



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisations électro-optique et diélectrique de composites à cristaux liquides ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère

Frédéric Dubois

► **To cite this version:**

Frédéric Dubois. Elaboration et caractérisations électro-optique et diélectrique de composites à cristaux liquides ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère. Matière Condensée [cond-mat]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2004. Français. NNT : . tel-00009656

**HAL Id: tel-00009656**

**<https://theses.hal.science/tel-00009656>**

Submitted on 7 Jul 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL-COTE D'OPALE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

**Frédéric DUBOIS**

---

## **Elaboration et caractérisations électro-optique et diélectrique de composites à cristaux liquides ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère**

---

soutenue le 06 avril 2004 devant la commission d'examen constituée de Messieurs :

<b>F. HURET</b>	Professeur <i>Université de Bretagne Occidentale</i>	Président, Rapporteur
<b>J.P. MARCEROU</b>	Directeur de Recherche <i>Centre de Recherche Paul Pascal</i>	Rapporteur
<b>J. PAVEL</b>	Maître de Conférences <i>Université de Picardie Jules Verne</i>	Examineur
<b>A. DAOUDI</b>	Maître de Conférences <i>Université du Littoral - Côte d'Opale</i>	Co-Directeur de thèse
<b>J.M. BUISINE</b>	Professeur <i>Université du Littoral - Côte d'Opale</i>	Directeur de thèse
<b>C. LEGRAND</b>	Professeur <i>Université du Littoral - Côte d'Opale</i>	Directeur de thèse



*A mes Parents,*

*A mes Sœurs,*

*A mes Proches.*



## Remerciements

*Ce travail a bénéficié du soutien financier du « Conseil Régional Nord-Pas de Calais » et de la « Communauté Urbaine de Dunkerque » et a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires de l'Université du Littoral-Côte d'Opale :*

- *le Laboratoire de ThermoPhysique de la Matière Condensée (LTPMC). Cette équipe de recherche fait partie du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UMR CNRS 8024 – Responsable : Monsieur Marc Descamps, Professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille).*
- *le Laboratoire d'Etude des Matériaux et des Composants pour l'Electronique (LEMCEL – UPRES EA 2601).*

*J'exprime toute ma gratitude envers Messieurs Jean-Marc Buisine et Jean-Claude Carru, Professeurs à l'Université du Littoral-Côte d'Opale et Directeurs du LTPMC et du LEMCEL respectivement, pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires. Monsieur Jean-Marc Buisine a dirigé cette thèse. Je tiens à le remercier pour l'intérêt qu'il a montré pour ce travail.*

*La direction de cette thèse a également été assurée par Monsieur Christian Legrand, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir fait profiter de son expérience dans la spectroscopie diélectrique. Son aide m'a été d'un apport considérable dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Je le remercie également pour ses qualités humaines et sa disponibilité.*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur Abdelylah Daoudi, Maître de Conférences à l'Université du Littoral-Côte d'Opale, qui a co-dirigé ce travail. L'intérêt qu'il a montré tout au long de ce travail, sa patience, ses conseils, son soutien permanent ont constitué un atout considérable dans la progression et l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercie vivement Messieurs Fabrice Huret, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, et Jean-Paul Marcerou, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je suis honoré de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail. Je tiens à remercier également Monsieur Fabrice Huret pour avoir accepté la présidence du jury.*

*Je suis très reconnaissant envers Monsieur Jiri Pavel, Maître de Conférences à l'Université de Picardie-Jules Verne, qui m'a fait l'honneur de participer au jury.*

*Mes premières mesures diélectriques ont été réalisées avec Redouane Douali. Je suis reconnaissant de l'aide qu'il m'a apportée lorsque j'ai débuté au laboratoire. Je tiens également*

*à remercier Valérie Laux pour son aide précieuse lors des mesures de pas d'hélice des cristaux liquides et de la préparation d'échantillons de cristal liquide.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres du LEMCEL et du LTPMC pour leur soutien, leurs conseils et leur sympathie. Je pense notamment à Jean-François Blach, Mourad Boussoualem, Ludovic Burgnies, Sylvain Delenclos, Michaël Depriester, Benoît Duponchel, Eric Duquenoy, Abdelaziz Ellass, Didier Fasquelle, Joël Gest, Abdelhak Hadj Sahraoui, Nicolas Houriez, Philippe Hus, Corinne Kolinsky, Jean-Marc Leblond, Gérard Leroy, Stéphane Longuemart, Mohamed Petit, Patrick Ropa, Frédérick Roussel, Bertrand Splingart, Amina Tachafine, Nicolas Tentillier, Gabriel Vêlu.*

# **Table des matières**



---

# Introduction ..... 1

## I. Généralités sur les cristaux liquides ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère..... 5

I.1. Les cristaux liquides .....	7
I.1.1. Structures des mésophases nématiques et smectiques .....	7
I.1.1.a. Mésophases achirales $N$ , $S_A$ , $S_C$ .....	7
I.1.1.b. Mésophases chirales $N^*$ , $S_C^*$ .....	8
I.1.2. Propriétés électro-optiques des cristaux liquides ferroélectriques.....	10
I.1.2.a. L'effet « Clark-Lagerwall ».....	10
I.1.2.b. L'effet dû à la déformation de l'hélice (effet « DHF » : Deformed Helix Ferroelectric effect).....	13
I.1.2.c. L'effet électroclinique.....	15
I.1.3. Propriétés diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques .....	17
I.1.3.a. Mécanismes de relaxation .....	17
I.1.3.b. Expression de l'énergie libre.....	18
I.1.3.c. Minimisation de l'énergie libre .....	19
I.1.3.d. Modèle étendu de l'expression de l'énergie libre .....	21
I.1.3.e. Superposition d'un champ électrique continu au champ électrique de mesure.....	22
I.2. Les polymères .....	23
I.2.1. Fonctionnalité.....	23
I.2.2. Synthèse des polymères .....	24
I.2.3. Classification des polymères.....	25
I.2.4. Structure des polymères .....	25
I.2.5. Transitions structurales dans les polymères amorphes .....	26
I.2.6. Applications des polymères .....	26
I.3. Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC) ...	26
I.3.1. Applications électro-optiques des composites PDLC .....	27
I.3.2. Méthodes d'élaboration des PDLC .....	28
I.3.2.a. La microencapsulation .....	28
I.3.2.b. Procédés induisant une séparation de phases.....	28
I.3.3. Propriétés électro-optiques et diélectriques des PDLC.....	29
I.3.3.a. Propriétés électro-optiques .....	29
I.3.3.b. Propriétés diélectriques.....	31
I.4. Cristaux liquides ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère et objectifs du travail .....	33

I.5. Conclusion .....	34
<b>II. Elaboration des matériaux et techniques expérimentales.....</b>	<b>37</b>
II.1. Elaboration des matériaux .....	39
II.1.1. Méthode d'élaboration des composites .....	39
II.1.2. Choix des constituants .....	39
II.1.2.a. Les cristaux liquides.....	39
II.1.2.b. Les monomères.....	40
II.1.2.c. L'amorceur.....	43
II.1.3. Elaboration des composites .....	44
II.2. Techniques expérimentales .....	44
II.2.1. Mesures de la polarisation .....	45
II.2.1.a. Principe.....	45
II.2.1.b. Dispositif expérimental .....	45
II.2.1.c. Détermination de la polarisation .....	46
II.2.2. Caractérisation électro-optique.....	47
II.2.2.a. Principe.....	47
II.2.2.b. Dispositif expérimental .....	47
II.2.2.c. Détermination des différents paramètres électro-optiques .....	48
II.2.3. Spectroscopie diélectrique.....	50
II.2.3.a. Principe. Relaxation diélectrique.....	50
II.2.3.b. Caractérisation diélectrique .....	52
II.2.3.c. Calcul de la permittivité complexe.....	58
II.3. Conclusion.....	59
<b>III. Etude du cristal liquide à pas hélicoïdal élevé et de son composite.....</b>	<b>61</b>
III.1. Propriétés structurales .....	63
III.1.1. Observations microscopiques.....	63
III.1.2. Angle d'inclinaison .....	65
III.1.3. Polarisation spontanée.....	67
III.2. Propriétés électro-optiques.....	70
III.2.1. Réponse électro-optique du composite.....	70
III.2.2. Bistabilité.....	70
III.2.3. Temps de réponse, champs locaux et viscosités rotationnelles.....	72
III.2.3.a. Temps de réponse.....	72
III.2.3.b. Influence du champ local.....	73
III.2.3.c. Calcul du champ local pour le cristal liquide pur et le composite.....	75

---

III.2.3.d. Calcul de la viscosité rotationnelle du cristal liquide au sein des gouttelettes .....	77
III.2.4. Etude en température .....	77
III.3. Propriétés diélectriques .....	79
III.3.1. Etude du mode de Goldstone dans la phase $S_C^*$ et du mode mou dans la phase $S_A$ .....	79
III.3.1.a. Spectres diélectriques à température ambiante .....	79
III.3.1.b. Comportement diélectrique en fonction de la température .....	80
III.3.1.c. Commentaires et discussion .....	85
III.3.1.d. Discussion à partir d'un modèle théorique .....	90
III.3.2. Effet de l'application d'un champ électrique continu au voisinage de la transition $S_C^* - S_A$ .....	93
III.4. Conclusion .....	97
<b>IV. Etude du cristal liquide à faible pas hélicoïdal et de son composite .....</b>	<b>99</b>
IV.1. Propriétés structurales .....	101
IV.1.1. Pas d'hélice du cristal liquide .....	101
IV.1.2. Observations microscopiques du composite .....	102
IV.1.3. Angle d'inclinaison .....	104
IV.1.4. Polarisation spontanée .....	106
IV.2. Etude électro-optique .....	108
IV.2.1. Temps de réponse .....	108
IV.2.1.a. Etude à température ambiante .....	108
IV.2.1.b. Etude en fonction de la température .....	110
IV.2.2. Temps de relaxation .....	111
IV.3. Etude diélectrique .....	112
IV.3.1. Etude du mode de Goldstone dans la phase $S_C^*$ et du mode mou dans la phase $S_A$ .....	113
IV.3.1.a. Comportement diélectrique .....	113
IV.3.1.b. Commentaires et discussion .....	119
IV.3.1.c. Discussion à partir d'un modèle théorique .....	121
IV.3.2. Effet de l'application d'un champ électrique continu au voisinage de la transition $S_C^* - S_A$ .....	123
IV.4. Conclusion .....	127

---

**Bilan, Conclusion et Perspectives.....131**  
**Bibliographie.....137**

# **Introduction**



---

Dans le domaine des cristaux liquides, deux types de matériaux ont suscité, lors de ces quinze à vingt dernières années, un grand intérêt dans la réalisation des dispositifs de visualisation et d'affichage :

- les cristaux liquides ferroélectriques synthétisés pour la première fois en 1975 au Laboratoire de Physique d'Orsay [1]. Ces matériaux possèdent en effet des propriétés électro-optiques remarquables pour la réalisation de dispositifs d'affichage à faible temps de réponse. Ces dispositifs peuvent également présenter un effet mémoire des états optiques après suppression du champ électrique appliqué (bistabilité) ou permettre la commande des niveaux de gris.
- les composites polymère-cristal liquide appelés PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal). Ces matériaux, élaborés pour la première fois en 1985 [2], sont constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide au sein d'une matrice polymère. En comparaison avec les dispositifs utilisant uniquement un cristal liquide nématique, ces systèmes présentent une plus grande résistance face aux chocs et aux distorsions mécaniques. Ils ne nécessitent pas l'utilisation d'un polariseur et d'un analyseur et sont utilisables dans des dispositifs d'affichage ou de contrôle de la lumière tels que les vitrages à opacité réglable.

Certains matériaux combinent les propriétés électro-optiques des cristaux liquides ferroélectriques et les propriétés mécaniques des composites PDLC : les PDFLC (Polymer Dispersed Ferroelectric Liquid Crystal).

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail sur l'élaboration de composites PDFLC et l'étude de leurs propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques avec les objectifs suivants :

- élaborer des composites PDFLC présentant des propriétés mécaniques et électro-optiques intéressantes.
- comparer les propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques des composites PDFLC avec celles des cristaux liquides ferroélectriques les constituant.
- étudier l'influence du confinement du cristal liquide ferroélectrique dans les gouttelettes. Pour cela, deux cristaux liquides ferroélectriques présentant respectivement un pas d'hélice élevé et faible par rapport à la taille des gouttelettes ont été utilisés pour élaborer les composites.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires de l'Université du Littoral-Côte d'Opale :

- le Laboratoire de ThermoPhysique de la Matière Condensée (LTPMC) situé à Dunkerque et dirigé par le Professeur J.M. Buisine. Ce laboratoire est une équipe du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (LDSMM – UMR CNRS 8024, responsable : Professeur M. Descamps). Les activités du LTPMC portent principalement sur l'étude de la relation entre la structure et les propriétés physiques de composites PDLC et l'analyse des propriétés de transfert thermique de matériaux cristaux liquides par analyses photothermiques.

- le Laboratoire d'Etudes des Matériaux et des Composants pour l'Electronique (LEMCEL – UPRES-EA 2601) situé à Calais et dirigé par le Professeur J.C. Carru. Le LEMCEL a pour thématique de recherche « la caractérisation électrique à larges gammes de fréquences et de températures de matériaux pour l'électronique ». Ce travail a été effectué au sein de l'équipe « Cristaux Liquides » (responsable : Professeur C. Legrand). Cette équipe étudie de nouvelles phases cristal liquide, de nouvelles méthodes de caractérisation ainsi que des applications des cristaux liquides dans le domaine des micro-ondes.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres :

- le premier chapitre comporte d'abord des généralités sur les matériaux constituant les composites PDFLC : les cristaux liquides ferroélectriques et les polymères. Un accent particulier est porté sur les propriétés électro-optiques et diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques. Le principe, les méthodes d'élaboration et les propriétés des matériaux PDLC sont ensuite exposés. Enfin, les composites PDFLC et les objectifs du travail sont présentés.
- dans le deuxième chapitre, les matériaux utilisés pour réaliser les films PDFLC et la méthode d'élaboration de ces composites sont d'abord présentés. Les dispositifs expérimentaux permettant les mesures de polarisation et les caractérisations électro-optiques et diélectriques des matériaux sont ensuite détaillés.
- le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques du composite réalisé à partir du cristal liquide qui présente un pas d'hélice élevé. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux du cristal liquide et discutés.
- la présentation et la discussion des résultats expérimentaux concernant le composite élaboré à partir du cristal liquide présentant un faible pas d'hélice font l'objet du dernier chapitre.

**I. Généralités sur les cristaux  
liquides ferroélectriques dispersés  
dans une matrice polymère**



Dans ce chapitre, les principales caractéristiques des matériaux constituant les composites PDFLC : les cristaux liquides ferroélectriques et les polymères, sont tout d'abord rappelées. Un accent particulier est donné aux propriétés électro-optiques et diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques. Les méthodes d'élaboration et les propriétés des composites PDLC constitués de cristaux liquides nématiques sont ensuite décrites. Enfin, les composites PDFLC et les objectifs du travail sont présentés.

## I.1. LES CRISTAUX LIQUIDES

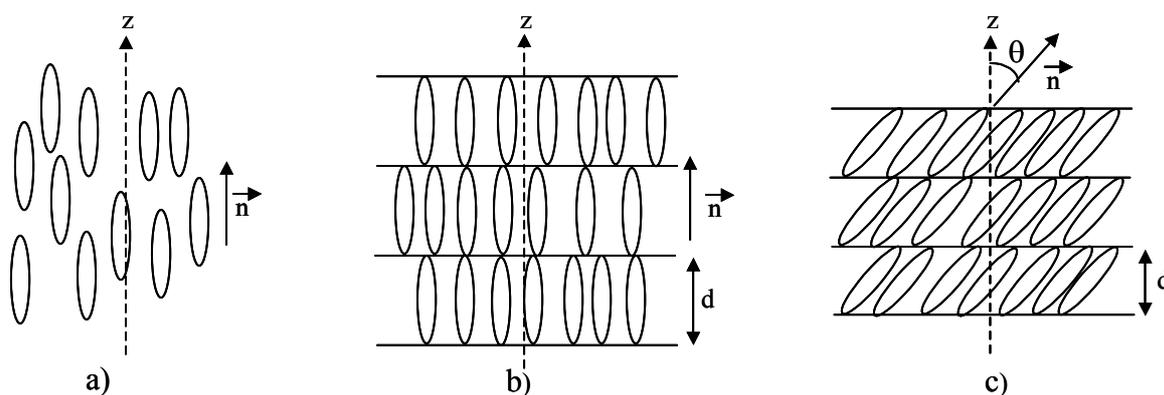
Les cristaux liquides sont des matériaux qui présentent des états intermédiaires entre l'état liquide isotrope et l'état solide. Ces états sont appelés mésophases. Les molécules donnant naissance à des mésophases sont dites mésogènes. Dans ce travail, les cristaux liquides étudiés sont thermotropes : les phases existent sur une certaine plage de température. Ils sont composés de molécules de forme allongée (molécules calamitiques) qui peuvent être représentées par des bâtonnets. Cette partie est consacrée à la présentation des structures des mésophases les plus connues et des propriétés électro-optiques et diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques utilisés dans ce travail.

### I.1.1. Structures des mésophases nématiques et smectiques

Deux types de mésophases peuvent être distingués : les mésophases achirales et les mésophases chirales. Les secondes sont généralement issues de composés dont la formule chimique présente un ou plusieurs carbones asymétriques.

#### I.1.1.a. Mésophases achirales N, S<sub>A</sub>, S<sub>C</sub>

Les trois mésophases les plus couramment observées pour des composés achiraux sont les phases nématique (N), smectiques A (S<sub>A</sub>) et C (S<sub>C</sub>), dont les structures sont présentées sur la Figure I.1.



**Figure I.1 :** Structure des mésophases N (a), S<sub>A</sub> (b) et S<sub>C</sub> (c).

La phase nématique est la mésophase la moins ordonnée. Les molécules possèdent une même orientation moyenne (directeur  $\vec{n}$ ) mais leurs centres de gravité sont distribués de manière aléatoire comme dans la phase liquide [3]. Les cristaux liquides présentant la phase

nématique sont très utilisés dans les applications liées à l'affichage. Différents types d'écrans plats ont ainsi été mis au point, dont les écrans « TN » (Twisted Nematic) à adressage à matrice active [4]. Chaque élément d'image (pixel) de tels écrans est commandé par un transistor à effet de champ (Technologie « TFT » : Thin Film Transistor) [5].

En plus de l'ordre orientationnel présent dans la phase nématique, les phases smectiques se caractérisent par un ordre lamellaire : les molécules se placent sous forme de couches parallèles et équidistantes. A l'intérieur de ces couches, les centres de gravité des molécules sont désordonnés mais les directeurs moléculaires ont une même orientation moyenne. Si celle-ci est perpendiculaire aux couches smectiques, la phase correspondante est la phase smectique A. En prenant l'axe z perpendiculaire au plan des couches, les éléments de symétrie de cette phase sont :

- une infinité d'axes d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe z,
- un axe d'ordre infini suivant l'axe z,
- une infinité de plans de symétrie contenant l'axe z,
- un centre d'inversion.

Dans la phase smectique C, les molécules sont inclinées d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale aux couches : la période des couches, nommée d, est alors plus faible qu'en phase  $S_A$ . Les éléments de symétrie de la phase  $S_C$  sont moins nombreux que ceux de la phase  $S_A$  :

- un plan de symétrie contenant  $\vec{n}$  et l'axe z,
- un axe d'ordre 2 perpendiculaire au plan de symétrie,
- un centre d'inversion.

#### I.1.1.b. Mésophases chirales $N^*$ , $S_C^*$

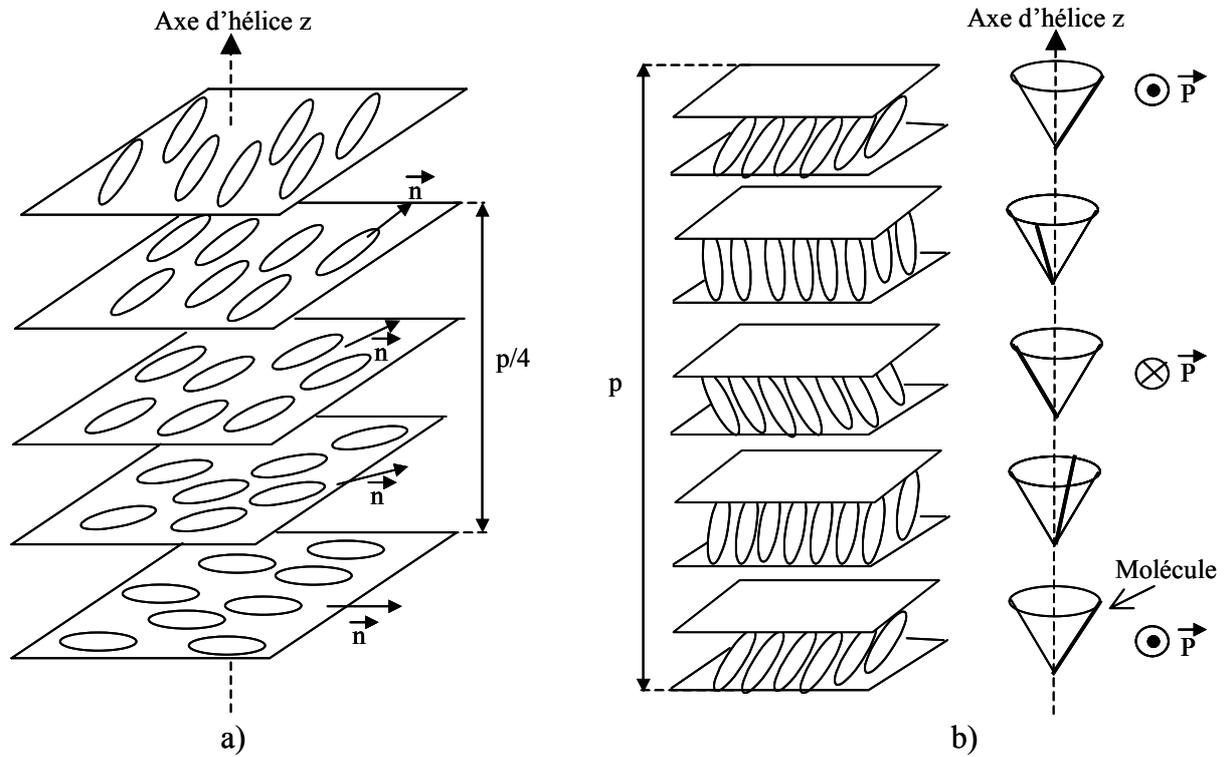
Lorsque les molécules mésogènes comportent un carbone asymétrique, elles sont dites chirales (non superposables à leur image dans un miroir). Une torsion hélicoïdale apparaît alors dans les structures des mésophases présentées précédemment ; on parle alors des phases cholestérique  $N^*$  et smectique torsadée  $S_C^*$  (Figure I.2).

Dans la phase cholestérique  $N^*$ , les molécules sont disposées dans des plans parallèles. Chacun de ces plans présente les mêmes caractéristiques que la phase nématique N. De plus, les directeurs des molécules décrivent une hélice dont l'axe leur est perpendiculaire.

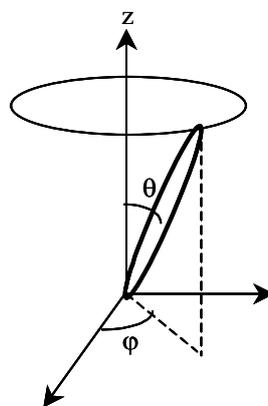
Dans la phase smectique  $S_C^*$ , l'axe d'hélice est perpendiculaire aux couches smectiques. Dans chacune des couches, on retrouve la structure de la phase  $S_C$  : les molécules sont inclinées du même angle  $\theta$ . Toutefois, entre les couches smectiques, les molécules subissent une rotation sur un cône d'ouverture  $2\theta$ . Dans chaque couche, l'orientation des molécules est alors définie par deux angles : l'angle d'inclinaison  $\theta$  et l'angle azimutal  $\varphi$  (Figure I.3).

La phase  $S_C^*$  ne présente qu'un seul élément de symétrie dans chaque couche : un axe d'ordre 2 perpendiculaire au plan formé par l'axe de l'hélice et les molécules. Si les

molécules portent un moment dipolaire permanent perpendiculaire, la structure est compatible avec l'existence d'une polarisation spontanée suivant cet axe. Ainsi, la phase  $S_C^*$  est qualifiée de ferroélectrique [6]. Néanmoins, sur l'ensemble de la structure, la direction moyenne des moments dipolaires décrit une hélice et la polarisation macroscopique est nulle. Celle-ci n'existe qu'après suppression de la structure hélicoïdale. C'est pourquoi cette phase est également dite « héliélectrique » [7].



**Figure I.2 :** Mésophases  $N^*$  (a) et  $S_C^*$  (b) ( $p$  : pas hélicoïdal,  $\vec{P}$  : polarisation spontanée).



**Figure I.3 :** Orientation des molécules dans une couche smectique  $S_C^*$  : angle d'inclinaison  $\theta$  et angle azimutal  $\varphi$ .

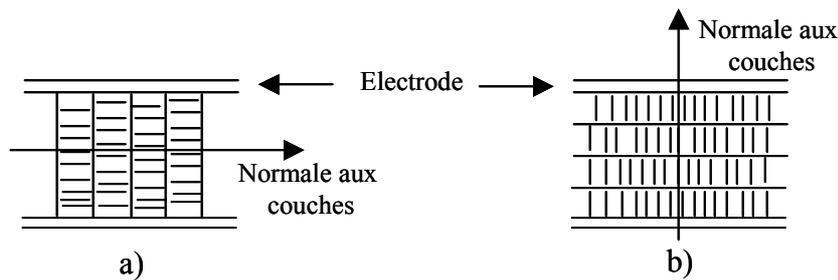
## I.1.2. Propriétés électro-optiques des cristaux liquides ferroélectriques

Depuis leur découverte par R.B. Meyer et al. en 1975 [1], les cristaux liquides ferroélectriques ont fait l'objet de nombreuses études électro-optiques. Trois effets électro-optiques suscitent particulièrement un grand intérêt : celui proposé par Clark et Lagerwall (mis en œuvre dans les dispositifs SSFLC) [8], celui basé sur la déformation de l'hélice de la phase  $S_C^*$  [9] et enfin celui correspondant à l'effet électroclinique en phase  $S_A$  [10, 11].

### I.1.2.a. L'effet « Clark-Lagerwall »

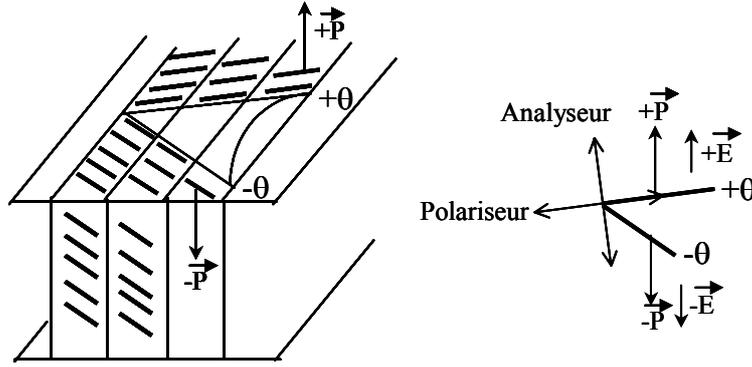
#### i. Principe

L'effet « Clark-Lagerwall » correspond à une réorientation moléculaire entre deux états stables lorsque le champ électrique appliqué est inversé. Il est observé dans les cellules dites SSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) conçues pour la première fois en 1984 [8]. Dans ces cellules, les molécules sont orientées de façon planaire : la normale aux couches smectiques est alors dirigée parallèlement aux électrodes de mesure (Figure I.4.a), contrairement à l'orientation homéotrope où les couches sont parallèles aux électrodes de mesure (Figure I.4.b). De plus, l'épaisseur de la cellule doit être inférieure au pas hélicoïdal du cristal liquide ; la structure hélicoïdale est alors déroulée par les effets de surface des électrodes. La structure est alors appelée « bookshelf geometry ».



**Figure I.4 :** Orientations planaire (a) et homéotrope (b) pour une phase smectique.

L'application d'un champ électrique alternatif ( $+\vec{E} / -\vec{E}$ ) entre les électrodes de la cellule entraîne, par couplage, un retournement de la polarisation ( $+\vec{P} / -\vec{P}$ ) et une commutation sur un cône des molécules entre deux états stables ( $+\theta / -\theta$ ) (Figure I.5). Ce mécanisme nécessite une amplitude du champ appliqué supérieure à une valeur minimale appelée champ seuil. L'ajout d'un polariseur et d'un analyseur, dont les directions sont perpendiculaires entre elles, permet de réaliser un afficheur qui présente notamment comme propriétés la bistabilité (chacun des deux états subsiste lorsque le champ électrique correspondant est supprimé) et un faible temps de réponse (quelques dizaines de  $\mu s$ ). Un contraste maximal est obtenu lorsque la direction du polariseur est parallèle à la direction des molécules correspondant à l'un des deux états stables.



**Figure 1.5 :** Dispositif SSFLC : effet « Clark-Lagerwall ».

Lorsque la direction des molécules est parallèle au polariseur (champ  $+\vec{E}$ ), l'intensité transmise  $I$  est très faible. Après basculement des molécules d'un angle  $2\theta$  (champ  $-\vec{E}$ ),  $I$  est donnée par la relation :

$$I = I_0 \sin^2 4\theta \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

où  $I_0$  correspond à l'intensité lumineuse incidente,  $d$  à l'épaisseur de la cellule et  $\lambda$  à la longueur d'onde du rayon lumineux incident.  $\Delta n$  représente la biréfringence :  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  où  $n_{\perp}$  et  $n_{\parallel}$  sont les indices optiques respectivement perpendiculaire et parallèle au grand axe moléculaire. Cette intensité  $I$  est maximale pour  $2\theta = 45^\circ$  et  $\Delta n d / \lambda = k/2$  ( $k$  entier).

Le comportement dynamique de ce processus électro-optique peut être décrit par la relation suivante [12] :

$$\gamma_G \frac{d\phi}{dt} = -PE \sin \phi + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \sin^2 \theta \sin 2\phi + K \nabla^2 \phi \quad (\text{I.2})$$

où  $\gamma_G$  est la viscosité rotationnelle,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$  l'anisotropie diélectrique statique,  $K$  la constante élastique (approximation à une constante :  $K = K_{11} = K_{22} = K_{33}$ ).

En négligeant les couples diélectrique et élastique dans l'équation précédente, le comportement dynamique de ce processus électro-optique peut être décrit par la relation suivante [13] :

$$\gamma_G \frac{d\phi}{dt} + PE \sin \phi = 0 \quad (\text{I.3})$$

où  $\gamma_G$  est la viscosité rotationnelle. La résolution de l'équation précédente donne, dans le cas où  $\phi$  est faible [14] :

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\frac{t}{\tau_\varphi}} \quad (I.4)$$

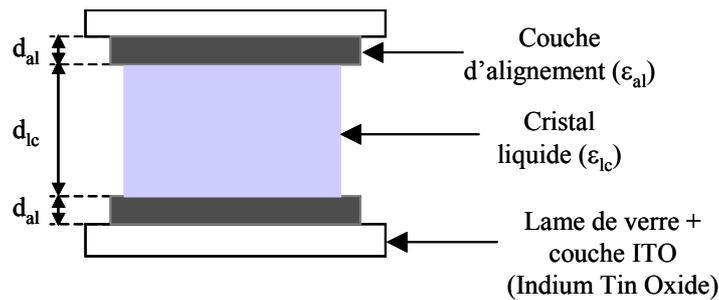
où  $\tau_\varphi$  est le temps de réponse d'une cellule SSFLC :

$$\tau_\varphi = \frac{\gamma_G}{PE} \quad (I.5)$$

Ces systèmes présentent un grand intérêt dans les dispositifs d'affichage, grâce non seulement à leur faible temps de réponse mais aussi à leur caractère bistable [15]. Par ailleurs, la plage d'angle de vue pour ces écrans est beaucoup plus étendue que celle offerte par les écrans « TN ». Néanmoins, des difficultés sont rencontrées dans la réalisation de systèmes parfaitement bistables et résistants aux chocs.

*ii. Influence du champ de dépolarisation et effets ioniques*

Une cellule SSFLC peut être représentée schématiquement selon le système lamellaire de la Figure I.6, où  $d_{al}$ ,  $\epsilon_{al}$  et  $d_{lc}$ ,  $\epsilon_{lc}$  sont les épaisseurs et les constantes diélectriques respectivement des couches d'alignement et du cristal liquide.



**Figure I.6 :** Représentation schématique d'une cellule SSFLC. Le système couches d'alignement - cristal liquide forme une structure lamellaire.

Dans les dispositifs SSFLC, le champ électrique qui intervient pour le couplage avec la polarisation est le champ électrique local  $E_{loc}$  dans la couche cristal liquide ferroélectrique. Ce champ local est différent du champ appliqué  $E$  :

- en effet, à cause de la structure lamellaire, le champ électrique appliqué  $E$  crée un champ électrique  $E'$  dans la couche cristal liquide inférieur à  $E$  :

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{2d_{al}}{2d_{al} + d_{lc}} \left( \frac{\epsilon_{lc}}{\epsilon_{al}} - 1 \right)} \quad (I.6)$$

- une accumulation de charges apparaît aux interfaces cristal liquide - couche d'alignement. Elle est due à la polarisation spontanée  $P_s$  et aux charges ioniques libres (densité surfacique  $\sigma_{ion}$ ) et crée un champ électrique qui s'oppose au champ électrique appliqué [16]. Ce champ  $E_\sigma$  est la somme du champ de dépolarisation et du champ ionique. Il est donné par la relation suivante :

$$E_{\sigma} = \frac{P_S + \sigma_{ion}}{\epsilon_0 \epsilon_{lc}} \quad (I.7)$$

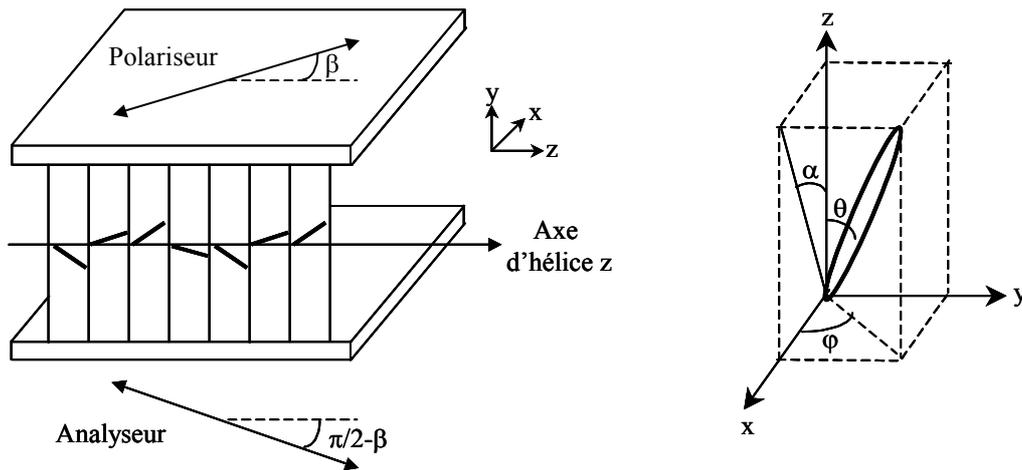
Le champ électrique local  $E_{loc} = E' - E_{\sigma}$  est alors donné par la relation suivante [17] :

$$E_{loc} = \frac{E}{1 + \frac{2d_{al}}{2d_{al} + d_{lc}} \left( \frac{\epsilon_{lc}}{\epsilon_{al}} - 1 \right)} - \frac{P_S + \sigma_{ion}}{\epsilon_0 \epsilon_{lc}} \quad (I.8)$$

Le champ électrique local dépend donc de la géométrie du système, du champ de dépolarisation et du champ ionique. Ces influences ont été présentées ici pour l'effet Clark-Lagerwall. Elles existent également pour les effets électro-optiques présentés ci-après : l'effet « DHF » et l'effet électroclinique.

### I.1.2.b. L'effet dû à la déformation de l'hélice (effet « DHF » : Deformed Helix Ferroelectric effect)

Cet effet, présenté et discuté la première fois par Ostrovski et al. [9], correspond à une déformation de l'hélice dans la phase  $S_C^*$  lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'échantillon [18, 19]. La géométrie des cellules conduisant à l'effet « DHF » est présentée sur la Figure I.7. La direction du polariseur fait un angle  $\beta$  avec l'axe hélicoïdal  $z$  et un angle de  $90^\circ$  avec celle de l'analyseur. Ces systèmes nécessitent en outre une orientation planaire de l'échantillon et un pas d'hélice inférieur à l'épaisseur de la cellule afin que la structure hélicoïdale soit enroulée. L'axe optique et la normale aux couches sont alors confondus. Lorsqu'on applique à l'échantillon un champ électrique parallèle à l'axe  $y$ , l'évolution de l'angle azimutal  $\varphi$  selon  $z$  est modifiée et l'axe optique fait un angle non nul avec la normale aux couches (Figure I.8). Cet angle dépend linéairement de l'amplitude du champ électrique appliqué.



**Figure I.7 :** Dispositif électro-optique : effet « DHF ».

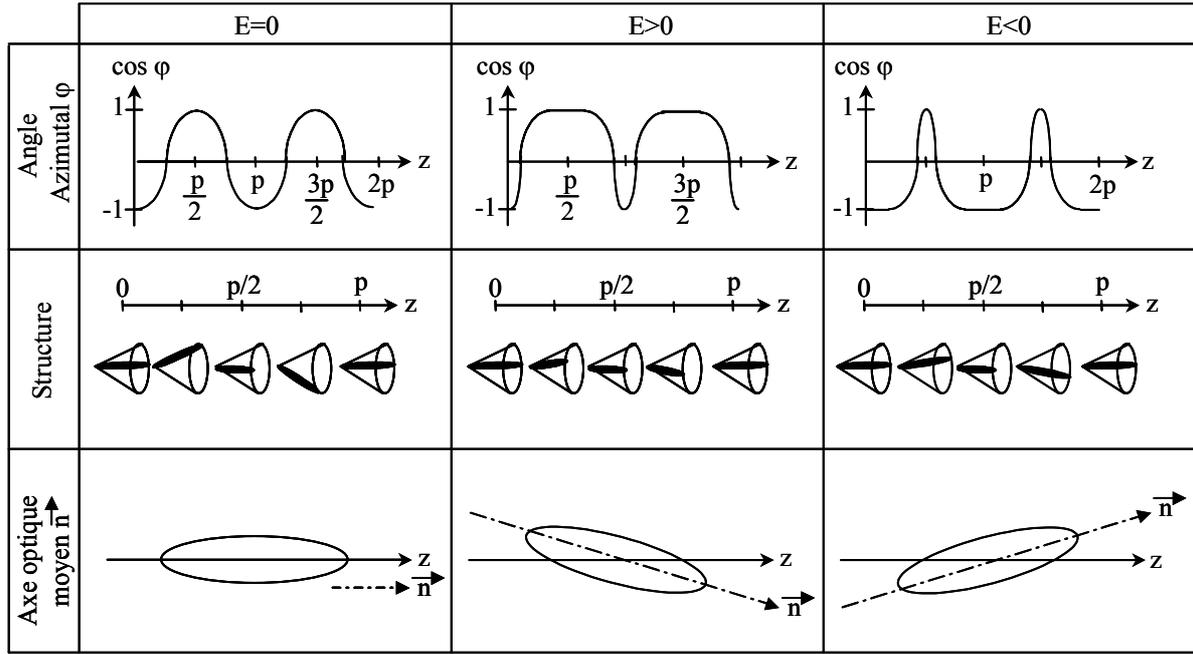


Figure I.8 : Principe de l'effet DHF ( $p$  est le pas d'hélice).

L'amplitude du champ électrique appliqué doit être inférieure à celle du champ de déroulement de l'hélice  $E_c$  (champ critique), liée à la constante de rappel élastique  $K$  par la relation suivante [20] :

$$E_c = \frac{\pi^2 K \theta^2 q^2}{16 P} \quad (I.9)$$

avec  $q = 2\pi/p$  où  $p$  est le pas hélicoïdal.

Le temps de réponse caractéristique de cet effet est indépendant de la polarisation spontanée et du champ électrique appliqué (§I.1.3.c, éq. I.28) :

$$\tau_c = \frac{\gamma_G}{Kq^2} \quad (I.10)$$

L'intensité lumineuse transmise est donnée par la relation :

$$I = \left\langle I_0 \sin^2 2(\beta - \alpha(z)) \sin^2 \frac{\pi \Delta n(z) d}{\lambda} \right\rangle \quad (I.11)$$

où la moyenne s'effectue sur le pas d'hélice.  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente,  $d$  l'épaisseur de la cellule et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayon lumineux incident. L'angle  $\alpha$  est l'angle entre l'axe  $z$  et la projection du directeur moléculaire sur le plan  $(x, z)$  (Figure I.7). Les expressions de l'angle  $\alpha(z)$  et de la biréfringence effective  $\Delta n(z)$  sont :

$$\alpha(z) = \arctan(\tan \theta \cos \varphi(z)) \quad (I.12)$$

$$\Delta n(z) = \bar{n}_{\parallel}(z) - n_{\perp} \quad (\text{I.13})$$

avec

$$\bar{n}_{\parallel}(z) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\perp}^2 + (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi(z)}} \quad (\text{I.14})$$

Le développement limité en  $\theta$  de l'intensité transmise donne :

$$I \approx I_0 \left( \sin^2 2\beta - 2\theta \sin 4\beta \cos \varphi + 4\theta^2 \cos 4\beta \cos^2 \varphi \right) \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (\text{I.15})$$

En considérant  $\cos \varphi \approx \frac{E}{E_C}$  (dans le cas où le champ appliqué est faible), l'expression de la différence d'intensité transmise  $\Delta I$  entre l'état obtenu par application d'un champ électrique et l'état initial ( $E = 0$ ) permet de mettre en évidence la possibilité d'obtenir, par variation du champ électrique, une multiplicité d'états optiques, appelés niveaux de gris. L'évolution de  $\Delta I$  en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué peut être quadratique (éq. I.16) ou linéaire (éq. I.17) selon les valeurs de  $\beta$  :

$$\text{pour } \beta=0 \text{ ou } \pi/2 : \Delta I \propto \theta^2 \cos^2 \varphi \propto \theta^2 \frac{E^2}{E_C^2} \quad (\text{I.16})$$

$$\text{pour } \beta= \pi/8 \text{ ou } 3\pi/8 : \Delta I \propto \theta \cos \varphi \propto \theta \frac{E}{E_C} \quad (\text{I.17})$$

La commande des niveaux de gris est un avantage important qu'offre l'effet « DHF » par rapport à l'effet « Clark-Lagerwall ». De plus, les systèmes utilisant l'effet DHF sont moins sensibles aux traitements de surface. Cet effet est utilisé notamment pour la réalisation de modulateurs de lumière, fonctionnant grâce à de faibles tensions de commande et présentant de faibles temps de réponse [21].

### I.1.2.c. L'effet électroclinique

Mis en évidence en 1977 par Garoff et Meyer [10], l'effet électroclinique dans la phase  $S_A$  correspond à une inclinaison des molécules dans un plan perpendiculaire à la direction du champ appliqué (Figure I.9). Cet effet ne peut être observé que si le composé présente la phase ferroélectrique  $S_C^*$ . Il est lié par ailleurs à un mécanisme de relaxation diélectrique, appelé mode mou, au voisinage de la transition  $S_C^* - S_A$ . L'observation de l'effet électroclinique a lieu dans une cellule de géométrie planaire entre analyseur et polariseur croisés. L'angle d'inclinaison induit est proportionnel à l'amplitude du champ électrique appliqué (Figure I.10) :

$$\theta = e_C E \quad (\text{I.18})$$

avec

$$e_C = \frac{\chi_{\infty} C}{\alpha(T - T_C) + Kq^2} \quad (\text{I.19})$$

où  $T_C$  est la température de transition de phases  $S_A-S_C^*$ ,  $\alpha$  une constante positive,  $\chi_\infty$  la susceptibilité diélectrique,  $K$  la constante de rappel élastique et  $C$  la constante piézoélectrique (§I.1.3.b) ;  $e_C$  est appelé coefficient électroclinique. Le temps de réponse caractéristique  $\tau_S$  de ce processus est indépendant du champ électrique appliqué (§I.1.3.c, éq. I.29) :

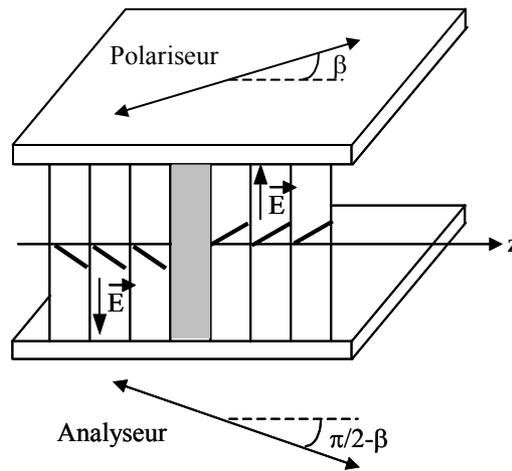
$$\tau_S = \frac{\gamma_S}{\alpha(T - T_C) + Kq^2} \quad (I.20)$$

où  $\gamma_S$  est la viscosité associée à ce phénomène. Les relations précédentes montrent que plus on s'approche de la transition de phases  $S_A-S_C^*$ , plus l'effet électroclinique est important et lent.

L'expression de l'intensité transmise est :

$$I = I_0 \sin^2 2(\beta + \theta) \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (I.21)$$

où  $\beta$  est l'angle initial ( $E = 0$ ) entre la direction du polariseur et celle de l'axe optique du matériau,  $\theta$  est l'angle de rotation de l'axe optique induit par le champ électrique appliqué (Figure I.10).



**Figure I.9 :** Principe de l'effet électroclinique dans la phase  $S_A$ . Le plan des molécules est parallèle aux électrodes.

La différence d'intensité transmise entre l'état obtenu par application d'un champ électrique et l'état initial ( $\theta = 0$ ) est alors :

$$\Delta I = I_0 \left\{ \sin^2 2(\beta + \theta) - \sin^2 2\beta \right\} \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (I.22)$$

Le développement limité de cette expression en  $\theta$  donne :

$$\Delta I \approx 2I_0 \theta \sin 4\beta \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (I.23)$$

Le contraste est alors maximal pour  $\beta = 22,5^\circ$  et  $\frac{\Delta n d}{\lambda} = \frac{k}{2}$  (k entier). Ce résultat est similaire à celui obtenu pour les dispositifs SSFLC.

	$E=0$	$E>0$	$E<0$
Structure			
Angle d'inclinaison $\theta$		<p><math>E_1</math> :</p> <p><math>E_2 &gt; E_1</math> :</p>	<p><math>E_1</math> :</p> <p><math> E_2  &gt;  E_1 </math> :</p>

**Figure I.10** : Effet électroclinique dans la phase  $S_A$  : l'amplitude et le signe de l'angle d'inclinaison  $\theta$  dépendent respectivement de ceux du champ électrique appliqué.

Les systèmes utilisant l'effet électroclinique ne sont pas bistables, contrairement aux dispositifs SSFLC. Par contre, ils sont plus rapides, plus faciles à réaliser et permettent une commande de tous les niveaux de gris. Cet effet est utilisé notamment dans des modulateurs électro-optiques hautes fréquences ( $F > 2\text{MHz}$ ) destinés à la fabrication de caméras [22]. Le principal inconvénient de ces dispositifs est leur fonctionnement à température fixe.

### I.1.3. Propriétés diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques

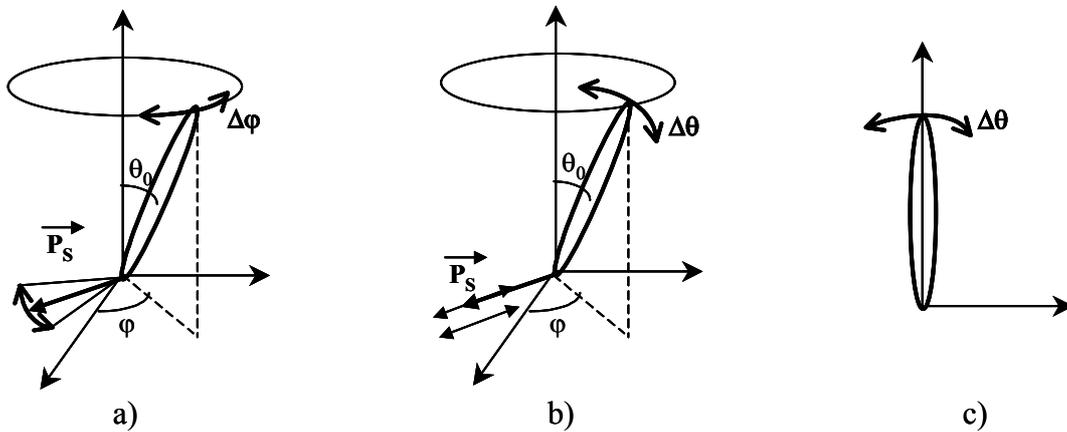
La réponse diélectrique des cristaux liquides ferroélectriques met en évidence différents mécanismes de relaxation. Leurs comportements sont déduits des modèles théoriques décrivant la transition de phases  $S_A$ - $S_C^*$  et permettant de prévoir les propriétés diélectriques des phases  $S_C^*$  et  $S_A$  au voisinage de cette transition [23, 24, 25]. Ces modèles, dont nous exposons les principaux résultats ici, sont basés sur la théorie de Landau [26]. Ils considèrent un échantillon orienté en géométrie planaire. Le champ électrique est appliqué parallèlement aux couches smectiques (perpendiculairement à l'axe hélicoïdal).

