



HAL
open science

Effet de l'ancrage sur les propriétés d'un cristal liquide Antiferroélectrique confiné en cellule mince

Julien da Sylva

► **To cite this version:**

Julien da Sylva. Effet de l'ancrage sur les propriétés d'un cristal liquide Antiferroélectrique confiné en cellule mince. Physique [physics]. Université de Picardie Jules Verne, 2005. Français. NNT : . tel-00009771

HAL Id: tel-00009771

<https://theses.hal.science/tel-00009771>

Submitted on 18 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.

THESE

Présentée à

L'université de Picardie Jules Verne

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Physique**

par **JULIEN DA SYLVA**

Effet de l'ancrage sur les propriétés d'un cristal liquide Antiferroélectrique confiné en cellule mince

Directeur de Thèse : Jiri Pavel

Soutenue le 14 juin 2005

Après avis de :

MM. Legrand Christian
Joly Gilles

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. Buisine Jean-Marc
Legrand Christian
Joly Gilles
Neyts Kristiaan
Cluzeau Philippe
Pavel Jiri
Lorman Vladimir

Professeur, U.S.T.L.
Professeur, Université du Littoral
Professeur, U.S.T.L.
Professeur, Université de Gent
Maître de Conférence, CRPP
Maître de Conférence, UPJV
Professeur, Université Montpellier II

Président
Rapporteur
Rapporteur

Cette thèse a été effectuée au sein du groupe Cristaux Liquides de l'Université de Picardie Jules Verne.

J'exprime toute ma gratitude à Jiri Pavel, chef du groupe Cristaux Liquides et directeur de ma thèse pour la confiance qu'il m'a témoignée. Ses conseils furent un outil précieux dans l'aboutissement de ce travail.

Je remercie chaleureusement Vladimir Lorman, co-encadrant de ma thèse, pour sa contribution apportée aux aspects théoriques de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant envers Kristiaan Neyts pour sa disponibilité et son aide apportée dans le domaine des ions. Merci également au réseau européen SAMPA de m'avoir accueilli et de m'avoir permis de présenter mes travaux devant les plus grands spécialistes mondiaux des cristaux liquides.

Merci à Claire Meyer pour son soutien dans les moments difficiles, ainsi qu'à l'ensemble des membres du groupe Cristaux Liquides

Tous mes remerciements à Mauricette Coiret et Jean Claude Picot pour leur précieuse aide logistique.

J'exprime également toute ma reconnaissance envers les membres du Jury, et en particulier à Gilles Joly et Christian Legrand pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin un grand merci à ma famille qui m'a soutenu moralement jusqu'à la dernière seconde.

Abstract

The influence of boundary conditions on macroscopic properties of antiferroelectric liquid crystal cells were studied in 2 μ m thick planar samples of MHPOBC. The special attention was paid to the transition ferro-antiferroelectric phase. A theoretical analysis shows that in the antiferroelectric phase, ferroelectric (FE) and antiferroelectric (AF) anchorings can be realized (at the same temperature) on the glass plate surface, while in the ferroelectric phase only ferroelectric anchoring is allowed. It means, that we can obtain in some temperature interval in the antiferroelectric phase four different structures (states) combining anchorings on both upper-lower glasses : 1) FE-FE, 2) AF-AF, 3) AF-FE, 4) FE-AF. Two later structures are called mixed structures (states) and are obtained from both homogeneous states by applying an electric impulsion.

In the thesis three experimental methods were used to proof the existence of the mixed state. Namely 1) electro-optical spectroscopy with rotating sample (scanning electro-optical spectroscopy), 2) switching current measurements at extremely low frequencies (from 20mHz) and 3) pyroelectric measurements. The results obtained by these three methods are complementary and clearly confirm the existents of mixed states.

In the switching experiment the influence of ionic current is important. Therefore one part of the thesis is devoted to the study of ions.

The results of pyroelectric measurements confirm so cooled "surface electroclinic effect" which is observable in the SmA phase close to the transition to the ferroelectric phase. This effect is also an example of the influence of boundary conditions on the sample properties in thin cells.

Résumé

L'influence du confinement sur les propriétés macroscopiques d'un cristal liquide antiferroélectrique (MHPOBC) a été étudiée sur une cellule planaire de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur. Une attention toute particulière a été apportée à la transition de phase ferroélectrique-antiferroélectrique.

Une analyse théorique a montré que deux ancrages distincts, ferroélectrique (FE) et antiferroélectrique (AF), peuvent exister dans la phase antiferroélectrique. La combinaison de ces ancrages (FE) et (AF) avec les surfaces supérieures et inférieures de la cellule autorise quatre structures différentes : 1) FE-FE, 2) AF-AF, 3) AF-FE, 4) FE-AF. Les états 3) et 4) sont appelés états mixtes. Ils peuvent être obtenus par application d'une impulsion électrique sur la cellule.

Trois méthodes expérimentales ont été développées durant cette thèse afin de prouver l'existence de ces états mixtes : 1) spectroscopie électro-optique de balayage, 2) courant de dépolarisation à très basse fréquence (de l'ordre de 20 mHz), 3) mesures de courant pyroélectrique. Les résultats obtenus sont complémentaires et confirment clairement l'existence de ces états.

Une étude complémentaire a montré une très forte influence des ions dans les mesures de courant de dépolarisation.

Les mesures de courant pyroélectrique menées à la transition para-ferro ont également confirmé de précédentes études portant sur l'effet électroclinique de surface. Cet effet est un exemple typique de l'influence des conditions aux limites sur les propriétés générales des échantillons confinés en cellules minces.

Table des matières

Introduction	9
Chapitre 1 : Les cristaux liquides antiferroélectriques	12
1.1 Les mésophases smectiques	12
1.1.1 Présentation générale	12
1.1.2 Introduction de la chiralité	14
1.1.3 Antiferroélectricité dans les cristaux liquides	17
1.2 Un cristal liquide antiferroélectrique : le MHPOBC	19
1.3 Théorie de Landau simplifiée relative à la transition SmA-SmC*	20
1.4 Incidence du confinement	24
1.4.1 Incidence du confinement sur la transition SmA-SmC*	26
1.4.2 Incidence du confinement sur la réponse électro-optique d'un cristal liquide	29
1.4.3 Incidence du confinement sur la réponse diélectrique du C8-tolane	32
1.5 Conclusion	33
Chapitre 2 : Analyse théorique de l'ancrage en milieu confiné	36
2.1 Introduction	36
2.2 Résultats préliminaires	36
2.3 Analyse de l'énergie d'ancrage	38
2.3.1 Cas n°1 : Surfaces indépendantes du volume	38

2.3.1.1 Etude de l'ancrage ferroélectrique	40
2.3.1.2 Etude de l'ancrage antiferroélectrique	41
2.3.2 Cas n°2 : Surfaces dépendantes du volume	48
2.4 Conclusion	50
Chapitre 3 : Préparation de l'échantillon	52
3.1 Introduction	52
3.2 Préparation de la cellule	52
3.4 Alignement de l'échantillon	54
3.5 Conclusion	54
Chapitre 4 : Mesure du courant de dépolarisation à basse fréquence	57
4.1 Introduction	57
4.2 Principe de mesure	57
4.3 Protocole expérimental	60
4.4 Mesures du courant de dépolarisation dans l'état « mixed »	62
4.4.1 Rappels sur l'état « mixed »	62
4.4.2 Protocole de mesure adapté à l'étude de l'état « mixed »	62
4.4.3 Résultats et discussion	66
4.5 Etude de la contribution I_C : détermination de la capacité C en fonction du champ E	80
4.5.1 Résultats et discussion	81
4.6 Etude de la contribution I_p dans le courant total	85
4.6.1 Résultats et discussion	85

4.7 Etude de la contribution I_j dans le courant total	91
4.7.1 Résultats et discussion	91
4.8 Conclusion	103
Chapitre 5 : Spectroscopie électro-optique de balayage	105
5.1 Introduction	105
5.2 Protocole expérimental	105
5.3 Principe de mesure	108
5.4 Contribution de $\Delta\mathbf{a}$ et Δn_a à la réponse électro-optique en première harmonique	109
5.5 Etude des modes de relaxation optiques et diélectriques	111
5.6 Résultats et discussion	112
5.6.1 Détermination des températures de transition	112
5.6.2 Caractérisation à $T=115^\circ\text{C}$ (T_C-4) en phase ferroélectrique	117
5.6.2.1 Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle \mathbf{a}_0	117
5.6.2.2 Mesure des réponses électro-optiques et diélectriques en fonction de la fréquence	119
5.6.3 Caractérisation à $T=112^\circ\text{C}$ (T_C-7) et $T=111.7^\circ\text{C}$ ($T_C-7.3$) en descente de température	120
5.6.3.1 Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle \mathbf{a}_0	120
5.6.4 Caractérisation à $T=111.6^\circ\text{C}$ ($T_C-7.4$) en montée de température	122

5.6.4.1	Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle α_0	122
5.6.5	Caractérisation à $T=111.6^{\circ}\text{C}$, 111.7°C , 112°C en montée de température après application d'une impulsion électrique	124
5.6.5.1	Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle α_0	124
5.7	Conclusion	128
	Chapitre 6 : Mesures de courant pyroélectrique	132
6.1	Introduction	132
6.2	Protocole expérimental	132
6.3	Principe théorique	137
6.4	Résultats et discussion	140
6.5	Conclusion	145
	Conclusion	148

Introduction

La découverte il y a un peu plus d'un siècle d'un nouvel état de la matière par le botaniste F. Reinitzer fut le point de départ de la formidable aventure des cristaux liquides.

Dès 1922, le physicien G. Friedel attribua ces nouvelles phases à des états mésomorphes, associant ainsi les phases cristal liquides à de véritables états intermédiaires entre le solide et le liquide. Ce n'est qu'à partir de la fin des années 60 – début des années 70 que l'étude des propriétés d'un cristal liquide thermotrope - c'est à dire présentant une séquence de phases accessibles par variation de température - devint d'actualité, portée par des applications industrielles de ces matériaux dans le domaine de l'affichage. Pendant longtemps cette étude fut limitée principalement aux cristaux liquides nématiques.

La mise en évidence des propriétés ferroélectriques des mésophases smectiques de molécules chirales en 1975 suscita grand intérêt dans la communauté des cristaux liquides de part les potentialités d'applications (réponse rapide au champ électrique externe dans la technologie des afficheurs). Dès lors, une recherche active s'articula autour de la synthèse de nouveaux composés smectiques chiraux.

En 1988 fut synthétisé le MHPOBC. Ce cristal liquide présente de par sa séquence de phase un polymorphisme extrêmement riche, notamment un large domaine de stabilité de la phase antiferroélectrique ainsi que d'autres phases smectiques multi-couches. De nombreuses études ont permis de caractériser ces différentes phases, sans jamais pour autant combler une lacune fondamentale : quelle est l'influence de l'ancrage aux surfaces solides sur les propriétés diélectriques et électro-optiques des cristaux liquides antiferroélectriques. Ce problème s'est révélé être un des obstacles principaux au développement des afficheurs à base de cristaux liquides antiferroélectriques.

Cette thèse propose une approche originale de ce problème, par l'étude des propriétés du cristal liquide MHPOBC (considéré comme un modèle de cristal liquide antiferroélectrique), confiné en cellule mince de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur. En particulier, ce travail se propose d'expliquer certaines propriétés macroscopiques du cristal liquide antiferroélectrique par la prise en compte de la spécificité de son ancrage aux surfaces de la cellule.

La stratégie de plusieurs études effectuées au cours de ce travail a été influencée par le fait expérimental suivant : des mesures diélectriques en fonction de la température menées sur des cristaux liquides antiferroélectriques (MHPOBC ou analogues) confinés en cellule mince ont mis en évidence la suppression des phases multi-couches et une large hystérésis à la transition directe ferroélectrique-antiferroélectrique. Cette hystérésis est asymétrique. Plus précisément, le chauffage du cristal liquide montre une variation brutale de la constante diélectrique caractérisant la transition ferroélectrique-antiferroélectrique. Le refroidissement se distingue du chauffage par une baisse monotone de cette même constante.

Ces résultats suggèrent la possibilité d'obtenir plusieurs structures différentes au sein de l'hystérésis pour une même température, suivant le chemin thermodynamique utilisé. L'analyse théorique associée montre que la couche de surface est plus affectée par le choix du chemin (par rapport au volume) et qu'elle peut changer d'état : antiferroélectrique vers ferroélectrique. Dans la suite de ce travail ces deux états sont appelés simplement ancres antiferroélectrique et ferroélectrique. Une des particularités d'un cristal liquide antiferroélectrique confiné s'articule autour du fait que l'état ferroélectrique de la couche de surface reste métastable, même dans le domaine de stabilité de l'ancre antiferroélectrique. L'état métastable de l'ancre est séparé de l'état stable par une barrière énergétique. Celle-ci peut être franchie si le cristal liquide reçoit une portion d'énergie sous forme d'une impulsion électrique. Après l'application de l'impulsion, la couche de surface reste dans un état métastable durant un temps extrêmement long.

L'application d'une impulsion électrique au sein de l'hystérésis sur le composé MHPOBC confiné en cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur induit une modification durable de la partie réelle de la constante diélectrique. Cette modification caractérise un changement de structure du cristal liquide. L'état final de la cellule (appelé par la suite état intermédiaire) est parfaitement distinct de celui obtenu sur les chemins de chauffage et refroidissement, ceci pour une même température. Plusieurs expériences menées au cours de ce travail de thèse ont montré dans la plupart des cas que l'une des deux couches de surface subit un changement de type d'ancre. En particulier, pour une même température, les états intermédiaires obtenus après application d'une impulsion électrique sont identiques, que l'état initial soit obtenu par chauffage ou refroidissement.

Dans cette thèse, nous avons choisi de suivre ces états intermédiaires en utilisant plusieurs techniques expérimentales.

Nous avons articulé ce mémoire en quatre axes principaux, afin de mieux cerner l'influence de l'ancre sur les propriétés macroscopiques diélectriques et électro-optiques des cristaux liquides antiferroélectriques confinés en cellule mince.

Une première partie concerne le développement de la théorie de Landau-de Gennes appliqué aux surfaces de la cellule par l'analyse de l'énergie d'ancre. Ce développement donne une explication simple aux phénomènes cités précédemment et observés au sein de l'hystérésis ferroélectrique-antiferroélectrique : la structure globale intermédiaire du cristal liquide confiné est induite par la combinaison d'un ancre ferroélectrique, et d'un ancre antiferroélectrique.

Une deuxième partie s'attache à caractériser l'état intermédiaire par des mesures originales de courant de dépolarisation. Ces résultats ont notamment permis de quantifier les proportions ferroélectriques et antiferroélectriques présentes dans la cellule en fonction de la température. Une série de mesures complémentaires couplée à cette étude nous a permis de mieux cerner le rôle des ions dans la réponse électrique du cristal liquide.

La troisième partie de ce mémoire s'inscrit dans la continuité des deux premières. Après avoir mis en évidence la combinaison d'ancre ferroélectrique/antiferroélectrique

dans l'état intermédiaire, nous avons étudié la réponse électro-optique du cristal liquide soumis à un champ électrique excitateur à l'aide de mesures électro-optiques de balayage. Les résultats ont permis une séparation nette des différents modes de relaxation de la structure confinée par la mise en évidence du mouvement de la paroi séparant la zone ferroélectrique de la zone antiferroélectrique.

Pour finir, la détermination du coefficient pyroélectrique en fonction de la température, c'est à dire la variation de la polarisation macroscopique pour de rapides variations de température, a confirmé nos conclusions sur l'influence de l'ancrage sur les propriétés macroscopiques. L'éclairage asymétrique (i.e un chauffage asymétrique) du cristal liquide utilisé dans cette mesure annule en partie les effets de compensation de polarisation induits par la présence d'une hélice et des deux surfaces. La géométrie expérimentale adoptée présente un avantage : il n'est plus nécessaire de déformer l'hélice pour mesurer le coefficient pyroélectrique car les deux surfaces ne se compensent plus totalement.

En définitive, nous avons montré que l'ensemble volume-surface était indissociable dans les cellules de faible épaisseur. Parions que la stabilité thermodynamique et temporelle des afficheurs à base de cristaux liquides antiferroélectriques s'inscrira dans la compréhension exacte des relations liant le volume et la surface.

Chapitre 1

Les cristaux liquides antiferroélectriques

1.1 Les mésophases smectiques

1.1.1 Présentation générale

Les différentes phases rencontrées dans les cristaux liquides thermotropes sont une conséquence directe de leur symétrie. Ce chapitre présente les propriétés générales d'une partie des phases cristal liquide. Chaque molécule est représentée par un ellipsoïde de révolution de grand axe \vec{k} et petit axe \vec{k}' (figure 1.1).

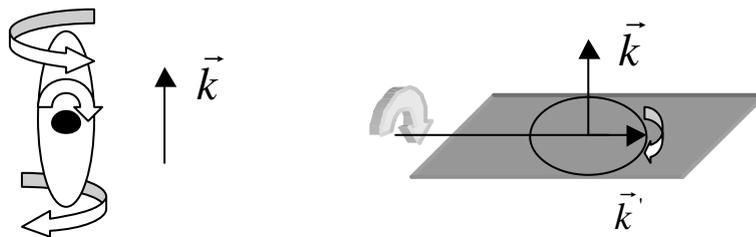


Figure 1.1 : Représentation typique d'une molécule calamitique. Celle-ci peut prendre toutes les directions possibles dans l'espace par rotation autour des axes \vec{k} et \vec{k}' , avec \vec{k}' contenu dans un plan perpendiculaire à \vec{k} .

A haute température, les molécules formant le cristal liquide s'orientent statistiquement dans toutes les directions de l'espace pour former un fluide isotrope. Cette phase de haute symétrie appelée phase isotrope est invariante par toutes les opérations du groupe Euclidien (figure 1.2).

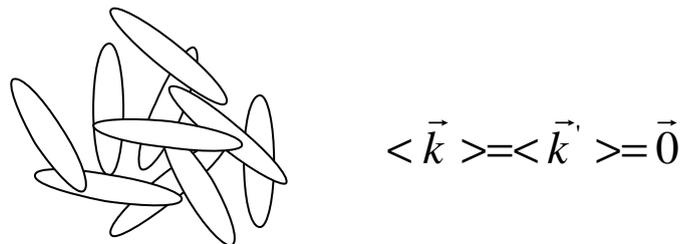


Figure 1.2 : Représentation de la phase isotrope dans un cristal liquide calamitique. Chacun des bâtonnets schématise une molécule d'axe principal \vec{k} .

La phase nématique uniaxe se distingue de la phase isotrope par l'apparition d'un ordre orientationnel à grande distance. Les molécules sont alors orientées en moyenne dans la même direction. Cette phase est invariante par translations et rotations autour d'un axe parallèle au directeur \vec{n} avec $\vec{n} = \langle \vec{k} \rangle$. Les centres de gravité moléculaires ne possèdent pas d'ordre de position. Les molécules peuvent pointer en moyenne arbitrairement dans les deux sens $+\vec{n}$ ou $-\vec{n}$ car ces deux positions sont statistiquement équiprobables.

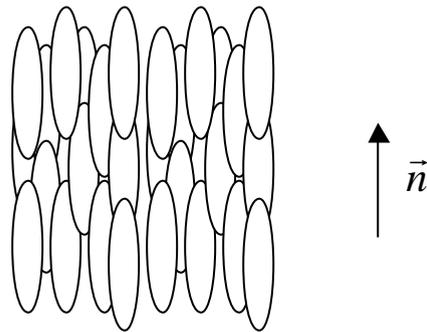


Figure 1.3 : Représentation de la phase nématique. Les molécules possèdent un ordre d'orientation parallèlement à l'axe \vec{n} . Les centres de masse sont distribués aléatoirement dans tout le volume.

Les phases smectiques possèdent un ordre orientationnel similairement à la phase nématique. Les molécules s'agencent en couches équidistantes et forment une structure lamellaire. Ces phases se distinguent de la phase nématique par l'apparition d'un ordre positionnel caractérisé par une modulation périodique de la densité de masse le long d'un axe perpendiculaire aux couches smectiques. La figure 1.4 représente la structure de la phase smectique A (SmA) sur deux couches :

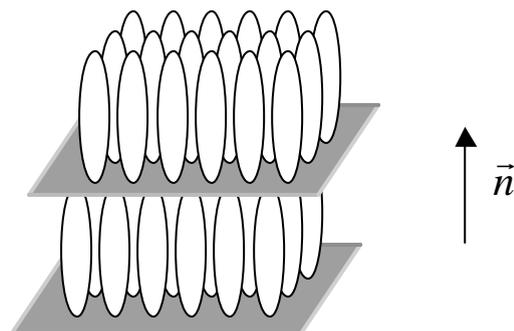


Figure 1.4 : Représentation de la phase smectique A. Les molécules sont perpendiculaires au plan des couches et possèdent un ordre orientationnel et positionnel le long de l'axe \vec{n} .

L'inclinaison des molécules d'un angle q par rapport à la normale aux couches entraîne la formation de la phase smectique C (SmC), voir *figure 1.5*. L'angle q est usuellement appelé angle de tilt.

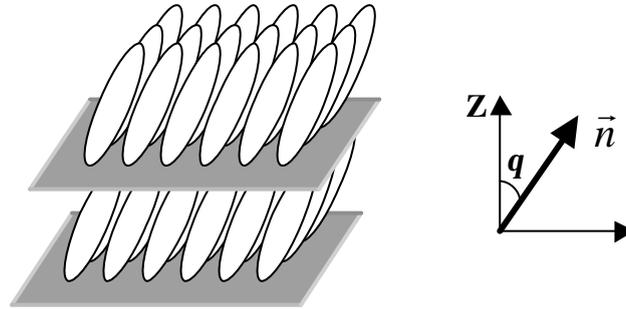


Figure 1.5 : Représentation de la phase smectique C. Les molécules sont inclinées d'un angle de tilt q par rapport à la normale aux couches, et possèdent un ordre orientationnel et positionnel le long de l'axe Z.

Le *tableau 1.1* donne les groupes de symétrie des différentes phases précitées :

Mésophase	Groupe ponctuel
N	$D_{\infty h}$
SmA	$D_{\infty h}$
SmC	C_{2h}

Tableau 1.1 : Groupe de symétrie des mésophases nématique (N), smectique A (SmA), et smectique C (SmC).

1.1.2 Introduction de la chiralité

C'est en 1974 que Meyer propose l'existence de la ferroélectricité dans les cristaux liquides smectiques chiraux par la prise en compte d'un argument de symétrie. Cet argument prévoit l'apparition dans certaines phases d'une polarisation permanente perpendiculaire aux molécules, et parallèle aux couches smectiques [1]. Conformément au principe de Neuman, toute propriété physique macroscopique doit satisfaire aux propriétés de symétrie de la phase. La polarisation \vec{P} résultante ne peut être dirigée que dans la direction de l'axe polaire de symétrie C_2 (équation 1.1) [2]. Nous appellerons polarisation moléculaire \vec{P} la polarisation macroscopique totale \vec{P}_{totale} moyennée sur chacune des molécules.

$$\vec{P} \propto \vec{Z} \wedge \vec{n} \quad (1.1)$$

L'introduction d'un centre chiral dans une molécule détruit tous les éléments de symétrie de type miroir. La chiralité se traduit par une précession des molécules autour d'un axe perpendiculaire aux couches smectiques. Les molécules tournent régulièrement d'une couche smectique à l'autre autour d'un cône d'angle $2\mathbf{q}$. Celles-ci forment alors une hélice de période p dont l'axe est perpendiculaire aux couches smectiques. Cette phase est appelée smectique C* (notée SmC*).

La *figure 1.6* représente la phase SmC*. On notera la précession des molécules autour de l'axe hélicoïdal, perpendiculairement aux couches smectiques.

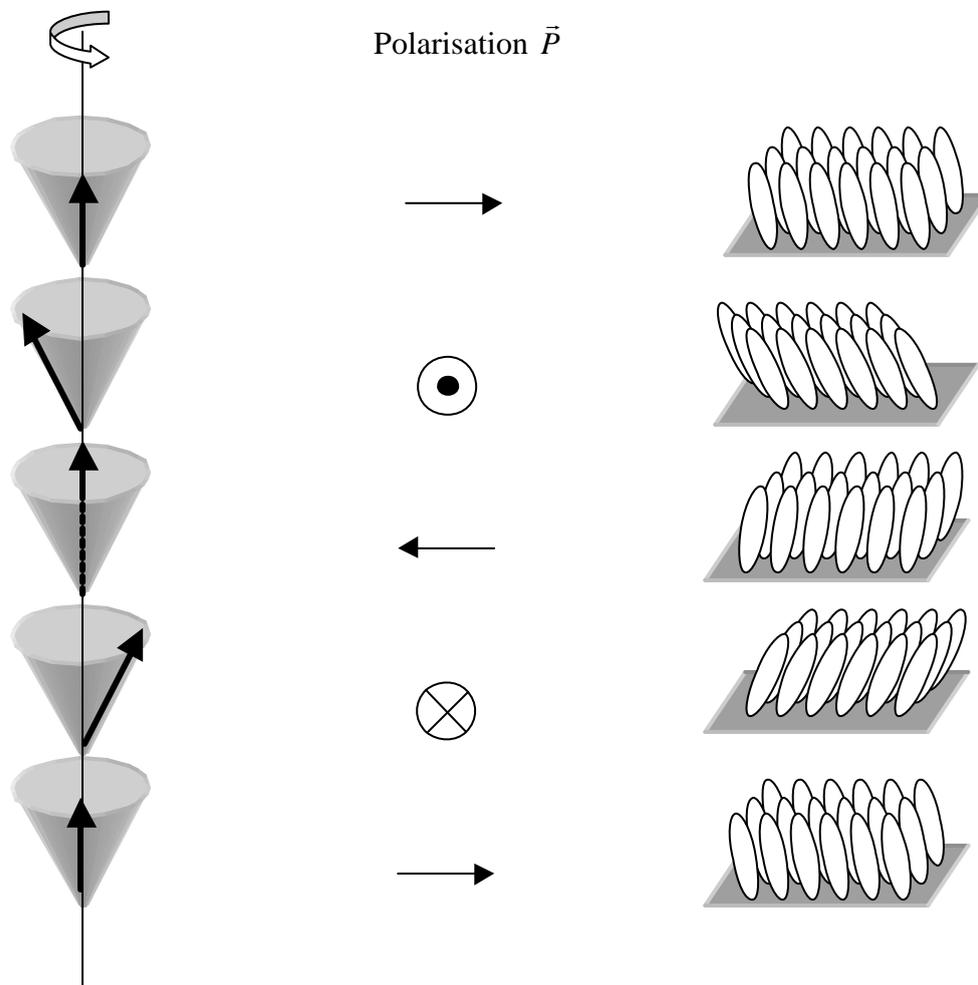


Figure 1.6 : Structure hélicoïdale de la phase ferroélectrique SmC*. La polarisation tourne parallèlement aux couches smectiques, et perpendiculairement aux molécules.

L'existence d'un axe de symétrie C_2 dans la phase SmC* entraîne la création d'une polarisation spontanée locale \vec{P}_s à l'échelle de quelques couches smectiques. Celle-ci s'annule cependant à l'échelle macroscopique du fait de l'existence d'une hélice (*figure 1.6*)

consécutives à l'introduction d'un centre chiral moléculaire. Un champ électrique externe \vec{E} est néanmoins susceptible de réorienter le milieu par couplage scalaire avec la polarisation locale \vec{P} . L'application d'un champ électrique externe sur un cristal liquide en phase SmC^* est donc de nature à dérouler l'hélice ferroélectrique. La polarisation macroscopique, nulle avec $\vec{E} = \vec{0}$, devient quantifiable pour des valeurs de champ non nulles [3] [4] [5].

L'application d'un champ électrique \vec{E} UP ou DOWN entraîne une rotation des molécules d'un angle azimutal \mathbf{p} autour du cône smectique, par couplage scalaire de la polarisation moléculaire \vec{P} avec le champ \vec{E} (figure 1.7)

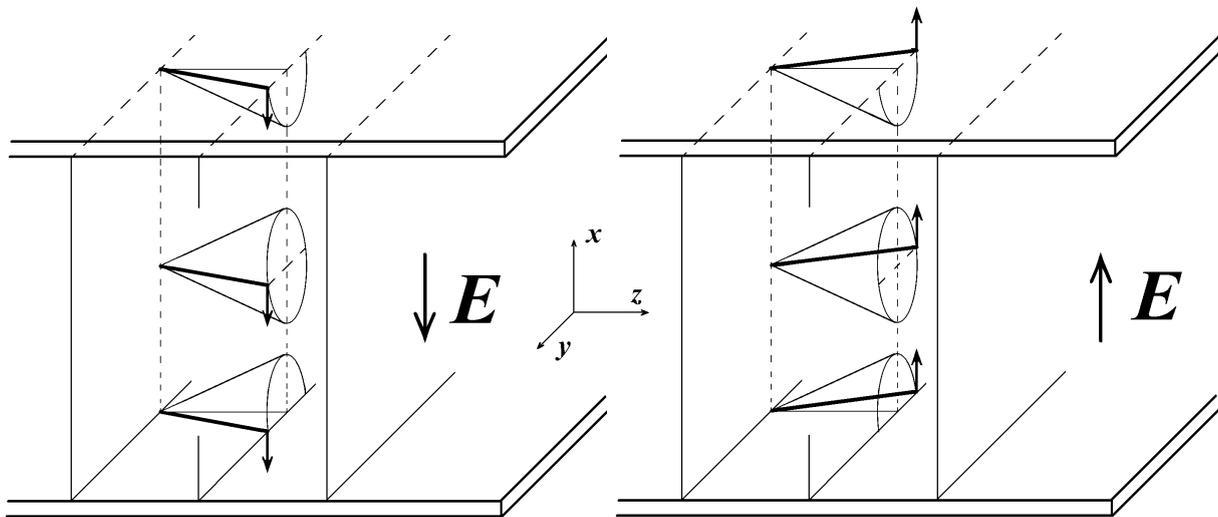


Figure 1.7 : Basculement des molécules de cristal liquide sous l'effet d'un champ électrique UP ou DOWN dans une cellule planaire. Les flèches représentent les polarisations moléculaires. Les plans smectiques sont perpendiculaires aux lames de verre.

Cette rotation des molécules d'un angle azimutal \mathbf{p} est assimilable au basculement d'un angle de tilt \mathbf{q} vers $-\mathbf{q}$, entraînant une rotation de l'axe optique moyen de l'échantillon d'un angle $2\mathbf{q}$. L'application d'un champ électrique externe sur une cellule cristal liquide placée entre polariseurs croisés est donc de nature à modifier la transmission optique de ce type de dispositif.

Au début des années 1980, N.A. Clark et S.T. Lagerwall mirent au point le dispositif SSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) [6], dont les applications potentielles [7] furent à l'origine de l'essor des cristaux liquides ferroélectriques. La cellule SSFLC est un très bon exemple de l'influence de l'ancrage sur les propriétés volumiques des cristaux liquides [8]. La figure 1.8 représente un exemple d'afficheur utilisant cette technologie :

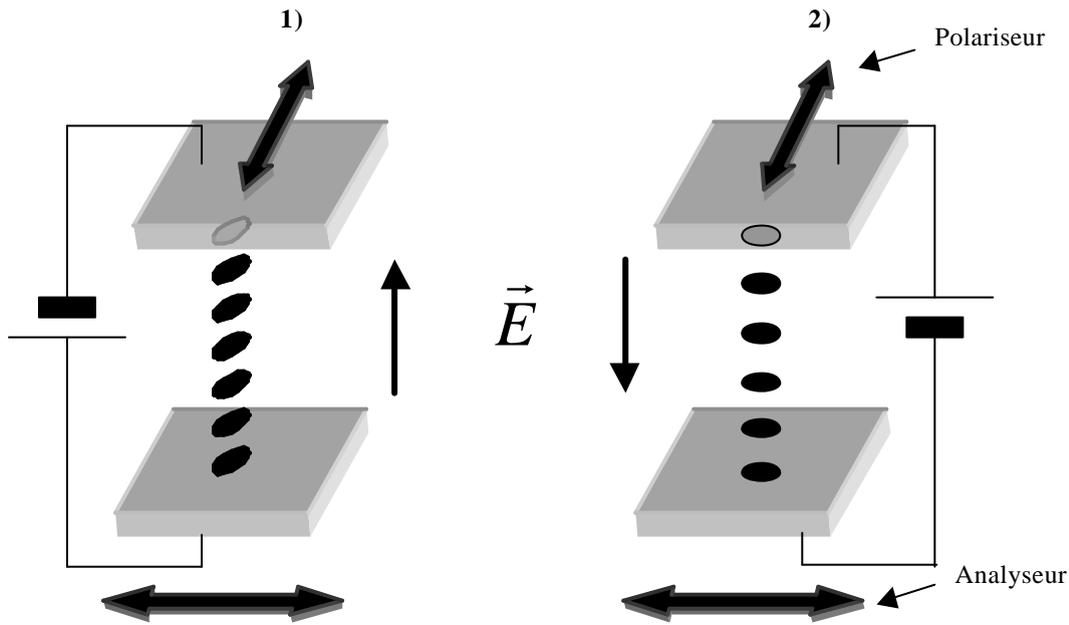


Figure 1.8 : Exemple de fonctionnement d'un afficheur utilisant le principe SSFLC . Le mouvement des molécules est induit par application d'un champ électrique externe. Le système est passant dans le cas **1**), et bloquant dans le cas **2**).

Lorsque l'épaisseur de la cellule est de l'ordre du pas hélicoïdal du cristal liquide, l'effet de l'ancrage des molécules aux surfaces de verre couplé à l'interaction élastique inter-moléculaire entraîne la destruction de la structure hélicoïdale volumique du cristal liquide. L'hélice est totalement déroulée sous l'effet de l'ancrage planaire.

1.1.3 Antiferroélectricité dans les cristaux liquides

Chandani et al. furent les premiers en 1989 à mettre en évidence l'ordre antiferroélectrique dans le 4-1-methylheptyloxycarbonyl 4'-octylbiphenyl-4-carboxylate (MHPOBC) [9].

La phase smectique C* antiferroélectrique (SmC*_A) [10] [11] [12] [13] est caractérisée par une alternance de l'angle d'inclinaison moléculaire (angle de tilt q) d'une couche à l'autre.

Cette alternance de l'angle de tilt ($\pm q$) entraîne une alternance de polarisation d'une couche smectique à l'autre : les polarisations de deux couches adjacentes sont quasiment antiparallèles, soit donc (relation 1.2)

$$\vec{P}_i + \vec{P}_{i+1} \approx 0 \quad (1.2)$$

avec P_i polarisation moyenne intégrée sur l'ensemble des molécules constituant la i -ème couche. La structure de la phase antiferroélectrique SmC*_A est représentée sur la figure 1.9 :

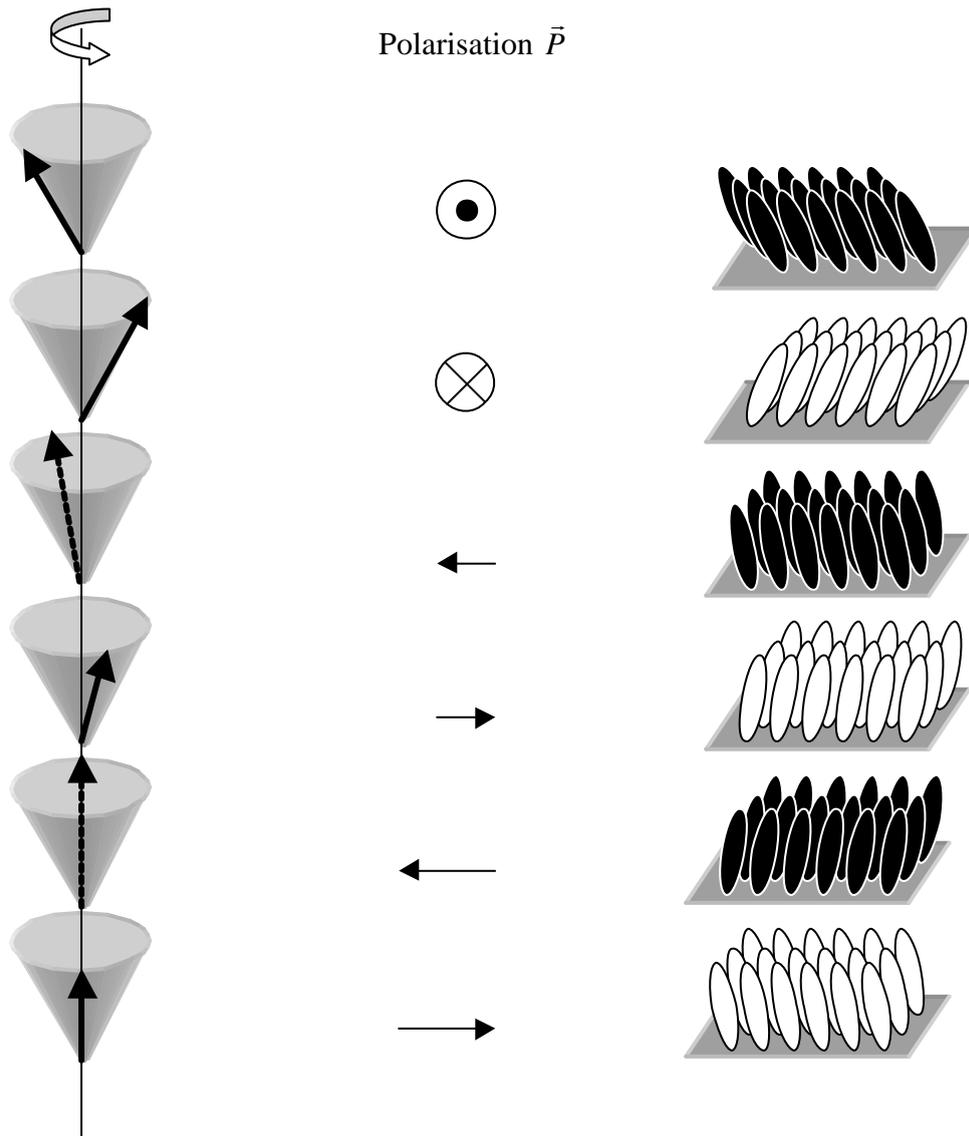


Figure 1.9 : Structure hélicoïdale de la phase antiferroélectrique SmC_A^* . La polarisation tourne parallèlement aux couches smectiques, et perpendiculairement aux molécules.

La structure de cette phase antiferroélectrique peut être schématisée par deux structures ferroélectriques imbriquées l'une dans l'autre et déphasées de \mathbf{p} l'une par rapport à l'autre.

Les caractéristiques intrinsèques de la phase antiferroélectrique présentent de nombreux avantages dans la technologie des afficheurs LCD. On peut citer notamment la tristabilité sous champ, ainsi qu'un temps de commutation entre ces trois états stables environ mille fois moindre que dans la technologie utilisant les cristaux liquides en phase nématique. Gageons que l'essor fantastique dont bénéficient actuellement les afficheurs LCD laissera une grande place pour cette nouvelle technologie AFLC. La maîtrise de l'ancrage, beaucoup plus pointue que dans le cas des nématiques, sera cependant une condition préalable indispensable à la stabilité thermodynamique de ce type d'afficheurs.

1.2 Un cristal liquide antiferroélectrique : le MHPOBC

Le MHPOBC (4-1-methylheptyloxycarbonyl 4'-octylbiphenyl-4-carboxylate) fut synthétisé en 1988 par K. Furukawa et al. [14]. Ce cristal liquide, largement utilisé dans la communauté scientifique des cristaux liquides, a servi de base aux travaux présentés dans cette thèse. La *figure 1.10* en donne la formule développée, ainsi que la séquence de phase, déterminée par la méthode DSC :

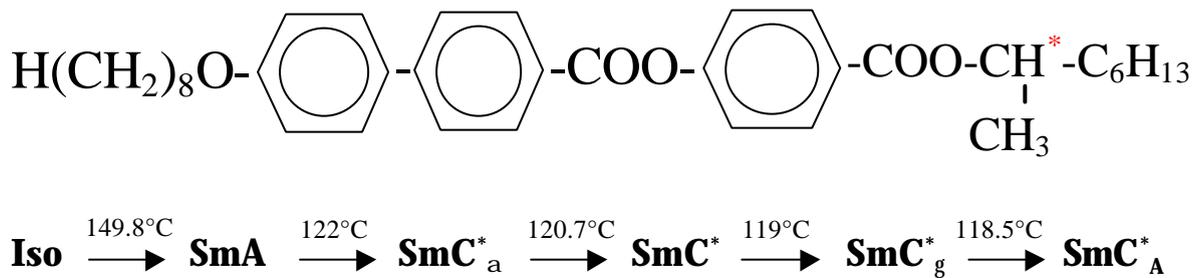


Figure 1.10 : Formule développée et séquence de phase (DSC) du cristal liquide antiferroélectrique MHPOBC

Il est à noter que les températures de transition, ainsi que l'existence de certaines phases, dépendent fortement du confinement [15] du cristal liquide. La séquence de phase réelle du composé confiné en cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur diffère sensiblement de celle obtenue par la méthode DSC (*figure 1.10*). Dans le cadre de cette thèse, seule la température de transition $\text{SmA}-\text{SmC}_\alpha^*$, que nous assimilons pour plus de commodité à la transition $\text{SmA}-\text{SmC}^*$, a pu être déterminée avec précision notamment par l'analyse des mesures diélectrique, électro-optique, et pyroélectrique, en loi de Curie-Weiss [16].

En 1989, une étude des deux énantiomères du MHPOBC mit en évidence la phase SmC_α^* [17]. Celle ci présentait à la fois un caractère antiferroélectrique, proche de la transition avec la phase SmA , et un caractère ferroélectrique, proche de la transition vers la phase SmC^* [18] [19] [20] [21]. Des études menées au LPMC d'Amiens par Mounir Jaidann [22] sur un échantillon de MHPOBC confiné dans une cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur ont cependant montré que le caractère antiferroélectrique mis en évidence à la transition $\text{SmA}-\text{SmC}_\alpha^*$ était une conséquence directe de l'ancrage des molécules aux surfaces de verre. Nous discuterons précisément cette expérience plus avant dans le chapitre.

Une étude électro-optique permet l'identification d'une nouvelle phase tristable [23], présentant un cycle d'hystérésis caractéristique à deux boucles (*figure 1.11a*) [24], dont les propriétés furent attribuées à une structure particulière biaxe alternée.

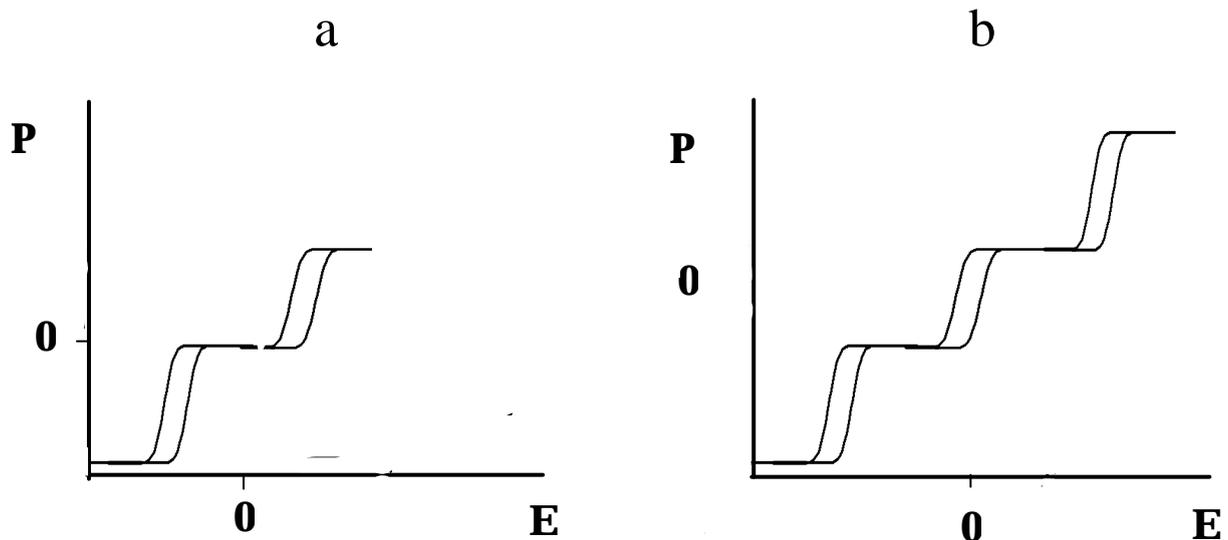


Figure 1.11 : Représentation de courbes d'hystérésis caractéristiques d'un comportement antiferroélectrique (a), et ferroélectrique (b).

Des mesures de conoscopie sous champ [25] [26] [27] effectuées dans des cellules homéotropes suggèrent l'existence d'une compensation des moments dipolaires à l'échelle microscopique. Cette structure particulière alternée fut confirmée en 1993 par C.Bahr [28] [29]. Des mesures électriques mirent en évidence une nouvelle phase, localisée entre la phase ferroélectrique SmC^* et antiferroélectrique SmC^*_A : la phase ferriélectrique SmC^*_γ . Cette dénomination se justifia par la mise en évidence d'un triple cycle d'hystérésis (figure 1.11b).

Des mesures de pouvoir rotatoire et de réflexion sélective montrèrent une augmentation du pas hélicoïdal par rapport aux phases SmC^* et SmC^*_A [30], ainsi qu'une inversion du pas de l'hélice à la transition $SmC^*-SmC^*_\gamma$. Il fallut attendre 1998 pour obtenir avec précision la périodicité des structures ferriélectriques et antiferroélectrique à l'aide de mesures rayons X résonnants [31] [32]. Ces résultats permirent notamment d'écarter certains modèles (Ising, escalier du diable) [33] [34], pour ne garder que les modèles à réorientation azimutale (clock model), développés notamment par Vladimir Lorman (modèle continu) [35] [36] [37], et par Zeks. B et Cepic. M (modèle discret) [38] [39] [40].

Le MHPOBC présente donc un polymorphisme extrêmement riche. Il ne faut cependant pas oublier que l'étude effectuée durant cette thèse a eu lieu en géométrie confinée, dans des cellules de faible épaisseur, rajoutant un nouveau degré de complexité au problème « libre ».

1.3 Théorie de Landau simplifiée relative à la transition $SmA-SmC^*$

La théorie de Landau relative à la transition de phase $SmA-SmC$ fut proposée par Blinc en 1975 [41] [42] dans le cas non chiral. Idenbom et al. se penchèrent quant à eux sur le problème relatif au cas chiral en 1976 [43]. Ceux ci montrèrent que les paramètres

d'ordre de cette transition sont une combinaison de l'angle de tilt moléculaire q et de la polarisation P .

Les paramètres d'ordre 1 et 2 de cette transition sont respectivement l'angle de tilt q et la polarisation P , l'interaction de Van der Waals étant considérée comme trop faible pour générer la transition SmA-SmC*.

Indenbom et al. montrèrent à travers leurs travaux que cette transition ne présente pas de paramètre d'ordre 3.

Au voisinage de la transition, l'énergie libre G du cristal liquide peut prendre la forme décrite par la relation (1.3). La polarisation P a été substituée à l'angle d'inclinaison (ou angle de tilt) q en tant que paramètre d'ordre, car l'un et l'autre ont la même symétrie.

$$G = \frac{1}{2}aP^2 + \frac{1}{4}bP^4 \quad (1.3)$$

avec $a = a(T - T_0)$, $b > 0$. T_0 représente la température de transition SmA-SmC* du bulk.

L'évolution de la polarisation et du tilt autour de la transition SmA-SmC* sont donnés par la *figure 1.12* :

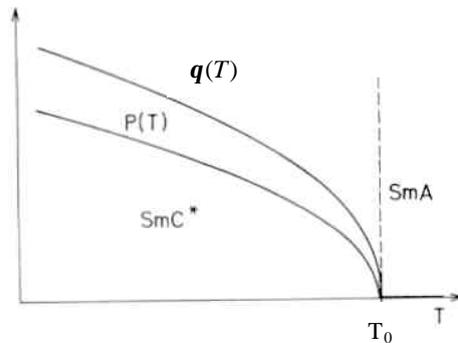


Figure 1.12 : Evolution de la polarisation et de l'angle de tilt, respectivement $P(T)$ et $q(T)$ sur le schéma, selon la théorie simplifiée de Landau. T_0 y représente la température de transition SmA-SmC*.

La minimisation de cette énergie permet de relier les paramètres a et b par la relation 1.4 :

$$P_s = \sqrt{\frac{a}{b}(T_0 - T)} \quad (1.4)$$

La représentation de l'énergie libre G en fonction de la polarisation P est donnée par la *figure 1.13* dans le cas des phases paraélectrique ($T - T_0 > 0$), et ferroélectrique ($T - T_0 < 0$).

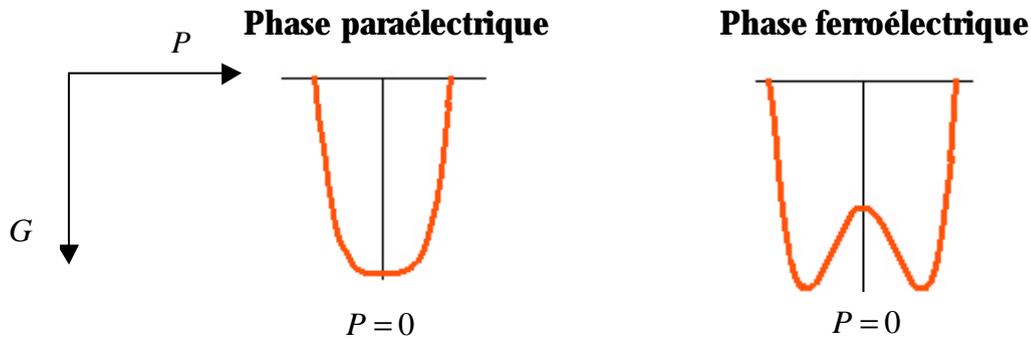


Figure 1.13 : Energie libre G en fonction de la polarisation P obtenue dans la phase paraélectrique ($T > T_0$) et ferroélectrique ($T < T_0$).

A l'équilibre, la polarisation P peut prendre deux valeurs dans la phase ferroélectrique ($+P, -P$) correspondant à deux valeurs d'angle de tilt q ($+q, -q$). Ces deux valeurs sont associées aux deux minima de l'énergie libre G (bistabilité). G présente en revanche un seul minimum dans la phase paraélectrique pour $P=0$, et par voie de conséquence $q=0$. Notons que cette description n'est valable que dans le cas où la structure est totalement déroulée. Ce cas de figure est accessible par une réduction de l'épaisseur de la cellule. La présence d'une hélice en volume annulerait la polarisation macroscopique P .

L'application d'un champ électrique sur le cristal liquide modifie l'énergie libre du système comme suit (relation 1.5) :

$$G = \frac{1}{2}a(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 - PE \quad (1.5)$$

Cette énergie libre est représentée par la *figure 1.14* dans les phases ferroélectrique et paraélectrique :

L'application d'un champ électrique dans la phase ferroélectrique «déséquilibre» l'énergie libre en favorisant l'une des deux valeurs de polarisation. Minimiser l'énergie G revient à maximiser le terme $\vec{P}\vec{E}$, c'est à dire à orienter la polarisation dans la direction et le sens du champ. L'application d'un champ électrique \vec{E} sur le cristal liquide en phase ferroélectrique entraîne donc un mouvement des molécules autour du cône smectique consécutivement à l'alignement de la polarisation avec le champ.

Plaçons nous dans la phase ferroélectrique pour $E < 0$. Le champ électrique stabilise une valeur de polarisation $P < 0$. Nous augmentons progressivement la valeur du

champ jusque $E = 0$. A cette valeur, la polarisation se trouve toujours dans le minimum d'énergie négatif, soit donc $P < 0$. Si nous faisons le chemin inverse, partant de $E > 0$, la polarisation à champ nulle sera positive, soit donc $P > 0$. En l'absence d'hélice ou de twist, le cristal liquide est bistable dans la phase SmC^* . Notons que ce raisonnement n'est valide que dans le cas d'une structure déroulée sous champ nul.

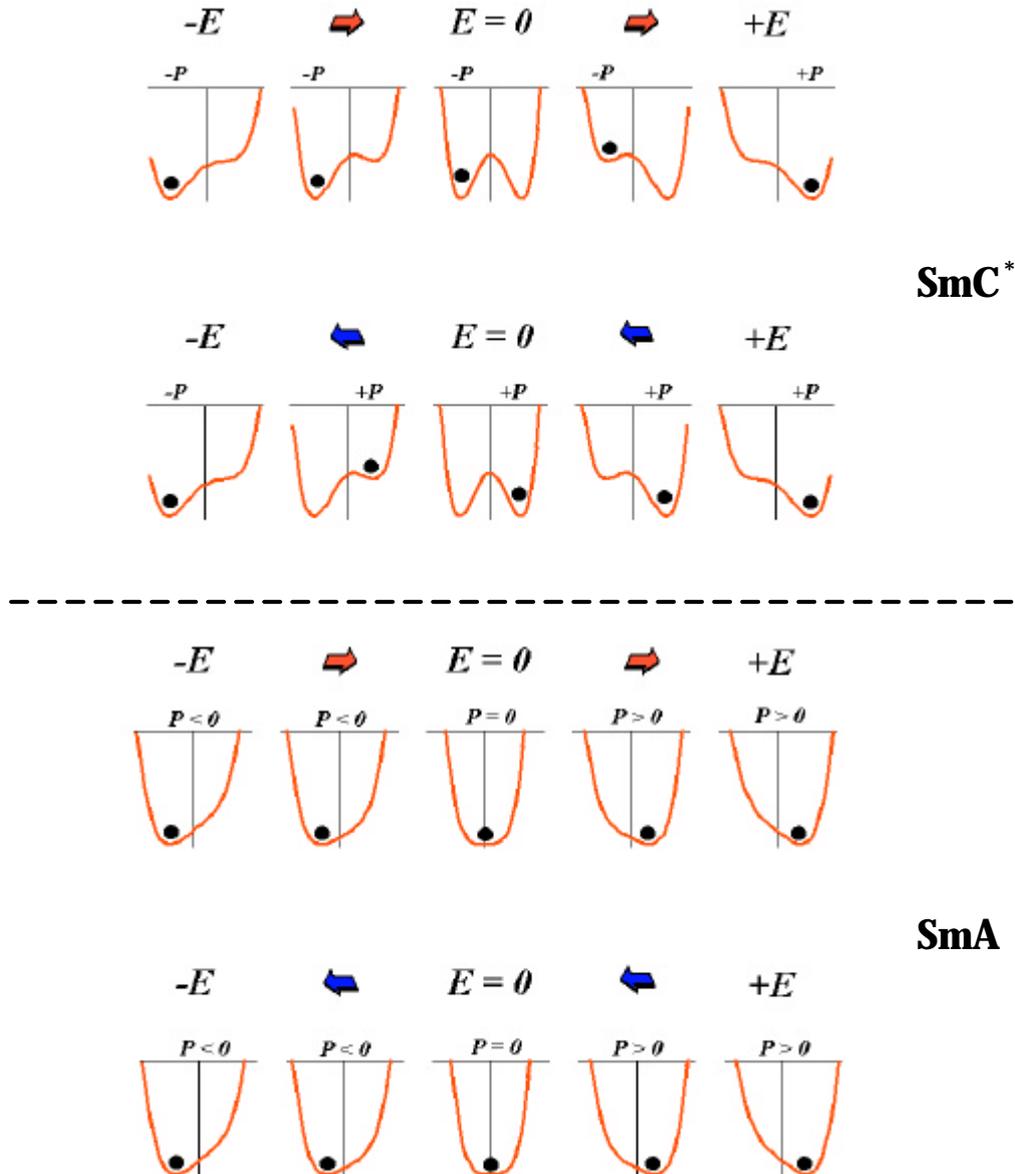


Figure 1.14 : Energie libre G des phases ferroélectrique et paraélectrique en fonction de la polarisation P sous champ électrique E variable. La bille noire représente la valeur d'équilibre de polarisation P .

