



Dispersion de nanoparticules ferroélectriques dans un cristal liquide : élaboration, transitions de phases et propriétés diélectriques

Yaochen Lin

► To cite this version:

Yaochen Lin. Dispersion de nanoparticules ferroélectriques dans un cristal liquide : élaboration, transitions de phases et propriétés diélectriques. Electronique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2017. Français. NNT : 2017DUNK0443 . tel-01558913

HAL Id: tel-01558913

<https://theses.hal.science/tel-01558913>

Submitted on 10 Jul 2017

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.

N° d'ordre :

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : ÉLECTRONIQUE

par

Yaochen LIN

Dispersion de nanoparticules ferroélectriques dans un cristal liquide : élaboration, transitions de phases et propriétés diélectriques

Soutenue le 03 Mars 2017 devant la Commission d'Examen constituée de :

V. MADRANGEAS	Professeur Université de Limoges	Président, Rapporteur
P. QUEFFELEC	Professeur Université Bretagne Occidentale	Rapporteur
J.-F. BLACH	Maître de Conférences Université d'Artois	Examineur
C. MEYER	Maître de Conférences Université de Picardie Jules Verne	Examineur
R. DOUALI	Professeur Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse
A. DAOUDI	Professeur Université du Littoral Côte d'Opale	Co-Directeur de thèse
F. DUBOIS	Maître de Conférences Université du Littoral Côte d'Opale	Encadrant

*Shallow men believe in luck.
Self-trust is the first secret of success.
—Ralph Waldo Emerson*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe Systèmes Moléculaires pour Applications Electroniques et électro-Optiques (SMAEO) de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).

Dans un premier temps, je présente mes remerciements au directeur du laboratoire, Monsieur Abdelhak Hadj Sahraoui, professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et permis de mener ce travail à son terme dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier Monsieur Christian Legrand, professeur à l'ULCO et responsable de l'équipe SMAEO, de m'avoir accueilli et permis de réaliser mes travaux dans son équipe de recherche.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Redouane Douali, professeur à l'ULCO, pour avoir encadré et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer ma très grande gratitude pour m'avoir proposé ce sujet de thèse ainsi que de m'avoir fait bénéficier de son expertise et de ses compétences dans le domaine des cristaux liquides et mesures diélectriques. Je lui adresse également mes remerciements pour la confiance qu'il m'a accordée le long de cette thèse.

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

Je tiens aussi à remercier mon co-encadrant, Monsieur Frédéric Dubois, maître de conférences à l'ULCO. Merci pour son soutien et ses conseils professionnels qui m'ont permis de réussir ce mémoire.

Je tiens à remercier Madame Valérie Madrangeas, professeur à l'Université de Limoges, et Monsieur Patrick Queffelec, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Je suis honoré de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Je remercie également Monsieur Jean-François Blach et Madame Claire Meyer, maîtres de conférences à l'Université d'Artois et à l'Université de Picardie Jules Verne, d'avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse. Je les remercie de m'avoir fait profiter de leurs compétences et expériences scientifiques sur les nanoparticules ferroélectriques et les cristaux liquides et des moments de discussions agréables.

Merci à Monsieur Benoît Duponchel, ingénieur d'études à l'UDSMM, de m'avoir aidé à réaliser les caractérisations des matériaux par microscopie à force atomique et analyse enthalpique différentielle. Je remercie également le doctorant Alejandro Segovia-Mera de l'UDSMM, pour ses connaissances en élaboration des nanocolloïdes.

Un grand merci aux autres membres de l'équipe et du laboratoire pour leur soutien, leur gentillesse et leur accueil chaleureux pendant ces années inoubliables, et avec qui j'ai partagé de bons moments : Corinne Ait Said, Mathieu Bardoux, Yahia Boussoualem, Eliane Bsaibess, Jean-Claude Carru, Sylvain Delenclos, Michaël Depriester, Kévin Dumaisnil, Abdelaziz Ellass, Mohamad Ali El Romh, Didier Fas-

quelle, Joël Gest, Fabrice Goutier, Yoan Greiner, Mikhaël Halaby-Macary, Philippe Hus,, Corinne Kolinsky, Freddy Krasinski, Gérard Leroy, Jean-Marc Leblond, Stéphane Longuemart, Manuel Mascot, Allen Matthew, Christian Naa, Patrick Ropa, Bertrand Splingart, Amina Tachafine, Karim Touati, Nicolas Tentillier, Nicolas Waldhoff.

Enfin, je remercie ma famille, en particulier mes parents et ma femme, pour leur soutien. Ma future fille m'apporte une motivation et du plaisir inimaginables.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Généralités et état de l'art	7
1.1 Les cristaux liquides nématiques : généralités et applications	9
1.1.1 Les phases cristal-liquides	9
1.1.2 La phase nématique	10
1.1.2.1 Paramètre d'ordre et transition de phases	10
1.1.2.2 Propriétés élastiques	14
1.1.2.3 Anisotropies optique et diélectrique	14
1.1.2.4 Moment dipolaire, polarisabilité et permittivité	15
1.1.3 Applications	18
1.1.4 Composites polymères/cristaux liquides nématiques	22
1.2 Nanocolloïdes à base de cristaux liquides nématiques	24
1.2.1 Déformation de l'orientation du cristal liquide	24
1.2.2 Le cristal liquide pour l'assemblage des inclusions	26
1.2.3 Des nano-objets pour des dispositifs plus performants	27
1.3 Nanoparticules ferroélectriques dans un cristal liquide nématique	32
1.3.1 Les matériaux ferroélectriques utilisés comme dopants	32
1.3.2 Mise en évidence du couplage matrice/inclusions	34
1.3.3 Optimisation et reproductibilité de l'effet des nanoparticules	36
1.3.4 Extension de la théorie de Maier-Saupe : énergie libre, paramètre d'ordre et transitions de phases	38
1.4 Conclusion	42
2 Matériaux, morphologie et transitions de phases	45
2.1 Les matériaux utilisés	47
2.1.1 Le cristal liquide 8CB	47
2.1.2 Les nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$	49
2.2 Les nanocolloïdes 8CB/ $Sn_2P_2S_6$	51
2.2.1 Élaboration et morphologie	51
2.2.2 Transitions de phases : résultats et modèles théoriques	53
2.2.2.1 Transition de phases nématique-isotrope	53
2.2.2.2 Transition de phases smectique A-nématique	62

2.3	Conclusion	66
3	Caractérisation diélectrique des nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$	67
3.1	Spectroscopie diélectrique : principe et dispositif expérimental . . .	69
3.1.1	Principe	69
3.1.2	Dispositif expérimental	71
3.2	Résultats et discussions	73
3.2.1	Spectres diélectriques	73
3.2.2	Étude en fonction de la température	76
3.2.3	Permittivités et réponse diélectriques des nanocolloïdes . . .	87
3.2.4	Anisotropie diélectrique	91
3.3	Conclusion	95
4	Nanocolloïdes avec des nanoparticules polaires sélectionnées	97
4.1	Sélection des nanoparticules polaires	99
4.1.1	Effet d'un champ électrique sur une particule chargée	99
4.1.2	Dispositif de sélection des nanoparticules polaires	99
4.1.3	Nanoparticules sélectionnées et nanocolloïdes étudiés	101
4.2	Transitions de phases	103
4.3	Propriétés diélectriques	107
4.4	Conclusion	111
	Conclusions et Perspectives	113
	Bibliographie	117
	Valorisation du travail de recherche	131

Introduction générale

Depuis leur découverte, les cristaux liquides ont suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique ; ils ont fait l'objet d'une multitude de travaux. Au niveau des études fondamentales, les états de la matière, appelés mésophases, présentés par les cristaux liquides ont été à l'origine de plusieurs axes de recherche dans les différents domaines scientifiques ; Pierre-Gilles de Gennes a obtenu le prix Nobel de physique en 1991 suite à ses travaux de recherche sur ces matériaux.

Les propriétés fascinantes des cristaux liquides ont été mises à profit pour développer différentes applications telles que les dispositifs d'affichage et de visualisation bien connus de nos jours. Les applications se sont diversifiées au fil des années, notamment grâce à la synthèse de nouvelles molécules présentant des phases et des propriétés originales. Le développement de matériaux composites à base de cristaux liquides a contribué à l'amélioration des dispositifs existants ; dans cette nouvelle catégorie de matériaux, nous pouvons citer les PDLCs (Polymer Dispersed Liquid Crystals) et les PSLCs (Polymer Stabilized Liquid Crystals).

Depuis quelques années, un autre type de matériaux hybrides à base de cristaux liquides est étudié ; il s'agit de la dispersion de nano-objets dans une matrice cristal liquide. Dans ces nanocolloïdes, différents types d'inclusions sont utilisées : nanotubes de carbone, nanoparticules magnétiques, Quantum Dots ... **le travail présenté dans ce manuscrit concerne les nanocolloïdes obtenus par dispersion de nanoparticules ferroélectriques dans un cristal liquide nématique.** Dans ces nanocolloïdes, le couplage entre la polarisation des nanoparticules ferroélectriques et les molécules du cristal liquide se traduit par une augmentation du paramètre d'ordre. Ceci se manifeste par une modification de certaines propriétés du cristal liquide telles que les températures de transitions de phases, la biréfringence et l'anisotropie diélectrique.

L'effet des nanoparticules ferroélectriques peut être mis à profit pour améliorer les performances des dispositifs à cristaux liquides. En effet, l'anisotropie diélectrique constitue un paramètre important dans certains dispositifs électroniques utilisant les cristaux liquides nématiques. Une réduction du temps de réponse et de la tension de basculement a été rapportée dans la littérature. C'est également le cas des composants microondes agiles en fréquence. Ces applications font l'objet de travaux de recherche développés au sein de l'Unité de Dynamique et Struc-

ture des Matériaux Moléculaires (UDSMM, Université du Littoral Côte d'Opale). L'utilisation des nanocolloïdes étudiés peut être envisagée dans ces dispositifs.

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse aux propriétés diélectriques des cristaux liquides nématiques dopés par des nanoparticules ferroélectriques. L'objectif de cette étude fondamentale est de comprendre les paramètres qui sont à l'origine de l'augmentation de l'anisotropie diélectrique. Pour ce faire, la caractérisation diélectrique des nanocolloïdes a été couplée à une étude des transitions de phases. En effet, aussi bien les températures de transitions que les propriétés diélectriques sont liées au paramètre d'ordre du cristal liquide ; la corrélation des résultats obtenus à partir des deux techniques permet de conforter les interprétations. Ce travail bénéficie d'une double compétence développée sur les cristaux liquides au sein de l'UDSMM :

- l'élaboration des matériaux composites et leurs caractérisations morphologique et thermodynamique ;
- la caractérisation électrique des matériaux dans de larges gammes de fréquence et de température.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons d'abord des généralités sur les cristaux liquides nématiques ; il s'agit principalement des notions fondamentales permettant la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants. Certaines applications des cristaux liquides nématiques sont également abordées afin de montrer l'importance des propriétés diélectriques de ces matériaux. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse des recherches bibliographiques que nous avons effectuées sur le dopage des cristaux liquides nématiques par des nano-objets ; l'accent est mis sur le cas des nanoparticules ferroélectriques.

- Le deuxième chapitre concerne la présentation des matériaux élaborés et leurs caractérisations morphologique et thermodynamique. Les températures de transitions sont étudiées à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (AED) ; les résultats expérimentaux sont discutés en confrontation avec des modèles théoriques.

- Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés diélectriques en fonction de la température et de la concentration des nanoparticules ferroélectriques des nanocolloïdes. Les températures de transitions déterminées à partir de l'étude diélectrique en fonction de la température sont comparées à celles obtenues par AED. La réponse diélectrique des nanocolloïdes est discutée en corrélation avec les températures de transitions.

- Les nanocolloïdes contenant des nanoparticules ferroélectriques sélectionnées font l'objet du dernier chapitre de ce mémoire. Il s'agit de nanoparticules fortement polaires sélectionnées à partir des nanoparticules brutes utilisées dans les chapitres 2 et 3. Dans un premier temps, nous présentons le dispositif de sélection développé à l'Université d'Artois au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide. Les transitions de phases et les propriétés diélectriques des nanocolloïdes sont discutées en comparaison avec les résultats des chapitres 2 et 3.

Chapitre 1

Généralités et état de l'art

Dans la première partie de ce chapitre, des généralités sur les cristaux liquides thermotropes sont présentées ; l'accent est mis sur la phase nématique qui fait l'objet de ce travail. Les principales applications de cette phase sont également présentées.

La deuxième partie du chapitre est une synthèse des recherches bibliographiques effectuées sur les nanocolloïdes à base de cristaux liquides nématiques ; on peut distinguer deux types de travaux : l'utilisation des inclusions pour améliorer les performances du cristal liquide et l'utilisation du cristal liquide comme milieu de structuration des inclusions. L'accent est mis sur la dispersion de nanoparticules ferroélectriques dans une phase nématique ; les différentes interactions mises en jeu sont discutées. Enfin, la théorie de Maier-Saupe appliquée aux nanocolloïdes étudiés est exposée.

Les notions fondamentales présentées dans ce chapitre permettent la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants.

1.1 Les cristaux liquides nématiques : généralités et applications

1.1.1 Les phases cristal-liquides

Les cristaux liquides sont des matériaux qui présentent des états de la matière intermédiaires entre l'état liquide isotrope désordonné et l'état solide cristallin totalement ordonné. Lors d'une transition de phases solide/cristal liquide, l'ordre du cristal disparaît mais un certain ordre subsiste. Cet ordre distingue les phases cristal-liquides, appelées mésophases, de la phase isotrope où la distribution des centres de gravité et d'orientation est aléatoire. Les molécules qui donnent naissance à des mésophases sont dites mésogènes. De nombreuses phases cristal-liquides ont été découvertes ; dans cette présentation, nous nous limitons aux cristaux liquides thermotropes (les transitions de phases sont observées en faisant varier la température) composés de molécules de forme allongée (molécules calamitiques représentées par des bâtonnets).

La phase nématique, notée N , est la mésophase la plus connue et la moins ordonnée ; les molécules possèdent une même orientation moyenne $\vec{n}$ mais leurs centres de gravité sont distribués aléatoirement comme dans la phase isotrope (Figure 1.1 (a)) [1].

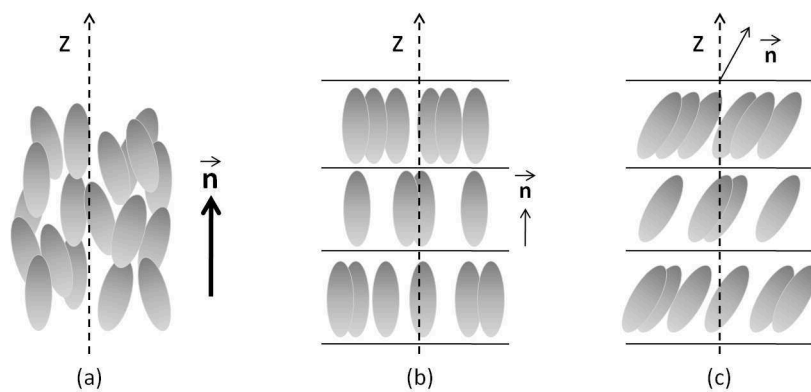


FIGURE 1.1 – Disposition des molécules dans les phases N (a), SmA (b) et SmC (c).

Les phases smectiques se caractérisent par un ordre de position en plus de

l'ordre d'orientation ; les molécules sont disposées en couches parallèles et équidistantes. A l'intérieur de ces couches, les centres de gravité des molécules sont désordonnés mais les directeurs moléculaires ont une même orientation moyenne. On peut distinguer différentes phases smectiques telles que la phase smectique A (SmA), où le directeur moléculaire est perpendiculaire aux couches et la phase smectique C (SmC), où les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches (Figures 1.1 (b) et (c)).

Lorsque les molécules mésogènes comportent un carbone asymétrique, elles sont dites chirales. Une torsion hélicoïdale apparaît alors dans les structures des mésophases présentées précédemment. Les nouvelles phases sont dites cholestérique et smectique torsadée ; elles sont respectivement notées N^* et SmC^* .

Dans ce travail, nous étudions l'influence des nanoparticules ferroélectriques sur les propriétés d'un cristal liquide principalement dans sa phase nématique ; nous nous focalisons ci-dessous sur cette phase.

1.1.2 La phase nématique

1.1.2.1 Paramètre d'ordre et transition de phases

Dans la phase nématique, l'ordre orientationnel est à longue distance : à l'équilibre et en l'absence de défauts, l'orientation moyenne $\vec{n}$ est identique quelle que soit la taille de l'échantillon [2]. Afin de décrire l'alignement des molécules parallèlement à l'orientation moyenne, le vecteur unitaire $\vec{u}_i$ porté par l'axe principal de chaque molécule est décrit par ses coordonnées dans le référentiel du laboratoire (x, y, z) liées également aux angles polaires θ_i et φ_i (Figure 1.2) : $u_{ix} = \sin\theta_i \cos\varphi_i$, $u_{iy} = \sin\theta_i \sin\varphi_i$ et $u_{iz} = \cos\theta_i$.

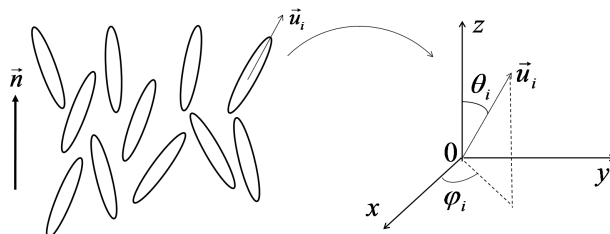


FIGURE 1.2 – Représentation de l'orientation des molécules en phase nématique.

L'état d'alignement des molécules est décrit par une fonction de distribution $f(\theta, \varphi) d\Omega$ donnant la probabilité de trouver une molécule dans un angle solide $d\Omega = \sin\theta.d\theta.d\varphi$ autour de la direction (θ, φ) . Puisque le milieu présente une symétrie cylindrique, la fonction f est indépendante de φ . Par ailleurs, la fonction f doit vérifier la condition $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ puisque les directions $\vec{n}$ et $-\vec{n}$ sont équivalentes ; l'allure de la fonction $f(\theta)$ répondant à ces critères est représentée ci-dessous (Figure 1.3).

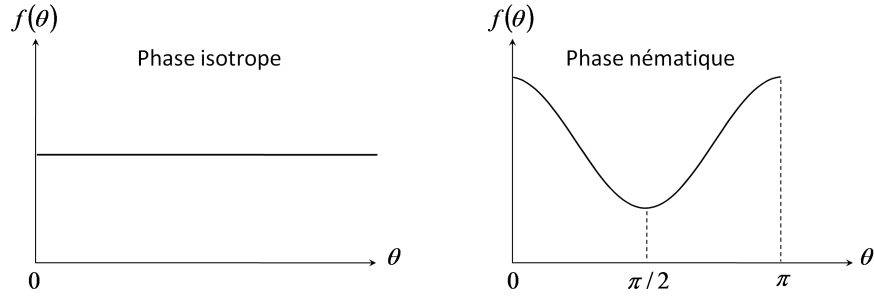


FIGURE 1.3 – Allure de la fonction de distribution des phases isotrope et nématique.

Pour décrire le degré d'alignement des molécules dans la direction $\vec{n}$, un paramètre d'ordre S doit être défini. Ce paramètre doit être nul dans la phase isotrope et vaut 1 lorsque toutes les molécules sont alignées parallèlement à $\vec{n}$; l'expression répondant à ces critères est donnée par :

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \int_0^\pi f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) 2\pi \sin\theta d\theta. \quad (1.1)$$

Les valeurs de S de la phase nématique rapportées dans la littérature sont comprises entre 0,3 et 0,8 [2].

Pour décrire la transition de phases nématique-isotrope du premier ordre, P.G. de Gennes proposa la généralisation du modèle de Landau des transitions du deuxième ordre ; le modèle est basé sur l'utilisation de l'énergie libre F du système [1, 2]. Dans le cas d'un cristal liquide homogène, le développement de F au voisinage de la transition de phases en série de puissances du paramètre d'ordre S est donné par l'expression suivante :

$$F(S, T) = \frac{1}{2}A(T)S^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4, \quad (1.2)$$

Pour obtenir une phase nématique stable à basse température, il doit exister une température T^* telle que $S = 0$ pour $T > T^*$ et $S \neq 0$ pour $T < T^*$. Par ailleurs, pour $T > T^*$, l'énergie F est minimale pour $S = 0$, ce qui impose $A(T) > 0$. De même, pour $T < T^*$, F doit être minimale pour une valeur de S différente de 0 et $A(T)$ doit être négatif. Un modèle simple permettant la prise en compte de ces critères, consiste à considérer les paramètres B et C constants positifs et le paramètre A dépendant de la température comme suit :

$$A(T) = A_0 (T - T^*), \quad (1.3)$$

où A_0 est une constante positive. L'évolution de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre à différentes températures est donnée Figure 1.4.

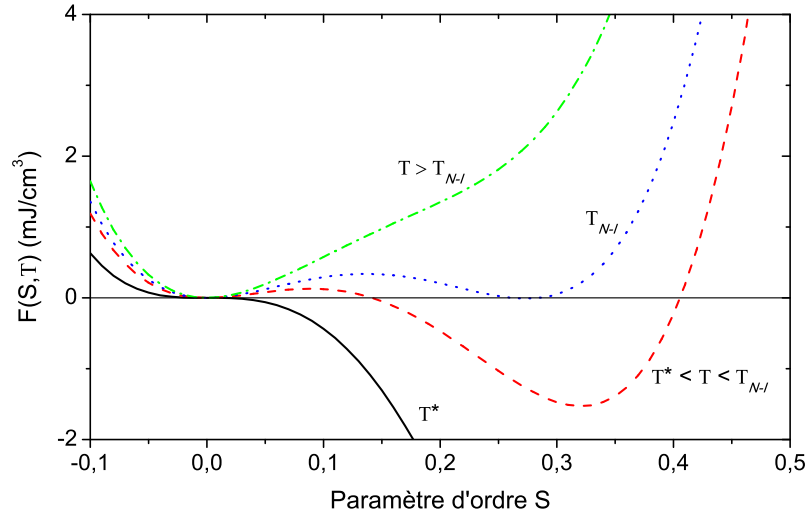


FIGURE 1.4 – Évolution de l'énergie libre de Landau en fonction du paramètre d'ordre S pour le cristal liquide 4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile (5CB) [2].

La Figure 1.4 montre qu'il existe une température T_{N-I} pour laquelle l'énergie libre présente le même minimum pour deux paramètres d'ordre différents ($F(S, T) = 0$) ; ceci traduit la coexistence des deux phases. La température T_{N-I} différente de T^* correspond à une transition de phases nématique-isotrope du premier ordre. Cette température ainsi que les paramètres d'ordre à la transition de phases peuvent être déterminés en recherchant les états stables du système et donc

en minimisant l'énergie libre par rapport au paramètre d'ordre :

$$\frac{dF}{dS} = A_0 (T - T^*) S - BS^2 + CS^3 = 0. \quad (1.4)$$

Les solutions de l'équation 1.4 supérieures ou égales à 0 correspondent aux paramètres d'ordre dans les deux phases :

$$S_I = 0, \quad (1.5)$$

$$S_N = \frac{B}{2C} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4A_0C(T - T^*)}{B^2}} \right). \quad (1.6)$$

La phase isotrope donne lieu à une énergie libre du système nulle ; les équations 1.2 et 1.4 pour $T = T_{N-I}$ donnent accès à la température de transition et au paramètre d'ordre correspondants dans la phase nématique :

$$T_{N-I} = T^* + \frac{2B^2}{9A_0C}, \quad (1.7)$$

$$S_{N-I} = \frac{2B}{3C}. \quad (1.8)$$

L'introduction de T_{N-I} dans l'équation 1.6 permet de tracer l'évolution du paramètre d'ordre en fonction de la température dans la phase nématique du cristal liquide 5CB (Figure 1.5).

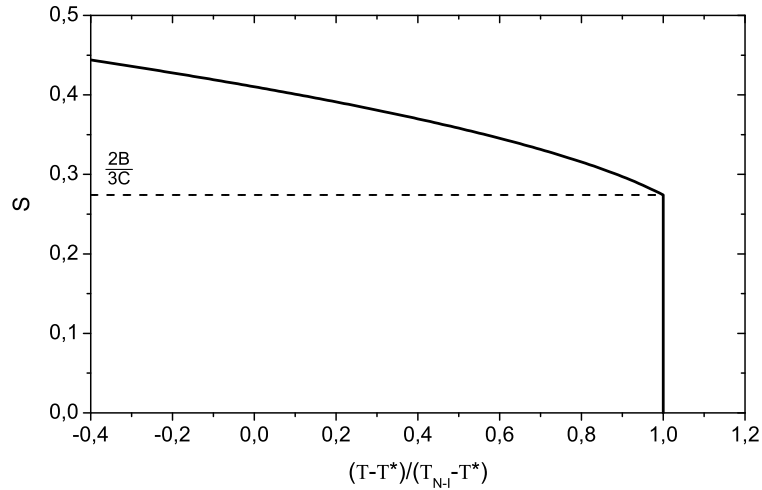


FIGURE 1.5 – Évolution du paramètre d'ordre en fonction de la température dans la phase nématique du cristal liquide 5CB [2].

1.1.2.2 Propriétés élastiques

Une contrainte extérieure peut créer des distorsions dans le matériau, telle que le champ électrique, les traitements de surface, les impuretés ... Les interactions entre les molécules d'un cristal liquide produisent alors des tensions élastiques à l'intérieur du matériau. Le cristal liquide ne répond pas de la même façon à ces distorsions. Il est donc nécessaire de définir plusieurs constantes élastiques ; chacune traduit la facilité avec laquelle le champ du directeur peut être déformé. Les propriétés élastiques d'un cristal liquide nématique ont été décrites par C.W. Oseen et F.C. Frank [3, 4] dans le cadre de la théorie de l'élasticité d'un milieu continu. Les trois principales déformations présentées par la phase nématique sont de types : éventail (splay), torsion (twist) et flexion (bend) (Figure 1.6) ; les constantes élastiques correspondantes sont notées K_{11} , K_{22} et K_{33} .

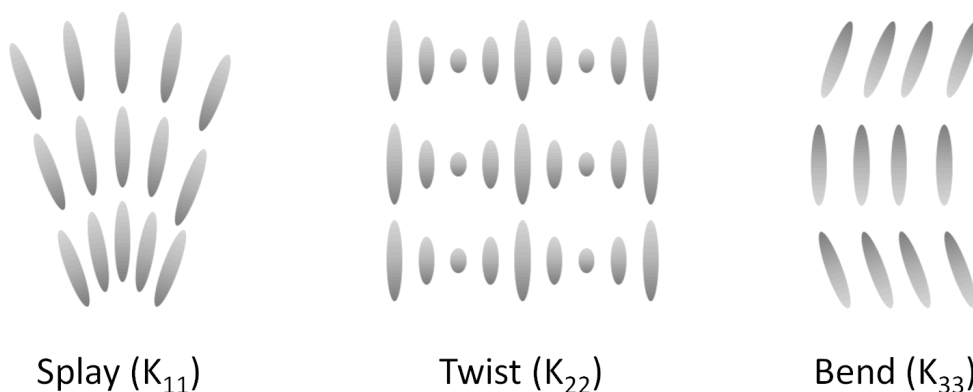


FIGURE 1.6 – Les trois principales déformations d'un cristal liquide nématique auxquelles sont associées les trois constantes élastiques K_{11} , K_{22} et K_{33} .

1.1.2.3 Anisotropies optique et diélectrique

Étant donnée sa structure, la phase nématique présente des propriétés physiques différentes suivant la direction ; la phase est donc anisotrope. Néanmoins, les propriétés sont identiques pour toute direction perpendiculaire au directeur $\vec{n}$; ainsi, les cristaux liquides nématiques sont des matériaux anisotropes uniaxes. L'anisotropie du cristal liquide nématique mène à une décomposition de la lumière traversant en deux rayons de polarisation croisée, le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire qui se propagent à des vitesses différentes. Les deux rayons voient deux indices de réfractions : l'indice de réfraction ordinaire n_o perpendiculaire au

directeur $\vec{n}$ et l'indice de réfraction extraordinaire n_e parallèle au directeur. La différence $n_a = n_e - n_o$ mesure la biréfringence.

Les orientations dites homéotrope et planaire sont les deux configurations les plus courantes utilisées lors d'une caractérisation diélectrique. Ces orientations correspondent respectivement à un champ électrique appliqué parallèle et perpendiculaire par rapport au directeur moléculaire $\vec{n}$; les permittivités complexes mesurées sont notées $\varepsilon_{\parallel}^*$ et $\varepsilon_{\perp}^*$ (Figure 1.7). Nous rappelons que la permittivité complexe est définie par $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$, où ε' et ε'' représentent respectivement la permittivité du matériau et les pertes diélectriques. La différence $\varepsilon'_a = \varepsilon'_{\parallel} - \varepsilon'_{\perp}$ est appelée l'anisotropie diélectrique réelle ; c'est un paramètre important pour certaines applications.

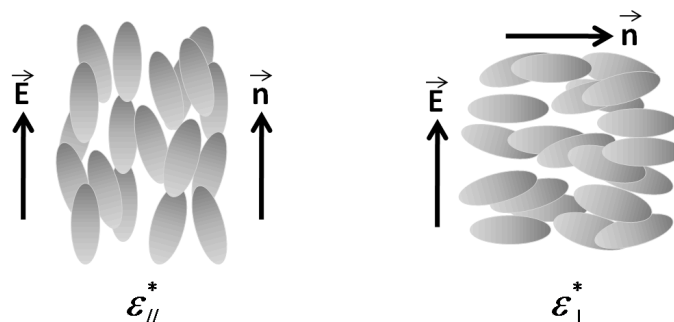


FIGURE 1.7 – Permittivités complexes $\varepsilon_{\parallel}^*$ et $\varepsilon_{\perp}^*$ en orientations homéotrope et planaire.

1.1.2.4 Moment dipolaire, polarisabilité et permittivité

La structure moléculaire des cristaux liquides calamitiques comprend une partie centrale relativement rigide et des chaînes latérales plus ou moins longues et flexibles. La partie centrale est formée de plusieurs noyaux reliés par des groupements chimiques (groupements centraux) (Figure 1.8).

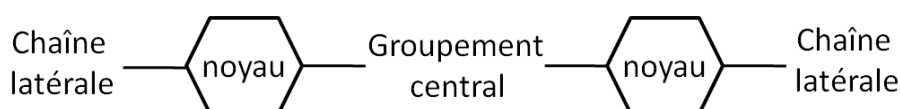


FIGURE 1.8 – Structure moléculaire des cristaux liquides calamitiques.

Les propriétés diélectriques de la phase nématique dépendent de la structure chimique de la molécule ; les deux paramètres importants sont le moment dipolaire $\vec{\mu}$ et la polarisabilité α :

i.) le moment dipolaire permanent est la résultante des moments dipolaires des différentes liaisons chimiques constituant la molécule. Il est composé d'un moment polaire longitudinal $\vec{\mu}_l$ et d'un moment dipolaire transversal $\vec{\mu}_t$. Le vecteur $\vec{\mu}$ forme un angle β par rapport à l'axe longitudinal (Figure 1.9). Les dipôles permanents des liaisons résultent de la différence d'électronégativité des atomes les constituants.

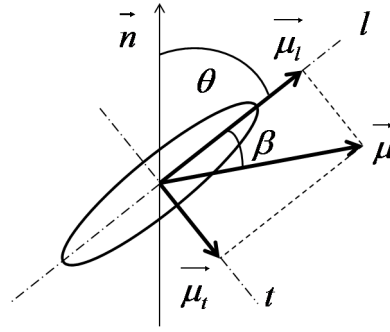


FIGURE 1.9 – Représentation schématique d'un moment dipolaire porté par une molécule calamitique.

ii.) la polarisabilité de la molécule correspond aux contributions des polarisabilités électroniques et atomiques des différentes liaisons chimiques. La polarisabilité électronique provient du déplacement des électrons par rapport au noyau sous l'effet d'un champ électrique (déformation du nuage électronique). La polarisabilité atomique provient du déplacement relatif des atomes d'une liaison en présence d'un champ électrique. Comme pour le moment dipolaire, la polarisabilité a des composantes transversale α_t et longitudinale α_l ; la valeur moyenne $\bar{\alpha}$ est définie par $\bar{\alpha} = (\alpha_l + 2\alpha_t)/3$. La différence $\alpha_a = \alpha_l - \alpha_t$ est appelée l'anisotropie de polarisabilité.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_l & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_t \end{pmatrix}. \quad (1.9)$$

Le moment dipolaire permanent a tendance à s'orienter dans la direction du champ électrique ; il est à l'origine de la polarisation d'orientation (ou dipolaire). La polarisation induite contribue à la réponse diélectrique en basse fréquence ; la permittivité mesurée est dite permittivité statique ε_s .

Différents modèles ont été développés pour décrire la réponse diélectrique de la phase nématique en régime statique. Le modèle le plus simple et le plus connu est celui de Maier et Meier qui est une extension du modèle d'Onsager [5, 6]. Il consiste à considérer une molécule à l'intérieur d'une cavité sphérique de rayon a et de volume N^{-1} où N représente la densité dipolaire. Le modèle prévoit les expressions suivantes pour les permittivités et l'anisotropie diélectrique statiques :

$$\varepsilon_{s//} = \frac{NhF}{\varepsilon_0} \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} [1 - (1 - (\cos\beta)^2) S] \right\}, \quad (1.10)$$

$$\varepsilon_{s\perp} = \frac{NhF}{\varepsilon_0} \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - (\cos\beta)^2) S \right] \right\}, \quad (1.11)$$

$$\Delta\varepsilon_s = \frac{NhF}{\varepsilon_0} \left[\Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2kT} (1 - 3(\cos\beta)^2) \right] S, \quad (1.12)$$

avec

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{||} + 2\varepsilon_{\perp}}{3}, \quad f = \frac{2(\bar{\varepsilon} - 1)N}{(2\bar{\varepsilon} + 1)3\varepsilon_0}, \quad F = \frac{1}{1 - \bar{\alpha}f}, \quad h = \frac{3\bar{\varepsilon}}{2\bar{\varepsilon} + 1}. \quad (1.13)$$

ε_0 représente la permittivité du vide ; les autres paramètres ont été définis précédemment. Selon la valeur de β , l'anisotropie peut être positive ou négative.

