon alignement du cristal liquide à la surface de ces films. Nous expliquons cette différence par des difficultés à ajuster l'épaisseur de la couche de platine lors du fit en ellipsométrie.

### 4.4.5 Résumé

L'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique nous a permis de mesurer les épaisseurs des différentes "couches" composant nos échantillons, à savoir l'épaisseur de la couche de platine, l'épaisseur du film mince de  $\text{BaTiO}_3$  et l'épaisseur de la couche de rugosité. De plus en couplant les mesures de rugosité effectuées en AFM et ellipsométrie avec la qualité de l'alignement de cristaux liquides sur ces surfaces, nous avons (de manière phénoménologique) établi un critère permettant d'estimer l'état de surface de nos échantillons.

Les épaisseurs et l'état de surface des films étant à présent connus, nous pouvons maintenant caractériser électriquement nos échantillons en utilisant la microscopie à force électrostatique.

## 4.5 La microscopie à force électrostatique

Dans cette partie nous allons montrer que nous pouvons manipuler les domaines ferroélectriques de nos films minces <sup>16</sup> par l'utilisation de la microscopie à champ proche. Dans une première partie, nous montrerons l'importance de la couche de platine placée entre le substrat et le film mince pour la manipulation des domaines ferroélectriques. Pour cela, nous détaillons successivement l'étude réalisée sur les échantillons ne possédant pas de couche de platine puis sur les échantillons en possédant une. Dans une seconde partie, nous caractériserons de manière électrique ces films minces (création de domaines à  $180^\circ$ , bistabilité). Et enfin dans une troisième partie, nous évoquerons les phénomènes d'écrantage électrostatique.

---

<sup>16</sup>Les expériences de diffraction de rayons X et de spectrométrie Raman ont montré que le matériau déposé en couches minces est du  $\text{BaTiO}_3$  en phase quadratique, donc ferroélectrique.

### 4.5.1 Cas des échantillons sans électrode de Platine

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur les échantillons ne possédant pas de couche de platine. Dans ce cas, la tension servant à générer des domaines est appliquée entre la pointe et l'extrémité basse de l'échantillon (sous le substrat) (figure 4.20).

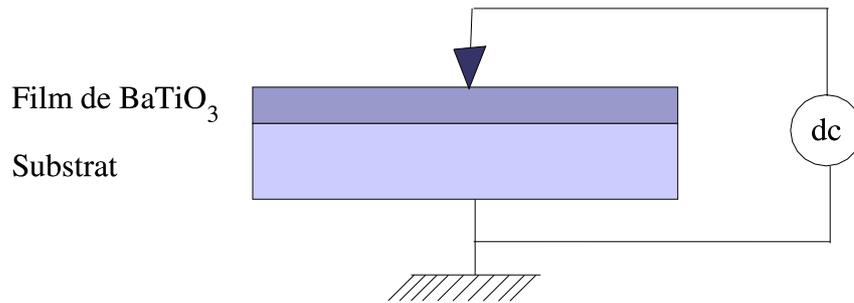


FIG. 4.20 : Principe de "l'écriture" pour un échantillon ne possédant pas d'électrode de platine

En vue de polariser l'échantillon, nous procédons à une étape dite "d'écriture" en utilisant les conditions expérimentales suivantes :

- Tension appliquée entre la pointe et l'échantillon : + 10,5 V ou -10,5 V
- Fréquence de balayage de la pointe : 0,5 Hz

Cette phase d'écriture étant effectuée, nous procédons ensuite à la phase dite de "lecture" dont les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- Amplitude de la tension alternative appliquée entre la pointe et l'échantillon : 1 V
- Fréquence de la tension alternative : 20 KHz
- Fréquence de balayage de la pointe : 0,3 Hz
- Fréquence de résonance du cantilever : 60 KHz

Dans cette configuration, nous obtenons par exemple des images EFM du même type que celle qui est représentée sur la figure 4.21 (tension d'écriture de - 10,5 V)

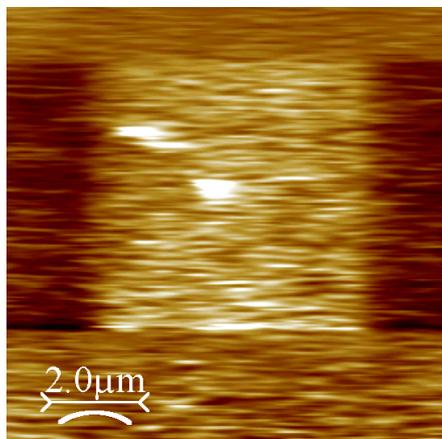


FIG. 4.21 : Image EFM effectuée sur l'échantillon 450S

Nous observons un carré blanc caractéristique de l'écriture réalisée au préalable avec une tension de  $-10,5$  V appliquée entre la pointe et l'échantillon. Nous avons recommencé cette même expérience avec une tension de  $+10,5$  V. Dans cette configuration, nous obtenons l'image EFM représentée sur la figure 4.22. Nous observons cette fois un carré de

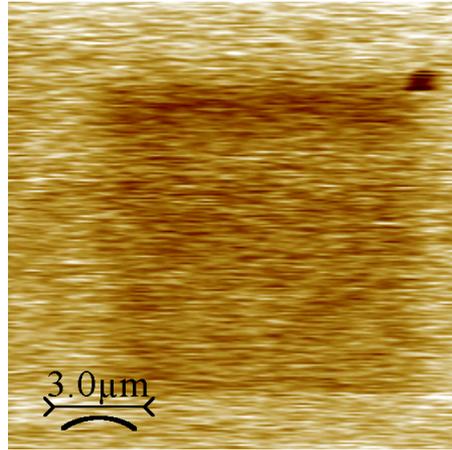


FIG. 4.22 : Image EFM effectuée sur l'échantillon 900L

couleur noire caractéristique de l'écriture réalisée au préalable avec une tension de  $+10,5$  V appliquée entre la pointe et l'échantillon. A ce stade de l'étude et à la vue uniquement des images, nous pouvons envisager qu'il est possible de générer des domaines ferroélectriques sur les échantillons ne possédant pas d'électrode de platine. Afin de se convaincre de la bonne réalisation de cette phase d'écriture, nous avons essayé d'écrire côte à côte deux domaines de polarisation opposées et de lire ensuite l'image EFM résultante : l'obtention de cette image est impossible. Nous expliquons ce résultat par le fait que l'amplitude du champ électrique appliqué sur le film de  $\text{BaTiO}_3$  est insuffisante (supposons pour simplifier que  $\epsilon_{\text{substrat}} = \epsilon_{\text{BaTiO}_3}$ )  $E = 21 \text{ V.cm}^{-1}$ . Pour fixer les idées, nous pouvons comparer cette valeur avec la valeur du champ coercitif du  $\text{BaTiO}_3$  massif,  $E_c = 550 \text{ V.cm}^{-1}$  [25]. Le champ que nous appliquons lors de la phase d'écriture est donc trop faible pour générer des domaines ferroélectriques stables. Nous pouvons donc supposer que les carrés blancs et noirs résultent de l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon ; ceci explique l'impossibilité de visualiser sur la même image un carré noir et un carré blanc : il y a neutralisation des charges de surface. D'autre part ces films sont orientés avec l'axe  $\vec{a}$  perpendiculaire au plan de l'échantillon ; dans ce cas les vecteurs polarisation des domaines l'échantillon se situe dans le plan de l'échantillon : la possibilité de manipuler ces domaines est assujettie aux imperfections de surface conduisant à l'existence d'une composante de la polarisation normale à la surface.

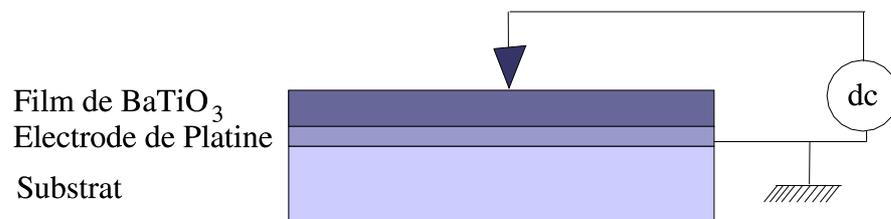
**Remarque :** pour se convaincre de l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon, nous avons réalisé une autre expérience qui consiste à venir poser la pointe (après l'écriture) sur la surface de l'échantillon, en appliquant une tension alternative entre la pointe et l'extrémité basse de l'échantillon. Dans ce cas les charges déposées lors de la phase d'écriture seront neutralisées. Les images EFM réalisées après cette étape, montrent

l'absence du carrée précédemment inscrit.

**Conclusion :** les échantillons ne possédant pas d'électrodes de platine sont inadaptés pour la génération de domaines ferroélectriques par microscopie à champ proche. C'est ce qui nous a conduit à modifier la structure de nos échantillons en ajoutant une couche de platine entre le substrat et le film mince afin d'accroître l'intensité du champ électrique appliqué lors de la phase d'écriture.

#### 4.5.2 Echantillons possédant une électrode de platine

La tension utilisée lors de la phase "d'écriture" est cette fois appliquée entre la pointe et l'électrode de platine (figure 4.23). Le champ électrique appliqué au film mince de BaTiO<sub>3</sub>

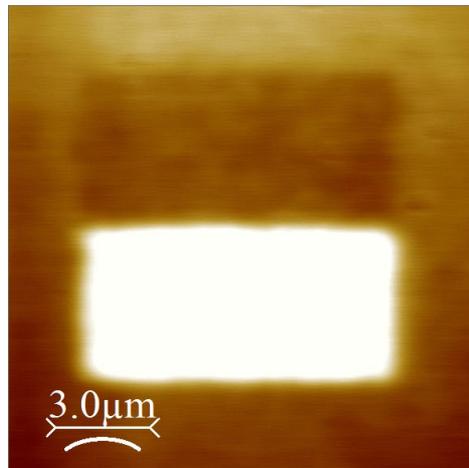


**FIG. 4.23 :** Principe de l'écriture pour un échantillon ne possédant pas d'électrode de platine

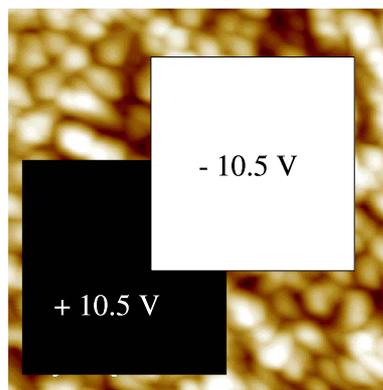
est donc cette fois très intense. Nous avons polarisé deux zones accolées de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  en appliquant des tensions de  $+10,5\text{ V}$  et  $-10,5\text{ V}$  respectivement à la surface d'un film de BaTiO<sub>3</sub>-Pt-SrTiO<sub>3</sub> issu de la série 600-Pt. L'image EFM a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment et est représentée sur la figure 4.24.

Cette image prouve qu'il est possible d'inscrire deux motifs de polarisation opposée : la tension continue appliquée entre la pointe et la couche de platine permet donc d'orienter localement les dipôles présents dans le film mince de BaTiO<sub>3</sub>. Par contre la réversibilité du phénomène d'écriture n'a pas été démontrée. En d'autres termes, est-il possible de renverser la polarisation des domaines déjà existants lors de la phase d'écriture ?

Pour montrer le caractère de réversibilité de la génération de domaines nous avons effectué l'expérience représentée sur la figure 4.25, où nous inscrivons 2 domaines carrés de  $5(\mu\text{m})^2$  dont une partie du carré (inscrit avec une tension de  $-10,5\text{ V}$ ) est superposée sur le carré (inscrit avec une tension de  $+10,5\text{ V}$ ) ; l'un avec une tension de  $+10,5\text{ V}$  et l'autre avec une tension de  $-10,5\text{ V}$ .



**FIG. 4.24 :** *Image EFM effectuée sur l'échantillon 600S-Pt*

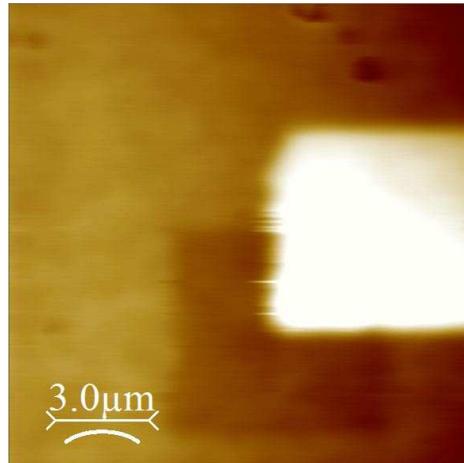


**FIG. 4.25 :** *Principe de l'expérience pour prouver la réversibilité de l'écriture des domaines (la texture de fond n'est pas représentative de l'état de surface des films)*

Nous effectuons ensuite une lecture EFM de la zone considérée dans les mêmes conditions que précédemment. Nous obtenons l'image EFM représentée sur la figure 4.26.

Nous observons deux carrés, un noir et un blanc possédant une partie commune superposée. La partie où le carré blanc recouvre le carré noir est parfaitement homogène. Ceci prouve que le phénomène d'écriture (donc de polarisation) est bistable. Ce phénomène est caractéristique des matériaux ferroélectriques.

**Remarque :** En dehors de la zone carrée, nous observons un fond de teinte uniforme (figure 4.24). Ceci prouve qu'à l'échelle utilisée (de l'ordre du micromètre), nous sommes incapable de distinguer la structure en domaines de l'échantillon. Nous confortons ainsi



**FIG. 4.26 :** *Image EFM effectuée sur l'échantillon 600S-Pt, montrant la réversibilité du processus d'écriture*

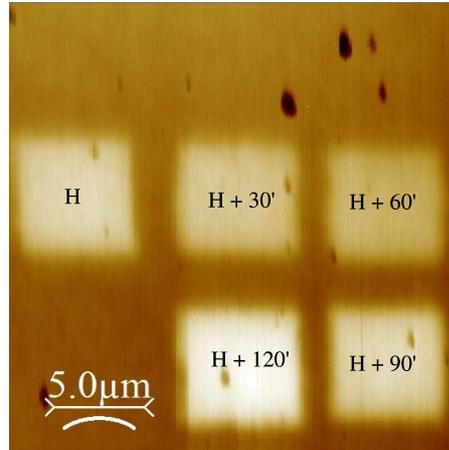
le résultat annoncé grâce aux expériences de microspectrométrie Raman : **la taille des domaines naturels des films minces de BaTiO<sub>3</sub> est inférieure au micromètre.**

**Résumé :** L'ajout d'une couche de platine entre le substrat et le film mince permet de manipuler les domaines du film en utilisant la microscopie à champ proche. La dernière expérience a permis de caractériser complètement l'état ferroélectrique d'un film mince car la présence des deux motifs superposés de polarisations opposées est une preuve visuelle de la bistabilité du phénomène d'écriture. Cette expérience a bien évidemment été reproduite sur tous les échantillons comportant une couche de platine et nous a conduit à la même conclusion.

