

N° ordre : 3137

## THESE

présentée pour obtenir le titre de :

Docteur de l'Université Bordeaux I

Spécialité : Physico-Chimie de la matière condensée

par :

**Sébastien DARDEL**

# Etudes de cristaux liquides colonnaires en solution organique et en film mince ouvert

Soutenue le 10 février 2006 devant le jury composé de :

M.	Philippe BAROIS	<i>Examineur</i>
M.	Harald BOCK	<i>Directeur</i>
M.	Pierre DESTRUEL	<i>Examineur</i>
M.	Michel GOLDMANN	<i>Rapporteur</i>
M.	Stéphane MÉRY	<i>Rapporteur</i>
M.	Frédéric NALLET	<i>Président</i>

à Babouchka

Nanie

Moiny

Pilou

Titou

et à Peinture et Pique

# Remerciements

Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance de travailler sur un sujet passionnant dans des conditions très agréables. Pour cet environnement favorable, je tiens à remercier :

Harald Bock et Eric Grelet pour la qualité du sujet proposé et la liberté qu'il m'ont donnée pour le traiter,

Philippe Barois pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir fait profiter de ses interventions lumineuses et pertinentes,

Stéphane Méry et Michel Goldmann pour avoir accepté la charge d'être les rapporteurs de ce travail, de l'avoir jugé et ainsi de m'avoir fait partager vos connaissances dans vos domaines de compétences respectifs,

L'ensemble du Groupe cristaux liquides, en particulier Virgine Ponsinet, Marie-France Achard sur les techniques de diffusion pour leurs aides et Benoît Maxit pour sa joie de vivre,

Monsieur Nallet, vous qui avez tenu une place prépondérante durant ma thèse. Combien de fois vous ai-je demandé "vous n'auriez pas cinq minutes ? ". Ces cinq minutes qui étaient, en réalité, des heures, vous ne me les avez jamais refusées. Les mots me manquent pour vous remercier. Par ces quelques lignes, je tiens à vous exprimer tout mon profond respect et mon admiration,

Le Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse qui m'a toujours offert un accueil très chaleureux et une atmosphère de travail conviviale. Je tiens à remercier également Isabelle Seguy, Pascale Jolinat, Pierre Destruel, Jean Farenc, Samuel Archambeau, Jean-Pierre Chaucheprat et Benoît Schlegel. Au fil du temps Samuel Archambeau est devenu un ami, Cham-Cham, "le testeur " avec qui ce fut un très grand plaisir de faire avancer le Schmilblick,

Merci également à Olivier Mondain Monval et Joanna Kahn pour leurs précieuses aides dans les manips de cryofracture ainsi qu'à Maryse Maugey pour sa compétence dans les techniques de diffusion,

J'ai eu la chance de partager le bureau avec Paulo Fernandes. Je te suis très reconnaissant pour ton soutien au quotidien, ton ÉNORME gentillesse et ta patience. Je garderai précieusement en souvenir nos inoubliables soirées passées "Chez Brigitte",

Je remercie aussi très vivement tous les membres du CRPP (même Mbolo, Will, Ahmed, Manu, Philippe et Etienne "le plus beau de second ") pour ces trois années passées en leur compagnie. Plus spécialement un grand merci à Christine, Béatrice, Sophie, Nadine, Sonia, Pacale Godart et Gilles avec qui ce fut un grand plaisir d'échanger. Merci également à Rita pour sa gentillesse et ses douceurs. Enfin je n'oublie pas tous les copains du basket et en particulier JC dont la gentillesse, la modestie et l'adresse à trois points m'ont marqué,

Un grand merci pour tout, simplement tout, à Vincent Labrot. Que de chemin parcouru depuis notre bac à sable et quel bonheur de le faire à tes côtés !

Je voudrais aussi saluer Bill qui m'a fait partager sa cave durant la première année et pour lequel je garde en mémoire une grande sympathie,

La famille et les amis qui m'ont accueilli pendant mes virées (confs et manips) : Marie-Laure, Tante Paule, Nina, Manou, Ben, Laurent, Théo, Pablo,

Il aura fallu l'association des familles Lalanne et Dardel pour créer un comité "antifotes dortografes" afin d'éradiquer les fautes d'orthographe et coquilles que j'ai naturellement générées en rédigeant. Aussi je voudrais remercier très sincèrement par ordre d'intervention Nathalie pour son dégrossissage à la hache, Con Texte pour son travail de gros oeuvre et enfin Laurent et Christian pour leurs finitions.

Je ne terminerai pas sans remercier toute ma famille et en particulier Nathalie, mes parents, Emilien et Titou, Fred, Cécile et Vincent, Denise et Christian, et bien sûr mes Cons Frères adorés. Et aussi Calicéo où j'ai usé mon maillot.

# Abréviations

## Matériaux cités

---

HHTT :	2,3,6,7,10,11-hexakis(hexylthio)triphénylène
C8HET :	2,3,6,7,10,11-hexakis(octyloxy)triphénylène
PTCDA :	dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique
PTCTE :	tétraéthyl pérylène 3,4,9,10-tétracarboxylate
PPV :	poly(para-phénylène vinylène)
PTFE :	polytétrafluoroéthylène
OPV :	oligo(p-phénylenevinylène)
HBC-PhC12 :	2,5,8,11,14,17-hexakis-(4-dodecylphényl)-hexabenzoc[cd,fg,ij,lm,op,ra]coronène
$C_{60}$ :	fullerène

## Matériaux utilisés

---

ITO :	Oxyde d'indium et d'étain
Py4CEH :	tétra-(2-éthylhexyl) pyrène-1,3,6,8-tétracarboxylate
Pe4CEH :	tétra-(2-éthylhexyl) pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate
Pe4C8CEH :	3,9(10)-dioctyl 4,10(9)-di-(2-éthylhexyl) pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate
T3CEH :	tri-(2-éthylhexyl) triphénylène-2,6,10-tricarboxylate
T4CEH :	tétra-(2-éthylhexyl) triphénylène-2,3,6,10-tétracarboxylate
ZnPc :	phthalocyanine de Zinc
Bp2I2CEH :	N,N'-di-(4-heptyl) 1,2-di-éthylhexyloxycarbonyl-benzo[ghi]pérylène-diimide 4 :5 ;10 :11-tétracarboxylique

## Symboles

---

T :	Température
e :	Charge d'un électron
t :	Temps
$\eta$ :	Viscosité
bp :	Point d'ébullition
da :	Interface donneur-accepteur
$\alpha$ :	Coefficient d'absorption
HUMO :	Orbitale moléculaire occupée la plus élevée
LUMO :	Orbitale moléculaire occupée la plus basse
matériau type n :	Matériau conducteur d'électrons
matériau type p :	Matériau conducteur de trous
$L_D$ :	Longueur de diffusion des excitons
$\mu$ :	Mobilité des charges
$N_A$ :	Nombre d'Avogadro
Z :	Numéro atomique
M :	Masse molaire atomique
q :	Vecteur de diffusion
n :	Indice de réfraction
$\lambda$ :	Longueur d'onde
$e_{stacking}$ :	Distance inter-disques
$\rho$ :	Densité électronique
wt (%) :	Pourcentage massique
D :	Coefficient de diffusion
$R_H$ :	Rayon hydrodynamique
$\gamma$ :	Tension de surface

## Général

---

ESRF :	European Synchrotron Radiation Facility
SAXS :	Small Angle X-ray Scattering
WAXS :	Wide Angle X-ray Scattering

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Cellules solaires et matériaux organiques</b>	<b>5</b>
1.1	Les cellules photovoltaïques et les semi-conducteurs organiques . . . . .	5
1.1.1	L'énergie solaire, l'effet photovoltaïque et les cellules solaires à base de silicium . . . . .	5
1.1.1.1	Historique et motivation . . . . .	5
1.1.1.2	Description des cellules solaires à base silicium . . . . .	6
1.1.1.3	Performances et limites . . . . .	7
1.1.2	Les cellules solaires à base de semi-conducteurs organiques . . . . .	8
1.1.2.1	Structure et principe . . . . .	8
1.1.2.2	Des matériaux adaptés . . . . .	10
1.1.2.3	Avantages et inconvénients . . . . .	10
1.1.3	Propriétés physiques de semi-conducteurs organiques pour cellules photovoltaïques . . . . .	15
1.1.3.1	Absorption . . . . .	15
1.1.3.2	Longueur de diffusion des excitons . . . . .	15
1.1.3.3	Mobilité des charges . . . . .	16
1.1.3.4	Interface électronique entre les matériaux donneur-accepteur	16
1.2	Les cristaux liquides . . . . .	17
1.2.1	Liquides, cristaux et états intermédiaires . . . . .	17
1.2.2	Les mésophases nématiques et smectiques . . . . .	17
1.2.2.1	La phase nématique . . . . .	17
1.2.2.2	Les phases smectiques . . . . .	18
1.2.3	Les mésophases colonnaires, lyotropes et chromoniques . . . . .	19

1.2.3.1	Les mésophases colonnaires . . . . .	19
1.2.3.2	Les lyotropes . . . . .	21
1.2.3.3	Les chromoniques . . . . .	21
1.2.3.4	Agrégats en solvant organique apolaire . . . . .	22
1.3	Les cristaux liquides comme semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques	25
1.3.1	Mobilité de charges dans les liquides colonnaires . . . . .	25
1.3.2	Croissance contrôlée et auto-réparation par recuit dans les cristaux liquides . . . . .	27
1.3.3	Absorption et propriétés de donneur ou accepteur . . . . .	29
1.3.4	La fabrication d'une cellule à matériaux colonnaires . . . . .	30
1.4	Conclusion . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Etudes préliminaires des films minces par spin coating</b>	<b>33</b>
2.1	Le choix du matériau . . . . .	33
2.2	Elaboration d'un dépôt . . . . .	35
2.2.1	L'épaisseur des films . . . . .	36
2.2.1.1	La réflectivité des rayons X . . . . .	36
2.2.1.2	Le profilomètre mécanique . . . . .	37
2.2.1.3	Les couleurs de Newton . . . . .	37
2.2.2	Correspondance entre la concentration et l'épaisseur . . . . .	37
2.3	Les films recuits . . . . .	38
2.3.1	Biréfringence . . . . .	38
2.3.2	Observations expérimentales . . . . .	39
2.4	Les films non recuits . . . . .	40
2.5	Longueur de diffusion des excitons . . . . .	43
2.5.1	Les objectifs . . . . .	43
2.5.2	Choix du matériau . . . . .	44
2.5.3	Principe de la mesure . . . . .	44
2.5.4	Résultats obtenus . . . . .	46
2.6	Conclusion . . . . .	48



<b>3</b>	<b>Etude des cristaux liquides colonnaires en solution</b>	<b>51</b>
3.1	Le système étudié . . . . .	51
3.1.1	Le choix du cristal liquide . . . . .	51
3.1.2	Le choix des solvants organiques . . . . .	53
3.2	Techniques utilisées . . . . .	54
3.2.1	La diffusion de la lumière . . . . .	55
3.2.1.1	Expression de la fonction d'autocorrélation du champ électrique	58
3.2.1.2	Contraste . . . . .	60
3.2.1.3	Montage expérimental . . . . .	60
3.2.1.4	Préparation des échantillons . . . . .	61
3.2.2	La diffraction des rayons X . . . . .	62
3.2.2.1	Contraste . . . . .	62
3.2.2.2	Montage expérimental . . . . .	63
3.2.2.3	Préparation des échantillons . . . . .	64
3.3	Cristal liquide colonnaire en bon solvant . . . . .	65
3.3.1	Solutions macroscopiques observées optiquement . . . . .	65
3.3.2	Diffusion dynamique de la lumière . . . . .	65
3.3.2.1	Etude du premier mode . . . . .	65
3.3.2.2	Etude du second mode . . . . .	67
3.3.2.3	Poids relatif du mode lent . . . . .	67
3.3.2.4	Influence des ultrasons . . . . .	71
3.3.2.4.1	Effet sur le second temps . . . . .	71
3.3.2.4.2	Effet sur le poids relatif du mode lent . . . . .	75
3.3.3	Diffusion statique de la lumière . . . . .	77
3.3.4	SAXS : ordre inter-colonnes . . . . .	79
3.3.5	WAXS : ordre liquide intra-colonne . . . . .	81
3.3.6	Cryofracture . . . . .	84
3.3.6.1	Pourquoi utiliser la cryofracture ? . . . . .	84
3.3.6.2	Méthode expérimentale . . . . .	84
3.3.6.3	Résultats expérimentaux . . . . .	86
3.4	Interprétation de l'agrégation en "bon solvant" . . . . .	87

3.4.1	Colonnes de petites tailles . . . . .	89
3.4.2	Relaxation intra-colonnaire . . . . .	92
3.4.3	Des résultats paradoxaux ! . . . . .	96
3.5	Cristal liquide colonnaire en mauvais solvant . . . . .	96
3.5.1	Solutions macroscopiques observées optiquement . . . . .	96
3.5.2	Diffusion dynamique de la lumière . . . . .	97
3.5.3	Diffusion statique de la lumière . . . . .	97
3.5.4	WAXS : ordre intra-colonne . . . . .	99
3.6	Interprétation de l'agrégation en "mauvais solvant" . . . . .	100
3.7	Conclusion . . . . .	100
<b>4</b>	<b>Etude de films minces de cristaux liquides colonnaires en diffraction des rayons X en incidence rasante</b>	<b>103</b>
4.1	La diffraction des rayons X en incidence rasante . . . . .	103
4.1.1	Le choix de cette technique . . . . .	103
4.1.2	Principe . . . . .	103
4.1.3	Réflexion totale et longueur de pénétration . . . . .	104
4.1.4	Application à notre système . . . . .	106
4.2	Montage expérimental . . . . .	107
4.2.1	Description du montage expérimental . . . . .	107
4.2.2	SAXS et WAXS . . . . .	108
4.2.3	Empreinte du faisceau . . . . .	109
4.2.4	Correction des images . . . . .	110
4.2.5	Réflexion du substrat . . . . .	114
4.2.6	Effet d'ombre . . . . .	117
4.2.7	Tiges de troncatures . . . . .	118
4.3	Échantillons étudiés et techniques de dépôts . . . . .	122
4.4	Configuration SAXS . . . . .	123
4.4.1	Résultats attendus . . . . .	123
4.4.2	Résultats expérimentaux . . . . .	127
4.4.2.1	Films minces recuits . . . . .	127

4.4.2.1.1	Ancrage homéotrope . . . . .	127
4.4.2.1.2	Ancrage planaire . . . . .	127
4.4.2.2	Films minces non recuits . . . . .	129
4.4.2.2.1	Par spin coating . . . . .	129
4.4.2.2.2	Par évaporation . . . . .	136
4.5	Configuration WAXS . . . . .	136
4.6	Conclusion . . . . .	141

---

# Introduction

Depuis la révolution industrielle du 18ème siècle, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé de croître. En partie poussée par la croissance asiatique, elle devrait augmenter de 57 % d'ici 2020 [1]; la consommation chinoise a bondi de 17% en un an et devrait doubler dans les quinze années à venir. La demande indienne va croître de 30% au cours des cinq prochaines années [2]. Par ailleurs, les ressources énergétiques proviennent principalement des énergies fossiles non renouvelables comme en témoigne la consommation d'énergie des États-Unis en 2003 : pétrole 40 %, gaz naturel 23 %, charbon 23 % [3]. En même temps que la demande mondiale en énergie ne cesse de croître, les sources d'énergie fossiles s'épuisent. En effet, selon certains experts, le pic de production du pétrole, qui correspond au moment où la moitié de l'or noir existant a été consommé, sera atteint dès 2010 [2, 4]. L'épuisement des réserves de gaz naturel est estimé autour de 2060 [2, 4, 5].

De plus, sur le plan environnemental, l'utilisation de ces combustibles a déjà des conséquences sur le réchauffement climatique : 0.6°C à ce jour [4]. D'ici un siècle, même si l'émission de gaz à effets de serre tels que le  $CO_2$  est considérablement réduit, le réchauffement de la planète sera de 3°C; sinon, l'augmentation devrait être proche de 6°C.

Pour toutes ces raisons, il est nécessaire d'utiliser et de développer d'autres sources d'énergies qui soient abondantes et non polluantes. Les énergies dites "renouvelables" comme les énergies éolienne, solaire ou la biomasse répondent à cette demande. Mais pour plusieurs raisons, la plus importante étant peut être le coût de production élevé, ces énergies ne sont pas compétitives avec les énergies fossiles ou nucléaire. Par conséquent, les énergies renouvelables sont pour l'heure actuelle faiblement utilisées, mais il paraît évident que la proportion qu'elles prendront va croître durant les années à venir.

---

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'énergie solaire. Cette énergie est captée via des dispositifs photovoltaïques qui convertissent l'énergie solaire en électricité. Si le marché des cellules solaires est principalement dominé par des dispositifs inorganiques, tels que le silicium, il existe néanmoins des cellules solaires à base de molécules organiques. L'objet de cette thèse est de porter notre attention sur ce dernier type de dispositif. Cette étude a été réalisée au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) sous la direction de Harald Bock dans le groupe "cristaux liquides fonctionnels". Cette équipe entreprend depuis 1998 de réaliser des dispositifs électroluminescents et photovoltaïques en utilisant des matériaux organiques à base de cristaux liquides colonnaires. Le CRPP possède depuis longtemps des compétences dans le domaine des cristaux liquides colonnaires ; la découverte en 1977 par Nguyen H.T. des mésophases colonnaires dans les hexaéthers de triphénylène [6] a notamment permis à d'autres de découvrir [7] dans les années 1990 des propriétés électroniques de cette classe de matériau.

La synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont réalisées au laboratoire. En revanche, la fabrication et la caractérisation des diodes électroluminescentes et des cellules solaires organiques sont assurées en collaboration avec le Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse (LGET). Les travaux de recherches décrits dans cette thèse s'inscrivent dans la continuité d'études précédemment entreprises dans ce laboratoire. Ainsi, M. Oukachmih a soutenu en 2003 une première thèse traitant des cellules photovoltaïques obtenues à partir de cristaux liquides colonnaires [8]. Un an après, S. Archambeau a tenté dans sa thèse d'améliorer la mise en forme des films minces en organisant les molécules discotiques sous forme de colonnes et en portant un intérêt plus particulier au démouillage de ces films minces [9].

Tout en s'appuyant sur ces différents résultats, l'objectif de cette thèse est de continuer à optimiser les paramètres d'un dispositif photovoltaïque organique et notamment de trouver une méthode pour organiser un film mince sans devoir appliquer un traitement thermique. Pour cela, dans un premier temps nous avons abordé l'éventuelle organisation des cristaux liquides en solution, puis, une attention particulière a été portée sur la structure des films minces.

Cette thèse est constituée de quatre chapitres.

---

Dans le premier chapitre, nous introduisons différentes notions nécessaires à la compréhension de cette thèse, nous décrivons le fonctionnement d'une cellule solaire organique et nous montrons l'intérêt d'utiliser les cristaux liquides colonnaires comme matériaux organiques.

Dans le second chapitre, nous traitons de l'orientation de la couche organique par recuit, ce qui nous permet d'exposer les difficultés liées à la mise en forme des films minces de cristaux liquides colonnaires.

Dans le troisième chapitre, nous étudions l'agrégation des cristaux liquides colonnaires en solution, qui est une autre méthode envisagée pour orienter le film mince tout en évitant le recuit.

Dans le dernier chapitre, nous étudions le transfert de cette agrégation sur un film mince. Pour sonder la structure des films minces, nous utilisons la diffraction des rayons X en incidence rasante, car cette technique est bien appropriée à la caractérisation verticale de la structure des films.





# Chapitre 1

## Cellules solaires et matériaux organiques

### 1.1 Les cellules photovoltaïques et les semi-conducteurs organiques

#### 1.1.1 L'énergie solaire, l'effet photovoltaïque et les cellules solaires à base de silicium

##### 1.1.1.1 Historique et motivation

Les ressources mondiales en énergie, qu'elles soient d'origine fossile ou thermonucléaire (uranium, plutonium...), s'épuisent inéluctablement. Ainsi, la science s'est tout naturellement intéressée aux ressources dites "renouvelables" et notamment vers la plus ancienne, le soleil. Celui-ci déverse chaque jour l'équivalent de 100 000 milliards de TEP (tonnes équivalent pétrole). Cette valeur est à comparer aux environ 10 milliards de TEP que représente la consommation annuelle mondiale en énergie primaire [10]. L'énergie solaire photovoltaïque semble donc être une voie prometteuse de source d'énergie durable et non polluante.

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, fut découverte par Becquerel en 1839, mais il faudra attendre près d'un siècle pour que ce phénomène physique soit approfondi et exploité. En 1954, trois américains, Chapin, Pearson et Prince, mettent au

point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. Les recherches d'après-guerre ont permis d'améliorer les performances et la taille de ces cellules. Cependant, il faudra attendre la crise énergétique des années 1970 pour que les gouvernements et les industriels investissent et que les applications terrestres de la technologie photovoltaïque voient le jour.

### 1.1.1.2 Description des cellules solaires à base silicium

La cellule photovoltaïque est composée d'un ou plusieurs matériaux semi-conducteurs qui absorbent l'énergie lumineuse et la transforment directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs.

Un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux. Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) devienne libre dans un semi-conducteur et participe à la conduction du courant, il faut lui fournir une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction). Cette énergie est appelée bande interdite  $E_g$  (band gap). Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur et va de 1,0 à 1,8 eV pour les applications photovoltaïques. Elle est de 1,1 eV pour le silicium cristallin, et 1,7 eV pour le silicium amorphe.

Le spectre du rayonnement solaire est la distribution des photons en fonction de leur énergie. Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie du band gap vont libérer un électron négatif, laissant un "trou" positif derrière lui. Pour séparer cette paire de charges électriques de signes opposés (positive et négative) et recueillir un courant électrique, il faut introduire un champ électrique,  $E$ , de part et d'autre de la cellule.

La méthode utilisée pour créer ce champ est celle du "dopage" par des impuretés. Deux types de dopage sont possibles :

- Le dopage de type n (négatif) consiste à introduire dans la structure cristalline semi-conductrice des atomes étrangers qui ont la propriété de donner chacun un électron excédentaire (charge négative), libre de se mouvoir dans le cristal. Dans un matériau de type n, on augmente fortement la concentration en électrons libres.

- Le dopage de type p (positif) utilise des atomes dont l’insertion dans le réseau cristallin donnera un trou excédentaire.

Lorsque l’on effectue deux dopages différents (type n et type p) de part et d’autre de la cellule, il en résulte, après recombinaison des charges libres (électrons et trous), un champ électrique constant créé par la présence d’ions fixes positifs et négatifs. Les charges électriques générées par l’absorption du rayonnement pourront contribuer au courant de la cellule photovoltaïque.

### 1.1.1.3 Performances et limites

A l’heure actuelle, dans le marché mondial de la technologie photovoltaïque, 94% de la production est réalisée à partir de dispositifs inorganiques [11]. Ces cellules solaires, constituées principalement de silicium, sont commercialisées avec un rendement qui varie entre 8% et 16% [12]. Toutefois, l’utilisation de semi-conducteurs inorganiques présente quelques inconvénients. Tout d’abord, le coefficient d’absorption du silicium est faible dans le domaine du visible, les cellules photovoltaïques doivent avoir une épaisseur de plusieurs centaines de microns afin d’absorber le maximum de photons. Ensuite, il faut aussi que le silicium soit très pur afin que les charges créées aient une longueur de diffusion suffisante pour atteindre la jonction. Enfin, la réalisation de ces cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs inorganiques exige un nombre important d’étapes comme l’élaboration du matériau, son dopage chimique, la métallisation, la connectique et l’encapsulation. Tout cela accroît le coût de production de l’énergie solaire photovoltaïque.

En 2001, un rapport remis à l’office parlementaire d’évaluation des choix scientifiques et technologiques rend compte des coûts de production de l’électricité pour différentes voies. Par exemple, le tableau 1.1 montre que la production d’électricité par le solaire photovoltaïque à un coût de production dix fois supérieur à l’électricité nucléaire. Il existe donc un déséquilibre entre le coût de production du solaire photovoltaïque et les autres voies de production de l’électricité. Par conséquent, son prix freine le développement de l’énergie photovoltaïque ce qui explique qu’elle soit si peu utilisée. A titre d’exemple, seulement 6% de la production d’électricité des États-Unis proviennent des énergies renouvelables [3]. Et dans ces énergies

	coût d'investissement (euros/W)	coût de production (euros/KWh)	délai de mise en oeuvre (années)	durée annuelle de fonctionnement
turbines à gaz	0.46	-	1	-
turbines à fuel	-	0.04	3-4	1000-8000
nucléaire	1.52	0.03	10	4000-8000
éolien	0.61-0.84	0.045-0.075	< 1	2000-2500
solaire photovoltaïque	4.57-9.15	0.30-1.53	< 1	1000

TAB. 1.1 – Paramètres clés des différentes filières de production de l'électricité [13]

renouvelables, la biomasse et l'énergie hydraulique occupent respectivement 47 % et 45 % ; l'énergie solaire représente seulement 1 %.

L'énergie grise représente l'investissement en énergie nécessaire à la réalisation d'une cellule solaire. Nous pouvons nous demander, au travers de cette énergie grise, si les dispositifs à base de matériaux inorganiques s'incrivent bien dans une politique de développement durable. En effet, il faut compter entre 3 et 4 ans pour qu'un dispositif amortisse cet investissement, ce qui n'est pas négligeable eu égard à une durée de vie annoncée de 30 ans.

## 1.1.2 Les cellules solaires à base de semi-conducteurs organiques

### 1.1.2.1 Structure et principe

La structure de base des cellules solaires organiques est une hétérojonction entre un matériau *donneur* et un matériau *accepteur* ; on parle alors d'une hétérojonction *da*. Ces hétérojonctions peuvent se diviser en deux groupes : les hétérojonctions bi-couches qui ont une structure similaire à celle des cellules photovoltaïques inorganiques et les hétérojonctions en volume, spécifiques aux matériaux organiques.

La production d'énergie électrique à partir de la lumière solaire incidente est le résultat d'une succession de processus que l'on peut résumer par l'organigramme présenté sur la figure 1.1. Dans un premier temps, les photons incidents sont absorbés, ce qui génère des excitons.

Les excitons sont composés d'un électron et d'un trou liés par attraction électrostatique. Ils diffusent dans la structure avant de se dissocier à l'interface *da* ou de se recombiner. On appelle longueur de diffusion des excitons, la distance que parcourent en moyenne les excitons avant de se recombiner. Dans la cellule de type *da*, la présence d'un matériau riche en trous et d'un autre riche en électrons induit un champ électrique dans la structure. Une fois séparés, les charges électriques, électrons et trous, diffusent vers leurs électrodes respectives. On recueille alors un courant électrique. La mobilité des charges est l'aptitude des électrons ou des trous à se déplacer dans un champ électrostatique donné. Elle s'exprime en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ .

Les excitons qui se créent dans la cellule migrent vers l'interface, où ils vont s'y dissocier. Une fois que la paire électron-trou s'est dissociée, les charges doivent migrer jusqu'aux électrodes.

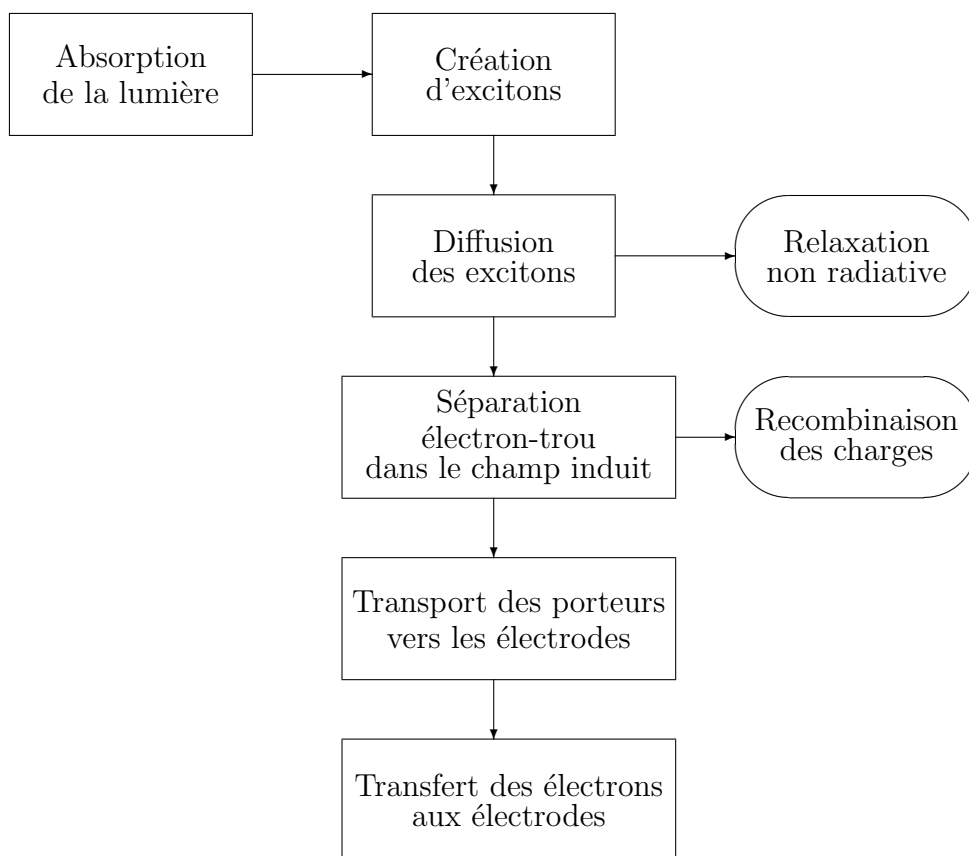


FIG. 1.1 – Principe d'une cellule solaire organique [14]

### 1.1.2.2 Des matériaux adaptés

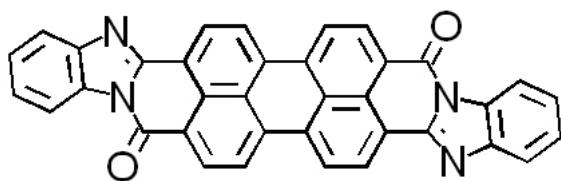
Le tableau 1.2 donne un aperçu de quelques composés utilisés comme semi-conducteurs organiques. Ces matériaux possèdent des dispositions pour la conduction, que ce soit les excitons ou les charges. La longueur de diffusion des excitons et la mobilité des charges pour des semi-conducteurs organiques sont représentées dans le tableau 1.3. La longueur de diffusion des excitons varie d'un composé à l'autre, mais typiquement elle est inférieure à 100 nm. Par ailleurs, nous remarquons que pour le dérivé du pérylène la mobilité des électrons est supérieure à celle des trous. En fait, le déplacement des trous correspond au déplacement des électrons de valence qui conservent un degré de liaison avec les atomes et sont donc moins "mobiles" que les électrons libres.

La pureté des matériaux est un paramètre crucial qui influence la diffusion des excitons ou la mobilité des charges. Par exemple, le fullerène possède une longueur de diffusion proche de 14 nm [16]. Cependant, une fois purifiée par sublimation, la longueur de diffusion des excitons peut augmenter jusqu'à 40 nm [17]. Nous pouvons faire la même remarque pour la mobilité des charges dans le pentacène. Sans purification, celle-ci est mesurée à  $\mu = 35 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ . Après purification, par sublimation la mobilité augmente jusqu'à  $\mu = 58 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  [18].

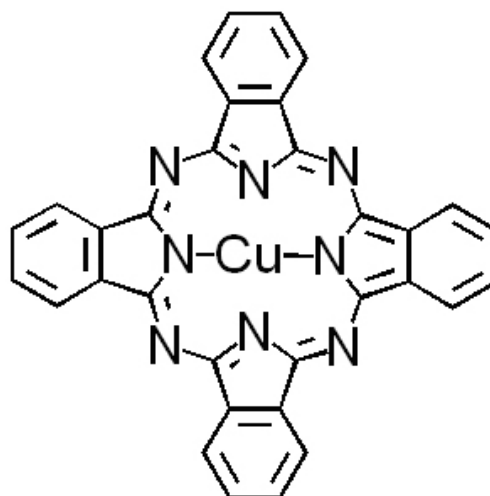
L'efficacité d'une cellule solaire peut être évaluée par le rendement de conversion en puissance. Ce rendement correspond au rapport de la puissance électrique délivrée par la cellule sur la puissance lumineuse incidente. Cela nous permettra non seulement de comparer entre elles les cellules à base de semi-conducteurs organiques, mais aussi de mettre en évidence l'efficacité des dispositifs inorganiques.

### 1.1.2.3 Avantages et inconvénients

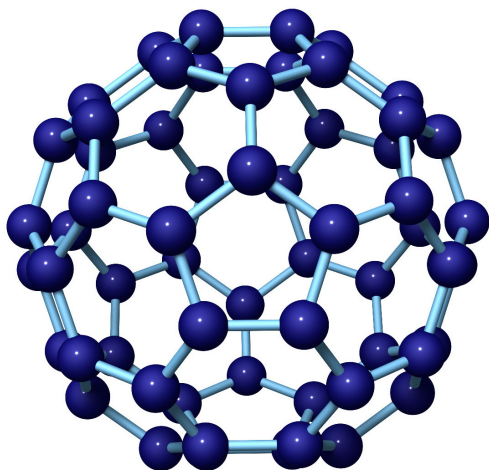
L'utilisation des matériaux organiques peut être vue comme une autre voie de développement et de promotion des cellules photovoltaïques. Dans le rapport remis à l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, on peut lire [13] : "Les matériaux organiques photovoltaïques représentent un objectif de percée technologique à dix ans avec une diminution des coûts telle que l'on parvienne à un niveau de 1 euro / Watt crête en 2010". L'organique, moins onéreux, apparaît en effet comme une voie d'avenir complémentaire, séduisante sous plusieurs aspects. Premièrement, les matériaux organiques garantissent



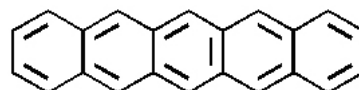
dérivé du pérylène



phtalocyanine de cuivre (CuPc)



fullerène :  $C_{60}$



pentacène

TAB. 1.2 – Quelques composés utilisés dans les cellules solaires organiques. C'est avec le CuPc et ce dérivé du pérylène que Tang a obtenu la première cellule photovoltaïque ayant environ 1% de rendement [15].

<b>Longueur de diffusion des excitons</b>		
Matériaux	Longueur de diffusion (nm)	Réf.
PTCDA	$88 \pm 6$	[19]
ZnPc	$30 \pm 10$	[20]
$C_{60}$	14	[16]
	$40 \pm 5$	[17]
PPV	$12 \pm 3$	[21]
<b>Mobilité des charges</b>		
Matériaux	Mobilité ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	Réf.
PTCPE	$\mu_n = 2,6.10^{-5}$	[22]
	$\mu_p = 1,4.10^{-5}$	[23]
$C_{60}$	$\mu_n = 10^{-1}$	[24]
pentacène	$\mu = 35$	[18]

TAB. 1.3 – *Longueur de diffusion des excitons et mobilité des charges dans différents semi-conducteurs organiques.  $\mu_n$  est la mobilité des électrons et  $\mu_p$  celle des trous. Les noms systématiques des matériaux sont donnés dans l'abréviation.*



une technologie propre dans un contexte de développement durable. Deuxièmement, comme ils sont facile à manipuler, les choisir comme matériaux de base permettrait aux industriels d'avoir accès à une technique peu coûteuse et de réduire le nombre d'étapes dans la fabrication de la cellule. Troisièmement, ces matériaux organiques offrent la possibilité de réaliser des cellules solaires semi-transparentes et souples. De ce fait, on peut envisager des dispositifs à double fonction (incorporés dans les vitres, tuiles...) donnant accès à des marchés inaccessibles aux technologies classiques.

Les matériaux organiques utilisés peuvent être ou bien des polymères, ou bien des petites molécules comme le fullerène, le phtalocyanine, les dérivés de pérylène . . .

Malheureusement, pendant de nombreuses années les cellules solaires à base de matériaux organiques ont eu des rendements très faibles :  $10^{-5}$  % en 1970 [25], puis 0.7 % en 1978 [26]. Ce n'est qu'en 1986 que Tang fut le premier à réaliser un dispositif ayant un rendement proche de 1 % [15], en introduisant la cellule bicouche à jonction *da*. En 1998, le rendement des meilleures cellules était de 1.9 % [27]. Actuellement, pour les polymères, les meilleurs rendements de puissance sont compris entre 2.5 % et 3.1 % [28]. Pour les petites molécules, le meilleur dispositif a été élaboré à partir d'une cellule composée de fullerène et de phtalocyanine, pour un rendement de puissance de 3.6 % [29].

De plus, les cellules solaires réalisées à base de matériaux organiques sont nettement moins efficaces que celles composées de semi-conducteurs inorganiques ; comme en témoigne la figure 1.2, les rendements sont très inférieurs à ceux obtenus avec les semi-conducteurs inorganiques. Par ailleurs, la durée de vie des cellules solaires organiques n'est souvent que de quelques minutes. Toutefois, il semblerait qu'un grand progrès ait été réalisé de ce côté puisqu'en 2004, Siemens a annoncé dans un communiqué de presse avoir réalisé un dispositif ayant un rendement de 5 % [30]. Au-delà de l'amélioration du rendement, la durée de vie du dispositif est le progrès le plus significatif puisque celui-ci est de plusieurs milliers d'heures d'exposition à la lumière solaire.

Enfin, en 2005, des chercheurs du Georgia Institute of Technology ont développé une cellule photovoltaïque utilisant le pentacène ayant un taux de conversion de 5 % [31]. La durée de vie de la cellule n'est pas précisée.

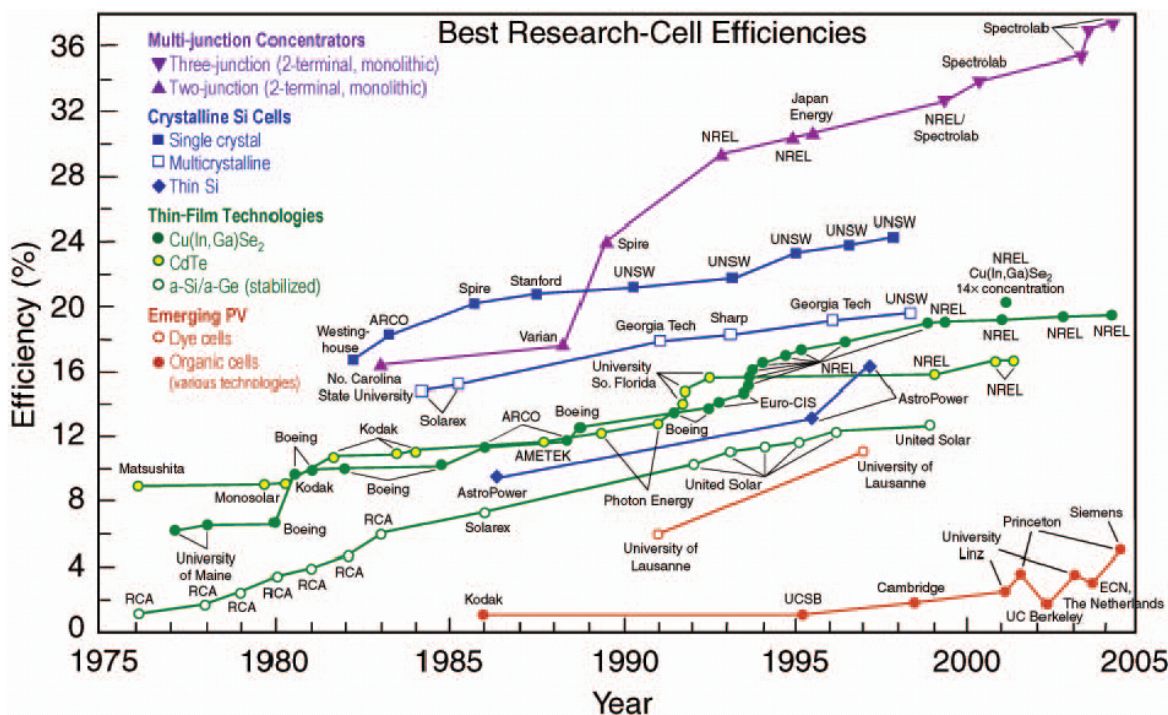


FIG. 1.2 – Schéma représentant l'efficacité des dispositifs photovoltaïques, sous illumination solaire simulée AM 1.5, pour différentes technologies [11]. Les cellules solaires à base de matériaux organiques sont représentées par le symbole ●.

### 1.1.3 Propriétés physiques de semi-conducteurs organiques pour cellules photovoltaïques

#### 1.1.3.1 Absorption

Lorsque le flux solaire pénètre dans un semi-conducteur, il peut interagir avec le réseau si son énergie est supérieure ou égale à la largeur de la bande de valence. Le flux lumineux  $\varphi$  varie exponentiellement avec la profondeur de pénétration  $d$  selon :

$$\varphi(\lambda, d) = \varphi_0 \exp(-\alpha d) \quad (1.1)$$

où le coefficient d'absorption  $\alpha$  est une fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Pour les semi-conducteurs organiques, le coefficient d'absorption peut être élevé :  $\alpha = 40.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  pour le phtalocyanine de cuivre en couche mince [32].

Par ailleurs, l'éclairement maximal du spectre solaire se situe entre 450 et 700 *nm*. Pour optimiser au mieux une cellule photovoltaïque il est nécessaire que chaque matériau absorbe de manière complémentaire le spectre d'émission du soleil.

De plus, contrairement aux cellules solaires réalisées à partir de semi-conducteurs inorganiques qui sont "noires", les matériaux organiques offrent la possibilité d'élaborer des dispositifs de différentes couleurs voire semi-transparents et transparents dans le visible.

#### 1.1.3.2 Longueur de diffusion des excitons

La migration de l'énergie s'effectue par la diffusion des excitons vers l'interface entre les deux matériaux organiques. Si les excitons sont générés à une distance inférieure à  $L_D$  appelée longueur de diffusion des excitons, ils peuvent en moyenne diffuser jusqu'à l'interface. Sinon, les charges qui les constituent finissent par se recombiner. Pour éviter un taux élevé de recombinaisons des charges générées, les couches composant une cellule solaire organique doivent avoir une épaisseur inférieure à la longueur de diffusion des excitons.

### 1.1.3.3 Mobilité des charges

Les porteurs de charges créés rejoignent les électrodes et le circuit externe à la cellule. Le transport de charge vers les électrodes est contrôlé par les mobilités de porteurs de charges dans la couche organique.

Il peut y avoir, dans le cas où les charges migrent trop lentement, de la répulsion électrostatique. Un contre champ se crée alors, ce qui nuit à la dissociation des excitons. Il est donc important d'utiliser des matériaux ayant des valeurs de mobilité élevées.

### 1.1.3.4 Interface électronique entre les matériaux donneur-accepteur

La différence entre l'orbitale la plus haute occupée, appelée HOMO "Highest Occupied Molecular Orbital", et la suivante inoccupée, appelée LUMO "Lowest Unoccupied Molecular Orbital" correspond à la bande d'énergie interdite. Pour que les excitons se dissocient de manière efficace à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur, il faut que les matériaux utilisés aient un caractère marqué  $n$  et  $p$  (figure 1.3).

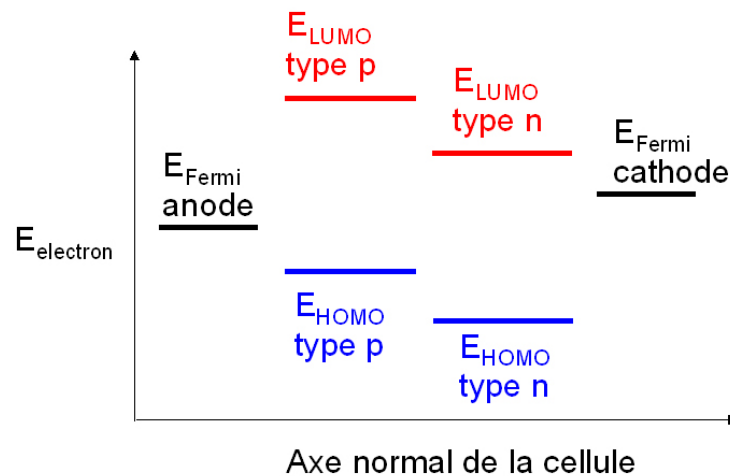


FIG. 1.3 – Schéma de bande d'énergie simplifié d'une hétérojonction donneur-accepteur.

## 1.2 Les cristaux liquides

### 1.2.1 Liquides, cristaux et états intermédiaires

C'est en 1888 que le botaniste Friedrich Reinitzer décrit au physicien Allemand Otto Lehmann ses observations sur le comportement du cholesteryl benzoate en fonction de la température. Il explique qu'il a observé deux transitions de phase du premier ordre : l'une à  $95^{\circ}\text{C}$  où le solide cristallin devient laiteux ; l'autre à  $129^{\circ}\text{C}$  où le liquide se clarifie et devient isotrope et transparent. Lehmann remarquant que le liquide laiteux est biréfringent, introduit alors le terme de *cristal liquide*. La phase cristalline liquide ou mésophase (du grec *méso* = *milieu* et *morphe* = *forme*) est un état de la matière intermédiaire entre le solide et le liquide. Ainsi, les cristaux liquides ont un ordre de position ou d'orientation à longue portée tout en ayant un désordre de type liquide qui subsiste dans au moins une direction spatiale.

On distingue deux types de cristaux liquides : les mésophases thermotropes et celles dites lyotropes.

Pour les mésophases thermotropes, les transitions de phase se produisent en fonction de la température. L'architecture de ces molécules obéit principalement à deux caractéristiques : elles ont le plus souvent une forme très anisotrope et doivent avoir une partie rigide et une partie flexible.

Les mésophases lyotropes sont le plus souvent dues à des propriétés d'auto-organisation des molécules amphiphiles lorsque ces dernières sont présentes en solution. La taille et la forme de ces agrégats dépendent des paramètres physico-chimiques du système : température, concentration des constituants, salinité. . .

### 1.2.2 Les mésophases nématiques et smectiques

#### 1.2.2.1 La phase nématique

La phase nématique est la phase la moins ordonnée des phases liquides cristallines. Les molécules ne présentent pas d'ordre de position à longue portée mais uniquement un ordre orientationnel. Selon que l'axe de rotation correspond à l'axe long ou court de la molécule, on distingue les cristaux liquides nématiques, calamitiques ou discotiques. L'axe de rotation

des molécules pointe en moyenne dans la même direction repérée par le vecteur directeur  $\vec{n}$  (figure 1.4). La phase nématique est fluide, car il n'y a pas de corrélation à longue portée des centres de masses des molécules.