Le couplage entre un champ électrique sinusoïdal et la polarisation dipolaire induit des mouvements moléculaires. Lorsque la fréquence du champ électrique augmente, la polarisation d'orientation ne suit plus les variations du champ électrique à cause de l'inertie. Ceci se traduit par une diminution progressive de la partie réelle mesurée et une augmentation de la permittivité imaginaire (pertes) ; on parle alors d'une relaxation diélectrique dipolaire. Les mouvements moléculaires à l'origine des relaxations dipolaires dans la phase nématique ont été largement étudiés [7, 8] ; il s'agit des rotations autour des petit et grand axes de la molécule.

1.1.3 Applications

Grâce à leurs propriétés, les cristaux liquides nématiques (CLN) sont utilisés pour développer des applications dans différents domaines (optique, électro-optique, électronique ...). Certaines de ces applications mettent à profit les propriétés diélectriques du cristal liquide ; nous présentons ci-dessous deux exemples d'application dans le domaine de l'électronique.

i) Affichage :

Les afficheurs sont les dispositifs les plus courants pour les cristaux liquides. Dans le cas de la phase nématique, le dispositif le plus simple est une cellule constituée de deux lames de verre ayant subi un traitement de surface permettant l'obtention de l'orientation homéotrope (Figure 1.10) ; la cellule est placée entre analyseur et polariseur croisés. En l'absence de tension appliquée, la propagation de la lumière n'est pas modifiée par le cristal liquide ; elle n'est donc pas transmise par l'analyseur. Pour un cristal liquide ayant une anisotropie diélectrique négative, l'application d'un champ électrique supérieur à une valeur seuil (tension de Freedericksz) modifie l'orientation initiale ; le plan de polarisation de la lumière tourne d'un angle qui dépend de l'épaisseur de la cellule, de la biréfringence du milieu n_a vue par la lumière et de la longueur d'onde utilisée. La valeur n_a dépend de l'orientation du milieu et donc de la tension appliquée ; en lumière blanche, le dispositif est un filtre optique qui peut être utilisé pour réaliser un affichage en couleurs. La technologie associée à ces afficheurs est dite VA pour "Vertical Alignment" [9].

La configuration dite *TN*, pour "Twisted Nematic", est la plus utilisée. Dans cette configuration, les lames de verre sont traitées pour que les molécules s'orientent dans une direction privilégiée parallèlement au plan des lames [10]. Cependant, au niveau des deux faces de la cellule, les directions d'orientation des molécules forment un angle de 90 ° de façon à obtenir une structure torsadée. Si l'épaisseur de la cellule est grande devant la longueur d'onde, la direction de polarisation subit une rotation de 90 ° lors de la traversée de la cellule ; la lumière sera ainsi transmise par l'analyseur si l'analyseur et le polariseur sont croisés. Pour un cristal liquide ayant une anisotropie diélectrique positive, lorsqu'un champ électrique est appliqué, les molécules s'alignent parallèlement à la direction du champ ; la polarisation de la lumière n'est plus modifiée et celle-ci n'est pas transmise.

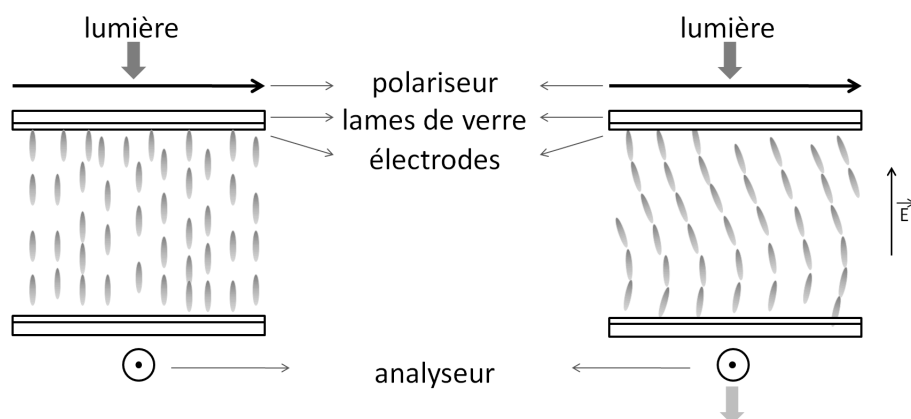


FIGURE 1.10 – Principe de base des afficheurs à cristaux liquides nématiques (technologie VA).

Depuis les années 90, la technologie dite *IPS*, pour "In-Plane Switching", a été mise en avant par les principaux fabricants (Hitachi et LG) [11, 12] afin d'améliorer l'angle de vision. Dans ces afficheurs, le grand axe des molécules du cristal liquide reste parallèle au plan de l'écran ; l'application d'un champ électrique induit une rotation autour du petit axe de la molécule qui reste perpendiculaire aux lames de verre.

Depuis les premiers afficheurs à cristaux liquides réalisés dans les années 80, la technologie de ces dispositifs a largement évolué ; ceci a permis d'améliorer les différentes caractéristiques (contraste, luminosité, temps de réponse ...). Ainsi, les afficheurs à cristaux liquides peuvent être classés en plusieurs types d'écrans, suivant le positionnement du cristal liquide dans la dalle (*VA*, *TN*, *IPS*) et suivant la technologie (matrice passive ou active) et les matériaux utilisés pour la fabrication des composants électroniques associés : *a-Si* pour "amorphous Silicon" [13], *IGZO* pour "Indium Gallium Zinc Oxide" [14] ou *LTPS* pour "Low-Temperature Polycrystalline Silicon" [15].

Malgré le développement d'autres technologies pour l'affichage tel que l'OLED (Organic Light-Emitting Diode), les dispositifs à cristaux liquides restent d'actualité ; les nombreuses avancées technologiques ont permis de rendre les afficheurs *IPS* compétitifs face aux écrans à base d'OLED en terme de rapport qualité-prix (Figure 1.11) [16].

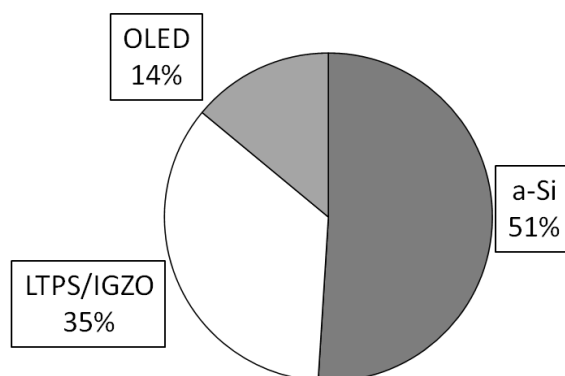


FIGURE 1.11 – Parts de marché des technologies d'écran pour Smartphones en 2016 [16].

ii) Dispositifs électroniques agiles en fréquence

Les fonctions ajustables présentent un intérêt particulier pour la miniaturisation des dispositifs électroniques notamment en télécommunications. De telles fonctions peuvent être réalisées en intégrant des matériaux dits "agiles en fréquence". Ces matériaux voient leurs propriétés électromagnétiques modifiées lorsqu'un champ de commande électrique ou magnétique est appliqué ; c'est le cas des cristaux liquides. Parmi les dispositifs utilisant des matériaux à commande électrique, on trouve le déphaseur micro ruban de la Figure 1.12.

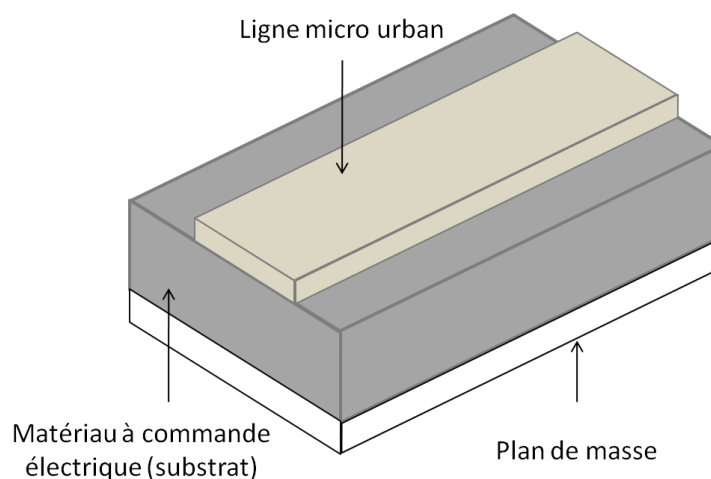


FIGURE 1.12 – Topologie d'un déphaseur micro ruban utilisant un substrat à commande électrique.

Dans le dispositif de la Figure 1.12, la permittivité relative effective du substrat ε'_{eff} est un paramètre important ; elle intervient dans le déphasage (ϑ) induit par la ligne de propagation :

$$\vartheta = \frac{360 \cdot L \cdot f \sqrt{\varepsilon'_{eff}}}{c}, \quad (1.14)$$

où L et c représentent respectivement la longueur de la ligne et la vitesse de la lumière. En utilisant un substrat constitué de cristal liquide, il est possible de varier sa permittivité en appliquant un champ électrique en plus du signal hyperfréquence qui s'y propage (Figure 1.13). En l'absence du champ électrique, les molécules sont orientées parallèlement aux électrodes à l'aide des surfactants déposés sur le substrat ; la permittivité mesurée en hyperfréquence est notée $\varepsilon'_{eff}(0)$. En appliquant un champ électrique, les molécules vont progressivement s'aligner perpendiculairement aux électrodes jusqu'à la saturation ; la permittivité est notée $\varepsilon'_{eff}(E)$ (Figure 1.13). Ce changement de la permittivité induit une modification de la longueur d'onde guidée et ainsi une variation du déphasage :

$$\Delta\vartheta = \frac{360 \cdot L \cdot f \left(\sqrt{\varepsilon'_{eff}(E)} - \sqrt{\varepsilon'_{eff}(0)} \right)}{c}. \quad (1.15)$$

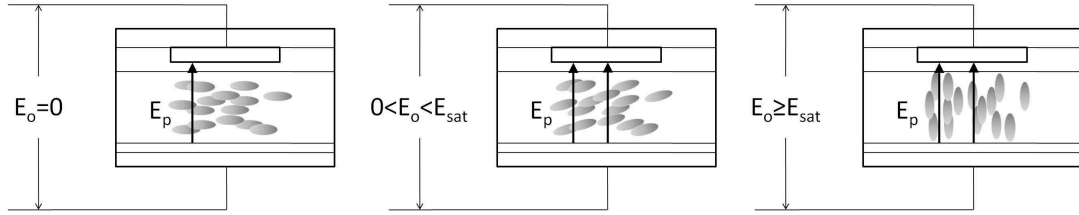


FIGURE 1.13 – Influence d'un champ électrique de commande sur l'orientation des molécules. E_p , E_o , E_{sat} représentent respectivement les champs de propagation, d'orientation et de saturation des molécules de cristal liquide.

Différents déphaseurs micro rubans utilisant un cristal liquide nématique ont été réalisés [17–20]. Les cristaux liquides nématiques sont aussi utilisés dans d'autres dispositifs agiles en fréquence, tels que les antennes [21–23], les résonateurs [24–26] et les filtres [27, 28].

1.1.4 Composites polymères/cristaux liquides nématiques

En plus des cristaux liquides purs, des matériaux composites à base de cristaux liquides nématiques ont également été développés pour différentes applications. A ce titre, l'association d'un polymère et d'un cristal liquide donne lieu à un type de composites dit LCPD (Liquid Crystal Polymer Dispersion). La photopolymérisation est une des techniques utilisées pour obtenir la séparation de phases dans les LCPDs. Selon la teneur en polymère, les LCPDs peuvent être classés en deux catégories :

- Les PDLCs (Polymer Dispersed Liquid Crystals) sont obtenus par dispersion de microgouttelettes du cristal liquide dans la matrice polymère ; les concentrations typiques du polymère varient entre 30% et 60%. En l'absence d'un champ électrique, le directeur moléculaire du cristal liquide $\vec{n}$ dans chaque gouttelette est orienté aléatoirement ; la lumière voit des indices de réfraction différents et elle est diffusée (cellule opaque) (Figure 1.14). Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les directeurs moléculaires des différentes gouttelettes s'alignent dans la même direction et la cellule devient transparente (Figure 1.14). La matrice du polymère est choisie généralement pour que son indice soit proche de l'indice de réfraction ordinaire n_o du cristal liquide. Ce type de dispositif a l'avantage de nécessiter ni polariseur, ni traitement de surface [29, 30]. En comparaison avec les dispositifs utilisant uniquement un cristal liquide nématique, les systèmes à base de PDLC présentent une plus grande résistance face aux chocs et aux distorsions mécaniques ; ils sont utilisés dans différentes applications telles que les dispositifs d'affichage ou encore les vitrages à opacité réglable. Par ailleurs, les dispositifs PDLC permettent la réduction de la quantité du cristal liquide utilisée et donc du coût réalisation.

- Les PSLCs (Polymer Stabilized Liquid Crystals) ou gels anisotropes sont obtenus lorsque la concentration massique du polymère est faible par rapport à celle du cristal liquide (inférieure à 30%). Dans ces systèmes, les interactions entre les constituants sont très fortes ; elles permettent au réseau polymère de maintenir le directeur moléculaire du cristal liquide dans un état donné. En l'absence d'un champ électrique, les molécules du cristal liquide et le réseau polymère sont alignés parallèlement, de telle façon que le composite apparaît optiquement comme un milieu continu sans hétérogénéité. Par conséquent, la lumière traversant le mi-

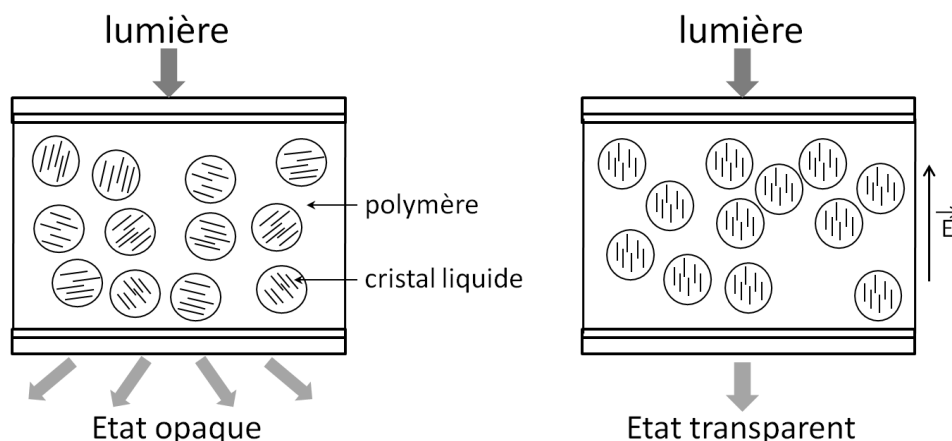


FIGURE 1.14 – Principe d'un afficheur utilisant un PDLC.

lieu voit un indice de réfraction uniforme et le matériau est transparent. Pour un cristal liquide ayant une anisotropie diélectrique positive, l'application d'un champ électrique induit la réorientation des molécules du cristal liquide. L'association des effets du champ électrique et du réseau polymérique conduit à l'apparition de domaines orientés différemment ; l'indice de réfraction moyen associé à ces domaines devient donc hétérogène à travers le matériau composite et le milieu devient diffusant [31, 32] (Figure 1.15). L'effet de réorientation des molécules du cristal liquide par le réseau polymère influence fortement les propriétés électro-optiques du dispositif ; le champ électrique de commande et le temps de réponse sont plus faibles que ceux d'un cristal liquide pur. Par ailleurs, les afficheurs de type PSLC présentent un angle de vision plus large que les afficheurs classiques.

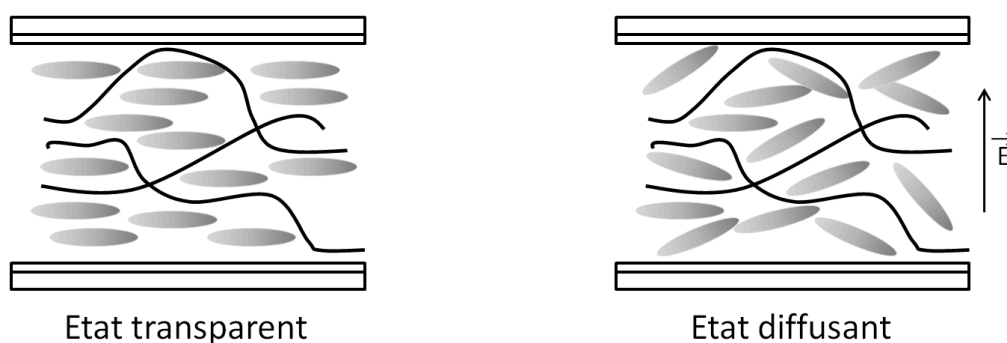


FIGURE 1.15 – Représentation schématique d'un composite PSLC.

1.2 Nanocolloïdes à base de cristaux liquides nématiques

1.2.1 Déformation de l'orientation du cristal liquide

En l'absence d'inclusions, toutes les molécules d'un cristal liquide en phase nématique sont orientées dans une même direction moyenne $\vec{n}_0$ donnant lieu à un paramètre d'ordre S_0 . Dans le cas d'un colloïde, l'affinité chimique entre les inclusions et le cristal liquide impose un ancrage "*préférentiel*" des molécules de la matrice à la surface des inclusions ; l'ancrage homéotrope (direction perpendiculaire à la surface) et l'ancrage planaire (direction parallèle à la surface) sont les deux cas extrêmes ; dans les cas intermédiaires, l'ancrage est oblique. La compétition entre l'élasticité du cristal liquide et l'ancrage des molécules à la surface des inclusions induit localement une perturbation de l'orientation des molécules, on parle alors de "*défauts topologiques du champ du directeur moléculaire*". La distorsion du directeur moléculaire se traduit par une modification du paramètre d'ordre.

L'ancrage d'une molécule à la surface d'une inclusion est caractérisé par une densité d'énergie F_s dépendant de l'angle θ entre l'orientation $\vec{n}$ de la molécule et l'orientation moyenne initiale $\vec{n}_0$; l'expression la plus simple pour F_s a été proposée par A. Rapini [33, 34] :

$$F_s = -\frac{V}{2} (\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2, \quad (1.16)$$

où V est un paramètre traduisant la force de l'ancrage, son signe négatif ou positif définit la nature de l'ancrage, respectivement planaire ou homéotrope.

Les défauts topologiques du directeur moléculaire dépendent de la nature, de la forme et de la taille des inclusions [35]. Dans le cas de particules sphériques et d'un ancrage fortement homéotrope, l'étude théorique menée par E.M. Terentjev prévoit au voisinage d'une particule un défaut dit "anneau de Saturne" (Figures 1.16 (a) et (d)) [36]. Une telle déformation a été observée par O. Mondain-Monval sur un cristal liquide nématique contenant des gouttes d'eau [37] ; elle a également été rapportée par Y. Gu pour des particules d'or [38]. D'autres types de déformations ont été rapportés dans la littérature par différents auteurs ; on peut citer le défaut

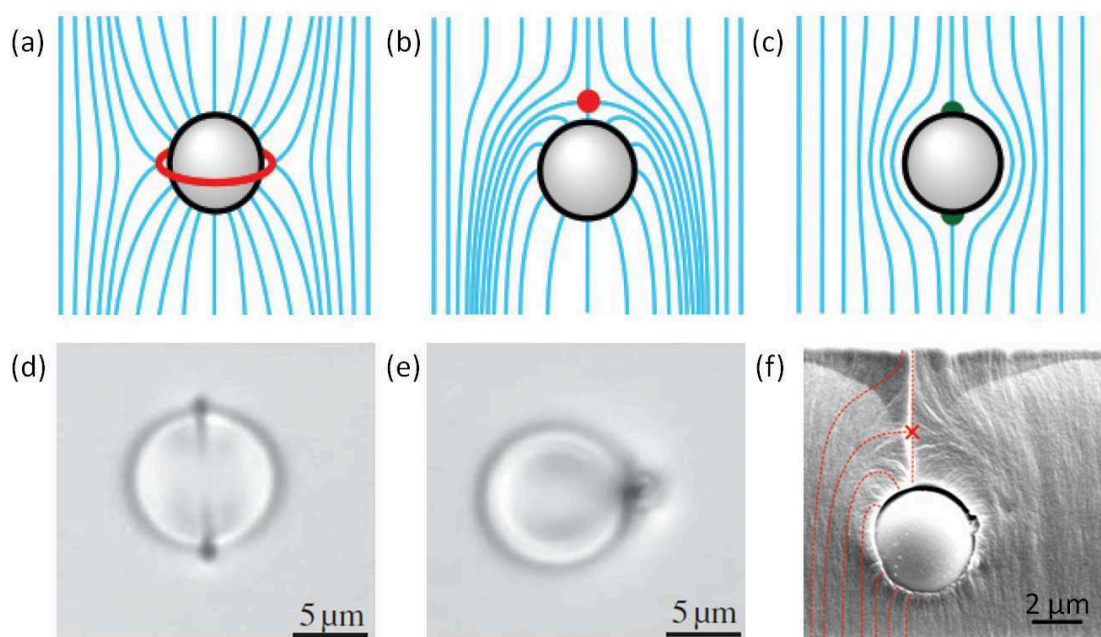


FIGURE 1.16 – Exemples de défauts topologiques du directeur moléculaire de la phase nématique en présence d'inclusions sphériques. (a) et (d) représentent le défaut appelé "anneau de Saturne" et sa mise en évidence à l'aide d'un microscope optique polarisant [36, 44]. (b), (e) et (f) représentent respectivement un schéma d'un défaut de type "hyperbolique" [41], sa mise en évidence à l'aide d'un microscope optique polarisant [44] et d'un microscope électronique [45]. (c) représente un défaut de type planaire appelé "boojums" [40].

ponctuel appelé "dipôle topologique" ou "défaut hyperbolique" (Figures 1.16 (b) et (e)) [39–42]. Dans le cas d'un ancrage planaire, deux défauts appelés "boojums" apparaissent ; ils sont diamétralement opposés et alignés le long de l'axe nématique (Figure 1.16 (c)) [40, 43]. Les premières observations des défauts en présence de particules sphériques ont été réalisées à l'échelle macroscopique à l'aide de la microscopie optique à lumière polarisée [44]. Récemment, des images de défauts avec une précision nanométrique ont été rapportées ; elles ont été obtenues à l'aide de la microscopie électronique et mettent en évidence les lignes de champ du directeur moléculaire au voisinage du défaut (Figure 1.16 (f)) [45]. B. Senyuk présente un panel de déformations dans la phase nématique d'un cristal liquide contenant des nanoparticules d'or de différentes formes [46].

1.2.2 Le cristal liquide pour l'assemblage des inclusions

La distorsion élastique au voisinage des inclusions donne lieu à des interactions longue portée entre les nano-objets. Ces interactions dues à l'élasticité de la matrice sont dites "*nematic-mediated force*"; elles résultent de l'attraction ou de la répulsion qui peuvent exister entre les défauts avoisinant les différentes inclusions.

Dans le cas des défauts de type "dipôle topologique" (*cf.* § 1.2.1), les forces élastiques attractives entre les défauts induisent un agencement parallèlement à l'axe nématique; les structures obtenues sont alors des chaînes linéaires d'inclusions (Figure 1.17 (a)) [40, 47, 48]. Au voisinage de deux inclusions sphériques, les forces élastiques attractives sont compensées par des forces élastiques répulsives créées par un défaut ponctuel hyperbolique. Quand aux défauts de types "anneau de Saturne" et "Boojum", ils génèrent des distorsions élastiques quadripôles à longue portée; l'arrangement des inclusions s'effectue dans une direction formant un angle avec le directeur $\vec{n}_0$ (Figure 1.17 (b)) [40, 43, 48].

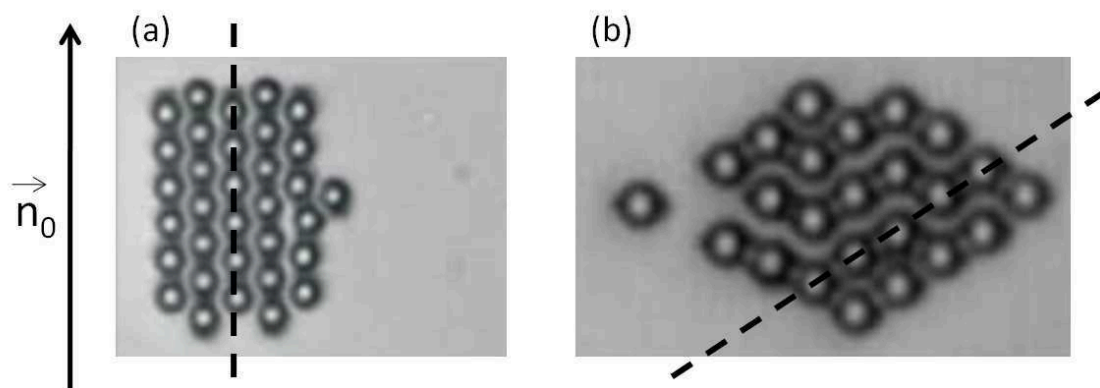


FIGURE 1.17 – Auto-assemblage de nanoparticules sphériques au sein d'un cristal liquide nématique (chaînes linéaires parallèles (a) ou obliques (b)) [48].

En plus des interactions élastiques, d'autres forces inter-inclusions peuvent exister : Van der Waals, électriques, magnétiques ... L'état de dispersion des inclusions correspond alors à une énergie libre prenant en compte ces différentes interactions. Un état stable du système colloïdal est obtenu lorsque l'énergie libre des inclusions est minimale; ceci donne lieu à une répartition privilégiée des nano-objets au sein de la matrice.

Plusieurs méthodes ont été explorées pour créer des assemblages de nanoparticules afin d'élaborer des matériaux nanostructurés. Cependant, il est difficile d'obtenir des structures homogènes sur une grande échelle. L'auto-assemblage des nano-objets au sein d'une matrice est une des techniques utilisées pour la structuration des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette approche est particulièrement adaptée aux cristaux liquides comme expliqué ci-dessus ; l'assemblage des inclusions peut être alors contrôlé à l'aide d'une contrainte extérieure (champ électrique, champ magnétique ...). Une dispersion homogène et structurée de nanoparticules d'or au sein d'un cristal liquide nématique a été obtenue par H. Qi [49] ; différentes techniques ont été utilisées pour observer l'assemblage des nanoparticules, tel que la microscopie électronique en transmission (MET) ou la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) [50–52]. D'autres résultats ont été obtenus pour des nanotubes de carbone (NTC) et des Quantum Dots (QD) ; à titre d'exemple, R. Basu a mis en évidence un assemblage, sous forme de chaînes, de QDs de CdS [53]. Différents types d'organisation existent ; ils dépendent des propriétés de surface des particules et de leur concentration [54, 55] ; par ailleurs, il a été montré que les propriétés du cristal liquide dopé dépendent de l'organisation des inclusions [54, 55].

Malgré la déformation de l'orientation induite localement par les inclusions, l'effet global peut donner lieu à une amélioration des propriétés macroscopiques de la matrice ; ceci est discuté dans le paragraphe suivant.

1.2.3 Des nano-objets pour des dispositifs plus performants

Le panel des nanocolloïdes à base de cristaux liquides est très large ; le choix des inclusions dépend des applications souhaitées. Dans certains cas, l'association du cristal liquide et des inclusions est mise à profit pour envisager de nouvelles applications. Dans d'autres cas, les inclusions sont utilisées pour améliorer les performances des cristaux liquides dans les dispositifs classiques tels que les afficheurs. L'apport des inclusions dépend de leurs propriétés intrinsèques qui seront couplées à celles de la matrice ; nous présentons ci-dessous les principales catégories d'inclusions rapportées dans la littérature.

Inclusions magnétiques :

Les premières études consacrées à l'apport d'inclusions dans un cristal liquide nématique ont été effectuées par la dispersion d'objets magnétiques afin de réduire l'intensité du champ magnétique nécessaire à l'orientation du cristal liquide. En effet, la plupart des cristaux liquides purs présente une faible anisotropie de la susceptibilité diamagnétique ; l'orientation nécessite donc un champ magnétique de forte intensité ($B \approx 1 \text{ T}$). L'idée d'introduire des inclusions magnétiques a été initiée en 1970 par F. Brochard et P.G. de Gennes dans le cadre d'une étude théorique [56]. Celle-ci prédit que la dispersion de grains magnétiques dans un cristal liquide nématique permet l'obtention de suspensions dites "*ferronématiques*" dans lesquelles toutes les inclusions sont orientées dans une même direction parallèle à l'axe optique $\vec{n}$; dans le cas contraire, le matériau est dit "*compensé*" et ne présente pas d'aimantation spontanée. Dans une étude expérimentale réalisée la même année que les travaux de F. Brochard, J. Rault a mis en évidence des propriétés magnétiques du cristal liquide 4-méthoxybenzylidène-4-*n*-butylaniline (MBBA) contenant des inclusions de $\gamma \text{ Fe}_2\text{O}_3$ [57]. Par la suite, différents types de ferronématiques ont été élaborés en utilisant des cristaux liquides lyotropes [58, 59] ou thermotropes [60].

Malgré quelques progrès réalisés par L. Liebert et S.H. Chen [58, 60, 61] dans l'élaboration des suspensions ferronématiques, très peu de mesures ont été consacrées aux propriétés de ces matériaux, en particulier leur stabilité, et ce jusqu'aux années 2000. Une des premières techniques utilisées pour stabiliser les suspensions consiste en l'utilisation d'un surfactant couvrant les inclusions magnétiques et favorisant des interactions répulsives ; celles-ci contrebalancent les interactions de Van der Waals et magnétiques à l'origine des agrégats [62]. Par ailleurs et comme expliqué dans le paragraphe précédent, la stabilité des suspensions dépend également de l'effet de l'ancrage entre la matrice et les inclusions. Afin d'assurer la stabilité des suspensions, il doit y avoir compensation entre les différentes interactions ; pour ce faire, A. Mertelj propose l'utilisation de "nano-plaquettes" traitées par un surfactant favorisant l'ancrage du cristal liquide perpendiculairement à la surface des inclusions (Figure 1.18) ; un tel choix permet une compensation entre les deux types d'interactions : les interactions magnétiques attractives et la force répulsive due aux défauts induits dans la matrice [35, 63].

Les nanocolloïdes avec des inclusions magnétiques ont permis de réduire fortement l'intensité du champ magnétique nécessaire pour l'orientation du cristal liquide ; celle-ci peut être divisée par 1000 [58, 61, 64, 65]. Ces caractéristiques peuvent être exploitées dans les applications utilisant des dispositifs magnéto-optiques. D'autres propriétés des cristaux liquides sont également améliorées grâce aux inclusions magnétiques ; les applications présentées dans le paragraphe 1.1.3 sont donc concernées par les ferromatiques. A titre d'exemple, E.C. Economou a montré que le temps de réponse du cristal liquide diminue significativement en introduisant des nano-bâtonnets de Fe_3O_4 [66]. Une amélioration des propriétés optiques a été rapportée par X. Wang [67]. Afin d'optimiser l'effet des inclusions magnétiques sur le cristal liquide, des études ont été consacrées aux paramètres régissant l'organisation des inclusions au sein de la matrice [68]. Récemment, M. Shuai a montré que les nano-plaquettes magnétiques utilisées par A. Mertelj peuvent s'auto-organiser comme un cristal liquide lorsqu'elles sont dispersées dans un solvant ; cette organisation correspond à un assemblage de type nématique avec une même orientation pour l'ensemble des moments magnétiques [69]. Ceci explique la stabilité des matériaux élaborés par A. Mertelj ainsi que leurs propriétés ferromagnétiques.

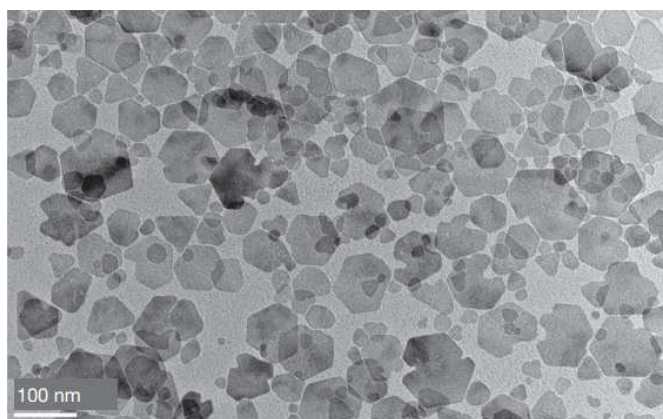


FIGURE 1.18 – Photographie MEB de nano-plaquettes magnétiques dans un cristal liquide nématique [63].

Inclusions à propriétés optiques :

Afin de mettre à profit leurs propriétés optiques exceptionnelles, les nanoparticules d'or ont été largement utilisées pour doper les cristaux liquides ; ces nanoparticules

présentent un nuage électronique pouvant osciller en présence de la lumière visible ; ce phénomène appelé "résonance plasmonique" se traduit par l'absorption de la lumière. La forte absorption de ces nanoparticules est utilisée pour chauffer localement le cristal liquide, ce qui induit une variation locale de l'indice de réfraction ; le milieu peut alors présenter des propriétés optiques non linéaires [70]. Par ailleurs, le spectre d'absorption dépend de la taille des nanoparticules, de leur forme ainsi que du milieu environnant ; il est donc possible d'utiliser ces inclusions comme indicateur de l'influence de certains groupements chimiques sur l'orientation du cristal liquide ; pour ce faire, les nanoparticules d'or sont fonctionnalisées avant leur dispersion dans la matrice [49, 71–74].