### 4.5.3 L'écrantage électrostatique

Les domaines inscrits sur des films minces ferroélectriques possèdent une stabilité temporelle exemplaire (plusieurs mois lorsqu'ils sont observés en piézo-réponse [26]). En revanche, ce n'est pas le cas des images EFM que nous avons enregistrées : le contraste des images disparaît au cours du temps. Ceci peut s'expliquer aisément en considérant qu'un phénomène d'écrantage électrostatique apparaît à la surface du film.

Afin d'évaluer la perte de contraste due à l'écrantage électrostatique, nous avons inscrit sur un film mince de BaTiO<sub>3</sub>-Pt-SrTiO<sub>3</sub> (issu de la série 6314) 5 carrés de (5 μm)<sup>2</sup> de polarisation identique espacés chacun dans le temps de 30 minutes. Nous avons ensuite effectué une image EFM de la zone considérée (figure 4.27).



**FIG. 4.27 :** Image EFM effectuée sur l'échantillon 45S-Pt dans le but de montrer l'existence du phénomène d'écrantage électrostatique. L'image a été réalisée après la dernière écriture soit environ  $H+130$  minutes.

Nous observons une diminution du contraste des zones inscrites en fonction du temps écoulé depuis la phase d'écriture : contrairement à la stabilité (structurale et électrique) des domaines [26], les carrés inscrits semblent "s'effacer" avec le temps. Pour expliquer ce phénomène, nous avons considéré que la présence d'une couche de contamination (composée majoritairement de molécules d'eau issues de l'atmosphère environnante) venait recouvrir la surface polarisée créée après la phase d'écriture. En effet lors de la phase d'écriture, une surface chargée se crée à la surface de l'échantillon ; le champ électrique résultant peut attirer des molécules polaires (l'eau par exemple) ; ces molécules s'adsorbent sur cette surface et génèrent ainsi une couche qui écran le champ électrique.

## 4.6 Résumé et conclusion

**Résumé :** La diffraction de rayons X a permis de montrer que les échantillons sans couche de platine sont orientés avec les plans cristallographiques (100) parallèles au plan du substrat. Les échantillons possédant une couche de platine sont quant à eux orientés suivant les plans cristallographiques (100) et (101) parallèles au plan du substrat ; nous avons de plus montré que cette deuxième orientation, induite par la couche de platine est un avantage pour la génération de zones polarisées puisque l'axe de polarisation macroscopique (suivant l'axe  $\vec{c}$ ) présente une composante normale au plan de l'échantillon. Les expériences de microscopie à force atomique ont permis de montrer que la croissance des films est de type Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov en raison de l'apparition de grains en surface des échantillons. Les expériences d'ellipsométrie spectroscopique ont permis de mesurer les épaisseurs des différentes couches constituant nos échantillons ; de plus, en comparant les épaisseurs de rugosité AFM avec celles mesurées en ellipsométrie nous avons établi un critère permettant de juger l'état de surface des échantillons. Finalement l'utilisation de la microscopie à force électrostatique a permis de montrer que seuls les

échantillons possédant une couche de platine sont polarisables et que les films minces possèdent une structure en nano-domaines ferroélectriques (ce résultat est conforté par les expériences de micro-spectrométrie Raman polarisé).

**Quels sont les meilleurs échantillons pour un dépôt de cristal liquide ?**

Pour l'application que nous souhaitons développer, il est **indispensable** que le film soit polarisable : nous pouvons donc restreindre notre choix aux séries d'échantillons possédant une couche de platine. De plus un film possédant un bon état de surface sera appréciable lors du dépôt de cristal liquide : nous pouvons donc grâce à ces remarques envisager que **les échantillons issus des séries 80-Pt et 45-Pt seront susceptibles d'être les meilleurs candidats pour le dépôt et l'alignement local de cristaux liquides.**



# Bibliographie

- [1] JCPDS Value, *Powder Diffraction Files Phases- Inorganic Phases* (Center for Diffraction Data, PA, 1998) Card N° 31-0174
- [2] S. Kim, S. Hishita, Y. M. Kang, S. Baik, *J. Appl. Phys.* , 78(9), 1995, p. 5604
- [3] L. A. Wills, B. Wessels, D. S. Richeson, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1), 1992, p. 41
- [4] V. Srikant, E. J. Tarsa, D. R. Clarke, J. S. Speck, *J. Appl. Phys.*, 77(4), 1995, p. 1517
- [5] K. Sato, M. Takahashi, N. Matsunami, Y. Takai, *Supercond. Sci. Technol.* , 9, 1996, p. 156
- [6] P. G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of liquid crystals*, Oxford Science publications
- [7] E. D. Palik, "Handbook of optical constant of solids", Academic Press
- [8] G. E. Jellison, L. A. Boarner, D. H. Lowndes, R. A. Mc Kee, M. Godbole, *Appl. Optics*, 33, 1994, p. 6053
- [9] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Jr. , I. Camlibel, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1968, p. 1979
- [10] M. DiDomenico, Jr. , S. H. Wemple, *Phys. Rev.* 166, 1968, p. 565
- [11] C. M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P. M. Baldo, L. E. Rehn, G. R. Bai, D. Guo, H. You, K. L. Merkle, *J. Appl. Phys.* 78 (4), 1995, p. 2607
- [12] C. M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S. - K. Chan, D. J. Lam, *Physical Review B*, 48(14), 1993, p. 10160
- [13] F. - X. Wang, W. Li, F. Lu, H. Hu, K. - M. Wang, Z. -G. Liu, Y. Zhu, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002
- [14] Y. S. Bobovich and E. V. Bursian, *Opt. and Spectroscopy*, 11, 1961, p. 69
- [15] S. Ikegami, *J. Phys. Soc. Jap.* , 19, 1964, p. 19
- [16] C. H. Perry, and B. Hall, *Phys. Rev. Lett.*, 15, 1965, p. 700
- [17] A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, I. Lefkowitz, *Solid State Communications*, 5, 1967, p. 429
- [18] U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, R. Naik, *Physical Review B*, 58 (21), 1998, p. 14256

- [19] S. Wada, T. Suzuki, M. Osada, M. Kakihana, T. Noma, *Jpn. J. Appl. Phys.* , 37, 1998, p. 5385
- [20] J. -F. Blach, D. Bormann, R. Desfeux, M. Warenghem, W. Prellier, *J. Phys IV*, 2002 (accepté)
- [21] A. K. Sood, N. Chandrabhas, D. V. S. Muthu, A. Jayaraman, *Physical Review B*, 51(14), 1995, p. 8892
- [22] Z. Li, C. M. Foster, X. - H. Dai, X. - Z. Xu, S. -K. Chan, D. J. Lam, *J. Appl. Phys.* , 71 (9), 1992, p. 4481
- [23] D. Cui, C. Li, K. Ma, Y. Zhou, Y. Liu, Z. Chen, J. Ma, L. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 68(6), 1996, p. 750
- [24] R. W. Vook, *Int. Metals Rev.* , 27, 1982, p. 209
- [25] L. M. Eng, *Nanotechnology*, 10 , 1999, p. 405
- [26] P. Paruch, T. Tybell, J. - M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.* , 79 (4),2001, p. 530.

# Chapitre 5

## Influence des domaines ferroélectriques sur l'alignement du cristal liquide

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé les films minces de  $\text{BaTiO}_3$  par différentes techniques et manipulé les domaines ferroélectriques par microscopie à champ proche. Nous allons maintenant étudier l'influence de ces zones manipulées sur l'alignement d'un cristal liquide et montrer que l'on peut utiliser cette méthode pour générer des structures bidimensionnelles dans un film de cristal liquide. Dans un premier temps nous décrivons les cellules que nous avons préparées puis les observations que nous avons faites en microscopie optique polarisée et celles faites en microspectrométrie Raman polarisée. Ensuite nous interpréterons ces résultats. Une expérience complémentaire est de plus décrite permettant à la fois d'obtenir des informations supplémentaires sur l'influence de la zone polarisée sur l'alignement du cristal liquide et de montrer que cette méthode permet de modifier la propagation d'un faisceau collimaté.

### 5.1 Mise en oeuvre expérimentale

Nous allons d'abord décrire la cellule que nous avons conçue ; nous nous attacherons ensuite à référencer les paramètres empiriques pertinents permettant d'isoler le phénomène d'influence des domaines ferroélectriques sur l'alignement du cristal liquide.

#### 5.1.1 Structure de la cellule

Dans l'objectif d'observer cette influence, nous nous sommes inspiré des travaux de Hubbard et *col.* [10, 11, 12] pour concevoir des cellules de cristal liquide. Ces cellules sont constituées de :

- Une lame de verre inférieure servant de "support" pour la cellule.
- D'un film mince ferroélectrique de  $\text{BaTiO}_3$ .
- D'espaceurs de Mylar®, servant à contrôler l'épaisseur du film de cristal liquide.
- D'une couche de cristal liquide.

- D'une lame de verre supérieure dont la face en contact avec le cristal liquide est traitée avec un surfactant.

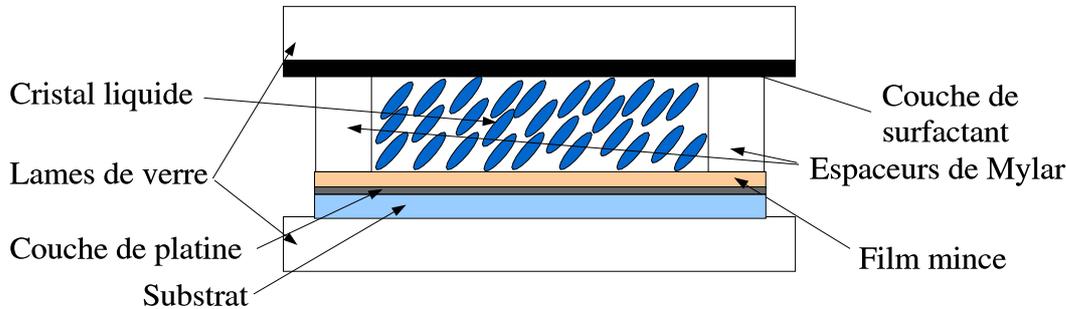


FIG. 5.1 : Schéma d'une cellule de cristal liquide

Le cristal liquide utilisé pour remplir nos cellules est un cristal liquide commercial : le 5 CB (K15, Merck).

### 5.1.2 Quel type de surfactant faut-il utiliser ?

Le choix du surfactant est primordial car, l'ancrage des molécules sur la lame supérieure ne doit pas être trop fort afin de ne pas piloter l'ancrage dans l'intégralité de l'épaisseur de la cellule<sup>1</sup>, mais il ne doit pas être trop faible pour éviter que la cellule soit inhomogène (présence de défauts structuraux typiques des cristaux liquides nématiques). Nous choisirons des surfactants classiques : le PVA afin d'obtenir un ancrage planaire et la lécithine pour obtenir un ancrage homéotrope.

Dans ce contexte, nous avons réalisé des cellules de cristal liquide avec une lame de verre supérieure traitée soit avec le PVA, soit avec la lécithine. Ces dépôts de surfactants ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- **Dépôt de Lécithine : alignement homéotrope.** Une solution de lécithine a initialement été préparée à raison de 0.01 mg/L de lécithine dissous dans du chloroforme. Les lames de verres sont placées dans un cristallisateur, dans lequel nous versons notre solution de lécithine. L'évaporation du solvant est effectuée à 100°C pendant deux heures. Nous récupérons ensuite les lames avec un dépôt homogène de lécithine.
- **Dépôt de PVA : alignement planaire.** Nous préparons au préalable une solution de PVA (Rhodoviol 14/135 (Rhodia)) dissous dans de l'eau déminéralisée à raison d'un rapport de 10% en masse. La solution est ensuite déposée par spin-coating à la tournette (Karl Suss RC5) à la vitesse de 3500 tours/min pendant 60 secondes. Le dépôt étant réalisé, les lames sont ensuite placées à l'étuve à 100°C pendant 12 heures. Pour obtenir un ancrage planaire unidirectionnel les lames sont frottées à

<sup>1</sup>Dans ce cas de figure, on n'observe plus l'effet des zones polarisées.

l'aide d'un feutre posé sur un rouleau tournant (OSL, Optron System Ing. ). Ces conditions étant bien contrôlées, elles peuvent être reproduites et les expériences peuvent être comparées.

Les dépôts étant réalisés, nous avons testé les cellules avec ces deux surfactants. Pour cela, nous avons réalisé des cellules de différentes épaisseurs (50  $\mu\text{m}$ , 23  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ ) et nous les avons observées en microscopie optique polarisée à réflexion.

- **Ancrage homéotrope** (Lécithine) : pour toutes les cellules, nous avons observé le même phénomène : l'ancrage est entièrement piloté par la lame de verre supérieure. La cellule possède donc un comportement purement homéotrope (ce type de comportement a antérieurement été observé par Glogarova et col. [6]). Nous pouvons donc éliminer ce surfactant de notre étude car il ne peut pas nous permettre de visualiser l'influence des domaines sur l'alignement du cristal liquide.
- **Ancrage planaire** (PVA) : Ce surfactant a permis dans certaines conditions (que nous découvrirons dans les sections suivantes) de visualiser les interactions entre les domaines et les molécules de cristal liquide.

Nous avons ensuite essayé d'optimiser la qualité de l'alignement des cellules en faisant varier l'épaisseur de la couche de cristal liquide.

### 5.1.3 L'épaisseur de la couche de cristal liquide

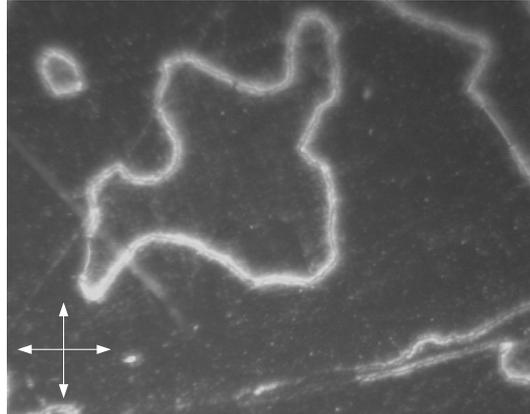
Les différents articles [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] relatant de l'alignement de cristaux liquides sur des surfaces ferroélectriques <sup>2</sup> préconisent des épaisseurs de cristal liquide variant de 1  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ . Afin de trouver une épaisseur convenable avec notre configuration, nous avons testé des cellules de cristal liquide dont les épaisseurs sont les suivantes : 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , 23  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ . Nous avons observé les comportements suivants :

- Pour une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , la cellule est inhomogène et présente beaucoup de défauts.
- Pour une épaisseur de 23  $\mu\text{m}$ , la cellule a encore quelques défauts.
- Pour une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$ , la cellule n'est toujours pas homogène; mais les résultats obtenus sont meilleurs qu'avec l'épaisseur de 23  $\mu\text{m}$ .
- Pour une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ , la cellule est homogène (peu de défauts).
- Pour une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$ , le résultat devient moins bon : le cristal liquide est soumis aux imperfections de surface du film mince qui génèrent des défauts dans la couche de cristal liquide (figure 5.2).