Nous pouvons utiliser un raisonnement analogue dans la phase paraélectrique. L'application d'un champ électrique E tend à modifier la position du minimum d'énergie. Suivant le sens du champ, le minimum se décale vers l'une ou l'autre des valeurs de P .

Sous l'effet du champ, la polarisation à l'équilibre n'est plus égale à 0. Une polarisation, et donc par voie de conséquence un tilt q , sont alors induits dans la phase paraélectrique sous l'effet du champ E : c'est l'effet électroclinique. L'application d'un champ électrique E dans la phase paraélectrique non loin de la transition SmA-SmC* induit donc une polarisation macroscopique P parallèle au champ E . Notons qu'à l'inverse de la phase ferroélectrique, nous n'obtenons pas d'hystérésis de $P(E)$.

Nous verrons dans la section suivante qu'une valeur non nulle de polarisation P peut être obtenue dans la phase paraélectrique sans champ E appliqué, par la simple prise en compte de l'ancrage des molécules aux surfaces de verre. La faible épaisseur de la cellule permet de quantifier cet effet.

1.4 Incidence du confinement

Le confinement peut induire de profondes modifications dans la structure volumique du cristal liquide. Un exemple en est donné par la *figure 1.15*. La coexistence structure ferroélectrique volumique – ancrage planaire entraîne la création de défauts de type p ou $2p$ disinclinations[44] [45]. Ces défauts, qui sont une conséquence directe de l'incompatibilité surface – volume, donnent de précieux renseignements sur la structure étudiée. On distingue notamment sur la figure suivante les disinclinations de type p (*figure 1.15a*) et $2p$ (*figure 1.15b*). Les flèches représentent la projection des vecteurs polarisation \vec{p} sur un plan parallèle au plan de la feuille. Les plans smectiques ont été tournés de $\frac{p}{2}$ par rapport à la représentation habituelle.

On distingue nettement l'hélice ferroélectrique, matérialisée par la rotation continue de la polarisation \vec{p} .

Dans la phase SmC* les disinclinations de types p ne peuvent se réaliser qu'en surface. Les disinclinations de type $2p$ sont le résultat de la fusion entre deux défauts de type p . Ils se réalisent exclusivement en volume [48], et contiennent une charge topologique susceptible d'interagir avec un champ électrique \vec{E} .

La *figure 1.15c* donne un exemple de décollement de défauts de surface de type p par le champ électrique (surface UP), et séparation de défauts de type $2p$ en p (surface DOWN).

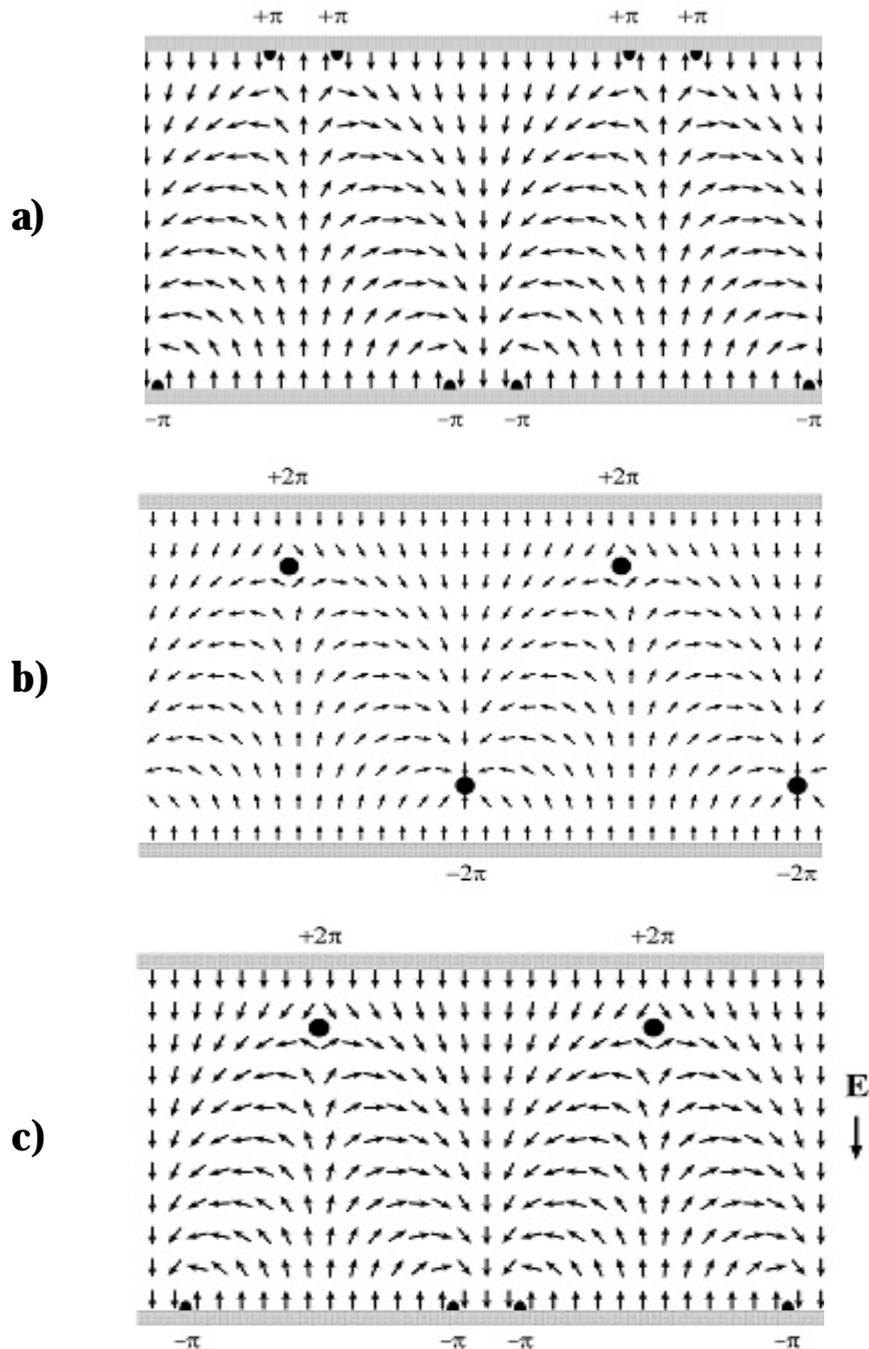


Figure 1.15 : Création de disinclinaisons de type p (a) et $2p$ (b) dans la phase SmC^* , caractéristiques de la coexistence hélice volumique – ancrage planaire.

Dans le cas 1.15 a), l'incompatibilité entre la structure de surface et l'hélice ferroélectrique volumique est matérialisée par la présence de défauts de type p disinclinaisons en surface. Ces défauts peuvent se regrouper par deux pour former des défauts de type $2p$ disinclinaisons [47] (deux défauts $+p$ donnent un défaut $+2p$, deux défauts $-p$ donnent un défaut $-2p$. En outre, la réunion d'un défaut $+p$ et d'un défaut $-p$ annihile chacun des défauts). La figure 1.15 c) donne une illustration de la création de

défauts de volume par la réunion de défauts de surface. L'application d'un champ \vec{E} entraîne la migration des disinclinations de type $2\mathbf{p}$ dans la direction et le sens du champ électrique (*figure 1.15 c*). Ces défauts donnent naissance à une série de lignes de déchiralisation dont l'espacement et la densité peuvent renseigner sur le pas p de l'hélice. Notons que l'observation des lignes de déchiralisation n'est possible que dans le cas où la longueur d'onde λ de la lumière incidente est inférieure au pas p de l'hélice, soit donc $\lambda < p$.

La réduction de l'épaisseur d de la cellule jusque $d \approx p$ induit le déroulement de la structure hélicoïdale i.e la disparition des disinclinations \mathbf{p} et $2\mathbf{p}$, sans affecter l'orientation des couches de surfaces : les polarisations (représentées par les flèches noires) de la surface supérieure restent orientées DOWN, les polarisations de la surface inférieure restent orientées UP. Le déroulement de l'hélice induit par une diminution de l'épaisseur de la cellule cristal liquide donne alors naissance à une structure twistée, dans laquelle les polarisations vont tourner continûment autour du cône smectique perpendiculairement aux surfaces, c'est à dire parallèlement aux couches smectiques [48].

1.4.1 Incidence du confinement sur la transition SmA-SmC*

Ainsi que nous venons de le voir, l'application d'un champ électrique dans la phase SmA non loin de la transition SmA-SmC* induit une polarisation macroscopique P en stabilisant des états d'équilibre à $P \neq 0$. Des mesures de courant de dépolarisation effectuées en 2000 sur des cellules minces de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur (LPMC d'Amiens par Jaidann M.) ont montré que la surface se comporte similairement à un champ électrique vis à vis des molécules ancrées aux surfaces de verre [22].

La relation 1.6 donne l'énergie de surface du cristal liquide aux surfaces de verre sous champ électrique E :

$$F_s = \pm g_1 P - \frac{g_2}{2} P^2 + \frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 \quad (1.6)$$

soit donc après regroupement des termes

$$F_s = \frac{a - g_2}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 - g_1 P \quad (1.7)$$

avec g_1 et g_2 constantes d'ancrage des molécules aux surfaces de verre ($+g_1$ pour la surface DOWN, $-g_1$ pour la surface UP). Le signe est déterminé par rapport au repère fixe du laboratoire (voir *figure 1.7*). L'ancrage quadrupolaire (g_2) favorise l'alignement du cristal liquide sur la surface. L'ancrage polaire (g_1) privilégie une orientation de la polarisation P (la polarisation est orientée UP sur la surface inférieure, DOWN sur la surface supérieure).

Le rapprochement de la relation 1.6 avec la relation 1.5 donne l'identification suivante :

$$a - g_2 = a(T - T_{0S}) \quad (1.8)$$

avec T_{0S} température de transition SmA-SmC* des surfaces. La constante d'ancrage g_2 contribue donc à décaler la température de transition T_{0S} des surfaces vers les hautes températures. Celles-ci transitent dans la phase ferroélectrique pour $T > T_0$, c'est à dire alors même que le volume se trouve encore dans la phase paraélectrique.

Un raisonnement d'identification analogue montre que la constante d'ancrage g_1 se comporte similairement à un champ électrique électrique E .

La prise en compte de l'ancrage dans les cellules a deux conséquences distinctes :

- Décalage de la température de transition (1.7°C pour le MHPOBC) des molécules ancrées aux surfaces vers les hautes températures par action quadratique de l'ancrage (g_2).
- Renormalisation du champ électrique appliqué par action polaire de la surface : induction d'une polarisation aux surfaces dans la phase SmA (*figure 1.16*)

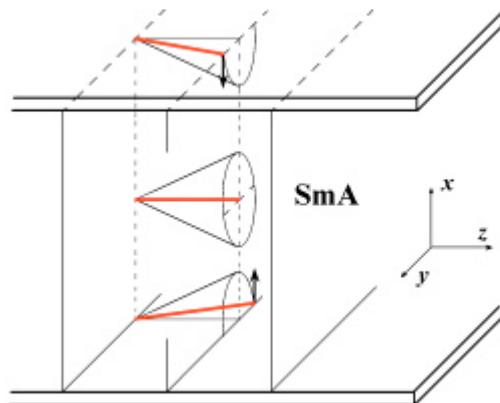


Figure 1.16 : Induction d'une polarisation surfacique (flèches noires) dans la phase SmA par action polaire de l'ancrage (g_1).

La *figure 1.17* décrit l'évolution de la polarisation surfacique dans la phase SmA près de la transition SmA-SmC* sous champ électrique E :

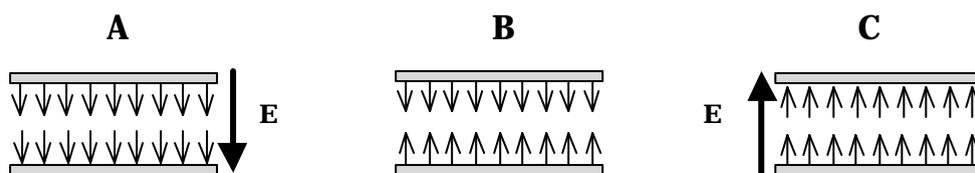


Figure 1.17 : Variation de polarisation en surface dans la phase SmA non loin de la transition SmA-SmC* , pour $T_0 < T < T_{0S}$, sous l'effet d'un champ électrique E .

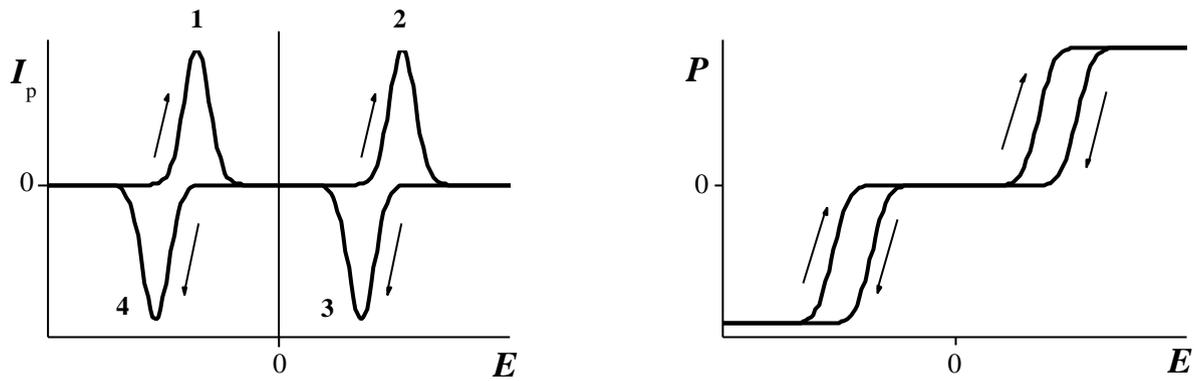


Figure 1.18 : Courant de dépolarisation I_p et polarisation P théoriques obtenus par application d'une tension triangulaire sur l'échantillon. La polarisation P est calculée par intégration entre $-E$ et $+E$ du courant I_p sur une demi période $\frac{T}{2}$ d'application du signal triangulaire.

Plaçons-nous dans la phase SmA non loin de la transition SmA-SmC* et appliquons un champ électrique E dirigé vers le bas (figure 1.17). Les pics N°1, 2, 3, et 4 correspondent au basculement des polarisations de surface sous l'effet du champ E :

- Pic N°1 : La croissance du champ E s'accompagne d'un basculement des polarisations DOWN vers UP de la surface inférieure pour $E_1 < 0$ (passage de l'état A vers l'état B).
- Pic N°2 : La surface supérieure bascule de l'état DOWN vers l'état UP pour $E_2 > 0$ (passage de l'état B vers l'état C).
- Pic N°3 : La surface supérieure bascule de l'état UP vers l'état DOWN pour $E_3 > 0$, avec $E_3 < E_2$ (passage de l'état C vers l'état B).
- Pic N°4 : La surface inférieure bascule de l'état UP vers l'état DOWN pour $E_4 < 0$, avec $E_4 < E_1$ (passage de l'état B vers l'état A).

L'action polaire de la surface induit un basculement des polarisations P contre le champ électrique E .

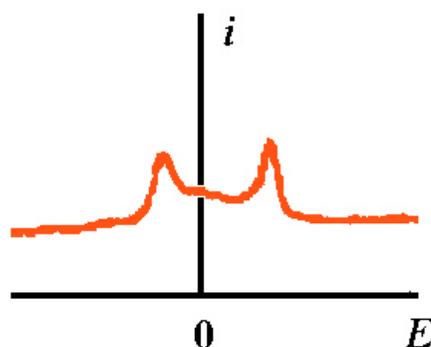


Figure 1.19 : Courant de dépolarisation I mesuré dans la phase SmA par application d'un signal E triangulaire sur une cellule MHPOBC de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur (Takanishi et al. [16]).

Les deux pics de basculement, associés à tort à une signature de la phase SmC^*_α , correspondent en réalité aux deux pics de surfaces visibles dans la phase SmA non loin de la transition SmA-SmC^* .

Le comportement des deux surfaces dans la phase SmA près de la transition induit un comportement antiferroélectrique (*figure 1.11a*).

Il apparaît clairement que l'ancrage influe considérablement sur les propriétés électriques des cristaux liquides confinés en cellule mince.

1.4.2 Incidence du confinement sur la réponse électro-optique d'un cristal liquide

Des mesures électro-optiques effectuées en 1999 [49] sur le cristal liquide C8-tolane confiné dans une cellule de $26 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans la phase SmC^* ont mis en évidence un mode de relaxation optique associé au mouvement de la paroi à la jonction entre l'hélice volumique et la surface. Ce type de mesure [50] fait l'objet du **chapitre 5**. Nous en décrivons cependant brièvement le principe.

Le cristal liquide est introduit dans une cellule de $26 \mu\text{m}$ d'épaisseur dont le traitement de surface favorise un ancrage planaire. La cellule, placée entre polariseur et analyseur croisés, est excitée par un champ électrique externe E , et éclairée par une lumière blanche. La lumière transmise à travers le cristal liquide est analysée à l'aide d'une détection (Lock-In) synchronisée sur le champ électrique externe exciteur \vec{E} .

La relation 1.9 décrit l'intensité lumineuse transmise à travers un milieu biréfringent placé entre polariseur et analyseur croisés [51] :

$$I = I_0 \sin^2(2\mathbf{a}) \sin^2\left(\frac{pdn_a}{I}\right) \quad (1.9)$$

avec I_0 intensité de la lumière incidente, \mathbf{a} angle entre l'axe optique du cristal liquide et le polariseur, d épaisseur de la cellule, I longueur d'onde de la lumière incidente, et n_a biréfringence du milieu [52] [53].

L'application d'un champ électrique aux bornes de l'échantillon entraîne une variation de l'angle \mathbf{a} et de la biréfringence n_a tel que (1.10).

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \Delta\mathbf{a}, \quad n_a = n_{a0} + \Delta n_a \quad (1.10)$$

avec \mathbf{a}_0 et n_{a0} les valeurs d'angle et de biréfringence en l'absence de champ électrique E .

La variation ΔI de l'intensité lumineuse I sous l'effet du champ appliqué est donnée par le développement limité au premier ordre de la relation 1.9 pour de petites variations $\Delta\mathbf{a}$ et Δn_a (1.11).

$$e_{1f} = \frac{\Delta I}{I_0} = 2 \sin(4\mathbf{a}_0) \sin^2(\mathbf{b}n_a) \Delta\mathbf{a} + \mathbf{b} \sin^2(2\mathbf{a}_0) \sin(2\mathbf{b}n_a) \Delta n_a \quad (1.11)$$

Les variations Δa et Δn_a sont respectivement linéaire et quadratique par rapport au champ électrique E appliqué. Les détails complémentaires pourront être obtenus dans le **chapitre 5**.

Les mesures électro-optiques de balayage (en fonction de l'angle α_0 polariseur/axe optique moléculaire principal) effectuées en première harmonique dans la phase SmC^* pour deux températures distinctes sont décrites par les *figures 1.20a* et *1.20b*.

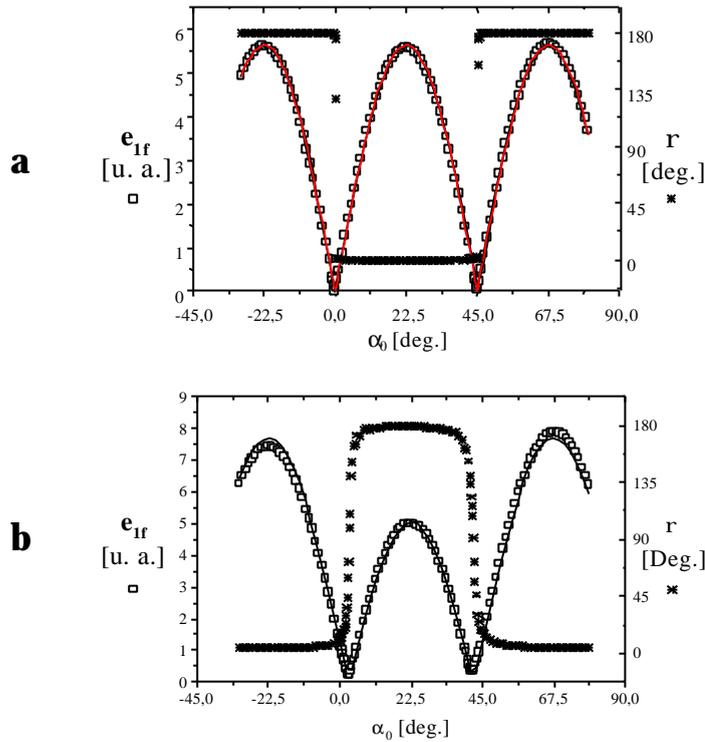


Figure 1.20: Mesure de la réponse électro-optique e_{1f} en première harmonique dans la phase SmC^* du cristal liquide C8 tolane confiné en cellule de $26\mu\text{m}$, pour deux températures distinctes. Sont représentés le module e_{1f} dont l'unité est arbitraire, et la phase r en degré.

Le balayage angulaire effectué dans le cas **a** met en évidence une contribution en $\sin(4\alpha_0)$ à laquelle il a été associé le mode de phase (mode de Goldstone), correspondant à la rotation des molécules autour du cône smectique. En revanche, la mesure effectuée dans le cas **b** ($T(a) < T(b)$) met en évidence deux contributions correspondant à la somme d'un $\sin(4\alpha_0)$ et d'un $\sin^2(2\alpha_0)$. Cette deuxième contribution a été associée à un mode correspondant à une variation de la proportion entre la surface homogène et le volume enroulé sur une distance Δd sous l'effet du champ électrique (*figure 1.21*). Cette variation de proportion induit une variation de biréfringence détectable en première harmonique correspondant au déroulement local de l'hélice ferroélectrique sur une épaisseur Δd (*figure 1.21*). Le déroulement de l'hélice sur une épaisseur Δd induit un saut de l'axe optique moyen de l'échantillon d'un angle q (angle de tilt), entraînant une variation de biréfringence Δn_a du cristal liquide.

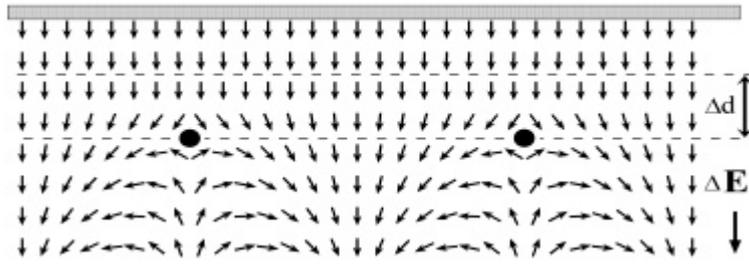


Figure 1.21 : Mouvement des défauts de type $2p$ disinclinaisons sous l'effet du champ électrique \bar{E} appliqué. Le déroulement local de l'hélice ferroélectrique sur une distance Δd entraîne une variation de biréfringence détectable en première harmonique.

Des mesures électro-optiques effectuées en fonction de la température pour un angle $\mathbf{a}_0 = 0$ confirment la présence de cette contribution en dessous d'une certaine température T_0 (figure 1.22). Nous rappelons que la réponse maximale du mode de Goldstone ($\sin(4\mathbf{a}_0)$) est obtenue pour un angle $\mathbf{a}_0 = 22.5^\circ$. La réponse de ce mode s'annule pour $\mathbf{a}_0 = 0^\circ$ (voir relation 1.11).

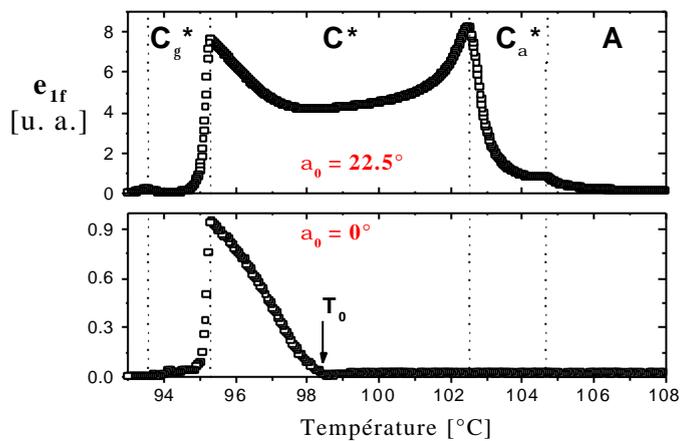


Figure 1.22 : Mesure électro-optique en fonction de la température pour deux angle \mathbf{a}_0 : 0° (extinction du mode de Goldstone) et 22.5° (réponse maximale du mode de Goldstone).

Pour $T > T_0$, la jonction entre l'hélice volumique et la surface est assurée par des défauts de type p disinclinaisons en surface (figure 1.15a). La paroi surface-volume est fixe. La réponse électro-optique en fonction de l'angle \mathbf{a}_0 comporte une contribution en $\sin(4\mathbf{a}_0)$ associée à la rotation des molécules autour du cône smectique.

Le passage en dessous de la température T_0 s'accompagne de la création de $2p$ disinclinaisons en volume corrélée à une variation de biréfringence Δn_e sous l'effet du champ électrique E (figure 1.22, 1.15b).

Le **chapitre 5** fait l'objet d'une étude spécifique de la réponse électro-optique du cristal liquide MHPOBC confiné en cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur.

1.4.3 Incidence du confinement sur la réponse diélectrique du C8 tolane

Une étude diélectrique comparative [54] menée sur le C8 tolane confiné en cellule de 5 et $26\mu\text{m}$ d'épaisseur en fonction de la température a mis en évidence une forte hystérésis à la transition $\text{SmC}^*-\text{SmC}^*_A$ (figure 1.23) pour $d = 5\mu\text{m}$.

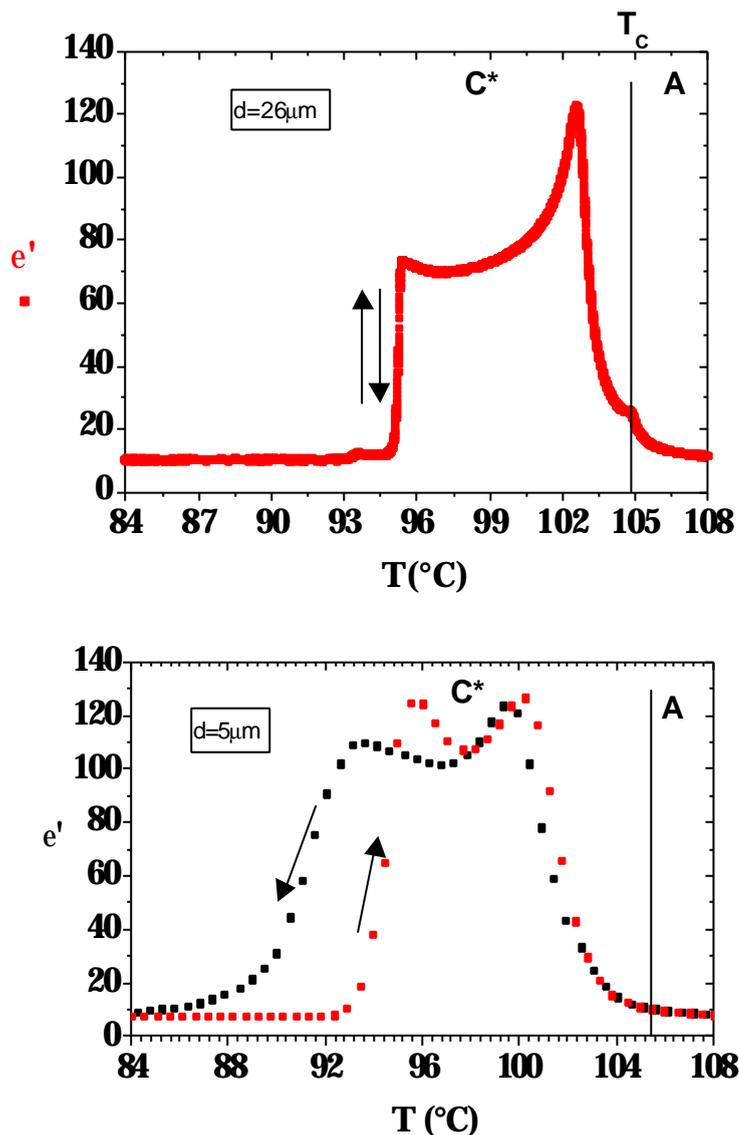


Figure 1.23 : Mesure de la constante diélectrique réelle du composé 8 tolane confiné en cellule EHC de $5\mu\text{m}$ et $26\mu\text{m}$ d'épaisseur. On notera la large hystérésis observée dans la phase antiferroélectrique pour $d = 5\mu\text{m}$. La fréquence de mesure est de 120Hz .

L'importante hystérésis observée pour une épaisseur $d = 5\mu\text{m}$ par rapport à $d = 26\mu\text{m}$ dans la phase antiferroélectrique suggère une forte influence de l'ancrage. Le

modèle théorique basé sur l'analyse de l'énergie de surface dans la phase antiferroélectrique en donne une explication simple (voir **chapitre 2**).

1.5 Conclusion

L'étude des cristaux liquides présentant une phase antiferroélectrique suscite un intérêt croissant depuis de nombreuses années. La tristabilité sous champ ainsi que le temps de réponse aux impulsions électriques sans commune mesure plus court que dans le cas des nématiques constituent un atout majeur, notamment dans la technologie des afficheurs LCD. Des études effectuées au sein du LPMC d'Amiens montrent que les effets de l'ancrage ne peuvent être considérés comme de simples perturbations du système : ils entraînent de profondes modifications dans les caractéristiques des cellules cristal liquide de faibles épaisseurs. Cette thèse s'attachera à caractériser par trois techniques distinctes (courant de dépolariation basse fréquence, mesures électro-optiques de balayage, mesure pyroélectriques) l'influence de l'ancrage sur les propriétés générales d'un cristal liquide antiferroélectrique confiné en cellule mince de 2 μm d'épaisseur : le MHPOBC.

Références

- 1 R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett*, 36, 169 (1975)
- 2 S.T. Lagerwall, I. Dahl, *Mol. Liq. Cryst.*, 114, 151 (1984)
- 3 S.A. Pikin, V.L. Indenbom, *Upsekhi. Fiz. Nauk.* 125, 251 (1978)
- 4 B. Zeks, T. Carlsson, C. Filipic, B. Urbanc, *Ferroelectrics*, 88, 3 (1988)
- 5 B. Zeks, C. Filipic, T. Carlsson, *Phys. Scripta*, T25, 362 (1989)
- 6 N.A. Clark, S.T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, 36, 899 (1980)
- 7 N.A. Clark, S.T. Lagerwall, *Ferroelectrics*, 59, 25 (1984)
- 8 Vaupotic, N., and Copic, M., *Phys. Rev E*, 68, 061705 (2003)
- 9 Chandani, A.D.L., Gorecka, E., Ouchi, Y., Takezoe, H., and Fukuda, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L1265-L1268 (1989)
- 10 Galerne, Y., and Liebert, L., Communication O-27, Second International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Goteborg, Sweden (1989)
- 11 Heppke, G., Kleinberg, P., and Löttsch, D., *Liquid Crystals* 14, 67-71 (1993)
- 12 Takanishi, Y., Takezoe, H., Johno, M., Yui, T., and Fukuda, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 4605-4610 (1993)
- 13 Cladis, P.E., and Brand, H.R., *Liquid Crystals*, 14, 1327 (1993)
- 14 Rudquist, P., Lagerwall, J. P. F., Meier, J. G., D'have, K., and Lagerwall, S. T., *Phys. Rev. E*, 66, 061708 (2002)
- 15 Povse, T., Musevic, I., Zeks, B., and Blinc, R., *Liquid Crystals*, 14, 5, 1587-1598 (1993)
- 16 Douali, R., Legrand, C., Faye, V., and Nguyen, H.T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 328, 209-219 (1999)
- 17 Fukui, M., Orihara, H., Yamada, Y., Yamamoto, N., Ishibashi, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L848 (1989)
- 18 Takanishi, Y., Hiraoka, K., Agrawal, K., Takezoe, H., Fukuda, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 9A, 2023 (1991)
- 19 Hiraoka, K., Takanishi, Y., Skarp, K., Takezoe, H., Fukuda, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 10A, L1819 (1991)
- 20 Isozaki, T., Hirahoka, K., Takanishi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., Suzuki, Y., Kawamura, I., *Liq. Cryst.*, 12, 59 (1992)
- 21 Philip, J., Lananne, J. R., Marcerou, J. P., Sigaud, G., *J. Phys. II France*, 4, 2149 (1994)
- 22 Pavel, J., Bourny, V., and Jaidann, M., 8th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, P2-44 (2001)
- 23 Chandani, A.D.L., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., Terashima, K., Furukawa K., Kishi, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L1261 (1989)
- 24 Lee, J., Chandani, A.D.L., Itoh, K., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 6, 1122 (1990)
- 25 Gorecka, E., Chandani, A.D.L., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 131 (1990)

- 26 Okabe, N., Susuki, Y., Kawamura, I., Isozaki, T., Takezoze, H., Fukuda, A.,
Jpn. J. Appl. Phys., 31, 6B, L793 (1992)
- 27 Isozaki, T., Fujikawa, T., Takezoe, H., Fukuda, A., Phys. Rev. B., 48, 18,
13439 (1993)
- 28 Bahr, C., Fliegner, D., Phys. Rev. Lett., 70, 1842 (1993)
- 29 Bahr, C., Fliegner, D., Ferroelectrics, 147, 1 (1993)
- 30 Lee, J., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., Watanabe, J., J. Phys, Condens.
Matter, 2, SA171 (1990)
- 31 A. Caby et al., Phys. Rev. E 64, 050702 (2001)
- 32 L.S. Hirst et al., Phys. Rev. E 65, 041705 (2002)
- 33 Isozaki, T., Fujikawa, T., takezoe, H., Fukuda, A., Hagiwara, T., Suzuki, Y.,
Kawamara, I., Jpn. J. Appl. Phys., 31, L1435 (1992)
- 34 Hiraoka, K., Takanishi, Y., Skarp, K., Takezoe, H., Fukuda, A., Jpn. J. Appl.
Phys., 30, L1819 (1991)
- 35 Lorman, V. L., Bulbitch, A. A., Toledano, P., Phys. Rev. E, 49, 1367 (1994)
- 36 Lorman, V. L., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 262, 437 (1995)
- 37 Lorman, V. L., Liq. Cryst., 20, 267 (1996)
- 38 Zeks, B., Cepic, M., Liq. Cryst., 14, 445 (1993)
- 39 Cepic, M., Zeks, B., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 263, 61 (1995)
- 40 Cepic, M., Zeks, B., Liq. Cryst., 20, 29 (1996)
- 41 Blinc, R., Physica Status Solidi., B 70, K29 (1975)
- 42 Blinc, R., Ferroelectrics, 14, 603 (1976)
- 43 Indenbom, V.L., Pikin, S.A., and Loginov, E.B., Kristalografija, 21, 1093
(1976)
- 44 Brunet, M., Williams, Cl., Ann. Phys., 3, 237 (1978)
- 45 Pavel. J., J. Phys., 45, 137 (1984)
- 46 Goodby. J. W., Blinc. R., Clarck. N., Lagerwall. S. T., Osipov. M. A., Pikin. S.
A., Sakurai. T., Yoshino. K., Zeks. B., Ferroelectric Liquid Crystals, Chap 5
(1991)
- 47 Pavel, J., Gisse, P., Nguyen, H. T., and Martinot-Lagarde, Ph., J.Phys. II
France 5, 355 (1995)
- 48 Ismaïli, M., Joly, G., Isaert, N., and Anakkar, A., Liquid Crystals, 28, 2, 253-
258 (2001)
- 49 Bourny, V., Pavel, J., Lorman, V., and Nguyen, H. T., Ferroelectrics, 244,
303 (2000)
- 50 Skarabot, M., Blinc, R., Heppke, G., and Musevic, I., Liquid Crystals, 28, 4,
607-613 (2001)
- 51 Bruhat, G., Optique, Masson (1954)
- 52 Andersson, G., Dahl, I., Kuczynski, W., Lagerwall, S.T., Skarp, K., and
Stebler, B., Ferroelectrics, 84, 285 (1988)
- 53 Orihara, H., and Ishibashi, Y., J. Phys. Soc. Japan, 64, 3775 (1995)
- 54 Bourny, V., Thèse Université de Picardie Jules Verne (1999)

Chapitre 2

Analyse théorique de l'ancrage en milieu confiné

2.1 Introduction

L'influence du confinement est prépondérante dans l'étude et l'interprétation des propriétés des cristaux liquides ferroélectriques (FLC). Cela est particulièrement vrai lorsque l'épaisseur de la cellule est proche du pas de l'hélice. Des études effectuées sur des échantillons épais ont cependant montré [1] [2] que la prise en compte des conditions aux limites était nécessaire à la compréhension de certains résultats, en particulier lorsque ces cristaux liquides présentent des phases ferriélectrique et antiferroélectrique (AFLC).

2.2 Résultats préliminaires

Des mesures effectuées en 2000 sur un échantillon de MHPOBC [3] confiné dans une cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur, en géométrie planaire, ont montré que l'application d'une impulsion électrique aux bornes de l'échantillon dans une certaine gamme de température entraînait une variation durable de la constante diélectrique (*figure 2.1*).

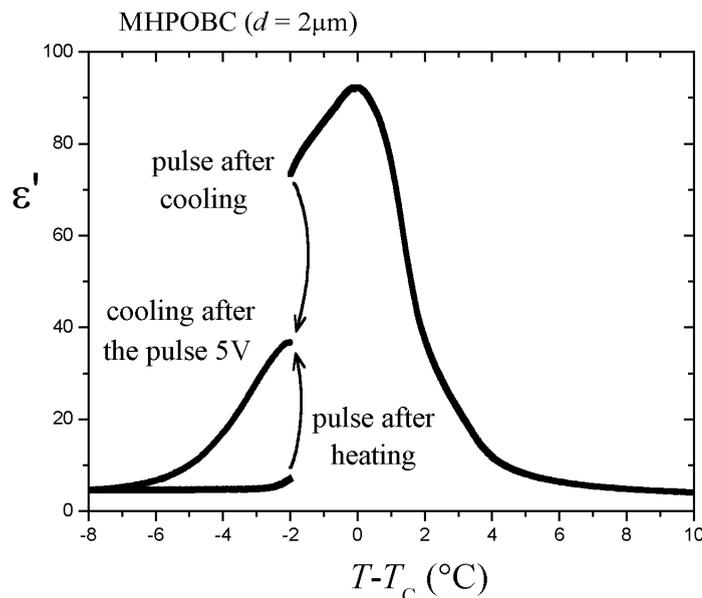


Figure 2.1 : Variation de la constante diélectrique réelle après application d'une impulsion électrique aux bornes de la cellule. T_c représente la température de transition ferroélectrique-antiferroélectrique.

Cette variation de constante diélectrique, qui traduit un changement d'état du cristal liquide, s'observe uniquement dans la phase antiferroélectrique, au voisinage de la transition ferroélectrique-antiferroélectrique. Cette zone dans laquelle cet état intermédiaire est accessible correspond à l'hystérésis antiferroélectrique, caractérisant la transition. Cette hystérésis se distingue par la différenciation, dans la phase antiferroélectrique, des états obtenus par refroidissement et chauffage de l'échantillon (figure 2.2). C'est un résultat que nous retrouvons habituellement dans les cellules minces.

Nous nous plaçons à une température T , dans la phase antiferroélectrique, non loin de la transition ferroélectrique-antiferroélectrique. Deux états distincts sont accessibles, suivant le sens de variation de la température (figure 2.2).

Le cristal liquide est soumis à une impulsion électrique de grande amplitude (5-10V/2 μ m). La constante diélectrique réelle ϵ_r est mesurée environ quarante secondes après l'impulsion afin de stabiliser la structure de l'échantillon. Nous avons mis en évidence le phénomène suivant : la valeur ϵ_r (finale) obtenue quarante secondes après l'impulsion est indépendante de l'état initial de la cellule, c'est à dire de la valeur initiale de la constante diélectrique réelle (figure 2.1). L'ensemble des points ϵ_r (finale) obtenus en fonction de la température T constitue une courbe située approximativement à mi-chemin entre la courbe de chauffage et la courbe de refroidissement (figure 2.1).

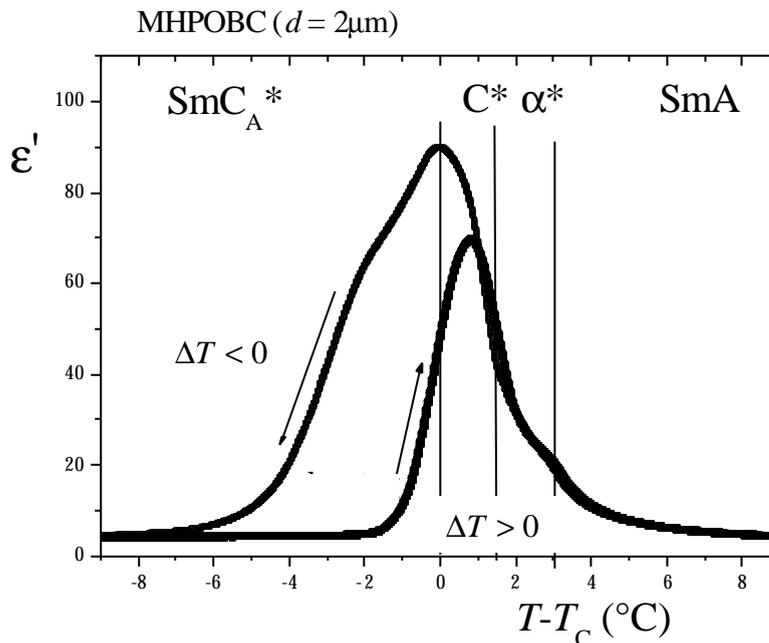


Figure 2.2 : Mesure de la constante diélectrique obtenue par refroidissement puis chauffage de l'échantillon. La variation de température est de 0.2°/min. Le champ électrique exciteur E a pour amplitude et fréquence respectivement 0.1V et 90Hz. T_c désigne la température de transition ferroélectrique-antiferroélectrique.

Ces résultats, qui s'obtiennent uniquement dans les cellules de faible épaisseur (inférieure à 10 μm), montrent que la prise en compte de l'ancrage est indispensable dans la compréhension de certains phénomènes.

Ce chapitre propose une explication théorique des résultats expérimentaux exposés dans cette thèse par la mise au point d'un modèle basé sur l'ancrage planaire des molécules de cristal liquide aux surfaces de verre.

2.3 Analyse de l'énergie d'ancrage

Nous pouvons considérer deux cas dans la description théorique de l'ancrage du cristal liquide aux surfaces de verre :

- Les molécules de surface sont indépendantes du volume.
- La structure d'ancrage influence directement la structure volumique.

2.3.1 Cas n°1 : Surfaces indépendantes du volume

L'équation 2.1 représente l'énergie d'interaction molécules-surfaces sous champ électrique [4] :

$$F_s = -g_1(\vec{P}\cdot\vec{n})^2 - g_2(\vec{A}\cdot\vec{n})^2 - \vec{P}\cdot\vec{E} \quad (2.1)$$

avec \vec{P} et \vec{A} respectivement les vecteurs polarisation et antipolarisation (relation 2.2), \vec{n} le vecteur normal à la surface, \vec{E} le champ électrique appliqué, parallèle à \vec{n} , et les coefficients g les constantes d'ancrage, toujours positives.

$$\vec{P} = \frac{(\vec{P}_i + \vec{P}_{i+1})}{2}, \quad \vec{A} = \frac{(\vec{P}_{i+1} - \vec{P}_i)}{2} \quad (2.2)$$

\vec{P}_i représente la polarisation de la i -ème couche smectique.

La relation 2.1 peut être réécrite en 2.3 :

$$F_s = -g_1 \cos^2 \mathbf{j} \cos^2 \mathbf{y} - (g_2 \pm E) \cos \mathbf{j} \cos \mathbf{y} - g_3 \sin^2 \mathbf{j} \sin^2 \mathbf{y} \quad (2.3)$$

Les angles \mathbf{j} et \mathbf{y} sont définis par la relation 2.4 :

$$\mathbf{j} = \frac{(\mathbf{j}_i + \mathbf{j}_{i+1})}{2}, \quad \mathbf{y} = \frac{(\mathbf{j}_{i+1} - \mathbf{j}_i)}{2} \quad (2.4)$$

\mathbf{j}_i représente l'angle entre le vecteur polarisation P_i et l'axe x (figure 2.3), relation 2.5 :

$$\vec{P}_i = P_0(\cos \mathbf{j}_i, \sin \mathbf{j}_i, 0) \quad (2.5)$$

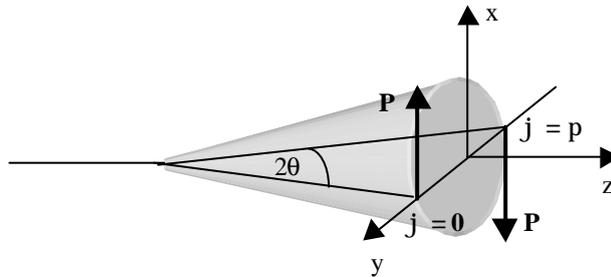


Figure 2.3 : Représentation des polarisations moléculaires pour $\mathbf{j}_i = 0$ et $\mathbf{j}_i = \mathbf{p}$. La surface yz est parallèle aux surface de verre. Le vecteur normal \vec{n} est parallèle à l'axe x. Les molécules de surface ne peuvent adopter que deux positions ($\mathbf{j}_i = 0$ et $\mathbf{j}_i = \mathbf{p}$), parallèlement aux lames de verre, au sommet du cône smectique d'angle $2\mathbf{q}$.

La minimisation de la relation 2.3 en fonction de φ et ψ (2.4) donne trois possibilités d'ancrages (figure 2.4) :

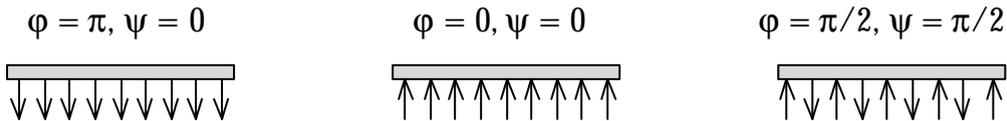


Figure 2.4 : Représentation schématique des trois ancrages planaires déterminés à partir de la minimisation de l'énergie de surface définie par la relation 2.3. Les flèches représentent les polarisations moléculaires (le terme « polarisation moléculaire » est expliqué dans le **chapitre 1**). Les couches smectiques sont perpendiculaires aux lames de verre.

Deux de ces ancrages sont ferroélectriques ($\varphi = \pi, \psi = 0$: ferro down ; $\varphi = 0, \psi = 0$: ferro up), le troisième est antiferroélectrique ($\varphi = \pi/2, \psi = \pi/2$).

Le terme $-\mathbf{g}_2(\vec{P}\vec{n})$ (relation 2.1) représente l'interaction surface-cristal liquide. Cette interaction linéaire est homogène à une interaction polarisation-champ électrique. La surface agit donc comme un champ électrique localisé.

Nous avons vu que deux types d'ancrages sont possibles aux surfaces de verre : ferro et antiferro. Dans le cas de l'ancrage ferro, le terme A^2 peut être négligé. De même, le terme P^2 peut être négligé dans le cas de l'ancrage antiferro. Nous pouvons donc exprimer les énergies de surface ferro (relation 2.6) et antiferro (relation 2.7) en l'absence de champ comme :

$$F_s = -\mathbf{g}_1(\vec{P}\vec{n})^2 - \mathbf{g}_2(\vec{P}\vec{n}) \quad (2.6)$$

$$F_s = -\mathbf{g}_2(\vec{P}\vec{n}) - \mathbf{g}_3(\vec{A}\vec{n})^2 \quad (2.7)$$

2.3.1.1 Etude de l'ancrage ferroélectrique

La relation 2.8 représente l'énergie d'ancrage ferroélectrique en considérant les deux surfaces up(+) et down(-) de la cellule. Le champ électrique appliqué, considéré comme faible, permet de négliger le terme quadratique E^2 . Le signe \pm devant la constante d'ancrage \mathbf{g}_2 désigne la surface supérieure (+) ou inférieure (-).

$$F_{s\pm} = -\mathbf{g}_1 \cos^2 \mathbf{j} - (\pm \mathbf{g}_2 + E) \cos \mathbf{j} \quad (2.8)$$

Nous orientons arbitrairement le champ électrique E dans le sens « down ».

La minimisation de la relation 2.8 permet de distinguer trois cas :

- Un minimum pour $\mathbf{j} = \mathbf{p}$, avec $E < \pm \mathbf{g}_2 - 2\mathbf{g}_1$
- Deux minima pour $\mathbf{j} = 0$ et $\mathbf{j} = \mathbf{p}$, avec $\pm \mathbf{g}_2 - 2\mathbf{g}_1 < E < \pm \mathbf{g}_2 + 2\mathbf{g}_1$
- Un minimum pour $\mathbf{j} = 0$, avec $E < \pm \mathbf{g}_2 + 2\mathbf{g}_1$

La polarisation cellulaire ne peut prendre que trois valeurs distinctes, compte tenu des deux surfaces : $-P_s$, 0 , $+P_s$.

Nous allons maintenant décrire l'évolution de la polarisation cellulaire en fonction du champ électrique appliqué.

Lorsque $E < -\mathbf{g}_2 - 2\mathbf{g}_1$, l'énergie d'ancrage présente un seul minimum pour les deux surfaces ($\mathbf{j} = \mathbf{p}$). La cellule se trouve donc dans l'état UP-UP (*figure 2.5a*). Nous diminuons la valeur du champ électrique jusque $E = -\mathbf{g}_2 + 2\mathbf{g}_1$, la surface haute transite alors de l'état UP à l'état DOWN (*figure 2.5b*). La surface basse transite de l'état UP à l'état DOWN pour $E = \mathbf{g}_2 + 2\mathbf{g}_1$ (*figure 2.5c*).

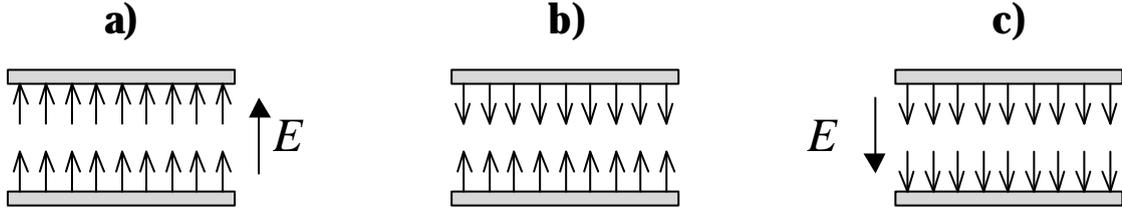


Figure 2.5 : Evolution de l'ancrage sous champ électrique E . Le passage de la structure **a)** à la structure **b)** a lieu pour $E = -g_2 + 2g_1$. Le passage de la structure **b)** à la structure **c)** a lieu pour $E = g_2 + 2g_1$.

Lorsque $E > g_2 + 2g_1$, la cellule se trouve dans l'état DOWN-DOWN (figure 2.6a). Le passage par $E = g_2 - 2g_1$ entraîne une transition DOWN vers UP de la surface inférieure (figure 2.6b). La surface supérieure transite ensuite de l'état DOWN vers l'état UP pour $E = -g_2 - 2g_1$ (figure 2.6c).

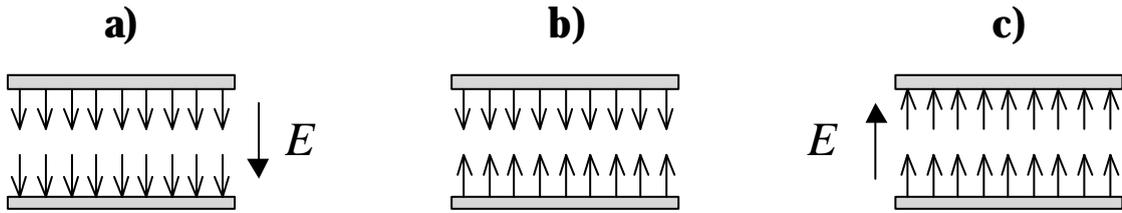


Figure 2.6 : Evolution de l'ancrage sous champ électrique E . Le passage de la structure **a)** à la structure **b)** a lieu pour $E = g_2 - 2g_1$. Le passage de la structure **b)** à la structure **c)** a lieu pour $E = -g_2 - 2g_1$.

La prise en compte des deux surfaces supérieure et inférieure nous permet d'obtenir une boucle d'hystérésis de type antiferroélectrique lorsque $-g_2 + 2g_1 < g_2 - 2g_1$. Il est à noter cependant que ce modèle ne prend pas en compte le basculement du volume.

2.3.1.2 Etude de l'ancrage antiferroélectrique

La relation 2.9 représente l'énergie d'ancrage antiferroélectrique sous l'influence d'un champ électrique E continu et faible. Le signe \pm devant la constante d'ancrage g_2 désigne la surface supérieure (+) ou inférieure (-).

$$F_{s\pm} = -(\pm g_2 + E) \cos j \cos y - g_3 \sin^2 j \sin^2 y \quad (2.9)$$

La minimisation de cette énergie permet d'obtenir trois minima : deux ancrages ferroélectriques et un ancrage antiferroélectrique (*figure 2.4*).

La *figure 2.7* décrit l'évolution de l'ancrage en fonction du champ électrique E appliqué, pour les surfaces supérieure et inférieure. Les valeurs de champ de basculement E des polarisations de surface (flèches noires) sont données en fonction des constantes d'ancrage g_2 et g_3 .