Dans la vie courante, la phase nématique en hélice (“twisted nematic” T.N) est largement utilisée comme afficheurs dans les montres, les calculatrices, les écrans d’ordinateurs... Dans cette configuration, les molécules sont ancrées avec une faible inclinaison sur chaque face de la cellule à cristaux liquides, dans des directions qui sont perpendiculaires l’une à l’autre. L’angle du directeur par rapport à la surface, et avec lui la transmission optique du dispositif, sont modulables avec un champ électrique.

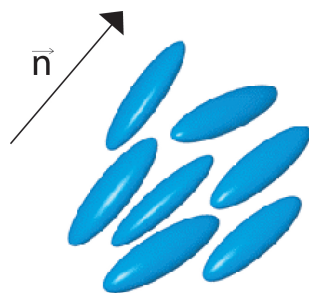


FIG. 1.4 – Phase nématique

### 1.2.2.2 Les phases smectiques

Les phases smectiques possèdent un ordre orientationnel, mais également un ordre de position de type solide dans une direction spatiale (figure 1.5). L’existence d’un ordre de position conduit à une structure en couche. Par conséquent, les phases smectiques sont en général beaucoup plus visqueuses que les phases nématiques.

Il existe une multitude de phases smectiques répertoriées dans la littérature, mais nous limiterons ici à la description des phases smectiques A et C qui sont les plus simples.

Dans la phase smectique A, les molécules sont en moyenne perpendiculaires au plan des couches. Il n’existe pas d’ordre de position à longue portée à l’intérieur des couches. Le milieu est alors uniaxe. Dans la phase smectique C, les molécules sont inclinées d’un angle  $\Psi$  par rapport à la normale des couches. Le milieu est alors optiquement biaxe et la période des couches est proche de  $a \cdot \cos \Psi$ , où  $a$  est la longueur moléculaire. C’est à partir de cette phase

que la ferroélectricité dans les cristaux liquides chiraux fut prévue puis démontrée en 1975 par Meyer [33].



FIG. 1.5 – *Phase smectique A*

### 1.2.3 Les mésophases colonnaires, lyotropes et chromoniques

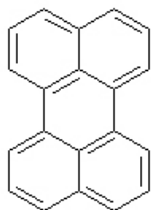
#### 1.2.3.1 Les mésophases colonnaires

Dans les phases colonnaires, les molécules sont le plus souvent composées d'un cœur aromatique rigide relié par des fonctions dipolaires à des chaînes flexibles. Ce sont des molécules souples, ce qui leur assure une bonne solubilité. Le recouvrement des orbitales  $\pi$  entre les cœurs ainsi que les fonctions dipolaires favorisent l'attraction entre les disques. Les molécules discotiques s'empilent pour former des colonnes suivant un réseau bidimensionnel qui dans la plupart des cas est hexagonal (figure 1.6). L'ordre liquide est présent au sein des colonnes puisque les molécules sont irrégulièrement espacées, typiquement autour de  $3.5 \text{ \AA}$  [34, 35]. Cette faible distance assure un bon contact entre les cœurs aromatiques, ce qui donne lieu à une bonne mobilité de charges et d'excitons. Ainsi, les phases colonnaires peuvent être utilisées dans des dispositifs optoélectroniques, entre autres dans des cellules solaires.

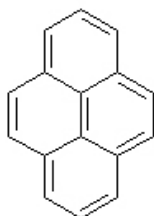
Dans le tableau 1.4, nous avons regroupé quelques uns des cœurs aromatiques utilisés dans les cristaux liquides colonnaires.



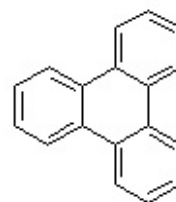
FIG. 1.6 – Phase colonnaire organisée dans un réseau hexagonal



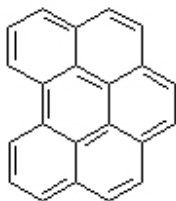
Pérylène



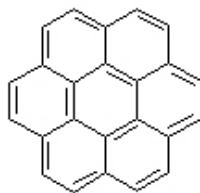
Pyrène



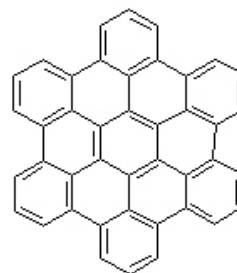
Triphénylène



Benzopérylène



Coronène



Hexabenzocoronène

TAB. 1.4 – Différents cœurs aromatiques utilisés dans les cristaux liquides colonnaires



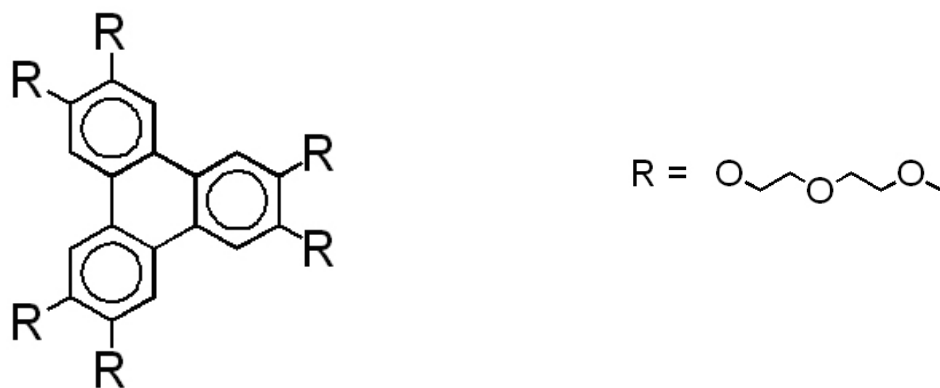


FIG. 1.7 – *2,3,6,7,10,11-hexa-(1,4,7-trioxaoctyl)-triphenylene*. Ce matériau forme une phase lyotrope.

### 1.2.3.2 Les lyotropes

Le système lyotrope le plus connu est celui obtenu en dissolvant des molécules de savon dans de l'eau. Les molécules de savon sont amphiphiles; elles sont constituées d'une tête polaire hydrophile et d'une longue chaîne hydrophobe. En solution, ces molécules s'auto-organisent en créant des structures à l'échelle nanométriques. Ainsi pour une concentration en poids de 40 à 50 %, une phase biréfringente se forme [36]. Les rayons X mettent en évidence que les molécules forment des agrégats en forme de colonnes qui s'organisent suivant un réseau hexagonal. A partir de 60% un phase lamellaire  $L_\alpha$  apparaît.

Certains cristaux liquides discotiques présentent une phase lyotrope dans l'eau. Par exemple, le cristal liquide colonnaire à base de triphenylene (figure 1.7) présente une phase isotrope en dessous de  $wt = 25\%$ , nématique de  $wt = 25\%$  à  $42\%$  et enfin cholestérique après  $wt = 42\%$  [37]. La diffusion des rayons X révèle qu'en solution ce discotique s'agrège sous forme de colonnes dont la taille augmente avec la concentration et diminue avec la température. De plus, les phases isotropes et nématiques sont constituées de colonnes de petites tailles (6 à 8 molécules par colonne) où la distance inter-moléculaire est de  $3.5 \text{ \AA}$ . Cette valeur est identique à celle de nombreux mésogènes thermotropes [35, 38, 39].

### 1.2.3.3 Les chromoniques

Les chromoniques sont des mésogènes amphiphiles qui n'ont pas de propriétés de surfactant [40]. Ces molécules sont sous forme de disque ou de "plan" et sont plutôt aromatiques

qu'aliphatiques. Les cœurs aromatiques qui constituent des parties hydrophobes forcent les chromoniques à s'agréger de manière colonnaire [41], même en solution diluée. Au fur et à mesure que l'empilement croît, la fraction volumique de ces parties hydrophobes en contact avec la phase aqueuse chute. Mais contrairement aux systèmes amphiphiles classiques, il n'y a pas de concentration micellaire critique ni de minimisation de l'énergie de surface.

Il existe deux principales mésophases connues sous le nom de phases N et M. Prenons par exemple une solution aqueuse de cristaux liquides chromoniques de bis-(N,N-diethylaminoethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide dihydrochloride [42, 43]. A partir d'une concentration massique de 20%, une phase nématique N apparaît. Cette phase doit son nom à la texture de Schlieren observée en microscopie optique et qui est similaire à celle observée dans les thermotropes nématiques. A partir de 37% une phase hexagonale M se forme reconnaissable par sa texture "d'arête de hareng". Dans cette phase, les molécules sont arrangées sous un réseau hexagonal.

### 1.2.3.4 Agrégats en solvant organique apolaire

Il existe plusieurs familles de molécules formant des agrégats de type colonnaire en solvant organique. Par exemple, nous pouvons citer les oligo(p-phenylenevinylene) notés OPV (figure 1.8) [44, 45, 46], les pyridylamides trimésiques (figure 1.10) [47, 48, 49, 50], ou encore les composés ayant pour cœur aromatique un pérylène ou un triphenylene [38, 51, 52]. Dans des solvants apolaires tels que le dodécane, l'hexane ou le cyclohexane, chacune de ces catégories de molécules forment des arrangements supramoléculaires que nous allons décrire.

La diffusion des neutrons aux petits angles sur une solution diluée d'OPV dans le  $d_{-26}$  dodécane ( $wt < 0.7\%$ ), révèle l'existence d'objets cylindriques rigides ayant 150 nm de longueur et 6 nm de largeur [45]. L'existence de ces bâtonnets est confirmée par AFM; une solution OPV-heptane de concentration  $wt = 0.05\%$  déposée sur du graphite révèle la présence de nombreuses fibres ayant en moyenne 40 nm de longueur pour 5 nm de large. Ainsi, même à de très faibles concentrations, ces molécules forment des agrégats de type colonnaire.

La croissance des OPV se fait de manière hiérarchique [44]. Dans un premier temps ils forment des dimères grâce à la formation de liaisons hydrogènes. Ensuite, les interactions  $\pi - \pi$  du phenylenevinylene entraînent la formation de colonnes. Lorsque les OPV possèdent

des chaînes chirales, les colonnes formées sont hélicoïdales [46]. Par ailleurs, il est intéressant de noter que dans un solvant polaire comme le chloroforme, les OPV ne forment pas de colonnes mais seulement des dimères [53].

En solution, les molécules pyridylamides trimésiques présentent les mêmes propriétés que les OPV, à savoir :

- croissance hiérarchique au sein d’un solvant apolaire
- à faible concentration les agrégats sont de type colonnaire
- une taille d’agrégats comparable. Ainsi, la diffusion de neutrons aux petits angles sur les molécules pyridylamides trimésiques met en évidence des agrégats cylindriques [47, 54].

Pour des concentrations très faibles ( $wt = 0.6\%$ ), ces objets ont une longueur de 150 nm.

De nombreuses molécules pyridylamides trimésiques ont la particularité de posséder des chaînes chirales, ce qui mène à des propriétés intéressantes. Ainsi, le transfert de la chiralité des chaînes sur les molécules en solution engendre un arrangement supramoléculaire hélicoïdal [49, 53]. Par ailleurs, lorsque des molécules chirales et achirales sont mélangées en solution, des colonnes mixtes sont formées. Green a montré qu’une seule molécule chirale est capable d’entraîner 80 autres non chirales dans une colonne hélicoïdale [55]. Ce phénomène, appelé “l’effet sergent-soldat”, s’explique par un fort effet coopératif au niveau intra-colonnaire. Les liaisons hydrogènes des molécules chirales guident l’empilement des cœurs aromatiques achiraux jusqu’à obtenir une structure homochirale.

Intéressons-nous à présent aux solutions de cristaux liquides colonnaires. Olenik et *al* ont étudié, en diffusion dynamique de la lumière, un composé colonnaire à base de triphenylene (figure 1.9 a). Les auteurs ont montré que les agrégats sont de type colonnaire [51]. De plus, en considérant ces colonnes comme des objets rigides sans interactions, il est possible de déterminer leurs tailles caractéristiques. Ainsi, pour une concentration de  $wt = 0.04\%$ , la longueur des colonnes est de  $L = 74 \mp 13nm$ . En prenant comme distance inter-moléculaire  $3.6 \text{ \AA}$ , le nombre de molécules discotiques est de  $205 \mp 50$  par colonne. Cependant nous pouvons imaginer qu’il y ait en réalité deux fois moins de molécules par colonne. En effet, en diffusion des neutrons aux petits angles, Sheu a pu déterminer la distance intra colonnaire autour de  $6 \text{ \AA}$ [38]. Certes, le composé colonnaire n’est pas rigoureusement le même (figure 1.9 b), mais il est lui aussi cristallin dans les conditions expérimentales. Par ailleurs, cette

étude a pu montrer qu'à faible concentration les agrégats sont de formes irrégulières. En revanche à plus forte concentration, ils forment des bâtonnets.

Ce qu'il faut retenir de ces trois catégories de familles, c'est leur capacité à former des agrégats colonnaires dans les solvants apolaires. De plus elles ont toutes un point commun : la biréfringence des solutions. Typiquement, à faible concentration les solutions sont isotropes, puis deviennent biréfringentes lorsque la concentration augmente. Par exemple nous pouvons citer deux composés : le matériau colonnaire (figure 1.9 a) qui présente une transition isotrope-cholestérique pour  $wt = 25\%$  dans le dodécane ou encore une solution de molécules pyridylamides trimésiques, possédant aussi une mésophase thermotrope, et qui devient biréfringente dès  $wt = 5\%$  [48]. A partir de cette dernière solution, des clichés de RX montrent deux taches, ce qui témoigne d'une orientation de la solution.

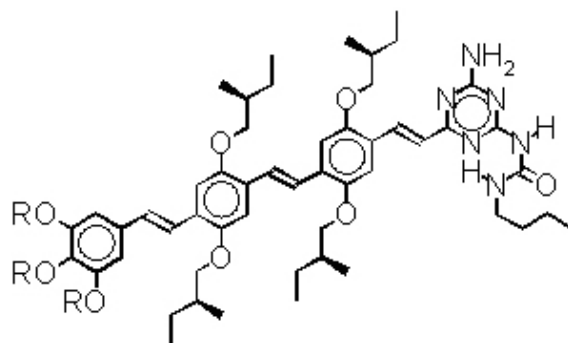


FIG. 1.8 – Molécule OPV

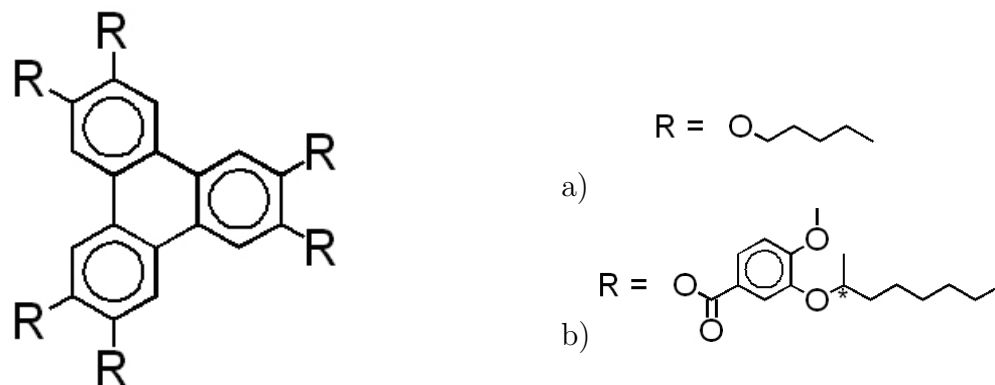


FIG. 1.9 – Cœurs aromatiques de triphénylene avec différentes chaînes

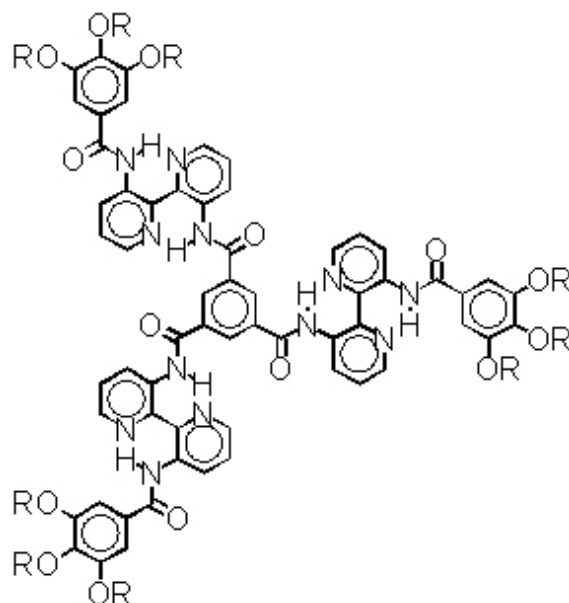


FIG. 1.10 – Dérivé lyotrope du pyridylamide trimésique

## 1.3 Les cristaux liquides comme semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques

### 1.3.1 Mobilité de charges dans les liquides colonnaires

Pour qu'une cellule solaire soit efficace, il faut que les matériaux employés aient de bonnes propriétés de transport de charges. Nous allons montrer que les cristaux liquides colonnaires répondent bien à cette fonction.

Tout d'abord, de par leur arrangement, les cristaux liquides colonnaires possèdent des propriétés de transport anisotropes. La mobilité est environ 1000 fois plus importante le long des colonnes que dans la direction perpendiculaire [56]. Cette particularité est très adaptée à la configuration des cellules solaires, où on souhaite privilégier le transport dans la direction perpendiculaire aux surfaces.

Adam et *al* ont montré que la mobilité des charges dépend de la nature de la phase [7]. Des mesures de mobilité ont été effectuées sur un cristal liquide colonnaire à base de triphénylène (2,3,6,7,10,11-hexakis(hexylthio)triphénylène), en le refroidissant de la phase liquide isotrope ( $T = 93^\circ\text{C}$ ) jusqu'à la phase cristal ( $T = 40^\circ\text{C}$ ) (figure 1.11). En refroidissant, la

nature des phases change et s'ordonne de plus en plus. L'augmentation de l'ordre se traduit dans les valeurs de mobilité mesurées puisqu'elle passe de  $10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  dans la phase liquide isotrope à  $10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  dans la phase cristal liquide colonnaire hexagonale. Par la suite, en abaissant la température jusqu'à  $70^\circ\text{C}$ , la mobilité augmente constamment pour atteindre  $5.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ . En dessous de  $70^\circ\text{C}$ , la mobilité augmente encore d'un ordre de grandeur, à  $10^{-1} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ , ce qui correspond au passage à une phase colonnaire cristalline plastique, mieux ordonnée. Dans cette phase, la mobilité reste constante lorsque la température diminue.

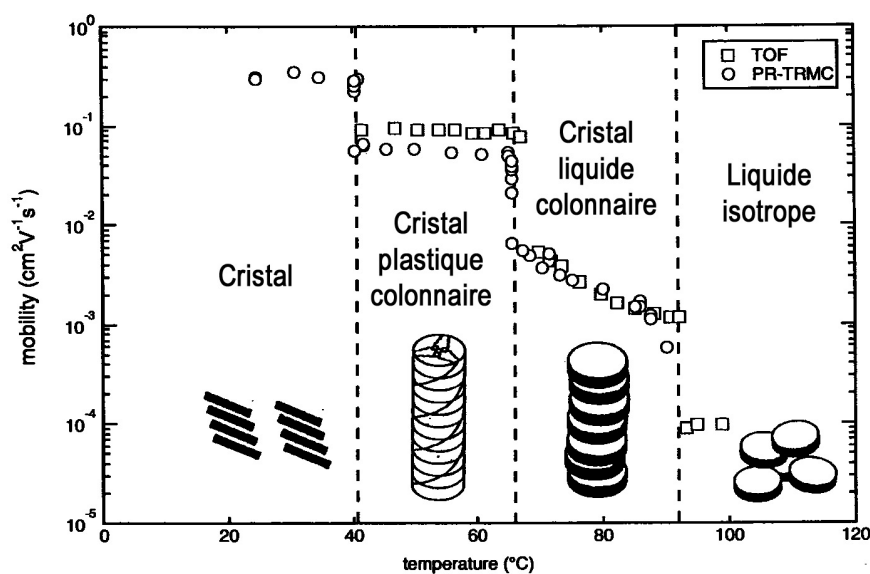


FIG. 1.11 – Mobilité des charges, à différentes températures, sur le matériau HHTT (figure tirée de la thèse de A.M Van der Craats [57]). Ces résultats sont obtenus par une méthode macroscopique (TOF) et par une méthode microscopique (PR-TRMC) à l'intérieur des domaines.

En comparaison d'autres matériaux organiques, les cristaux liquides colonnaires sont de bons conducteurs de charges. Un dérivé colonnaire de l'hexabenzocoronène, HBC-PhC12 (figure 1.12), a une mobilité de  $1 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  dans sa phase colonnaire [58], ce qui est environ deux ordres de grandeurs supérieur aux autres matériaux organiques tels que le  $C_{60}$ , les pérylènes...

Il est intéressant de noter que la taille du cœur est un paramètre qui influence la mobilité des porteurs de charges. Nous venons de voir qu'un cristal liquide colonnaire ayant un cœur aromatique large possède une mobilité de  $1 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ . En revanche, les dérivés du triphénylène, de cœur aromatique nettement plus petit, ont des mobilités de  $10^{-3}$  à  $10^{-1} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ . Ainsi, en augmentant la taille du cœur aromatique les interactions de type  $\pi - \pi$  sont favorisées, ce qui a pour conséquence de faciliter le transport de charges.

Par ailleurs, les phases smectiques possèdent elles aussi des dispositions pour la conduction des charges. Par exemple, des matériaux ayant un cœur aromatique à base d'anthracène, induisent des interactions  $\pi - \pi$  à courte distance. De ce fait, la mobilité des charges est relativement élevée de  $2.10^{-3}$  à  $5.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  [59, 60].

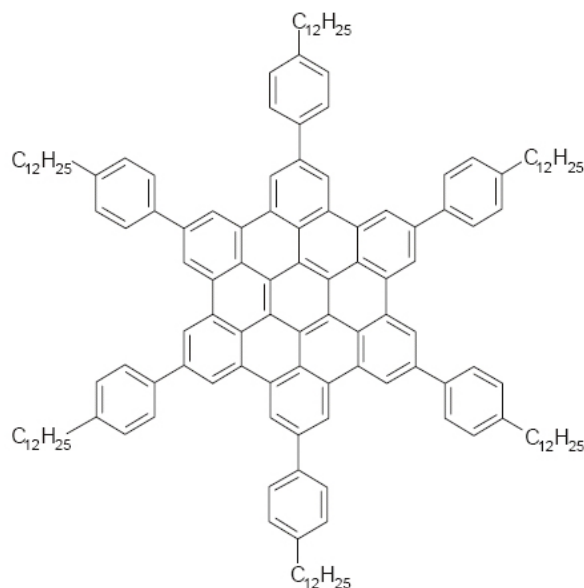


FIG. 1.12 – *HBC-PhC12* : cristal liquide colonnaire présentant une mobilité de charges de  $1 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  [58])

### 1.3.2 Croissance contrôlée et auto-réparation par recuit dans les cristaux liquides

Nous venons de voir que les cristaux liquides colonnaires sont des matériaux organiques adaptés au transport de charges. Ils possèdent également un autre avantage : celui de pou-

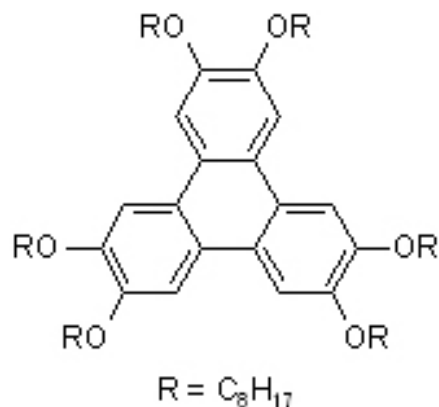


FIG. 1.13 – C8HET : cristal liquide colonnaire à base de triphénylène. La température de passage à l'isotrope est obtenue pour  $T = 86^{\circ}\text{C}$  [61].

voir réaliser de grands monodomains contrairement aux autres matériaux organiques qui présentent des couches polycristalines avec de nombreux joints de grains.

Pour organiser les films minces, nous utilisons le comportement thermotrope des cristaux liquides colonnaires. Par un traitement thermique, le cristal liquide colonnaire change d'état et se réorganise, ce qui permet d'orienter les films minces. La figure 1.14 représente le schéma de la fabrication des films minces organisés. Dans un premier temps, un dépôt est réalisé par spin coating ou par évaporation <sup>(a)</sup>. Ce dépôt est supposé amorphe. Il est ensuite chauffé jusqu'à la phase liquide isotrope <sup>(b)</sup> puis refroidi à vitesse contrôlée. Lorsque le matériau atteint la phase cristal liquide, les molécules s'auto-organisent pour former des colonnes <sup>(c)</sup>. Le refroidissement se poursuit jusqu'à la température ambiante, et deux cas de figure se présentent. Si le matériau présente une phase cristalline, la structure organisée se fige <sup>(d)</sup>. En revanche, si le matériau ne possède pas de transition "cristal liquide"-cristal la configuration reste dans l'état cristal liquide colonnaire <sup>(c)</sup>.

De manière générale, la température de clarification augmente avec la taille du cœur aromatique du cristal liquide colonnaire. Par exemple, un dérivé du triphénylène, le C8HET (figure 1.13), possède une température de clarification de  $T = 86^{\circ}\text{C}$  [61]. En revanche, aucune phase isotrope n'est constatée, à des températures accessibles, pour un autre matériau composé d'hexabenzocoronène (figure 1.12) [62].



Par ailleurs, il est intéressant de travailler avec des composés qui ont une température de passage à l'isotrope relativement basse, typiquement inférieure à  $150^{\circ}\text{C}$ , et cela principalement pour deux raisons. D'une part, les produits organiques ont tendance à se dégrader à forte température. D'autre part, d'un point de vue expérimental, la plupart des fours ne chauffent pas ou régulent difficilement pour des températures supérieures à  $300^{\circ}\text{C}$  et il n'est pas confortable de travailler dans ces conditions.

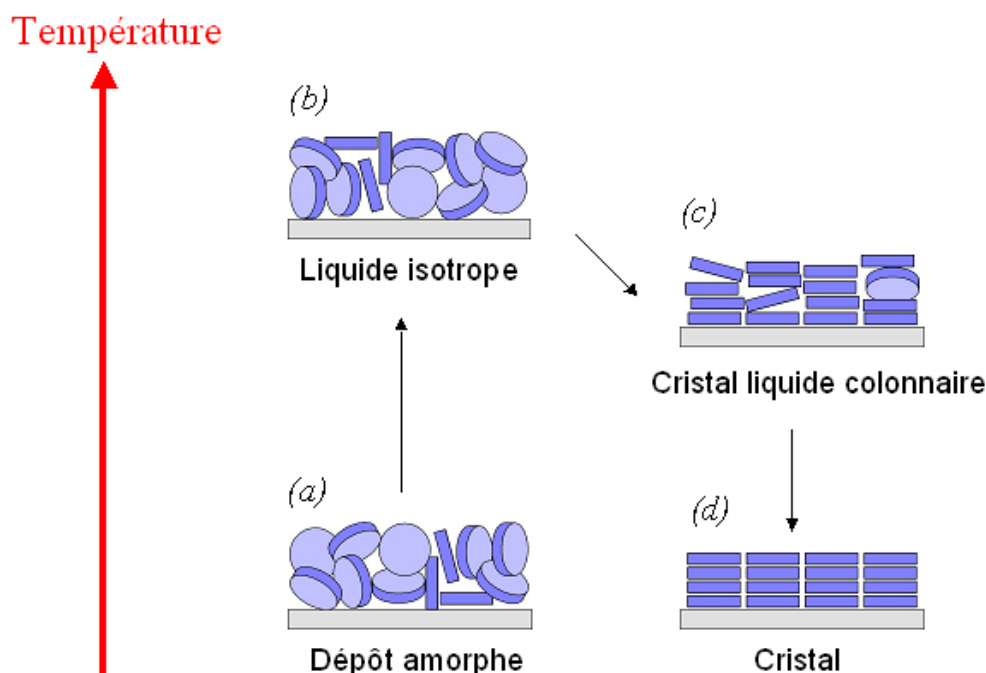


FIG. 1.14 – Schéma représentatif de l'élaboration des films minces organisés.

### 1.3.3 Absorption et propriétés de donneur ou accepteur

Sous l'action de la lumière, des charges sont générées par transfert d'électron du matériau donneur vers le matériau accepteur. Pour optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques organiques, il faut concevoir des matériaux conjugués produisant une séparation efficace des charges photoinduites ; l'écart entre la HOMO du matériau p et la LUMO du matériau n doit être significative. Par ailleurs, si de nombreux cristaux liquides colonnaires de type p existent, la plupart à base de groupement éthers, la synthèse de matériaux type n a été réalisée par Harald Bock [63, 64]. Le plus souvent, ces composés sont obtenus en

ajoutant des substituants imides au cœur aromatique ce qui a pour effet d'appauvrir ce dernier en densité d'électrons. Ainsi une cellule solaire peut être entièrement réalisée à partir de cristaux liquides colonnaires.

L'absorption optique est dépendante des matériaux puisqu'elle est reliée au "gap" séparant la HOMO et la LUMO. Plus précisément, c'est le cœur aromatique qui détermine la couleur du matériau. Par exemple, un cristal liquide colonnaire à base de triphénylène est incolore, un autre à base de pérylène sera rouge et un phtalocyanine comme le CuPc est vert.

#### 1.3.4 La fabrication d'une cellule à matériaux colonnaires

La structure d'une cellule bicouche est représentée sur la figure 1.15. Les électrodes sont choisies de telle sorte que l'on obtienne des contacts ohmiques avec les films organiques. De manière générale, l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), semi-transparent, est utilisé pour réaliser l'anode tandis que les métaux comme l'aluminium ou l'argent constituent la cathode. Sur l'ITO, les matériaux organiques sont déposés : dans un premier temps, les organiques de type p, conducteurs de trous, puis les organiques de type n, conducteurs d'électrons. L'épaisseur de chaque couche organique est un compromis entre plusieurs paramètres intervenant dans la cellule photovoltaïque. En effet, pour la longueur de diffusion des excitons et la mobilité des charges, il est nécessaire que l'épaisseur des couches soit faible. En revanche, du point de vue de l'absorption du spectre solaire, une cellule solaire est d'autant plus efficace que son film est épais. Typiquement, chaque couche organique n'excède pas 50 nm.

Pour déposer les films organiques, il existe plusieurs techniques comme le trempage, la lame de bistouri, le jet d'encre, le spin coating ou l'évaporation. Sans rentrer dans le détail de toutes ces techniques, nous allons expliquer les deux dernières méthodes.

- Le spin coating consiste à utiliser la force centrifuge exercée sur un substrat mis en rotation à vitesse et accélération contrôlées. Cette technique permet de créer des films homogènes. Nous y reviendrons plus en détails dans le paragraphe 2.2.
- L'évaporation sous vide consiste à chauffer le matériau placé dans un creuset en verre Pyrex. Le substrat est déposé à quelques centimètres au dessus de ce creuset et le matériau se condense à son contact. Une balance en quartz située au niveau du substrat permet de mesurer en temps réel la vitesse d'évaporation ainsi que l'épaisseur du film.

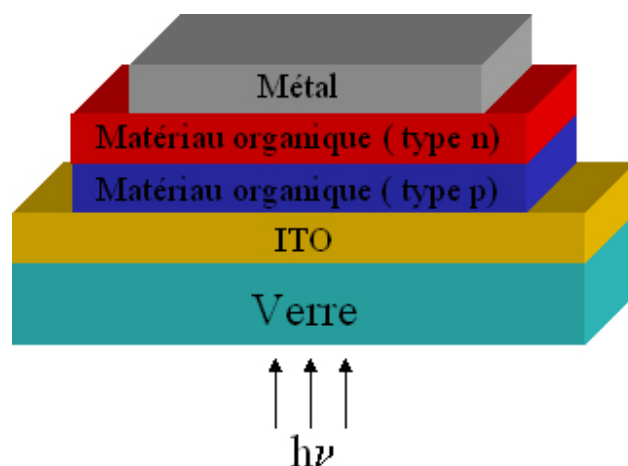


FIG. 1.15 – Configuration de la structure d'une cellule photovoltaïque bicouche

Si les films minces organiques peuvent être déposés suivant l'une ou l'autre de ces deux techniques, le dépôt de la cathode ne peut s'effectuer que par évaporation sous vide. Le procédé est le même que décrit ci-dessus, à la différence que les creusets utilisés sont en tungstène.

Lors de sa réalisation, la conformation de la cellule solaire doit être optimisée afin d'en augmenter l'efficacité et le rendement. Ainsi, il faut organiser les matériaux discotiques de telle sorte que les colonnes soient disposées de manière **perpendiculaire** au substrat (**ancrage homéotrope**).

Par ailleurs, lorsque les deux films organiques sont déposés par spin coating, il faut s'assurer que le solvant utilisé pour le dépôt de la seconde couche, n'altère pas la première. Pour éviter ce problème, Schmidt-Mende *et al* ont réalisé une cellule solaire à partir d'une solution contenant à la fois un cristal liquide colonnaire à température ambiante (HBC-PhC12, figure 1.12) et un dérivé non mésomorphe du pérylène [65]. D'après les auteurs, la différence de solubilité de ces deux matériaux ainsi que le dépôt par spin coating, procurent un ancrage homéotrope aux molécules discotiques couvertes de cristallites du dérivé de pérylène. Il s'agit donc de la configuration idéale pour réaliser une cellule solaire organique. Le rendement de puissance est d'environ 2% à 490 nm.

Toutefois, un traitement thermique comme le recuit est le moyen le plus efficace pour orienter les couches organiques. Cependant, la principale difficulté du recuit réside dans le

démouillage éventuel qui peut intervenir dans la phase liquide isotrope. Le film se rompt alors et la matière se regroupe en amas pour former des petites gouttes à la surface du substrat. Ce phénomène est fortement préjudiciable, car il entraîne l'apparition de courts-circuits<sup>1</sup> dans la cellule solaire.

Dans la littérature, il existe très peu de cas où la couche organique est recuite. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Petrisch et *al* [66]. Un film de phtalocyanine présentant une mésophase est recuit, puis une couche de pérylène est déposée pour réaliser une cellule solaire bicouche de type *da*. Lors du recuit de la couche de phtalocyanine, des gouttelettes sont observées, synonymes de démouillage partiel, ce qui explique que les résultats publiés soient décevants.

A l'heure actuelle, l'orientation de deux matériaux organiques, dans un dispositif photovoltaïque organique, n'est pas réalisée.

## 1.4 Conclusion

Ainsi, pour être efficace, une cellule solaire organique est un compromis entre trois paramètres : l'épaisseur du film mince, la taille du cœur aromatique et l'orientation des matériaux.

Une épaisseur de couche faible facilite la longueur de diffusion des excitons et la mobilité des charges. Au contraire, un film épais favorise l'absorption du spectre solaire.

Un cœur aromatique de grande taille améliore la mobilité des charges, mais augmente aussi la température de clarification. Pour certains composés, comme par exemple le HBC-PhC12, le contrôle de l'ancrage par recuit est même impossible.

L'orientation des matériaux de la couche organique doit être réalisée selon un ancrage homéotrope.

C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, nous traitons de l'élaboration et de la texture des films minces colonnaires tout en nous intéressant au contrôle de l'ancrage par recuit.

---

<sup>1</sup>Un court-circuit a lieu si les deux électrodes sont en contact

# Chapitre 2

## Etudes préliminaires des films minces par spin coating

### 2.1 Le choix du matériau

Le matériau étudié doit avoir comme principale caractéristique une température de clarification relativement basse, typiquement inférieure à  $150^{\circ}\text{C}$ , et cela principalement pour deux raisons. D'une part, les matériaux ont tendance, en règle générale, à se dégrader à forte température. D'autre part, d'un point de vue expérimental, la plupart des fours ne chauffent pas ou régulent difficilement pour des températures supérieures à  $300^{\circ}\text{C}$ .

Le cristal liquide colonnaire étudié doit aussi bien mouiller le substrat, non seulement dans la mésophase, mais aussi dans la phase liquide isotrope. Or, nous avons constaté de manière expérimentale, que les matériaux esters à chaînes aliphatiques éthyles hexyles répondent bien à cette contrainte.

Nous avons choisi d'utiliser comme cristal liquide colonnaire le Py4CEH dont la formule développée est donnée sur la figure 2.1. Ce matériau a une température de clarification de  $92^{\circ}\text{C}$ . Il est constitué d'un cœur aromatique de pyrène relié par des groupements esters à quatre chaînes aliphatiques éthyles hexyles.

Le spectre de diffraction des rayons X, réalisé à température ambiante est représenté sur la figure 2.2. La distance inter-colonnes, qui correspond au pic<sup>1</sup> (100), est de  $21.3 \text{ \AA}$ . Le pic

---

<sup>1</sup>au facteur  $\sqrt{3}/2$  près

(120) indique que les colonnes s'arrangent dans un réseau hexagonal à longue portée. Par ailleurs, l'ordre liquide présent au sein des colonnes est caractérisé par un pic diffus pour  $q = 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ . Ainsi, dans la colonne, les disques sont irrégulièrement espacés autour d'une valeur moyenne de  $3.5 \text{ \AA}$  ce qui nous permet de dire que le Py4CEH est un cristal liquide colonnaire à température ambiante.

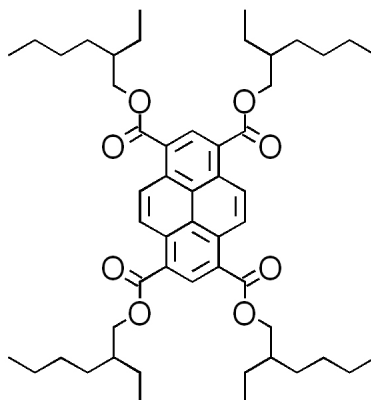


FIG. 2.1 – *Py4CEH* : cristal liquide colonnaire à température ambiante

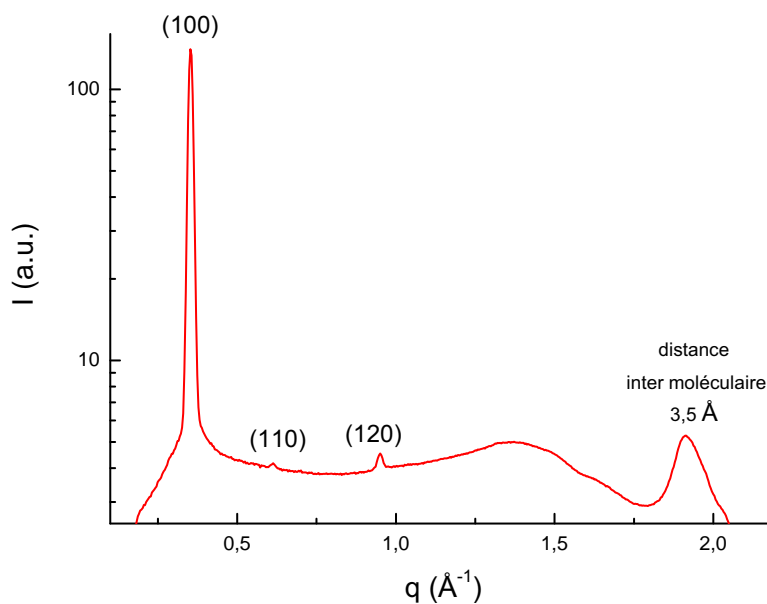


FIG. 2.2 – *Diffraction des rayons X du Py4CEH en poudre à température ambiante*

## 2.2 Elaboration d'un dépôt

Dans ce travail, les films minces de cristaux liquides colonnaires sont obtenus par spin coating. Cette technique consiste à déposer quelques gouttes de cristal liquide en solution sur le substrat de façon à le recouvrir complètement. Le substrat, fixé par aspiration à un support circulaire, est alors mis en rotation. Sous l'effet de la force centrifuge, le solvant et le cristal liquide s'étalent pour former une couche homogène. Le spin coating est une technique efficace et pratique, car il ne faut que quelques minutes pour réaliser un dépôt homogène, contrairement à l'évaporation sous vide qui nécessite une préparation de plusieurs heures.

La réalisation d'un film mince se déroule en deux étapes. Tout d'abord, le "wafer" de silicium est rincé au chloroforme puis introduit dans un mélange sulfochromique pendant quelques minutes afin d'éliminer les dernières couches de matériaux adsorbés à la surface. Ensuite, la solution de cristal liquide colonnaire, qui a été préalablement préparée dans un pillulier, est déposée à l'aide d'une seringue en verre et d'un filtre  $0.2 \mu\text{m}$  en PTFE. Enfin, une fois la solution étalée, un grand soin est pris pour activer le spin coating le plus rapidement possible. En effet, nous avons constaté expérimentalement que plus le temps qui sépare l'étalement de la solution de la mise en marche du spin coating est court, plus la qualité du film est bonne. Dans le but d'optimiser au maximum les dépôts, nous avons fait le choix de fixer un certain nombre de paramètres :

**Le solvant :** Il s'agit du chloroforme  $\text{CHCl}_3$ . Ce solvant est parfaitement adapté à la technique du spin coating car il est très volatile ( $bp = 61^\circ\text{C}$ ). En outre, il dissout bien le Py4CEH.

**Le volume de la solution :** Pour que les dépôts soient les plus reproductibles possible, il est important que les solutions aient toutes le même volume. Cependant, comme celles-ci sont préparées dans un pillulier, le contrôle du volume est trop imprécis. Par conséquent, les solutions sont pesées de manière à ce qu'elles aient une masse totale de 1 gramme. Ce procédé permet de déposer un volume constant de solution.

**La vitesse de rotation :** La configuration du spin coating nous offre la possibilité d'utiliser des vitesses de rotation allant de quelques centaines de rpm à 10000 rpm. Pour une utilisation confortable, nous choisissons une vitesse de rotation intermédiaire : 2000 rpm.

**Le substrat :** Il s'agit d'un "wafer" rond en silicium non dopé. Il est recouvert d'une couche d'oxyde natif d'environ 20 nm ( $SiO_2$ ). Son diamètre est de 1 pouce ce qui facilite son introduction dans un four. De plus, lorsque le spin coating est activé, le "wafer" est "aspiré". Si celui-ci est trop fin (typiquement  $250 \mu m$ ), il se courbe lors du dépôt et les films ne sont pas homogènes. Pour éviter ce problème, nous avons choisi d'utiliser des "wafers" ayant une épaisseur de 1mm.

**Le durée du dépôt :** Cette durée est de 30 secondes afin de bien laisser le temps au chloroforme de s'évaporer du film mince.

Ainsi, tous ces paramètres étant fixés, l'épaisseur des films est directement proportionnelle à la concentration de cristaux liquides colonnaires introduit en solution. Il est même possible d'estimer assez précisément l'épaisseur du film à partir de la concentration de la solution.

### 2.2.1 L'épaisseur des films

L'épaisseur des films étudiés a été déterminée par trois méthodes : la réflectivité des rayons X, le profilomètre mécanique<sup>2</sup> et les couleurs de Newton. Récemment, le laboratoire a fait l'acquisition d'un ellipsomètre. Cet outil mesure le changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. Dans le cas particulier d'un film mince non absorbant, il est possible de déterminer de manière indépendante l'indice de réfraction et l'épaisseur du film.

#### 2.2.1.1 La réflectivité des rayons X

Cette méthode consiste à mesurer l'intensité des rayons X réfléchi par un échantillon en fonction de l'angle d'incidence du faisceau. La réflectivité des rayons X aux deux interfaces d'un film d'épaisseur  $h$  conduit à une succession périodique de maxima et de minima. Il s'agit des franges de Kiessig correspondant aux interférences constructives et destructives entre le rayonnement réfléchi sur chacune des interfaces. L'épaisseur est inversement proportionnelle à l'espacement des franges.

---

<sup>2</sup>en collaboration avec le LGET



Toutefois toutes les épaisseurs ne peuvent être déterminées avec le montage expérimental du laboratoire. Ainsi, lorsque les films sont épais ( $> 400\text{nm}$ ) la résolution du faisceau est limitée et les franges de Kiessig ne sont pas accessibles.

### 2.2.1.2 Le profilomètre mécanique

Le profilomètre mécanique sonde la topographie de la surface à l'aide d'une pointe. Le principe de la mesure consiste à déterminer la marche entre la hauteur du film et le substrat dénudé. Pour cela, avec un papier imbibé d'acétone, une partie de la couche organique est enlevée. Toutefois, il n'est pas possible d'éviter la formation d'un bourrelet entre la partie dénudée et la couche organique. L'épaisseur du film correspond alors au dénivelé entre le substrat et la couche organique derrière le bourrelet.

### 2.2.1.3 Les couleurs de Newton

Dans la configuration des films minces, trois milieux sont à prendre en compte : l'air ambiant, le film mince et le substrat. Considérons un faisceau lumineux arrivant sur le film mince. La lumière est partiellement réfléchiée sur l'interface supérieure, entre l'air ambiant et le film mince, et l'interface inférieure, entre le film mince et le substrat. Les interférences de Newton reposent sur la différence de chemin optique entre les deux surfaces.

A partir de la couleur observée du film mince et en connaissant l'indice de réfraction des trois milieux<sup>3</sup>, l'épaisseur de ce film peut être déterminée [67]. Cette méthode étant très pratique pour déterminer l'épaisseur des films, c'est celle que nous avons le plus souvent utilisée.

## 2.2.2 Correspondance entre la concentration et l'épaisseur

Les résultats présentés ici sont obtenus par la réflectivité des rayons X ; ils sont confirmés par d'autres mesures réalisées avec le profilomètre mécanique et surtout les couleurs de Newton. Dans nos conditions d'élaboration de dépôt, nous constatons qu'une solution de 1 % en masse équivaut à un dépôt d'environ 100 nm (figure 2.3).

---

<sup>3</sup>  $n_{SiO_2} = 3.80$  ;  $n_{film\ colonnaire} = 1.57$  ;  $n_{air} = 1$

Bien évidemment si un paramètre est changé, comme la vitesse de rotation ou le matériau, la correspondance entre la concentration et l'épaisseur du dépôt n'est plus la même.