Compte tenu de ces observations, nous avons préféré des cellules d'épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  et 23  $\mu\text{m}$ ; il s'agit d'un bon compromis entre les effets dûs à la rugosité de surface

---

<sup>2</sup>Des monocristaux clivés ou des couches minces.



**FIG. 5.2 :** Défauts typiques des cristaux liquides nématiques observés lors d'un alignement non homogène

et l'ancrage dû à la couche de PVA, il s'agit également d'un bon compromis entre les déformations d'alignement induites par chacune des surfaces, et celles induites dans le volume. Dans la section suivante, nous allons revenir sur le rôle de la rugosité surfacique des films minces (que nous avons abordé au chapitre 4) sur la qualité d'alignement du cristal liquide.

**Remarque :** le résultat de ces observations est donné à titre indicatif (pour une rugosité moyenne) car suivant l'échantillon utilisé et plus particulièrement suivant la rugosité de celui-ci, la qualité d'alignement de la cellule peut être différente et il faut alors ajuster l'épaisseur de la couche de cristal liquide.

#### 5.1.4 Rugosité de surface ; qualité d'alignement du cristal liquide

Dans le chapitre 4, nous avons souligné la diversité des épaisseurs et des rugosités surfaciques des films minces. Nous rappelons dans le tableau 5.1 les rugosités moyennes mesurées sur chaque série.

Séries	450	900	800	600-Pt	80-Pt	45-Pt
$R_{p-v}$ (Å)	201	740	450	438	236	176
$R_{rms}$ (Å)	30	90	70	62	25	28,5

**TAB. 5.1 :** Rugosités moyennes mesurées en AFM suivant les différentes séries de films minces

Expérimentalement, nous avons constaté que la qualité de l'alignement de la cellule de cristal liquide est corrélée avec la rugosité des films minces. Ayant testé des cellules avec des échantillons de rugosités variées, nous sommes arrivé à la conclusion suivante : seuls les films ayant une faible rugosité de surface assurent un bon alignement du cristal liquide. Les films plus rugueux sont à exclure, car la cellule est alors infestée de défauts (figure 5.2).

**De plus l'utilisation de films minces dont la rugosité est plus faible n'est pas nécessairement utile** : la qualité de l'alignement des cellules réalisées avec des films dont la rugosité  $R_{rms}$  avoisine les 20 Å (cas de l'échantillon 45M-Pt) n'est visuellement pas "meilleure" que celle des cellules réalisées avec des films dont la rugosité  $R_{rms}$  est de 30 Å.

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il est possible d'estimer l'état de la surface d'un échantillon en comparant la valeur de rugosité obtenue sur  $(1 \mu\text{m})^2$  en AFM avec celle obtenue sur quelques  $\text{mm}^2$  en ellipsométrie. Nous rappelons que nous avons constaté qu'un film possède un bon état de surface lorsque ces deux valeurs sont quasi-identiques et qu'un film possède un mauvais état de surface dans le cas contraire. Ce paramètre semble alors être un bon indicateur pour "prédire" la qualité de l'alignement.

**Exemple :**

- Le film mince 80S-Pt possède une rugosité  $R_{p-v}$  de 204 Å et une rugosité mesurée en ellipsométrie de 200 Å. Ces valeurs étant très proches, nous pouvons conclure que l'état de surface de cet échantillon est satisfaisant : en effet, la cellule construite avec cet échantillon donne un alignement homogène.
- Le film mince 900S possède une rugosité  $R_{p-v}$  de 544 Å et une rugosité mesurée en ellipsométrie de 1457 Å. L'état de surface de cet échantillon est donc très mauvais. Une cellule construite avec cet échantillon fut en effet infestée de défauts.

**Remarque :** Malgré l'optimisation de tous ces paramètres, certaines cellules ne permettent pas la visualisation de l'influence des domaines sur l'alignement du cristal liquide. En effet nous avons omis de tenir compte de la pollution de la surface du film mince (par des molécules d'eau provenant du milieu environnant) et conduisant à un écrantage électrostatique. Il s'agit d'un paramètre que nous ne pouvons pas contrôler entièrement ; néanmoins nous avons expérimentalement tenu compte de cette pollution potentielle et nous avons agi en conséquence.

### 5.1.5 L'écrantage électrostatique

Nous avons mis en évidence au chapitre 4 (figure 4.27), lors de l'étude des films minces en microscopie à force électrostatique, l'existence d'un effet d'écrantage diminuant de fait le champ électrique généré par les domaines ferroélectriques. Etant donné que nous cherchons à observer l'orientation des molécules de cristal liquide induite par ces domaines, il est évidemment **indispensable** que le champ dû à ces domaines ne soit pas écranté. Quelle que soit l'origine de cet effet, nous avons constaté que l'amplitude du champ décroît exponentiellement dans le temps. Il vient donc immédiatement à l'idée de déposer le cristal liquide aussi vite que possible sur le film ferroélectrique après son inscription. Pour cela, nous réalisons une pré-cellule comportant, une lame de verre dont l'une des faces est conductrice, l'échantillon, collé à la laque d'argent (Aldrich) sur la face conductrice de la lame de verre et les espaceurs de Mylar®(maintenus par de légers points de colle sur la surface du film mince). La laque d'argent permet d'assurer le contact électrique entre l'électrode de platine présente sur le film mince et la couche conductrice présente sur la lame de verre. Ceci permet l'utilisation de la pré-cellule directement en microscopie à

champ proche et de réduire considérablement le temps écoulé entre la phase de lithographie et la phase de dépôt de cristal liquide (environ 30 minutes par la technique d'assemblage classique lorsque l'échantillon mince est utilisé seul lors de la phase de lithographie, 5 minutes maximum par cette méthode).

**Remarque : lorsque cette procédure est appliquée, l'interaction entre les domaines et le cristal liquide devient quasi-permanente. Nous avons observé ces interactions pendant plusieurs mois sans dégradation du phénomène.**

Les cellules étant ainsi préparées, nous les observerons au microscope optique polarisant en réflexion et nous les caractériserons ensuite en utilisant la microspectrométrie Raman polarisée.

## 5.2 Caractérisations des cellules

Dans un soucis de clarté, nous allons nous restreindre à détailler le cas de l'alignement de cristaux liquides sur les échantillons BTO-Pt-MgO et BTO-Pt-STO issus respectivement des séries 600-Pt et 80-Pt.

### 5.2.1 Observation du phénomène en microscopie optique polarisée à réflexion

Nous allons débiter cette étude par le cas de la cellule 5CB-BTO-Pt-STO.

#### Une cellule mince : la cellule 5CB-BTO-Pt-STO

Nous avons polarisé au préalable une zone carrée de  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  avec une tension de  $-10,5 \text{ V}$ . De plus, nous avons choisi de ne pas superposer les directions privilégiées du frottement de la couche de PVA (lame supérieure) et du balayage de la zone polarisée inscrite par microscopie à champ proche (figure 5.3). L'épaisseur de la cellule est fixée à  $10 \mu\text{m}$  et celle-ci a été remplie de 5CB en phase nématique. La cellule est ensuite observée en microscopie optique polarisée.

Nous remarquons qu'une minute environ est nécessaire après la phase de remplissage de la cellule par le cristal liquide pour que celui-ci s'aligne de façon homogène dans la totalité de la cellule, comme pour n'importe quelle cellule de laboratoire.

Dans ces conditions, nous avons observé la cellule dans différentes configurations d'analyse : nous avons modifié l'orientation du polariseur par rapport à celle de l'analyseur (fixe dans notre configuration) ainsi que l'orientation relative de la cellule par rapport au couple polariseur-analyseur. Nous avons représenté sur la figure 5.4, le résultat obtenu en configuration polariseur-analyseur croisés et lorsque l'analyseur est parallèle à la direction de frottement de la lame de verre.

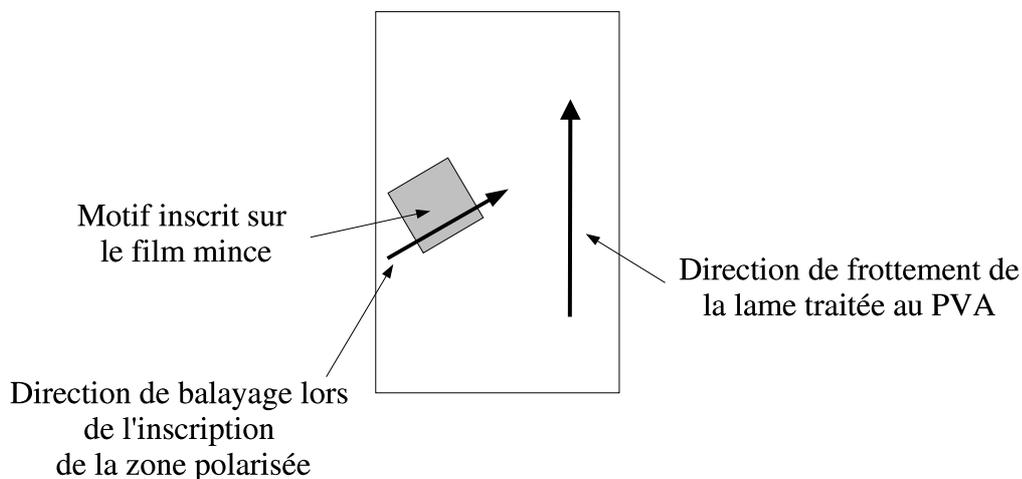


FIG. 5.3 : Alignement relatif du motif polarisé par rapport à la direction de frottement de la lame de verre

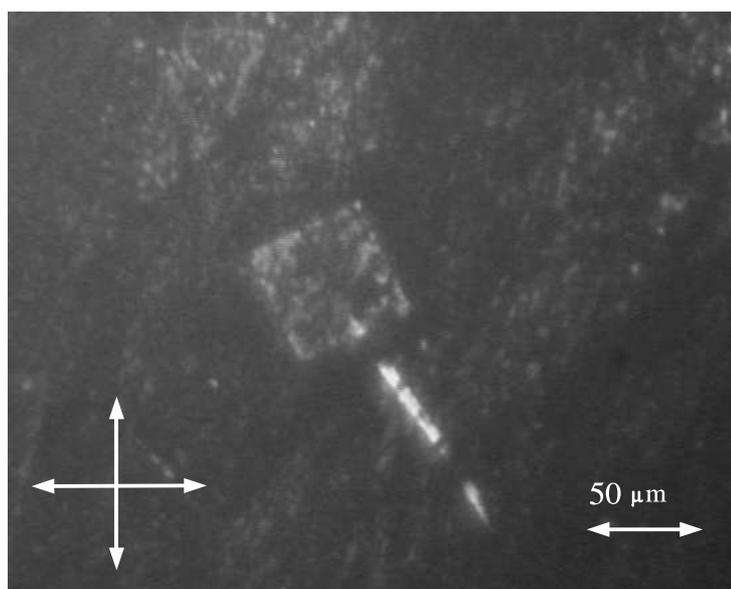


FIG. 5.4 : Cellule 80S-Pt/5CB observée en microscopie optique polarisée; configuration polariseur-analyseur croisés; direction de frottement de la lame de verre parallèle à l'analyseur.

Les observations sont les suivantes :

1. L'analyseur est parallèle à la direction de frottement de la lame de verre, le polariseur est perpendiculaire à l'analyseur : nous distinguons une forme carrée  $(50 \mu\text{m})^2$  de fond sombre et "pigmentée" de grains blancs. En dehors du carré, le fond est noir et est pigmenté de grains de couleur gris-clair.
2. L'analyseur est parallèle à la direction de frottement de la lame de verre,

**le polariseur fait un angle de  $45^\circ$  avec l'analyseur** : le carré (de fond noir) est moins contrasté que dans le cas précédent mais on distingue toujours la structure en grains blancs. Le fond entourant le carré n'est plus noir mais gris foncé. Les grains gris clair sont plus difficile à visualiser.

3. **L'analyseur et le polariseur sont parallèles à la direction de frottement de la lame de verre** : le fond du carré est toujours sombre mais cette fois les grains sont de teinte noire. Le fond environnant le carré est de couleur sombre et on y distingue des grains foncés.
4. **Le polariseur est perpendiculaire à la direction de frottement de la lame de verre, l'analyseur est perpendiculaire à l'analyseur** : on retrouve les mêmes observations que dans le premier cas.
5. **Le polariseur est parallèle à la direction de frottement de la lame de verre, l'analyseur fait un angle de  $45^\circ$  avec le polariseur** : on retrouve les mêmes observations que dans le deuxième cas.
6. **L'analyseur et le polariseur sont perpendiculaires à la direction de frottement de la lame de verre** : on retrouve les mêmes observations que dans le troisième cas.

En conclusion nous retiendrons que :

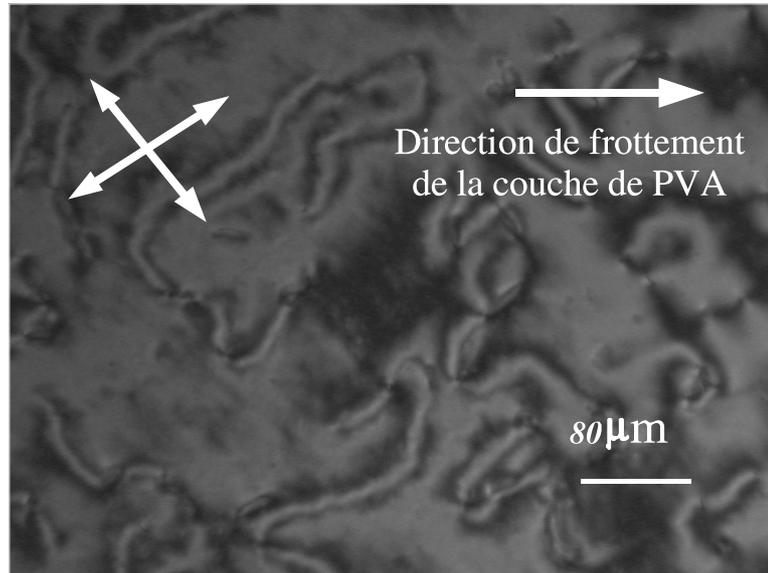
- La zone carrée n'est visible que par des grains.
- Le fond sombre semble être aligné planaire (ou tilté, ou hybride) aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du carré.