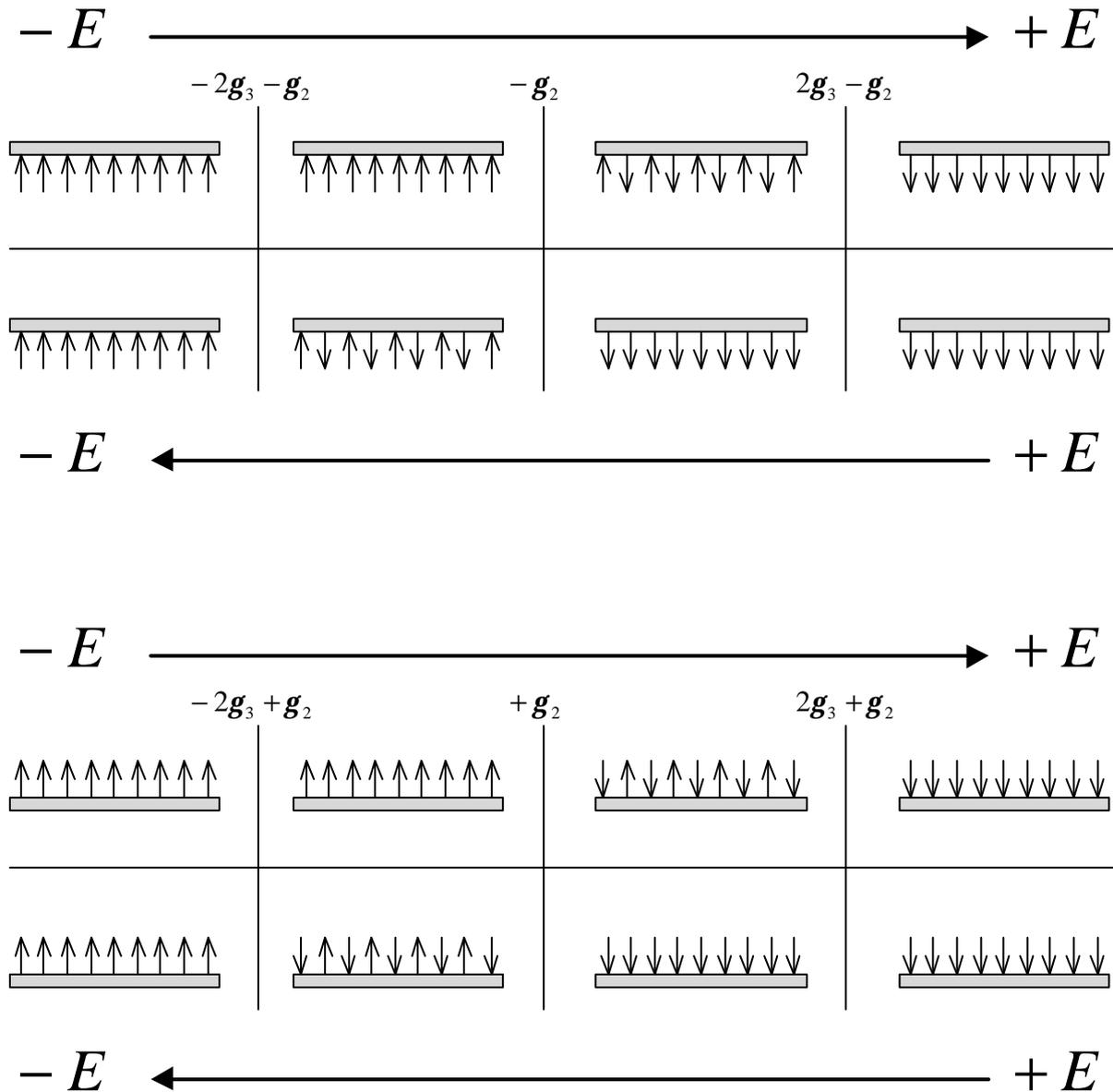


Figure 2.7 : Evolution de l'ancrage des surfaces supérieure et inférieure sous champ électrique E .

L'étude des conditions de stabilité montre que :

- Lorsque $E < -2\mathbf{g}_3 \mp \mathbf{g}_2$, $E > +2\mathbf{g}_3 \mp \mathbf{g}_2$: pas d'ancrage antiferroélectrique
- Lorsque $E < \mp \mathbf{g}_2$: pas d'ancrage ferro DOWN
- Lorsque $E > \mp \mathbf{g}_2$: pas d'ancrage ferro UP.

Observons l'évolution de l'ancrage de la surface supérieure sous l'effet du champ électrique. Lorsque $E < -2\mathbf{g}_3 - \mathbf{g}_2$, la surface se trouve dans l'état ferro UP. Le passage par la zone $-2\mathbf{g}_3 - \mathbf{g}_2 < E < -\mathbf{g}_2$ marque l'apparition d'un deuxième minimum de type antiferro. La surface reste dans l'état ferro UP. La surface transite ensuite vers l'état antiferro lorsque $E > -\mathbf{g}_2$ (l'ancrage ferro devient métastable), puis vers l'état ferro DOWN lorsque $E > 2\mathbf{g}_3 - \mathbf{g}_2$ (l'ancrage antiferro devient métastable) (figure 2.7).

Les figures 2.8a et 2.8b décrivent l'évolution de l'ancrage de la cellule en fonction du champ électrique E appliqué respectivement dans le cas $2\mathbf{g}_3 < \mathbf{g}_2$ (près de la phase ferroélectrique) et $2\mathbf{g}_3 > \mathbf{g}_2$ (loin de la phase ferroélectrique) en prenant cette fois-ci en compte l'existence des deux surfaces en regard l'une de l'autre :

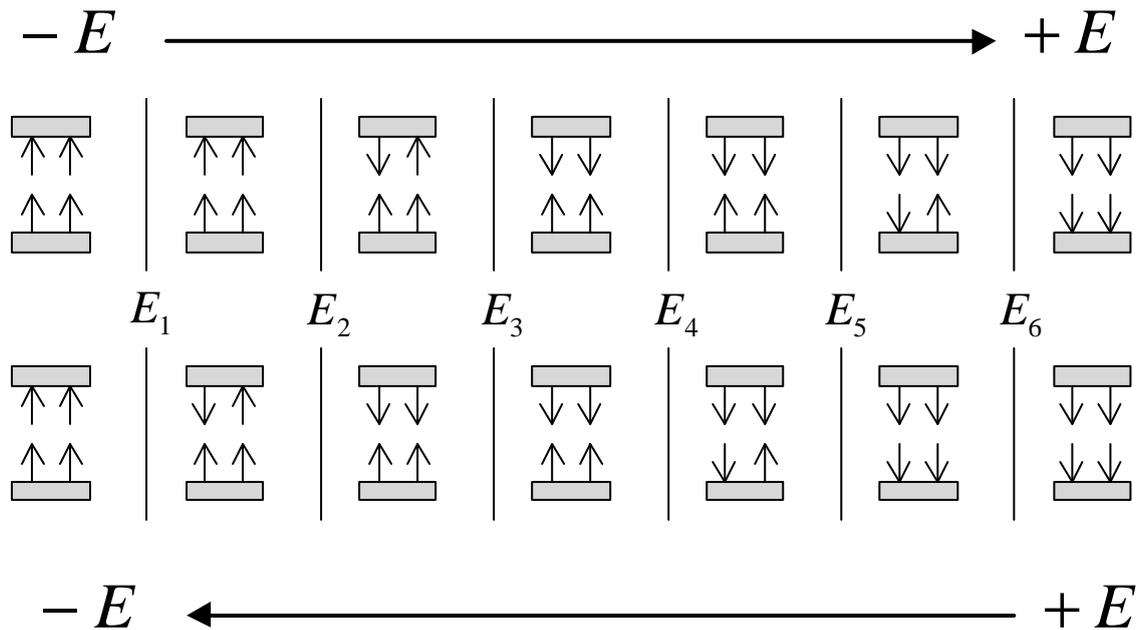


Figure 2.8a : Etats possibles d'une cellule antiferroélectrique (constituée de deux surfaces) en fonction du champ électrique E appliqué dans le cas $2\mathbf{g}_3 < \mathbf{g}_2$, c'est à dire près de la phase ferroélectrique. Les valeurs de E pour lesquelles se produisent les transitions sont :

$$E_1 = -2\mathbf{g}_3 - \mathbf{g}_2 ; E_2 = -\mathbf{g}_2 ; E_3 = 2\mathbf{g}_3 - \mathbf{g}_2 ; E_4 = -2\mathbf{g}_3 + \mathbf{g}_2 ; E_5 = \mathbf{g}_2 ; E_6 = 2\mathbf{g}_3 + \mathbf{g}_2$$

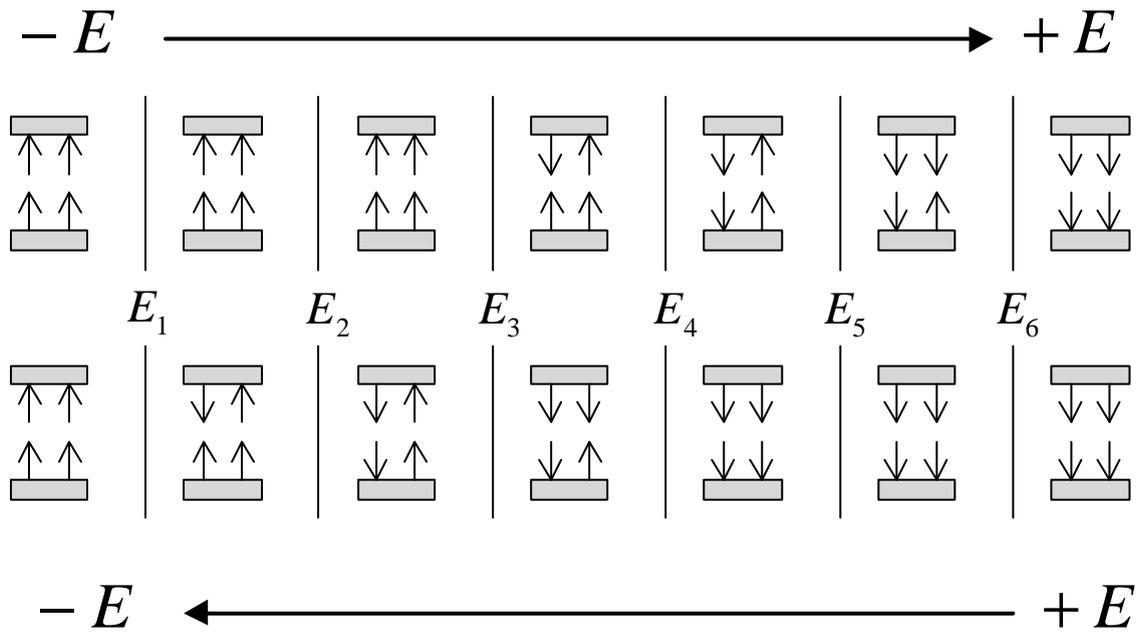


Figure 2.8b : Etats possibles d'une cellule antiferroélectrique (constituée de deux surfaces) en fonction du champ électrique E appliqué dans le cas $2g_3 > g_2$, c'est à dire loin de la phase ferroélectrique. Les valeurs de E pour lesquelles se produisent les transitions sont :

$$E_1 = -2g_3 - g_2 ; E_2 = -g_2 ; E_3 = 2g_3 - g_2 ; E_4 = -2g_3 + g_2 ; E_5 = g_2 ; E_6 = 2g_3 + g_2$$

L'influence du champ électrique entraîne dans le cas $2g_3 < g_2$ et $2g_3 > g_2$ la création des états suivants (les deux surfaces sont prises en compte) : UP-UP ; AF-UP ; DOWN-AF et DOWN-DOWN. Le cas $2g_3 < g_2$ (près de la phase ferroélectrique) permet d'obtenir en outre l'ancrage DOWN-UP, tandis que le cas $2g_3 > g_2$ (loin de la phase ferroélectrique) permet d'obtenir l'ancrage AF-AF.

Les résultats précédents traduisent l'influence que peut avoir un champ électrique continu sur l'ancrage d'une cellule planaire, à constantes d'ancrages fixées, c'est à dire pour une température fixée. Les figures 2.9a et 2.9b représentent les structures d'ancrage possibles respectivement des surfaces inférieure et supérieure, en fonction du rapport $\frac{E}{g_2}$

et du rapport $\frac{g_3}{g_2}$. Nous considérons pour cela que :

- $g_3 = 0$ dans la phase ferroélectrique, et augmente lorsque la température décroît dans la phase antiferroélectrique.
- Le rapport $\frac{g_3}{g_2}$ est proportionnel à $T_c - T$, avec T_c température de transition ferroélectrique-antiferroélectrique, et T la température.

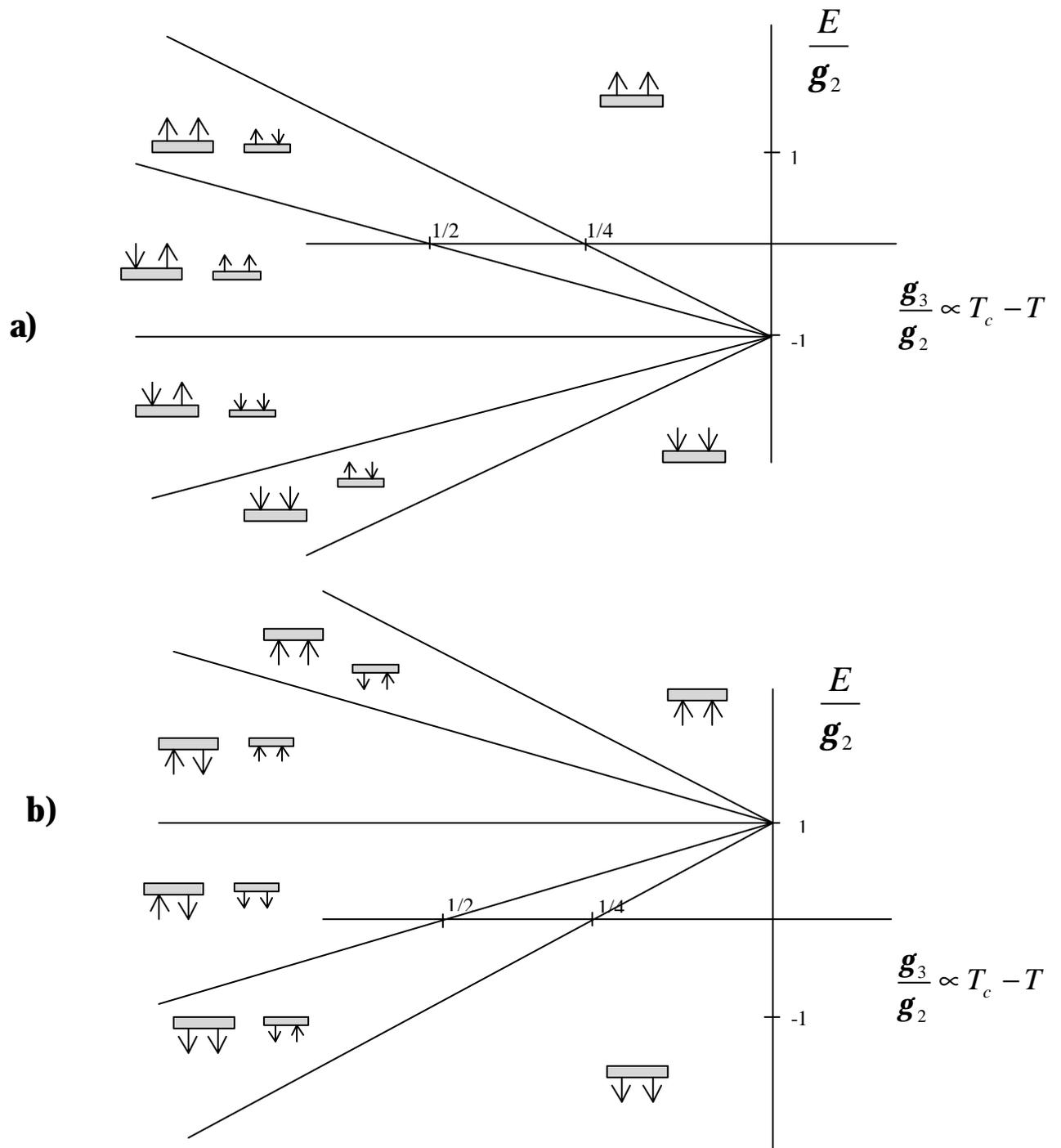


Figure 2.9 : Diagramme de phase « champ électrique – température » pour la lame de verre inférieure (a) et supérieure (b). Etats possibles des ancrages correspondant au minimum de l'énergie. Les grands symboles représentent l'état stable, les petits symboles l'état métastable.

La variation de température et - ou du champ électrique permet de traverser les différentes régions d'ancrages. Plaçons nous par exemple dans le cas a) (surface inférieure), à une température pour laquelle $\frac{g_3}{g_2} > \frac{1}{2}$, et comparons les états finaux à $E = 0$ obtenus après application d'un champ E positif et négatif.

Nous appliquons dans un premier temps un champ positif suffisamment fort pour nous placer dans la région où seul l'ancrage UP est possible. Nous diminuons le champ et transitons dans la région adjacente présentant un deuxième minimum d'ancrage antiferroélectrique métastable. Cet ancrage antiferroélectrique métastable devient stable pour $E = 0$, région dans laquelle l'ancrage UP devient à son tour métastable. L'ancrage reste donc dans l'état UP après coupure du champ. Le même processus partant d'un champ électrique négatif engendre un ancrage AF pour $E = 0$. En effet dans ce dernier cas, l'ancrage DOWN disparaît après passage par la ligne $\frac{E}{g_2} = -1$. Nous pouvons appliquer un raisonnement similaire pour la surface supérieure.

Considérons maintenant les deux surfaces, supérieure et inférieure, simultanément, et appliquons un champ électrique E positif suffisamment fort pour engendrer l'ancrage UP sans autre minimum métastable sur les deux surfaces. L'état final de l'ancrage de la surface inférieure pour $E = 0$ sera UP, tandis que celui de la surface supérieure sera AF. Nous pouvons donc induire, à l'aide du champ électrique, et par un choix judicieux de la température, un ancrage AF sur une surface, et un ancrage FE sur l'autre surface.

Ce résultat fondamental constitue une prédiction théorique d'un état d'ancrage que nous nommons « état mixte ». La *figure 2.10* représente les états d'ancrages accessibles pour $E = 0$:

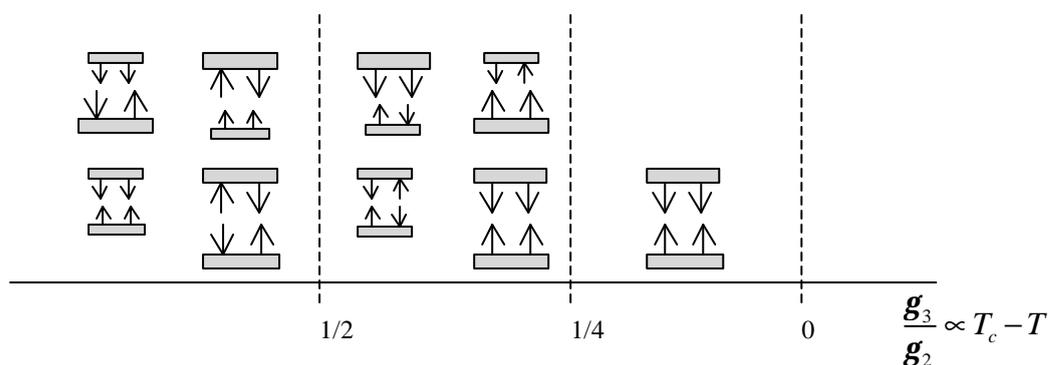


Figure 2.10 : Représentation des états cellulaires accessibles pour $E = 0$. Les grands et les petits symboles représentent respectivement les états stables et métastables

Nous pouvons donc désormais décrire l'état d'ancrage d'une cellule sans champ appliqué à l'aide de la *figure 2.10*.

Plaçons-nous par exemple dans la phase antiferroélectrique, loin de la phase ferroélectrique. Les surfaces supérieure et inférieure se trouvent chacune dans l'état antiferroélectrique stable (*figure 2.11-a*). Nous augmentons la température. Au passage du point $\frac{g_3}{g_2} = \frac{1}{2}$ l'état antiferroélectrique stable devient métastable sur chacune des surfaces (*figure 2.11-b*). Les surfaces transitent ensuite brutalement dans l'état ferroélectrique stable lorsque $\frac{g_3}{g_2} < \frac{1}{4}$ (*figure 2.11-c*).

Nous diminuons maintenant la température. Chacune des surfaces ferroélectriques stables (*figure 2.11-d*) reste dans l'état ferroélectrique stable au passage par le point $\frac{g_3}{g_2} = \frac{1}{4}$ (*figure 2.11-e*). Ces surfaces transitent ensuite dans l'état ferroélectrique instable lorsque $\frac{g_3}{g_2} > \frac{1}{2}$ (*figure 2.11-f*).

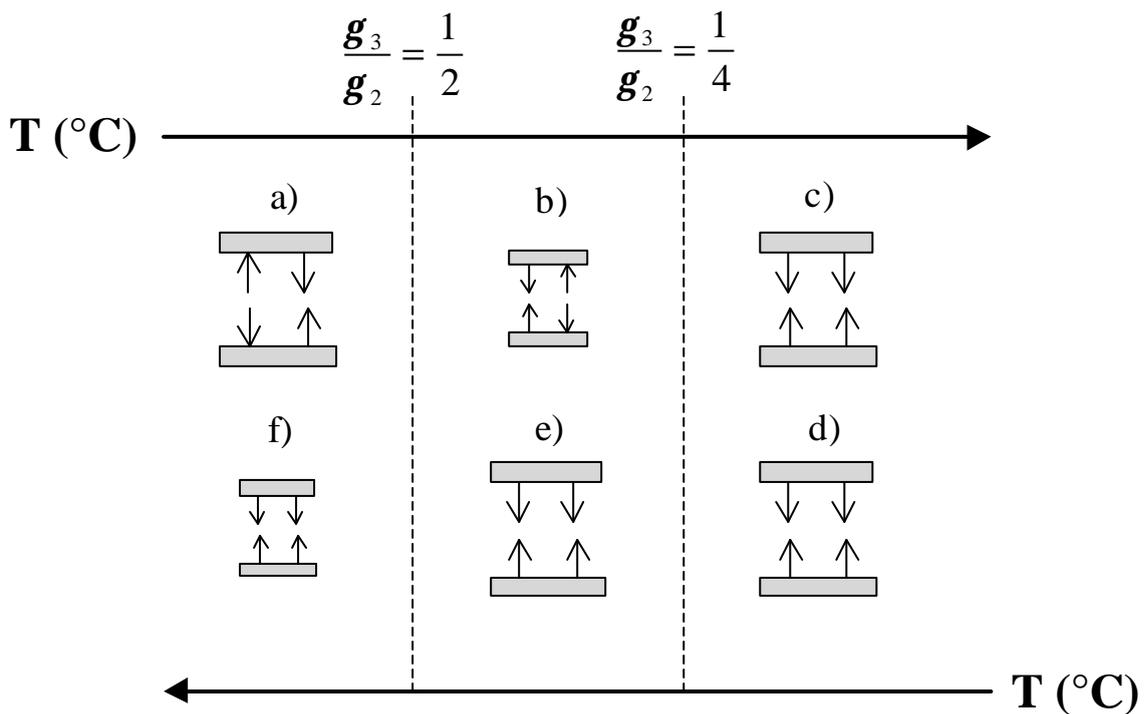


Figure 2.11 : Etats possibles d'une cellule antiferroélectrique (constituée de deux surfaces) en fonction de la température. Les rapports des constantes d'ancrages pour lesquelles se produisent les transitions sont $\frac{g_3}{g_2} = \frac{1}{2}$ et $\frac{g_3}{g_2} = \frac{1}{4}$, avec $\frac{g_3}{g_2} \propto T_C - T$.

2.3.2 Cas n°2 : Surfaces dépendantes du volume

La prise en compte de l'influence de la surface sur les propriétés générales des cristaux liquides est indispensable à une meilleure compréhension des résultats expérimentaux.

La phase ferroélectrique ne permet pas l'existence de l'ancrage antiferroélectrique. En revanche l'ancrage ferroélectrique est autorisé dans la phase antiferroélectrique. La coexistence d'un volume antiferroélectrique et de surfaces ferroélectriques est donc possible, tandis que la coexistence d'un volume ferroélectrique et de surfaces antiferroélectriques est impossible.

La *figure 2.12* représente la mesure de la constante diélectrique réelle d'un échantillon de MHPOBC confiné dans une cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur en fonction de la température. Le traitement de surface de cette cellule favorise un ancrage planaire.

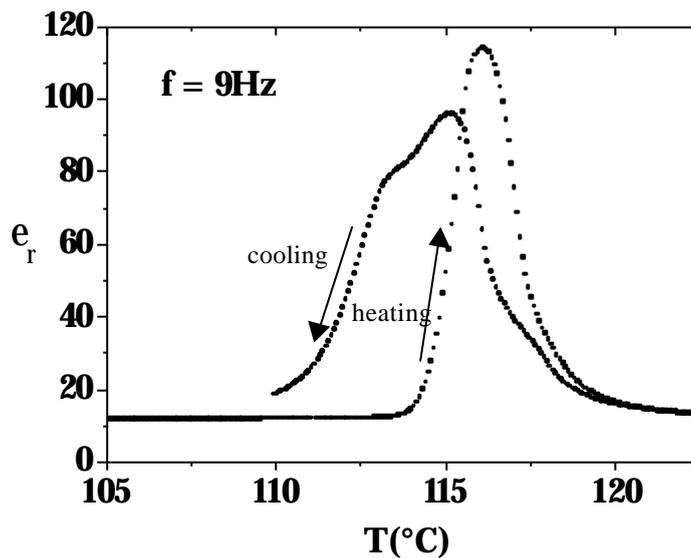


Figure 2.12 : Mesure de la constante diélectrique réelle ϵ_r en montée et descente de température d'un échantillon de MHPOBC confiné en cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur. La fréquence de mesure est $f = 9\text{Hz}$.

Il est désormais aisé d'interpréter les résultats de mesure diélectrique effectuées sur la cellule en fonction de la température à l'aide du modèle exposé dans ce chapitre. Nous prenons en compte plusieurs hypothèses :

- L'état d'ancrage dépend de la phase dans laquelle se trouve le cristal liquide via les constantes d'ancrage.
- Le volume est directement influencé par l'état d'ancrage.
- $g_3 = 0$ dans la phase ferroélectrique, et $\frac{g_3}{g_2} \propto T_c - T$.

Nous nous plaçons à nouveau dans la phase antiferroélectrique, loin de la phase ferroélectrique. Chacune des surfaces en regard l'une de l'autre ainsi que le volume se

trouvent dans l'état d'ancrage antiferroélectrique stable avec un rapport des constantes d'ancrage $\frac{g_3}{g_2} > \frac{1}{2}$ (figure 2.13-a). Nous augmentons la température. Les deux surfaces transigent dans l'état antiferroélectrique instable au passage par le point $\frac{g_3}{g_2} = \frac{1}{2}$ (figure 2.13-b). Le volume reste dans l'état antiferroélectrique car la coexistence ancrage antiferroélectrique – volume ferroélectrique est impossible. Les deux surfaces ainsi que le volume transigent ensuite simultanément vers l'état ferroélectrique lorsque $\frac{g_3}{g_2} < \frac{1}{4}$ (figure 2.13-c), ce qui se traduit par une augmentation brutale de la constante diélectrique réelle ϵ_r .

Nous nous plaçons maintenant dans la phase ferroélectrique, phase dans laquelle volume et surfaces se trouvent dans l'état ferroélectrique (figure 2.13-d), et diminuons la température. Cette baisse de température se couple à une décroissance progressive de la constante diélectrique réelle ϵ_r qui traduit une diminution du volume ferroélectrique au profit d'une croissance du volume antiferroélectrique (figure 2.13-e), les surfaces restant dans l'état ferroélectrique. La disparition totale du volume ferroélectrique entraîne ensuite le transition des surfaces vers l'état antiferroélectrique (figure 2.13-a).

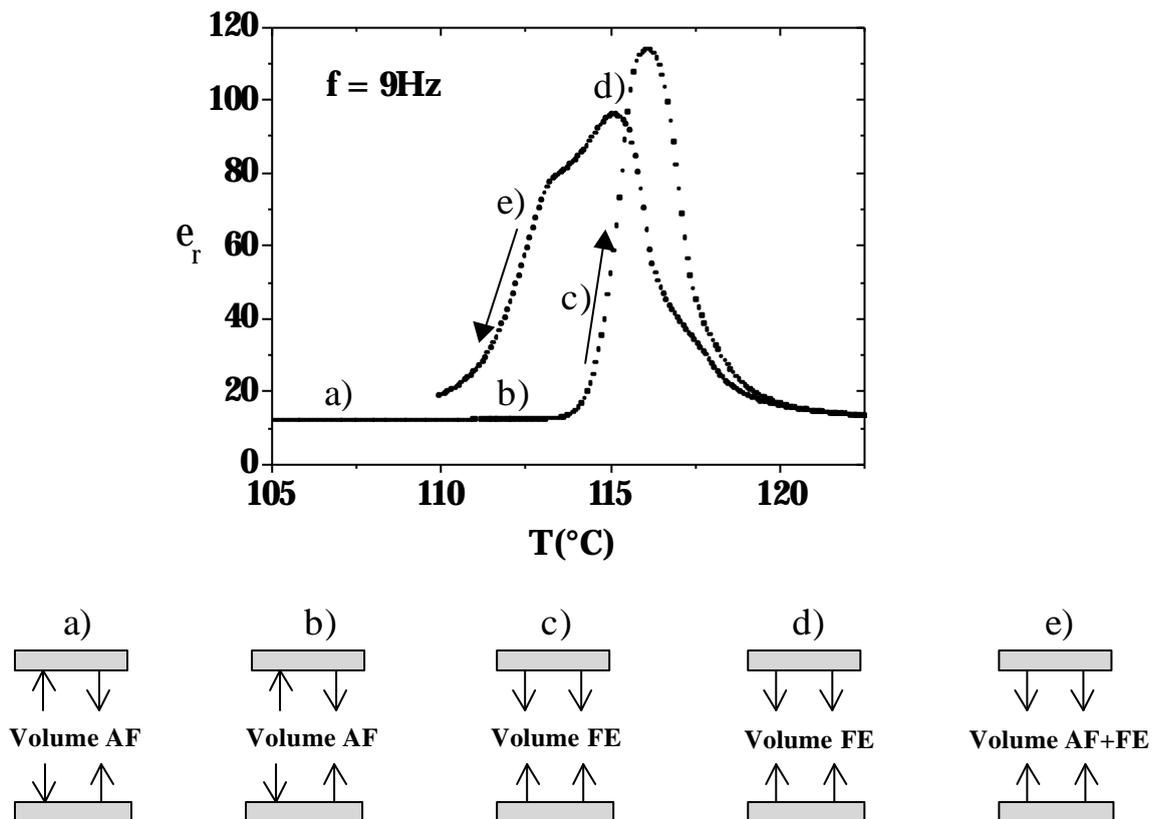


Figure 2.13 : Evolution simultanée du volume et de l'état d'ancrage surfacique par variation de la température.

2.4 Conclusion

L'analyse de l'énergie de surface dans la phase antiferroélectrique montre que deux types d'ancrages peuvent être obtenus via deux chemins thermodynamiques :

- par variation de température.
- par application d'un champ électrique parallèlement aux couches smectiques.

Les états d'ancrage FE-FE et AF-AF peuvent être obtenus par variation de température, tandis que les états FE-AF et AF-FE (états mixtes) sont accessibles par application d'une impulsion électrique aux bornes de l'échantillon.

Des mesures de courant de dépolérisation basse fréquence effectués dans la phase antiferroélectrique ont confirmé la validité de ce modèle (**chapitre 4**).

Cette analyse a donc permis de prédire d'une part l'existence de l'état mixte, et d'autre part l'existence d'une hystérésis marquée à la transition ferroélectrique – antiferroélectrique pour les cellules de faible épaisseur.

Références

- 1 Bourny V., Pavel J., Gisse P., and Ngyuen H. T., *Ferroelectrics* 241, 247, (2000)
- 2 Bourny V., Pavel J., Lorman V., and Ngyuen H. T., *Ferroelectrics* 244, 303, (2000)
- 3 D. Furukawa, K. Terashima, M. Ishibashi, S. Suitoh, K. Miyawaza, T. Inukai, *Ferroelectrics*, 85, 451 (1988)
- 4 Pavel J., Gisse P., Nguyen H. T., and Martinot-Lagarde Ph., *journal de physiqueII* 5, 355 (1995)

Chapitre 3

Préparation de l'échantillon

3.1 Introduction

Le soin apporté dans la préparation des échantillons conditionne directement la qualité des résultats expérimentaux. De cette préparation dépendra la robustesse du substrat, et donc la reproductibilité des mesures.

Deux types d'erreurs peuvent être introduits dans la préparation des échantillons :

- Les erreurs intrinsèques : elles sont indépendantes du préparateur et concernent tant la qualité des matériaux utilisés que leur assemblage. Elles sont en général constantes d'un échantillon à l'autre et produisent des erreurs reproductibles.
- Les erreurs extrinsèques : elles sont introduites par le préparateur au cours des différentes phases de préparation. Aléatoires de par leur nature même, elles introduisent des erreurs non reproductibles difficilement identifiables.

3.2 Préparation de la cellule

Le MHPOBC est introduit en phase isotrope dans une cellule commerciale (EHC CO. LTD Japan) de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur (*figure 3.1*). Cette cellule est constituée de deux plaques de verre munies chacune d'une électrode transparente ITO (Oxyde d'Indium, Etain) de 25 mm^2 et colées en regard l'une de l'autre. L'espacement de $2\mu\text{m}$ est assuré par des cales d'épaisseur calibrée réparties en périphérie des lames de verre.

Chacune des plaques est recouverte par un film de polyimide brossé, favorisant ainsi un ancrage planaire des molécules aux surfaces de verre (*figure 3.2*).

Les molécules sont ancrées parallèlement à la surface (*figure 3.2*). Les couches smectiques sont ainsi perpendiculaires aux lames de verre.

En phase isotrope, le cristal liquide déposé à la jonction des deux lames de verre rentre naturellement par capillarité au sein de la cellule.



Figure 3.1 : Visualisation de la cellule EHC (perspective et face) constituée de deux plaques de verre collées en regard l'une de l'autre. La zone gris clair représente l'électrode transparente ITO.



Figure 3.2 : Ancrage planaire des molécules aux surfaces de verre. Cet ancrage est obtenu grâce à la présence d'une couche de polyimide brossé.

Deux règles importantes sont à respecter durant cette opération :

- La température doit être parfaitement homogène sur toute la surface de la cellule.
- Le cristal liquide doit être en phase isotrope.

Le non respect de l'une ou l'autre de ces règles, comme par exemple l'introduction du cristal liquide en phase SmA, peut entraîner l'apparition de bulles d'air, rendant ainsi la cellule inopérante. Il faut veiller en particulier à chauffer la cellule de verre quelques degrés au-dessus de la température de transition **Iso – SmA** (149.8°C) avant d'y déposer le cristal liquide, et non l'inverse. La cellule est ensuite refroidie à température ambiante.

Les connections électriques sont réalisées à température ambiante à l'aide d'une laque d'argent de forte viscosité, ceci afin d'éviter toute diffusion au sein de la cellule qui mettrait les deux électrodes ITO en court circuit. Il est très important de réaliser les connections électriques après le remplissage de la cellule. Introduire le cristal liquide après les connexions électriques entraînerait une diffusion d'impuretés inhérentes à la laque d'argent.

3.4 Alignement de l'échantillon

Les trois techniques de caractérisation utilisées durant cette thèse nécessitent l'apport d'un soin tout particulier dans l'alignement du cristal liquide. Cet alignement s'effectue par action simultanée sur la température T et le champ électrique E .

L'échantillon est soumis à des cycles de température de l'ordre de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ autour de la transition SmA–SmC*, ainsi qu'à un champ électrique en créneau de $50\text{V}/2\mu\text{m}$ crête à crête. Le claquage de la cellule a lieu pour une tension E appliquée de $85\text{V}/2\mu\text{m}$. La tension de claquage dépend de nombreux facteurs. Une préparation soignée de l'échantillon associée à un cristal liquide de bonne qualité (pur) favorisera une tension de claquage élevée.

Ce traitement permet l'alignement des couches smectiques ainsi que l'obtention d'une texture monodomaine. Un fort champ permet également d'éviter la présence de chevrons.

L'alignement est considéré comme bon lorsqu'il est possible d'obtenir une extinction lumineuse entre deux polariseurs croisés dans la phase SmA.

Une chute de la température de l'échantillon provoque irrémédiablement la destruction de l'alignement. Cette technique d'alignement doit donc être systématiquement répétée après chaque passage du composé en phase cristalline solide.

L'application d'un champ électrique de forte amplitude durant un temps t entraîne une dégradation du cristal liquide. Cette dégradation se traduit par une augmentation de la concentration ionique, ainsi que par une baisse des températures de transition. Typiquement, l'application d'un champ électrique en créneau d'amplitude $50\text{V}/2\mu\text{m}$ crête à crête durant une dizaine de minutes entraîne un décalage global des températures de transition de 3°C vers les basses températures. L'aspect ionique sera discuté en détail dans le **chapitre 4**.

Ce traitement doit donc être adapté à chaque technique de caractérisation:

- Courant de dépolarisation : cette technique de caractérisation est très sensible aux ions et ne nécessite pas un parfait alignement. Le meilleur compromis est obtenu avec $t = 5 \text{ min}$, $E = 50\text{V}/2\mu\text{m}$.
- Spectroscopie électro-optique de balayage : nécessite un alignement de très bonne qualité. Cette technique est faiblement sensible aux ions. Le meilleur compromis est obtenu avec $t = 10 \text{ min}$, $E = 50\text{V}/2\mu\text{m}$.
- Mesures pyroélectriques : Cette technique est très faiblement sensible aux ions et ne nécessite pas un parfait alignement. Le meilleur compromis est obtenu avec $t = 10 \text{ min}$, $E = 50\text{V}/2\mu\text{m}$.

3.5 Conclusion

De nombreuses investigations menées sur les cellules EHC ont permis de dégager une technique de préparation à la fois simple et efficace, adaptée aux faibles épaisseurs ($2\mu\text{m}$). L'application rigoureuse de cette méthode est nécessaire à l'obtention d'un bon alignement. Il est à noter en outre qu'une cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur s'aligne beaucoup

plus difficilement qu'une cellule de 25 μ m. La méthodologie de préparation est la suivante :

- 1- Chauffage de la cellule vide à $T_{Isotrope} + 5^{\circ}\text{C}$.
- 2- Introduction du cristal liquide par capillarité.
- 3- Mise en place des connexions électriques après refroidissement du cristal liquide.
- 4- Alignement par action sur la température T et le champ E avec adaptation de l'amplitude du champ électrique suivant les besoins de la technique de caractérisation (du fait notamment de la création irréversible d'ions).

Références

- 1 D. Furukawa, K. Terashima, M. Ishibashi, S. Suitoh, K. Miyawaza, T. Inukai, *Ferroelectrics*, 85, 451 (1988)

Chapitre 4

Mesure du courant de dépolarisation à basse fréquence

4.1 Introduction

La mesure du courant de dépolarisation est largement utilisée dans la caractérisation des cristaux liquides ferroélectriques. Cette technique permet la détermination de la polarisation spontanée des composés [1]. Les basses fréquences utilisées dans cette série de mesures (à partir de 20mHz) ont permis la séparation des différentes étapes de basculement, distinguant notamment les contributions de surface des contributions de volume.

La particularité et la complexité de la structure «mixed » [2] [3] exposée dans le **chapitre 2** nous a conduit à développer de nouveaux protocoles expérimentaux. Ces nouveaux protocoles, qui sont une adaptation des mesures classiques de courants de dépolarisation [4], nous ont permis de sonder cette nouvelle structure. Les résultats exposés, de par les faibles intensités électriques mesurées, ont nécessité un soin extrême dans l'alignement du cristal liquide et la préparation du protocole expérimental.

La première partie de ce chapitre traite le principe général des mesures de courant de dépolarisation. La deuxième partie donne les résultats obtenus dans l'état mixte à l'aide d'un nouveau protocole expérimental. Sont exposés dans une troisième partie des résultats plus généraux concernant la polarisation totale du composé, ainsi que la détermination de la capacité «dynamique» de la cellule cristal liquide. Nous nous attachons ensuite à évaluer l'influence des ions sur les résultats obtenus par un ensemble de mesures effectuées dans la phase paraélectrique SmA.

4.2 Principe de mesure

La tension $v(t)$ mesurée aux bornes de la résistance R à l'aide de l'oscilloscope est convertie en courant $I(t)$ par la loi d'Ohm. Ce courant peut être décomposé en trois contributions :

$$I(t) = I_c(t) + I_p(t) + I_i(t) \quad (4.1)$$

$I_i(t)$ représente la contribution ohmique de la cellule. La cellule est alors comparée à une résistance R_{CL} (voir *figure 4.2*). Ce courant correspond principalement au transfert de charges mobiles entre les deux électrodes. Nous aborderons ce problème de façon détaillée dans la section traitant de l'étude des ions.

$I_C(t)$ correspond au courant de charge du condensateur C du circuit équivalent (*figure 4.1*).

$I_p(t)$ est induit par le transfert de charges lors de la variation de la polarisation macroscopique entre différents états (la variation de polarisation ΔP est égale à la quantité de charge déplacée par unité de surface).

Ce courant peut se réécrire selon l'équation (4.2) :

$$I(t) = \frac{d(CV)}{dt} + \frac{dQ}{dt} + \frac{V}{R_{CL}} \quad (4.2)$$

avec
$$I_C(t) = \frac{d(CV)}{dt}, \quad I_p(t) = \frac{dQ}{dt}, \quad \text{et} \quad I_i(t) = \frac{V}{R_{CL}}$$

C et R_{CL} représentent la capacité et la résistance du circuit équivalent à la cellule (*figure 4.2*). Q est relié à la polarisation par la relation 4.3 :

$$P_s = \frac{Q}{S} \quad (4.3)$$

S représente la surface active de la cellule, c'est-à-dire la surface recouverte par les électrodes.

La polarisation spontanée P_s , qui est une caractéristique intrinsèque du cristal liquide ferroélectrique, est obtenue par intégration de la contribution $I_p(t)$ sur une demi période $\frac{T}{2}$ (4.4).

$$P_s = \frac{1}{2S} \int_0^{\frac{T}{2}} I_p(t) dt \quad (4.4)$$

La *figure 4.1* représente le courant total induit $I(t)$ par application d'une tension alternative carrée (a) et triangulaire (b) [6] :

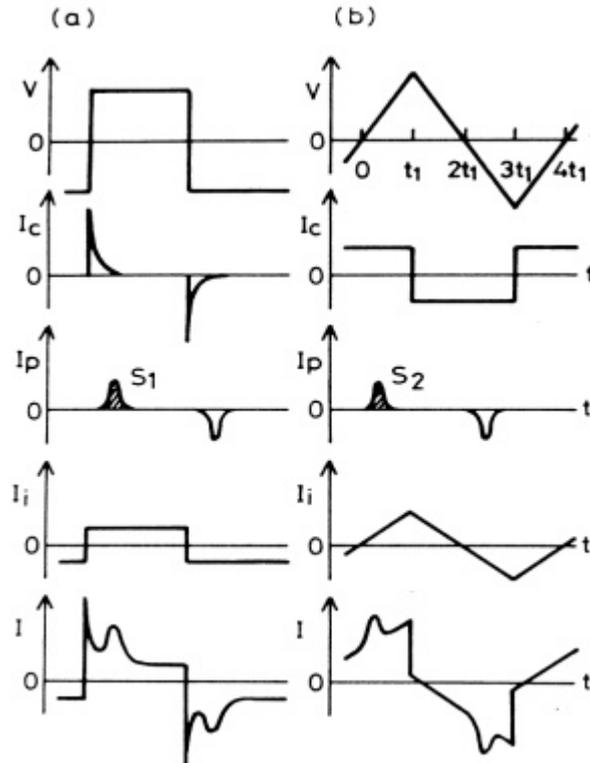


Figure 4.1 : Représentation des courants I , I_C , I_P , et I_i en fonction du temps t induits par application d'une tension carrée (a) et triangulaire (b). La capacité C est supposée constante.

Notre étude s'est limitée à l'application de tensions triangulaires, carrées, et de rampes de tensions à basses fréquences. Cette forme de signal permet une séparation aisée des différentes contributions comme le montre la *figure 4.1*. En particulier, la ligne de base $I_i + I_C$ linéaire peut se soustraire aisément de la contribution totale $I(t)$. Nous considérons, afin de simplifier le problème, que la capacité C de la cellule est indépendante du temps.

La relation 4.2 peut ainsi se réécrire en 4.5 :

$$I(t) = C \frac{d(V)}{dt} + \frac{dQ}{dt} + \frac{V}{R_{CL}} \quad (4.5)$$

L'amplitude de tension V_{\max} est choisie suffisamment grande pour permettre l'induction d'une structure ferroélectrique déroulée dans la phase étudiée. Cette condition préalable est indispensable à la détermination de la polarisation spontanée du cristal liquide.

Nous nous sommes attachés à étudier dans ce chapitre chaque terme de l'équation (4.5), notamment :

- Détermination de la capacité C de la cellule en fonction du champ instantané par la mesure du saut de courant total $I(t)$ induit lors du changement de pente du champ électrique \vec{E} appliqué. Cette méthode sera explicitée plus en détail dans la section 4.5.
- Etude des contributions ioniques par observation des lignes de bases $I_c + I_i$ (voir *figure 4.1* et relation 4.5).
- Calcul des polarisations pour plusieurs types de tensions appliquées. La méthode spécifique adaptée à l'état mixte sera traitée dans la section 4.4.

Ceci nous a permis de mieux cerner le rôle de chaque contribution dans le courant total $I(t)$.

4.3 Protocole expérimental

La polarisation moyenne portée par chaque molécule (voir **chapitre 1**) se couple linéairement au champ électrique alternatif exciteur interne. Ce couplage entraîne un alignement des polarisations moléculaires avec le champ électrique, et donc un mouvement des molécules consécutivement à cet alignement. Le transfert de charges résultant du basculement des polarisations moléculaire induit alors un courant électrique dans le circuit externe, ce que nous appelons courant de dépolarisation.

Le montage de mesure utilisé est décrit par la *figure 4.2*.

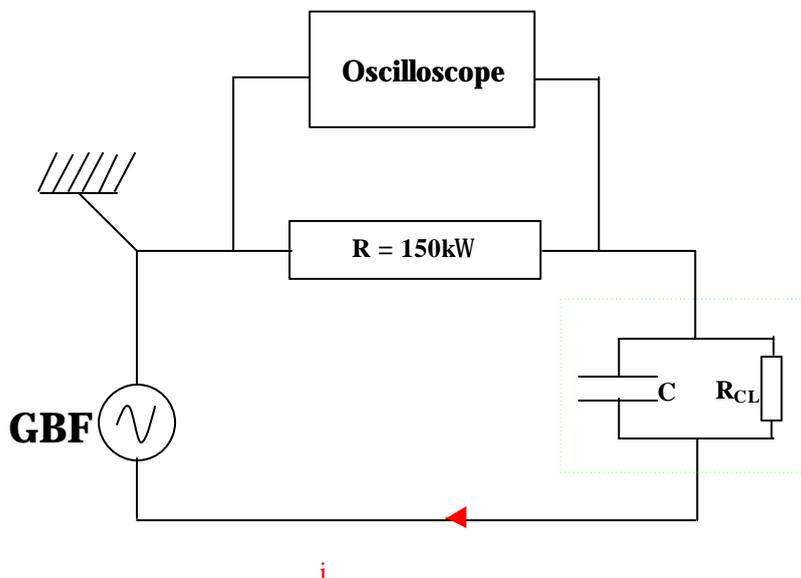


Figure 4.2 : Montage de mesure du courant de dépolarisation. R_{CL} désigne la résistance du cristal liquide (de l'ordre du $M\Omega$).

Nous pouvons considérer en bonne approximation que l'échantillon est équivalent à un condensateur de capacité C et à une résistance R_{CL} et connectés en parallèle. Cette résistance, de l'ordre du $M\Omega$, est due à la conductivité de la cellule.

La tension électrique induite par le passage du courant à travers la résistance R est mesurée par un oscilloscope numérique « Tektronics TDS 400 » branché en parallèle sur cette même résistance ($R \ll R_{CL}$). Les mesures basses fréquences sont rendues accessibles par l'utilisation de l'oscilloscope en mode High Resolution. Ce mode consiste en un échantillonnage sur chacun des points mesure. Chaque valeur obtenue est le résultat d'un moyennage sur un ensemble de points. Ce mode permet d'éliminer efficacement les fluctuations de bruits visibles dans les mesures basses fréquences.

La résistance $R = 150k\Omega$ est enfermée dans une cage métallique dont la structure est connectée à la masse, ceci afin de minimiser les perturbations électriques externes. La carcasse du four, le GBF, ainsi que l'oscilloscope, sont connectés à cette même masse selon un schéma bien précis (figure 4.3). Les traits noirs représentent les câbles de masses. Les différents éléments composant le circuit sont reliés entre eux par des câbles coaxiaux dont le blindage est également relié à la masse.

La recherche d'une bonne masse, si elle peut sembler triviale au premier abord, n'en est pas moins une condition indispensable à l'obtention de résultats expérimentaux, tout particulièrement dans l'utilisation des basses fréquences.

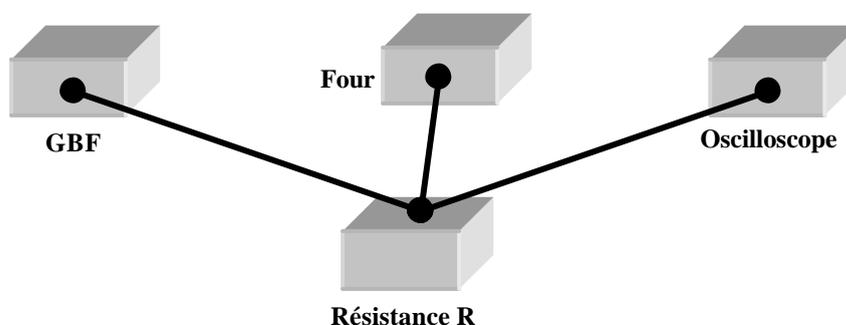


Figure 4.3 : Principe de connexion des différentes masses.

Il est fondamental que les masses des différents appareils connectés au banc expérimental convergent en un même point, le non respect de cette règle pouvant rendre le courant de dépolarisation indétectable. En particulier, la faible intensité du courant de dépolarisation induit pour des mesures effectuées à très basses fréquences se retrouverait noyée dans le bruit. Nous nous attachons en particulier à éviter la formation de boucles de courant qui résulteraient de connexions divergentes.

4.4 Mesures du courant de dépolarisation dans l'état « mixed »

4.4.1 Rappels sur l'état « mixed »

Une grande partie de notre étude s'est portée sur la caractérisation de la cellule dans l'état mixte (**chapitre 2**). Nous nous contenterons dans cette section de quelques brefs rappels destinés à mieux comprendre les choix effectués dans la forme des signaux appliqués sur la cellule.

L'énergie de surface (4.6) autorise deux types d'ancrage FE et AF dans la phase antiferroélectrique sans champ \vec{E} pour $g_3/g_2 > 1/4$ (voir **chapitre 2**), FE = ferroélectrique, AF = antiferroélectrique (*figure 4.4*) :

$$F_s = \pm g_2 (\vec{P} \cdot \vec{n}) - g_3 (\vec{A} \cdot \vec{n})^2 \quad (4.6)$$

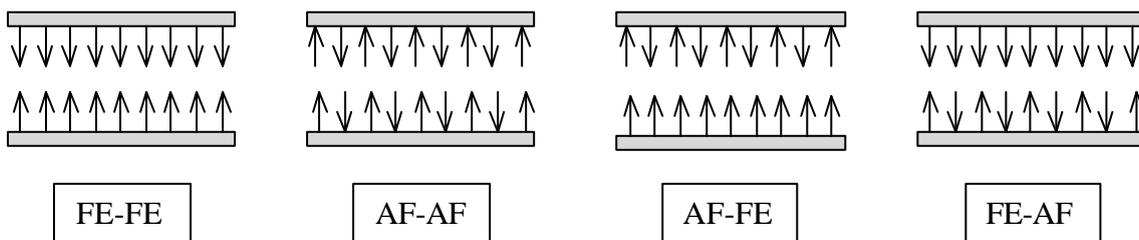


Figure 4.4 : Structures autorisées dans la phase antiferroélectrique sans champ pour $g_3/g_2 > 1/4$. Les flèches représentent les polarisations moléculaires (voir **chapitre 1**).

Ces quatre états sont accessibles par différents chemins thermodynamiques. Pour une température T fixée, les états FE-FE et AF-AF s'obtiennent respectivement par descente et montée de la température. Les états AF-FE et FE-AF s'obtiennent en revanche après application d'une impulsion électrique. Le choix de l'état final AF-FE ou FE-AF dépendra alors de la polarité de l'impulsion. Les états AF-FE et FE-AF sont appelés états « mixed ».