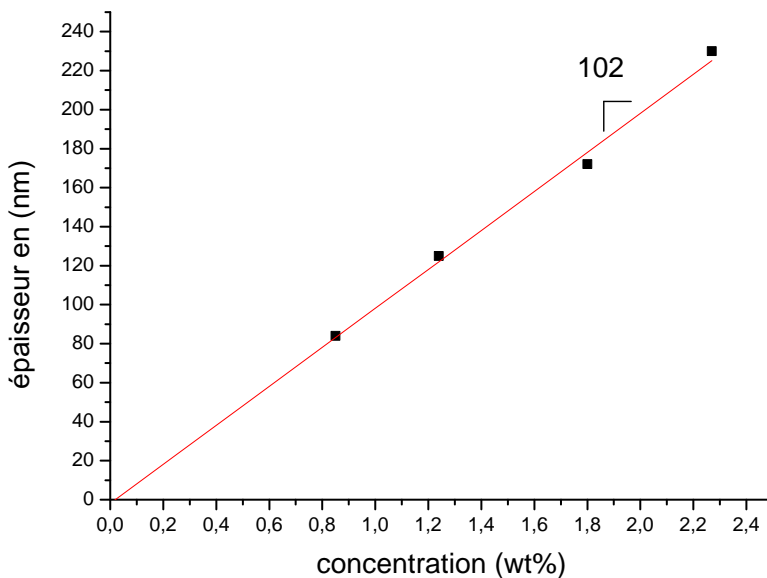


FIG. 2.3 – Courbe d'étalonnage reliant la concentration des solutions à l'épaisseur des dépôts. Ces résultats sont obtenus par la réflectivité des rayons X.

## 2.3 Les films recuits

Pour orienter un film mince de cristal liquide colonnaire, nous avons vu au paragraphe 1.3.2 que le recuit est la méthode la plus efficace. Celui-ci conduit, lorsque les conditions expérimentales sont maîtrisées, à l'ancrage souhaité des matériaux. Dans notre cas, les colonnes doivent être perpendiculaires au substrat.

### 2.3.1 Biréfringence

Les cristaux liquides colonnaires sont optiquement uniaxes. L'axe optique, porté par le directeur  $\vec{n}$  est parallèle aux colonnes [36]. Dans ce milieu anisotrope, la lumière se propage à des vitesses différentes :  $v = \frac{c}{n_e}$  quand la polarisation est parallèle au directeur (où  $n_e$  est appelé l'indice extraordinaire) et  $v = \frac{c}{n_o}$  quand la polarisation est perpendiculaire au

directeur (où  $n_o$  est appelé l'indice ordinaire). Grâce au caractère biréfringent des cristaux liquides colonnaires, nous pouvons distinguer en microscopie optique les deux types d'ancrages : entre polariseur et analyseur croisés, l'ancrage homéotrope apparaît noir tandis que l'ancrage planaire est coloré.

### 2.3.2 Observations expérimentales

De nombreux films minces ouverts de Py4CEH ont été observés en microscopie optique par réflexion. Il s'agit de films d'épaisseurs différentes, variant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'au micron. Toutes ces observations expérimentales nous permettent de mettre en évidence des comportements sur le mouillage et l'ancrage de ce cristal liquide colonnaire. Nous allons voir que, macroscopiquement, l'épaisseur initiale du dépôt est un facteur prépondérant pour le mouillage de la phase isotrope et pour le type d'ancrage.

Pour des films minces dont l'épaisseur est inférieure à environ 250 nm, la phase isotrope démouille et forme des gouttelettes comme il est possible de le constater sur la figure 2.4. Ces gouttelettes adoptent un ancrage planaire dans la mésophase. D'un point de vue applicatif, les films minces composant la cellule solaire ne doivent pas présenter de trous ; cela provoquerait un court-circuit. Aussi, il faut que le film mince ne démouille pas.

Pour les films dont l'épaisseur est comprise entre 300 et 500 nm, il existe une "compétition" entre l'ancrage planaire et l'ancrage homéotrope. Prenons par exemple le cas d'un film d'une épaisseur initiale d'environ 350 nm.

Dans un premier temps, le film est chauffé jusqu'à sa phase liquide isotrope,  $T = 95^\circ C$ . Le cristal liquide colonnaire mouille alors parfaitement la surface comme en témoigne le tableau 2.1 pour  $T = 94^\circ C$ . La couleur uniforme bleue, mise à part la présence des taches qui sont dues aux poussières, nous renseigne sur l'homogénéité du film. Il est possible d'estimer l'épaisseur de la phase liquide isotrope en utilisant les couleurs de Newton [67]. Dans ce cas précis, l'épaisseur de la phase isotrope est d'environ 290 nm. A partir de la phase isotrope, un recuit lent de  $0.1^\circ C.min^{-1}$  est effectué. Les ancrages homéotropes et planaires commencent à nucléer. Nous avons pu remarquer sur l'ensemble des films étudiés que l'ancrage homéotrope est le premier à nucléer. Parfois, les deux types d'ancrages semblent apparaître en même temps. Cependant, en aucun cas, il ne nous a été possible de constater que l'ancrage

homéotrope se forme après l'ancrage planaire. A partir de  $T = 91.6^\circ\text{C}$ , nous remarquons la présence des ancrages homéotropes et planaires ainsi que celle de la phase isotrope. Pour  $T = 91.2^\circ\text{C}$ , entre polariseur et analyseur croisés, nous remarquons que l'ancrage planaire s'est développé. Il continue de croître comme en témoigne le cliché pris à  $T = 90.9^\circ\text{C}$ . L'apparition et la croissance des domaines planaires peuvent être évitées par un refroidissement plus rapide. Loin de la température de clarification, la nucléation planaire n'est guère observée.

Enfin, lorsque l'épaisseur des films est supérieure à environ 500 nm, l'ancrage observé est systématiquement homéotrope (figure 2.5).

Un modèle qui explique la compétition des deux ancrages à l'aide des tensions de surfaces impliquées est en cours d'élaboration par Eric Grelet.

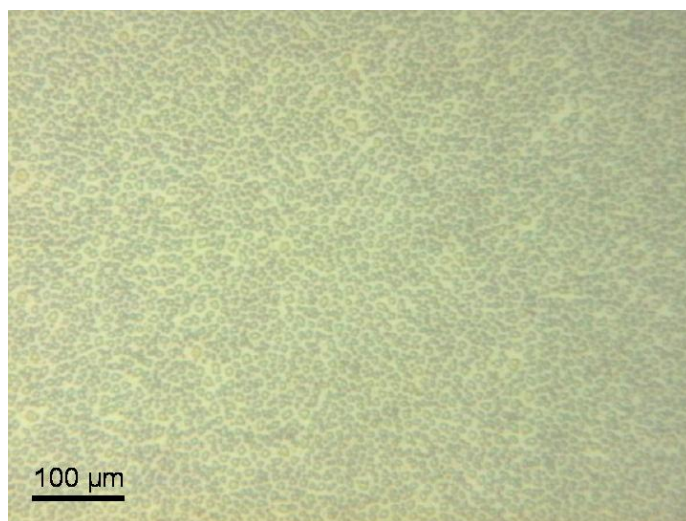
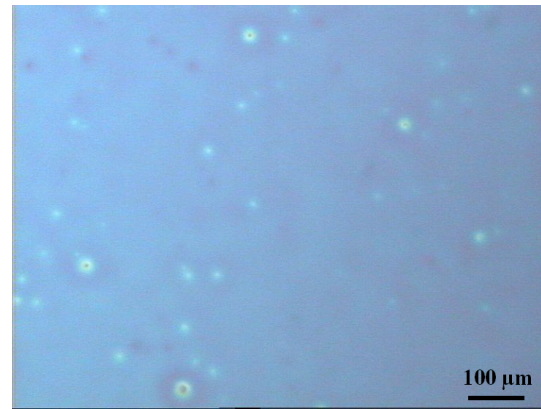


FIG. 2.4 – Démouillage de la phase liquide isotrope

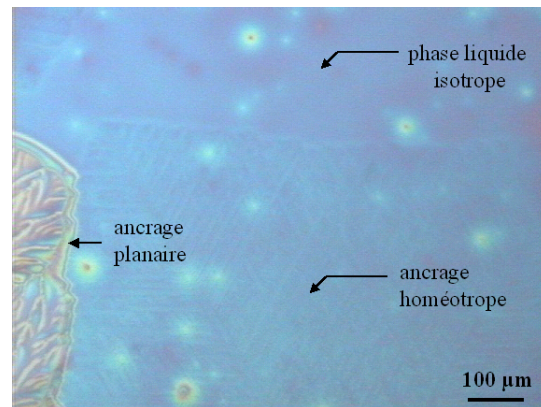
## 2.4 Les films non recuits

La configuration idéale pour élaborer un dispositif photovoltaïque est d'orienter les colonnes selon un ancrage homéotrope. Nous venons de voir qu'il n'est pas aisé de parvenir à ce résultat en utilisant un traitement thermique. En effet, les problèmes de démouillage de la phase liquide isotrope ainsi que l'ancrage planaire des colonnes rendent cela difficile.

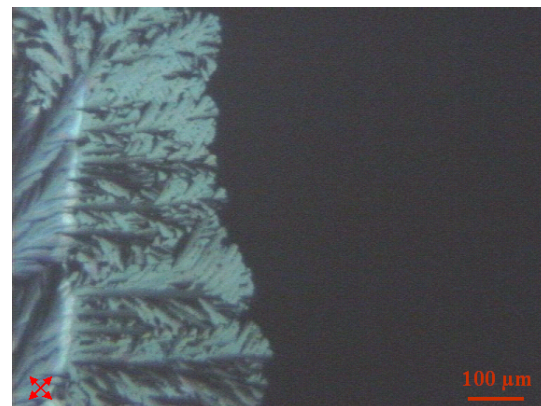
$T = 94\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La phase liquide isotrope mouille parfaitement le substrat.



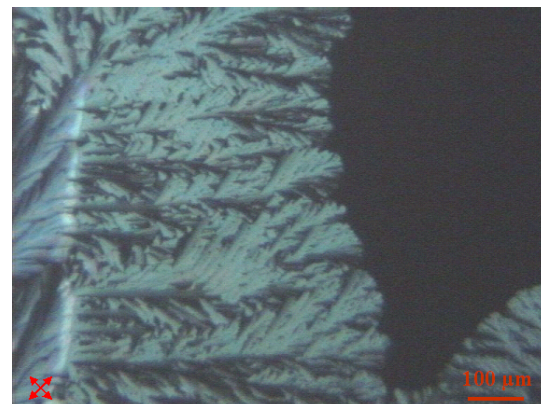
$T = 91.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'ancrage homéotrope est prédominant devant l'ancrage planaire. En haut du cliché, il existe une zone qui est encore dans la phase liquide isotrope.



$T = 91.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ce cliché est pris entre polariseur et analyseur croisés. L'ancrage planaire (biréfringent) se développe face à l'ancrage homéotrope (noir).



$T = 90.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La place de l'ancrage planaire ne cesse d'augmenter.



TAB. 2.1 – Un exemple de compétition entre les ancrages planaire et homéotrope pour un film ouvert ayant une épaisseur initial de 290 nm

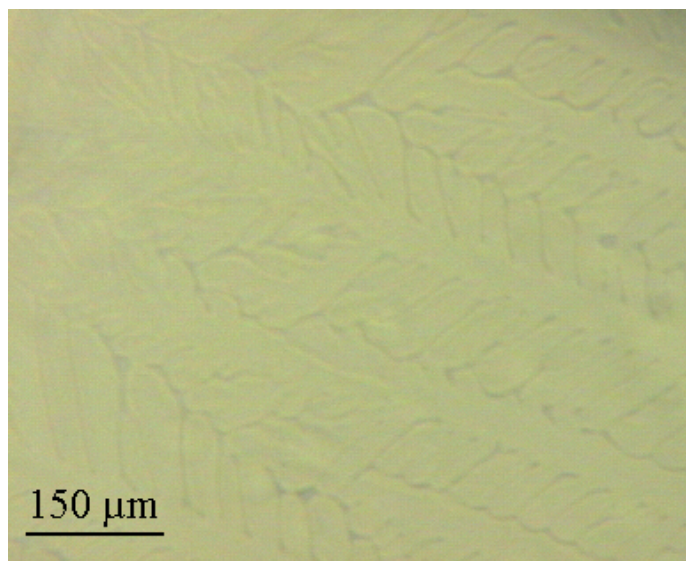


FIG. 2.5 – Cliché de microscopie optique : ancrage homéotrope

Dans l'idée de contourner ces difficultés, nous nous sommes interrogés sur la nature des dépôts de cristaux liquides colonnaires : un film mince déposé par spin coating possède-t-il une structure ?

Cormier *et al* ont réalisé des films minces de cristaux liquides colonnaires à base de pérylène. Après une période de 48 heures, le film cristallise spontanément et s'oriente partiellement en formant une texture en ruban [68]. La couleur du film passe du rouge au noir durant ce processus d'auto-organisation. Ce dépôt organique n'est pas dans un état thermodynamiquement stable [69].

Par ailleurs, nous avons vu page 31, que Schmidt-Mende *et al* ont réalisé une cellule solaire ayant une configuration idéale pour les dispositifs photovoltaïques. En effet des clichés de microscopie électronique montrent une ségrégation verticale dans laquelle une phase riche en cristal liquide colonnaire (HBC-PhC12) est située sous une autre phase riche en pérylène. Le rendement de puissance de cette cellule est d'environ 2% à 490 nm. Nous pouvons espérer que ce rendement soit plus important en utilisant deux matériaux colonnaires. En outre, ces films présentent une légère biréfringence. Cette particularité est comparable aux films minces de Py4CEH (figure 2.6). De plus, tous ces matériaux ont la particularité de posséder une phase cristal liquide colonnaire à température ambiante. Cet état favorise vraisemblablement l'auto-organisation des matériaux sous forme de colonnes.

Ainsi, les films non recuits présentent un grand intérêt. D’abord ils semblent posséder la structure que nous cherchons à introduire dans les cellules solaires. Ensuite, ils permettent de nous affranchir des problèmes de démouillage de la phase liquide isotrope ainsi que des ancrages non désirés comme les ancrages hybrides ou planaires. Enfin nous avons vu dans le paragraphe 1.1.2.2 que les excitons ne pouvaient pas parcourir des distances supérieures à 100 nm. Or il est très délicat d’orienter les matériaux, selon un ancrage homéotrope, à ces épaisseurs. En effet, dans cette gamme d’épaisseur les films minces démouillent ou s’orientent en planaire et donc ces matériaux ne peuvent pas être utilisés dans un dispositif photovoltaïque. En revanche, nous pouvons réaliser sans difficulté des films non recuits de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, il est donc possible de tester tous les matériaux dans les cellules solaires.



FIG. 2.6 – Légère biréfringence d’un film mince non recuit, entre polariseurs croisés.

## 2.5 Longueur de diffusion des excitons

### 2.5.1 Les objectifs

Cette étude à un double objectif. D’une part, il s’agit de quantifier la longueur de diffusion des excitons des cristaux liquides colonnaires que nous utilisons dans les cellules solaires. D’autre part, il s’agit de comparer  $L_D$  entre un film organisé et un film non recuit. Est ce

qu'un film recuit avec un ancrage homéotrope possède une meilleure longueur de diffusion des excitons qu'un film non recuit ?

Ces expériences ont été effectuées en collaboration avec Samuel Archambeau du LGET. Dans sa thèse, il traite de ce sujet [9], c'est pourquoi nous n'y reviendrons pas en détail. Cependant, nous rappelons ici quelques points essentiels comme le choix du matériau, le principe de la mesure et les principaux résultats obtenus.

Par ailleurs, il est à noter que ce travail est actuellement poursuivi au LGET par Lamine Cissé dans le cadre de sa thèse.

### 2.5.2 Choix du matériau

Nous allons être amenés à orienter les films par recuit. Pour cela, il faut que le matériau utilisé possède, à de très faibles épaisseurs, les propriétés suivantes : la phase liquide isotrope doit être stable et l'ancrage des colonnes se faire de manière perpendiculaire aux interfaces. Le Bp2I2CEH est un cristal liquide colonnaire remplissant ces deux conditions (figure 2.7). Pour des épaisseurs d'environ 50 nm, la phase isotrope ne démouille pas et l'orientation est principalement homéotrope. En dessous de cette épaisseur, il peut y avoir coexistence de domaines planaires et homéotropes.

### 2.5.3 Principe de la mesure

Pour réaliser cette expérience, nous avons utilisé la technique de la fluorescence. La structure des échantillons étudiée est illustrée sur la figure 2.8. Une couche de Bp2I2CEH, d'épaisseur  $d$ , est déposée sur une plaque de verre<sup>4</sup>. On recouvre une moitié de l'échantillon par un film de ZnPc. Cette couche est appelée "quencheur", car elle va dissocier les excitons qui arrivent jusqu'à son interface. Cette dissociation est non radiative.

La couche organique de Bp2I2CEH est excitée à une longueur d'onde de 466 nm. Pour cette valeur, l'intensité de fluorescence est maximale pour le Bp2I2CEH et nulle pour le ZnPc. Les excitons créés le Bp2I2CEH ont les possibilités suivantes : ils peuvent se désexciter dans la couche organique en émettant un photon ou se dissocier s'ils parviennent jusqu'à l'interface

---

<sup>4</sup>Lavée au méthanol pendant quelques minutes dans un bain à ultrasons, puis trempée dans de l'acide sulfurique



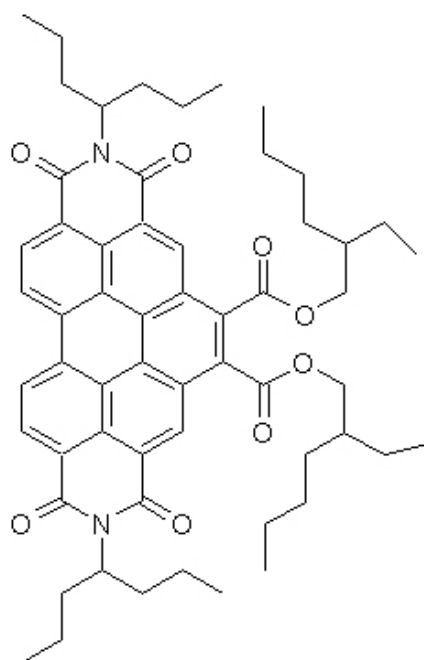


FIG. 2.7 – *Bp2I2CEH* : cristal liquide colonnaire à température ambiante. Température de clarification de 225 °C. Ce matériau peut être orienté selon un ancrage homéotrope à partir de 50 nm.

entre le Bp2I2CEH et le ZnPc. Comme en témoigne la figure 2.9, c'est donc dans la zone où il n'y a pas de ZnPc que l'intensité de fluorescence est maximale.

Le principe de l'expérience consiste à étudier le rapport de l'intensité de fluorescence de la couche de Bp2I2CEH avec et sans ZnPc pour des épaisseurs différentes. Un modèle théorique permet d'obtenir la longueur de diffusion des excitons. Dans ce modèle, adapté de celui de Peumans [17], nous tenons compte de la décroissance exponentielle de l'absorption dans la couche organique. En revanche, les effets d'interférences<sup>5</sup> ne sont pas considérées.

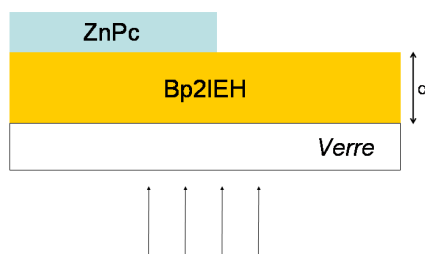


FIG. 2.8 – Structure des échantillons pour la mesure de la longueur de diffusion des excitons.

### 2.5.4 Résultats obtenus

La couche organique de Bp2I2CEH est obtenue par spin coating ou évaporation. Le dépôt de ZnPc est évaporé sur une épaisseur de 5 nm. Dans le modèle théorique utilisé pour déterminer la longueur de diffusion des excitons, il est nécessaire de connaître précisément l'épaisseur de la couche organique. Ainsi, chaque épaisseur de Bp2I2CEH a été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique. Pour éviter que la pointe du profilomètre ne s'enfonce dans la couche organique, nous déposons auparavant une couche d'aluminium.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.2. Dans un premier temps, intéressons-nous aux films non recuits effectués dans les conditions du laboratoire. Nous constatons que lorsque les dépôts sont élaborés par spin coating la longueur de diffusion des excitons est sensiblement plus faible ( $L_D = 16 \text{ nm}$ ) en comparaison des dépôts réalisés par évaporation ( $L_D = 21 \text{ nm}$ ). Cependant, en tenant compte des incertitudes expérimentales, nous ne

<sup>5</sup>Au contact entre deux interfaces, une partie de l'onde incidente est réfléchi. Cette réflexion peut entraîner des interférences constructives ou destructives avec d'autres ondes incidentes.

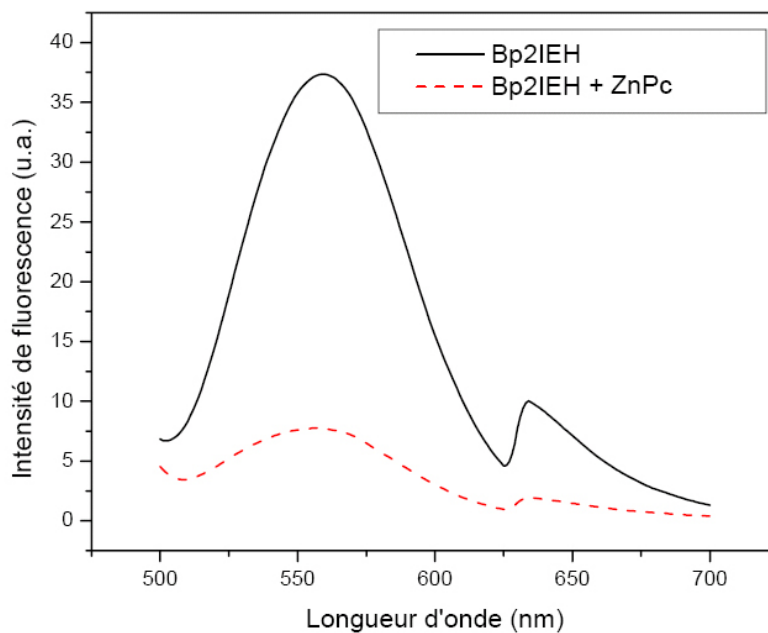


FIG. 2.9 – Courbe de fluorescence d’une couche de Bp2I2CEH (18 nm) avec et sans ZnPc.

nature des dépôts	orientation	condition	$L_D$ (nm)
évaporation	sans recuit	laboratoire	<b>21</b>
spin coating	sans recuit		<b>16</b>
spin coating	sans recuit	salle blanche	<b>28</b>
spin coating	recuit ancrage homéotrope	laboratoire	<b>29</b>

TAB. 2.2 – Résultats obtenus sur la longueur de diffusion des excitons. Le matériau utilisé est le Bp2I2CEH.

pouvons pas affirmer qu'un dépôt par évaporation est mieux organisé qu'un dépôt par spin coating.

Dans les conditions de la salle blanche, la longueur de diffusion des excitons d'un film obtenu par spin coating est pratiquement deux fois supérieure ( $L_D = 28\text{ nm}$ ) à un dépôt réalisé dans les conditions du laboratoire. Ce résultat met en évidence le rôle prépondérant que jouent les impuretés dans la diffusion des excitons. Nous avons vu, à la page 10, que le fullerène, lorsqu'il est purifié voit sa longueur de diffusion des excitons croître de 140 Å à 400 Å [17]. Cette purification est d'ordre chimique. Dans notre expérience, nous montrons que les autres types d'impuretés, telles que les poussières présentes dans l'air ambiant, sont aussi un frein à la longueur de diffusion des excitons.

Intéressons-nous à présent au dépôt orienté dans un ancrage homéotrope. Pour fabriquer cette configuration, nous avons eu recours à une trempe thermique. Certes, un recuit lent favorise la nucléation de monodomaine, mais pour des films de très faible épaisseur cela induit aussi un démouillage. La trempe thermique a pour conséquence que les films sont constitués de nombreux domaines homéotropes, qui ont néanmoins des diamètres largement supérieurs à l'épaisseur du film ce qui laisse supposer l'absence de joints de grains qui pourraient bloquer la diffusion des excitons. Ainsi, ici aussi,  $L_D$  est presque doublée par rapport à un film mince non recuit obtenu par spin coating.

Toutefois, ce résultat est encourageant puisqu'il semble montrer qu'un recuit thermique n'est pas la seule méthode pour obtenir une configuration idéale des cellules solaires organiques. Aussi, cette étude mérite d'être approfondie, en particulier l'expression du modèle théorique tenant compte des interférences.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons observé le comportement de l'ancrage sous l'action du recuit, puis déterminé la longueur de diffusion des excitons.

Le recuit comme méthode d'orientation de la couche organique a montré que l'ancrage homéotrope ne pouvait pas être obtenu en dessous d'une épaisseur de 500 nm. Seul le Bp2I2CEH

peut s'orienter selon un ancrage homéotrope sous des conditions particulières<sup>6</sup> dès 50 nm. A ces épaisseurs, les autres matériaux démouillent ou adoptent un ancrage planaire.

La longueur de diffusion des excitons a été mesurée dans les meilleures conditions à 29 nm. Cette distance est bien trop faible en comparaison d'un film colonnaires de plusieurs centaines de nanomètres.

Donc, pour orienter la couche organique tout en évitant le recuit, une autre méthode d'organisation du film mince a été envisagée. En particulier, nous nous sommes intéressés aux films minces obtenus par spin coating pour savoir s'ils possèdent une organisation. Or, nous avons vu que le dépôt par spin coating peut en fait se décomposer en deux étapes : la dissolution du matériau en solution et le dépôt en lui-même. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons souhaité étudier la dissolution de ce matériau au sein d'un solvant organique.

Ainsi, dans le chapitre suivant, nous caractérisons l'agrégation des cristaux liquides colonnaires en solution.

---

<sup>6</sup>sur un plaque de verre traitée de façon à augmenter sa tension de surface



# Chapitre 3

## Etude des cristaux liquides colonnaires en solution

### 3.1 Le système étudié

#### 3.1.1 Le choix du cristal liquide

Nous avons utilisé comme cristal liquide colonnaire l'ester pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique de 2-éthyl-hexyle appelé par la suite Pe4CEH dont la formule développée est donnée sur la figure 3.1. Le cœur aromatique de pérylène est lié aux chaînes aliphatiques éthyl-hexyles par des groupements esters. La synthèse de ce colonnaire a été optimisée pour que de grandes quantités de produit puissent être obtenues en quelques jours. Pour cette raison, le Pe4CEH est la seule molécule qui soit utilisée dans cette étude sur la dissolution des cristaux liquides colonnaires.

Le spectre de diffraction des rayons X est représenté sur la figure 3.2. La distance intercolonnes est de 21.3 Å. Le pic (120) indique que les colonnes s'arrangent dans un réseau hexagonal à longue portée. Par ailleurs, l'ordre liquide présent au sein des colonnes est caractérisé par un pic diffus pour  $q = 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ . Ainsi, dans la colonne, les disques sont irrégulièrement espacés autour d'une valeur moyenne de 3.5 Å. Le spectre est réalisé pour  $T = 25^\circ\text{C}$  ce qui nous permet de dire que le Pe4CEH est un cristal liquide colonnaire à température ambiante. Cela se confirme par une mesure de l'enthalpie différentielle (figure 3.3). Si l'on considère la montée en température, le Pe4CEH passe directement de la phase

cristal liquide colonnaire à la phase liquide isotrope puisqu'il n'y a pas de pic de fusion. Par ailleurs, sa température de clarification, c'est-à-dire de passage à l'isotrope, est de 255°C. Il semble y avoir une transition vitreuse pour  $T = -67^{\circ}\text{C}$ .

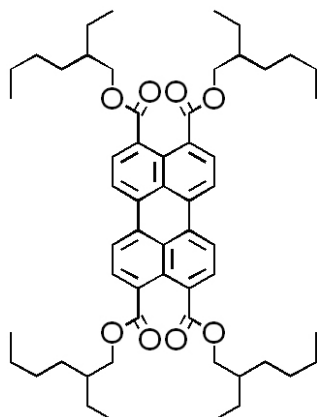


FIG. 3.1 – *Pe<sub>4</sub>CEH* : cristal liquide colonnaire à température ambiante.

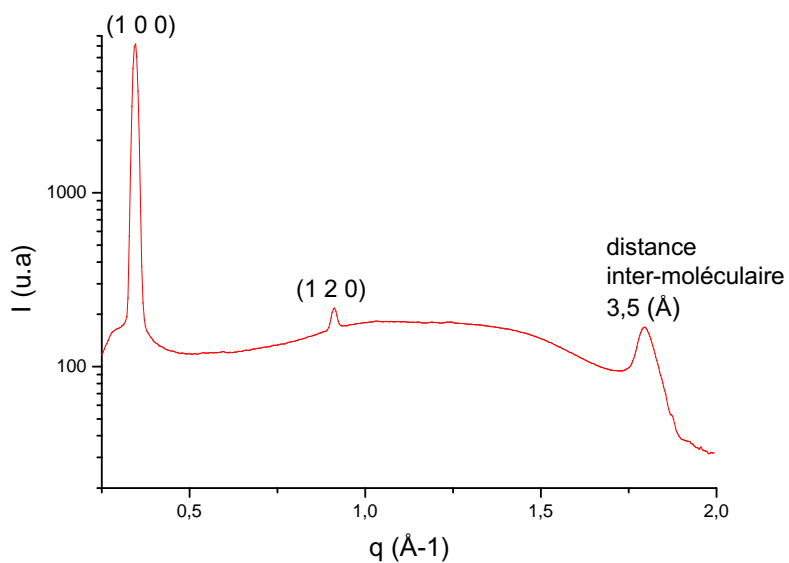


FIG. 3.2 – *Diffraction des rayons X du Pe<sub>4</sub>CEH en poudre à température ambiante.*



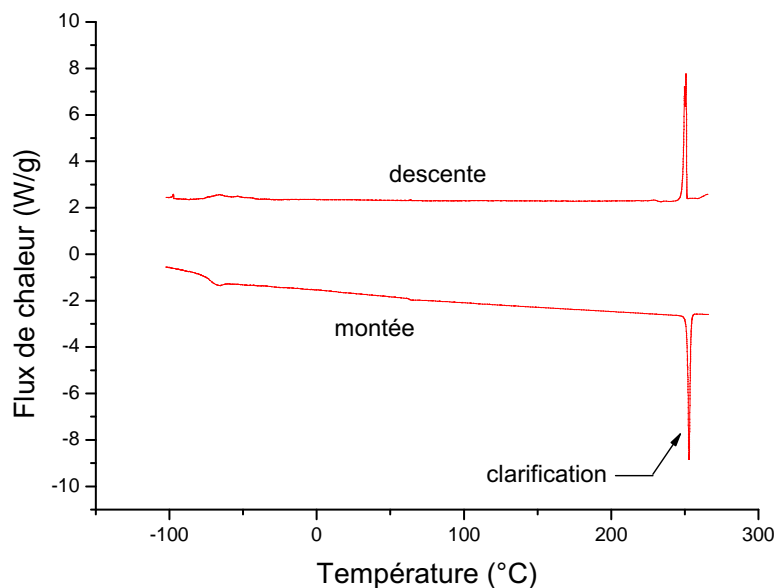


FIG. 3.3 – Mesure de l'enthalpie différentielle du Pe<sub>4</sub>CEH (vitesse 10 °C.min<sup>-1</sup>).

### 3.1.2 Le choix des solvants organiques

Le chloroforme est le solvant que nous utilisons pour réaliser les dépôts par spin coating. Cependant, dans le cadre de cette étude sur la dissolution des cristaux liquides colonnaires nous n'avons pas utilisé le chloroforme car ses trois atomes de chlore rendent impossible toutes expériences de diffraction des rayons X.

Les solvants organiques que nous avons utilisés pour dissoudre le Pe<sub>4</sub>CEH sont l'acétate d'éthyle, le xylène, le dodécane et le diéthyl succinate. L'acétate d'éthyle a été choisi car c'est un solvant très volatil. De ce fait, il peut être utilisé comme solvant pour faire des films minces; cette caractéristique le rend proche du chloroforme. A l'inverse, le xylène, le dodécane et le diéthyl succinate sont des solvants de moins en moins volatiles. Tous ces solvants ont été étudiés à la fois en diffusion dynamique de la lumière (mis à part le xylène) et en diffraction des rayons X. Ces solvants constituent de "bons solvants" puisqu'ils dissolvent jusqu'à de grandes concentrations le Pe<sub>4</sub>CEH (tableau 3.1).

Par opposition, nous avons utilisé un "mauvais solvant" du Pe<sub>4</sub>CEH. Il s'agit du diéthyl succinate. Dans ce solvant, il suffit d'une faible concentration en Pe<sub>4</sub>CEH pour que la disso-

lution ne soit pas totale. De plus, il présente des propriétés physiques différentes des autres solvants organiques, comme par exemple sa température d'ébullition.

<b>“bons solvants” du Pe4CEH</b>				
	bp (°C)	$\eta$ (cP)	$n_D^{20}$	dissolution complète
acétate d'éthyle	77	0.44	1.3723	$wt < 79\%$
xylène	138	0.62	1.505	$wt < 81\%$
dodécane	216	1.35	1.422	$wt < 70\%$
pentane	36	0.24	1.359	$wt < 69\%$
<b>“mauvais solvant” du Pe4CEH</b>				
	bp (°C)	$\eta$ (cP)	$n_D^{20}$	dissolution complète
diéthyl succinate	216	2.46	1.419	$wt < 12\%$

TAB. 3.1 – *Solvants organiques utilisés; propriétés physiques et dissolution maximale du Pe4CEH.*

## 3.2 Techniques utilisées

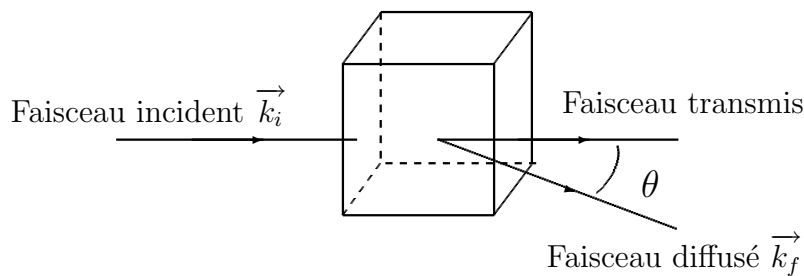
Les techniques de diffusion sont bien connues en matières molles et constitue l'une des principales méthodes pour la caractérisation de ces systèmes. La diffusion est l'un des phénomènes qui affecte une onde lors de son passage à travers un milieu matériel. Nous avons utilisé la diffusion de la lumière et la diffusion des rayons X. Ces techniques reposent sur le même principe général. Lorsqu'une onde incidente plane monochromatique d'intensité  $I_0$  et de longueur d'onde  $\lambda$  traverse un milieu matériel hétérogène, sa propagation est modifiée. Une partie du rayonnement se distribue alors dans toutes les directions de l'espace. C'est ce phénomène qui est appelé diffusion (figure 3.4). L'intensité diffusée est étudiée en fonction de l'angle d'observation  $\theta$ . Généralement, il est préférable d'étudier les variations de l'intensité en fonction du vecteur d'onde  $\vec{q}$  que l'on définit de la manière suivante  $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ .

La norme du vecteur de diffusion s'écrit selon les relations du tableau 3.2. Ces relations montrent que le vecteur d'onde est inversement proportionnel à  $\lambda$ . Or les longueurs d'ondes

	diffusion de la lumière	diffusion des rayons X <sup>1</sup>
longueur d'onde (Å)	$4000 < \lambda < 7000$	$0.2 < \lambda < 2$
expression du vecteur d'onde	$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$	$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$
gamme de $q$ (Å <sup>-1</sup> )	$5.10^{-4} < q < 3.10^{-3}$	$10^{-2} < q < 2.10^{-1}$

TAB. 3.2 – Comparaison entre la technique de la diffusion de la lumière et des rayons X.

incidentes différent selon la technique employée. Donc il en est de même pour le domaine du vecteur d'onde.


 FIG. 3.4 – Principe d'une expérience de diffusion où un échantillon (représenté schématiquement par un cube) est soumis à un rayonnement incident de longueur d'onde  $\lambda_0$ .

### 3.2.1 La diffusion de la lumière

Éclairons un échantillon de matière au moyen d'une lumière visible polarisée, de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ . Le champ électrique  $\vec{E}_i = E_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_0 t)} \vec{n}$  de l'onde incidente interagit avec les électrons des molécules du matériau et produit sur son parcours une série de dipôles qui oscillent tous à la même fréquence  $\omega_0$ . Ces charges oscillantes réémettent dans toutes les directions un rayonnement électromagnétique « diffusé » de longueur d'onde très voisine de

<sup>1</sup>sur un montage petits angles

celle du rayonnement incident. Le champ électrique total diffusé  $\vec{E}_d$ , de vecteur d'onde  $\vec{k}_d$  est alors simplement la somme des champs élémentaires rayonnés par chaque dipôle.

Du fait de l'agitation thermique, les molécules tournent et se déplacent. La dynamique des fluctuations d'une grandeur  $A$  est caractérisée par sa fonction d'autocorrélation temporelle :

$$C(\tau) = \langle A(t)A(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T A(t)A(t + \tau) dt \quad (3.1)$$

Cette fonction nous révèle la façon dont sont reliées les valeurs de  $A$  à deux instants qui diffèrent d'une durée  $\tau$ . Nous pouvons en tirer les propriétés suivantes : lorsque  $t = 0$ , la corrélation est totale (équation 3.2) et, lorsque  $t \rightarrow \infty$ , la décorrélation entre les valeurs de  $A$  est complète (équation 3.3).

$$\langle A(0)A(0) \rangle = \langle A^2 \rangle \quad (3.2)$$

$$\langle A(0)A(\infty) \rangle = 0 \quad (3.3)$$

En diffusion dynamique de la lumière nous avons accès expérimentalement, à la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée  $\langle I(q, t)I(q, 0) \rangle$ . Le schéma typique d'une telle expérience est indiquée sur la figure 3.5. Le détecteur utilisé en diffusion de lumière n'est en fait pas sensible au champ électrique qu'il reçoit, mais à son intensité. Un corrélateur réalise ensuite la fonction d'autocorrélation normalisée  $g_2(t)$  de l'intensité diffusée :

$$g_2(t) = \frac{\langle I(q, t)I(q, 0) \rangle}{\langle I(q, 0) \rangle^2} \quad (3.4)$$

Si le champ diffusé est une variable aléatoire qui obéit à la statistique gaussienne, et si le volume diffusant est suffisamment grand, on peut montrer que la fonction d'autocorrélation temporelle normée du champ électrique diffusé  $g_1(t)$ , est reliée à  $g_2(t)$  par la relation 3.5 [70] :

$$g_2(t) = 1 + \alpha |g_1(t)|^2 \quad (3.5)$$

où  $\alpha$  représente le facteur de cohérence spatiale.

En mesurant la fonction d'autocorrélation  $C(t)$  à différents angles, c'est-à-dire pour différents vecteurs d'ondes, on détermine le coefficient de diffusion apparent  $D$  des particules

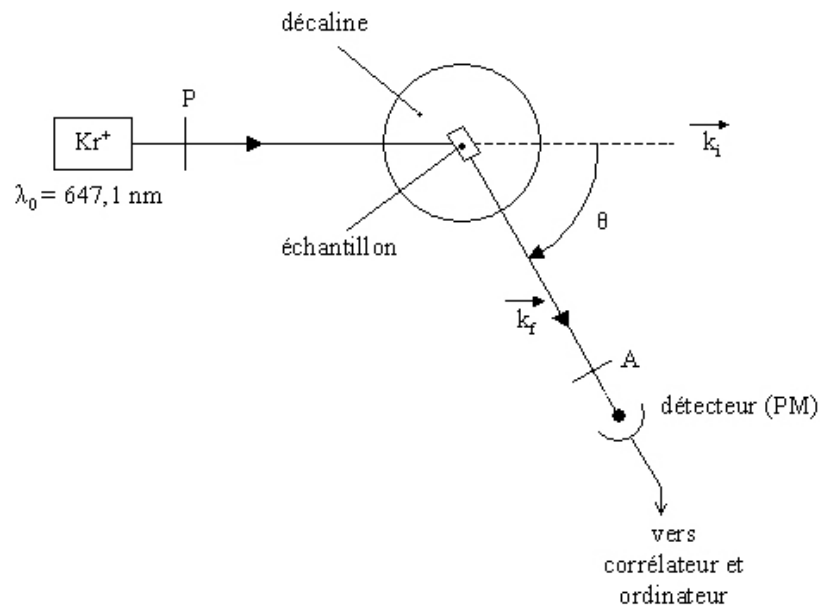


FIG. 3.5 – Vue du dessus de l'expérience de diffusion de la lumière. Un faisceau laser de longueur d'onde  $\lambda$ , de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  irradie l'échantillon. En raison du mouvement brownien des particules dans ce dernier, le champ électrique diffusé subit des fluctuations temporelles. L'analyse de ces fluctuations se fait à l'aide d'un détecteur (PM) et d'un corrélateur.

dans le liquide. En régime dilué, c'est-à-dire en l'absence d'interactions entre les diffuseurs, le rayon hydrodynamique  $R_H$  associé aux objets en solution est relié au coefficient de diffusion par l'équation 3.6 :

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (3.6)$$

où  $f$  représente le coefficient de friction. Dans le cas d'une sphère l'équation 3.6 devient :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (3.7)$$

où  $\eta$  est la viscosité du milieu et  $R_H$  le rayon de l'objet.

### 3.2.1.1 Expression de la fonction d'autocorrélation du champ électrique

Afin d'exploiter les résultats obtenus de la fonction d'autocorrélation  $C(t)$ , nous devons déterminer l'expression générale de  $g_1(t)$ . En effet, ces deux grandeurs sont reliées par :

$$C(t) = A.g_2(t) = A [1 + \alpha.g_1^2(t)] \quad (3.8)$$

où  $A$  représente l'intensité totale recueillie sur le détecteur.

La fonction de corrélation du champ est associée au facteur de structure dynamique du matériau  $S(q,t)$  selon :

$$g_1(q,t) = \frac{S(q,t)}{S(q,0)} \quad (3.9)$$

Pour un système polydisperse, la fonction d'autocorrélation du champ électrique  $g_1(t)$  peut s'écrire par une exponentielle étirée ou selon la fonction de Kohlrausch-Williams-Watts [71]

$$S(q,t) = \sum_i A_i \exp[-(t/\tau_i)^{\beta_i}] \quad (3.10)$$

où  $A_i$  et  $\tau_i$  représentent respectivement l'amplitude et le temps de relaxation associé à chaque mode. Le paramètre  $\beta_i$ , qui est compris entre  $0 < \beta_i < 1$  traduit l'étirement de la fonction exponentielle . Pour un système monodisperse,  $\beta_i$  est proche de 1, tandis que pour un système polydisperse  $\beta_i$  tend vers 0.

Dans le système que nous étudions, cristal liquide colonnaire dans un solvant organique, deux temps sont accessibles à partir de la fonction d'autocorrélation  $C(t)$  (figure 3.6) : un temps court associé au mode rapide, noté  $\tau_F$ , et un temps long associé au mode lent noté  $\tau_S$ . Selon la relation 3.10, le facteur de structure se décompose suivant :

$$S(q, t) = A_S \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_S} \right)^{\beta_S} \right] + A_F \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_F} \right)^{\beta_F} \right] \quad (3.11)$$

$A_F$  et  $A_S$  représentent respectivement l'amplitude des modes rapide et lent. A partir de l'équation 3.9, nous obtenons l'expression générale de  $g_1^2(t)$ .

$$g_1^2(t) = \left\{ \frac{A_S}{A_S + A_F} \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_S} \right)^{\beta_S} \right] + \frac{A_F}{A_S + A_F} \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_F} \right)^{\beta_F} \right] \right\}^2 \quad (3.12)$$

A l'aide de cette expression, nous pourrions ajuster la fonction d'autocorrélation  $C(t)$ . Cependant, il faudra ajuster l'expression de  $g_1^2(t)$  suivant les valeurs de  $t$ . Ainsi, les cas où  $t \simeq \tau_F$  et  $t \simeq \tau_S$  seront discutés dans les paragraphes 3.3.2.1 et 3.3.2.2.

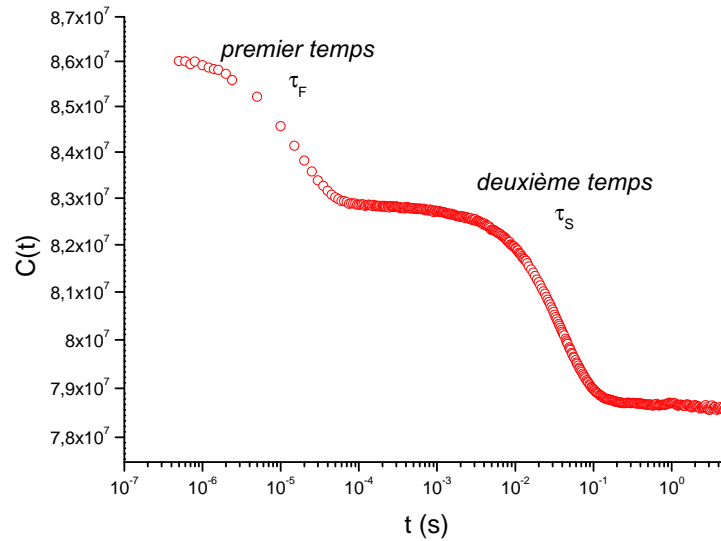


FIG. 3.6 – Un exemple de courbe de corrélation  $C(t)$ . Nous constatons la présence d'un temps court pour  $\tau_F \simeq 10 \mu s$  et d'un temps long pour  $\tau_S \simeq 0.05 s$ . Ces deux temps sont séparés par un plateau pratiquement horizontal que l'on note  $C_{\langle\langle\infty\rangle\rangle}$ .