#### I.1.3.a. Mécanismes de relaxation

La réponse d'un cristal liquide ferroélectrique à l'application d'un champ électrique fait apparaître deux types de réorientations moléculaires : celles inhérentes à tout milieu polaire (processus non-collectifs) et celles propres aux cristaux liquides ferroélectriques

(processus collectifs). Les processus collectifs sont au nombre de deux dans la phase  $S_A$  et quatre dans la phase  $S_C^*$  :

- le mode de Goldstone, uniquement observé dans la phase  $S_C^*$ , correspond aux fluctuations azimutales en phase du directeur moléculaire et de la polarisation spontanée (Figure I.11).
- le mode mou (« soft mode »), observé dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$ , correspond aux variations d'amplitude en phase de l'angle d'inclinaison moléculaire et de la polarisation (Figure I.11).
- deux modes appelés modes de polarisation, correspondent aux fluctuations en opposition de phase respectivement de l'amplitude et de l'orientation de l'angle d'inclinaison et de la polarisation. Le mode lié aux variations d'amplitude existe dans les deux phases  $S_C^*$  et  $S_A$ . Le mode lié aux variations d'orientation n'est observé que dans la phase  $S_C^*$ .



**Figure I.11** : Mode de Goldstone (a) et mode mou dans les phases  $S_C^*$  (b) et  $S_A$  (c).

Les modes de polarisation présentent des fréquences de relaxation importantes et des amplitudes faibles par rapport au mode de Goldstone et au mode mou. Nous nous intéresserons dans ce travail uniquement à ces deux derniers mécanismes de relaxation.

### I.1.3.b. Expression de l'énergie libre

L'expression de l'énergie libre  $g$  traduisant la transition de phases  $S_A$ - $S_C^*$ , basée sur la théorie de Landau [26], est donnée ci-après :

$$\begin{aligned}
 g = g_A + \frac{a}{2} \theta \theta^* + \frac{b}{4} (\theta \theta^*)^2 + j \frac{\Lambda}{2} \left( \theta \frac{\delta \theta^*}{\delta z} - \theta^* \frac{\delta \theta}{\delta z} \right) + \frac{K}{2} \frac{\delta \theta}{\delta z} \frac{\delta \theta^*}{\delta z} + \frac{1}{2\chi_\infty} P P^* \\
 - \frac{\mu}{2} \left( P \frac{\delta \theta^*}{\delta z} - P^* \frac{\delta \theta}{\delta z} \right) + j \frac{C}{2} (P \theta^* - P^* \theta) - \frac{1}{2} (P + P^*) E
 \end{aligned} \tag{I.24}$$

---

où :

- $\theta$  et  $P$  sont, dans ce modèle, les paramètres d'ordre complexes.  $\theta = \theta_X + i\theta_Y$  et  $P = P_X + iP_Y$  correspondent à la projection du directeur moléculaire et à la polarisation spontanée sur le plan des couches smectiques. L'axe  $z$ , normal aux couches, est confondu avec l'axe hélicoïdal.  $\theta^*$  et  $P^*$  sont les nombres complexes conjugués respectivement de  $\theta$  et de  $P$ .
- $g_A$  représente l'énergie libre dans la phase  $S_A$ .  $a$  dépend linéairement de la température :  $a = \alpha(T - T')$  où  $\alpha$  est une constante positive et  $T'$  la température de transition dans le cas de molécules non chirales ;  $b$  est une constante positive.
- $\Lambda$  est le coefficient de Lifshitz. Il est responsable de la structure hélicoïdale de la phase  $S_C^*$ .
- le terme  $\frac{1}{2\chi_\infty} PP^*$  correspond à l'énergie d'interaction dipôle-dipôle.  $\chi_\infty$  représente la susceptibilité diélectrique due à la polarisation  $P$  en l'absence de couplage avec l'angle de tilt [27].
- $\mu$  est appelé coefficient flexoélectrique et traduit le couplage entre la dérivée de l'angle de tilt par rapport à  $z$  et la polarisation.
- $C$  est la constante piézoélectrique qui traduit le couplage linéaire entre l'angle d'inclinaison des molécules et la polarisation [28].
- le terme  $-\frac{1}{2}(P + P^*)E$  provient du couplage entre la polarisation et le champ électrique extérieur.

### I.1.3.c. Minimisation de l'énergie libre

A l'équilibre, la minimisation de l'énergie libre en fonction de  $P^*$  et de  $\theta^*$  prévoit dans la phase  $S_C^*$  :

- un angle d'inclinaison des molécules proportionnel à la racine carrée de la température réduite :

$$|\theta| = \sqrt{\frac{\alpha(T_C - T)}{b}} \quad (I.25)$$

- une polarisation proportionnelle à l'angle d'inclinaison :

$$|P| \approx \chi_\infty C |\theta| \quad (I.26)$$

- un pas d'hélice indépendant de la température.

En négligeant le couplage flexoélectrique ( $\mu = 0$ ), la théorie prévoit également la température de transition de phases  $S_A$ - $S_C^*$  :

$$T_C = T' + \frac{Kq^2 + \chi_\infty C^2}{\alpha} \quad (I.27)$$

où  $q = 2\pi/p$  avec  $p$  le pas hélicoïdal.

Les caractéristiques des mécanismes de relaxation sont obtenues en étudiant la réponse dynamique du système soumis à un champ électrique sinusoïdal. Les amplitudes ( $\Delta\varepsilon$ ), les fréquences critiques ( $F_C$ ) et les temps de relaxation ( $\tau = 1/2\pi F_C$ ) des mécanismes liés au mode de Goldstone et au mode mou sont les suivants [29]:

$$\text{Mode de Goldstone : } \begin{cases} \Delta\varepsilon_G = \frac{2\pi \chi_\infty^2 C^2}{Kq^2} ; F_G = \frac{Kq^2}{2\pi \gamma_G} \\ \tau_G = \frac{\gamma_G}{Kq^2} \end{cases} \quad (I.28)$$

$$\text{Mode mou, phase } S_A : \begin{cases} \Delta\varepsilon_S = \frac{4\pi \chi_\infty^2 C^2}{\alpha(T - T_C) + Kq^2} ; F_S = \frac{\alpha(T - T_C) + Kq^2}{2\pi \gamma_{S(S_A)}} \\ \tau_S = \frac{\gamma_{S(S_A)}}{\alpha(T - T_C) + Kq^2} \end{cases} \quad (I.29)$$

$$\text{Mode mou, phase } S_C^* : \begin{cases} \Delta\varepsilon_S = \frac{2\pi \chi_\infty^2 C^2}{2\alpha(T - T_C) + Kq^2} ; F_S = \frac{2\alpha(T - T_C) + Kq^2}{2\pi \gamma_{S(S_C^*)}} \\ \tau_S = \frac{\gamma_{S(S_C^*)}}{2\alpha(T - T_C) + Kq^2} \end{cases} \quad (I.30)$$

Le modèle théorique prévoit une évolution linéaire avec la température de la fréquence de relaxation et de l'inverse de l'amplitude du mécanisme lié au mode mou dans les deux phases. Par ailleurs, une discontinuité de l'amplitude de ce mécanisme est observée à la transition et, dans chaque phase, le produit de l'amplitude et de la fréquence critique de ce mode est indépendant de la température. Les paramètres caractéristiques du mécanisme lié au mode de Goldstone sont indépendants de la température.

L'amplitude du mode mou dans la phase  $S_A$  est liée au coefficient électroclinique  $e_C$  par la relation :

$$e_C = \frac{\Delta\varepsilon_S}{4\pi \chi_\infty C} \quad (I.31)$$

Les viscosités  $\gamma$  peuvent être déduites des caractéristiques des mécanismes :

$$\gamma_G = \frac{\chi_\infty^2 C^2}{\Delta\varepsilon_G F_G} ; \gamma_{S(S_A)} = \frac{2\chi_\infty^2 C^2}{\Delta\varepsilon_S F_S} ; \gamma_{S(S_C^*)} = \frac{\chi_\infty^2 C^2}{\Delta\varepsilon_S F_S} \quad (I.32)$$

---

#### I.1.3.d. Modèle étendu de l'expression de l'énergie libre

Les prévisions du modèle précédent (éq. I.24) ne sont pas en accord avec toutes les observations expérimentales dans la phase  $S_C^*$ . Carlsson et al [30] ont complété le développement de l'énergie libre en y ajoutant les termes suivants :

$$\frac{c}{6}(\theta\theta^*)^3 + j\frac{d}{2}(\theta\theta^*)^2\left(\theta\frac{\delta\theta^*}{\delta z} - \theta^*\frac{\delta\theta}{\delta z}\right) - j\frac{\Omega}{4}(P\theta^* - P^*\theta)^2 + \frac{\eta}{4\chi_\infty}(PP^*)^2 \quad (I.33)$$

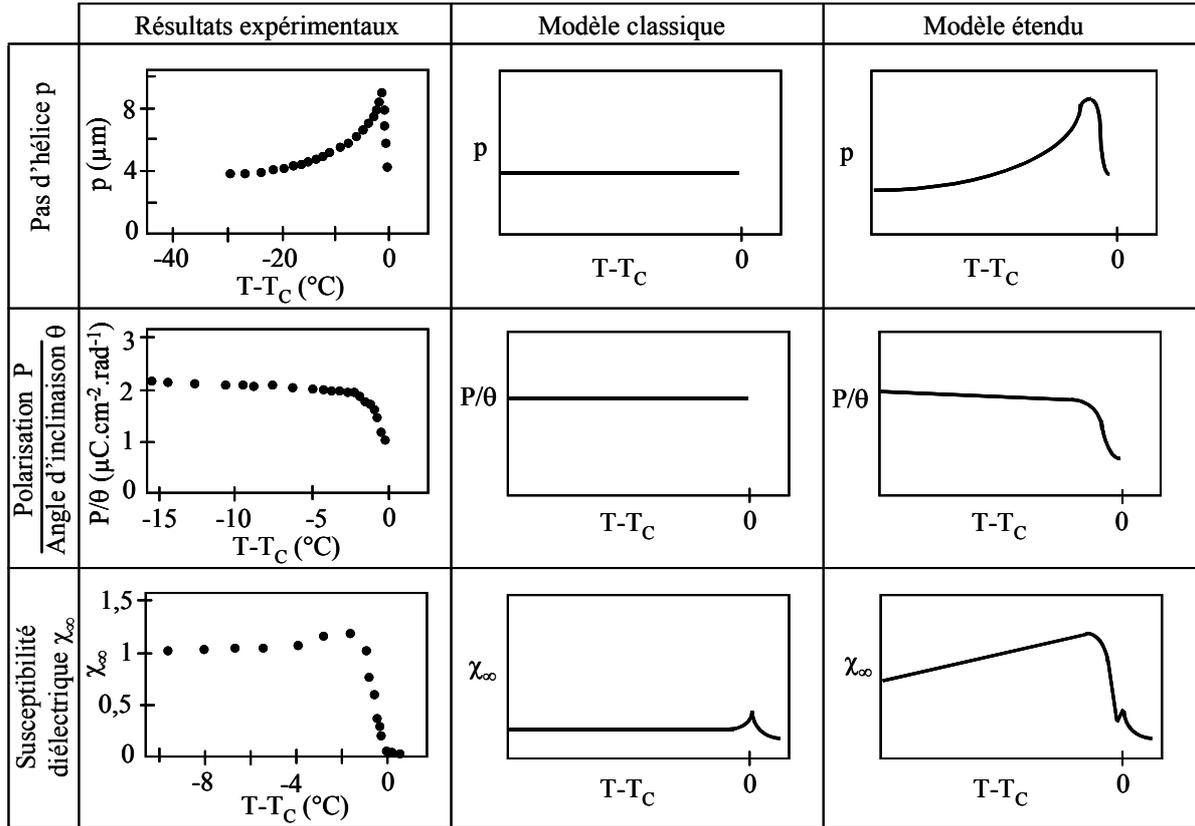
où :

- le premier terme permet de traduire un éventuel caractère premier ordre de la transition.
- $d$  est un terme de Lifschitz ; il permet de décrire plus correctement le pas d'hélice en phase  $S_C^*$ .
- $\Omega$  est le coefficient du terme de couplage biquadratique ; il traduit le couplage entre le moment quadrupolaire transverse et l'angle d'inclinaison.
- le dernier terme est nécessaire pour assurer la stabilité du système.

Les modifications apportées par le modèle étendu se traduisent par des comportements en accord avec les observations expérimentales :

- à l'approche de la transition, le pas d'hélice passe par un maximum, diminue ensuite rapidement et présente une valeur finie pour  $T = T_C$ .
- le rapport  $P/\theta$  diminue à l'approche de la transition.
- l'amplitude du mécanisme lié au mode de Goldstone a un comportement voisin de celui du pas d'hélice : elle augmente à l'approche de la transition, passe par un maximum puis diminue rapidement. De plus, la fréquence critique de ce mécanisme augmente à l'approche de la transition.
- dans la phase  $S_C^*$ , l'amplitude du mécanisme lié au mode mou peut également présenter un maximum à l'approche de  $T_C$  si le couplage biquadratique est suffisamment important.

Les évolutions en fonction de la température du pas d'hélice, du rapport  $P/\theta$  et de la susceptibilité diélectrique obtenues expérimentalement sont présentées sur la Figure I.12. Elles sont comparées sur cette même figure avec les évolutions prévues par le modèle classique de Landau et le modèle étendu [16].



**Figure I.12 :** Evolutions en fonction de la température obtenues expérimentalement du pas d'hélice  $p$  [9], du rapport entre la polarisation  $P$  et l'angle d'inclinaison  $\theta$  [31], et de la susceptibilité diélectrique  $\chi_\infty$ . [32]. Comparaison avec les évolutions prévues par le modèle classique de Landau et le modèle étendu.

#### I.1.3.e. Superposition d'un champ électrique continu au champ électrique de mesure

Dans la phase  $S_C^*$ , le mode mou est masqué par le mode de Goldstone en raison de sa plus faible amplitude diélectrique. Pour le détecter, il faut appliquer au cristal liquide ferroélectrique un champ électrique continu  $E_0$  suffisamment élevé afin de dérouler l'hélice. Les mouvements d'orientation des paramètres d'ordre sont alors bloqués et le mécanisme de relaxation lié au mode de Goldstone disparaît.

L'expression de l'énergie libre est modifiée en tenant compte du fait que celle-ci devient indépendante de  $z$  [33, 34] :

$$\begin{aligned}
 g = & g_A + \frac{a}{2}\theta\theta^* + \frac{b}{4}(\theta\theta^*)^2 + \frac{1}{2\chi_\infty}PP^* + j\frac{C}{2}(P\theta^* - P^*\theta) - \frac{1}{2}(P + P^*)(E + E_0) \\
 & + \frac{c}{6}(\theta\theta^*)^3 - j\frac{\Omega}{4}(P\theta^* - P^*\theta)^2 + \frac{\eta}{2\chi_\infty}(PP^*)^2
 \end{aligned} \tag{I.34}$$

La température de transition de phases  $S_A$ - $S_C^*$  déroulée est inférieure à  $T_C$  :

$$T'_C = T' + \frac{\chi_\infty C^2}{\alpha} = T_C - \frac{Kq^2}{\alpha} \quad (I.35)$$

Néanmoins, le comportement du mode mou est également affecté par le champ électrique continu. En effet, celui-ci induit un angle d'inclinaison dans les deux phases. Cet angle est d'autant plus important que l'on s'approche de la transition [35, 36].

A l'approche de la transition, cet effet modifie les caractéristiques du mécanisme lié au mode mou. En effet, lorsque l'amplitude  $E_0$  du champ électrique continu augmente :

- le maximum  $\Delta\varepsilon_{S\max}$  de la courbe représentant l'évolution en température de l'amplitude du mécanisme diminue :

$$\Delta\varepsilon_{S\max} = \frac{16\pi\chi^2 C^2}{9} (b\chi^2 C^2 E_0^2)^{-1/3} \quad (I.36)$$

- le minimum  $F_{S\min}$  de la courbe représentant l'évolution en température de la fréquence critique du mécanisme augmente :

$$F_{S\min} = \frac{3}{2\pi\gamma_S} (b\chi^2 C^2 E_0^2)^{1/3} \quad (I.37)$$

- la température  $T_{\max}$  correspondant à  $\Delta\varepsilon_{S\max}$  et à  $F_{S\min}$  augmente :

$$T_{\max} = T'_C + \frac{3}{2\alpha} (b\chi^2 C^2 E_0^2)^{1/3} \quad (I.38)$$

Loin de la transition, l'effet électroclinique est négligeable, les expressions de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du mode mou obtenues à partir des modèles précédents restent valables.

## I.2. LES POLYMERES

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples de faible masse moléculaire, liées entre elles par des liaisons covalentes [37]. Les molécules qui s'enchaînent pour former le polymère sont appelées monomères. Lorsqu'un polymère est obtenu à partir de deux ou de plusieurs monomères différents, il est appelé copolymère. Dans le cas contraire, on parle alors d'homopolymère.

### I.2.1. Fonctionnalité

Un monomère doit comporter au moins un groupe fonctionnel capable de former des liaisons chimiques avec d'autres molécules de monomère. Le nombre de groupes fonctionnels, appelé nombre de fonctionnalité, a une influence très importante sur la structure et les propriétés du polymère. Un nombre de fonctionnalité unitaire entraîne la synthèse de polymères linéaires ; un nombre de fonctionnalité supérieur permet la formation de polymères réticulés (Figure I.13).



---

que la taille des polycondensats soit nettement plus petite (~200 à 300 unités structurales par macromolécule).

### **I.2.3. Classification des polymères**

Les polymères peuvent être classés selon différents critères [39]. Ils peuvent être classés selon leur origine. On distingue alors les polymères naturels, artificiels (élaborés chimiquement à partir d'un monomère naturel) ou synthétiques (les monomères utilisés n'existent pas dans la nature). On peut également les classer en fonction des géométries qu'ils adoptent. Ils se différencient alors selon que leur structure est mono-, bi- ou tridimensionnelle. Mais, en vue de leurs applications industrielles, la classification selon leurs propriétés physico-chimiques est la plus utilisée. Les polymères se répartissent alors en trois grandes familles :

- les polymères thermoplastiques (ou thermoplastes), qui sont constitués de macromolécules de taille limitée linéaires ou ramifiées. Ils peuvent passer de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de température. Ce processus est en général réversible, ce qui confère à ces polymères une certaine facilité de mise en œuvre et de recyclage. A ce jour, sont regroupés dans cette famille les polymères dont la cohésion latérale est assurée par des liaisons faibles (liaisons de type Van der Waals, liaisons hydrogènes).
- les élastomères, matériaux obtenus à partir de polymères linéaires ayant des liaisons secondaires très faibles. Ces matériaux sont ainsi considérés comme des liquides très visqueux. L'introduction d'un certain nombre de liaisons pontales entre les chaînes confère aux élastomères une structure tridimensionnelle. Leur caractéristique principale est leur grande déformabilité qui peut dépasser les 1000%. Ceci est principalement dû à leur faible densité de réticulation. Par ailleurs, le pontage rend les élastomères difficilement recyclables.
- les polymères thermodurcissables, qui sont des polymères fortement réticulés. En effet, leur taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Ils forment un réseau tridimensionnel et on peut considérer qu'ils ne sont constitués que par une seule macromolécule d'une taille infiniment grande à l'échelle atomique. Les fortes liaisons qui existent entre les chaînes confèrent à ces polymères une résistance mécanique et thermique nettement supérieure à celle des thermoplastes. Les polymères thermodurcissables sont insolubles, infusibles et non recyclables.

### **I.2.4. Structure des polymères**

Les polymères peuvent être classés selon leur structure :

- les polymères amorphes, caractérisés par une absence d'ordre des chaînes macromoléculaires. Celles-ci s'enlacent les unes les autres, se replient sur elles-mêmes. Ces polymères sont habituellement imagés à un plat de spaghetti cuits.
- les polymères semi-cristallins, caractérisés par la présence d'arrangements réguliers des chaînes macromoléculaires. Celles-ci adoptent quelques structures appartenant aux 14 réseaux de Bravais. Les plus courantes sont les structures triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique et rhomboédrique.

### **I.2.5. Transitions structurales dans les polymères amorphes**

Les polymères amorphes sont soumis à différents mouvements moléculaires, qui ont lieu à différentes échelles dans la macromolécule. Un ensemble de mouvements concernant la même partie de la chaîne de polymère est appelé transition. On distingue deux types de transitions [39, 40] :

- la transition principale, appelée plus couramment transition vitreuse, associée à des mouvements de longs segments de la chaîne principale. Elle correspond au passage d'un état caoutchoutique (hautes températures) à un état vitreux (basses températures). Cette transition marque une brusque variation des propriétés physiques du matériau (propriétés mécaniques, optiques, diélectriques...). Elle se distingue des transitions de phase classiques car l'état vitreux n'est pas un état d'équilibre.
- les transitions secondaires, qui correspondent à des mouvements localisés de la chaîne principale (impliquant un nombre restreint de liaisons) ou de groupes latéraux. Ces transitions sont observées à des températures plus faibles que la transition vitreuse.

Ces différents mécanismes de mouvements moléculaires peuvent être mis en évidence par différentes méthodes dont l'analyse diélectrique. La manifestation diélectrique de la transition vitreuse, appelée transition  $\alpha$ , apparaît en basse fréquence. Les transitions secondaires, dénommées  $\beta$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ ... dans l'ordre d'apparition lorsque la température décroît, sont mises en évidence à haute fréquence.

### **I.2.6. Applications des polymères**

Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques, les polymères présentent de larges applications. Ils sont ainsi fortement utilisés dans l'industrie de l'emballage, que ce soit l'emballage des produits alimentaires ou à usage ménager ou l'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture [40]. A des fins industrielles, certains polymères sont modifiés, notamment par addition ou par greffage de réactifs. Les plastiques allégés et les mousses, qui peuvent être considérées comme des mélanges polymère/air, permettent également la création de nouveaux matériaux.

Par ailleurs, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt notamment dans le secteur de l'électronique. La conductivité de tels matériaux est obtenue soit grâce à un dopage, soit à l'aide de l'apport d'une charge conductrice. Des études sont en cours pour utiliser ces polymères dans la réalisation d'écrans plats électroluminescents (OLED), de piles rechargeables, de circuits imprimés ou encore de dispositifs de redressement tels que les diodes à jonction et les diodes Schottky.

## **I.3. LES CRISTAUX LIQUIDES DISPERSÉS DANS UNE MATRICE POLYMÈRE (PDLC)**

Le mélange d'un polymère et d'un cristal liquide de faible poids moléculaire peut conduire à un système homogène ou hétérogène. Dans le second cas, il y a séparation de

phases (démixtion) et le matériau obtenu est un composite polymère-cristal liquide. Celui-ci peut être constitué d'un réseau polymère réticulé dans une phase cristal liquide continue ; il est alors appelé PNLC (Polymer Network Liquid Crystal). Lorsque le composite polymère-cristal liquide est formé d'une dispersion de gouttelettes de cristal liquide au sein d'une phase macromoléculaire continue, il est appelé PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) [41]. La suite de ce mémoire sera consacrée uniquement aux systèmes PDLC. Ces composites sont utilisables dans des systèmes électroactifs. Différentes mésophases peuvent être utilisées pour élaborer ces matériaux : la phase nématique, qui a été exploitée majoritairement, la phase cholestérique ainsi que les phases smectiques A et C\*. Ce paragraphe est consacré aux systèmes PDLC obtenus à partir d'une phase cristal liquide nématique. Leurs applications, leurs méthodes d'élaboration et leurs propriétés électro-optiques et diélectriques sont présentées.

### I.3.1. Applications électro-optiques des composites PDLC

Un schéma de principe des systèmes électro-optiques utilisant un PDLC est présenté Figure I.15. Le composite est placé en sandwich entre deux électrodes, constituées de lames de verre dont une face est recouverte d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). En l'absence de champ électrique, l'orientation moyenne des directeurs moléculaires de cristal liquide dans les microgouttelettes est aléatoire. La différence d'indice de réfraction entre le cristal liquide ségrégué et la matrice macromoléculaire conduit à un matériau d'aspect laiteux et opaque et qui va diffuser la lumière (état OFF).

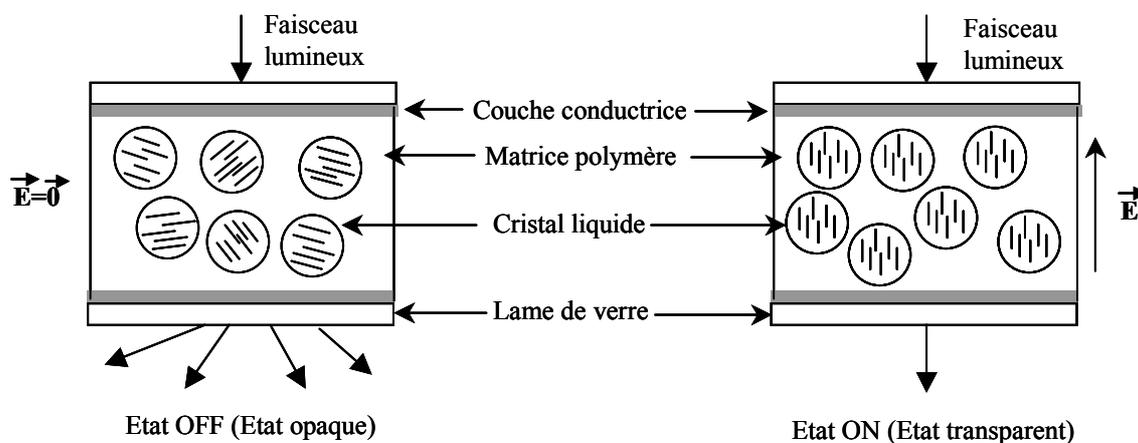


Figure I.15 : Représentation schématique d'un film PDLC.

Lors de l'application d'un champ électrique entre les électrodes de la cellule, les directeurs moléculaires s'orientent dans la direction du champ. Un faisceau d'incidence normal traverse les gouttelettes avec un indice de réfraction égal à  $n_o$ , indice ordinaire des molécules de cristal liquide. Si cet indice est proche de celui de la matrice polymère, le film apparaît clair et transparent (état ON). Après extinction du champ, les directeurs retournent à leur état aléatoire et le film redevient laiteux et opaque (état OFF).

L'indice de réfraction au sein d'une gouttelette de cristal liquide nématique aligné est donné par la relation suivante :

$$n_{\alpha} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{(n_o \sin \alpha)^2 + (n_e \cos \alpha)^2}} \quad (I.39)$$

où  $\alpha$  est l'angle entre la direction de la lumière incidente et la direction moyenne des molécules,  $n_o$  et  $n_e$  sont les indices de réfraction respectivement perpendiculaire et parallèle au directeur moléculaire.

Cependant, le cristal liquide dans une gouttelette n'est pas parfaitement aligné, et ceci notamment à cause des effets d'ancrage des molécules sur l'interface cristal liquide-polymère. L'indice de réfraction du cristal liquide au sein d'une gouttelette est alors obtenu à partir d'indices moyens  $\bar{n}_o$  et  $\bar{n}_e$  [42] :

$$n_d = \frac{\bar{n}_o \bar{n}_e}{\sqrt{(\bar{n}_o \sin \alpha)^2 + (\bar{n}_e \cos \alpha)^2}} \quad (I.40)$$

En comparaison aux dispositifs réalisés à partir de cristal liquide nématique seulement (écrans « TN », §I.1.1.a), les PDLC possèdent des avantages importants. En effet, ils sont résistants aux chocs et permettent de fabriquer des écrans de grandes dimensions sur un substrat flexible [41]. De plus, ils ne nécessitent ni traitement de surface ni utilisation de polariseurs, qui ont l'inconvénient d'absorber une partie importante de la lumière.

Ces systèmes présentent donc un grand intérêt pour les applications tels que les dispositifs d'affichage ou encore les vitrages à opacité réglable. Ils peuvent également être utilisés dans la conception de modulateurs optiques, d'interrupteurs optiques, de capteurs, de protections solaires, de polariseurs non absorbants, de dispositifs à effet mémoire [41].

### **I.3.2. Méthodes d'élaboration des PDLC**

Les dispersions de cristal liquide dans une matrice polymère peuvent être obtenues par microencapsulation ou par des procédés induisant une séparation de phases [43].

#### **I.3.2.a. La microencapsulation**

La microencapsulation consiste à mélanger mécaniquement une solution hétérogène composée d'un mésogène et d'un mélange aqueux contenant l'agent polymère encapsulant jusqu'à obtention d'une émulsion de dispersion importante [2, 44]. Cette émulsion est ensuite appliquée sous forme de film et mise à sécher. Le composite, obtenu après évaporation de l'eau, présente une grande polydispersité de la taille des gouttelettes. Une interconnexion de plusieurs gouttelettes est même possible, ce qui réduit considérablement les performances électro-optiques du composé obtenu [41, 45].

#### **I.3.2.b. Procédés induisant une séparation de phases**

Les processus conduisant à une séparation de phases consistent dans un premier temps à préparer une solution homogène d'un cristal liquide de bas poids moléculaire et d'un prépolymère ou d'un polymère [41, 45]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à la formation de gouttelettes de cristal liquide, soit par polymérisation (PIPS : Polymerization Induced Phase Separation), soit par variation de

---

température (TIPS : Thermally Induced Phase Separation), ou encore par évaporation d'un solvant (SIPS : Solvant Induced Phase Separation).

*i. La séparation de phases induite par polymérisation*

Lors de ce processus, le composite est obtenu par séparation de phases induite par polymérisation d'un mélange homogène de cristal liquide et de monomères. La polymérisation peut être amorcée par voie thermique ou photochimique (rayonnement Ultra-Violet) ou par bombardement électronique [46, 47]. Lors de la réaction, les macromolécules s'allongent et la solubilité entre le cristal liquide et le polymère diminue jusqu'au passage de la barrière de miscibilité qui correspond à la séparation de phases et à la formation de microgouttelettes de cristal liquide [48, 49]. La taille des gouttelettes dépend notamment de la nature et de la concentration des constituants et de la vitesse de polymérisation.

*ii. La séparation de phases induite par la température*

La séparation de phases induite par la température est obtenue à partir d'un mélange homogène d'un cristal liquide et d'un polymère thermoplastique fondu [41, 45]. Le refroidissement de ce mélange en dessous de la barrière de miscibilité entraîne une séparation de phases et donc l'apparition de gouttelettes de cristal liquide dans la matrice polymère. Les paramètres régissant le processus de séparation de phases sont la cinétique de refroidissement et la concentration du cristal liquide et du polymère. Généralement, plus la vitesse de refroidissement est grande, plus la taille des gouttelettes est petite [50].

*iii. La séparation de phases induite par solvant*

La séparation de phases induite par évaporation d'un solvant est obtenue à partir d'un mélange homogène d'un cristal liquide, d'un polymère thermoplastique et d'un solvant [51]. L'évaporation de ce dernier déplace la composition du mélange vers un domaine de concentration où le système démixte. La séparation de phases dépend de la concentration initiale des différents constituants, de la nature du solvant et de la cinétique d'évaporation. Plus cette dernière est élevée, plus les gouttelettes sont petites [41, 45].

### **I.3.3. Propriétés électro-optiques et diélectriques des PDLC**

Du point de vue des propriétés électro-optiques et diélectriques, les composites PDLC peuvent être considérés comme des émulsions. Cette dénomination regroupe les milieux constitués de deux phases : une phase dispersée et une phase continue. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés électriques de ces matériaux [52, 53].

#### **I.3.3.a. Propriétés électro-optiques**

Les caractéristiques électro-optiques d'un composite PDLC diffèrent de celles du cristal liquide pur. Elles dépendent principalement :

- de la géométrie du composite (taille et forme des inclusions), de la proportion et les propriétés des constituants,
- du confinement du cristal liquide dans les gouttelettes.

Dans les composites PDLC, le champ électrique  $E'$  agissant sur le cristal liquide dans les gouttelettes est relié au champ appliqué  $E$  par la relation suivante [54] :

$$E' = \frac{3E}{\frac{\varepsilon_{lc}}{\varepsilon_p} + 2} \quad (I.41)$$

où  $\varepsilon_{lc}$  et  $\varepsilon_p$  sont les constantes diélectriques respectivement du cristal liquide et de la matrice polymère. Cette relation est établie en considérant un champ électrique continu, des gouttelettes sphériques et une faible conductivité des constituants. Le champ de réaction lié à la polarisabilité des constituants n'est pas pris en compte. On peut remarquer que la taille des gouttelettes et la proportion de cristal liquide n'interviennent pas dans la relation (I.41).

Dans le cas de gouttelettes de forme ellipsoïdale, le champ électrique dans les inclusions est différent. Si le champ électrique appliqué est parallèle à l'axe (a) des inclusions (Figure I.16), la relation (I.41) devient [52, 55] :

$$E' = \frac{1}{1 + A_a \left( \frac{\varepsilon_{lc} - 1}{\varepsilon_p} \right)} E \quad (I.42)$$

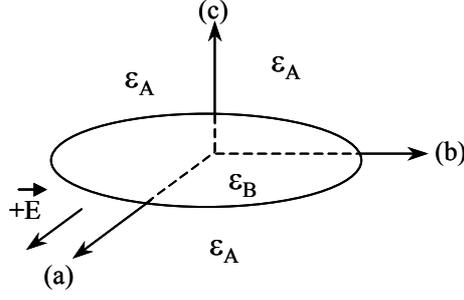
où  $A_a$  est le facteur de dépolarisation suivant l'axe (a). Il peut être calculé à l'aide des relations suivantes, où a et b sont les mi-longueurs des cavités selon les axes (a) et (b) ( $0 < A \leq 1$ ) [52] :

$$a > b : \quad A_a = \frac{1}{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2} + \frac{\frac{a}{b}}{\left(\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1\right)^{3/2}} \ln \left( \left(\frac{a}{b}\right) + \sqrt{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1} \right) \quad (I.43)$$

$$a < b \quad A_a = \frac{1}{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2} - \frac{\frac{a}{b}}{\left(1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2\right)^{3/2}} \arccos\left(\frac{a}{b}\right) \quad (I.44)$$

$$a = b \quad A_a = \frac{1}{3} \quad (I.45)$$

Le dernier cas ( $a = b$ ) correspond au cas précédent des inclusions sphériques (éq. I.41).



**Figure I.16 :** Schéma représentant une inclusion de forme ellipsoïdale de permittivité  $\varepsilon_B$  dans un milieu de permittivité  $\varepsilon_A$ . Ici, le champ électrique appliqué  $E$  est parallèle à l'axe (a). Dans le cas de PDLC, le milieu A correspond à la matrice polymère et le milieu B au cristal liquide.

Le confinement du cristal liquide dans les gouttelettes a également une influence sur les propriétés électro-optiques. Cet effet a été étudié dans le cas des cristaux liquides nématiques [54]. L'alignement des molécules parallèlement au champ électrique est obtenu lorsque le champ à l'intérieur est égal au champ seuil  $E_B$ , dont l'expression est donnée ci-après [54] :

$$E'_B = \frac{1}{a'} \sqrt{\frac{K \left( \left( \frac{a'}{b'} \right)^2 - 1 \right)}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}} \quad (\text{I.46})$$

où  $a'$  et  $b'$  sont les mi-longueurs respectivement du grand axe et du petit axe des gouttelettes,  $K$  et  $\Delta \varepsilon$  sont respectivement la constante élastique et l'anisotropie diélectrique du cristal liquide et  $d$  est l'épaisseur du film PDLC. Les temps de relaxation  $\tau_{\text{off}}$  caractérisant le passage de l'état ON à l'état OFF et  $\tau_{\text{on}}$  correspondant au passage inverse (état OFF vers état ON) sont donnés par les relations suivantes [54] :

$$\tau_{\text{off}} = \frac{\gamma_\varphi a'^2}{K \left( \left( \frac{a'}{b'} \right)^2 - 1 \right)} \quad (\text{I.47}) \quad \frac{1}{\tau_{\text{on}}} = \frac{\Delta \varepsilon E^2}{\gamma_\varphi} - \frac{K \left( \left( \frac{a'}{b'} \right)^2 - 1 \right)}{\gamma_\varphi a'^2} \quad (\text{I.48})$$

où  $\gamma_\varphi$  est la viscosité rotationnelle du cristal liquide nématique.

Pour les systèmes PDLC, le champ électrique de commande (entre les électrodes de la cellule) est de quelques Volts par micromètre [42, 56]. Le temps de réponse  $\tau_{\text{on}}$  est de l'ordre de 1 à 10ms. Le temps de relaxation  $\tau_{\text{off}}$  est plus élevé ( $\square$  10 – 100ms) [57, 58].

### I.3.3.b. Propriétés diélectriques

Les expressions de la permittivité diélectrique des composites PDLC sont déduites de différents modèles théoriques portant sur les émulsions. Cette dénomination regroupe tous les milieux constitués de deux phases : une phase dispersée et une phase continue. Ces modèles

conduisent généralement à des expressions de la permittivité statique de l'émulsion. Ils ont été classés par Grosse et Greffe dans trois catégories [53] :

- les modèles de type moléculaire : le calcul de la permittivité du mélange se ramène à celui des moments dipolaires moyens de chaque espèce moléculaire présente dans le mélange.
- les modèles de type phénoménologique : la détermination de la permittivité du mélange s'effectue en calculant la permittivité du système global formé par les deux phases et non les polarisations de chaque phase comme pour les modèles de type moléculaire.
- les modèles de type général : ces modèles ont été établis en vue d'obtenir des expressions de la permittivité des systèmes à deux composantes les plus généraux.

Les lois de mélange de types moléculaire et phénoménologique ont été généralement développées pour des composites à inclusions sphériques. Des exemples de modèles théoriques appartenant aux différentes catégories sont donnés ici :

- le modèle de Böttcher, de type moléculaire [59] :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{3\varepsilon} = \eta \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{2\varepsilon + \varepsilon_B} \quad (\text{I.49})$$

- le modèle de Bruggeman, de type phénoménologique [60] :

$$\frac{\varepsilon_B - \varepsilon}{\varepsilon_B - \varepsilon_A} \left( \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \eta \quad (\text{I.50})$$

- le modèle de Looyenga, de type général [61] :

$$\varepsilon = \left( \varepsilon_A^{1/3} + \eta \left( \varepsilon_B^{1/3} - \varepsilon_A^{1/3} \right) \right)^3 \quad (\text{I.51})$$

où  $\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$  sont respectivement les permittivités statiques des milieux A (milieu continu) et B (milieu dispersé) et  $\eta$  est la fraction volumique du milieu B dans le volume total :

$$\eta = \frac{V_B}{V_A + V_B}, \quad V_A \text{ et } V_B \text{ étant les volumes occupés par les milieux A et B.}$$

Nous avons retenu le modèle de Polder et Van Santen [62]. Ce modèle est de type moléculaire et présente l'avantage de s'appliquer aux inclusions ellipsoïdales. La permittivité  $\varepsilon$  de l'émulsion, pour une orientation aléatoire du champ  $E$ , est donnée pour ce modèle par la relation :

$$\varepsilon - \varepsilon_A = \frac{1}{3} \eta (\varepsilon_B - \varepsilon_A) \sum_{i=a,b,c} \frac{1}{1 + A_i \left( \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_A} \right)} \quad (I.52)$$

où  $\bar{\varepsilon}_A$  représente la permittivité du milieu entourant les inclusions ( $\varepsilon_A \leq \bar{\varepsilon}_A \leq \varepsilon$ ).

Pour de très faibles valeurs de la fraction volumique  $\eta$  ( $\bar{\varepsilon}_A = \varepsilon_A$ ), la relation (I.52) se réduit à celle obtenue par Fricke [63]. Pour des fractions volumiques élevées, on peut considérer que les inclusions sont entourées du milieu de permittivité  $\varepsilon$  et non du milieu A ( $\bar{\varepsilon}_A = \varepsilon$ ). De plus, en considérant que le champ électrique est parallèle à l'axe (a) des ellipsoïdes (Figure I.16), la relation (I.52) devient :

$$\varepsilon - \varepsilon_A = \frac{\eta (\varepsilon_B - \varepsilon_A)}{1 + A_a \left( \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon} \right)} \quad (I.53)$$

Pour  $A_a = 1/3$  (la forme des inclusions est sphérique), la relation précédente est équivalente à loi de mélange de Böttcher (éq. I.49).

L'expression du champ électrique  $E'$  à l'intérieur des gouttelettes correspondant à la relation (I.53) est la suivante :

$$E' = \frac{1}{1 + A_a \left( \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon} \right)} E \quad (I.54)$$

Les composites PDLC réalisés dans ce travail présentent des inclusions ellipsoïdales parallèles entre elles. Aussi, nous utiliserons les relations (I.53) et (I.54) pour discuter de manière qualitative les résultats. Nous pensons que l'utilisation de l'égalité  $\bar{\varepsilon}_A = \varepsilon$  est justifiée pour nos matériaux étant donné que la permittivité des cristaux liquides ferroélectriques est nettement supérieure à celle de la matrice polymère. Nous étendrons également la relation (I.53) au régime dynamique à l'aide de la relation suivante :

$$\varepsilon^*(F) - \varepsilon_A = \frac{\eta (\varepsilon_B^*(F) - \varepsilon_A)}{1 + A_a \left( \frac{\varepsilon_B^*(F) - 1}{\varepsilon^*(F)} \right)} \quad (I.55)$$

Cette relation suppose que le milieu A (la matrice polymère dans notre cas) ne présente pas de phénomène de relaxation diélectrique dans la bande de fréquence considérée.

## **I.4. CRISTAUX LIQUIDES FERROELECTRIQUES DISPERSES DANS UNE MATRICE POLYMERE ET OBJECTIFS DU TRAVAIL**

Depuis quelques années, une attention particulière est portée sur les systèmes PDFLC (Polymer Dispersed Ferroelectric Liquid Crystal), où le cristal liquide dispersé sous forme de

gouttelettes n'est pas nématique, comme dans les composites PDLC, mais ferroélectrique. En effet, ces matériaux présentent une grande potentialité dans les applications car ils combinent les propriétés mécaniques des PDLC et les performances électro-optiques des cristaux liquides ferroélectriques.

Ces systèmes nécessitent l'utilisation de polariseur et d'analyseur, ainsi qu'une orientation unidirectionnelle de l'axe d'hélice. Cette orientation peut être obtenue par étirement [64] ou cisaillement [65] mécaniques du film composite pendant et/ou après la polymérisation. Les gouttelettes de cristal liquide sont alors allongées suivant une même direction.

Les propriétés des composites PDFLC peuvent être influencées par différents effets :

- le champ local au sein des inclusions est différent du champ électrique appliqué, et généralement inférieur à celui-ci. Il dépend de la forme des inclusions et de l'hétérogénéité diélectrique entre le cristal liquide et la matrice. Cet effet peut entraîner une augmentation, par rapport au cristal liquide, de la tension de commande du composite [66].
- des effets de surface : les interactions entre les molécules de cristal liquide et les parois des gouttelettes peuvent modifier la structure de la phase  $S_C^*$  près des interfaces. Ces changements de structure peuvent s'étendre plus ou moins au sein des gouttelettes selon l'intensité des forces d'ancrage. Lorsque la taille des inclusions est très faible devant le pas d'hélice du cristal liquide, la structure hélicoïdale est fortement perturbée et peut même être supprimée [16].
- d'autres mécanismes peuvent intervenir dans les propriétés des composites, comme l'apparition d'un champ de dépolarisation qui provient de l'accumulation des charges ioniques et de polarisation aux interfaces cristal liquide/polymère.

Notre travail concerne l'étude des composites PDFLC avec les objectifs suivants :

- élaborer des composites PDFLC présentant des propriétés mécaniques et électro-optiques intéressantes,
- étudier et comparer les propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques des composites et des cristaux liquides les constituant,
- étudier l'influence du confinement du cristal liquide ferroélectrique en modifiant son pas hélicoïdal.

Le travail porte plus particulièrement sur l'étude de composites élaborés à partir de deux cristaux liquides ferroélectriques différents : l'un présente, par rapport à la taille des inclusions, un pas d'hélice élevé et l'autre un pas d'hélice faible. Dans ce mémoire, les composites seront étudiés successivement.

## **I.5. CONCLUSION**

Ce travail consiste donc à étudier les propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques de composites PDFLC élaborés à l'aide de cristaux liquides de pas hélicoïdaux différents. Les résultats obtenus seront comparés à ceux des cristaux liquides purs.

---

La réalisation de ce travail nécessite dans un premier temps l'élaboration de composites présentant des propriétés mécaniques et électro-optiques intéressantes et la mise au place de certains dispositifs expérimentaux. Le chapitre suivant est consacré au choix des matériaux constituant les films PDFLC, à l'élaboration de ces composites, et aux techniques de caractérisation qui seront utilisées dans ce travail.



## **II. Elaboration des matériaux et techniques expérimentales**



---

L'objet de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés pour réaliser les composites PDFLC ainsi que l'élaboration de ces derniers. Ensuite, les techniques de caractérisation et les dispositifs de mesure seront décrits. Il est à noter que le dispositif d'élaboration des composites, le banc de caractérisation électro-optique et un pont de mesures très basses fréquences (1mHz-50Hz) ont été mis en place lors de ce travail. Les bancs de caractérisation diélectrique couvrant la gamme de fréquence 20Hz-1MHz et de mesure de polarisation ont été mis au point lors d'un travail précédent [67].

## II.1. ELABORATION DES MATERIAUX

Dans cette partie sont présentés les cristaux liquides et les monomères utilisés ainsi que le processus d'élaboration des composites.

### II.1.1. Méthode d'élaboration des composites

Parmi les différentes méthodes décrites au chapitre I (§I.3.2), nous avons choisi dans ce travail d'élaborer les matériaux composites par la méthode de séparation de phases induite par photopolymérisation sous irradiations ultra-violettes. Cette méthode présente les avantages suivants : elle peut être réalisée à température ambiante, ne nécessite pas l'utilisation de solvants et peut conduire à des polymères thermoplastiques et thermodurcissables, contrairement aux méthodes SIPS et TIPS qui ne permettent que l'utilisation de polymères thermoplastiques. Cependant, la méthode PIPS sous U.V. nécessite l'utilisation en faible proportion d'un amorceur, qui présente l'inconvénient de rester dissout dans la matrice polymère. Cette méthode est usuelle au laboratoire et a été utilisée pour l'étude de composites PDLC à cristal liquide nématique.

### II.1.2. Choix des constituants

#### II.1.2.a. Les cristaux liquides

Deux cristaux liquides ferroélectriques ont été utilisés lors de ce travail, l'un présentant un pas hélicoïdal élevé (FELIX-017/000, société Hoechst, Allemagne) et l'autre un pas faible (FLC 8823, société Rolic, Suisse). Ce choix doit permettre d'étudier l'influence du pas hélicoïdal sur les propriétés du composite PDFLC.

Ces deux composés sont des mélanges, comportent les phases  $S_A$  et  $S_C^*$  et ont l'avantage pour les applications de présenter la phase ferroélectrique  $S_C^*$  à température ambiante. Le cristal liquide « FELIX 017/000 » présente également la phase  $N^*$ . Les séquences de phase de ces deux cristaux liquides données par les fabricants respectifs sont présentées ci dessous :

FELIX-017/000 : C -26°C  $S_C^*$  70°C  $S_A$  76°C  $N^*$  84-87°C I

FLC 8823 : C <-27°C  $S_C^*$  63,5°C  $S_A$  65°C I

Quelques caractéristiques de ces deux composés, fournies par les fabricants, sont présentées dans le tableau suivant :

	Polarisation spontanée à 25°C	Angle d'inclinaison à 25°C	Pas d'hélice
FELIX-017/000	9,5nC.cm <sup>-2</sup>	25,8°	32µm à 76°C (Phase N*)
FLC 8823	100nC.cm <sup>-2</sup>	27°	0,3µm à 25°C (Phase S <sub>C</sub> *)

*Tableau II.1 : Quelques caractéristiques des cristaux liquides données par les fabricants.*

A 25°C, le cristal liquide « FLC8823 » présente une polarisation environ dix fois supérieure que le composé « FELIX-017/000 ». Les angles d'inclinaison des deux cristaux liquides sont quasiment identiques.