La large distribution de taille des nanoparticules métalliques constitue le principal inconvénient de leur utilisation comme dopants de cristaux liquides ; elle ne permet pas une étude rigoureuse de l'effet de la taille sur les propriétés du cristal liquide.

Les "Quantum Dots" (QDs) constituent un autre type de nanoparticules ayant des propriétés optiques intéressantes en vue d'une dispersion dans un cristal liquide. Lorsque les nanoparticules semi-conductrices sont de tailles suffisamment faibles, il apparaît un fort confinement tridimensionnel des porteurs de charges. Ceci conduit à une densité d'états électroniques discrète et dépendante de la taille. Pour cette raison, ces nanoparticules sont considérées comme des "atomes artificiels" et l'appellation "Quantum Dots" est utilisée pour les désigner. L'association des propriétés optiques des QDs et de celles des cristaux liquides donne lieu à des matériaux hybrides dont les propriétés peuvent être modulées en modifiant la taille des inclusions, pour ce faire, il est préférable d'utiliser des QDs dont la taille peut être contrôlée ; c'est le cas des principaux matériaux cités dans la littérature (ZnO , $CdTe$ et $CdSe$ [75]). Grâce à l'uniformité des tailles obtenues lors de leur synthèse, les QDs constituent des inclusions modèles pour étudier les interactions entre les nanoparticules et le cristal liquide ainsi que leur influence sur les propriétés de la matrice ; par ailleurs, les propriétés optiques des QDs peuvent constituer un indicateur de l'état et de l'évolution de ces interactions. Dans certains travaux, les QDs sont utilisées après fonctionnalisation, et ce afin d'améliorer leur solubilité dans le cristal liquide ; dans ce cas, les groupements fonctionnels greffés peuvent également affecter l'orientation du cristal liquide [76–79].

Inclusions à propriétés conductrices :

Les propriétés conductrices de certains matériaux ont été utilisées pour améliorer les performances électroniques et électro-optiques des cristaux liquides. Les matériaux rapportés dans la littérature sont principalement des matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone (NTCs) ou le graphène. Les nanotubes présentent une anisotropie de forme similaire à celles des molécules cristal-liquides sous forme de bâtonnets ; ceci les rend compatibles pour constituer un mélange CLN/NTCs. Plusieurs travaux ont mis en évidence une amélioration des performances des afficheurs à cristaux liquides après la dispersion de NTCs ; plusieurs auteurs ont rapporté une diminution de la tension de basculement et du temps de réponse [80–83]. Les interactions entre les NTCs et le cristal liquide se traduisent par un ancrage des molécules du cristal liquide parallèle à la surface des NTCs (Figure 1.19), ce qui améliore l'orientation du cristal liquide et augmente le paramètre d'ordre ; ceci a été confirmé, dans le cas des nanocolloïdes, par l'augmentation des températures de transitions de phases et de l'anisotropie diélectrique observée [85, 86]. Par ailleurs, les interactions électrostatiques entre les impuretés ioniques du cristal liquide et les NTCs donnent lieu à un piégeage des ions au voisinage des inclusions [87, 88], ce qui induit une diminution de la viscosité et donc du temps de réponse [86]. Une amélioration de la solubilité des NTCs dans les cristaux liquides peut être obtenue après la fonctionnalisation [89]. Les effets observés sur les nanocolloïdes CLN/NTCs ont été également observés avec le graphène [90, 91].

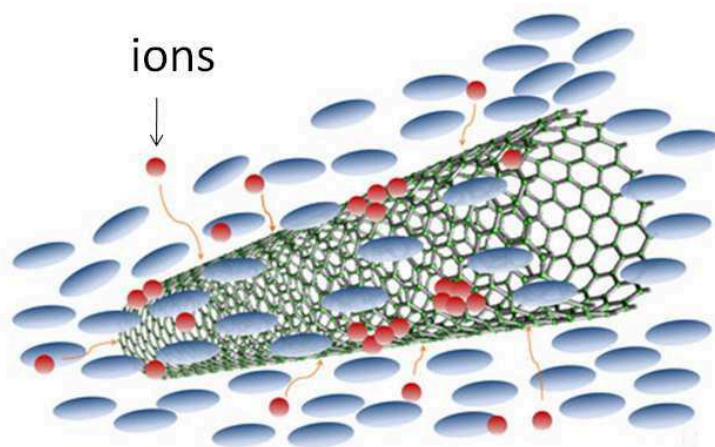


FIGURE 1.19 – Alignement du cristal liquide (ellipsoïdes bleues) au voisinage des NTCs et piégeage des ions (sphères rouges) [84].

1.3 Nanoparticules ferroélectriques dans un cristal liquide nématique

Dans l'article consacré à la dispersion d'inclusions magnétiques dans un cristal liquide nématique (*cf.* § 1.2.3), F. Brochard et P.G. de Gennes soulignent que "*des effets analogues sous champ électrique pourraient en principe être obtenus avec des suspensions colloïdales de macromolécules polaires en bâtonnets*"; c'est dans ce cadre que des travaux ont été menés sur le dopage des cristaux liquides nématiques avec des nanoparticules ferroélectriques.

1.3.1 Les matériaux ferroélectriques utilisés comme dopants

Un matériau ferroélectrique présente une polarisation en l'absence d'un champ électrique extérieur. Cette polarisation spontanée P_s peut être inversée par l'application d'un champ électrique E supérieur à une valeur critique E_c . L'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique présente une hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique. Les matériaux ferroélectriques rapportés dans la littérature comme dopants de cristaux liquides sont inorganiques ; il s'agit principalement du titanate de baryum ($BaTiO_3$) et de l'étain sulfophosphure ($Sn_2P_2S_6$).

Le $BaTiO_3$ est le matériau ferroélectrique le plus répandu ; il présente une structure pérovskite. A haute température, cette structure est cubique avec un paramètre de maille de 4 Å ; elle correspond à un groupe d'espace de type $Pm3m$. Les cations Ti^{4+} et Ba^{2+} occupent respectivement le centre de la maille et les sommets du cube ; les anions O^{2-} sont au centre des faces (Figure 1.20) [92]. La maille admet un centre de symétrie et donc le moment dipolaire macroscopique est nul ; le matériau n'est pas ferroélectrique mais paraélectrique. En diminuant la température, les paramètres de maille du $BaTiO_3$ changent. En dessous d'une température critique, appelée température de Curie T_C , la maille cubique s'allonge dans la direction du cube [001]. Le degré de symétrie est alors abaissé et une phase quadratique de groupe ponctuel $4mm$ apparaît. Ce groupe est non centrosymétrique ; le barycentre des charges positives ne coïncide plus avec celui des charges négatives et une polarisation spontanée P_s s'établit selon la direction [001]. En dessous de T_C , le $BaTiO_3$ est donc ferroélectrique, cette transition de phases est du premier ordre. La polarisation du cristal $BaTiO_3$ pur et sa température de

Curie sont respectivement $26 \mu C.cm^{-2}$ et $134 ^\circ C$.

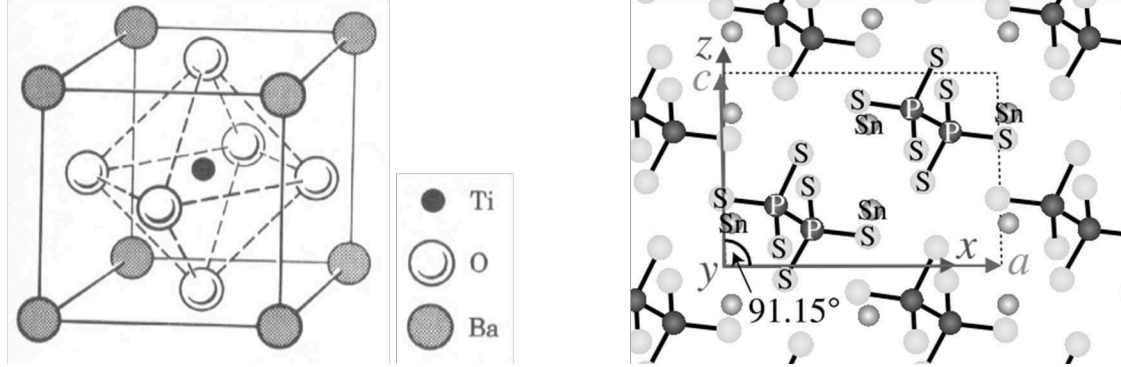


FIGURE 1.20 – Phase paraélectrique du titanate de baryum (à gauche) et de l'étain sulfophosphure (à droite).

A température ambiante, l'étain sulfophosphure ($Sn_2P_2S_6$) présente une phase ferroélectrique avec le groupe d'espace m . A $T_c = 66 ^\circ C$, le cristal passe par une transition du second ordre vers une phase paraélectrique de groupe d'espace $2/m$. Pour la maille choisie par G. Dittmar (Figure 1.20), les paramètres de maille sont $a = 0,9378 \text{ nm}$, $b = 0,7448 \text{ nm}$, $c = 0,6513 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90 ^\circ$ et $\beta = 91,15 ^\circ$ [93]. Dans la phase ferroélectrique, les quatre atomes de Sn sont significativement décalés dans la direction $[100]$ par rapport à leur position dans la phase paraélectrique. Les déplacements des atomes de P et S sont faibles et les deux paires d'atomes de Sn sont déplacées différemment. Cette structure non centro-symétrique donne lieu à une polarisation spontanée parallèlement à la direction $[101]$.

Le $Sn_2P_2S_6$ est un matériau semi-conducteur intéressant pour des dispositifs photoréfractifs, électro-optiques et optiques. Il a un large gap de photoréfraction et une réponse relativement rapide ; le temps de réponse est de deux ordres de grandeur plus faible que celui du $BaTiO_3$ dopés avec du rhodium ; ce dernier est le matériau photoréfractif le plus connu. Le $Sn_2P_2S_6$ est également intéressant pour les applications électro-optiques, il est transparent dans un spectre assez large de $0,53 \mu m$ à $8 \mu m$ [94].

A l'exception des cyano-biphényles, les cristaux liquides nématiques dopés par le $Sn_2P_2S_6$ et le $BaTiO_3$ sont principalement d'origine commerciale et de struc-

ture moléculaire inconnue. Nous avons récapitulé dans le Tableau 1.1 les différents mélanges CLN/NPF rapportés dans la littérature.

CLN \ NPF	$Sn_2P_2S_6$	$BaTiO_3$
ZLI 4801	[95–97, 106]	
MLC 6609		[99, 101]
MLC 6815		[107]
MLC 18523	[102–105, 115]	[103, 105, 115]
LC 1550	[105]	[105]
TL 205	[115]	[107, 109, 115]
E 44		[127]
H-37		[122, 125]
6CHBT		[111, 119]
5CB	[95, 96, 98, 100, 110, 118]	[98–100, 108, 113, 116–118, 120, 121, 123–125]
8CB		[112, 114, 120]
12CB		[126]

Tableau 1.1 – Récapitulatif des nanocolloïdes CLN/NPF rapportés dans la littérature. Les cristaux liquides notés en gras ont des formules chimiques connues.

1.3.2 Mise en évidence du couplage matrice/inclusions

La première étude effectuée sur un cristal liquide nématique dopé par des nanoparticules ferroélectriques a été rapportée par Y. Reznikov en 2003 ; il a utilisé des nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$ et le cristal liquide ZLI 4801 [95]. La caractérisation diélectrique réalisée sur un échantillon en orientation planaire a mis en évidence une forte augmentation de l'anisotropie diélectrique ainsi qu'une diminution de la tension de Fredericksz. Ces résultats confirment les prévisions de F. Brochard [56] et traduisent une amélioration de l'orientation moyenne des molécules ; ceci a été confirmé par les mesures du paramètre d'ordre effectuées par F. Li en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [101].

L'influence du caractère ferroélectrique des inclusions sur les propriétés du cristal liquide a été confirmée par une étude électro-optique. Dans cette étude, Y. Reznikov a utilisé le cristal liquide **5CB** et des nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$ [95, 96]. Pour

une orientation homéotrope, un champ électrique continu (E_{DC}) oriente initialement les dipôles des nanoparticules perpendiculairement aux électrodes. Un champ électrique alternatif (E_{AC}) est appliqué dans le plan des électrodes ; il est suffisamment faible pour ne pas induire une transition de Fredericksz (Figure 1.21). Dans le cas d'un cristal liquide pur, l'échantillon reste opaque quelque soient les champs électriques E_{AC} et E_{DC} appliqués. Dans le cas d'un nanocolloïde, l'échantillon devient transparent suite à l'application du champ électrique alternatif ; la transmittance dépend des amplitudes E_{AC} et E_{DC} . Ces observations confirment la réorientation du cristal liquide à l'aide du champ alternatif et par couplage avec la polarisation des nanoparticules.

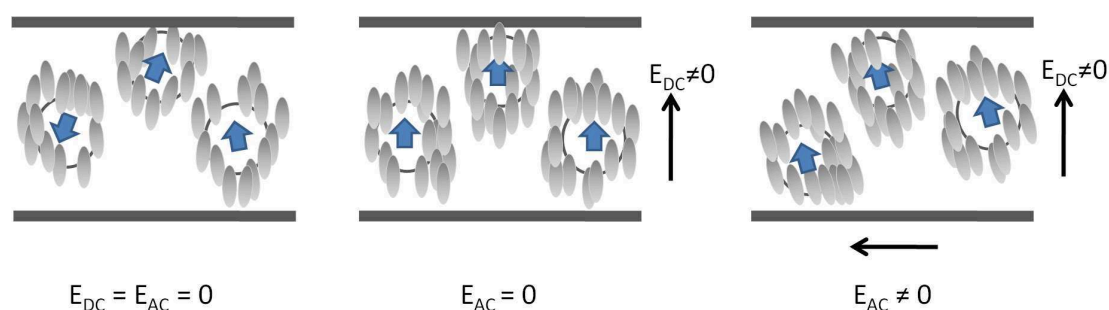


FIGURE 1.21 – Représentation schématique de l'effet d'un champ électrique continu E_{DC} sur l'orientation des nanoparticules au sein d'un cristal liquide et de l'influence d'un champ électrique alternatif E_{AC} sur le basculement du nanocolloïde.

L'influence des nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$ sur les mécanismes de relaxation diélectrique du cristal liquide ZLI 4801 a été étudiée par E. Ouskova [97]. En orientation homéotrope et dans le cas d'un nanocolloïde, le mécanisme lié à la rotation des molécules autour du petit axe (basculement) présente une augmentation de son amplitude et une diminution de sa fréquence de relaxation par rapport au cristal liquide pur. Par ailleurs, la permittivité diélectrique statique parallèle et l'anisotropie du colloïde sont plus élevées que celle de la matrice ; ces résultats sont en accord avec une augmentation du paramètre d'ordre en présence des inclusions. Cette augmentation a également été confirmée à travers d'autres résultats expérimentaux tels que le changement des températures de transitions de phases, l'augmentation de l'anisotropie optique, la modification des constantes élastiques ... Un récapitulatif des propriétés étudiées pour la mise en évidence du couplage entre des nanoparticules ferroélectriques et des cristaux liquides nématiques est

donné dans le Tableau 1.2. Ce couplage a également fait l'objet de différentes études théoriques [128–135]. Nous présentons ci-dessous l'approche développée par L.M. Lopatina ; cette approche permet de quantifier l'effet des inclusions ferroélectriques sur le paramètre d'ordre et sur les transitions de phases (§ 1.3.4).

Colloïdes Propriétés	$Sn_2P_2S_6/CLN$	$BaTiO_3/CLN$
Transitions de phases	[95, 105]	[99, 101, 105, 111, 112, 114, 120, 123]
Diélectriques	[95, 97, 100, 102, 105, 115]	[99–101, 105, 107, 111, 115, 117, 119, 120, 123, 125–127]
Electro-optiques	[95, 96, 98, 100, 104–106, 115]	[98–100, 105, 108, 109, 111, 115, 116, 119, 122–125]
Optiques	[100, 102, 103, 105]	[99–101, 103, 105, 107, 112, 113, 120, 121, 123]
Élastiques	[105, 115]	[99, 112, 115, 119, 120, 123, 127]

Tableau 1.2 – Récapitulatif des propriétés étudiées pour la mise en évidence du couplage entre des nanoparticules ferroélectriques et des cristaux liquides nématiques.

1.3.3 Optimisation et reproductibilité de l'effet des nanoparticules

Dans le cas d'une dispersion idéale, les nanoparticules interagissent uniquement avec les molécules du cristal liquide ; les inclusions sont éloignées les unes des autres et les interactions coulombiennes et de Van der Waals n'existent pas et il ne peut y avoir formation d'agrégats [136]. Pour obtenir une telle dispersion, la concentration des nanoparticules doit être suffisamment faible ; les valeurs rapportées dans la littérature sont inférieures à 1% en masse [95, 101].

Pour favoriser l'éloignement des nanoparticules les unes des autres, il est possible d'introduire des interactions répulsives à l'aide d'un traitement de surface [137].

Pour ce faire, Y. Reznikov a développé une méthode d'élaboration basée sur le broyage de cristaux en présence du surfactant (acide oléique) [95, 138] ; les nanoparticules obtenues sont ensuite dispersées dans un solvant (heptane) afin de les maintenir en suspension avant de les introduire dans le cristal liquide. Malgré le traitement de surface, quelques agrégats peuvent se former et se précipiter ; il est donc préférable d'éviter le fond du flacon lors des prélèvements. Par ailleurs, l'utilisation des ultrasons permet d'améliorer l'homogénéité de la suspension avant son utilisation.

O. Kurochkin a montré la nécessité de stabiliser les nanoparticules dans un solvant juste après leur élaboration, et ce afin d'obtenir un couplage optimal entre le cristal liquide et la polarisation des nanoparticules. L'étude montre que l'effet de la polarisation diminue lorsque les nanoparticules sont laissées pendant un certain temps dans le broyeur après élaboration [110]. Pour un temps d'attente important, l'effet des nanoparticules devient défavorable et elles agissent comme des inclusions non polaires. Ceci s'explique par un rapprochement des nanoparticules et la formation d'agrégats qui donnent lieu à un assemblage de dipôles avec une résultante quasi nulle. Dans son étude comparative, O. Kurochkin a également montré que des nanoparticules issues de synthèses différentes donnent lieu à des effets différents ; il est donc important de contrôler l'ensemble des paramètres d'élaboration.

L'accumulation des charges libres au voisinage des nanoparticules produit une distorsion du champ électrique local créé par les inclusions [86, 139] ; l'orientation des molécules autour des nanoparticules est différente de celle d'un colloïde sans impuretés ioniques. Les propriétés du nanocolloïde dépendent donc de la pureté du cristal liquide ; la reproductibilité des résultats ne peut être assurée si l'on utilise des matériaux issus de différentes synthèses.

Les nanoparticules obtenues à l'issue du broyage ne sont pas toutes identiques ; elles présentent différentes tailles, formes et polarisations. Certaines nanoparticules ne sont pas polaires et présentent un effet défavorable sur l'orientation du cristal liquide. C'est également le cas des agrégats qui peuvent se former pendant le broyage [110] ; la polarisation résultante est plus faible que la somme des polarisations élémentaires. Afin d'optimiser l'effet des inclusions, il est préférable de sélectionner les nanoparticules avant leur utilisation. Récemment, une technique

de sélection a été proposée par G. Cook [109]; la séparation des nanoparticules polaires et non polaires au sein de la suspension est obtenue à l'aide d'un champ électrique continu de forte amplitude [109, 139, 140].

1.3.4 Extension de la théorie de Maier-Saupe : énergie libre, paramètre d'ordre et transitions de phases

Pour décrire la dispersion des nanoparticules ferroélectriques dans un cristal liquide nématique, L.M. Lopatina et J.V. Selinger ont proposé un modèle théorique basé sur l'énergie libre du système [130, 132]. Dans le cadre de ce modèle, on considère des nanoparticules ferroélectriques sphériques de rayon R et présentant un moment dipolaire électrostatique p . L'organisation des nanoparticules au sein du cristal liquide est caractérisée par un paramètre d'ordre d'orientation qui interagit avec celui du cristal liquide afin de stabiliser la phase nématique.

Dans le cas du cristal liquide pur, l'énergie libre du système contient un terme $F_{\text{énergétique}}^{CL}$ lié à l'énergie du cristal liquide et un deuxième terme $F_{CL}^{\text{entropique}}$ lié à la contribution entropique :

$$F_{CL} = F_{CL}^{\text{énergétique}} + F_{CL}^{\text{entropique}}. \quad (1.17)$$

Pour exprimer $F_{CL}^{\text{énergétique}}$, on considère chaque molécule du cristal liquide comme un bâtonnet caractérisé par la direction de son grand axe $\vec{u}_i$. Dans la phase nématique, les différents axes $\vec{u}_i$ présentent une direction moyenne selon $\vec{n}$. Pour une molécule donnée, l'axe $\vec{u}_i$ forme un angle θ_i par rapport à $\vec{n}$ avec une fonction de distribution $Q_{CL}(\theta)$ donnée par l'expression :

$$Q_{CL}(\theta) = \frac{\exp[U_{CL}P_2(\cos\theta)]}{\int_{-1}^1 \exp[U_{CL}P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta)}, \quad (1.18)$$

où $P_2(\cos\theta)$ représente le polynôme de Legendre d'ordre 2, U_{CL} est un paramètre relié au paramètre d'ordre de la phase nématique $S_{CL} = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$ par :

$$S_{CL} = \frac{\int_{-1}^1 P_2(\cos\theta) \exp[U_{CL}P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta)}{\int_{-1}^1 \exp[U_{CL}P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta)}. \quad (1.19)$$

Notont que U_{CL} varie de 0 à ∞ tandis que S_{CL} varie entre 0 et 1.

La théorie de Maier-Saupe considère que l'énergie d'interaction entre deux molécules voisines est proportionnelle à $-(u_i \cdot u_j)^2$. En considérant la fonction de distribution (équations 1.18) et en moyennant les interactions sur l'ensemble des molécules, la contribution énergétique s'écrit :

$$F_{CL}^{énergétique} = -\frac{1}{3}JN_{CL}S_{CL}^2, \quad (1.20)$$

où N_{CL} est le nombre de molécules présentes dans le système, l'énergie J est proportionnelle à l'intensité de l'interaction et au nombre de molécules voisines.

Concernant la contribution entropique $F_{CL}^{entropique}$, elle est donnée par l'équation suivante :

$$F_{CL}^{entropique} = k_B T \left\langle \ln \prod_{i=1}^{N_{CL}} Q_{CL}(i) \right\rangle, \quad (1.21)$$

où $Q_{CL}(i)$ représente les fonctions de distribution d'orientation de chaque molécule. La moyenne est effectuée sur l'ensemble des molécules, ce qui conduit à

$$F_{CL}^{entropique} = k_B T N_{CL} \left(U_{CL} S_{CL} - \ln \left[\int_{-1}^1 \exp[U_{CL} P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta) \right] \right); \quad (1.22)$$

l'énergie libre du cristal liquide s'écrit donc sous la forme :

$$\frac{F^{CL}}{N_{CL} k_B T} = -\frac{J}{3k_B T} S_{CL}^2 + U_{CL} S_{CL} - \ln \left[\int_{-1}^1 \exp[U_{CL} P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta) \right]. \quad (1.23)$$

L'énergie libre est une fonction de la température T , du paramètre U_{CL} et du paramètre d'ordre S_{CL} qui est défini comme une fonction de U_{CL} dans l'équation 1.19. En minimisant F_{CL} par rapport à U_{CL} à différentes températures, on montre que le cristal liquide présente une transition du premier ordre de la phase isotrope caractérisée par $U_{CL} = S_{CL} = 0$ vers la phase nématique avec $U_{CL} = 1,95$ et $S_{CL} = 0,429$.

Dans le cas du nanocolloïde, on introduit une fonction de distribution $Q_{NP}(\theta)$ pour décrire l'orientation des moments dipolaires des nanoparticules. En l'absence d'un champ externe, le mécanisme d'alignement des moments dipolaires est identique à celui des molécules ; l'expression de $Q_{NP}(\theta)$ est identique à celle de $Q_{CL}(\theta)$

(équation 1.18) ; il en est de même pour le paramètre S_{NP} (équation 1.19) :

$$Q_{NP}(\theta) = \frac{\exp[U_{NP}P_2(\cos\theta)]}{\int_{-1}^1 \exp[U_{NP}P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta)}, \quad (1.24)$$

$$S_{NP} = \frac{\int_{-1}^1 P_2(\cos\theta) \exp[U_{NP}P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta)}{\int_{-1}^1 \exp[U_{NP}P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta)}. \quad (1.25)$$

Une contribution entropique des nanoparticules ($F_{NP}^{entropique}$) à l'énergie libre du nanocolloïde peut être prise en compte ; son expression est similaire à celle du cristal liquide (équation 1.22).

Le champ électrique créé par les dipôles des nanoparticules interagit avec l'anisotropie diélectrique du cristal liquide. En moyennant cette énergie sur les fonctions de distribution Q_{CL} et Q_{NP} , on obtient la contribution de cette interaction à l'énergie libre du système :

$$F^{interaction} = -K_{NP}N_{NP}S_{CL}S_{NP}, \quad (1.26)$$

où N_{NP} est le nombre de nanoparticules dans le nanocolloïde. K_{NP} est un paramètre énergétique représentant l'intensité de l'interaction :

$$K_{NP} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'_a p^2}{180\pi (\varepsilon_0 \varepsilon)^2 R^3} = \frac{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon'_a P^2 R^3}{405 \varepsilon_0^2 \varepsilon^2}, \quad (1.27)$$

où P est la polarisation des nanoparticules. ε , ε'_a et ε_0 sont respectivement la permittivité du cristal liquide, son anisotropie et la permittivité du vide.

L'énergie libre du nanocolloïde est finalement exprimée en prenant en compte les quatre contributions :

$$\begin{aligned} \frac{F}{N_{CL}k_B T} = & -\frac{J}{3k_B T} S_{CL}^2 - \frac{\nu K_{NP}}{k_B T} S_{CL} S_{NP} + U_{CL} S_{CL} + \nu U_{NP} S_{NP} \quad (1.28) \\ & -\ln \left[\int_{-1}^1 d(\cos\theta) \exp[U_{CL} P_2(\cos\theta)] \right] \\ & -\nu \ln \left[\int_{-1}^1 d(\cos\theta) \exp[U_{NP} P_2(\cos\theta)] \right], \end{aligned}$$

où nous avons introduit le paramètre $\nu = N_{NP}/N_{CL}$.

Dans le cas où l'ordre du cristal liquide est beaucoup plus important que celui des nanoparticules ($S_{NP} \ll S_{CL}$), les interactions entre les nanoparticules et le cristal liquide sont faibles ; le développement en série de Taylor de l'équation 1.28 conduit à :

$$\frac{F}{N_{CL}k_B T} = Cste + \left(\frac{5}{2} - \frac{J}{3k_B T} \right) S_{CL}^2 + \frac{5}{2} \nu S_{NP}^2 - \frac{\nu K_{NP}}{k_B T} S_{NP} S_{CL} + \dots \quad (1.29)$$

En minimisant cette expression par rapport à S_{NP} , on obtient :

$$S_{NP} = \frac{K_{NP}}{5k_B T} S_{CL}. \quad (1.30)$$

La substitution de S_{NP} dans l'équation 1.29 conduit à une nouvelle expression de l'énergie libre :

$$\frac{F}{N_{CL}k_B T} = Cste + \left(\frac{5}{2} - \frac{J}{3k_B T} - \frac{\nu K_{NP}^2}{10 (k_B T)^2} \right) S_{CL}^2 + \dots \quad (1.31)$$

Le coefficient de S_{CL}^2 montre une variation de l'énergie libre du système en présence des nanoparticules ; ceci se traduit par une variation de la température de transition :

$$\Delta T_{N-I} = \frac{\nu K_{NP}^2}{25k_B^2 T_{N-I}} = \frac{\pi \phi_{NP} R^3}{3T_{N-I} \rho_{CL}} \left(\frac{2\varepsilon'_a P^2}{675k_B \varepsilon_0 \varepsilon^2} \right)^2, \quad (1.32)$$

où ρ_{CL} et $\phi_{NP} = 4/3\pi R^3 \rho_{CL} \nu$ sont respectivement la densité moléculaire du cristal liquide et la fraction volumique des nanoparticules dans le nanocolloïde.

Dans le cas de fortes interactions ($K_{NP} \gg k_B T$), l'équation 1.25 peut être simplifiée en effectuant l'approximation :

$$S_{NP} = 1 - \frac{1}{U_{NP}}. \quad (1.33)$$

Le développement de l'équation 1.28 pour U_{NP} élevé et la minimisation par

rapport à U_{NP} donnent lieu à

$$U_{NP} = \frac{K_{NP}}{k_B T} S_{CL}, \quad (1.34)$$

$$S_{NP} = 1 - \frac{k_B T}{K_{NP} S_{CL}}. \quad (1.35)$$

Dans ce cas, l'énergie libre du système est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{F}{N_{CL} k_B T} = & -\frac{J}{3k_B T} S_{CL}^2 + U_{CL} S_{CL} \\ & -\ln \left[\int_{-1}^1 \exp[U_{CL} P_2(\cos\theta)] d(\cos\theta) \right] \\ & -\frac{\nu K_{NP}}{k_B T} S_{CL} + \nu \ln \left(\frac{3K_{NP} S_{CL}}{2k_B T} \right). \end{aligned} \quad (1.36)$$

Cette expression est similaire à celle du cristal liquide pur (équation 1.23) avec deux termes supplémentaires correspondant à l'interaction entre le cristal liquide et les nanoparticules. Cette variation se traduit par un décalage de la température de transition :

$$\Delta T_{N-I} = 1.03 \frac{\nu K_{NP}}{k_B} = 1.03 \frac{\phi_{NP} \epsilon'_a P^2}{135 k_B \rho_{CL} \epsilon_0 \epsilon^2}. \quad (1.37)$$

Le modèle prévoit donc une augmentation de la transition de phases T_{N-I} liée au caractère ferroélectrique des nanoparticules.

1.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les principales caractéristiques des cristaux liquides nématiques ; les propriétés fondamentales présentées sont utilisées dans les discussions des résultats expérimentaux dans les chapitres 2, 3 et 4. Les applications de ces matériaux en lien avec leurs propriétés diélectriques ont également été exposées ; il s'agit des afficheurs et des composants micro-ondes agiles en fréquence.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté les principaux phénomènes qui apparaissent dans les nanocolloïdes à base de cristaux liquides nématiques ; on peut souligner l'importance de l'ancrage entre les molécules du cristal liquide et les

inclusions. Ces interactions se manifestent par une déformation de l'orientation du cristal liquide. Le couplage entre la matrice et les inclusions peut également se manifester par l'amélioration de certaines propriétés du cristal liquide ; dans certains cas, le couplage peut donner lieu à une structuration des inclusions dans la matrice.

Dans le cas des inclusions ferroélectriques sphériques, les principaux résultats expérimentaux rapportés dans la littérature mettent en évidence une augmentation du paramètre d'ordre ; les interactions entre le cristal liquide et les nanoparticules ferroélectriques à l'origine de cet effet ont été discutées dans le cadre d'un modèle théorique développé par L.M. Lopatina. L'augmentation du paramètre d'ordre devrait s'accompagner d'une augmentation des températures de transitions et de l'anisotropie diélectrique ; *la corrélation entre les propriétés diélectriques et les températures de transitions fait l'objet de ce travail*. Les résultats expérimentaux de cette étude sont présentés et discutés dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Matériaux, morphologie et transitions de phases

Ce chapitre est consacré à l'étude des transitions de phases des nanocolloïdes à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (AED). Dans un premier temps, les nanoparticules et le cristal liquide utilisés sont présentés ; l'accent est mis sur les propriétés morphologiques des nanoparticules et les transitions de phases du cristal liquide. Les nanocolloïdes et la méthode d'élaboration sont ensuite présentés. La dernière partie du chapitre est focalisée sur l'étude des transitions de phases en fonction de la concentration des nanoparticules ; les résultats expérimentaux sont confrontés aux modèles théoriques.

2.1 Les matériaux utilisés

2.1.1 Le cristal liquide 8CB

Le cristal liquide nématique 4-octyl-4'-n-cyanobiphényle, appelé 8CB, a été utilisé pour l'élaboration des nanocolloïdes. Il est fourni par Frinton Laboratories (États-Unis) et comprend une chaîne composée de 8 atomes de carbone de longueur 10 Å, deux cycles aromatiques et un groupe $C \equiv N$ (Figure 2.1).

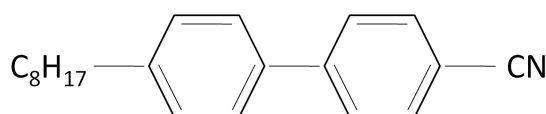


FIGURE 2.1 – Formule chimique du cristal liquide 8CB.

La longueur et le rayon de section de la molécule sont respectivement $l \approx 20$ Å et de $a \approx 5$ Å. Ce cristal liquide, de masse molaire $291,44 \text{ g.mol}^{-1}$ et de densité $0,87 \text{ g.cm}^{-3}$, présente la séquence de phases suivante :

Cristal - Smectique A - Nématique - Isotrope.

Nous avons étudié les transitions de phases du cristal liquide à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (AED). Cette technique, dite differential scanning calorimetry (DSC) en anglais, est basée sur la mesure du flux de chaleur absorbé ou produit par l'échantillon (réaction endothermique ou exothermique) lors d'une transition de phases. Le dispositif utilise deux capsules ; la première contient l'échantillon à caractériser et la deuxième est vide ; cette dernière sert de référence. L'appareil ajuste la puissance thermique pour avoir la même température au sein des deux capsules et l'énergie nécessaire correspond au flux de chaleur absorbé ou produit par l'échantillon. L'appareil utilisé à l'UDSMM est commercialisé par la société TA Instruments sous la référence DSCQ1000 ; il est couplé à un dispositif de refroidissement par azote liquide. Cette caractérisation nous permet de déterminer les températures de transitions de phases ainsi que le caractère premier ou second ordre de ces transitions.