### 3.2.1.2 Contraste

En diffusion de la lumière, le contraste est dû aux modulations d'indice de réfraction et est donné par la relation 3.13.

$$\frac{\partial n}{\partial c} \simeq \frac{n - n_0}{c} \quad (3.13)$$

avec

$n$  : l'indice de réfraction du matériau

$n_0$  : l'indice de réfraction du solvant

Nous avons vu que les cristaux liquides colonnaires sont biréfringents et ont donc deux indices de réfraction  $n_o$  et  $n_e$ . Ces deux grandeurs sont reliées à l'indice de réfraction moyen  $\bar{n}$  par :

$$\bar{n} = \frac{2n_o + n_e}{3} \quad (3.14)$$

Pour déterminer l'indice du matériau, nous avons mesuré l'indice de réfraction moyen  $\bar{n}$ . Pour cela, dans une cellule fermée, le matériau est chauffé jusqu'à sa phase liquide isotrope. Nous avons utilisé le Py4CEH, car sa température de clarification est de 92°C (au lieu de 255°C pour le Pe4CEH). Un faisceau laser,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ , est réfracté dans la cellule. En mesurant la déviation du faisceau laser sur un écran placé à quelques mètres, il est possible d'avoir accès à l'indice de réfraction moyen du Py4CEH ; nous obtenons  $\bar{n} = 1.57$ .

Au problème d'absorption près, l'indice de réfraction moyen ne doit pas être trop différent entre le Pe4CEH et le Py4CEH ; aussi nous prendrons  $\bar{n} = 1.57$  pour le Pe4CEH.

Pour augmenter le contraste, l'écart entre le solvant organique et le matériau doit être important. Les solvants organiques que nous avons utilisés pour les expériences de diffusion de la lumière sont l'acétate d'éthyle et le dodécane. Leur indice de réfraction est beaucoup plus faible que celui du Pe4CEH (tableau 3.1).

### 3.2.1.3 Montage expérimental

Le faisceau incident est produit en utilisant un laser Krypton, polarisé verticalement, qui fournit une longueur d'onde  $\lambda_0 = 647.1 \text{ nm}$ . La fonction d'autocorrélation de l'inten-



sité diffusée  $\langle I(q, t)I(q, 0) \rangle$  est accumulée en détection homodyne au moyen d'un corrélateur Brookhaven. Il est possible de faire varier l'angle de détection de la lumière diffusée de 25 à 155 degrés. L'intégration nécessaire au calcul de la fonction d'autocorrélation est réalisée avec un temps d'échantillonnage  $\tau$  sur une durée totale de plusieurs minutes voire quelques heures, le corrélateur pouvant être utilisé en mode linéaire ou logarithmique. Si le signal produit contient plusieurs temps de relaxation différents, il est préférable d'opérer avec un échantillonnage temporel en mode logarithmique. Cela permet de connaître la fonction d'autocorrélation du signal sur une grande étendue temporelle. Toutes les expériences ont été réalisées avec un échantillonnage temporel en mode logarithmique.

#### 3.2.1.4 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, il s'agit de nettoyer le tube en verre qui va accueillir la solution de Pe4CEH pour les expériences de diffusion de la lumière. Ce tube est lavé à l'acétone dans un bain à ultrasons puis séché dans une étuve à 70°C. Le cristal liquide colonnaire y est ensuite introduit. Pour limiter au maximum la présence de poussières, le solvant organique est filtré plusieurs fois à l'aide d'un filtre en PTFE de 0.2  $\mu\text{m}$  puis versé dans le tube en verre jusqu'à obtenir la concentration désirée en cristal liquide colonnaire. Il est important de réaliser cette dernière opération sous une hotte à flux laminaire, toujours dans le but d'éviter les poussières. Pour bien homogénéiser la solution, nous la passons plusieurs fois à l'agitateur vortex. Enfin, avec le souci de vouloir parfaitement dissoudre le cristal liquide colonnaire, nous introduisons la solution dans **un bain à ultrasons pendant quelques minutes**. La dernière étape consiste à nettoyer la paroi extérieure du tube en verre. Dans un premier temps, un papier imbibé d'éthanol nous permet de dégraisser le tube. Dans un second temps, de l'éthanol est abondamment versé puis enlevé à l'aide d'air comprimé.

Avant de l'étudier, la solution est laissée quelques jours au repos afin que les poussières persistantes sédimentent.

### 3.2.2 La diffraction des rayons X

Dans cette étude sur la dissolution du Pe4CEH dans différents solvants organiques, nous cherchons à savoir si les molécules discotiques s'organisent sous forme de colonnes en solution. Si tel est le cas, la technique de diffraction des rayons X permet d'accéder aux paramètres structuraux de la mésophase en solution à savoir la distance inter-colonnes et surtout l'espacement irrégulier entre les disques au sein des colonnes (ordre liquide). Elle permet aussi d'obtenir des renseignements sur l'ordre local de la phase, c'est-à-dire au niveau des arrangements moléculaires à courte distance.

#### 3.2.2.1 Contraste

En diffusion des rayons X, le contraste est dû aux modulations de la densité électronique, noté  $\rho$  et qui s'exprime en ( $e^- / \text{Å}^3$ ), entre le matériau et son environnement. Dans notre cas, il s'agit de distinguer le cristal liquide colonnaire du solvant qui l'entoure. Le Pe4CEH est l'association entre un cœur aromatique de pérylène et des chaînes aliphatiques. Il faut donc différencier la densité électronique du cœur aromatique, des chaînes aliphatiques et du solvant (figure 3.7). Pour cela nous avons utilisé la relation<sup>1</sup> 3.15.

$$\rho = \frac{N_A \cdot Z \cdot \mu \cdot 10^{24}}{M} \quad (3.15)$$

où

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$Z$  : nombre d'électrons

$M$  : masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\mu$  : masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

Leur masse volumique étant connue, cette relation s'applique très bien aux solvants organiques. En revanche, il est nécessaire de déterminer l'expression de la masse volumique du Pe4CEH. En considérant un arrangement hexagonal des colonnes dans lequel les molécules sont espacées de  $e_{stacking} = 6 \text{ Å}$  [38], nous obtenons l'expression 3.16 :

<sup>1</sup>Dans cette expression, nous multiplions par  $10^{24}$  pour obtenir la densité électronique  $\rho$  en ( $e^- / \text{Å}^3$ )

$$\mu = \frac{M}{N_A \cdot S \cdot e_{stacking}} \quad (3.16)$$

où  $S$  représente la surface du cœur aromatique ou des chaînes. Ce paramètre est estimé avec un modèle géométrique de la molécule représentée par deux disques concentriques, de rayon  $R_a = 5.4 \text{ \AA}$  pour le cœur aromatique et de rayon  $R_c = 10.6 \text{ \AA}$  pour les chaînes aliphatiques.

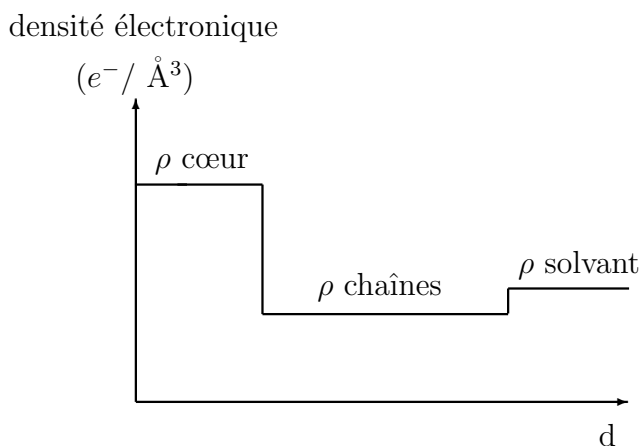


FIG. 3.7 – Schéma de la densité électronique d'une molécule discotique de  $Pe_4CEH$ . L'origine de la molécule correspond au centre du cœur aromatique.

Les densités électroniques du cœur aromatique et des chaînes sont respectivement égales à  $0,33$  et  $0,21 e^- / \text{\AA}^3$ . L'ordre liquide des molécules discotiques sous forme de colonnes est dû à l'empilement des cœurs aromatiques. Pour que le contraste soit le plus important, il faut que la densité électronique du cœur aromatique soit éloignée de celle du solvant. De ce fait, les solvants les plus appropriés pour réaliser les expériences de diffraction des rayons X sont le pentane et le dodécane (tableau 3.3).

### 3.2.2.2 Montage expérimental

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un "Nanostar" conçu par la firme Bruker (figure 3.8). Il comporte un tube à anode de cuivre fonctionnant sous une tension de  $40 \text{ kV}$  et un courant de  $35 \text{ mA}$ . La radiation  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) est sélectionnée par une optique constituée de deux miroirs de Goebel. Trois trous, les "Pinholes", permettent de collimater le faisceau. Le dernier diaphragme a un diamètre proche de  $300 \mu\text{m}$ . Un détecteur

densité électronique ( $e^- / \text{Å}^3$ )			
solvants organiques		Pe4CEH	
acétate d'éthyle	0.30	"cœur"	<b>0.33</b>
xylène	0.28		
dodécane	0.26	"chaînes"	0.21
pentane	0.22		

TAB. 3.3 – Densité électronique des différents solvants organiques, du cœur aromatique et des chaînes.

à fils "HiStar" de Bruker de dimensions 22 x 22 cm est placé à la distance  $d$  de l'échantillon et permet d'acquérir un spectre bidimensionnel qui est ensuite regroupé de façon azimutale. On obtient ainsi l'intensité diffusée  $I(q)$  en unités arbitraires en fonction du vecteur de diffusion  $q$ . La gamme de vecteur de diffusion disponible s'étend de 0,0096 à  $0,2 \text{ Å}^{-1}$ .

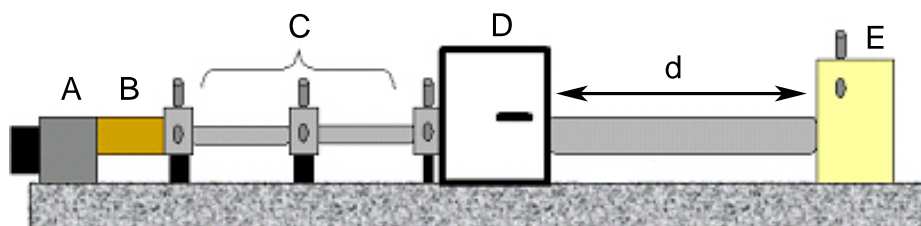


FIG. 3.8 – Schéma du montage du "Nanostar". A : source, B : miroirs de Goebel, C : Pinholes, D : Chambre échantillon sous vide, E : détecteur.

### 3.2.2.3 Préparation des échantillons

Les solutions de Pe4CEH sont préparées dans des pilluliers hermétiques. Elles sont ensuite introduites dans des capillaires en verre. Il est important de bien les sceller à la flamme pour qu'ils résistent au vide imposé dans l'enceinte des rayons X. Il est important de noter qu'à aucun moment les solutions ne sont introduites dans un bain à ultrasons.

### 3.3 Cristal liquide colonnaire en bon solvant

#### 3.3.1 Solutions macroscopiques observées optiquement

Nous avons vu que le Pe4CEH se dissout jusqu'à de grandes concentrations dans le xylène, l'acétate d'éthyle et le dodécane (tableau 3.1). Chaque solution, de la plus diluée à la plus concentrée, reste parfaitement transparente. De plus, nous n'observons aucun phénomène de diffusion ou de diffraction, donc pas d'interactions fortes avec la lumière. Il est raisonnable d'imaginer que ces objets ont des tailles caractéristiques beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière. De ce fait, l'ordre de grandeur de la taille maximum des objets en solution est inférieure à  $\lambda/10$  soit<sup>2</sup> environ 50 nm.

Par ailleurs, entre polariseurs croisés, les solutions ne sont pas biréfringentes, elles sont optiquement isotropes. Ainsi, il n'y a pas d'ordre à des échelles comparables à la longueur d'onde de la lumière. Ce résultat est assez original au vu de ce que nous avons décrit dans le paragraphe 1.2.3.4. Les agrégats de type colonnaire, qu'ils soient formés par des OPV, des pyridylamides trimésiques ou encore des composés colonnaires, présentent tous des solutions biréfringentes [48, 51].

#### 3.3.2 Diffusion dynamique de la lumière

Nous avons deux temps à prendre en compte. Le premier temps  $\tau_F$  associé au mode rapide et le second  $\tau_S$  associé au mode lent (figure 3.6). Ces deux temps sont très éloignés l'un de l'autre ( $\tau_F \approx 10 \mu s$  et  $\tau_S \approx 0.05 s$ ). Entre, nous remarquons l'existence d'un plateau horizontal que l'on note  $C_{\langle\langle\infty\rangle\rangle}$ . Ce plateau nous sera utile dans le paragraphe 3.3.2.3.

##### 3.3.2.1 Etude du premier mode

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la partie de la courbe de corrélation  $C(t)$  pour laquelle  $t \ll \tau_S$ . L'expression de  $|g_1(t)|^2$  s'écrit selon l'équation 3.17. Le mode rapide se relaxe tandis que le mode lent n'a pas encore commencé. Dans l'expression de  $|g_1(t)|^2$ , la présence de  $\left(\frac{A_S}{A_S+A_F}\right)^2$  rend compte de ce phénomène.

---

<sup>2</sup>avec  $\lambda \simeq 500 nm$ , la longueur d'onde de la lumière

$$|g_1(t)|^2 = \left( \frac{A_S}{A_S + A_F} \right)^2 + \left( \frac{A_F}{A_S + A_F} \right)^2 \exp \left( \frac{-2t}{\tau_F} \right)^{\beta_F} + 2 \frac{A_S A_F}{(A_S + A_F)^2} \exp \left( \frac{-t}{\tau_F} \right)^{\beta_F} \quad (3.17)$$

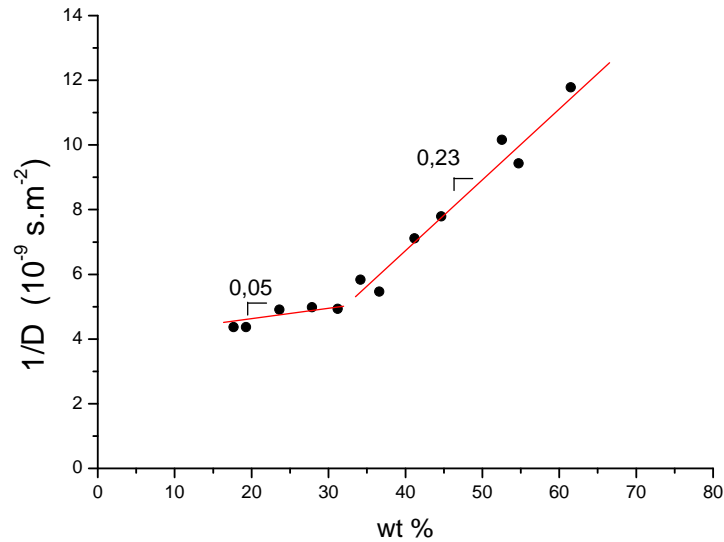


FIG. 3.9 – Variation de l'inverse du coefficient de diffusion associé aux premiers temps ( $\tau_F$ ) en fonction de la concentration en Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle.

Pour différents vecteurs d'ondes, le temps court est obtenu en ajustant la fonction de corrélation à partir de la relation 3.8 et en utilisant l'expression 3.17 pour  $|g_1(t)|^2$ . Puis, en traçant les variations de  $1/\tau_F$  en fonction de  $q^2$ , nous obtenons le coefficient de diffusion en utilisant l'expression  $1/\tau_F = D_F \cdot q^2$ . Il s'agit d'un régime diffusif puisque  $1/\tau_F$  est proportionnel à  $q^2$ . Cette opération est répétée pour des solutions de concentrations différentes.

La figure 3.9 représente les variations de l'inverse du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle. Nous remarquons que l'inverse du coefficient de diffusion reste pratiquement constant jusqu'à  $wt \simeq 30\%$ . Au-delà de cette concentration, il croît brutalement (pente de  $0.22 \cdot 10^{-9} s.m^{-2}$ ). Autrement dit pour des valeurs supérieures à  $wt \simeq 30\%$ , le coefficient de diffusion diminue ce qui traduit la difficulté des agrégats à se déplacer. Ce changement brutal de pente peut être vu comme un changement de régime. Cela nous permet d'imaginer un régime dilué avant  $wt \simeq 30\%$  et un régime plus concentré lorsque les solutions sont supérieures à cette concentration.

En régime concentré, nous sommes en présence d'un mode collectif de déplacement. Aussi, le rayon hydrodynamique associé n'a pas de sens physique. En revanche, dans le régime dilué la valeur des rayons hydrodynamiques est comprise entre 1.8 et 2.1 nm, ce que l'on peut interpréter comme un petit empilement d'environ 5 molécules ("petite pile d'assiettes").

### 3.3.2.2 Etude du second mode

Intéressons-nous à la partie de la courbe de corrélation  $C(t)$  pour laquelle  $\tau_F \ll t \simeq \tau_S$ . Dans ce cas,  $|g_1(t)|^2$  s'écrit sous la forme :

$$|g_1(t)|^2 = \left( \frac{A_S}{A_S + A_F} \right)^2 \exp \left( \frac{-2t}{\tau_S} \right)^{\beta_S} \quad (3.18)$$

Le temps lent s'obtient selon le même procédé décrit au paragraphe précédent, à la différence que l'expression 3.18 de  $|g_1(t)|^2$  est utilisée dans la relation 3.8. Le second mode de relaxation s'effectue également selon un régime diffusif.

Les variations de l'inverse du coefficient de diffusion associées aux temps lents ( $\tau_S$ ) en fonction de la concentration en Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle sont représentées sur la figure 3.10. De la même manière que pour les premiers temps, nous observons deux régimes différents avec un changement de pente correspondant à  $wt \simeq 40\%$ . En régime dilué, la pente est de  $0.08 \cdot 10^{-12} s \cdot m^{-2}$  puis augmente après  $wt \simeq 40\%$  pour atteindre  $2.17 \cdot 10^{-12} s \cdot m^{-2}$ .

A l'aide de la relation 3.7, la taille des agrégats en solution que nous déterminons est comprise entre 500 et 700 nm, ce qui semble indiquer que le mode lent provient de la diffusion de larges objets [72]. Cependant, ce résultat est en contradiction avec ce que nous avons observé au paragraphe 3.3.1, où nous avons estimé que les objets en solution ne peuvent pas dépasser une taille de 50 nm.

Par ailleurs, la variation de l'inverse du temps de relaxation en fonction du carré du vecteur d'onde est linéaire. Cette remarque s'applique au deux modes, rapide et lent, et ce quelle que soit la concentration. Cela nous indique que ces deux régimes sont diffusifs.

### 3.3.2.3 Poids relatif du mode lent

En diffusion dynamique de la lumière, chaque mode de relaxation se fait avec sa propre amplitude qui est proportionnelle au nombre d'objets qui se trouvent dans cet état. Dans

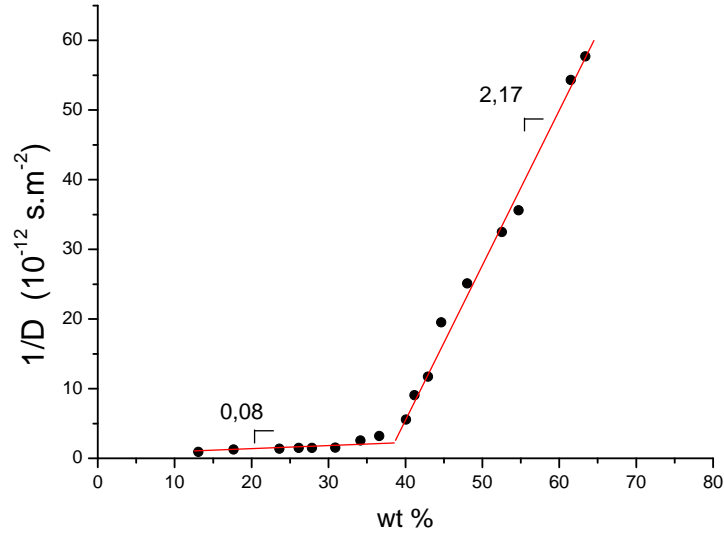


FIG. 3.10 – Variations de l'inverse du coefficient de diffusion associées aux temps lent ( $\tau_S$ ) en fonction de la concentration en Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle.

notre cas, il faut considérer l'amplitude du mode rapide que l'on note  $A_F$  et celle du mode lent que l'on note  $A_S$ . Le poids relatif du mode lent est défini comme étant l'amplitude du mode lent par rapport à la somme des amplitudes des modes rapide et lent.

$$\text{poids relatif du mode lent} : \frac{A_S}{A_S + A_F}$$

Le poids relatif du mode lent est déterminé à partir de la fonction d'autocorrélation de la manière suivante. Rappelons que  $C_{\langle\langle\infty\rangle\rangle}$  est le plateau horizontal qui sépare  $\tau_F$  de  $\tau_S$ .

On sait que

$$|g_1(0)|^2 = 1$$

et

$$|g_1(\langle\langle\infty\rangle\rangle)|^2 = \left(\frac{A_S}{A_S + A_F}\right)^2$$

ainsi d'après (3.5),

$$g_2(\langle\langle\infty\rangle\rangle) = 1 + \alpha \left(\frac{A_S}{A_S + A_F}\right)^2$$



d'où

$$\frac{A_S}{A_S + A_F} = \left( \frac{g_2(\langle\langle \infty \rangle\rangle) - 1}{\alpha} \right)^{1/2}$$

or

$$g_2(0) = 1 + \alpha$$

d'où

$$\frac{A_S}{A_S + A_F} = \left( \frac{g_2(\langle\langle \infty \rangle\rangle) - 1}{g_2(0) - 1} \right)^{1/2}$$

Et  $C(t)$ , qui correspond aux données brutes du corrélateur est reliée à  $g_2(t)$  par

$$C(t) = A.g_2(t) \tag{3.19}$$

où  $A$  est l'intensité totale mesurée.

Nous obtenons finalement,

$$\frac{A_S}{A_S + A_F} = \left( \frac{C_{\langle\langle \infty \rangle\rangle} - C(t \rightarrow \infty)}{C(0) - C(t \rightarrow \infty)} \right)^{1/2} \tag{3.20}$$

À partir d'une courbe de corrélation  $C(t)$ , nous pouvons déterminer le poids relatif du mode lent grâce à l'équation 3.20. Nous allons donc étudier les variations du poids relatif du mode lent en fonction de la concentration et de l'angle d'observation. Rappelons que l'angle d'observation  $\theta$  est relié au vecteur de diffusion  $q$  par la relation :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Cela implique que lorsque l'angle d'observation est faible (typiquement  $\theta < 50^\circ$ ), le vecteur de diffusion nous donne accès à des objets de tailles importantes. En revanche, lorsque le vecteur de diffusion est plus grand ( $\theta > 50^\circ$ ), ce sont des objets de plus petite taille qui sont observés.

Sur la figure 3.11 sont représentées les variations relatives du mode lent en fonction de l'angle d'observation, pour des concentrations allant de  $wt = 17\%$  à  $wt = 62\%$ . De manière générale, nous constatons que le poids relatif du mode lent diminue avec l'angle. En fixant

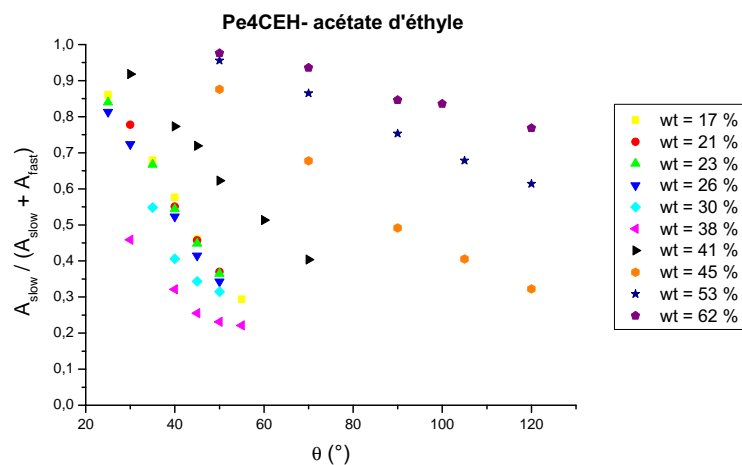


FIG. 3.11 – Variations du poids relatif du mode lent en fonction de l'angle pour plusieurs concentrations en  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle.

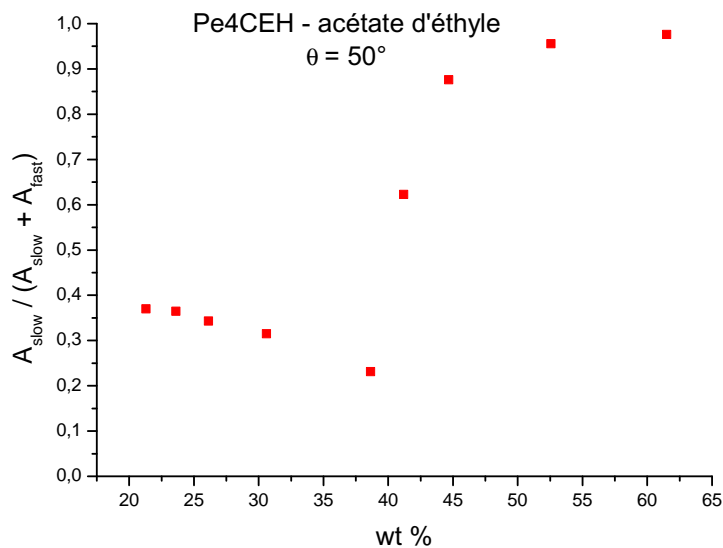


FIG. 3.12 – Poids relatif du mode lent en fonction de la concentration en  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle. L'angle d'analyse est fixé à  $\theta = 50^\circ$ .

l'angle d'analyse  $\theta$  à 50 degrés, nous obtenons la figure 3.12. Pour les solutions telles que  $wt < 41\%$ , nous remarquons que le poids relatif du mode lent décroît avec la concentration. C'est donc le mode rapide qui domine. Pour  $wt = 38\%$ , le mode lent devient presque négligeable. Cette observation est analogue à de nombreux systèmes étudiés [51, 72, 73].

En revanche, après  $wt = 41\%$ , le poids relatif du mode lent augmente de manière significative et ne cesse de croître avec la concentration. Dans ce cas, c'est le mode lent qui est prédominant.

Nous avons vu dans les paragraphes 3.3.2.1 et 3.3.2.2 que l'inverse du coefficient de diffusion associé à  $\tau_F$  et  $\tau_S$  croît subitement à partir de  $wt \simeq 40\%$ . Il est intéressant de noter qu'à partir de cette **même concentration**, le poids relatif du mode lent augmente lui aussi. Ces résultats laissent penser qu'à la limite entre le régime dilué et le régime concentré, des connexions interviennent entre les objets en solution. De ce fait, ils peuvent former des agrégats dont la taille croît significativement dans le régime concentré. Ces agrégats, très peu mobiles, favorisent la diminution du coefficient de diffusion associé à  $\tau_F$  et  $\tau_S$ , mais aussi l'augmentation du poids relatif du mode lent.

### 3.3.2.4 Influence des ultrasons

Dans les expériences précédentes, lors du protocole de préparation des échantillons, les solutions sont introduites dans un bain à ultrasons pendant une minute. Cette étape a pour but de bien dissoudre le cristal liquide dans le solvant organique. Nous pouvons cependant nous interroger sur le rôle des ultrasons ; quelle est leur influence sur les solutions préparées ? Si cette étape est supprimée, la dynamique du système en solution se décomposera-t-elle toujours en deux modes (rapide et lent observés aux paragraphes 3.3.2.1 et 3.3.2.2) ?

Ainsi, nous avons préparé une nouvelle série d'échantillons, toujours en utilisant comme solvant organique l'acétate d'éthyle et le dodécane. Le protocole de préparation des échantillons est le même que celui décrit au paragraphe 3.2.1.4 à la seule différence que les échantillons ne sont plus plongés dans un bain à ultrasons.

#### 3.3.2.4.1 Effet sur le second temps

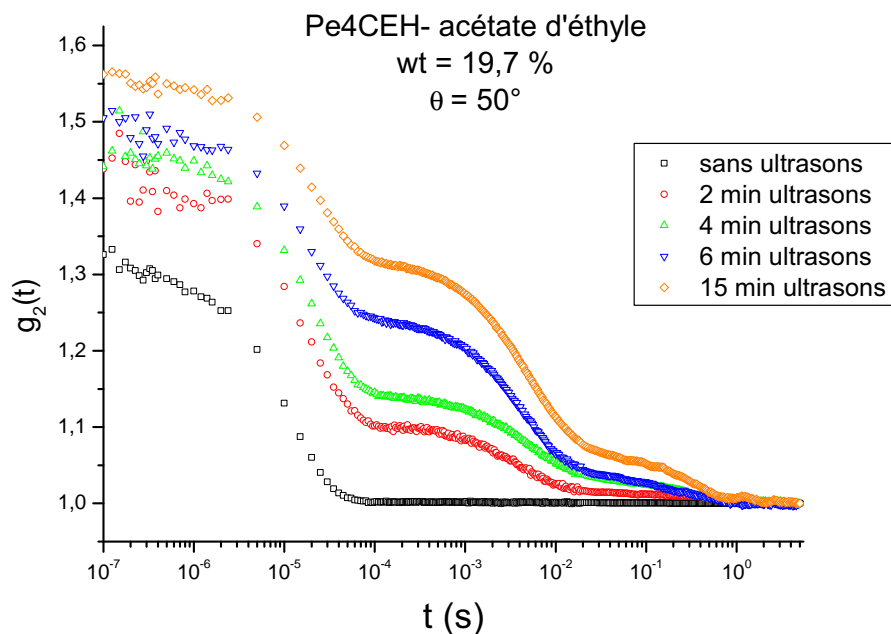
Tout d'abord, nous avons étudié une solution de Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle de concentration  $wt = 19.7\%$  et une autre dans le dodécane de concentration  $wt = 32.1\%$ . Ces solutions sont analysées puis passées aux ultrasons. Ce processus est répété plusieurs fois. Afin de pouvoir comparer les courbes de corrélation nous les avons normalisées par rapport à l'intensité totale mesurée. Ainsi, les figures 3.13 et 3.14 représentent les variations de  $g_2(t)$  pour différents temps d'ultrasons. L'angle de mesure est fixé à 50 degrés.

Nous remarquons sur la figure 3.13 que lorsque la solution de Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle ne subit pas d'ultrasons, aucun second temps n'est constaté. Ce résultat est surprenant puisque jusqu'ici toutes les solutions étudiées ont un second temps. Par ailleurs, une fois que cette solution est passée deux minutes aux ultrasons, nous constatons l'apparition du second temps. Il semblerait donc que celui-ci soit favorisé par l'emploi des ultrasons.

Pour cet échantillon, les tailles caractéristiques du premier et du second mode sont regroupées sur le tableau de la figure 3.13. Le rayon hydrodynamique mesuré sans les ultrasons est de 1.2 nm. Après seulement deux minutes d'ultrasons, il augmente significativement à 2.0 nm, mais la durée des ultrasons a une influence très légère sur cette taille. En effet, au bout de 15 minutes d'ultrasons, le rayon hydrodynamique mesuré n'est que de 2.4 nm. Nous pouvons faire la même remarque pour le second temps. Dès son apparition  $R_H$  reste à peu près constant (entre 580 et 750 nm). La durée d'emploi des ultrasons ne diminue pas le rayon hydrodynamique des objets en solution associés au second temps. Il ne peut donc pas s'agir d'une fraction de cristal liquide qui serait mal dissoute sans l'emploi d'ultrasons et qui se dissolverait d'autant plus que la durée des ultrasons deviendrait importante.

Dans le dodécane, de la même manière que dans l'acétate d'éthyle, la solution qui n'a pas subi d'ultrasons ne présente aucun second temps (figure 3.14). Le rayon hydrodynamique associé à ce premier temps est de 1.3 nm. En revanche, lorsque la solution est plongée deux minutes dans le bain à ultrasons, nous ne constatons pas la présence d'un second temps, contrairement aux observations faites dans l'acétate d'éthyle où les ultrasons en engendrent un. Par ailleurs, après deux minutes d'ultrasons, le rayon hydrodynamique mesuré est toujours de 1.3 nm.

A présent intéressons-nous au comportement du premier temps  $\tau_F$ . La figure 3.15 montre les variations de l'inverse du coefficient de diffusion associées au premier temps en fonction de la concentration en Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle et le dodécane. En comparant les



durée des ultrasons (min)	$R_H$ associé au premier mode (nm)	$R_H$ associé au second mode (nm)
0	1.2	aucun second temps
2	2.0	580
4	1.9	745
6	2.1	680
15	2.4	650

FIG. 3.13 – Courbes d'autocorrélation de l'intensité pour une solution de Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle à wt = 19.7% suivant différents temps d'ultrasons. Le tableau regroupe la taille caractéristique mesurée pour le premier et le second temps.

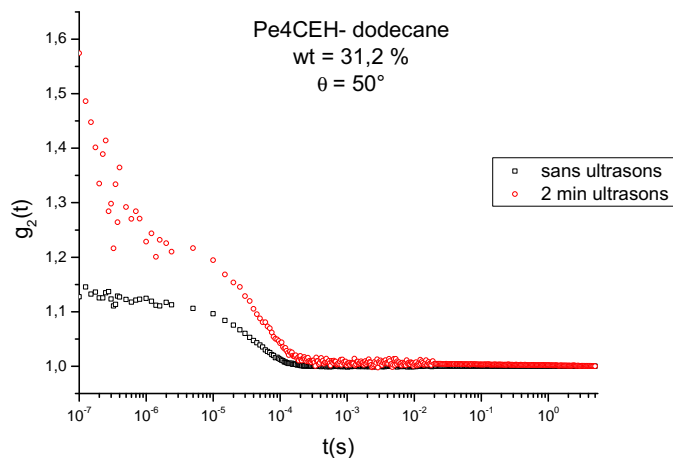


FIG. 3.14 – Courbe d'autocorrélation de l'intensité pour une solution de  $Pe_4CEH$  dans le dodécane à  $wt = 32.1\%$  suivant différents temps d'ultrasons.

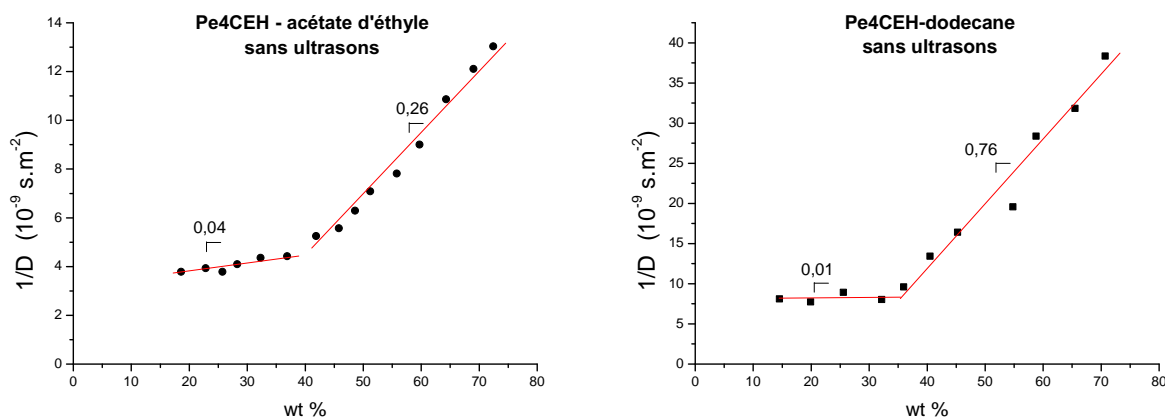


FIG. 3.15 – Variations de l'inverse du coefficient de diffusion associées au premier temps en fonction de la concentration en  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle et le dodécane. Les solutions n'ont pas subi d'ultrasons.

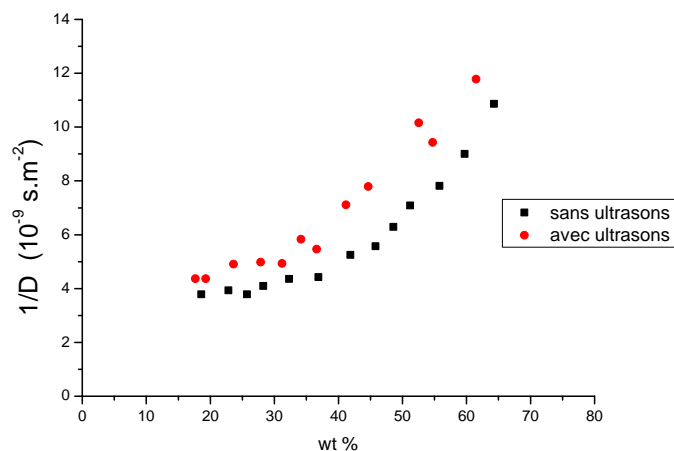


FIG. 3.16 – Comparaison de la variation de l'inverse du coefficient de diffusion associée au premier temps en fonction de la concentration en  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle.

valeurs obtenues du coefficient de diffusion avec les solutions qui ont subi des ultrasons, nous constatons qu'elles sont plus faibles (figure 3.16). De manière générale, le coefficient de diffusion  $D$  reste toujours de type diffusif et ses valeurs relatives augmentent par rapport aux mêmes échantillons avec ultrasons. Par conséquent, en régime dilué, c'est-à-dire pour  $wt < 34\%$ , le rayon hydrodynamique diminue. Il semblerait donc que l'emploi des ultrasons tende paradoxalement à faire croître la taille des agrégats associés aux temps courts.

Sur la figure 3.17, nous remarquons que le second temps n'apparaît pas avant  $wt \leq 40\%$  dans le dodécane et  $wt \leq 45\%$  dans l'acétate d'éthyle. Donc, si les solutions ne sont pas soumises aux ultrasons, le mode lent n'est présent qu'à partir du régime concentré.

### 3.3.2.4.2 Effet sur le poids relatif du mode lent

Dans les deux solvants organiques utilisés, le second temps n'apparaît pas dans le régime dilué. En effet, le poids relatif du mode lent n'intervient qu'à partir de  $wt \leq 40\%$  dans le dodécane et  $wt \leq 45\%$  dans l'acétate d'éthyle. En régime concentré, nous retrouvons le même comportement que lorsque les solutions sont passées aux ultrasons, à savoir une augmentation du poids relatif du mode lent avec la concentration (figure 3.18).

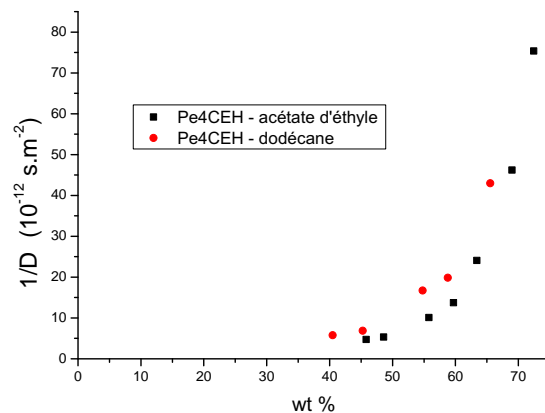


FIG. 3.17 – Variation de l'inverse du coefficient de diffusion associée au temps lent en fonction de la concentration en  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle et le dodécane. Les solutions ne sont pas passées aux ultrasons.

Sur la figure 3.19, nous remarquons que pour une même concentration, le poids relatif du mode lent est plus important lorsque les solutions n'ont pas subi d'ultrasons. Cela nous indique que l'emploi d'ultrasons a pour effet de diminuer le nombre d'objets associés au mode lent.

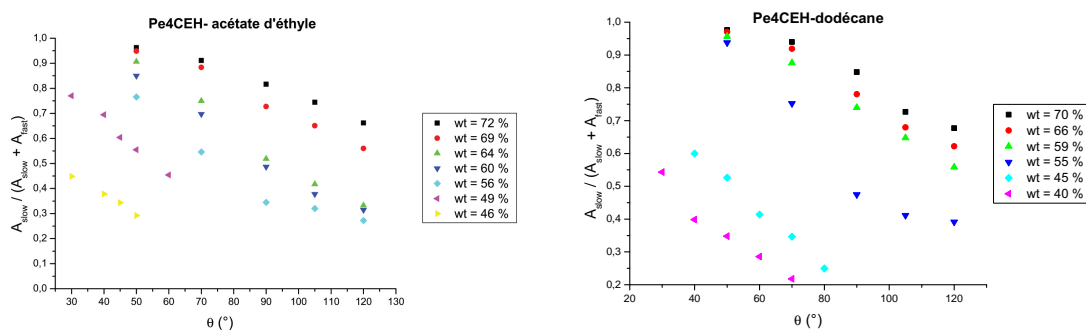


FIG. 3.18 – Poids relatif du mode lent en fonction de l'angle pour plusieurs concentrations en  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle et le dodécane. Toutes ces solutions n'ont pas subi d'ultrasons.



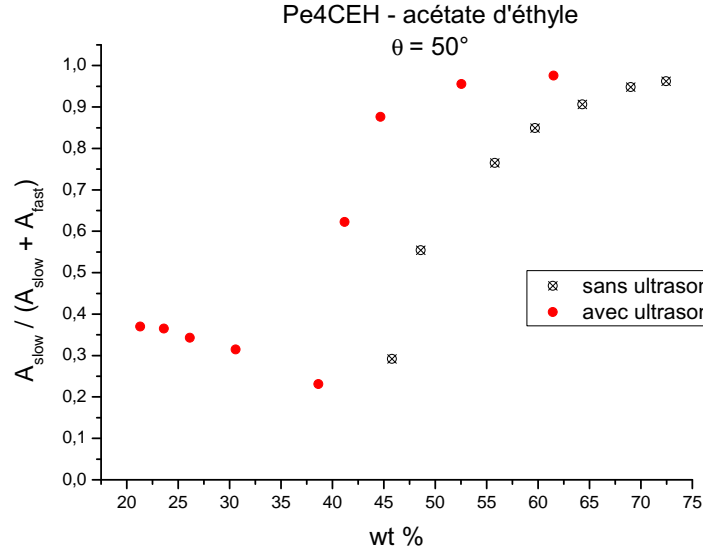


FIG. 3.19 – Poids relatif du mode lent pour  $\theta = 50^\circ$  en fonction de la concentration en  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle. En  $\otimes$  les échantillons qui n'ont pas subi de bains aux ultrasons lors de leur préparation ; en  $\bullet$  les échantillons qui ont été soumis aux ultrasons.

### 3.3.3 Diffusion statique de la lumière

Ces expériences ont été réalisées à partir de différentes concentrations de solutions de  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle : en régime dilué,  $wt = 27\%$  ; à la limite entre les régimes dilué et concentré,  $wt = 32\%$  ; puis en régime concentré,  $wt = 43\%$  et  $wt = 63\%$ .

Considérons une agrégation sous forme de colonnes, ayant une longueur  $L$  et un rayon  $R$ .

Pour des cylindres quelconques, le facteur de forme s'écrit de la manière suivante [74] :

$$P(q) \simeq L \frac{\sin qL\gamma/2}{qL\gamma/2} \int \int dA e^{-iqRc} \quad (3.21)$$

Suivant les valeurs de  $qL$  et  $qR$  trois régimes distincts apparaissent. D'abord, dans le régime de Guinier où  $qL \ll 1$ , le facteur de forme d'un bâtonnet s'écrit de la manière suivante :

$$P(q)_{q \rightarrow 0} = 1 - \frac{1}{9} \left( \frac{qL}{2} \right)^2 + \frac{2}{225} \left( \frac{qL}{2} \right)^4 + \dots \quad (3.22)$$

Ensuite dans le régime intermédiaire,  $qL \gg 1 \gg qR$ , le facteur de forme devient proportionnel à :

$$P(q) \propto q^{-1}$$

Enfin, dans le régime asymptotique,  $qL \gg qR \gg 1$ , le facteur de forme pour des cylindres non orientés, est proportionnel à :

$$P(q) \propto q^{-4}$$

Sur la figure 3.20, nous représentons les variations du logarithme de l'intensité en fonction du logarithme du vecteur d'onde. Pour chaque concentration, ces variations sont linéaires et nous observons pour des valeurs de  $q$  différentes une rupture de pente. Par exemple la solution en régime dilué,  $w = 27\%$ , possède aux faibles vecteurs d'ondes une pente de -1.48. A partir de  $q \simeq 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , la pente passe brutalement à -0.33. En revanche, pour  $w = 63\%$ , aucun changement de pente n'est observé dans notre fenêtre d'exploration. Par ailleurs, nous remarquons qu'aux faibles vecteurs d'ondes, la pente entre les deux solutions concentrées est relativement proche. Pour la solution  $w = 43\%$ , la pente est de -2.93 contre -3.19 pour la solution  $w = 63\%$ .

Le montage expérimental de la diffusion statique de la lumière nous donne accès à des vecteurs d'onde compris entre  $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons vu en diffusion dynamique de la lumière que les agrégats ont tendance à être de petites tailles,  $R_H \simeq 2nm$  pour les objets associés aux premiers temps en régime dilué. Ainsi, si nous imaginons un agrégat colonnaire ayant une longueur inférieure à  $100 \text{ \AA}$ , le produit du vecteur d'onde par la longueur du "cylindre" est tel que  $qL \ll 1$ . Nous devrions donc être dans le régime de Guinier où le facteur de forme varie en fonction de  $q^2$  et  $q^4$ . Or la figure 3.20 nous montre bien que l'intensité est proportionnelle à  $q^{-\alpha}$ , avec des valeurs pour  $\alpha$  qui changent avec suivant le domaine de vecteur d'onde et la concentration. Ainsi, la forme de ces objets ne se définit pas comme des bâtonnets en solution.

De plus, nous observons en diffusion statique une remontée de l'intensité aux petits vecteurs d'onde. Cela nous laisse penser à des agrégats de grandes tailles. Ainsi, l'ordre de

grandeur de ces objets en solution est supérieur au plus petit vecteur d'onde, soit  $R_H \simeq 3\mu m$ . Toutefois, il est important de noter que de tels agrégats ne sont pas visibles au microscope.