#### II.1.2.b. Les monomères

La matrice retenue pour l'élaboration des composites doit posséder certaines spécificités, notamment d'ordres diélectrique et mécanique. En effet un des objectifs de ce travail est d'analyser les propriétés diélectriques des composites réalisés. Afin que cette analyse ne soit pas perturbée par la présence de mécanismes de relaxation propres à la matrice polymère, celle-ci doit présenter une permittivité diélectrique  $\epsilon'$  quasi-constante dans les gammes de fréquence et de température qui nous intéressent ainsi qu'une conductivité relativement faible. De plus, la matrice doit présenter une stabilité mécanique suffisante. De nombreux essais ont été effectués sur différents monomères dont les noms et les formules chimiques sont regroupés dans le Tableau II.2. Ces monomères appartiennent à la famille des acrylates et proviennent de la société Sigma-Aldrich (France). Une étude systématique des propriétés diélectriques des différents matériaux photopolymérisés a été effectuée en fonction de la fréquence (gamme 20Hz-1MHz) et de la température (gamme 25°C-75°C) (§II.2.3).

Les matériaux suivants ont été rejetés étant données leurs propriétés mécaniques et/ou diélectriques :

- Les matériaux pBMA, pMMA et pEGPEA présentent un mécanisme de relaxation dans la gamme de fréquence 20Hz-1MHz observable sur la Figure II.1 qui donne l'évolution des permittivités réelle  $\epsilon'$  et imaginaire  $\epsilon''$  de ces matériaux à température ambiante et en fonction de la fréquence dans cette gamme.
- Le polymère pDEGEEA présente une conductivité trop élevée.
- Les matrices pHA, pLA et pHDDA présentent une permittivité quasi-constante sur la gamme de fréquence 20Hz-1MHz et sur une large gamme de température (Figure II.2). Cependant, les films PDFLC élaborés à partir des matrices pHA et pLA se détériorent assez rapidement : composés d'abord de deux phases hétérogènes, ils évoluent vers des matériaux homogènes. Par ailleurs, le polymère pHDDA est formé à partir de monomère bifonctionnel et est donc constitué d'un réseau macromoléculaire très dense. L'allongement par cisaillement des gouttelettes de cristal liquide nécessaire à l'obtention d'un effet électro-optique (§II.1.3) s'avère alors très difficile à obtenir.

<p>Butyl MethAcrylate (BMA) :</p> $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
<p>Methyl MethAcrylate (MMA) :</p> $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$
<p>Ethylene Glycol Phenyl Ether Acrylate (EGPEA) :</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$
<p>Di(Ethylene Glycol) Ethyl Ether Acrylate (DEGEEA) :</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-\text{C}_2\text{H}_5$
<p>Hexyl Acrylate (HA) :</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$
<p>Lauryl Acrylate (LA) :</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$
<p>1,6-HexaneDiol DiAcrylate (HDDA) :</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

**Tableau II.2** : Noms et formules chimiques des monomères étudiés.

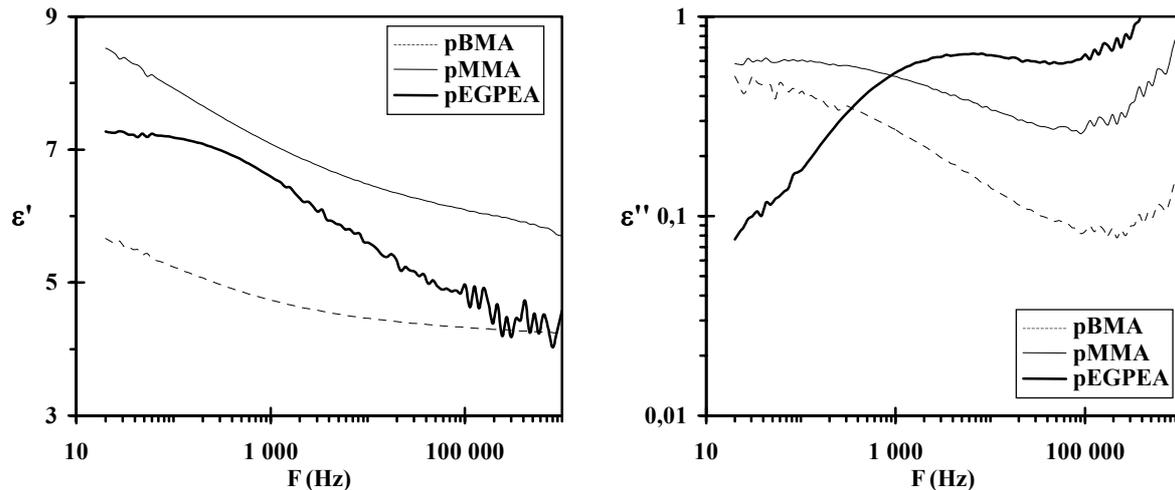


Figure II.1 : Spectres diélectriques à 25°C des polymères pBMA, pMMA et pEGPEA.

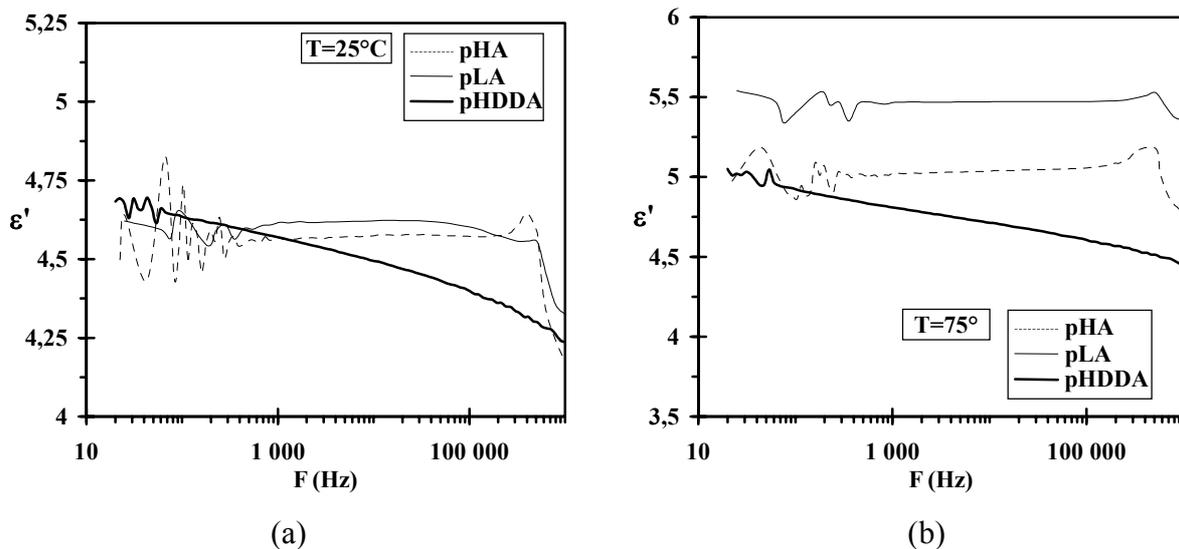
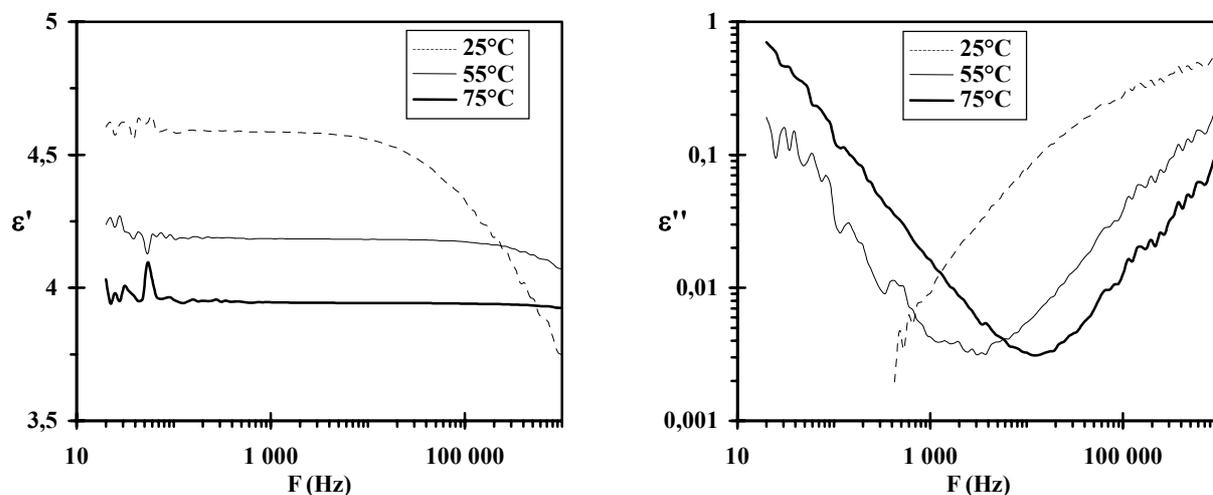


Figure II.2 : Spectres diélectriques à 25°C (a) et à 75°C (b) des polymères pHA, pLA et pHDDA.

Aucune de ces matrices ne possédant simultanément des propriétés diélectriques et mécaniques satisfaisantes, des essais ont été effectués sur des polymères réalisés à l'aide de mélanges de deux monomères. Ils ont permis de retenir un mélange équimassique de deux monomères monofonctionnels : l'Ethylène Glycol Phényl Ether Acrylate<sup>1</sup> (EGPEA) et l'Hexyl Acrylate (HA). En effet, le polymère réalisé à partir de ce mélange est stable mécaniquement et possède les propriétés diélectriques recherchées : il présente un domaine de relaxation de faible amplitude et dont la fréquence critique est très élevée (>100kHz) et augmente avec la température (Figure II.3). Ce domaine peut provenir du mécanisme observé pour le composé EGPEA (Figure II.1). La permittivité réelle de ce matériau varie de 4,6 à 4

<sup>1</sup> L'utilisation de sigles étant communément employée pour la dénomination des monomères, la nomenclature anglophone est utilisée dans ce travail pour une plus grande homogénéité entre le nom et le sigle des composés.

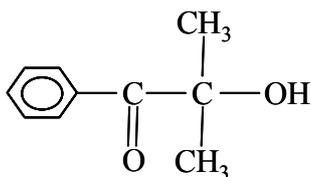
entre 25 et 75°C. L'ouverture des doubles liaisons C=C lors de la photopolymérisation de ces monomères conduit à des macromolécules globalement linéaires.



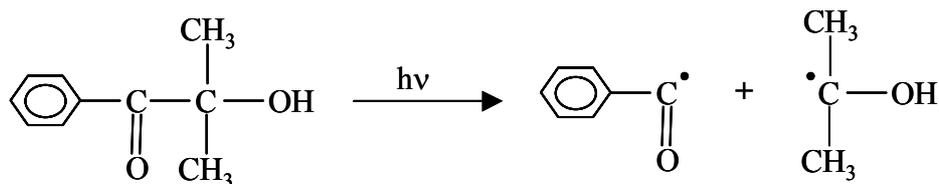
**Figure II.3 :** Spectres diélectriques du composé pEGPEA/HA (50/50).

### II.1.2.c. L'amorceur

Ici, la photopolymérisation est une réaction de polymérisation en chaîne amorcée par voie radicalaire. Le photoamorceur doit présenter une bonne homogénéisation avec les différents composants et une réactivité importante avec les polymères acryliques. Le composé utilisé dans ce travail est le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one, ou Darocur 1173 (Société Merck), dont la structure moléculaire est la suivante :



Sous rayonnement UV, cette molécule réagit sur le principe d'une coupure intramoléculaire. La photolyse conduit à la formation de radicaux benzoyles et éthers :



Dans ce travail, la proportion massique d'amorceur dans le mélange initial est fixée à 2%. Une étude concernant la photoréactivité des acrylates et des méthacrylates a montré que cette proportion est optimale [68].

### II.1.3. Elaboration des composites

Les composites PDFLC sont obtenus par séparation de phases par photopolymérisation d'un mélange de l'un des deux cristaux liquides, des monomères et du photoamorceur. Ce mélange doit être homogène à température ambiante. Afin de respecter cette condition, la concentration massique de cristal liquide dans le mélange ne doit pas être trop élevée. Elle est fixée ici à 40%.

Le mélange, introduit par capillarité entre deux lames de verre séparées par des cales de mica (§II.2.3.b), est exposé à une source d'irradiation ultra-violette constituée d'une lampe Xénon (Hg-Xe). La longueur d'onde, la puissance et la durée d'irradiation sont respectivement de 365nm,  $9,5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et 20min.

Par ailleurs, afin d'aligner le cristal liquide à l'intérieur des gouttelettes et d'obtenir un effet électro-optique du composite, l'échantillon subit un cisaillement mécanique au début de la polymérisation. Le dispositif de cisaillement (Figure II.4) a été mis en place lors de ce travail. Son automatisatisation permet de régler la vitesse du cisaillement, comprise entre 5 et  $2000\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , ainsi que sa durée, qui peut varier entre 1 et 90s. De nombreuses études préliminaires nous ont conduit à retenir pour élaborer les PDFLC une vitesse et une durée de cisaillement respectivement égales à  $50\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et 7s.

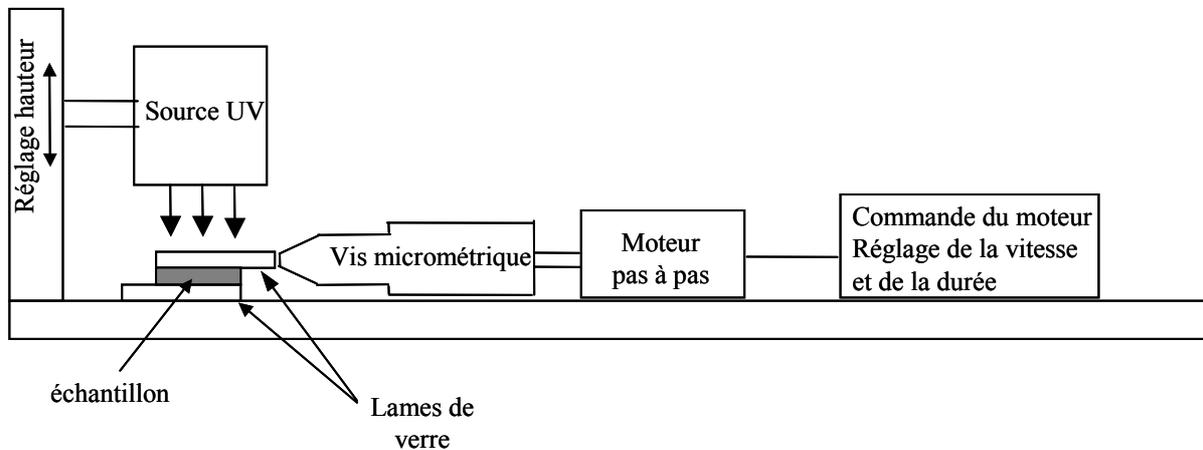


Figure II.4 : Dispositif d'élaboration des composites.

## II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les matériaux élaborés font l'objet dans ce travail de caractérisations de différentes natures : détermination de la polarisation, étude des propriétés électro-optiques et diélectriques. Cette partie est consacrée à la présentation de ces techniques de caractérisation et des dispositifs de mesure associés.

---

## II.2.1. Mesures de la polarisation

### II.2.1.a. Principe

L'application d'un champ alternatif d'amplitude suffisamment importante entre les armatures d'un condensateur plan rempli d'un matériau ferroélectrique induit, par couplage, un retournement de la polarisation spontanée du matériau, ce qui provoque une modification de la charge électrique sur les électrodes et l'apparition d'un courant de polarisation  $i_p$  :

$$i_p(t) = S \frac{dP(t)}{dt} \quad (\text{II.1})$$

où  $S$  est la surface de la partie active de la cellule (§II.2.3.b).

La polarisation  $P(t)$  du matériau est obtenue à partir de l'évolution temporelle du courant  $i_p(t)$  :

$$P(t) = \frac{1}{S} \int i_p(t) dt \quad (\text{II.2})$$

### II.2.1.b. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, présenté sur la Figure II.5, comporte les éléments suivants :

- la cellule de mesure développée pour les études diélectriques (§II.2.3.b),
- un microscope polarisant (Olympus BX60) qui permet de contrôler la commutation de l'échantillon,
- un générateur de fonctions (HP33120A :  $F = 0,1\text{mHz} - 15\text{MHz}$ ), associé à un amplificateur de tension (gain = 22,  $V_{S_{\max}} = 150\text{V}$ ) réalisé au laboratoire,
- un amplificateur de courant commercial (Keithley 428), qui joue aussi le rôle de convertisseur courant/tension [69],
- un oscilloscope numérique (HP54645A),
- un régulateur de température (Eurotherm Automation) associé à un amplificateur de puissance,
- un ordinateur doté du logiciel HPVEE (Hewlett-Packard's Visual Engineering Environment), qui permet l'automatisation du dispositif.

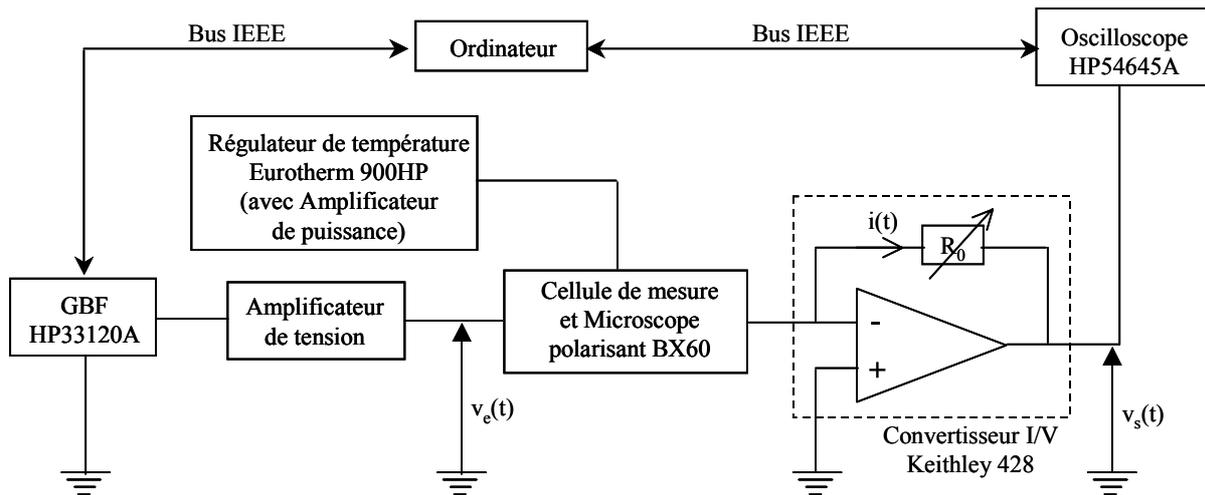


Figure II.5 : Dispositif de mesure de polarisation.

Le courant  $i(t)$  est calculé à partir de la mesure de la tension de sortie  $v_s(t)$  du convertisseur courant-tension :  $i(t) = -v_s(t) / R_0$ .

### II.2.1.c. Détermination de la polarisation

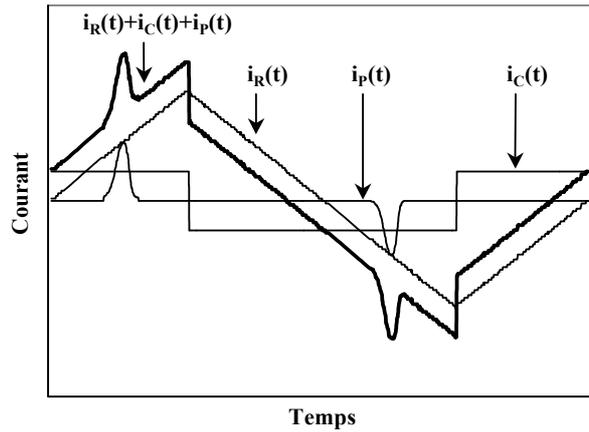
La mesure du courant  $i(t)$  fait apparaître deux contributions qui s'ajoutent au courant de polarisation. Il s'agit d'un courant résistif  $i_R(t)$  lié à la conductivité  $\sigma$  du matériau et d'un courant capacitif  $i_C(t)$  résultant de la permittivité  $\epsilon'_{HF}$  du matériau. Cette permittivité traduit la contribution linéaire diélectrique du matériau [70]. Pour les cristaux liquides ferroélectriques, elle correspond à la permittivité « hautes fréquences ». Afin d'obtenir le courant de polarisation, nous soustrayons, à l'aide d'un programme développé sous le logiciel HPVEE, ces contributions au courant total mesuré (éq. II.3, II.4, II.5, et Figure II.6).

$$i_p(t) = i_{mes}(t) - i_R(t) - i_C(t) \quad (II.3)$$

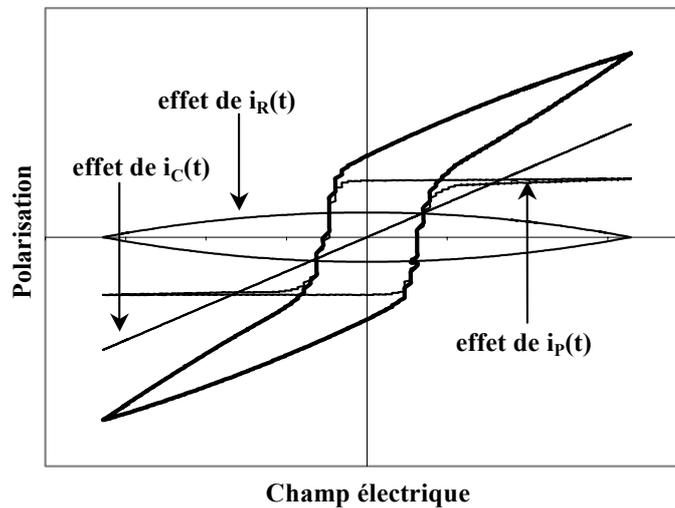
$$i_R(t) = \frac{v_e(t)}{R} ; R = \frac{\epsilon_0}{\sigma C_0} \quad (II.4); \quad i_C(t) = C \frac{dv_e(t)}{dt} ; C = \epsilon'_{HF} C_0 \quad (II.5)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $C_0$  la capacité à vide de la cellule (§II.2.3.b).

La polarisation est alors calculée par intégration numérique du courant  $i_p$ . La Figure II.7 fait apparaître les effets des courant  $i_R$  et  $i_C$  sur l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, appelée également cycle d'hystérésis.



**Figure II.6 :** Différentes contributions au courant traversant l'échantillon lors des mesures de polarisation.



**Figure II.7 :** Effets des différentes contributions sur les cycles de polarisation.

## II.2.2. Caractérisation électro-optique

### II.2.2.a. Principe

La caractérisation électro-optique d'un matériau consiste à étudier sa réponse optique suite à l'application d'un champ électrique. Dans ce travail, la source lumineuse est la lumière blanche provenant d'un microscope polarisant.

### II.2.2.b. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de caractérisation électro-optique, mis en place lors de ce travail, est représenté Figure II.8. Il comprend :

- une platine chauffante (Linkam LTSE 350) associée à un régulateur de température (Linkam TMS 93) et dans laquelle est placé l'échantillon à caractériser ;

- un générateur de fonctions (HP33120A :  $F = 0,1\text{mHz} - 15\text{MHz}$ ), associé à un amplificateur de tension (gain = 22,  $V_{S\text{max}} = 150\text{V}$ ) réalisé au laboratoire ;
- un microscope polarisant (LEICA DMRXP) : l'intensité lumineuse incidente est polarisée (polarisation rectiligne) et l'intensité transmise est analysée. Les directions du polariseur et de l'analyseur sont perpendiculaires entre elles (polariseur et analyseur croisés) ;
- une photodiode (Thorlabs PDA55) reliée au microscope via une fibre optique ;
- un oscilloscope numérique (Agilent 33120A) permet de visualiser la tension appliquée à l'échantillon ainsi que l'intensité lumineuse transmise.

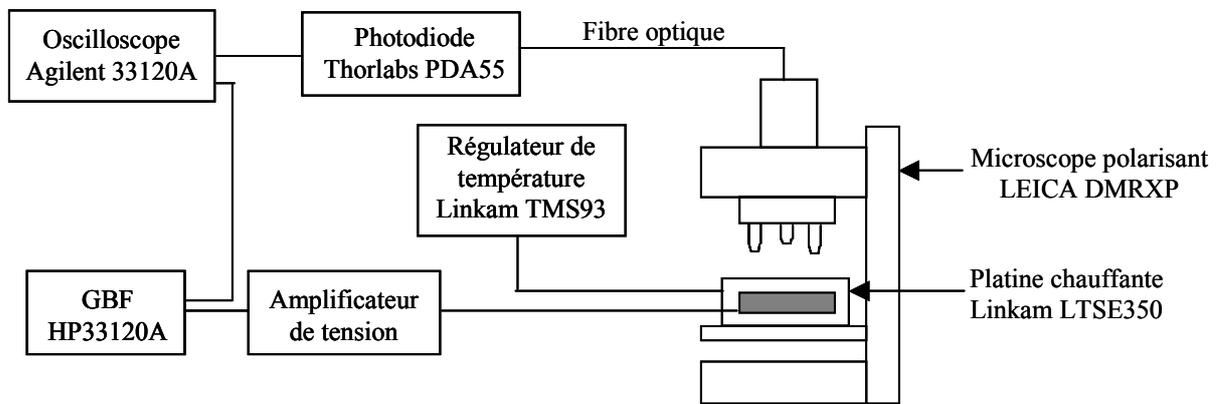


Figure II.8 : Dispositif de caractérisation électro-optique.

### II.2.2.c. Détermination des différents paramètres électro-optiques

Les méthodes de détermination des différents paramètres électro-optiques mesurés au cours de ce travail sont présentées ci-après. Pour les paramètres des paragraphes i à iv, l'échantillon est soumis à un champ alternatif en créneau et basse fréquence.

#### i. Angle d'inclinaison

Pour chaque alternance du champ électrique appliqué, l'échantillon est orienté à l'aide de la platine tournante du microscope afin d'obtenir une intensité lumineuse transmise minimale (entre polariseur et analyseur croisés). L'angle obtenu entre les deux orientations représente le double de l'angle d'inclinaison.

#### ii. Contraste

L'échantillon est orienté de telle façon que l'orientation moyenne des molécules correspondant à l'un des deux états obtenus soit parallèle au polariseur ou à l'analyseur. Le contraste est mesuré dans ce travail à l'aide de la relation suivante :

$$C = \frac{I_{\text{tr}} - I}{I_{\text{op}} - I} \quad (\text{II.6})$$

où  $I_{tr}$  et  $I_{op}$  sont les intensités transmises respectivement pour l'état « transparent » (intensité lumineuse transmise maximale) et pour l'état « opaque » (intensité lumineuse transmise minimale).  $I$  est l'intensité transmise en l'absence de matériau dans la cellule lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés. Cette intensité est très faible.

### iii. Temps de réponse

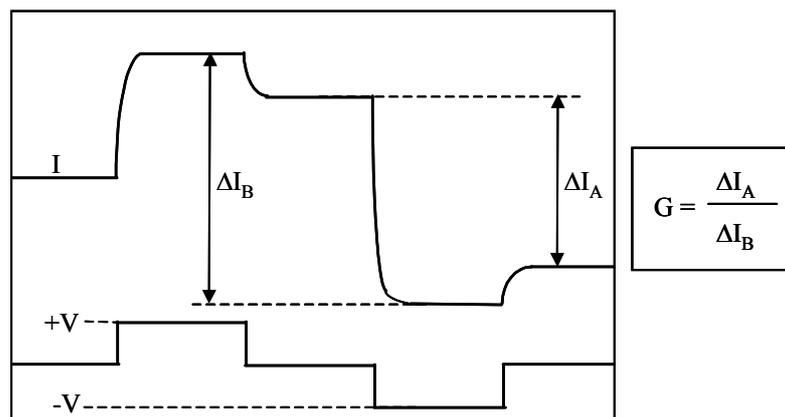
Le temps de réponse d'un matériau qui évolue entre deux états sous l'influence du champ électrique est déterminé à partir de l'évolution de l'intensité lumineuse transmise en fonction du temps. Le temps de réponse représente le temps nécessaire pour que l'intensité lumineuse transmise évolue entre 10 et 90% de sa variation maximale.

### iv. Champ électrique de saturation

Le champ électrique de saturation des matériaux est obtenu en augmentant progressivement l'amplitude de la tension rectangulaire appliquée. Le champ de saturation correspond au champ appliqué qui permet d'obtenir un contraste maximal.

### v. Facteur de bistabilité

Une caractéristique importante des systèmes est la stabilité des états optiques lorsque le champ électrique est supprimé. La stabilité dépend de la compétition entre les forces de surface qui déroulent l'hélice et les forces élastiques qui tendent à la reformer. Elle peut être quantifiée par le facteur de bistabilité  $G$ . Pour mesurer ce paramètre, la tension appliquée est une suite d'impulsions positive puis négative (Figure II.9). Le facteur  $G$  est alors défini comme la différence d'intensité lumineuse transmise entre les deux états obtenus après suppression du champ électrique divisée par cette même différence obtenue lors de l'application du champ [71]. Le facteur de bistabilité correspondant à un système parfaitement bistable est donc égal à 1.



**Figure II.9** : Définition du facteur de bistabilité  $G$ .

### vi. Temps de relaxation

Lorsque le facteur de bistabilité d'un matériau est très faible, il est possible de mesurer son temps de relaxation. Celui-ci représente le temps nécessaire pour que l'intensité

lumineuse transmise évolue de 10 à 90% de sa variation maximale lorsque le champ électrique est supprimé.

### **II.2.3. Spectroscopie diélectrique**

#### II.2.3.a. Principe. Relaxation diélectrique

##### *i. Introduction*

La technique de spectroscopie diélectrique est basée sur le couplage entre un champ électrique extérieur et l'ensemble des charges libres et des moments dipolaires au sein d'un matériau [72]. Les grandeurs caractéristiques de ce couplage sont les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe  $\varepsilon'(F,T)$  et  $\varepsilon''(F,T)$ , qui dépendent de la fréquence et de la température.

##### *ii. Polarisation diélectrique statique*

Lorsqu'on applique à un matériau un champ électrique continu  $\vec{E}$ , les dipôles de ce matériau s'orientent. La polarisation  $\vec{P}$  et le champ  $\vec{E}$  sont liés par la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon' - 1) \vec{E} \quad (\text{II.7})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\varepsilon'$  la permittivité statique, ou constante diélectrique, du matériau.

Cette polarisation résulte de trois contributions : la polarisation d'orientation, qui existe uniquement dans les milieux polaires, due à l'alignement des dipôles permanents suivant la direction du champ, la polarisation électronique et la polarisation atomique. Ces deux derniers types de polarisation existent dans les milieux polaires et non polaires.

##### *iii. Polarisation diélectrique dynamique*

Sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$  alternatif de faible fréquence, la polarisation  $\vec{P}$  suit les variations temporelles du champ. Au-delà d'une certaine fréquence, l'inertie des molécules empêche celles-ci de suivre les variations de  $\vec{E}$  : il apparaît alors un déphasage entre  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$ , accompagné d'une absorption d'énergie dans le matériau. A plus hautes fréquences, la polarisation est quasi-figée. Ces phénomènes conduisent à un processus de relaxation diélectrique. La relation entre  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  fait alors intervenir la permittivité complexe  $\varepsilon^*$  :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \vec{E} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{avec} \quad \varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{II.9})$$

où  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  représentent respectivement les phénomènes de dispersion et d'absorption.

---

*iv. Relaxation diélectrique. Permittivité complexe*

Les phénomènes de relaxation peuvent être décrits par le modèle de Debye [73]. Celui-ci considère une évolution exponentielle décroissante de la polarisation après suppression du champ électrique  $\vec{E}$  :

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{II.10})$$

où  $\tau$  est le temps caractéristique de relaxation. L'expression de la permittivité complexe est alors la suivante :

$$\varepsilon^*(F) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + jF/F_C} \quad (\text{II.11})$$

où  $\varepsilon_\infty$  est la permittivité du matériau à fréquence infinie,  $\varepsilon_s$  la permittivité statique,  $F_C$  ( $F_C = 1/2\pi\tau$ ) la fréquence de relaxation. On définit également  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$  l'amplitude du mécanisme de relaxation. Les expressions de  $\varepsilon'$  et de  $\varepsilon''$  sont données ci-dessous :

$$\varepsilon'(F) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (F/F_C)^2} ; \quad \varepsilon''(F) = \frac{\Delta\varepsilon F/F_C}{1 + (F/F_C)^2} \quad (\text{II.12})$$

Le modèle de Debye suppose que toutes les réorientations des moments dipolaires permanents contribuant à la polarisation se caractérisent par le même temps de relaxation  $\tau$ . En pratique, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée. Afin de prendre en compte cette distribution des temps de relaxation, Cole et Cole ont proposé le modèle suivant [74]:

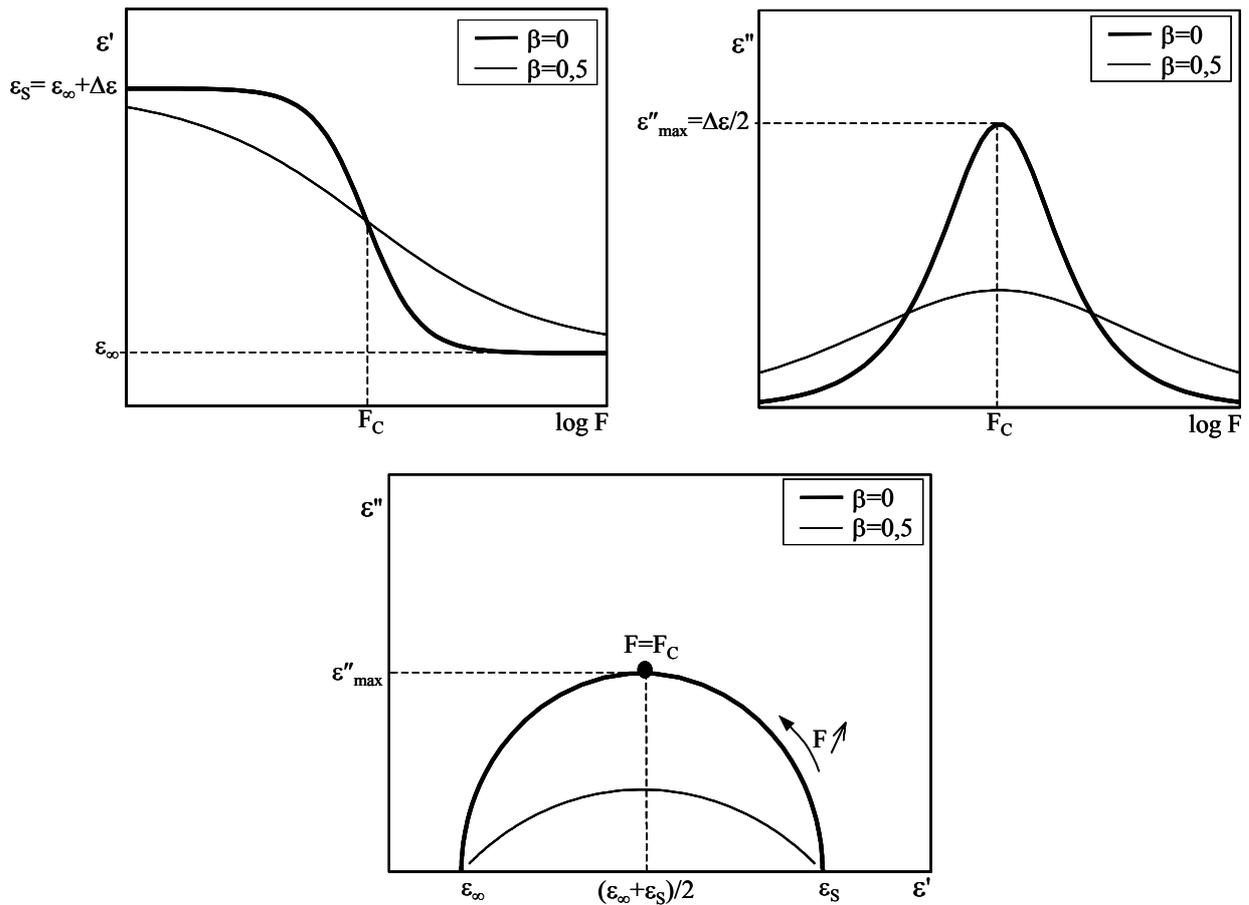
$$\varepsilon^*(F) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (jF/F_C)^{(1-\beta)}} \quad (\text{II.13})$$

où  $\beta$  est un paramètre de distribution.

Les courbes  $\varepsilon'(F)$  et  $\varepsilon''(F)$  sont appelées spectres diélectriques et la représentation  $\varepsilon''(\varepsilon')$  est nommée diagramme de Cole et Cole. L'allure de ces courbes pour le modèle de Debye et pour celui de Cole et Cole où  $\beta = 0,5$  est présentée sur la Figure II.10. D'autres modèles ont été proposés, notamment par Cole et Davidson [75] (éq. II.14) et par Havriliak et Negami [76] (éq. II.15) :

$$\varepsilon^*(F) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + jF/F_C)^\beta} \quad (\text{II.14}); \quad \varepsilon^*(F) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + (jF/F_C)^{(1-\beta)}\right)^\gamma} \quad (\text{II.15})$$

où  $\beta$  et  $\gamma$  sont des paramètres de distribution.



**Figure II.10 :** Spectres diélectriques  $\varepsilon'(F)$  et  $\varepsilon''(F)$  et diagramme de Cole et Cole  $\varepsilon''(\varepsilon')$  pour une distribution de Debye ( $\beta = 0$ ) et une distribution de Cole et Cole avec  $\beta = 0,5$ .

Dans ce travail, afin d'analyser les spectres diélectriques obtenus, nous utiliserons le modèle de Cole et Cole. Afin de tenir compte de la conductivité, liée au mouvement des charges libres au sein du matériau, nous ajoutons à  $\varepsilon^*(F)$  (éq. II.13) la quantité  $-j \frac{\sigma}{2\pi F \varepsilon_0}$ , où  $\sigma$  est la conductivité et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide. On obtient alors :

$$\varepsilon^*(F) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (jF/F_C)^{(1-\beta)}} - j \frac{\sigma}{2\pi F \varepsilon_0} \quad (\text{II.16})$$

### II.2.3.b. Caractérisation diélectrique

#### i. Introduction

Lors de ce travail, la permittivité complexe des matériaux a été déterminée à partir de la mesure d'admittance d'une cellule contenant l'échantillon étudié. Le dispositif expérimental utilisé est présenté ici.

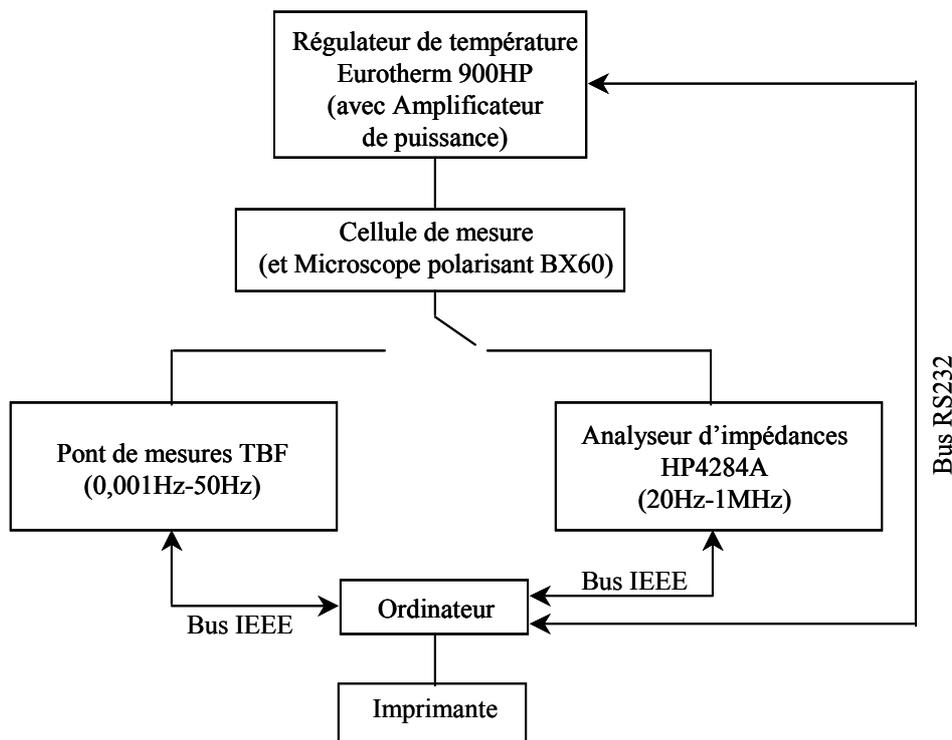
---

*ii. Dispositif expérimental*

Le dispositif expérimental de caractérisation diélectrique est représenté sur la Figure II.11. Il comporte les éléments suivants :

- une cellule de mesure, contenant le matériau, conçue au laboratoire [67],
- un analyseur d'impédances commercial (HP4284A) couvrant la gamme de fréquences 20Hz-1MHz,
- un pont de mesures très basses fréquences, réalisé lors de ce travail, qui permet de couvrir la gamme de fréquences 1mHz-50Hz et dont une description précise est donnée dans le paragraphe iv de cette partie,
- un régulateur de température (Eurotherm Automation) associé à un amplificateur de puissance,
- un microscope polarisant (Olympus BX60) qui permet de contrôler l'orientation de l'échantillon.

L'ensemble du dispositif est automatisé via un ordinateur par un programme développé à l'aide du logiciel HPVEE.



**Figure II.11** : Dispositif de mesures diélectriques.

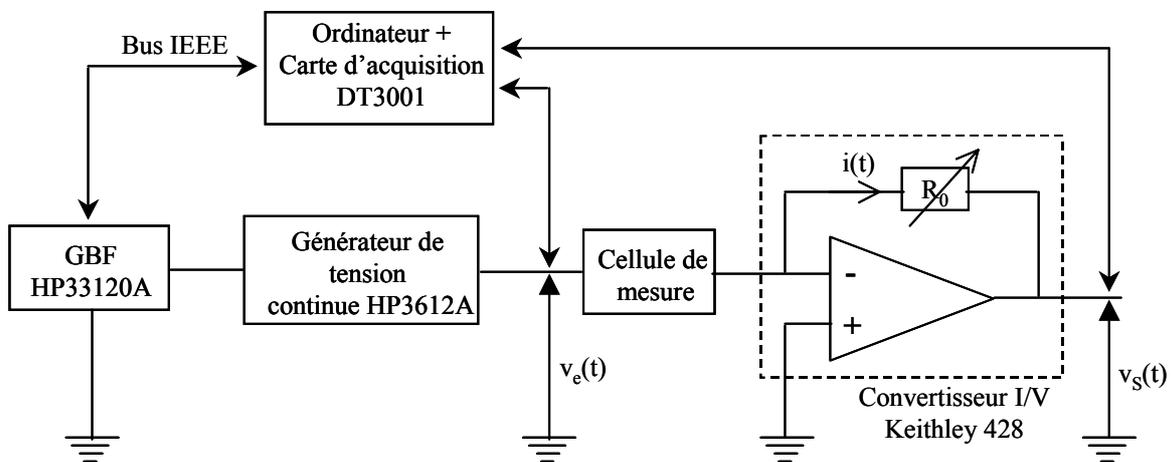
iii. Analyseur d'impédances HP4284A (20Hz-1MHz)

L'analyseur d'impédances Hewlett-Packard HP 4284A couvre la gamme de fréquence 20Hz-1MHz. Les mesures peuvent être effectuées avec une tension sinusoïdale dont l'amplitude est comprise entre 0V et 20V. L'échantillon peut également être polarisé avec une tension continue. Dans ce cas, la tension continue dite « bias » est superposée à la tension alternative de mesure. Le bias s'étend de -40V à +40V [77]. La grandeur obtenue après mesure est l'admittance complexe de la cellule de mesure.

iv. Pont de mesures très basses fréquences (1mHz-50Hz)

Le pont de mesure très basses fréquences a été réalisé lors de ce travail et couvre la gamme de fréquence 1mHz-50Hz. Il est composé (Figure II.12) :

- d'un générateur de fonctions (HP33120A) qui permet d'appliquer au matériau une tension sinusoïdale d'amplitude comprise entre 50mV et 10V,
- d'un générateur de tension continue (HP3612A), qui permet de superposer à la tension sinusoïdale une tension continue, comprise entre -120V et +120V,
- d'un amplificateur de courant commercial (Keithley 428), qui joue le rôle de convertisseur courant/tension [69],
- d'une carte d'acquisition (DT3001), qui permet de récupérer les tensions d'entrée  $v_e$  et de sortie  $v_s$ .



**Figure II.12:** Schéma du pont de mesures très basses fréquences (1mHz-50Hz).

Le programme (logiciels HPVEE et Matlab) permettant le calcul de l'admittance complexe de la cellule de mesure a été réalisé lors de ce travail. Une transformée rapide de Fourier (FFT) est appliquée sur les signaux  $v_e(t)$  et  $v_s(t)$  récupérés à l'aide de la carte d'acquisition. La première harmonique, appelée plus couramment fondamentale, des signaux obtenus donne les amplitudes  $V_e$  et  $V_s$  et les phases  $\varphi_e$  et  $\varphi_s$  de  $v_e(t)$  et  $v_s(t)$  respectivement.

---

L'admittance complexe  $Y$  de la cellule de mesure s'écrivant  $Y = \frac{i(t)}{v_e(t)} = \frac{v_s(t)}{R_0 v_e(t)}$ , son amplitude  $A$  et sa phase  $\varphi$  sont données par les relations suivantes :

$$A = \frac{V_s}{R_0 V_e} ; \varphi = \varphi_s - \varphi_e \quad (\text{II.17})$$

Ce dispositif présente différents avantages. L'utilisation de la FFT permet notamment de limiter l'influence du bruit. De plus, l'amplificateur de courant commercial (Keithley 428) possède différents gains jusque  $10^{11}$  V/A et permet donc de mesurer de faibles courants et par suite des impédances élevées. Par ailleurs, afin d'effectuer une FFT sur les différents signaux, l'acquisition de ceux-ci est faite sur un nombre fini de périodes. Un dispositif permettant d'étendre les mesures diélectriques en régime non linéaire est actuellement en cours de développement au laboratoire [78].

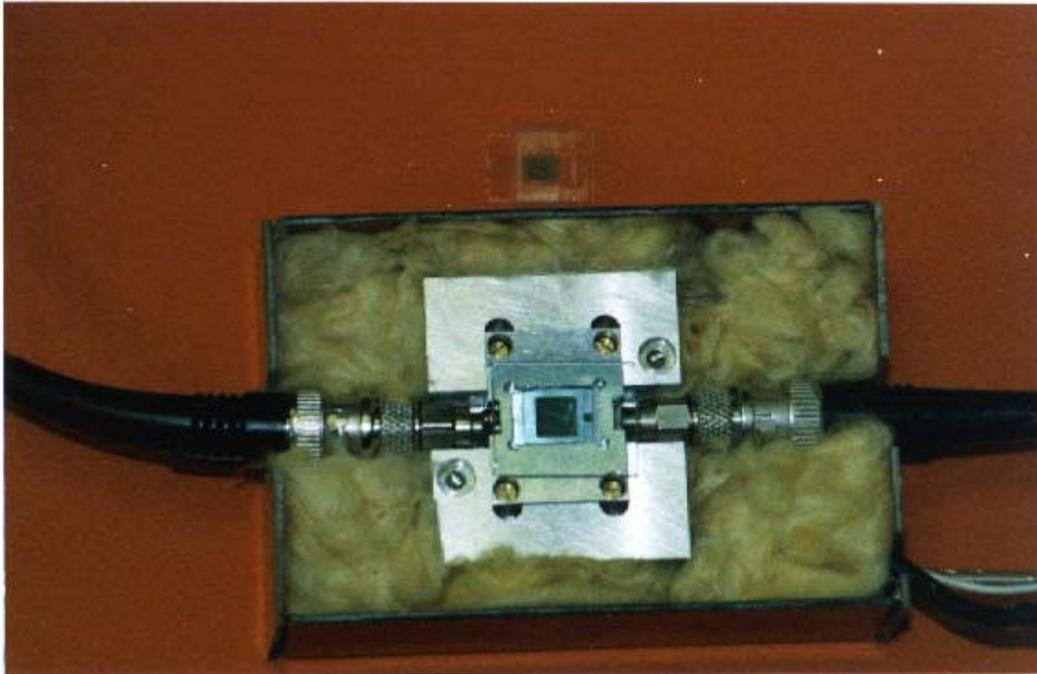
#### *v. Cellule de mesure*

##### Caractéristiques générales

La cellule utilisée pour l'étude diélectrique des matériaux a été conçue pour l'étude de cristaux liquides lors d'un travail précédent [67] (Figure II.13). Lors de ce travail, elle a également été utilisée pour l'étude des composites PDFLC. Elle est formée par un condensateur plan rempli du matériau à caractériser et possède les caractéristiques suivantes :

- la cellule n'utilise qu'un faible volume d'échantillon (quelques  $\text{mm}^3$ ) afin de permettre l'étude de substances originales en faible quantité,
- les électrodes sont transparentes pour permettre le contrôle de l'orientation des matériaux ainsi que l'observation de transitions de phases à l'aide d'un microscope polarisant,
- les électrodes sont démontables,
- l'épaisseur de la cellule est réglable, indépendante de la température et uniforme (électrodes parallèles),
- la cellule est opérationnelle pour des gammes de fréquence et de température qui s'étendent respectivement du continu à plus de 1MHz et de l'ambiante à  $130^\circ\text{C}$ .