4.4.2 Protocole de mesure adapté à l'étude de l'état « mixed »

L'état mixte n'étant accessible qu'à champ nul, la caractérisation de l'échantillon dans cet état n'aurait pu avoir lieu avec l'application de signaux triangulaires classiques. Les signaux triangulaires ont donc été remplacés par des rampes de tension. Ceux-ci sont désignés de la façon suivante :

- Séquence n°1 : **P++** (impulsion positive suivie d'une rampe positive)
- Séquence n°2 : **P-+** (impulsion négative suivie d'une rampe positive)
- Séquence n°3 : **P+-** (impulsion positive suivie d'une rampe négative)
- Séquence n°4 : **P--** (impulsion négative suivie d'une rampe négative)

Quatre signaux différents ont donc été appliqués sur la cellule (figure 4.5) :

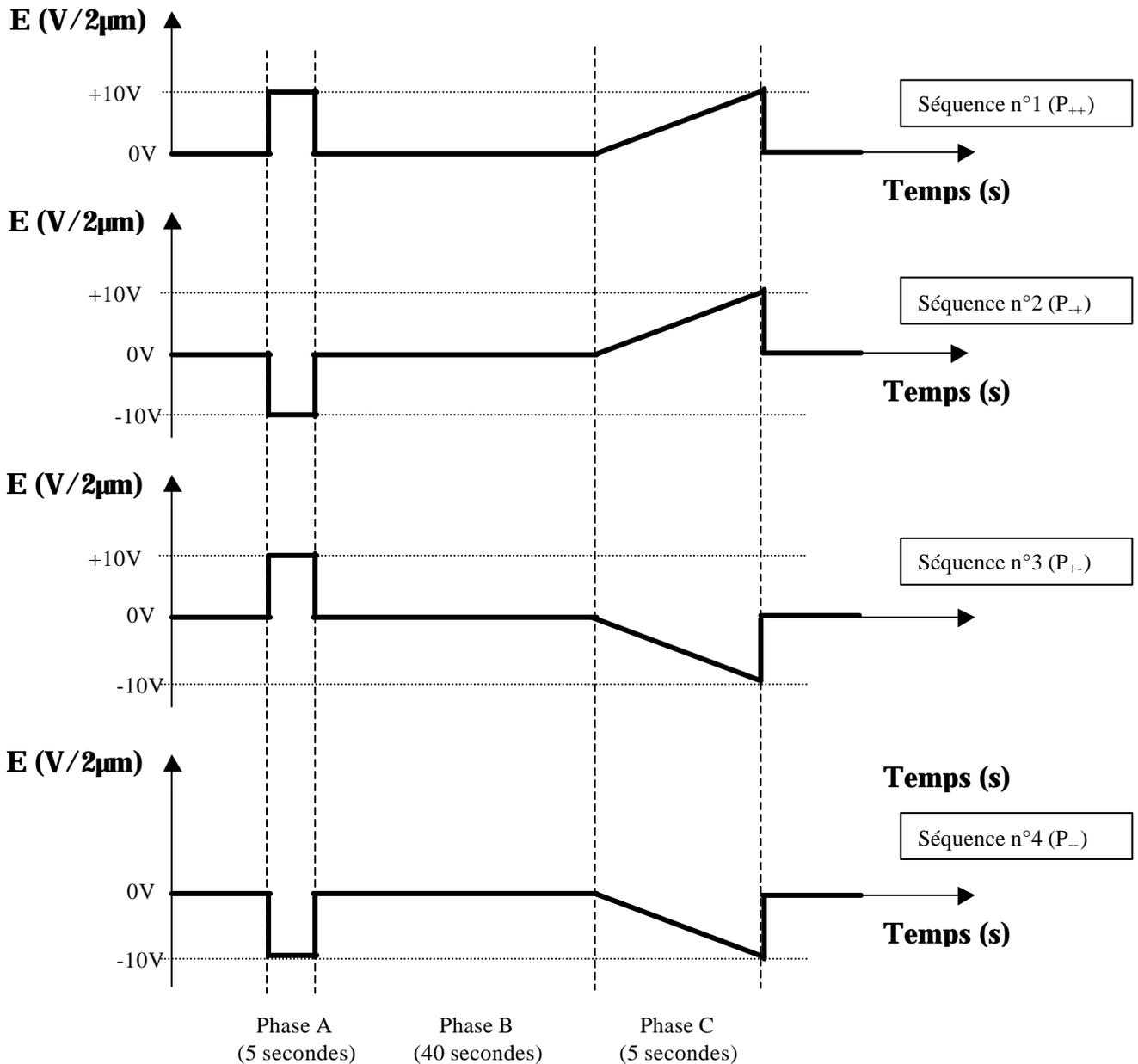


Figure 4.5 : Signaux appliqués sur l'échantillon. Les amplitudes E dans la phase 1 et 3 sont de $9V/2\mu m$.

- Séquence n°1 : une impulsion d'amplitude $+10V/2\mu m$ de durée cinq secondes est appliquée sur l'échantillon (phase A). Après coupure du champ, la

différence de potentiel est maintenue à 0V durant quarante secondes (phase B). Suivant la valeur du rapport γ_3/γ_2 , la cellule transite alors vers l'état AF-AF ($\gamma_3/\gamma_2 > 1/2$), **AF-FE** ($1/2 > \gamma_3/\gamma_2 > 1/4$), ou bien FE-FE ($\gamma_3/\gamma_2 < 1/4$), voir **chapitre 2**. Une rampe de tension **positive** de 0 à 10V/2 μ m est ensuite appliquée (phase C). C'est durant cette phase que s'effectue la mesure du courant de basculement.

- Séquence n°2 : une impulsion d'amplitude -10V/2 μ m de durée cinq secondes est appliquée sur l'échantillon (phase A). Après coupure du champ, la différence de potentiel est maintenue à 0V durant quarante secondes (phase B). Suivant la valeur du rapport γ_3/γ_2 , la cellule transite alors vers l'état AF-AF ($\gamma_3/\gamma_2 > 1/2$), **FE-AF** ($1/2 > \gamma_3/\gamma_2 > 1/4$), ou bien FE-FE ($\gamma_3/\gamma_2 < 1/4$), voir **chapitre 2**. Une rampe de tension **positive** de 0 à 10V/2 μ m est ensuite appliquée (phase C).
- Séquence n°3 : une impulsion d'amplitude +10V/2 μ m de durée cinq secondes est appliquée sur l'échantillon (phase A). Après coupure du champ, la différence de potentiel est maintenue à 0V durant quarante secondes (phase B). Suivant la valeur du rapport γ_3/γ_2 , la cellule transite alors vers l'état AF-AF ($\gamma_3/\gamma_2 > 1/2$), **AF-FE** ($1/2 > \gamma_3/\gamma_2 > 1/4$), ou bien FE-FE ($\gamma_2/\gamma_3 < 1/4$), voir **chapitre 2**. Une rampe de tension **négative** de 0 à 10V/2 μ m est ensuite appliquée (phase C).
- Séquence n°4 : une impulsion d'amplitude -10V/2 μ m de durée cinq secondes est appliquée sur l'échantillon (phase A). Après coupure du champ, la différence de potentiel est maintenue à 0V durant quarante secondes (phase B). Suivant la valeur du rapport γ_3/γ_2 , la cellule transite alors vers l'état AF-AF ($\gamma_3/\gamma_2 > 1/2$), **FE-AF** ($1/2 > \gamma_3/\gamma_2 > 1/4$), ou bien FE-FE ($\gamma_3/\gamma_2 < 1/4$), voir **chapitre 2**. Une rampe de tension **négative** de 0 à 10V/2 μ m est ensuite appliquée (phase C).

Les figures 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 donnent une représentation schématique de l'évolution des états de la cellule durant chacune des séquences 1, 2, 3 et 4 :

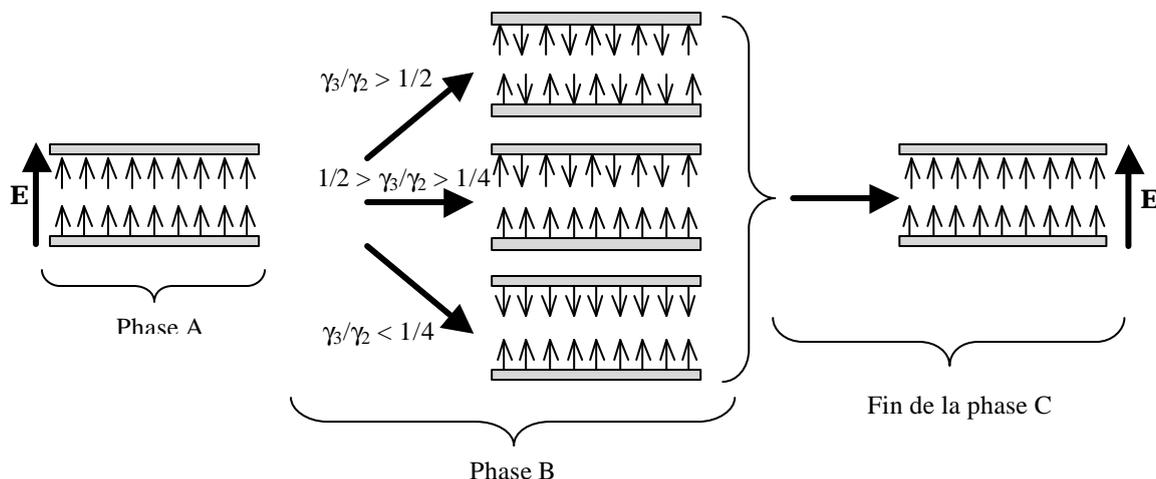


Figure 4.6 : Evolution des états de surface durant la séquence n°1 (P_{++})

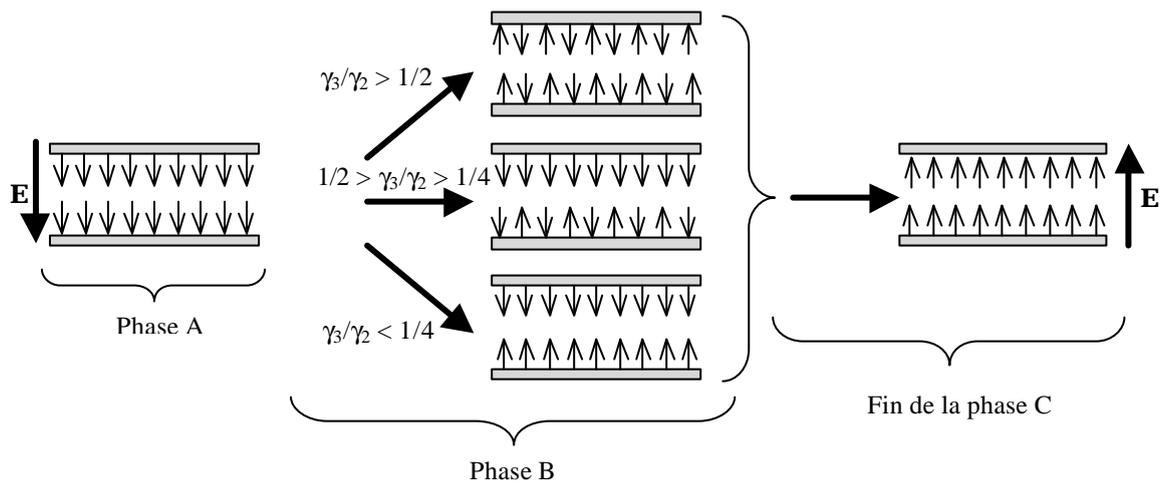


Figure 4.7 : Evolution des états de surface durant la séquence n°2 (P_+)

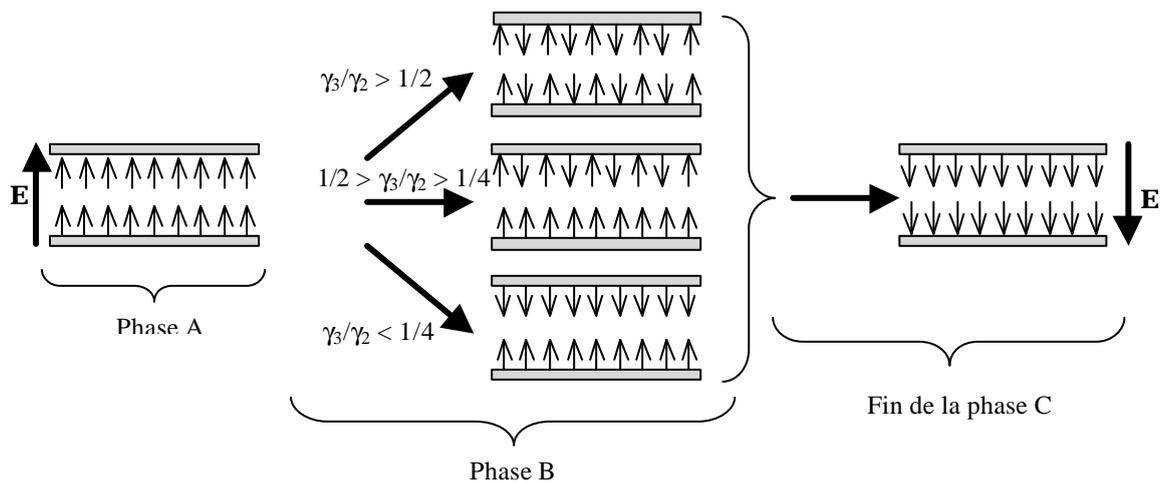


Figure 4.8 : Evolution des états de surface durant la séquence n°3 (P_+)

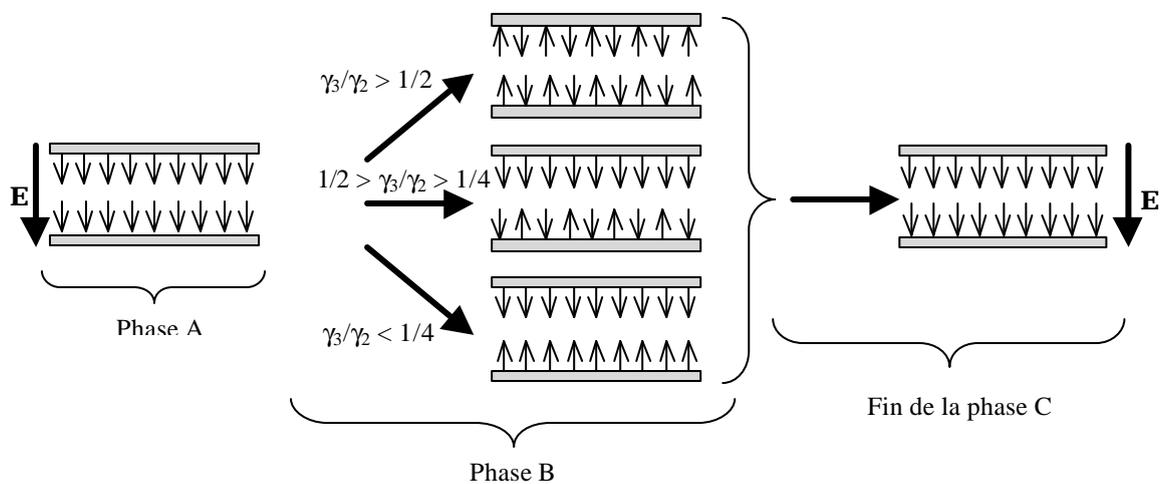


Figure 4.9 : Evolution des états de surface durant la séquence n°4 (P_-)

Phase n°1 : sélection de l'état initial par une impulsion d'amplitude $10V/2\mu m$ durant 5 secondes dont l'objectif est d'induire un état de ferroélectrique homogène (voir figures 4.6, 4.7, 4.8, 4.9).

Phase n°2 : attente durant 40 secondes permettant une transition de la cellule vers les états mixte, ferroélectrique, ou antiferroélectrique. La sélection de ces états dépend directement de la température, i.e du rapport des constantes $\frac{g_3}{g_2}$.

Le courant mesuré (durant la phase n°3) dépend de la variation de polarisation macroscopique de l'échantillon en fonction du champ E . L'état final (ferroélectrique induit) étant imposé par les conditions externes, en l'occurrence le champ électrique appliqué, cette variation de polarisation $\Delta P = P_f - P_i$ est donc susceptible de fournir de précieuses informations sur l'état initial de l'échantillon, soit $P_i = \Delta P - P_f$.

4.4.3 Résultats et discussion

La méthodologie utilisée dans ce chapitre ne nécessite pas une connaissance précise des températures de transitions inhérentes à la séquence de phases du MHPOBC. De nombreux facteurs sont susceptibles d'influencer les températures de transition, citons pour exemple le confinement, la dégradation du matériau, le type de four utilisé, etc. La figure 4.10 représente une mesure de capacité de la cellule en fonction de la température. On y distingue notamment la phase paraélectrique (SmA), la phase ferroélectrique caractérisée par la réponse du mode de phase (SmC*), ainsi que la phase antiferroélectrique (SmC*A). Nous pouvons d'ores et déjà situer la température de transition T_C SmA-SmC* autour de $124^\circ C$.

Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un capacimètre portable. Les valeurs mesurées ont été reportées à la main (figure 4.10) :

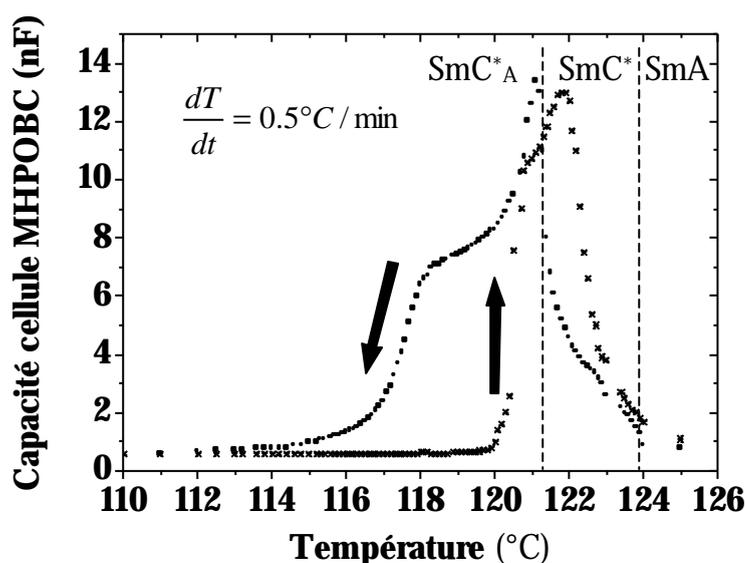


Figure 4.10 : Capacité de la cellule MHPOBC $2\mu m$ mesurée en fonction de la température, pour une variation $\frac{dT}{dt} = 0.5^\circ C / \text{min}$.

Les valeurs de capacité obtenues peuvent être reliées à la constante diélectrique réelle ϵ' de la cellule MHPOBC, soit $\epsilon' = \frac{Cd}{e_0S}$; C, d, S et e_0 sont respectivement la capacité et l'épaisseur ($d = 2\mu\text{m}$) de la cellule, la surface des électrodes actives ($S = 25\text{mm}^2$), et la permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$)

Les séquences P_{++} , P_{-+} , P_{+-} , et P_{--} ont été appliquées sur l'échantillon à l'aide d'un générateur basse fréquence programmable pour des températures allant de 112 à 130°C , c'est à dire de la phase antiferroélectrique à la phase paraélectrique par pas de 0.2°C (figures 4.13-4.14). La mesure a été effectuée à l'aide d'un oscilloscope branché aux bornes de la résistance de détection ($R = 150\text{k}\Omega$). Ces graphiques comportent deux abscisses. L'abscisse allant de 0 à -10V (axe inférieur) concerne les séquences n°3 et n°4, pour lesquelles la rampe de tension appliquée est négative. L'abscisse allant de 0 à $+10\text{V}$ concerne en revanche les séquences n°1 et n°2 (la rampe de tension appliquée est positive).

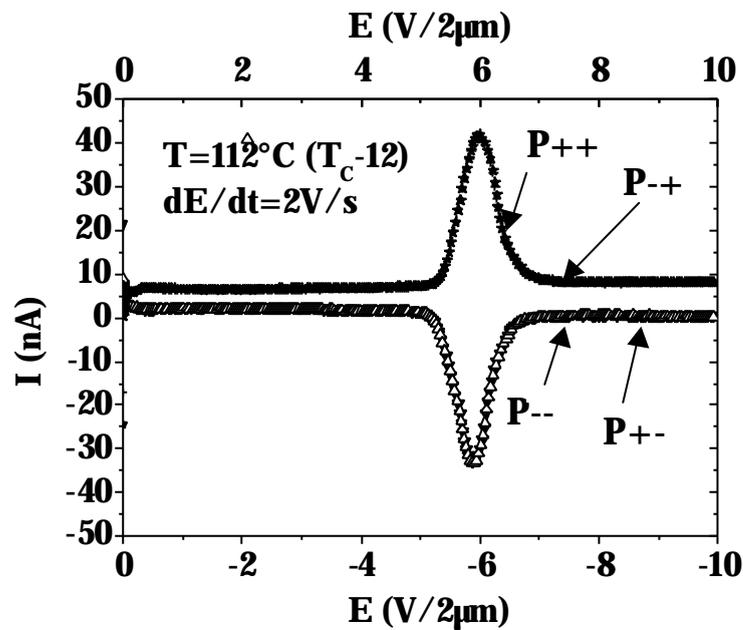


Figure 4.11 : Courant de basculement mesuré durant la rampe de tension pour P_{++} , P_{-+} , P_{+-} , et P_{--} . La température est de 112°C ($T_C - 12$), et la variation de tension appliquée en fonction du temps durant la phase C est de 2V/s .

L'observation de la figure 4.11 entraîne plusieurs remarques :

- Les courants mesurés à cette fréquence sont très faibles (de l'ordre de 40nA) pour le maximum de chaque pic. Pour indication, la fréquence correspondante à une rampe de tension de 2V/s et d'amplitude 10V est de 0.1Hz . Il n'est cependant pas pertinent d'analyser les courbes en terme de fréquence. En effet,

ce que « voit » le cristal liquide n'est pas à proprement parler la fréquence, mais plutôt la variation de champ électrique en fonction du temps.

- Nous notons seulement l'apparition d'un seul pic de basculement, bien défini, ainsi que d'une faible contribution proche de $E = 0V$. La forme de cette dernière contribution suggère un phénomène transitoire de charge du condensateur. Nous détaillerons ce phénomène plus avant dans ce chapitre.
- Les quatre courbes, au signe de E près, sont très similaires. Les états finaux de la cellule étant imposés par le champ, en l'occurrence ferroélectrique homogène UP ou DOWN suivant la polarité de la rampe de tension appliquée, cette similitude des courants mesurés durant chaque séquence démontre une chose : les états initiaux, quarante secondes après l'impulsion, étaient parfaitement similaires. Ce résultat est en accord avec l'analyse de l'énergie d'ancrage pour cette température (**chapitre 2**). En effet, à $T = T_c - 12^\circ C$, c'est-à-dire dans la phase antiferroélectrique loin de la transition ferroélectrique-antiferroélectrique, seul l'ancrage antiferroélectrique est autorisé. Les deux surfaces retombent alors chacune dans l'état antiferroélectrique après impulsion. Il est donc raisonnable de penser que les quatre états cellulaires consécutifs à l'application de l'impulsion électrique étaient antiferroélectriques (*figure 4.12*) :

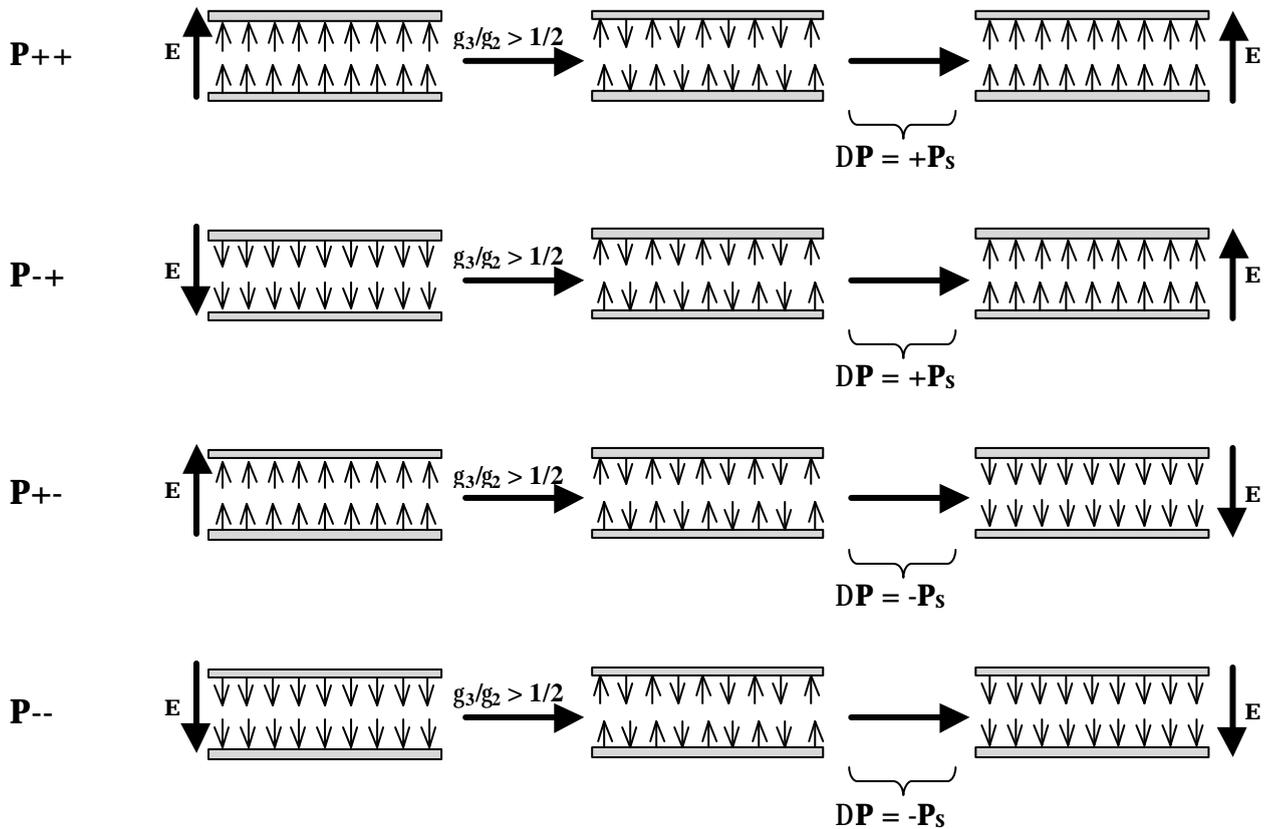


Figure 4.12 : Evolution supposée de l'ancrage durant les séquences P_{++} , P_{-+} , P_{+-} , P_{--} lorsque la condition $g_3/g_2 > 1/2$ est vérifiée. La température est de $112^\circ C$ ($T_c - 12$). DP représente la variation de polarisation macroscopique entre deux états

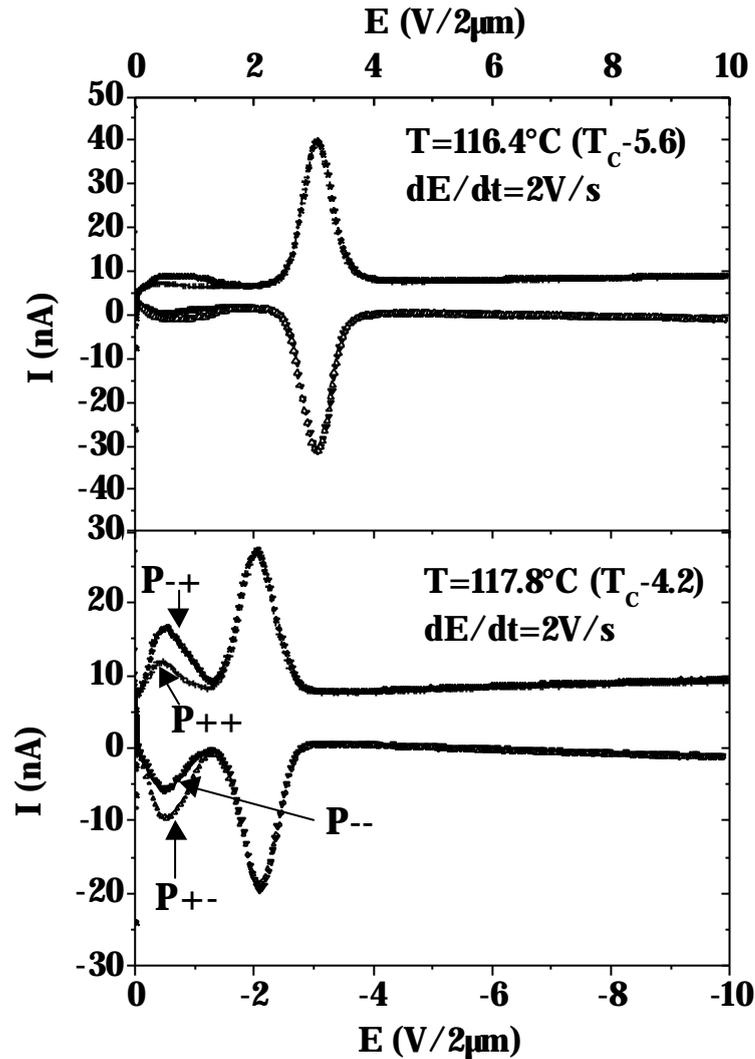


Figure 4.13 : Courant de basculement mesuré durant les séquences n°1 (**P++**), n°2 (**P--**), n°3 (**P+-**), n°4 (**P--**). Les températures mesurées dans la phase antiferroélectrique sont de 116.4°C ($T_c-5.6$) et 117.8°C ($T_c-4.2$). La variation de tension appliquée en fonction du temps durant la phase C est de 2V/s.

La comparaison des figures 4.11 et 4.13 suggère plusieurs remarques :

- Le pic de polarisation principal se déplace vers les valeurs de faible tension pour une augmentation de la température, ce qui signifie que les molécules responsables de cette réponse basculent plus facilement vers l'état ferroélectrique homogène (fin de la phase C). Nous observons également la genèse d'un nouveau pic (figure 4.13), dont la position ne dépend pas de la température.
- Nous observons une nette différence de courant de basculement entre les processus P++ et P+- d'une part, P+- et P-- d'autre part, pour des températures comprises entre 114°C (T_c-10) et 119°C (T_c-5). Ces résultats sont cohérents avec la théorie de l'état mixte développée dans le **chapitre 2** Cette

théorie prévoit une variation de polarisation macroscopique plus importante durant les processus P_{+-} et P_{-+} que durant les processus P_{++} et P_{--} , lorsque la condition sur les constantes d'ancrage $1/2 > \gamma_3/\gamma_2 > 1/4$ est vérifiée. Cela signifie que cette différence dans le courant mesuré doit disparaître lorsque $\gamma_3/\gamma_2 < 1/4$. Nous rappelons que g_2 et g_3 désignent les constantes d'ancrage ferroélectrique et antiferroélectrique, avec $g_3 = 0$ dans la phase ferroélectrique. La figure 4.14 confirme cette hypothèse par la similitude des séquences P_{++} et P_{-+} d'une part, P_{--} et P_{+-} d'autre part :

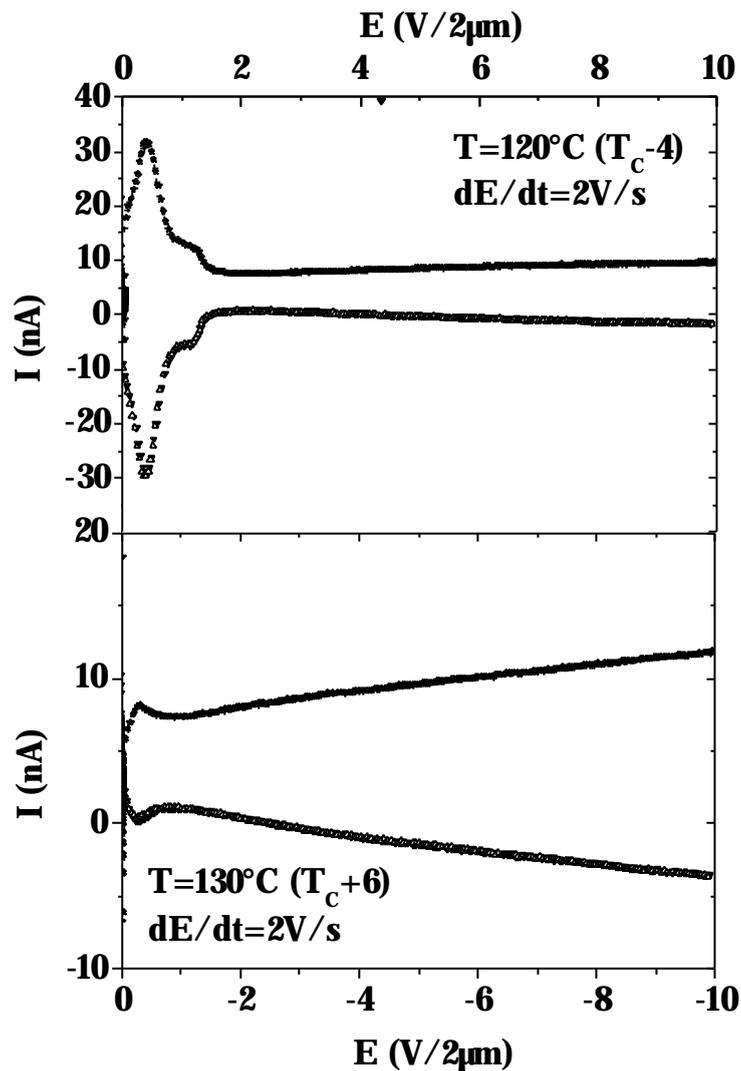


Figure 4.14 : Courant de basculement mesuré durant les séquences n°1 (P_{++}), n°2 (P_{--}), n°3 (P_{+-}), n°4 (P_{-+}). Les températures sont de 120°C (T_c-4 phase ferroélectrique) et 130°C (T_c+6 phase paraélectrique). La variation de tension appliquée en fonction du temps durant la phase C est de 2V/s .

La *figure 4.15* décrit l'évolution attendue de l'ancrage lorsque l'état mixte est accessible. Nous considérons pour ceci que la frontière séparant la zone ferroélectrique de la zone antiferroélectrique est située au centre de la cellule.

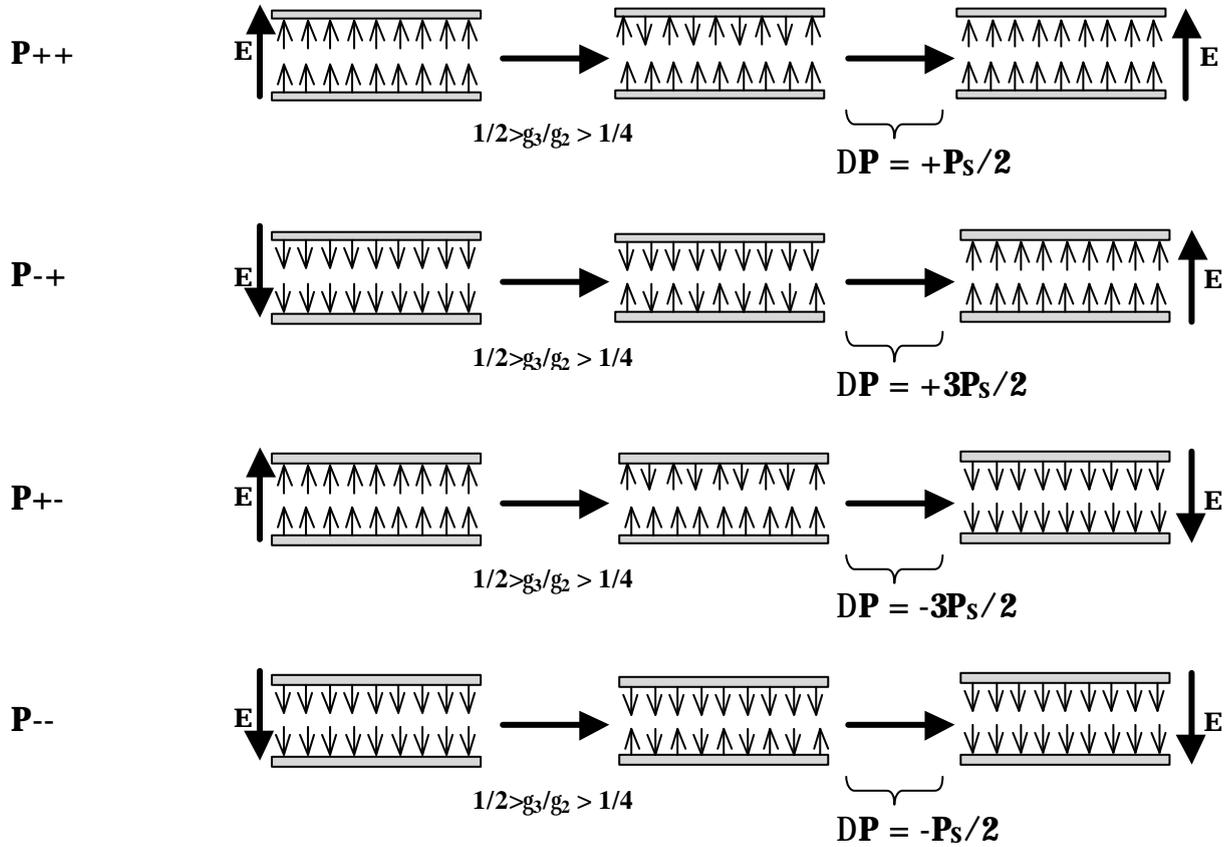


Figure 4.15 : Evolution théorique de l'ancrage durant les séquences P_{++} , P_{-+} , P_{+-} , P_{--} lorsque l'état mixte est accessible.

L'objectif est maintenant de quantifier les différences de courant mesurées entre les processus P_{++} et P_{-+} d'une part, P_{+-} et P_{--} d'autre part. Deux solutions s'offrent à nous. La première consiste à mesurer la quantité de charge déplacée entre $E = 0V$ et $E = \pm 10V$ durant la phase C, par intégration du courant mesuré durant la rampe de tension, après soustraction d'une ligne de base linéaire représentative de la partie résistive et capacitive de la cellule (voir *figure 4.1* et relation 4.5). La précision de cette première méthodologie dépendra alors du choix de la ligne de base. Une deuxième solution consiste à soustraire directement le courant mesuré lors du processus P_{++} à celui mesuré lors du processus P_{-+} , ainsi que celui mesuré lors du processus P_{+-} de celui mesuré lors du processus P_{--} . Cette deuxième méthode, beaucoup plus précise que la première, permet de s'affranchir de l'incertitude récupérée lors du choix de la ligne de base.

La *figure 4.16* donne le résultat obtenu par application de la première méthode de traitement. ΔP représente la variation de polarisation mesurée durant la phase C, soit donc $\Delta P = P_f - P_i$:

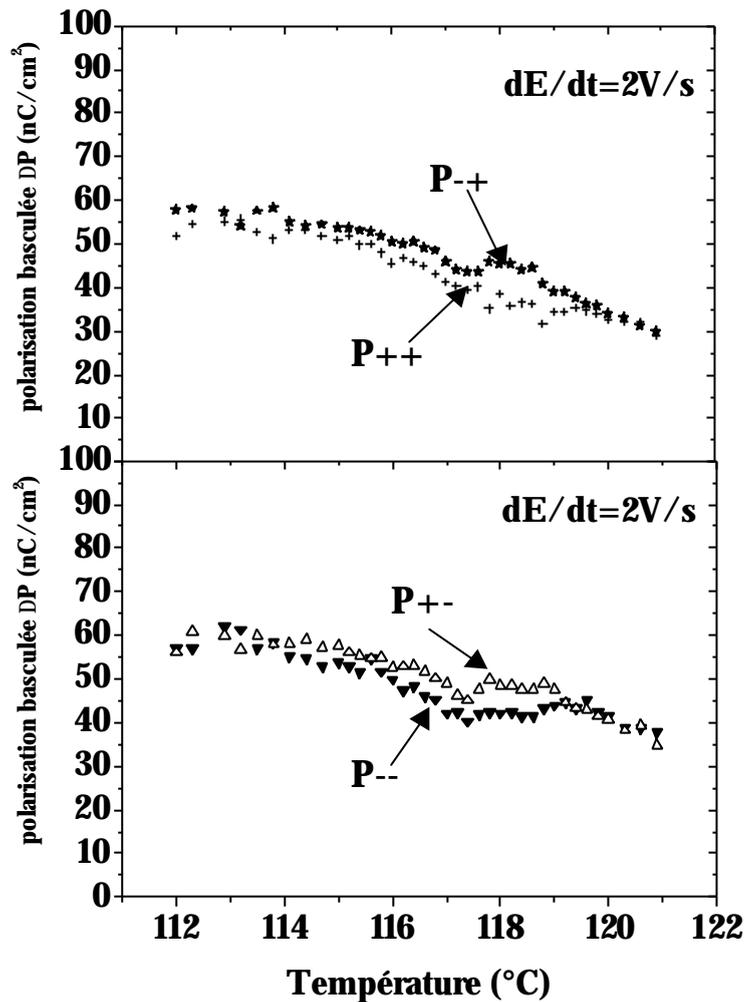


Figure 4.16 : Polarisation ΔP basculée lors des processus P_{+-} et P_{--} en fonction de la température par application de la première méthode de traitement.

Nous remarquons tout de suite l'imprécision de cette méthode. Celle-ci ne retranscrit pas fidèlement les observations faites par examen visuel des courants de basculement. Cette méthode permet toutefois la détermination à $\pm 5\text{nC}/\text{cm}^2$ d'incertitude de la quantité de charge basculée lors de chacun des processus. On distingue ainsi de nettes différences entre P_{++} et P_{-+} pour des températures comprises entre 117 et 119°C .

La polarisation basculée dans les phases antiferroélectriques et ferroélectriques lors des processus P_{++} , P_{-+} , P_{+-} , P_{--} se situe autour de $50\text{nC}/\text{cm}^2$.

Nous appliquons maintenant la deuxième méthode de traitement afin de déterminer les variations de quantités de charges basculées entre les processus P_{++} et P_{-+} d'une part, P_{+-} et P_{--} d'autre part (figure 4.17) :

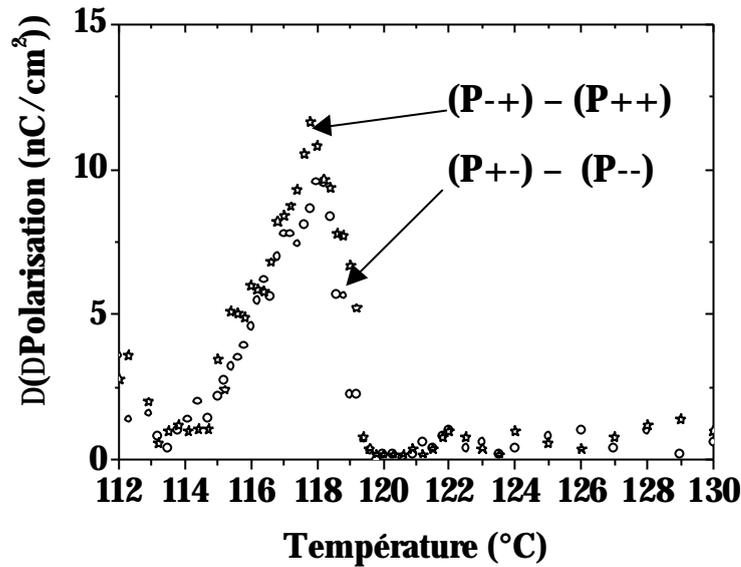


Figure 4.17: Variation de quantité de charge mesurée par soustraction directe $(P_{-+}) - P_{++}$ d'une part, $P_{+-} - P_{--}$ d'autre part.

La figure 4.17 fournit une information corrélée avec l'examen visuel des courbes de courant de basculement. La différence d'aire observée sur le premier des deux pics de courant se retrouve grâce au traitement n°2. Nous rappelons que ce traitement, basé sur la soustraction directe des courbes l'une par rapport à l'autre, permet de s'affranchir de l'erreur reproductible générée par la ligne de base.

Nous appliquons désormais les égalités suivantes :

- $(P_{-+}) - (P_{++}) = \Delta P_1$
- $(P_{+-}) - (P_{--}) = \Delta P_2$

Nous allons utiliser le résultat de la figure 4.17 pour établir le lien entre la structure surfacique et la structure volumique de la cellule. Nous considérons désormais que les ancrages ferroélectriques induisent des états volumiques ferroélectriques. De la même façon, l'ancrage antiferroélectrique induit un état volumique antiferroélectrique. L'incompatibilité des états ferroélectrique et antiferroélectrique impose l'existence d'une paroi.

Les valeurs de ΔP_1 et ΔP_2 vont nous permettre de déterminer la proportion des états ferroélectrique/antiferroélectrique présents au sein de la cellule en fonction de la température. Nous utiliserons l'hypothèse structurale développée dans le **chapitre 2** sur l'état « mixed » : la structure de la partie ferroélectrique forme un twist dans le volume (figure 4.18) . Cette structure, d'une part évite une concentration de charge à la frontière ferroélectrique-antiferroélectrique, d'autre part induit l'existence d'un mode de relaxation dont la fréquence est proche de celle du mode de Goldstone.

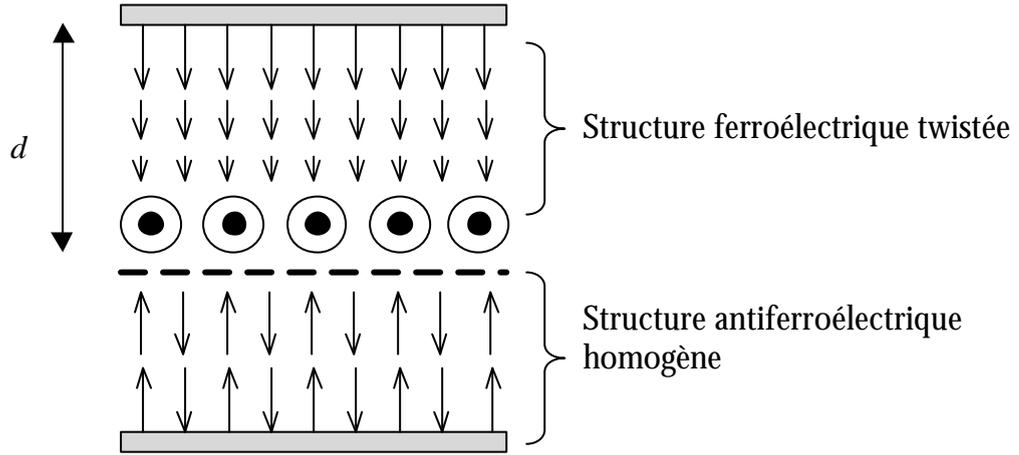


Figure 4.18 : Modèle structural de l'état mixte développé dans le **chapitre 2** La zone ferroélectrique est twistée. Une paroi assure la séparation des parties ferroélectriques et antiferroélectriques. Ce schéma correspond à une représentation **réelle** des polarisations.

Les flèches représentent la projection des moments dipolaires portés par chaque molécule sur un plan perpendiculaire aux surfaces de verre et aux couches smectiques. La polarisation tourne progressivement parallèlement aux couches smectiques d'un angle 0 à $\frac{\mathbf{P}}{2}$. Cette rotation des polarisations est corrélée avec la rotation des molécules autour du cône smectique d'un angle azimutal $\mathbf{j} = \frac{\mathbf{P}}{2}$.

La valeur moyenne de polarisation présente sur une épaisseur ferroélectrique twistée d (voir *figure 4.18*) est donnée par l'équation 4.6, dans l'hypothèse d'un twist homogène :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{d} \int_0^d P \cos(\mathbf{f}) dx \quad (4.6)$$

avec $\mathbf{f} = \frac{\mathbf{P}x}{2d}$, d l'épaisseur ferroélectrique twistée, P la polarisation moyenne, et $\langle P \rangle$ la polarisation moyenne intégrée dans la plan perpendiculaire aux couches smectique et aux lames de verre.

Soit donc apres intégration : $\langle P \rangle = \frac{2P}{\mathbf{p}}$.

Calculons la quantité de charge déplacée lors du passage de l'état mixte vers l'état ferroélectrique homogène induit par le champ électrique. Nous prendrons arbitrairement le cas d'une rampe positive (*figure 4.19*) :

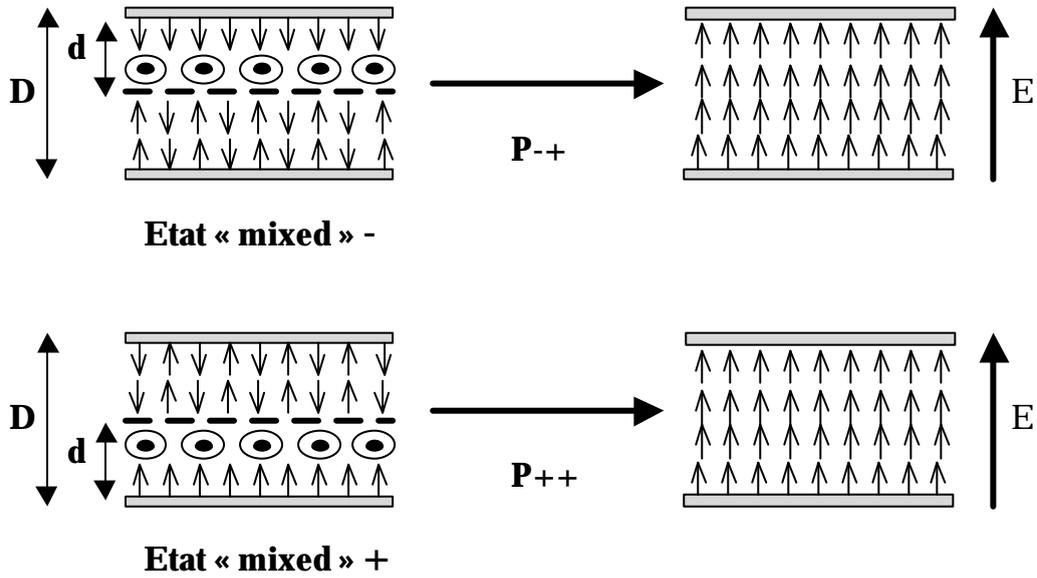


Figure 4.19: Variation de polarisation macroscopique lors des processus P_{-+} et P_{++} . Le volume est désormais pris en compte. D représente l'épaisseur totale de la cellule ($D=2\mu\text{m}$), d l'épaisseur de la partie ferroélectrique twistée.

Calculons P_{-+} et P_{++} en fonction de D , d (figure 4.19), et P la polarisation totale. Nous désignons par $P_{-+_{Ferro}}$ et $P_{-+_{Antiferro}}$ la polarisation basculée (état final : premier terme – état initial : deuxième terme) respectivement dans la partie ferroélectrique et antiferroélectrique lors du processus P_{-+} . Des notations analogues sont utilisées pour le processus P_{++} .

$$P_{-+_{Ferro}} = P \frac{d}{D} - \left(-\frac{2P}{p} \cdot \frac{d}{D} \right)$$

$$P_{-+_{Antiferro}} = P \frac{(D-d)}{D} - 0$$

Nous obtenons de façon analogue pour le processus P_{++} :

$$P_{++_{Ferro}} = P \frac{d}{D} - \frac{2P}{p} \cdot \frac{d}{D}$$

$$P_{++_{Antiferro}} = P \frac{(D-d)}{D} - 0$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} P_{-+} = P_{-+_{Ferro}} + P_{-+_{Antiferro}} = P \left(1 + \frac{2d}{pD}\right) \quad (4.7) \\ P_{++} = P_{++_{Ferro}} + P_{++_{Antiferro}} = P \left(1 - \frac{2d}{pD}\right) \quad (4.8) \end{array} \right.$$

Soit donc :

$$(P_{-+}) - (P_{++}) = \Delta P_1 \longrightarrow \Delta P_1 = \frac{4d}{pD} P \quad (4.9)$$

La relation 4.9 nous permet de relier l'épaisseur ferroélectrique d présente dans l'état mixte à la variation de polarisation ΔP_1 . Un calcul similaire peut être effectué sur les processus à rampe négative P_{+-} et P_{--} . Ce calcul nous permettra de relier la polarisation basculée à l'épaisseur d de la partie ferroélectrique.

Il nous reste désormais à déterminer la polarisation totale P du composé. Nous appliquons pour ceci une tension triangulaire aux bornes de la cellule. L'intégration du courant total mesuré entre $-E$ et $+E$ sur une demi période de tension appliquée, après soustraction de la ligne de base, permet la détermination de la polarisation spontanée P_s du cristal liquide (relation 4.4).

La figure 4.20 représente la polarisation spontanée P du composé mesurée en fonction de la température.

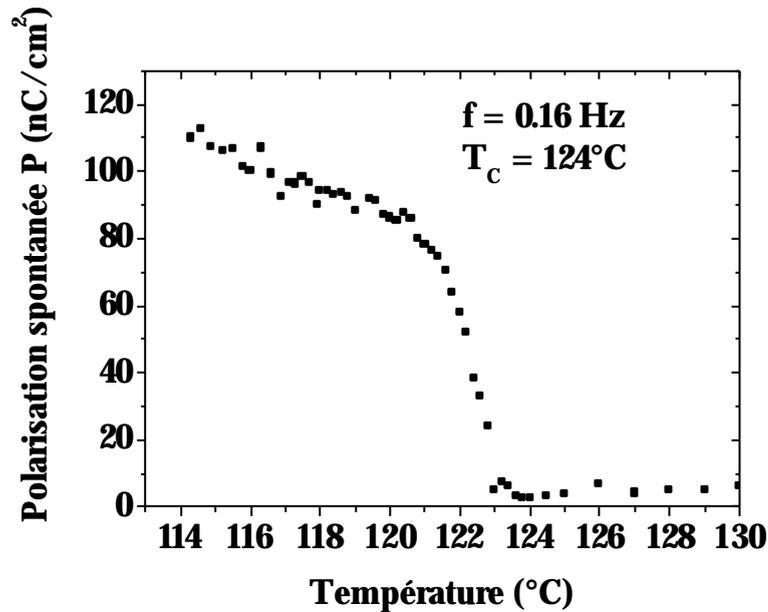


Figure 4.20 : Polarisation totale en fonction de la température. La fréquence de mesure est de 0.16Hz , l'amplitude totale de $\pm 10\text{V}$.

La relation 4.9 permet désormais de relier ΔP_1 et ΔP_2 en terme d'épaisseur ferroélectrique d basculée (figure 4.21). Les valeurs non nulles retranscrites pour $T < 114^\circ\text{C}$ et $T > 120^\circ\text{C}$ correspondent à des imprécisions de traitement.

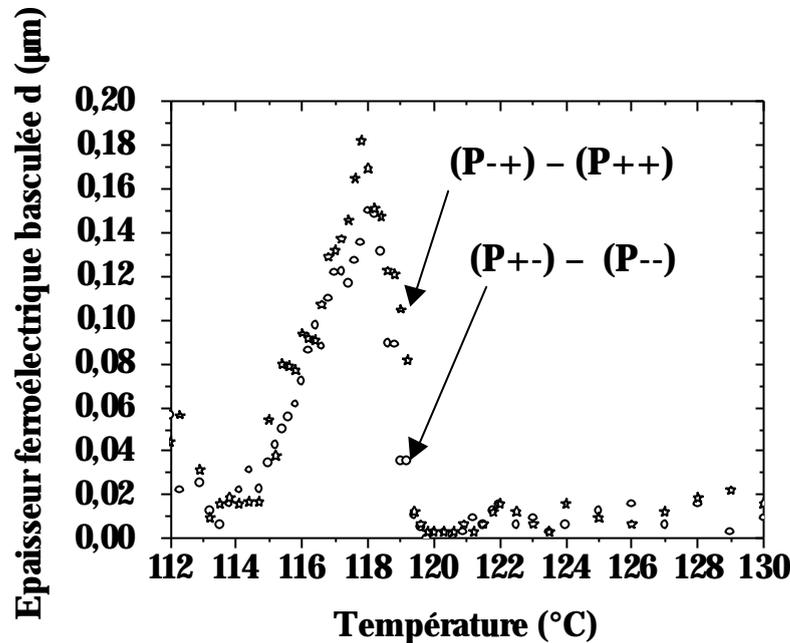


Figure 4.21 : Epaisseur ferroélectrique d (μm) basculée mesurée par soustraction directe $(P--+) - (P++)$ d'une part, $(P+-) - (P--)$ d'autre part. Cette valeur est à comparer à l'épaisseur totale de la cellule ($D = 2\mu\text{m}$).