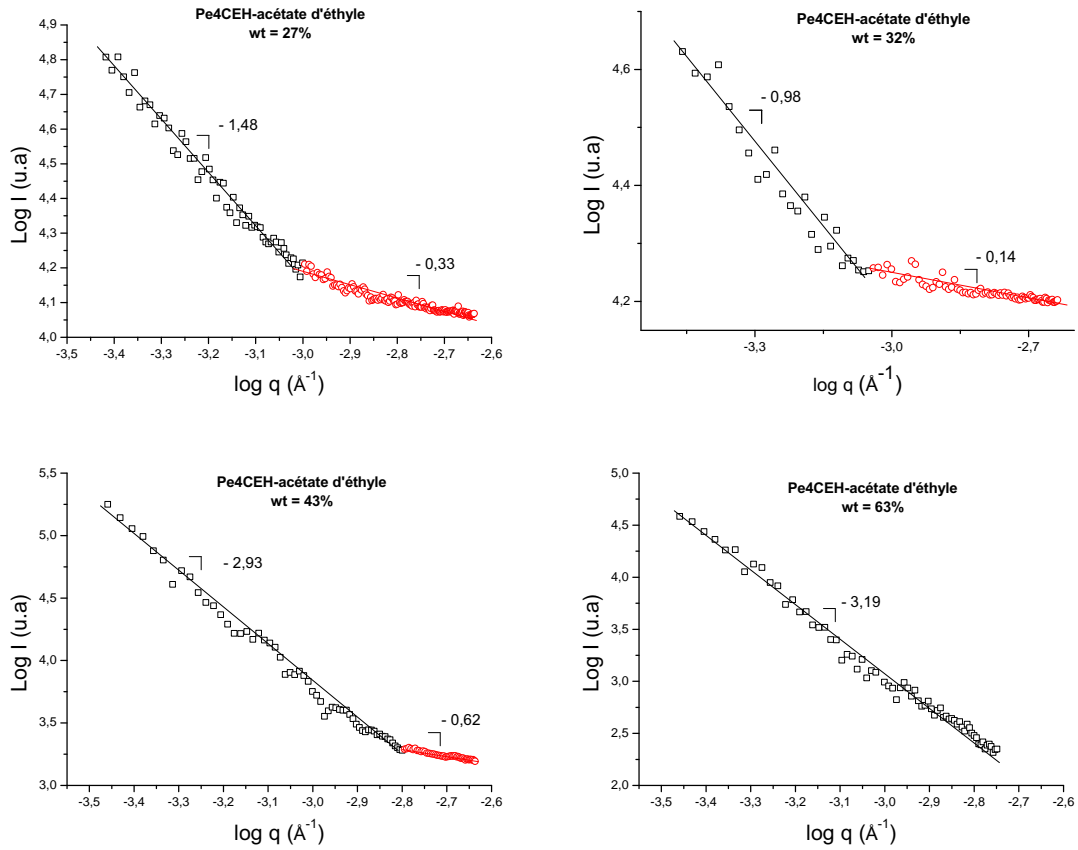
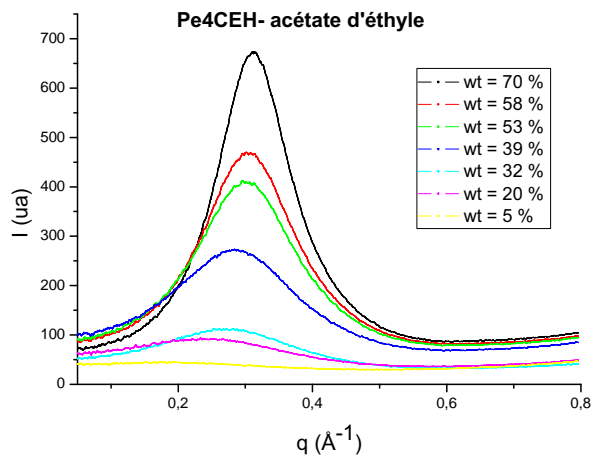


FIG. 3.20 – Diffusion statique de la lumière du Pe<sub>4</sub>CEH dans l'acétate d'éthyle pour  $wt = 27\%$ ,  $wt = 32\%$ ,  $wt = 43\%$  et  $wt = 63\%$

### 3.3.4 SAXS : ordre inter-colonnes

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a été utilisée pour sonder la distance inter-colonnes. Nous avons travaillé dans une gamme de vecteurs d'onde qui s'étend de 0.05 à  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans cette configuration, le signal du solvant, ici l'acétate d'éthyle, ainsi que celui de l'ordre liquide présent au sein des colonnes, ne sont pas couverts.

Deux grandeurs caractéristiques sont extraites des spectres de diffraction des rayons X : la position  $q_0$  du pic et sa largeur à mi-hauteur  $\Delta q$ . Respectivement, ces deux grandeurs sont inversement proportionnelles à la distance inter-colonnes et à la portée de l'ordre de position.



$wt\%$	$q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$2\pi/\Delta q$ ( $\text{\AA}$ )
70	0.313	51
58	0.296	40
53	0.286	38
39	0.269	32
Pe4CEH-pur		
$d = 21.3 \text{ \AA}$	$2\pi/\Delta q = 419 \text{ \AA}$	

TAB. 3.4 – Variation de l'intensité en fonction de la concentration en Pe4CEH dans l'acétate d'éthyle. La distance inter-colonnes ainsi que la portée de l'ordre de position sont représentées sur le tableau.

Sur le tableau 3.4, même si une vague bosse est observée pour  $wt = 20\%$  et  $wt = 32\%$ , aucun pic ne peut être déterminé pour  $wt < 39\%$ . En dessous de cette concentration, il n'y a pas d'ordre de colonnes. En revanche, à partir de  $wt \simeq 39\%$ , la distance inter-colonnes varie de  $20.1 \text{ \AA}$  pour la solution la plus concentrée, à  $23.4 \text{ \AA}$  pour la plus diluée. Il est à noter que, si en diffusion dynamique de la lumière, nous avons pu mettre en évidence le passage d'un régime dilué à un régime concentré autour de  $wt \simeq 40\%$ , il n'en est rien pour les expériences réalisées en diffraction des rayons X. En effet, il n'existe aucune différence significative, autour de  $wt \simeq 40\%$ , au niveau de la distance inter-colonnes ou de la portée de l'ordre de position.

Ainsi, sur la figure 3.21, nous constatons que la portée de l'ordre de position augmente de façon linéaire. Par ailleurs, un régime biphasique se trouve entre la solution la plus concentrée et le produit pur. Dans cette gamme de concentration, le spectre de diffraction d'une solution de  $wt = 82\%$  nous indique une coexistence de phase. Un pic très fin correspond à une phase riche en cristal liquide pur, et sous ce pic, un épaulement traduit une autre phase riche en agrégats colonnaires.

Dans le domaine monophasique, la solution la plus concentrée ( $wt = 70\%$ ) possède une longueur de corrélation de l'ordre de position de  $51 \text{ \AA}$ . Il existe au moins un ordre de grandeur d'écart entre le produit pur et le Pe4CEH en solution. En effet, pour le Pe4CEH pur nous avons déterminé la portée de l'ordre de position<sup>3</sup> à  $419 \text{ \AA}$ . De ce fait, l'organisation des colonnes du produit pur, dans un réseau à longue portée, est perdue par dissolution. En solution, la distance inter-colonnes mesurée est comprise entre  $20$  et  $25 \text{ \AA}$ . Faisons, pour les solutions les plus concentrées, le rapport de la portée de l'ordre de position sur la distance inter-colonnes :

$$\frac{\Delta q}{q_0} \simeq 2$$

Ainsi, une colonne ne "voit" pas au-delà de sa plus proche voisine. Autrement dit, il n'y a pas d'ordre de position des colonnes à longue distance. Comme on ne voit pas de biréfringence ni de défauts caractéristiques en microscopie de polarisation, il n'y a pas non plus d'ordre d'orientation, c'est-à-dire de phase nématique.

### 3.3.5 WAXS : ordre liquide intra-colonne

En bulk, l'ordre liquide des cristaux liquides colonnaires est présent au sein des colonnes puisque les molécules discotiques sont irrégulièrement espacées. Typiquement, la distance qui sépare deux cœurs aromatiques est de  $3.5 \text{ \AA}$ . Le but de ce paragraphe est de sonder l'ordre intra-colonnaire du Pe4CEH en solution. Pour cela, nous utilisons la configuration "grand angle" du Nanostar (WAXS) où la gamme de vecteurs d'onde s'étend de  $0.1$  à  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . Les distances inter-colonnes ( $q = 0.331 \text{ \AA}^{-1}$ ) et intra-colonne ( $q = 1.76 \text{ \AA}^{-1}$ ) du produit pur, sont couvertes. Nous cherchons à savoir si les agrégats en solution présentent eux aussi un ordre intra-colonnaire, c'est-à-dire un pic autour de  $q = 1.76 \text{ \AA}^{-1}$ . Ainsi, avec cette expérience il sera possible de déterminer si les objets en solution s'agrègent sous forme de colonnes.

Au vu des résultats obtenus en diffusion dynamique de la lumière, nous avons préparé des solutions dans les régimes dilué et concentré. Les solvants utilisés sont le xylène, l'acétate d'éthyle, le dodécane et le pentane. Dans le but de comparer le signal des différentes solutions, nous tenons compte de leur transmission et de l'épaisseur des capillaires. De plus, tous les

---

<sup>3</sup>Cette valeur est limitée par la résolution du faisceau ce qui explique qu'elle ne soit pas plus importante.

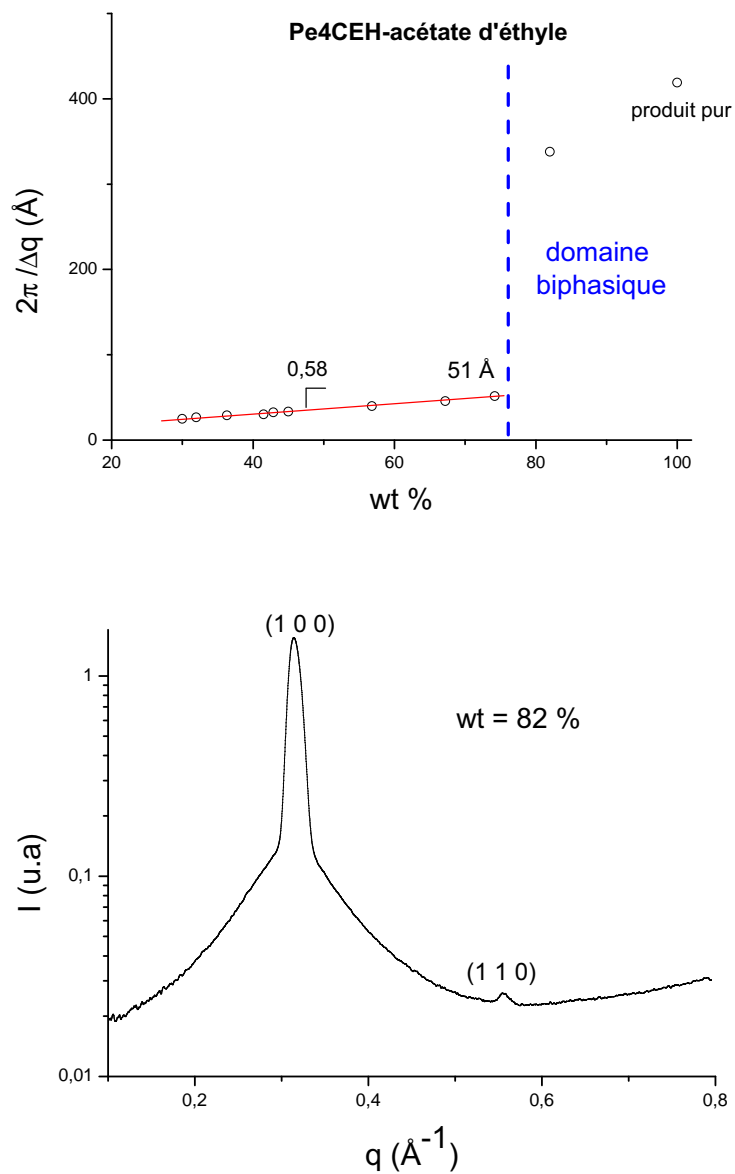


FIG. 3.21 – Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la concentration en  $Pe_4CEH$  dans l'acétate d'éthyle. Sur le graphique du bas, le spectre de l'intensité diffusée d'une solution de  $wt = 82\%$ , montre l'existence d'une coexistence de phase.

échantillons sont exposés pendant la même durée et le signal du solvant est soustrait. Ainsi, l'intensité corrigée est calculée selon l'expression 3.23.

$$I_{corrigé}(q) = \frac{I_{échantillon}(q)}{T_{échantillon} \cdot e_{échantillon}} - \frac{I_{solvant}(q)}{T_{solvant} \cdot e_{solvant}}(1 - wt) \quad (3.23)$$

avec

$I_{échantillon}(q)$ ;  $I_{solvant}(q)$  : l'intensité de l'échantillon ou celle du solvant

$T_{échantillon}$ ;  $T_{solvant}$  : la transmission de l'échantillon ou celle du solvant

$e_{échantillon}$ ;  $e_{solvant}$  : l'épaisseur du capillaire de l'échantillon ou celle du

solvant

$wt$  : la concentration de l'échantillon en pourcentage massique

Pour les différents solvants, les variations de l'intensité corrigée en fonction de la concentration sont représentées sur la figure 3.22. Nous avons vu, dans le tableau 3.3, que le contraste le plus important est obtenu dans le pentane, ce qui est confirmé par les observations de la figure 3.22. En effet, nous constatons que dans l'acétate d'éthyle, il n'est pas possible de distinguer l'ordre intra-colonnaire alors que dans le xylène une très légère bosse est présente pour  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ . De plus, si l'ordre liquide semble être plus marqué dans le dodécane, il ne l'est pas suffisamment pour conclure quant à l'agrégation sous forme de colonnes du cristal liquide en bon solvant. En revanche, la solution la plus concentrée dans le pentane,  $wt = 63\%$ , met clairement en lumière un pic à  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ . La présence combinée des pics à  $q = 0,28 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$  montre que l'agrégation des objets en bons solvants se fait sous forme de colonnes. En effet, le pic à  $q = 0,28 \text{ \AA}^{-1}$  est la signature de la distance inter-colonnes tandis que le pic à  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$  traduit la présence d'une distance inter-moléculaire dans la colonne. Néanmoins, même pour la solution la plus concentrée, cet ordre intra-colonnaire est faible ce qui signifie que les colonnes sont de petites tailles. A  $wt = 51\%$ , l'intensité de ce pic s'atténue puis disparaît avec la solution à  $wt = 22\%$ . Cela nous amène à penser que dans les solutions concentrées, l'ordre intra-colonnaire est marqué, ce qui n'est pas le cas dans les solutions diluées. De la même manière qu'en diffusion dynamique de la lumière, nous constatons une différence significative entre le régime dilué et le régime concentré.

Nous savons qu'en bulk, les molécules de Pe4CEH s'organisent suivant un arrangement hexagonal des colonnes (figure 3.2). Or, il est intéressant de noter qu'en bon solvant la

distance intra-colonnaire est identique à celle en bulk, 3.5 Å. Ainsi, si l'on retrouve cette même distance, nous pouvons penser que le solvant doit dissoudre les colonnes en de nombreuses petites colonnes, mais sans aller jusqu'à une dissolution à l'échelle moléculaire.

Par ailleurs, à cause d'un mauvais contraste, nous ne pouvons pas conclure sur l'agrégation colonnaire du Pe4CEH dans des solvants organiques comme l'acétate d'éthyle ou le xylène. Néanmoins, il est très vraisemblable que, dans ces deux solvants, l'agrégation se fasse sous forme de colonnes. Mais la diffusion des rayons X ne permet pas de distinguer l'ordre liquide.

En normalisant l'expression 3.23 par rapport à la concentration, nous obtenons la relation 3.24 :

$$I_{\text{corrigé}}(q) = \left( \frac{I_{\text{échantillon}}(q)}{T_{\text{échantillon}} \cdot e_{\text{échantillon}}} - \frac{I_{\text{solvant}}(q)}{T_{\text{solvant}} \cdot e_{\text{solvant}}} (1 - wt) \right) \frac{1}{wt} \quad (3.24)$$

Sur la figure 3.23, il apparaît que quelle que soit la concentration, le signal de diffraction des rayons X est confondu ; il s'agit du même objet, que l'on soit en solution diluée ou concentrée.

## 3.3.6 Cryofracture

### 3.3.6.1 Pourquoi utiliser la cryofracture ?

La diffusion statique laisse penser qu'il existe en solution des objets d'une taille au moins supérieure à 3  $\mu\text{m}$ . Or, en microscopie optique il est impossible de constater la présence de tels agrégats. La cryofracture est donc utilisée comme une technique d'analyse complémentaire des observations microscopiques. En effet, elle permet de sonder le comportement des objets en solution puisqu'elle fige, à très basse température, les structures moléculaires. Une réplique métallisée solide révèle par observation au microscope électronique la texture microscopique comme par exemple les dislocations.

### 3.3.6.2 Méthode expérimentale

Avant tout, pour préparer les solutions, il s'agit de trouver un solvant qui ne cristallise pas, car la cristallisation rendrait impossible l'interprétation des clichés de microscopie électronique. Les solvants organiques utilisés jusqu'à présent ne convenant pas, nous avons choisi le toluène qui est fréquemment utilisé en cryofracture. De plus, du fait de sa grande capacité



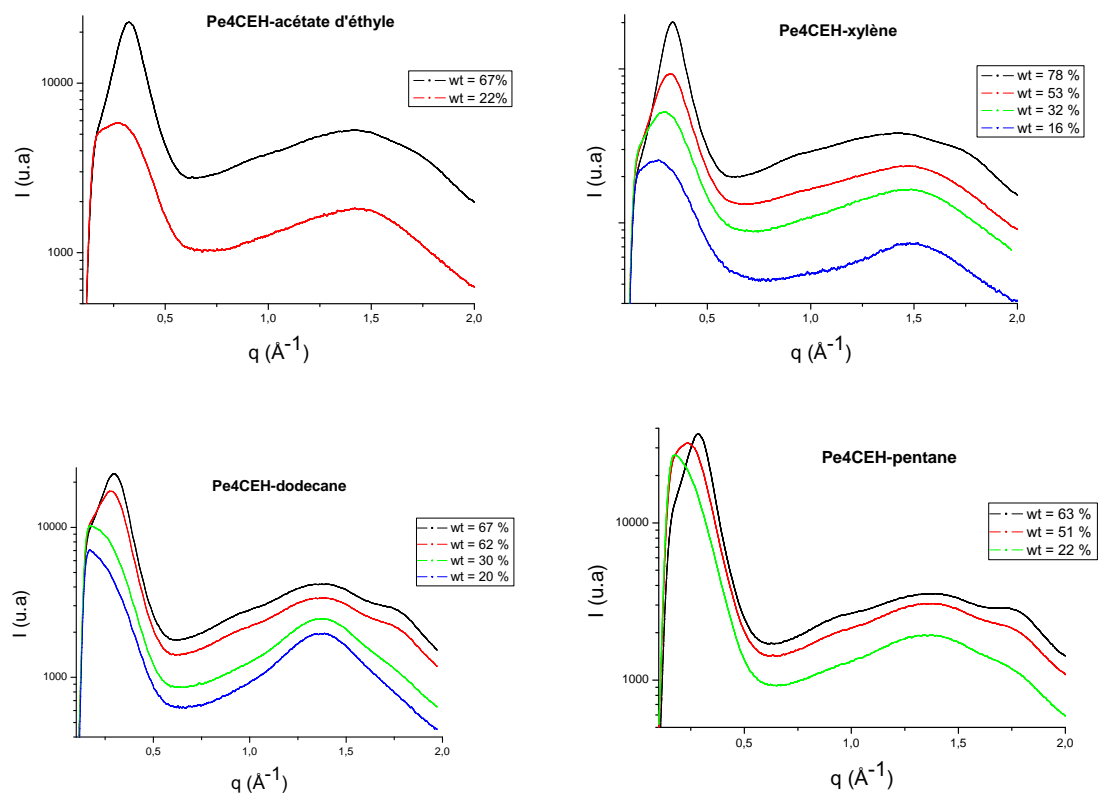


FIG. 3.22 – *Ordre liquide du Pe<sub>4</sub>CEH dans l'acétate d'éthyle, le xylyène, le dodécane et le pentane.*

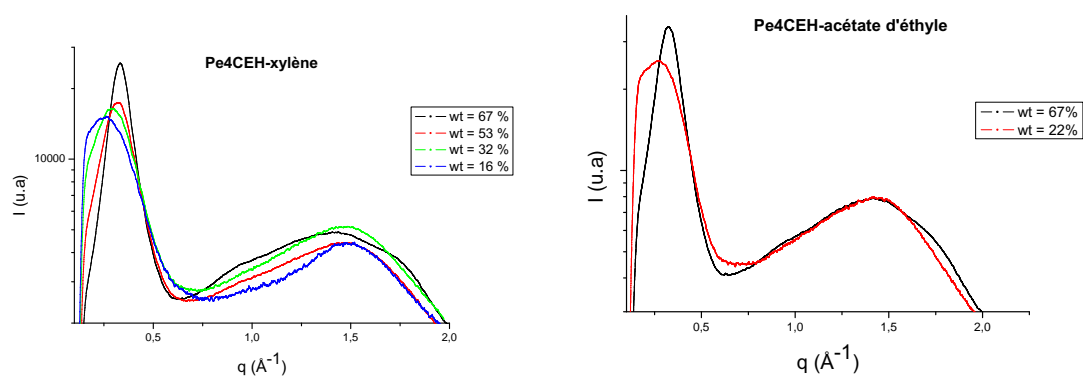


FIG. 3.23 – *Le signal des rayons X est normalisé par rapport à la concentration (relation 3.24)*

à dissoudre le Pe4CEH, le toluène est lui aussi un bon solvant du Pe4CEH. Nous avons préparé une solution en régime dilué  $wt = 20\%$ , et une autre en régime concentré  $wt = 60\%$ .

La technique de cryofracture utilisée est celle de la double réplique. Quelques gouttes de solution sont placées en sandwich entre deux plaques de cuivre d'environ  $25 \text{ mm}^2$ . L'ensemble est congelé par immersion de quelques secondes dans le propane liquide. On le place ensuite dans un bain d'azote liquide où se trouve un porte-objet. Une fois que les échantillons sont placés dans le porte-objet, on introduit le tout dans l'enceinte du cryofacteur. L'échantillon est ensuite porté à une température de  $-150^\circ\text{C}$  sous un vide de  $10^{-8}$  bar. Pour réaliser la fracture, le porte-objet est ouvert et le matériau se retrouve sur les deux plaques de cuivre.

Sous une incidence de 45 degrés, on évapore sur l'échantillon fracturé une couche métallisée de platine d'environ  $10 \text{ \AA}$  d'épaisseur. Le platine, matériau opaque aux électrons, sert d'agent de contraste pour la microscopie électronique. Sous incidence normale, on sublime une couche de carbone d'une épaisseur de  $200 \text{ \AA}$ . Le carbone, transparent aux électrons, a pour but d'améliorer la rigidité mécanique de la réplique. L'échantillon est dissout dans un mélange dichlorométhane-toluène afin de ne conserver que la couche de platine renforcée par le carbone. Cette dernière est appelée réplique. Placée sur une grille de microscope électronique, elle est prête à l'observation.

#### 3.3.6.3 Résultats expérimentaux

Le produit pur laisse entrevoir une phase lamellaire avec des surfaces de fracture planes et lisses qui mettent en évidence l'arrangement hexagonal des colonnes (figures 3.24 et 3.25). Ce résultat confirme l'utilisation de la technique de la cryofracture pour notre matériau colonnaire à température ambiante.

A présent, comparons les répliques des solutions à  $wt = 20\%$  et  $wt = 60\%$ . Sur les figures 3.26 et 3.28, nous remarquons une texture similaire. Toutefois celle-ci est nettement plus marquée pour la solution concentrée. Ces clichés de microscopie électronique sont comparables à d'autres systèmes lyotropes colonnaires. Par exemple, le sel de sodium du sulfocinate d'octyle, plus connu sous l'abréviation AOT, est une molécule amphiphile. Dans l'eau ce système forme une phase hexagonale inverse constituée de cylindres d'eau confinés par le soluté [75]. La texture de cette phase est représentée sur la figure 3.27, et sa ressemblance est frappante

avec les clichés de microscopie électronique des solutions de Pe4CEH. Cette texture peut être interprétée comme des parois de dislocations vis [75, 76]. Ainsi, les images en microscopie électronique du cristal liquide colonnaire en solution suggèrent l'existence d'un réseau cristallin sous-jacent.

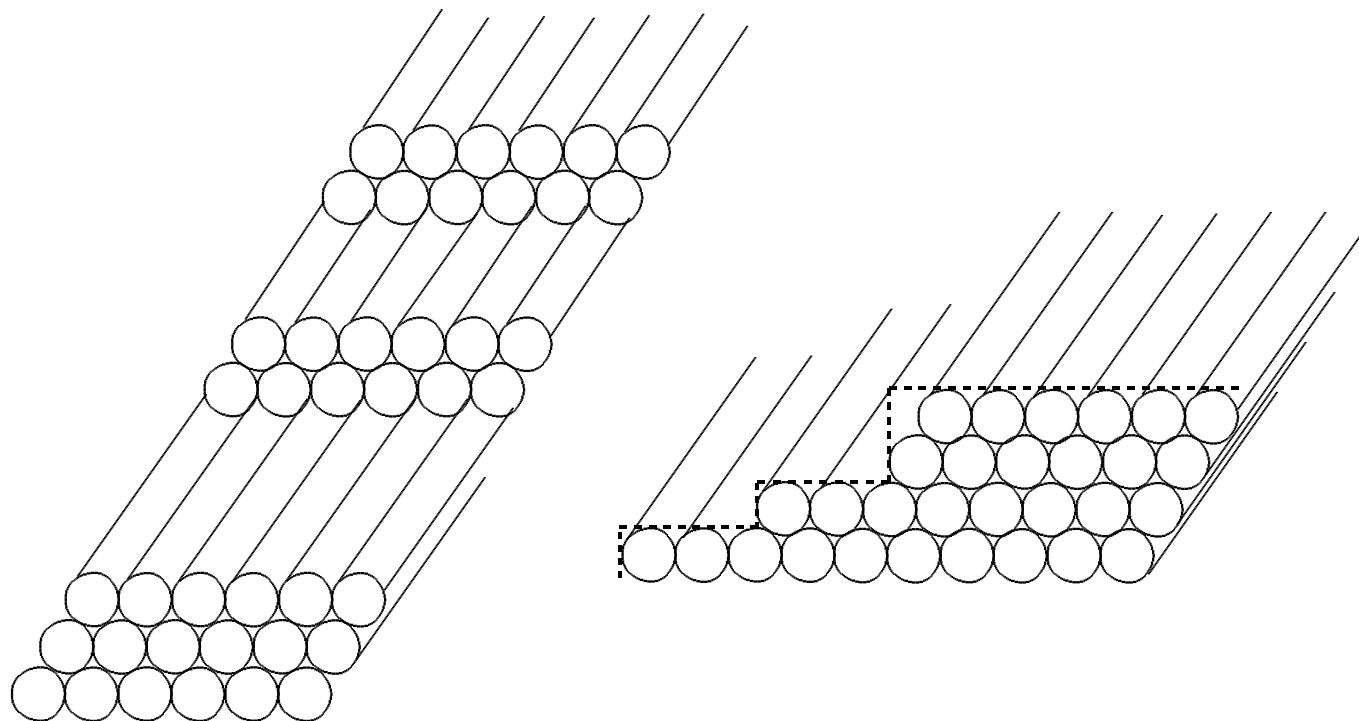


FIG. 3.24 – *Fractures d'une phase hexagonale colonnaire, conduisant à une texture lamellaire.*

### 3.4 Interprétation de l'agrégation en “bon solvant”

Chacune des expériences réalisées, qu'il s'agisse de l'observation des solutions macroscopiques, de la diffusion de la lumière ou encore de la diffraction des rayons X, nous éclaire sur le comportement en solution d'un cristal liquide colonnaire à température ambiante. Cependant, tous les résultats obtenus ne convergent pas. Aussi, en rassemblant toutes nos observations, nous ne tirerons pas de conclusion, mais plutôt des hypothèses de la façon dont les objets s'agrègent en bons solvants.

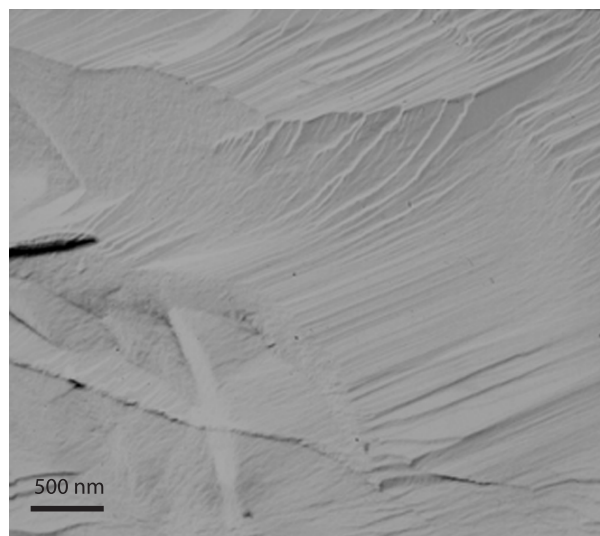


FIG. 3.25 – Image en microscope électronique de la cryofracture du  $Pe_4CEH$  pur.



FIG. 3.26 – Image en microscope électronique de la cryofracture d'une solution à 20% de  $Pe_4CEH$  dans du toluène.



FIG. 3.27 – Phase lyotrope de molécules AOT. Les auteurs interprètent ce cliché comme des rivières de dislocations vis et des joints de torsion [75].

### 3.4.1 Colonnes de petites tailles

Aucune des solutions étudiées, de la plus diluée à la plus concentrée, ne présente de diffusion ou de diffraction. Les agrégats n'interagissent pas fortement avec la lumière. Par conséquent, ils ont des tailles caractéristiques inférieures à la longueur d'onde de la lumière, typiquement ils atteignent un ordre de grandeur de 50 nm au plus. En outre, les solutions ne sont pas biréfringentes. Ainsi, les objets en solution ne présentent pas d'ordre à des échelles comparables à celle de la longueur d'onde de la lumière. Finalement, ces observations optiques révèlent que les agrégats sont de petites tailles. Cette hypothèse est confirmée en diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS). En effet, nous avons vu que dans le régime concentré, la dissolution du Pe4CEH dans le pentane, laisse apparaître un ordre liquide. Cet ordre liquide est le signe que l'agrégation des objets en solution se fait sous forme de colonnes. Cependant, comme l'ordre liquide est très faible, cela montre que même à forte concentration les colonnes sont de petites tailles.

En diffusion dynamique de la lumière, le rayon hydrodynamique  $R_H$  n'a de sens qu'en régime dilué. Que ce soit dans l'acétate d'éthyle, le xylène ou dans le dodécane, le régime dilué est valable jusqu'à  $wt \simeq 40\%$ . Faisons l'hypothèse que jusqu'à cette concentration nous assistons à la formation et la croissance des colonnes. Ainsi,  $N$  molécules de Pe4CEH, séparées d'une distance  $e_{stacking}$ , s'empilent pour former une colonne de hauteur  $h$  (figure 3.29). En régime dilué, chaque colonne est libre de tourner autour d'elle-même. Elle occupe un volume

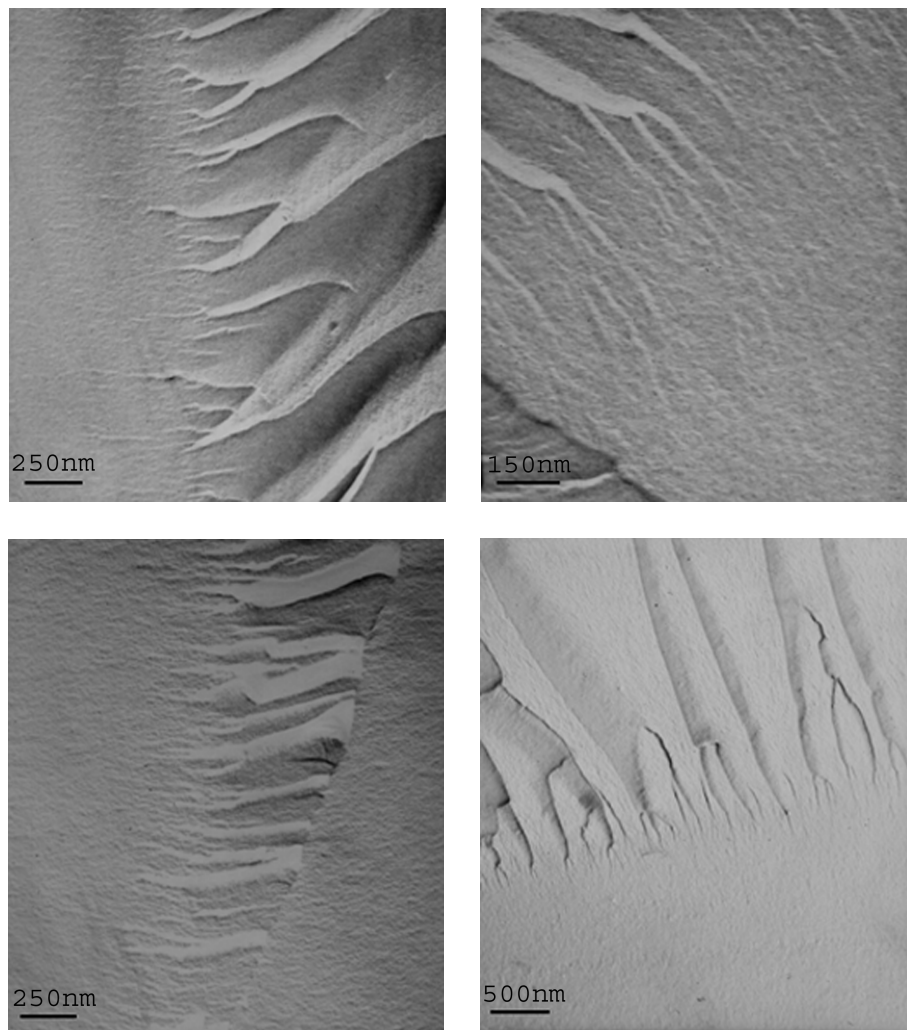


FIG. 3.28 – Image en microscope électronique de la cryofracture d'une solution à 60% de Pe<sub>4</sub>CEH dans du toluène.

exclu qui est celui d'une sphère ayant pour diamètre la hauteur de la colonne. La taille des colonnes augmente avec la concentration. La gêne stérique a lieu lorsque les volumes exclus se recouvrent. A l'aide de la fraction volumique associée à des objets cylindriques (équation 3.25) et de la fraction volumique critique de recouvrement (équation 3.26), nous pouvons déterminer le nombre nécessaire de molécules par colonne pour qu'il y ait gêne stérique (équation 3.27).

$$\Phi = \frac{\pi N_A C_{massique} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot e_{stacking}}{M} \quad (3.25)$$

où :

$N_A$  représente le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$M$ , la masse molaire de la molécule ( $M = 877 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$e_{stacking}$ , la distance inter-disques ( $e_{stacking} = 5 \text{ \AA}$  [38])

$$\Phi^* = \frac{\pi h \left(\frac{d}{2}\right)^2}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{h}{2}\right)^3} \quad (3.26)$$

$$N = \sqrt{\frac{6M}{\pi N_A C_{massique} e_{stacking}^3}} \quad (3.27)$$

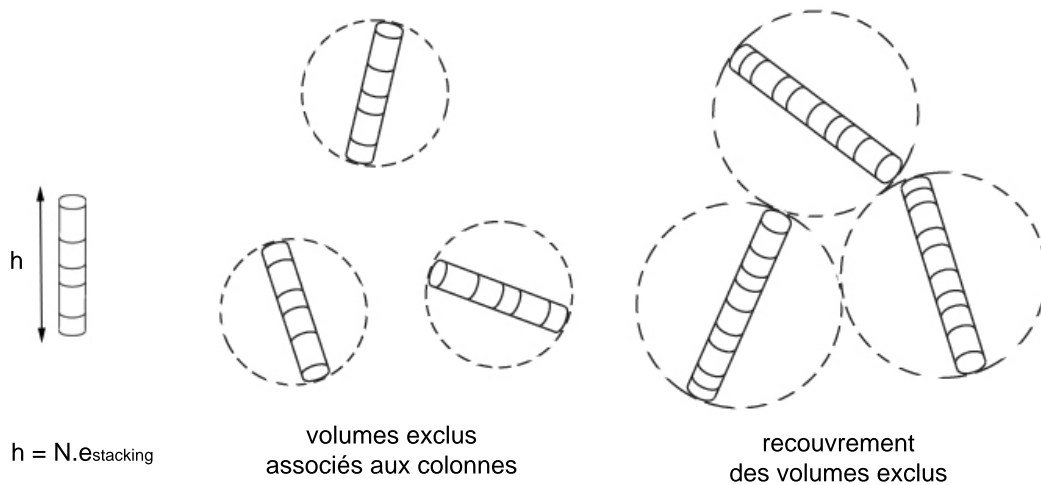


FIG. 3.29 – Représentation schématique de la gêne stérique des colonnes

Ainsi, pour la valeur limite supérieure du régime dilué  $w_t \simeq 40\%$ , le calcul montre qu'il faut 9 molécules par colonne pour avoir le début de la gêne stérique. Ce modèle est en

accord avec les expériences de diffraction des rayons X aux grands angles et les observations optiques. En effet, il semble confirmer que les colonnes sont de petites tailles.

Enfin, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) nous indique que les colonnes ne possèdent pas d'ordre de position à longue portée entre elles. Une colonne est corrélée avec sa plus proche voisine. C'est pourquoi, en solution, les colonnes ne forment pas des nématiques de colonnes.

Finalement, au vu des résultats obtenus au travers de toutes ces expériences, il paraît évident que notre système ne présente pas d'objets de grandes tailles en solution, mais seulement des colonnes de petites tailles avec un ordre quasiment liquide entre elles.

En diffusion dynamique de la lumière, le premier temps peut être assimilé à des colonnes de petites tailles et le second temps à une gêne stérique des colonnes. Cependant, il existe des résultats expérimentaux qui restent sans explication. Par exemple comment expliquer l'existence d'un second temps en régime dilué? De plus, la taille caractéristique des objets associés au second temps est d'environ 500 nm. Or une solution ayant des objets de cette taille devrait fortement diffuser la lumière, ce qui n'est pas observé à l'œil nu. Par ailleurs, l'étude faite sur l'influence des ultrasons nous a révélé des résultats surprenants. En régime dilué, les ultrasons font apparaître un second temps dans l'acétate d'éthyle, mais pas dans le dodécane. En outre comment expliquer que lorsque les solutions n'ont pas subi d'ultrasons le second temps n'apparaît pas? Le paragraphe suivant propose une idée pour expliquer ces phénomènes.

#### 3.4.2 Relaxation intra-colonnaire

Sur la figure 3.32 obtenue en diffraction des rayons X aux grands angles, nous comparons l'ordre liquide entre deux solutions de Pe4CEH dans le pentane, de concentrations identiques,  $w_t = 65\%$ . Les variations de l'intensité, calculées selon la relation 3.23, tiennent compte du signal du solvant, de la transmission et de l'épaisseur. Lors de la préparation des solutions, **seule l'une d'entre elles est soumise aux ultrasons pendant une durée de deux minutes**. Pour les deux solutions, nous retrouvons bien l'ordre liquide autour de  $q = 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons vu pour les produits purs, qu'il s'agisse du Pe4CEH ou du Py4CEH, que le signal dû aux chaînes aliphatiques se trouve compris entre  $q \simeq 1.2$  et  $q \simeq 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  (figure



3.2 et 2.2). Sur la figure 3.32, nous remarquons que, dans cette gamme de vecteurs d'ondes, l'intensité de la solution ayant subi les ultrasons est nettement supérieure au signal de la solution qui n'a pas été soumise aux ultrasons. Cette augmentation de l'intensité peut s'expliquer par une addition du signal dû aux chaînes aliphatiques et à l'ordre liquide. Ainsi, pour l'échantillon ayant été soumis aux ultrasons, il semblerait que l'ordre liquide se soit déplacé vers les petits vecteurs d'ondes autour de  $q \simeq 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui correspond à une distance  $d \simeq 5 \text{ \AA}$ .

Le modèle suivant rend compte du rôle des ultrasons dans la préparation des solutions. Prenons deux molécules discotiques séparées d'une distance  $e$ . Les forces d'interaction entre ces deux molécules sont symbolisées par un ressort (figure 3.30). Sans emploi d'ultrasons, lors de la formation des colonnes, les molécules sont espacées autour d'une distance moyenne de  $3.5 \text{ \AA}$  comme en témoignent les expériences de diffraction des rayons X en solution (figure 3.22).

En revanche, si la solution est passée aux ultrasons, l'écart entre les cœurs aromatiques augmente. Au sein d'une colonne, le mouvement oscillant des molécules discotiques crée **un mode de relaxation lent**. Une dynamique intra-colonne s'opère (figure 3.31). Les ressorts jouant le rôle des forces de rappel, nous pouvons imaginer la colonne s'étirer puis se rétracter telle un "accordéon". Les ultrasons allongent la distance entre deux molécules discotiques ce qui permet au solvant de s'engouffrer dans cet espace. Or, comme les molécules de dodécane sont bien plus grosses que celles de l'acétate d'éthyle, elles ont plus de difficulté à s'insérer entre deux molécules. Cela pourrait expliquer pourquoi, avec l'utilisation d'ultrasons, le second temps apparaît dans l'acétate d'éthyle mais pas dans le dodécane (figure 3.13 et 3.14).

Nous pouvons penser que, sans ultrasons, le second temps correspond en fait à la gêne stérique des colonnes. En revanche, lorsque les ultrasons sont appliqués, ils entraînent, en régime dilué, un mode lent associé au mouvement oscillant des colonnes ; en régime concentré s'ajoute aussi la gêne stérique des colonnes. Les ultrasons augmentent la proportion du second temps ce qui correspond bien à ce que nous avons constaté sur la figure 3.19, où pour une même concentration, le poids relatif du mode lent est plus important lorsque les solutions n'ont pas subi d'ultrasons.

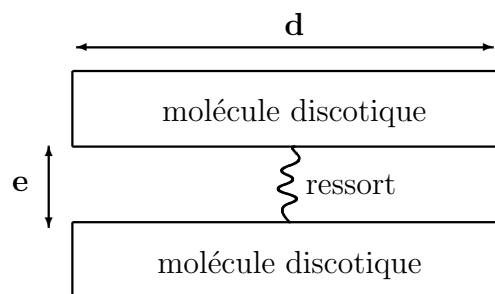


FIG. 3.30 – Représentation schématique de deux molécules discotiques séparées d'une distance  $e$ , mais reliées par un ressort.

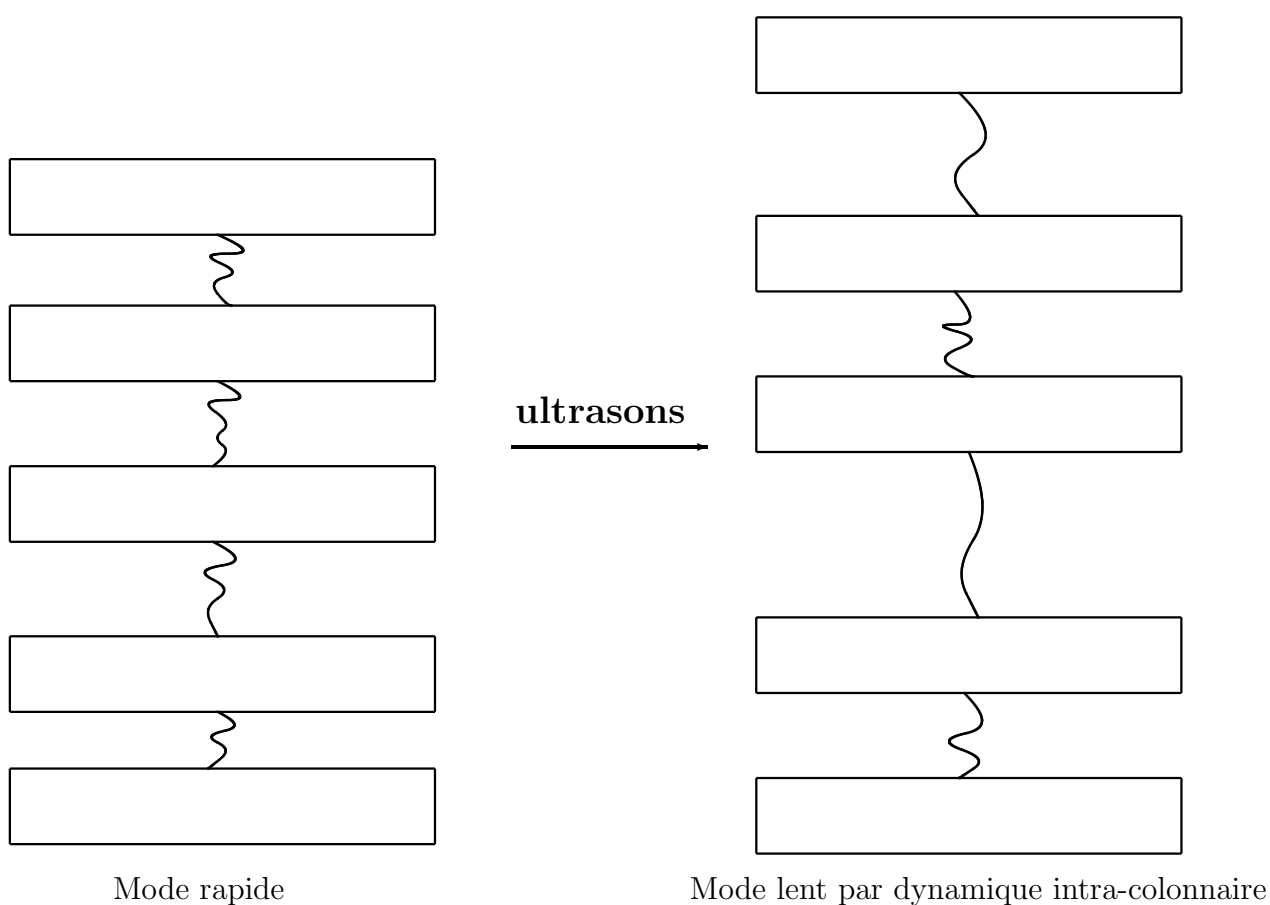


FIG. 3.31 – Relaxation intra-colonnaire due à l'utilisation d'ultrasons. Dans le mode rapide, au sein des colonnes, les molécules discotiques sont irrégulièrement espacées autour d'une distance moyenne de  $3.5 \text{ \AA}$ . Les ultrasons provoquent l'augmentation de la distance intra-colonnaire et les mouvements oscillants entre les molécules. Ils sont à l'origine de la création du mode lent de relaxation observé en diffusion dynamique de la lumière.