Pour chauffer l'ensemble de la cellule, celle-ci est introduite dans une enceinte en aluminium dans laquelle sont fixées des résistances chauffantes et une sonde au platine (Pt100). Pour optimiser l'isolation thermique et réduire les gradients thermiques au sein de l'échantillon, des filtres anticaloriques sont déposés sur la cellule et l'ensemble est entouré par une couche de laine de verre.

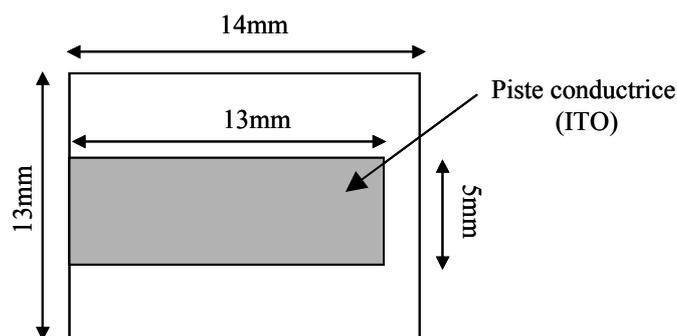


*Figure II.13 : Photographie de la cellule de mesures diélectriques.*

#### Préparation des électrodes

Les électrodes de la cellule de mesure sont constituées de lames de verre (13×14mm, origine BALZERS) dont une face est recouverte d'une couche conductrice et transparente d'Oxyde d'Indium et d'Etain (ITO). Les lames sont séparées par deux cales de mica d'épaisseur calibrée (origine METAFIX).

Cette configuration présente les inconvénients suivants : d'une part, l'orientation du matériau près des bords des lames n'est pas toujours de bonne qualité et affecte la précision des mesures ; d'autre part, les cales de mica interviennent dans les mesures. Pour s'affranchir de ces inconvénients, on réduit la taille des pistes conductrices en éliminant une partie de la couche conductrice (ITO) de chacune des lames. Pour ce faire, une partie de la couche d'ITO est protégée par une couche de résine (origine SHIPLEY, série 1427), dont le dépôt a été suivi d'un recuit à 90°C pendant 30 minutes. Ensuite, les lames sont placées pendant quelques secondes dans une préparation d'eau régale (1/3 d'acide chlorhydrique et de 2/3 d'acide nitrique) à 90°C. Ainsi, la partie d'ITO non protégée est détruite par l'eau régale. Ce traitement permet d'obtenir alors des pistes conductrices de dimensions 5×13mm (Figure II.14).



**Figure II.14 :** Dimensions des lames de verre et des pistes conductrices.

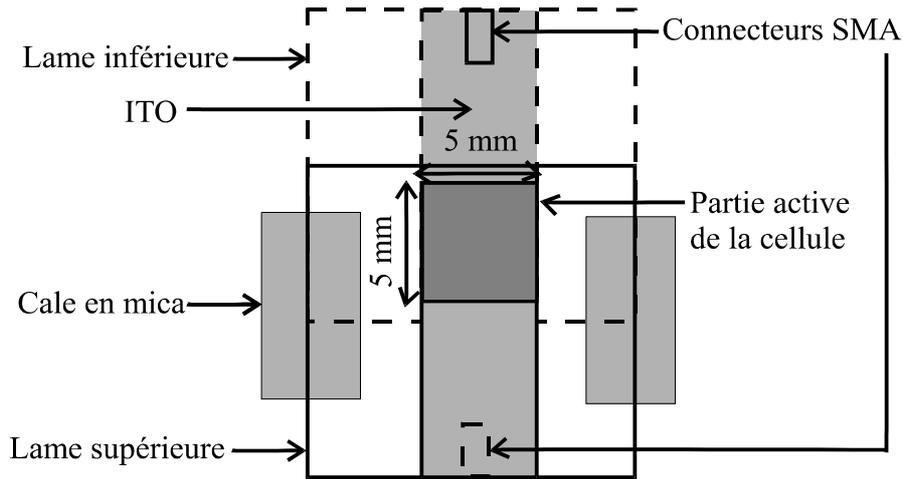
L'étude diélectrique des cristaux liquides ferroélectriques effectuée dans ce travail nécessite une orientation planaire des molécules. Celle-ci s'obtient par un traitement de surface des lames. Le surfactant utilisé est le PolyVinylAlcool (PVA). Ce dernier, sous forme d'une solution aqueuse, est déposé à la tournette (KarlSuss CT62, vitesse=3000 tr.min<sup>-1</sup>, accélération=4000 tr.min<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). Après un recuit de 30 minutes à 100°C, les lames sont frottées à l'aide d'un cylindre tournant recouvert d'un tissu de velours. Ce traitement n'est pas nécessaire pour l'étude des matériaux PDFLC puisque l'orientation du cristal liquide au sein des gouttelettes s'effectue par cisaillement mécanique lors de la photopolymérisation (§II.1.3).

#### Réalisation d'une cellule « cristal liquide »

Pour réaliser une cellule « cristal liquide », les lames de verre, nettoyées après gravure avec de l'acétone dans une cuve à ultrasons, sont disposées au sein de la cellule de mesures (Figure II.13) afin d'obtenir une partie active de dimensions 5×5mm (Figure II.15). La connexion de la cellule aux appareils de mesure est réalisée à l'aide de connecteurs de type SMA (origine Radiall), qui permettent la prise de contact sur la piste conductrice de chacune des deux lames, et de câbles coaxiaux. L'épaisseur de la cellule, fixée par l'épaisseur des cales et maintenue mécaniquement, est indépendante de la température. Ensuite, le cristal liquide est introduit par capillarité entre les deux lames de verre. L'orientation de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un microscope polarisant.

#### Réalisation d'une cellule « PDFLC »

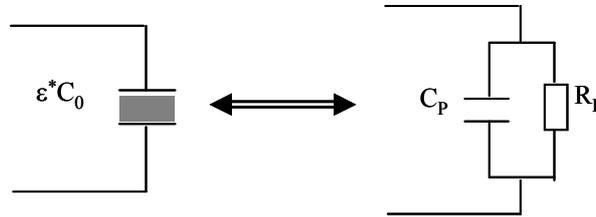
Pour élaborer les composites PDFLC, le mélange précurseur monomères - cristal liquide est introduit par capillarité entre les deux lames de verre disposées dans la même configuration que pour une cellule « cristal liquide » (Figure II.15). Dans le présent cas, le remplissage a lieu en plaçant les lames de verre dans un support mécanique adapté au processus d'élaboration des composites qui nécessite un cisaillement sous irradiations ultraviolettes. A l'issue de l'élaboration du PDFLC, l'échantillon obtenu est placé dans la cellule de mesure (Figure II.13). La connexion aux appareils de mesure se fait de la même façon que pour une cellule « cristal liquide ».



**Figure II.15 :** Dispositions des lames, des cales et des connecteurs de la cellule.

### II.2.3.c. Calcul de la permittivité complexe

La partie active de la cellule de mesure est équivalente à un condensateur  $C_0$  rempli du matériau de permittivité  $\epsilon^*$ . Son schéma équivalent est constitué d'une capacité  $C_p$  et d'une résistance  $R_p$  (conductance  $G_p$ ) en parallèle (Figure II.16) :



**Figure II.16 :** Schéma électrique équivalent de la cellule de mesure.

où  $C_0$  est la capacité à vide mesurée avant le remplissage de la cellule. Le schéma équivalent permet d'écrire la relation :

$$G_p + j2\pi C_p = j2\pi F \epsilon^* C_0 \quad (\text{II.18})$$

et ainsi de déduire les expressions des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$  en fonction de  $C_p$  et de  $G_p$  ( $G_p = 1/R_p$ ) :

$$\epsilon'(F) = \frac{C_p}{C_0} ; \epsilon''(F) = \frac{G_p}{2\pi F C_0} \quad (\text{II.19})$$

Dans la gamme de fréquence 20Hz-1MHz, la capacité  $C_p$  et la conductance  $G_p$  sont directement mesurées à l'aide de l'analyseur d'impédances HP4284A.

---

Dans la gamme de fréquence 1mHz-50Hz (pont de mesures TBF), la détermination de l'amplitude et de la phase de l'admittance complexe  $Y = G_p + jC_p\omega$  conduit à la détermination de  $C_p$  et de  $G_p$  à l'aide des relations suivantes :

$$C_p = \frac{A \sin \varphi}{2\pi F R_0} ; G_p = \frac{A \cos \varphi}{R_0} \quad (\text{II.20})$$

Les valeurs de  $\varepsilon'$  et de  $\varepsilon''$  sont déterminées ensuite à l'aide des relations (II.19).

### II.3. CONCLUSION

En s'appuyant sur les objectifs du travail, les constituants des films PDFLC ont été déterminés. Deux cristaux liquides ferroélectriques ont été choisis, l'un présentant un pas d'hélice élevé et l'autre un faible pas hélicoïdal. Une étude des propriétés diélectriques de différents polymères a permis de retenir, pour la matrice, un mélange équimassique de deux monomères monofonctionnels (EGPEA et HA). Un dispositif de cisaillement pour l'élaboration des composites a également été mis au point lors de ce travail.

Par ailleurs, les dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail ont été décrits. Le banc de caractérisation électro-optique et le pont de mesures diélectriques très basses fréquences (1mHz-50Hz) ont été mis en place. Ils viennent compléter un banc de mesures de polarisation et un banc diélectrique couvrant la gamme de fréquences 20Hz-1MHz. Ces techniques sont complémentaires et vont être appliquées dans la suite de ce mémoire à l'étude des composites PDFLC et des cristaux liquides les constituant. Le chapitre suivant concerne l'étude du cristal liquide au pas hélicoïdal élevé et de son composite.



# **III. Etude du cristal liquide à pas hélicoïdal élevé et de son composite**



---

Ce chapitre concerne l'étude des propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques :

- du cristal liquide au pas d'hélice élevé (Felix-017/000),
- du composite réalisé à partir de ce cristal liquide.

L'épaisseur du cristal liquide dans la cellule de mesure est égale à  $8\mu\text{m}$  pour les études électro-optiques et à  $25\mu\text{m}$  pour les études de polarisation et diélectriques. Pour les études électro-optiques, l'épaisseur ( $8\mu\text{m}$ ) est suffisamment faible par rapport au pas d'hélice pour que les échantillons forment des systèmes SSFLC (§I.1.2.a). Pour le composite, dont les échantillons sous forme de films ont une épaisseur égale à  $13\mu\text{m}$ , on peut s'attendre à un effet important du confinement étant donné le pas d'hélice important du cristal liquide par rapport à la taille des gouttelettes.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante et complétées par une étude en fonction de la température. Les bancs de caractérisation et les techniques de mesure des caractéristiques électro-optiques et diélectriques ont été présentés dans le chapitre II (§II.2). Les résultats obtenus pour le cristal liquide et le composite sont comparés et discutés.

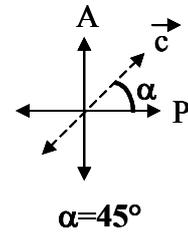
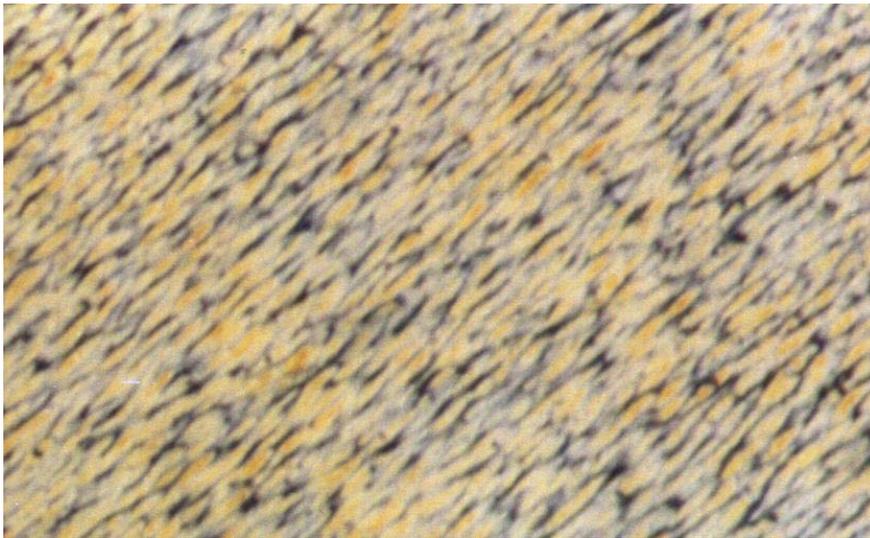
## **III.1. PROPRIETES STRUCTURALES**

### **III.1.1. Observations microscopiques**

Les textures microscopiques du composite ont été obtenues entre polariseur et analyseur croisés (directions perpendiculaires) sans application d'un champ électrique. Elles sont données sur la Figure III.1 pour deux orientations différentes de l'échantillon par rapport au polariseur : l'angle entre la direction du cisaillement appliqué durant la photopolymérisation et le polariseur est égal à  $45^\circ$  pour la Figure III.1.a et à  $0^\circ$  (ou  $90^\circ$ ) pour la Figure III.1.b.

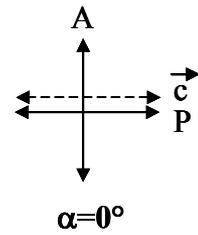
La Figure III.1.a met en évidence la structure hétérogène de l'échantillon formée d'une dispersion de gouttelettes dans la matrice polymère. Les gouttelettes sont allongées et riches en cristal liquide. Les parties sombres représentent la matrice polymère (aspect isotrope). L'allongement des gouttelettes s'est effectué lors de la photopolymérisation dans la direction du cisaillement mécanique. La taille moyenne des gouttelettes, mesurée à l'aide du microscope polarisant, est de l'ordre de  $2$  à  $3\mu\text{m}$  suivant le petit axe et de  $8$  à  $10\mu\text{m}$  suivant le grand axe. La Figure III.1.b montre l'état opaque pour lequel la texture devient sombre.

Les textures montrent que l'intensité de lumière transmise par le composite est maximale lorsque l'angle entre la direction de cisaillement et le polariseur est proche de  $45^\circ$  (Figure III.1.a) ; elle est minimale lorsque cet angle est égal à  $0$  ou  $90^\circ$  (Figure III.1.b). Le film PDFLC se comporte donc comme une structure uniaxiale avec l'axe optique orienté parallèlement à la direction de cisaillement.



(a) — 5 $\mu$ m

Composite



(b) — 5 $\mu$ m

**Figure III.1** : Photomicrographies du composite observé entre polariseur (P) et analyseur (A) croisés (grossissement  $\times 320$ ). L'angle  $\alpha$  entre la direction de cisaillement ( $\vec{c}$ ) et le polariseur est égal à  $45^\circ$  (a) et à  $0^\circ$  (b).

---

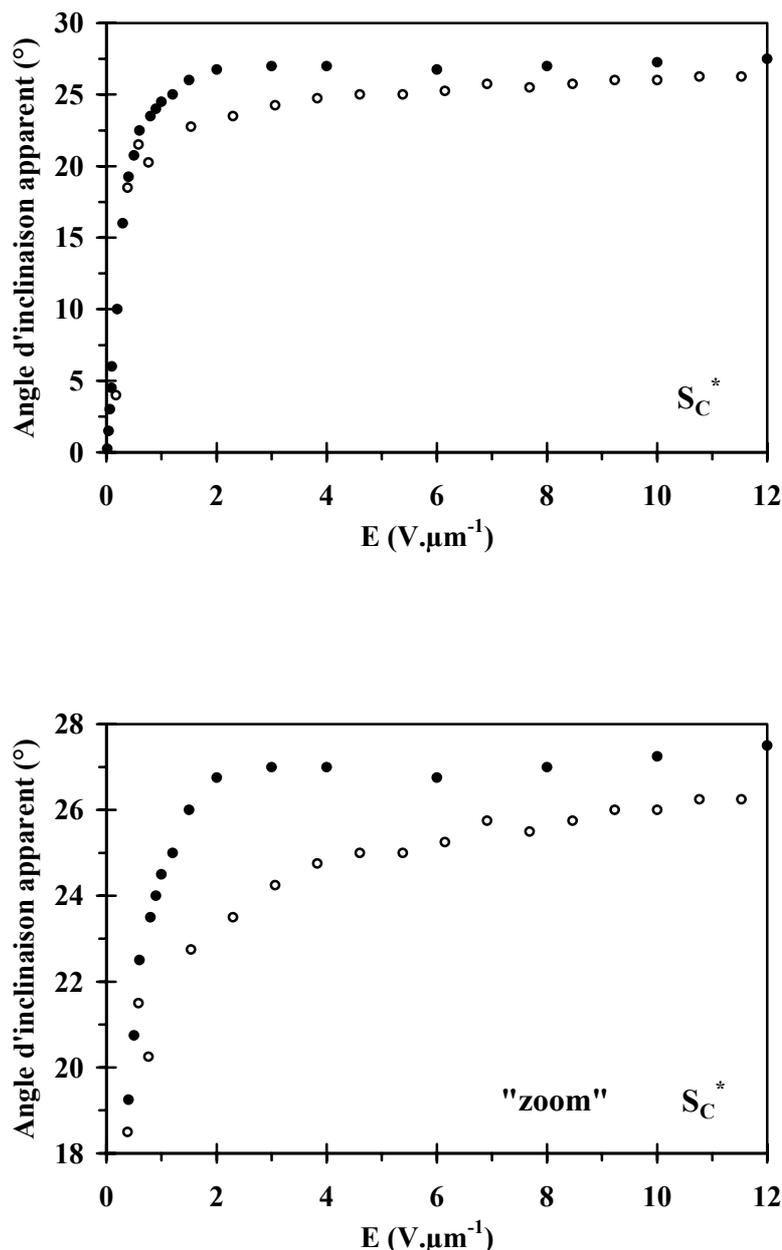
### III.1.2. Angle d'inclinaison

Sous champ électrique, un effet électro-optique est observé pour le composite. Ceci nous permet de mesurer l'angle d'inclinaison suivant la méthode décrite dans le Chapitre II (§II.2.2.c). L'évolution à température ambiante de l'angle d'inclinaison apparent du cristal liquide et du composite en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué est présentée sur la Figure III.2. Cet angle augmente avec l'amplitude du champ pour atteindre une valeur maximale proche de  $27^\circ$  pour le cristal liquide et de  $26^\circ$  pour le composite. L'angle d'inclinaison apparent du cristal liquide dans le composite est donc proche de celui du cristal liquide pur. Celui-ci possédant une orientation planaire dans la cellule de mesure (§II.2.3.b), ces résultats montrent que le cisaillement conduit à une orientation planaire du cristal liquide dans les gouttelettes du composite.

Le champ de saturation du composite (entre  $3,5$  et  $4\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) est supérieur à celui du cristal liquide (entre  $1,5$  et  $2\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) ; il est relativement faible en comparaison aux valeurs mentionnées dans la littérature (proches de  $10\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  et pouvant dépasser  $20\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour certains composites) [79]. Les champs de saturation élevés sont usuellement expliqués par la formation, durant la photopolymérisation, de réseaux de chaînes de polymère au sein des gouttelettes. En effet, ces réseaux ont tendance à « figer » la structure du cristal liquide à l'intérieur des gouttelettes et la déviation du directeur moléculaire par rapport à sa position initiale requiert alors un champ électrique important. On peut considérer que cet effet est faible dans nos matériaux étant donnés les monomères utilisés qui ne conduisent pas à une structure tridimensionnelle mais à des molécules globalement linéaires. Le champ de saturation plus élevé dans le composite peut s'expliquer plutôt par l'effet du confinement du cristal liquide dans les gouttelettes comme le prévoit la relation du champ local précisée précédemment (éq. I.54).

Par ailleurs, la Figure III.2 met en évidence l'absence d'un champ seuil. La réorientation de l'axe optique des matériaux est observée pour des champs faibles. Ce comportement a déjà été décrit dans des cristaux liquides ferroélectriques [80] ainsi que dans des matériaux composites PDFLC [79, 81]. Ce comportement peut être expliqué par :

- un changement de structure des couches smectiques lors de l'application du champ électrique, comportement mis en évidence par diffraction aux rayons X. Plus précisément, ce changement de structure correspond à une évolution progressive de la géométrie « en chevron » vers la géométrie dite « bookshelf ». Cette dernière prend d'abord place au centre de l'échantillon puis évolue vers les surfaces lorsque le champ électrique augmente [80].
- de faibles forces d'ancrage de surface des molécules de cristal liquide pour des champs électriques faibles.

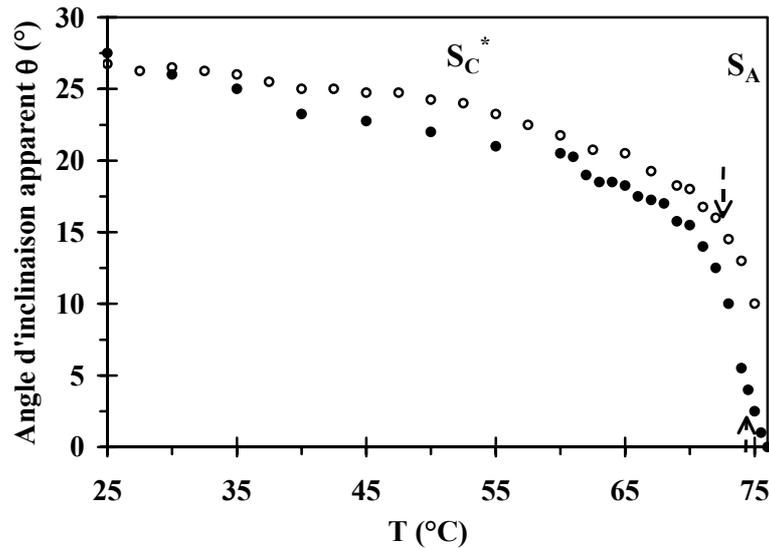


**Figure III.2 :** Evolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué, à température ambiante, de l'angle d'inclinaison apparent du cristal liquide (●) et du composite (○).

L'évolution de l'angle d'inclinaison des deux matériaux a été également mesurée en fonction de la température (Figure III.3). L'amplitude du champ électrique appliqué est égale à  $10\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . Cette amplitude est supérieure au champ de saturation déterminé à température ambiante. Sur une large gamme de température ( $25^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ ), l'angle d'inclinaison du composite reste très proche de celui du cristal liquide. Pour des températures supérieures, l'écart entre les deux courbes augmente. Nous observons également, pour les deux matériaux, un angle d'inclinaison non nul dans la phase  $S_A$ . En effet, d'après les mesures diélectriques, la température de transition  $S_C^* - S_A$  est égale à  $74,5^\circ\text{C}$  pour le cristal liquide et à  $72,5^\circ\text{C}$  pour le composite (§III.3). La Figure III.3 met donc en évidence l'existence pour les deux matériaux d'un effet électroclinique au voisinage de la transition  $S_C^* - S_A$ . On peut rappeler que cet effet

correspond à l'inclinaison des molécules dans un plan perpendiculaire à la direction du champ électrique appliqué (§I.1.2.c). L'existence d'un effet électroclinique dans le composite montre également l'orientation planaire du cristal liquide au sein des gouttelettes.

On peut remarquer que l'effet électroclinique dans le composite à la transition  $S_C^*-S_A$  ( $1,5^\circ/(V.\mu m^{-1})$ ) est nettement supérieur à celui du cristal liquide ( $0,3^\circ/(V.\mu m^{-1})$ ). Des mesures complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce comportement.

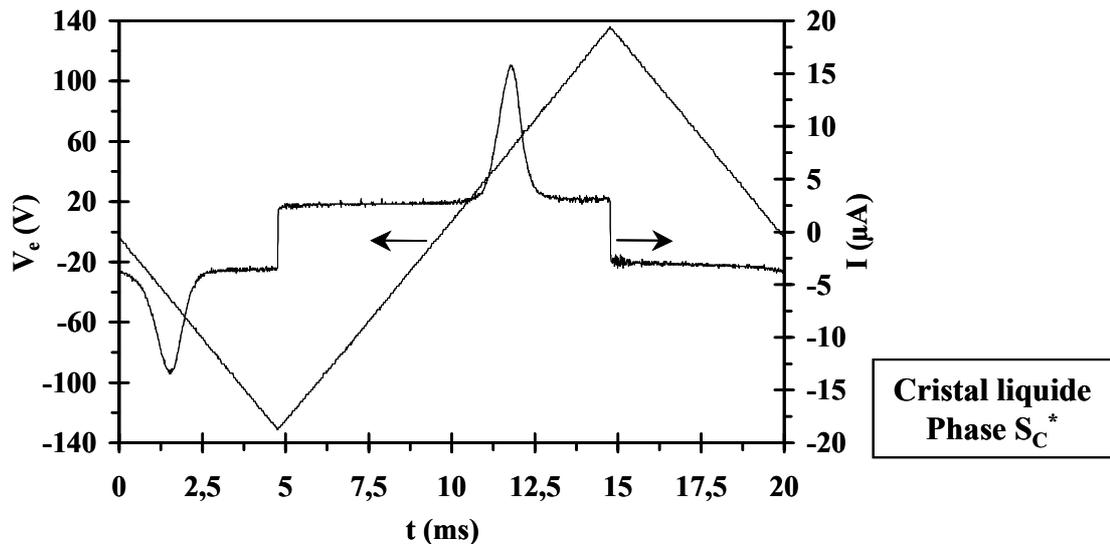


**Figure III.3 :** Evolution en fonction de la température de l'angle d'inclinaison apparent  $\theta$  du cristal liquide (●) et du composite (○). L'amplitude du champ électrique appliqué est égale à  $10V.\mu m^{-1}$ . Les flèches en pointillés indiquent la transition de phases  $S_C^*-S_A$ .

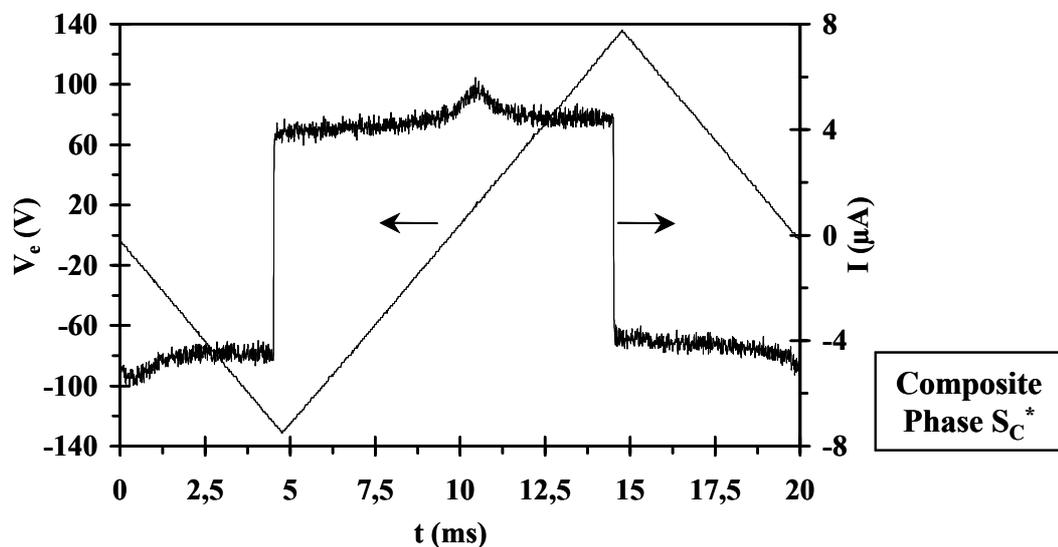
### III.1.3. Polarisation spontanée

La tension électrique appliquée aux échantillons pour mesurer leur polarisation est de forme triangulaire, de fréquence et d'amplitude respectivement égales à 50Hz et à 140V. Cette dernière valeur représente un champ électrique maximal égal à  $6V.\mu m^{-1}$  pour le cristal liquide et à  $10V.\mu m^{-1}$  pour le composite.

L'évolution temporelle du courant mesuré pour les deux matériaux est présentée sur la Figure III.4. Elle fait apparaître, pour le composite (courbes (b)), un pic de courant de polarisation plus faible que celui observé pour le cristal liquide (courbes (a)). La contribution du courant capacitif ( $i_C$ ) introduit dans le chapitre II (§II.2.1) est observée dans les deux cas. La contribution du courant résistif ( $i_R$ ) est faible.



(a)

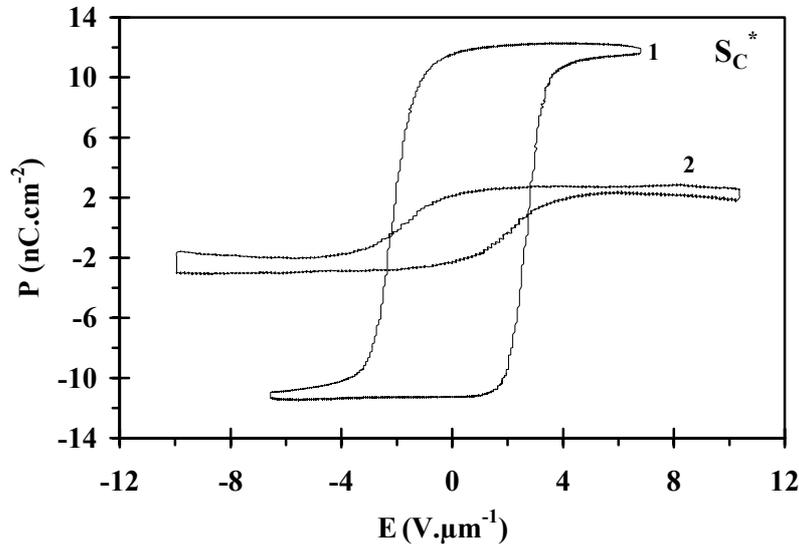


(b)

**Figure III.4 :** Evolution temporelle, à température ambiante, de la tension électrique  $V_e$  (ordonnée de gauche) appliquée au cristal liquide (a) et au composite (b) et du courant  $I$  (ordonnée de droite) qui traverse ces matériaux.

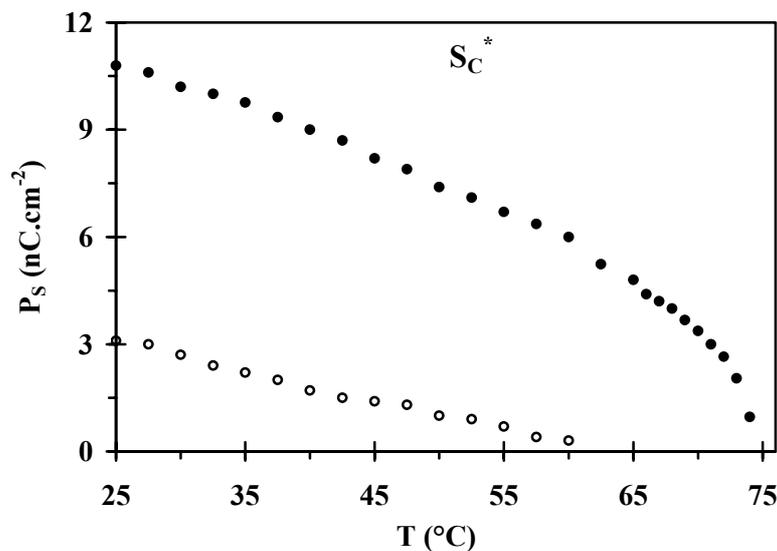
Après soustraction des courants  $i_R$  et  $i_C$  aux courants mesurés, l'intégration des pics de courant pour les deux matériaux conduit aux cycles de polarisation présentés sur la Figure III.5. La contribution du courant  $i_C$  étant importante, la précision des résultats obtenus pour ces cycles est limitée. Nous avons préféré déterminer les polarisations maximales à partir de la surface des pics de courant de polarisation. Ces polarisations sont égales à  $10,8\text{nC}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le cristal liquide et à  $3,2\text{nC}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le composite. Dans le cas du composite, on peut considérer que la polarisation est une polarisation apparente. En effet, la polarisation du cristal liquide dans les gouttelettes est probablement proche de celle du cristal liquide pur. Si l'on compare les valeurs de polarisation, celle du composite représente 30% de celle du cristal liquide. Cette valeur est inférieure à la proportion massique de cristal liquide au sein du composite égale à 40%. Ceci peut s'expliquer par une séparation de phases incomplète durant

la photopolymérisation qui entraînerait la présence d'une partie du cristal liquide dans la matrice polymère [82]. La proportion volumique de gouttelettes de cristal liquide dans le composite serait alors égale à  $\eta \approx 0,30$ .



**Figure III.5 :** Cycles de polarisation corrigés à température ambiante pour le cristal liquide (1) et le composite (2).

La Figure III.6 montre les évolutions en fonction de la température de la polarisation spontanée du cristal liquide et du composite. Pour les deux matériaux, la polarisation spontanée diminue lorsque la température augmente. La polarisation spontanée du composite décroît linéairement jusque  $T \approx 60^\circ\text{C}$ , température à laquelle le pic de courant devient très faible et où il devient très difficile d'en déduire la polarisation de ce matériau.



**Figure III.6 :** Evolution en fonction de la température de la polarisation spontanée du cristal liquide (●) et du composite (○).

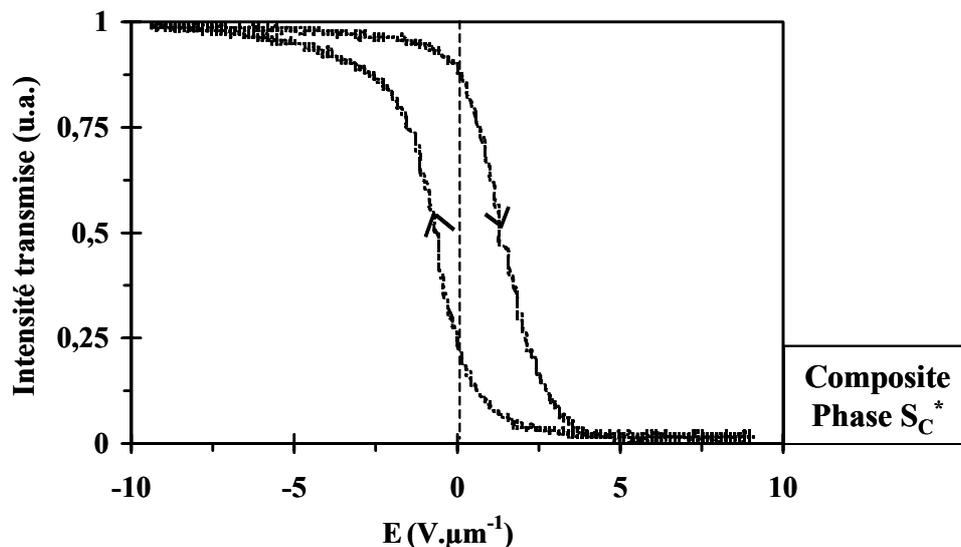
## III.2. PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES

### III.2.1. Réponse électro-optique du composite

Dans cette étude, l'orientation de l'échantillon par rapport au polariseur est telle que, lors de l'application d'un champ électrique positif, la lumière transmise est minimale.

La Figure III.7 montre l'évolution de l'intensité transmise par le film composite lors de l'application d'une tension sinusoïdale d'amplitude 120V ( $E \approx 9V.\mu m^{-1}$ ) et de fréquence 1Hz. Cette réponse met en évidence un état opaque (intensité transmise quasiment nulle) et un état transparent (intensité transmise maximale). Les intensités transmises par le composite dans ces deux états extrêmes sont égales à 3% et 55% de l'intensité transmise en l'absence de matériau (polariseur et analyseur parallèles). Le contraste entre ces deux états est alors égal à 18. Cette valeur est proche de celle obtenue pour le cristal liquide et proche de 20. La saturation de l'intensité lumineuse transmise est atteinte pour un champ électrique voisin ( $\approx 4V.\mu m^{-1}$ ) de celui correspondant à la saturation de l'angle d'inclinaison (Figure III.2).

La réponse met également en évidence un phénomène d'hystérésis, qui montre l'existence un effet mémoire (bistabilité). Cette bistabilité est décrite dans le paragraphe suivant.

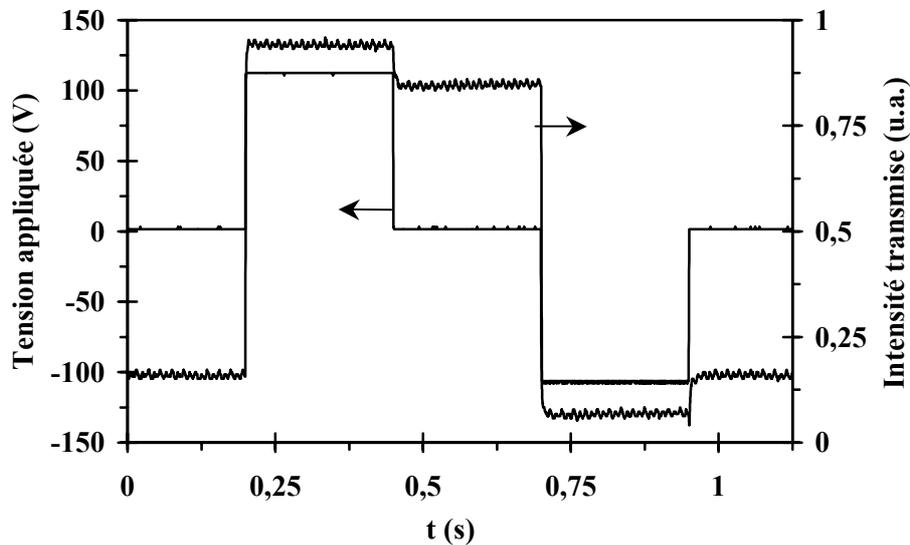


*Figure III.7 : Evolution, à température ambiante, de l'intensité transmise par le composite lors de l'application d'une tension sinusoïdale d'amplitude 100V et de fréquence 1Hz.*

### III.2.2. Bistabilité

La Figure III.8 montre l'évolution en fonction du temps de l'intensité lumineuse transmise par le composite et met également en évidence le caractère bistable de ce matériau : après l'application et la suppression d'une tension suffisamment élevée, le système évolue

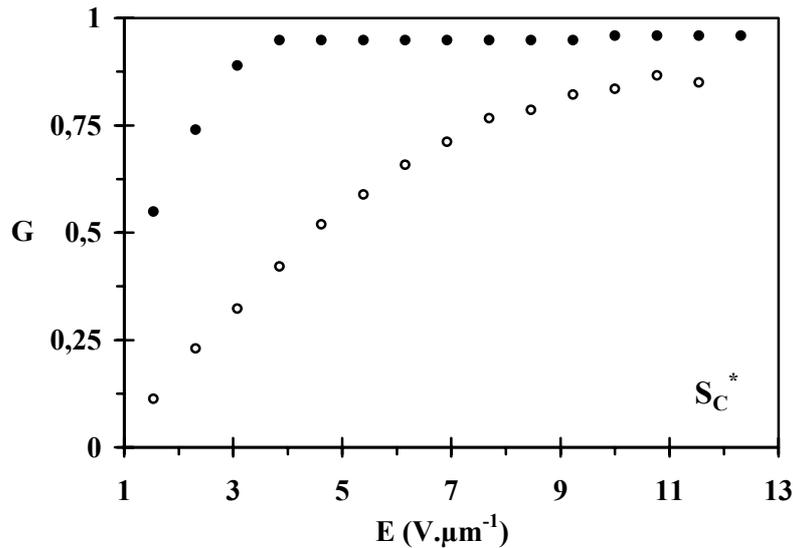
d'un état optique saturé vers un état intermédiaire stable. Deux états intermédiaires sont obtenus suivant la polarité de la tension appliquée.



**Figure III.8 :** Evolution temporelle, à température ambiante, de l'intensité transmise (ordonnée de droite) par le composite lors de l'application d'impulsions positives et négatives successives (ordonnée de gauche).

Afin d'évaluer quantitativement ce caractère bistable, les facteurs de bistabilité  $G$  (§II.2.2.c) du composite et du cristal liquide ont été mesurés. Leurs évolutions en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué sont comparées sur la Figure III.9. Le facteur de bistabilité des matériaux augmente avec l'amplitude du champ électrique appliqué, pour atteindre une valeur égale à 0,95 pour le cristal liquide et à 0,8 pour le composite. La valeur obtenue pour le composite est supérieure à celles ( $< 0,7$ ) rapportées dans d'autres travaux [14, 71]. Cette bistabilité importante rend les matériaux étudiés particulièrement intéressants.

Les valeurs importantes obtenues montrent que, après l'application d'un champ électrique élevé, l'ancrage de surface des molécules de cristal liquide est important. Ainsi, après suppression du champ électrique, les mouvements des molécules sont fortement limités lors du processus de relaxation. La valeur maximale du facteur de bistabilité est atteinte pour le cristal liquide pour un champ électrique égal à  $3,5\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour le cristal liquide et à  $10\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour le composite.



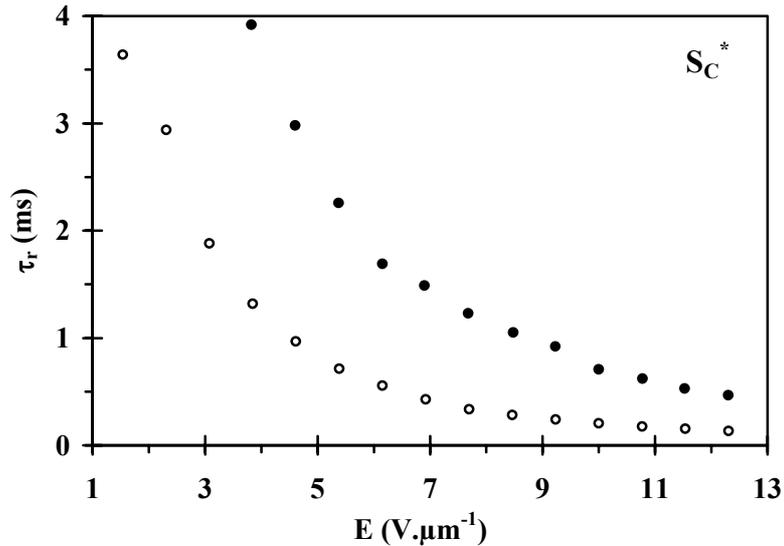
**Figure III.9 :** Evolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué, à température ambiante, du facteur de bistabilité  $G$  du cristal liquide (●) et du composite (○).

### III.2.3. Temps de réponse, champs locaux et viscosités rotationnelles

#### III.2.3.a. Temps de réponse

Les évolutions, en fonction du champ électrique, du temps de réponse (II.2.2.c) des deux matériaux sont données sur la Figure III.10. Ces évolutions sont similaires : lorsque l'amplitude du champ électrique appliqué augmente, le temps de réponse diminue rapidement pour des faibles champs ; une décroissance beaucoup moins importante est ensuite observée pour des champs plus élevés.

Par ailleurs, le composite présente un temps de réponse plus faible que celui du cristal liquide. En effet, pour le composite,  $\tau_r$  est proche de 4ms pour un champ d'amplitude égale à  $2\text{V}/\mu\text{m}$  et de  $140\mu\text{s}$  à  $10\text{V}/\mu\text{m}$  alors que, pour le cristal liquide, il est environ égal à 10ms et à  $400\mu\text{s}$  pour les mêmes valeurs de champ électrique.



**Figure III.10 :** Evolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué, à température ambiante, du temps de réponse  $\tau_r$  du cristal liquide (●) et du composite (○). Le signal appliqué est de forme rectangulaire et de fréquence 1Hz.

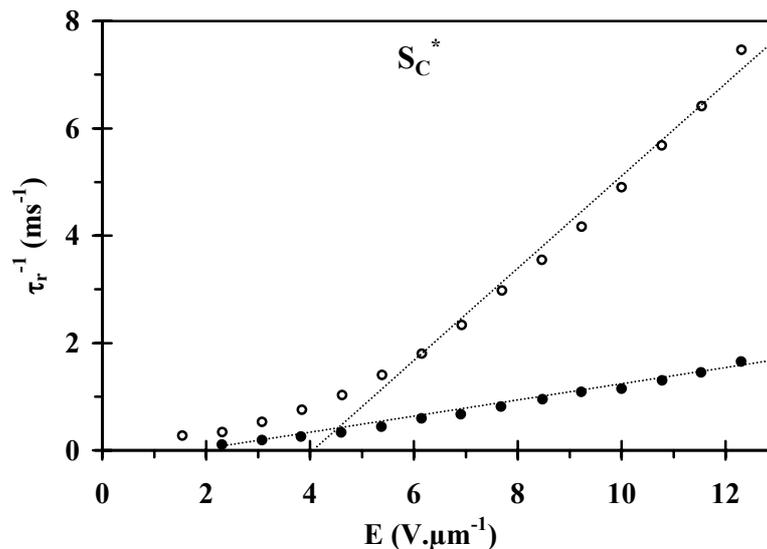
### III.2.3.b. Influence du champ local

Les courbes  $\tau_r^{-1}(E)$  correspondant à chacun des deux films ont été tracées (Figure III.11) afin de vérifier l'existence, pour ces matériaux, de la relation de proportionnalité entre l'inverse du temps de réponse et l'amplitude du champ électrique appliqué prévue par la relation (I.5) :

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{P_S E}{1,8\gamma_G} \quad (\text{III.1})$$

où  $\gamma_G$  est la viscosité rotationnelle. Pour le cristal liquide, la courbe obtenue est linéaire. Pour le composite, elle l'est également pour des champs électriques supérieurs à  $6\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$  ; pour les champs électriques plus faibles, la courbe expérimentale s'éloigne de cette dépendance linéaire. Le comportement dynamique du cristal liquide à l'intérieur des gouttelettes peut être divisé en deux régimes :

- l'un correspondant aux champs faibles (inférieurs au champ de saturation) où la commutation est incomplète. Ce régime serait contrôlé essentiellement par les forces élastiques.
- l'autre existant aux champs élevés où l'effet du couplage ferroélectrique est prépondérant.



**Figure III.11** : Evolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué, à température ambiante, de l'inverse du temps de réponse  $\tau_r^{-1}$  du cristal liquide (●) et du composite (○).

Pour les deux matériaux, contrairement aux prévisions de la relation (III.1), les extrapolations linéaires des courbes  $\tau_r^{-1}(E)$  ne passent pas par l'origine. En effet, l'inverse du temps de réponse s'annule pour des champs électriques égaux à  $2V.\mu m^{-1}$  pour le cristal liquide et à  $4V.\mu m^{-1}$  pour le composite. Ceci peut s'expliquer en tenant compte non plus du champ électrique appliqué  $E$  mais du champ électrique local  $E_{loc}$ . Dans ce cas, l'expression (III.1) devient :

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{P_S E_{loc}}{1,8\gamma_G} \quad (III.2)$$

L'expression du champ local doit prendre en compte l'influence du champ de dépolarisation et du champ ionique. Pour le système SSFLC, nous considérons le modèle décrit au Chapitre I (§I.1.2.a, éq. I.8) :

$$E_{loc} = \frac{E}{1 + \frac{2d_{al}}{2d_{al} + d_{lc}} \left( \frac{\epsilon_{lc}}{\epsilon_{al}} - 1 \right)} - \frac{P_S + \sigma_{ion}}{\epsilon_0 \epsilon_{lc}}$$

où  $d_{al}$ ,  $\epsilon_{al}$  et  $d_{lc}$ ,  $\epsilon_{lc}$  sont les épaisseurs et les constantes diélectriques respectivement des couches d'alignement et du cristal liquide.  $P_S$  et  $\sigma_{ion}$  sont les densités de charges de surface liées à l'accumulation des charges de polarisation et des charges ioniques aux interfaces cristal liquide-couches d'alignement. Ceci conduit à l'expression de l'inverse du temps de réponse suivante :

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{P_S}{1,8\gamma_G} \left( \frac{E}{1 + \frac{2d_{al}}{2d_{al} + d_{lc}} \left( \frac{\epsilon_{lc}}{\epsilon_{al}} - 1 \right)} - \frac{P_S + \sigma_{ion}}{\epsilon_0 \epsilon_{lc}} \right) \quad (III.3)$$

Pour le composite, le champ électrique local est le champ à l'intérieur des gouttelettes. Son expression est celle décrite au Chapitre I (§I.3.3, éq. I.54) :

$$E' = \frac{E}{1 + A_a \left( \frac{\varepsilon_{lc}}{\varepsilon} - 1 \right)}$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du composite et  $A_a$  un facteur géométrique qui dépend de la forme et de la taille des gouttelettes. En tenant en compte de la contribution de l'accumulation des charges ioniques et des charges de polarisation aux interfaces cristal liquide – polymère, le champ électrique local est alors donné par la relation :

$$E_{loc} = \frac{E}{1 + A_a \left( \frac{\varepsilon_{lc}}{\varepsilon} - 1 \right)} - \frac{P'_S + \sigma'_{ion}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{lc}} \quad (\text{III.4})$$

ce qui conduit à l'expression de l'inverse du temps de réponse suivante :

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{P'_S}{1,8\gamma'_G} \left( \frac{E}{1 + A_a \left( \frac{\varepsilon_{lc}}{\varepsilon} - 1 \right)} - \frac{P'_S + \sigma'_{ion}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{lc}} \right) \quad (\text{III.5})$$

où  $\gamma'_G$  est la viscosité rotationnelle du cristal liquide au sein des gouttelettes.