Nous pouvons interpréter les résultats de la figure 4.21 de la façon suivante :

- Pour une température inférieure à 114°C (approximativement), soit T_{C-10} , l'ancrage obtenu après impulsion sur chacune des surfaces est antiferroélectrique, quelle que soit la polarité de l'impulsion appliquée. Les états initiaux avant application de la rampe sont donc identiques, $\Delta P_1 = \Delta P_2 = 0$. A partir de 114°C environ, nous observons une augmentation de ΔP_1 et ΔP_2 , assimilable à une augmentation de l'épaisseur ferroélectrique twistée jusque $0,2\mu\text{m}$ pour 118°C (T_{C-6}), soit $1/10$ de l'épaisseur totale de la cellule. Les états initiaux après impulsion dépendent donc de la polarité de l'impulsion de départ. S'ensuit une chute de ΔP_1 et ΔP_2 correspondant à la transition ferroélectrique-antiferroélectrique. A partir de cette température, les états obtenus après impulsion ne dépendent plus de la polarité de l'impulsion appliquée. Chacune des surfaces retombe alors dans l'état ferroélectrique homogène.

La *figure 4.22* établit le lien entre les résultats de courant de dépolariation (*figure 4.21*) et les constantes d'ancrages g_2 (constante ferroélectrique) et g_3 (constante antiferroélectrique) conformément au modèle développé dans le **chapitre 2**.

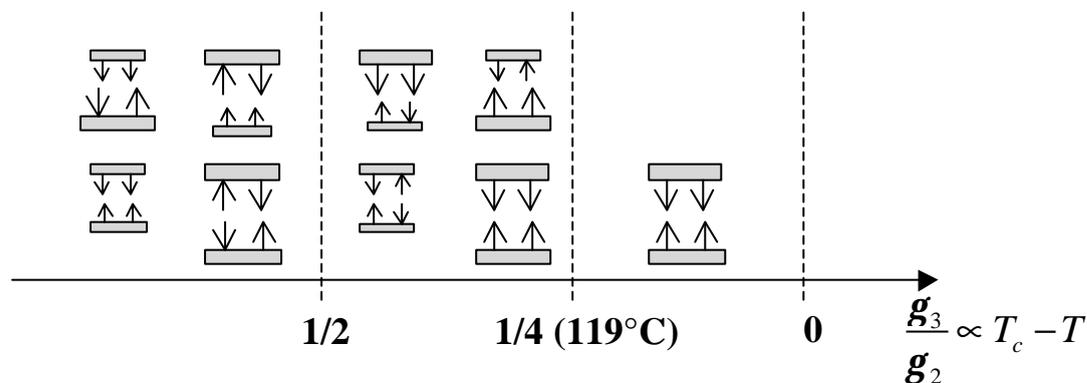


Figure 4.22 : Etats d'ancrages autorisés en fonction du rapport des constantes d'ancrage ferroélectriques et antiferroélectriques $\frac{g_3}{g_2}$ et de la température. T_c représente la température de transition ferroélectrique-antiferroélectrique.

Lorsque $\frac{g_3}{g_2} = 0$ (phase ferroélectrique), les seuls ancrages autorisés sont ferroélectriques. L'application d'une impulsion n'entraîne alors aucun changement d'ancrage. Pour $\frac{1}{4} > \frac{g_3}{g_2} > 0$, la cellule se trouve dans la phase antiferroélectrique avec ancrage ferroélectrique pour seul état accessible. Les surfaces retombent naturellement dans l'ancrage ferroélectrique après application d'une impulsion ($T > 119^\circ\text{C}$, *figure 4.21*). Lorsque $\frac{g_3}{g_2} > \frac{1}{4}$ l'ancrage antiferroélectrique devient accessible. L'accès à l'état mixte est donc rendu possible par l'application d'une impulsion électrique dont la polarité déterminera le signe de l'état mixte final (voir **chapitre 2**).

- La variation de quantité de charge basculée s'observe exclusivement sur le premier pic de dépolariation (*figure 4.13*). Cette observation nous permet d'attribuer ce premier pic au basculement de la partie ferroélectrique de la cellule. Le deuxième pic correspond alors au basculement de la partie antiferroélectrique. Cette hypothèse est étayée par une deuxième observation : le premier pic de basculement n'existe pas dans la phase antiferroélectrique loin de la transition ferroélectrique-antiferroélectrique. Sa genèse est donc tout à fait compatible avec l'apparition d'une zone ferroélectrique.

Nous avons appliqué les quatre séquences précédentes en faisant varier dE/dt (phase C), pour trois températures : 117.5°C ($T_c - 6.5$ phase antiferroélectrique), 120°C

(T_C-4 phase ferroélectrique), 130°C (T_C+6 phase paraélectrique). Les variations dE/dt s'échelonnent de 0.1V/s à 200V/s (figure 4.23) :

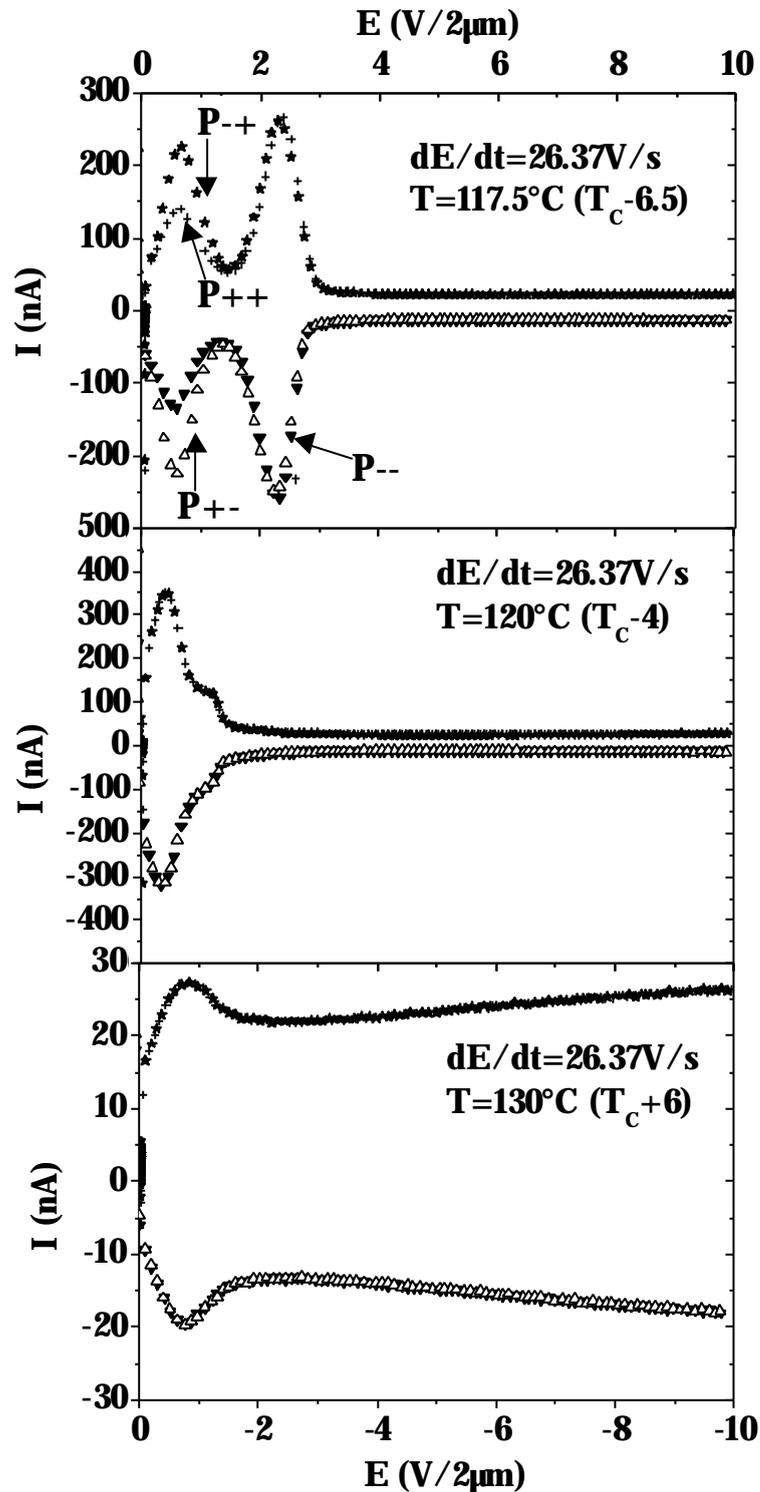


Figure 4.23 : Courant de basculement mesuré durant les séquences n°1 (P_{++}), n°2 (P_{-+}), n°3 (P_{+-}), n°4 (P_{--}) pour des températures de 130°C (T_C+6 phase paraélectrique), 120°C (T_C-4 phase ferroélectrique), et 117.5°C ($T_C-6.5$ phase antiferroélectrique). La variation de tension appliquée en fonction du temps durant la phase C est de 26.37V/s .

Les valeurs de $\Delta P_1 = (P_{-+}) - P_{(++)}$ et $\Delta P_2 = (P_{+-}) - (P_{--})$ mesurées en fonction de la fréquence pour $T=117.5^\circ\text{C}$ par la méthode de soustraction directe décrite précédemment se situent autour de $10\text{nC}/\text{cm}^2$, avec une incertitude inférieure au nanocoulomb par cm^2 . Ces valeurs de ΔP_1 et ΔP_2 correspondent à une épaisseur d de la partie ferroélectrique de l'ordre de $0.15\mu\text{m}$, soit approximativement 7.5% de l'épaisseur totale D de la cellule. ΔP_1 et ΔP_2 ne dépendent pas de dE/dt . Les épaisseurs de zones ferroélectriques (d) et antiferroélectriques ($D-d$ voir *figure 4.18*) calculées sont donc indépendantes de la fréquence de mesure du champ électrique dE/dt appliqué durant la phase C. Cela conforte la pertinence de cette méthode de mesure.

Les mesures effectuées à 120°C (phase ferroélectrique) et 130°C (phase paraélectrique) en fonction de la rampe dE/dt du champ électrique E appliqué montrent que les états initiaux (précédents la phase C) obtenus 40 secondes après impulsion ne dépendent pas de la polarité de l'impulsion. Ces derniers résultats confortent à nouveau le modèle de l'état « mixed » développé dans le **chapitre 2**, qui interdit l'existence d'ancrages antiferroélectriques dans la phase ferroélectrique ($g_3 = 0$). Nous rappelons que ce modèle est basé sur l'analyse de l'énergie d'ancrage du cristal liquide aux surfaces de verre.

La polarisation basculée intégrée sur le premier pic de basculement (proche de $E = 0V$) est inférieure à la polarisation intégrée sur le second pic de basculement dans la phase antiferroélectrique ($T=116.5^\circ\text{C}$, $T_C-6.5$). Cette inégalité s'inverse dans la phase ferroélectrique ($T=120^\circ\text{C}$, T_C-4). Un rapprochement vers la phase paraélectrique (vers les hautes températures) entraîne la disparition du deuxième pic. Il est maintenant naturel d'associer le premier pic de courant au déplacement de la partie ferroélectrique twistée. La deuxième contribution est quant à elle associée à la partie antiferroélectrique.

Plaçons-nous arbitrairement dans l'un des deux états mixtes. La partie supérieure est ferroélectrique twistée, la partie inférieure antiferroélectrique. Nous appliquons une rampe E polarisée de la partie ferroélectrique vers la partie antiferroélectrique. Ce champ appliqué entraîne :

- Déplacement de la paroi ferro-antiferro vers la partie antiferro correspondant à une augmentation du volume ferroélectrique. Ce déplacement induit le premier pic de courant
- Retournement de la surface antiferroélectrique induisant le second pic de courant.

4.5 Etude de la contribution I_C : détermination de la capacité C en fonction du champ E

La capacité C de la cellule est directement liée à la structure du cristal liquide. Consécutivement, la structure du cristal liquide dépend du champ électrique appliqué. Celle-ci change continûment durant l'application de la rampe de tension E (phase C). Il est naturel de se poser la question suivante : la capacité de la cellule mesurée sous un champ continu $E = kV$ est-elle équivalente à la capacité réelle mesurée pour $E = kV$ durant l'application d'une rampe de tension E ? Il n'est pas évident que la capacité C « instantanée » de la cellule sous champ variable soit équivalente à la capacité mesurée

sous champ constant. En effet, une telle mesure ne tient pas compte de l'évolution dynamique de la structure.

La méthode utilisée dans cette section se propose de déterminer la capacité C de la cellule mesurée dans les conditions de l'expérience.

4.5.1 Résultats et discussion

Le principe de cette mesure est illustré par la *figure 4.24* : la capacité est mesurée dynamiquement dans les conditions de l'expérience.

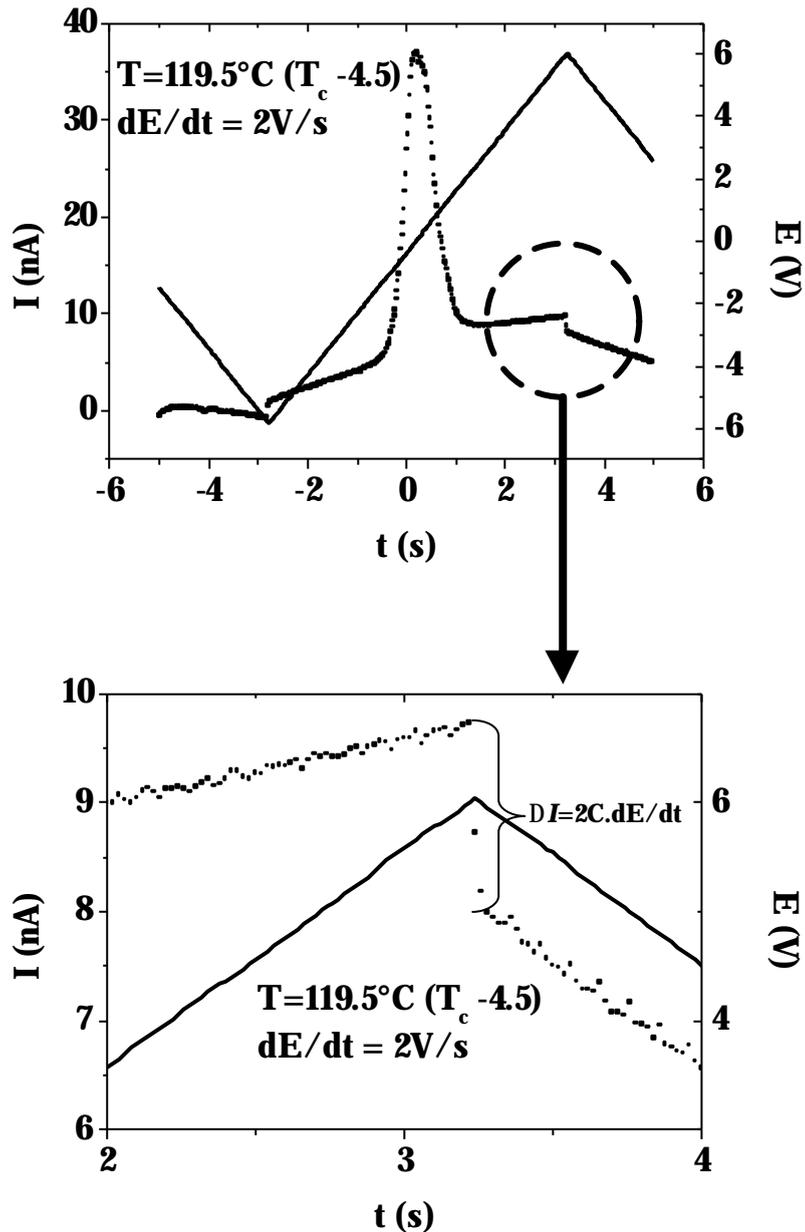


Figure 4.24 : Détermination de la capacité C de la cellule en fonction du champ électrique durant l'application d'une rampe de tension.

Une tension triangulaire d'amplitude variable est appliquée sur la cellule. Lors du changement de signe de dE/dt , c'est-à-dire lors du passage par l'extremum de tension, le courant mesuré présente un saut ΔI proportionnel à la capacité de la cellule (relation 4.10 et 4.2).

$$\Delta I = 2C \frac{dE}{dt} \quad (4.10)$$

La quantité dE/dt est maintenue constante pour chaque mesure. La fréquence est donc ajustée en conséquence (figure 4.25)

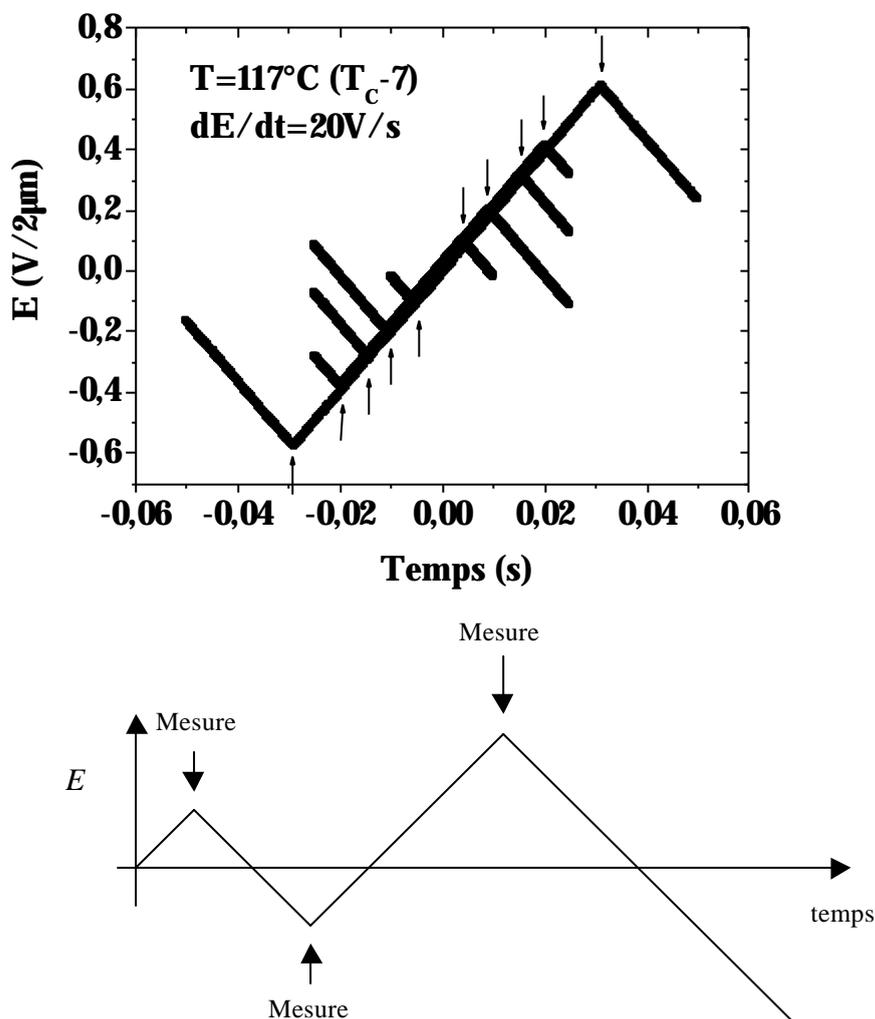


Figure 4.25 : Tension triangulaire d'amplitude variable appliquée sur la cellule. La rampe de tension dE/dt est maintenue constante par ajustement de la fréquence. Le saut de courant ΔI est mesuré à chaque changement de pente (flèches).

Les mesures ont été effectuées pour trois températures, avec trois valeurs de dE/dt pour chaque température :

- $T=117^{\circ}\text{C}$ (T_C-7), phase antiferroélectrique, $dE/dt=2$ -20 -200V/s
- $T=119.5^{\circ}\text{C}$ ($T_C-4.5$), phase ferroélectrique, $dE/dt=2$ -20 -200V/s
- $T=130^{\circ}\text{C}$ (T_C+6), phase paraélectrique, $dE/dt=2$ -20 -200V/s

Les résultats de la mesure effectuée dans la phase antiferroélectrique sont consignés dans la *figure 4.26* :

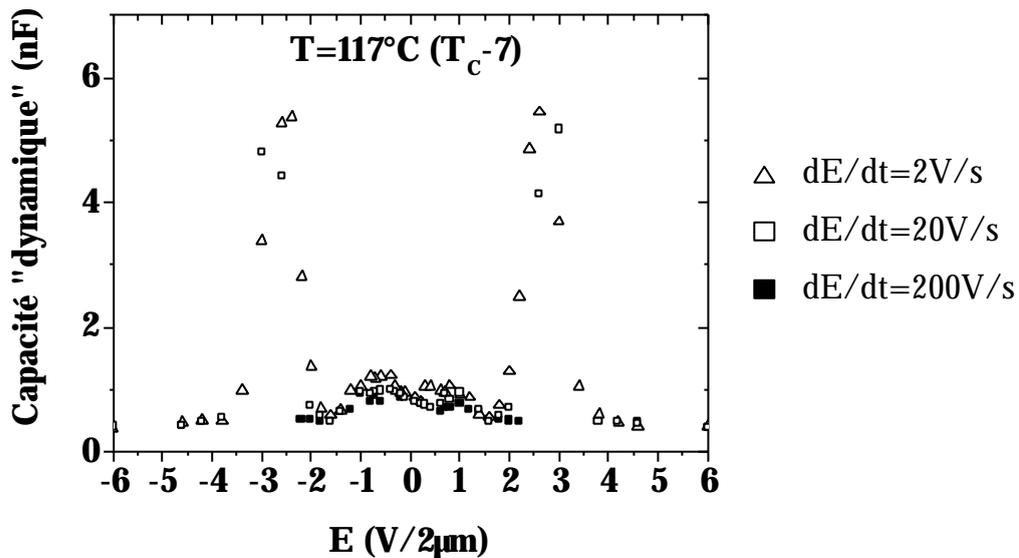


Figure 4.26 : Mesure de capacité C en fonction du champ E appliqué, pour $dE/dt=2$, 20 , 200V/s . $T=117^{\circ}\text{C}$ (T_C-7), phase antiferroélectrique.

La capacité C , proche de 500pF jusque $E=\pm 2\text{V}$ présente un pic entre $\pm 2\text{V}$ et $\pm 3\text{V}$. Elle retombe ensuite à 500pF . Cette valeur moyenne correspond typiquement à la valeur mesurée dans la phase antiferroélectrique sous champ constant (à l'aide d'un impédancemètre ou d'un capacimètre). Le pic observé entre $\pm 2\text{V}$ et $\pm 3\text{V}$ provient d'une des limitations de cette méthode de mesure de capacité. L'explication en est la suivante : lorsque le courant mesuré présente un pic trop étroit, le saut brutal de courant au passage par l'extremum de tension peut se coupler au saut du pic de polarisation. Nous pouvons donc raisonnablement considérer dans notre cas que la valeur moyenne C de capacité se situe autour de 500pF quelle que soit l'amplitude du champ E et quelle que soit la variation du champ en fonction du temps. Ce résultat est en bon accord celui attendu en phase antiferroélectrique. En effet, la déformation de l'hélice antiferroélectrique ne donne aucune contribution dans la capacité de la cellule (contribution diélectrique en première harmonique).

La *figure 4.27* donne les résultats de cette mesure effectuée dans la phase ferroélectrique pour $T=119.5^{\circ}\text{C}$ ($T_C-4.5$) :

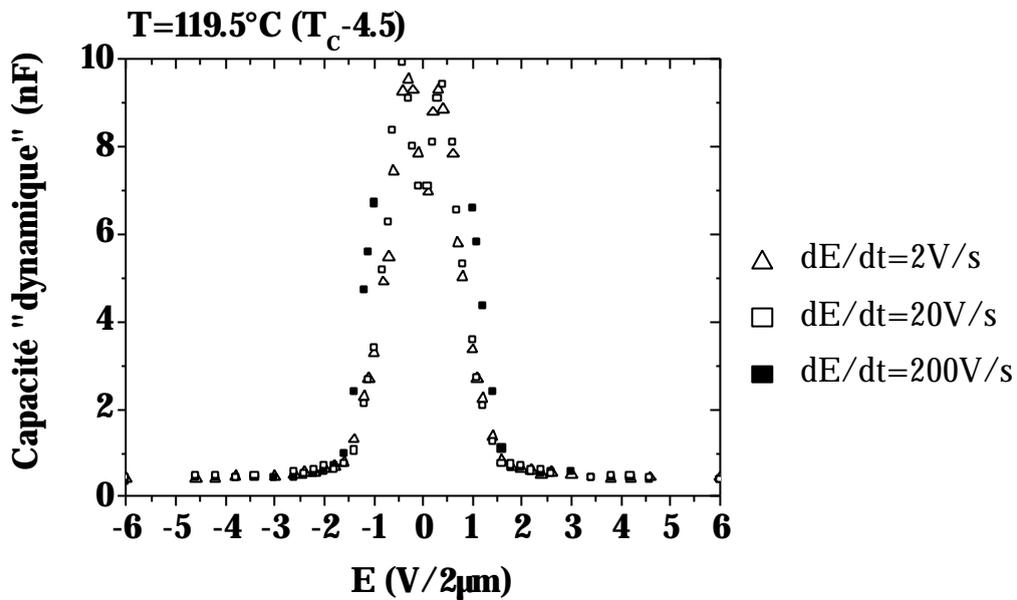


Figure 4.27 : Mesure de capacité C en fonction du champ E appliqué, pour $dE/dt=2$, 20 , $200V/s$. $T=119.5^\circ C$ ($T_C-4.5$), phase ferroélectrique.

La capacité, proche de 7nF pour $E=0V$, croît jusque 10nF pour $E=1V$, puis décroît progressivement jusque $E=2V$, pour atteindre une valeur proche de celle obtenue dans la phase antiferroélectrique (500pF). Cette décroissance correspond à la disparition du mode de phase, c'est à dire au processus de déroulement de l'hélice ferroélectrique, responsable de la réponse diélectrique (mode de Goldstone). A partir de $E=2V$, la structure est déroulée et ne contribue plus à la capacité C . Au vu des résultats, les capacités mesurées ne dépendent pas de la variation dE/dt .

Cette mesure de capacité a été également effectuée pour $T=130^\circ C$ (T_C+6), dans la phase paraélectrique (figure 4.28) :

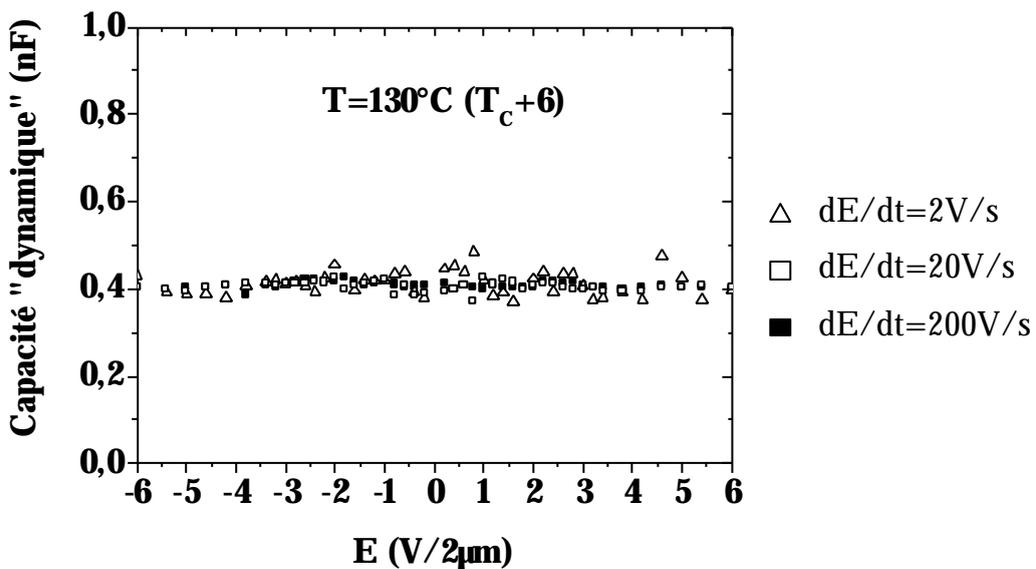


Figure 4.28 : Mesure de capacité C en fonction du champ E appliqué, pour $dE/dt=2$, 20 , $200V/s$. $T=130^\circ C$ (T_C+6), phase paraélectrique.

Nous obtenons dans la phase paraélectrique des valeurs de capacité C similaires à celles mesurées dans la phase antiferroélectrique et ferroélectrique déroulée (environ 500pF). A cette température, loin de la transition paraélectrique-ferroélectrique, la symétrie du système interdit l'existence d'une polarisation spontanée. Ici encore, similairement aux deux précédentes mesures (figure 4.26, 4.27), les capacités mesurées ne semblent pas dépendre de la variation dE/dt .

4.6 Etude de la contribution I_p dans le courant total

Cette partie concerne l'étude de la contribution I_p dans le courant total I (équation 4.1). Nous avons pour ceci appliqué un signal triangulaire sur l'échantillon (figure 4.3), et mesuré la polarisation totale par intégration du courant sur une demi période entre $-E$ et $+E$ (équation 4.4). Ces mesures ont été effectuées :

- En fonction de la température pour une fréquence.
- En fonction de la fréquence pour trois températures.

4.6.1 Résultats et discussion

Les figures 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 représentent le courant total I mesuré en fonction du champ E appliqué pour $dE/dt=2V/s$, respectivement pour $T=115.2^\circ C$ ($T_C-8.8$), $T=117.9^\circ C$ ($T_C-6.1$), $T=120.2^\circ C$ ($T_C-3.8$), et enfin $T=130^\circ C$ (T_C+6). Le courant I_p représente la contribution en polarisation (voir relation 4.1). Elle s'obtient par soustraction de la ligne de base linéaire du courant total I (figure 4.29).

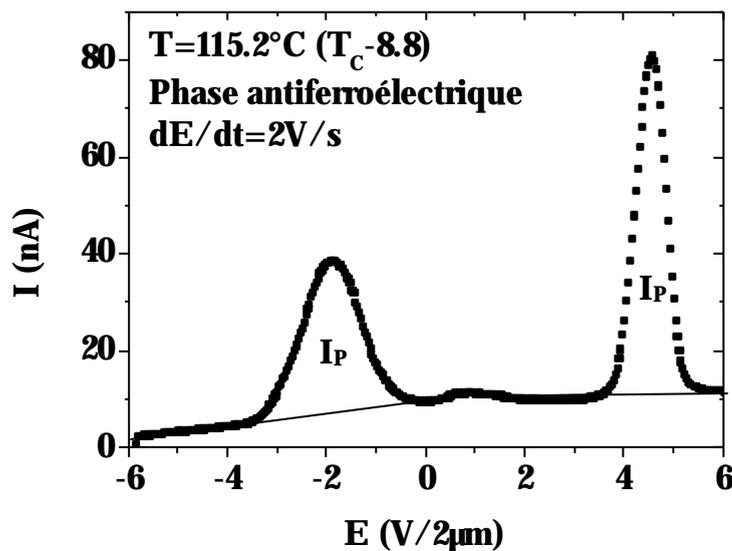


Figure 4.29 : Courant total I induit par application d'une tension triangulaire. $T=115.2^\circ C$ ($T_C-8.8$), $dE/dT=2V/s$

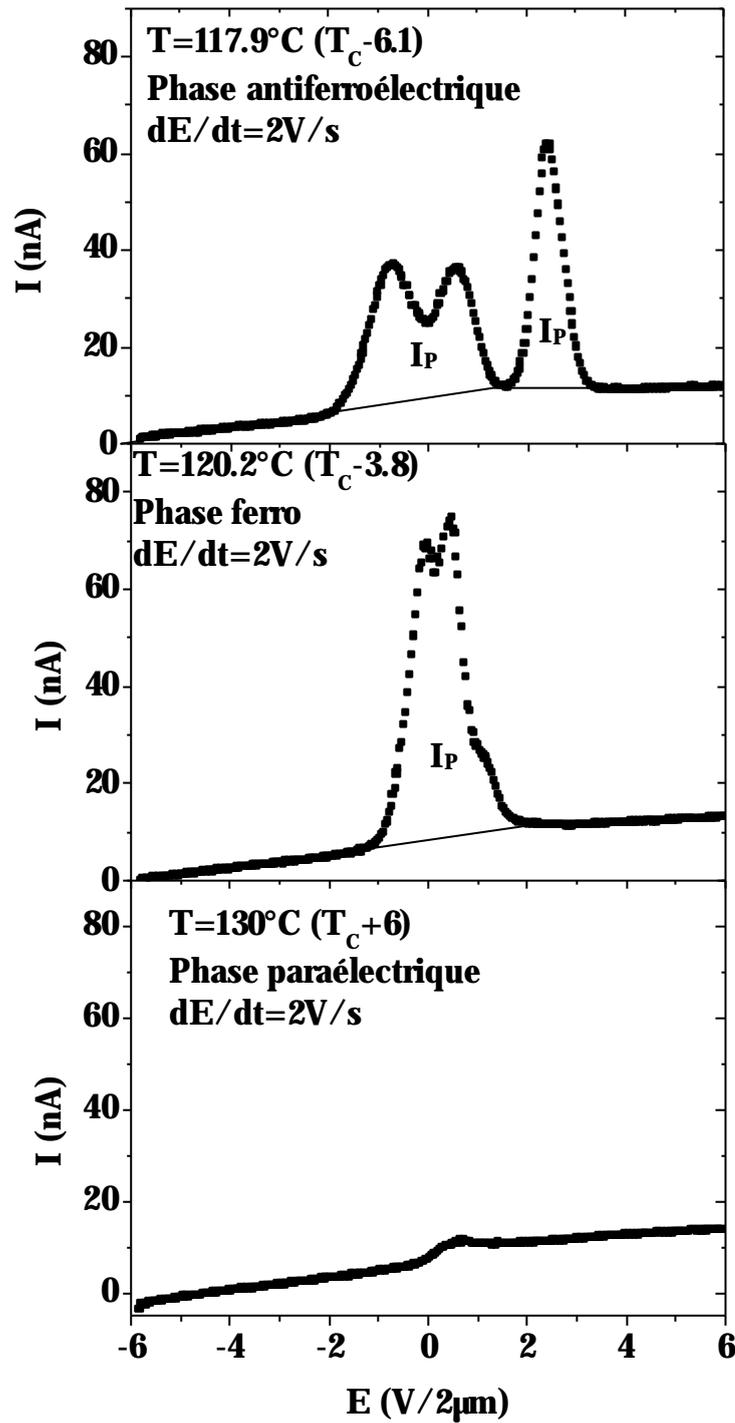


Figure 4.30: Courant total I induit par application d'une tension triangulaire pour $T=117.9^\circ C$ ($T_C - 6.1$ phase antiferroélectrique), $T=120.2^\circ C$ ($T_C - 3.8$ phase ferroélectrique), et $T=130^\circ C$ ($T_C + 6$ phase paraélectrique). $dE/dt=2V/s$.

Deux pics de polarisations ressortent nettement dans la phase antiferroélectrique, loin de la transition ferroélectrique-antiferroélectrique (figure 4.29). Le premier basculement a lieu pour un champ E négatif, le deuxième pour un champ positif. Ce

résultat, conforme à celui attendu dans la phase antiferroélectrique, est corrélé par la double hystérésis de courant, caractéristique de la phase antiferroélectrique (figure 4.31) [7].

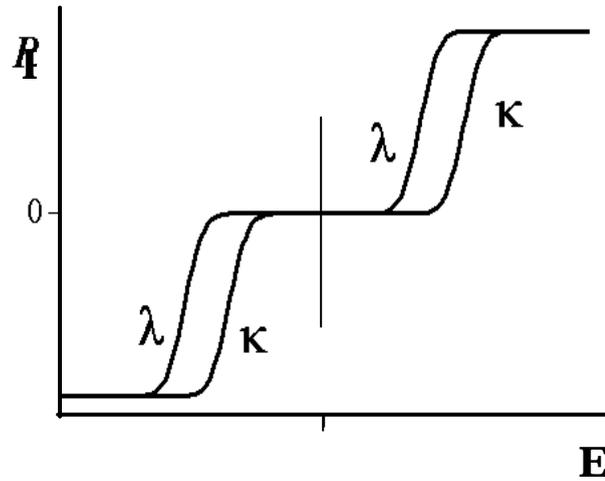


Figure 4.31 : Courbe d'hystérésis caractéristique d'un comportement antiferroélectrique.

Le passage par la température à laquelle l'état mixte est accessible s'accompagne de la genèse d'une nouvelle contribution (figure 4.30 phase antiferroélectrique), c'est-à-dire d'un nouveau basculement moléculaire. Celui-ci se produit immédiatement au passage par $E = 0V$. Cette contribution reste présente dans la phase ferroélectrique (figure 4.30 phase ferroélectrique), pour ensuite disparaître à l'approche de la phase paraélectrique.

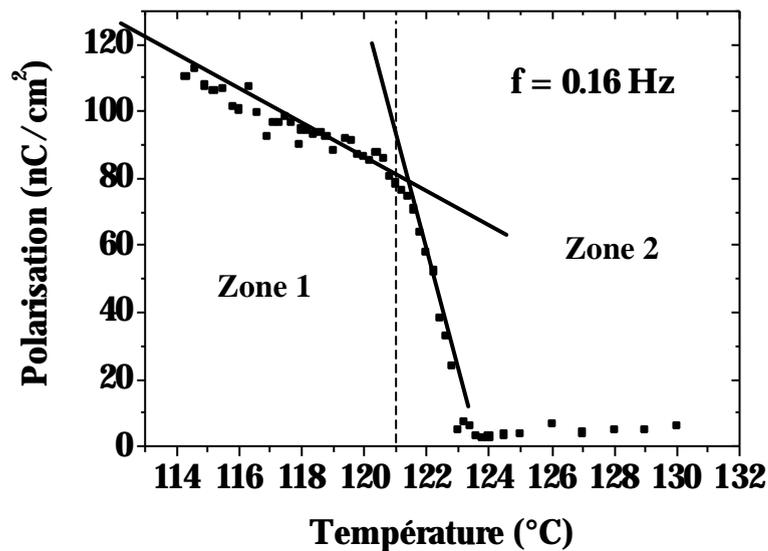


Figure 4.32 : Polarisation spontanée reportée en fonction de la température. La fréquence du champ appliqué est de 0.16Hz, l'amplitude totale de $\pm 10V$.

La polarisation spontanée du MHPOBC (*figure 4.32*) décroît progressivement de 114°C jusque 121°C environ (zone 1). S'ensuit ensuite une décroissance brutale jusque 124°C (zone 2). La décroissance dans la zone 1 correspond à la décroissance de l'angle de tilt θ couramment observée dans la phase ferroélectrique. ($q \propto P$). La décroissance dans la zone 2 marque la transition du second ordre ferroélectrique-paraélectrique, phase dans laquelle la symétrie ne permet pas l'existence d'une polarisation ($P_s = 0$), voir **chapitre 1**.

L'examen de la *figure 4.31* met en évidence une inflexion autour de 116°C. A cette température d'inflexion correspond la genèse de la nouvelle contribution mentionnée plus haut (*figure 4.30*).

Nous allons maintenant tenter de séparer plus finement chaque contribution en faisant varier la fréquence du champ électrique E excitateur.

La *figure 4.33* représente le courant total I obtenu par application d'un signal triangulaire de 20mHz et 185Hz.

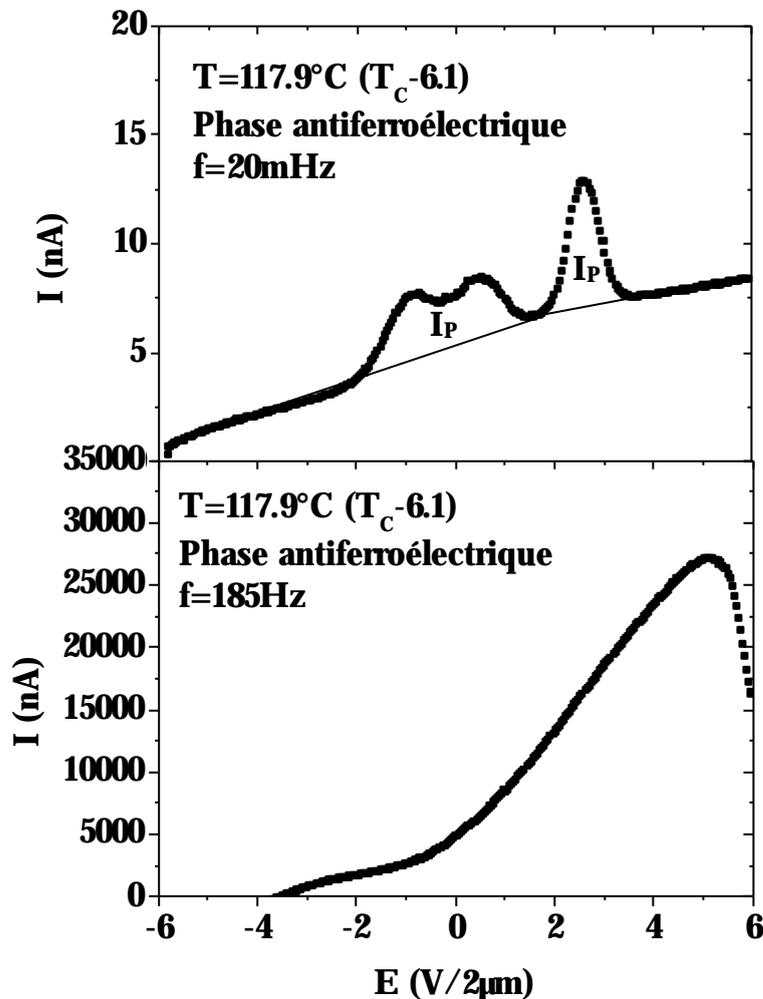


Figure 4.33 : Courant total I_C induit par application d'une tension triangulaire. $T=117.9^\circ\text{C}$ ($T_C-6.1$), $f=20\text{mHz}$ et 185Hz .

La mesure effectuée à basse fréquence confirme celle effectuée à plus haute fréquence (*figure 4.30*), en l'occurrence la mise en évidence de nouvelles contributions par séparation des contributions visibles à plus hautes fréquences. Nous retrouvons la troisième contribution caractéristique de la zone dans laquelle l'état mixte est accessible. Une mesure à très haute fréquence (185 Hz) ne permet plus la distinction entre les trois précédentes contributions. Celle-ci correspond alors à la courbe de charge et de décharge du condensateur équivalent de la cellule cristal liquide.

La *figure 4.34* représente les mêmes mesures effectuées dans la phase ferroélectrique :

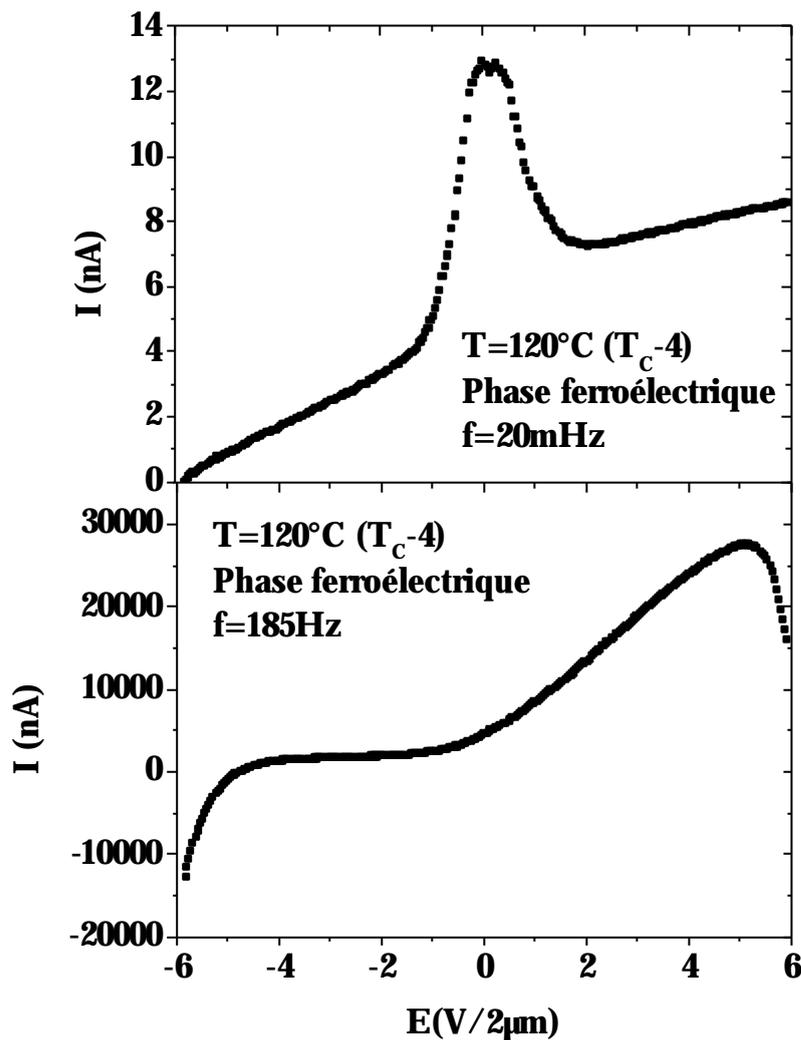


Figure 4.34 : Courant total I_c induit par application d'une tension triangulaire. $T=119^\circ\text{C}$ (T_c-5), $f=185\text{mHz}$.

Nous pouvons faire les mêmes remarques que dans le cas des mesures effectuées dans la phase antiferroélectrique (*figure 4.33*). La baisse de fréquence du signal triangulaire (20mHz) appliqué ne permet pas une meilleure séparation des contributions I_p .

Nous avons également mesuré la polarisation totale en fonction de la fréquence pour $T=117^\circ\text{C}$ (phase antiferroélectrique) et $T=120^\circ\text{C}$ (phase ferroélectrique) *figure 4.35*, par intégration du courant sur une demi période $\frac{T}{2}$ de $-E$ à $+E$.

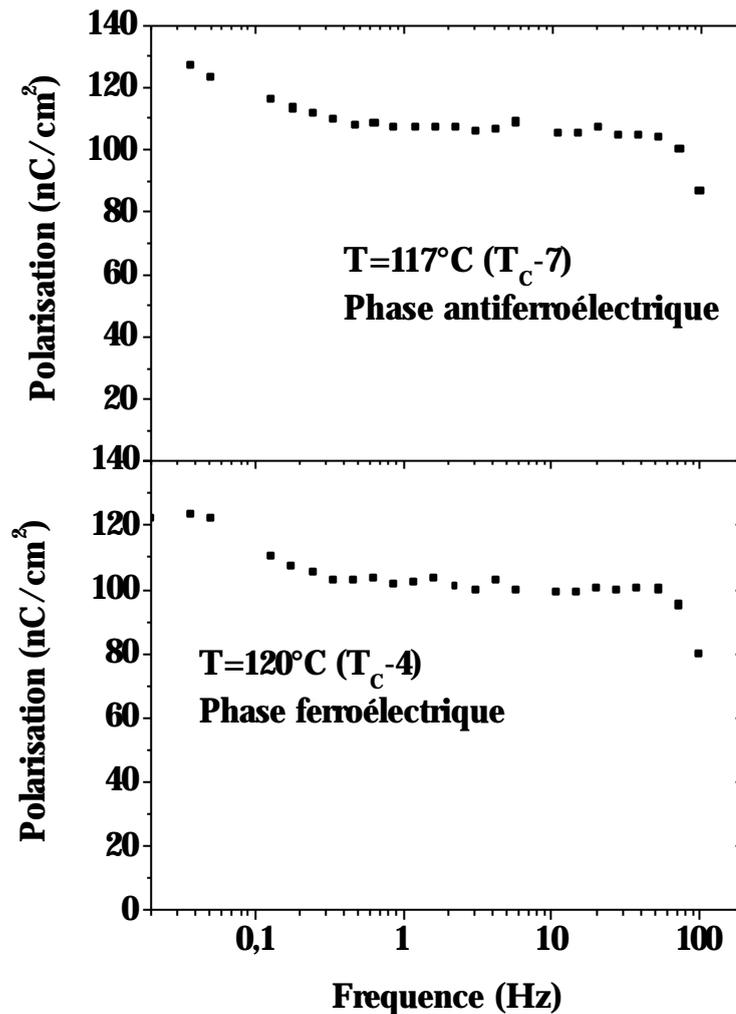


Figure 4.35 : Polarisation P_s en fonction de la fréquence pour $T=117^\circ\text{C}$ (T_c-7 phase antiferroélectrique), et $T=120^\circ\text{C}$ (T_c-4 phase ferroélectrique) . L'amplitude de mesure est de $\pm 9\text{V}$.

La polarisation totale varie peu en fonction de la fréquence. L'augmentation de polarisation à basse fréquence est typique de l'influence des ions. Nous pouvons donc considérer que toutes les molécules basculent pendant une demi période d'application du signal triangulaire, quelle que soit la fréquence du champ électrique E .

La fréquence, jusqu'à une certaine valeur, semble donc avoir peu d'influence sur :

- La séparation des contributions surfaciques et volumiques du cristal liquide.
- La valeur de polarisation totale calculée.

Un dernier aspect fondamental doit être exploré : la contribution I_i ohmique de la cellule. Dans notre gamme de fréquence (basse fréquence), cette contribution est due au mouvement des ions au sein du cristal liquide. Elle conditionne l'existence de la ligne de base linéaire attribuée à la conduction ohmique.

La section 4.7 se propose d'expliquer de façon plus précise l'ensemble des mécanismes responsables de la conduction ionique au sein de la cellule.

4.7 Etude de la contribution I_i dans le courant total

Nous avons jusqu'à maintenant toujours volontairement négligé la contribution ionique dans le courant de basculement. En particulier, l'ensemble des calculs de polarisation exposés précédemment a été fait après soustraction systématique d'une ligne de base, considérée grossièrement (et parfois à tort) comme linéaire. Cette ligne de base est directement induite par le mouvement des ions au sein du cristal liquide. Une étude complète du courant de dépolarisation, incluant la contribution ohmique I_i dans le courant total I , ne peut donc être dissociée d'une étude de conduction ionique [8] [9] [10].

Nous allons maintenant tenter, à l'aide de mesures effectuées majoritairement dans la phase paraélectrique, de comprendre plus avant le mécanisme de migration des ions à travers la cellule.

4.7.1 Résultats et discussion

La *figure 4.36* représente le courant total $I(t)$ mesuré dans la phase paraélectrique sur une demi période de tension triangulaire E appliquée, pour des fréquences f de 0.02Hz, 0.87Hz, et 72Hz. Les lignes droites représentent les meilleurs ajustements obtenus à l'aide de fits linéaires. Ces ajustements ont été effectués séparément pour $E < 0$ et $E > 0$.

$T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_c+6)
Phase paraélectrique

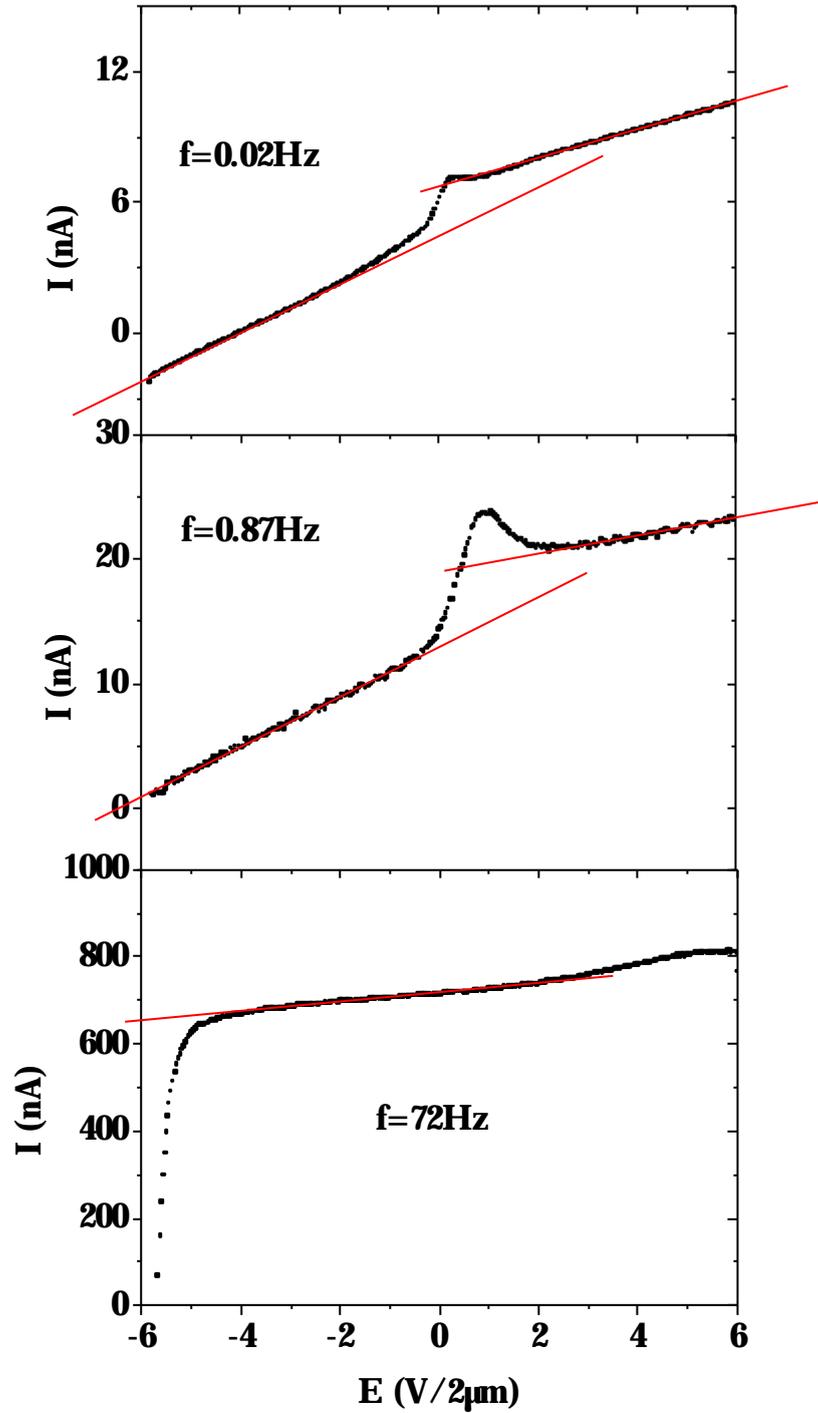


Figure 4.36 : Courant total I_C induit par application d'une tension triangulaire dans la phase paraélectrique loin de la transition ferro-para ($T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_c+6) pour $f=0.02$, 0.87 , et 72Hz .