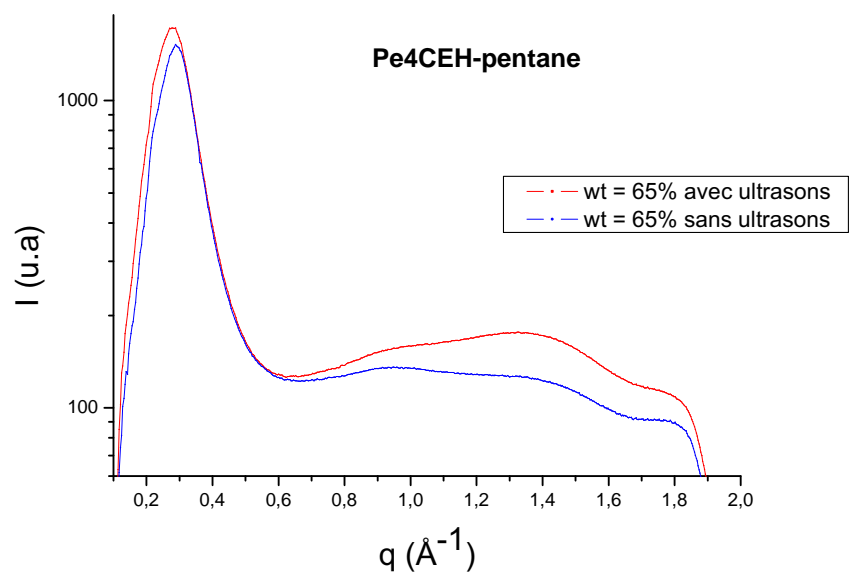


FIG. 3.32 – Diffraction des rayons X aux grands angles dans le but de comparer l'ordre liquide du  $Pe_4CEH$  dans le pentane pour deux solutions de **mêmes** concentrations  $wt = 65\%$ . Seule une des solutions a subi des ultrasons. Celle-ci semble avoir un ordre intra-colonnaire plus intense autour de  $q \simeq 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 3.4.3 Des résultats paradoxaux !

Nous avons vu que les répliques analysées en cryofracture mettent en évidence la présence de dislocations vis ce qui suggère un réseau cristallin sous-jacent. Or, la diffraction des rayons X nous montre qu'aucun réseau n'est sondé. Ensuite, la remontée de l'intensité aux petits vecteurs d'onde, obtenue en diffusion statique de la lumière indique des agrégats d'une taille au moins supérieure à  $3 \mu m$ . Cependant, les observations au microscope optique, entre lame et lamelle scellées, de solutions même très concentrées ne confirment pas la présence de tels objets.

Ainsi, l'interprétation de la diffusion statique de la lumière et de la cryofracture ne convergent pas avec les résultats obtenus par les autres expériences réalisées. L'hypothèse selon laquelle seules des colonnes de petites tailles se forment en solution, n'est pas complète.

Toutefois, nous pouvons concilier l'absence de réseau en diffraction des rayons X et la cryofracture en invoquant un réseau à grand pas de symétrie hexagonale ou lamellaire. De plus, le signal de la diffusion statique pourrait alors être interprété comme les fluctuations élastiques d'un réseau à grande échelle. Une expérience de diffusion des rayons X à très petits angles conviendrait alors pour vérifier cette hypothèse.

## 3.5 Cristal liquide colonnaire en mauvais solvant

### 3.5.1 Solutions macroscopiques observées optiquement

Les solvants "classiques" et même les solvants aliphatiques comme le pentane ou le dodécane sont de bons solvants pour le Pe4CEH. Il n'existe pas de nombreux solvants organiques qui soient des mauvais solvants du Pe4CEH.

Le diéthyl succinate est le mauvais solvant que nous avons utilisé. Ses propriétés physiques sont regroupées dans le tableau 3.1 page 54. Il possède un indice de réfraction très inférieur au Pe4CEH ce qui offre un bon contraste en diffusion de la lumière.

En mauvais solvant, la seule différence, visible macroscopiquement, est due au fait que le cristal liquide se dissout pour des concentrations bien inférieures à celles obtenues en bon solvant. Ainsi, à partir de  $wt = 12\%$ , le Pe4CEH devient insoluble dans le diéthyl succinate

alors qu'il l'est à  $wt = 81\%$  dans le xylène (tableau 3.1). A part cela, nous observons les mêmes phénomènes que ceux décrits en bon solvant.

Ainsi, les solutions de Pe4CEH dans le diéthyl succinate ne présentent pas de diffusion ni de diffraction. Les solutions restent parfaitement translucides. De plus, entre polariseurs, aucune biréfringence n'est observée.

L'emploi d'ultrasons ne change rien à toutes ces observations. En revanche, les ultrasons permettent de solubiliser des concentrations supérieures à  $wt = 12\%$ . Mais rapidement après l'arrêt des ultrasons, nous constatons la formation d'un gel. Il est alors possible de retourner le pilulier sans que le gel ne tombe.

### 3.5.2 Diffusion dynamique de la lumière

Nous avons étudié plusieurs solutions de Pe4CEH dans le diéthyl succinate, telles que  $wt < 12\%$ . Ces solutions ont été préparées suivant le protocole décrit au paragraphe 3.2.1.4. Considérons la figure 3.33, qui représente les variations de la courbe d'autocorrélation associées à plusieurs concentrations. L'angle d'analyse est fixé à 40 degrés. Si, en bon solvant il existe deux temps de relaxation distincts, typiquement autour de  $t \simeq 10\mu s$  et  $t \simeq 0.05s$ ; en mauvais solvant, les temps de relaxation sont au moins au nombre de trois, dont le premier est obtenu pour  $t \simeq 100\mu s$ . Les rayons hydrodynamiques associés au premier temps dans le diéthyl succinate restent faibles et comparables aux  $R_H$  obtenus dans les bons solvants en régime dilué (tableau 3.5).

Les autres temps de relaxation sont proches de 5 ms ou de la seconde. Mais, dans ces deux cas, la ligne de base faiblement plate rend impossible tout ajustement pour extraire les temps de relaxation associés à ces deux modes.

### 3.5.3 Diffusion statique de la lumière

Sur la figure 3.34, nous représentons les variations du logarithme de l'intensité en fonction du logarithme du vecteur d'onde. Deux solutions sont étudiées : une de très faible concentration,  $wt = 4\%$ , et l'autre à la limite de la solubilité,  $wt = 11\%$ .

La pente de la solution diluée est presque nulle,  $-0.35$ . Les agrégats semblent donc être de petites tailles. En revanche, pour la solution plus concentrée,  $wt = 11\%$ , nous faisons les

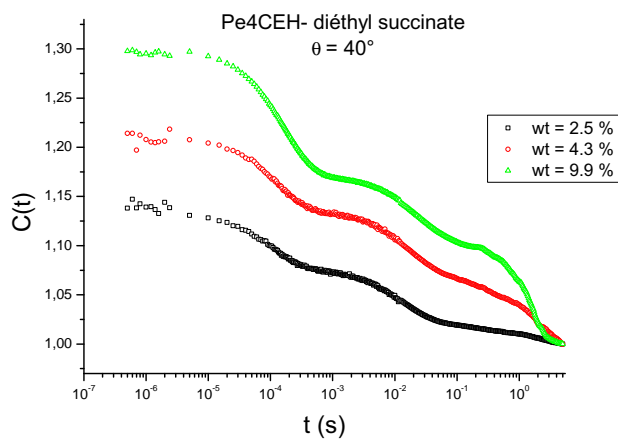


FIG. 3.33 – Comparaison des courbes d'autocorrélation  $g_2(t)$  pour différentes concentrations du Pe4CEH dans le diéthyl succinate. Toutes ces mesures sont faites à  $\theta = 40^\circ$

Pe4CEH-diéthyl succinate		Pe4CEH-acétate d'éthyle	
pourcentage massique	$R_H(nm)$	pourcentage massique	$R_H(nm)$
$wt = 2.5\%$	1.8	$wt = 4.3\%$	2.1
$wt = 4.3\%$	2.0	$wt = 6.4\%$	2.4
$wt = 8.3\%$	2.1	$wt = 8.9\%$	2.2
$wt = 11.4\%$	2.3	$wt = 13.1\%$	2.4

TAB. 3.5 – Comparaisons des rayons hydrodynamiques associés aux faibles concentrations du Pe4CEH dans le diéthyl succinate et dans l'acétate d'éthyle.

mêmes remarques qu'en diffusion statique de la lumière pour le Pe4CEH en bon solvant à savoir la remontée aux petits vecteurs d'ondes ainsi que la variation linéaire de l'intensité semblent indiquer la présence de gros agrégats. Cependant, ces agrégats ne sont pas visibles en microscopie optique.

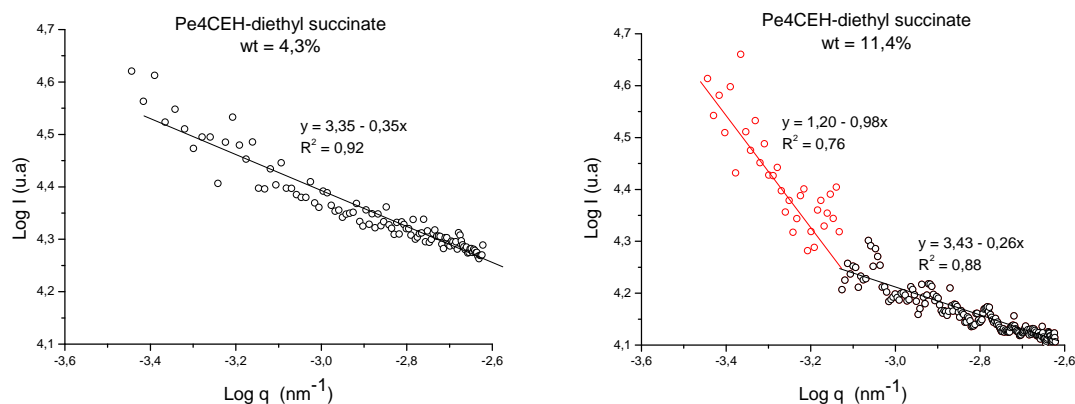
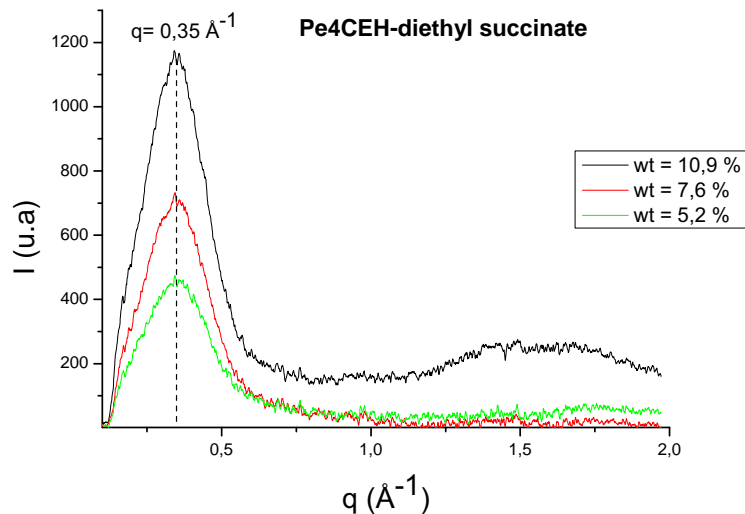


FIG. 3.34 – Diffusion statique de la lumière du Pe4CEH dans le diéthyl succinate pour  $w_t = 4.3\%$  et  $w_t = 11.3\%$

### 3.5.4 WAXS : ordre intra-colonne

La densité électronique du diethyl succinate, calculée à partir de la relation 3.15, est de  $0.34 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Sachant que celle du Pe4CEH est de  $0.33 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$  (tableau 3.3), le contraste est très mauvais dans ce solvant. Par conséquent, sur la figure 3.35, nous ne pouvons pas observer de périodicité intra-colonnaire. Toutefois, les solutions étudiées montrent clairement que la position du pic correspondant à l'ordre entre les colonnes ne varie pas en fonction de la concentration. Dans le diéthyl succinate, le cristal liquide colonnaire ne gonfle pas, contrairement à ce que nous avons observé en bon solvant, à savoir que la distance intercolonnes augmente avec la concentration. En effet, la position du pic reste constante à  $q = 0.35 \text{\AA}^{-1}$ .

FIG. 3.35 – *Ordre liquide dans le diéthyl succinate*

### 3.6 Interprétation de l'agrégation en "mauvais solvant"

Nous venons de voir qu'en mauvais solvant organique, le réseau de colonnes du Pe4CEH ne gonfle pas (figure 3.35). Plusieurs agrégats de différentes tailles se forment jusqu'à la limite de dissolution. Pour cette raison, il existe plusieurs temps caractéristiques en diffusion dynamique de la lumière (figure 3.33). Au-delà de cette concentration, il est possible de voir des agrégats surnager dans le solvant.

### 3.7 Conclusion

Dans cette partie, nous avons cherché à mettre en évidence l'agrégation des cristaux liquides en solution. Pour simplifier le travail, un seul matériau a été employé, le Pe4CEH. Suivant la concentration maximale de dissolution de ce matériau, nous distinguons les "bons solvants" des "mauvais solvants". Nous avons choisi de regrouper les résultats expérimentaux des différentes techniques employées dans un modèle d'agrégation.

En "bon solvant", la dissolution du Pe4CEH conduit à la formation de colonnes de quelques nanomètres. Aux environs de  $wt = 40\%$ , une gêne stérique freine le mouvement de ces colonnes. Par ailleurs, nous avons montré que l'emploi d'ultrasons crée un mode lent



de relaxation. Cependant ce modèle est incomplet. En effet, il ne prend pas en compte les résultats obtenus en cryofracture ou en diffusion statique de la lumière, qui suggèrent la présence d'objets en solution d'une taille au moins supérieure à  $3\ \mu m$ . Un scénario plus complet peut être élaboré en imaginant un réseau à plus grande échelle. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par des expériences de diffusion des rayons X à très petits angles.

En "mauvais solvant", le matériau ne se dissout pas à l'échelle nanoscopique et des agrégats non-gonflés de Pe4CEH persistent en solution.

Même si la question de l'agrégation en solution reste ouverte, cette partie a donc mis en évidence que le Pe4CEH s'organise en solution. En utilisant comme technique le spin coating, nous allons voir s'il est possible de transférer cette organisation sur une surface. Ainsi, dans le prochain chapitre, nous étudions la structure verticale d'un film mince par diffraction des rayons X en incidence rasante.



# Chapitre 4

## Etude de films minces de cristaux liquides colonnaires en diffraction des rayons X en incidence rasante

### 4.1 La diffraction des rayons X en incidence rasante

#### 4.1.1 Le choix de cette technique

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X en incidence rasante pour sonder la structure des films minces. Cette technique, non destructive, est bien adaptée à l'étude de couches de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Elle permet, en effet, de caractériser la structure verticale et horizontale de ces films.

#### 4.1.2 Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé sur un film mince colonnaire porté par un substrat, deux faisceaux diffusés sont recueillis. Le premier provient de la diffusion par le volume du substrat, et le second de la diffusion par la surface et le film mince colonnaire. Dans une géométrie quelconque, la diffusion en volume du substrat est trop forte et masque le signal provenant de la surface et du film. Pour minimiser le signal du substrat, nous nous plaçons en incidence rasante (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD). Le faisceau

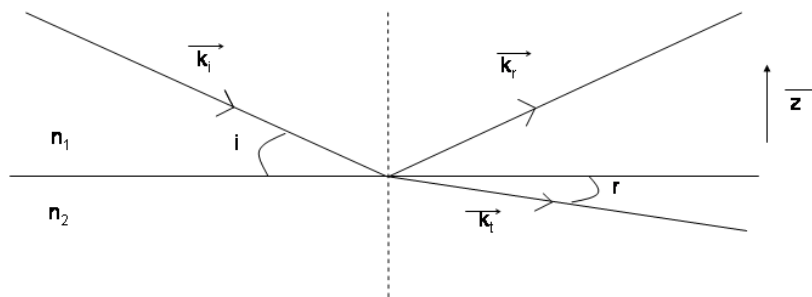
incident provient avec une incidence supérieure à l'angle critique du film mince organique afin de pénétrer complètement dans le volume, mais inférieure à l'angle critique de réflexion totale du substrat. Une onde évanescente  $\vec{k}_i$  se propage parallèlement au plan de l'interface entre le film mince et le substrat. Elle est diffractée par le film mince. De ce fait, le signal provenant du substrat est limité ce qui permet de mettre en évidence celui diffracté par le film mince de cristaux liquides.

### 4.1.3 Réflexion totale et longueur de pénétration

Considérons une interface séparant deux milieux diélectriques d'indices respectivement  $n_1$  et  $n_2$  (avec  $n_2 < n_1$ ), où  $\vec{z}$  est un vecteur unitaire orthogonal. Une onde plane progressive de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  incidente sur cette interface, est réfléchi en une onde de vecteur  $\vec{k}_r$ , et transmise en une onde de vecteur  $\vec{k}_t$  (figure 4.1).

Loi de Snell-Descartes

$$n_1 \cos i = n_2 \cos r \quad (4.1)$$



TAB. 4.1 – Représentation schématique de la réflexion et la transmission d'une onde plane progressive.

Il existe un angle critique  $i_c$  au-dessous duquel le rayonnement incident ne peut plus être transmis d'un milieu à l'autre. Dans ce cas, le faisceau incident est totalement réfléchi sur l'interface. Il y a alors réflexion totale.

$$\cos i_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (4.2)$$

Cependant, afin d'interagir avec le milieu qui va la réfléchir, l'onde pénètre faiblement dans le milieu 2. Une onde évanescente se propage alors au voisinage de l'interface. Les lois de Snell-Descartes ne s'appliquant plus en réflexion totale, il faut utiliser la description ondulatoire. Les composantes dans le plan,  $k_{t//}$ , et hors du plan,  $k_{t\perp}$ , s'écrivent [77] :

$$k_{t//} = \frac{2\pi}{\lambda} \cos i \quad (4.3)$$

$$k_{t\perp}^2 = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos^2 i - \cos^2 i_c) \quad (4.4)$$

La composante dans le plan du vecteur d'onde transmis est réelle ; une onde se propage bien dans le plan de l'interface. En revanche, en incidence rasante, le carré de la composante hors du plan de l'interface est négatif et donc  $k_{t//}$  est un imaginaire pur.

$$k_{t\perp} = i \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{(\cos^2 i - \cos^2 i_c)} \quad (4.5)$$

L'onde transmise a pour expression :

$$E_t(t, \vec{r}) = \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} z \sqrt{(\cos^2 i - \cos^2 i_c)}\right) \exp(i(\omega t - k_{t//} r)) \quad (4.6)$$

Cette onde évanescente, qui se propage dans le plan de l'interface, a une amplitude qui décroît exponentiellement avec  $z^1$ . Son intensité est donnée par :

$$I_t = I_{t0} \cdot \exp\left(\frac{4\pi}{\lambda} z \sqrt{(\cos^2 i - \cos^2 i_c)}\right) \quad (4.7)$$

La longueur de pénétration de l'onde évanescente est alors définie comme l'inverse de la pente à l'origine de la décroissance de l'intensité transmise :

$$\xi = \frac{\lambda}{4\pi \sqrt{(\cos^2 i - \cos^2 i_c)}} \quad (4.8)$$

---

<sup>1</sup>dans les conventions utilisées  $z$  est négatif dans le milieu 2

#### 4.1.4 Application à notre système

Pour le milieu 2, l'indice optique est donné par :

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (4.9)$$

où la partie réelle est liée à la densité électronique et la partie imaginaire à l'absorption par les relations suivantes :

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} \rho_{el} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (4.10)$$

où  $r_0$  représente le rayon classique de l'électron ( $r_0 = 2.82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau X,  $\rho_{el}$  la densité électronique du milieu<sup>2</sup> et  $\mu$  son coefficient d'absorption. Typiquement  $\delta$  est de l'ordre de  $10^{-6}$  ce qui entraîne que l'indice de réfraction est toujours légèrement inférieur à 1, permettant une réflexion totale externe sur le substrat à très faible incidence [78]. Par la suite, comme  $\beta$  est par plusieurs ordres de grandeurs inférieur à  $\delta$ , nous négligerons ce terme.

Dans la configuration de l'expérience, nous distinguons trois milieux : l'air, le film mince colonnaire et le substrat. A partir de la relation 4.2 et en utilisant les relations 4.9 et 4.10, nous calculons l'angle critique de réflexion totale de la couche organique et du silicium. Nous obtenons, pour un matériau organique  $i_c = 0.15^\circ$ , et pour le silicium  $i_c = 0.21^\circ$ . Compte tenu de ces angles critiques de réflexion totale, nous avons souhaité travailler à une incidence de  $0.2^\circ$ . En effet, cette valeur est supérieure à l'angle critique du film organique ce qui permet de pénétrer complètement dans le matériau, mais inférieure à l'angle critique du substrat pour se réfléchir à sa surface. Or, l'incidence du faisceau n'est pas connue avec précision car l'horizontalité de l'échantillon est assurée par un réglage optique<sup>3</sup>. De ce fait, il existe une incertitude sur la valeur de l'angle d'incidence du faisceau. Ainsi, pour se trouver dans une configuration où l'incidence est comprise entre l'angle critique du matériau organique et celle du substrat, nous avons étudié chaque film mince suivant deux angles d'incidences différents, nominalement de  $0.25^\circ$  et  $0.1^\circ$ .

<sup>2</sup>Pour le matériau organique  $\rho = 4.2 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$ , et pour le silicium  $\rho = 7.0 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$

<sup>3</sup>Cela est dû au fait que certains axes du goniomètre ne soient pas motorisés.

Par ailleurs, au voisinage de l'angle critique nous pouvons estimer la longueur de pénétration  $\xi_0$ . A partir de la relation 4.8 et en considérant que les angles  $i$  et  $i_c$  sont faibles, nous faisons un développement limité des cosinus. Nous obtenons l'expression 4.11.

$$\xi_0 = \frac{1}{4\sqrt{\pi r_0 \rho_{el}}} \quad (4.11)$$

Ainsi, l'onde évanescente sera diffusée par une couche d'épaisseur  $\xi_0 = 4,1$  nm.

## 4.2 Montage expérimental

### 4.2.1 Description du montage expérimental

Nous avons utilisé la ligne BM2<sup>4</sup> ou D2AM<sup>5</sup> de l'ESRF. Les éléments qui composent cette ligne sont les suivants :

**Le monochromateur :** Le monochromateur, un double cristal de silicium [220] en réflexion, permet de sélectionner la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau. Nous avons travaillé à une énergie de 9 keV, soit une longueur d'onde de 1,38 Å.

**Le détecteur :** Le détecteur utilisé est une caméra CCD 1340x1300 pixels [79]. La taille des pixels est de 50x50  $\mu m$ .

**Les atténuateurs :** Ils permettent de ne pas saturer le détecteur et de protéger l'échantillon. Il s'agit de feuilles de cuivre ou d'aluminium d'épaisseurs différentes.

Cette ligne dispose d'un goniomètre 4 cercles. Un schéma représentatif du montage expérimental est présenté sur la figure 4.1. Les principaux angles permettant d'orienter l'échantillon sont :

$\psi$  : angle de rotation de la surface de l'échantillon autour de l'axe normal à cette surface.

$\theta$  : angle d'incidence du faisceau direct par rapport à la surface de l'échantillon.

$2\theta$  : correspond à la direction du bras du détecteur hors du plan de l'échantillon par rapport à la direction du faisceau incident.

---

<sup>4</sup>Bending Magnet

<sup>5</sup>Diffraction et Diffusion Anomale Multilongueurs d'onde

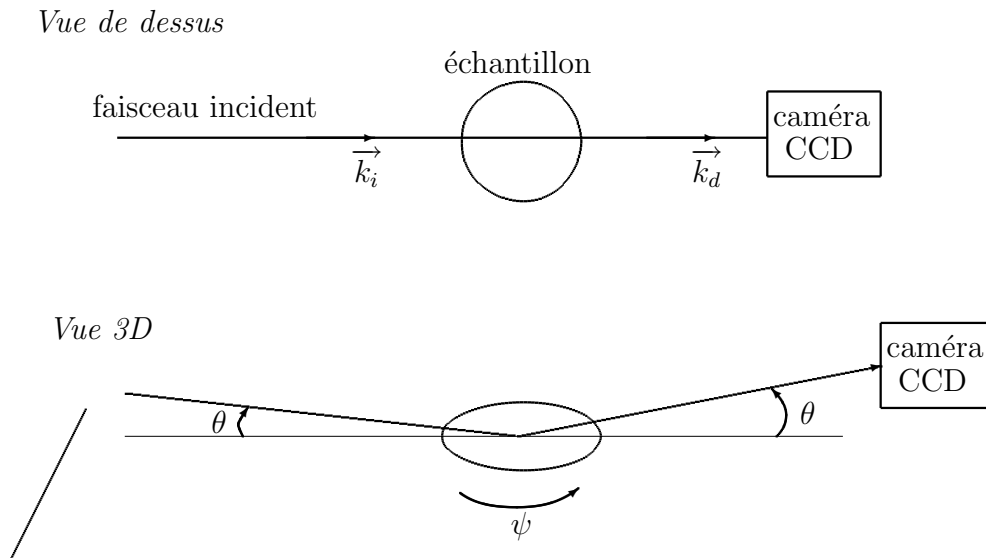


FIG. 4.1 – Représentation schématique de la géométrie des expériences de diffraction des rayons X en incidence rasante.

#### 4.2.2 SAXS et WAXS

Dans ce paragraphe, nous expliquons la méthode employée pour se placer dans les configurations SAXS et WAXS.

Dans la configuration SAXS, nous souhaitons visualiser le premier ordre de la structure hexagonale, c'est-à-dire la distance intercolonnes. Pour cela, il faut déterminer la distance  $D$  séparant l'échantillon de la caméra CCD. La relation de Bragg dans l'espace réciproque s'exprime selon la relation 4.12 :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (4.12)$$

Sachant que pour tous les matériaux étudiés le premier ordre correspond approximativement à  $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ , nous déterminons  $\theta$ . De plus, pour un faisceau de rayons X horizontal, l'angle  $2\theta$  est relié à la distance  $D$  par la relation suivante :

$$\tan 2\theta = \frac{h}{D} \quad (4.13)$$

Pour éviter la distorsion provoquée par les bords de la caméra, nous ne souhaitons pas utiliser les pixels proches de ces bords. Pour cela, un cercle est délimité sur le détecteur et les



pixels situés à l'extérieur ne seront pas utilisés (figure 4.2). Ainsi, en prenant  $h = 4.25 \text{ cm}$ , nous montrons que la caméra CCD doit être placée à 55 cm de l'échantillon pour sélectionner le premier ordre.

Dans la configuration WAXS nous souhaitons avoir accès à l'ordre liquide soit la distance inter-molécules dans la colonne. Pour tous ces matériaux, l'ordre liquide est présent pour  $q = 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ . En appliquant la même méthode que pour la configuration SAXS, nous montrons que dans la configuration WAXS le détecteur doit être placé à 12 cm de l'échantillon.

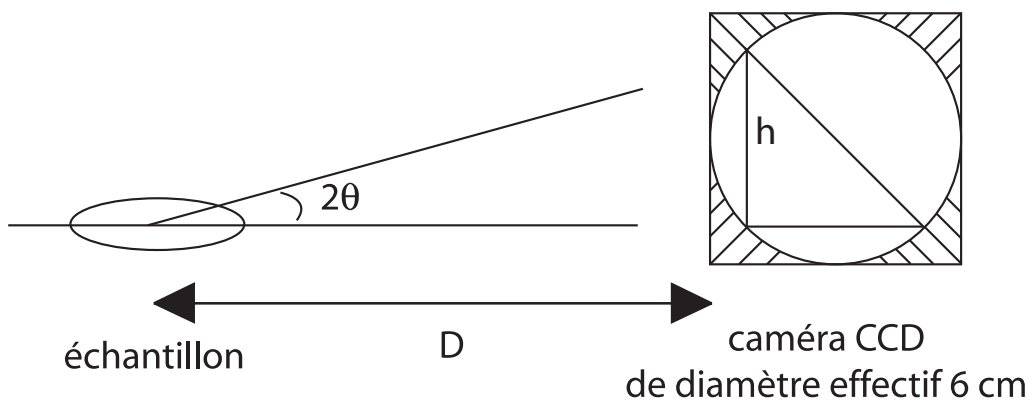


FIG. 4.2 – Représentation schématique de la distance séparant l'échantillon du détecteur. Sur la caméra CCD, la partie hachurée représente les pixels qui ne sont pas utilisés.

### 4.2.3 Empreinte du faisceau

Le faisceau incident a une taille horizontale d'environ 1 mm et une taille verticale, notée  $e_v$ , de  $40 \mu\text{m}$ . L'empreinte du faisceau incident, noté  $l$ , varie selon son incidence sur le substrat. En effet, sur la figure 4.3, nous remarquons que  $l$ ,  $\theta$  et  $e_v$  sont reliés par la relation suivante :

$$\sin \theta = \frac{e_v}{l} \quad (4.14)$$

Sous une incidence de  $0.2^\circ$ , la trace du faisceau sur le film est d'environ 11.5 mm, mais peut aller jusqu'à 22.9 mm sous une incidence de  $0.1^\circ$ . Cette dernière incidence couvre pra-

tiquement tout le film mince car les “wafers” de silicium utilisés ont une taille de 1 pouce, c’est-à-dire un diamètre de 25.4 mm.

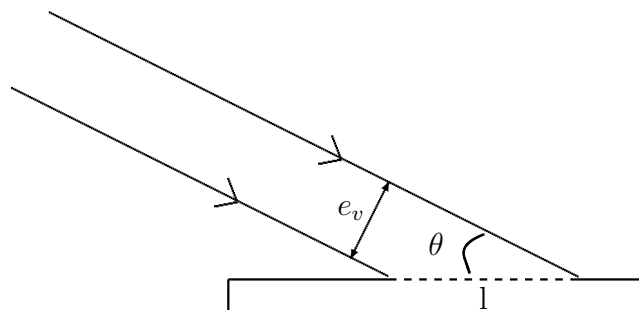


FIG. 4.3 – Représentation schématique de l’empreinte du faisceau, figurée par un trait en pointillé, sur le film mince.

#### 4.2.4 Correction des images

Les clichés “bruts” de diffraction ne sont pas directement exploitables. La caméra CCD et la géométrie de l’expérience sont à l’origine de biais expérimentaux contenus dans les images. Toutefois, il est possible de les rectifier. Ainsi, dans ce paragraphe, nous allons expliquer la méthode suivie pour corriger les clichés de diffraction.

Dans un premier temps, nous corrigeons la distorsion de la grille de la caméra CCD. Il est aussi important de soustraire le signal du bruit de fond. Le programme *bm2img*<sup>6</sup> permet d’effectuer ces deux opérations [79].

Dans un second temps, les corrections, dues à la géométrie de l’expérience, sont apportées. La caméra CCD n’est pas rigoureusement perpendiculaire à l’axe du faisceau. De ce fait, un cercle apparaît sur le détecteur comme une ellipse. Pour mettre en lumière ce phénomène, nous faisons une intégration angulaire à partir d’une figure de diffraction (figure 4.4). Deux raies de Bragg sont observées. L’intégration angulaire se fait à  $q_{(100)}$  fixé et nous appelons  $\varphi$  l’angle d’intégration qui varie de 0 à 90°. La zone d’intégration est délimitée par une borne limite inférieure et supérieure en  $q$ . Une représentation schématique de cette intégration angulaire est représentée sur la figure 4.4.

<sup>6</sup>développé par les responsables de la ligne

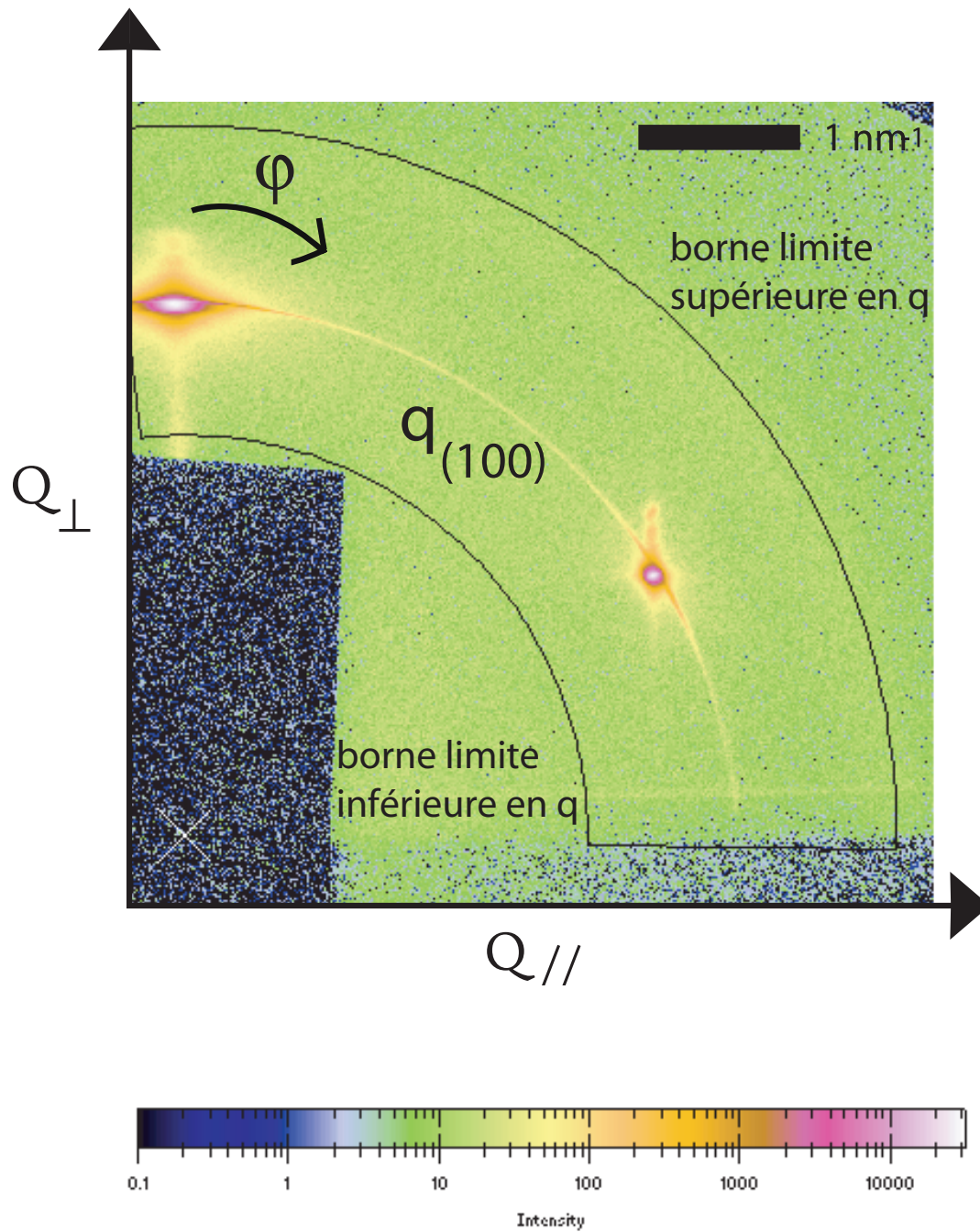


FIG. 4.4 – Cliché de diffraction obtenu pour un film mince. L'intégration angulaire se fait à  $q_{(100)}$  constant. L'angle  $\varphi$  a pour origine l'axe  $Q_{\perp}$ .

Les figures de diffusion sont exploitées à partir du logiciel *Fit2D*. Ce logiciel, développé à l'ESRF, est spécialisé pour l'analyse de données à 1 et 2 dimensions. Pour exprimer le résultat de l'intégration angulaire, il offre la possibilité suivante. Si le nombre de pixels attendus en réponse à l'intégration angulaire est égal à 1, nous obtenons une courbe  $I = f(\varphi)$  (figure 4.5). Mais, si le nombre de pixels souhaités est supérieur à 1, nous obtenons une figure bidimensionnelle (avec  $X = q$ ,  $Y = \varphi$  et  $Z = I$ ), représentée sur la figure 4.6.

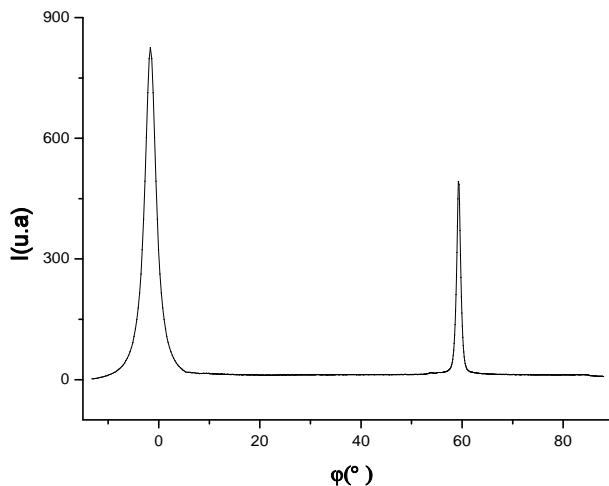


FIG. 4.5 – Intégration angulaire donnant lieu à un graph  $I = f(\varphi)$ .

Nous rappelons que comme l'intégration se fait à  $q_{(100)}$  fixé, les deux pics de Bragg devraient avoir la même norme en  $q$ . Or, nous remarquons sur la figure 4.6 que les deux raies de Bragg sont "décalées". Ce résultat montre bien que la caméra CCD n'est pas rigoureusement perpendiculaire à l'axe du faisceau, ce qui entraîne une distorsion de l'image. A partir des coordonnées du centre du faisceau et de la position du pic de Bragg, *Fit2D* permet de corriger les images par des angles de tilts adéquats. En appliquant cette correction, nous obtenons la figure 4.7. Nous constatons que l'effet des angles de tilts est important puisque la distorsion de l'image est corrigée et que les deux pics de Bragg possèdent pratiquement la même norme en  $q$ .

Par la suite, toutes les images sont soumises à la même méthode de traitement. Pour commencer, *bm2img* est utilisé pour corriger la distorsion de la grille et soustraire le bruit

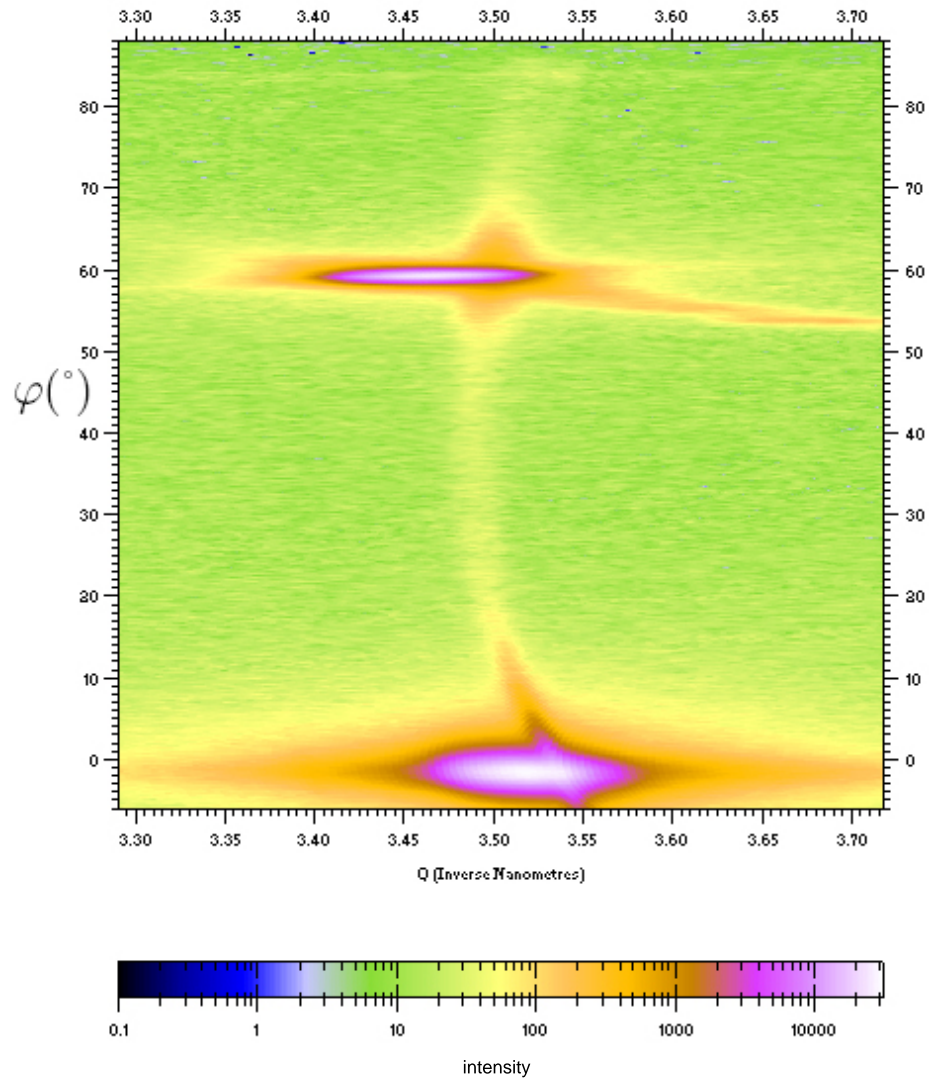


FIG. 4.6 – Intégration angulaire donnant lieu à une figure 2D. Ce cliché est *non corrigé* des angles de tilts.

de fond. Puis l'application des angles de tilts permet de se rapprocher du cas où le détecteur est perpendiculaire au faisceau.

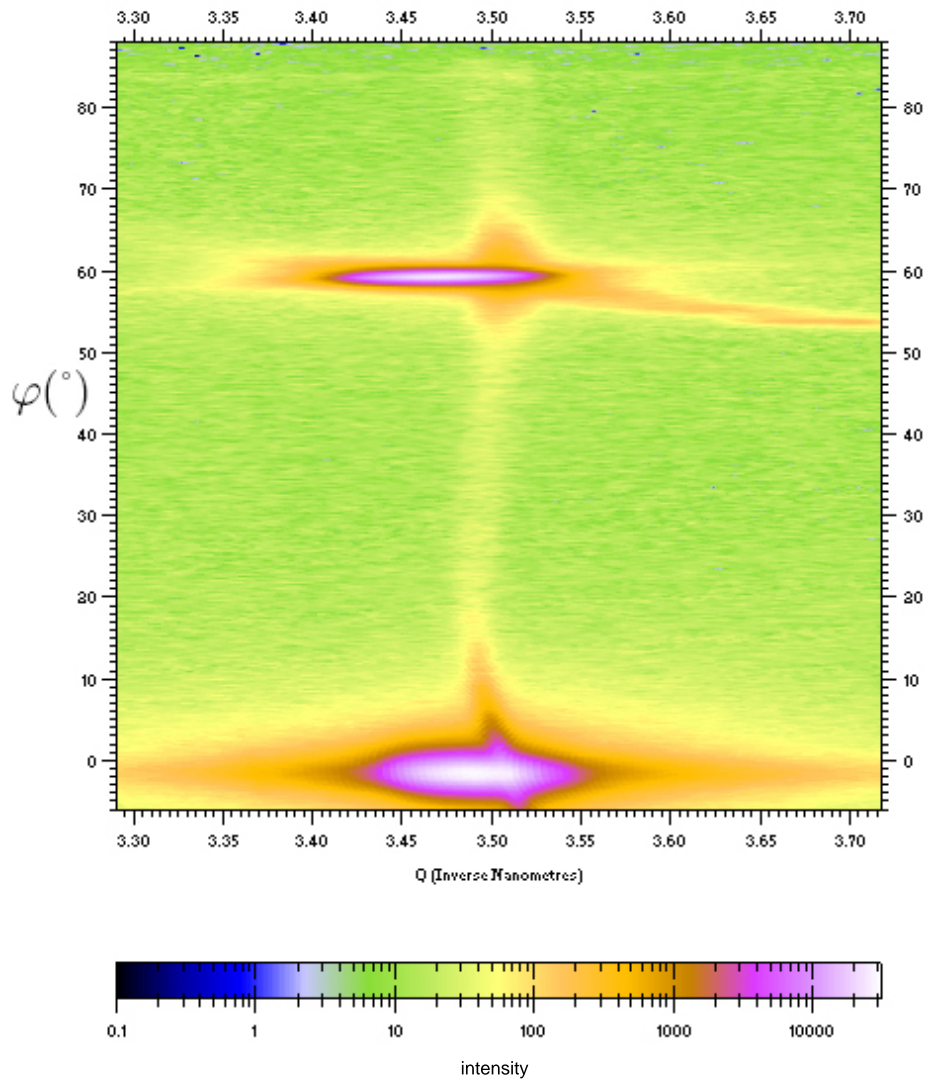


FIG. 4.7 – *Intégration angulaire donnant lieu à une figure 2D. Ce cliché est corrigé des angles de tilts.*

#### 4.2.5 Réflexion du substrat

Nous avons remarqué que, sous une incidence de  $0.25^{\circ}$  et  $0.1^{\circ}$ , les pics de Bragg observés présentent un pic satellite. La figure 4.8 représente le cliché expérimental d'un pic de Bragg.

Il est étudié sous trois incidences différentes :  $0.35^\circ$ ,  $0.25^\circ$ ,  $0.1^\circ$ . Pour une incidence de  $0.35^\circ$ , aucun pic satellite n'est constaté. En revanche, plus l'incidence diminue, plus le pic satellite augmente en taille et se rapproche du pic de Bragg. Ce phénomène est dû à la réflexion du faisceau incident sur le substrat.

En effet, sous une incidence de  $0.35^\circ$ , l'essentiel du faisceau de rayons X pénètre à la fois la couche organique et le substrat. Ainsi, la réflexion du faisceau incident sur le substrat est très faible et donc l'intensité du pic satellite est négligeable. En revanche, au voisinage de l'angle critique du substrat<sup>7</sup>, le faisceau incident est réfléchi. Pour expliquer ce phénomène, une représentation schématique est proposée sur la figure 4.9. A l'interface entre l'air et la couche organique, le faisceau incident, provenant avec un angle  $\theta$ , est réfracté selon un angle<sup>8</sup>  $\alpha$ . Dans la couche organique, ce faisceau est diffracté avec un angle  $2\theta_B - \alpha$ . Après réflexion sur le substrat, le faisceau est à nouveau diffracté, mais d'un angle de  $2\theta_B + \alpha$ .