### III.2.3.c. Calcul du champ local pour le cristal liquide pur et le composite

Pour le cristal liquide, les données extraites de l'extrapolation linéaire de la courbe  $\tau_r^{-1}(E)$  (Figure III.11) et la connaissance des différents paramètres intervenant dans les équations permettent de déterminer la densité de charges ioniques ainsi que le rapport  $d_{lc}/d_{al}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{P'_S + \sigma_{ion}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{lc}} \left( 1 + \frac{1}{1 + \frac{d_{lc}}{2d_{al}}} \left( \frac{\varepsilon_{lc}}{\varepsilon_{al}} - 1 \right) \right) \approx 2V.\mu m^{-1} \quad (\text{éq. III.3 pour } 1/\tau_r=0) \\ \frac{P'_S + \sigma_{ion}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{lc}} \frac{P'_S}{1,8\gamma_G} \approx 0,5ms^{-1} \quad (\text{éq. III.3 pour } E=0) \end{array} \right. \quad (\text{III.6})$$

avec  $\varepsilon_{al} \approx 2,5$  [83],  $P'_S = 9,5nC.cm^{-2}$  (Figure III.6),  $\gamma_G = 47mPa.s$  (caractéristique donnée par le fabricant),  $\varepsilon_{lc} \approx 130$  (Figure III.15.a). Les résultats obtenus sont  $\sigma_{ion} = 41,7nC.cm^{-2}$  et  $d_{lc}/d_{al} = 27$ . L'épaisseur de la couche d'alignement est donc estimée à :  $d_{al} \approx 0,9\mu m$ . Après remplacement des différents paramètres de la relation (I.8) par leurs valeurs respectives, le champ local s'écrit de la manière suivante :

$$E_{loc} = \frac{E}{4,5} - 0,44 \quad (\text{en } V.\mu m^{-1}) \quad (\text{III.7})$$

Les paramètres intervenant dans l'expression du champ local du composite sont déterminés de la manière suivante :

- le facteur  $A_a$  est calculé à l'aide de la relation (I.44) :

$$A_a = \frac{1}{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2} - \frac{\frac{a}{b}}{\left(1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2\right)^{3/2}} \arccos\left(\frac{a}{b}\right)$$

où  $a$  et  $b$  sont les mi-longueurs respectivement du petit axe et du grand axe des gouttelettes. Les valeurs de  $a$  et  $b$  ont été mesurées au microscope polarisant et évaluées à  $a$  compris entre 1 et 1,5 $\mu\text{m}$  et  $b$  compris entre 4 et 5 $\mu\text{m}$ . Le résultat obtenu est :  $A_a \approx 0,68$ .

- la permittivité du composite est obtenue à partir de la Figure III.15.b :  $\varepsilon \approx 8$ .
- les valeurs de  $\sigma'_{\text{ion}}$  et  $P'_S$  sont déterminées en considérant que :
  - les charges ioniques sont en très faible quantité dans les monomères et que les charges contenues initialement dans le cristal liquide se répartissent de manière homogène dans le film PDFLC après la séparation de phases. La relation suivante est alors obtenue :  $\frac{\sigma'_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{ion}}} = \eta$ , où la concentration volumique  $\eta$  de cristal liquide dans le composite est proche de 0,3 (§III.1.3). La valeur de la densité surfacique de charges ioniques est donc  $\sigma'_{\text{ion}} = 12,5 \text{nC.cm}^{-2}$ .
  - la polarisation du cristal liquide à l'intérieur des gouttelettes est la même que celle dans la géométrie SSFLC :  $P'_S = P_S = 9,5 \text{nC.cm}^{-2}$ .

Le champ local s'écrit alors de la manière suivante :

$$E_{\text{loc}} = \frac{E}{11,4} - 0,22 \quad (\text{en } \text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}) \quad (\text{III.8})$$

Lorsque le champ  $E$  est élevé, les champs locaux dans le cristal liquide et dans les gouttelettes du composite peuvent être comparés :  $\frac{(E_{\text{loc}})_{\text{FLC}}}{(E_{\text{loc}})_{\text{PDFLC}}} \approx 2,5$ . Ce résultat est en accord avec les mesures de l'angle d'inclinaison en fonction du champ électrique (Figure III.2). En effet, un rapport similaire est obtenu pour les champs de saturation déduits de ces courbes.

---

### III.2.3.d. Calcul de la viscosité rotationnelle du cristal liquide au sein des gouttelettes

La viscosité rotationnelle  $\gamma'_G$  du cristal liquide au sein des gouttelettes est évaluée en utilisant l'équation suivante, obtenue par extrapolation linéaire de la courbe  $\tau_r^{-1}(E)$  pour le composite :

$$\frac{P'_S + \sigma'_{ion}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{lc}} \frac{P'_S}{1,8\gamma'_G} \approx 3\text{ms}^{-1} \quad (\text{éq. III.5 pour } E=0) \quad (\text{III.9})$$

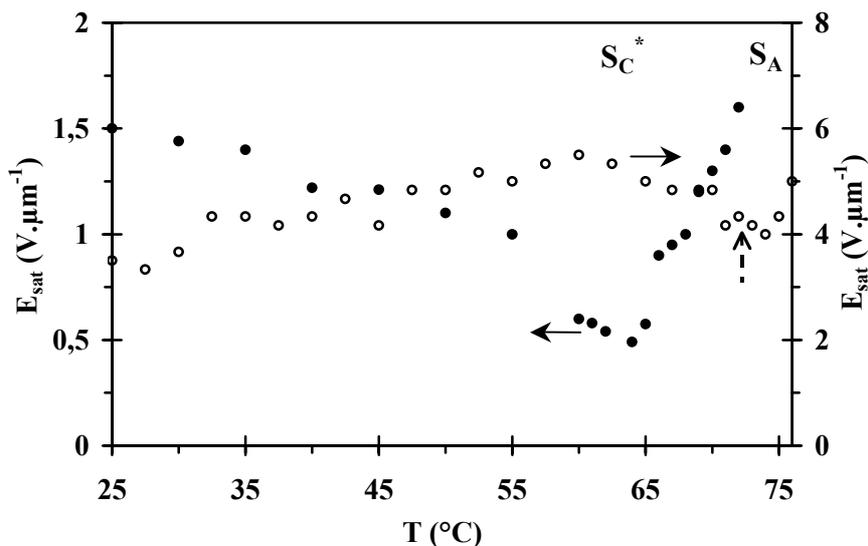
On obtient le résultat suivant :  $\gamma'_G \approx 3,4\text{mPa.s}$ . La viscosité rotationnelle du cristal liquide dans le composite est donc inférieure d'un ordre de grandeur à celle du cristal liquide pur. Ce résultat important peut être dû au fait qu'une partie du monomère est dissoute dans les gouttelettes de cristal liquide lors de l'élaboration des films et que ces résidus contribuent à la diminution de la viscosité.

### III.2.4. Etude en température

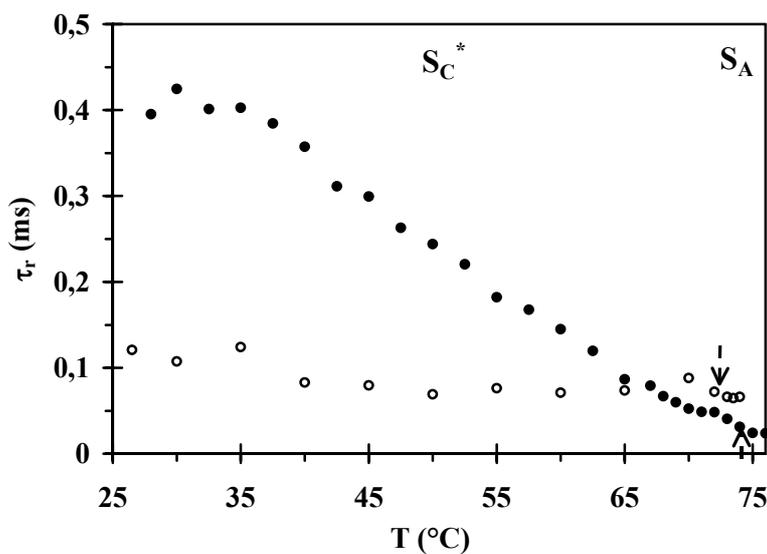
L'évolution, en fonction de la température, de la tension de saturation  $E_{\text{sat}}$  des matériaux étudiés est présentée sur la Figure III.12 :

- pour le cristal liquide, lorsque la température augmente,  $E_{\text{sat}}$  diminue régulièrement de la température ambiante, où elle est égale à  $1,5\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ , jusque  $T \approx 65^\circ\text{C}$  où elle présente un minimum ( $E_{\text{sat}} = 0,5\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ ). Ensuite, à l'approche de la transition  $S_A-S_C^*$  ( $T_C = 74,5^\circ\text{C}$ ),  $E_{\text{sat}}$  croît rapidement. Ce comportement, avec notamment la présence d'un minimum à une température inférieure de  $10^\circ\text{C}$  environ à la température de transition  $S_A-S_C^*$ , a déjà été observé dans d'autres travaux [84, 85]. Les auteurs corrélient ce comportement à l'évolution de l'énergie élastique à l'approche de la transition  $S_A-S_C^*$ .
- pour le composite, la tension de saturation évolue peu avec la température. Elle est comprise entre 3 et  $5,5\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ . Contrairement au comportement observé pour le cristal liquide, elle ne présente pas de minimum à l'approche de la transition  $S_A-S_C^*$ .

L'évolution, en fonction de la température, du temps de réponse du cristal liquide et du composite est présenté sur la Figure III.13. L'amplitude et la fréquence du champ électrique appliqué aux matériaux sont égales respectivement à  $10\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$  et 1Hz.



**Figure III.12** : Evolution en fonction de la température du champ électrique de saturation  $E_{sat}$  du cristal liquide ( $\bullet$ ) (ordonnée de gauche) et du composite ( $\circ$ ) (ordonnée de droite). La flèche en pointillés indiquent la transition de phases  $S_C^* - S_A$  pour le composite.



**Figure III.13** : Evolution en fonction de la température du temps de réponse  $\tau_r$  du cristal liquide ( $\bullet$ ) et du composite ( $\circ$ ). Le signal appliqué est de forme créneau, d'amplitude  $10V.\mu m^{-1}$  et de fréquence 1Hz. Les flèches en pointillés indiquent la transition de phases  $S_C^* - S_A$ .

Lorsque la température augmente, le temps de réponse du cristal liquide diminue constamment. Il évolue de  $420\mu s$  pour  $T \approx 25^\circ C$  à  $40\mu s$  à  $T \approx 75^\circ C$ . Le temps de réponse du composite est quasiment constant ( $\approx 70\mu s$ ) dans toute la phase  $S_C^*$ . Sur une large gamme de température ( $25^\circ C \leq T \leq 65^\circ C$ ), le temps de réponse du composite est donc inférieur à celui du cristal liquide. Ceci peut s'expliquer par un ancrage de surface et une viscosité

---

rotationnelle du cristal liquide dans les gouttelettes plus faibles que dans la cellule de cristal liquide pur.

### III.3. PROPRIETES DIELECTRIQUES

Cette partie est consacrée à la présentation et à la discussion des propriétés diélectriques du cristal liquide et du composite dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$ . Les mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- les échantillons sont préparés suivant les procédures décrites précédemment (§II.1.3 et §II.2.3). Leurs épaisseurs sont égales à  $25\mu\text{m}$  pour l'étude du cristal liquide et à  $13\mu\text{m}$  pour celle du composite.
- l'amplitude de la tension de mesure est égale à  $0,1\text{V}$ . Cette valeur permet de rester dans le régime linéaire et de garder une précision suffisante de l'analyseur d'impédances.
- les mesures ont été effectuées en fonction de la température avec et sans superposition d'un champ électrique continu (« bias ») à celui de mesure. La gamme de fréquence s'étend au maximum de  $0,1\text{Hz}$  à  $1\text{MHz}$ .
- les caractéristiques (amplitude, fréquence critique, paramètre de distribution) des différents mécanismes de distribution observés ont été obtenues numériquement (programme développé sous le logiciel MathCad) à l'aide de la relation (II.16) (modèle de Cole-Cole).

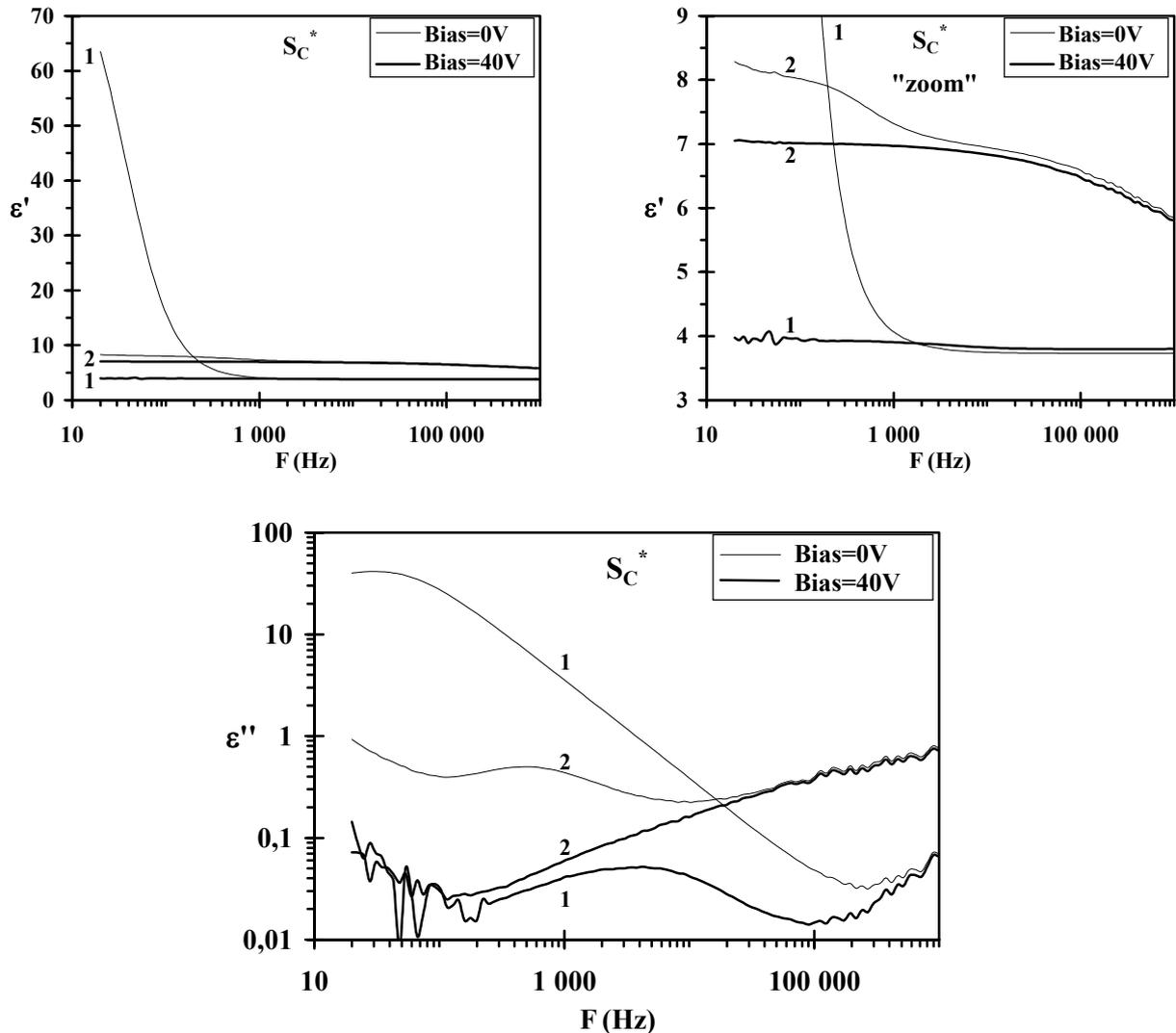
#### III.3.1. Etude du mode de Goldstone dans la phase $S_C^*$ et du mode mou dans la phase $S_A$

##### III.3.1.a. Spectres diélectriques à température ambiante

Les spectres diélectriques du cristal liquide et du composite obtenus à température ambiante avec et sans application d'une tension continue d'amplitude  $40\text{V}$  sont présentés sur la Figure III.14.

Ces spectres diélectriques mettent en évidence :

- pour le cristal liquide (courbes (1)), un mécanisme de relaxation d'amplitude élevée ( $\approx 80$ ) et de fréquence critique faible ( $< 50\text{Hz}$ ). Lors de l'application d'une tension continue d'amplitude  $40\text{V}$ , l'amplitude de ce mécanisme diminue fortement ( $\Delta\epsilon < 0,1$ ) alors que sa fréquence augmente ( $\approx 4\text{kHz}$ ). L'augmentation des pertes ( $\epsilon''$ ) à hautes fréquences ( $> 100\text{kHz}$ ) est due à la résistance des pistes d'ITO constituant les électrodes de la cellule de mesure.
- pour le composite (courbes (2)), deux mécanismes de relaxation. L'un se caractérise par une amplitude et une fréquence critique proches respectivement de  $1,2$  et  $500\text{Hz}$  ; ce mécanisme disparaît avec l'application d'une tension continue de  $40\text{V}$ . L'autre mécanisme présente une fréquence critique élevée ( $> 100\text{kHz}$ ) et n'est donc observé que partiellement ; l'application d'une tension continue n'a pas d'effet significatif sur les caractéristiques de ce mécanisme.



**Figure III.14 :** Spectres diélectriques à 25°C du cristal liquide (1) et du composite (2) avec et sans superposition au champ électrique de mesure d'une tension continue (« Bias ») d'amplitude égale à 40V. Deux échelles différentes sont utilisées pour la permittivité réelle  $\epsilon'$ .

### III.3.1.b. Comportement diélectrique en fonction de la température

Les mesures ont été complétées par une étude en température. Des exemples de spectres diélectriques dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  des deux matériaux sont donnés respectivement sur la Figure III.15 et sur la Figure III.17.

L'évolution des spectres diélectriques en fonction de la température conduit à la détermination des températures de transition  $S_C^*-S_A$ . Celles-ci correspondent à la disparition du mécanisme de relaxation observé dans la phase  $S_C^*$ . Les températures de transition sont  $T_C = 74,5^\circ\text{C}$  pour le cristal liquide et  $T_C = 72,5^\circ\text{C}$  pour le composite. La température de transition plus faible du composite peut s'expliquer par l'effet du confinement du cristal liquide. Cette diminution de la température de transition, déjà observée dans d'autres travaux [86, 87], peut également être due à une séparation de phases incomplète qui entraînerait la présence de petites quantités de monomère au sein des gouttelettes [88].

---

**Dans la phase  $S_C^*$** , la fréquence critique du mécanisme observé pour le composite en hautes fréquences augmente avec la température alors que son amplitude diminue (Figure III.15, courbes (b)). Par ailleurs, les évolutions en fonction de la température des caractéristiques des mécanismes de relaxation observés pour le cristal liquide et en basses fréquences pour le composite sont données sur la Figure III.16. Ces évolutions sont les suivantes :

- l'amplitude du mécanisme basses fréquences du cristal liquide varie peu sur une large gamme de température puis diminue brutalement à l'approche de la transition  $S_C^* - S_A$ . La fréquence critique de ce mécanisme augmente progressivement pour atteindre un maximum ( $\approx 70\text{Hz}$  à  $T - T_C \approx -20^\circ\text{C}$ ) puis diminue jusque la température de transition  $T_C$ .
- l'amplitude du mécanisme basses fréquences du composite diminue progressivement lorsque la température augmente ( $\approx 0,35$  à  $T - T_C \approx -5^\circ\text{C}$ ) puis chute brutalement à la transition. La fréquence critique du mécanisme présente le même comportement que celui du cristal liquide. La valeur maximale de la fréquence est de  $950\text{Hz}$  à  $T - T_C \approx -17^\circ\text{C}$ .

**Dans la phase  $S_A$** , on peut observer (Figure III.17) :

- pour le cristal liquide (Figure III.17.a), l'existence d'un mécanisme de relaxation d'amplitude faible ( $\leq 0,2$ ) et de fréquence critique relativement élevée ( $\geq 10\text{kHz}$ ). Les évolutions en fonction de la température des caractéristiques de ce mécanisme sont présentées sur la Figure III.18. Son amplitude croît à l'approche de la transition, où elle est égale à  $0,2$ . Sa fréquence critique a un comportement opposé : elle diminue de environ  $100\text{kHz}$  loin de la transition à  $10\text{kHz}$  à la transition. Par ailleurs, l'inverse de l'amplitude et la fréquence critique de ce mécanisme varient linéairement avec la température. Les pentes correspondantes sont respectivement égales à  $31^\circ\text{C}^{-1}$  et à  $60\text{kHz}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ .
- pour le composite (Figure III.17.b), les spectres diélectriques mettent en évidence un mécanisme haute fréquence ( $\geq 10\text{kHz}$ ) semblable à celui détecté dans la phase  $S_C^*$ . De faibles variations des permittivités sont observées en fonction de la température. Ces variations sont plus importantes à basse fréquence pour  $\varepsilon'$  et apparaissent vers  $20\text{kHz}$  pour  $\varepsilon''$  (zone (A)). Ces variations de  $\varepsilon''$  sont également représentées sur la Figure III.17.c.

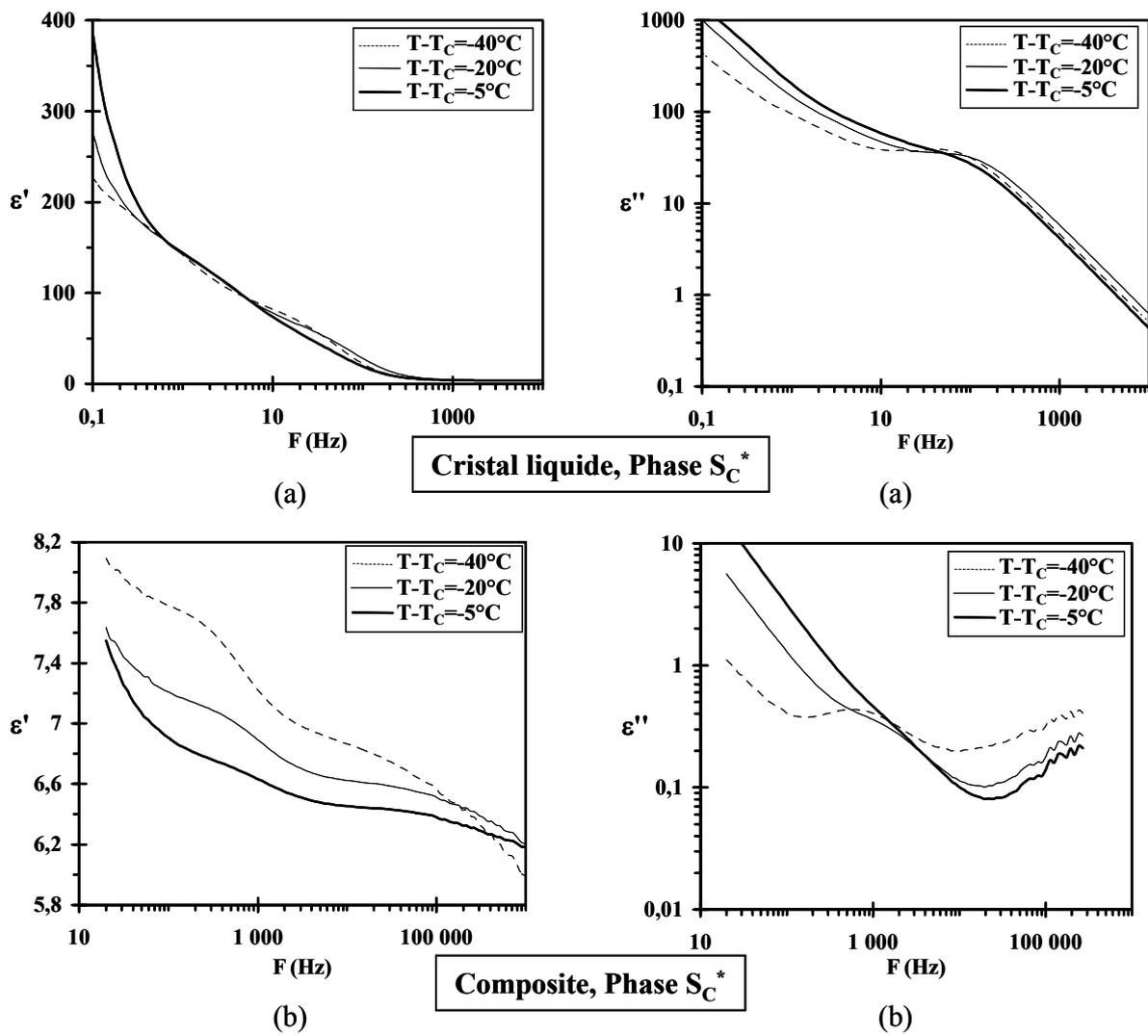
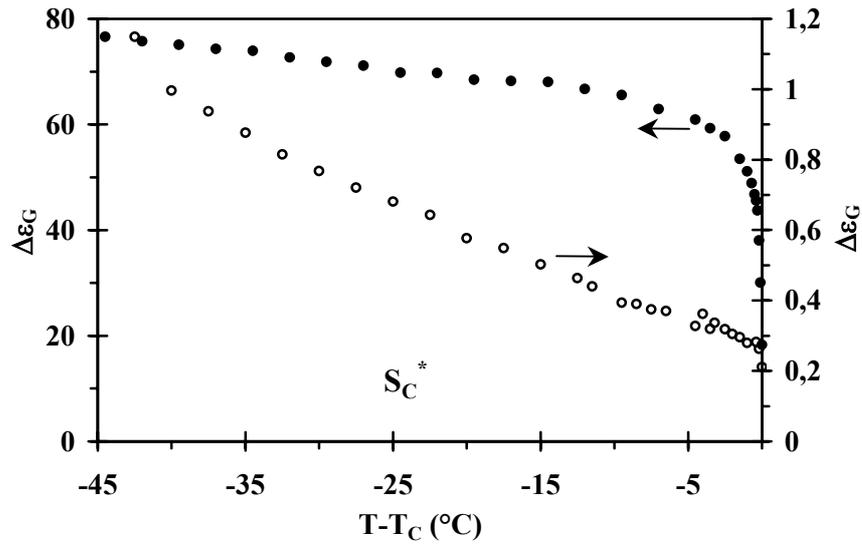
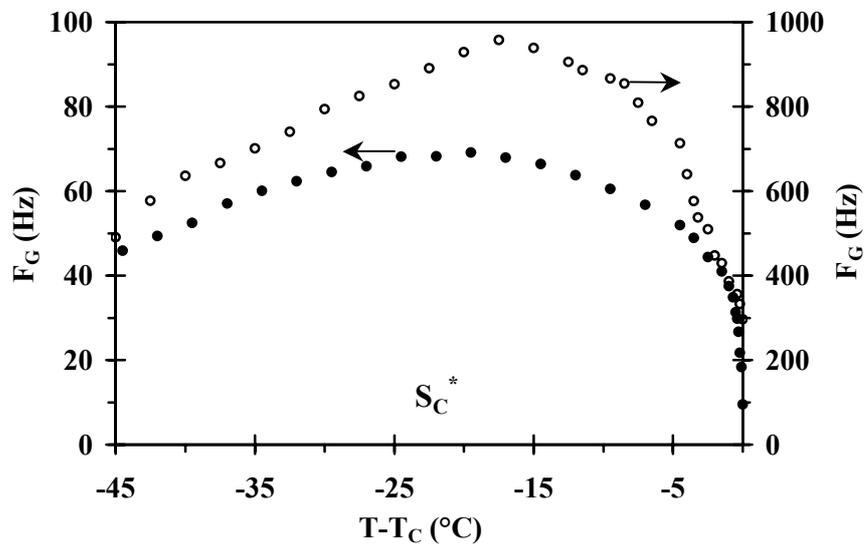


Figure III.15 : Exemples de spectres diélectriques à différentes températures dans la phase  $S_C^*$  du cristal liquide (a) et du composite (b).



(a)



(b)

**Figure III.16** : Evolution en fonction de la température de l'amplitude  $\Delta\varepsilon_G$  (a) et de la fréquence critique  $F_G$  (b) du mécanisme de relaxation observé dans la phase  $S_C^*$  pour le cristal liquide (●) (ordonnée de gauche) et le composite (○) (ordonnée de droite).

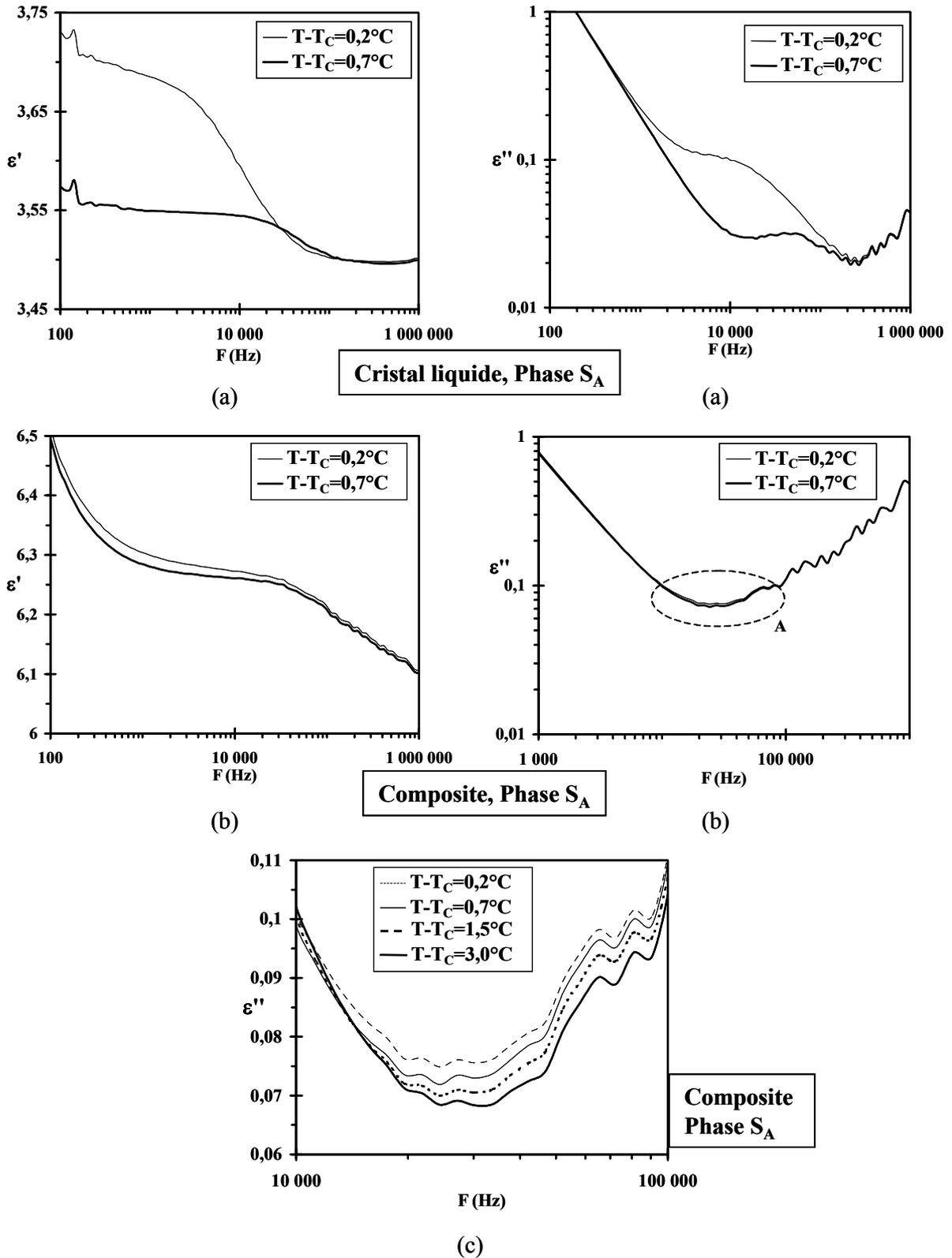
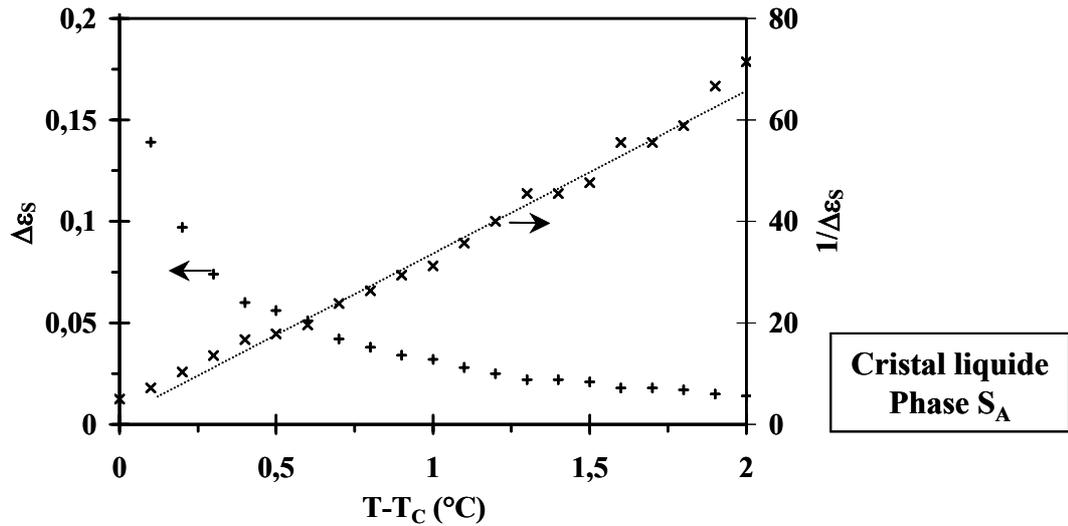
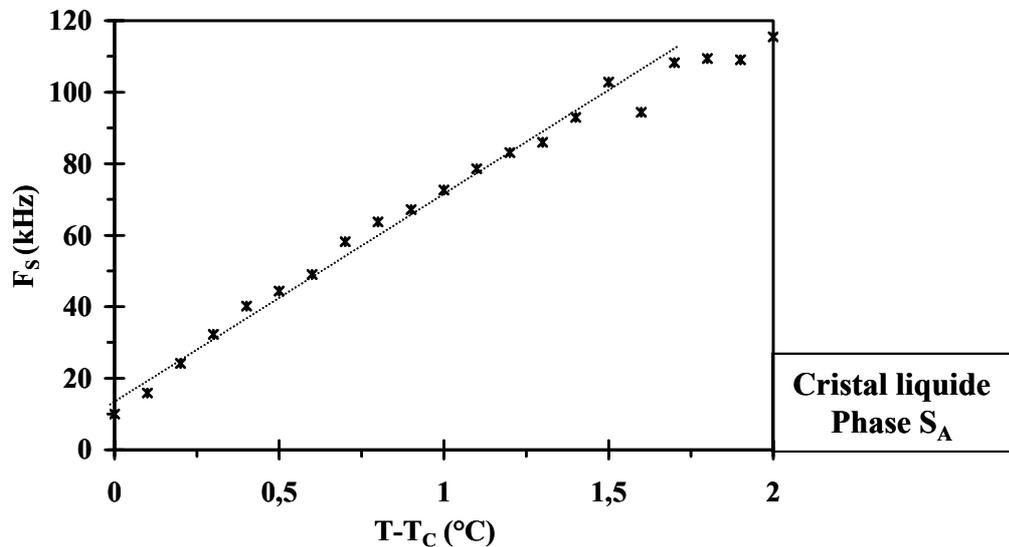


Figure III.17 : Exemples de spectres diélectriques à différentes températures dans la phase  $S_A$  du cristal liquide (a) et du composite (b) (c).



(a)



(b)

**Figure III.18** : Evolution en fonction de la température de l'amplitude  $\Delta\epsilon_S$  (+), de l'inverse de l'amplitude  $1/\Delta\epsilon_S$  (x) (a) et de la fréquence critique  $F_S$  (\*) (b) du mécanisme de relaxation observé dans la phase  $S_A$  du cristal liquide.

### III.3.1.c. Commentaires et discussion

Les résultats conduisent aux commentaires suivants :

#### En phase $S_C^*$

- Le mécanisme de relaxation détecté en **hautes fréquences** pour le **composite** présente des caractéristiques similaires à celui observé pour la matrice polymère (§II.1.2.b, Figure II.3) et peut donc être attribué à ce mécanisme.

- Les mécanismes de relaxation observés pour le **cristal liquide** et pour le **composite** en basses fréquences peuvent être, quant à eux, liés au **mode de Goldstone**. En effet, la disparition du mécanisme avec l'application d'un champ électrique continu d'amplitude suffisante et une évolution faible en fonction de la température de l'amplitude sont des caractéristiques du mode de Goldstone. On peut rappeler que le mode de Goldstone correspond, sous l'influence du champ électrique, aux fluctuations azimutales du directeur moléculaire et de la polarisation (§I.1.3.a, Figure I.11). Par ailleurs, le maximum de la fréquence critique de ce mécanisme, détecté pour les deux matériaux, a déjà été observé pour d'autres cristaux liquides [89].
- L'observation du **mode de Goldstone** dans le **composite** est un résultat inattendu. Ce résultat montre que la structure hélicoïdale du cristal liquide n'est pas totalement déroulée dans les gouttelettes du composite, malgré la valeur importante du pas hélicoïdal.
- Malgré une faible polarisation ( $P_S \approx 10,5 \text{ nC.cm}^{-2}$  à température ambiante, Figure III.6), le **cristal liquide** présente une amplitude du **mode de Goldstone** importante ( $\approx 80$ ). Ceci peut s'expliquer par la valeur importante du pas d'hélice.
- Une tension continue d'amplitude égale à 40V (tension maximale pouvant être délivrée par l'analyseur d'impédances) n'est pas suffisante pour supprimer complètement le **mode de Goldstone** du **cristal liquide** (Figure III.14).
- En comparaison avec les résultats obtenus pour le cristal liquide, le **mode de Goldstone** du composite présente une amplitude beaucoup plus faible et une fréquence critique plus élevée. En effet, les rapports de ces caractéristiques pour les deux matériaux sont respectivement :  $\frac{(\Delta\varepsilon_G)_{\text{FLC}}}{(\Delta\varepsilon_G)_{\text{PDFLC}}} \approx 65$  et  $\frac{(F_G)_{\text{PDFLC}}}{(F_G)_{\text{FLC}}} \approx 11$  à température ambiante ( $T - T_C \approx -45^\circ\text{C}$ ). Ces différences sont discutées à partir du modèle diélectrique présenté au Chapitre I (§I.3.3.b) dans le paragraphe III.3.1.d.
- La diminution régulière et importante de l'amplitude du **mode de Goldstone** du **composite** (Figure III.16.a) a été observée dans un travail précédent, où le cristal liquide est également en géométrie confinée [90]. Les auteurs de ce travail proposent l'existence de deux zones à l'intérieur des inclusions : l'une en périphérie fortement influencée par l'interface cristal liquide/polymère et l'autre centrale moins sensible à cette interface. L'augmentation de l'amplitude du mode de Goldstone lorsque la température diminue est alors expliquée par la croissance de la partie centrale.

### **En phase $S_A$**

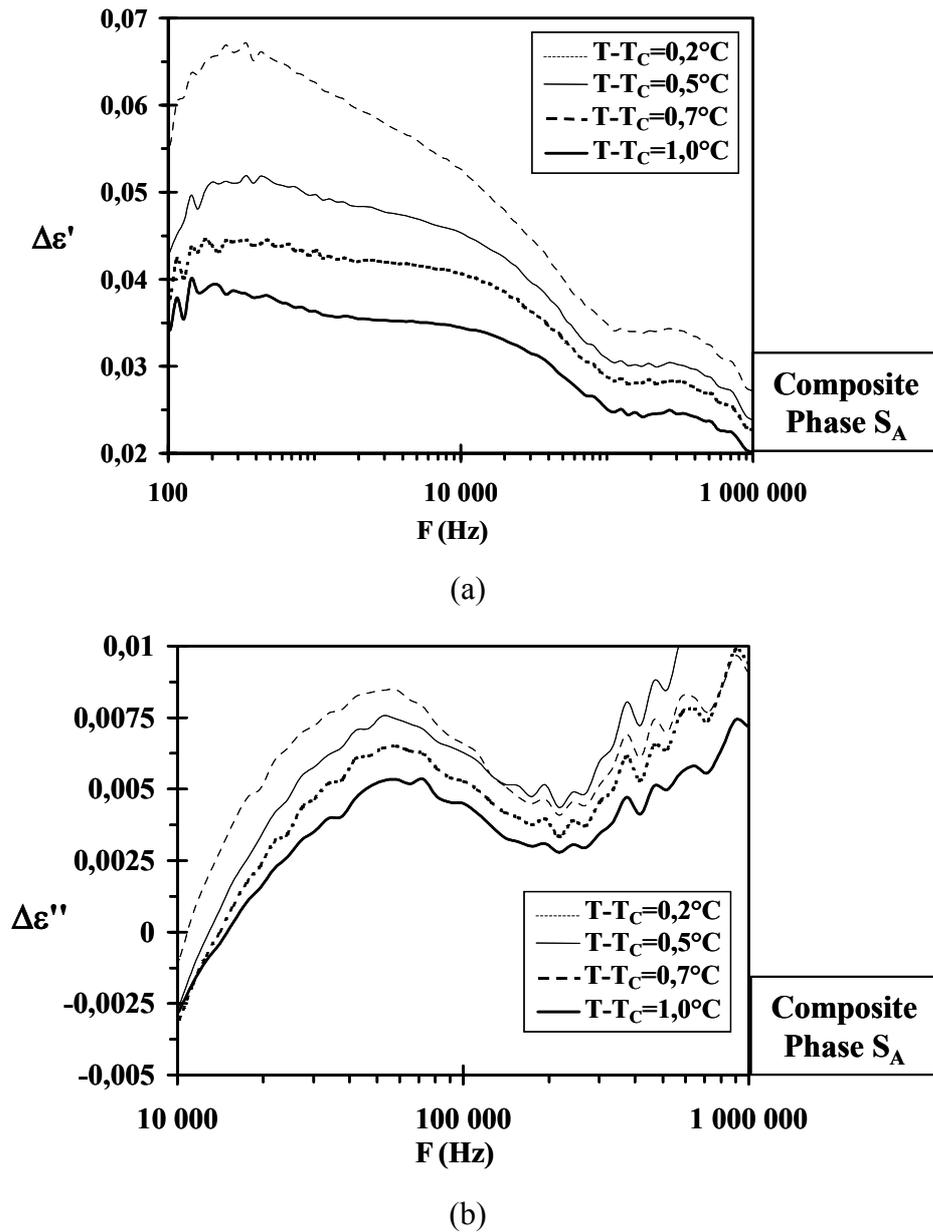
- Le mécanisme observé pour le **cristal liquide** peut être attribué au **mode mou**. En effet, les résultats obtenus (évolutions linéaires de la fréquence critique et de l'inverse de l'amplitude en fonction de la température) sont en accord avec les prévisions théoriques pour ce mécanisme de relaxation (§I.1.3.c). Ce mécanisme correspond, lors de l'application d'un champ électrique, aux variations d'amplitude de l'angle d'inclinaison moléculaire (§I.1.3.a, Figure I.11.c).

- Le mécanisme détecté en **haute fréquence** pour le **composite** a la même origine qu'en phase  $S_C^*$ . Il peut être attribué à un mécanisme de relaxation de la matrice polymère.
- Afin de mettre en évidence les faibles variations observées **en fonction de la température** sur les spectres diélectriques du **composite** en phase  $S_A$ , les courbes  $\Delta\epsilon'(F)$  ont été tracées à différentes températures (Figure III.19.a). Ces courbes correspondent à la différence entre les spectres diélectriques  $\epsilon'(F)$  obtenus à ces températures et le spectre  $\epsilon'(F)$  correspondant à la température  $T - T_C = 3^\circ\text{C}$ . Cette température a été choisie comme référence car elle est éloignée de la transition  $S_C^* - S_A$ . Ces opérations ont également été effectuées pour les spectres diélectriques  $\epsilon''(F)$ . Les courbes  $\Delta\epsilon''(F)$  résultantes ont été tracées sur la Figure III.19.b. Les courbes  $\Delta\epsilon'(F)$  et  $\Delta\epsilon''(F)$  montre deux contributions aux variations des permittivités :
  - une première contribution liée à l'évolution avec la température du mécanisme haute fréquence,
  - l'existence d'un mécanisme dont l'amplitude très faible ( $< 0,02$ ) diminue lorsque la température augmente alors que sa fréquence critique augmente. Les évolutions en fonction de la température de ces caractéristiques déduites de ces courbes sont données sur la Figure III.20. L'inverse de l'amplitude et la fréquence critique varient linéairement avec la température. Les pentes correspondantes sont égales respectivement à  $43^\circ\text{C}^{-1}$  et à  $34\text{kHz}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ . La méthode d'analyse par différence de spectres diélectriques (les spectres diélectriques à  $T - T_C = 3^\circ\text{C}$  sont choisis comme référence) conduit à une précision limitée. Néanmoins, à partir de ces résultats, le mécanisme de relaxation précédent peut être attribué au mode mou dans le composite. La très faible amplitude de mécanisme peut s'expliquer par la faible amplitude du mode mou pour le cristal liquide et par une diminution de cette amplitude lorsque le cristal liquide est en géométrie confinée comme cela a été observé pour le mode de Goldstone. Les fréquences critiques pour le composite sont supérieures à celles du cristal liquide. Les rapports de ces caractéristiques pour les matériaux sont :

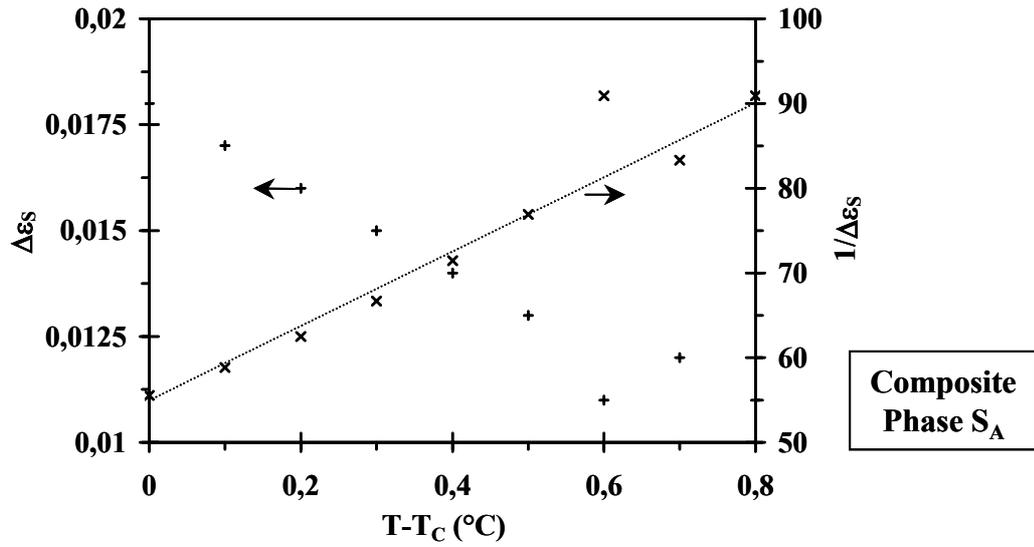
$$\frac{(\Delta\epsilon_S)_{\text{FLC}}}{(\Delta\epsilon_S)_{\text{PDFLC}}} \approx 10 \text{ et } \frac{(F_S)_{\text{PDFLC}}}{(F_S)_{\text{FLC}}} \approx 4,5 \text{ à } T = T_C.$$

En conclusion, même si les variations des permittivités observées sont très faibles, les spectres diélectriques mettent en évidence l'existence du mode mou dans le composite.