### Une cellule épaisse : la cellule 5CB-BTO-Pt-MgO

Nous avons également analysé une autre cellule plus épaisse ( $23 \mu\text{m}$ ) et fabriquée sur un substrat dont la couche de  $\text{BaTiO}_3$  est plus épaisse ( $6560 \text{ \AA}$ ). Nous avons polarisé au préalable une zone carrée de  $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$  avec une tension de  $-10,5 \text{ V}$ . De plus, comme pour la cellule précédente, nous avons choisi de ne pas superposer les directions privilégiées du frottement de la couche de PVA (lame supérieure) et du balayage de la zone polarisée inscrite par microscopie à champ proche. L'épaisseur de la cellule est fixée à  $23 \mu\text{m}$  et celle-ci a été remplie de 5CB en phase nématique. La cellule est ensuite observée en microscopie optique polarisée. Nous avons représentée sur la figure 5.5 l'image en configuration polariseur-analyseur croisés de cette cellule.

Sur cette photo nous distinguons une zone carrée homogène de  $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$  et un fond inhomogène remplis de défauts. En effectuant une rotation de la cellule nous avons observé que la couleur de la zone carrée passe du noir au blanc ; par contre la couleur du fond reste quasiment inchangée. Nous en déduisons :

- le carré est visualisé par une zone sans défaut donc, l'influence de la zone polarisée est évidente.



**FIG. 5.5 :** *Cellule 600M-Pt/5CB observée en microscopie optique polarisée; configuration polariseur-analyseur croisés.*

- l'alignement dans cette zone est de type planaire (ou tilté ou hybride) avec les lignes neutres parallèles non pas à la direction de frottement mais à celle du balayage lors de l'inscription.

Pour tenter d'obtenir plus d'informations sur l'alignement du cristal liquide dans ces cellules, nous les avons caractérisées en utilisant la microspectrométrie Raman polarisée.

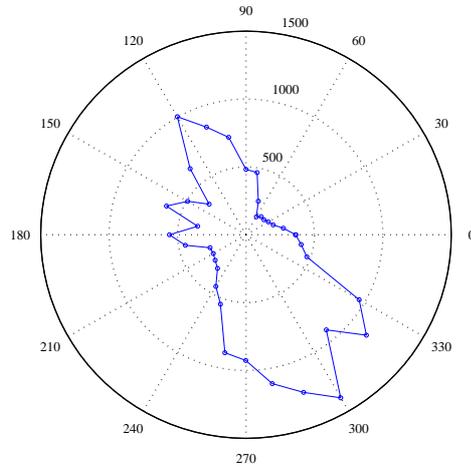
## 5.2.2 Caractérisation par microspectrométrie Raman polarisée

Comme pour la section 5.2.1, nous débutons cette étude par le cas de la cellule épaisse.

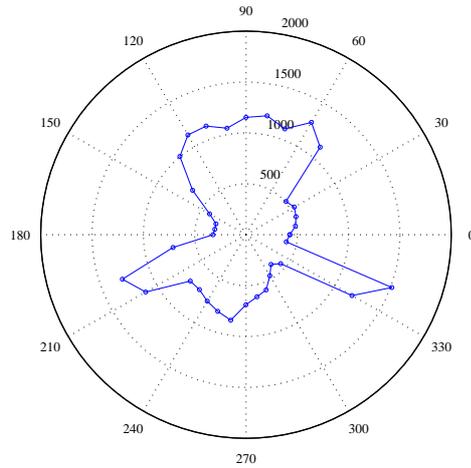
### Une cellule épaisse : la cellule 5CB-BTO-Pt-MgO

Nous avons sondé par micro-spectrométrie Raman polarisée la cellule dans la zone carrée (zone 1) et hors de cette zone (zone 2). Nous avons représenté respectivement sur les figures 5.6 et 5.7 les diagrammes polaires associés à l'évolution de l'intensité de la bande à  $2226\text{ cm}^{-1}$  du 5CB en fonction de l'angle de la polarisation du faisceau excitateur par rapport à l'orientation de la cellule pour les zones 1 et 2.

Hormis quelques points aberrants liés à des erreurs expérimentales, l'allure du diagramme obtenu dans la zone 1 est similaire à celle obtenue lors d'un alignement planaire (chapitre 3). Par contre le diagramme de la zone 2 est totalement désordonné : ceci montre



**FIG. 5.6 :** Evolution de l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau exciteur par rapport à l'orientation de la cellule dans la zone 1. La direction de frottement est dirigée suivant l'angle 0.



**FIG. 5.7 :** Evolution de l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau exciteur par rapport à l'orientation de la cellule dans la zone 2. La direction de frottement est dirigée suivant l'angle 0.

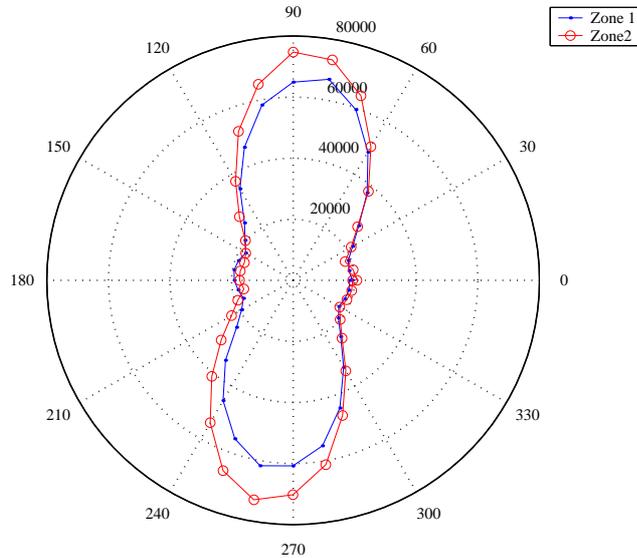
que cette zone ne dispose pas de directions d'alignement privilégiées. D'autres diagrammes réalisés sur différents points de la zone 2 ont aboutis à des diagrammes différents de celui de la figure 5.7 mais également désordonnés. Par contre en effectuant plusieurs expériences dans la zone 1, nous avons toujours obtenu le même diagramme, ceci signifie que compte tenu de la résolution latérale de l'expérience (environ  $5 \mu\text{m}$ ) la zone sondée est homogène et possède un comportement de type planaire ou tilté ou hybride, mais en tout état de cause, sans défauts. De plus l'axe de la figure à deux lobes (figure 5.6) donne la direction

de la projection de l'axe optique moyen dans le plan de l'échantillon : on trouve une direction privilégiée à  $45^\circ$  de la direction de frottement, ce qui est conforme à l'observation en microscopie optique polarisée.

### Une cellule mince : la cellule 5CB-BTO-Pt-STO

Nous avons vu que la micro-spectrométrie Raman polarisée donnait des résultats concernant une moyenne que une épaisseur d'environ  $16 \mu\text{m}$ . On peut s'attendre à ce que appliquée à notre cellule de  $10 \mu\text{m}$ , les informations ne soient pas plus intéressantes qu'en microscopie optique polarisée. Néanmoins, nous avons effectué les mesures dans la zone carrée (zone 1) et hors de celle-ci (zone 2).

Nous avons représenté sur la figure 5.8 les diagrammes polaires associés à l'évolution de l'intensité de la bande à  $2226 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'angle de la polarisation du faisceau excitateur par rapport à l'orientation de la cellule pour les zones 1 et 2. Nous remarquons qu'aux erreurs expérimentales près, ces deux diagrammes sont identiques et sont caractéristiques d'un alignement planaire. L'utilisation de la micro-spectrométrie Raman polarisée est donc infructueuse pour étudier cette cellule. Effectivement les diagrammes obtenus dans et hors de la zone carrée sont similaires.



**FIG. 5.8 :** Evolution de l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison  $C\equiv N$  du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau excitateur par rapport à l'orientation de la cellule pour les zones 1 et 2 de la cellule 5CB-80S-Pt.

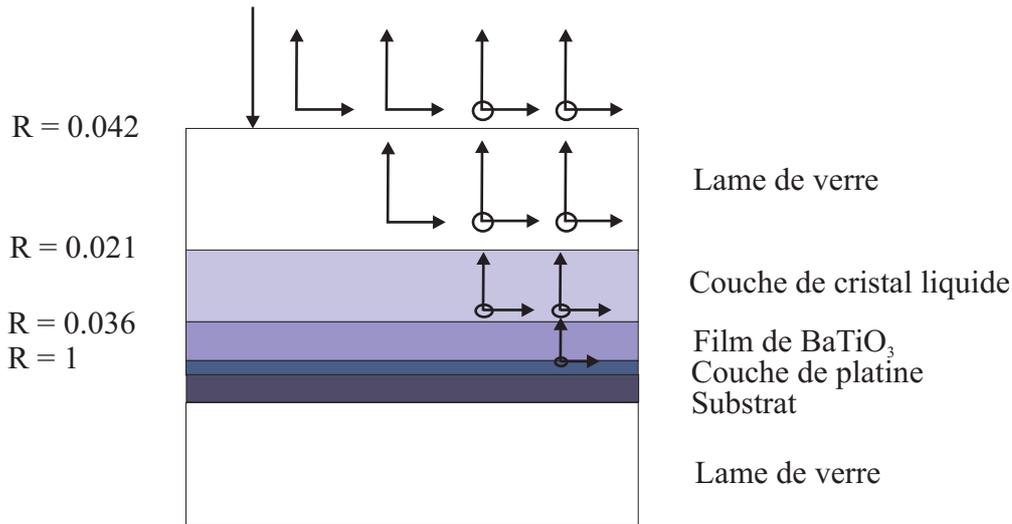
En résumé, la cellule épaisse nous a permis de montrer que la zone polarisée du film mince influence notablement l'alignement du cristal liquide (disparition des défauts) : la cellule fine met en évidence un structure en grains du film, grains qui subissent une modification lors de la phase d'écriture, modification

révélée par le cristal liquide. Pour en savoir plus sur l'alignement du cristal liquide dans le volume, nous avons imaginé une expérience complémentaire qui sera évoquée plus loin.

### 5.3 Interprétation des résultats

Compte tenu du mode de fonctionnement étudié (en réflexion) et de la complexité du système étudié, il convient de bien appréhender l'origine des modifications de la polarisation de la lumière qui sont observées lors des expériences de microscopie optique polarisée. Il y a en effet dans notre système de nombreuses interfaces et plusieurs matériaux biréfringents qui peuvent contribuer à la dépolarisation de la lumière. Une version simplifiée du système permet de mettre en évidence les faisceaux réfléchis qui contribuent le plus à notre observation.

Pour cela, nous allons nous intéresser aux réflexions multiples que subit la lumière lors de l'observation au microscope optique polarisant (figure 5.9).



**FIG. 5.9 :** Réflexion de la lumière sur les différentes interfaces d'une cellule de cristal liquide et valeurs des coefficients de réflexions estimés

Pour évaluer les coefficients de réflexion<sup>3</sup>, nous pouvons supposer que la couche de cristal liquide et le film mince de BaTiO<sub>3</sub> ne sont pas biréfringents et ont un indice moyen  $n = \frac{n_e + n_o}{2}$ . De plus nous supposons que la lumière est totalement absorbée dans la couche de platine. Les coefficients de réflexion sont :

<sup>3</sup>Pour la traversée d'un milieu d'indice  $n_1$  vers un milieu d'indice  $n_2$ , le coefficient de réflexion est défini par :  $R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2$  en incidence normale.

- **Interface air (n=1)-lame de verre (n=1.52) : R=0.042.**
- **Interface lame de verre (n=1.52)-couche de cristal liquide (n=1.65) :** R=0.021. La lame de verre n'étant pas biréfringente, la réflexion sur cette interface n'a pas d'influence sur l'état de polarisation du faisceau réfléchi.
- **Interface couche de cristal liquide (n=1.65) - film mince de BaTiO<sub>3</sub> (n=2.43) :** R=0.036 ; ce coefficient étant élevé, il faudra tenir compte de la traversée de la couche de cristal liquide pour analyser l'état de polarisation du faisceau réfléchi.
- **Interface film mince de BaTiO<sub>3</sub> (n=2.43)-couche de platine (n=2.33) :** R=1.

Nous venons donc de montrer que dans le cas de nos cellules, les couches de cristal liquide et de BaTiO<sub>3</sub> interviennent toutes les deux dans la dépolarisation de la lumière analysée. Néanmoins un calcul des déphasages induit par chacune des deux couches montre que seule la couche de cristal liquide à une réelle influence. Nous détaillons à présent le calcul du déphasage pour la traversée de ces deux couches.

### Le déphasage du cristal liquide et du film mince

Le déphasage ( $\Delta\Phi$ ) est relié à l'épaisseur du milieu traversé ( $d$ ), à la biréfringence du milieu traversé ( $\Delta n$ ) et à la longueur d'onde du rayonnement utilisé ( $\lambda$ ) par la relation suivante :

$$\Delta\Phi = \frac{2 * \Pi}{\lambda} * \Delta n * d$$

Nous allons comparer le déphasage dû à la traversée d'une couche de 20  $\mu\text{m}$  (aller et retour) de 5CB et le déphasage dû au film mince de BaTiO<sub>3</sub> de 1600 Å (aller et retour) d'épaisseur par un faisceau de longueur d'onde de 500 nm.

- **Pour la couche de cristal liquide :**

$$\Delta\Phi^{LC} = \frac{2 * \Pi}{5000 * 10^{-10}} * 0,21 * 10 * 10^{-6} = 2,48 \text{ rad}$$

dans l'intervalle  $[0, \Pi]$  soit encore un déphasage de 143°.

- **Pour le film de BaTiO<sub>3</sub> :**

$$\Delta\Phi^{BTO} = \frac{2 * \Pi}{5000 * 10^{-10}} * 0,06 * 800 * 10^{-10} = 0,074 \text{ rad}$$

soit encore 4°.

Le déphasage dû à la traversée du film de BaTiO<sub>3</sub> est donc nettement inférieur au déphasage dû à la traversée de la couche de cristal liquide ; ce résultat est en accord avec les travaux de Hubbard et *col.* [10, 11, 12, 13].

Nous concluons que le contraste optique visualisé en microscopie polarisée à réflexion est essentiellement dû à la traversée de la couche de cristal liquide.

Compte tenu de ces résultats, nous pourrions interpréter les observations en microscopie optique polarisée comme étant liées à des différences d'alignement des molécules de cristal liquide.

**La cellule épaisse : 5CB-BTO-Pt-MgO** Les expériences de microscopie optique polarisée et micro-spectrométrie Raman polarisée nous permettent de conclure que :

- l'alignement du cristal liquide dans la zone carrée est homogène (pas de défauts) et possède un comportement de type planaire (ou tilté ou hybride). La direction privilégiée de cet alignement est à  $45^\circ$  de la direction de frottement de la couche de PVA. L'influence du film polarisé est très grande puisque pour obtenir une ligne neutre dans la direction différente de celle du frottement de la lame supérieure, il est nécessaire qu'une très grosse partie de l'épaisseur du film soit aligné dans cette autre direction (ici celle du balayage).
- l'alignement en dehors de la zone carrée est désordonné.