Dans la gamme de température 20 °C - 80 °C, l'analyse des thermogrammes du cristal liquide 8CB montre aussi bien au refroidissement qu'au chauffage deux

transitions de phases : smectique A-nématique et nématique-isotrope (Figure 2.2). Notons que les températures de transitions obtenues au refroidissement sont légèrement différentes de celles obtenues au chauffage. Dans l'étude comparative entre les nanocolloïdes et le cristal liquide pur, les températures de transitions sont obtenues au chauffage avec une vitesse de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

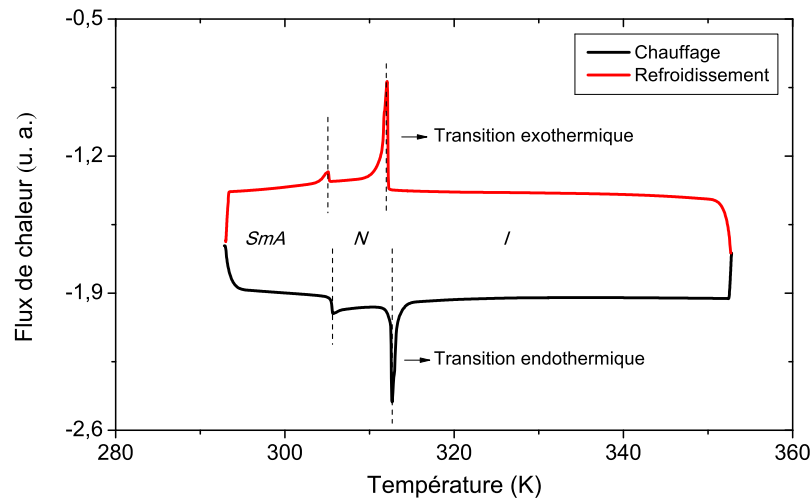


FIGURE 2.2 – Thermogrammes du cristal liquide 8CB.

L'AED ne permet pas l'identification des mésophases ; ceci est possible à l'aide de la microscopie optique à lumière polarisée. Cette technique permet la différenciation de certaines phases à partir de leurs textures typiques. Pour ce faire, nous avons utilisé des cellules commerciales constituées de deux lames de verre parallèles espacées de $20\text{ }\mu\text{m}$. Un surfactant a été déposé sur les lames pour obtenir une orientation planaire des échantillons ; les nanocolloïdes sont introduits par capillarité. Nous présentons sur la Figure 2.3 les textures des trois phases détectées par l'AED. Les images enregistrées ont été obtenues à l'aide d'un microscope de référence LEICA DMRXP et couplé à une platine chauffante de type Linkam THMSE600.

Dans la phase isotrope, l'échantillon ne modifie pas la polarisation de la lumière. Entre polariseur et analyseur croisés, l'échantillon ne transmet pas la lumière et la texture obtenue est sombre. Dans la phase nématique, on peut remarquer une texture homogène avec des lignes parallèles dues au frottement subi par le surfactant déposé sur les lames de verre (Figure 2.3 (a)) ; la texture correspond à

une orientation planaire unidirectionnelle dans la direction du frottement. Dans la phase smectique A, on observe l'apparition de coniques focales (Figure 2.3 (b)) ; on retrouve également l'orientation unidirectionnelle de l'échantillon. La Figure 2.3 (c) illustre le début de la transition de phases nématique-isotrope.

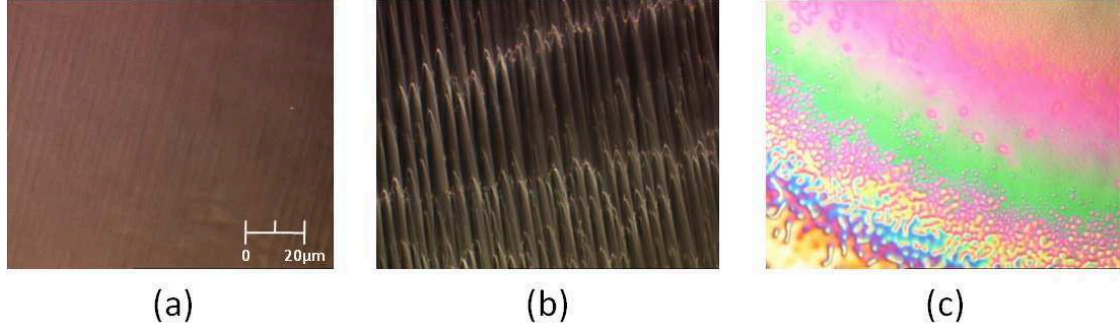


FIGURE 2.3 – Microphotographies du cristal liquide 8CB : en phase nématique (a), en phase smectique A (b) et à la transition de phases nématique-isotrope (c).

2.1.2 Les nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$

Les cristaux de $Sn_2P_2S_6$ ont été synthétisés par Dr. A. Grabar (Uzhgorod National University, Ukraine). A l'échelle macroscopique et à température ambiante, ce cristal a une polarisation spontanée de $14 \mu C.cm^{-2}$ selon la direction [101] d'une cellule monoclinique. La température de Curie T_c des cristaux de $Sn_2P_2S_6$ est de $66^\circ C$. A la température ambiante, la permittivité diélectrique d'un cristal monodomaine dépend de la direction ; elle varie de 40 (selon la direction [010]) à 300 (dans l'axe polaire [100]). Par ailleurs, cette permittivité augmente fortement avec la température ; sa valeur peut atteindre 9000 près de la transition de Curie. Cependant, dans les céramiques de $Sn_2P_2S_6$, la valeur maximale de la permittivité à la transition est beaucoup plus faible ($\epsilon = 260$) que celle d'un cristal monodomaine. Les nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$ sont préparées par l'équipe de Pr. Y. Reznikov (Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine) ; elles sont obtenues par broyage pendant 120 h d'un mélange grandes particules/surfactant acide oléique avec un rapport massique de 4 : 1. Les nanoparticules obtenues sont dispersées dans l'heptane à une concentration massique de 0,1%.

Pour vérifier l'homogénéité de la taille des nanoparticules, celles-ci ont été caractérisées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Le principe de la technique consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe pour obtenir une image en trois dimensions avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de micromètres au dixième de nanomètre. Les images présentées dans nos travaux ont été réalisées à l'aide d'un appareil de référence Veeco Multimode et permettant des mesures en mode Tapping ; dans ce mode, la pointe oscille à la fréquence de résonance du microlevier, elle vient toucher ou frôler la surface de l'échantillon par intermittence.

Pour l'acquisition des images AFM, la solution heptane/ $Sn_2P_2S_6$ a été déposée sur un substrat de quartz par la méthode Dip coating ; l'évaporation du solvant est nécessaire avant la mise sous pointe. Le cliché AFM montre une répartition homogène des nanoparticules sur le quartz ; ceci traduit une dispersion homogène des inclusions dans l'heptane (Figure 2.4).

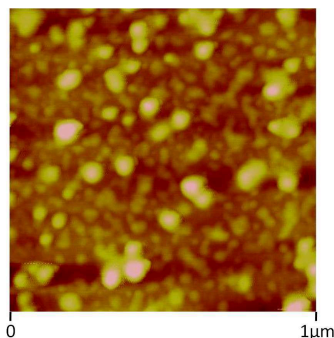


FIGURE 2.4 – Cliché AFM en mode Tapping des nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$ sur un substrat de quartz.

Les images AFM permettent également une évaluation de la taille des nanoparticules ; les estimations effectuées à partir de l'ensemble des clichés sont résumées sur la Figure 2.5. L'histogramme représentant la proportion de nanoparticules en fonction de leur taille est similaire à celui rapporté dans la littérature pour des nanoparticules de silicium [141] ; il peut être ajusté à l'aide de la fonction gaussienne :

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \frac{e^{-2(x-x_c)^2}}{w^2}. \quad (2.1)$$

Le diamètre moyen des nanoparticules x_c obtenu suite à l'ajustement est de $38,66 \pm 8,66 \text{ nm}$. Dans ce qui suit et pour simplifier les calculs, nous considérons un rayon moyen R de 20 nm .

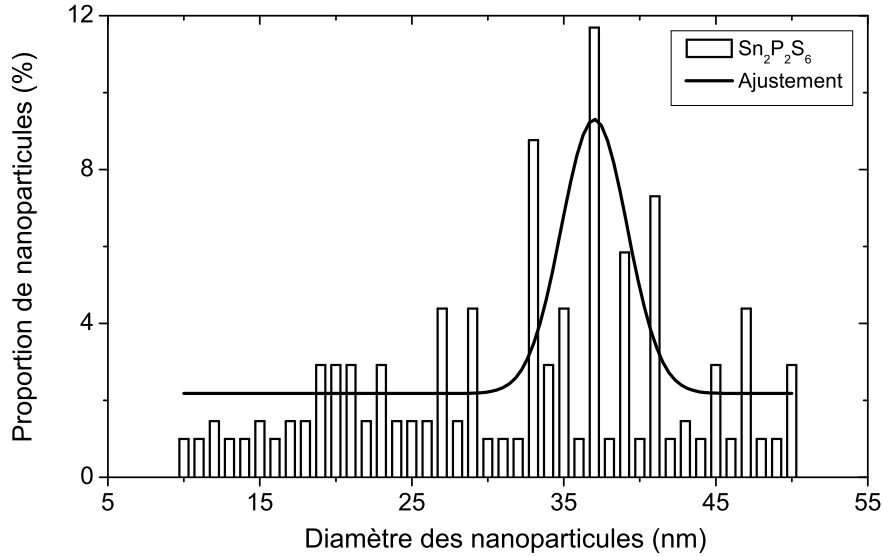


FIGURE 2.5 – Dispersion de la taille des nanoparticules $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ évaluée à l'aide des clichés AFM.

2.2 Les nanocolloïdes $8CB/\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

2.2.1 Élaboration et morphologie

Avant de préparer les nanocolloïdes $8CB/\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, la solution heptane/ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ est traitée par ultrasons pendant une heure. La solution a été décantée pendant 30 min pour extraire les agrégats ; la partie supérieure de la solution (solution homogène) est ensuite ajoutée dans le cristal liquide $8CB$ pur avec différentes concentrations. Les mélanges $8CB/\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ sont ensuite placés sous agitation magnétique à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 30 min ; un traitement identique est effectué sous ultrasons. Enfin, les mélanges sont mis sous ultrasons à température ambiante pendant une journée afin d'évaporer le solvant.

Afin d'obtenir des nanocolloïdes stables et sans formation d'agrégats, la concentration massique des inclusions doit être inférieure à 1% [110]. Dans le cas de notre

travail, nous avons opté pour les concentrations massiques suivantes : 0,2%, 0,3%, 0,5%, 1% et 2%. Les trois premiers nanocolloïdes ont été choisis pour étudier l'influence de la concentration des nanoparticules sur les propriétés du cristal liquide ; les deux concentrations les plus élevées permettent d'observer l'apparition des agrégats et leur influence sur les propriétés du cristal liquide. Les concentrations volumiques ϕ_{NP} correspondantes sont 0,05%, 0,08%, 0,13%, 0,27% et 0,54%.

La Figure 2.6 présente deux exemples de textures obtenues dans la phase nématique pour deux concentrations différentes ($\phi_{NP} = 0,05\%$ et $0,27\%$). Nous pouvons remarquer que les nanocolloïdes présentent des textures identiques à celle du cristal liquide pur (Figure 2.3 (a)) ; cela signifie que les inclusions ne détruisent pas l'orientation du cristal liquide. L'observation à l'aide du microscope à lumière polarisée permet également de vérifier l'homogénéité de la dispersion des inclusions dans la matrice ; pour la concentration la plus élevée ($\phi_{NP} = 0,27\%$), nous pouvons constater l'apparition d'agrégats de tailles micrométriques (Figure 2.6 (b)). Bien évidemment, des agrégats de tailles inférieures au micromètre peuvent également exister pour l'ensemble des concentrations ; un tel agrégat peut être considéré comme une particule dont le moment dipolaire est inférieur à la résultante des pôles élémentaires.

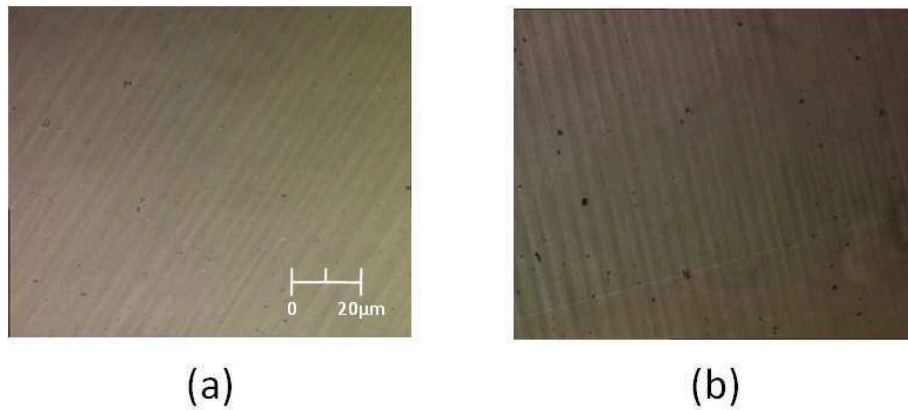


FIGURE 2.6 – Microphotographies des nanocolloïdes en phase nématique. $\phi_{NP} = 0,05\%$ (a) et $\phi_{NP} = 0,27\%$ (b).

2.2.2 Transitions de phases : résultats et modèles théoriques

Afin d'étudier l'influence des nanoparticules sur les transitions de phases, nous avons caractérisé l'ensemble des nanocolloïdes par AED. Les thermogrammes présentés sur la Figure 2.7 montrent des allures identiques pour l'ensemble des nanocolloïdes et le cristal liquide pur ; néanmoins, les températures de transitions de phases évoluent en fonction de la concentration des nanoparticules. La température de transition de phases nématique-isotrope T_{N-I} diminue lorsque la concentration des nanoparticules augmente ; la température de transition de phases smectique A-nématique T_{SmA-N} augmente légèrement pour les faibles concentrations et diminue pour la concentration la plus élevée ; ces évolutions sont représentées sur la Figure 2.8 en utilisant les valeurs moyennes obtenues pour différents échantillons et différentes préparations. Dans les paragraphes ci-dessous, nous discutons les évolutions des températures de transitions de phases en fonction de la concentration des nanoparticules en distinguant le cas des faibles concentrations (dispersion homogène) et celui des fortes concentrations (formation d'agrégats).

2.2.2.1 Transition de phases nématique-isotrope

Pour comprendre l'influence des inclusions sur les transitions de phases du cristal liquide, il est nécessaire de prendre en compte les différentes interactions contribuant à l'effet global : effet de la polarisation macroscopique des nanoparticules, influence des impuretés ioniques, effet de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide et également effet de l'acide oléique.

Effet de la polarisation permanente des nanoparticules ferroélectriques :

Dans le cas des faibles concentrations et d'une dispersion homogène des nanoparticules ferroélectriques, l'effet de la polarisation des inclusions sphériques sur la transition nématique-isotrope peut être discuté dans le cadre du modèle développé par L.M. Lopatina (*cf.* § 1.3.4). La théorie de Maier-Saupe prévoit deux cas de figure : *fortes et faibles interactions* entre les nanoparticules et le cristal liquide. L'intensité de l'interaction entre les nanoparticules et le cristal liquide est évaluée par le paramètre K_{NP} donné par l'équation 1.27 que nous rappelons ici :

$$K_{NP} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon'_a P^2 R^3}{405\epsilon_0^2\epsilon^2}.$$

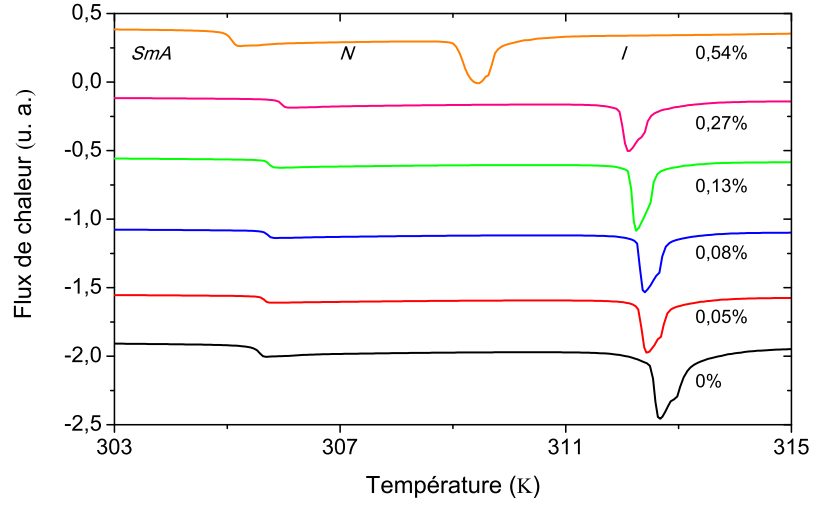


FIGURE 2.7 – Thermogrammes du cristal liquide $8CB$ et des nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$ pour différentes concentrations. Les thermogrammes sont décalés le long de l’axe des ordonnées pour plus de clarté.

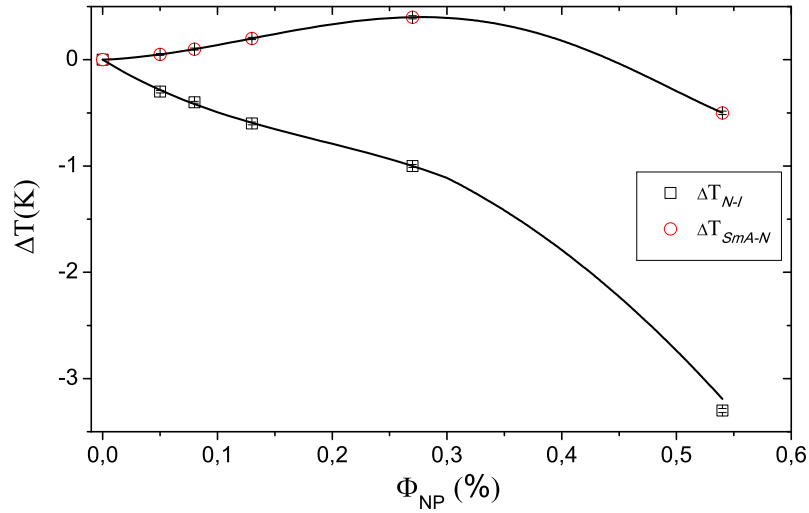


FIGURE 2.8 – Variations des températures de transitions de phases $SmA - N$ et $N - I$ en fonction de la concentration des nanoparticules ϕ_{NP} ; les traits pleins ont été ajoutés pour montrer les tendances des courbes.

Les différents paramètres de cette relation définis dans le chapitre 1 permettent une évaluation du paramètre K_{NP} . A température ambiante, le cristal liquide $8CB$ présente une anisotropie diélectrique $\varepsilon'_a \approx 8$ avec les permittivités statiques $\varepsilon'_\parallel \approx 13$ et $\varepsilon'_\perp \approx 5$. La polarisation d’un cristal $Sn_2P_2S_6$ est de $14 \mu C.cm^{-2}$ comme indiqué dans la littérature. Cette valeur peut être réduite à cause des effets de surface ; des

valeurs de $4 \mu C.cm^{-2}$ et $6 \mu C.cm^{-2}$ ont également été citées dans d'autres travaux. Pour maximiser l'effet de la polarisation dans le cadre de notre estimation, nous avons utilisé la valeur la plus élevée ; le rapport $K_{NP}/k_B T$ est de 2×10^4 à T_{N-I} . Les interactions, liées à la polarisation des nanoparticules, entre les inclusions et le cristal liquide sont beaucoup plus importantes que l'agitation thermique ; dans ce cas, les paramètres d'ordre et l'augmentation de T_{N-I} sont donnés par les équations 1.35 et 1.37 présentées précédemment dans le chapitre 1 :

$$S_{NP} = 1 - \frac{k_B T}{K_{NP} S_{CL}},$$

$$\Delta T_{N-I} = 1,03 \frac{\phi_{NP} \epsilon'_a P^2}{135 k_B \rho_{CL} \epsilon_0 \epsilon^2}.$$

Le paramètre K_{NP} étant beaucoup plus élevé que $k_B T$, le paramètre d'ordre S_{NP} est proche de 1 ; les nanoparticules sont alors bien réparties et ordonnées au sein du cristal liquide. Notons que la relation entre T_{N-I} et la concentration des nanoparticules est linéaire.

Dans les cas des concentrations $\phi_{NP} = 0,05\%$, $0,08\%$ et $0,13\%$, nous n'avons pas observé d'agrégats au microscope optique ; la dispersion peut être considérée homogène et une estimation de ΔT_{N-I} peut être effectuée à l'aide de l'équation ci-dessus. La variation de T_{N-I} pour ces concentrations sont respectivement de $+0,04 K$, $+0,06 K$ et $+0,1 K$; ces valeurs montrent que la polarisation permanente des nanoparticules devrait induire une légère augmentation de T_{N-I} pour les faibles concentrations des nanoparticules.

Influence des ions :

Il est bien connu que les cristaux liquides, au même titre que d'autres matériaux organiques, contiennent des impuretés ioniques chargées négativement ou positivement ; ces ions sont créés principalement lors de la synthèse. Par ailleurs, les travaux réalisés par R. Basu ont mis en évidence le piégeage des charges libres au voisinage des nanoparticules ferroélectriques [142] ; en conséquence, le champ électrique créé par le moment dipolaire des nanoparticules se trouve écranté et l'influence de la polarisation macroscopique sur les transitions de phases est modifiée. La prise en compte de l'influence des charges libres dans le modèle de L.M. Lopatina (Equation 1.37) et dans le cas des fortes interactions $8CB/Sn_2P_2S_6$ conduit

au résultat suivant [130, 132] :

$$\Delta T_{N-I} = 1,03 \frac{\phi_{NP} \varepsilon'_a P^2}{135 k_B \rho_{CL} \varepsilon_0 \varepsilon^2} \times e^{-2\kappa R} (1 + 2\kappa R + \kappa^2 R^2 + \kappa^3 R^3), \quad (2.2)$$

avec,

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T_{N-I}}{2nq^2} \right)^{1/2}, \quad (2.3)$$

où n et q sont respectivement la concentration et la charge des ions. L'équation 2.2 montre que le produit κR est le paramètre déterminant l'influence des charges libres sur l'effet de la polarisation macroscopique. Pour comparer les effets de la polarisation macroscopique et des ions dans le cas du mélange $8CB/Sn_2P_2S_6$, nous avons tracé sur la Figure 2.9 l'évolution de ΔT_{N-I} en fonction de la concentration des impuretés ioniques : pour les concentrations de $Sn_2P_2S_6$ utilisées dans notre travail, l'effet d'écrantage devient notable pour $n > 10^{21} \text{ m}^{-3}$; l'augmentation de T_{N-I} est complètement annihilée pour $n > 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

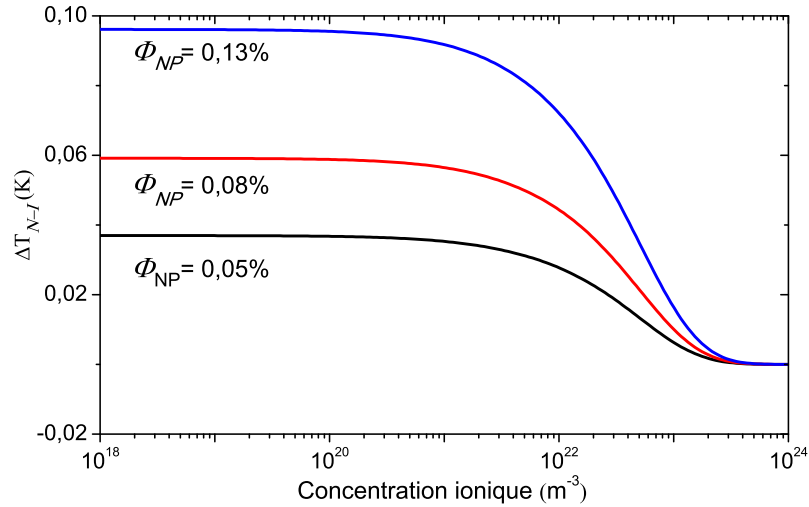


FIGURE 2.9 – Influence de la concentration ionique sur la variation de la température de la transition de phases nématique-isotrope induite par la ferroélectricité des nanoparticules.

Ainsi, afin d'estimer l'ordre de grandeur de n dans le cas de notre étude, nous avons mesuré la conductivité σ des nanocolloïdes en orientation planaire à l'aide de l'analyseur d'impédance *HP4284A*. Sur la Figure 2.10, nous observons l'évolution

de σ dans la gamme de fréquence $20\text{ Hz} - 1\text{ kHz}$; les tracés mettent en évidence les plateaux correspondant à σ_{DC} de l'ordre de 10^{-8} Sm^{-1} pour le cristal liquide pur et les nanocolloïdes. La concentration ionique peut être estimée à l'aide de l'équation :

$$\sigma = nq\eta, \quad (2.4)$$

où η représente la mobilité ionique. La valeur de η donnée dans la littérature pour le 8CB est d'environ $10^{-9}\text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [143], ce qui correspond à une valeur de n de l'ordre de 10^{20} m^{-3} ; une telle concentration ne devrait donc pas affecter l'effet de la polarisation macroscopique sur le cristal liquide.

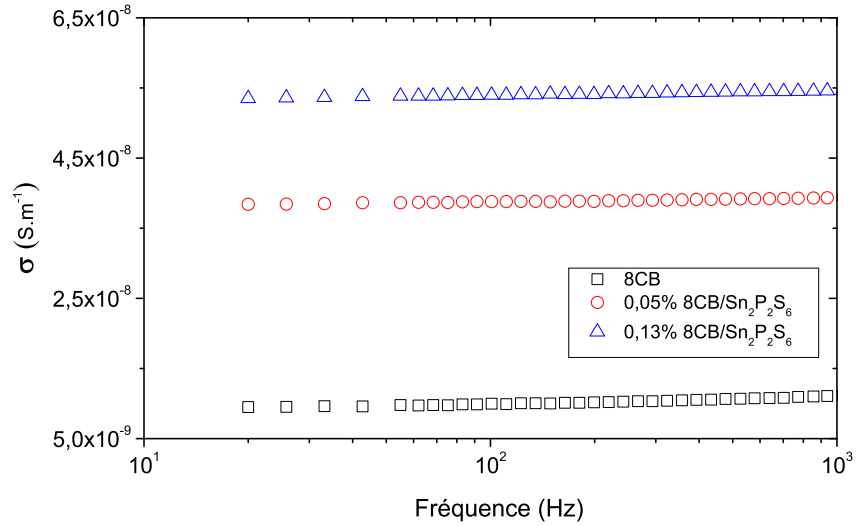


FIGURE 2.10 – Conductivités du cristal liquide pur et des nanocolloïdes.

Effet de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide :

Comme discuté dans le chapitre 1, les forces élastiques et l'effet de l'ancrage sont à l'origine de la stabilisation des nanoparticules dans une matrice cristal liquide. Les défauts d'orientation du cristal liquide induits par les inclusions se traduisent par une variation des températures de transitions. En effet, plusieurs travaux expérimentaux ont mis en évidence une diminution de T_{N-I} dans les cristaux liquides nématiques dopés par différents types d'inclusions à faibles concentrations (nanoparticules magnétiques [144], eau [145], cyclohexane [145], biphenyle [145]).

Dans sa théorie du champ moyen consacrée aux matériaux composites à base de cristaux liquides, M.V. Gorkunov a étudié le cas des interactions matrice/inclusions liées à l'anisotropie de forme des inclusions [146, 147] ; dans ce cas, ces interactions se traduisent par une diminution du paramètre d'ordre et de la température de transition T_{N-I} [146] :

$$\Delta T_{N-I} = -(1 - A + A\phi_{NP})\phi_{NP}T_{N-I}^0, \quad (2.5)$$

où T_{N-I}^0 est la température de transition de phases nématique-isotrope du cristal liquide pur. A est un paramètre d'interactions entre les nanoparticules et les molécules des cristaux liquides ; ce paramètre prend en compte l'hétérogénéité de la forme des inclusions. Dans le cas de nanoparticules sphériques ($A = 0$), l'équation précédente devient :

$$\Delta T_{N-I} = -\phi_{NP}T_{N-I}^0. \quad (2.6)$$

Cette équation simple exprime l'effet de dilution du cristal liquide par des nanoparticules isotropes ; elle prévoit une diminution linéaire de T_{N-I} lorsque la concentration des inclusions sphériques augmente.

Avec une approche différente, A. Matsuyama a développé un autre modèle consacré au cas des nanoparticules sphériques [148–152] ; il prévoit également une diminution de la température de transition T_{N-I} :

$$\Delta T_{N-I} = -(1 + B)\phi_{NP}T_{N-I}^0, \quad (2.7)$$

avec

$$B = \frac{a}{R} \frac{W_0}{W_{CL}}, \quad (2.8)$$

où W_0 représente l'énergie d'interaction entre les molécules du cristal liquide en phase nématique et la surface des nanoparticules, W_{CL} est l'énergie d'interaction entre les molécules de cristal liquide. Le paramètre a est le rayon d'un cylindre représentant la molécule du cristal liquide dans le cadre du modèle ($a \approx 0.5nm$). Le rapport $\alpha_a = W_0/W_{CL}$ est appelé le paramètre d'ancrage. Si l'on néglige l'effet de l'ancrage ($B = \alpha_a = 0$), l'équation 2.7 conduit au même résultat que la théorie

de M.V. Gorkunov dans le cas des nanoparticules sphériques (effet de dilution). Des valeurs positives de α_a correspondent à un fort ancrage où les nanoparticules perturbent fortement l'ordre nématique ; l'élasticité du cristal liquide a tendance à expulser les nanoparticules. Dans le cas où α_a est négatif, les nanoparticules ont tendance à se disperser dans la matrice.

Effet de l'acide oléique :

Un excès d'acide oléique (AO) utilisé lors du broyage des nanoparticules pourrait expliquer la diminution de T_{N-I} prévue par les modèles de A. Matsuyama et de M.V. Gorkunov ; cette possibilité a été rapportée par O. Kurochkin et H. Atkuri [110, 138]. Pour quantifier l'influence de l'acide oléique utilisé dans la synthèse des nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$, nous avons élaboré et étudié à l'aide de l'AED des mélanges binaires $8CB/AO$ avec différents pourcentages massiques X_{AO} d'acide oléique (0,01%, 0,03%, 0,05%, 0,1%, 0,3% et 0,5%). Ces concentrations ont été choisies parce qu'elles correspondent à peu près à celles de l'acide oléique dans les nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$: la concentration massique de nanoparticules varie entre 0,2% à 2% et elle est environ 10 fois plus grande que celle de l'acide oléique. Le diagramme de phase du système binaire $8CB/AO$ est représenté sur la Figure 2.11 ; l'effet de l'acide oléique sur la transition de phases est différent de celui observé sur les nanocolloïdes : les variations sont différentes et les résultats ne montrent pas de tendance globale lorsque la concentration de l'acide oléique augmente. Ainsi, on peut considérer que l'effet de l'acide oléique n'est pas observé dans le cas des nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$; ceci peut être expliqué par le fait que la majeure partie de l'acide oléique dans les nanocolloïdes couvrent les nanoparticules en tant que surfactant et seulement une très petite quantité peut se retrouver dispersée dans le cristal liquide.

Effet global :

Si l'on néglige l'influence de l'acide oléique et des charges libres, on peut considérer que la variation de la température de transition T_{N-I} résulte d'une compétition entre l'effet de la polarisation spontanée des nanoparticules ferroélectriques et celui de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide ; ces effets sont respectivement favorable et défavorable à une augmentation du paramètre d'ordre de la phase nématique.

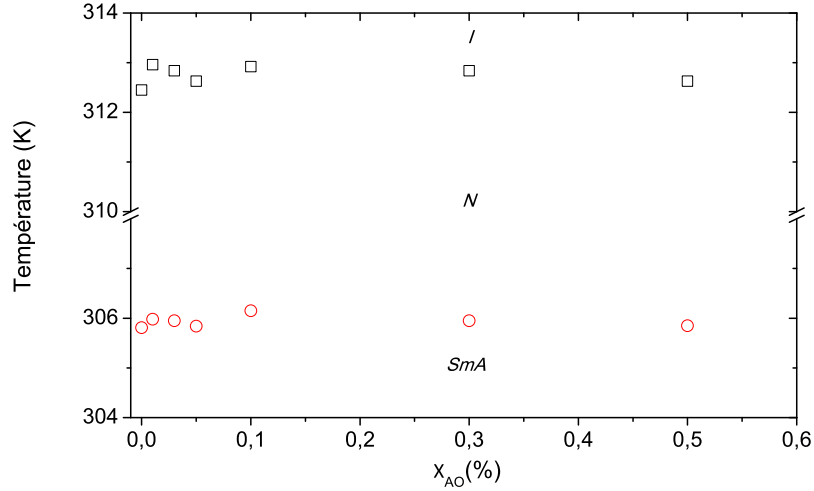


FIGURE 2.11 – Diagramme de phase du système binaire 8CB/AO.

Sur la Figure 2.12, l'effet de polarisation permanente (équation 1.37) est comparé à l'effet de dilution (équation 2.6) dans le cas de faibles concentrations des nanoparticules ($\phi_{NP} \leq 0,13\%$); les paramètres utilisés dans cette simulation sont ceux des nanocolloïdes 8CB/ $Sn_2P_2S_6$ donnés précédemment. Nous pouvons noter que l'augmentation de T_{N-I} en raison de l'effet de polarisation (courbe #1) est largement compensée par l'effet de dilution (courbe #2); l'addition des deux contributions conduit à une légère diminution de T_{N-I} (courbe #3) en accord avec les résultats expérimentaux de la Figure 2.8. Bien que la diminution de T_{N-I} en fonction de ϕ_{NP} observée expérimentalement puisse être globalement considérée linéaire, la pente correspondante ($-4,84 \text{ K}/\%$) est différente de celle obtenue à partir de la simulation si l'on considère l'effet de dilution ($-2,39 \text{ K}/\%$); cette différence s'explique par la simplicité de l'équation 2.6 qui ne prend pas en compte l'effet de l'ancrage. Cet effet existe dans le cas du modèle de A. Matsuyama qui prévoit également une diminution linéaire de T_{N-I} lorsque la concentration des nanoparticules augmente; ce modèle est plus approprié pour discuter nos résultats.