Ainsi, par réflexion du faisceau de rayons X sur le substrat, un pic satellite est observé au-dessus du pic de Bragg. De plus, à partir de l'écart entre ces deux pics, nous pouvons déterminer l'erreur expérimentale de l'incidence. Pour cela, nous analysons les clichés expérimentaux des films minces recuits en planaire. Les pics de Bragg associés à cet ancrage sont appelés<sup>9</sup> "pic planaire" et "pic 60". D'après la figure 4.9, l'angle entre le pic de Bragg et le pic satellite est de  $2\alpha$ , soit  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha$ . En utilisant la relation 4.1 et avec  $n_1 = 1$  et  $n_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ , nous pouvons alors déterminer  $\theta$ . Ainsi, sur le tableau 4.2 nous déterminons l'angle  $2\alpha$  correspondant aux 3 incidences de la figure 4.8. En outre, nous montrons que l'angle d'incidence du faisceau est sous-estimé de  $0.07^\circ$ .

Par ailleurs, sur tous ces clichés expérimentaux, l'écart entre le "pic planaire" et le pic satellite est identique à celui entre le "pic 60" et le pic satellite. Par conséquent, quel que soit le cliché étudié et le pic de Bragg analysé, la différence entre l'angle d'incidence expérimental  $\theta_{exp}$  et l'angle d'incidence corrigé  $\theta_{cor}$  est de  $0.07^\circ$ ; il s'agit donc d'un biais systématique. Dès lors, nous corrigerons l'angle d'incidence en remplaçant  $\theta_{exp} = 0.25^\circ$  par  $\theta_{cor} = 0.32^\circ$ ,  $\theta_{exp} = 0.2^\circ$  par  $\theta_{cor} = 0.27^\circ$  et enfin  $\theta_{exp} = 0.1^\circ$  par  $\theta_{cor} = 0.17^\circ$ .

---

<sup>7</sup>Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.1.4, il existe une incertitude sur la valeur de l'incidence du faisceau. Par conséquent, dans les conditions expérimentales, l'angle critique du substrat est approximatif

<sup>8</sup>La référence des angles est prise par rapport au substrat

<sup>9</sup>la signification physique de ces pics de Bragg sera donnée au paragraphe 4.4.1

$\theta_{exp}$ (°)	$2\alpha$ (°)
0.35	0.772
0.25	0.632
0.1	0.286

TAB. 4.2 – Correspondance entre l'angle d'incidence  $\theta_{exp}$  et l'angle  $2\alpha$  qui sépare le pic de Bragg du pic satellite.

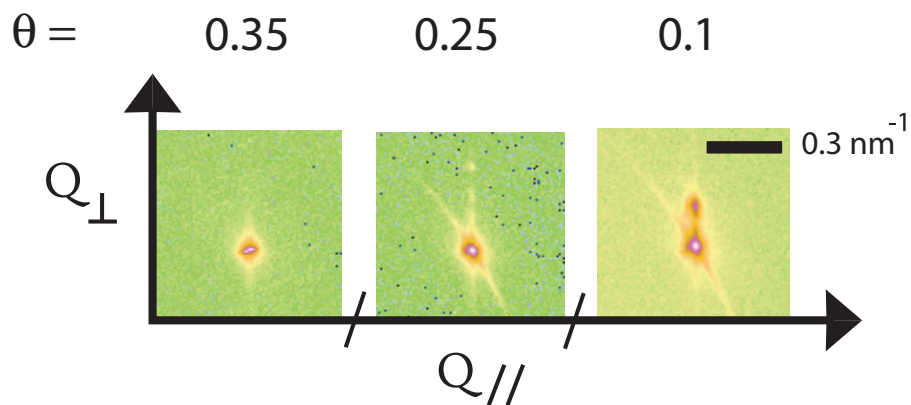


FIG. 4.8 – Mise en évidence de la réflexion du substrat sur un film mince colonnaire d'épaisseur de 600 nm. Les valeurs de l'incidence correspondent à  $\theta_{exp}$ .

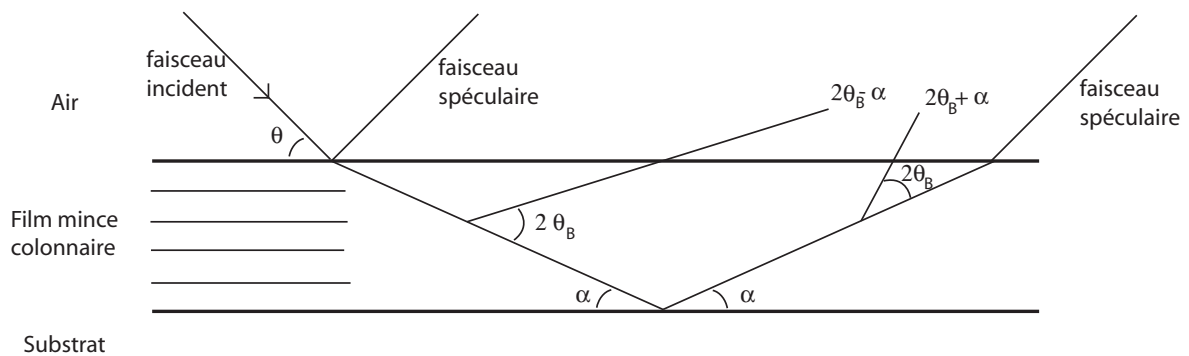


FIG. 4.9 – Représentation schématique de la réflexion du faisceau incident sur le substrat.



incidence ( $\theta_{cor}$ °)	0.32	0.17	0.07
$\varphi$ (°) SAXS	83	84	86
$\varphi$ (°) WAXS	87	-	-
intensité moyenne (u.a)	637	1462	3040

TAB. 4.3 – Ce tableau représente la valeur de  $\varphi$  correspondant à l'intensité maximale du pic de Bragg dans les configurations SAXS et WAXS ainsi que l'intensité moyenne obtenue à partir de l'agrandissement de la figure 4.11.

### 4.2.6 Effet d'ombre

Expérimentalement, nous avons mis en évidence un effet d'ombre sur le détecteur. Cette ombre provient de l'incidence du faisceau de rayons X (selon  $\theta$ ) sur l'échantillon.

Pour mettre en évidence l'effet d'ombre du substrat, nous prenons le cliché de diffraction d'un film mince de Py4CEH (figure 4.10). Ce film est étudié sous trois incidences différentes : 0.07, 0.17 et 0.32°. Nous constatons la présence d'un pic de Bragg sur l'axe  $Q_{//}$ . Pour les trois incidences étudiées, nous représentons sur la figure 4.11 une zone délimitée autour du pic de Bragg. En utilisant la méthode décrite dans le paragraphe 4.2.4, nous effectuons une intégration angulaire. L'intensité maximale du pic de Bragg est repérée par l'angle  $\varphi$ .

Tout d'abord, nous constatons sur le tableau 4.3 que l'effet d'ombre du substrat est plus marqué dans la configuration SAXS que dans la configuration WAXS. De plus, nous remarquons que l'angle  $\varphi$  croît lorsque l'incidence diminue. En effet,  $\varphi$  est de 83° sous une incidence de 0.32° puis augmente jusqu'à 86° sous une incidence proche de 0.07°. Par ailleurs, nous pouvons comparer l'intensité intégrée moyenne à chaque incidence. Nous constatons que celle-ci chute lorsque l'incidence augmente.

Ces deux observations révèlent l'effet d'ombre du substrat ; lorsque l'incidence augmente, le substrat coupe le signal des rayons réfléchis à sa surface. Or, le plus souvent nous travaillons à des incidences de 0.17° et 0.32°. Ainsi, il faut donc garder en mémoire que, dans ces conditions, l'effet d'ombre du substrat est présent sur les clichés expérimentaux obtenus.

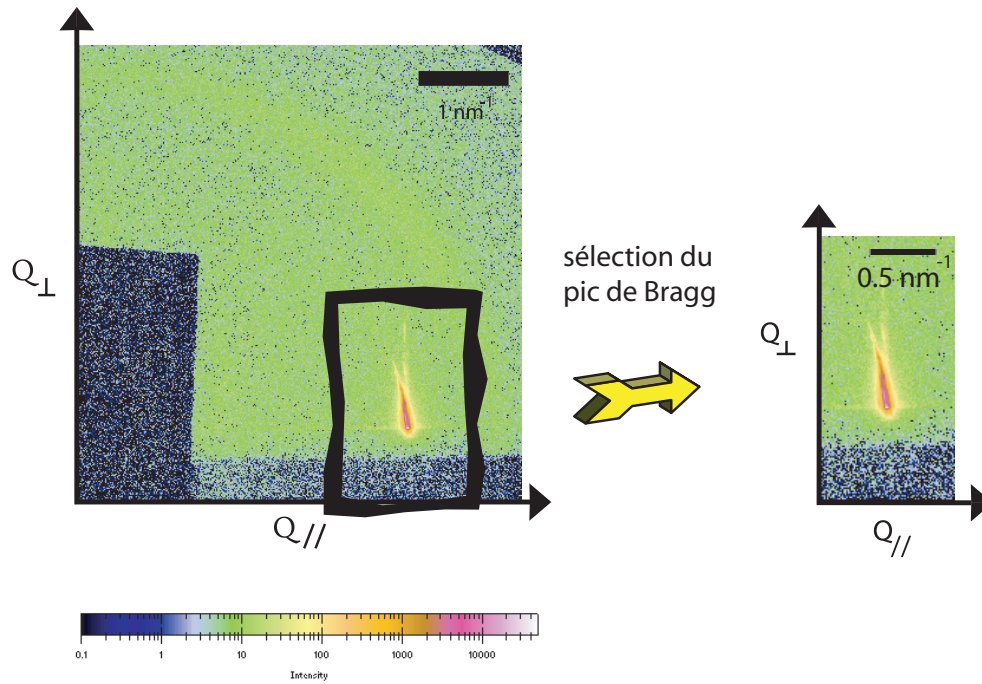


FIG. 4.10 – Cliché de diffraction d'un film mince de Py4CEH présentant un pic de Bragg sur l'axe  $Q_{//}$ . La figure de droite délimite une zone autour de ce pic de Bragg.

### 4.2.7 Tiges de troncatures

Il est possible de schématiser un film mince comme étant la terminaison d'un volume par une surface. Cela produit un étirement des pics de Bragg, connu sous le nom de tiges de troncatures<sup>10</sup>, dans la direction perpendiculaire à la surface [80]. Ainsi, en présence d'une surface considérée comme parfaite terminaison du volume, un rayon X de vecteur d'onde  $\vec{q}$  défini par ses composantes (h,k,l) dans le réseau réciproque est diffracté avec l'intensité [81] :

$$I_0(\vec{q}) = |A_0(\vec{q})|^2 \quad (4.15)$$

$$A_0(\vec{q}) = F(\vec{q}) \cdot \frac{\sin(\pi h N_x)}{\sin(\pi h)} \cdot \frac{\sin(\pi k N_y)}{\sin(\pi k)} \cdot F_{CTR}(\vec{q}) \quad (4.16)$$

Le premier facteur correspond au facteur de structure et les deux facteurs suivants mettent en jeu des sommes infinies dans les deux dimensions (x,y). La présence de la surface se

<sup>10</sup>CTR : crystal truncation rods

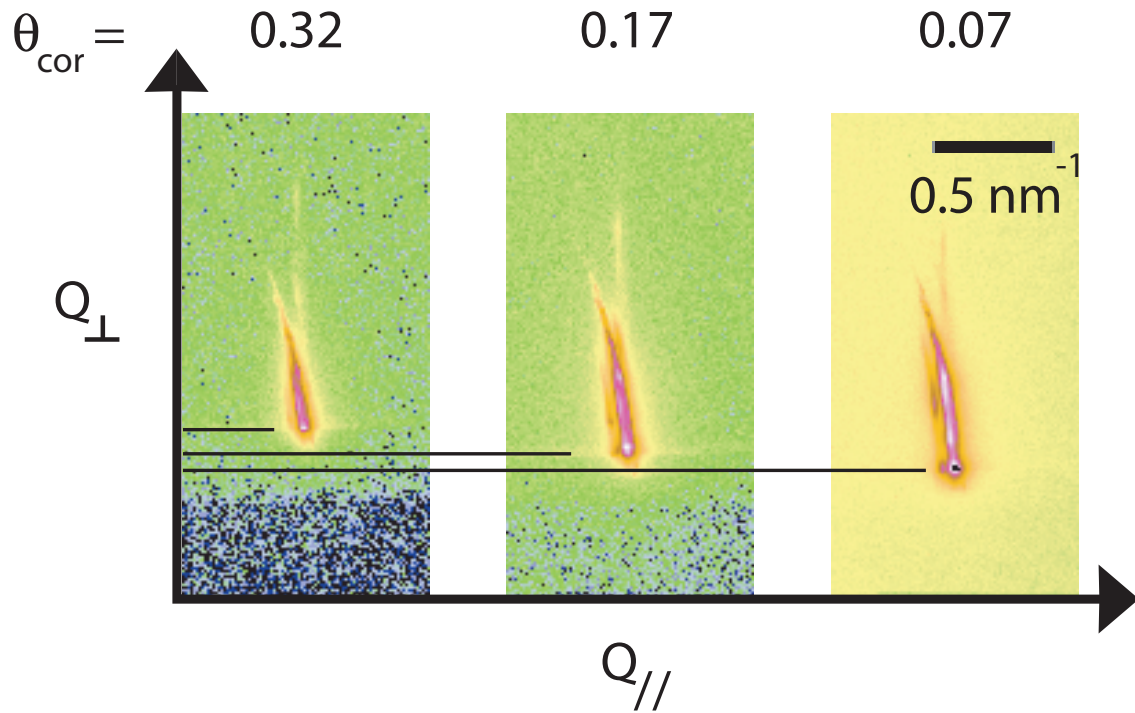


FIG. 4.11 – Mise en évidence de l'ombre du substrat par un zoom sur le pic de Bragg pour trois incidences différentes :  $\theta_{cor} = 0.32^\circ, 0.17^\circ, 0.07^\circ$ . L'échelle est la même pour chaque cliché.

manifeste par la fonction de troncature  $F_{CTR}(\vec{q})$  qui se caractérise par un étirement du pic de Bragg selon la direction  $(O_z)$ .

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous étudions deux films minces de Py4CEH, organisés selon un ancrage planaire<sup>11</sup>, d'épaisseur 380 et 820 nm. Nous représentons les pics de Bragg associés à cette organisation. Ainsi le “pic planaire”, situé sur l'axe  $(OQ_{\perp})$ , est représenté sur la figure 4.12. La figure 4.13 est associée au “pic 60”. Ce pic de Bragg est situé à  $\varphi = 60^{\circ}$  de l'axe  $Q_{\perp}$ .

Nous constatons que, indépendamment de la réflexion du substrat, le pic de Bragg est élargi selon une direction  $(O_z)$ . Pour quantifier cet élargissement, une intégration de type I  $= f(Q_{\perp})$  est effectuée afin de comparer la largeur à mi-hauteur entre les deux films minces. Ainsi, sur le tableau 4.4, nous remarquons que moins le film est épais, plus la largeur du pic de Bragg augmente. Par ailleurs, bien que ces films soient organisés dans un réseau hexagonal à longue portée, nous remarquons que la largeur à mi hauteur des pics “planaire” et “60” est bien supérieur à celle du faisceau direct (figure 4.14).

Par conséquent, l'élargissement des pics de Bragg met en évidence l'effet de taille finie des films selon la direction  $Q_{\perp}$ .

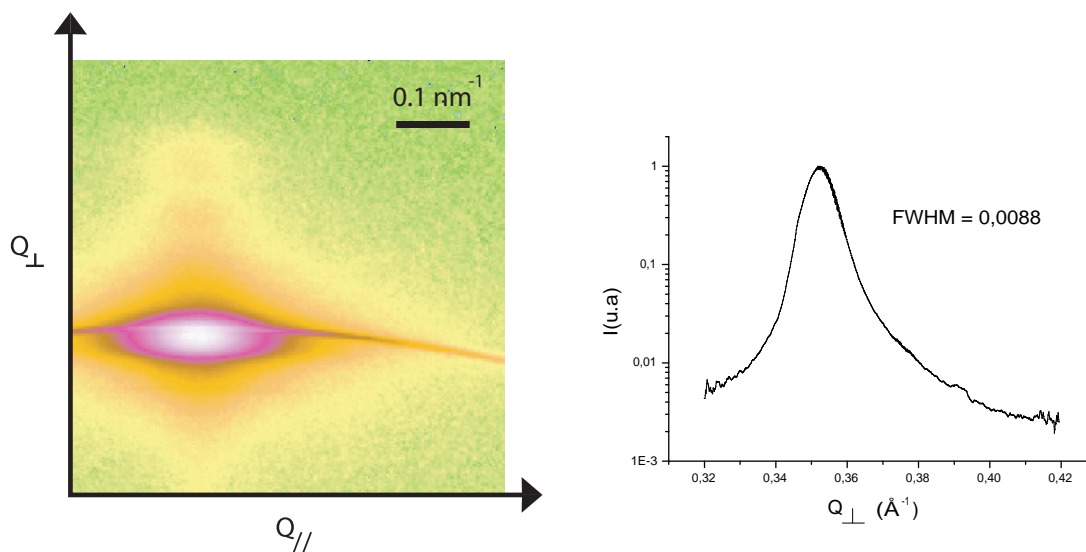


FIG. 4.12 – Intégration du type I  $= f(Q_{\perp})$  pour le “pic planaire” sur le film de 820 nm d'épaisseur.

<sup>11</sup>élaboré par spin coating

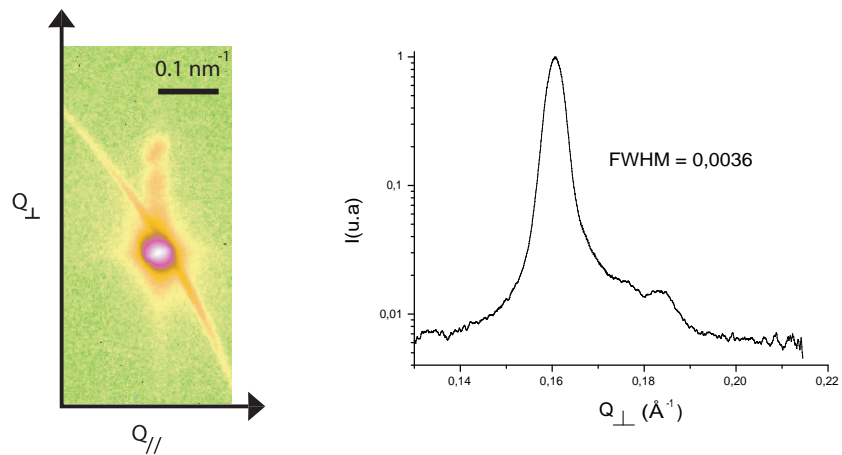


FIG. 4.13 – Intégration du type  $I = f(Q_{\perp})$  pour le “pic 60” sur le film de 820 nm d’épaisseur.

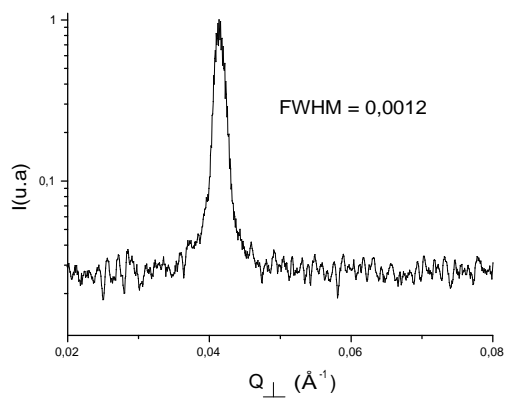


FIG. 4.14 – Intégration du type  $I = f(Q_{\perp})$  pour le faisceau direct.

Épaisseurs des films minces (en nm)	FWHM ( $\text{Å}^{-1}$ )	
	“pic planaire”	“pic 60”
380	0.0110	0.0044
820	0.0088	0.0036

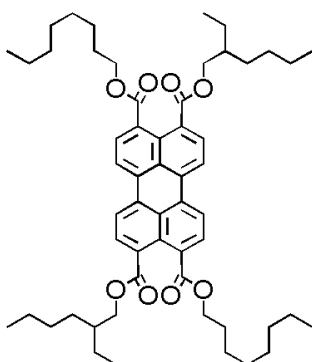
TAB. 4.4 – Largeurs à mi-hauteur pour deux films de  $\text{Py4CEH}$  d’épaisseur 380 et 820 nm.

## 4.3 Échantillons étudiés et techniques de dépôts

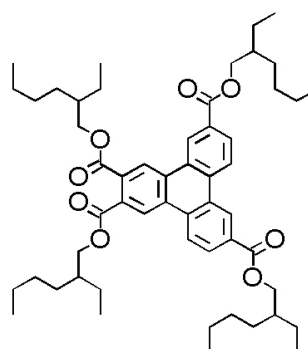
Pour cette étude, nous avons utilisé trois cristaux liquides colonnaires : Py4CEH, Pe4C8CEH et T4CEH dont les molécules sont représentées<sup>12</sup> sur la figure 4.5. Les noms systématiques des matériaux sont donnés dans l'abréviations. A température ambiante, tous ces composés présentent une phase colonnaire hexagonale.

Les films minces sont élaborés par évaporation ou spin coating. Les épaisseurs sont de 50 et 100 nm pour les dépôts par évaporation et de quelques dizaines de nanomètres jusqu'au micron pour les dépôts par spin coating. Sauf mention contraire, le chloroforme est le solvant utilisé pour dissoudre le matériau colonnaire et le substrat utilisé est un "wafer" rond de silicium de 1 pouce. Ce "wafer" est naturellement recouvert d'une couche d'oxyde d'environ 2 nm d'épaisseur. Le matériau organique est donc déposé sur du  $SiO_2$ .

Par ailleurs, il est important de noter que l'étude des films minces est réalisée à température ambiante.



Pe4C8CEH



T4CEH

TAB. 4.5 – Matériaux utilisés pour l'étude des films minces de cristaux liquides colonnaires par diffraction des rayons X en incidence rasante. A noter que le Pe4C8CEH possède un autre isomère dans lequel les chaînes aliphatiques sont inversées.

<sup>12</sup>le Py4CEH est représenté sur la figure 2.1 page 34.

## 4.4 Configuration SAXS

### 4.4.1 Résultats attendus

Dans ce paragraphe, nous discutons du signal attendu pour les films minces de cristaux liquides colonnaires élaborés suivant différentes conditions. Dans un premier temps, nous considérons les dépôts recuits selon un ancrage homéotrope ou planaire. Nous différencions les monodomains des poudres bidimensionnelles (poudre 2D) et nous évoquons aussi le cas des échantillons multidomaines. Dans un second temps, nous nous intéressons aux poudres tridimensionnelles (poudre 3D).

Avant tout, dans un monodomaine planaire ou homéotrope, la diffraction a lieu seulement si les colonnes sont en position de Bragg<sup>13</sup>. Si cette condition n'est pas réalisée, aucun signal n'est observé.

Dans un monodomaine recuit en homéotrope, les colonnes sont toutes perpendiculaires au substrat. L'ordre de position se trouve dans le plan du substrat. Ainsi, sur la représentation  $Q_{//} - Q_{\perp}$ , un pic de Bragg se situe selon l'axe  $Q_{//}$  (figure 4.15).

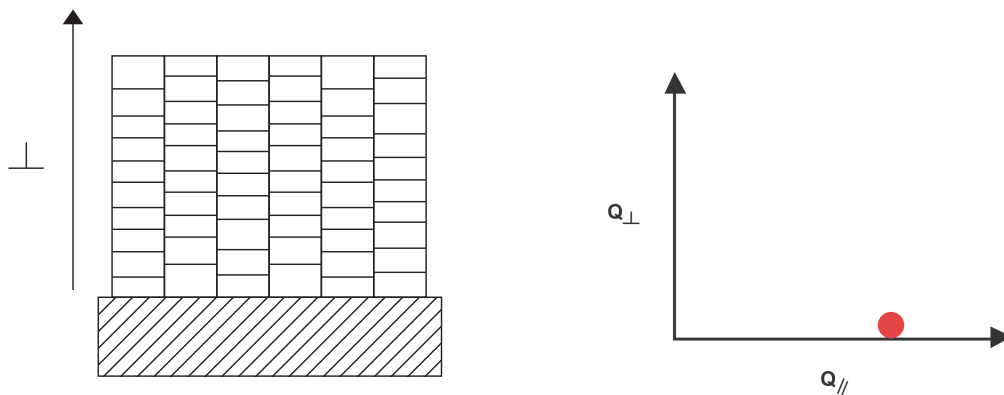


FIG. 4.15 – *A gauche : ancrage homéotrope des colonnes. A droite : représentation caractéristique d'une poudre 2D selon un ancrage homéotrope sur un graphique  $Q_{//} - Q_{\perp}$ .*

Considérons un monodomaine recuit en planaire. Un recuit planaire entraîne la formation de domaines développables ; les colonnes, toutes parallèles au substrat, se courbent sans pour

<sup>13</sup>dans la limite où le faisceau incident est strictement parallèle et qu'il n'y a aucune mosaïcité du cristal liquide

autant qu’il y ait une distorsion du réseau hexagonal [82]. Nous remarquons, sur la figure 4.16, que la diffraction selon des plans de Bragg peut se faire suivant six directions différentes. Cependant, du fait de la limitation de la zone de détection seules deux directions des plans de Bragg fournissent un signal ; la première, dans le plan de l’échantillon et la seconde selon un angle de  $60^\circ$  par rapport au plan. Aussi, sur la représentation  $Q_{//} - Q_{\perp}$ , un pic de Bragg se trouve selon l’axe  $Q_{\perp}$  et un autre est incliné d’un angle de  $60^\circ$  par rapport à ce pic (figure 4.17). Dans la suite, nous appelons “pic planaire” le pic de Bragg situé sur l’axe  $Q_{\perp}$  et “pic 60” l’autre pic de Bragg.

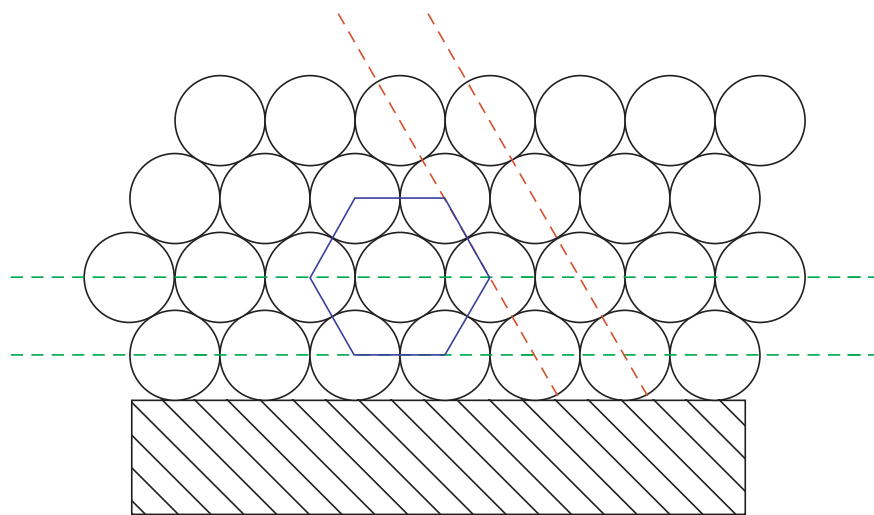


FIG. 4.16 – Représentation schématique d’un ancrage planaire des colonnes sur un substrat où les colonnes pointent suivant l’axe d’observation. Dans la gamme de vecteurs d’ondes étudiés, la diffraction selon les plans de Bragg se fait selon six directions. Du fait de la limitation de la zone de détection seules deux directions, indiquées par des lignes pointillées, contribuent au signal.

Discutons à présent du cas des poudres 2D, planaires ou homéotropes. Par définition une poudre 2D est une moyenne statistique de toutes les orientations. Donc quelle que soit la valeur de  $\psi$  un signal de diffraction est obtenu. Ainsi une poudre 2D recuite avec une orientation homéotrope possède un pic de Bragg sur l’axe  $Q_{//}$ , et une poudre 2D recuite avec un alignement planaire conduit à un “pic planaire” et un “pic 60”.



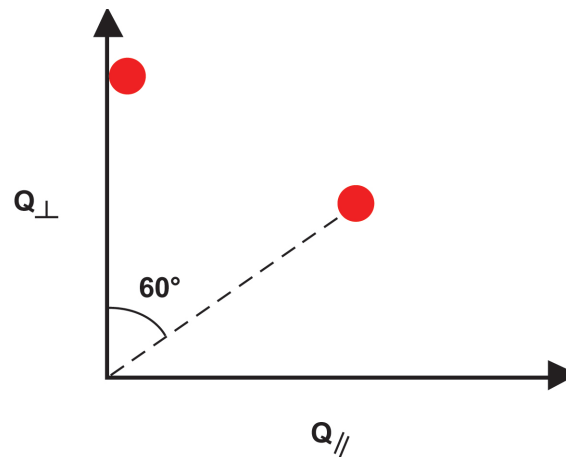


FIG. 4.17 – Représentation caractéristique d'une poudre 2D selon un ancrage planaire sur un graphique  $Q_{//} - Q_{\perp}$ .

Expérimentalement lors du recuit d'un film mince de cristaux liquides colonnaires, un monodomaine planaire ou homéotrope est extrêmement délicat à réaliser. Aussi, un monodomaine d'une taille supérieure à l'empreinte du faisceau ( $1\text{cm}^2$ ) n'est pas envisageable. Sur la figure 4.18, nous montrons la texture de films minces recuits selon un ancrage homéotrope ou planaire. Ces clichés mettent en évidence l'existence de nombreux joints de grains. Toutefois vues l'empreinte du faisceau et la taille des domaines, il ne s'agit pas de poudre 2D. En effet ces domaines ne sont pas assez nombreux pour que toutes les orientations soient représentées sous le faisceau. Nous pouvons alors parler d'échantillon multidomaine. Sur la figure 4.19, nous représentons schématiquement, sur un substrat de même taille, une poudre 2D et un échantillon multidomaine. La structure d'un échantillon multidomaine est identique à celle d'une poudre 2D, mais à la différence que ces domaines sont plus grands. Donc, un échantillon multidomaine n'est pas une moyenne statistique de toutes les orientations possibles. Ainsi, expérimentalement, lorsque nous effectuons des recuits, nous ne sommes confrontés ni à des monodomaines ou des poudres 2D, mais à des échantillons multidomaines.

Considérons à présent une poudre 3D de cristaux liquides colonnaires. Dans une telle poudre, il existe une moyenne statistique de toutes les orientations possibles en volume. Ainsi, nous pouvons penser, suite à l'observation de la texture en microscopie optique<sup>14</sup>,

<sup>14</sup>figure 2.6 page 43

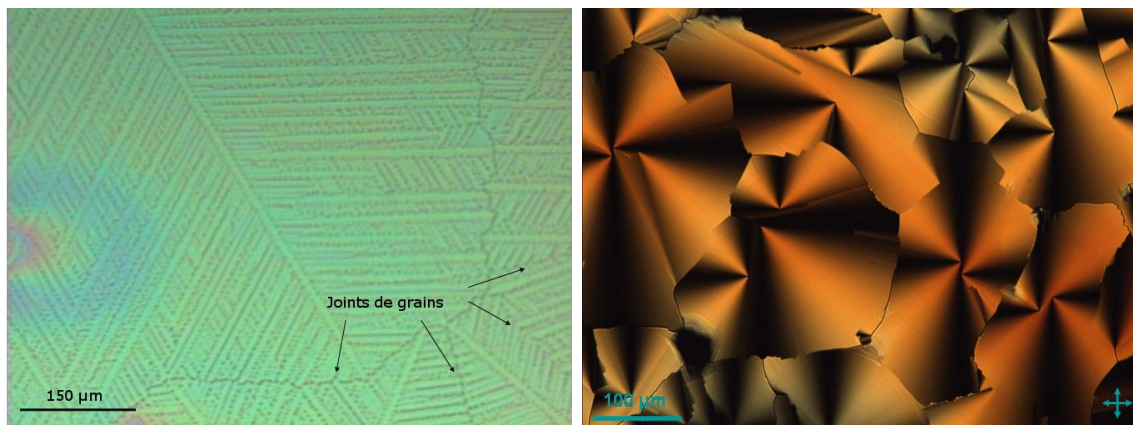


FIG. 4.18 – *A gauche : film mince de Py4CEH recuit selon un ancrage homéotrope avec une croissance dendritique où nous remarquons la présence de nombreux joints de grains. A droite : texture typique en ancrage planaire mettant en évidence de nombreux domaines développables.*

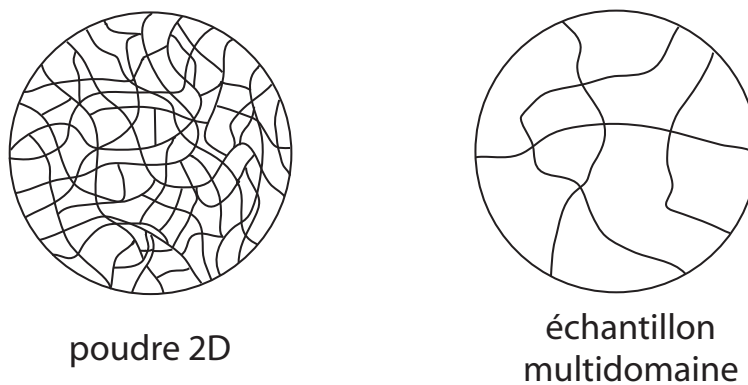


FIG. 4.19 – *Représentation schématique d'une poudre 2D et d'un échantillon multidomaine, sur un substrat rond.*

qu'un dépôt par spin coating donne lieu à une poudre 3D. Dans la représentation  $Q_{//} - Q_{\perp}$ , une poudre 3D est caractérisée par un "anneau" de diffraction (figure 4.20).

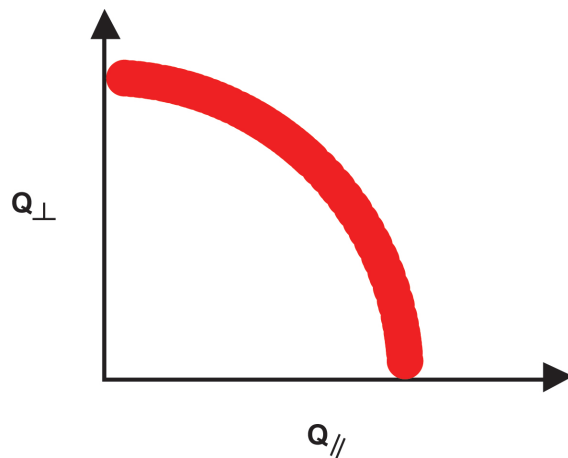


FIG. 4.20 – Représentation caractéristique d'une poudre 3D sur un graphique  $Q_{//} - Q_{\perp}$ .

## 4.4.2 Résultats expérimentaux

### 4.4.2.1 Films minces recuits

#### 4.4.2.1.1 Ancrage homéotrope

Nous avons recuit selon un ancrage homéotrope un film de Py4CEH d'une épaisseur d'environ 630 nm. Le cliché de diffraction des rayons X en incidence rasante est représenté sur la figure 4.21. Nous remarquons un pic de Bragg sur l'axe  $Q_{//}$  ce qui confirme que le film est bien orienté selon un ancrage homéotrope.

Toutefois, nous constatons que le pic de Bragg est "étiré", laissant apparaître une contribution selon  $Q_{\perp}$ . Cela indique que les colonnes possèdent une certaine mosaïcité. Elles ne sont pas strictement perpendiculaires au substrat. A partir d'une intégration angulaire nous pouvons estimer, en degré, la contribution hors du plan des colonnes. Ainsi, sur la figure 4.22, la mosaïcité apparente des colonnes est d'environ  $6^{\circ}$ . Mais, en tenant compte de l'effet d'ombre du substrat, la mosaïcité des colonnes est plus proche de  $13^{\circ}$ .

#### 4.4.2.1.2 Ancrage planaire

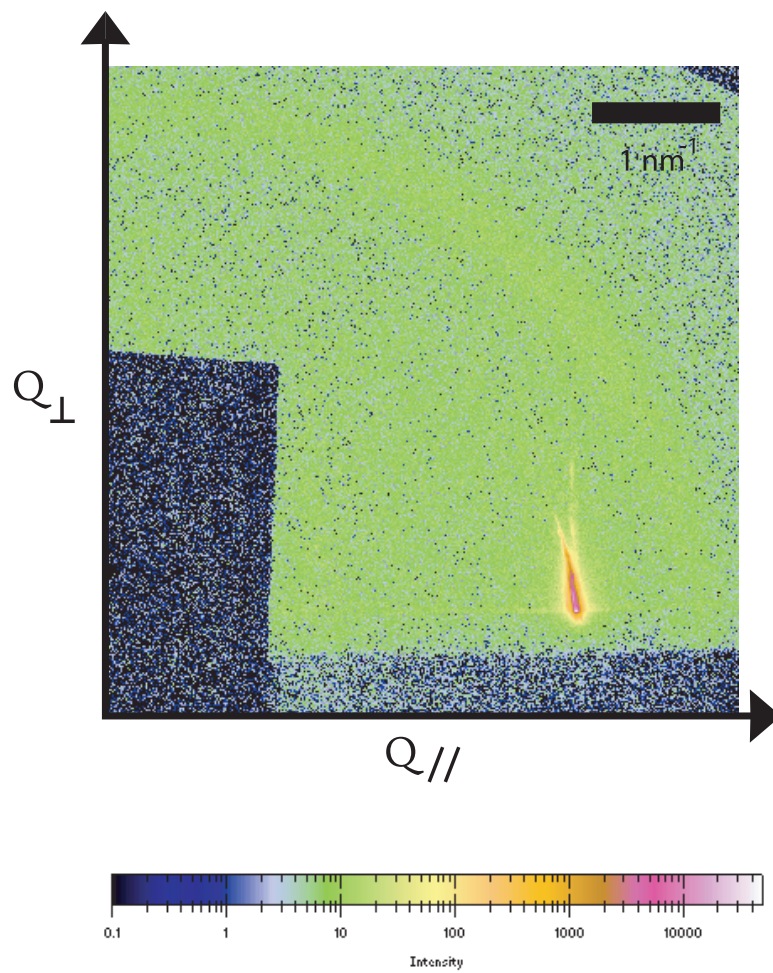


FIG. 4.21 – *Film mince de Py4CEH recuit selon un ancrage homéotrope, sous une incidence  $\theta_{cor} = 0.32^\circ$ . L'épaisseur estimée est de 630 nm. La durée d'irradiation est de 3 s.*

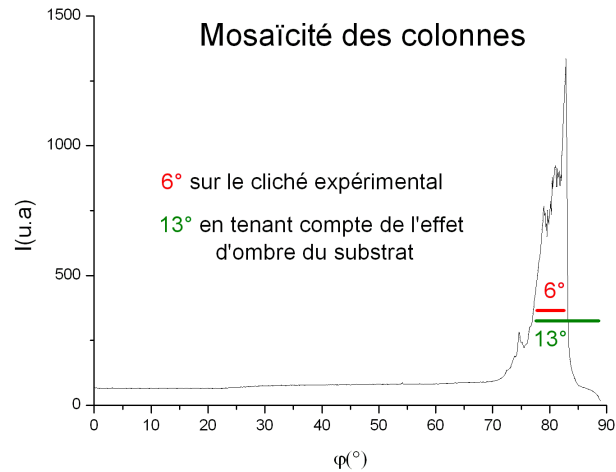


FIG. 4.22 – Détermination de la mosaïcité des colonnes par une intégration angulaire  $I = f(\varphi)$ . La contribution hors du plan des colonnes est d'environ de  $13^\circ$ .

Deux films minces ont été recuits selon un ancrage planaire : l'un de Py4CEH d'une épaisseur identique au film précédemment recuit en homéotrope, à savoir 630 nm, et un autre de Pe4C8CEH de 600 nm d'épaisseur. La figure 4.23 représente le cliché de diffraction des rayons X en incidence rasante pour le film de Py4CEH. Nous constatons la présence de deux pics de Bragg formant entre eux un angle de  $60^\circ$ .

#### 4.4.2.2 Films minces non recuits

##### 4.4.2.2.1 Par spin coating

Nous constatons sur la figure 4.24 que la texture d'un film mince non recuit élaboré par spin coating, laisse apparaître une multitude de domaines d'une dizaine de microns de largeurs. Aussi, le cliché de diffraction d'un tel film devrait se rapprocher du signal de diffraction d'une poudre 3D.

La figure de diffraction d'un film mince de Py4CEH d'une épaisseur de 630 nm est représentée sur la figure 4.25. Étonnement, ce spectre a le même aspect qu'un film recuit

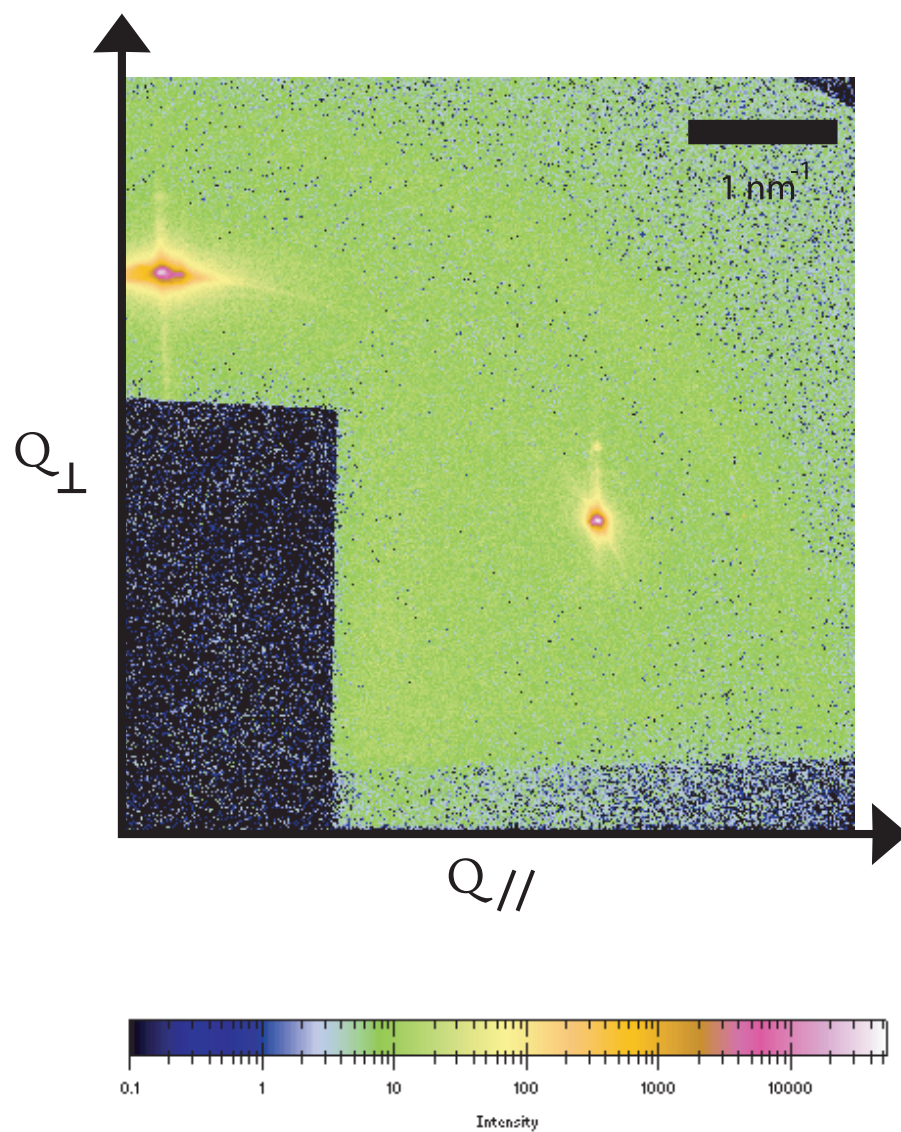


FIG. 4.23 – *Film mince de Py4CEH recuit selon un ancrage planaire, sous une incidence  $\theta_{cor} = 0.32^\circ$ . L'épaisseur estimée est de 630 nm. La durée d'irradiation est de 25 s.*

en ancrage planaire, à savoir la présence d'un "pic planaire" et d'un pic à  $60^\circ$ . Cela suggère qu'un dépôt par spin coating conduit à un film très organisé, selon un **ancrage planaire**. Par ailleurs, aucune contribution homéotrope n'est constatée sur la figure 4.25. Cette remarque est valable à l'effet d'ombre près.

Ce résultat, extrêmement surprenant, mérite d'être étudié en détail. C'est pourquoi dans la suite nous cherchons à déterminer l'influence de plusieurs paramètres comme l'épaisseur des dépôts, le composé colonnaire, le substrat, la nature de la phase ou encore l'effet du mauvais solvant dans la préparation des solutions.

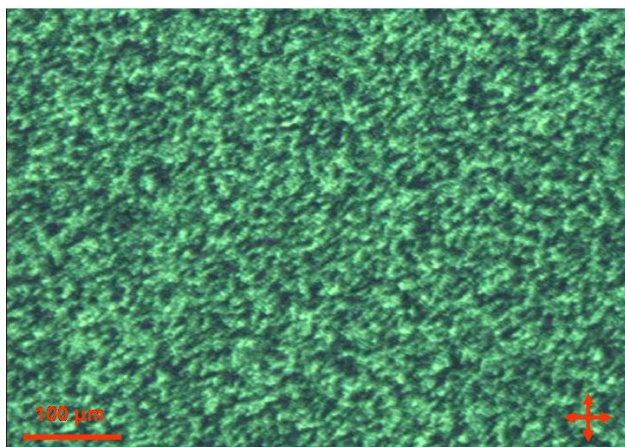


FIG. 4.24 – *Texture caractéristique d'un film mince élaboré par spin coating.*

### Épaisseur des dépôts

Sur tous les films minces étudiés, dont l'épaisseur varie de quelques dizaines de nanomètres jusqu'au micron, nous observons systématiquement le même type de clichés. Ainsi, tous ces dépôts sont dans un ancrage planaire. Cela met donc clairement en évidence que l'épaisseur n'a aucune influence sur la nature de l'ancrage.