La figure 5.10 symbolise ces alignements.

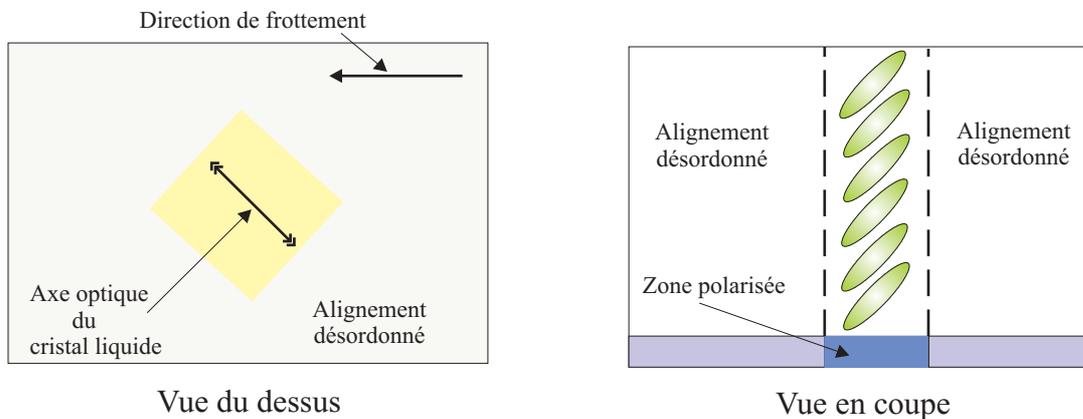


FIG. 5.10 : Alignement du cristal liquide dans la cellule épaisse.

**La cellule mince : 5CB-BTO-Pt-STO** Les expériences de microscopie optique polarisée et micro-spectrométrie Raman polarisée nous permettent de conclure que :

- l'alignement du cristal liquide dans la zone carrée est homogène et possède un comportement de type planaire (ou tilté ou hybride). La direction privilégiée de cet alignement est parallèle à la direction de frottement de la couche de PVA. Seuls des grains (dûs au film mince) permettent de visualiser cette zone.

- l'alignement en dehors de la zone carrée est de type planaire, de direction privilégiée parallèle à la direction de frottement de la couche de PVA. Comme la zone carrée, cette zone est également infestée de grains dûs au film mince.

La figure 5.11 symbolise ces alignements.

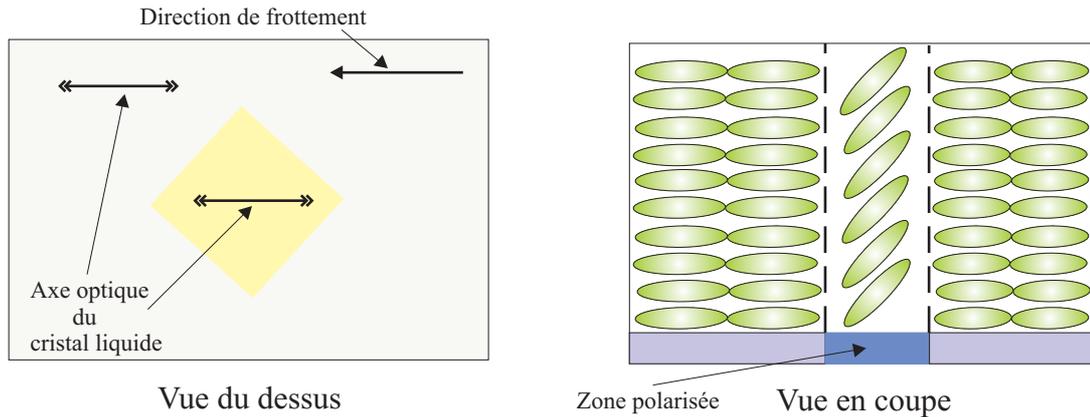


FIG. 5.11 : Alignement du cristal liquide dans la cellule mince.

Il n'est pas possible par cette simple observation de décider si l'alignement dans la zone carrée est planaire ou tilté ou hybride.

## 5.4 Une expérience complémentaire sur la cellule mince : utilisation de fibres optiques amincies

Les deux expériences précédentes ont en commun le fait d'examiner la cellule perpendiculairement au film de cristal liquide. Pour obtenir des informations complémentaires sur l'alignement du cristal liquide dans le motif carré, nous allons sonder ce film de cristal liquide dans une direction parallèle aux interfaces en injectant un faisceau lumineux dans cette direction et en observant sa propagation à travers la zone carrée. Ce faisceau sera introduit par l'intermédiaire d'une fibre optique amincie pour pouvoir pénétrer le film de cristal liquide de  $10 \mu\text{m}$  d'épais.

### 5.4.1 Comment amincir les fibres optiques ?

Il est possible de réduire la taille de fibres optiques en les chauffant et en les étirant. Mais pour garder des conditions de guidage dans la fibre, l'amincissement doit s'opérer de façon adiabatique : il doit s'effectuer de manière douce afin que les modes propagés dans le coeur s'adaptent au changement de géométrie et fuient un minimum dans la gaine.

#### 5.4. Une expérience complémentaire sur la cellule mince : utilisation de fibres optiques amincies

Cet amincissement a été réalisé à l'aide d'une soudeuse de fibres (modèle Ericsson FSU) utilisée en mode taper : la fibre est chauffée localement et est étirée de façon uniforme et est ensuite clivée.

Nous avons représenté sur la photo 5.12 un exemple d'amincissement de fibre que nous avons réalisé : la fibre initialement de  $128 \mu\text{m}$  de diamètre est réduite à un diamètre de  $7 \mu\text{m}$  et ceci sur des distances d'étirement avoisinant le millimètre. Ces fibres dont l'épaisseur est devenue moindre peuvent cette fois être introduites dans nos cellules.

##### 5.4.2 Utilisation de fibres amincies comme sonde locale

Nous avons essayé d'utiliser les avantages des fibres optiques amincies pour l'exploration spatiale de la cellule. Malheureusement, nous sommes confrontés à quelques problèmes : les fibres amincies propagent un nombre important de modes en fuites dans le cristal liquide (figure 5.13).

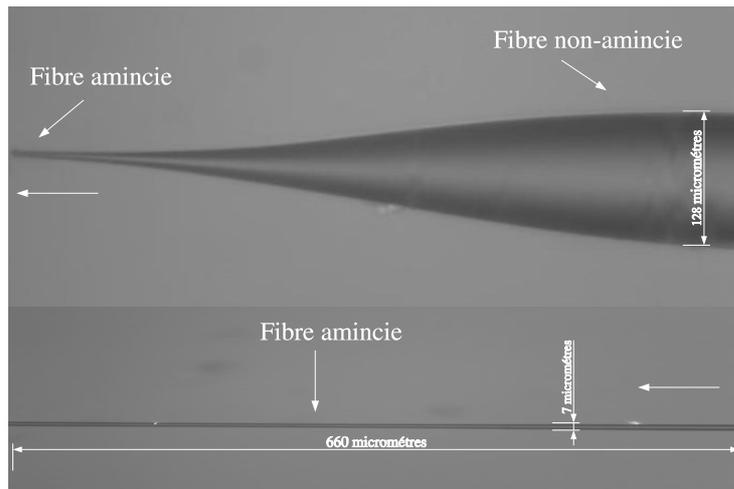


FIG. 5.12 : Exemple d'amincissement de fibre optique.

La difficulté réside dans la détermination de la polarisation du faisceau sortant de la fibre amincie : le rétrécissement du diamètre de la fibre a donné lieu à une adaptation de modes. Pour positionner la fibre, celle-ci est installée sur un micropositionnement à 6 degrés de liberté (3 mouvements de translation ainsi que trois angles de rotation); la cellule est quant à elle installée sur un micropositionnement à 3 degrés de liberté (X, Y, Z). L'utilisation d'un contrôleur de polarisation est donc inefficace. Nous avons néanmoins approché la fibre de la forme carrée et nous avons effectué deux manipulations :

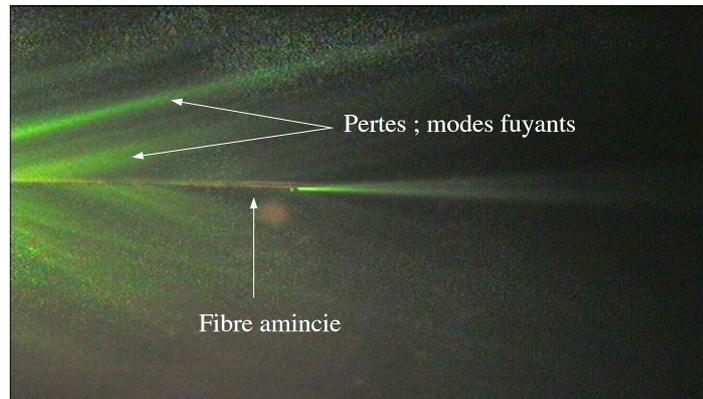


FIG. 5.13 : Modes fuyants sortant de la fibre amincie.

- La première consiste à observer la direction de propagation des faisceaux sortant de la fibre dans une zone suffisamment éloignée de la forme carrée pour se placer dans un régime de propagation libre (figure 5.14). Nous observons plusieurs faisceaux lumineux<sup>4</sup> qui se propagent en ligne droite.
- La seconde consiste à amener l'extrémité de la fibre à proximité de la zone carrée de telle manière que les faisceaux interceptent la forme carrée en incidence oblique (figure 5.15). Dans cette configuration nous avons observé une déflexion d'un des faisceaux lumineux.

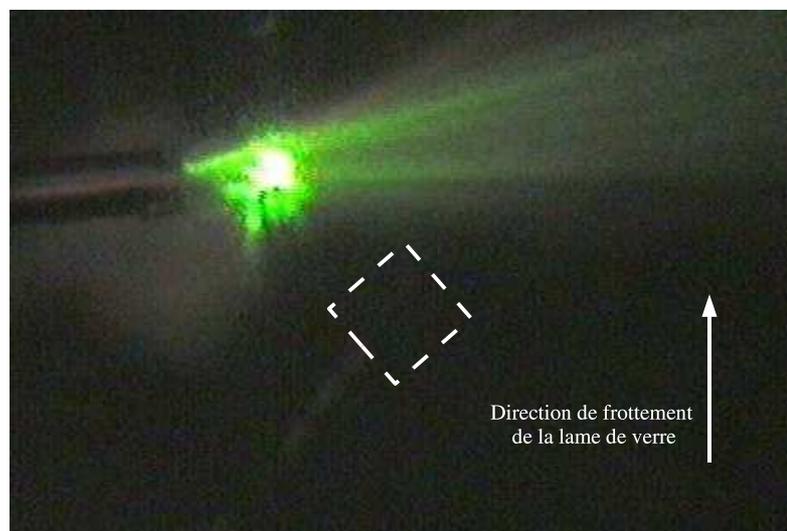
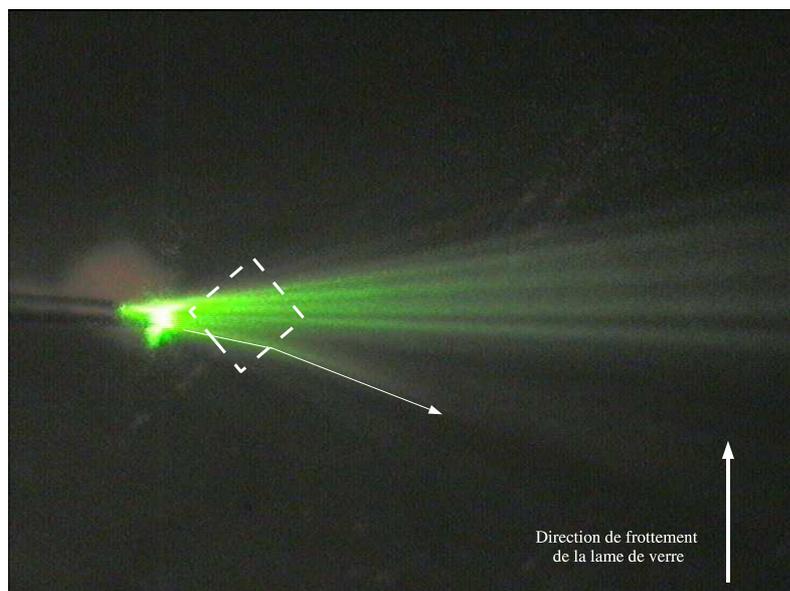


FIG. 5.14 : Propagation des faisceaux lumineux en dehors du motif carré (représenté en pointillé)

<sup>4</sup>Ceux-ci résultent d'un défaut de clivage de la fibre.



**FIG. 5.15 :** Propagation des faisceaux lumineux à proximité du motif carré (représenté en pointillé); la flèche indique le faisceau dévié.

**Interprétation :** En dehors de la zone carrée, les faisceaux lumineux sont libres de se propager rectilignement car ils ne rencontrent aucune variation d'indice suffisante qui pourrait influencer de manière conséquente sur leur propagation. Par contre lorsque l'extrémité de la fibre se rapproche de la zone carrée, certains rayons vont subir une déflexion due à une variation d'indice entre la zone carrée et son environnement reflétant un changement d'indice donc d'alignement du cristal liquide. Mais tous les rayons traversant cette zone ne sont pas déviés, sans doute à cause d'une variation d'indice trop faible ou d'une incidence sur cette zone trop importante ou parce que la polarisation du rayon correspond à l'onde ordinaire. Prenons par contre l'exemple du faisceau le plus dévié (représenté par une flèche sur la figure 5.15) : on peut schématiser cette propagation par la traversée d'un prisme (figure 5.16) : le faisceau subit deux fois les lois de la réfraction et se retrouve dévié à la sortie de la zone carrée en s'écartant du faisceau initial. La condition nécessaire pour que la déviation dans ce sens soit possible est que  $n_1$  soit supérieur à  $n_2$ . Ce qui nous conduit à l'interprétation suivante.

Nous pouvons schématiser les directions d'axes optiques dans et hors du carré comme montré sur la figure 5.17. De plus, étant donné que l'état de polarisation des faisceaux sortant de la fibre amincie n'est pas contrôlé, nous allons également supposer que l'onde incidente est la superposition d'une composante perpendiculaire et d'une composante

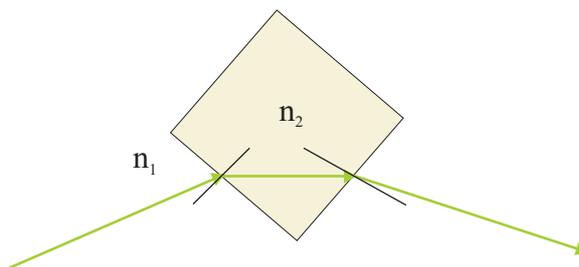


FIG. 5.16 : Interprétation de la déflexion due à la zone carrée par "l'effet de prisme".