Si l'on considère le modèle de A. Matsuyama et la théorie de L.M. Lopatina, l'effet global de la polarisation spontanée et de l'ancrage se traduit par une évolution linéaire de T_{N-I} en fonction de la concentration des nanoparticules; c'est globalement le cas de la courbe expérimentale pour les faibles concentrations. En effet, l'ajustement linéaire de la courbe expérimentale $\Delta T_{N-I}(\phi_{NP})$ (courbe #2

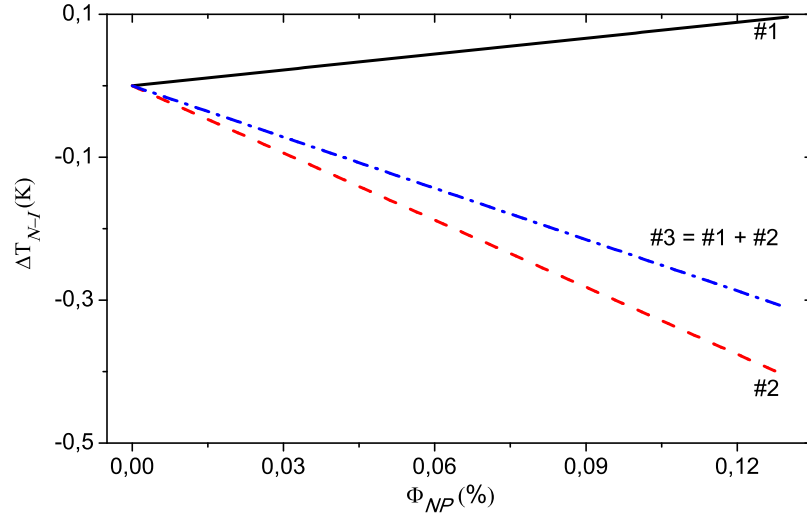


FIGURE 2.12 – Variations de T_{N-I} estimées pour les nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$: #1 l'effet de polarisation ($\Delta T_{N-I} = 74\phi_{NP}$), #2 l'effet de dilution ($\Delta T_{N-I} = -313\phi_{NP}$), #3 la somme de #1 et #2 ($\Delta T_{N-I} = -239\phi_{NP}$).

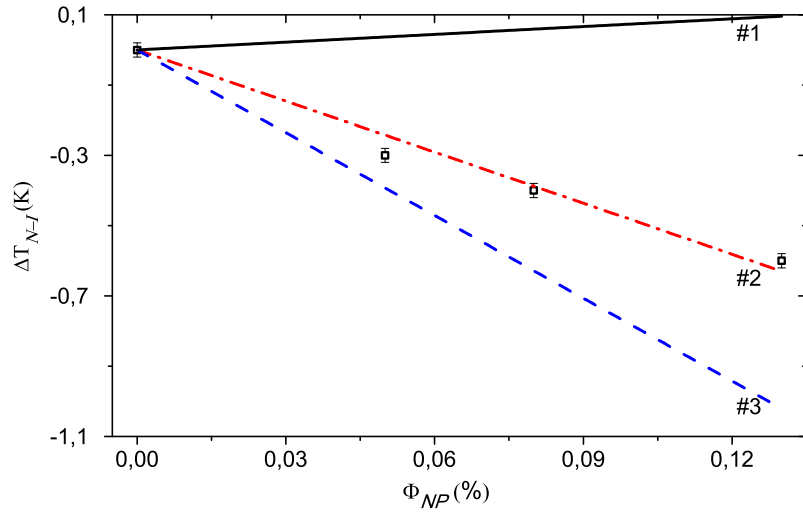


FIGURE 2.13 – Variations de T_{N-I} estimées pour les nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$: #1 l'effet de polarisation ($\Delta T_{N-I} = 74\phi_{NP}$), #2 les données expérimentales (carré) et l'ajustement ($\Delta T_{N-I} = -484\phi_{NP}$), #3 l'effet d'ancrage ($\Delta T_{N-I} = -554\phi_{NP}$ avec $B = 0,78$).

sur la Figure 2.13) donne lieu à une droite très proche des barres d'erreur évaluées en utilisant plusieurs échantillons ; l'ajustement permet l'estimation du paramètre B du modèle de A. Matsuyama ($B = 0,78$). La valeur de B est du même ordre de grandeur que celle utilisée par A. Matsuyama ($B = 0,33$ pour $\alpha_a = 1$ et

$R/a = 3$) [150]. L'effet global des nanoparticules sur T_{N-I} traduit une prédominance de l'effet de l'ancrage par rapport à celui de la polarisation spontanée.

Pour des concentration des nanoparticules plus élevées, les nanocolloïdes présentent des agrégats de nanoparticules (Figure 2.6 (b)). La formation d'agrégats est principalement régie par les interactions coulombiennes comme rapportées pour différents types de nanoparticules [136, 153]. Au sein d'un agrégat, les dipôles des nanoparticules ont tendance à avoir un arrangement anti-parallèle ; la polarisation résultante est alors très faible par rapport à celle lorsque les nanoparticules sont éloignées. Ainsi, la contribution des agrégats à l'effet de polarisation est presque nulle. Par ailleurs, ces agrégats contribuent à l'effet de l'ancrage défavorable à l'augmentation de T_{N-I} ; ceci explique la forte diminution de T_{N-I} en fonction de ϕ_{NP} dans le cas des concentrations élevées.

2.2.2.2 Transition de phases smectique A-nématique

Si l'on considère uniquement l'effet de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide, le modèle de A. Matsuyama prévoit une variation de T_{SmA-N} en fonction de la concentration ϕ_{NP} selon la relation suivante [151] :

$$T_{SmA-N} = 2,27\gamma S^2 T_{N-I}^0 \left\{ 1 - \left(1 + \frac{a}{R} \frac{W_1}{k_B T} \frac{\alpha_a}{\gamma} \right) \phi_{NP} \right\}. \quad (2.9)$$

Le paramètre γ dépend de la longueur l_0 de la partie rigide de la molécule et de sa longueur totale l :

$$\gamma = 2 \exp \left[- \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right]. \quad (2.10)$$

Le terme W_1 positif représente l'énergie d'interaction entre les molécules du cristal liquide en phase smectique A et les nanoparticules. Le paramètre d'ordre S est celui du cristal liquide dopé à la transition smectique A-nématique ; le reste des paramètres a été défini précédemment. Dans notre cas, le paramètre α_a est positif ; il a été estimé à partir des données de la Figure 2.13. Ainsi, le terme entre accolades dans l'équation 2.9 décroît linéairement en fonction de ϕ_{NP} . Ce terme est pondéré par un coefficient contenant le carré de S qui diminue également en augmentant la concentration ; ceci conduit donc à une diminution non linéaire de

	$\phi_{NP}(\%)$	0,03	0,05	0,07	0,08	0,13
$8CB/BaTiO_3$ [112]	$\Delta T_{SmA-N}(K)$	+0,4		+0,2		
	$\Delta T_{N-I}(K)$	-1,5		-2,5		
$8CB/Sn_2P_2S_6$	$\Delta T_{SmA-N}(K)$		+0,05		+0,1	+0,2
	$\Delta T_{N-I}(K)$		-0,3		-0,4	-0,6

Tableau 2.1 – Variations des températures de transitions des nanocolloïdes $8CB/BaTiO_3$ (référence 111) et $8CB/Sn_2P_2S_6$ (Figure 2.8).

la température de transition de phases smectique A-nématique. La diminution de T_{SmA-N} prédite par le modèle de A. Matsuyama est en accord avec des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature à propos du cristal liquide $8CB$ dopé avec différentes inclusions non polaires [144, 145].

Dans le cas des nanocolloïdes que nous avons étudiés et pour les faibles concentrations ($\phi_{NP} \leq 0.13\%$), l'influence des nanoparticules sur la transition de phases smectique A-nématique est différente de celle observée sur la transition de phases nématique-isotrope. L'augmentation de T_{SmA-N} et la diminution de T_{N-I} sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux rapportés dans la littérature à propos des nanocolloïdes $8CB/BaTiO_3$ [112] ; un comparatif des résultats est donné Tableau 2.1. Ces résultats expérimentaux signifient que l'effet de la polarisation des nanoparticules est plus important que celui de l'ancrage au voisinage de la transition smectique A-nématique ; au voisinage de la transition nématique-isotrope, l'effet de l'ancrage est prédominant.

L'augmentation de T_{SmA-N} avec la concentration pour les faibles valeurs de ϕ_{NP} traduit une augmentation du paramètre d'ordre. La relation entre le paramètre d'ordre au voisinage de la transition smectique A-nématique et les deux températures de transitions du cristal liquide pur peut être discutée à partir de l'équation 2.9 en choisissant $\phi_{NP} = 0$:

$$T_{SmA-N}^0 = 2,27\gamma S_{CL}^2 T_{N-I}^0. \quad (2.11)$$

où S_{CL} , T_{SmA-N}^0 et T_{N-I}^0 représentent respectivement le paramètre d'ordre et les températures de transitions de phases du cristal liquide pur. Cette équation montre que le rapport de McMillan T_{SmA-N}/T_{N-I} d'un cristal liquide pur est lié au pa-

ramètre d'ordre au voisinage de la transition de phases smectique A-nématique. Si l'on considère le nanocolloïde comme un cristal liquide pur dont le paramètre d'ordre a été modifié par les inclusions ferroélectriques, l'équation 2.11 peut être utilisée pour discuter qualitativement le cas des nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$:

$$T_{SmA-N,nanocolloïde} = 2,27\gamma S_{nanocolloïde}^2 T_{N-I,nanocolloïde}. \quad (2.12)$$

Ainsi, l'augmentation de T_{SmA-N} pour les nanocolloïdes de faibles concentrations par rapport au cristal liquide pur, et ce malgré la diminution de T_{N-I} , ne peut s'expliquer que par l'augmentation du paramètre d'ordre. Le rapport de McMillan T_{SmA-N}/T_{N-I} permet d'appréhender la nature de l'ordre de la transition de phases smectique A-nématique : lorsque ce rapport est proche de 1, la transition est du premier ordre ; une transition du second ordre est obtenue lorsqu'il est inférieur à 0,87 [154]. Dans le cas du cristal liquide pur $8CB$, le rapport de McMillan est de 0,977 ; la transition de phases smectique A-nématique est donc du premier ordre ; le pic associé au caractère premier ordre de cette transition de phases est observable sur les thermogrammes de la Figure 2.2. L'augmentation du rapport de McMillan avec la concentration des nanoparticules montre un renforcement du caractère premier ordre de la transition de phases smectique A-nématique (Figure 2.14). La courbe de T_{SmA-N}/T_{N-I} en fonction de ϕ_{NP} peut être parfaitement ajustée à l'aide d'une droite ; en confrontant cet ajustement à l'équation 2.12, on peut en déduire une relation entre le paramètre d'ordre au voisinage de la transition smectique A-nématique et la concentration des nanoparticules :

$$S_{nanocolloïde} = \sqrt{S_{CL}^2 + C \cdot \phi_{NP}}, \quad (2.13)$$

où C est une constante. La racine carrée dans l'équation 2.13 montre que l'augmentation du paramètre d'ordre ralentit lorsqu'on augmente davantage la concentration des nanoparticules. Ceci traduit le début d'une saturation du paramètre d'ordre ; la valeur de S correspondant à la saturation ($S = 1$) n'est pas prévue par l'équation 2.13 puisque le modèle de A. Matsuyama traite uniquement le cas des très faibles concentrations loin de la saturation.

L'augmentation du paramètre d'ordre du cristal liquide dopé avec de faibles valeurs de ϕ_{NP} au voisinage de la température T_{SmA-N} peut également être liée à la présence d'interactions entre les paramètres d'ordre des phases smectique et

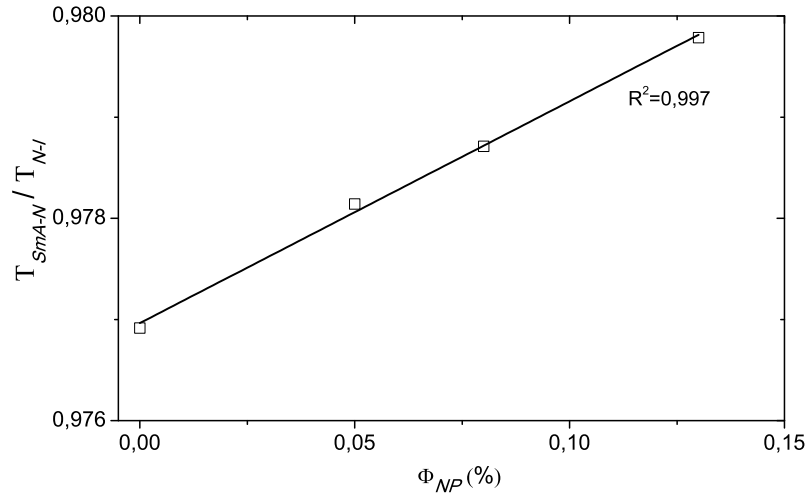


FIGURE 2.14 – Évolution du rapport de McMillan en fonction de la concentration des nanoparticules.

nématique. Ces interactions ont été mentionnées par A. Mertelj pour justifier les différences entre les évolutions en fonction de la température du paramètre d'ordre du cristal liquide *8CB* et des nanocolloïdes *8CB/BaTiO₃* [112]. En effet, au voisinage de la transition nématique-isotrope, le paramètre d'ordre du cristal liquide et des nanocolloïdes est identique ; au refroidissement et à l'approche de la température de transition de phases smectique A-nématique, le paramètre d'ordre nématique des nanocolloïdes augmente plus rapidement que celui du cristal liquide pur. Pour confirmer cette interprétation, A. Mertelj compare ces résultats avec ceux obtenus sur le cristal liquide *5CB*, qui présente la phase nématique mais pas de phase smectique, et les nanocolloïdes *5CB/Sn₂P₂S₆* [110, 112]. Dans le deuxième cas, l'évolution du paramètre d'ordre dans l'ensemble de la phase nématique est identique pour le cristal liquide pur et les nanocolloïdes [110].

Pour les fortes concentrations, l'effet de polarisation des nanoparticules est atténué par la formation d'agrégats ; l'influence de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide devient prédominante et la température de transition T_{SmA-N} diminue.

2.3 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, les matériaux utilisés pour l'élaboration des nanocolloïdes sont présentés ; les principales propriétés des nanoparticules et du cristal liquide sont également discutées. Ces matériaux ont été utilisés pour l'élaboration de nanocolloïdes à différentes concentrations : de faibles concentrations avec une dispersion homogène des inclusions et des concentrations élevées avec une formation d'agrégats des nanoparticules. L'observation des échantillons à l'aide d'un microscope optique polarisant a permis la vérification de l'homogénéité de la dispersion ; elle a également permis de définir une limite entre les faibles et les fortes concentrations.

Concernant l'étude des transitions de phases des nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$ par analyse enthalpique différentielle, les résultats expérimentaux mettent en évidence l'influence des nanoparticules ferroélectriques sur les températures de transitions T_{SmA-N} et T_{N-I} . L'étude montre que les décalages de T_{SmA-N} et T_{N-I} des nanocolloïdes par rapport à ceux du cristal liquide pur dépendent de la concentration des nanoparticules ; ces décalages peuvent être positifs ou négatifs. La confrontation des résultats expérimentaux aux modèles théoriques nous permet de conclure que les variations des températures de transitions résultent de la compétition de deux principaux effets : l'influence de la polarisation macroscopique des nanoparticules et de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide ; ces effets sont respectivement favorable et défavorable à l'augmentation des températures de transitions.

Chapitre 3

Caractérisation diélectrique des
nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$

Ce chapitre concerne l'étude des propriétés diélectriques des nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$ en comparaison avec celles du cristal liquide pur. Après une présentation de la technique de caractérisation et du dispositif expérimental, l'étude des nanocolloïdes est détaillée ; elle contient deux parties :

- dans la première partie, une étude des permittivités en fonction de la température est effectuée afin de déterminer les températures de transitions à partir de mesures diélectriques. Les résultats obtenus sont comparés à ceux détectés par analyse enthalpique différentielle.

- dans la deuxième partie, l'influence des nanoparticules sur les permittivités du cristal liquide dopé est étudiée. Les résultats expérimentaux sont discutés en corrélation avec les températures de transitions déterminées à partir des mesures diélectriques.

3.1 Spectroscopie diélectrique : principe et dispositif expérimental

3.1.1 Principe

La technique de spectroscopie diélectrique est basée sur le couplage entre un champ électrique $\vec{E}$ appliqué à un matériau et sa réponse électrique. Cette dernière peut s'exprimer via la polarisation $\vec{P}$ ou le déplacement $\vec{D}$; la relation entre l'excitation et la réponse fait intervenir la permittivité du matériau :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}. \quad (3.1)$$

La polarisation $\vec{P}$ résulte de trois contributions : la polarisation d'orientation qui n'existe que dans les matériaux polaires ; elle est due à l'alignement des dipôles permanents suivant la direction du champ électrique. Elle dépend de la fréquence et de la température. La polarisation atomique ou ionique P_a est due aux déplacements des atomes ou des ions. Enfin, la polarisation électronique P_e est due au déplacement et à la déformation du nuage électronique. Ces deux dernières polarisations existent dans les matériaux polaires et non polaires.

Sous l'effet d'un champ électrique $\vec{E}$ alternatif externe de faible fréquence f , l'ensemble des polarisations $\vec{P}$ suit la variation temporelle du champ électrique. Pour des fréquences suffisamment élevées, l'inertie des molécules ne leur permet pas de suivre les variations du champ ; on parle alors d'une relaxation diélectrique dipolaire. Ceci se traduit par un déphasage entre la polarisation d'orientation et le champ électrique $\vec{E}$; ce déphasage s'accompagne d'une absorption d'énergie dans le matériau. Pour prendre en compte ce phénomène, on définit la constante diélectrique complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (3.2)$$

où la partie imaginaire ϵ'' représente les pertes d'énergie lors de la relaxation diélectrique. La relation 3.1 devient :

$$\vec{D}^* = \epsilon^* \vec{E}. \quad (3.3)$$

Les relaxations des polarisations atomique et électronique apparaissent à des fréquences beaucoup plus élevées que celles des relaxations dipolaires. Les évolutions typiques de la permittivité réelle et des pertes diélectriques sont représentées sur la Figure 3.1. Elles font apparaître les contributions des principaux types de polarisation et leur domaine de fréquence associé (région I : polarisation d'orientation, région II : polarisation atomique et région III : polarisation électronique).

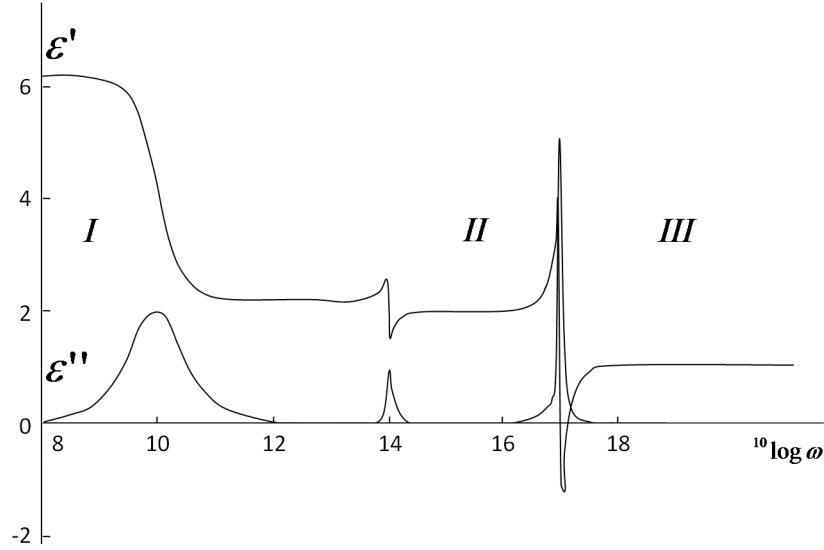


FIGURE 3.1 – Évolution typique de la permittivité réelle ε' et des pertes diélectriques ε'' en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué [155].

La diminution de la permittivité et l'augmentation des pertes lors d'une relaxation diélectrique peuvent être décrites par le modèle de Debye [156] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}, \quad (3.4)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (3.5)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (3.6)$$

ε_∞ représente la permittivité en fin de la relaxation. La différence $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ est dite amplitude de relaxation ; elle est notée $\Delta\varepsilon$. Le paramètre τ représente le temps de relaxation ; il permet de définir une fréquence de relaxation $f_C = 1/2\pi\tau$. Le modèle de Debye prévoit un temps de relaxation unique ; lorsque le temps caractéristique

τ présente une distribution, l'équation dite de Havriliak-Negami est utilisée [157] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (3.7)$$

où les paramètres α et β vérifient $0 < \alpha, \beta \leq 1$. Le tableau ci-dessous résume les cas particuliers de l'équation 3.7.

Modèle	α	β
Debye [156]	1	1
Cole-Cole [158]	$\neq 1$	1
Cole-Davidson [159]	1	$\neq 1$
Havriliak-Negami [157]	$\neq 1$	$\neq 1$

Tableau 3.1 – Différents modèles utilisés pour la description d'une relaxation diélectrique.

La présence de charges libres dans le matériau se traduit par l'apparition d'une conductivité σ ; celle-ci est prise en compte dans la réponse diélectrique par l'ajout d'un terme ε''_σ dans l'expression des pertes ε'' [160] :

$$\varepsilon''_\sigma = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}. \quad (3.8)$$

3.1.2 Dispositif expérimental

En basse fréquence, la caractérisation diélectrique peut être effectuée à partir de mesures d'impédance : pour un échantillon introduit dans un condensateur plan de capacité à vide C_0 , la capacité C et la conductance G de la cellule remplie donnent accès aux parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe :

$$\varepsilon'(F) = \frac{C(f)}{C_o}, \quad (3.9)$$

$$\varepsilon''(F) = \frac{G(f)}{2\pi f C_o}. \quad (3.10)$$

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé l'analyseur d'impédance commercial HP4284A couvrant la gamme de fréquence de 20 Hz à 1 MHz ; la tension de mesure peut atteindre 20 V_{eff} . Les cellules de mesure utilisées sont d'origine commerciales (AWAT, Pologne) ; elles sont constituées de deux lames de verre sur

lesquelles ont été déposées des pistes conductrices transparentes d'oxyde d'indium et d'étain (ITO pour Indium Tin Oxide). Ces couches permettent les contacts électriques ; elles présentent une résistance de $10 \Omega/\square$. L'épaisseur du condensateur est fixée à l'aide d'espaceurs ; elle est de $20 \mu m$ pour l'ensemble des échantillons caractérisés. La capacité à vide C_0 du condensateur est mesurée systématiquement avant l'introduction des matériaux par capillarité. Afin d'obtenir une orientation planaire ou homéotrope des échantillons, un surfactant a été déposé sur les couches d'ITO. Les cellules commerciales sont introduites dans un porte-cellule permettant la prise des contacts électriques à l'aide de connecteurs de type SMA reposant sur les couches d'ITO. Le porte-cellule est introduit dans un bloc métallique équipé de résistances chauffantes permettant la mise en température des échantillons. La mesure de la température est effectuée à l'aide d'une sonde au platine Pt100 introduite dans le porte-cellule et reliée à un régulateur de température de type Eurotherm 3504 ; ce dernier assure également l'alimentation des résistances chauffantes via un amplificateur de puissance. La stabilité de la température est de $0,02^\circ C$. Enfin, le dispositif est associé à un microscope à lumière polarisée Olympus BX60 permettant le contrôle de l'orientation des échantillons. L'ensemble des appareils de mesure est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel HPVEE.

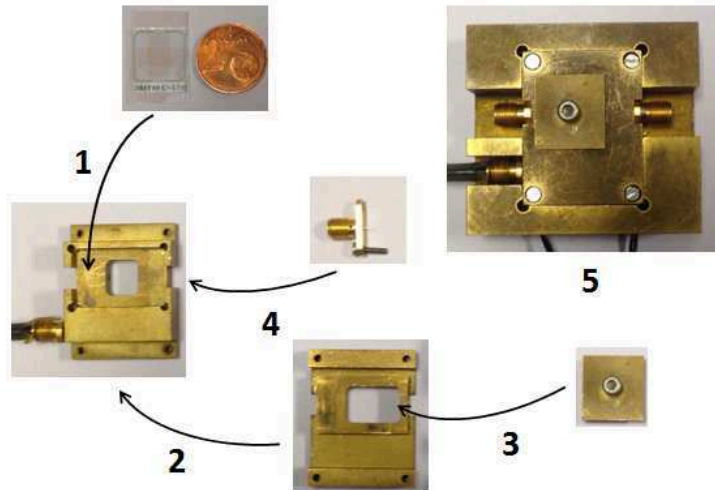


FIGURE 3.2 – Photographie des principaux éléments de la cellule de mesure : installation (1) de la cellule capacitive AWAT dans la partie inférieure du porte-cellule, (2) de la partie supérieure et (3) du couvercle du porte-cellule, (4) des connecteurs SMA, et (5) mise en température de l'ensemble assemblé.

3.2 Résultats et discussions

3.2.1 Spectres diélectriques

Dans la gamme de fréquence couverte par l'analyseur d'impédance et pour une orientation donnée, les évolutions des spectres diélectriques sont identiques pour le cristal liquide pur et les nanocolloïdes :

i) en orientation homéotrope, la partie réelle du spectre diélectrique fait apparaître trois gammes de fréquence avec des comportements différents de la permittivité $\varepsilon'_{\parallel}$ mesurée (Figure 3.3 (a)). Dans la gamme de fréquence $1\text{ kHz} < f < 100\text{ kHz}$, la constante diélectrique ne dépend pas de la fréquence ; elle correspond à la permittivité statique $\varepsilon'_{s\parallel}$. Lorsque la fréquence diminue, la permittivité augmente ; on voit apparaître la contribution des charges libres qui s'accumulent au voisinage des électrodes (*effet aux électrodes*). Cette contribution est prise en compte en ajoutant à la permittivité statique un terme empirique en $1/f^m$:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_s + A \cdot f^{-m}. \quad (3.11)$$

Le paramètre A dépend de l'interface électrode/cristal liquide et de la concentration des charges libres. L'équation 3.11 s'ajuste parfaitement avec les spectres de la Figure 3.3 (a). La présence des charges libres est également visible en basses fréquences sur la partie imaginaire du spectre diélectrique (Figure 3.3 (b)) ; la décroissance linéaire de $\varepsilon''_{\parallel}$ traduit la contribution des ions aux pertes diélectriques. Cette partie du spectre s'ajuste parfaitement à l'aide de l'équation 3.8 comme le montrent les exemples de la Figure 3.3 (b).

Pour des fréquences supérieures à 100 kHz , on observe une diminution de la permittivité ; elle correspond au début d'une relaxation diélectrique dipolaire. Cette dernière est bien connue dans les cristaux liquides nématiques et a fait l'objet de plusieurs études [7, 8] ; elle est liée à la rotation des molécules autour du petit axe. Le début de la relaxation diélectrique est également visible sur la partie imaginaire du spectre diélectrique dans la gamme de fréquence $10\text{ kHz} < f < 1\text{ MHz}$. La relaxation diélectrique ne peut pas être ajustée correctement puisque la fin du processus n'est pas observée.

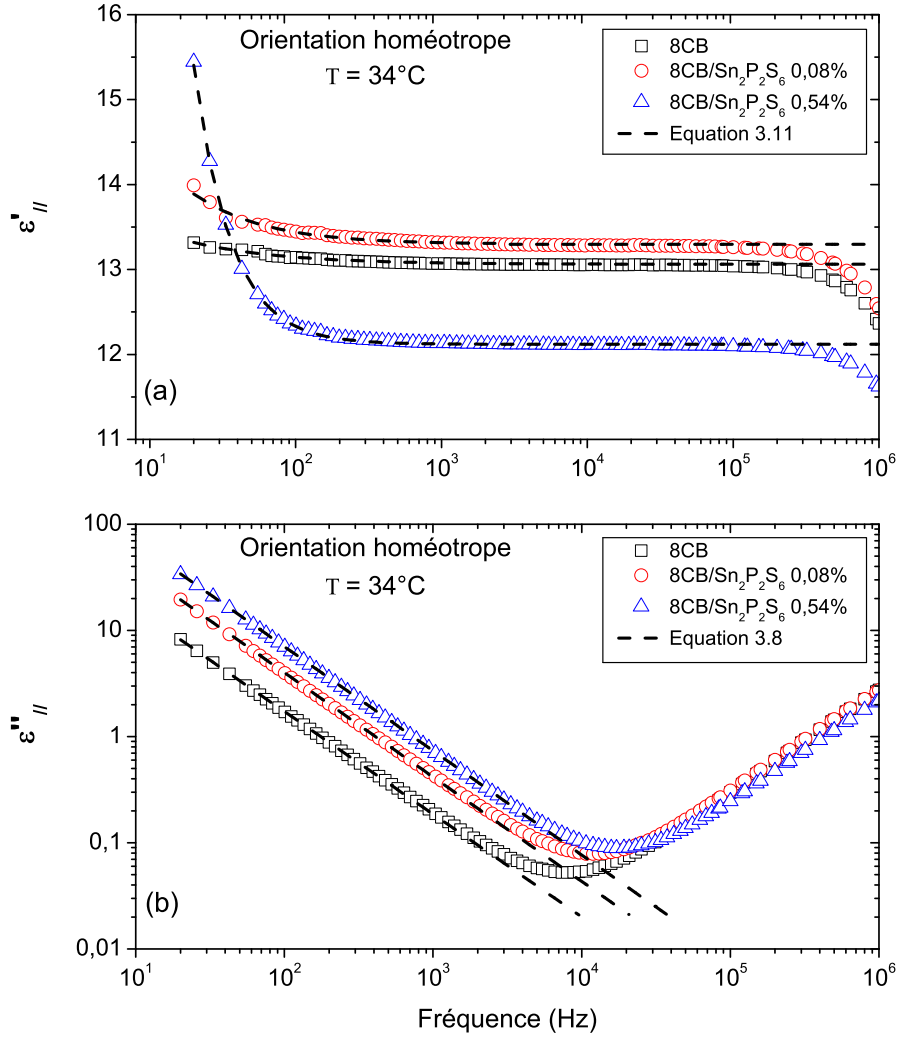


FIGURE 3.3 – Parties réelle (a) et imaginaire (b) des spectres diélectriques du cristal liquide et des nanocolloïdes en orientation homéotrope.

ii) sur la partie réelle du spectre diélectrique mesuré en orientation planaire, la gamme de fréquence $100\text{ Hz} < f < 1\text{ MHz}$ correspond à la permittivité statique $\epsilon'_{s\perp}$ et on observe l'augmentation de la permittivité en basse fréquence à cause de l'effet aux électrodes (Figure 3.4 (a)). Les relaxations diélectriques dipolaires dans cette configuration sont liées à la rotation des molécules autour du grand axe ; la fréquence caractéristique est de l'ordre de quelques centaines de MHz [7]. Le début de relaxation est observé uniquement sur la partie imaginaire du spectre diélectrique (Figure 3.4 (b)).

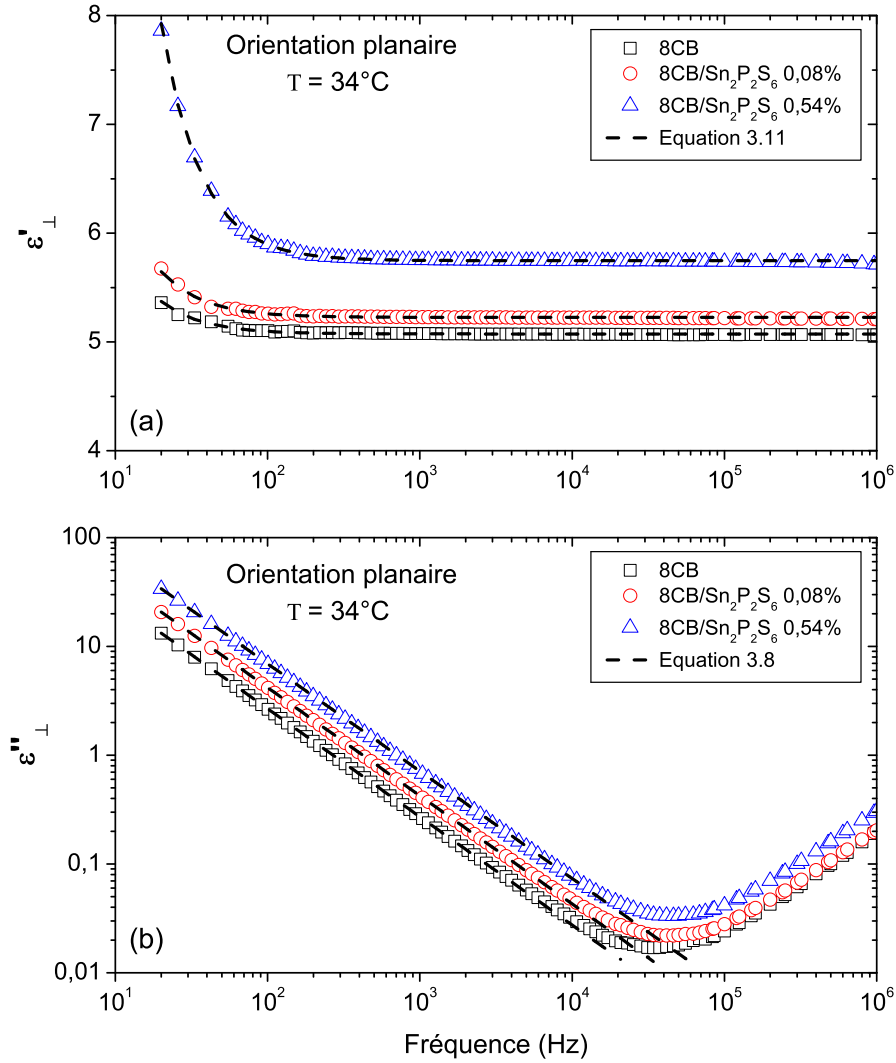


FIGURE 3.4 – Parties réelle (a) et imaginaire (b) des spectres diélectriques du cristal liquide et des nanocolloïdes en orientation planaire.