Nous notons la présence d'un pic de courant lors du changement de signe du champ électrique E appliqué. Les mesures de courant de dépolarisation effectuées dans les phases ferroélectrique et antiferroélectrique permettaient de déterminer la polarisation macroscopique du cristal par intégration de chacun des pics de basculement mis en jeu lors du processus de retournement moléculaire. La température de l'échantillon, loin de la transition para-ferro dans la phase paraélectrique (130°C , T_c+6), permet d'écarter l'hypothèse d'une variation de polarisation macroscopique engendrée par un basculement moléculaire (la polarisation est nulle dans la phase paraélectrique loin de la transition para-ferro).

Ce pic doit donc être associé à un mécanisme de migration des ions au sein de l'échantillon. Est également présente une très faible contribution pour $E > 0$ caractérisée par un pic large, très étalé.

Nous observons également une différence de pente entre la première ($E < 0$) et la seconde ($E > 0$) ligne de base. Ce phénomène est parfaitement reproductible.

Nous avons déterminé la charge totale déplacée dans chacun des pics de courant pour $T=130^{\circ}\text{C}$ (phase paraélectrique) selon la méthode décrite par la *figure 4.37*:

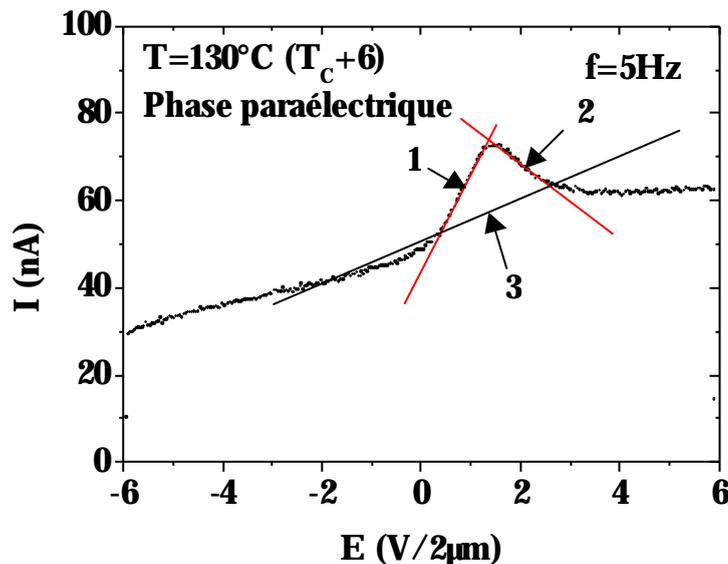


Figure 4.37 : Calcul de la quantité de charge ionique contenue dans le pic de courant. L'aire concernée est délimitée par le triangle constitué des lignes 1, 2, et 3.

Les résultats de cette mesure en fonction de la fréquence sont consignés dans la *figure 4.38*:

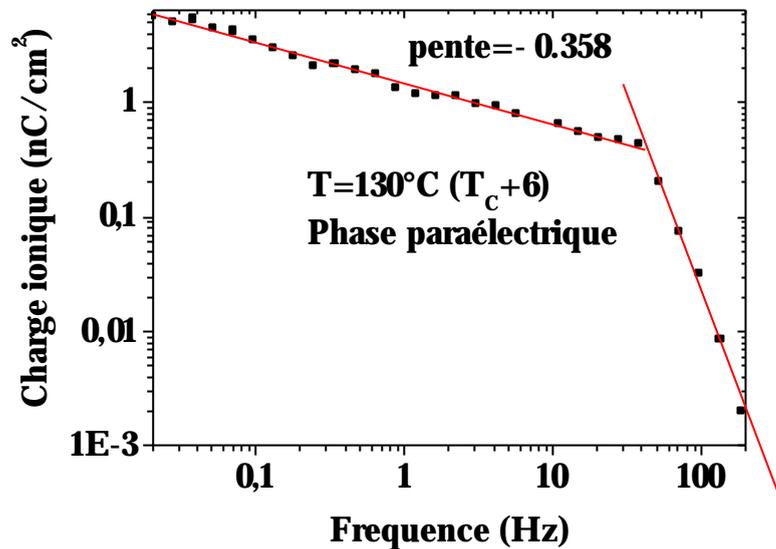


Figure 4.38 : Détermination de la quantité de charge ionique contenue dans le pic de courant en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. Les mesures sont effectuées dans la phase paraélectrique.

Nous pouvons formuler deux observations à partir de la *figure 4.38* :

- La quantité de charge Q contenue dans le pic de courant décroît linéairement en fonction de la fréquence (en échelle log/log).
- $\text{Log}(Q)$ est proportionnel à $\text{Log}(f)$.

Ces deux observations sont fondamentales. Nous voyons que le pic de courant présent dans la phase paraélectrique n'est représentatif que d'une partie des ions contenus dans la cellule. Il serait en effet impropre de penser que la quantité d'ions présents au sein du cristal liquide dépend de la fréquence de mesure, c'est-à-dire de la fréquence du champ électrique externe E appliqué. La dépendance linéaire en représentation log/log est remarquable. Elle est représentative d'un phénomène physique de transport ionique dont nous allons donner une interprétation.

La deuxième partie de la courbe correspondant à $f > 50\text{Hz}$ n'est pas directement analysable, dans la mesure où le pic de courant est trop étalé pour permettre une détermination fiable de la quantité de charge mise en jeu par la méthode précédemment décrite. Il convient donc d'être très prudent sur l'interprétation des résultats lorsque $f > 50\text{Hz}$.

La *figure 4.39* représente la position du maximum du pic de courant en fonction de la fréquence f du champ électrique externe E appliqué :

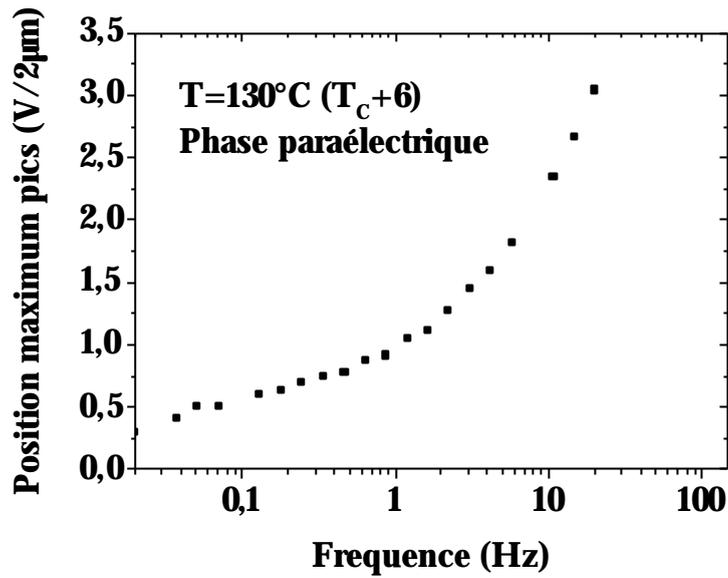


Figure 4.39 : Position du maximum du pic de courant (en $V/2\mu m$) en fonction de la fréquence du champ électrique externe E appliqué pour $T=130^{\circ}C$

Le maximum du pic principal, centré autour de $0.25V/2\mu m$ pour une fréquence de l'ordre du centième de Hertz, se déplace vers les valeurs de E positif en fonction de la fréquence. Ce phénomène est compatible avec un retard du déplacement ionique par rapport au champ électrique appliqué. Les ions, caractérisés par une vitesse constante, auront de plus en plus de difficultés à suivre le champ électrique à fréquence croissante. Ce phénomène entraîne donc naturellement un shift du maximum du pic de courant présent dans la phase paraélectrique en fonction de la fréquence du champ électrique externe appliqué. Il faut cependant tenir compte de la présence de plusieurs types d'ions [11] [12] au sein du cristal liquide que nous réduirons à deux familles : les ions positifs et les ions négatifs (figure 4.40).

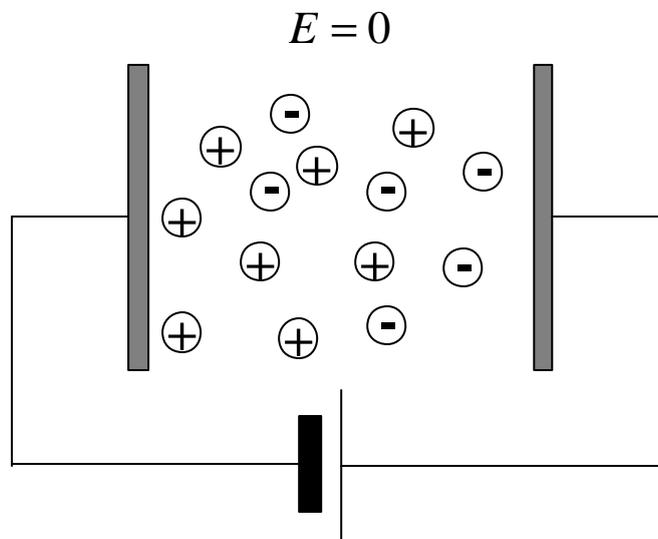


Figure 4.40 : Représentation des ions au sein de la cellule cristal liquide. Les cercles représentent les ions positifs et négatifs.

La figure 4.41 donne un exemple de la relation existant entre la migration des ions et le courant électrique mesuré aux bornes de la cellule :

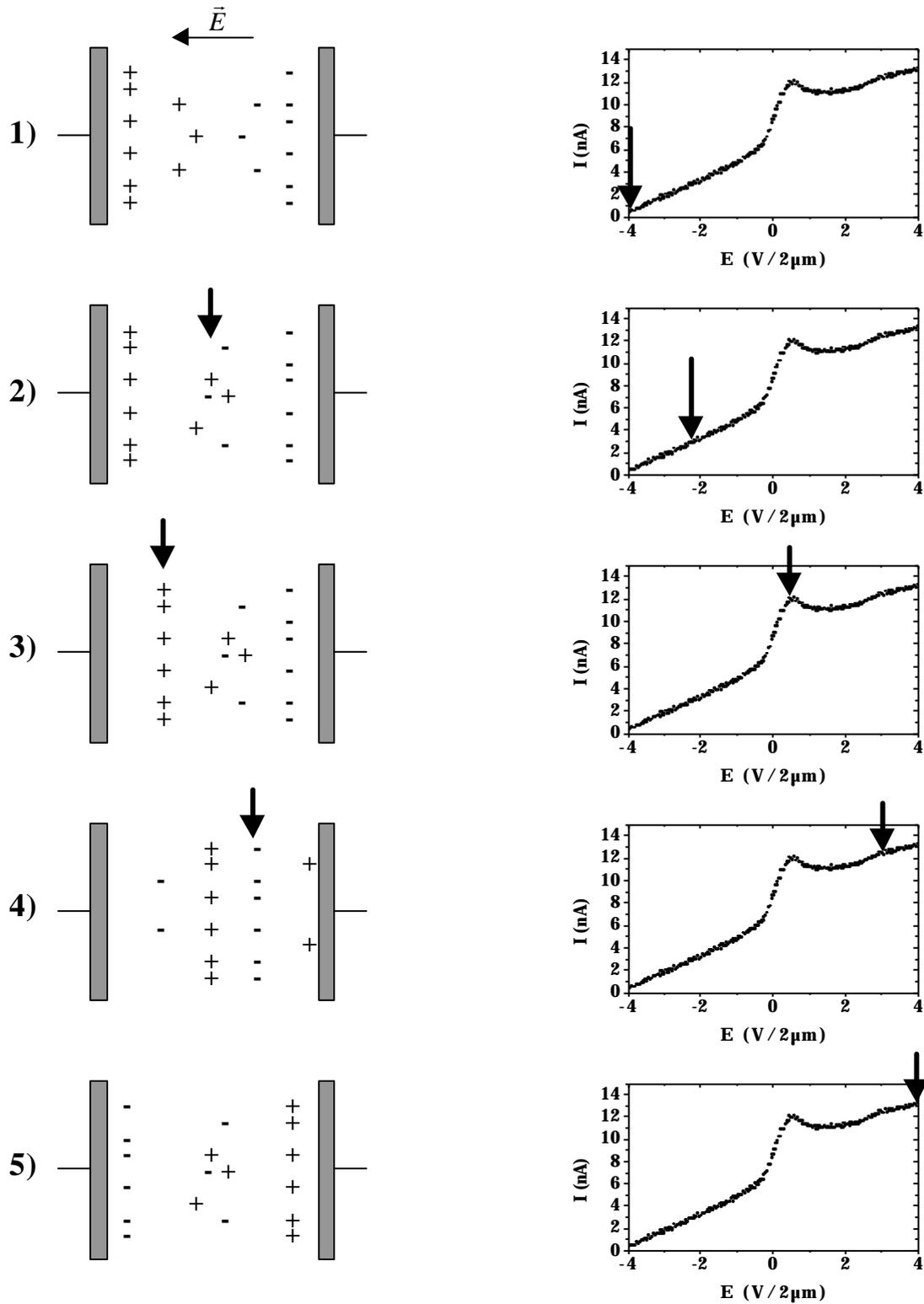


Figure 4.41 : Courant électrique mesuré comparé à la migration des ions au sein de la cellule (voir explications ci-après).

1) Prenons les conditions initiales suivantes : $E = -4V/2\mu m$. Ce champ électrique externe appliqué entraîne une séparation partielle des ions positifs et négatifs. Cette séparation induit la création d'un champ électrique interne d'écrantage, de même direction et de sens opposé au champ électrique externe E appliqué. Dans cette configuration, une grande partie des ions positifs et négatifs sont repartis en surface, en regard les uns des autres, tandis qu'une autre partie est répartie en volume (*figure 4.41, 1*).

2) Le champ électrique externe E augmente progressivement et induit un courant linéaire correspondant au terme $I_i(t)$ de l'équation 4.1. Cette contribution linéaire est induite par le mouvement des ions positifs et négatifs présents dans le volume de la cellule (*figure 4.41, 2*). Nous considérons à ce stade que les ions initialement localisés en surface ne contribuent pas au courant électrique mesuré.

3) Le passage par $E=0$ s'accompagne d'un pic de courant correspondant à la première contribution ionique. Nous attribuons ce pic au décollement des ions positifs de la surface des électrodes. Nous rappelons que cette hypothèse s'appuie sur le fait que la mobilité des ions positifs (μ_+) est très supérieure à la mobilité des ions négatifs (μ_-), soit donc $\mu_+ \gg \mu_-$. Le maximum de la contribution peut être attribué à un mouvement d'ensemble des ions positifs initialement de surface et de volume. La décroissance qui s'ensuit correspond alors à l'arrivée des premiers ions positifs sur la surface opposée, c'est-à-dire sur la surface en regard de celle occupée par les ions positifs pour $E = -4V/2\mu m$.

4) Nous observons une deuxième contribution, beaucoup plus étalée que la précédente, que nous attribuons à la migration des ions négatifs de surface à travers la cellule. La charge globale de cette contribution correspond à $Q_- = 0.2 \text{ nC/cm}^2$ pour une fréquence de l'ordre du dixième de Hertz. Cette mesure de charge se fait par simple soustraction d'une ligne de base linéaire.

5) Une grande proportion des ions positifs et négatifs a atteint les deux surfaces. La tension linéaire appliquée induit de nouveau un courant linéaire. Nous attribuons ce courant linéaire à une migration d'une partie des ions présent en volume vers les surfaces. Notons que la pente de la ligne de base observée pour $E < 0$ et différente de la pente observée pour $E > 0$. Nous reviendrons plus en détail sur cette observations un peu plus loin dans le chapitre.

En résumé, nous distinguons trois contributions distinctes :

- Une contribution linéaire, induite par la migration des ions présents initialement dans le volume du cristal liquide. Nous observons une différence de pente de cette contribution linéaire entre $E < 0$ et $E > 0$.
- Une contribution principale, correspondant au pic de courant principal observé. Cette contribution est attribuée au décollement des ions positifs de la surface de l'une des électrodes. La retombée de ce pic correspond à l'arrivée des premiers ions positifs sur la surface opposée.
- Une contribution secondaire, que nous attribuons au décollement d'une partie des ions négatifs de la surface. Nous rappelons que nous supposons la mobilité des ions négatifs très en deçà de la mobilité des ions positifs, soit $\mu_- \ll \mu_+$.

La quantité de charge mise en jeu dans les contributions principale et secondaire est à comparer avec la quantité totale d'ions présents dans le cristal liquide. Cette mesure peut se faire en appliquant une tension carrée aux bornes de l'échantillon. Le courant induit lors du saut de tension nous renseigne alors sur la quantité totale d'ions présents dans le composé.

La *figure 4.42* donne un exemple de cette mesure lors de l'application d'une tension continue [13] positive et négative dans la phase paraélectrique. Les traits pleins et traits pointillés représentent respectivement le champ électrique externe appliqué et le courant électrique externe induit.

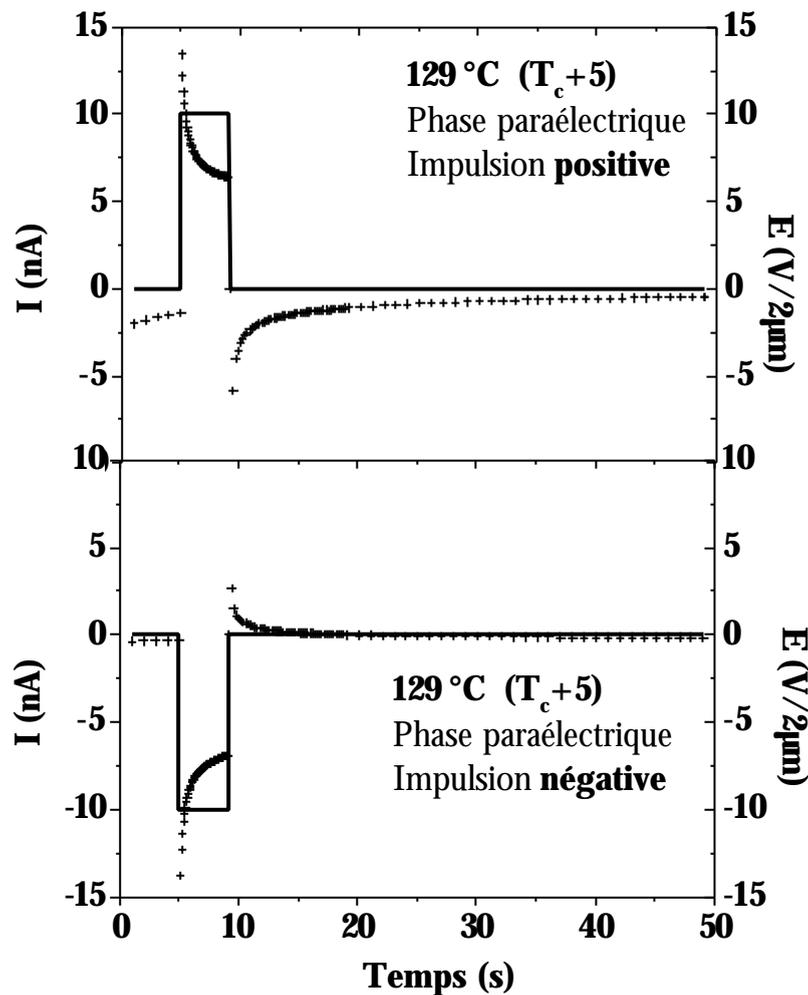


Figure 4.42 : Courant électrique induit par application d'une impulsion positive puis négative aux bornes de la cellule dans la phase paraélectrique pour $T=129^{\circ}\text{C}$ (T_c+6). Le trait plein représente la tension appliquée aux bornes de la cellule, le trait pointillé (croix) le courant électrique induit.

Cette mesure ionique se décompose en deux étapes successives :

1- La tension aux bornes de la cellule est ramenée à $E = 10V/2\mu m$ pendant cinq secondes. Cette action entraîne la migration des ions positifs et négatifs vers les électrodes (*figure 4.43a*), ainsi que la création réversible d'une quantité K de paires d'ions positifs-négatifs par dissociation d'une partie des molécules de cristal liquide.

2- La tension aux bornes de la cellule est maintenue à $E = 0V$ durant 40 secondes. La charge totale Q déplacée (*figure 4.43b*) est obtenue par intégration du courant i mesuré en fonction du temps (4.11). Elle correspond à la moitié de la charge ionique totale contenue dans le cristal liquide. Cette quantité de charge Q inclue le déplacement des ions ainsi que la recombinaison réversible de la quantité K créée durant l'application du champ électrique E .

$$Q = \int_{t=10s}^{t=40s} i \cdot dt \quad (4.11)$$

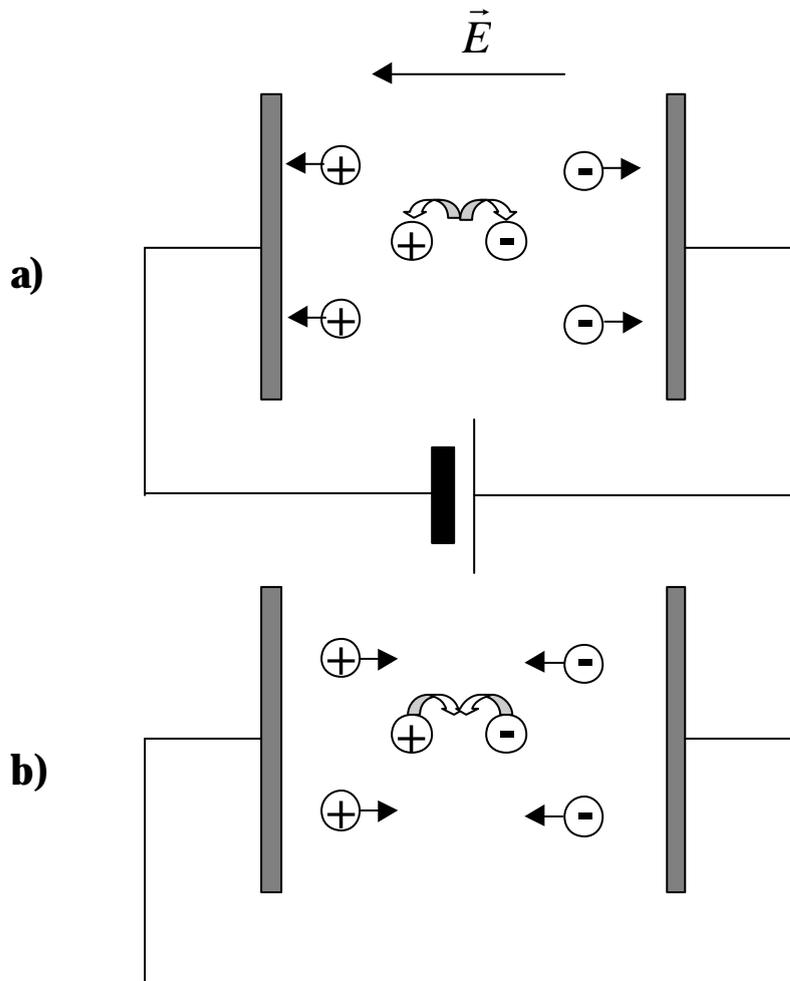


Figure 4.43 : Mécanisme de migration des ions sous champ électrique. $E = 10V / 2\mu m$ (a), puis $E = 0$ (b). Dans cette dernière configuration, la cellule est maintenue en court-circuit.

Les résultats de la mesure de densité ionique en fonction de la température sont illustrés par la *figure 4.44*, pour deux polarités du champ E appliqué :

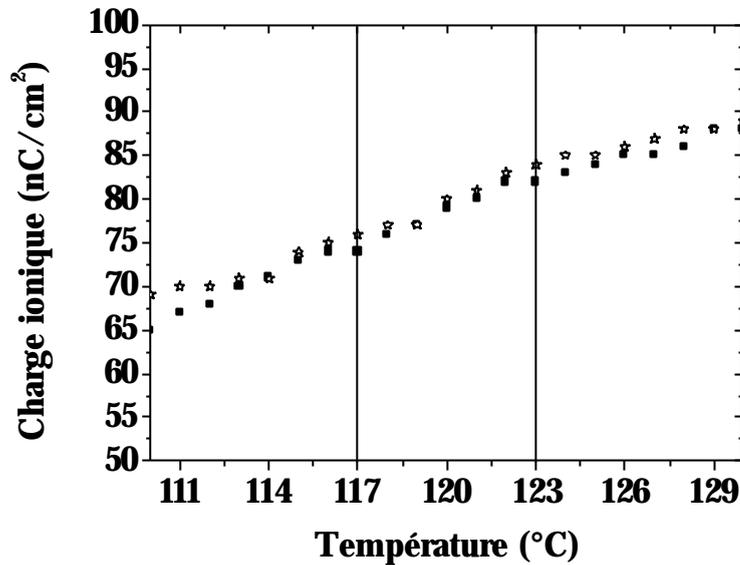


Figure 4.44 : Charge ionique totale obtenue par application d'une impulsion électrique positive ou négative.

Nous observons une augmentation régulière de la concentration ionique en fonction de la température, pour des valeurs allant de 67 à 88 nC/cm². Nous attribuons cette croissance régulière à l'effet de la température sur la création de porteurs chargés, combiné à l'augmentation de la viscosité du cristal liquide. Ces deux effets sont en outre réversibles.

L'inversion de polarité de l'impulsion électrique a peu d'effet sur la mesure de charge ionique. Ce résultat conforte la pertinence de cette méthode de caractérisation. Les valeurs mesurées (70-80 nC/cm²) sont comparables à la valeur de polarisation spontanée du MHPOBC (*figure 4.20*). Il apparaît donc nettement que les ions représentent une contribution électrique comparable à la contribution de polarisation moléculaire du cristal liquide.

Cette quantité ionique totale est maintenant à comparer avec la charge ionique mise en jeu dans les pics principal et secondaire visibles dans la phase paraélectrique (*figure 4.41*). Nous rappelons que nous attribuons le pic principal à la migration des ions de surface à forte mobilité (ions positifs). Le pic secondaire est attribué à la migration partielle des ions de faible mobilité (ions négatifs). Les ions présents en volume sont quant à eux associés à la contribution I_i représentant la ligne de base linéaire (équations 4.1 et 4.2). Le pourcentage des ions de surface représente approximativement entre 1% (haute fréquence de mesure) et 10% (basse fréquence de mesure) de la quantité totale d'ions présents dans le cristal liquide.

L'examen de la ligne de base linéaire met en évidence une rupture de pente (figure 4.36) au passage par $E = 0$. Les pentes ont été mesurées dans la phase paraélectrique en fonction de la fréquence du champ E . Le résultat est consigné dans la figure 4.45 :

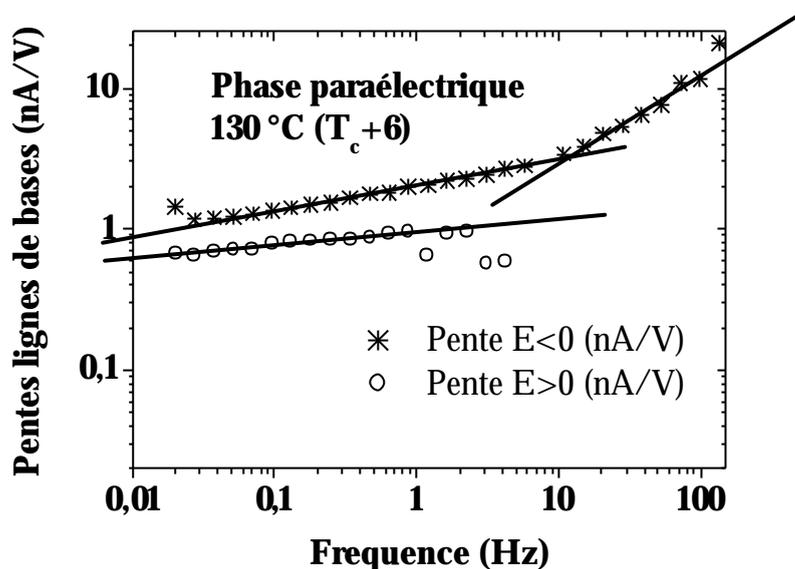


Figure 4.45 : Pentes de lignes de base déterminées dans la phase paraélectrique.

Nous pouvons distinguer deux zones caractéristiques dans lesquelles $\log(\text{pente})$ croît linéairement en fonction de $\log(f)$. La première se situe entre 0.02 et 10 Hz. La deuxième entre 10 et 100 Hz. Au delà de $f = 10 \text{ Hz}$ (environ), la pente (1) mesurée pour $E < 0$ est caractéristique d'un phénomène de charge du condensateur équivalent.

La troncature de la partie $E > 0$ observée pour une fréquence $f > 10 \text{ Hz}$ est due au déplacement du pic principal en fonction de la fréquence. En effet, l'augmentation de fréquence s'accompagnant d'un déplacement du pic principal vers les grandes valeurs de champ E (figure 4.39) rend impossible le fit linéaire de la partie $E > 0$.

Nous rappelons ici l'expression du courant total mesuré aux bornes de l'échantillon en fonction du temps dans la phase paraélectrique :

$$I(t) = I_i(t) + I_C(t) \text{ avec } I_i(t) = \frac{V(t)}{R_{CL}} \text{ et } I_C(t) = \frac{d[CV(t)]}{dt} \quad (4.12)$$

La structure de la phase paraélectrique, loin de la transition para-ferro nous impose $C = \text{cste}$. On a donc :

$$I_C(t) = C \frac{dV(t)}{dt} = \text{cste} \quad (4.13)$$

Nous obtenons alors, dans la phase paraélectrique :

$$I(t) = \frac{V(t)}{R_{CL}} + cste \quad (4.14)$$

La rupture de pente observée au passage par $E = 0$ peut avoir deux causes :

- Une modification de la résistance du cristal liquide R_{CL} .
- Une modification de la tension appliquée $V(t)$ par effet d'écrantage ionique.

Nous n'avons pas réussi à ce jour à modéliser ce phénomène. Il apparaît cependant clairement que la présence d'ions au sein du cristal liquide est de nature à modifier le champ d'écrantage interne de la cellule, et donc à en modifier le champ électrique interne total. Nous rappelons que ce champ électrique d'écrantage est de même direction et opposé au champ électrique externe appliqué.

4.8 Conclusion

Nous avons effectué des mesures de courant de dépolarisation sur le cristal liquide MHPOBC confiné dans une cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur, dans les phases antiferroélectrique, ferroélectrique et paraélectrique. Cette caractérisation a été menée sur quatre fronts :

- Etude de la contribution en polarisation du cristal liquide ($\frac{dQ}{dt}$), équation 4.2.
- Etude de la contribution capacitive de la cellule ($\frac{d(CV)}{dt}$), équation 4.2.
- Etude de la contribution ionique ($\frac{V(t)}{R_{CL}}$), équation 4.2.
- Etude de l'état mixte dans la phase antiferroélectrique.

Nous avons pour ceci utilisé une plage en fréquence du champ électrique E appliqué allant de 0.02Hz à plus d'une centaine de Hertz.

Les études de polarisation, capacité, et contributions ioniques ont été effectuées par application de signaux triangulaires. L'étude menée dans l'état mixte a quant à elle nécessité l'application de signaux spécifiques (rampes de tensions), indispensables à la séparation des différents états (*figure 4.5*).

Les mesures effectuées dans la phase antiferroélectrique ont permis, pour certaines températures, de séparer les différents états obtenus après application d'une impulsion électrique (*figure 4.17*). Ces états, que nous appelons états mixtes, sont caractérisés par la coexistence de deux ancrages distincts (ferroélectrique ou antiferroélectrique) présents sur chacune des faces internes de la cellule mince de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur (*figure 4.4*). Nous avons

pu en outre, à l'aide d'un modèle structural, établir un lien entre les valeurs de polarisations mesurées durant l'application d'une rampe de tension (*figure 4.16*) et l'épaisseur supposée de la couche mixte (*figure 4.21*). Ces résultats ont également fourni de précieux renseignements sur les valeurs du rapport des constantes d'ancrages ferroélectrique et antiferroélectrique $\frac{g_3}{g_2}$ (*figure 4.22*). Ces résultats sont une confirmation du modèle théorique de l'état mixte développé dans le **chapitre 2**. Les mesures classiques de courant de dépolarisation effectuées dans la phase antiferroélectrique sur une demi période $\frac{T}{2}$, entre $-E$ et $+E$ ont montré l'apparition d'un nouveau pic de courant dans la gamme de température pour laquelle l'état mixte est accessible

Nous avons effectué des mesures de la capacité de la cellule en mode « dynamique » (*figures 4.24 - 4.25*) dans les phases antiferroélectrique (*figure 4.26*), ferroélectrique (*figure 4.27*), et paraélectrique (*figure 4.28*) pour trois valeurs de $\frac{dE}{dt}$ (2V/s, 20V/s, 200V/s). Ainsi nous avons pu corréler la structure du cristal liquide dans les conditions exactes de l'expérience avec la réponse électrique mesurée. Il apparaît nettement que la fréquence du champ électrique excitateur E a peu d'influence sur la capacité *mesurée* (i.e la structure) de la cellule de cristal liquide.

Les mesures de courant de dépolarisation à très basse fréquence (0.02Hz) effectuées dans les phases antiferroélectrique et ferroélectrique ont permis une séparation nette des différentes contributions du cristal liquide. Les mesures effectuées dans la phase paraélectrique ont quant à elles permis de distinguer la contribution ionique de la contribution totale. Nous avons pu en outre séparer la contribution ionique de volume de la contribution ionique de surface (*figure 4.41*). Ces résultats ont également montré une ségrégation de différents types d'ions (*figure 4.43*).

Nous avons également mis en évidence un phénomène de « rupture de pente » au passage par $E=0$, pour lequel aucun des modèles étudiés jusqu'à présent n'a donné d'explication probante.

Références

- 1 P. Martinot-Lagarde, J. Phys. Lett. (France), 38, L17 (1977)
- 2 Mounir Jaidann, Jiri Pavel, Patrick Gisse, Valéry Bourny, « L'influence de l'ancrage sur les propriétés diélectriques au voisinage de la transition ferro-antiferro », réunion annuelle du GDR 606, Garchy, novembre 2000.
- 3 Jiri Pavel, Mounir Jaidann, Patrick Gisse, Valery Bourny, Vladimir Lorman, Memory effect in thin antiferroelectric liquid crystal cells, 6th European conference on liquid crystals, Halle, Germany, March 2001, 4-p19.
- 4 P. Martinot-Lagarde, Ferroelectrics, 84, 53 (1988)
- 5 D. Furukawa, K. Terashima, M. Ishibashi, S. Suitoh, K. Miyawaza, T. Inukai, Ferroelectrics, 85, 451 (1988)
- 6 K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze, Jpn. J. Appl. Phys., 22, L661 (1983)
- 7 Lee, J., Chandani, A.D.L., Itoh, K., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., Jpn. J. Appl. Phys., 29, 6, 1122 (1990)
- 8 A. Sugimura, N.Matsui, Y.Takahashi, H. Sonomura, H. Naito, and M. Okuda, Phys. Rev. B 43, 8272 (1991)
- 9 A. Sugimura, H. Sonomura, H. Naito and M. Okuda, Phys. Rev. Lett. 63, 555 (1989)
- 10 H. Mada and K. Osajima, J. Appl. Phys. 60, 3111 (1986)
- 11 B. Maximus, E. De Ley, A. De Meyere, and H. pauwels, Ferroelectrics 121, 103 (1991)
- 12 Z. Zou, N.A. Clark, and M.A. Handschy, Ferroelectrics 121, 147 (1991)
- 13 M. Scalerandi, P. Pagliusi, G. Cipparrone, and G. Barbero, Phys. Rev. E 69, 0517 (2004)

Chapitre 5

Spectroscopie électro-optique de balayage

5.1 Introduction

Les résultats exposés dans le **chapitre 4** ont mis en évidence des différences structurales entre les différents états mixtes. Ce chapitre expose les résultats des mesures de spectroscopie électro-optique de balayage effectuées sur l'échantillon pour différentes températures.

Cette technique a notamment permis : d'une part la différenciation des états mixtes obtenus par application d'une impulsion positive de ceux obtenus par application d'une impulsion négative, d'autre part la différenciation des états mixtes des autres états accessibles pour une même température.

5.2 Protocole expérimental

La *figure 5.1* représente le dispositif utilisé pour mesurer la réponse électro-optique [1] de l'échantillon.

Après préparation de la cellule cristal liquide selon le protocole décrit dans le **chapitre 3** celle-ci est placée entre polariseur et analyseur croisés et éclairée par une lumière blanche continue. La lumière transmise à travers l'échantillon est recueillie par une fibre optique placée en amont de l'analyseur. Cette technique de mesure nécessite un alignement du cristal liquide d'une qualité exceptionnelle. Pour cette raison, un soin tout particulier a été apporté à l'élaboration de la cellule 2 μ m.

L'intensité I transmise à travers le cristal liquide [2] est donnée par l'équation 5.1, dans l'approximation d'un cristal homogène. Nous assimilons le cristal à un milieu biréfringent.

$$I = I_0 \sin^2(2a) \sin^2\left(\frac{pdn_a}{l}\right) \quad (5.1)$$

I_0 représente l'intensité de la lumière blanche incidente, d l'épaisseur de l'échantillon (2 μ m dans notre cas), n_a la biréfringence du cristal liquide, l la longueur d'onde de la lumière incidente, et a l'angle entre l'axe optique de l'échantillon et l'analyseur.

L'intensité décrite par la relation 5.1 ne correspond pas exactement à l'intensité transmise à travers le cristal liquide (dans ce dernier cas la structure est beaucoup plus

complexe que dans le cas d'un cristal homogène). Nous verrons néanmoins que cette approximation décrit fidèlement les résultats obtenus.

L'axe optique de l'échantillon correspond à l'orientation du directeur moléculaire moyennée sur l'ensemble des molécules suivant un axe perpendiculaire aux couches smectiques (axe z , voir **chapitre 1**)

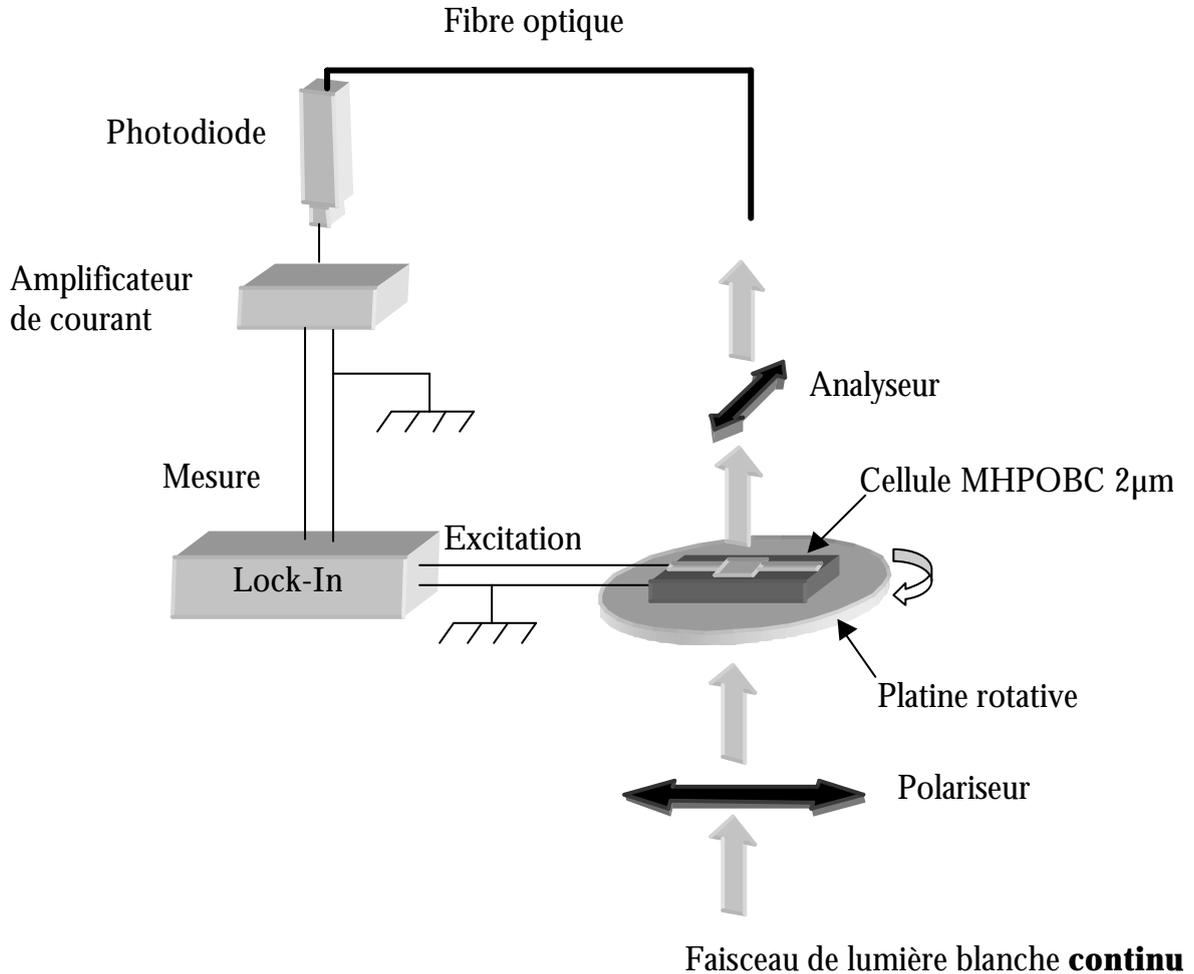


Figure 5.1 : Dispositif de mesure de la réponse électro-optique du cristal liquide MHPOBC.

Le cristal liquide est soumis à une tension excitatrice alternative sinusoïdale, entraînant un mouvement des molécules autour du cône smectique (**chapitre 1**) consécutivement à l'alignement des polarisations moléculaires P avec le champ E . La variation de champ électrique ΔE entraîne une variation de la biréfringence moyenne et de l'angle analyseur-axe optique, respectivement Δn_a et Δa (équations 5.2 et 5.3).

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \Delta \mathbf{a} \quad (5.2)$$

$$n_a = n_{a0} + \Delta n_a \quad (5.3)$$

a_0 et n_{a0} représentent les valeurs de a et n_a à l'équilibre, c'est à dire pour $E = 0$ (figure 5.2)

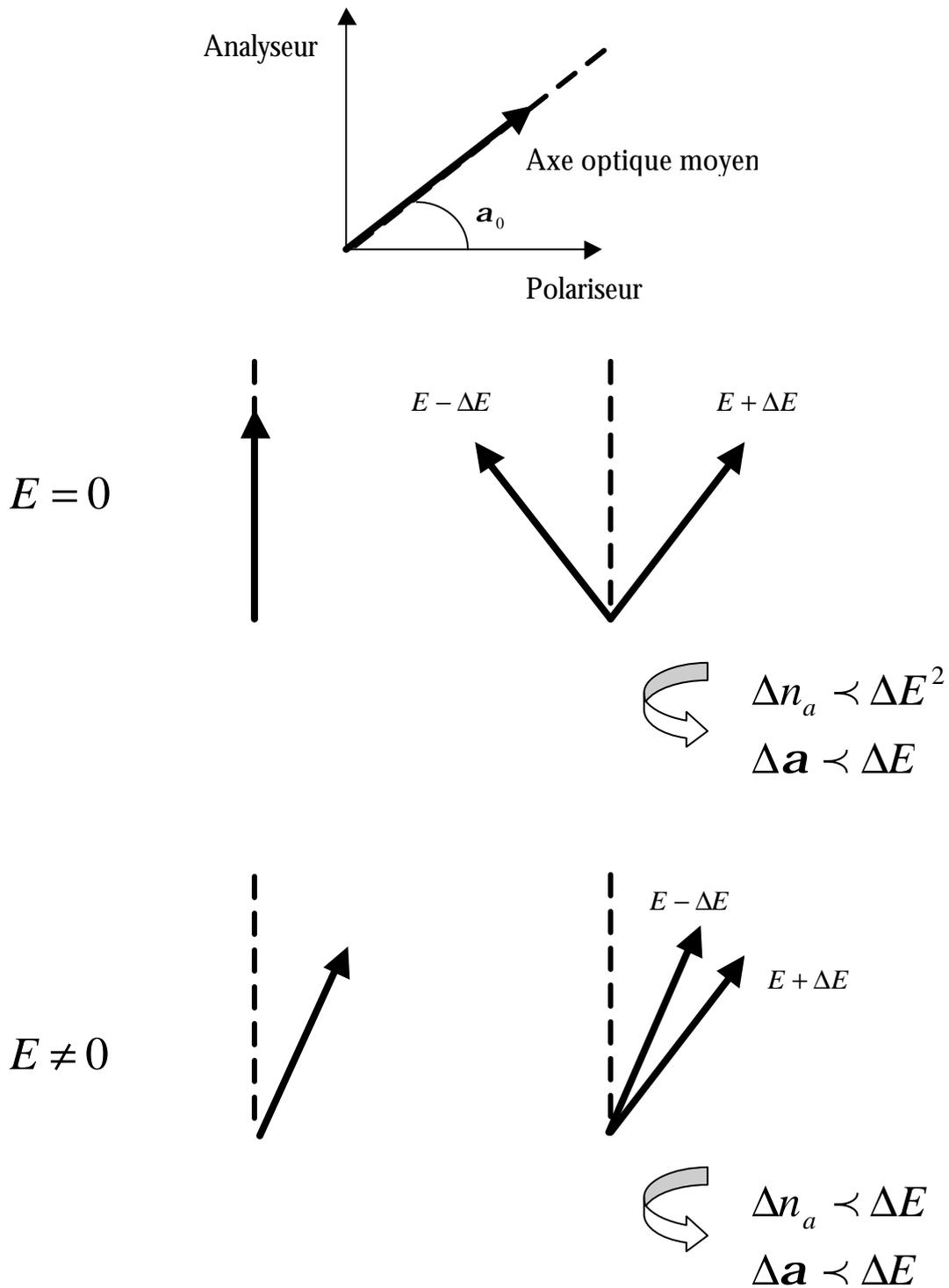


Figure 5.2 : Représentation schématique des paramètres $D\mathbf{a}$ et Dn_a relatifs au système étudié.

La flèche noire représente l'axe optique de l'échantillon. Le trait pointillé désigne l'axe optique de l'échantillon au repos (sans champ appliqué).

Plaçons nous dans le cas $E = 0$, c'est-à-dire en l'absence de champ continu. Une variation de champ ΔE induit une déviation de l'axe optique de l'échantillon (flèche) symétriquement de part et d'autre de l'axe optique de l'échantillon au repos (trait pointillé). Cette déviation symétrique se traduit par une variation $\Delta \mathbf{a}$ de l'angle \mathbf{a}_0 linéairement par rapport à ΔE . Par raison de symétrie, la variation de biréfringence Δn_a est proportionnelle à ΔE^2 . Celle-ci peut être représentée comme la projection orthogonale de l'axe optique (flèche noire) sur l'axe optique au repos (trait pointillé).

Plaçons nous maintenant dans le cas $E \neq 0$, en présence d'un champ électrique continu (bias). L'axe optique de l'échantillon (flèche noire) est dévié par rapport à l'axe optique au repos (trait pointillé). Une variation ΔE induit une déviation de l'axe optique de l'échantillon disymétriquement par rapport à l'axe optique au repos, s'ensuit une variation linéaire $\Delta \mathbf{a}$ de l'angle \mathbf{a}_0 ainsi qu'une variation Δn_a de la biréfringence n_a . La symétrie du système étant brisée par le champ électrique E continu, la variation de biréfringence Δn_a devient proportionnelle à ΔE (figure 5.2).

Les variations d'intensité lumineuse induites par l'application d'un champ électriques sont analysées par une détection (Lock in) [3] synchrone avec le champ exciteur (figure 5.1).

L'équation 5.4 représente le développement limité au premier ordre en $\Delta \mathbf{a}$ et Δn_a de l'équation 5.1 pour de petites variations de l'angle \mathbf{a}_0 et de la biréfringence n_a :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = [2 \sin(4\mathbf{a}_0) \sin^2(\mathbf{b}n_a)]\Delta \mathbf{a} + [\mathbf{b} \sin^2(2\mathbf{a}_0) \sin(2\mathbf{b}n_a)]\Delta n_a \quad (5.4)$$

avec $\mathbf{b} = \frac{pd}{I}$

5.3 Principe de mesure

La mesure de $\frac{\Delta I}{I_0}$ peut s'effectuer en fonction de différents paramètres, en l'occurrence :

- La température pour un angle \mathbf{a}_0 et une fréquence de mesure f fixés.
- La fréquence f , pour une température T et un angle \mathbf{a}_0 fixés.
- L'angle \mathbf{a}_0 pour une température T et une fréquence f fixées. Cette variation de l'angle \mathbf{a}_0 est obtenue par rotation de l'échantillon parallèlement aux lames de verres (figure 5.3). Cette rotation est automatisée et pilotée par ordinateur via une interface GPIB.

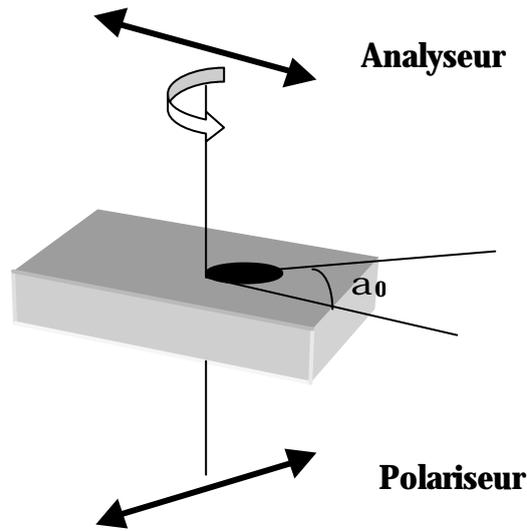


Figure 5.3 : Variation de l'angle a_0 par rotation de l'échantillon autour de l'axe perpendiculaire aux lames de verres.

5.4 Contribution de Δa et Δn_a à la réponse électro-optique en première harmonique

Dans le cas particulier où la structure du cristal liquide peut être décrite de façon simple, en considérant par exemple un volume totalement indépendant des surfaces, et en l'absence de champ électrique continu externe E appliqué, seul le terme Δa est linéaire en fonction de ΔE . Le terme en birefringence Δn_a , proportionnel au champ quadratique ΔE^2 (figure 5.2), ne sera donc visible qu'en seconde harmonique.

$$\Delta a \propto \Delta E$$

$$\Delta n_a \propto \Delta E^2$$

$$\frac{\Delta I}{I_0} = e_{1f} \quad (5.5)$$

avec e_{1f} réponse en première harmonique (relation 5.6)

$$e_{1f} = 2 \sin(4a_0) \sin^2(bn_a) \Delta a \quad (5.6)$$

Plaçons nous maintenant dans la phase ferroélectrique SmC^* . Dans cette phase, lorsque l'épaisseur de la cellule est suffisamment grande, les molécules s'enroulent autour d'un axe hélicoïdal, perpendiculairement aux couches smectiques. Cet enroulement

hélicoïdal permet l'existence d'un mode de relaxation (mode de Goldstone). Celui-ci peut être représenté comme la rotation des molécules autour du cône smectique sous l'effet du champ électrique E appliqué.

L'équation de déformation élastique de l'hélice ferroélectrique [4] [5] est donnée par l'équation de Lagrange-Euler (relation 5.7) :

$$B_3 \frac{\partial^2 \mathbf{j}}{\partial z^2} = P_0 E \sin \mathbf{j} \quad (5.7)$$

avec B_3 constante élastique, P_0 polarisation spontanée, E champ électrique externe appliqué, et \mathbf{j} angle de phase, que nous pouvons exprimer en fonction de l'angle de tilt \mathbf{q} par la relation 5.8 :

$$\tan \mathbf{a} = \cos \mathbf{j} \cdot \tan \mathbf{q} \quad (5.8)$$

Nous pouvons, dans le cas de petites variations de l'angle \mathbf{a} sous l'effet du champ E faire l'approximation suivante (5.9) :

$$\frac{\Delta \mathbf{a}}{\Delta E} = \frac{d\mathbf{a}}{dE} \quad \text{soit donc} \quad \frac{\Delta \mathbf{a}}{\Delta E} = \frac{d\mathbf{a}}{d\mathbf{j}} \cdot \frac{d\mathbf{j}}{dE} \quad (5.9)$$

La solution de l'équation 5.7 est donnée par la relation 5.10 dans le cas d'une faible déformation de l'hélice ferroélectrique [6] [7], avec $q = \frac{2p}{p}$, (p pas de l'hélice) :

$$\mathbf{j} = qz + \frac{P_0 E}{B_3 q^2} \sin(qz) \quad (5.10)$$

Nous pouvons donc réécrire 5.9 en 5.11 :

$$\frac{\Delta \mathbf{a}}{\Delta E} = \frac{P_0}{B_3 q^2} \cdot \frac{-\sin(\mathbf{j}) \tan(\mathbf{j}) \tan(\mathbf{a})}{1 + \cos \mathbf{j} \tan \mathbf{a}} \quad (5.11)$$

Ce qui donne la relation 5.12, par intégration sur un pas de l'hélice :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = A \sin(4\mathbf{a}_0) \Delta E \quad (5.12)$$

avec A constante indépendante de E .

Cette dernière relation correspond à la contribution du mode de Goldstone, ou mode de phase, en première harmonique, dans l'hypothèse d'une structure simple enroulée.

Dans certains cas particuliers (brisure de symétrie), la contribution en première harmonique se compose de deux contributions ($\Delta \mathbf{a}$ et Δn_a), par exemple lors de l'application d'un champ électrique externe continu, ou par l'action des surfaces (action

polaire) sur le volume. Dans cette situation, la variation de biréfringence n'est plus seulement proportionnelle au champ quadratique, mais également au champ linéaire par raison de symétrie (5.13) :

$$n_a \propto E + E^2 \quad (5.13)$$

La contribution électro-optique en première harmonique est alors donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = 2 \sin(4\mathbf{a}_0) \sin^2(\mathbf{b}n_a) \Delta \mathbf{a} + \mathbf{b} \sin^2(2\mathbf{a}_0) \sin(2\mathbf{b}n_a) \Delta n_a \quad (5.14)$$

La variation de biréfringence Δn_a n'est plus quadratique en fonction du champ E appliqué.