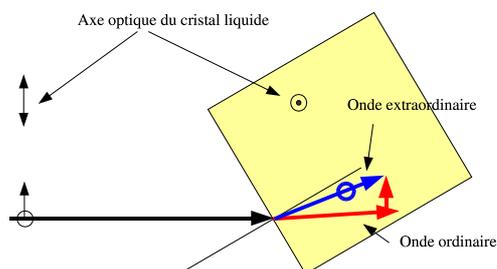


FIG. 5.17 : Propagation lumineuse dans et en dehors du motif carré.

"dans le plan de la cellule". La composante perpendiculaire au plan de la cellule est une onde ordinaire à l'extérieur du carré, devient extraordinaire à l'intérieur et se rapproche de la normale. Inversement l'autre composante, extraordinaire pour l'intérieur du carré devient ordinaire à l'intérieur et s'écarte de la normale. On peut ainsi supposer que le rayon visible sur la photo 5.15 à une polarisation telle qu'on se retrouve dans le deuxième cas. Le même phénomène se produit évidemment lors de la réfraction sur l'interface zone carrée-zone environnante.

**Remarque :** nous venons de mettre en évidence de manière optique la différence d'indice existant entre la forme carrée induite dans le cristal liquide et son environnement. De plus cette caractérisation a permis de montrer que l'ancrage dans la zone carrée (à proximité de la surface du film mince) est sans doute homéotrope ou tilté. Nous pouvons de plus supposer (compte tenu de la présence de la couche de PVA) que l'ancrage à proximité de la lame de verre sera planaire ; dans ces conditions **l'alignement des molécules dans le motif carré est hybride.**

### 5.4.3 Conclusion

Des deux cellules que nous avons étudiées, la cellule mince est optiquement la plus homogène. Nous avons de plus mis en évidence la différence d'indice existant entre la zone carrée et son environnement. Nous allons à présent essayer d'utiliser cette variation spatiale d'indice pour modifier la trajectoire d'un faisceau collimaté.

## 5.5 Déviation de faisceaux collimatés par la zone carrée

### 5.5.1 Comment propager efficacement de la lumière dans une cellule de cristal liquide ?

Nous avons montré que les zones carrées présentes dans la couche de cristal liquide permettent (dans certaines conditions) de dévier des faisceaux lumineux. Nous pouvons donc envisager d'utiliser ce phénomène pour des applications en optique intégrée, mais il faut néanmoins noter qu'étant donné la nature dispersive des cristaux liquides, l'utilisation de cette méthode est limitée car le faisceau laser diverge très rapidement dans ces matériaux : il devient alors impossible d'observer une quelconque interaction car le faisceau devient un large pinceau lumineux. Cette nature dispersive apparaît alors comme un véritable obstacle pour la réalisation de composants optiques à base de cristaux liquides. Mais depuis quelques années [15, 16, 17, 18, 19, 20], de nombreux groupes de recherches ont réussi, moyennant "un dopage" de leur cristal liquide à contrecarrer <sup>5</sup> cet effet de divergence et à obtenir une propagation à longue distance sans déformation de l'enveloppe du faisceau : on parle alors de **soliton spatial**. La principale originalité est la faculté de pouvoir propager sur plusieurs centaines de micromètres une onde dont l'enveloppe ne se déforme pas et ceci avec une puissance de faisceau laser qui reste très faible (quelques milliwatts). Le lecteur avide de détails sur ce type de propagation pourra se référer à ces références : [15, 16, 17, 18, 19, 20].

Nous avons donc envisager de propager des faisceaux collimatés dans notre cellule en vue d'observer l'influence du motif (de forme carrée) présent dans la cellule et ces faisceaux lumineux.

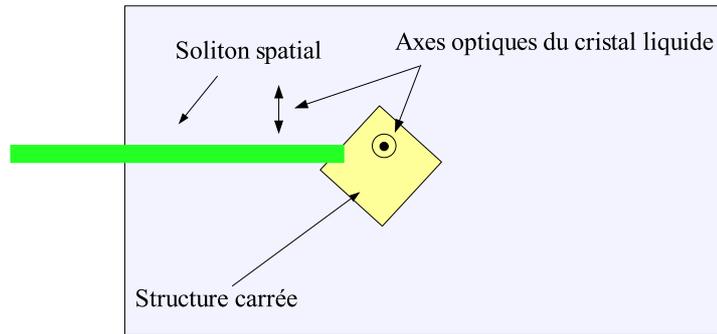
### 5.5.2 Interaction avec un laser introduit "à distance"

Pour introduire un faisceau laser dans des cellules de cristal liquide, il existe un moyen particulièrement commode : il s'agit d'injecter au préalable le faisceau laser dans une fibre optique et d'introduire ensuite cette fibre dans la cellule de cristal liquide. L'utilisation de fibres optiques permet en effet une plus grande souplesse de manipulation vis à vis de la source laser qui est généralement fixe. Mais dans notre configuration, nous nous sommes heurtés à un obstacle : l'épaisseur de la couche de cristal liquide est plus petite ( $10\ \mu\text{m}$ ) que le diamètre de la fibre optique utilisée ( $128\ \mu\text{m}$ ). Pour contourner cette difficulté, nous avons introduit le laser à distance : pour cela, nous avons apposé l'extrémité de la fibre optique sur bord de cellule dans le but d'injecter directement la lumière dans le cristal liquide.

Grâce à ce type de propagation, nous sommes en mesure de faire interagir ce faisceau lumineux avec le motif induit dans le cristal liquide. Le motif étant de forme carrée, nous avons disposé la fibre optique de telle sorte que le faisceau heurte ce motif en incidence oblique afin de visualiser une éventuelle déflexion de ce dernier (figure 5.18).

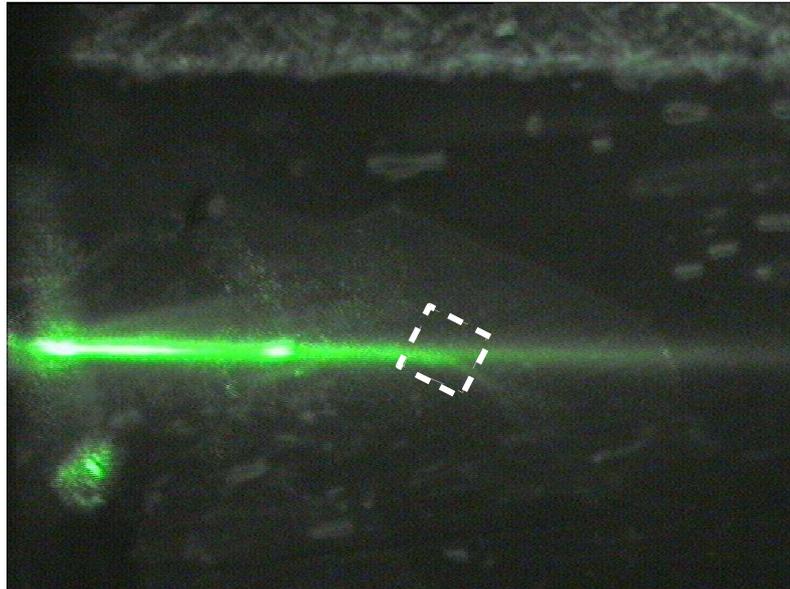
---

<sup>5</sup>Par effet thermique.



**FIG. 5.18 :** *Principe de l'interaction en incidence oblique entre la forme carrée et le faisceau collimaté.*

Nous avons représenté sur la figure 5.19 l'interaction entre le faisceau lumineux et le motif de forme carrée présent dans le cristal liquide. Nous observons que le faisceau lumineux se "sépare" en deux composantes lors de la traversée du carré (représenté en pointillé sur la figure).



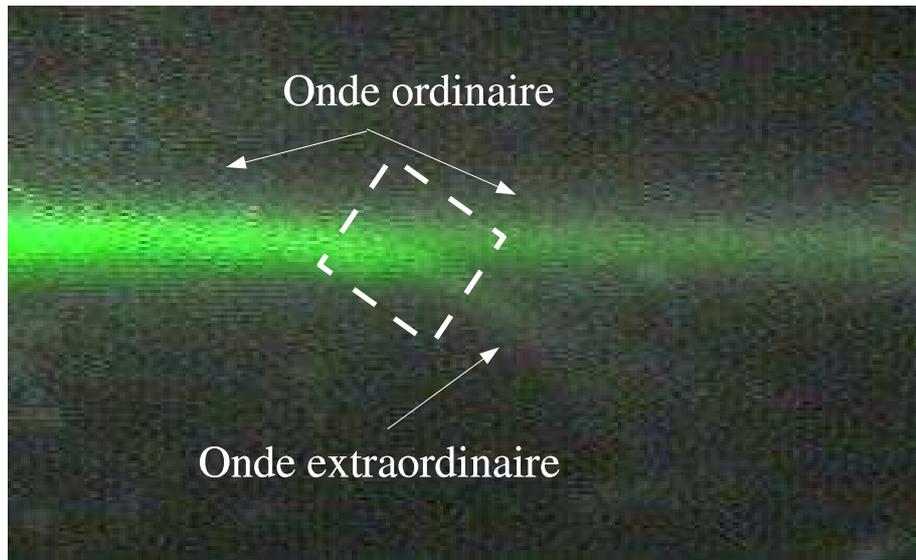
**FIG. 5.19 :** *Interaction en incidence oblique entre le faisceau collimaté et la forme carrée (la zone polarisée est délimitée par un carré blanc (en pointillé)).*

Cette séparation est tout de même très faible, la majorité du faisceau n'est pas déviée lors de la traversée du carré.

Nous pouvons interpréter cette séparation par un changement d'indice (donc indirectement de polarisation) vu par le faisceau lumineux. En effet lors de l'injection du

faisceau laser dans la cellule nous avons, compte tenu de l'alignement planaire de la cellule, sélectionné la composante ordinaire de l'onde propagée [20] grâce à un contrôleur de polarisation placé sur la fibre optique. En dehors de la forme carrée, la cellule est homogène (planaire) donc l'état de polarisation de l'onde propagée ne change pas; par contre lorsque celle-ci intercepte le motif carré (dont l'ancrage à proximité du film mince est homéotrope), le faisceau se découple en deux parties : (figure 5.20)

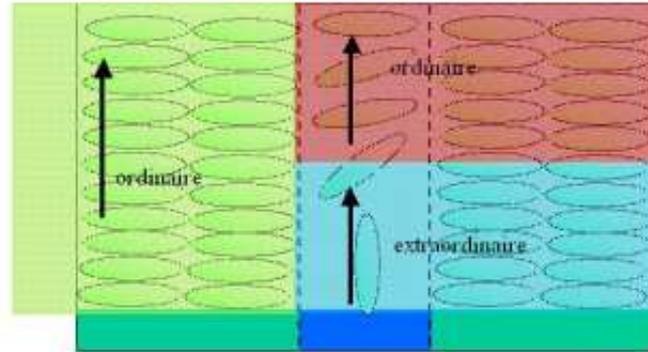
- Une partie qui poursuit son trajet rectiligne dans le reste de la cellule.
- Et une autre partie qui est déviée. De plus on sait que contrairement à la composante ordinaire pour laquelle l'effet thermique est focalisant, il est défocalisant pour l'onde extraordinaire observée. Cet effet d'étalement s'ajoute à la déviation due à la réfraction. Nous pouvons alors suggérer que la partie haute du faisceau (ordinaire) traverse une zone de cristal liquide peu perturbée (planaire) alors que la partie basse traverse au contraire une zone fortement réorientée par la zone polarisée (quasi-homéotrope) : figure 5.21



**FIG. 5.20** : Décomposition de l'onde propagée en deux composantes après interaction avec le motif de forme carrée.

## 5.6 Résumé et conclusion

Concernant la cellule épaisse ( $23 \mu\text{m}$ ), nous avons montré en utilisant la spectrométrie Raman et la microscopie optique polarisée que l'alignement du cristal liquide en dehors du motif carré est désordonné et que l'alignement dans la zone manipulée du film ferroélectrique possède un comportement planaire. Concernant la cellule mince ( $10 \mu\text{m}$ ), nous



**FIG. 5.21 :** *Vue en coupe de la traversée de la zone carrée par le faisceau collimaté.*

avons montré (en utilisant les mêmes techniques que précédemment) que l'alignement du cristal liquide en dehors du motif carré est hybride et homogène (malgré la présence de "grains"); de plus, en utilisant une analyse optique (par le biais de fibres optiques amincies) nous avons montré que l'alignement du cristal liquide dans la zone carrée est hybride : planaire à proximité de la lame de verre et homéotrope à proximité du film mince. En utilisant cette propriété, nous avons montré qu'il est possible de sélectionner l'état de polarisation d'un faisceau collimaté se propageant rectilignement dans cette cellule : de cette manière nous pouvons créer par exemple, des filtres de polarisation. En améliorant l'efficacité de couplage entre le motif polarisé (par exemple par l'utilisation d'autres matériaux ferroélectriques) et les molécules de cristal liquide, nous souhaitons améliorer l'homogénéité du motif induit et ainsi créer des objets ayant des propriétés optiques intéressantes.

Les motifs que nous avons inscrits pourraient être aussi utilisés dans des applications telles que la génération de structures bidimensionnelles pour des applications de type "photonic band gap" [21].