Les Figures 3.3 et 3.4 montrent que la dispersion d'une petite quantité de nanoparticules ferroélectriques dans le cristal liquide modifie les propriétés diélectriques de la matrice. L'effet aux électrodes et la conductivité ionique sont plus importants dans le cas des nanocolloïdes ; ceci signifie que la concentration des impuretés ioniques est plus importante que celle du cristal liquide pur, même si les valeurs restent du même ordre de grandeur comme expliqué dans le chapitre 2. L'augmentation de la quantité des impuretés ioniques provient de l'apport de la suspension $Sn_2P_2S_6$ /heptane. Cet apport masque l'effet de piégeage des charges libres au voi-

sinage des nanoparticules ferroélectriques ; le piégeage devrait se traduire par une diminution de la conductivité [116]. Concernant les relaxations diélectriques, même si l'effet des nanoparticules ferroélectriques est observé au début de la relaxation, une étude rigoureuse nécessite l'ajustement des spectres et l'extraction des fréquences caractéristiques et des amplitudes de relaxation ; ceci est envisageable si on complète les spectres diélectriques à des fréquences plus élevées.

Dans la suite du manuscrit, la discussion est focalisée sur l'influence des nanoparticules sur la constante diélectrique statique. Nous étudions les évolutions de la permittivité statique en fonction de la température et de la concentration des nanoparticules ferroélectriques. Pour simplifier la notation, les permittivités statiques sont notées $\varepsilon'_{\perp}$ et $\varepsilon'_{\parallel}$ au lieu de $\varepsilon'_{s\perp}$ et $\varepsilon'_{s\parallel}$.

3.2.2 Étude en fonction de la température

Plusieurs études ont montré que l'évolution en fonction de la température de certaines grandeurs physiques d'un cristal liquide peut permettre la détection de transitions de phases [161, 162] ; nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température afin de comparer les observations aux transitions de phases détectées par AED (chapitre 2).

Des exemples de l'évolution en fonction de la température de la permittivité au voisinage de la transition de phases smectique A-nématique sont donnés Figure 3.5. La courbe $\varepsilon'_{\parallel}(T)$ obtenue en orientation homéotrope présente un maximum à la température de transition T_{SmA-N} (Figure 3.5 (a)). En orientation planaire, la courbe $\varepsilon'_{\perp}(T)$ présente un point d'inflexion à la température de transition T_{SmA-N} (Figure 3.5 (b)) ; un tel comportement a également été rapporté pour l'indice de réfraction Δn [112]. Pour déterminer plus précisément les températures de transitions de phases smectique A-nématique, nous avons calculé les dérivées de $\varepsilon'_{\perp}$ par rapport à la température (Figure 3.5 (c)). La transition de phases nématique-isotrope est du premier ordre : les courbes $\varepsilon'_{\parallel}(T)$ et $\varepsilon'_{\perp}(T)$ présentent des discontinuités à la température T_{N-I} (Figures 3.6 (a) et (b)). On peut remarquer que les températures de transitions observées en orientation planaire sont identiques à celles obtenues en orientation homéotrope. Pour cette raison, dans la suite, nous utilisons uniquement les données obtenues en orientation planaire.

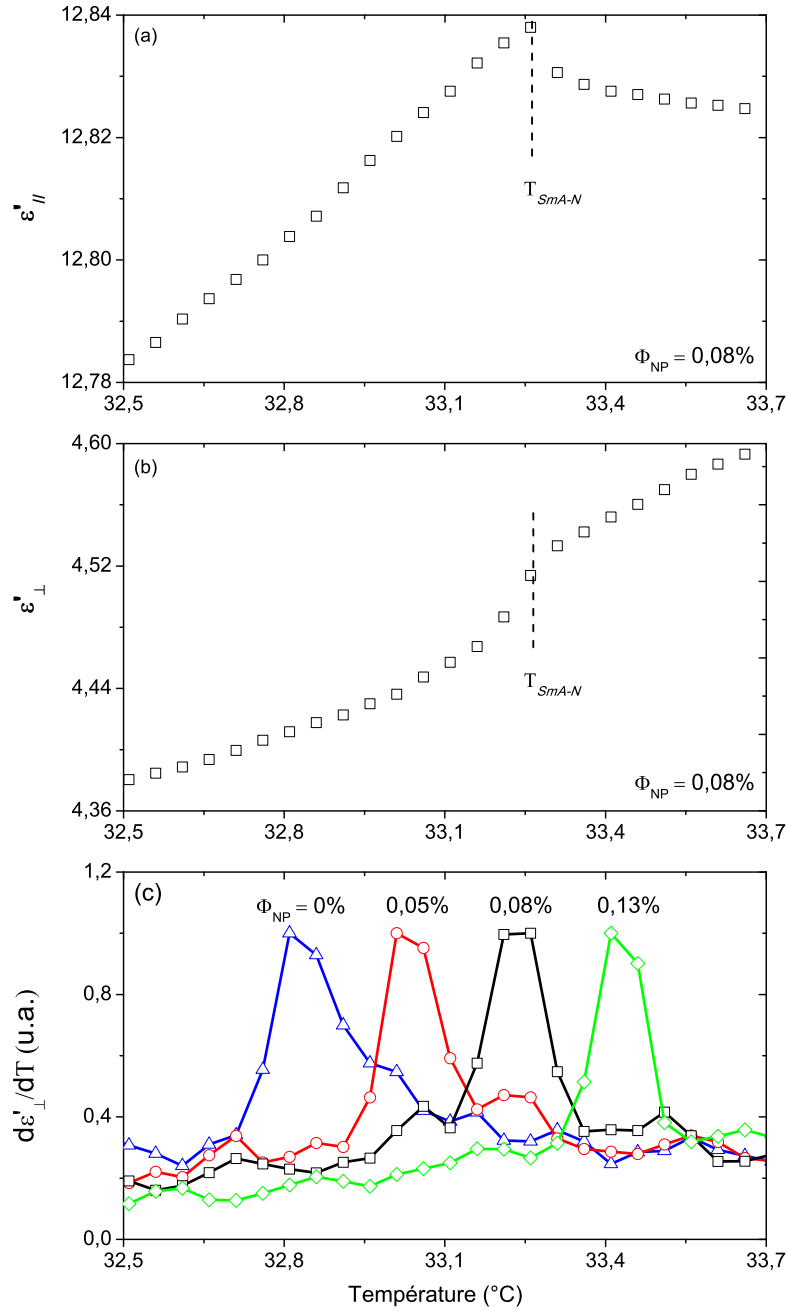


FIGURE 3.5 – Évolution en fonction de la température de la permittivité du cristal liquide pur et des nanocolloïdes au voisinage de la transition de phases $SmA-N$: (a) en orientation homéotrope, (b) en orientation planaire et (c) de la dérivée de la permittivité en orientation planaire.

Les températures de transitions obtenues à l'aide des mesures diélectriques en fonction de la température sont données dans le Tableau 3.2 (a) en comparaison

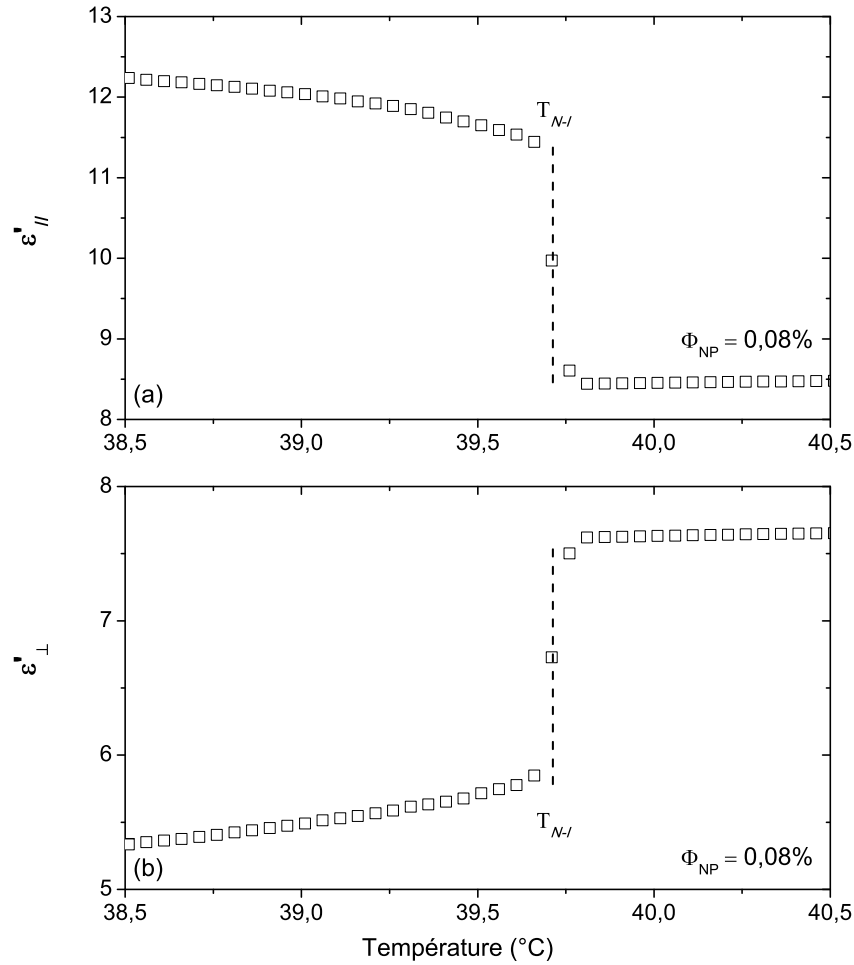


FIGURE 3.6 – Évolution en fonction de la température de la permittivité du cristal liquide pur et des nanocolloïdes au voisinage de la transition de phases $N-I$: (a) en orientation homéotrope et (b) en orientation planaire.

avec celles déterminées à l'aide de la caractérisation AED et présentées dans le chapitre 2 (Tableau 3.2 (b)). Les mesures diélectriques en fonction de la température ont été effectuées avec un pas de 0,05 °C afin d'évaluer les températures de transitions avec un maximum de précision ; avant l'acquisition des données, la température est stabilisée pendant 10 minutes. Par ailleurs, nous avons caractérisé plusieurs échantillons pour chaque concentration et chaque orientation ; ceci nous permet de calculer des valeurs moyennes et d'estimer les erreurs sur les températures de transitions déterminées.

(a)						
ϕ_{NP} (%)	0	0,05	0,08	0,13	0,27	0,54
T_{SmA-N} (°C)	32,80 ($\pm 0,01$)	33,00 ($\pm 0,01$)	33,25 ($\pm 0,03$)	33,40 ($\pm 0,03$)	33,55 ($\pm 0,04$)	32,70 ($\pm 0,07$)
ΔT_{SmA-N} (°C)	0	+0,20 ($\pm 0,02$)	+0,45 ($\pm 0,04$)	+0,60 ($\pm 0,04$)	+0,75 ($\pm 0,05$)	-0,10 ($\pm 0,08$)
T_{N-I} (°C)	39,60 ($\pm 0,01$)	39,65 ($\pm 0,02$)	39,75 ($\pm 0,02$)	39,70 ($\pm 0,04$)	39,35 ($\pm 0,04$)	37,10 ($\pm 0,07$)
ΔT_{N-I} (°C)	0	+0,05 ($\pm 0,03$)	+0,15 ($\pm 0,03$)	+0,10 ($\pm 0,05$)	-0,25 ($\pm 0,05$)	-2,50 ($\pm 0,08$)
(b)						
ϕ_{NP} (%)	0	0,05	0,08	0,13	0,27	0,54
T_{SmA-N} (°C)	32,60 ($\pm 0,01$)	32,65 ($\pm 0,01$)	32,70 ($\pm 0,01$)	32,80 ($\pm 0,01$)	33,00 ($\pm 0,02$)	32,10 ($\pm 0,02$)
ΔT_{SmA-N} (°C)	0	+0,05 ($\pm 0,02$)	+0,10 ($\pm 0,02$)	+0,20 ($\pm 0,02$)	+0,40 ($\pm 0,03$)	-0,50 ($\pm 0,03$)
T_{N-I} (°C)	39,60 ($\pm 0,01$)	39,30 ($\pm 0,01$)	39,20 ($\pm 0,01$)	39,00 ($\pm 0,01$)	38,60 ($\pm 0,01$)	36,30 ($\pm 0,02$)
ΔT_{N-I} (°C)	0	-0,30 ($\pm 0,02$)	-0,40 ($\pm 0,02$)	-0,60 ($\pm 0,02$)	-1 ($\pm 0,02$)	-3,30 ($\pm 0,03$)

Tableau 3.2 – Températures de transitions de phases des nanocolloïdes obtenues par (a) mesures diélectriques et (b) AED, et les écarts entre ces températures des nanocolloïdes et celles du cristal liquide pur. Les erreurs statistiques sont également présentées.

Les données du Tableau 3.2 montrent que les deux méthodes donnent lieu à des températures de transitions différentes. Les écarts ΔT_{SmA-N} et ΔT_{N-I} observés entre les températures de transitions des nanocolloïdes et celles du cristal liquide pur dépendent également de la méthode utilisée. Pour illustrer ces différences, nous avons tracé les évolutions de ΔT_{SmA-N} et ΔT_{N-I} en fonction de la concentration des nanoparticules (Figure 3.7).

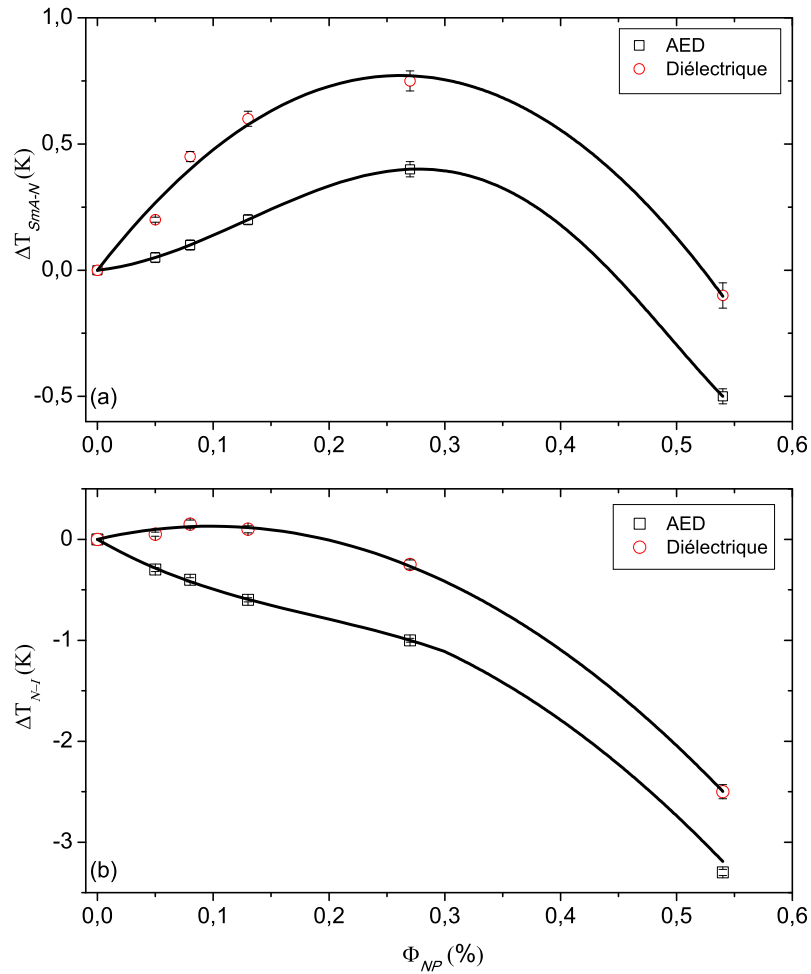


FIGURE 3.7 – Écarts des températures de transitions induits par la présence des nanoparticules et déterminés avec deux méthodes différentes : (a) transition $SmA-N$ et (b) transition $N-I$ (les traits pleins indiquent les tendances des courbes).

Comme indiqué dans le chapitre 2, les écarts ΔT_{SmA-N} et ΔT_{N-I} résultent d'une compétition entre deux principaux effets : l'influence de la polarisation per-

manente des nanoparticules et de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide qui sont respectivement favorable et défavorable à l'augmentation des températures de transitions et du paramètre d'ordre. Les valeurs des températures de transition T_{SmA-N} et T_{N-I} obtenues à partir de mesures diélectriques sont supérieures à celles déterminées par AED (Tableau 3.2). Cela signifie que le paramètre d'ordre est plus élevé pour les échantillons utilisés en caractérisation diélectrique. Cette différence pourrait être expliquée par les différentes configurations des échantillons utilisées lors des deux caractérisations : la caractérisation par AED est effectuée sur des échantillons sous forme de gouttelettes soumis uniquement au traitement thermique ; tandis que la caractérisation diélectrique est réalisée sous champ électrique et sur des échantillons dans des cellules capacitives favorisant une orientation donnée. Nous discutons ci-dessous de l'influence du traitement de surface et du champ électrique de mesure dans le cas du cristal liquide pur et celui des nanocolloïdes.

Cas du cristal liquide pur :

En l'absence de champ électrique, l'ordre des molécules du cristal liquide dans les cellules capacitives devrait être meilleur que celui des échantillons utilisés en AED. L'ordre orientationnel à longue distance dans le volume d'une gouttelette est caractérisé par une distance de l'ordre de $0,1 \mu m$ [163]. Dans des travaux précédents, il a été montré qu'à l'interface cristal liquide/air, les molécules peuvent présenter différentes orientations par rapport à la surface (parallèle, perpendiculaire ou inclinée) selon le cristal liquide étudié [164]. Ainsi, dans l'ensemble du volume d'une gouttelette, l'orientation n'est pas unidirectionnelle ; le paramètre d'ordre global de l'ensemble de l'échantillon est légèrement différent de celui présenté par un échantillon ayant une orientation unidirectionnelle [165, 166]. Dans les cellules capacitives utilisées pour la caractérisation diélectrique, la quantité du cristal liquide en contact de l'air est très faible par rapport à l'ensemble de l'échantillon ; l'orientation peut donc être considérée unidirectionnelle et imposée par le traitement de surface [167]. Ainsi, le paramètre d'ordre S_{CL} et les températures de transitions correspondantes devraient être supérieurs à ceux d'une gouttelette ; ces augmentations peuvent être amplifiées par l'application d'un champ électrique suffisamment élevé. L'effet du champ électrique a été rapporté dans la littérature pour des valeurs de l'ordre de $10^4 V/cm$ [168–170]. Dans notre cas, l'intensité du champ électrique de mesure est de $50 V/cm$; cette valeur est trop faible pour affecter

le paramètre d'ordre S_{CL} . La température T_{N-I} du cristal liquide pur déterminée par AED est identique à celle obtenue par caractérisation diélectrique ; les valeurs de la température de transition T_{SmA-N} sont très proches. On peut donc conclure que **le traitement de surface et le champ électrique de mesure n'affectent pas significativement le paramètre d'ordre du cristal liquide pur.**

Cas des nanocolloïdes :

Les nanoparticules sont dispersées de façon homogène dans tout le volume du cristal liquide ; leur quantité à l'interface cristal liquide/substrat est trop faible pour affecter l'interaction entre le cristal liquide et le polymère déposé sur l'ITO. Ainsi, **comme c'est le cas pour le cristal liquide pur, le paramètre d'ordre du cristal liquide dopé dans une cellule capacitive en absence du champ électrique ne devrait pas être différent de celui sous forme d'une gouttelette.** Pour cette raison, **l'augmentation des températures de transitions observées sur les nanocolloïdes lors des mesures diélectriques ne peut être expliquée que par l'effet du champ électrique de mesure.** Pour expliquer les résultats, il est donc important de comprendre le comportement des nanoparticules en présence d'un champ électrique alternatif.

Dans un premier temps, examinons le cas d'un champ électrique constant : dans la phase nématique, le cristal liquide pur présente une direction moléculaire $\vec{n}$ et un paramètre d'ordre S_{CL}^0 (Figure 3.8 (a)). En présence des nanoparticules, le couplage entre la polarisation des inclusions et le paramètre d'ordre du cristal liquide S_{CL} induit une organisation des nanoparticules avec un paramètre d'ordre S_{NP} (§ 1.3.4) ; ce paramètre d'ordre induit une augmentation du paramètre d'ordre S_{CL} de la matrice comme le prévoit l'équation 1.35 développée par L.M. Lopatina. Dans une telle configuration, les molécules du cristal liquide tendent à s'aligner dans la direction des moments dipolaires des nanoparticules et le paramètre d'ordre S_{CL} augmente (Figure 3.8 (b)). L'influence de la polarisation permanente sur l'orientation moléculaire de cristaux liquides peut exister dans différentes phases ; R. Basu a mis en évidence l'existence de domaines pseudonématiques dans la phase isotrope d'un cristal liquide [116, 117]. En présence d'un champ électrique $\vec{E}$, les moments dipolaires des nanoparticules ont tendance à s'aligner dans la direction du champ électrique $\vec{E}$ comme indiqué sur la Figure 3.8 (c). Cet ordre polaire induit par le champ électrique améliore les paramètres d'ordre S_{NP} et S_{CL} conformément à

l'équation 1.35 ; les températures de transitions augmentent davantage.

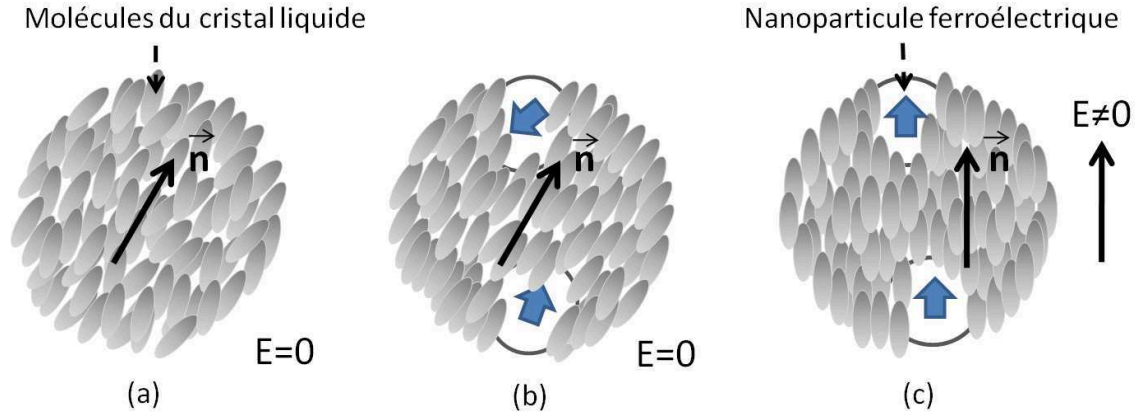


FIGURE 3.8 – Illustration schématique de l'orientation moléculaire du cristal liquide : (a) dans une gouttelette du cristal liquide pur, (b) et (c) dans une gouttelette du cristal liquide dopé sans et avec champ électrique.

Le comportement du nanocolloïde sous champ électrique alternatif a été étudié par D.R. Evans [136] ; nous rappelons ci-dessous les principales conclusions en corrélation avec nos résultats expérimentaux.

Tout d'abord, on distingue deux types d'inclusions dans les nanocolloïdes :

- i.) des nanoparticules individuelles telles qu'elles ont été obtenues après leur élaboration ; leurs moments dipolaires sont appelés "moments dipolaires élémentaires".
- ii.) des agrégats constitués de nanoparticules individuelles. Les moments dipolaires élémentaires donnent lieu à une polarisation résultante plus faible que celle d'une nanoparticule individuelle ; cette polarisation peut être plus ou moins importante selon la taille de l'agrégat.

Pour illustrer les différentes inclusions, nous présentons sur la Figure 3.9 (a) deux nanoparticules individuelles avec des moments dipolaires différents et deux différents types d'agrégats résultant de l'association de deux et trois nanoparticules individuelles.

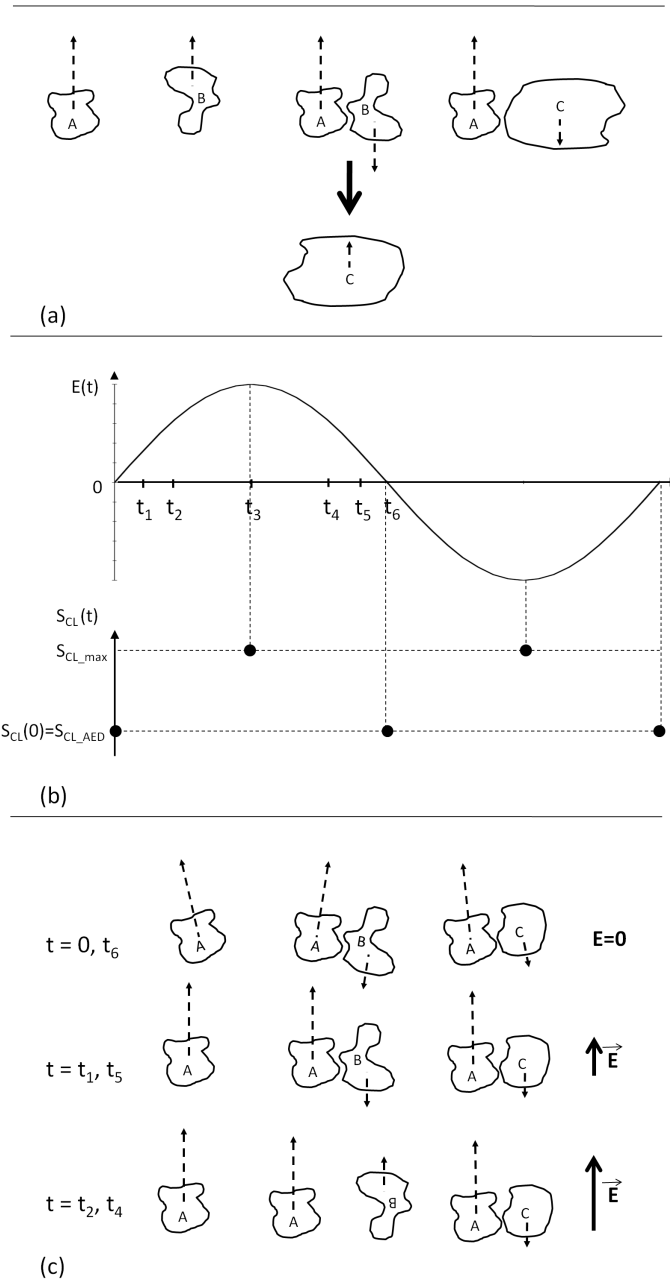


FIGURE 3.9 – Illustration de l'effet d'un champ électrique sinusoïdal sur le paramètre d'ordre d'un cristal liquide dopé avec des nanoparticules ferroélectriques : (a) Exemples de nanoparticules individuelles et d'agrégats formés à partir de ces nanoparticules (on peut distinguer différents moments dipolaires $p_A > p_B > p_C$). (b) Évolution du paramètre d'ordre sur une période du champ électrique sinusoïdal appliqué. (c) Processus de désagrégation sous l'effet d'un champ électrique sinusoïdal.

Avant l'application d'un champ électrique sinusoïdal sur le nanocolloïde (l'instant $t = 0$ sur les Figures 3.9 (b) et (c)), les deux types d'inclusions (individuelle et agrégat) présentées ci-dessus contribuent à l'effet de la polarisation et celui de l'ancrage ; l'effet global conduit aux températures de transitions de phases obtenues par AED ($S_{CL}(t = 0) = S_{CL_AED}$). En augmentant l'intensité du champ électrique sinusoïdal de mesure, deux phénomènes apparaissent :

i) les dipôles $\vec{p}$ (des nanoparticules individuelles ou des agrégats) ont tendance à s'aligner avec la direction du champ électrique ; le paramètre d'ordre augmente comme expliqué ci-dessus (l'instant t_1 sur les Figures 3.9 (b) et (c)).

ii) en raison des interactions coulombiennes, les dipôles des nanoparticules ont tendance à avoir un arrangement anti-parallèle au sein des agrégats [153]. En dépit de ces interactions, le contact entre les nanoparticules n'est pas direct à cause de la couche d'acide oléique sur la surface des nanoparticules. Dans une telle situation, la séparation des nanoparticules dans un agrégat peut être obtenue par un champ électrique relativement faible comme cela a été montré par D.R. Evans [136]. Pour un champ électrique donné, la désagrégation apparaît seulement pour certains agrégats où le couplage entre le champ électrique et les moments dipolaires est plus important que l'énergie de l'agitation thermique ($k_B T$) ainsi qu'aux interactions dipôle-dipôle. Dans le cas d'un agrégat formé de deux nanoparticules individuelles, à cause des fortes interactions coulombiennes à la surface des nanoparticules ferroélectriques ($E \approx 10^{10} \text{ V/m}$), le champ électrique utilisé pendant les mesures diélectriques (50 V/cm) ne suffit pas pour induire la désagrégation. Cependant, cet agrégat agit comme une nouvelle particule avec un moment dipolaire plus petit et induit un champ électrique plus faible ; lorsque cette nouvelle particule interagit avec d'autres particules (individuelles ou agrégats), elles forment un agrégat plus grand avec des interactions plus faibles. Ces agrégats sont plus faciles à séparer. Par conséquent, le processus de désagrégation commence par les agrégats les plus grands lorsque le champ électrique atteint une valeur suffisamment élevée ; ce processus est amplifié lorsque le champ électrique augmente.

Après la désagrégation, les dipôles des nanoparticules séparées s'alignent parallèlement au champ électrique (l'instant t_2 sur les Figures 3.9 (b) et (c)) ; cela amplifie l'augmentation de S_{NP} et S_{CL} sous l'effet des dipôles discuté ci-dessus.

Lorsque le champ de mesure atteint sa valeur maximale (l'instant t_3 sur la Figure 3.9 (b)), l'effet de la polarisation et le paramètre d'ordre sont également maximaux ($S_{LC} = S_{LC_max}$).

En diminuant l'intensité du champ électrique sinusoïdal, les agrégats se reforment. Lorsque la tension est proche de zéro, le cristal liquide atteint son paramètre d'ordre initial (l'instant t_6 sur les Figures 3.9 (b) et (c)).

Lorsqu'il est alternatif, le champ électrique de mesure conduit à un paramètre d'ordre dépendant du temps $S_{CL}(t)$; ainsi, la permittivité mesurée sur une période correspond à la valeur moyenne $\bar{S}_{CL}$. Sur la Figure 3.9 (b), on peut remarquer que le paramètre d'ordre moyen $\bar{S}_{CL}$ est supérieur à la valeur initiale (S_{CL_AED}) ; ceci explique les températures de transitions de phases supérieures obtenues à l'aide de la caractérisation diélectrique. Lorsque le champ électrique est faible, cette augmentation ne peut résulter que du phénomène d'alignement des dipôles ; si le champ électrique $\vec{E}$ est suffisamment élevé, le phénomène de désagrégation contribue à cette augmentation.

Comme le montre la Figure 3.7, les écarts entre les températures de transitions d'un nanocolloïde et celles du cristal liquide pur sont différents selon la méthode utilisée (AED ou caractérisation diélectrique). Les différences $\delta T = \Delta T_{Diélectrique} - \Delta T_{AED}$ sont représentées sur la Figure 3.10 :

-) les dépendances de δT_{N-I} et de δT_{SmA-N} en fonction de la concentration des nanoparticules sont similaires ; les deux courbes montrent une croissance quasi-linéaire pour les faibles concentrations ($\phi_{NP} \leq 0,13\%$), puis les pentes diminuent progressivement aux concentrations élevées. En effet, pour les faibles concentrations, la dispersion des nanoparticules est homogène (sans agrégats) ; l'augmentation de la quantité des nanoparticules individuelles conduit alors à une amplification de l'effet de polarisation sous champ électrique comme discuté précédemment. Ainsi, lors de la caractérisation diélectrique, le paramètre d'ordre et les températures de transitions de phases augmentent en fonction de la concentration. Si la concentration augmente davantage ($\phi_{NP} > 0,13\%$), la distance entre les nanoparticules individuelles diminue et les interactions dipôle-dipôle deviennent plus importantes, des agrégats sont alors formés et la quantité des nanoparticules indi-

viduelles diminue ; ceci est défavorable à une augmentation du paramètre d'ordre sous champ électrique. Cependant, cette diminution de la quantité des nanoparticules individuelles est partiellement compensée par les agrégats présentant de faibles moments dipolaires ; cette compensation peut être amplifiée par le processus de désagrégation qui induit une augmentation du paramètre d'ordre. Ainsi, δT_{N-I} et δT_{SmA-N} dépendent peu de la concentration des nanoparticules lorsque celle-ci est comprise entre 0,27% et 0,54% (Figure 3.10).

●●) La Figure 3.10 montre que, pour chaque concentration, δT_{N-I} est plus élevée que δT_{SmA-N} ; ceci est probablement lié à la viscosité qui est plus faible au voisinage de la transition de phases nématique-isotrope [171]. En effet, cette faible viscosité est favorable à l'orientation des dipôles permanents sous champ électrique alternatif.