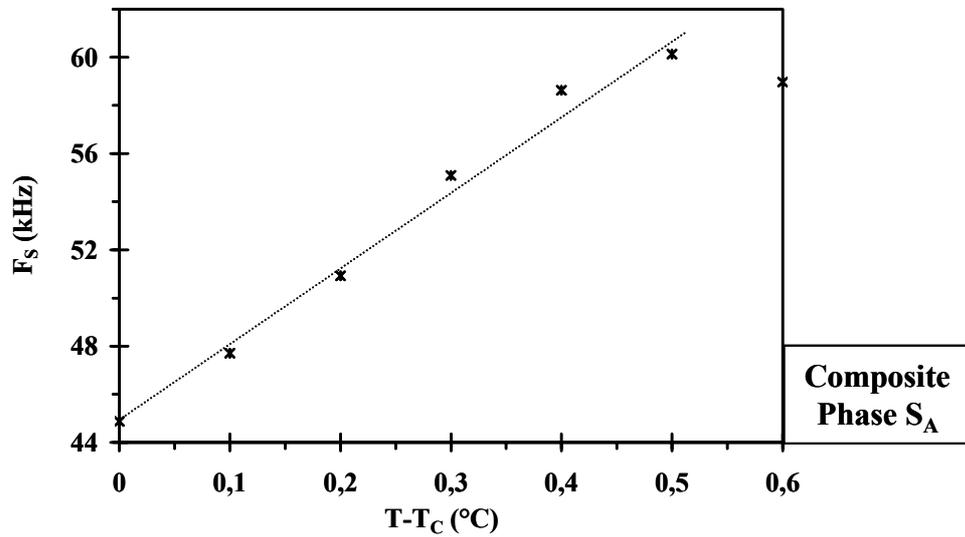
L'existence du mode mou du composite peut également être mise en évidence par la présence d'un changement de comportement sur les courbes donnant l'évolution de la permittivité  $\epsilon'$  en fonction de la température à différentes fréquences (Figure III.21).



**Figure III.19** : Evolution en fonction de la fréquence, dans la phase  $S_A$  du composite, des différences  $\Delta\epsilon'$  (a) entre les spectres diélectriques  $\epsilon'(F)$  obtenus à différentes températures et le spectre  $\epsilon'(F)$  à  $T - T_C = 3^\circ\text{C}$ , et  $\Delta\epsilon''$  (b) entre les spectres  $\epsilon''(F)$  à ces températures et le spectre  $\epsilon''(F)$  à  $T - T_C = 3^\circ\text{C}$ .

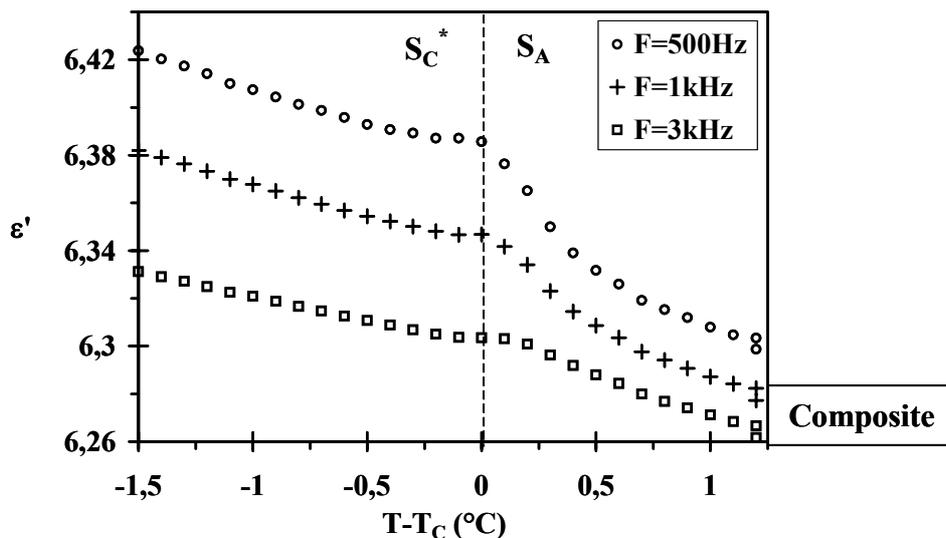


(a)



(b)

**Figure III.20** : Evolution en fonction de la température, dans la phase  $S_A$  du composite, des caractéristiques (amplitude  $\Delta\epsilon_s$  (+) et inverse de l'amplitude  $1/\Delta\epsilon_s$  (x) (a), fréquence critique  $F_s$  (\*) (b)) du mécanisme observé. Ces caractéristiques sont déduites des courbes présentées sur la Figure III.19.



**Figure III.21** : Evolution en fonction de la température, au voisinage de la transition, de la permittivité  $\epsilon'$  du composite à différentes fréquences.

### III.3.1.d. Discussion à partir d'un modèle théorique

Pour discuter des propriétés diélectriques du composite, le modèle présenté dans le Chapitre I est utilisé (§I.3.3.b). Bien que développé pour le régime statique, il est étendu au régime dynamique (éq. I.55) :

$$\epsilon^*(F) - \epsilon_p = \frac{\eta(\epsilon_{lc}^*(F) - \epsilon_p)}{1 + A_a \left( \frac{\epsilon_{lc}^*(F) - 1}{\epsilon^*(F)} \right)}$$

où :

- $\epsilon^*$  est la permittivité complexe calculée du composite,
- $\epsilon_p$  est la permittivité statique de la matrice polymère :  $\epsilon_p = 4,6$  à température ambiante,  $\epsilon_p = 4,0$  à la température de transition  $S_C^* - S_A$  du cristal liquide ( $T_C = 74,5^\circ\text{C}$ ) (Figure II.3),
- $\epsilon_{lc}^*$  est la permittivité complexe du cristal liquide,
- $\eta$  est la proportion volumique de gouttelettes de cristal liquide au sein du composite ( $\eta = 0,3$ , §III.1.3)
- $A_a$  est le facteur de dépolarisation ( $A_a \approx 0,68$ , §III.2.3.c).

Les permittivités complexes  $\epsilon^*(F)$  théoriques correspondant au mode de Goldstone à température ambiante et au mode mou à la température de transition  $S_A - S_C^*$  ont été

déterminées. Pour cela, la permittivité  $\varepsilon_{lc}^*$  a été remplacée dans la relation précédente par l'expression donnée par le modèle de Cole-Cole (éq. II.13) :

$$\varepsilon_{lc}^*(F) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (jF/F_C)^{(1-\beta)}}$$

où  $\Delta\varepsilon$ ,  $F_C$ ,  $\varepsilon_{\infty}$  et  $\beta$  sont les caractéristiques expérimentales des mécanismes de relaxation considérés pour le cristal liquide. Elles sont données dans le tableau suivant pour les températures qui nous intéressent :

	$\Delta\varepsilon$	$F_C$ (Hz)	$\varepsilon_{\infty}$	$\beta$
Mode de Goldstone (Température ambiante)	77	45	3,68	0,076
Mode mou ( $T = T_C$ )	0,20	10300	3,5	0,146

*Tableau III.1 : Caractéristiques expérimentales, pour le cristal liquide, du mode de Goldstone à la température ambiante et du mode mou à la température de transition  $S_C^* - S_A$ .*

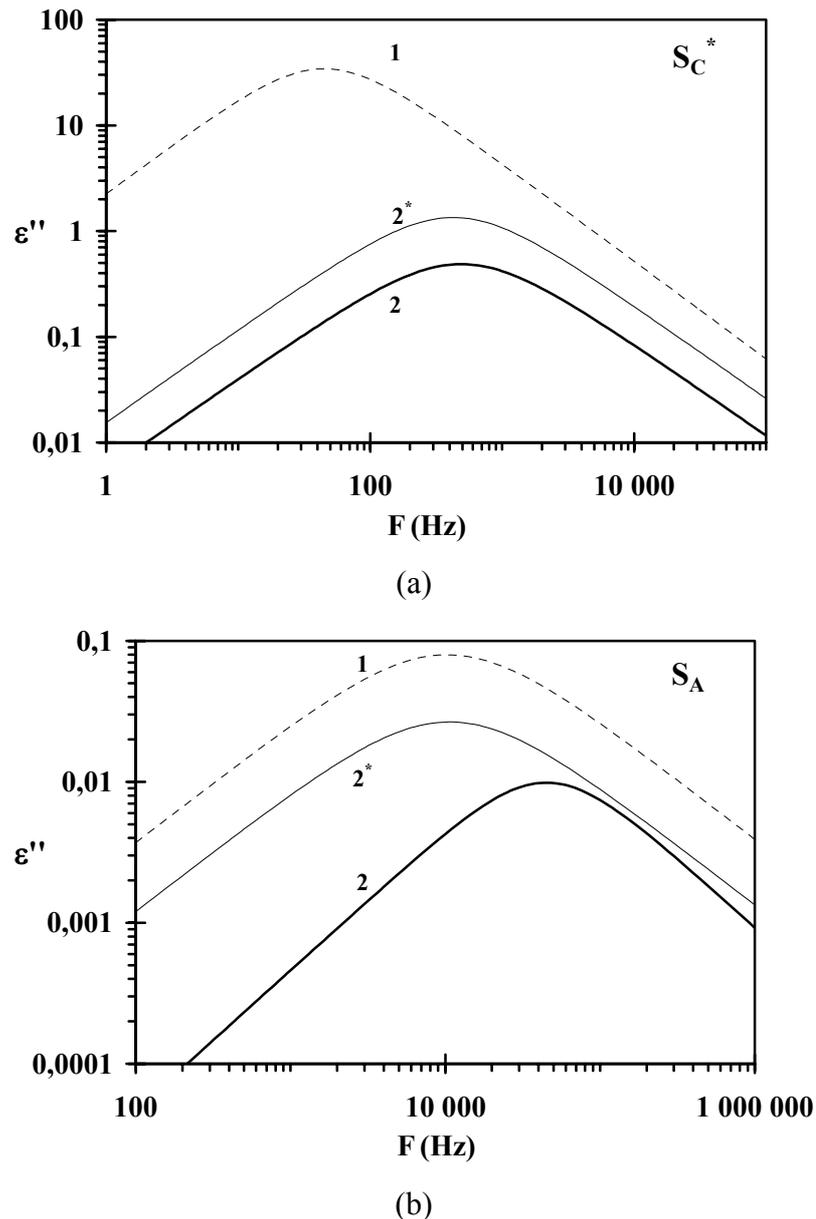
Les spectres diélectriques  $\varepsilon''(F)$  obtenus à l'aide du modèle pour le mode de Goldstone, à température ambiante, et le mode mou, à la température de transition  $S_C^* - S_A$ , sont reportés sur la Figure III.22. Ils sont comparés aux résultats expérimentaux du cristal liquide et du composite. L'amplitude et la fréquence critique extraites des spectres théoriques sont reportées et comparées aux résultats expérimentaux dans le Tableau III.2.

Le modèle prévoit que le confinement du cristal liquide dans les gouttelettes a un effet important sur le **mode de Goldstone** et un effet plus faible sur le **mode mou**. Ceci peut s'expliquer par la permittivité du cristal liquide à température ambiante très supérieure à celle de la matrice polymère. Par contre, ces permittivités sont relativement proches à la température de transition  $S_C^* - S_A$ .

Pour le **mode de Goldstone**, les écarts importants observés pour l'amplitude et la fréquence critique entre le cristal liquide et le composite seraient donc principalement liés à l'hétérogénéité diélectrique du composite et donc à la différence entre le champ local  $E'$  à l'intérieur des gouttelettes et le champ  $E$  appliqué. Le rapport entre ces deux champs, obtenu à l'aide de la relation (I.54), a été calculé précédemment (§III.2.3.c) ; il est égal à  $\frac{E'}{E} \approx \frac{1}{11,4}$ .

Les écarts observés pour les caractéristiques du mode de Goldstone ne sont probablement pas liés au déroulement du cristal liquide dans les gouttelettes. Etant donné que le modèle théorique ne permet qu'une discussion qualitative des résultats, il est difficile d'évaluer cette dernière contribution sur le mode de Goldstone.

Par contre, les changements des caractéristiques du **mode mou** seraient plutôt liés à un effet de confinement autre que celui de l'hétérogénéité diélectrique. On peut considérer que l'effet électroclinique est fortement perturbé par les parois des gouttelettes dont le diamètre est proche de  $3\mu\text{m}$ . L'ancrage des molécules sur les parois des gouttelettes se traduit par une diminution de l'effet électroclinique apparent. Une augmentation de l'énergie élastique expliquerait l'augmentation de la fréquence critique du mécanisme. Il est à noter que des effets similaires ont été mis en évidence dans les phases TGB [91].



**Figure III.22 :** Spectres diélectriques  $\varepsilon''(F)$  du mode de Goldstone à température ambiante (a) et du mode mou à la transition de phases  $S_C^*-S_A$  (b) pour le cristal liquide (1) et le composite (2, 2\*). Le symbole « \* » indique les résultats du modèle théorique.

	Mode de Goldstone (à température ambiante)		Mode mou (à $T = T_C$ )	
	$\Delta\varepsilon_G$	$F_G$ (Hz)	$\Delta\varepsilon_S$	$F_S$ (kHz)
Cristal liquide	77	45	0,201	10,31
Composite (*)	3,24	426	0,067	10,65
Composite	1,2	490	0,02	~45

**Tableau III.2 :** Amplitudes et fréquences critiques du mode de Goldstone à température ambiante et du mode mou à la transition  $S_C^* - S_A$  du cristal liquide et du composite. Le symbole « \* » indique les résultats du modèle théorique.

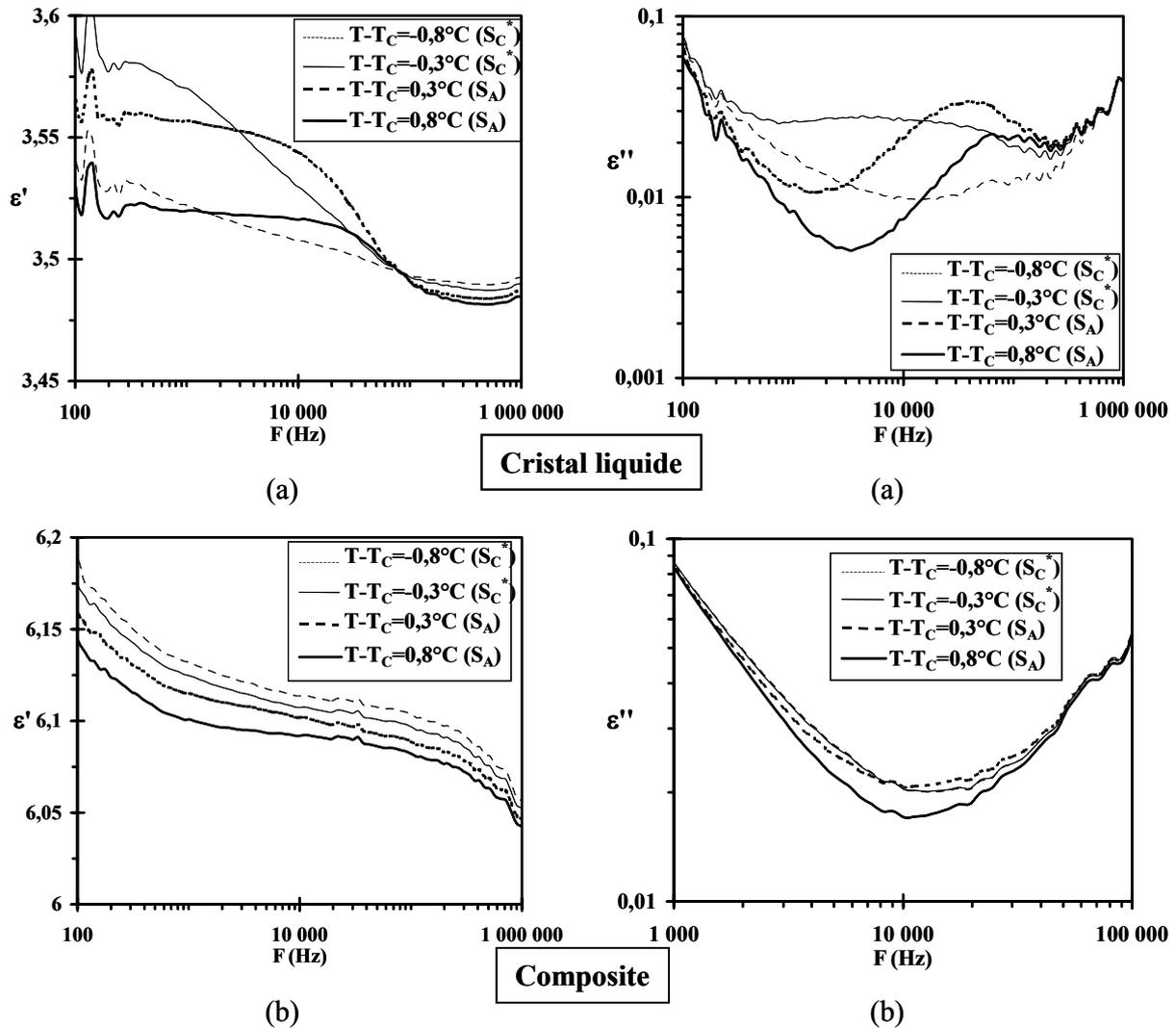
### III.3.2. Effet de l'application d'un champ électrique continu au voisinage de la transition $S_C^* - S_A$

L'observation du mode mou dans la phase  $S_C^*$  nécessite la suppression du mode de Goldstone et donc l'application d'un champ électrique continu d'amplitude suffisante (§I.1.3.e). Cette partie est consacrée à l'étude du cristal liquide et du composite au voisinage de la température de transition  $S_C^* - S_A$  lorsqu'une tension électrique continue d'amplitude 40V est appliquée à l'échantillon.

L'application de ce champ continu entraîne une augmentation très faible ( $< 0,1^\circ\text{C}$ ) de la température de transition  $S_C^* - S_A$  des matériaux. Cette faible augmentation est en accord avec la relation (I.38) si l'on considère un coefficient  $\frac{P_S}{\theta} \approx \chi C$  faible à la transition.

Des exemples de spectres obtenus pour les deux matériaux sont donnés sur la Figure III.23. Les observations suivantes peuvent être faites :

- pour le **cristal liquide** (courbes (a)), les mécanismes observés dans les deux phases présentent des comportements qui permettent de les lier au **mode mou**. En effet, à l'approche de la transition, la fréquence critique de ces mécanismes diminue et leur amplitude augmente. De plus, en phase  $S_A$ , les valeurs de ces caractéristiques sont comparables à celles du mode mou observé sans application d'un champ électrique continu (Figure III.17).
- pour le **composite** (courbes (b)), les spectres diélectriques sont semblables dans les deux phases. Les variations en fonction de la température sont relativement faibles.

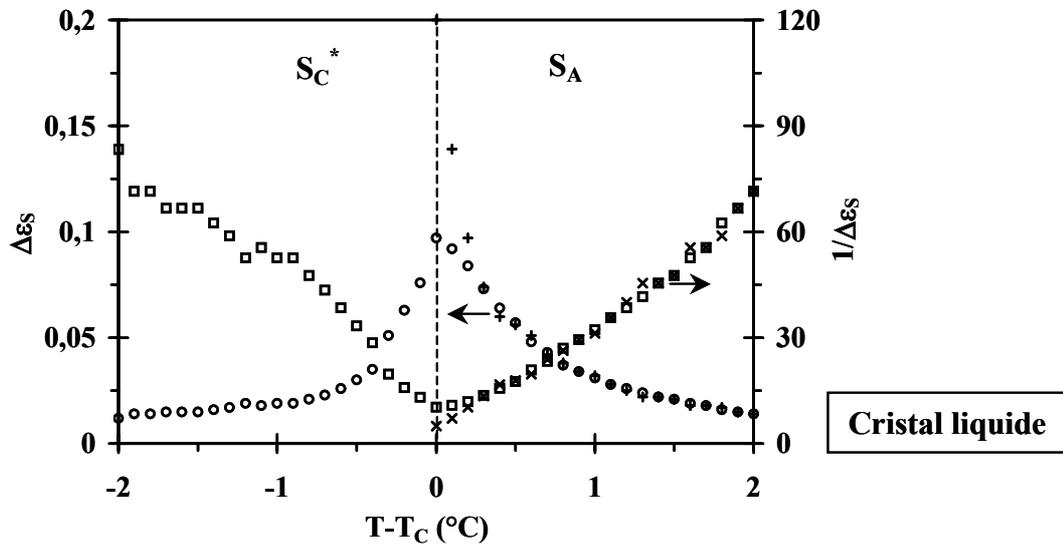


**Figure III.23** : Exemples de spectres diélectriques à différentes températures dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  du cristal liquide (a) et du composite (b) avec superposition d'une tension continue d'amplitude 40V.

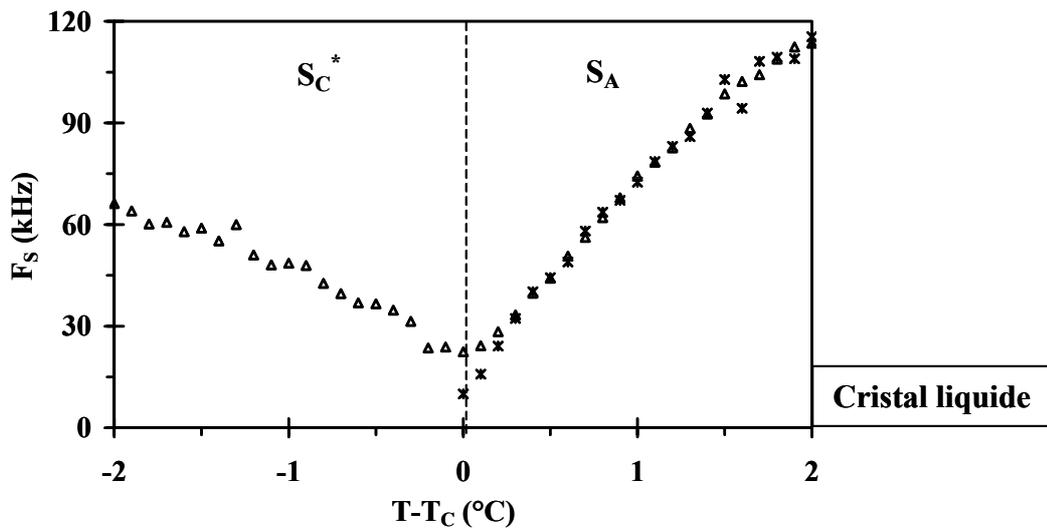
L'évolution en fonction de la température des caractéristiques du mode mou observé pour le cristal liquide dans les deux phases est présentée sur la Figure III.24. En vue de comparaison, les résultats obtenus sans superposition de la tension continue (Figure III.18) sont donnés sur cette figure, ce qui permet d'effectuer les remarques suivantes :

- dans la phase  $S_A$ , loin de la transition, l'application du champ électrique n'a pas d'influence significative sur les caractéristiques du mode mou. Ceci n'est plus vrai pour des températures proches de la transition où l'application de ce champ continu a pour conséquences une diminution de l'amplitude du mécanisme et une augmentation de sa fréquence critique. En effet, à la transition, les rapports entre les amplitudes et entre les fréquences critiques (pour des tensions continues égales à 40 et à 0V) sont égaux respectivement à  $\frac{(\Delta\varepsilon_S)_{40V}}{(\Delta\varepsilon_S)_{0V}} \approx 2,2$  et  $\frac{(F_S)_{40V}}{(F_S)_{0V}} \approx 0,50$ . Ces

comportements sont en accord avec le modèle théorique prenant en compte l'effet de l'application d'une tension continue et décrit au §I.1.3.e.



(a)



(b)

**Figure III.24 :** Evolution en fonction de la température, dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  du cristal liquide, de l'amplitude  $\Delta\epsilon_S$ , de l'inverse de l'amplitude  $1/\Delta\epsilon_S$  (a) et de la fréquence critique  $F_S$  (b) du mode mou. Les mesures ont été effectuées sans ( $\Delta\epsilon_S$  : +,  $1/\Delta\epsilon_S$  : ×,  $F_S$  : \*) et avec ( $\Delta\epsilon_S$  : ○,  $1/\Delta\epsilon_S$  : □,  $F_S$  : Δ) superposition au champ électrique de mesure d'une tension continue d'amplitude 40V.

- les évolutions en fonction de la température de la fréquence critique et de l'inverse de l'amplitude du mode mou sont linéaires dans les deux phases. Les pentes correspondantes sont données dans le Tableau III.3. La comparaison de ces valeurs dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  permet d'obtenir les rapports suivants :

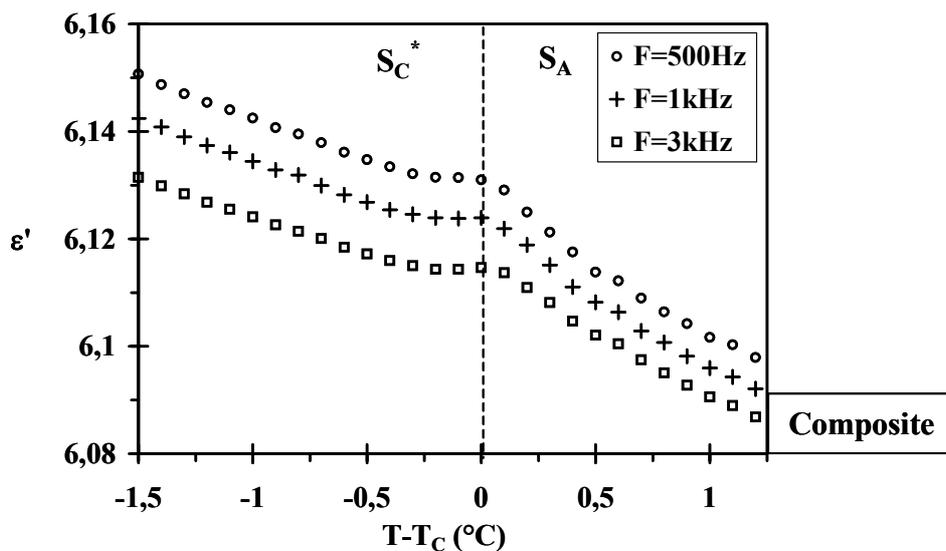
$\frac{(d(1/\Delta\epsilon_S)/dT)_{S_C^*}}{(d(1/\Delta\epsilon_S)/dT)_{S_A}} \approx -1,2$  et  $\frac{(dF_S/dT)_{S_C^*}}{(dF_S/dT)_{S_A}} \approx -0,35$ . Ces résultats sont éloignés de

la théorie, qui prévoit des rapports égaux à  $-2$  (§I.1.3.c). Ceci peut principalement s'expliquer par une précision limitée des caractéristiques du mode mou en phase  $S_C^*$ . En effet, les spectres diélectriques dans cette phase présentent une forte distribution, due au fait que le mode de Goldstone n'est pas totalement supprimé.

	Pente de $1/\Delta\epsilon_S(T-T_C)$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	Pente de $F_S(T-T_C)$ (kHz. $^{\circ}C^{-1}$ )
Phase $S_C^*$	-37	-21
Phase $S_A$	31	60

**Tableau III.3 :** Pentes des courbes représentant l'évolution en fonction de la température de l'inverse de l'amplitude et de la fréquence critique du mode mou dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  du cristal liquide.

Pour le **composite**, comme dans l'étude sans champ électrique continu, l'évolution de la permittivité  $\epsilon'$  en fonction de la température a été tracée pour différentes fréquences (Figure III.25). Cette figure met en évidence, comme pour l'étude effectuée sans application du champ électrique continu (Figure III.21), l'existence du mode mou dans la phase  $S_A$ . Nous n'observons pas de maximum de la permittivité à la transition. En effet, le mode de Goldstone n'est probablement pas totalement supprimé près de la transition  $S_C^*-S_A$  en appliquant une tension continue de 40V.



**Figure III.25 :** Evolution en fonction de la température, au voisinage de la transition  $S_C^*-S_A$ , de la permittivité  $\epsilon'$  du composite à différentes fréquences avec l'application d'une tension continue d'amplitude 40V.

### III.4. CONCLUSION

Les principales caractéristiques du cristal liquide et de son composite sont regroupées au sein des tableaux suivants :

	Cristal liquide	Composite
Contraste	20	18
$E_{\text{sat}}$ ( $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	1,5	3,5
$\theta$ ( $^\circ$ ) (pour $E=10\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	26	27
$P_S$ ( $\text{nC} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	10,8	3,2
$G$ (pour $E=10\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	0,95	0,80
$\tau_r$ ( $\mu\text{s}$ ) (pour $E=10\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	400	140
$\gamma_G$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	47	3,4

**Tableau III.4 :** Propriétés structurales et électro-optiques du cristal liquide et du composite à température ambiante.

	Mode de Goldstone (à température ambiante)		Mode mou (à $T = T_C$ )	
	$\Delta\epsilon_G$	$F_G$ (Hz)	$\Delta\epsilon_S$	$F_S$ (kHz)
Cristal liquide	77	45	0,2	10
Composite	1,2	490	<0,02	~45

**Tableau III.5 :** Caractéristiques des modes de Goldstone à température ambiante et du mode mou à la température de transition  $S_C^* - S_A$  pour le cristal liquide et le composite.

Les propriétés structurales et électro-optiques intéressantes du composite sont :

- un champ de saturation relativement faible et l'absence de champ seuil de commutation,
- un contraste et un facteur de bistabilité proches, à température ambiante, de ceux du cristal liquide pur,

- un temps de réponse inférieur à celui du cristal liquide.

A partir des résultats obtenus pour les propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques les points suivants peuvent être soulignés :

- la polarisation spontanée correspond à une fraction de cristal liquide ségréguée de 75%. Cette valeur est voisine de celles généralement obtenues dans les composites polymère-cristal liquide.
- le cisaillement lors de la photopolymérisation entraîne une orientation planaire du cristal liquide au sein des gouttelettes :
  - un effet électro-optique est observé dans le composite. Celui-ci a permis la mesure de l'angle d'inclinaison  $\theta$  et de la polarisation spontanée  $P_S$ ,
  - l'angle d'inclinaison  $\theta$  à saturation est proche de celui du cristal liquide pur,
  - un effet électroclinique est observé à la transition  $S_A-S_C^*$ ,
  - l'étude diélectrique met en évidence le mode de Goldstone dans la phase  $S_C^*$  et le mode mou dans la phase  $S_A$ .
- un résultat important et inattendu est que la structure hélicoïdale de la phase  $S_C^*$  à l'intérieur des gouttelettes n'est pas totalement déroulée malgré un pas hélicoïdal du cristal liquide très supérieur à la taille des gouttelettes. Ceci est mis en évidence par l'observation du mode de Goldstone.
- la viscosité rotationnelle du cristal liquide dans les gouttelettes du composite est inférieure d'un ordre de grandeur à celle du cristal liquide pur. Cette viscosité a été calculée à partir des mesures du temps de réponse en fonction du champ électrique en tenant compte de l'influence du champ de dépolarisation et du champ ionique.
- l'hétérogénéité diélectrique influence fortement les propriétés diélectriques du composite. A température ambiante, le champ à l'intérieur des gouttelettes est nettement inférieur à celui du champ électrique appliqué. L'hétérogénéité diélectrique explique la diminution de l'amplitude et l'augmentation de la fréquence critique du mode de Goldstone et du mode mou. Une contribution supplémentaire liée au confinement du cristal liquide dans les gouttelettes (effet des parois, augmentation de l'énergie élastique) doit également être prise en compte, notamment pour le mode mou.

Dans le chapitre IV, nous étudions un composite réalisé avec un cristal liquide à faible pas d'hélice afin de modifier le confinement et d'observer son influence sur les propriétés électro-optiques et diélectriques.

# **IV. Etude du cristal liquide à faible pas hélicoïdal et de son composite**



---

Ce chapitre concerne l'étude des propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques :

- du cristal liquide à faible pas d'hélice (FLC 8823),
- du composite réalisé à partir de ce cristal liquide.

L'épaisseur du cristal liquide dans la cellule de mesure est égale à  $5\mu\text{m}$  pour l'étude des propriétés structurales et électro-optiques et à  $11\mu\text{m}$  pour celle des propriétés diélectriques. Ces valeurs sont largement supérieures à celle du pas de l'hélice ; on peut donc supposer que cette dernière est bien formée dans les cellules. Pour le composite, dont les échantillons sous forme de films ont une épaisseur de  $11\mu\text{m}$ , la formation de la structure hélicoïdale nécessite notamment une qualité de séparation de phases et une taille de gouttelettes suffisante. Les résultats obtenus pour ces matériaux sont présentés, comparés et discutés.

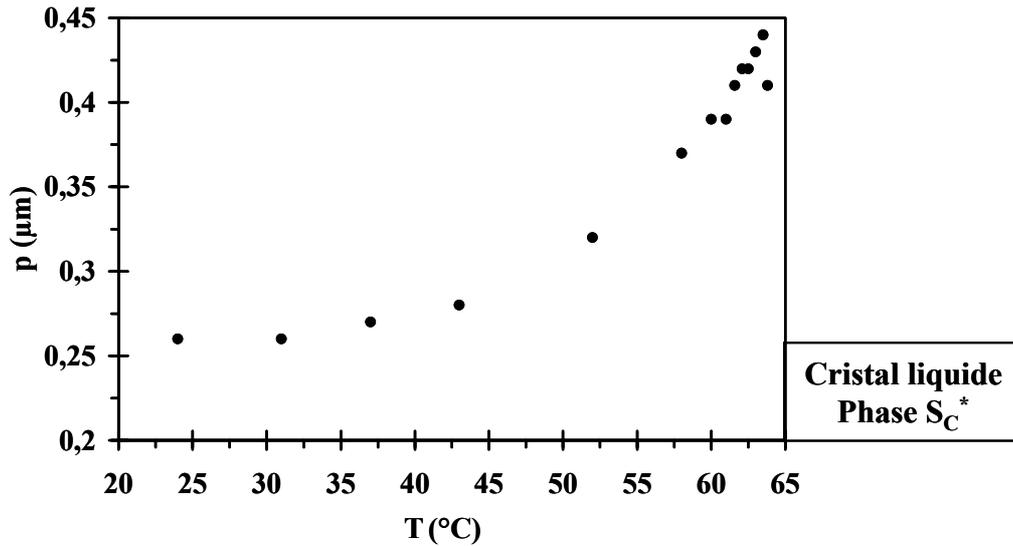
## IV.1. PROPRIETES STRUCTURALES

### IV.1.1. Pas d'hélice du cristal liquide

La méthode utilisée pour mesurer le pas d'hélice du cristal liquide est la méthode de Grandjean-Cano [92]. On peut rappeler que :

- la cellule de mesure correspondante est prismatique et que l'axe hélicoïdal dans la phase  $S_C^*$  du cristal liquide doit être perpendiculaire au plan de l'échantillon. A cause de l'angle d'inclinaison des molécules, l'orientation est dite « pseudo-homéotrope ». Ici, afin de favoriser cette orientation, les lames de verre constituant la cellule ont été préalablement frottées unidirectionnellement, perpendiculairement à l'arête du prisme, à l'aide d'un feutre enduit de poudre de diamant.
- le pas d'hélice dans la phase  $S_C^*$  correspond à la différence d'épaisseur du prisme entre deux fils de Grandjean-Cano. Ceux-ci sont des défauts linéaires qui apparaissent dans la cellule. En fait, c'est la distance entre deux de ces lignes qui est mesurée et un étalonnage antérieur au remplissage de la cellule permet d'en déduire la valeur du pas d'hélice.

L'évolution du pas d'hélice du cristal liquide en fonction de la température est présentée sur la Figure IV.1. Egal à  $0,26\mu\text{m}$  à température ambiante, le pas d'hélice est quasiment constant jusque  $40^\circ\text{C}$  puis augmente plus fortement jusqu'à un maximum ( $\approx 0,45\mu\text{m}$ ) à  $T \approx 63,5^\circ\text{C}$  avant de diminuer brutalement à l'approche de la transition de phases  $S_C^*-S_A$  (celle-ci a été trouvée égale à  $64,3^\circ\text{C}$  lors des mesures diélectriques (§IV.3)). La présence du maximum près de la transition  $S_C^*-S_A$  est prévue par le modèle théorique étendu (§I.1.3.d) ; ce comportement est rencontré fréquemment dans la littérature [93, 94, 95].

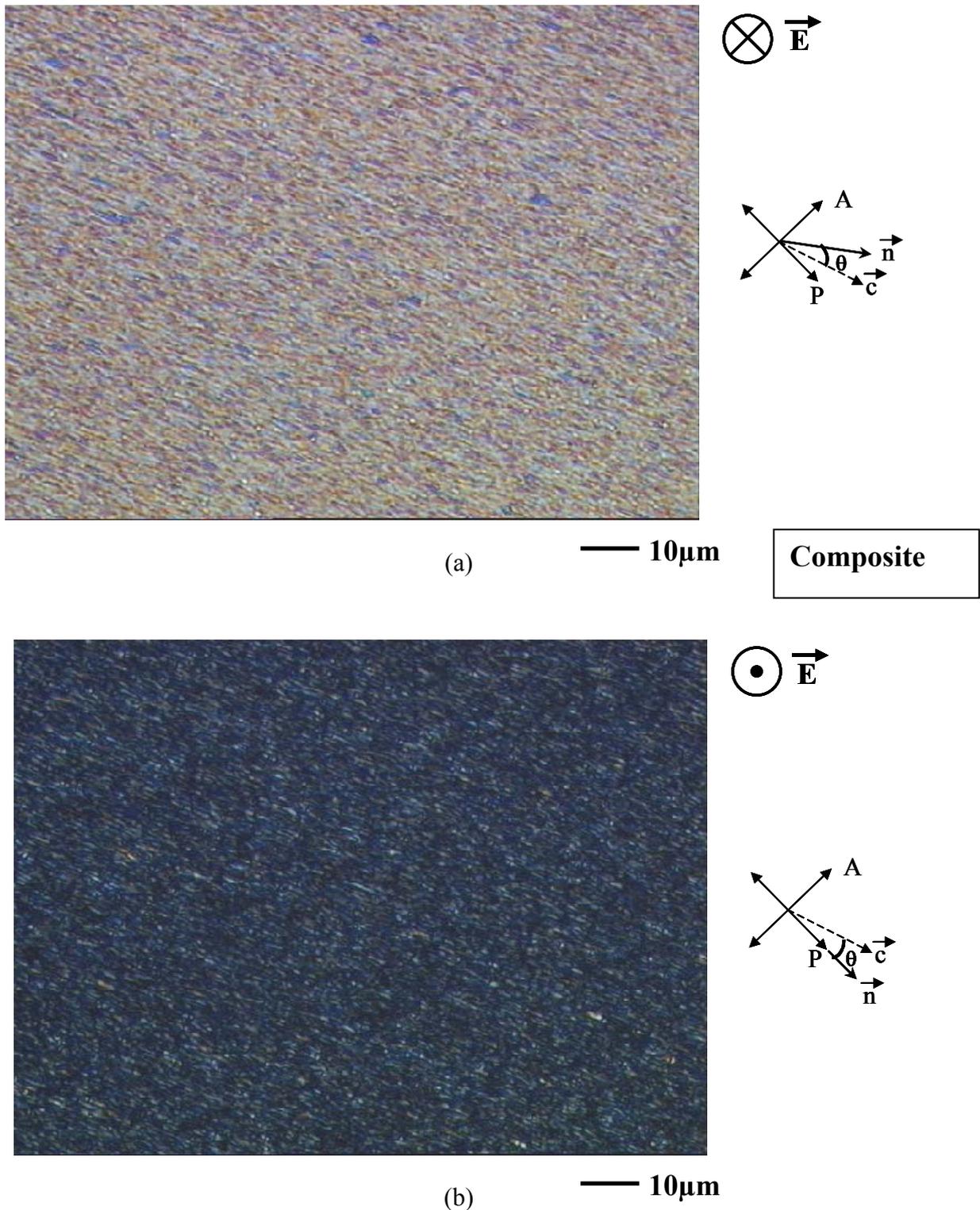


*Figure IV.1 : Evolution en fonction de la température du pas d'hélice du cristal liquide.*

#### IV.1.2. Observations microscopiques du composite

Les textures du composite observées sans application d'un champ électrique sont peu contrastées. Les photomicrographies présentées sur la Figure IV.2 montrent les états optiques du composite obtenus lors de l'application d'un champ électrique. Ces textures correspondent à deux directions opposées du champ électrique, dont l'amplitude est égale à  $10\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  et à une même orientation de l'échantillon par rapport au polariseur. Cette orientation est telle que, pour l'un des deux états, l'intensité lumineuse transmise est minimale (état « opaque »). Dans ce cas (Figure IV.2.b), l'axe optique est parallèle au polariseur ou à l'analyseur. La Figure IV.2.a correspond à l'état « transparent » et met en évidence l'allongement des gouttelettes de cristal liquide dans la direction du cisaillement mécanique, qui a lieu lors de la photopolymérisation. La taille moyenne des gouttelettes est égale à  $\approx 8\mu\text{m}$  suivant le grand axe et à  $\approx 2\mu\text{m}$  suivant le petit axe. Cette dernière valeur est à priori suffisante pour que la structure hélicoïdale se forme au sein des inclusions.

Après suppression du champ électrique, les deux états précédents évoluent pour conduire à des textures intermédiaires, qui sont quasiment identiques et très différentes de celles obtenues lors de l'application du champ. Les états optiques du composite initiés par champ électrique ne sont donc pas stables, contrairement à ceux du composite étudié dans le chapitre précédent.



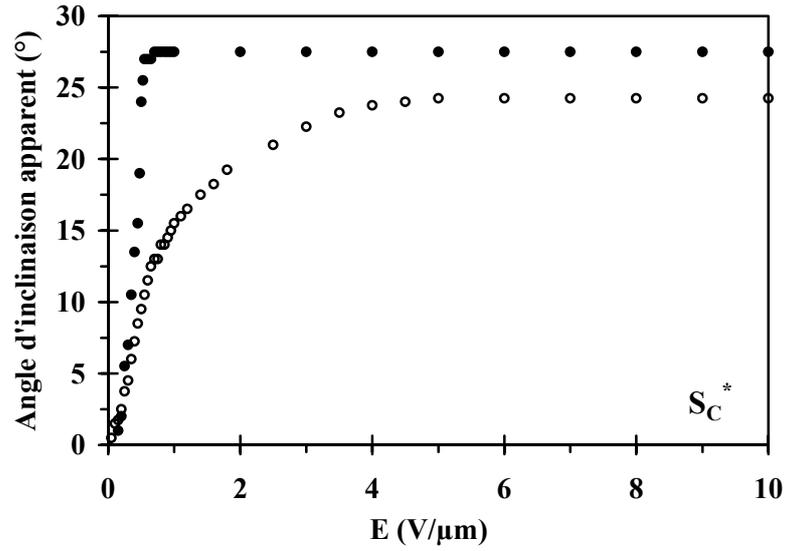
**Figure IV.2 :** Photomicrographies du composite observé entre polariseur (P) et analyseur (A) croisés (grossissement  $\times 320$ ) pour deux directions opposées du champ électrique. L'angle  $\theta$  entre la direction de cisaillement ( $\vec{c}$ ) et l'axe optique ( $\vec{n}$ ) est l'angle d'inclinaison des molécules ( $\theta \approx 25^\circ$ ). Observation de l'état transparent (a) et de l'état opaque (b).

### IV.1.3. Angle d'inclinaison

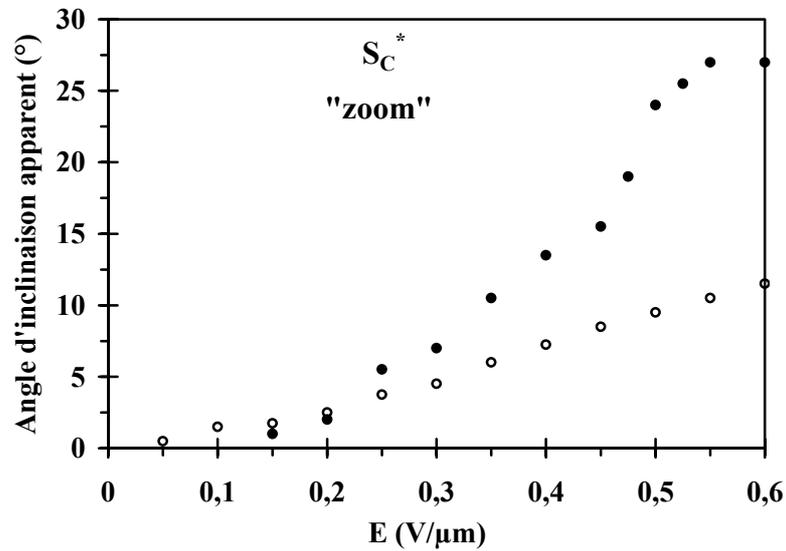
La Figure IV.3 présente l'évolution à température ambiante de l'angle d'inclinaison apparent du cristal liquide et du composite en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué :

- la Figure IV.3.a montre que l'angle d'inclinaison du composite aux champs élevés ( $24,5^\circ$ ) est proche de celui du cristal liquide ( $27,5^\circ$ ). Ces valeurs maximales sont atteintes pour un champ électrique égal à  $\approx 0,7V.\mu m^{-1}$  pour le cristal liquide et à  $\approx 4V.\mu m^{-1}$  pour le composite. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le champ local à l'intérieur des gouttelettes de cristal liquide est inférieur au champ appliqué et par une contribution importante de l'énergie élastique du cristal liquide dans ces cavités.
- la Figure IV.3.b met en évidence, pour les faibles champs électriques ( $< 0,5V.\mu m^{-1}$ ), une évolution linéaire de l'angle d'inclinaison en fonction du champ électrique appliqué. Ceci montre que l'hélice est enroulée au sein des gouttelettes de cristal liquide. En effet, ce comportement est caractéristique de l'effet « DHF » (« Deformed Helix Ferroelectric ») décrit précédemment (§I.1.2.b). On peut rappeler que cet effet électro-optique n'intervient que lorsque la structure hélicoïdale est formée et qu'il correspond à une déformation de l'hélice.

L'évolution en fonction de la température de l'angle d'inclinaison du cristal liquide et du composite est présentée sur la Figure IV.4. Lorsque la température augmente, l'écart entre les deux courbes augmente. Ce phénomène s'accroît fortement pour des températures supérieures à  $45^\circ C$ . Par ailleurs, comme pour les matériaux étudiés dans le chapitre précédent, ces évolutions mettent en évidence l'existence d'un effet électroclinique au voisinage de la transition de phases  $S_C^* - S_A$ . En effet, un angle d'inclinaison non nul est observé dans la phase  $S_A$ . A la température de transition (d'après les mesures diélectriques,  $T_C = 64,3^\circ C$  pour le cristal liquide et  $T_C = 60,3^\circ C$  pour le composite), l'angle d'inclinaison apparent est égal à  $16,5^\circ$  pour le cristal liquide et à  $4,5^\circ$  pour le composite. On peut rappeler que la température de transition de phases  $S_A - I$  du cristal liquide est égale à  $65^\circ C$ .

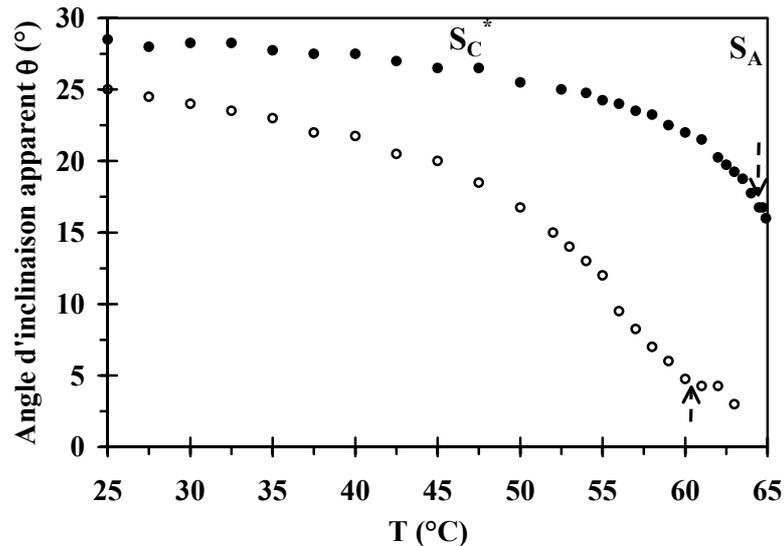


(a)



(b)

**Figure IV.3 :** Evolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué, à température ambiante, de l'angle d'inclinaison apparent du cristal liquide (●) et du composite (○). La courbe (b) montre l'évolution linéaire de l'angle d'inclinaison en fonction du champ électrique appliqué et ainsi met en évidence l'existence de l'effet DHF.