# Bibliographie

- [1] Y. Furuhashi, K. Toriyama, *Appl. Phys. Lett.*, 23 (7), 1973, p. 361
- [2] N. A. Tikhomirova, L. I. Dontsova, S. A. Pikin and L. A. Shuvalov, *JETP Lett.*, 29 (1), 1979, p. 35
- [3] M. Glogarova, *Journal de Physique*, 42, 1981, p. 1569
- [4] H. Seki, T. Uchida and, Y. Masuda, *Japanese Journal of Applied Physics*, 28 (Supplement 28-2), 1989, p. 127
- [5] V. P. Konstantinova, N. A. Tichomirova, M. Glogarova, *Ferroelectrics*, 20, 1978, p. 259
- [6] M. Glogarova, V. Janovec, N. A. Tikhomirova, *Journal de Physique*, 40, 1979, p. 502
- [7] L. I. Dontsova, N. A. Tikhomirova and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics*, 97, 1989, p. 87
- [8] N. Nakatani and M. Hirota, *Japanese Journal of Applied Physics*, 20, 1981, p. 228
- [9] D. C. Lupascu, S. L. dos Santos e Lucato, J. Rödel, M.Kreuzer,C.S.Lynch, *Appl. Phys. Lett.*, 78(17), 2001, p.2554
- [10] J. F. Hubbard, H. F. Gleeson, R. W. Whatmore, C. P. Shaw, Qi. Zhang and A. J. Murray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 329, 1999, p. 491
- [11] J. F. Hubbard, H. F. Gleeson, R. W. Whatmore, C. P. Shaw, Qi Zhang, *J. Mater. Chem.* , 9, 1999, p. 375
- [12] S. S. Roy, H. Gleeson, C. P. Shaw, R. W. Whatmore, Z. Huang, Q. Zhang and S. Dunn, *Integrated Ferroelectrics*, 29, 2000, p. 189
- [13] J. F. Hubbard, H. F. Gleeson, R. W. Whatmore, C. P. Shaw, Qi. Zhang and A. J. Murray, *Liquid Crystals*, 26(4), 1999, p. 604
- [14] P. G. De Gennes, J. Prost, *The physics of liquid crystals*, Oxford Science Publications, p. 268
- [15] F. Derrien, J.F. Henninot, M. Warenghem, G. Abbate, *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 2, 2000, p. 332
- [16] J. -F. Henninot, M. Debailleul, F. Derrien, G. Abbate, M. Warenghem, *Synthetic Metals*, 124, 2001, p. 9
- [17] M. Warenghem, J. -F. Henninot, F. Derrien, G. Abbate, *Molecular Crystals Liquid Crystals*, 373, 2002, p. 213

- [18] J. -F. Henninot, M. Debailleul, M. Warengem, *Molecular Crystals Liquid Crystals*, 375, 2002, p. 631
- [19] J. -F. Henninot, F. Derrien, M. Debailleul, M. Warengem, *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 5, 2003, p. 250
- [20] M. Debailleul, *Propagation auto-guidée de la lumière par non-linéarité thermique dans les cristaux liquides nématiques*, Thèse de l'Université d'Artois, 2002.
- [21] V. Mizeikis, S. Juodkasis, A. Marcinkevičius, S. Matsuo, H. Misawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*. 2, 2001, p. 35

# Conclusion générale

Le but de ce travail était de montrer la faisabilité de la manipulation de domaines ferroélectrique de films minces par microscopie à champ proche et d'observer l'influence de ces domaines sur l'orientation des molécules de cristal liquide déposées à la surface des films. Pour des raisons de simplifications, nous avons choisi d'étudier cette influence entre deux matériaux modèles : le titanate de baryum (déposé sous forme de couche mince) et le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl encore appelé le 5CB. Pour observer l'influence du substrat ferroélectrique sur le cristal liquide, nous avons mis au point des cellules de cristal liquide. Le premier objectif de cette thèse était la caractérisation des films minces servant de "base" à ces cellules.

Cette caractérisation repose sur trois étapes : une caractérisation structurale par diffraction de rayons X et par microspectrométrie Raman, une caractérisation morphologique par microscopie à force atomique, et une caractérisation électrique par microscopie à force électrostatique. Nous disposons pour cette étude de plusieurs séries de films se différenciant par la présence ou non d'une couche intermédiaire et platine et par l'épaisseur du film.

- La diffraction de rayons X, couplée avec la micro-spectrométrie Raman polarisée à permis de montrer que tout les films ne possédant pas de couche de platine sont orientés avec l'axe  $\vec{a}$  perpendiculaire au plan du l'échantillon et que les films possédant une couche de platine sont orientés avec les plans (100) et (101) parallèles au plan du substrat. L'introduction d'une couche de platine permet donc d'orienter le film avec une composante de la polarisation "hors du plan", ce qui permettra une manipulation aisée des domaines ferroélectriques de ces films. L'utilisation de la micro-spectrométrie Raman confocale polarisée à permis de conforter les résultats de la diffraction de rayons X sur l'orientation cristallographique des films et à permis de montrer que la structure en domaines des films est de type nanométrique.

- Les expériences de microscopie à force atomique ont montré que tout les films possèdent une morphologie en grains de type Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov. Nous avons remarqué que pour une épaisseur de film de titanate de baryum inférieure ou égale à 4000 Å, la rugosité surfacique des échantillons est faible. De plus, nous avons remarqué que lorsque la rugosité mesurée en AFM et la rugosité mesurée par le biais de l'ellipsométrie spectroscopique sont proches, l'alignement de cristaux liquides à la

surface des échantillons est plutôt homogène et sans défauts. Nous avons ainsi trouvé un critère qui permet de déterminer l'état de surface des films en vue d'un dépôt de cristaux liquides.

– Les domaines ne sont "manipulables" que si le champ électrique appliqué est supérieur au champ coercitif. Il a donc fallu adapter la fabrication des films minces. La solution que nous avons adoptée consiste à insérer une couche de platine entre le substrat et les film mince. Cette solution s'est avérée payante à double titre puisque non seulement le champ électrique est très intense mais il se trouve que la structure du films de  $\text{BaTiO}_3$  avec cette couche de platine fait apparaître des domaines avec une polarisation "hors du plan", ce qui favorise leur manipulation.

Ces caractérisations nous ont permis de sélectionner des films qui permettent un bon dépôt de cristaux liquides. Les films minces étant caractérisés, nous avons ensuite élaboré des cellules de cristal liquide; nous avons cherché dans un premier temps à déterminer les différents paramètres permettant d'obtenir un bon alignement du cristal liquide sur la surface des films et d'observer l'influence de la manipulation des domaines. Ces paramètres sont les suivants :

- La rugosité de surface du film doit être faible
- La lame de verre supérieure composant la cellule doit être traitée planaire; par exemple avec une couche de PVA frottée
- L'épaisseur de la cellule doit être de l'ordre de la dizaine du micromètre

En polarisant une zone de forme carrée dans le film mince, nous avons observé que le cristal liquide se réoriente localement sur ce motif et reproduit ainsi la forme "polarisée" dans la couche de cristal liquide. Nous avons observé que cette forme est de plus "indélébile" dans le temps. Nous avons étudié ce phénomène avec une cellule épaisse ( $23 \mu\text{m}$  d'épais) et une cellule mince ( $10 \mu\text{m}$  d'épais). Pour caractériser cette forme induite nous avons utilisé la microscopie optique polarisée et la micro-spectrométrie Raman polarisée. La cellule épaisse nous a permis de montrer que la zone polarisée du film mince influence notablement l'alignement du cristal liquide; par contre en dehors de la zone carrée, l'alignement du cristal liquide est totalement désordonné. La cellule fine met en évidence un structure en grains du film, grains qui subissent une modification lors de la phase d'écriture, modification révélée par le cristal liquide. Nous avons montré, en observant la déviation de faisceaux lumineux se propageant dans la cellule mince, que l'alignement du cristal liquide dans le motif carré à proximité du film mince est pour la cellule mince homéotrope ou tilté.

Finalement nous avons utilisé le motif carré de la cellule mince pour changer l'état de polarisation d'un faisceau collimaté se propageant linéairement dans cette cellule.

Au cours de ce travail, nous avons donc réussi à induire des formes de géométries déterminées dans une couche de cristal liquide en utilisant l'influence des domaines inscrits par microscopie à champ proche sur le cristal liquide. Ce travail est bien-sûr préliminaire et il est possible d'améliorer l'homogénéité de la forme induite par exemple en changeant le maté-

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

riau ferroélectrique ou le cristal liquide et/ou en utilisant des films minces d'orientations cristallographiques différentes ([001] par exemple pour le titanate de baryum).



# Troisième partie

## Annexes



# Annexe A

## La notation de Porto

Lors d'expériences de spectrométrie Raman polarisée il est commode d'utiliser la notation de Porto pour décrire les configurations expérimentales utilisées. La notation de porto d'une expériences de spectrométrie Raman où la direction de propagation et de polarisation du faisceau pompe sont respectivement  $\vec{k}_i$  et  $\vec{E}_i$  et la direction de propagation et de polarisation du faisceau diffusé sont respectivement  $\vec{k}_d$  et  $\vec{E}_d$  est :

$$\vec{k}_i(\vec{E}_i\vec{E}_d)\vec{k}_d$$

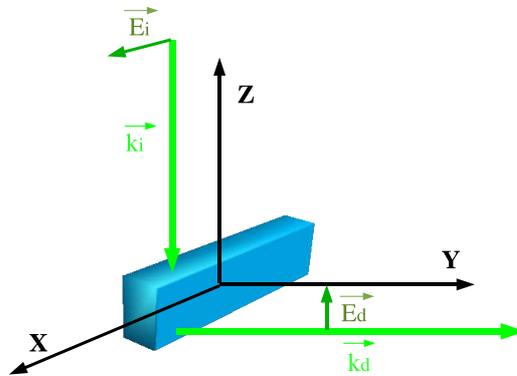


FIG. A.1 : Notation de porto

Nous avons représenté sur la figure A.1 un exemple d'expérience de diffusion Raman. Dans la notation de porto, nous représentons cette expérience par la notation  $\bar{Z}(XZ)Y$

**Remarque :** pour symboliser un faisceau rétrodiffusé, nous rajouterons une "barre" au-dessus de la direction de propagation :  $\bar{Z}$ , par exemple pour la rétrodiffusion suivant l'axe  $\bar{z}$ .



# Annexe B

## Diffusion Raman et matrices de Jones

### B.1 Rappel 1 : Diffusion Raman par une molécule

#### B.1.1 Diffusion de la lumière

Soit un repère cartésien  $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  ; le champ électrique  $\vec{E}$  peut se décomposer suivant ses trois composantes  $E_x, E_y$  et  $E_z$ . De la même manière, on peut décrire le moment dipolaire induit  $\vec{\mu}$  par ses trois composantes  $\mu_x, \mu_y$  et  $\mu_z$ . Les vecteurs champ électrique et moment dipolaire induit sont reliés par le tenseur de polarisabilité de la molécule  $[\alpha]$  par la relation  $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ .

$$[\alpha] = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Supposons qu'une lumière polarisée suivant  $\vec{x}$  et ayant une direction de propagation suivant  $\vec{z}$  interagisse avec l'échantillon. Les composantes du moment induit seront :

$$\mu_x = \alpha_{xx} * E_x; \mu_y = \alpha_{yx} * E_x; \mu_z = \alpha_{zx} * E_x$$

De plus un dipôle oscillant ne peut diffuser la lumière le long du même axe que le sien ; ainsi si on observe la lumière diffusée suivant l'axe z, seuls  $\mu_x$  et  $\mu_y$  seront non nuls. L'intensité diffusée est proportionnelle au module carré des composantes du dipôle induit. Ainsi dans cet exemple :  $I_x = \alpha_{xx}^2 * E_x^2$  et  $I_y = \alpha_{yx}^2 * E_x^2$ . Nous observons que l'intensité diffusée par une molécule dépend des directions d'observations et des conditions de polarisations.

### B.2 Rappel 2 : Matrices de Jones

#### B.2.1 Le vecteur de Jones

Soit une onde plane de vecteur d'onde parallèle à  $\vec{z}$  et polarisé dans le plan  $(O, \vec{x}, \vec{y})$ . L'état de polarisation de la lumière peut être représenté dans le cas le plus général

par un vecteur colonne à 2 lignes, le vecteur de Jones [17, 18, 19] :

$$\vec{V} = \begin{bmatrix} A_x e^{i\phi_x} \\ A_y e^{i\phi_y} \end{bmatrix}$$

Avec cette notation, nous pouvons décrire les différents états de polarisation de la lumière :

### Polarisation rectiligne

Un état de polarisation rectiligne et faisant un angle  $\theta$  par rapport à l'axe  $\vec{x}$  aura pour vecteur de Jones :

$$\vec{V} = \begin{bmatrix} \text{Cos}(\theta) \\ \text{Sin}(\theta) \end{bmatrix}$$

### Polarisation circulaire

Les états de polarisation circulaire droit et gauche sont représentés en notation de Jones par les vecteurs suivants :

$$\vec{D} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}; \vec{G} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

### Polarisation elliptique

Soit un état de polarisation elliptique dont les grands axes sont alignés avec ceux du repère du laboratoire. Si  $a$  et  $b$  sont les valeurs des demi-axes, le vecteur de Jones associé à l'état de polarisation est :

$$\vec{V} = \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2}} \begin{bmatrix} a \\ \pm ib \end{bmatrix}$$

## B.2.2 Représentation matricielle des éléments d'optique

La représentation de Jones [1, 2, 3] va nous permettre d'attribuer à chaque élément d'optique sa matrice représentative; il s'agit de représenter chaque élément par une matrice 2\*2.

### Matrice de Jones d'un polariseur

Soit un polariseur dont l'axe principal fait un angle  $\theta$  avec l'axe  $\vec{x}$ , la matrice de Jones qui lui est associée est la suivante :

$$[P] = \begin{bmatrix} \text{Cos}^2(\theta) & \text{Sin}(\theta)\text{Cos}(\theta) \\ \text{Sin}(\theta)\text{Cos}(\theta) & \text{Sin}^2(\theta) \end{bmatrix}$$

Afin de s'en convaincre, nous pouvons vérifier cette thèse en utilisant un polariseur dont l'axe est confondu avec l'axe  $\vec{x}$  ; l'onde résultante de la traversée du polariseur est :

$$\vec{F} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x \\ 0 \end{bmatrix}$$

### Matrice de Jones d'un déphaseur

Soit un milieu birefringent dont les axes propres sont les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ , de biréfringence  $\Delta n$  et d'épaisseur  $e$ . Le déphasage  $\phi$  est relié à la biréfringence par la relation suivante :  $\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(\Delta n)e$  ;  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'onde plane utilisée.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\phi} \end{pmatrix}$$

### B.2.3 Association des matrices de Jones

Dans le cas d'un système complexe comportant par exemple  $n$  éléments d'optique, le formalisme de Jones permet par multiplication matricielle d'exprimer le champ final sortant du système optique en fonction des matrices de Jones de chaque élément et du champ initial.

$$F = M_n M_{n-1} M_{n-2} \dots M_2 M_1 E$$

Pour plus de précisions sur les états de polarisation de la lumière vous pouvez vous référer à l'ouvrage de Serge Huard <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>S. Huard, *Polarisation de la lumière*, Masson



# Bibliographie

- [1] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am., 31, 1941, p. 488
- [2] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am., 32, 1942, p. 486
- [3] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am., 31, 1941, p. 500



# Annexe C

## Corrections dues à la présence d'interfaces lors d'expériences de microspectrométrie Raman

### C.1 Positionnement du problème

Le calcul repose sur une approche par l'optique géométrique (ray tracing) développée par Overall [2, 3] et Batchelder [1]; cette approche se base sur le fait que les effets de la diffraction peuvent être négligés par rapport aux effets dus à la refraction des rayons lumineux [11]. Le traitement du problème est décomposé en deux étapes : la première consiste à déterminer le volume de matière sondé par le faisceau laser ; la seconde consiste à calculer l'intensité diffusé par ce volume et collecté par l'objectif de microscope. Nous allons raisonner sur le cas d'un milieu semi-infini d'indice  $n_1$  baignant dans un milieu extérieur d'indice  $n_2$  (figure C.1).