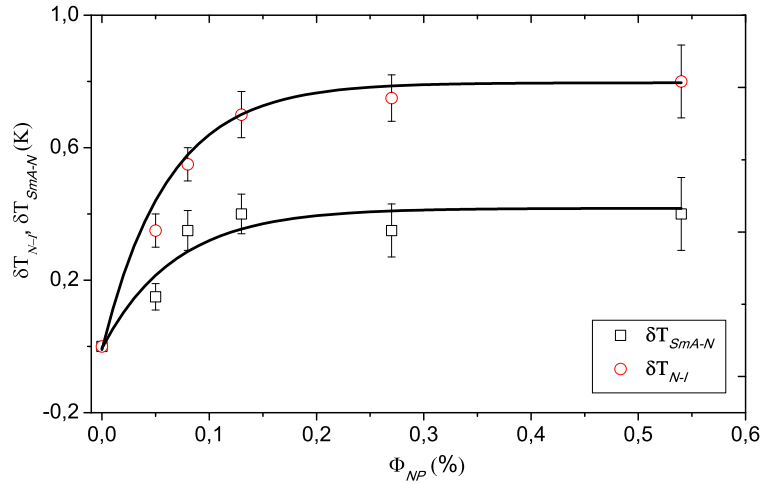


FIGURE 3.10 – Différences entre les écarts des températures de transitions obtenus à l'aide de la caractérisation diélectrique et ceux à l'aide de l'AED : $\delta T = \Delta T_{Diélectrique} - \Delta T_{AED}$ (les traits pleins indiquent les tendances des courbes).

3.2.3 Permittivités et réponse diélectriques des nanocolloïdes

Dans cette partie, nous discutons les propriétés diélectriques des nanocolloïdes en corrélation avec les transitions de phases présentées dans les paragraphes précédents (Tableau 3.2 (a)). Au préalable, il est important de comprendre les différents mécanismes qui influencent les permittivités mesurées.

L'effet de la polarisation des nanoparticules sous champ électrique a été expliqué précédemment, il est favorable à l'augmentation du paramètre d'ordre ; les permittivités $\varepsilon'_{\parallel}$ et $\varepsilon'_{\perp}$ devraient donc respectivement augmenter et diminuer sous l'effet de la polarisation. Ces évolutions sont inversées sous l'effet de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide ; en effet, l'ancrage est défavorable à l'augmentation du paramètre d'ordre (§ 2.2.2.1). L'influence de la permittivité des nanoparticules ferroélectriques doit également être prise en compte ; cette permittivité est élevée et elle devrait augmenter la constante diélectrique du mélange. Pour estimer cet effet, nous avons mesuré et comparé la permittivité d'une matrice non polaire (paraffine) avec et sans les nanoparticules ferroélectriques ; les résultats ont montré que, pour une concentration volumique d'environ 0,3%, la constante diélectrique du mélange ($\varepsilon = 2,15$) est très proche de celle de la paraffine pure ($\varepsilon = 2,12$). Cela signifie que la concentration des nanoparticules n'est pas suffisamment élevée pour modifier la constante diélectrique. Pour confirmer cette conclusion, nous avons utilisé le modèle de K. Lichtenecker pour estimer la contribution des nanoparticules à la permittivité du nanocolloïde [172] :

$$\log(\varepsilon) = \phi_{NP} \log(\varepsilon_{NP}) + (1 - \phi_{NP}) \log(\varepsilon_h), \quad (3.12)$$

où ε , ε_{NP} et ε_h représentent respectivement la constante diélectrique du mélange, des nanoparticules et de la matrice. En utilisant la valeur la plus élevée de ε_{NP} donnée dans la littérature pour le matériau $Sn_2P_2S_6$ ($\varepsilon_{NP} = 9000$ au voisinage de la transition de Curie ; cette valeur est beaucoup plus élevée que celles aux températures de mesures), la valeur de ε déterminée à partir de l'équation 3.12 est 2,17 ; cette valeur est très proche de celle de la paraffine pure ($\varepsilon_h = 2,12$). Ainsi, l'influence de la permittivité des nanoparticules ferroélectriques $Sn_2P_2S_6$ sur les nanocolloïdes peut être négligée ; la discussion ci-dessous est focalisée sur les deux autres contributions (l'effet de la polarisation et celui de l'ancrage).

En orientation homéotrope et dans une cellule capacitive, les molécules du cristal liquide présentent une direction moyenne $\vec{n}$ perpendiculaire aux lames de verre ; le paramètre d'ordre est noté $S_{\parallel}$. Pour le cristal liquide pur, le paramètre d'ordre $S_{\parallel}$ est identique à celui d'une gouttelette ($S_{\parallel} = S_{CL}^0$) (Figure 3.8 (a)). Pour les cristaux liquides dopés sans champ électrique et en raison de l'effet de polarisation des nanoparticules, le paramètre d'ordre $S_{\parallel}$ augmente ; la constante

diélectrique $\varepsilon'_{\parallel}(E = 0)$ devrait être plus élevée que celle du cristal liquide pur (Figure 3.11 (a)). Cet effet devrait être amplifié en augmentant la concentration des nanoparticules ; c'est également le cas lorsqu'on applique un champ électrique (Figure 3.11 (b)). Par contre, l'effet de l'ancrage induit une diminution du paramètre d'ordre et de la permittivité $\varepsilon'_{\parallel}$.

Pour les faibles concentrations des nanoparticules ($\phi_{NP} < 0,13\%$), la Figure 3.12 (a) montre une augmentation de $\varepsilon'_{\parallel}$ avec la concentration des nanoparticules ; ceci est lié à un effet de polarisation prédominant et amplifié par le champ électrique de mesure. L'augmentation de $\varepsilon'_{\parallel}$ traduit une augmentation du paramètre d'ordre ; ceci est en accord avec l'augmentation de la température de transition de phases (Tableau 3.2 (a)). Pour des concentrations élevées, l'effet de polarisation est fortement réduit à cause de la formation d'agrégats ; l'effet de l'ancrage devient prédominant et $\varepsilon'_{\parallel}$ diminue lorsque la concentration des nanoparticules augmente (Figure 3.12 (a) pour $\phi_{NP} \geq 0,13\%$).

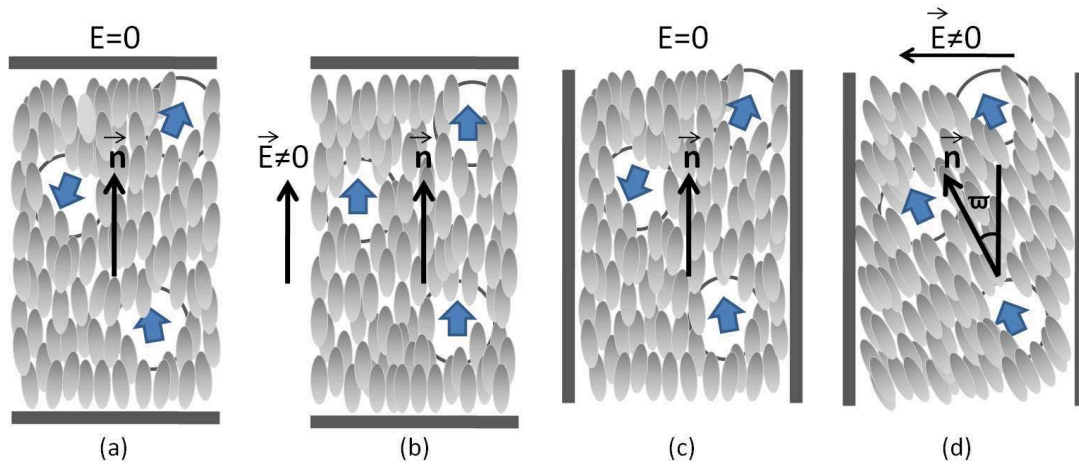


FIGURE 3.11 – Illustration de l'orientation moléculaire du cristal liquide : (a) et (b) cristal liquide dopé avec des nanoparticules ferroélectriques dans une cellule capacitive en orientation homéotrope sans et avec champ électrique. (c) et (d) cristal liquide dopé avec des nanoparticules ferroélectriques en orientation planaire sans et avec champ électrique.

En orientation planaire parfaite, le cristal liquide présente la valeur la plus faible de la constante diélectrique $\varepsilon'_{\perp}$; la direction moyenne des molécules $\vec{n}$ est parallèle aux lames de verre. Dans le cristal liquide dopé et sans champ électrique,

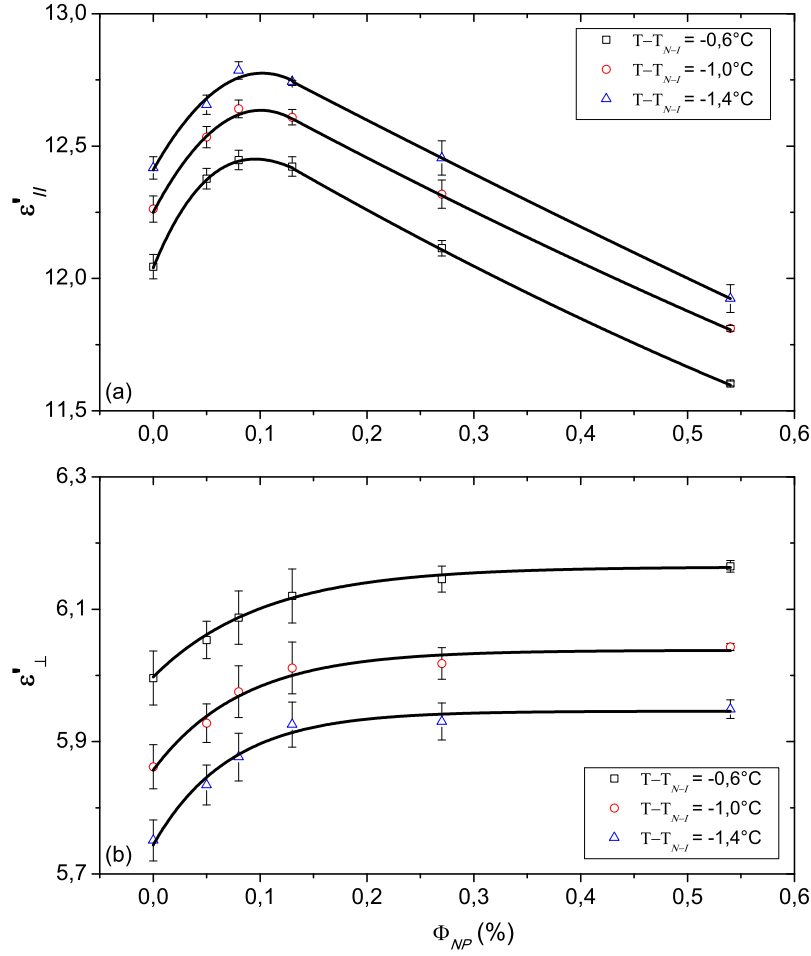


FIGURE 3.12 – Évolution de la permittivité diélectrique des nanocolloïdes en fonction de la concentration des nanoparticules : (a) en orientation homéotrope et (b) en orientation planaire (*les traits pleins indiquent les tendances des courbes*).

les molécules du cristal liquide doivent présenter le même paramètre d'ordre qu'en orientation homéotrope $S_{\perp}(E = 0) = S_{||}(E = 0)$; en effet, le polymère déposé sur les lames de verre ne change que l'orientation de l'échantillon (Figures 3.11 (a) et (c)). Cependant, lors des mesures diélectriques, les moments dipolaires des nanoparticules ont tendance à suivre la direction du champ électrique de mesure qui est perpendiculaire à l'orientation moléculaire initiale. Comme les températures de transitions de phases obtenues sur les nanocolloïdes à partir de la caractérisation diélectrique en orientations planaire et homéotrope sont les mêmes (Figures 3.5 et 3.6), les paramètres d'ordre correspondants sont également identiques ($S_{\perp}(E) = S_{||}(E)$). Par conséquent, nous pouvons conclure que le champ électrique

de mesure appliqué sur un échantillon en orientation planaire induit uniquement un changement d'orientation ϖ de l'échantillon sans affecter le paramètre d'ordre (Figure 3.11 (d)); cette configuration peut être considérée comme un début de la transition de Freedericksz. Ainsi, le champ électrique perturbe l'orientation planaire et la constante diélectrique mesurée $\varepsilon'_\perp(E)$ est plus élevée que celle présentée par le matériau en absence du champ électrique $\varepsilon'_\perp(E = 0)$. Lorsque la concentration des nanoparticules augmente et sans la formation d'agrégats, les effets de l'ancrage et de la polarisation deviennent plus importants; l'orientation planaire est alors perturbée davantage et l'angle ϖ devrait être plus élevé; par conséquent, la constante diélectrique mesurée devrait augmenter ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux (Figure 3.12 (b) pour $\phi_{NP} \leq 0,13\%$). Pour des concentrations plus élevées, la formation d'agrégats conduit à une diminution de l'effet de polarisation et l'augmentation de la quantité des nanoparticules amplifie l'influence de l'effet de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide. Dans ces conditions, l'augmentation de la permittivité $\varepsilon'_\perp$ mesurée est plus lente que pour les faibles concentrations (Figure 3.12 (b) pour $\phi_{NP} > 0,13\%$).

3.2.4 Anisotropie diélectrique

Au même titre que les transitions de phases, l'anisotropie diélectrique statique ε'_a des nanocolloïdes dépend du paramètre d'ordre; elle a été calculée à partir des permittivités diélectriques mesurées en orientations planaire et homéotrope : $\varepsilon'_a = \varepsilon'_\parallel - \varepsilon'_\perp$ (Figure 3.13 (a)). Pour discuter la corrélation entre ε'_a et les températures de transitions, nous présentons sur les Figures 3.13 (b) et 3.13 (c) les variations de ces grandeurs en fonction de la concentration des nanoparticules.

Pour de faibles concentrations de nanoparticules, celles-ci sont dispersées de manière homogène dans le cristal liquide (sans agrégats). La polarisation permanente des nanoparticules en présence du champ électrique de mesure en orientation homéotrope favorise l'augmentation de $\varepsilon'_\parallel$ et donc de l'anisotropie diélectrique. Cependant, en orientation planaire, la combinaison des différents effets conduit à une augmentation de $\varepsilon'_\perp$ ce qui est défavorable à l'augmentation de ε'_a . Les courbes expérimentales $\varepsilon'_a(\phi_{NP})$ montrent une augmentation de ε'_a avec ϕ_{NP} (Figure 3.13 (a)); ceci signifie que les effets favorables en orientation homéotrope sont prédominants.

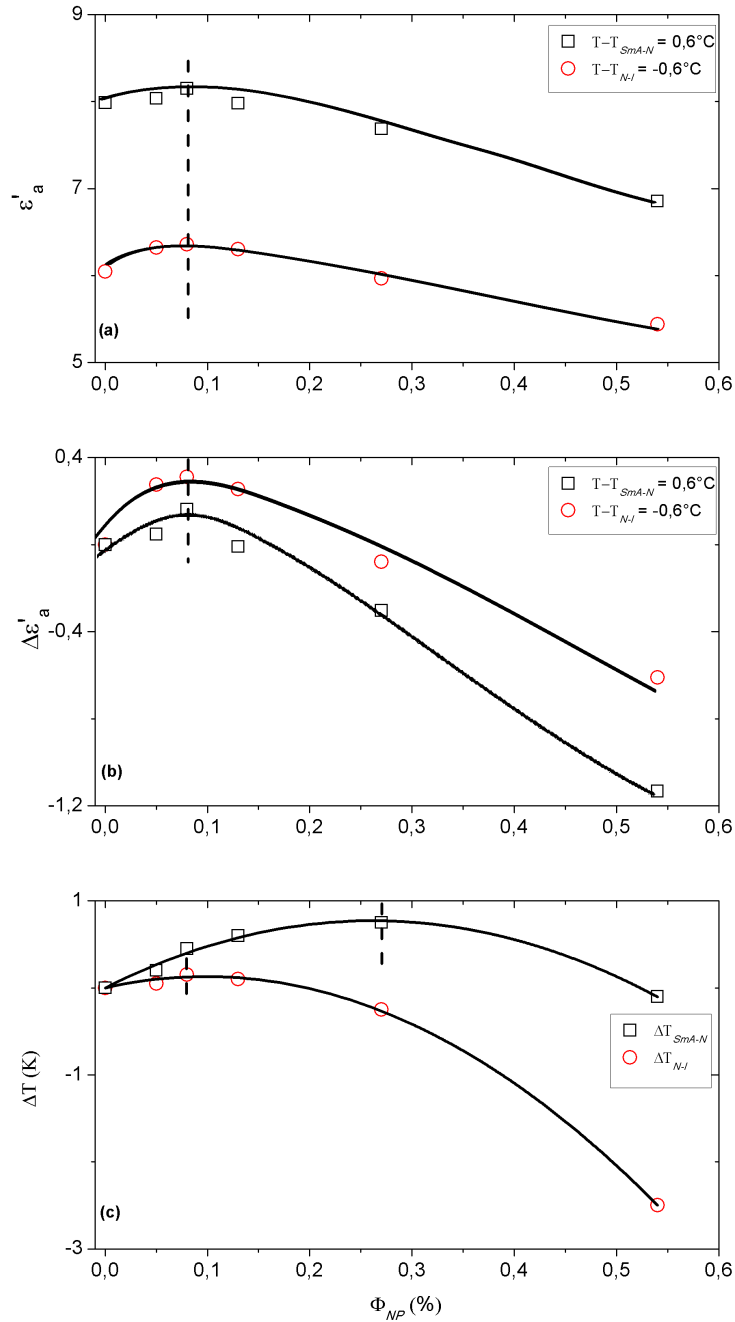


FIGURE 3.13 – Evolution en fonction de la concentration des nanoparticules (a) de l'anisotropie diélectrique des nanocolloïdes au voisinage des transitions de phases, (b) des écarts entre l'anisotropie des nanocolloïdes et celle du cristal liquide pur, et (c) des écarts entre les températures de transitions des nanocolloïdes et celles du cristal liquide pur. (*les traits pleins indiquent les tendances des courbes*).

Pour des concentrations élevées, la diminution de $\varepsilon'_{\parallel}$ et l'augmentation lente de $\varepsilon'_{\perp}$ conduisent à une diminution de l'anisotropie diélectrique (Figures 3.12 et 3.13 (a)).

L'évolution de l'anisotropie en fonction de la concentration $\varepsilon'_a(\phi_{NP})$ est identique sur l'ensemble de la phase nématique comme le montre la Figure 3.13 (a); pour chaque température, une valeur maximale de ε'_a est obtenue à $\phi_{NP} = 0,08\%$. Pour chaque concentration, la variation de l'anisotropie $\Delta\varepsilon'_a$ est plus élevée au voisinage de la transition de phases nématique-isotrope (Figure 3.13 (b)). Ceci peut être expliqué par l'influence de la viscosité; en effet, la viscosité plus faible près de la transition de phases nématique-isotrope est plus favorable à l'orientation des nanoparticules sous l'effet du champ électrique; l'augmentation du paramètre d'ordre par rapport à celui du cristal liquide pur est plus importante.

Au voisinage de la transition de phases nématique-isotrope, les variations de l'anisotropie en fonction de la concentration $\Delta\varepsilon'_a(\phi_{NP})$ et celles de la température de transition $\Delta T_{N-I}(\phi_{NP})$ sont similaires (Figures 3.13 (b) et 3.13 (c)); un maximum est atteint à $\phi_{NP} = 0,08\%$. Ceci signifie que l'anisotropie diélectrique ε'_a et la température de transition T_{N-I} présentent des dépendances similaires au paramètre d'ordre S_{CL} . Par contre, près de la transition de phases smectique A-nématique, les maximums respectifs des courbes $\Delta\varepsilon'_a(\phi_{NP})$ et $\Delta T_{SmA-N}(\phi_{NP})$ sont observés pour deux valeurs différentes de ϕ_{NP} . Ceci est probablement dû au couplage entre les paramètres d'ordre des phases smectique A et nématique; ce couplage intervient dans l'énergie libre du système et modifie la relation entre la température de transition et le paramètre d'ordre.

L'équation semi-empirique de Haller permet de décrire dans la phase nématique l'évolution du paramètre d'ordre en fonction de la température [174] :

$$S_{CL} = \left(1 - \frac{T}{T_{N-I}}\right)^{\alpha}. \quad (3.13)$$

L'exposant α dépend du matériau; sa valeur varie entre $\sim 0,1$ et $\sim 0,3$ [175, 176]. L'équation 3.13 est valable pour des cristaux liquides nématiques qui ne contiennent pas de phase smectique comme le 5CB. Pour un cristal liquide présentant une phase smectique comme le 8CB, l'équation 3.13 peut être utilisée mais

uniquement au voisinage de la transition nématique-isotrope. R.J.A. Tough a montré que la quantité $(n_e^2 - n_o^2)$ est proportionnelle au paramètre d'ordre S_{CL} ; ceci signifie que l'anisotropie diélectrique est proportionnelle à S_{CL} [177]. Une équation similaire à la relation 3.13 peut être donc utilisée pour décrire l'évolution de l'anisotropie diélectrique en fonction de la température :

$$\varepsilon'_a = \varepsilon'_{a0} \left(1 - \frac{T}{T_{N-I}}\right)^\alpha, \quad (3.14)$$

où ε'_{a0} est l'anisotropie diélectrique statique en état cristallin à $T = 0 \text{ K}$. La Figure 3.14 montre l'ajustement des données expérimentales à l'aide de l'équation 3.14 au voisinage de la transition nématique-isotrope ; l'ajustement a été effectué entre les températures $T - T_{N-I} = -1 \text{ °C}$ et $T - T_{N-I} = -3 \text{ °C}$ (les dix premiers points de chaque courbe).

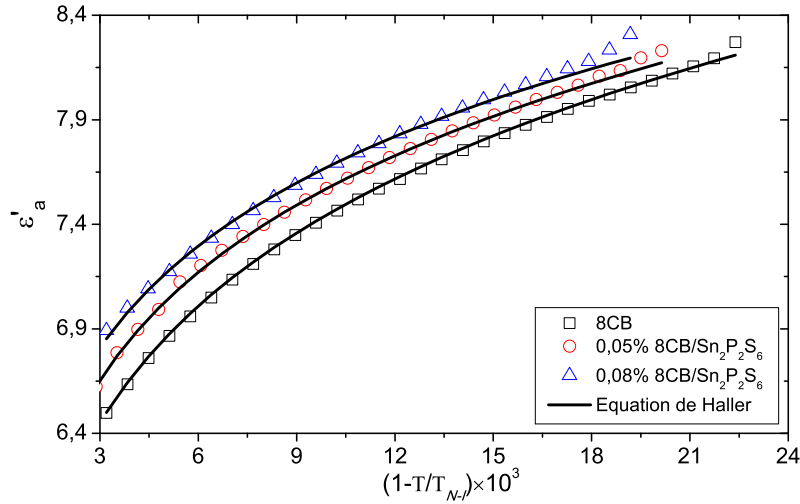


FIGURE 3.14 – Évolution en fonction de la température réduite de l'anisotropie diélectrique du cristal liquide pur et des nanocolloïdes. Les traits pleins représentent les ajustements en utilisant l'équation 3.14. L'ajustement a été effectué sur quelques points au voisinage de la transition nématique-isotrope.

On peut remarquer que les données expérimentales sont en accord avec l'équation 3.14 dans une large gamme de température de la phase nématique ; les valeurs de l'exposant α sont proche de 0,11. Au voisinage de la transition de phases smectique A-nématique, les données expérimentales de ε'_a présentent un léger décalage

par rapport à la courbe d'ajustement ; la non validité de l'équation 3.14 s'explique par le couplage entre les paramètres d'ordre des phases smectique A et nématique comme discuté ci-dessus. Le décalage entre l'ajustement et les données expérimentales augmente avec la concentration des nanoparticules ; ceci peut s'expliquer par l'augmentation du couplage entre les paramètres d'ordre avec la concentration.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, une caractérisation diélectrique des nanocolloïdes a été réalisée dans la gamme de fréquence $20\text{ Hz} - 1\text{ MHz}$. L'analyse des résultats est focalisée sur l'influence de la température et des nanoparticules sur la constante diélectrique des nanocolloïdes.

L'étude en fonction de la température a permis une détermination des températures de transitions ; les valeurs obtenues sont différentes de celles détectées par analyse enthalpique différentielle. Ces différences sont liées à l'influence du champ électrique de mesure sur le paramètre d'ordre lors de la caractérisation diélectrique. En effet, ce champ électrique induit l'alignement des dipôles des nanoparticules et amplifie l'effet de la polarisation des nanoparticules sur le paramètre d'ordre du cristal liquide. Par ailleurs, le champ électrique peut être à l'origine d'un processus de désagrégation lors de la mesure diélectrique ; ce processus amplifie davantage l'effet de la polarisation macroscopique sur les transitions de phases.

La caractérisation diélectrique des nanocolloïdes en orientations planaire et homéotrope met en évidence l'influence des nanoparticules sur les permittivités statiques mesurées. En orientation homéotrope, la polarisation des nanoparticules est favorable à l'augmentation de la permittivité $\varepsilon'_{\parallel}$. En orientation planaire, le champ électrique de mesure induit une légère réorientation des nanocolloïdes ; ceci augmente la permittivité $\varepsilon'_{\perp}$ mesurée. Les évolutions de l'anisotropie diélectrique en fonction de la concentration des nanoparticules et de la température ont été discutées en corrélation avec les températures de transitions obtenues par la caractérisation diélectrique :

- au voisinage de la transition nématique-isotrope, les influences des nanoparticules sur l'anisotropie diélectrique et sur la température de transition sont

similaires ; les deux grandeurs sont liées de la même façon au paramètre d'ordre.

- au voisinage de la transition smectique A-nématique, l'anisotropie diélectrique et la température de transition dépendent différemment de la concentration des nanoparticules ; ceci est lié à la présence de l'interaction entre les paramètres d'ordre des phases smectique et nématique.

Chapitre 4

Nanocolloïdes avec des nanoparticules polaires sélectionnées

Dans les chapitres précédents, nous avons discuté de l'effet de la polarisation des nanoparticules sur les propriétés des nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$; cet effet peut être optimisé si les inclusions présentent des moments dipolaires plus élevés. Par ailleurs, les techniques d'élaboration donnent lieu à des nanoparticules de différentes polarisations voire de polarisation nulle. Dans ce chapitre, nous présentons une étude comparative entre les effets de nanoparticules fortement polaires sélectionnées et ceux des nanoparticules utilisées à l'état brut après l'élaboration.

4.1 Sélection des nanoparticules polaires

4.1.1 Effet d'un champ électrique sur une particule chargée

Des particules chargées dispersées dans un milieu non conducteur peuvent être séparées à l'aide d'un champ électrique. En effet, en présence d'un champ électrique uniforme, une charge électrique q est soumise à une force $\vec{F}$ donnée par la relation $\vec{F} = q\vec{E}$. Dans le cas de particules présentant un moment dipolaire $\vec{p}$, les deux charges ponctuelles $+q$ et $-q$ correspondant au moment dipolaire $\vec{p}$ sont soumises à deux forces opposées $\vec{F}_+$ et $\vec{F}_-$; le couple induit la rotation du dipôle qui s'oriente dans la direction du champ électrique (Figure 4.1). Lorsque le champ électrique n'est pas uniforme, l'une des deux forces $\vec{F}_+$ et $\vec{F}_-$ est plus importante que l'autre ; la force résultante $\vec{F}$ à l'origine du déplacement est donnée par la relation :

$$\vec{F} = \vec{\nabla} (\vec{p} \cdot \vec{E}). \quad (4.1)$$

L'équation 4.1 montre qu'en plus de l'alignement du moment dipolaire dans la direction du champ électrique, la particule se déplace vers la zone où l'intensité du champ est la plus importante.

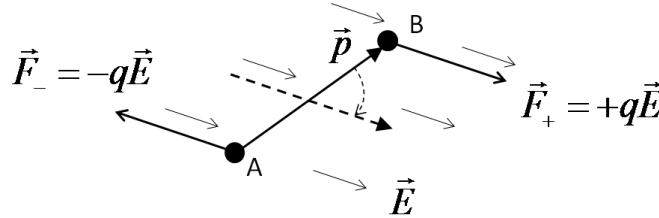


FIGURE 4.1 – Effet d'un champ électrique uniforme sur un dipôle électrique.

Pour déplacer une particule polaire dispersée dans un solvant, il faut disposer d'un champ électrique dont l'intensité présente un gradient ; l'intensité doit également être suffisamment élevée pour que la force électrique soit plus importante que les autres forces exercées sur la particule.

4.1.2 Dispositif de sélection des nanoparticules polaires

L'effet d'un champ électrique non uniforme sur un moment dipolaire a été utilisé par G. Cook pour développer une technique permettant la sélection de na-

noparticules fortement polaires à partir de nanoparticules brutes pouvant contenir une partie non polaire. Le principe du dispositif consiste en l'introduction des nanoparticules brutes dans un condensateur cylindrique permettant de disposer d'un champ électrique non uniforme (Figure 4.2); en effet, lorsqu'on s'éloigne d'une distance r de l'électrode centrale, l'intensité diminue en $1/r$.

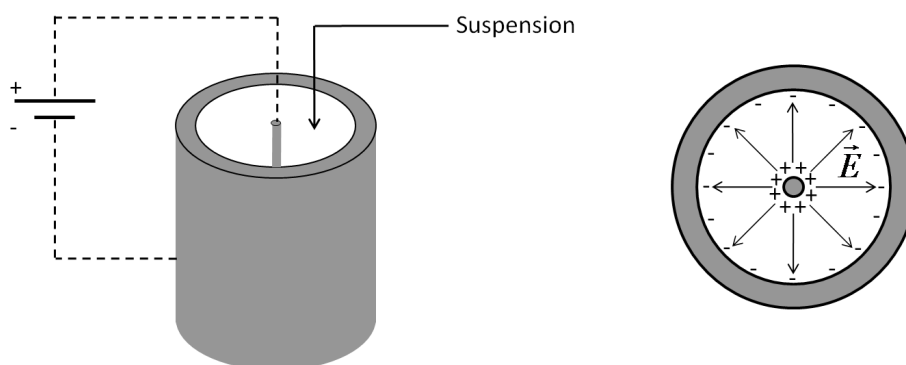


FIGURE 4.2 – Principe du dispositif permettant la sélection des nanoparticules polaires.

Dans le dispositif proposé par G. Cook, la première étape de la procédure consiste en l'élaboration d'une suspension constituée des nanoparticules brutes dispersées dans un solvant non ionique et non conducteur. La suspension est ensuite introduite dans une fiole en verre équipée d'une fine électrode interne fixée au centre. La fiole est introduite dans une électrode cylindrique reliée à la masse (Figure 4.2). L'application d'une forte tension continue entre les deux électrodes du condensateur cylindrique permet l'obtention d'un champ électrique non uniforme au sein de la fiole; les nanoparticules suffisamment polaires se déposent au voisinage de l'électrode interne 30 à 60 minutes après l'application du champ électrique. Cette électrode est séparée de la suspension par un tube en verre pour empêcher une injection directe de charges dans la suspension et une éventuelle électrolyse. La tension continue appliquée entre les deux électrodes doit être suffisamment élevée pour induire le déplacement des nanoparticules polaires. Par ailleurs, des tensions trop élevées provoquent des vibrations de la suspension au sein de la fiole, ce qui entraîne une redispersion des nanoparticules sélectionnées déjà collées sur l'électrode interne. L'inconvénient du dispositif est l'utilisation d'une suspension nanoparticules/solvant avec une faible concentration; la quantité des nanoparticules sélectionnées est très faible après chaque manipulation.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un dispositif de sélection identique à celui proposé par G. Cook ; il a été développé à l'Université d'Artois au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (Figure 4.3). La tension appliquée entre les deux électrodes est fixée à 17 kV.

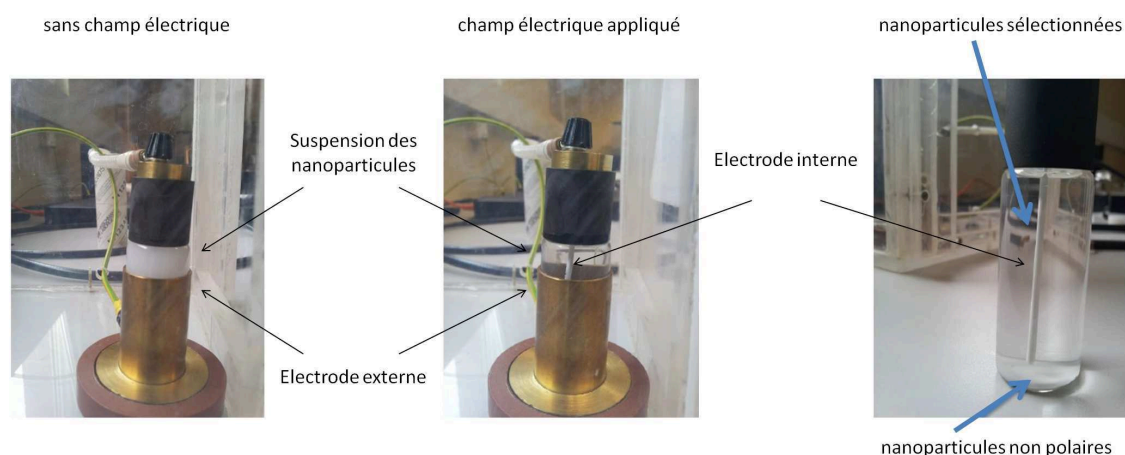


FIGURE 4.3 – Dispositif de sélection des nanoparticules polaires.

4.1.3 Nanoparticules sélectionnées et nanocolloïdes étudiés

La quantité de nanoparticules polaires obtenues suite à la sélection est très faible ; la masse des nanoparticules et la concentration de la suspension heptane/ $Sn_2P_2S_6$ préparée ne peuvent pas être déterminées. La couleur jaunâtre de la suspension heptane/ $Sn_2P_2S_6$ est beaucoup plus claire que celle obtenue avec les nanoparticules non sélectionnées (Figure 4.4) ; la concentration des nanoparticules dans la suspension heptane/ $Sn_2P_2S_6$ est plus faible dans le cas des nanoparticules sélectionnées.