### Composé

Nous avons réalisé un dépôt en utilisant un matériau colonnaire autre que le Py4CEH. Un film mince de Pe4C8CEH, d'une épaisseur de 600 nm, a donc été étudié. Sur la figure

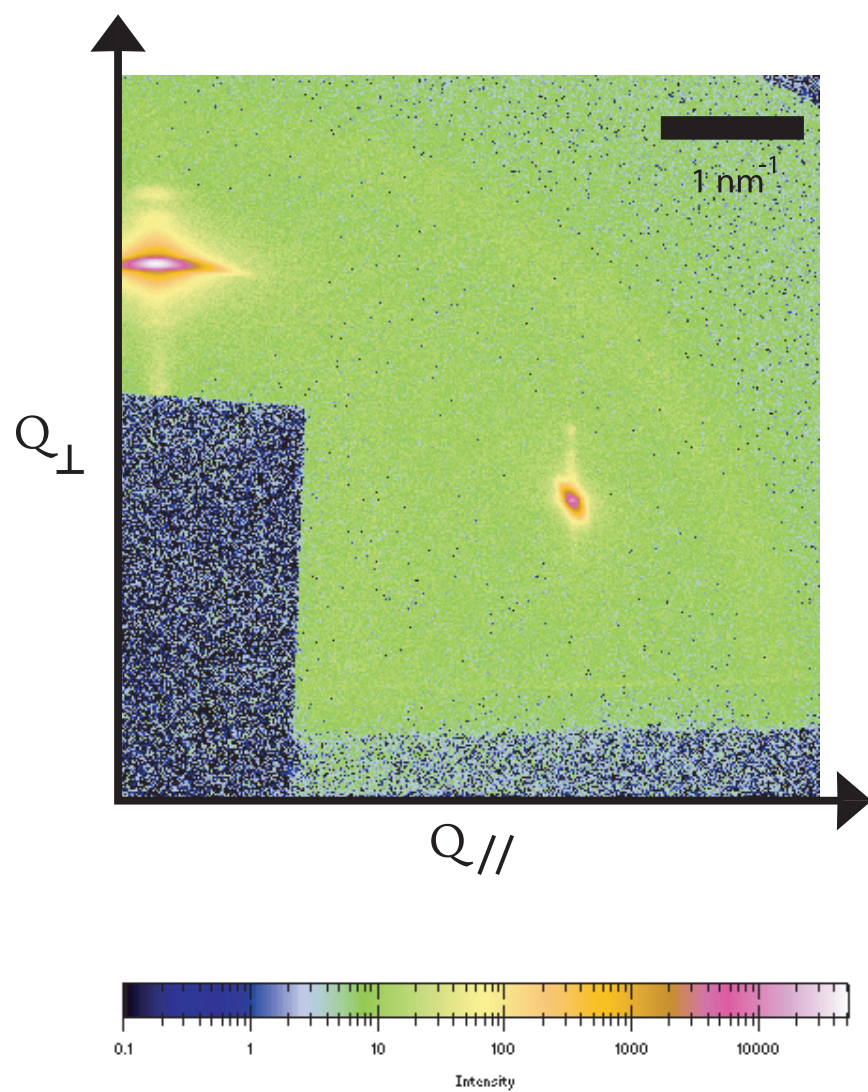


FIG. 4.25 – *Film mince de Py4CEH élaboré par spin coating sous une incidence  $\theta_{cor} = 0.32^{\circ}$ . L'épaisseur estimée est de 630 nm. La durée d'irradiation est de 3 s.*



4.26, nous remarquons que le cliché de diffraction du Pe4C8CEH est caractéristique de l'ancrage planaire. Le composé colonnaire n'a donc pas d'influence sur l'ancrage des colonnes. Cette remarque reste valable dans la limite où les matériaux étudiés sont des arènes esters colonnaires à température ambiante.

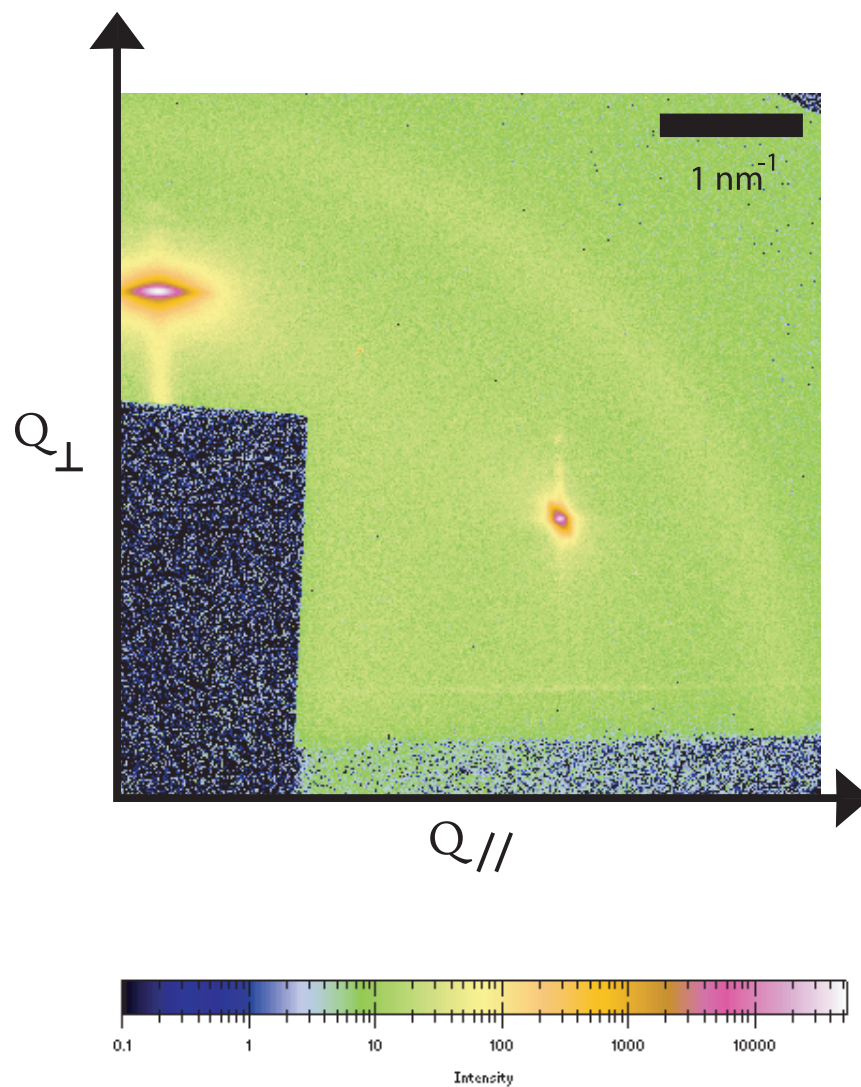


FIG. 4.26 – *Film mince de Pe<sub>4</sub>C<sub>8</sub>CEH réalisé par spin coating, d'une épaisseur de 600 nm, sous une incidence  $\theta_{cor} = 0.32^\circ$ . La durée d'irradiation est de 6 s.*

**Substrat**

Pour étudier l'influence du substrat nous avons réalisé un dépôt de Py4CEH de 600 nm sur un substrat cristallin, en l'occurrence le graphite. La figure de diffraction présente les mêmes caractéristiques que les autres films minces colonnaires élaborés par spin coating. Par conséquent la nature du substrat ne joue aucun rôle déterminant dans l'ancrage des colonnes.

### Nature de la phase

Jusqu'à présent les matériaux étudiés sont dans une mésophase colonnaire à température ambiante. Pour savoir si de la nature la phase influence l'orientation des colonnes, nous avons utilisé un composé possédant une phase cristalline de symétrie hexagonale à température ambiante. Il s'agit du T3CEH, représenté sur la figure 4.27. Ce matériau a été choisi car il est chimiquement très proche du T4CEH.

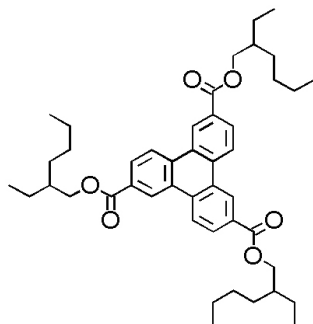


FIG. 4.27 – *T3CEH* : matériau présentant une phase cristalline colonnaire hexagonale à température ambiante.

Là encore, la figure de diffraction présente un pic planaire et un pic à  $60^\circ$  (figure 4.28). Ainsi la nature de la phase reste sans influence sur l'ancrage du matériau.

### Effet du “mauvais solvant”

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que dans un “mauvais solvant” le Pe4CEH ne se dissout pas; le matériau ne gonfle pas avec le solvant. Cette particularité, constatée dans le solvant organique, a-t-elle une influence sur la structure d'un film mince colonnaire?

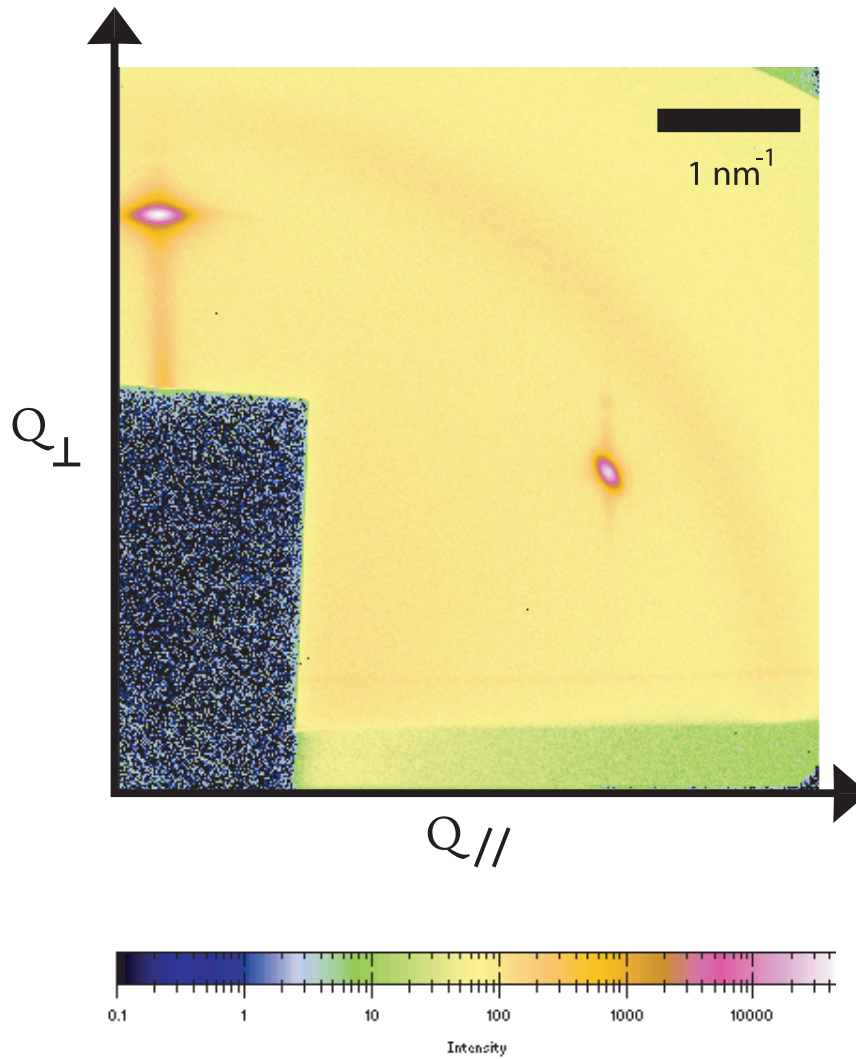


FIG. 4.28 – *Film mince de T3CEH élaboré par spin coating d'une épaisseur de 320 nm, sous une incidence  $\theta_{cor} = 0.32^\circ$ . La durée d'irradiation est de 40 s.*

Autrement dit, un dépôt réalisé à partir d'un "mauvais solvant" organique conduit-il à un ancrage particulier des colonnes ?

Tout comme le diethyl succinate pour le Pe4CEH, l'hexanol est un "mauvais solvant" du T4CEH. A partir d'une solution très concentrée de T4CEH dans l'hexanol, nous avons préparé un film d'une épaisseur environ  $2\ \mu\text{m}$ . A priori, le cliché de la figure 4.29 présente un aspect différent des figures de diffraction obtenues jusqu'à présent. En effet, nous observons une distribution des vecteurs de diffusion selon un "anneau", avec toujours une intensité maximale autour du "pic 60" et du "pic planaire". Même si au niveau de ces deux pics l'intensité est un ordre de grandeur supérieure à celle sur l'anneau, le solvant ne semble pas avoir d'influence particulière sur l'ancrage des colonnes.

### 4.4.2.2.2 Par évaporation

Dans ce paragraphe, nous caractérisons les dépôts réalisés par évaporation. Il s'agit de deux films de Py4CEH d'épaisseurs 50 et 100 nm. Ces films sont évaporés sur un substrat de  $\text{SiO}_2$ . Nous allons voir que cette technique révèle un résultat très étonnant qui rappelle celui obtenu avec les films minces non recuits réalisés par spin coating. D'une part, la texture du film mince évaporé ressemble fortement à celle des dépôts réalisés par spin coating (figure 4.30). D'autre part, sur la figure de diffusion du film mince d'épaisseur 100 nm, nous remarquons les deux pics caractéristiques de l'ancrage planaire des colonnes (figure 4.31). Nous rappelons que lors d'une évaporation le matériau est sublimé et se dépose sur le substrat. Par spin coating, il est dissout dans un solvant puis déposé sur le substrat. Il est donc intéressant de constater que ces deux techniques, si différentes, conduisent à un ancrage identique des colonnes.

## 4.5 Configuration WAXS

Dans la configuration WAXS, nous cherchons à mettre en évidence l'ordre liquide des colonnes. Ainsi, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.2.2, la caméra CCD se trouve à 12 cm de l'échantillon de manière à couvrir la distance inter-colonne<sup>15</sup> et l'ordre liquide

---

<sup>15</sup>pic (100)

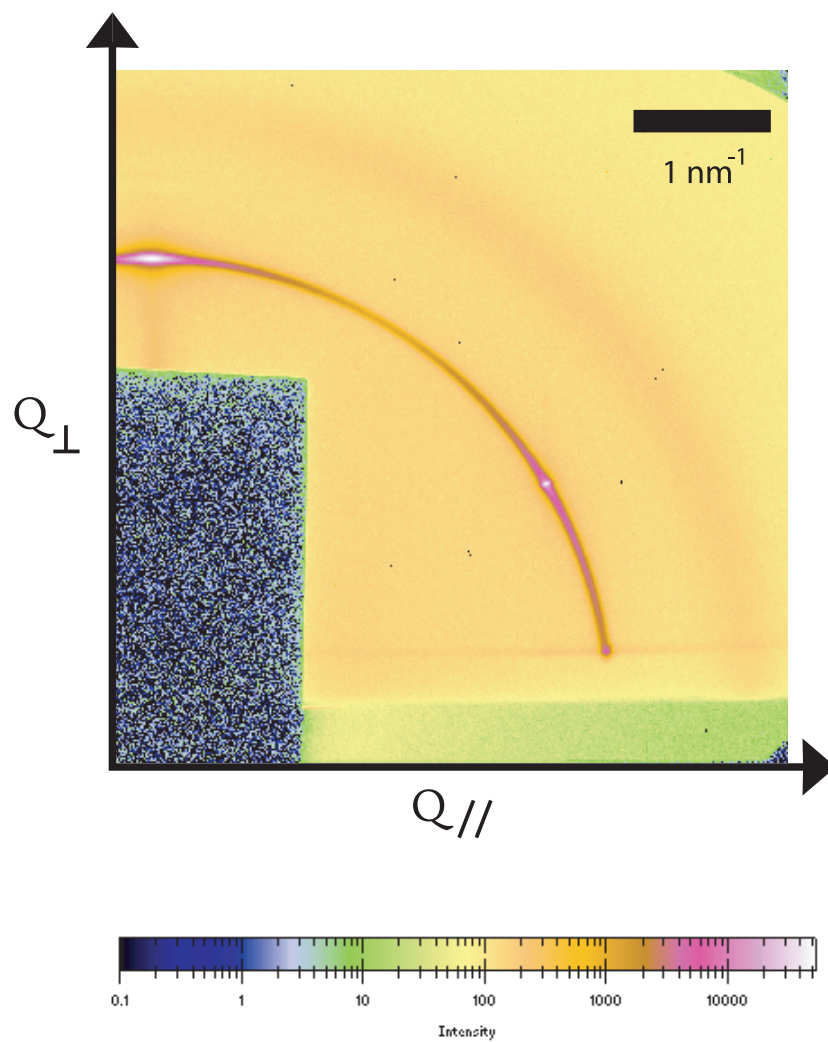


FIG. 4.29 – *Film mince de T<sub>4</sub>CEH déposé à partir d’une solution “mauvais solvant” (l’hexanol). Ce film a une épaisseur d’environ 2  $\mu\text{m}$ . Il est étudié sous une incidence  $\theta_{\text{cor}} = 0.32^\circ$ . La durée d’irradiation est de 60 s.*

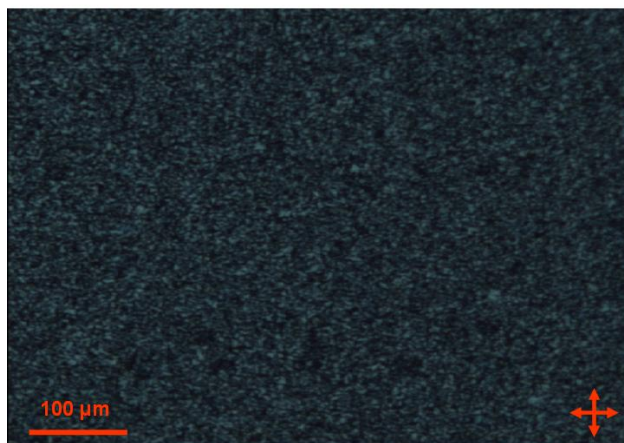


FIG. 4.30 – *Texture caractéristique d’un film mince évaporé.*

c’est-à-dire la distance intra-colonne<sup>16</sup>. Dans cette configuration, nous discutons uniquement la position du pic (001). Nous représentons sur la figure 4.32, les clichés de diffusion obtenus pour les différents films minces.

Pour un ancrage homéotrope, l’ordre intra-colonne est représenté par un pic de Bragg sur l’axe  $Q_{\perp}$ . En revanche, pour les films orientés selon un ancrage planaire mais aussi pour les dépôts non recuits élaborés par évaporation ou spin coating, l’ordre intra-colonne est caractérisé par un pic de Bragg sur l’axe  $Q_{//}$ . Dans tous les cas, l’ordre intra-colonne est perpendiculaire à l’ordre inter-colonne.

Par ailleurs, dans le tableau<sup>17</sup> 4.6 nous comparons le rapport de l’intensité du pic (001) par rapport au pic (100). Le signal de l’ordre liquide est nettement plus marqué dans le film mince homéotrope. Or, dans un ancrage planaire, toutes les orientations des colonnes ne contribuent pas au signal du “stacking” entre les molécules discotiques contrairement à un film homéotrope. Pour cette raison, l’ordre intra-colonnaire du film homéotrope est plus visible que pour tous les autres films ayant un ancrage planaire.

Malheureusement, dans cette configuration, la diffusion du spéculaire se trouve proche du “pic planaire”. Cela empêche de caractériser le rapport “pic planaire” / “pic 60” pour tous les films qui sont dans un ancrage planaire.

<sup>16</sup>pic(001)

<sup>17</sup>réalisé à partir de la figure 4.32

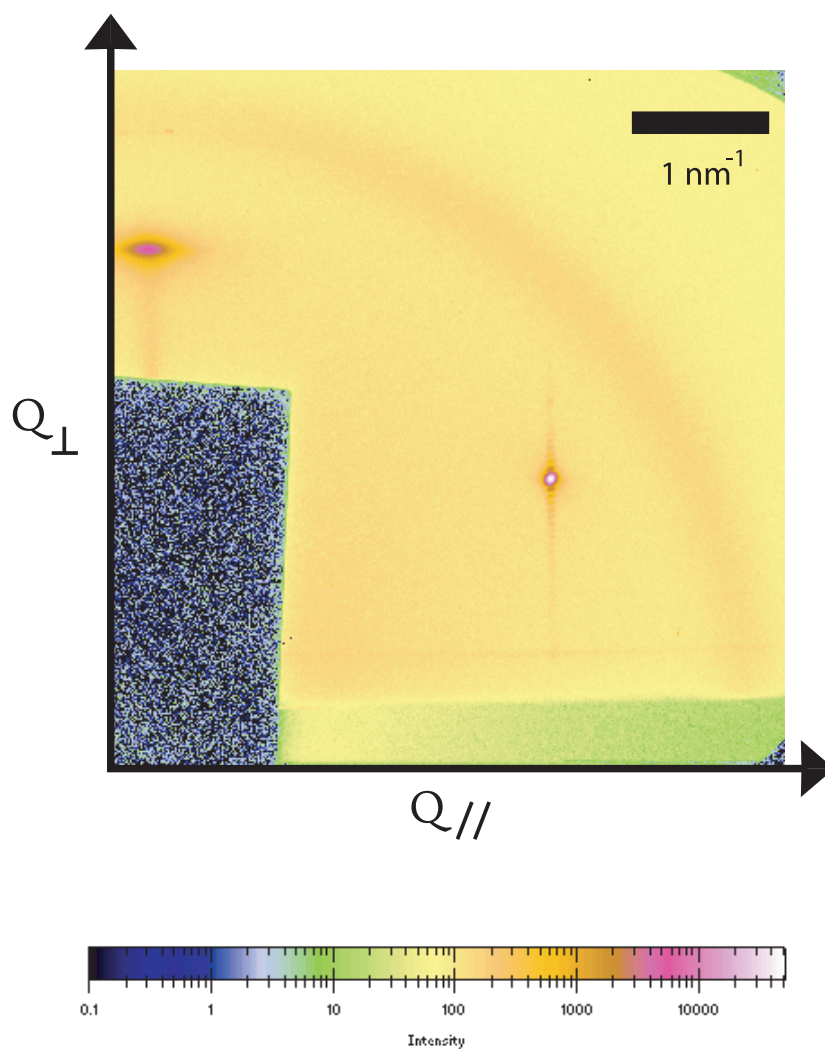


FIG. 4.31 – *Film mince de Py4CEH réalisé par évaporation, d’une épaisseur de 100 nm, sous une incidence  $\theta_{cor} = 0.32^\circ$ . La durée d’irradiation est de 45 s.*

échantillons	$I_{(001)}/I_{(100)}$
recuit / homéotrope	2.88
recuit / planaire	0.75
évaporation /planaire	0.68
spin-coating / planaire	1.08

TAB. 4.6 – *Rapport  $I_{(001)}/I_{(100)}$  pour des films de Py4CEH réalisés dans différentes conditions.*

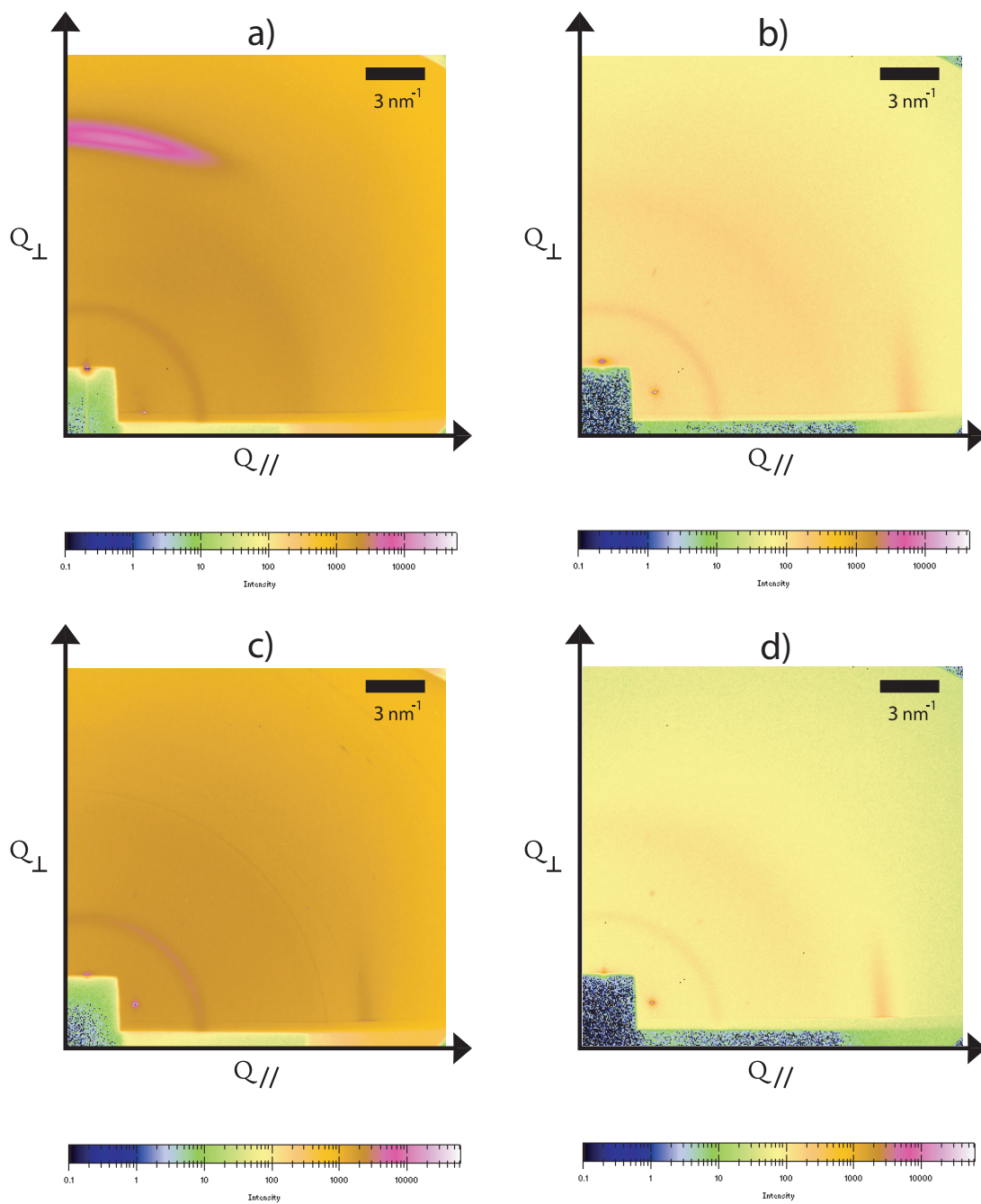


FIG. 4.32 – Clichés de diffusion dans la configuration WAXS. Il s'agit de films minces de Py4CEH, étudiés sous une incidence  $\theta_{cor} = 0.32^\circ$ . a) Recuit selon un ancrage homéotrope. L'épaisseur estimée est de 410 nm. La durée d'irradiation est de 50 s. b) Recuit selon un ancrage planaire. L'épaisseur estimée est de 250 nm. La durée d'irradiation est de 30 s. c) Film mince de 100 nm d'épaisseur, réalisé par évaporation. La durée d'irradiation est de 60 s. d) Film mince de 820 nm d'épaisseur, réalisé par spin-coating. La durée d'irradiation est de 20 s.



## 4.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons sondé la structure des films minces de cristaux liquides colonnaires. Dans un premier temps, nous avons caractérisé les films minces recuits. Ces dépôts sont orientés selon un ancrage homéotrope ou planaire. Sur un cliché de diffraction, un ancrage homéotrope est caractérisé par un pic de Bragg sur l'axe  $Q_{//}$  tandis que l'ancrage planaire des colonnes est traduit par la présence combinée du "pic planaire" et du "pic 60". Dans un second temps, nous avons étudié les films minces non recuits. Ces dépôts sont réalisés à partir de deux techniques différentes : le spin coating et l'évaporation. Ces deux techniques nous ont conduit à des résultats surprenants. En effet, dans une représentation  $Q_{//} - Q_{\perp}$ , les films minces sont systématiquement constitués du "pic planaire" et du "pic 60". Ainsi, tous ces dépôts sont organisés selon un ancrage planaire. De plus, dans le cas du spin coating, nous avons pu mettre en évidence que l'ancrage planaire des colonnes est indépendant de l'épaisseur des dépôts, du type de substrat (cristallin ou amorphe), de la nature de la phase (colonnaire ou cristalline) ou encore du solvant.

Par ailleurs, l'ancrage planaire des colonnes est dû au fait que les molécules discotiques évitent l'interface avec l'air. En effet, la tension de surface entre l'interface CL-air est bien supérieure à la tension de surface CL-substrat. En adoptant un ancrage planaire, elles minimisent ainsi leur contact avec l'air [83, 84].

Par conséquent, nous avons montré que l'orientation homéotrope de la couche organique ne peut être obtenue simplement en réalisant un dépôt par spin coating ou par évaporation. Ces deux techniques entraînent, sans autre traitement, un ancrage planaire des colonnes [85]. Dans cette situation, la configuration de la couche de la cellule organique est la plus défavorable possible. En effet, l'ancrage planaire des colonnes nuit fortement à la conduction des excitons et à la mobilité des charges. Donc, pour optimiser la cellule solaire photovoltaïque, il est impératif de trouver une méthode pour orienter en homéotrope la couche organique.

Toutefois, sans recuit thermique, l'ancrage planaire systématique des colonnes peut être envisagée sous un angle optimiste. En effet, nous avons vu dans le paragraphe 1.3.3 que les cellules photovoltaïques élaborées par évaporation ont des rendements comparables à d'autres cellules photovoltaïques organiques. Ainsi, nous pouvons penser qu'en organisant les colonnes selon une direction homéotrope, le rendement devrait augmenter.



# Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié des cristaux liquides colonnaires stables à température ambiante en vue d'une application dans les dispositifs photovoltaïques organiques, qui sont fabriqués par dépôt séquentiel de plusieurs matériaux organiques sur un substrat conducteur. L'intérêt de ces matériaux pour les cellules solaires résulte de leurs bonnes longueurs de diffusion d'excitons et de leurs bonnes mobilités de charges unidimensionnelles le long des colonnes. Leur orientation uniforme selon un ancrage homéotrope en film mince ouvert est donc de première importance, et leur auto-organisation en solution est susceptible de jouer un rôle important pour la structuration du film lors du dépôt par spin-coating.

Nous avons mis en évidence que l'alignement homéotrope en film submicronique ouvert peut être obtenu par refroidissement à partir de la phase liquide isotrope à haute température. Lors de tels recuits, une compétition entre ancrages planaires et homéotropes peut être influencée par la vitesse de refroidissement et le choix de l'épaisseur du film. Cette approche de recuit trouve ses limites en films très minces, où un démouillage dans la phase isotrope empêche la formation d'un film uniforme.

Des mesures de longueur de diffusion d'excitons ont montré que celle-ci est supérieure dans des couches recuites en orientation homéotrope qu'en couche non-traitée après dépôt. Ces mesures restent à être poursuivies et approfondies.

Un objectif central de cette étude était d'élucider la structuration de nos matériaux en solution (mise en évidence d'une éventuelle phase lyotrope) et en film déposé à partir d'une solution.

En divers solvants organiques, nous avons mis en évidence l'agrégation des molécules discotiques en colonnes d'une taille de quelques nanomètres, avec un empilement dense des disques dans la colonne et sans ordre intercolonnaire dépassant les voisins directs. La dif-

fusion dynamique de la lumière indique que par ultrasons, cet empilement dense est dilaté pseudo-irréversiblement par l'intercalation de molécules de solvant, créant ainsi un mouvement oscillant lent autour d'un état métastable. Les solutions restent fluides et optiquement isotropes même à très haute concentration. Bien que ceci semble exclure la présence de structuration à grande échelle, des expériences de cryofracture indiquent la présence d'un réseau cristallin sous-jacent, et une signature d'objets de grande taille est présente en diffusion statique de la lumière.

Pour explorer la structure des films minces élaborés par spin coating ou par évaporation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X en incidence rasante. Nous avons pu montrer que dans les film minces non recuits, l'ancrage planaire, conséquence de la domination de l'interface cristal liquide - air, est observé systématiquement. Les paramètres comme l'épaisseur des dépôts, le type de substrat, le composé colonnaire (dans les limites des arène-esters utilisés), la nature de la phase (cristalline liquide colonnaire ou cristalline colonnaire) ou encore le solvant restent sans influence sur ce résultat.

Ces résultats soulignent l'indispensable nécessité d'orienter les films de cristaux liquides colonnaires. Plusieurs voies peuvent être poursuivies :

- le recuit au voisinage de la température de clarification, nécessitant des matériaux à basse température de transition, à forte affinité pour le substrat solide et à bon mouillage aux températures de recuit
- l'utilisation du caractère lyotrope d'une mésophase colonnaire pour l'alignement homéotrope
- la séparation de phases de mélanges binaires de cristaux liquides colonnaires complémentaires.

# Bibliographie

- [1] [http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2005\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2005).pdf). page 9.
- [2] Pétrole, 2006 le début de la fin. *Courrier International*, 23 juin 2005.
- [3] <http://www.eia.doe.gov/cneaf/solar.renewables/page/trends/trends.pdf>. page 5.
- [4] <http://www.spm.cnrs.dir.fr/actions/publications/idp/IdP2005/06Balibar.pdf>. Quelles sources d'énergie pour demain ? *Comment je vois le monde*, 2005.
- [5] Antoine Reverchon. *Le monde diplomatique*, 17 février 2003.
- [6] H. T. Nguyen, J. C. Dubois, J. Malthête and C. Destrade. *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.*, C 286(10) :463, 1978.
- [7] D. Adam, P. Schumacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K.H Etzbach, H. Ringsdorf and D. Haarer. *Nature*, 371 :141, 1994.
- [8] M. Oukachmih. Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques. *Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse*, 2001.
- [9] S. Archambeau. Etude de films minces de cristaux liquides discotiques pour la conversion photovoltaïque organique. *Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse*, 2004.
- [10] World energy assessment. *World Energy Council, United Nations Department of Economic and Social Affairs*, 2000.
- [11] S.E Shaheen, D.S Ginley and G.E Jabbour. *MRS Bulletin*, 30(1) :10, 2005.
- [12] M.A Green, K.Emery, D.L King, S. Igari and W. Warta. *Prog.Photovolt :Res. Appl*, 11 :347, 2003.
- [13] C. Birraux et J.Y Le Déaut. L'état actuel et les perspectives techniques des énergies renouvelables. <http://www.assemblee-nationale.fr/rap-oecst/energies/r3415.asp>, page 171 et 196, novembre 2001.

- [14] G.A Chamberlain. *Solar Cells*, 8 :47, 1983.
- [15] C.W Tang. *Appl.Phys.Lett*, 48 :183, 1986.
- [16] L.A.A Petterson, L.S Roman and O. Inganas. *J.Appl.Phys.*, 86 :487, 1999.
- [17] P.Peumans, A. Yakimov and S.R Forrest. *J.Appl.Phys.*, 93 :3693, 2003.
- [18] O.D Jurchescu, J. Bass and T.T.M Palstra. *Appl.Phys.Lett*, 84 :3061, 2004.
- [19] V. Bulovic and S.R Forrest. *Chem.Phys*, 210 :13, 1996.
- [20] H.R. Kerp and E.E. Van Faasen. *Nord.Hydol*, 1 :1761, 1999.
- [21] J.J.M Halls, K.Pichler, R.H Friend, S.C Morattiand and A.B Holmes. *Appl.Phys.Lett*, 68 :3120, 1996.
- [22] S.H. Kim, Y.S Yang, J.H Lee, J. Lee, H.Y Chu, H. Lee, J. Oh, L. Do and T.Zyung. *Opt.Mater*, 21 :439, 2002.
- [23] I. Séguy. Diodes électroluminiscentes organiques. *Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse*, 2001.
- [24] T. Kanbara, K. Shibata, S. Fujiki, Y. Kubozono, S. Kashino, T. Urisu, M. Sakai, A. Fujiwara, R. Kumashiro and K. Tanigaki. *Chem.Phys.Lett*, 379 :223, 2003.
- [25] D. Whörle, D. Meissner, A.E Rowan and R.J.M Nolte. *Adv. Mater*, 3 :129, 1991.
- [26] A.K Ghosh and T.J Feng. *J.Appl.Phys.*, 49 :5982, 1978.
- [27] M. Granström, K. Petrish, A.C Arias, A. Lux, M.R Anderson and R.H Friend. *Nature*, 395 :257, 1998.
- [28] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs and R. Mertens. *Thin Solid Films*, 403-404 :297, 2002.
- [29] P.Peumans and S.R Forrest. *Appl.Phys.Lett*, 79 :126, 2001.
- [30] <http://resosol.org/Futur/PV/PVnews04.html>.
- [31] Une nouvelle voie pour les cellules solaires organiques. *L'usine nouvelle*, (2946) :44, janvier 2005.
- [32] S.Varghese, M. Iype, E.J Mathew and C.S Menon. *Mater.Lett*, 56 :1078, 2002.
- [33] R.B Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller. *Journal de Physique, Lettres*, 36 :L69, 1975.

- [34] T.Wang, D. Yan, J. Luo, E.Zhou, O. Karthaus and H. Ringsdorf. *Liquid Crystals*, 23 :869, 1997.
- [35] M.T.Allen, S.Diele, K.D.M.Harris, T.Hegmann, B.M.Kariuki, D.Lose, J.A.Preece and C.Tschierske. *J.Mater.Chem*, 11 :302, 2001.
- [36] P. Oswald and P. Pieranski. Les cristaux liquides. *Gordon and Breach Science Publishers*, 2000.
- [37] N.Boden, R.J.Bushby, L.Ferris, C.Hardy and F.Sixl. *Liquid Crystals*, 1 :109, 1986.
- [38] E. Sheu, K.S. Liang and L.Y Chiang. *J.Phys.France*, 50 :1279, 1989.
- [39] Levelut A.M. *J.Phys.Lett*, 40 :L-81, 1979.
- [40] D. Demus, J.Goodby, G.W.Gray, H.W.Spiess and V.Vill. Handbook of liquid crystals : Low molecular weight liquid crystals. *WILEY-VCH*, Vol 2B.
- [41] S.W. Tam-Chang, W. Seo, K. Rove and S.M. Casey. *J.Am.Chem.Soc*, 16 :1832, 2004.
- [42] I.K. Iverson, S.M. Casey, W. Seo and S.W. Tam-Chang. *Langmuir*, 18 :3510, 2002.
- [43] S.W. Tam-Chang, I.K. Iverson and J. Helbley. *Langmuir*, 20 :342, 2004.
- [44] A.P.H.J. Schenning, J. van Herrikhuyzen P. Jonkheijm, Z.Chen, F. Wurthner and E.W.Meijer. *J.Am.Chem.Soc*, 124 :10252, 2002.
- [45] P. Jonkheijm, F.J.M. Hoeben, R. Kleppinger, J. van Herrikhuyzen, A.P.H.J. Schenning and E.W.Meijer. *J.Am.Chem.Soc*, 125 :15941, 2003.
- [46] A.P.H.J. Schenning, P. Jonkheijm, E. Peeters and E.W.Meijer. *J.Am.Chem.Soc*, 123 :409, 2001.
- [47] J.J van Gorp, J.A.J.M Vekemans and E.W Meijer. *J.Am.Chem.Soc*, 124 :14759, 2002.
- [48] A.R.A Palmans, J.A.J.M Vekemans, R.A Hikmet, H. Fischer and E.W Meijer. *Adv.Mater*, 10 :873, 1998.
- [49] L. Brunsveld, H Zhang, M Glasbeek, J.A.J.M Vekemans and E.W Meijer. *J.Am.Chem.Soc*, 122 :6175, 2000.
- [50] P. van der Schoot, M.A.J. Michels, L. Brunsveld, R.P Sijbesma and A. Ramzi. *Langmuir*, 16 :10076, 2000.

- [51] I.Drevensek Olenik, L. Spindler, M. Copic, H. Sawade, D. Krüerke and G.Heppke. *Phys.Rev.E*, 65 :11705, 2001.
- [52] H. Sawade, I.Drevensek Olenik, D. Krüerke and G.Heppke. *Mol. Cryst. and Liq Cryst*, 367 :529, 2001.
- [53] L. Brunsveld, E.W Meijer, A.E Rowan and R.J.M Nolte. Materials-chirality : Volume 24 of topics in stereochemistry. *John Wiley and Sons*, page 373.
- [54] A.R.A Palmans, J.A.J.M Vekemans, E.E Havinga and E.W Meijer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 36 :2648, 1997.
- [55] M.M Green, N.C Peterson, T.Sato, A.Teramoto and S.Lifson. *Science*, 268 :1860, 1995.
- [56] N.Boden, R.J.Bushby and J.Clements. *J.Chem.Phys*, 98 :5920, 1993.
- [57] A.M Van de Craats. Charges transport in self-assembling discotic liquid crystalline materials. *Thèse*, 2000.
- [58] A.M Van de Craats, J.M Warman, A Fechtenkötter, J.D Brand, M.A Harbison and K. Müllen. *Adv. Mater*, 11 :1469, 1999.
- [59] S.Mery, D. Haristoy, J.F Nicoud, D. Guillon, H. Monobe and Y. Shimizu. *J of Mater Chemistry*, 13 :1622, 2003.
- [60] M.Funahashi and J.Hanna. *Phys.Rev.Lett*, 78(11) :2184, 1997.
- [61] C. Destrade, N.H Tinh, H. Gasparoux, J. Malthête and A.M Levelut. *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, 71 :111, 1981.
- [62] A.M Van de Craats, P.G Schouten and J.M Warman. *J.Jap.Liq.Cryst.Soc*, 2 :12, 1998.
- [63] I. Seguy, P.Destruel and H. Bock. *Synthetic Metals*, 111-112 :15, 2000.
- [64] S. Alibert-Fouet, S. Dardel, H. Bock, M. Oukachmih, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat and P. Destruel. *Chemphyschem*, 4 :983, 2003.
- [65] L. Schmidt-Mende, A.Fechtenkötter, K.Müllen, E.Moons, R.H Friend and J.D MacKenzie. *Science*, 293 :1119, 2001.
- [66] K. Petrisch, R.H Friend, A. Lux, G. Rozenberg, S.C Moratti and A.B Holmes. *Synth.Metals*, 102 :1776, 1999.
- [67] <http://home3.netcarrier.com/chan/EM/PROGRAMS/THINFILM/>.



- [68] R.A Cormier and B.A Gregg. *J.Phys.Chem B*, 101 :11004, 1997.
- [69] R.A Cormier and B.A Gregg. *Chem.Mater*, 10 :1309, 1998.
- [70] B.J Berne and R Pecora. Dynamics light scattering. *John Wiley and Sons, New York*, 1976.
- [71] K.S Schmitz. An introduction to dynamic light scattering by macromolecules. *Academic Press, San Diego*, 1990.
- [72] M.C Blanco, D.Leisner, C.Vasquez and M.A Lopez-Quintela. *Langmuir*, 16 :8585, 2000.
- [73] L. Spindler, I.D. Olenik, M. Copic, R. Romih, J. Cerar, J. Skerjanc and P. Mariani. *Eur.Phys.J.E*, 7 :95, 2002.
- [74] O.Glatte and O.Kratky. Small angle x ray scattering. *Academic press*, p 33.
- [75] B. Yahiaoui, A.Gharbi, M.Kléman and J.Malthête. *Eur.Phys.J B*, 5 :99, 1998.
- [76] M. Abiyaala and P. Duval. *J.Phys. II France*, 4 :1687, 1994.
- [77] J.P Michel. Films smectiques minces déposés sur un substrat monocristallin. *Thèse, Université de Cergy Pontoise*, 2002.
- [78] G. Renaud. *J. Phys. III France*, 4 :1795, 1994.
- [79] [http://www.esrf.fr/exp\\_facilities/BM2/BM2.html](http://www.esrf.fr/exp_facilities/BM2/BM2.html).
- [80] J.A Nielsen and D. Mc Morrow. Elements of modern x-ray physics. *Wiley*, 2003.
- [81] I. Meunier. Des divers modes de relaxation des contraintes induites par le désaccord de maille dans les alliages de surface. *Thèse, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II*, 2001.
- [82] S. Chandrasekhar. Liquid crystals 2nd edition. *Cambridge University Press*, 1992.
- [83] M. Gharbia, A. Gharbi, M.Cagnon and G. Durand. *J. Physique*, 51 :1355, 1990.
- [84] P. Oswald. *J.Physique*, 42 :L-171, 1981.
- [85] T. Christ, F.Geffart, B. Glüsen, A. Kettner, G.Lussem, O. Schäfer, V. Stümpflen, J.H Wendorf and V.V Tsukruk. *Thin Solid Films*, 302 :214, 1997.

## **Etudes de cristaux liquides colonnaires en solution organique et en film mince ouvert**

Résumé : Les travaux effectués dans cette thèse concernent les cellules photovoltaïques fabriquées à partir de matériaux organiques discotiques. Ces derniers possèdent de bonnes propriétés de transport de charges et d'excitons lorsque les matériaux impliqués sont ordonnés sous forme de colonnes. Une stratégie est proposée et étudiée pour améliorer les paramètres de ces dispositifs organiques. En particulier, des investigations ont été menées sur la structuration des matériaux en solution et en films minces. En divers solvants organiques, l'agrégation des molécules discotiques en colonnes d'une taille de quelques nanomètres a été mise en évidence, avec un empilement dense des disques dans la colonne et sans ordre intercolonnaire dépassant les voisins directs. Par diffraction des rayons X en incidence rasante, la structure des films minces a été explorée. Les résultats soulignent l'indispensable nécessité d'orienter les films de cristaux liquides colonnaires.

---

### **Columnar liquid crystals in organic solution and in thin open films**

Abstract : The studies undertaken in this thesis are of relevance for solar cells made from discotic organic materials. These cells offer good charge and exciton transport properties if the materials used are structured in columns. An approach is proposed and studied which aims to optimise the parameters of these organic devices. In particular, the self-assembly of the materials has been studied in solution and in thin films. In various organic solvents, the aggregation of the discotic molecules into columns of a few nanometres in size has been observed, with dense stacking of the discs within the columns and without intercolumnar order beyond next neighbours. By grazing incidence X-ray diffraction, the structure of thin films has been elucidated. The results underline the unavoidable necessity to orientate the columnar liquid crystalline films.

---

**Mots-clés** : cristaux liquides colonnaires, agrégation en solution, ancrages homéotrope et planaire, diffusion de la lumière, rayons X en incidence rasante