Définissons d'abord les grandeurs utiles pour la résolution de ce problème :

- $n_2$  : indice du milieu extérieur
- $n_1$  : indice du milieu sondé en Raman
- $n = \frac{n_1}{n_2}$  : indice relatif
- $r_k$  : abscisse définissant les rayons lumineux ( $r_k = 0$  : rayon perpendiculaire à l'échantillon ;  $r_k = r_{max}$  : rayon marginal)
- N.A. : ouverture numérique de l'objectif considéré ( $\text{Sin}(\theta_{max})$ )
- $f$  : distance de travail de l'objectif
- $P_1$  : point de focalisation apparent (absence de réfraction)
- $P_2$  : point de focalisation tenant compte de la réfraction
- $\Delta$  : distance interface -  $P_1$
- $z_k$  : distance interface -  $P_2$
- $r_k$  : abscisse représentant les rayons issus de l'objectif :  $r_k = 0$  : rayon normal à l'échantillon ;  $r = r_{max}$  : rayon marginal

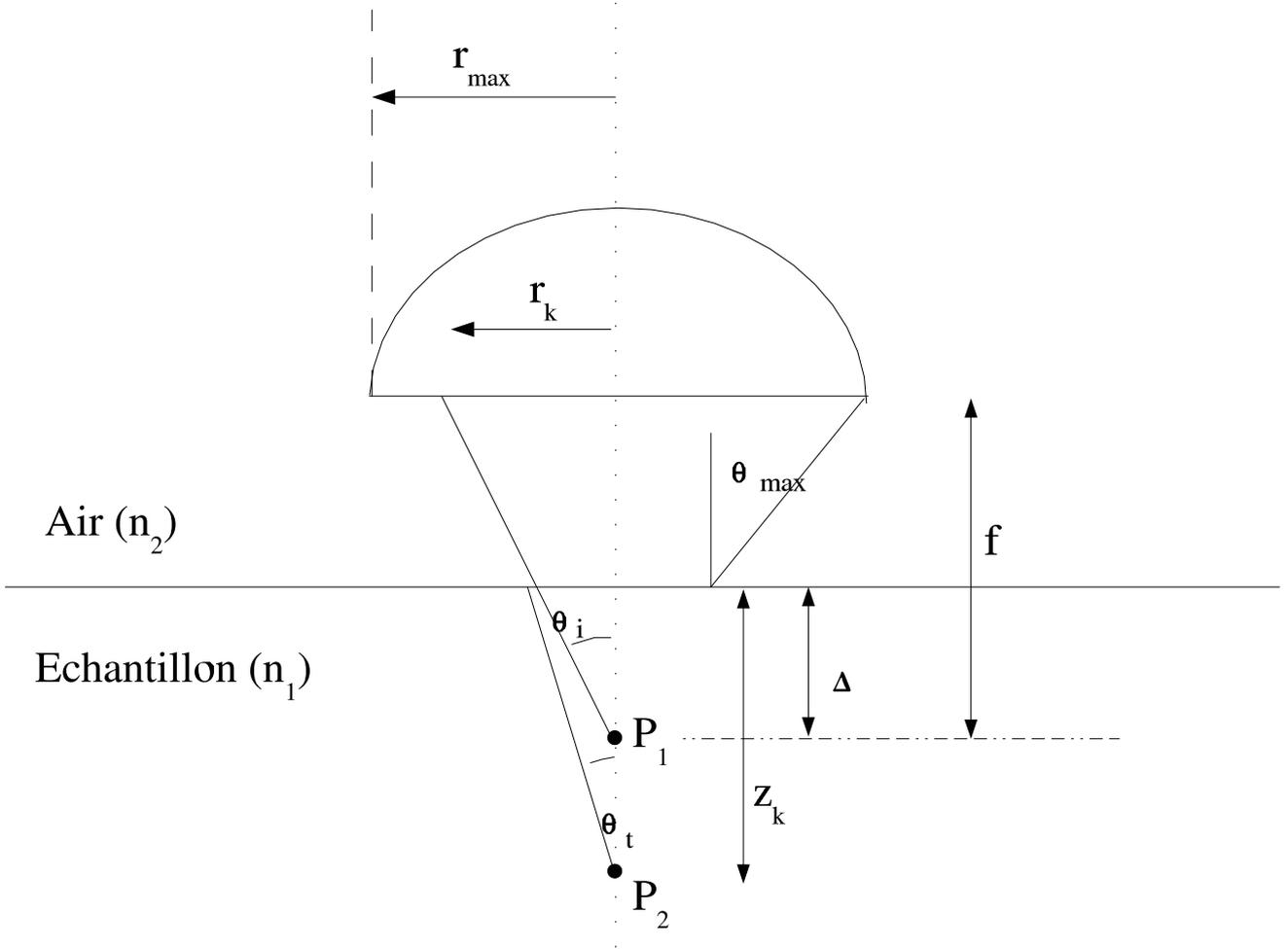


FIG. C.1 : Définition des différents paramètres

– définissons à présent le rayon normalisé :  $m = \frac{r_k}{r_{max}}$  : lorsque  $m=1$ , les rayons sont marginaux (i.e. les rayons extrêmes issus de l'objectif) ; lorsque  $m=0$ , les rayons sont perpendiculaires à la surface de l'échantillon

Des considérations simples d'optique géométrique (relations de Snell-Descartes ) permettent d'exprimer  $z_k$  en fonction des paramètres principaux du problème :

$$\sin\theta_i = \frac{r_k}{\sqrt{r_k^2 + f^2}}; \sin\theta_t = \frac{r_k}{n\sqrt{r_k^2 + f^2}}$$

$$z_k = \frac{y_k}{\tan\theta_t} = \frac{\Delta \tan\theta_i}{\tan\theta_t}$$

$$z_k = \Delta \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta_i}}{\sqrt{1 - \sin^2\theta_i}}$$

En remplaçant  $\sin\theta_i$  par son expression donnée plus haut, on obtient finalement :

$$z_k = \frac{\Delta}{f} \sqrt{n^2(r_k^2 + f^2)n^2}$$

On peut re-exprimer cette relation en utilisant le rayon normalisé  $m$  :

$$z_m = \Delta \sqrt{\frac{r_k^2 NA^2 (n^2 - 1)}{r_{max}^2 (1 - NA^2)} + n^2} = \Delta \sqrt{m^2 \frac{NA^2 (n^2 - 1)}{(1 - NA^2)} + n^2}$$

A ce niveau, une notion très utile peut être introduite : la profondeur de pénétration (d.o.f. : depth of focusing) : il s'agit de la différence entre la pénétration du faisceau pour un rayon marginal et celle d'un rayon normal à la surface :  $d.o.f. = z_{m=1} - z_{m=0}$ . De la même manière que pour  $z_k$ , nous pouvons exprimer dof en fonction du rayon normalisé <sup>1</sup> :

$$d.o.f. = \Delta \left( \sqrt{\frac{NA^2 (n^2 - 1)}{1 - NA^2} + n^2} - n \right)$$

## C.2 Intensité diffusée

Essayons maintenant de calculer l'intensité diffusée par l'échantillon : pour cela nous devons comptabiliser tous les rayons issus de la zone de focalisation ; il a été montré que l'intensité générée par cette zone est proportionnelle au rayon normalisé  $m$  [11]. De plus, si on suppose que l'intensité radiale du laser est  $I(m)$ , l'intensité globale de tous les faisceaux lumineux originaires de la position latérale associée au rayon  $m$  sera proportionnelle à  $mI(m)$ . La courbe  $mI(m)$  en fonction de  $z_m$  permet d'obtenir la distribution d'intensité laser selon l'axe focal et peut donner une information sur le degré de défocalisation due à la réfraction. A ce stade, nous pouvons définir le point focal moyen (c.o.g. : center of gravity) par la relation suivante :

$$c.o.g. = \frac{\int m z_m I(m) dm}{\int m I(m) dm}$$

Afin de calculer l'intensité diffusée, nous allons supposer avec une bonne approximation, que l'intensité du laser en sortie d'objectif est de forme gaussienne, soit en utilisant la notion de rayon normalisé :  $I(m) = I_0 \exp(-\frac{2m^2}{\phi^2})$ ,  $\phi$  étant un facteur de masquage dû à l'objectif, nous le prendrons égal à 1 afin de simplifier les calculs. Essayons à présent de déterminer le rôle de chaque faisceau lumineux dans le calcul de l'intensité diffusée. La probabilité qu'un photon diffusé soit collecté par le détecteur va dépendre de son point d'origine, donc de  $m$ . De plus cette probabilité doit forcément dépendre de facteurs géométriques intrinsèques à l'objectif (ouverture numérique, ouverture confocale). Deux pondérations extrêmes pour la collection des photons ont été émises [11, 10, 9, 14] :

---

<sup>1</sup>La d.o.f. varie linéairement avec  $\Delta$ , tout comme le point de focalisation : c'est à dire que plus on focalise loin de la première interface et plus on étend la zone sondée.

– La première ignore l'influence du trou confocal du microscope et assigne un poids à chaque rayon lumineux. Nous introduisons une ouverture numérique effective pour la rétrodiffusion (qui est due à la nature de l'échantillon)

$$NA_{eff}^2 = \frac{1}{n^2} \frac{m^2 NA^2}{1 - NA^2 + m^2 NA^2}$$

– La seconde approche suppose que le trou confocal fonctionne parfaitement, et que seuls les photons diffusés avec un angle spécifique seront collectés par l'objectif. En négligeant les aberrations chromatiques, cet angle est le même que celui des rayons du faisceau laser incident qui focalise au point  $z_m$  et donc, le facteur de pondération est simplement  $m$ .

Le calcul de la réponse du système se réalise en multipliant la distribution d'intensité laser  $mI(m)$  par le facteur de pondération dépendant de l'hypothèse choisie :

– Dans le cas de **la pondération par l'ouverture numérique effective** :  $R(z_m) = mI(m)(NA_{eff}^2)$

– Dans le cas de **la pondération par le trou confocal** :  $R(z_m) = m^2 I(m)$

L'expérience montre que les 2 approches sont similaires mais nous choisirons l'approche par l'ouverture numérique effective car l'approche par le trou confocal a tendance à favoriser uniquement les signaux des couches profondes de l'échantillon. Il est important de signaler qu'il est **impossible de mesurer expérimentalement le profil de réponse** : la seule donnée accessible par l'expérience est la distribution d'intensité Raman en fonction de la position du point de focalisation dans l'échantillon ; l'intensité obtenue étant la convolution de la réponse Raman du système par le profil de distribution spatiale due à l'échantillon  $R(z_m)$ .

### C.3 Un exemple de code pour calculer l'intensité diffusée par une cellule de cristal liquide

Voici le code de la simulation numérique qui permet de calculer les diagrammes polaires associés à l'intensité Raman du mode d'élongation de la triple liaison C≡N du 5CB en configuration  $Z(XX)\bar{Z}$  en fonction de l'angle  $\theta$  de la polarisation du faisceau exciteur pour une cellule dont on spécifie la distribution spatiale de l'angle de tilt  $\mu$ . Ce code (écrit en langage MATLAB) est dissocié en 3 fonctions : raman.m, itotal.m et plotpolar.m.

```
function[intensite] = raman(x,theta)
tensyy : tenseur de permittivité du cristal liquide lorsque la molecule est
parallele al'axe y tensyy=[26.67, 2.65, 2.07 ; 2.65, 66.15, -0.9; 2.07, -0.9,
```

```

27.64]; mu=0;
mu=pi/2;
homeotrope haut planaire bas
planaire haut homeotrope bas

mu=(-pi/100)*(x)+10.5*pi;
rot=[1,0,0; 0,cos(mu), -sin(mu);0, sin(mu), cos(mu)];
invrot=rot^(-1);
tensabs=invrot*tensyy*rot;
tensraman=[1,0,0;0,3,0;0,0,1];
tensramanabs=invrot*tensraman*rot;

phiinf=(2*pi*(y-(1000))*10^(-6))*((1.75*1.55)/sqrt((1.75*sin(mu))^2+
(1.55*cos(mu))^2)-1.55)/(647*10^(-9));
phi=0;
for k=1001:1:x
mu1=(-pi/100)*(k)+10.5*pi;
1 represente le pas d'intégration pour phi
phi=phi+(2*pi*((1)*10^(-6))*((1.75*1.55)/(sqrt((1.75*sin(mu1))^2+
(1.55*cos(mu1))^2))-1.55)/(647*10^(-9)));
end
mu
phi
a=(2*pi*(x-1000)*10^(-6))*((1.75*1.55)/(sqrt((1.75*sin(mu))^2+
(1.55*cos(mu))^2))-1.55)/(647*10^(-9))
bir=[exp(-0.1*(x-1000)),0;0,exp(i*phi)*exp(-0.1*(x-(1000)))];
bir1=[exp(i*phi)*exp(-0.1*(x-1000)),0;0,exp(-0.1*(x-1000))];
pol=[sin(theta)^2,sin(theta)*cos(theta);sin(theta)*cos(theta),cos(theta)^2];
incid=[cos(theta);sin(theta)];
incidmol=bir*incid;
utiltens=[incidmol(1,1);incidmol(2,1);0];
moment=tensramanabs*tensabs*utiltens;
momentretour=[moment(2,1);moment(1,1)];
final=pol*bir1*momentretour;
NA=0.9; n=1.5; delta=481.76;
R1=((1-NA^2)/((n^2-1)*NA^2));
R2= ((x/delta)^2-n^2);
R3=R1*R2;
R=sqrt(R3)*exp(-2*R3)*(1/n^2)*((R3*NA^2)/(1-NA^2+R3*NA^2));
int=(conj(final(1,1))*final(1,1) +(conj(final(2,1))*final(2,1));
intensite=R*int;

```

C.3. Un exemple de code pour calculer l'intensité diffusée par une cellule de cristal  
liquide

---

```
function[int] = itotal(theta)
a = 0;
for k=0:0.1:50
a= a+(raman(1000+k,theta))*0.1;
end
int=a;
```

```
function[g] = plotpolar(theta)
angle=0:pi/50:2*pi;
valeur=ones(1,101);
valeur;
for k=1:101
valeur(1,k)=itotal(angle(1,k));
end
valeur;
polar(angle,valeur)
```

# Bibliographie

- [1] K. J. Baldwin, D. N. Batchelder, *Applied Spectroscopy*, 55(5), 2001, p. 517
- [2] N. J. Everall, *Applied Spectroscopy*, 54(10), 2000, p.1515
- [3] N. J. Everall, *Applied Spectroscopy*, 54 (6), 2000, p.773