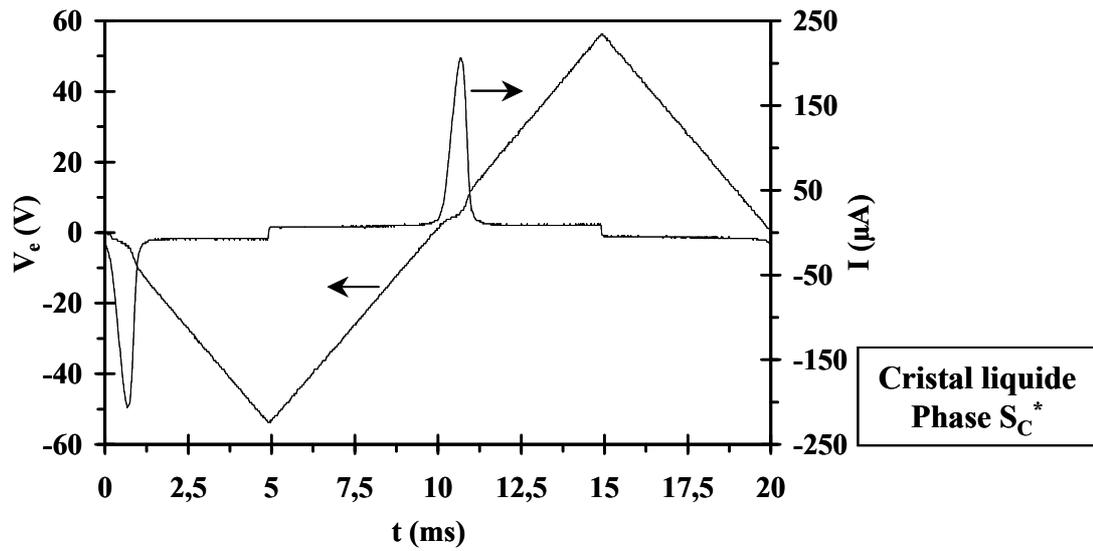
**Figure IV.4 :** Evolution en fonction de la température de l'angle d'inclinaison apparent  $\theta$  du cristal liquide (●) et du composite (○). L'amplitude du champ électrique appliqué est égale à  $10V/\mu m$ . Les flèches en pointillés indiquent la transition de phases  $S_C^* - S_A$ .

#### IV.1.4. Polarisation spontanée

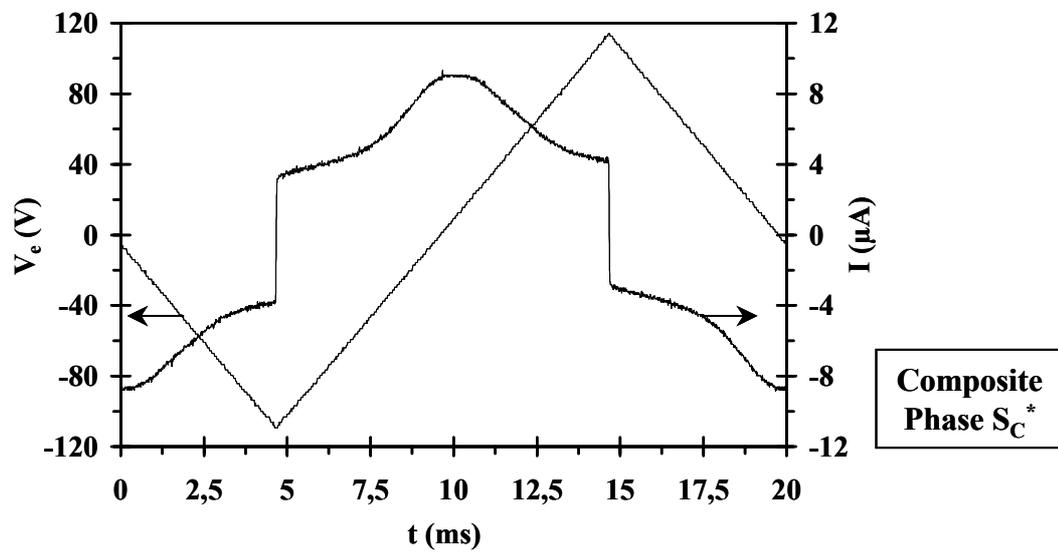
La polarisation spontanée du cristal liquide et du composite a également été mesurée. La tension électrique appliquée aux matériaux est de forme triangulaire, de fréquence égale à 50Hz et d'amplitude égale à 50V pour le cristal liquide et à 110V pour le composite, ce qui représente un champ électrique d'amplitude  $10V.\mu m^{-1}$  pour les deux matériaux.

La Figure IV.5 montre l'évolution temporelle à température ambiante du courant mesuré et fait apparaître un pic de courant de polarisation pour les deux matériaux. Comme pour les matériaux étudiés dans le chapitre précédent, la contribution du courant résistif est faible, contrairement à celle du courant capacitif. Les cycles de polarisation du cristal liquide et du composite, obtenus après intégration des pics de courants, sont présentés sur la Figure IV.6. Les polarisations obtenues sont égales à  $116nC.cm^{-2}$  pour le cristal liquide et à  $43nC.cm^{-2}$  pour le composite, ce qui donne un rapport égal à  $\frac{(P_S)_{PDFLC}}{(P_S)_{FLC}} \approx 37\%$ . On peut considérer que ce chiffre, proche de la proportion massique initiale (40%) de cristal liquide, représente la concentration des gouttelettes dans le composite. La fraction du cristal liquide ségrégué est alors supérieure à 90%.

Les évolutions en fonction de la température de la polarisation du cristal liquide et du composite sont présentées sur la Figure IV.7. Les deux courbes présentent des comportements similaires et, au voisinage de la transition  $S_C^* - S_A$ , en accord avec celles de l'angle d'inclinaison. En effet, une polarisation induite par l'effet électroclinique est observée pour les deux matériaux dans la phase  $S_A$ . A la température de transition de phases  $S_C^* - S_A$ , la polarisation mesurée est égale à  $12nC.cm^{-2}$  pour le cristal liquide et à  $4nC.cm^{-2}$  pour le composite.



(a)



(b)

**Figure IV.5 :** Evolution temporelle à température ambiante de la tension électrique  $V_e$  appliquée (ordonnée de gauche) au cristal liquide (a) et au composite (b) et du courant  $I$  (ordonnée de droite) qui traverse ces matériaux.

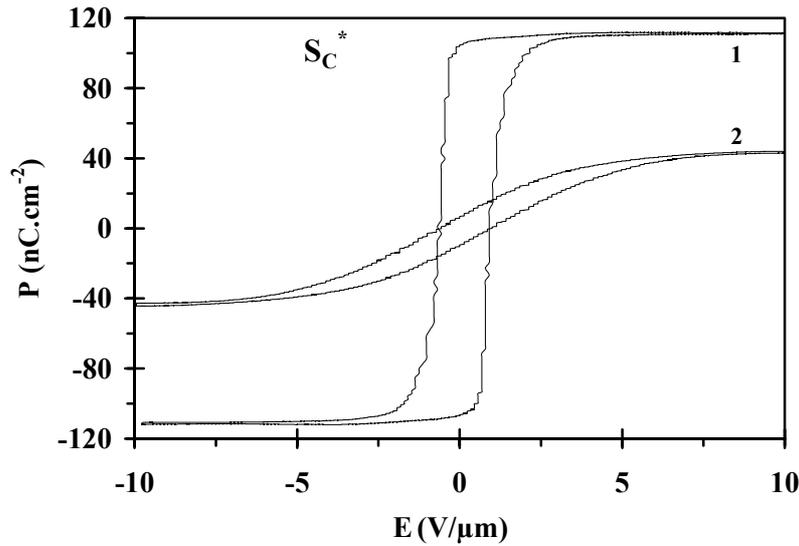


Figure IV.6 : Cycles de polarisation corrigés à température ambiante pour le cristal liquide (1) et le composite (2).

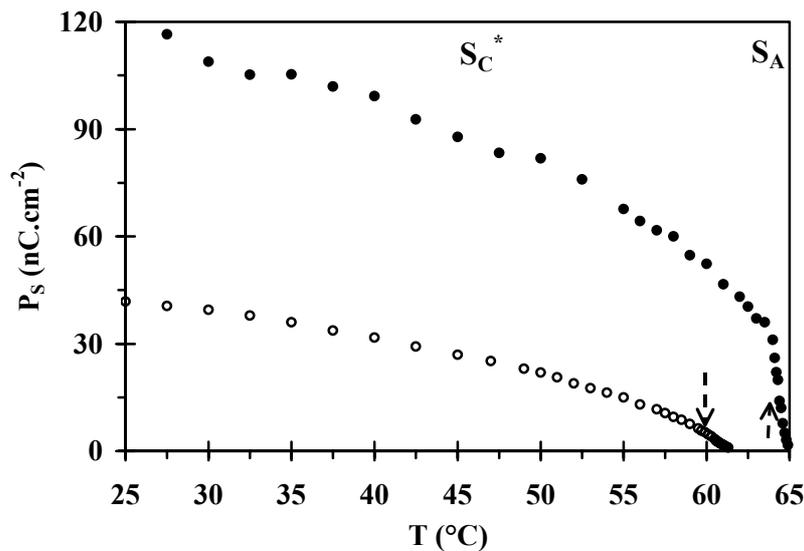


Figure IV.7 : Evolution en fonction de la température de la polarisation du cristal liquide (●) et du composite (○). Les flèches en pointillés indiquent la transition de phases S<sub>C</sub><sup>\*</sup>-S<sub>A</sub>.

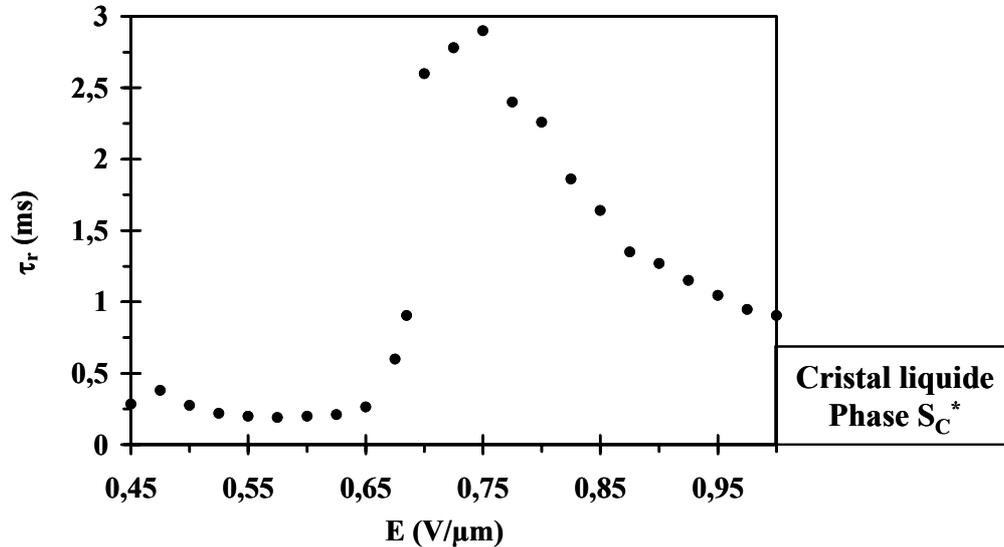
## IV.2. ETUDE ELECTRO-OPTIQUE

### IV.2.1. Temps de réponse

#### IV.2.1.a. Etude à température ambiante

La Figure IV.8 présente l'évolution à température ambiante du temps de réponse du cristal liquide (en phase S<sub>C</sub><sup>\*</sup>) en fonction du champ électrique appliqué lorsque celui varie de 0,45V.μm<sup>-1</sup> à 1V.μm<sup>-1</sup>. Pour des champs inférieurs à 0,65V.μm<sup>-1</sup>, le temps de réponse est peu

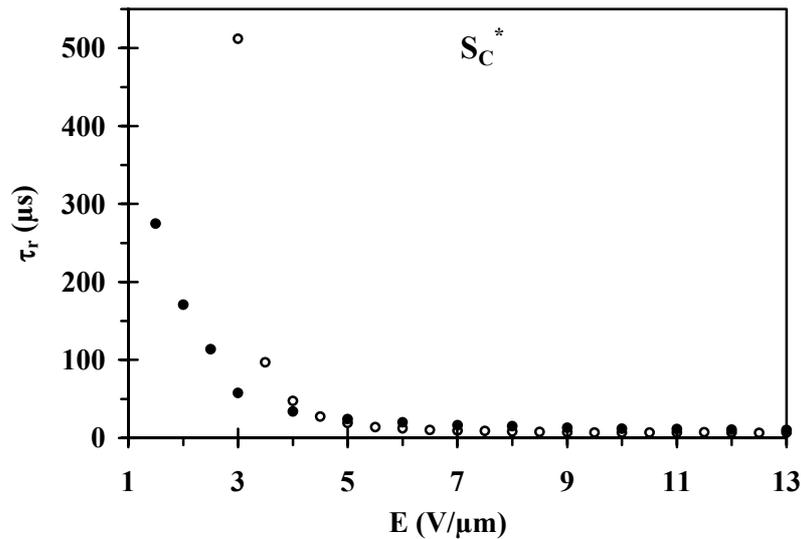
dépendant du champ électrique ; il est égal à  $\approx 200\mu\text{s}$ . Puis il augmente fortement jusqu'à une valeur maximale ( $\approx 3\text{ms}$ ) pour un champ électrique égal à  $0,75\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  avant de diminuer lorsque le champ électrique augmente.



**Figure IV.8 :** Evolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliquée, à température ambiante, du temps de réponse  $\tau_r$  du cristal liquide.

Le comportement de la première partie de la courbe ( $0,45 \leq E \leq 0,65\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) est caractéristique de l'effet « DHF ». En effet, le temps de réponse associé à cet effet électro-optique est indépendant du champ électrique appliqué (éq. I.10, §I.1.2.b). La forte augmentation observée ensuite peut être attribuée au déroulement de la structure hélicoïdale par le champ électrique. L'évolution du temps de réponse pour des champs électriques plus élevés est similaire à celle observée pour les dispositifs SSFLC.

Pour le composite, le temps de réponse associé à l'effet électro-optique « DHF » (champs électriques faibles) n'a pu être déterminé avec une précision suffisante en raison de la faible qualité des signaux correspondant à l'intensité lumineuse transmise par le matériau. Par contre, pour des champs plus élevés, le temps de réponse du composite a pu être mesuré. Son évolution en fonction de l'amplitude du champ électrique est comparée à celle du cristal liquide sur la Figure IV.9. Les deux courbes présentent un comportement similaire. Pour des champs électriques élevés, le temps de réponse du composite est inférieur à celui du cristal liquide. En effet, pour un champ électrique égal à  $10\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ,  $\tau_r$  est égal à  $\approx 12\mu\text{s}$  pour le cristal liquide et à  $\approx 5\mu\text{s}$  pour le composite. Celui-ci présente donc un temps de réponse très faible, inférieur à celui du composite étudié dans le Chapitre III et à ceux rencontrés généralement dans la littérature [96, 97].



**Figure IV.9 :** Evolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué, à température ambiante, du temps de réponse  $\tau_r$  du cristal liquide (●) et du composite (○).

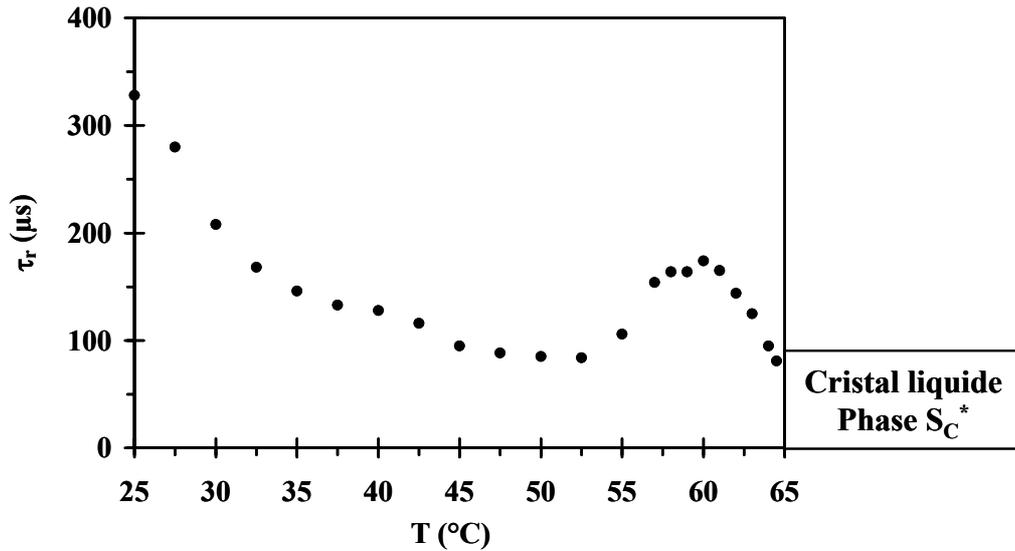
#### IV.2.1.b. Etude en fonction de la température

Le temps de réponse du cristal liquide correspondant à l'effet électro-optique « DHF » a été mesuré en fonction de la température (Figure IV.10). Le champ électrique appliqué est égal à  $0,35V.\mu m^{-1}$ . Lorsque la température augmente, le temps de réponse diminue jusque  $T \approx 52,5^{\circ}C$  où il est égal à  $\approx 80\mu s$ . La courbe présente ensuite un maximum à  $T \approx 60^{\circ}C$  où  $\tau_r \approx 175\mu s$ .

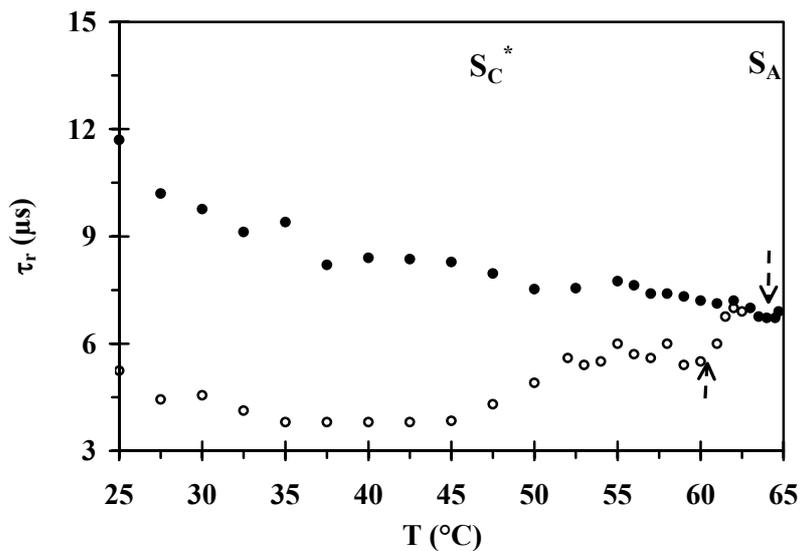
D'après la relation (I.10), ce temps de réponse ne dépend pas du champ électrique appliqué. Il est lié à la viscosité rotationnelle  $\gamma_G$  et au terme d'énergie élastique  $Kq^2$  ( $K$  est la constante élastique et  $q = 2\pi/p$  où  $p$  est le pas d'hélice). L'évolution du temps de réponse en fonction de la température peut donc s'expliquer par :

- une diminution de la viscosité rotationnelle lorsque la température augmente pour  $T < 55^{\circ}C$ ,
- l'évolution du pas hélicoïdal (Figure IV.1) pour  $T > 55^{\circ}C$ .

L'évolution du temps de réponse du cristal liquide et du composite lorsqu'un champ électrique élevé ( $10V.\mu m^{-1}$ ) est appliqué aux matériaux est présentée sur la Figure IV.11. Le temps de réponse du cristal liquide, proche de  $12\mu s$  à  $25^{\circ}C$ , diminue régulièrement lorsque la température augmente. Pour des températures supérieures à  $60^{\circ}C$ , il est environ égal à  $7\mu s$ . Pour le composite, l'évolution du temps de réponse est différente de celle obtenue pour le cristal liquide. La courbe montre en effet une évolution quasiment constante pour  $30^{\circ}C \leq T \leq 45^{\circ}C$ , où  $\tau_r \approx 4\mu s$ , et pour  $52^{\circ}C \leq T \leq 60^{\circ}C$ , où  $\tau_r \approx 6\mu s$ . Pour des températures supérieures à  $60^{\circ}C$ , le temps de réponse augmente avec la température. Il est égal à  $\approx 7\mu s$  à  $62^{\circ}C$ . Le résultat important est que, dans toute la gamme de température, le temps de réponse du composite est inférieur à celui du cristal liquide.



**Figure IV.10 :** Evolution en fonction de la température du temps de réponse  $\tau_r$  de l'effet « DHF » du cristal liquide. L'amplitude du champ électrique appliqué est égale à  $0,35V.\mu\text{m}^{-1}$ .

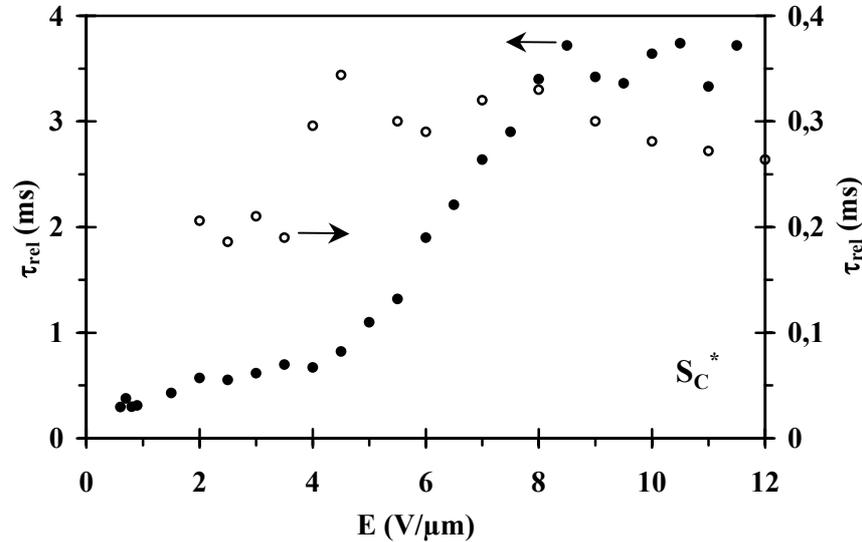


**Figure IV.11 :** Evolution en fonction de la température du temps de réponse  $\tau_r$  du cristal liquide (●) et du composite (○). L'amplitude du champ électrique appliqué est élevée ( $10V.\mu\text{m}^{-1}$ ). Les flèches en pointillés indiquent la transition de phases  $S_C^* - S_A$ .

#### IV.2.2. Temps de relaxation

Les états optiques obtenus après application d'un champ électrique pour le cristal liquide et le composite ne sont pas stables lorsque le champ est supprimé (§IV.1.2). Ceci peut s'expliquer par le faible pas hélicoïdal et l'énergie élastique importante du cristal liquide, ce qui se traduit par le réenroulement de la structure hélicoïdale aussi bien dans la cellule de cristal liquide que dans les gouttelettes du composite. Ces matériaux présentent en effet un

facteur de bistabilité quasiment nul. Leur temps de relaxation a donc pu être mesuré (§II.2.2.c). L'évolution de ce paramètre électro-optique en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué est présentée sur la Figure IV.12 pour le cristal liquide et le composite.



**Figure IV.12 :** Evolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué, à température ambiante, du temps de relaxation  $\tau_{rel}$  du cristal liquide (●) (ordonnée de gauche) et du composite (○) (ordonnée de droite).

Les deux courbes présentent le même comportement. Pour de faibles champs électriques, inférieurs à  $4\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour le cristal liquide et à  $3,5\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour le composite, le temps de relaxation des matériaux est quasiment constant et environ égal à  $600\mu\text{s}$  pour le cristal liquide et à  $200\mu\text{s}$  pour le composite. Ensuite, l'augmentation de l'amplitude du champ électrique est accompagnée par une croissance importante du temps de relaxation. Cette variation est plus importante pour le cristal liquide. Pour des champs électriques supérieurs à  $8,5\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour le cristal liquide et à  $4,5\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour le composite, les courbes présentent une évolution quasiment constante et le temps de relaxation est environ égal à  $3,5\text{ms}$  pour le cristal liquide et à  $300\mu\text{s}$  pour le composite.

Les valeurs de temps de relaxation obtenues et le comportement des courbes sont assez proches de ceux observés dans d'autres travaux [98, 99]. Par ailleurs, le composite présente un temps de relaxation environ dix fois plus faible que le cristal liquide. Ce résultat peut s'expliquer par une énergie élastique plus importante du cristal liquide dans le composite liée au confinement du cristal liquide. Ceci est en accord avec les valeurs de tension de saturation obtenues à l'aide des courbes représentant l'évolution en fonction du champ électrique de l'angle d'inclinaison des deux matériaux (§IV.1.3).

### IV.3. ETUDE DIELECTRIQUE

Les mesures diélectriques des matériaux ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour l'étude du cristal liquide qui présente un pas d'hélice élevé et du composite correspondant (§III.3). Les épaisseurs des échantillons pour l'étude du cristal liquide et du composite sont ici égales à  $11\mu\text{m}$ .

---

### IV.3.1. Etude du mode de Goldstone dans la phase $S_C^*$ et du mode mou dans la phase $S_A$

#### IV.3.1.a. Comportement diélectrique

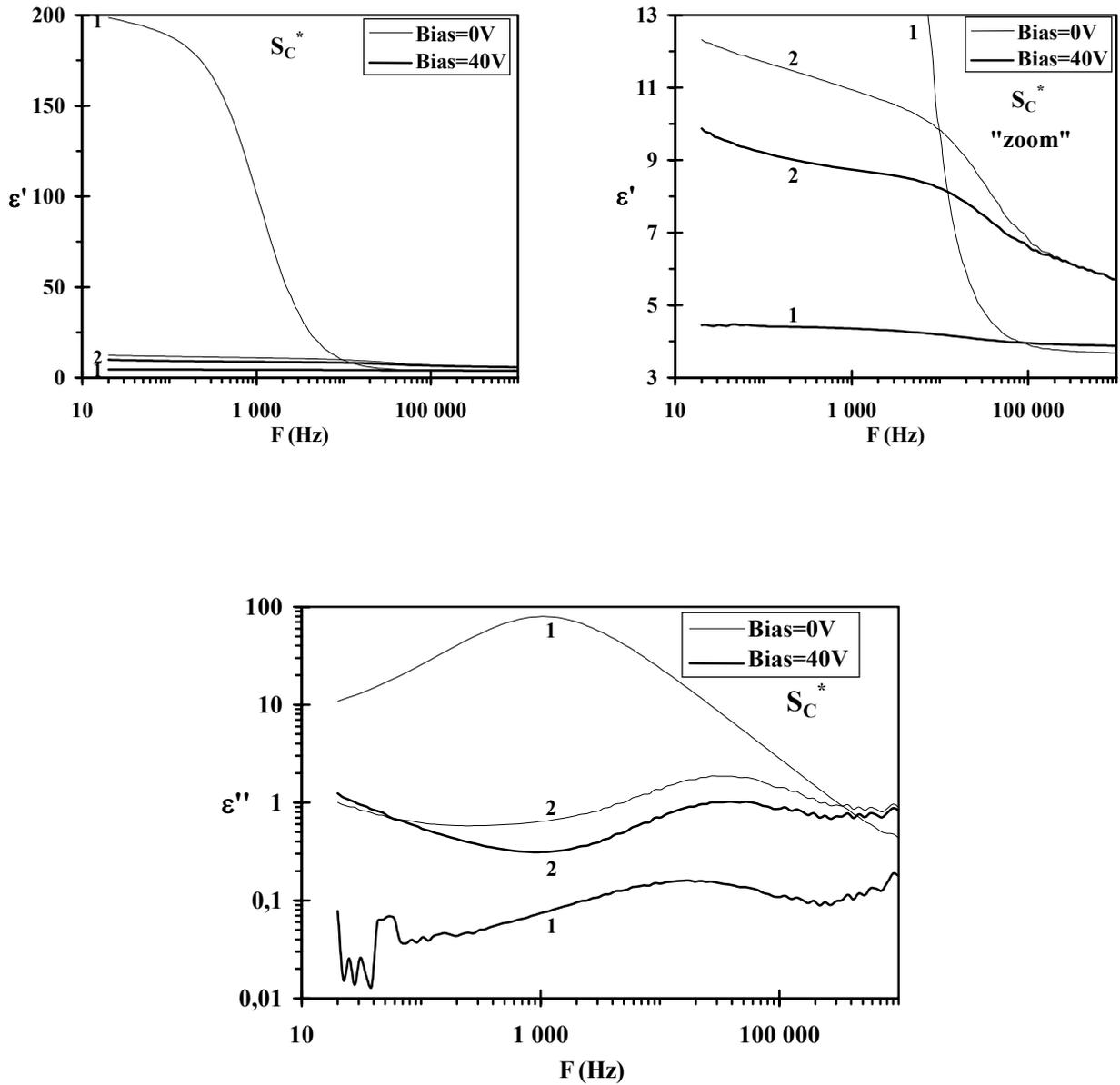
Des exemples de spectres diélectriques dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  du cristal liquide et du composite mettent en évidence pour les deux matériaux (Figure IV.13 à Figure IV.15) :

- **dans la phase  $S_C^*$**  (Figure IV.13 et Figure IV.14), un mécanisme de relaxation dont l'amplitude et la fréquence critique sont respectivement égales, à température ambiante, à 170 et 2kHz pour le cristal liquide et à 5 et 40kHz pour le composite. L'amplitude de ce mécanisme diminue avec l'application d'un champ électrique continu. Cet effet est faible dans le cas du composite PDFLC.
- **dans la phase  $S_A$**  (Figure IV.15), un mécanisme dont l'amplitude est faible et la fréquence critique élevée ( $\Delta\epsilon \leq 60$ ,  $F_C > 5\text{kHz}$  pour le cristal liquide et  $\Delta\epsilon < 2$ ,  $F_C > 30\text{kHz}$  pour le composite). Lorsque la température augmente, l'amplitude de ce mécanisme diminue alors que sa fréquence critique augmente.

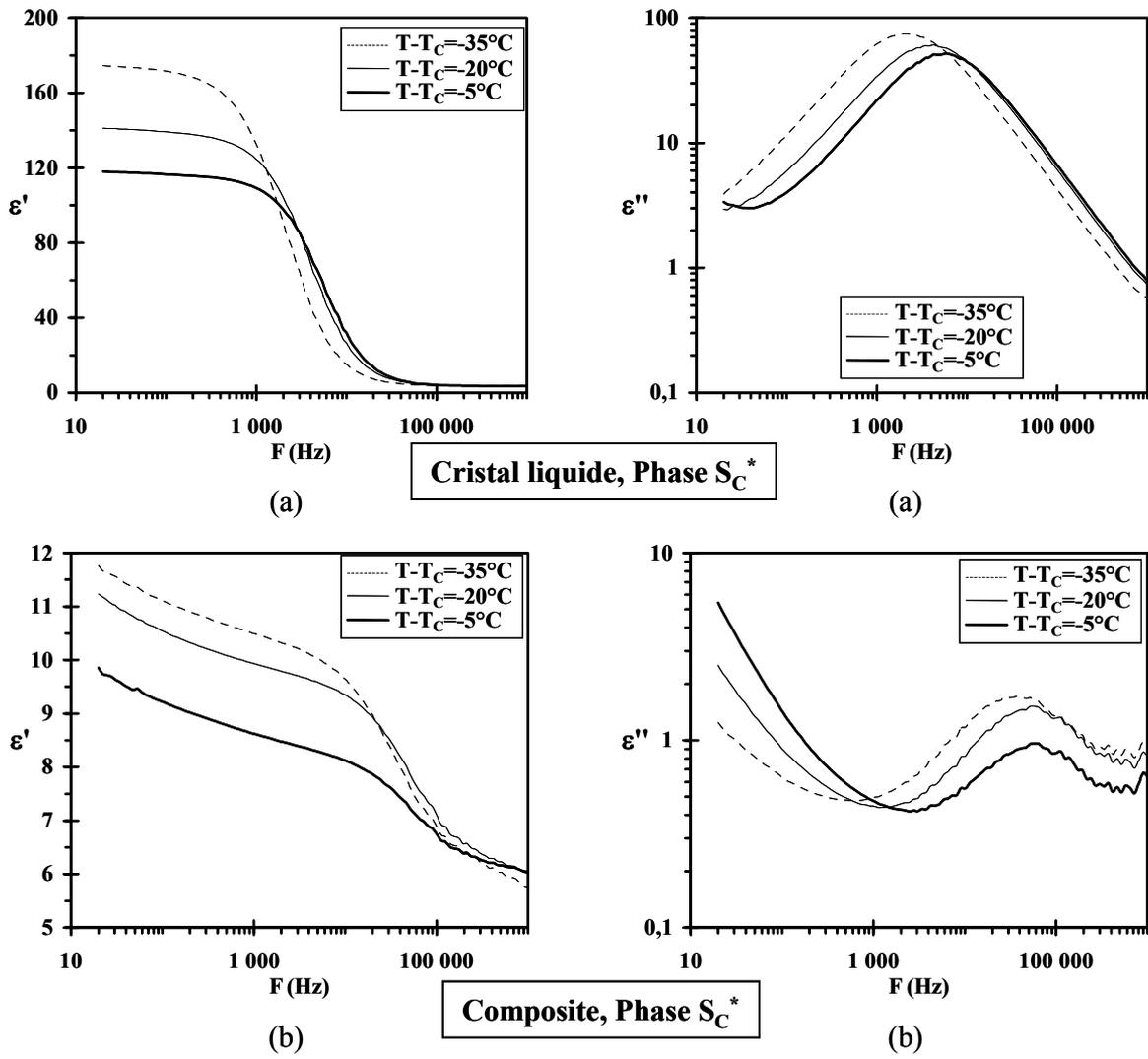
Les températures de transition  $S_C^*-S_A$  ont été obtenues à l'aide des évolutions en fonction de la température des caractéristiques des mécanismes observés dans les deux phases (Figure IV.17). Comme pour les matériaux étudiés dans le Chapitre III, la température du composite ( $T_C = 60,3^\circ\text{C}$ ) est nettement inférieure à celle du cristal liquide ( $T_C = 64,3^\circ\text{C}$ ).

Les évolutions en fonction de la température des caractéristiques des mécanismes observés pour le cristal liquide et le composite sont similaires (Figure IV.16 à Figure IV.18) :

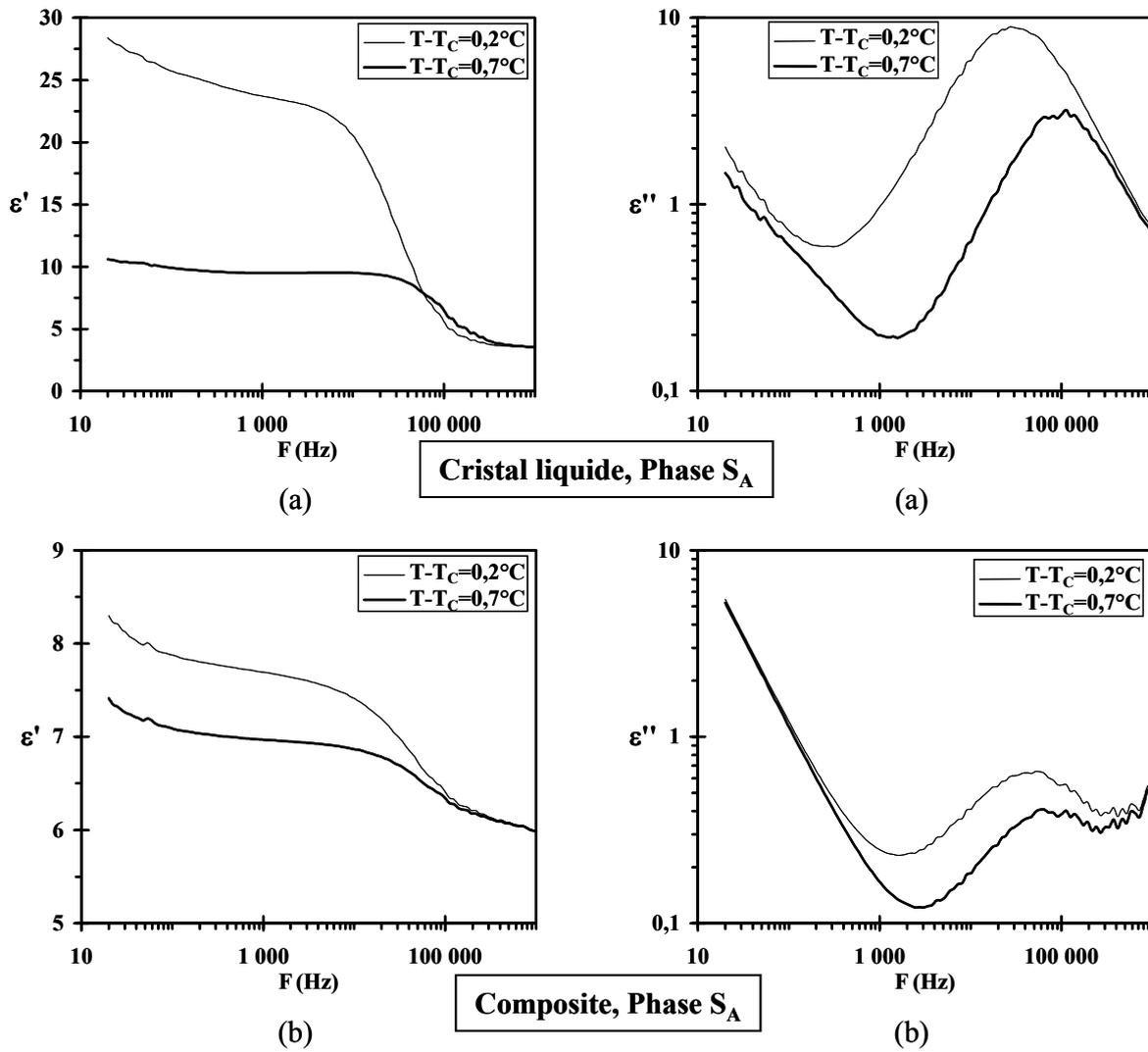
- **dans la phase  $S_C^*$** , l'évolution de l'amplitude du mécanisme lorsque la température augmente présente une diminution progressive (à  $T - T_C = -5^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\epsilon = 113$  pour le cristal liquide et  $\Delta\epsilon = 2,8$  pour le composite), puis un maximum à  $T - T_C \approx -0,5^\circ\text{C}$  avant une diminution brutale à l'approche de la transition  $S_C^*-S_A$ . La fréquence critique du mécanisme augmente avec la température pour atteindre un maximum à  $T - T_C \approx -6^\circ\text{C}$  pour le cristal liquide et à  $T - T_C \approx -10^\circ\text{C}$  pour le composite, avant de diminuer fortement à l'approche de la transition et de présenter un minimum à  $T - T_C \approx -0,5^\circ\text{C}$ .
- **dans la phase  $S_A$** , lorsque la température diminue, l'amplitude du mécanisme croît et sa fréquence critique diminue. A la transition, elles sont respectivement égales à  $\approx 60$  et  $\approx 7,5\text{kHz}$  pour le cristal liquide et à  $\approx 2,2$  et  $\approx 35\text{kHz}$  pour le composite. Par ailleurs, les évolutions de l'inverse de l'amplitude et de la fréquence critique de ce mécanisme sont linéaires. Les pentes correspondantes sont données dans le Tableau IV.1.



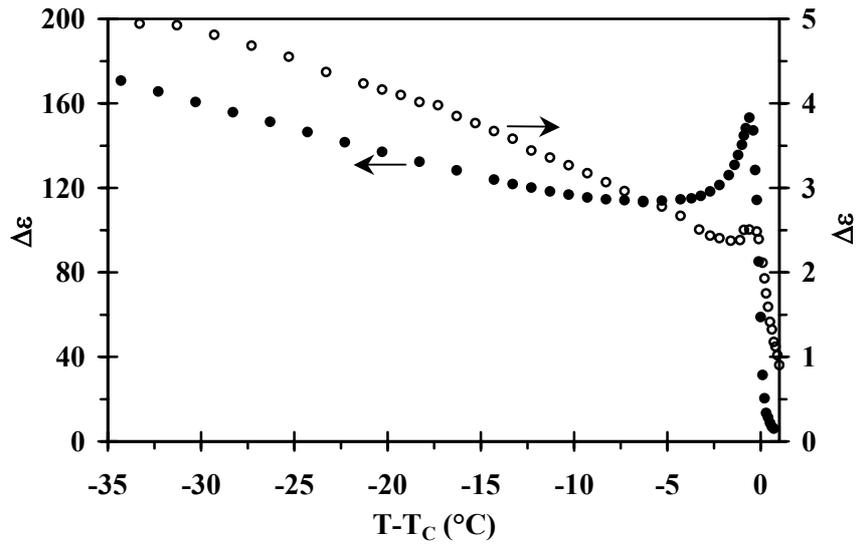
**Figure IV.13 :** Spectres diélectriques à 25°C du cristal liquide (1) et du composite (2) avec et sans superposition d'une tension continue (« Bias ») d'amplitude égale à 40V.



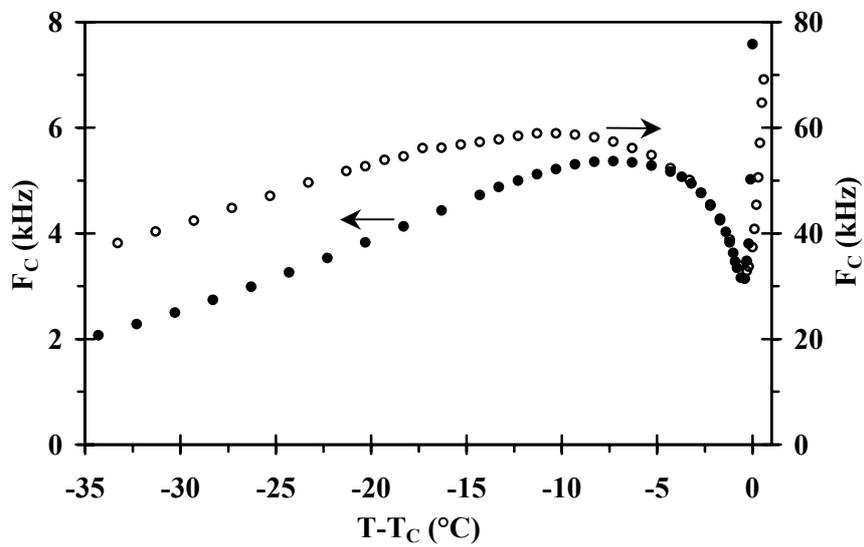
*Figure IV.14 : Exemples de spectres diélectriques à différentes températures dans la phase  $S_C^*$  du cristal liquide (a) et du composite (b).*



*Figure IV.15 : Exemples de spectres diélectriques à différentes températures dans la phase  $S_A$  du cristal liquide (a) et du composite (b).*

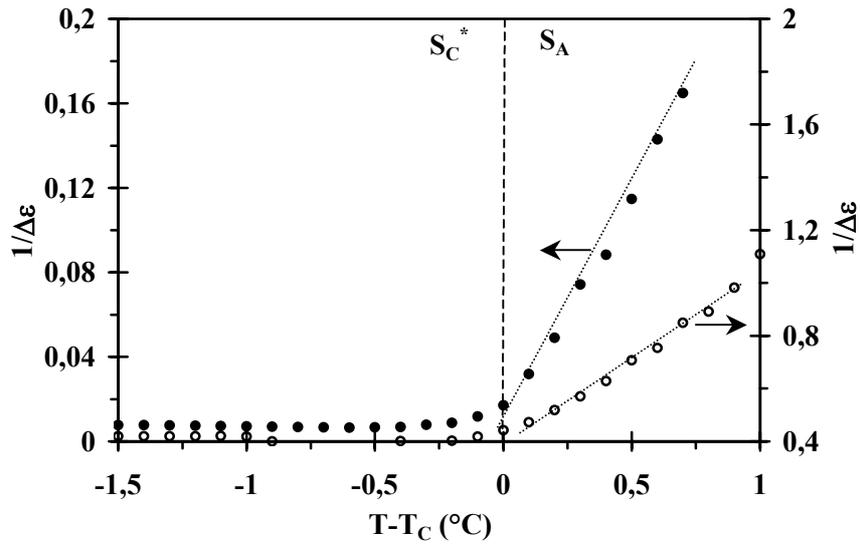


(a)

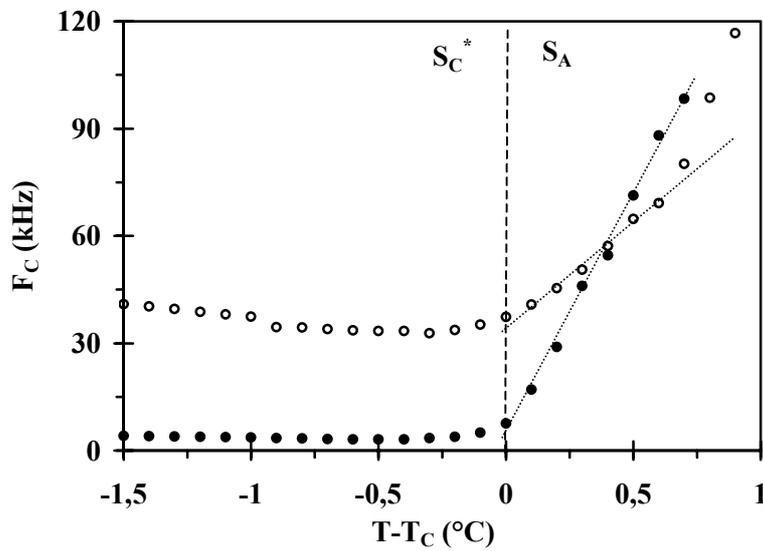


(b)

**Figure IV.16 :** Evolution en fonction de la température de l'amplitude  $\Delta\varepsilon$  (a) et de la fréquence de relaxation  $F_C$  (b) des mécanismes de relaxation observés dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  pour le cristal liquide ( $\bullet$ ) (ordonnées de gauche) et le composite ( $\circ$ ) (ordonnées de droite).

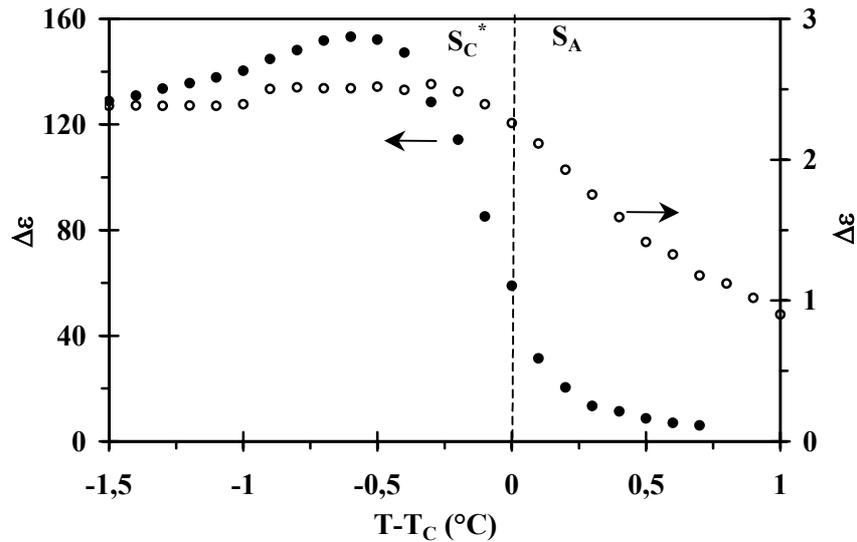


(a)



(b)

**Figure IV.17** : Evolution en fonction de la température, au voisinage de la transition, de l'inverse de l'amplitude  $1/\Delta\varepsilon$  (a) et de la fréquence de relaxation  $F_C$  (b) des mécanismes de relaxation observés dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  pour le cristal liquide ( $\bullet$ ) et le composite ( $\circ$ ).



**Figure IV.18** : Evolution en fonction de la température, au voisinage de la transition, de l'amplitude  $\Delta\varepsilon$  des mécanismes de relaxation observés dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  pour le cristal liquide (●) (ordonnée de gauche) et le composite (○) (ordonnée de droite).

	Pente de $1/\Delta\varepsilon_S(T-T_C)$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	Pente de $F_S(T-T_C)$ ( $\text{kHz}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
Cristal liquide	0,23	139
Composite	0,64	59

**Tableau IV.1** : Pentes des courbes représentant l'évolution, en fonction de la température, de l'inverse de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du mode mou dans la phase  $S_A$  pour le cristal liquide et le composite.

#### IV.3.1.b. Commentaires et discussion

Les résultats permettent d'attribuer, pour le cristal liquide et le composite, le mécanisme en phase  $S_C^*$  au **mode de Goldstone** et celui en phase  $S_A$  au **mode mou**. Ils permettent également d'effectuer les remarques suivantes :

##### En phase $S_C^*$

- Le **mode de Goldstone** du **cristal liquide** présente une amplitude et une fréquence critique supérieures à celles observées pour le cristal liquide présentant un pas d'hélice élevé. Ceci peut s'expliquer, pour l'amplitude, par une polarisation spontanée plus importante, et pour la fréquence, par un plus faible pas d'hélice.
- La diminution de l'amplitude du **mode de Goldstone** du **composite** engendrée par l'application du champ électrique continu est faible. Ce comportement peut être lié à un champ local dans les gouttelettes plus faible que le champ électrique appliqué.