Un effet de surface peut donc induire une contribution en biréfringence dans la réponse électro-optique en première harmonique. La méthode de balayage angulaire [8], qui consiste à mesurer la réponse électro-optique en fonction de l'angle \mathbf{a}_0 , est donc susceptible de mettre en évidence un effet de surface pour certaines structures particulières, notamment pour les structures volumiques induites par la surface : les structures **mixtes**. Une dernière étape consistera à déterminer les fréquences de relaxation des différents modes optiques.

5.5 Etude des modes de relaxation optiques et diélectriques

Dans le cas où plusieurs modes de relaxation contribuent en première harmonique, la réponse complexe électro-optique peut être décrite par une somme de relaxeurs indépendants de type Debye [9] (5.15) :

$$e_{1f} = \sum_n \frac{A_n}{1 - j \frac{f}{f_n}} \quad (5.15)$$

f_n et A_n représentent respectivement la fréquence et l'amplitude du n-ième mode de relaxation. $j = \sqrt{-1}$.

Dans notre cas particulier, la réponse en première harmonique est composée d'un ou deux modes, soit donc (5.16) :

$$e_{1f} = \frac{A_1}{1 - j \frac{f}{f_1}} + \frac{A_2}{1 - j \frac{f}{f_2}} \quad (5.16)$$

La relation (5.16) constitue le modèle le plus simple du relaxeur indépendant de type Debye. Elle est applicable dans le cas de deux modes de relaxation indépendants.

Ces relations seront utilisées pour déterminer les fréquences de relaxation des différents modes en première harmonique. Notons toutefois que ce même modèle peut être appliqué dans la mesure des fréquences de relaxation diélectriques, à ceci près que les différentes contributions diélectriques ne peuvent se retrancher entre elles, à l'inverse des contributions électro-optiques.

5.6 Résultats et discussion

5.6.1 Détermination des températures de transition

La détermination des températures de transition des différentes phases du cristal liquide est nécessaire à toute investigation. Ces températures peuvent être déterminées à l'aide de mesures électro-optiques et diélectriques. Notamment, la mesure de la réponse électro-optique pour un angle $\alpha_0 = 22.5^\circ$, ainsi que la mesure de la constante diélectrique réelle permettent de mettre en évidence le mode de phase (entre autre mode de Goldstone ou mode de twist [10]) caractéristique de la phase ferroélectrique. L'angle α_0 est choisi judicieusement afin de maximiser la réponse optique du mode de phase. La réponse diélectrique est bien entendu totalement indépendante de l'angle α_0 .

La *figure 5.4* représente la mesure de la constante diélectrique réelle en fonction de la température, superposée à la mesure de la réponse électro-optique en première harmonique pour un angle $\alpha_0 = 22.5^\circ$ (réponse maximum, du mode de phase). Les courbes de réponse diélectrique et électro-optique ont été superposées par un ajustement de ligne de base. Cette superposition vise à permettre une comparaison plus aisée de ces deux mesures. Les échelles sont également ajustées en conséquence. La fréquence du champ excitateur E est de 9Hz pour la mesure diélectrique ainsi que pour la mesure électro-optique. Cette fréquence sera systématiquement utilisée dans toute la série de mesure à température T variable.

La réponse du mode de phase est nettement visible autour de 115°C . Nous pouvons ainsi fixer approximativement la position de la phase ferroélectrique autour de cette température. Nous observons également une grande similitude entre les courbes de réponse optique et diélectrique dans la phase paraélectrique, et antiferroélectrique loin de la transition ferroélectrique-antiferroélectrique, c'est-à-dire pour des températures ne présentant aucune réponse en première harmonique. En particulier, l'ajustement des courbes optiques et diélectriques dans la phase paraélectrique entraîne automatiquement un ajustement dans la phase antiferroélectrique, loin de la transition ferro-antiferro. Plus précisément, cet ajustement a également lieu autour de 112°C , en descente de température, sur l'hystérésis (**chapitre 2**). Dans cette zone, le volume ferroélectrique laisse progressivement place au volume antiferroélectrique (**chapitre 2**). Observons maintenant l'hystérésis, située approximativement entre 110°C et 115°C . Dans cette partie, les valeurs

des constantes d'ancrages permettent l'existence simultanée de surfaces ferroélectriques ou antiferroélectrique, et donc l'existence de l'état mixte. Cette zone, en descente de température, peut être décomposée en trois parties distinctes, à la fois pour la mesure optique et diélectrique :

- Une première partie caractérisée par une chute rapide de la réponse électro-optique/constante diélectrique réelle. La largeur de cette zone est de 2°C pour la réponse diélectrique, 2.5°C pour la réponse électro-optique.
- Une deuxième zone caractérisée par un pseudo palier. La largeur de ce pseudo palier est de 1°C pour la réponse électro-optique, 0.5°C pour la réponse diélectrique. Ce pseudo palier peut caractériser une persistance ou une variation continue de la structure du cristal liquide.
- Une troisième zone caractérisée par une chute rapide de la constante diélectrique/réponse électro-optique en fonction de la température. C'est dans cette troisième partie que se superposent les courbes diélectriques et électro-optiques.

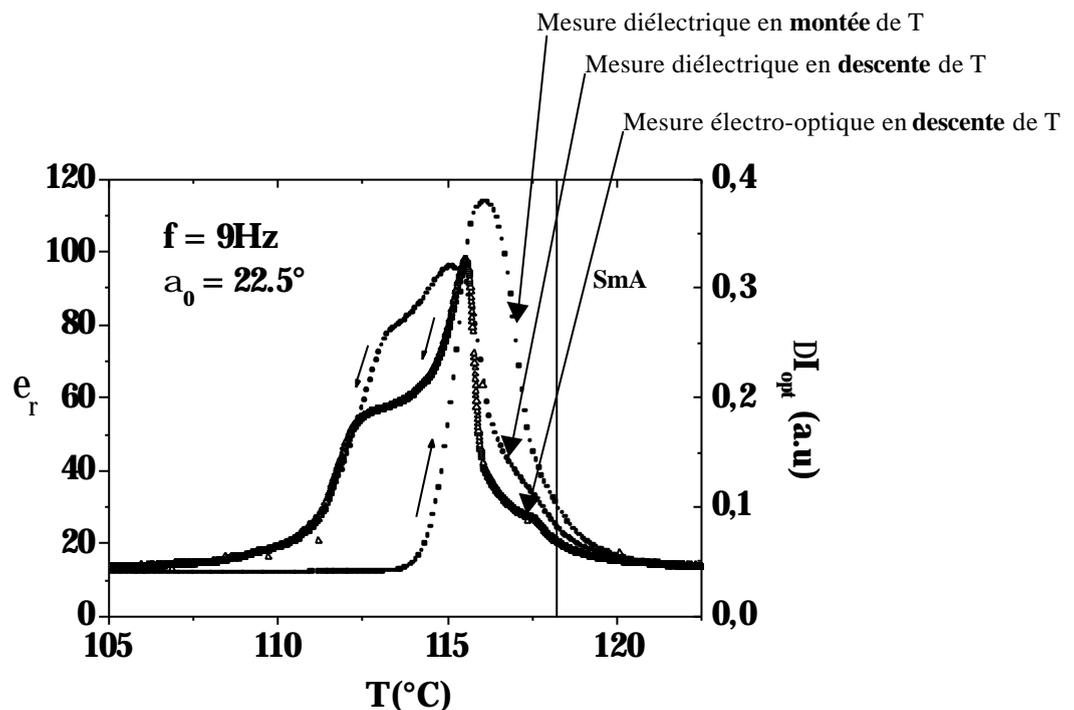


Figure 5.4 : Mesure de la réponse diélectrique et électro-optique pour un angle $a_0 = 22.5^\circ$. La variation de température est de $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ et la fréquence f du signal excitateur de 9Hz .

La température de transition SmA-SmC* (paraélectrique-ferroélectrique) peut être déterminée de façon simple en traçant $\frac{1}{e - e_{inf}}$ en fonction de la température (figure 5.5) à partir de la mesure de constante diélectrique :

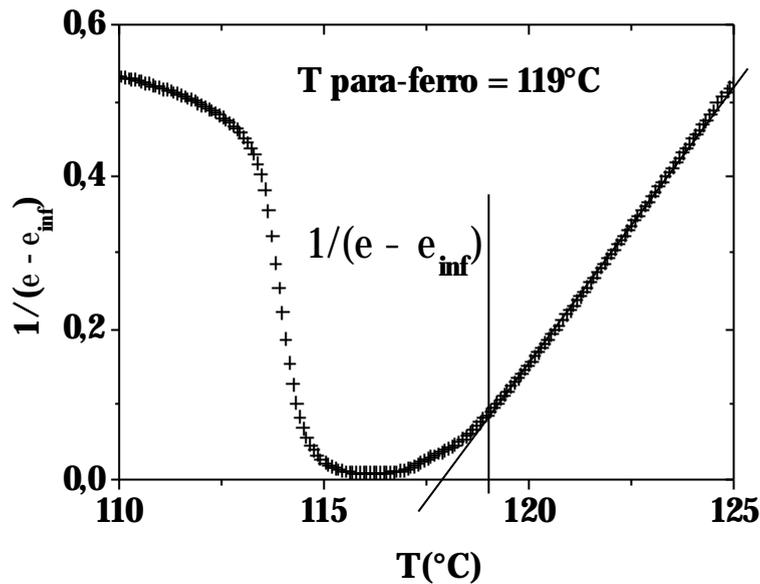


Figure 5.5 : Détermination de la température de transition para-ferro.

Nous observons un comportement en loi de Curie-Weiss [11], caractéristique d'une transition du second ordre : la courbe (*figure 5.5*) montre un comportement linéaire dans la phase paraélectrique, pour des températures supérieures à 119°C . Il est cependant nécessaire de choisir soigneusement la valeur de ϵ_{inf} pour obtenir ce comportement ($\epsilon_{\text{inf}} = 1$ dans notre cas). La valeur ϵ_{inf} nécessaire à cet ajustement est systématiquement inférieure à la valeur mesurée dans la phase paraélectrique, ce qui confirme le caractère « à l'infini » de ce paramètre.

Nous pouvons maintenant adopter la température de transition para-ferro, soit $T_c = 119^{\circ}\text{C}$. Cette température servira de référence dans la suite du chapitre.

La température de transition SmA-SmC* obtenue à partir des mesures diélectriques n'est pas tout à fait conforme à celle obtenue par DSC (voir **chapitre 1**). Ce décalage de quelques degrés (3°C précisément) peut avoir plusieurs origines :

- L'alignement du cristal liquide nécessite l'application d'un champ électrique de forte amplitude durant quelques minutes (voir **chapitre 3**), favorisant la dégradation partielle du composé. Cette dégradation se traduit par un décalage des températures de transition vers le bas.
- La référence de température du four n'est pas parfaitement conforme à la réalité.
- Le confinement du cristal liquide peut décaler les températures de transitions par des effets d'ancrage (**chapitres 1 et 2**)

La *figure 5.6* représente $\frac{1}{\Delta I}$ en fonction de la température. La mesure de référence est exposée sur la *figure 5.4*.

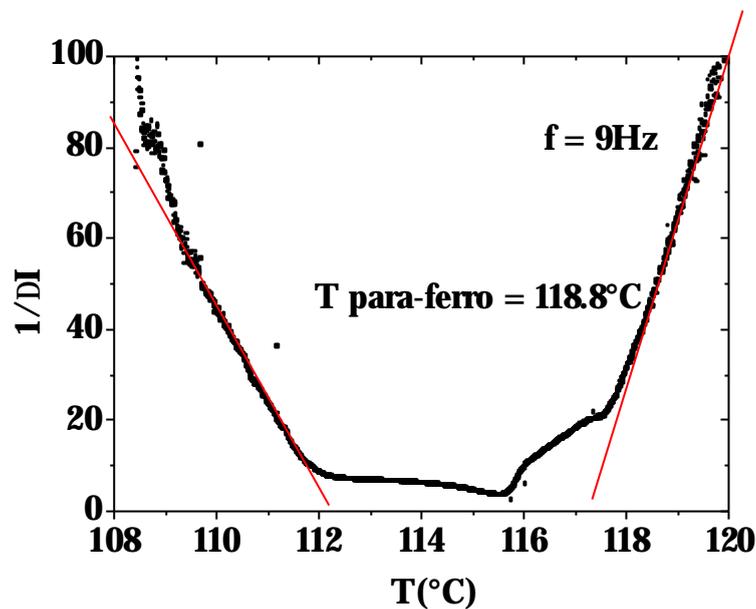


Figure 5.6 : Détermination de la température de transition para-ferro à l'aide de la mesure électro-optique en fonction de la température.

Similairement à la *figure 5.5*, nous observons un comportement en loi de Curie-Weiss à la transition para-ferro [11]. La température de transition se situe autour de 118.8°C , ce qui est en bon accord avec la valeur trouvée par la mesure de constante diélectrique ($T_c=119^\circ\text{C}$).

La constante diélectrique réelle ϵ_r est mesurée sur toute la surface des électrodes actives. A l'inverse, la mesure de la réponse électro-optique est focalisée sur un domaine précis, choisi pour la qualité de son alignement. Cela explique probablement la différence existant entre la température de transition para-ferro déterminée par la mesure diélectrique (119°C), et celle obtenue par la mesure électro-optique de balayage pour $\alpha_0 = 22.5^\circ$.

Nous observons un comportement linéaire au voisinage de 112°C . Le report de cette température dans la courbe de mesure de constante diélectrique (*figure 5.5*) montre que celle-ci correspond au basculement de l'ancrage ferroélectrique vers l'ancrage antiferroélectrique (**chapitre 2**). Nous ne pouvons parler de transition de phase ferroélectrique-antiferroélectrique, car celle-ci a lieu immédiatement en déca de 115°C , à partir de la formation d'un volume antiferroélectrique au sein du volume ferroélectrique, caractérisé par une baisse de la constante diélectrique et de la réponse électro-optique à 22.5° . Ce comportement linéaire de la réponse électro-optique $\frac{1}{\Delta I}$ au sein de la phase antiferroélectrique peut être associé à la transition d'ancrage ferroélectrique vers antiferroélectrique (*figure 5.7*).

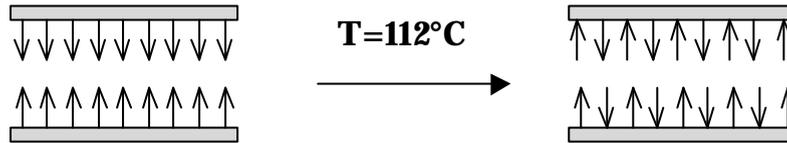


Figure 5.7: Transition d'ancrage ferroélectrique vers antiferroélectrique dans la phase antiferroélectrique.

Alors même que les courbes de mesure électro-optique et diélectrique en fonction de la température (*figure 5.4*) sont parfaitement superposées autour de 112°C , le comportement en loi de Curie-Weiss observé dans la réponse électro-optique ne s'observe pas dans la réponse diélectrique. Cela est dû au choix de la valeur ϵ_{inf} .

Nous avons effectué des caractérisations électro-optiques et diélectriques pour plusieurs températures. A chaque température correspond une structure spécifique du cristal liquide :

- $T=115^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{C}}-4$). Nous sommes dans la phase ferroélectrique, au maximum de la réponse électro-optique (point A).
- $T=112^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{C}}-7$) et $T=111.6^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{C}}-7.4$). Nous sommes dans la phase antiferroélectrique en descente de température, sur l'hystérésis diélectrique/électro-optique (points B-C).
- $T=111.6^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{C}}-7.4$). Nous sommes dans la phase antiferroélectrique en montée de température (point D). A cette température, la constante diélectrique correspond à la valeur mesurée dans la phase antiferroélectrique, loin de la transition ferro-antiferro.
- $T=111.6^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{C}}-7.4$), 111.7°C ($T_{\text{C}}-7.3$), 112°C ($T_{\text{C}}-7$). Une impulsion électrique est appliquée sur l'échantillon, qui transite naturellement vers l'état mixte (points E-F-G).

Trois types de mesure ont été effectués durant cette caractérisation :

- Une mesure électro-optique par balayage de l'angle α_0 , c'est-à-dire une mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle α_0 à fréquence et température fixées.
- Une mesure de réponse électro-optique en fonction de la fréquence, à angle et température fixés.

- Une mesure de réponse diélectrique en fonction de la fréquence à température fixée.

L'ensemble de ces mesures a été effectué pour une amplitude d'excitation de 0.1V (soit donc 0.1V/2 μ m).

Le cheminement est décrit par la *figure 5.8* :

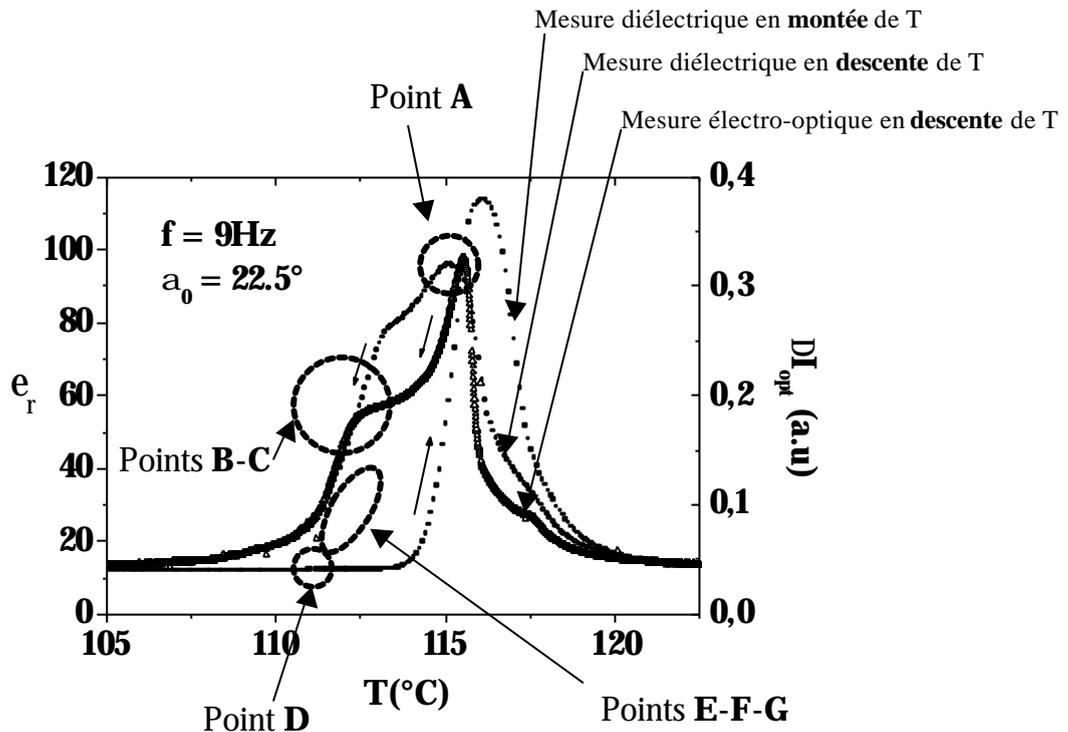


Figure 5.8 : Position des points de mesure A-B-C-D-E sur les courbes de réponse diélectrique et électro-optique.

5.6.2 Caractérisation à T=115°C (T_{C-4}) en phase ferroélectrique

5.6.2.1 Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0

La *figure 5.9* représente la mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 . La fréquence de mesure est de 9Hz, l'amplitude d'excitation de 0.1V/2 μ m. Le cristal liquide se trouve dans la phase ferroélectrique, au maximum de la réponse diélectrique/électro-optique à 22.5° (point A, voir *figure 5.8*) :

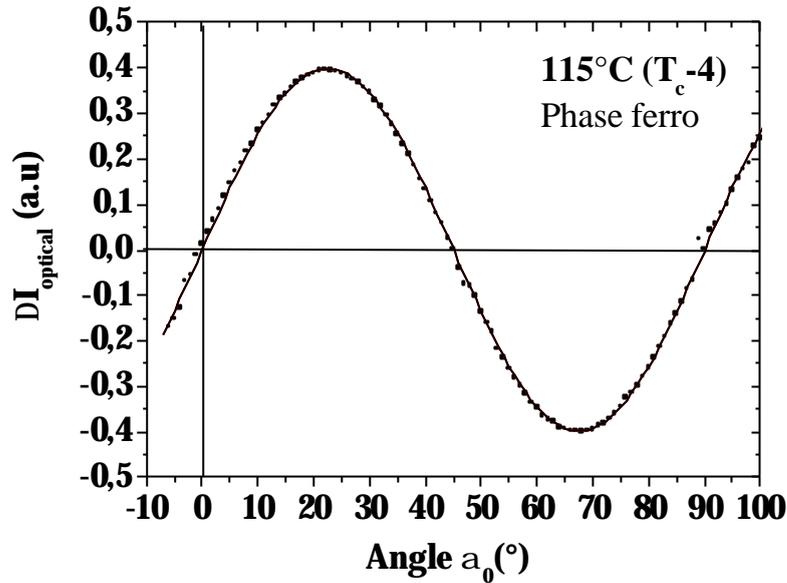


Figure 5.9 : Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 pour $T=115^\circ\text{C}$ (T_c-4).

La courbe continue correspond au meilleur ajustement obtenu à l'aide de l'équation 5.5, soit :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = a_g \sin(4a_0) \quad \text{avec } a_g = 2 \sin^2(bn_a) = 0.39 \quad (5.17)$$

Cette contribution en $\sin(4a_0)$ correspond à la réponse du mode de phase du cristal liquide, c'est à dire à la rotation des molécules autour du cône smectique. Deux types de structures peuvent induire une réponse de ce type :

- Une première structure avec présence d'une hélice ferroélectrique (*figure 5.10a*) en volume. Les molécules tournent continûment autour du cône smectique le long de l'axe perpendiculaire aux couches smectiques, c'est à dire parallèlement aux lames de verre. Dans ce cas, la contribution détectée correspond au mode de Goldstone.
- Une deuxième structure dite twistée (*figure 5.10b*), dans laquelle les molécules tournent continûment autour du cône smectique le long de l'axe perpendiculaire aux lames de verre, c'est-à-dire parallèlement aux couches smectiques. La contribution détectée correspondrait alors au mode de Twist. Cette dernière structure n'est pas privilégiée. En effet, nous obtenons une extinction lumineuse entre polariseurs croisés. Une structure twistée aurait entraîné une extinction entre polariseurs décroisés.



Figure 5.10 : Structure volumique de type enroulé **(a)** et twisté **(b)**. Les flèches représentent la projection des polarisations moléculaires sur un plan perpendiculaire aux couches smectiques et aux lames de verre.

5.6.2.2 Mesure des réponses électro-optiques et diélectriques en fonction de la fréquence

La figure 5.11 représente la mesure de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la partie imaginaire (Cole-Cole), pour une fréquence variant de 1 à 500kHz. L'amplitude d'excitation est de 0.1V.

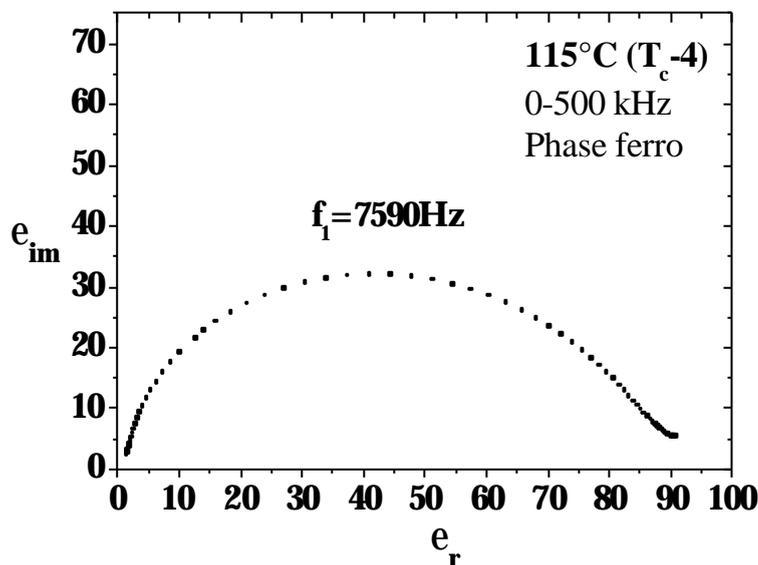


Figure 5.11 : Cole-cole de mesure diélectrique pour $T=115^{\circ}\text{C}$ (T_c-4). La fréquence d'excitation f du champ électrique E appliqué varie de 1 à 500kHz.

Cette mesure met en évidence un mode de relaxation, d'une fréquence f_1 avoisinant les 7500Hz. Cette contribution peut être attribuée au mode de Goldstone.

Les résultats de la mesure de la réponse électro-optique en fonction de la fréquence donnent des résultats comparables (figure 5.12) :

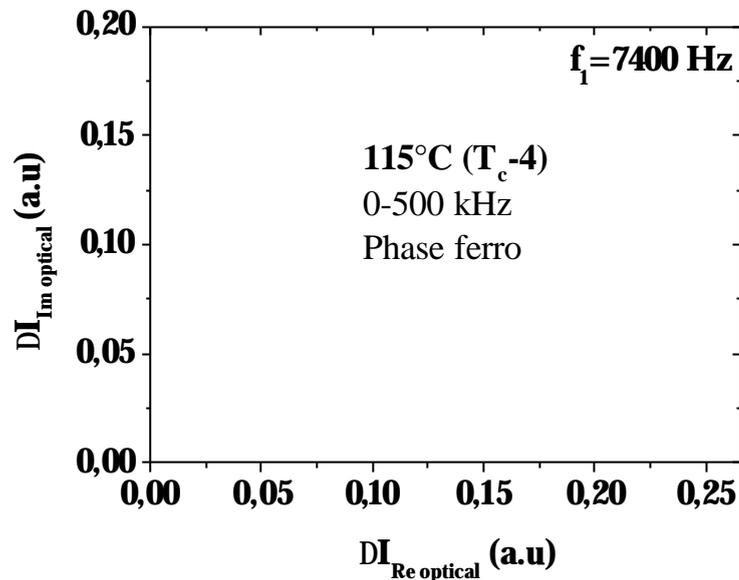


Figure 5.12 : Cole-cole de mesure de la réponse électro-optique pour $T=115^{\circ}\text{C}$ (T_c-4) et $\alpha_0=22.5^{\circ}$. La fréquence d'excitation f du champ électrique E appliqué varie de 1 à 500kHz.

Il ne ressort qu'un seul mode de relaxation de ces deux mesures (figure 5.11 et 5.12). Ce résultat est cohérent avec la mesure électro-optique en fonction de l'angle α_0 qui mettait en évidence une contribution en $\Delta\alpha$ ($\sin 4\alpha_0$) assimilable à la réponse du mode de phase.

Nous diminuons la température de 115°C vers 112°C (T_c-7). L'échantillon se trouve dans la phase antiferroélectrique, sur l'hystérésis en descente de température (figure 5.8 point B).

5.6.3 Caractérisation à $T=112^{\circ}\text{C}$ (T_c-7) et $T=111.7^{\circ}\text{C}$ ($T_c-7.3$) en descente de température

5.6.3.1 Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle α_0

La réponse électro-optique en fonction de l'angle α_0 est représentée par les figures 5.13 ($T=112^{\circ}\text{C}$) et 5.14 ($T=111.7^{\circ}\text{C}$). Les courbes continues représentent le meilleur ajustement obtenu à partir de l'équation 5.4. Cette équation a été modifiée pour plus de commodité (relation 5.18) :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = [a_g \sin(4a_0)]\Delta a - \left[\frac{a_s}{2} \cos(4a_0) + \frac{a_s}{2}\right]\Delta n_a \quad \text{avec } a_s = b \sin(2bn_a) \quad (5.18)$$

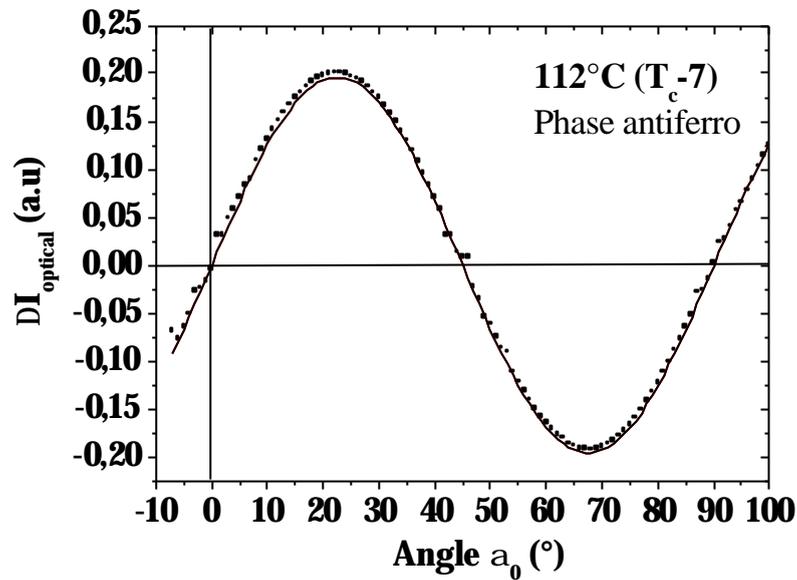


Figure 5.13 : Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 pour $T=112^\circ\text{C}$ (T_c-7).

L'ajustement par l'équation 5.17 pour $T = 112^\circ\text{C}$ donne $a_g = 0.2$ et $a_s = 0.005$. La contribution en Δa ($a_g = 0.2$) est beaucoup plus importante que la contribution en biréfringence Δn_a ($a_s = 0.005$).

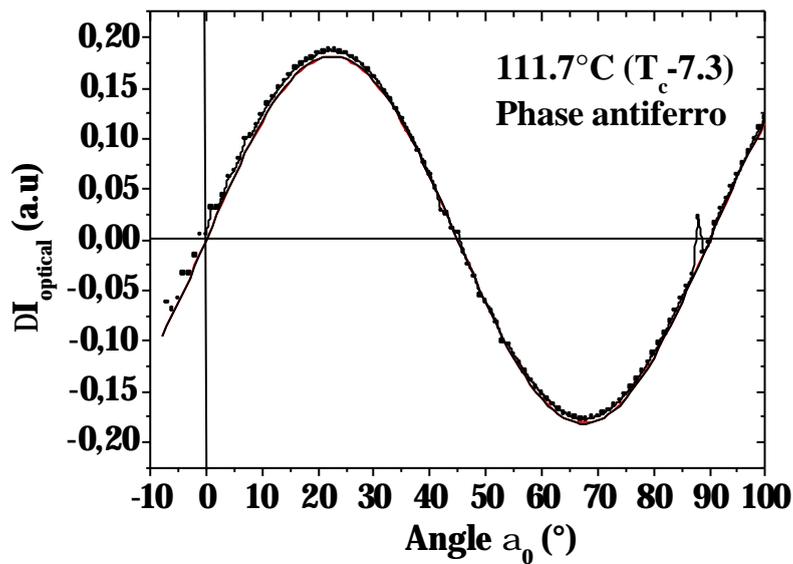


Figure 5.14 : Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 pour $T=111.7^\circ\text{C}$ ($T_c-7.3$).

Le meilleur ajustement par rapport à l'équation 5.18 pour $T = 111.7^\circ\text{C}$ donne $a_g = 0.18$ et $a_s = 0.0051$. On note une légère décroissance du coefficient a_g entre ces deux températures. Cette décroissance est associée à une diminution du volume ferroélectrique, conjointement à une augmentation du volume antiferroélectrique, conformément au modèle exposé dans le **chapitre 2** (figure 5.15). La valeur du coefficient relatif à la variation de biréfringence (a_s) reste stable.

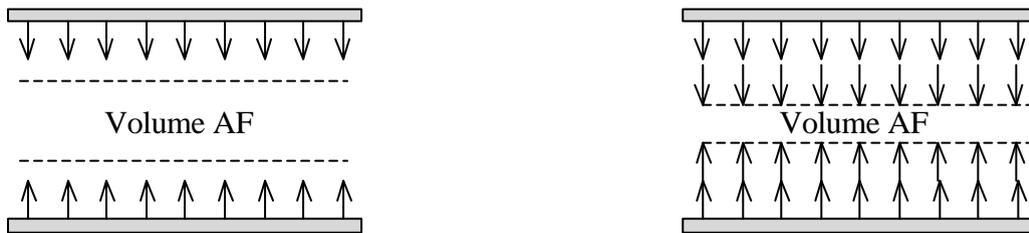


Figure 5.15 : Evolution de la structure sur l'hystérésis en descente de température : décroissance du volume ferroélectrique couplé à une diminution de la réponse électro-optique.

Nous verrons par la suite que le coefficient a_s peut être raisonnablement associé au mouvement de la paroi séparant le volume antiferroélectrique du volume ferroélectrique.

Nous descendons la température, loin dans la phase antiferroélectrique, puis remontons jusque $T=111.6^\circ\text{C}$ ($T_C-7.4$), point D, figure 5.8.

5.6.4 Caractérisation à $T=111.6^\circ\text{C}$ ($T_C-7.4$) en montée de température

5.6.4.1 Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle α_0

Le résultat de la mesure de la réponse électro-optique effectué à $T=111.6^\circ\text{C}$ en montée de température est reporté sur la figure 5.16.

La réponse électro-optique suggère l'existence d'un mode en $\sin(4\alpha_0)$ de très faible amplitude ($a_g = 0.0008$). En première harmonique, ce mode est caractéristique d'une réponse de type ferroélectrique (l'hélice antiferroélectrique ne contribue pas en première harmonique). Une mesure de permittivité diélectrique a montré que la fréquence de relaxation de ce mode était de l'ordre de 7400Hz. Dans notre échantillon, cette fréquence est caractéristique du mode de Goldstone. Ces mesures semblent donc indiquer l'existence de domaines ferroélectriques, au sein même de la phase antiferroélectrique. Notons tout de même que ces domaines ne sont pas visibles au microscope. Nous ne supposons leur existence que par le résultat des mesures diélectriques et électro-optiques.

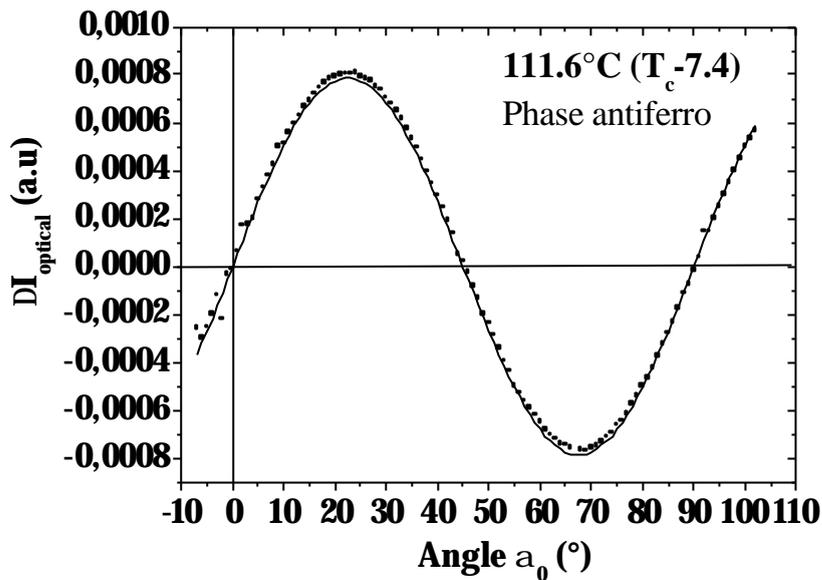


Figure 5.16 : Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 pour $T=111.6^\circ\text{C}$ ($T_c-7.4$) en montée de température.

Les valeurs des coefficients a_s et a_g sont consignées dans le tableau 5.1

	Température T	a_s	a_g
T descendante	115°C Phase ferro	≈ 0	0.39
T descendante	112°C Phase antiferro	0.005	0.2
T descendante	111.7°C Phase antiferro	0.0051	0.18
T montante	111.6°C Phase antiferro	≈ 0	0.0008

Tableau 5.1 : Détermination des coefficients a_s et a_g pour $T = 115, 112, 111.7, 111.6^\circ\text{C}$ par ajustement à l'aide de l'équation 5.18.

Nous appliquons maintenant une impulsion électrique sur l'échantillon, et transitons vers l'état mixte.

5.6.5 Caractérisation à $T=111.6^{\circ}\text{C}$, 111.7°C , 112°C , ($T_c-7.4$, $T_c-7.3$, T_c-7) en montée de température après application d'une impulsion électrique

5.6.5.1 Mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0

Les figures 5.17 et 5.18 représentent la mesure de la réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 obtenus après application d'une impulsion électrique positive (5.19) et négative (5.20) pour $T = 111.6^{\circ}\text{C}$.

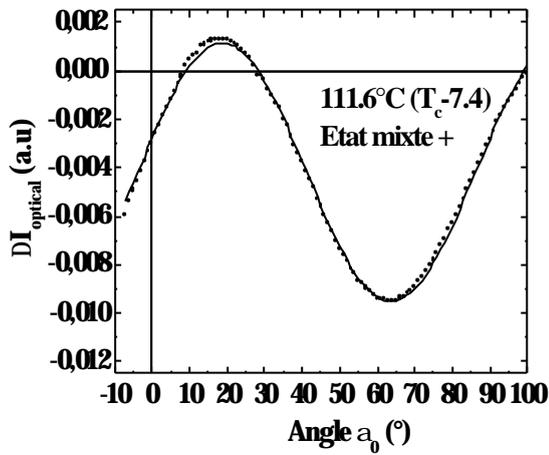


Figure 5.17: Réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 pour $T=111.6^{\circ}\text{C}$, obtenue après application d'une impulsion + aux bornes de la cellule.

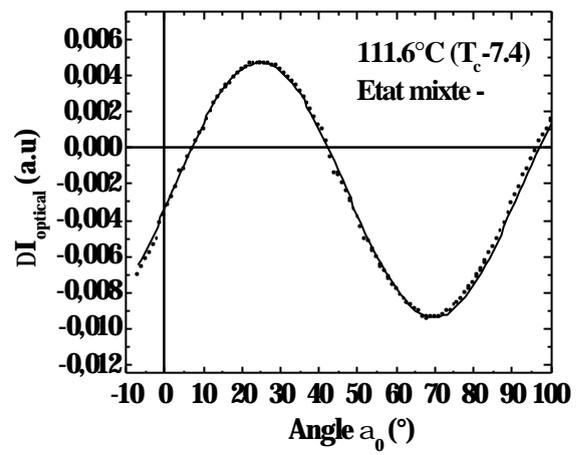


Figure 5.18: Réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 pour $T=111.6^{\circ}\text{C}$, obtenue après application d'une impulsion - aux bornes de la cellule.

Les courbes noires continues correspondent au meilleur ajustement obtenu à l'aide de l'équation 5.19 :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = [a_g \sin(4a_0 - q)]\Delta a - \left[\frac{a_s}{2} \cos(4a_0) + \frac{a_s}{2}\right]\Delta n_a \quad (5.19)$$

La relation 5.19 est une adaptation de la relation 5.18, par ajout d'un paramètre de déphasage (q) dans la contribution en Δa . Les valeurs des paramètres ajustables obtenus sont les suivantes :

- Etat mixte + : $a_g = 0.006$, $a_s = -0.008$, $q = 7.1^{\circ}$
- Etat mixte - : $a_g = 0.008$, $a_s = -0.005$, $q = 6.5^{\circ}$

L'ajustement à l'aide de l'équation 5.19 montre des résultats en bon accord avec la théorie. Nous avons coexistence de deux modes de relaxation (en Δa et Δn_a) d'amplitude sensiblement équivalente. Les mesures de la réponse électro-optique en fonction de la fréquence en représentation « Cole-Cole » pour un angle $a_0 = 22.5^\circ$ (figures 5.19 et 5.20) confortent ces premiers résultats.

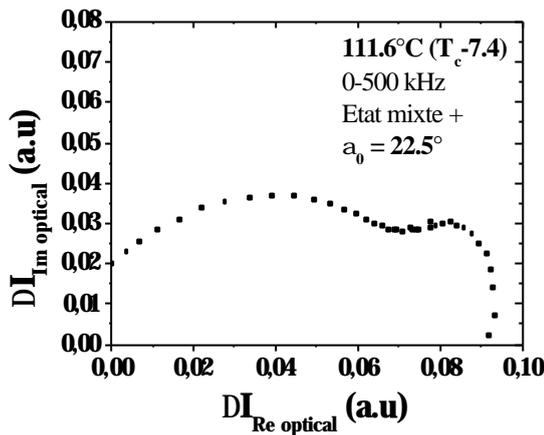


Figure 5.19 : Cole-Cole de mesure électro-optique effectué dans l'état mixte +. La fréquence d'excitation varie de 1 à 500kHz.

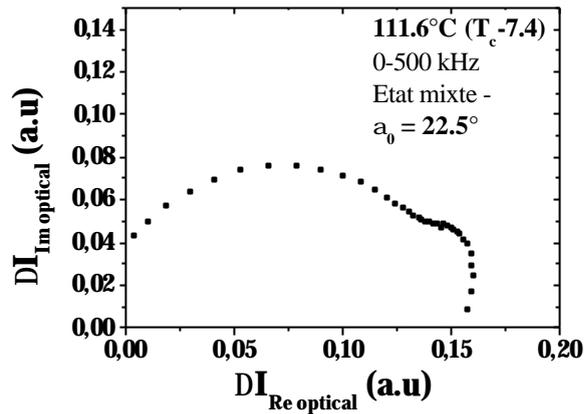


Figure 5.20 : Cole-Cole de mesure électro-optique effectué dans l'état mixte -. La fréquence d'excitation varie de 1 à 500kHz.

Les mesures électro-optiques en fonction de la fréquence mettent en évidence un mode de relaxation de fréquence proche du mode de Goldstone détecté dans la phase ferroélectrique, soit environ de fréquence égale à 7500Hz. Nous pouvons naturellement associer ce mode à la contribution en Δa ressortant de la mesure électro-optique en fonction de l'angle a_0 . Nous observons également la présence d'un deuxième mode de relaxation optique, d'une fréquence proche de 150Hz. Nous associons ce deuxième mode basse fréquence à la contribution en biréfringence (Δn_a) (figures 5.17 et 5.18). Notons que l'amplitude de la contribution en biréfringence observée dans l'état mixte est comparable à l'amplitude trouvée dans la phase antiferroélectrique sur la courbe de descente en température (points B-C figure 5.8). Nous discuterons de ce point important ci après dans le chapitre.

Des mesures de constante diélectrique en fonction de la fréquence mettent en évidence un mode de relaxation d'une fréquence proche de 7500Hz, mais ne font pas ressortir de mode basse fréquence.

Les figures 5.21 et 5.22 représentent les mesures électro-optiques effectuées à la température $T=111.7^{\circ}\text{C}$, en fonction de l'angle α_0 respectivement dans l'état mixte +, et l'état mixte -.

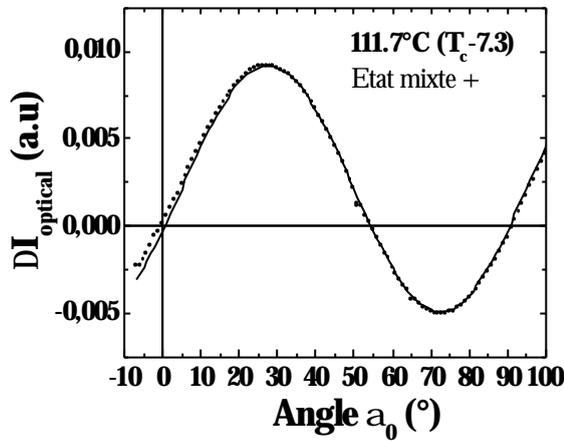


Figure 5.21 : Réponse électro-optique en fonction de l'angle α_0 pour $T=111.7^{\circ}\text{C}$, obtenue après application d'une impulsion positive aux bornes de la cellule.

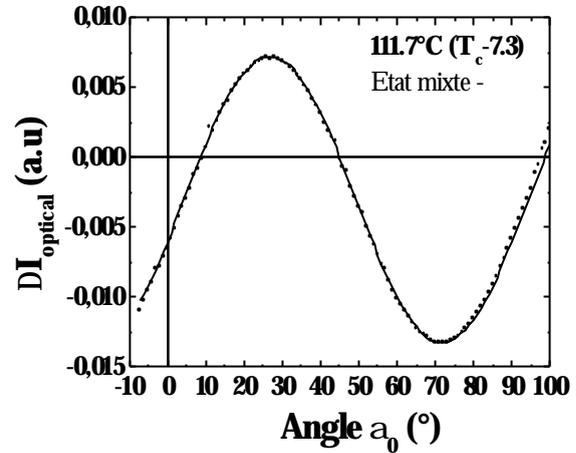


Figure 5.22 : Réponse électro-optique en fonction de l'angle α_0 pour $T=111.7^{\circ}\text{C}$, obtenue après application d'une impulsion négative aux bornes de la cellule.

Similairement aux résultats obtenus à $T=111.6^{\circ}\text{C}$, les courbes expérimentales sont en bon accord avec la relation 5.19. On distingue nettement deux contributions. Les ajustements de chacun de paramètres donnent les résultats suivants :

- Etat mixte + : $a_g = 0.007$, $a_s = 0.004$, $q = 0.6^{\circ}$
- Etat mixte - : $a_g = 0.011$, $a_s = -0.006$, $q = 7.9^{\circ}$

L'observation des courbes 5.21 et 5.22 met en évidence une propriété intéressante : Le changement de polarité de l'état mixte entraîne l'inversion des lobes sinusoidaux. Cette inversion est caractérisée par le changement de signe du paramètre caractéristique de la variation de la biréfringence : a_s .

Les mesures de réponse électro-optique (figures 5.23, 5.24) en fonction de la fréquence pour un angle $\alpha_0 = 22.5^{\circ}$ confirment ces résultats, par la mise en évidence de deux modes de relaxation : un premier mode dont la fréquence est proche de 7400Hz, et un deuxième mode d'une fréquence proche de 150Hz, que nous attribuons à la variation de biréfringence. Similairement aux résultats obtenu pour $T=111.6^{\circ}\text{C}$, le mode proche de 7500Hz se retrouve dans la mesure de la réponse diélectrique en fonction de la fréquence, quelle que soit la polarité de l'état mixte considéré.

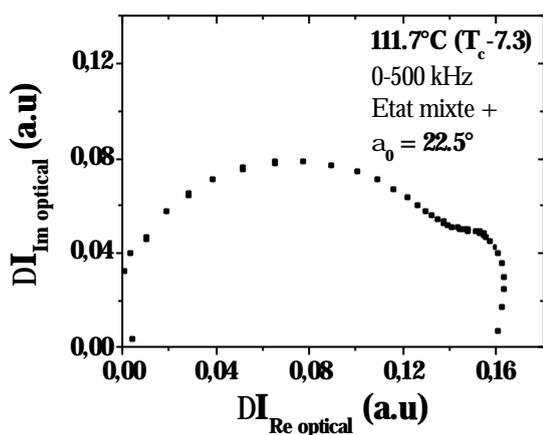


Figure 5.23 : Cole-Cole de mesure électro-optique effectué dans l'état mixte +. La fréquence d'excitation varie de 1 à 500kHz.

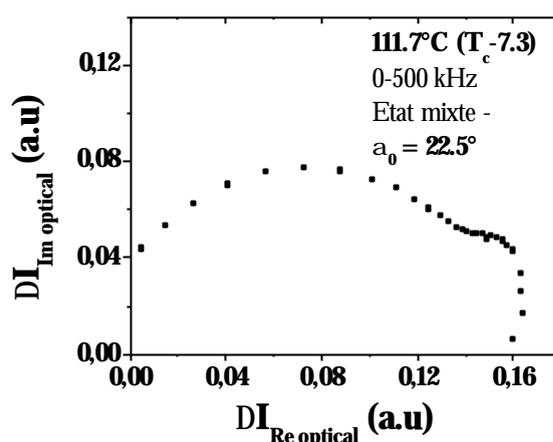


Figure 5.24 : Cole-Cole de mesure électro-optique effectué dans l'état mixte -. La fréquence d'excitation varie de 1 à 500kHz.

Les mesures angulaires effectuées à $T=112^\circ\text{C}$ dans l'état mixte donnent des résultats comparables aux mesures angulaires effectuées à $T=111.7^\circ\text{C}$ (figures 5.25 et 5.26).

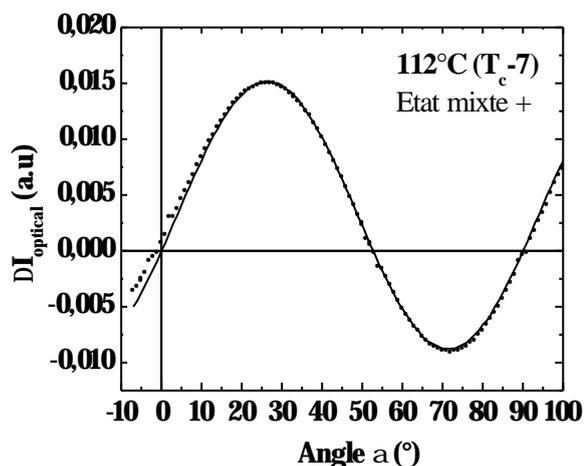


Figure 5.25 : Réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 pour $T=112^\circ\text{C}$, obtenue après application d'une impulsion + aux bornes de la cellule.

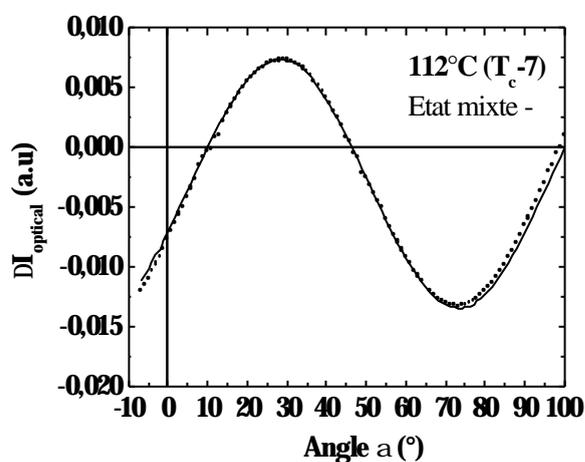


Figure 5.26 : Réponse électro-optique en fonction de l'angle a_0 pour $T=112^\circ\text{C}$, obtenue après application d'une impulsion - aux bornes de la cellule.

Nous observons deux contributions, ainsi qu'une inversion des lobes sinusoïdaux lors du passage de l'état mixte + vers l'état mixte -. Les valeurs des coefficients obtenues par ajustement à partir de l'équation 5.19 sont les suivantes :

- Etat mixte + : $a_g = 0.01$, $a_s = 0.006$, $q = 0.1^\circ$.
- Etat mixte - : $a_g = 0.012$, $a_s = -0.006$, $q = 9.2^\circ$.

Les mesures effectuées en fonction de la fréquence pour $\alpha_0 = 22.5^\circ$ mettent en évidence deux modes de relaxations, similairement aux mesures effectuées dans l'état mixte à 111.6°C et 111.7°C . La fréquence du premier mode est proche de 7000Hz , celle du deuxième mode proche de 150Hz . Les mesures diélectriques confirment la présence du mode dont la fréquence est proche de 7000Hz .

Température T	a_s	a_g	q
111.6°C Phase antiferro (+)	-0.008	0.006	7.1°
111.6°C Phase antiferro (-)	-0.005	0.008	6.5°
111.7°C Phase antiferro (+)	0.004	0.007	0.6°
111.7°C Phase antiferro (-)	-0.006	0.011	7.9°
112°C Phase antiferro (+)	0.006	0.01	0.1°
112°C Phase antiferro (-)	-0.006	0.012	9.2°

Tableau 5.2 : Détermination des coefficients a_s et a_g pour $T = 115, 112, 111.7, 111.6^\circ\text{C}$ par ajustement à l'aide de l'équation 5.18. Les signes « + » et « - » entre parenthèses désignent la polarité des états mixtes, respectivement positive et négative.

5.7 Conclusion

Les mesures de la réponse électro-optique en fonction de la fréquence effectuées dans la phase ferroélectrique ont révélé la présence d'un mode de relaxation de type ferroélectrique dont l'origine est attribuée à la rotation des molécules autour du cône smectique.

Les mesures effectuées sur l'hystérésis en descente de température ont montré qu'à ce mode ferroélectrique se superposait une contribution en biréfringence, d'amplitude

faible. Cette contribution en biréfringence a été mise en évidence dans l'état mixte, dans une gamme d'amplitude comparable, pour les trois températures étudiées, quelle que soit la polarité de l'état mixte. Nous avons associé cette contribution au mode de relaxation basse fréquence révélé par les mesures cole-cole électro-optiques pour un angle $\alpha_0 = 22.5^\circ$. La figure 5.27 représente la structure de l'échantillon supposée par le modèle (voir chapitre 2) sur la courbe d'hystérésis en descente de température (1), et dans l'état mixte (2) que nous prendrons arbitrairement positif.

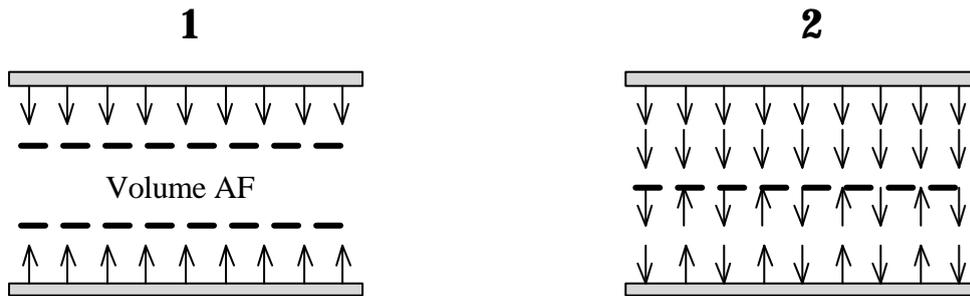
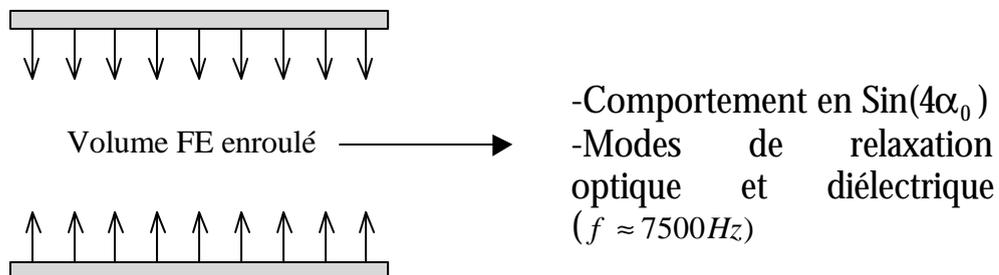


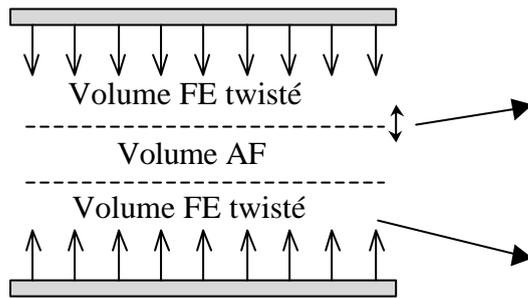
Figure 5.27 : Structures proposées de la phase antiferroélectrique en descente de température (1) et dans l'état mixte + (2).