- Contrairement au mécanisme observé pour le matériau étudié dans le Chapitre III, l'amplitude du **mode de Goldstone** du cristal liquide diminue progressivement lorsque la température augmente. Pour le composite, cette diminution est plus sensible.
- Le maximum de l'amplitude du **mode de Goldstone** observé très près de la transition de phases  $S_C^* - S_A$  pour le cristal liquide est prévu par le modèle théorique étendu (§I.1.3.d) et peut être lié au maximum du pas d'hélice à cette température (Figure IV.1). Ce maximum est également observé pour le composite. Le minimum de la fréquence critique observé pour le cristal liquide et le composite peut également être lié au comportement du pas d'hélice. Ceci tend à montrer que la structure hélicoïdale est enroulée au sein des gouttelettes.
- Par rapport au cristal liquide, le composite présente une amplitude du **mode de Goldstone** beaucoup plus faible et une fréquence critique plus élevée. En effet, à température ambiante ( $T - T_C \approx -35^\circ\text{C}$ ),  $\frac{(\Delta\varepsilon_G)_{\text{FLC}}}{(\Delta\varepsilon_G)_{\text{PDFLC}}} \approx 34$  et  $\frac{(F_G)_{\text{PDFLC}}}{(F_G)_{\text{FLC}}} \approx 17,5$ .

**En phase  $S_A$ ,** en comparaison avec le cristal liquide, le composite présente une pente de la courbe  $1/\varepsilon_S(T-T_C)$  plus importante et une pente de la courbe  $F_S(T-T_C)$  plus faible. Ces caractéristiques peuvent être dues à une constante piézoélectrique  $C$  plus faible et une viscosité rotationnelle  $\gamma_S$  plus importante pour le composite.

Les spectres diélectriques des matériaux ont été analysés à l'aide de la relation de Cole et Cole (éq. II.13), qui prend en compte l'hétérogénéité des temps de relaxation des moments dipolaires. Cette hétérogénéité est quantifiée par le paramètre de distribution  $\beta$ . Les valeurs de ce paramètre sont données, pour le cristal liquide et le composite, à différentes températures pour le mode de Goldstone en phase  $S_C^*$  et le mode mou en phase  $S_A$  dans le Tableau IV.2.

	Mode de Goldstone		Mode mou	
$T-T_C$ ( $^\circ\text{C}$ )	-35	-5	0,2	0,7
$\beta$ Cristal liquide	0,082	0,054	0,079	0,010
$\beta$ Composite	0,25	0,25	0,26	0,24

**Tableau IV.2 :** Exemples de paramètres de distribution  $\beta$  des mécanismes de relaxation dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  pour le cristal liquide et le composite.

Pour les deux mécanismes, en comparaison avec le cristal liquide, le paramètre  $\beta$  est nettement plus important pour le composite. Ceci pourrait s'expliquer par des différences :

- au sein d'une même gouttelette, entre les réponses des molécules situées à la périphérie et au centre de l'inclusion.
- entre les gouttelettes : le temps de relaxation peut être différent d'une gouttelette à une autre.

#### IV.3.1.c. Discussion à partir d'un modèle théorique

Comme pour les matériaux étudiés dans le Chapitre III (§III.3.1.d), les permittivités théoriques  $\varepsilon^*(F)$  correspondant au mode Goldstone à température ambiante et au mode mou à la température de transition  $S_C^*-S_A$  du composite étudié ici ont été calculées à l'aide de la loi de mélange présentée dans le Chapitre I (éq. I.55) :

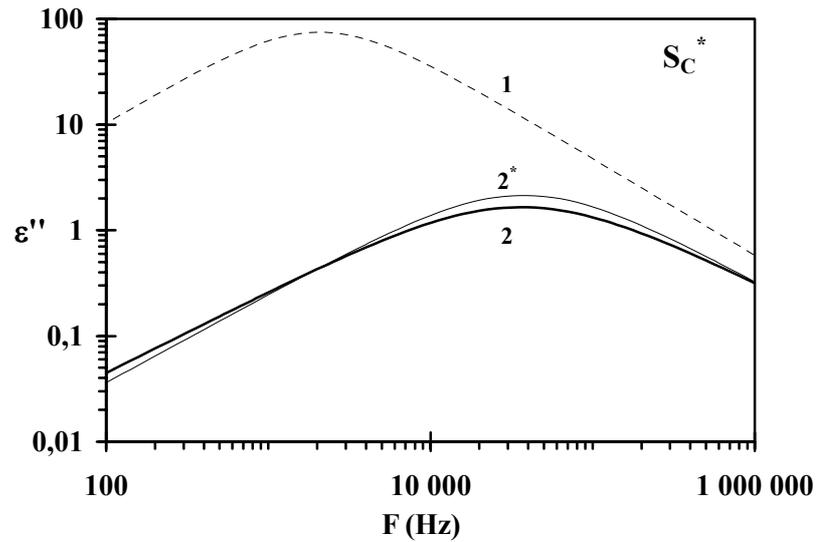
$$\varepsilon^*(F) - \varepsilon_p = \frac{\eta(\varepsilon_{lc}^*(F) - \varepsilon_p)}{1 + A_a \left( \frac{\varepsilon_{lc}^*(F) - 1}{\varepsilon^*(F)} \right)}$$

Le facteur de dépolarisation  $A_a$ , déduit de la mesure de la taille moyenne des gouttelettes (§IV.1.2) est environ égal à 0,70. La proportion volumique des gouttelettes de cristal liquide dans les composite est égale à  $\eta = 0,37$  (§IV.1.4). Les valeurs de la permittivité statique de la matrice polymère sont :  $\varepsilon_p = 4,6$  à température ambiante,  $\varepsilon_p = 4,0$  à la température de transition  $S_C^*-S_A$  du cristal liquide ( $T_C = 64,3^\circ\text{C}$ ) (Figure II.3). Les caractéristiques expérimentales du cristal liquide utilisées sont données dans le tableau suivant :

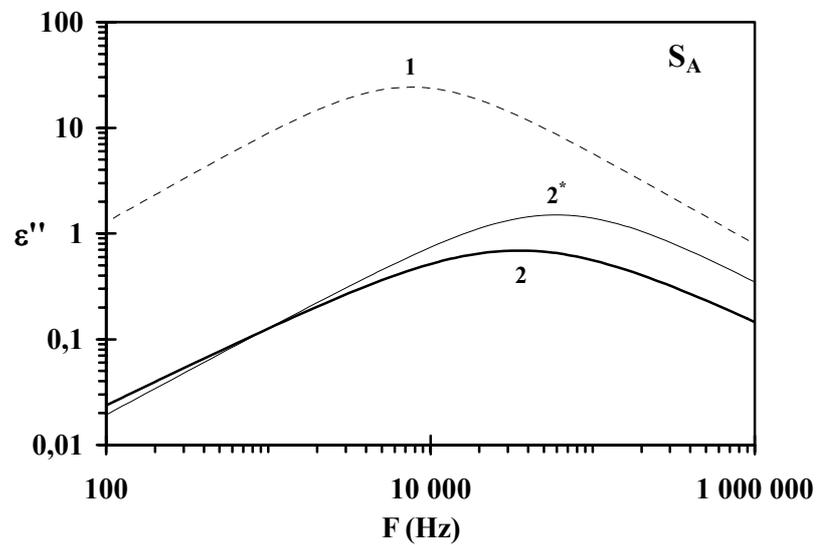
	$\Delta\varepsilon$	$F_C$ (kHz)	$\varepsilon_\infty$	$\beta$
Mode de Goldstone (Température ambiante)	170	2,070	2,8	0,082
Mode mou ( $T = T_C$ )	58,7	7,6	3,065	0,122

**Tableau IV.3 :** Caractéristiques expérimentales, pour le cristal liquide, du mode de Goldstone à la température ambiante et du mode mou à la température de transition  $S_C^*-S_A$ .

Les spectres diélectriques  $\varepsilon''(F)$  obtenus à l'aide du modèle, ainsi que les caractéristiques déduites de ces spectres, sont présentés sur la Figure IV.19 et dans le Tableau IV.4. Ils sont comparés aux résultats expérimentaux du cristal liquide et du composite.



(a)



(b)

**Figure IV.19 :** Spectres diélectriques  $\varepsilon''(F)$  du mode de Goldstone à température ambiante (a) et du mode mou à la transition de phases  $S_C^*-S_A$  (b) pour le cristal liquide (1) et le composite (2, 2\*). Le symbole « \* » indique les résultats du modèle théorique.

	Mode de Goldstone (à température ambiante)		Mode mou (à $T = T_C$ )	
	$\Delta\varepsilon_G$	$F_G$ (kHz)	$\Delta\varepsilon_S$	$F_S$ (kHz)
Cristal liquide	170	2,070	58,7	7,6
Composite (*)	5,501	37,61	3,947	59,5
Composite	4,7	36,2	2,2	35

**Tableau IV.4 :** Amplitudes et fréquences critiques du mode de Goldstone à température ambiante et du mode mou à la transition  $S_C^* - S_A$  du cristal liquide et du composite. Le symbole « \* » indique les résultats du modèle théorique.

Pour le **mode de Goldstone**, un faible écart est observé entre le spectre diélectrique théorique et le spectre expérimental du composite. Les écarts mesurés entre le cristal liquide et le composite peuvent donc s'expliquer en considérant uniquement l'hétérogénéité diélectrique du composite. Ce résultat montre que la structure hélicoïdale est peu perturbée au sein des gouttelettes lorsque le cristal liquide présente un faible pas hélicoïdal. Les écarts sont liés uniquement à la différence entre le champ appliqué  $E$  et le champ local  $E'$  à l'intérieur des gouttelettes. Les valeurs mesurées des permittivités du cristal liquide et du composite étant égales respectivement à  $\varepsilon_{lc} \approx 175$  et à  $\varepsilon \approx 12$  (Figure IV.13), l'application de la relation (I.54) permet d'obtenir la relation suivante :  $E' = \frac{E}{13,6}$ .

Pour le **mode mou**, le spectre diélectrique obtenu à l'aide du modèle est relativement proche du spectre expérimental du composite. On peut considérer que la diminution de l'amplitude et l'augmentation de la fréquence critique de ce mécanisme lorsque le cristal liquide est en géométrie confinée sont également liées à l'hétérogénéité diélectrique du composite.

### IV.3.2. Effet de l'application d'un champ électrique continu au voisinage de la transition $S_C^* - S_A$

Les résultats précédents ont été complétés par une étude du cristal liquide et du composite au voisinage de la transition  $S_A - S_C^*$  lorsqu'un champ électrique continu est appliqué aux échantillons, dans le but d'observer et de caractériser le mode mou dans la phase  $S_C^*$ . Afin de supprimer totalement le mode de Goldstone, une tension continue d'amplitude 40V a été utilisée pour le composite. Pour le cristal liquide, les résultats présentés ici ont été obtenus avec l'application d'une tension dont l'amplitude est plus faible (10V) afin d'obtenir des caractéristiques du mode mou dans la phase  $S_C^*$  moins influencées par le champ continu.

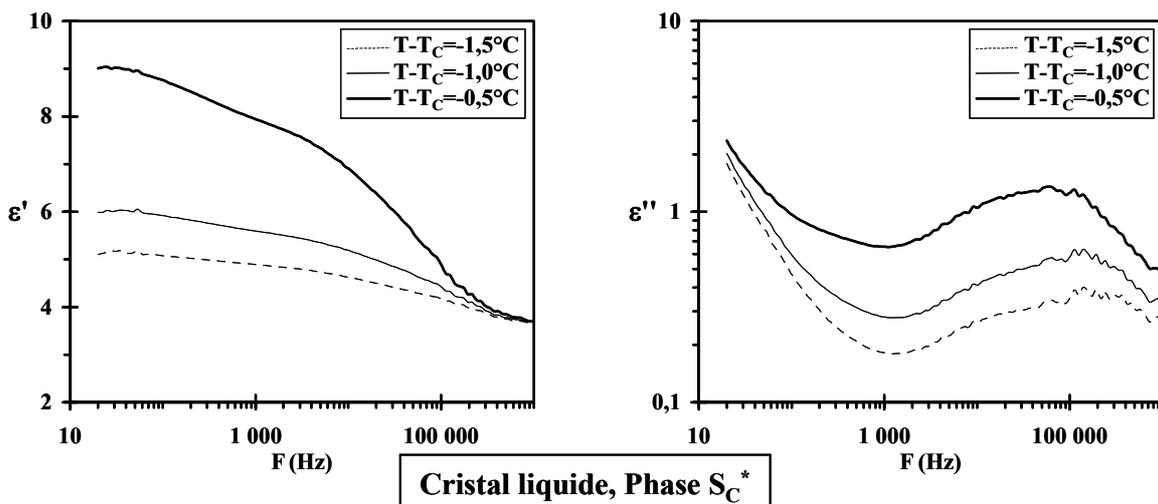
Pour le cristal liquide, l'application de la tension continue a comme première conséquence la suppression de la phase  $S_A$ . En effet, lorsque la température augmente, le cristal liquide transite directement de la phase  $S_C^*$  à la phase liquide I (isotrope). Cette

transition a lieu à une température égale à  $T - T_C \approx -0,25^\circ\text{C}$ , où  $T_C$  est ici la température de transition  $S_C^* - S_A$  obtenue sans application de tension continue. Pour l'ensemble des figures présentant les résultats du cristal liquide, la température  $T_C$  correspondra à cette température de transition  $S_C^* - S_A$ . Pour les courbes se rapportant au composite, elle correspondra à la température de transition obtenue avec l'application de la tension continue.

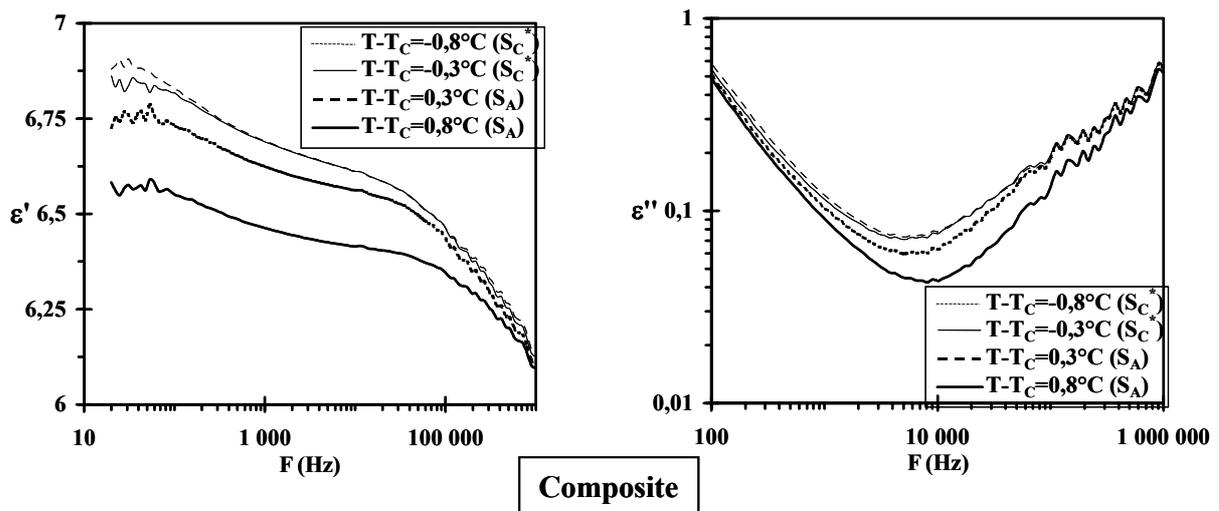
L'application du champ électrique continu entraîne une augmentation de  $0,5^\circ\text{C}$  de la température de transition  $S_C^* - S_A$  pour le composite. Cette augmentation est supérieure à celle obtenue pour le composite dont le cristal liquide présente un pas d'hélice élevé (§III.3.2). Ceci peut être dû, si l'on considère la relation (I.38), à un facteur  $P_S / \theta$  à la transition plus élevé pour le composite étudié ici.

Des exemples de spectres diélectriques obtenus pour les deux matériaux sont présentés sur la Figure IV.20 et la Figure IV.21. On peut y observer :

- pour le **cristal liquide**, dans la **phase  $S_C^*$** , un mécanisme de relaxation dont les caractéristiques (amplitude faible, fréquence critique élevée, augmentation de l'amplitude et diminution de la fréquence critique lorsque la température augmente) permettent de le lier au **mode mou**.
- pour le **composite**, le mécanisme de relaxation lié au mode mou n'est pas mis en évidence. En effet, dans la phase  $S_C^*$ , l'effet du champ continu est limité et le mode de Goldstone n'est pas supprimé totalement ; dans la phase  $S_A$ , le champ continu entraîne une diminution de l'amplitude et une augmentation de la fréquence critique du mode mou. Dans les deux phases, un mécanisme de relaxation de fréquence critique élevée ( $> 100\text{kHz}$ ) est observé. Ce mécanisme est principalement lié à la matrice polymère.



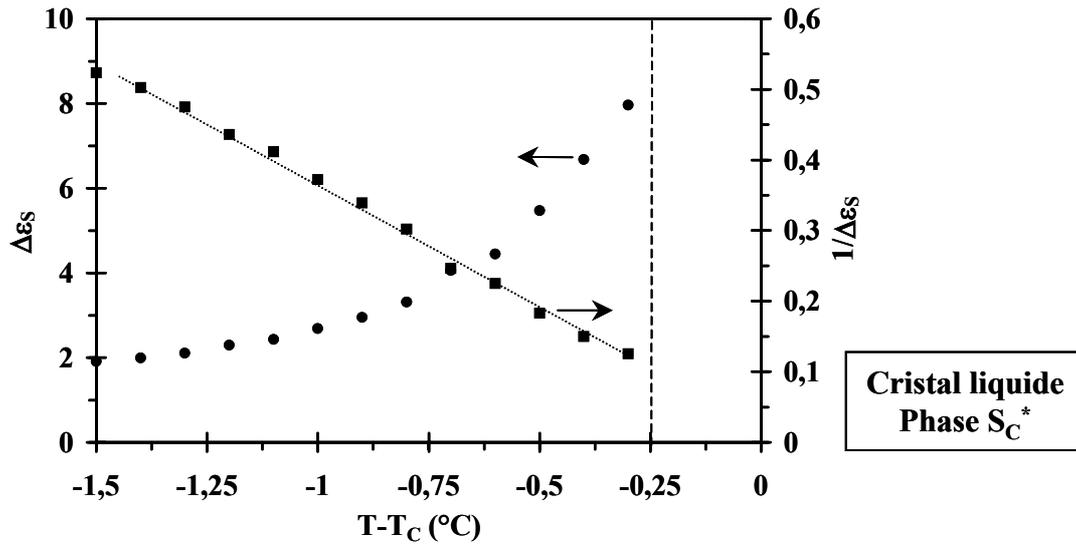
**Figure IV.20** : Exemples de spectres diélectriques à différentes températures dans la phase  $S_C^*$  du cristal liquide avec superposition d'une tension continue d'amplitude  $10\text{V}$ .  $T_C$  correspond ici à la température de transition obtenue sans bias.



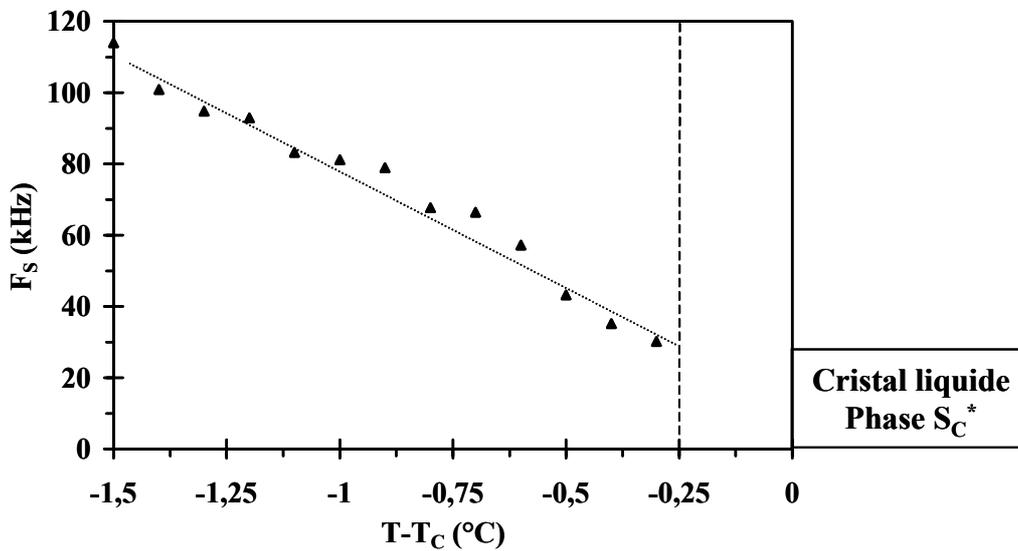
**Figure IV.21 :** Exemples de spectres diélectriques à différentes températures dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  du composite avec superposition d'une tension continue d'amplitude 40V.

La Figure IV.22 présente les évolutions en fonction de la température des caractéristiques du mode mou observé dans la phase  $S_C^*$  du crystal liquide. Lorsque la température augmente, l'amplitude du mécanisme augmente et sa fréquence critique diminue assez fortement. Près de la transition  $S_C^*-I$ , ces caractéristiques sont égales respectivement à  $\Delta\epsilon_S \approx 8$  et  $F_S \approx 30\text{kHz}$ . L'inverse de l'amplitude et la fréquence critique du mécanisme présentent une évolution linéaire avec la température. Les pentes correspondantes sont égales à  $-0,33^\circ\text{C}^{-1}$  et à  $-67\text{kHz}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ .

Pour les raisons citées précédemment, les évolutions en fonction de la température des caractéristiques (amplitude, fréquence critique) du mode mou du composite n'ont pu être déterminées. Néanmoins, l'évolution en fonction de la température de la permittivité  $\epsilon'$  du composite a été tracée pour différentes fréquences (Figure IV.23). L'allure de ces courbes met en évidence l'existence du mode mou à la transition de phases  $S_A-S_C^*$ .

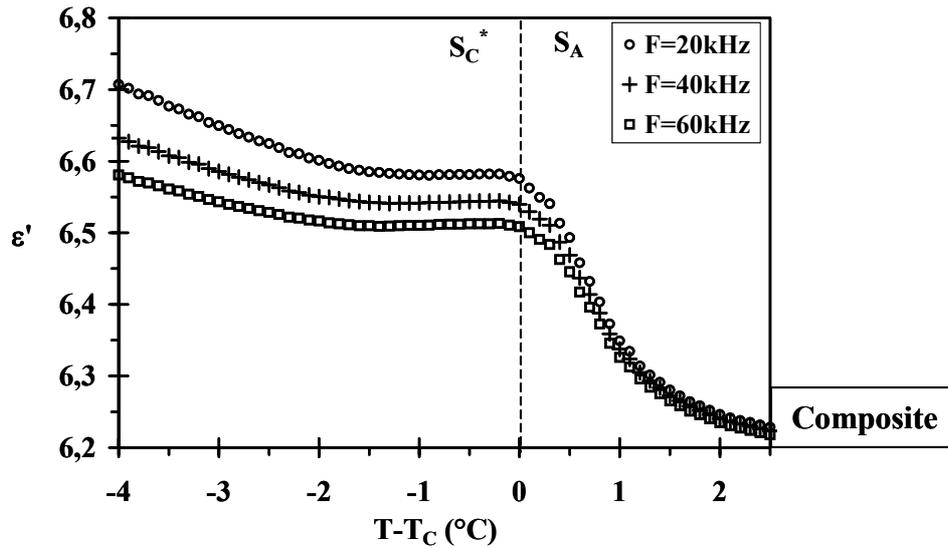


(a)



(b)

**Figure IV.22 :** Evolution en fonction de la température, dans la phase  $S_C^*$  du cristal liquide, de l'amplitude  $\Delta\epsilon_s$  (●), de l'inverse de l'amplitude  $1/\Delta\epsilon_s$  (■) (a) et de la fréquence critique  $F_S$  (▲) (b) du mode mou. Les mesures ont été effectuées avec superposition au champ électrique de mesure d'une tension continue d'amplitude 10V.  $T_c$  correspond ici à la température de transition obtenue sans bias. Le trait vertical en pointillés à  $T-T_c \sim -0,25^\circ\text{C}$  représente la transition de phases  $S_C^*$  -I lors de l'application du « bias ».



**Figure IV.23 :** Evolution en fonction de la température, au voisinage de la transition, de la permittivité  $\epsilon'$  du composite à différentes fréquences. Une tension continue d'amplitude 40V est appliquée à l'échantillon.

#### IV.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre ont été présentées les propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques du cristal liquide à faible pas hélicoïdal et de son composite. Les principales caractéristiques de ces matériaux à température ambiante et à la transition  $S_A-S_C^*$  sont présentées dans le Tableau IV.5 et le Tableau IV.6.

		Cristal liquide	Composite
Température ambiante	$E_{\text{sat}}$ ( $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	0,7	4
	$\theta$ ( $^\circ$ ) (pour $E=10\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	27,5	24,5
	$P_S$ ( $\text{nC} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	116	43
	$\tau_r$ ( $\mu\text{s}$ ) (pour $E=10\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	12	5
	$\tau_{\text{rel}}$ (ms) (pour $E=10\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	3,5	0,3
$T = T_C$	$\theta$ ( $^\circ$ ) (pour $E=10\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	16,5	4,5
	$P_S$ ( $\text{nC} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	12	4

**Tableau IV.5:** Propriétés structurales et électro-optiques du cristal liquide et du composite à température ambiante et à la température de transition  $S_C^*-S_A$ .

	Mode de Goldstone (à température ambiante)		Mode mou (à $T = T_C$ )	
	$\Delta\varepsilon_G$	$F_G$ (kHz)	$\Delta\varepsilon_S$	$F_S$ (kHz)
Cristal liquide	170	2	58,7	7,5
Composite	5	40	2,2	35

**Tableau IV.6 :** Caractéristiques des modes de Goldstone à température ambiante et du mode mou à la température de transition  $S_C^* - S_A$  pour le cristal liquide et le composite.

L'ensemble des résultats nous conduit aux conclusions suivantes :

- la polarisation spontanée du composite est proche de sa valeur maximale ce qui montre la bonne qualité de la séparation de phases lors de la photopolymérisation (fraction de cristal liquide ségréguée  $\approx 90\%$ ).
- l'orientation du cristal liquide au sein des gouttelettes du composite est planaire. Ceci est mis en évidence par :
  - l'observation d'un effet électro-optique permettant la mesure de l'angle d'inclinaison  $\theta$  et de la polarisation spontanée  $P_S$ ,
  - la valeur de l'angle d'inclinaison  $\theta$  à saturation proche de celle du cristal liquide pur,
  - un effet électroclinique observé dans le composite à la transition  $S_A - S_C^*$  pour l'angle d'inclinaison et la polarisation spontanée,
  - l'observation du mode de Goldstone dans la phase  $S_C^*$  et du mode mou dans la phase  $S_A$ .
- le cristal liquide présente la structure hélicoïdale de la phase  $S_C^*$  au sein des gouttelettes du composite. Ceci est en accord avec :
  - la valeur du pas d'hélice nettement inférieure à la taille des gouttelettes,
  - l'absence de phénomène de bistabilité,
  - le comportement caractéristique de l'effet électro-optique « DHF » observé aux champs faibles,
  - l'évolution en fonction de la température du mode de Goldstone liée au voisinage de la transition  $S_C^* - S_A$  à celle du pas d'hélice du cristal liquide.

- 
- l'hétérogénéité diélectrique intervient fortement dans les propriétés électriques du composite. Le champ électrique local à l'intérieur des gouttelettes est nettement inférieur au champ appliqué, notamment à température ambiante. Ceci peut expliquer :
    - le champ électrique de saturation plus important pour le composite que pour le cristal liquide,
    - l'amplitude plus faible du mode de Goldstone et du mode mou pour le composite,
    - la fréquence critique du mode de Goldstone plus élevée pour le composite. Le temps de réponse plus faible du composite est à relier à cette augmentation de la fréquence critique du mode de Goldstone.



**Bilan,**  
**Conclusion**  
**et Perspectives**



---

## **Bilan**

Nous rappelons ici l'ensemble des résultats obtenus pour les différents matériaux. Les deux composites PDFLC ont été élaborés à partir de monomères identiques et de cristaux liquides qui présentent notamment des valeurs de pas d'hélice très différentes. Ce qui différencie les deux types de matériaux (composites) est donc ici le cristal liquide. La comparaison des propriétés (structurales, électro-optiques et diélectriques) est alors simplement effectuée entre chaque composite et le cristal liquide qui le constitue et non pas entre les composites eux-mêmes, cette approche intégrant naturellement les différences de nature et de propriétés des deux cristaux liquides.

Les mesures de polarisation des différents matériaux ont permis d'estimer la proportion de cristal liquide ségréguée sous forme de gouttelettes. Cette proportion est égale à 75% pour le composite constitué du cristal liquide à pas d'hélice élevé et à 90% pour l'autre composite. La qualité de la séparation de phases lors de la photopolymérisation est donc supérieure pour ce dernier matériau. Ceci doit pouvoir être expliqué en terme de miscibilité préférentielle de l'un des deux cristaux liquides (celui à pas d'hélice élevé) dans la matrice polymère. Ne connaissant pas les constituants des deux cristaux liquides utilisés, nous ne sommes pas en mesure d'affiner cette interprétation.

Cette étude a permis de mettre en évidence, pour les composites, les effets électro-optiques également observés pour les cristaux liquides :

- pour le composite constitué du cristal liquide à pas d'hélice élevé, un effet de type « Clark-Lagerwall ». Ce matériau présente un effet mémoire des états optiques. Pour des champs électriques élevés, cette bistabilité est proche de celle du cristal liquide pur.
- pour le composite constitué du cristal liquide à pas faible pas hélicoïdal, un effet dû à la déformation de la structure hélicoïdale (effet « DHF »). Cet effet est mis en évidence par l'évolution linéaire de l'angle d'inclinaison en fonction du champ électrique, pour de faibles amplitudes de ce champ.
- pour les deux composites, un effet électroclinique à la transition  $S_C^* - S_A$ .

A température ambiante, les angles d'inclinaison à saturation des composites sont proches de ceux des cristaux liquides. De plus, les mécanismes de relaxation diélectriques observés pour les cristaux liquides l'ont également été pour les composites :

- le mode de Goldstone en phase  $S_C^*$ ,
- le mode mou en phase  $S_A$ .

Ces différents résultats montrent que le cisaillement mécanique lors de la photopolymérisation conduit à une orientation planaire du cristal liquide au sein des gouttelettes. Ils informent également sur la structure du cristal liquide au sein des inclusions :

- pour le composite constitué du cristal liquide à pas d'hélice élevé, l'observation du mode de Goldstone montre que la structure hélicoïdale n'est pas totalement

déroulée au sein des gouttelettes. Ce résultat est inattendu : en effet, la valeur du pas d'hélice est très importante devant la taille des gouttelettes.

- pour l'autre composite, les comportements structuraux et électro-optiques cités précédemment (évolution linéaire de l'angle d'inclinaison en fonction du champ électrique et absence de bistabilité) montre que la structure hélicoïdale est formée à l'intérieur des inclusions. Ceci est en accord avec la valeur du pas d'hélice faible devant la taille des gouttelettes ainsi que l'évolution en fonction de la température du mode de Goldstone au voisinage de la transition  $S_C^* - S_A$  liée à celle du pas d'hélice.

Par rapport aux cristaux liquides, les deux composites présentent :

- une diminution de la température de transition de phases  $S_C^* - S_A$ ,
- un plus faible temps de réponse,
- un champ de saturation plus élevé,
- une amplitude plus faible et une fréquence critique plus élevée du mode Goldstone et du mode mou.

Par ailleurs, l'influence importante de l'hétérogénéité diélectrique sur les propriétés diélectriques des composites a été mise en évidence. Un modèle théorique tenant compte de la forme ellipsoïdale des gouttelettes a été utilisé pour calculer le champ électrique à l'intérieur des inclusions (champ local) et la permittivité complexe théorique des composites. Pour les deux composites, à température ambiante, le champ local est beaucoup plus faible, d'un rapport supérieur à dix, au champ appliqué. Ceci peut expliquer :

- les valeurs de tension de saturation des composites supérieures à celles des cristaux liquides,
- la diminution de l'amplitude et l'augmentation de la fréquence critique des mécanismes de relaxation du composite constitué du cristal liquide à faible pas d'hélice. Pour l'autre composite, l'hétérogénéité diélectrique ne suffit pas à expliquer les différences observées avec le cristal liquide ; d'autres effets liés au confinement (effet des parois des gouttelettes) doivent être également pris en compte, notamment pour le mode mou.
- les temps de réponse des composites inférieurs à ceux du cristal liquide. En effet, cette évolution des temps de réponse est à relier à l'augmentation de la fréquence critique du mode de Goldstone.

---

## **Conclusion**

Ce travail a concerné l'étude des propriétés structurales, diélectriques et électro-optiques de composites élaborés à l'aide de cristaux liquides différents : l'un présente, par rapport à la taille des gouttelettes, un pas d'hélice élevé et l'autre un pas d'hélice faible. Les résultats sur les composites ont été comparés à ceux obtenus pour les cristaux liquides.

L'élaboration de matériaux composites PDFLC originaux a constitué la première partie de ces études. Les composites ont été élaborés par la méthode de séparation de phases induite par photopolymérisation. La matrice polymère choisie est obtenue à partir d'un mélange équimassique de deux monomères monofonctionnels. Elle permet de réaliser des composites de stabilité mécanique satisfaisante. De plus, elle présente une permittivité diélectrique quasiment indépendante de la fréquence. Ceci est important pour l'analyse des propriétés diélectriques des composites. Les études ont montré que l'obtention d'un effet électro-optique dans les composites nécessite un cisaillement mécanique des échantillons lors de la photopolymérisation. A cet effet, un dispositif automatique de cisaillement a été mis en place. Les résultats expérimentaux montrent que ce cisaillement entraîne une orientation planaire du cristal liquide dans les gouttelettes.

Nous avons ensuite étudié les propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques des différents matériaux. Les techniques de caractérisation suivantes ont été utilisées : les mesures de polarisation, les caractérisations électro-optique et diélectrique. Pour cela, nous avons mis en place les bancs de caractérisation électro-optique et de mesures diélectriques très basses fréquences (1mHz-50Hz). Ces dispositifs viennent compléter les bancs de caractérisation diélectrique couvrant la gamme de fréquence 20Hz-1MHz et de mesures de polarisation disponibles aux laboratoires. De plus, les études ont été réalisées en fonction de la température (20-80°C).

Les principaux résultats de ce travail ont été détaillés ci-dessus ; ils sont résumés plus succinctement ici. Les différentes études ont permis de mettre en évidence, pour les composites, des effets électro-optiques (effet « Clark-Lagerwall » pour le composite constitué du cristal liquide à pas d'hélice élevé, effet « DHF » pour le composite constitué du cristal liquide à faible pas d'hélice, effet électroclinique à la transition  $S_A-S_C^*$ ) et des mécanismes de relaxation diélectriques (mode de Goldstone en phase  $S_C^*$ , mode mou en phase  $S_A$ ) observés pour les cristaux liquides purs. Les résultats ont mis en évidence l'orientation planaire du cristal liquide au sein des gouttelettes, ainsi que la structure hélicoïdale de la phase  $S_C^*$  pas totalement déroulée pour le composite constitué du cristal liquide à pas d'hélice élevé, et enroulée pour l'autre composite. Par ailleurs, l'influence de l'hétérogénéité diélectrique sur les propriétés électriques des composites a été mise en évidence. Elle permet d'expliquer certains comportements électro-optiques (augmentation du champ de saturation, diminution du temps de réponse) et diélectriques (diminution de l'amplitude et augmentation de la fréquence critique des mécanismes de relaxation) des composites.

## **Perspectives**

Plusieurs perspectives pour ce travail peuvent être envisagées :

- une étude approfondie de l'effet électro-optique « DHF » sur les composites permettrait la détermination de différents paramètres associés à cet effet, notamment celle du temps de réponse. Une caractérisation plus complète de l'effet électroclinique dans les matériaux composites peut également être réalisée.
- les résultats obtenus ont montré que l'orientation du cristal liquide à l'intérieur des gouttelettes était planaire. Néanmoins, il serait intéressant de déterminer avec plus de précision l'état d'alignement des molécules de cristal liquide à l'intérieur des cavités. Cette étude pourra être réalisée à l'aide de techniques spectroscopiques, comme la micro-spectroscopie Raman.
- ce travail pourra être étendu à des composites appelés gels ferroélectriques. Ces matériaux sont obtenus à partir d'une structure smectique alignée et dopée avec un monomère bifonctionnel photopolymérisable conduisant après réticulation à un réseau polymère qui stabilise l'état de la cellule. Cela permettrait d'étudier l'influence de la structure et de la densité du réseau sur les propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques.
- enfin, la collaboration entre les deux laboratoires pourra être poursuivie par l'élaboration de composites PDLC à l'aide de cristaux liquides nématiques à forte biréfringence pour des applications micro-ondes.

# **Bibliographie**



- 
- [1] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P Keller, *J. Phys. Lett.*, **36**, L-69 (1975)
- [2] J.L. Ferguson, *SID Digest of technical paper*, **16**, 68 (1985)
- [3] P.G. de Gennes, « *The physics of Liquid crystals* », Clarendon Press, Oxford (1974)
- [4] M. Mitov, « *Que sais-je ? - Les cristaux Liquides* », Presses Universitaires de France (2000)
- [5] M. Le Contellec, B. Hepp, « *Les techniques d'affichage et de visualisation* », CEETAM, Orsay, édité par J.P.Budin (1992)
- [6] R.B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 33 (1977)
- [7] H.R. Brand, P.E. Cladis, P.L. Flinn, *Phys. Rev. A*, **31**, 361 (1985)
- [8] N. Clark, S.T. Lagerwall, *Ferroelectrics*, **59**, 25 (1991)
- [9] B.I. Ostrovski, A.Z. Rabinovich, A.S. Sonin, B.A. Strukov, S.A. Taraskin, *Ferroelectrics*, **20**, 189 (1978)
- [10] S. Garoff, R. Meyer, *Phys. Rev. A*, **38**, 848 (1977)
- [11] S. Garoff, R. Meyer, *Phys. Rev. A*, **19**, 338 (1979)
- [12] S.T. Lagerwall, « *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals* », Wiley VCH (1999)
- [13] L.A. Beresnev, L.M. Blinov, M.A. Osipov, S.A. Pikin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **158A**, 3 (1988)
- [14] C.M. Leader, W. Zheng, J. Tipping, H.J. Coles, *Liq. Cryst.*, **19** (4), 415 (1995)
- [15] A. Doré, A. Parker, « *Les techniques d'affichage et de visualisation* », CEETAM, Orsay, édité par J.P.Budin (1992)
- [16] I. Musevic, R. Blinc, B. Zeks « *The physics of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystal* », World Scientific (2000)
- [17] K.H. Yang, T.C. Chieu, S. Osofsky, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 125 (1989)
- [18] L.A. Beresnev, V.G. Chigrinov, D.I. Dergachev, E.P. Pozhidaev, J. Funfschilling, M. Schadt, *Liquid Crystals*, **5**, 1171 (1989)
- [19] J. Funfschilling, M. Schadt, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 741 (1991)
- [20] P. Martinot-Lagarde, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 61 (1981)
- [21] L.A. Beresnev, L.M. Blinov, D.I. Dergachev, *Ferroelectrics*, **85**, 173 (1988)
- [22] G. Anderson, I. Dahl, L.Komitov, S.T. Lagerwall, K.Skarp, B. Stebler, *J. Appl. Phys.*, **66**, 4983 (1989)

- [23] R. Blinc, B. Zeks, *Phys Rev. A.*, **18**, 2 (1978)
- [24] P. Martinot-Lagarde, G. Durand, *J. Phys. Lett.*, **41**, L-43 (1980)
- [25] P. Martinot-Lagarde, G. Durand, *J. Phys.*, **42**, 269 (1980)
- [26] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, « *Thermodynamics* », Pergamon Press, Oxford (1969)
- [27] N.V. Madhusudana, B.S. Srikanta, M. Subramaya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **82**, 25 (1982)
- [28] M. Glogarova, C. Destrade, J.P. Marcerou, J.J. Bonvent, H.T. NGuyen, *Ferroelectrics*, **121**, 285 (1991)
- [29] C. Legrand, *Habilitation à Diriger des Recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille*, n°H68 (1994)
- [30] T. Carlsson, B. Zeks, A. Levstik, C. Filipic, I. Levstik, R. Blinc, *Phys. Rev. A*, **36 (3)**, 1484 (1987)
- [31] S. Dumrongrattana, C.C. Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 464 (1986)
- [32] A. Levstik, T. Carlsson, C. Filipic, I. Levstik, B. Zeks, *Phys. Rev. A*, **35**, 3527 (1987)
- [33] F. Gouda, G. Anderson, S.T. Lagerwall, K. Skarp, T. Carlsson, B. Zeks, C. Filipic, A. Levstik, *Liq. Cryst.*, **6 (2)**, 219 (1989)
- [34] M. Glogarova, J. Pavel, *Liq. Cryst.*, **6 (3)**, 325 (1989)
- [35] M. Glogarova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **191**, 71 (1990)
- [36] I. Abdulhalim, G. Moddel, *Liq. Cryst.*, **9**, 493 (1991)
- [37] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des Matériaux. Vol.1 : Introduction à la science des matériaux.* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991)
- [38] J.P. Mercier, E. Maréchal « *Traité des Matériaux. Vol.13 : Chimie des polymères.* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993)
- [39] C. Oudet « *Polymères. Structure et propriétés.* », Ed. Masson (1994)
- [40] H-H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly « *Traité des Matériaux. Vol.14 : Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques.* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001)
- [41] J.W. Doane, « *Liquid Crystals - Applications and Uses* » Ed. B. Bahadur, World Scientific Publishing, Singapore, 361 (1990)
- [42] B.G. Wu, J.L. West, J.W. Doane, *J. Appl. Phys.*, **62 (9)**, 3925 (1987)
- [43] F. Roussel, *Thèse de l'Université du Littoral-Côte d'Opale* (1996)
- [44] P.S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2142 (1986)

- 
- [45] J.L. West, *Liquid Crystalline polymers*, Ed. A. Weiss, C.K. Ober, Washington, 475 (1985)
- [46] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1547 (1995)
- [47] N.A. Vaz, G.W. Smith, G.P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **197**, 83 (1991)
- [48] J.L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 427 (1988)
- [49] N.A. Vaz, G.W. Smith, G.P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **146**, 17 (1987)
- [50] A. Golemme, S. Zumer, J.W. Doane, *Phys. Rev. A*, **37**, 2 (1988)
- [51] J.W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B. Whitehead Jr., B.G Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511 (1988)
- [52] L.K.H. Van Beek « *In progress in dielectrics* », J.B. Birks : Heywood, London (1967)
- [53] C. Grosse, J.L. Greffe, *J. Chim. Phys.*, **76**, 305 (1979)
- [54] B.G. Wu, J.H. Herdmann, J.W. Doane, *Liq. Cryst.*, **5**, 1453 (1989)
- [55] J.A. Stratton « *Electromagnetic theory* », Mc Graw Hill, New-York (1941)
- [56] S.C. Jain, D.K. Rout, *J. Appl. Phys.*, **70 (11)**, 6988 (1991)
- [57] A. Y-G. Fuh, C-Y. Huang, B-W. Tzen, C-R. Sheu, Y-N. Chyr, G-L. Lin, T-C. Ko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33 (2)**, 1088 (1994)
- [58] K. Admunson, *Phys. Rev. E*, **53 (3)**, 2412 (1996)
- [59] C.J.F. Böttcher, *Rec. Trav. Chim.*, **64**, 47 (1945)
- [60] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Der. Phys.*, **24**, 636 (1935)
- [61] H. Looyenga, *Physica*, **31**, 401 (1965)
- [62] D. Polder, J.H. Van Santen, *Physica.*, **12**, 257 (1946)
- [63] H. Fricke, *J. Phys. Chem.*, **57**, 934 (1953)
- [64] L. Komitov, P. Rudquist, R. Aloe, M. Wand., *Ferroelectrics*, **179**, 93 (1996)
- [65] D. Manaila-Maximean, V. Hamplova, C. Rosu, M. Glogarova, S. Klosowicz, R. Bena, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **366**, 395 (2001)
- [66] S.L. Smorgon, A.W. Barannik, V.Ya. Zyryanov, E.P. Pozhidaev, A.L. Andreev, I. N. Kompanets, D. Ganzke, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **368**, 207 (2001)
- [67] R. Douali, *Thèse de l'Université du Littoral-Côte d'Opale*, n°2000-04 (2000)
- [68] P. Rousseau, *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille* (1994)

- [69] Notice d'utilisation « *Model 428 current Amplifier* », Keithley
- [70] S.L. Miller, R.D. Nasby, J.R. Schwank, M.S. Rodgers, P.V. Dressendorfer, *J. Appl. Phys.*, **68 (12)**, 6463 (1990)
- [71] H. Molsen, H-S. Kitzerow, *J. Appl. Phys.*, **75 (2)**, 710 (1994)
- [72] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, « *Theory of electric polarization* », Elsevier Scientific Publishing Company, New-York, Volume. II (1978)
- [73] P. Debye, « *Polar molecules* », Chemical catalog Co., New-York (1927)
- [74] R.H. Cole, K.S. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941)
- [75] D.W. Davidson, *Can. J. Chem. Phys.*, **39**, 571 (1961)
- [76] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, **8**, 161 (1967)
- [77] Notice d'utilisation « *HP 4284A Precision LCR Meter* »
- [78] J.M. Leblond, DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille (2001)
- [79] V. Vorflusev, S. Kumar, *Ferroelectrics*, **213**, 117 (1998)
- [80] S.J. Watson, L.S. Matkin, L.J. Baylis, N. Bowring, H.F. Gleeson, M. Hird, J. Goodby, *Phys. Rev. E*, **65 (031705)**, 1 (2002)
- [81] V. Vorflusev, S. Kumar, *Science*, **283**, 1903 (1999)
- [82] R. Karapinar, M. O'Neill, *J. Phys. D*, **31**, 900 (1998)
- [83] V. Vorflusev, M. Kosygana, V. Chigrinov, *Ferroelectrics*, **178**, 75 (1996)
- [84] E.P. Pozhidaev, S.L. Smorgon, A.L. Andreev, I.N. Kompanets, V.Ya. Zyryanov, S.I. Kompanets, *Ferroelectrics*, **212**, 153 (1998)
- [85] A.L. Andreev, E.P. Pozhidaev, I.N. Kompanets, T.B. Fedosenkova, V.Ya. Zyryanov, S.L. Smorgon, T. Weyrauch, W. Haase, *Ferroelectrics*, **243**, 189 (2000)
- [86] G. Heppke, H-S. Kitzerow, H. Molsen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **237**, 471 (1993)
- [87] I. Dierking, M.A. Osipov, S.T. Lagerwall, *Eur. Phys. J. E.*, **2**, 303 (2000)
- [88] M. Karlsson, L. Komitov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **331**, 355 (1999)
- [89] S. Markscheffel, A. Jakli, A. Saupe, *Ferroelectrics*, **180**, 59 (1996)
- [90] H. Xu, J.K. Vij, A. Rappaport, N.A. Clark, *Phys. Rev. Lett.*, **79 (2)**, 249 (1997)
- [91] M. Ismaïli, F. Bougrioua, N. Isaert, C. Legrand, H.T. Nguyen, *Phys. Rev. Lett.*, **79 (2)**, 249 (1997)
- [92] V. Laux, *Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille* (1997)

- 
- [93] H. Takezoe, K. Kondo, K. Miyasato, S. Abe, T. Tsuchiya, A. Fukuda, E. Kuze, *Ferroelectrics*, **58**, 55 (1984)
- [94] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, I. Levstik, Z. Bregar, B. Zeks, T. Carlsson, *Phys. Rev. A*, **42** (4), 2204 (1990)
- [95] C. Legrand, N. Isaert, J. Hmine, J.M. Buisine, J.P. Parneix, H.T. Nguyen, C. Destrade, *J. Phys. II*, **2**, 1545 (1992)
- [96] V.Ya. Zyryanov, S.L. Smorgon, V.F. Shabanov, *Ferroelectrics*, **143**, 271 (1993)
- [97] M.J. Coles, C. Carboni, H.J. Coles, *Ferroelectrics*, **212**, 179 (1998)
- [98] K. Lee, S-W. Suh, S-D. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (6), 718 (1994)
- [99] R. Karapinar, M. O'Neill, M. Hird, *J. Phys. D*, **35**, 900 (2002)