Ces deux structures ont en commun une frontière séparant la partie ferroélectrique de la partie antiferroélectrique. Le mode de relaxation basse fréquence mis en évidence lors des mesures électro-optique est compatible avec un mouvement éventuel de la paroi séparant la zone ferroélectrique de la zone antiferroélectrique. Nous assimilons donc le mode haute fréquence à la contribution ferroélectrique (de l'hélice ou du twist) de la cellule, et le mode basse fréquence au mouvement de la paroi séparant la zone ferroélectrique de la zone antiferroélectrique. L'ensemble de ces résultats est schématisé ci-après :

-Point A : phase ferro, ancrage FE-FE , volume ferro enroulé.

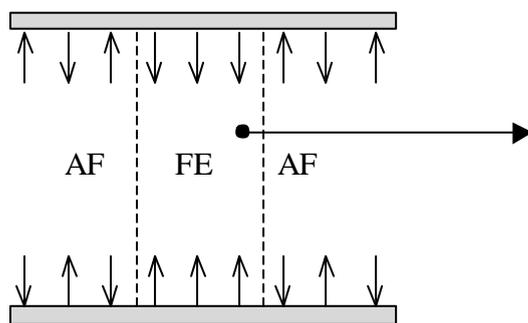


-Points B-C : phase antiferro, ancrage FE-FE, germination d'un volume antiferroélectrique au centre de la cellule permettant d'expliquer la baisse régulière de constante diélectrique.



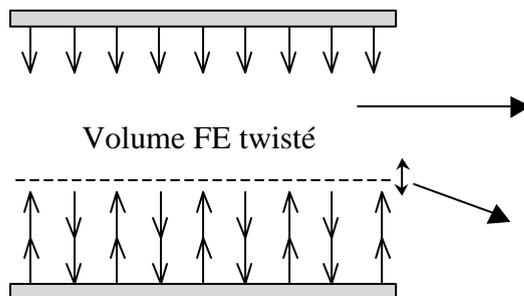
-Une contribution optique en biréfringence de très faible amplitude ($\text{Sin}^2(2\alpha_0)$).

-Point D : *phase antiferro*, ancrage AF-AF, volume antiferro.



-Comportement en $\text{Sin}(4\alpha_0)$ de TRES faible amplitude

-Points E-F-G : *phase antiferro*, ancrage FE-AF ou AF-FE suivant la polarité de l'impulsion appliquée aux bornes de la cellule. Ces ancrages induiraient des états volumiques identiques, qui seraient alors séparés par une paroi.



-Comportement en $\text{Sin}(4\alpha_0)$ de TRES faible amplitude

-Une contribution optique en biréfringence ($\text{Sin}^2(2\alpha_0)$)

Références

- 1 G. Anderson, I. Dahl, W. Kuczynski, S. T. Lagerwall, K. Sharp and B. Stebler, *Ferroelectrics*, 84, 285 (1988)
- 2 M. Born and E. Wolf, « principles of Optics » (Pergamon Press, London) (1959)
- 3 J. Max, *Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques*, CH 18 (1987)
- 4 P. Pieranski, E. Guyon and P. Keller, *J. Phys*, 36, 1005 (1975)
- 5 P. G. de Gennes, « The physics of Liquid Crystals » (Oxford University Press, New York, 1974)
- 6 P. Pieranski, E. Guyon, P. Keller, W. Kuczinski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 38, 275 (1977)
- 7 B. I. Ostrovskii, A. Z. Rabinovich, A. S. Sonin and B. A. Strukov, *Sov. Phys. JETP*, 47, 912 (1978)
- 8 V. Bourny, J. Pavel, V. Lorman, H. T. Ngyuen, *Ferroelectrics* 244, 303, (2000)
- 9 P. Debye, « Polar Molecules », Chemical Catalog Co., New York (1929)
- 10 Ismaïli, M., Joly, G., Isaert, N., and Anakkar, A., *Liquid Crystals*, 28, 2, 253-258 (2001)
- 11 Douali, R., Legrand, C., Faye, V., and Nguyen, H.T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 328, 209-219 (1999)

Chapitre 6

Mesures de courant pyroélectrique

6.1 Introduction

Les **chapitres 4** et **5** (mesures électro-optiques de balayages et courant de dépolarisation) ont mis en évidence des relations existant entre l'ancrage et les propriétés macroscopiques du cristal liquide étudié. La méthodologie de mesure utilisée dans l'un et l'autre cas nécessitait l'application d'un champ électrique externe alternatif, soit à déterminer la réponse du cristal liquide sous champ \vec{E} .

Les mesures de courant pyroélectrique exposées dans ce chapitre s'en distinguent par le chemin thermodynamique utilisée dans la caractérisation : le paramètre exciteur est désormais la variation de température ΔT du cristal liquide en fonction du temps.

6.2 Protocole expérimental

La cellule est préparée selon la méthode exposée dans le **chapitre 3**. Nous rappelons que le cristal liquide est confiné dans une cellule japonaise EHC de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur dont le traitement de surface favorise un ancrage planaire. L'ensemble cellule-four INSTEC est placé sur la platine d'un microscope polarisant ZEISS.

Malgré quelques similitudes apparentes avec le dispositif expérimental utilisé dans les mesures de spectroscopie électro-optique de balayage (**chapitre 5**), la technique exposée dans ce chapitre s'en distingue sur de nombreux points [1].

Le cristal liquide est éclairé par des impulsions de lumière blanche de forte puissance ($P = 100W$). Ces impulsions lumineuses induisent des variations de température du cristal liquide, i.e un courant pyroélectrique lorsque certaines conditions sont réunies. Nous discuterons ce point précis plus avant dans le chapitre.

Le montage de détection du courant pyroélectrique est similaire en tous points à celui utilisé dans la mesure du courant de dépolarisation, à ceci près que l'oscilloscope est remplacé par une détection synchrone (Lock-In). Le montage de mesure est représenté sur les *figures 6.1* et *6.2*.

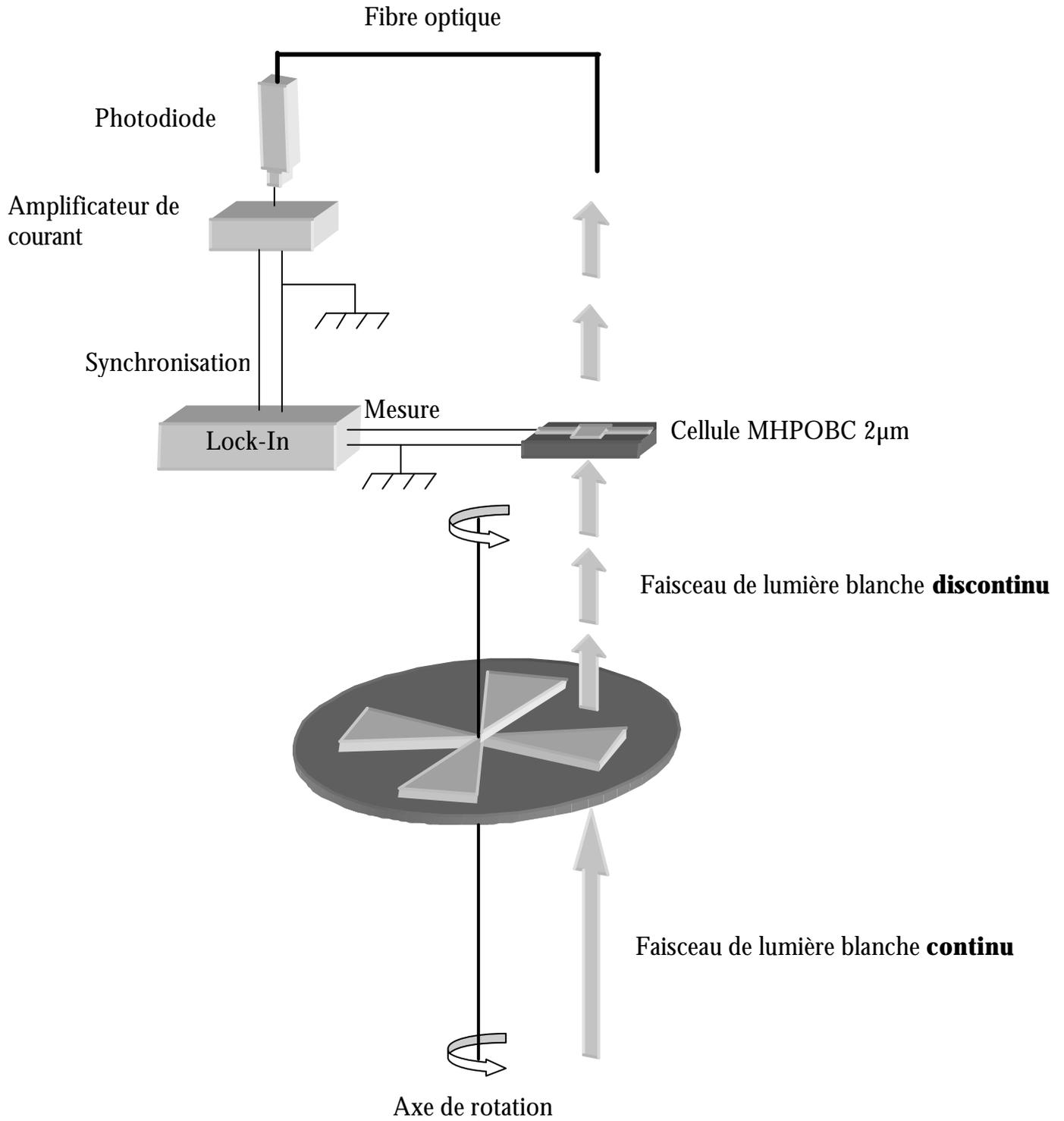


Figure 6.1 : Dispositif théorique de mesure du courant pyroélectrique.



Figure 6.2 : Dispositifs de mesure et détection du courant pyroélectrique similairement au courant de basculement (**chapitre 4**).

L'originalité de cette méthode de mesure réside dans la capacité d'utilisation des ressources fournies par le dispositif : la lumière blanche utilisée pour induire les variations de température ΔT du cristal liquide provient de l'éclairage standard du microscope.

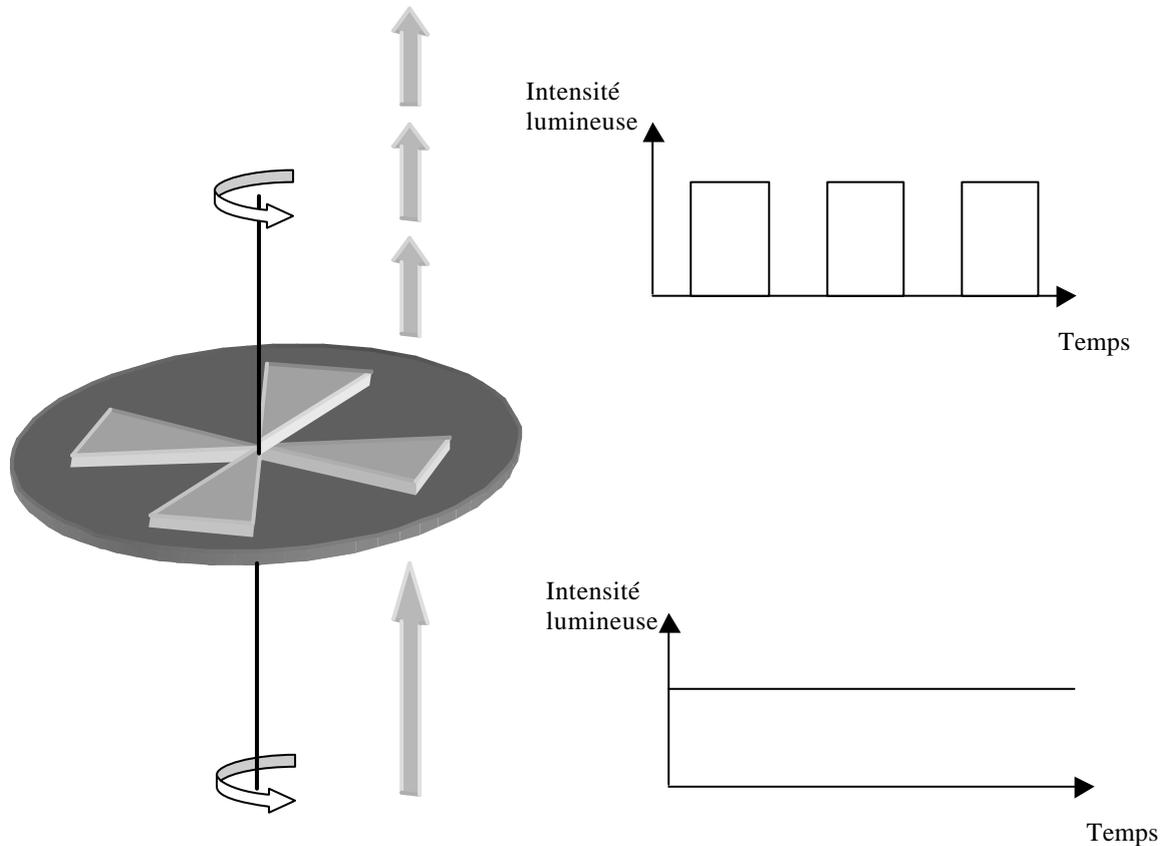


Figure 6.3 : Conversion du signal lumineux continu fourni par l'éclairage du microscope en signal alternatif à l'aide d'un disque rotatif à fréquence variable.

Un disque rotatif perforé à fréquence ajustable assure la conversion du signal lumineux continu provenant de l'éclairage du microscope en signal alternatif (figure 6.3). Ce disque rotatif, percé à intervalles réguliers, est mu par un moteur électrique. Ce dispositif permet l'ajustement de la vitesse de rotation du disque, i.e la fréquence des impulsions lumineuses envoyées sur le cristal liquide. L'absorption d'une partie du spectre lumineux par le cristal liquide est convertie en chaleur. Ce mécanisme génère donc une variation de température ΔT du composé (figure 6.4).

Nous décrivons plus avant dans ce chapitre une des conséquences de la variation de température ΔT de la cellule : la création d'un courant électrique I dans certaines phases induit par une variation de polarisation macroscopique ΔP du cristal liquide [2] [3] MHPOBC. Ce courant I induit est appelé courant pyroélectrique.

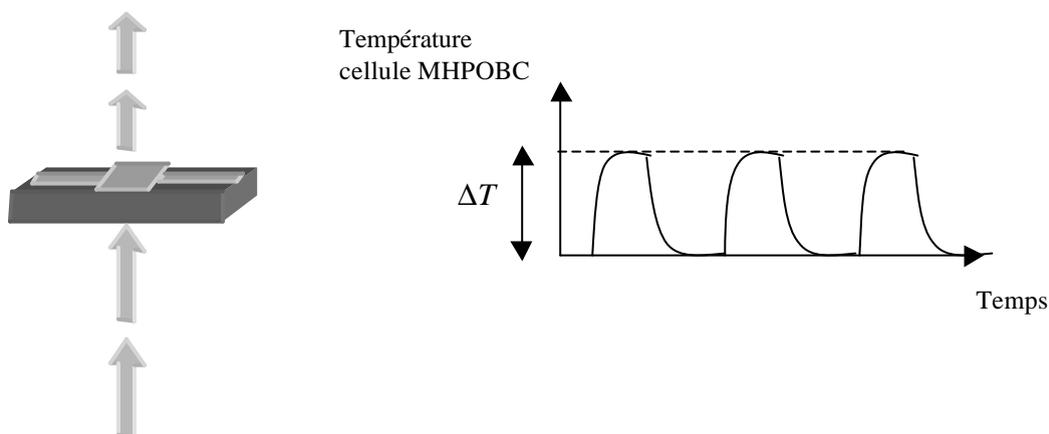


Figure 6.4 : Variation de température ΔT moyenne de la cellule MHPOBC induite par l'absorption des pulses de lumière.

L'utilisation du large faisceau lumineux issu du microscope permet un éclairage homogène du cristal liquide sur toute la surface active des électrodes.

L'étude de l'absorption d'une partie du spectre lumineux par la cellule ne sera pas abordée dans ce chapitre. Les mécanismes complexes de propagation de chaleur peuvent être éludés par l'optimisation du montage de mesure : nous nous attachons à obtenir le meilleur signal possible par la modification de deux paramètres :

- Fréquences des impulsions lumineuses.
- Ajustement de la surface des trous triangulaires (figure 6.5 et figure 6.6).

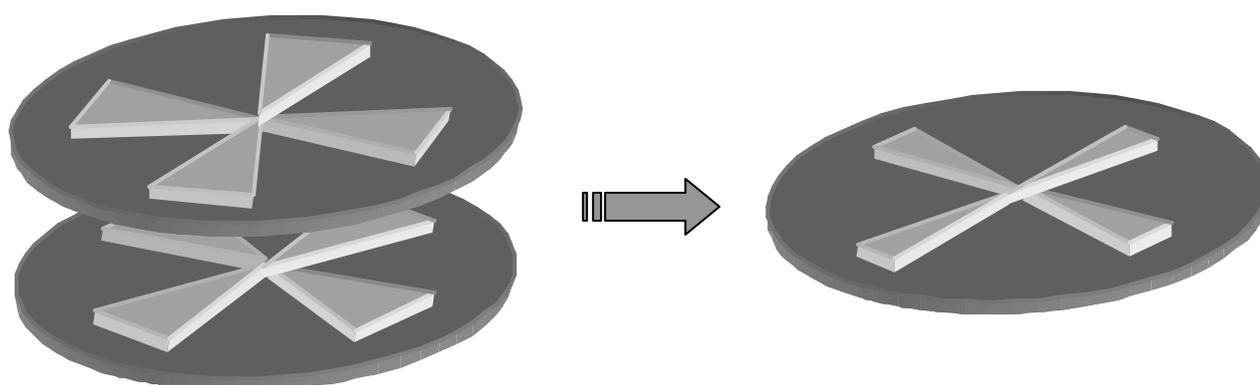


Figure 6.5 : Modification de la surface active d'éclairage par superposition de deux disques identiques.

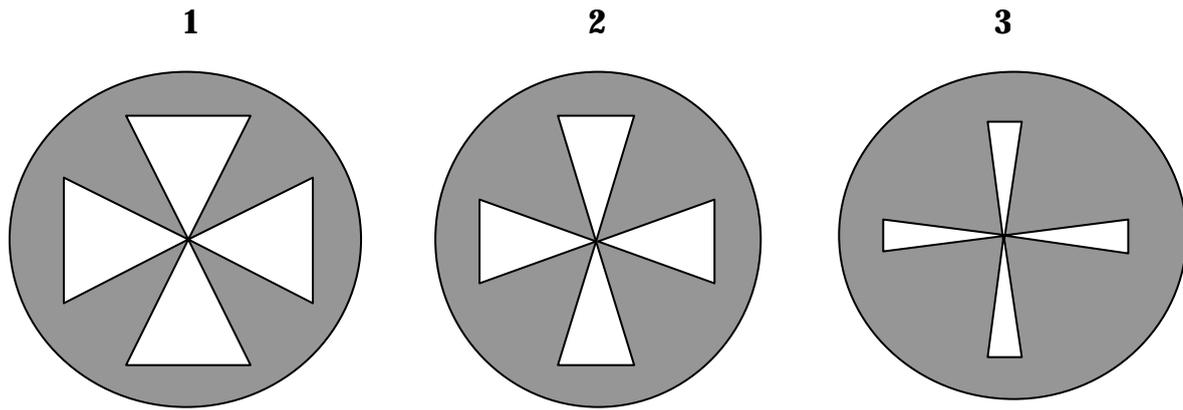


Figure 6.6 : Optimisation du signal pyroélectrique par ajustement des surfaces éclairées. Cet ajustement est obtenu par superposition de deux disques identiques en déphasage l'un par rapport à l'autre (1- déphasage 0° , 2- déphasage 15° , 3- déphasage 30°).

6.3 Principe théorique

L'induction d'un courant par une variation de température du cristal liquide (courant pyroélectrique) est conditionnée par plusieurs facteurs nécessaires mais non suffisants. La polarisation spontanée doit être non nulle. Elle doit en outre varier avec la température.

La figure 6.7 décrit la structure du cristal liquide en phase ferroélectrique confiné entre deux lames de verre. Les flèches représentent les polarisations moléculaires, les traits pointillés la frontière volume-surface.

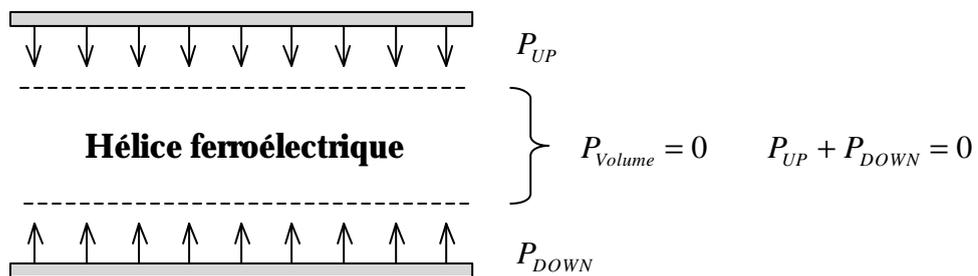


Figure 6.7 : Structure classique du cristal liquide MHPOBC confiné en cellule de $2\mu\text{m}$. La présence de l'hélice en volume couplée à la compensation des deux surfaces annule la polarisation macroscopique.

La polarisation peut être décomposée schématiquement comme la somme de trois contributions distinctes :

- La polarisation volumique : P_{Volume} .
- La polarisation portée par la surface supérieure (ou surface UP) : P_{UP} .
- La polarisation portée par la surface inférieure (ou surface DOWN) : P_{DOWN} .

La polarisation macroscopique est donnée par la relation 6.1 :

$$P = P_{Volume} + P_{UP} + P_{DOWN} = 0 \quad (6.1)$$

La géométrie imposée par la cellule entraîne donc l'annulation de la polarisation macroscopique P , d'une part par compensation de la surface supérieure par rapport à la surface inférieure, d'autre part du fait de l'existence de l'hélice ferroélectrique en volume. Une asymétrie du système conditionnera donc l'existence d'une polarisation macroscopique P .

Le coefficient pyroélectrique g est donné par la relation 6.2, avec T la température du cristal liquide :

$$g = \frac{dP}{dT} \quad (6.2)$$

g représente la dérivée de la polarisation P en fonction de la température, c'est-à-dire la pente de la tangente à la courbe $P(T)$.

Le dispositif mis en place ne permet pas une mesure directe du coefficient pyroélectrique g . La détection synchrone [4] effectuée par l'appareil de mesure (Lock-In) est une fonction du temps t et non de la température T . La relation 6.3 établit le lien entre le coefficient pyroélectrique g et le courant effectivement mesuré par le Lock-In :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dP}{dT} \times \frac{dT}{dt} \quad (6.3)$$

$\frac{dT}{dt}$ représente alors la variation de température ΔT de la cellule cristal liquide durant un temps Δt . Ce dernier terme est très complexe. Il est fonction de nombreux paramètres que nous ne détaillerons pas ici. Nous retenons un seul et unique résultat : le courant mesuré par la détection synchrone est égal au coefficient pyroélectrique que multiplie une fonction de la fréquence, soit donc (relation 6.4) :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dP}{dT} \times f(\Delta t) \quad (6.4)$$

La fonction $f(\Delta t)$ est supposée constante pour chaque température, c'est-à-dire que l'absorption de lumière ainsi que la propagation de chaleur au sein de la cellule ne dépendent pas de la température du cristal liquide. Les seuls paramètres susceptibles d'influencer la fonction $f(\Delta t)$, en l'occurrence la fréquences des pulses lumineux ainsi

que l'aire active d'éclairage du disque rotatif (figure 6.5) sont maintenus constants pour chaque température T .

La relation 6.1 montre que la polarisation macroscopique P du cristal liquide est nulle dans la géométrie étudiée (compensation des deux surfaces l'une par rapport à l'autre, présence d'une hélice en volume). Il est donc raisonnable de penser que le coefficient pyroélectrique g doit être nul quelle que soit la température (relation 6.5), en l'absence de champ électrique externe \vec{E} (L'application d'un champ \vec{E} entraînerait une déformation de l'hélice ferroélectrique, et consécutivement l'induction d'une polarisation macroscopique), soit donc $P = 0$.

$$\Delta P_{UP} + \Delta P_{DOWN} = 0 \quad (6.5)$$

Le protocole expérimental induit cependant une brisure de symétrie du système. L'annulation des actions de surface sous l'effet de la variation de température n'est en effet possible que dans la mesure où celles-ci sont parfaitement équivalentes. Un éclairage homogène et équivalent de chacune des surfaces en serait une condition indispensable.

Le coefficient pyroélectrique g est rendu non nul par l'action non compensée des surfaces l'une par rapport à l'autre. La figure 6.8 illustre ce propos :

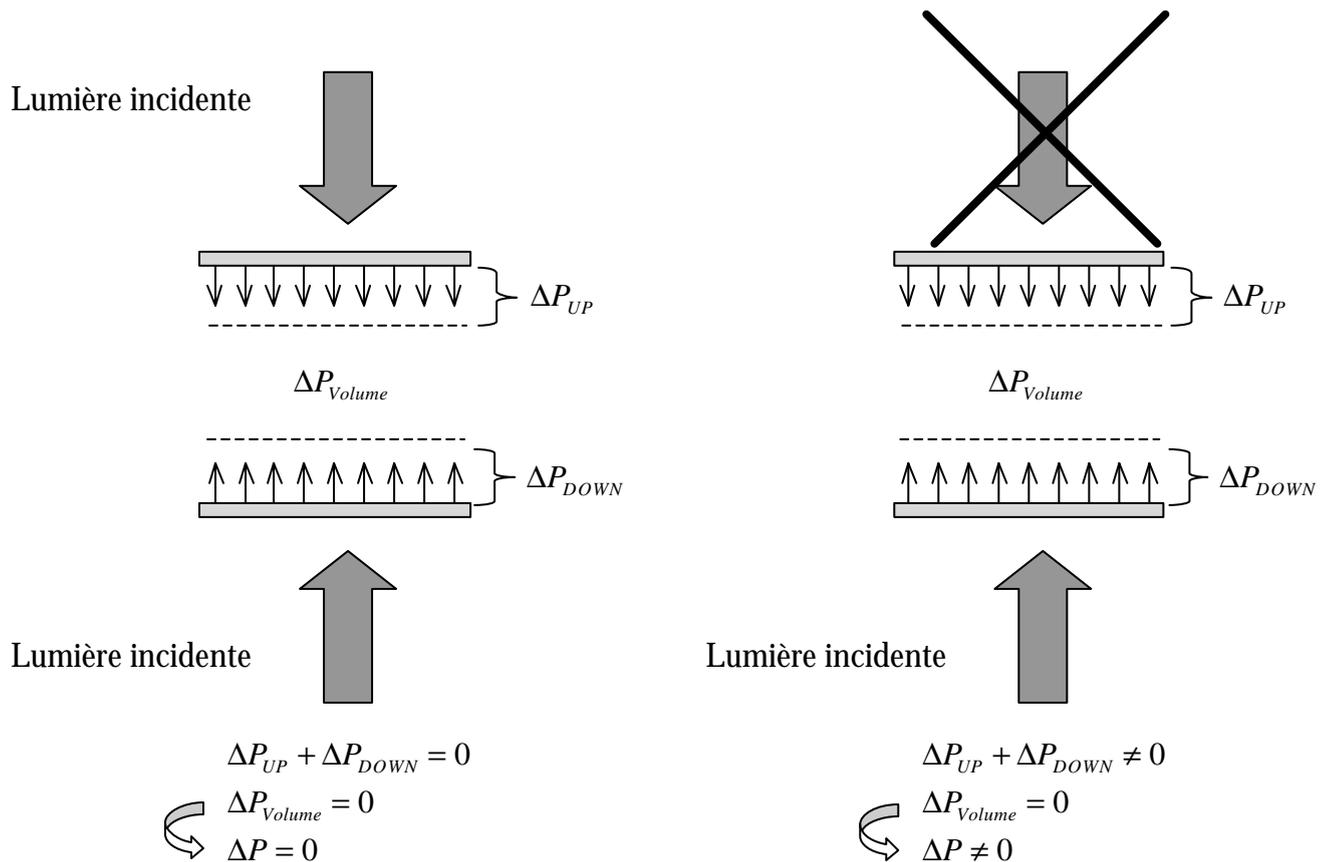


Figure 6.8 : Induction d'un courant pyroélectrique aux bornes de la cellule cristal liquide par introduction d'une dissymétrie dans l'éclairage des deux surfaces de verre [5].

La méthode d'éclairage (i.e chauffage) utilisée dans le protocole expérimental autorise donc l'induction d'un courant pyroélectrique aux bornes de la cellule. La chaleur se propage de la surface éclairée vers la surface non éclairée. Cette propagation à vitesse finie couplée à l'absorption de chaleur au travers de l'épaisseur de la cellule nous permet de considérer que la variation de polarisation ΔP_{DOWN} de la surface éclairée est différente de la variation de polarisation ΔP_{UP} de la surface non éclairée (la variation de température ΔT_{UP} de la surface supérieure est différente et déphasée dans le temps par rapport à la variation de température ΔT_{DOWN} de la surface inférieure), soit donc (6.6) :

$$\Delta P_{UP} + \Delta P_{DOWN} \neq 0 \quad (6.6)$$

La brisure de symétrie de l'action des surfaces par la méthodologie d'éclairage peut être amplifiée par application d'un champ électrique externe \vec{E} (figure 6.9) [6] :

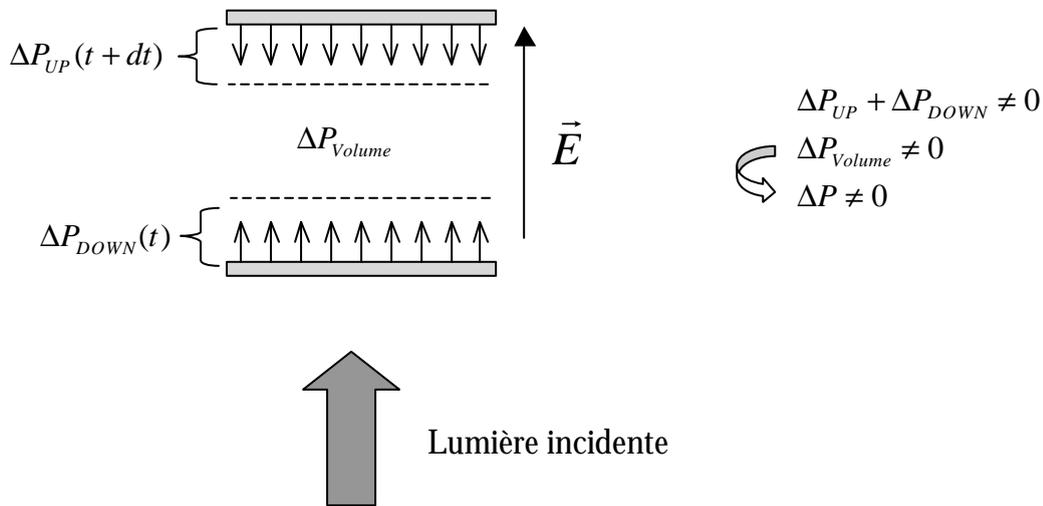


Figure 6.9 : Brisure de symétrie du système induite par action d'un champ électrique externe \vec{E} .

L'action d'un champ électrique externe continu (déformation de l'hélice ferroélectrique) et/ou l'action de l'éclairage dissymétrique de la cellule autorise donc l'existence d'un courant pyroélectrique.

6.4 Résultats et discussion

Des mesures de courant pyroélectrique ont été effectuées sur une cellule MHPOBC de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur. La figure 6.10 donne le résultat de la mesure du module de $\frac{dP}{dt}$ en fonction de la température **sans champ électrique E appliqué.**

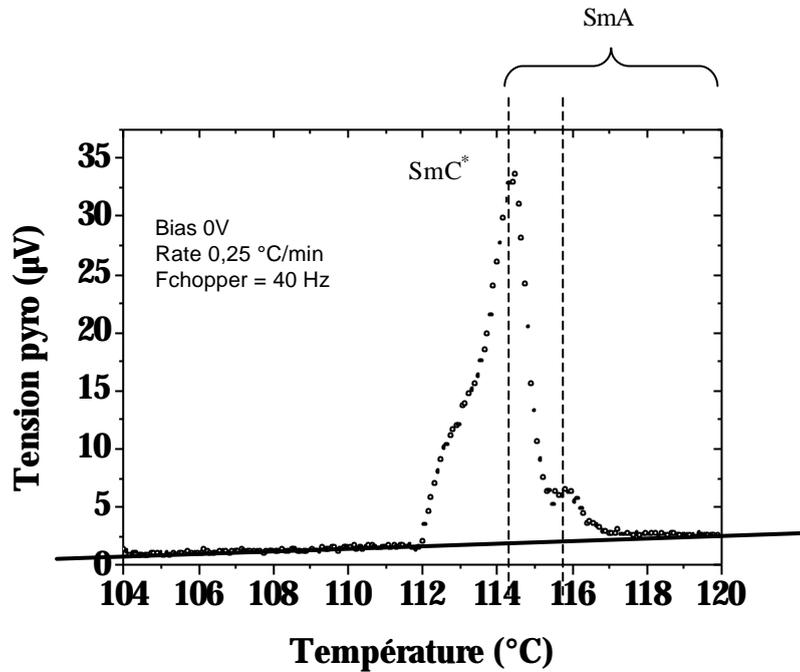


Figure 6.10 : Module de $\frac{dP}{dt}$ en fonction de la température pour $E = 0V$. La fréquence du chopper est de 40 HZ, la variation de température en fonction du temps de $+0.25^\circ C/min$ (température montante). La tension est mesurée sur la résistance $R = 150k\Omega$.

La température de transition SmA-SmC* (T_0) a été déterminée à partir d'une mesure de constante diélectrique réelle ϵ_r , soit $T_0 = 114.5^\circ C$. L'observation de la figure 6.10 entraîne plusieurs remarques importantes.

- Le courant pyroélectrique $\frac{dP}{dT}$ n'est pas nul malgré $P = 0$ et $E = 0$ (P polarisation macroscopique).
- Nous notons la présence de deux pics distincts. Le premier est situé à $T = 116^\circ C$ dans la phase paraélectrique, le deuxième à $T = 114.5^\circ C$ à la transition paraélectrique-ferroélectrique du bulk.
- Nous détectons un signal pyroélectrique de faible intensité dans la phase antiferroélectrique, et dans la phase paraélectrique, loin de la température de transition T_0 . Ce faible signal dépend linéairement de la température.

La première remarque peut sembler triviale. Cependant, la présence d'une hélice (ou d'un twist) ferroélectrique en volume ne permet pas l'existence d'une polarisation macroscopique, soit $P = 0$ (relation 6.1). Nous avons vu précédemment que la méthodologie spécifique de cette expérience, en l'occurrence le fait de n'éclairer la cellule que d'un seul côté était susceptible d'engendrer un courant pyroélectrique (relation 6.6, figure 6.9).

Ce résultat est une conséquence directe de l'ancrage aux surfaces de la cellule. Les deux surfaces, soumises chacune à une variation de température différente, ne se compensent plus totalement.

Nous l'avons vu dans le **chapitre 1**, l'action polaire de la surface sur les molécules ancrées (effet électroclinique de surface) décale la température de transition SmA-SmC* vers le haut. (1.7°C pour le MHPOBC en cellule de 2µm) [7]. La polarisation spontanée détectée dans la phase paraélectrique était associée aux surfaces. Ces résultats peuvent être analysés de façon similaire : l'effet de l'ancrage combiné à l'asymétrie d'éclairage du cristal liquide induit un courant pyroélectrique dans la phase SmA. Ce courant est engendré par les surfaces exclusivement, le volume n'ayant pas encore transité dans la phase ferroélectrique. En outre, le décalage en température de la transition des surfaces par rapport à la transition du volume mis en évidence dans la mesure de courant de dépolarisation (1.7°C), est très proche du décalage en température mesuré entre nos deux pics de courant pyroélectrique (1.5°C). Nous associons donc le pic présent dans la phase SmA à la transition des surfaces. Le second pic est associé à la transition SmA-SmC* (pente maximale de la polarisation P en fonction de la température, voir *figure 1.12*, **chapitre 1**).

La contribution pyroélectrique se superpose à une ligne de base linéaire de pente non nulle. La ligne noire continue (*figure 6.10*) en constitue le meilleur ajustement. La dépendance linéaire observée dans les phases antiferroélectrique et paraélectrique suggère un phénomène dépendant de la température. Ce phénomène est associé à un mouvement de charge engendré par l'agitation thermique du composé. Ces mouvements de charges peuvent avoir plusieurs causes :

- Déplacement ionique. Ce mouvement est influencé par la croissance de viscosité en fonction de la température.
- Création de porteurs chargés par dissociations moléculaires.
- Désorption ionique aux surfaces.

Au voisinage de la transition, l'énergie libre G du cristal liquide soumis à un champ électrique E peut prendre la forme décrite par la relation (6.7). La polarisation P a été substituée à l'angle d'inclinaison (ou angle de tilt) q en tant que paramètre d'ordre, car l'un et l'autre ont la même symétrie.

$$G = \pm g_1 P - \frac{g_2}{2} P^2 + \frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 - PE \quad (6.7)$$

avec $b > 0$. T_0 représente la température de transition SmA-SmC* du bulk.. g_1 et g_2 désignent les constantes d'ancrage respectivement polaire et quadrupolaire du cristal liquide (voir **chapitre 1**). Le signe \pm désigne les surfaces supérieure et inférieure par rapport au repère fixe du Laboratoire (**chapitre 1**).

La condition d'équilibre de l'énergie libre G donne (6.8)

$$\frac{dG}{dP} = 0, \text{ soit donc } [\mathbf{a}(T - T_0)P - \mathbf{g}_2 P] + bP^3 - E \pm \mathbf{g}_1 = 0 \quad (6.8)$$

L'ancrage polaire \mathbf{g}_1 contribue à renormaliser le champ électrique E appliqué. Cette action s'ajoute ou se retranche au champ électrique suivant la surface considérée (UP ou DOWN).

La constante quadrupolaire \mathbf{g}_2 décale la température de transition des surfaces vers les hautes températures.

Soit donc : $E \rightarrow E'$, $T_0 \rightarrow T_{0s}$, avec E' le champ électrique E renormalisé par la constante \mathbf{g}_1 , et T_{0s} température de transition de la surface ($T_{0s} > T_0$). Un complément pourra être obtenu dans le **chapitre 1**.

D'où la relation 6.9, en considérant la polarisation P faible dans la phase paraélectrique.

$$P = \frac{E'}{\mathbf{a}(T - T_{0s})} \quad (6.9)$$

Nous obtenons le coefficient pyroélectrique $\frac{dP}{dT}$ par la relation 6.10

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{E'}{\mathbf{a}(T - T_{0s})^2} \quad (6.10)$$

Soit donc (6.11)

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{dP}{dT}}} = (T - T_{0s}) \cdot \sqrt{\frac{\mathbf{a}}{E'}} \quad (6.11)$$

Les mesures de courant pyroélectrique en fonction de la température ont été effectuées pour différentes valeurs de champ électrique E appliqué.

Nous avons, similairement au travail effectué dans le **chapitre 4** pour les mesures diélectriques et électro-optiques, tracé la dépendance de l'inverse du courant pyroélectrique [8] à la racine carrée en fonction de la température, soit $\frac{1}{\sqrt{\frac{dP}{dT}}}$ en fonction

de la température T (*figure 6.11* pour $E = 5V$)

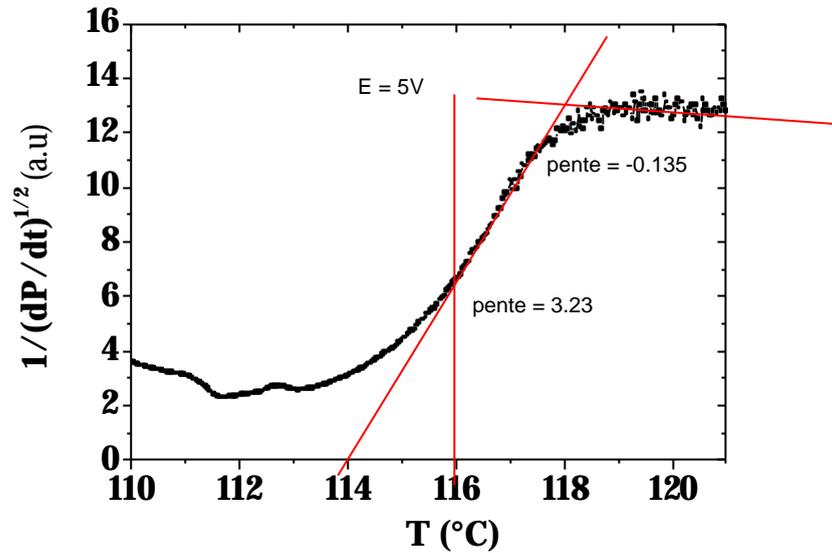


Figure 6.11 : Détermination de $\frac{1}{\sqrt{\frac{dP}{dT}}}$ en fonction de la température T à partir des mesures de courant pyroélectrique pour un champ continu appliqué $E = 5V / 2\mu m$.

Nous retrouvons le comportement linéaire prédit par la théorie de Landau simplifiée à la transition SmA-SmC* **de la surface**. La rupture de pente (figure 6.11) localisée à $T \approx 116^\circ C$ est représentative de la température de transition T_{0s} de la surface.

Nous observons une deuxième rupture de pente autour de $T = 118^\circ C$. Le fond continu mesuré au delà de cette température correspond au mouvement de charges décrit précédemment.

Les pentes mesurées dans la zone située entre $T = 116^\circ C$ et $T = 118^\circ C$ ont été reportées en fonction de $\frac{1}{\sqrt{E}}$ (figure 6.12). La courbe en trait plein représente le meilleur ajustement de cette courbe par une ligne droite. Cette droite passe par le point de coordonnée (0,0). A ce point précis correspond la pente théorique mesurée pour un champ électrique infini.

La théorie de Landau simplifiée à la transition SmA-SmC* est parfaitement corrélée avec les résultats décrits par les figures 6.11 et 6.12.

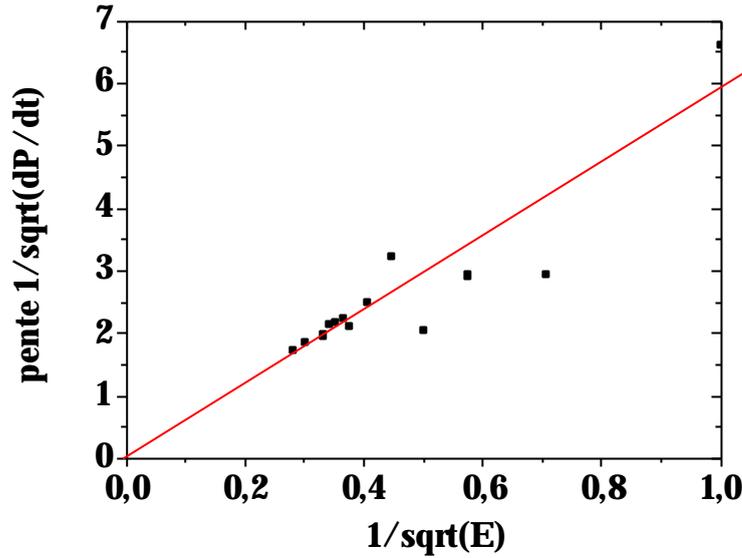


Figure 6.12 : Pentas de $\frac{1}{\sqrt{\frac{dP}{dT}}}$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{E}}$, avec E champ électrique continu appliqué sur la cellule.

Similairement aux mesures diélectriques et électro-optiques (**chapitre 4**), le coefficient pyroélectrique décrit bien le comportement du soft mode [7] dans la phase SmA, à la transition SmA-SmC*. L'influence de l'ancrage polaire (g_1) diminue avec l'augmentation du champ électrique.

A la mise en évidence des effets de surface s'ajoute une méthode supplémentaire de détermination de la température de transition SmA-SmC*.

6.5 Conclusion

Les mesures pyroélectriques effectuées sur une cellule plane de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont permis d'affiner la compréhension du rôle de l'ancrage à la transition SmA-SmC*.

Les résultats ont révélé la présence de deux contributions, l'une à la transition ferroélectrique-antiferroélectrique du volume, l'autre dans la phase SmA.

Ce dernier pic a été attribué à une contribution de surface, par analogie avec les résultats de courant de dépolarisation effectués dans la phase SmA [6] (voir **chapitre 1**).

L'écart de température séparant les deux maxima des contributions pyroélectriques (1.5°C) est très proche de l'écart des températures de transition de la surface et du volume ($T_{0S} - T_0$) mis en évidence à l'aide de mesure de courant de dépolarisation autour de la transition SmA-SmC* ($T_{0S} - T_0 = 1.7^\circ\text{C}$).

La méthodologie spécifique d'éclairage a permis d'amplifier l'influence de l'ancrage, et de permettre ainsi la détection d'un courant pyroélectrique sans déformation de l'hélice (ou du twist) ferroélectrique.

Les mesures effectuées en fonction du champ électrique E appliqué ont révélé un comportement du coefficient pyroélectrique conforme à la théorie de Landau simplifiée de la transition SmA-SmC*.

Cette mesure constitue de fait une technique complémentaire de détermination de la température de transition SmA-SmC* des surfaces et du volume, aux mesures diélectriques et électro-optiques (**chapitre 4**).

Références

- 1 A.M. Glass, J. S. Patel, J. W. Goodby, D. H. Olson, and J. M. Geary, *J. Appl. Phys.* 60, 2278 (1986)
- 2 L. M. blinov, L. A. Beresnev, N. M. Shtykov, and Z. M. Elashvili, *Journal de physique* 40, C3-269 (1979)
- 3 J. W. O'Sullivan, Yu. P. Panarin, J. K. Vij, A. J. Seed, M. Hird, and J. W. Goodby, *J. Phys. Condens. Matter* 8, L551 (1996)
- 4 J. Max, *Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques*, CH 18 (1987)
- 5 Shtykov, N. M., and Vij, J. K., *Ferroelectrics*, 311, 21-32 (2004)
- 6 J. W. O'Sullivan, Yu. P. Panarin, and J. K. Vij, *J. Appl Phys.* 77 ,3 (1995)
- 7 Pavel, J., Bourny, V., and Jaidann, M., 8th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, P2-44 (2001)
- 8 Douali, R., Legrand, C., Faye, V., and Nguyen, H.T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 328, 209-219 (1999)

Conclusion

Cette thèse a porté sur l'étude de l'effet de l'ancrage sur les propriétés macroscopiques d'un cristal liquide thermotrope antiferroélectrique, le MHPOBC, confiné en cellule de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur. Le MHPOBC présente une riche séquence de phases accessibles par variation de température (SmA , SmC^*_{α} , SmC^* , SmC^*_A).

Ce travail a été mené sur deux fronts :

- Un front théorique basé sur l'analyse de l'énergie d'ancrage. Cette approche a permis d'expliquer nombre de résultats expérimentaux obtenus dans les cellules minces.
- Un front expérimental, développé sur la base de trois techniques originales de caractérisation.

Etude théorique de l'ancrage

Des mesures effectuées au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée d'Amiens en 1999 ont montré que l'application d'une impulsion électrique aux bornes d'une cellule cristal liquide de faible épaisseur ($2\mu\text{m}$), dans la phase antiferroélectrique, et non loin de la transition ferroélectrique-antiferroélectrique, induisait une modification durable de la constante diélectrique réelle ϵ_r .

L'étude théorique de l'énergie d'ancrage dans la phase antiferroélectrique a permis d'expliquer ce résultat.

La seule action de la température sur la cellule cristal liquide permet d'obtenir les combinaisons d'ancrages (surface supérieure-surface inférieure) FE-FE dans la phase ferroélectrique, et FE-FE ou AF-AF dans la phase antiferroélectrique (FE=ferroélectrique, AF=antiferroélectrique). L'application d'une impulsion électrique aux bornes de l'échantillon, dans une certaine gamme de température, induit un changement d'ancrage sur l'une des deux surfaces. Les états accessibles sont alors AF-FE ou FE-AF (états mixtes).

Cette modification de l'ancrage induit une modification de la structure volumique du cristal liquide, i.e un saut de la constante diélectrique réelle ϵ_r .

Techniques expérimentales

La caractérisation du cristal liquide s'est effectuée sur la base de trois techniques expérimentales originales :

- Mesure du **courant de dépolarisation à basses fréquences** adaptée à l'étude de l'état mixte.
Une rampe de tension est appliquée sur l'échantillon dans l'état mixte entre 0 et $\pm E$. L'analyse du courant induit par l'application de cette rampe fournit de précieuses informations sur la structure du cristal liquide. Le protocole mis en place a en outre permis une analyse complète de chacune des contributions contenues dans le courant de dépolarisation (mesure de la capacité «dynamique» de la cellule, études des ions...).
- Mesure de la **réponse électro-optique** par spectroscopie électro-optique de balayage.
L'échantillon placé entre polariseurs croisés est éclairé par une lumière blanche. L'application d'un champ électrique de faible amplitude parallèlement aux couches smectiques induit une déviation de l'axe optique moyen de l'échantillon par rapport aux polariseurs/analyseurs croisés. Cette déviation de l'axe optique se traduit par une modulation ΔI de l'intensité lumineuse transmise à travers la cellule. Cette mesure peut s'effectuer en fonction de:
 - l'angle axe optique-analyseur α_0
 - la température T pour différents angles α_0
 - la fréquence d'excitation du champ électrique E
- Mesure du **courant pyroélectrique** à la transition paraélectrique-ferroélectrique.
Le cristal liquide est soumis à des impulsions lumineuses au voisinage de la transition paraélectrique-ferroélectrique. L'absorption de la lumière par le composé entraîne une faible variation de température ΔT , induisant la création d'un courant pyroélectrique (dans une certaine gamme de température). Les impulsions lumineuses sont générées par un disque rotatif éclairé par une lumière blanche.

Résultats

La mesure de courant de dépolarisation adaptée à l'étude de l'état mixte a confirmé l'analyse de l'énergie d'ancrage menée dans la phase antiferroélectrique. Les courants mesurés durant l'application des rampes de tension ont permis de distinguer clairement l'état mixte positif (AF-FE) de l'état mixte négatif (FE-AF). La précision des résultats obtenus a rendu possible l'étude des proportions ferroélectrique-antiferroélectrique en fonction de la température, sur la base du modèle théorique de l'ancrage. Un lien direct a pu être établi entre le rapport des constantes d'ancrage antiferro/ferro $\frac{g_3}{g_2}$, et la température T . L'étude effectuée dans la phase paraélectrique a en outre permis de mieux cerner le rôle des ions dans les courants mesurés.

La spectroscopie électro-optique de balayage en première harmonique couplée aux mesures de constante diélectrique a mis en évidence deux modes de relaxations, respectivement haute et basse fréquence:

- dans l'état mixte.
- dans la phase antiferroélectrique, sur la courbe de descente en température.

Le mode de relaxation haute fréquence ($\approx 7500\text{Hz}$) a été associé à la contribution ferroélectrique du volume. Le mode basse fréquence, lié à la variation de biréfringence du cristal liquide, a quant à lui été attribué au mouvement de la paroi séparant la partie antiferroélectrique de la partie ferroélectrique.

Enfin, la mesure de courant pyroélectrique à ***champ nul*** au voisinage de la transition paraélectrique-ferroélectrique a montré un décalage en température de la transition du volume (T_0) par rapport à la surface (T_{0s}), soit $T_{0s} - T_0 = 1.5^\circ\text{C}$. Ce résultat est parfaitement corrélé avec de précédentes mesures de courant de dépolarisation effectuées au voisinage de la transition paraélectrique-ferroélectrique au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée d'Amiens par M. Jaidann (1999). Cette mesure de l'effet électroclinique de surface avait mis en évidence un décalage de température $T_{0s} - T_0 = 1.7^\circ\text{C}$ sur un composé similaire.

L'existence d'un courant pyroélectrique à ***champ nul*** est en outre une signature directe de l'effet des surfaces : l'action de chacune des surfaces (UP et DOWN) n'est plus compensée mutuellement du fait de l'asymétrie d'éclairage imposée par le protocole expérimental.

L'ensemble des travaux effectués durant cette thèse a donc permis de mieux cerner l'influence de l'ancrage sur les propriétés générales des cristaux liquides en milieu confiné. Cette compréhension est le fruit d'une synthèse complexe de résultats théoriques et expérimentaux.

La conclusion de cette thèse est sans équivoque : l'ancrage influe considérablement sur les propriétés volumiques des cristaux liquides ferroélectriques et antiferroélectriques confinés en cellule mince.

Résumé

L'influence du confinement sur les propriétés macroscopiques d'un cristal liquide antiferroélectrique (MHPOBC) a été étudiée sur une cellule planaire de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur. Une attention toute particulière a été apportée à la transition de phase ferroélectrique-antiferroélectrique.

Une analyse théorique a montré que deux ancrages distincts, ferroélectrique (FE) et antiferroélectrique (AF), peuvent exister dans la phase antiferroélectrique. La combinaison des ces ancrages (FE) et (AF) avec les surfaces supérieures et inférieures de la cellule autorise quatre structures différentes : 1) FE-FE, 2) AF-AF, 3) AF-FE, 4) FE-AF. Les états 3) et 4) sont appelés états mixtes. Ils peuvent être obtenus par application d'une impulsion électrique sur la cellule.

Trois méthodes expérimentales ont été développées durant cette thèse afin de prouver l'existence des ces états mixtes : 1) spectroscopie électro-optique de balayage, 2) courant de dépolarisation à très basse fréquence (de l'ordre de 20 mHz), 3) mesures de courant pyroélectrique. Les résultats obtenus sont complémentaires et confirment clairement l'existence de ces états.

Une étude complémentaire a montré une très forte influence des ions dans les mesures de courant de dépolarisation.

Les mesures de courant pyroélectrique menées à la transition para-ferro ont également confirmé de précédentes études portant sur l'effet électroclinique de surface. Cet effet est un exemple typique de l'influence des conditions aux limites sur les propriétés générales des échantillons confinés en cellules minces.

Mots clés

Cristaux liquides, ancrage, transition de phase, antiferroélectrique, ferroélectrique, paraélectrique, ions, confinement, courant pyroélectrique, courant de dépolarisation, spectroscopie électro-optique de balayage.