La très faible concentration des nanoparticules sélectionnées dans la suspension heptane/ $Sn_2P_2S_6$ a été confirmée par les clichés AFM réalisés après l'évaporation de l'heptane (Figure 4.5). L'exploitation des différents clichés a permis d'évaluer la dispersion de taille (Figure 4.6) ; l'ajustement des données à l'aide de l'équation 2.1 donne lieu à une taille moyenne de 18 nm. Cette valeur est inférieure à la taille moyenne des nanoparticules non sélectionnées (38 nm). Les nanoparticules ayant la polarisation la plus élevée correspondent probablement à des monodomains fer-

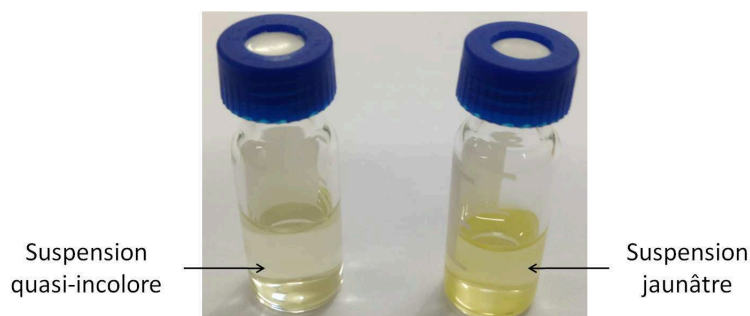


FIGURE 4.4 – Photographie des suspensions heptane/ $Sn_2P_2S_6$: avec des nanoparticules sélectionnées (à gauche) et non sélectionnées (à droite).

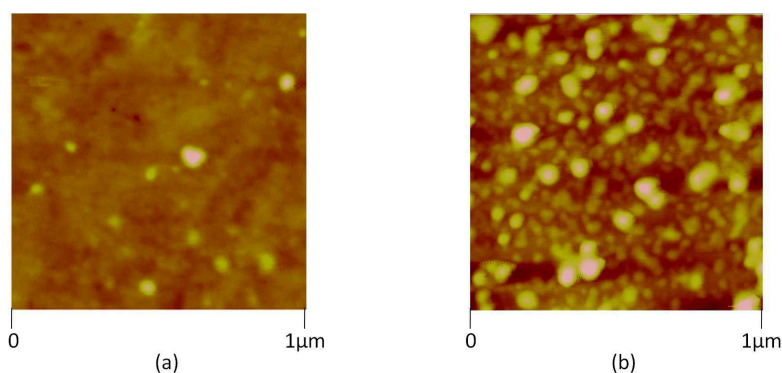


FIGURE 4.5 – Clichés AFM des nanoparticules $Sn_2P_2S_6$ (a) sélectionnées et (b) non sélectionnées.

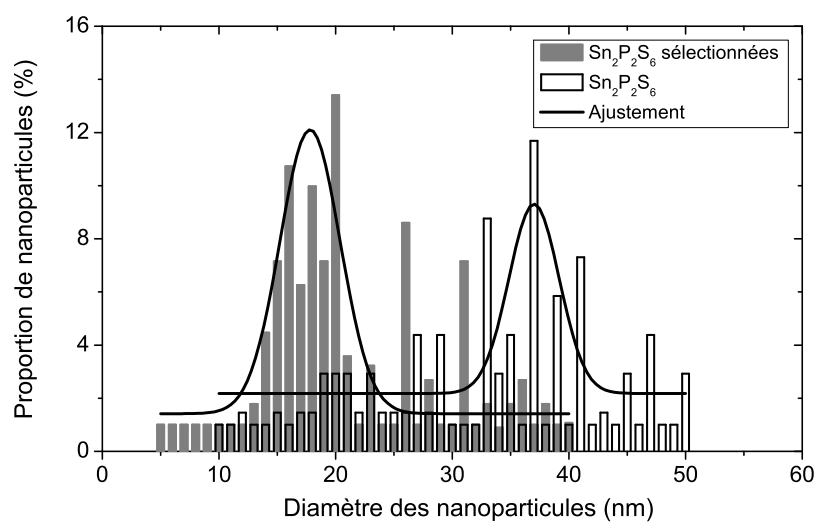


FIGURE 4.6 – Comparaison de la dispersion de taille des nanoparticules $Sn_2P_2S_6$ sélectionnées et non sélectionnées.

roélectriques [109] ; lorsque la taille augmente, les nanoparticules sont constituées de différents domaines ferroélectriques et la polarisation résultante peut diminuer.

Dans la suite de ce chapitre, les résultats obtenus avec les nanoparticules sélectionnées sont comparés avec ceux du cristal liquide pur et du nanocolloïde de concentration $\phi_{NP} = 0,08\%$ étudié dans les chapitres 2 et 3. Parmi les nanocolloïdes $8CB/Sn_2P_2S_6$ non sélectionnées, le nanocolloïde ($\phi_{NP} = 0,08\%$), noté #2 dans le Tableau 4.1, présente les effets de la polarisation les plus notables. Le nanocolloïde noté #3 a été préparé à l'aide de nanoparticules sélectionnées ; le rapport de quantité suspension/cristal liquide utilisé pour son élaboration et celui du nanocolloïde #2 sont identiques. Pour le nanocolloïde #3, la concentration des nanoparticules est beaucoup plus faible que $0,08\%$. Nous avons également élaboré un nanocolloïde noté #4 dont la concentration est trois fois plus élevée que celle du nanocolloïde #3. Nous rappelons que le nanocolloïde #2 correspond à un état de dispersion homogène (sans formation d'agrégats) ; c'est également le cas pour les nanocolloïdes #3 et #4. Pour chaque concentration, différents échantillons ont été élaborés ; les valeurs données dans la suite représentent des moyennes sur l'ensemble des échantillons.

Nanocolloïdes	Composition
#1	Cristal liquide $8CB$
#2	$8CB/Sn_2P_2S_6$ ($\phi_{NP2} = 0,08\%$)
#3	$8CB/Sn_2P_2S_6$ sélectionnées ($\phi_{NP3} \ll \phi_{NP2}$)
#4	$8CB/Sn_2P_2S_6$ sélectionnées ($\phi_{NP4} = 3 \phi_{NP3}$)

Tableau 4.1 – Composition des nanocolloïdes.

4.2 Transitions de phases

La Figure 4.7 présente les thermogrammes obtenus à l'aide de l'AED des différents nanocolloïdes du Tableau 4.1. Tous les thermogrammes montrent clairement les deux transitions de phases smectique A-nématique et nématique-isotrope et permettent de déterminer les différentes températures de transitions. Le Tableau 4.2 regroupe les variations des températures de transitions des nanocolloïdes par rapport à celles du cristal liquide pur (Tableau 3.2).

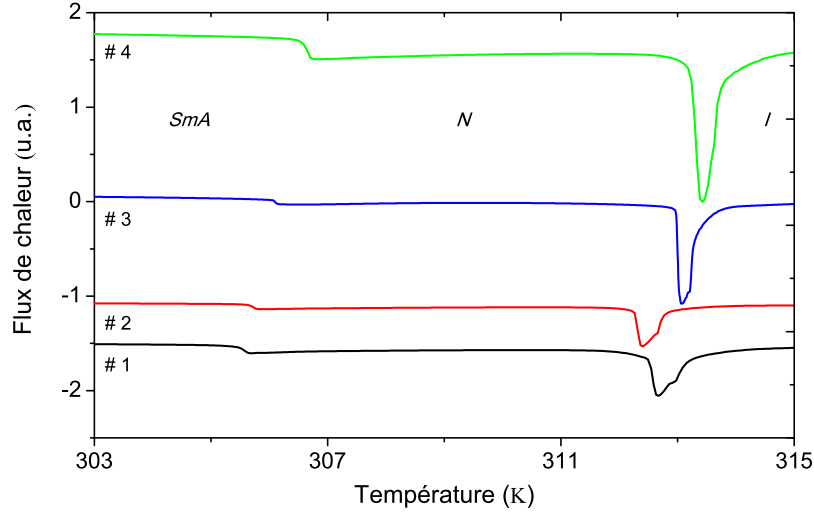


FIGURE 4.7 – Thermogrammes des quatre nanocolloïdes du Tableau 4.1. Les thermogrammes sont décalés le long de l’axe des ordonnées pour plus de clarté.

Nanocolloïdes	#1	#2	#3	#4
T_{SmA-N} (°C)	$32,60 \pm 0,01$	$32,70 \pm 0,01$	$33,10 \pm 0,01$	$33,80 \pm 0,01$
ΔT_{SmA-N} (°C)	0	$+0,10 \pm 0,02$	$+0,50 \pm 0,02$	$+1,20 \pm 0,02$
T_{N-I} (°C)	$39,60 \pm 0,01$	$39,20 \pm 0,01$	$40,00 \pm 0,01$	$40,35 \pm 0,01$
ΔT_{N-I} (°C)	0	$-0,40 \pm 0,02$	$+0,40 \pm 0,02$	$+0,75 \pm 0,02$

Tableau 4.2 – Températures de transitions $SmA - N$ et $N - I$ des nanocolloïdes obtenues à l’aide de l’AED, et leurs variations par rapport au cristal liquide pur.

Les variations ΔT_{SmA-N} et ΔT_{N-I} du Tableau 4.2 indiquent une variation du paramètre d’ordre S_{CL} liée à la présence des nanoparticules ferroélectriques ; cette modification du paramètre d’ordre résulte d’une compétition entre l’effet de la polarisation permanente des nanoparticules et celui de l’ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide, ces effets sont respectivement favorable et défavorable à l’augmentation du paramètre d’ordre et des températures de transitions (*cf.* chapitres 2 et 3).

La valeur négative de ΔT_{N-I} pour le nanocolloïde #2 élaboré avec des nanoparticules non sélectionnées correspond à un effet de l’ancrage prédominant par rapport à celui de la polarisation spontanée des nanoparticules ; la diminution de T_{N-I} s’accroît lorsqu’on augmente la concentration des nanoparticules. Cepen-

dant, la variation ΔT_{SmA-N} est positive pour le nanocolloïde #2, ce qui signifie que l'effet de la polarisation est prédominant au voisinage de la transition de phases smectique A-nématique ; c'est également le cas pour les nanocolloïdes #3 et #4 (Tableau 4.2).

Le nanocolloïde #3 contenant des nanoparticules sélectionnées présente des variations ΔT_{N-I} et ΔT_{SmA-N} positives et supérieures à celles du nanocolloïde #2 malgré une concentration de nanoparticules plus faible. Ceci signifie que le rapport entre les effets de la polarisation et de l'ancrage est plus prononcé lorsque les nanoparticules sont sélectionnées.

Pour des nanoparticules ayant une même polarisation P , les équations 1.37 et 2.7 prévoient une évolution linéaire de ΔT_{N-I} des nanocolloïdes en fonction de la concentration des nanoparticules. Cependant, les nanocolloïdes #3 et #4 présentent un rapport de concentrations égal à 3 et alors que celui de ΔT_{N-I} est proche de 2 ; cette évolution non-linéaire de ΔT_{N-I} traduit la saturation du paramètre d'ordre qui ne peut être augmenté indéfiniment. Cette saturation du paramètre d'ordre n'est pas prise en compte dans l'équation 1.37. Le rapport des variations ΔT_{SmA-N} des nanocolloïdes #3 et #4 ($\approx 1,9$) est différent de celui des variations ΔT_{N-I} ($\approx 2,4$) ; ceci s'explique par le couplage des paramètres d'ordre des phases smectique A et nématique au voisinage de la transition entre ces deux phases.

Les températures de transitions des différents nanocolloïdes peuvent être également déterminées à partir des mesures diélectriques en fonction de la température (*cf.* chapitre 3). A la transition de phases nématique-isotrope, les courbes $\varepsilon'_{\parallel}(T)$ et $\varepsilon'_{\perp}(T)$ présentent des discontinuités traduisant le caractère premier ordre de la transition de phases. La Figure 4.8 (a) confirme les températures de transition nématique-isotrope des différents nanocolloïdes du Tableau 4.3 ; les températures de transition de phases smectique A-nématique sont mises en évidence par les points d'inflexion observés sur les courbes $\varepsilon'_{\perp}(T)$ (Figure 4.8 (b)).

Pour l'ensemble des nanocolloïdes, les températures de transitions déterminées à partir des mesures diélectriques (Tableau 4.3) sont plus élevées que celles obtenues par AED (Tableau 4.2) ; ces résultats sont en accord avec ceux du chapitre 3 :

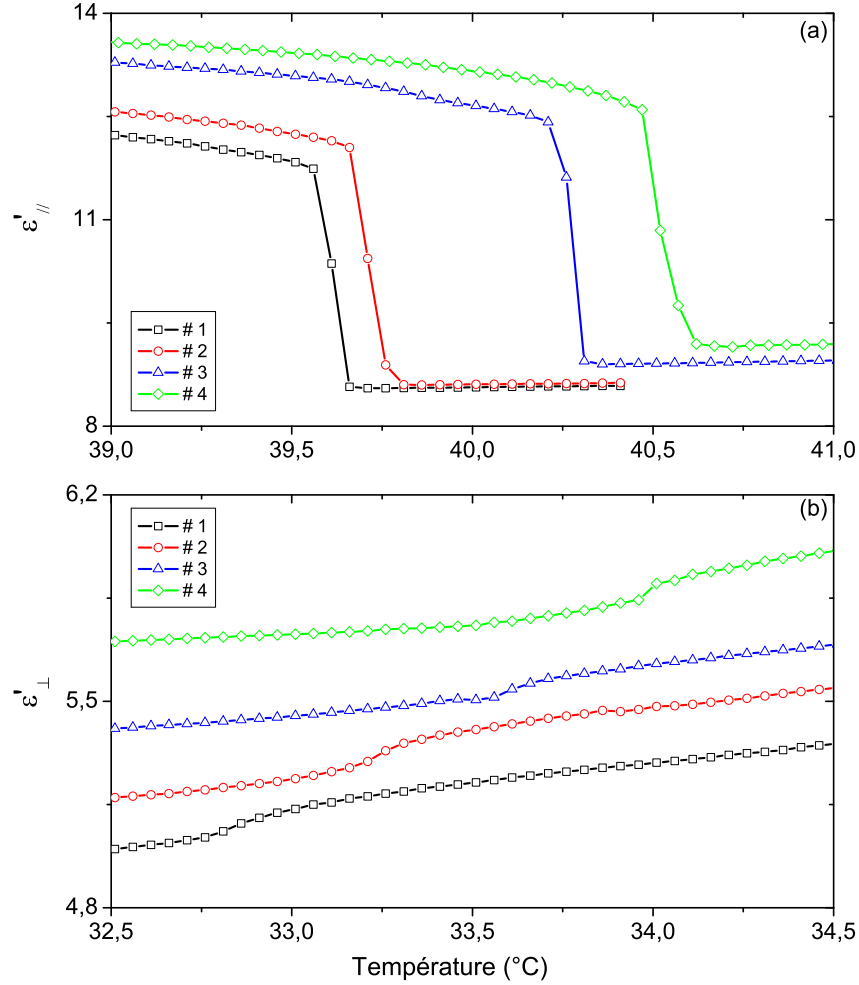


FIGURE 4.8 – Évolution en fonction de la température de la permittivité du cristal liquide pur et des nanocolloïdes : (a) $\epsilon'_{\parallel}$ au voisinage de la transition nématique-isotrope et (b) $\epsilon'_{\perp}$ proche de la transition smectique A-nématique.

la tension électrique de mesure amplifie l'effet de la polarisation des nanoparticules ; en effet, les moments dipolaires tendent à s'aligner dans la direction du champ électrique, induisant l'augmentation du paramètre d'ordre des nanoparticules S_{NP} et donc celui du cristal liquide S_{CL} comme le prévoit l'équation 1.35. Le Tableau 4.3 montre également que les variations des températures de transitions des nanocolloïdes par rapport à ceux du cristal liquide pur sont positives ; l'effet de la polarisation macroscopique est prédominant. Ainsi, en présence d'un champ électrique, l'effet de l'ancrage entre les nanoparticules et le cristal liquide est négligé dans les paragraphes suivants.

Nanocolloïdes	#1	#2	#3	#4
T_{SmA-N} (°C)	$32,80 \pm 0,01$	$33,25 \pm 0,03$	$33,50 \pm 0,02$	$34,00 \pm 0,03$
ΔT_{SmA-N} (°C)	0	$+0,45 \pm 0,04$	$+0,70 \pm 0,03$	$+1,20 \pm 0,04$
T_{N-I} (°C)	$39,60 \pm 0,01$	$39,75 \pm 0,01$	$40,25 \pm 0,02$	$40,50 \pm 0,04$
ΔT_{N-I} (°C)	0	$+0,15 \pm 0,02$	$+0,65 \pm 0,03$	$+0,90 \pm 0,05$

Tableau 4.3 – Températures de transitions $SmA - N$ et $N - I$ des nanocolloïdes obtenues à l’aide des caractérisations diélectriques, et leurs variations par rapport au cristal liquide pur.

Afin d’évaluer la différence entre les effets des nanoparticules avec et sans champ électrique, nous présentons dans le Tableau 4.4 les différences δT entre les variations obtenues à l’aide des deux méthodes expérimentales : $\delta T = \Delta T_{Diélectrique} - \Delta T_{AED}$. Les nanocolloïdes contenant des nanoparticules sélectionnées (#3 et #4) présentent les différences δT_{SmA-N} et δT_{N-I} plus faibles que celles du nanocolloïde #2 ; l’effet du champ électrique est donc moins important dans les cas des nanoparticules sélectionnées. En effet, comme discuté précédemment, le paramètre d’ordre du nanocolloïde #2 en l’absence du champ électrique est plus faible que ceux des autres nanocolloïdes ; il peut ainsi être amélioré plus facilement sous l’effet du champ électrique. Cette remarque est également valable si l’on compare les nanocolloïdes #3 et #4. Par ailleurs, l’effet du champ électrique est quasi nul sur la transition de phases smectique A-nématique du nanocolloïde #4 ; ceci signifie que la température de transition T_{SmA-N} déterminée par AED correspond à une saturation du paramètre d’ordre.

Nanocolloïdes	#2	#3	#4
δT_{SmA-N} (°C)	$+0,35 \pm 0,06$	$+0,20 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,06$
δT_{N-I} (°C)	$+0,55 \pm 0,04$	$+0,25 \pm 0,05$	$+0,15 \pm 0,07$

Tableau 4.4 – Différences entre les variations obtenues à l’aide des deux méthodes expérimentales : AED et caractérisation diélectrique.

4.3 Propriétés diélectriques

A l’aide des spectres diélectriques, nous avons déterminé les permittivités statiques des différents nanocolloïdes. A titre de comparaison, nous présentons dans

le Tableau 4.5 les permittivités $\varepsilon'_{\parallel}$ et $\varepsilon'_{\perp}$ ainsi que l'anisotropie diélectrique (ε'_a) des différents nanocolloïdes au voisinage des deux transitions de phases. L'influence des nanoparticules sur les propriétés diélectriques mesurées peut résulter de trois contributions comme expliqué dans le chapitre 3 : la contribution de la permittivité des nanoparticules Sn₂P₂S₆ peut être négligée puisque les concentrations sont très faibles ; par ailleurs, l'effet de la polarisation macroscopique est prédominant par rapport à celui de l'ancrage comme expliqué ci-dessus. Ainsi, la permittivité diélectrique mesurée des nanocolloïdes résulte uniquement de la réponse diélectrique du cristal liquide affectée par la réorientation des moments dipolaires des nanoparticules sous l'effet du champ électrique de mesure.

(a)				
Nanocolloïdes	#1	#2	#3	#4
$\varepsilon'_{\parallel}$ à T_A	12,05 ± 0,05	12,45 ± 0,04	13,01 ± 0,03	13,32 ± 0,03
$\varepsilon'_{\parallel}$ à T_B	13,07 ± 0,04	13,34 ± 0,04	13,90 ± 0,03	14,25 ± 0,03
(b)				
$\varepsilon'_{\perp}$ à T_A	6,00 ± 0,04	6,09 ± 0,04	6,30 ± 0,03	6,46 ± 0,02
$\varepsilon'_{\perp}$ à T_B	5,08 ± 0,04	5,19 ± 0,04	5,64 ± 0,02	5,88 ± 0,03
(c)				
ε'_a à T_A	6,05 ± 0,04	6,36 ± 0,04	6,71 ± 0,03	6,86 ± 0,03
ε'_a à T_B	7,99 ± 0,04	8,15 ± 0,04	8,26 ± 0,03	8,37 ± 0,03

Tableau 4.5 – Propriétés diélectriques du cristal liquide pur et des nanocolloïdes à deux températures différentes en phase nématique : (a) $\varepsilon'_{\parallel}$, (b) $\varepsilon'_{\perp}$ et (c) anisotropie diélectrique estimée ε'_a , avec $T_A = T - T_{N-I} = -0,6^{\circ}\text{C}$ et $T_B = T - T_{SmA-N} = 0,6^{\circ}\text{C}$.

En absence du champ électrique et quelle que soit l'orientation de l'échantillon (homéotrope ou planaire), le paramètre d'ordre du cristal liquide pur ou d'un nanocolloïde dans la cellule capacitive est identique à celui d'une gouttelette (*cf.* chapitre 3). En orientation homéotrope et sans champ électrique, le cristal liquide dopé présente un paramètre d'ordre $S_{\parallel}(E = 0)$; ce dernier peut être plus élevé (nanocolloïdes #3 et #4) ou plus faible (nanocolloïde #2) que celui du cristal liquide pur S_{CL}^0 . Le paramètre d'ordre $S_{\parallel}(E = 0)$ résulte d'une compétition entre les effets de la polarisation des nanoparticules et de l'ancrage (*cf.* § 4.2). Lors de la mesure diélectrique, le paramètre d'ordre du nanocolloïde augmente puisque l'effet de la polarisation est amplifié par le champ électrique de mesure : les dipôles des nanoparticules s'alignent dans la direction du champ électrique et le couplage

entre les deux paramètres d'ordre S_{NP} et S_{CL} induit l'orientation du cristal liquide dans la direction des nanoparticules (Figure 3.11 (b)). L'amélioration du paramètre d'ordre sous l'effet du champ électrique explique l'augmentation des permittivités mesurées en orientation homéotrope pour les différents nanocolloïdes par rapport à celles du cristal liquide pur (Tableau 4.5 (a)); afin de comparer les cas des nanoparticules sélectionnées et non sélectionnées, nous présentons sur la Figure 4.9 (a) ces variations de permittivités $\varepsilon'_{\parallel}$. Malgré une concentration des nanoparticules plus faible, le nanocolloïde #3 présente des variations $\varepsilon'_{\parallel}$ plus élevées que celle du nanocolloïde #2; ceci s'explique par un couplage plus important entre les moments dipolaires des nanoparticules et le champ électrique dû à la polarisation moyenne plus élevée des nanoparticules du nanocolloïde #3. La concentration des nanoparticules du nanocolloïde #4 étant plus élevée que celle du nanocolloïde #3, la variation $\Delta\varepsilon'_{\parallel}$ est plus importante. Pour chaque nanocolloïde, la variation $\Delta\varepsilon'_{\parallel}$ au voisinage de la transition de phases nématique-isotrope est légèrement supérieure à celle mesurée près de la transition de phases smectique A-nématique; ceci est lié à la viscosité orientationnelle plus faible à haute température et donc plus favorable à la réorientation des nanoparticules sous champ électrique.

Les températures de transitions identiques obtenues en orientations planaire et homéotrope pour les différents nanocolloïdes montrent qu'en orientation planaire, le champ électrique de mesure augmente le paramètre d'ordre de la même façon qu'en orientation homéotrope. Cependant, lors de la mesure diélectrique, le champ électrique de mesure induit une légère réorientation du nanocolloïde et la permittivité mesurée ne correspond plus à celle d'une orientation planaire parfaite (*cf.* chapitre 3). Les nanocolloïdes #3 et #4 présentent des permittivités $\varepsilon'_{\perp}$ plus élevées que celle du nanocolloïde #2 (Tableau 4.5 (b)). La polarisation moyenne des nanoparticules sélectionnées étant plus élevée, le champ électrique induit une réorientation plus importante et les variations de permittivité $\Delta\varepsilon'_{\perp}$ sont plus élevées (Figure 4.9 (b)). Contrairement au cas de l'orientation homéotrope, en orientation planaire, les variations de permittivité $\Delta\varepsilon'_{\perp}$ au voisinage de la transition de phases smectique A-nématique sont plus élevées que celles obtenues près de la transition de phases nématique-isotrope. En effet, la viscosité à haute température favorise une réorientation du nanocolloïde, alors qu'à basses températures, la permittivité mesurée est plus sensible aux variations de l'orientation puisque l'anisotropie diélectrique est plus élevée.

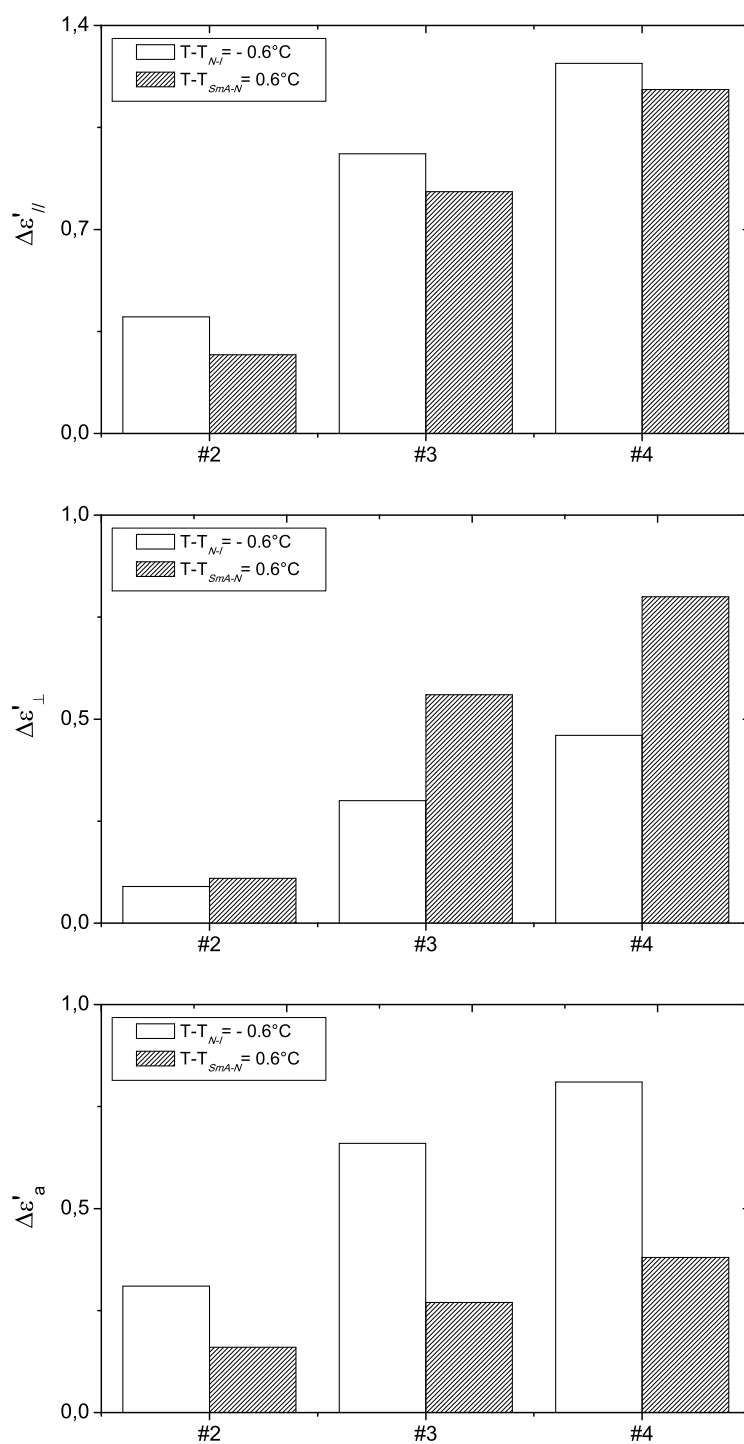


FIGURE 4.9 – Histogrammes représentent la variation des propriétés diélectriques des nanocolloïdes par rapport à celles du cristal liquide pur à deux températures différentes en phase nématique : (a) $\Delta\epsilon'_{||}$, (b) $\Delta\epsilon'_{\perp}$ et (c) $\Delta\epsilon'_a$.

L'anisotropie diélectrique statique a été estimée à partir des permittivités diélectriques mesurées en orientations planaire et homéotrope : $\varepsilon'_a = \varepsilon'_\parallel - \varepsilon'_\perp$. Les nanocolloïdes présentent une anisotropie diélectrique plus importante que celle du cristal liquide pur (Tableau 4.5 (c)); ceci signifie que l'effet favorable des nanoparticules en orientation homéotrope est plus important que l'effet défavorable des nanoparticules en orientation planaire. On remarque une nette augmentation de l'anisotropie diélectrique des nanocolloïdes lorsque les nanoparticules sont sélectionnées; ce résultat est en accord avec l'augmentation du paramètre d'ordre mise en évidence par les températures de transitions obtenues durant la caractérisation diélectrique (Tableau 4.3). Au voisinage de la transition de phases nématique-isotrope, les variations de l'anisotropie $\Delta\varepsilon'_a$ des nanocolloïdes #3 et #4 sont proches de 210% et 260% de celle du nanocolloïde #2. Cette amélioration est moins importante au voisinage de la transition de phases smectique-A-nématique (environ 170% et 240% pour les nanocolloïdes #3 et #4).

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude comparative entre les propriétés de nanocolloïdes obtenus à l'aide de nanoparticules fortement polaires sélectionnées et celles des nanocolloïdes élaborés avec des nanoparticules brutes. La comparaison a été effectuée dans le cas de très faibles concentrations correspondant à une dispersion homogène des nanoparticules. Le dispositif expérimental permettant la sélection des nanoparticules $Sn_2P_2S_6$ a été présenté. Malgré leur très faible concentration dans le nanocolloïde, les nanoparticules sélectionnées présentent des effets plus importants que les nanoparticules brutes :

- Les températures de transitions sont plus élevées puisque la polarisation moyenne des nanoparticules est plus importante; l'augmentation du paramètre d'ordre est plus significative.
- Lors des mesures diélectriques, l'influence du champ électrique de mesure est moins significative dans le cas des nanoparticules sélectionnées. En effet, le paramètre d'ordre est amélioré significativement en l'absence du champ électrique et ne peut être amélioré davantage sous champ électrique.
- Le couplage entre le champ électrique de mesure et la polarisation des nanoparticules est plus important; il se traduit par des permittivités plus élevées en

orientations homéotrope et planaire.

- L'anisotropie diélectrique est également plus importante dans le cas des nanoparticules sélectionnées, ce qui est en accord avec une augmentation du paramètre d'ordre et des températures de transitions.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'amélioration des propriétés diélectriques d'un cristal liquide nématique par dispersion de très faibles quantités de nanoparticules ferroélectriques ; l'objectif final de l'étude est de comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de cette amélioration, et ce, afin d'optimiser ces matériaux en vue de leur utilisation dans des dispositifs électroniques.

La modification des propriétés diélectriques d'un cristal liquide nématique en présence d'inclusions résulte d'une variation du paramètre d'ordre. Par ailleurs, les températures de transitions dépendent également de ce paramètre d'ordre. Ainsi, dans ce travail, l'étude des propriétés diélectriques a été couplée à une étude des transitions de phases.

L'élaboration de nanocolloïdes originaux a constitué une partie de cette étude. Pour cela, nous avons utilisé le cristal liquide commercial 8CB et des nanoparticules d'étain sulfophosphure ($Sn_2P_2S_6$). Deux types de nanoparticules ont été dispersées dans le cristal liquide : des nanoparticules brutes utilisées telles qu'elles ont été synthétisées et des nanoparticules fortement polaires sélectionnées après la synthèse.

L'étude des transitions de phases à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (AED) a mis en évidence l'influence des nanoparticules ferroélectriques ; ceci résulte de deux principaux effets : la polarisation spontanée des nanoparticules et l'ancrage entre les molécules du cristal liquide et les inclusions. Ces deux types d'interactions sont respectivement favorable et défavorable à une augmentation des températures de transitions. Les modèles théoriques publiés dans la littérature nous ont permis de quantifier l'influence de chacun des deux types d'interactions ; leur rapport est différent au voisinage des deux transitions de phases (smectique A-nématique et nématique-isotrope) et dépend de la concentration des nanoparticules. L'utilisation de nanoparticules fortement polaires permet une optimisation de l'effet de la polarisation ; les températures de transitions sont plus élevées.

L'influence des nanoparticules ferroélectriques sur les propriétés diélectriques des nanocolloïdes a été étudiée en orientations planaire et homéotrope. Dans un premier temps, l'étude en fonction de la température a permis la détermination

des températures de transitions et une comparaison avec les résultats de l'AED. Cette étude comparative a mis en évidence l'influence du champ électrique de mesure sur les transitions de phases ; en effet, le couplage entre le champ électrique et la polarisation induit une amélioration du paramètre d'ordre et par conséquent l'augmentation des températures de transitions. L'orientation des nanoparticules sous l'effet du champ électrique peut s'accompagner d'une désagrégation des nanoparticules ; ceci est également favorable à une augmentation des températures de transitions. L'influence du champ électrique sur les températures de transitions est plus significative dans le cas des nanoparticules sélectionnées puisque la polarisation moyenne est plus élevée.

Les permittivités diélectriques mesurées en orientations planaire et homéotrope pour les nanocolloïdes sont différentes de celles du cristal liquide pur. Pour une dispersion homogène, en orientation homéotrope, l'effet de la polarisation macroscopique amplifié par le champ électrique de mesure donne lieu à une augmentation de la permittivité. En orientation planaire, le couplage entre la polarisation et le champ électrique induit une réorientation du cristal liquide ; l'orientation initiale est perturbée et la permittivité mesurée augmente. Les mesures diélectriques pour les deux orientations ont permis une évaluation de l'anisotropie diélectrique statique ; cette dernière est en accord avec la modification du paramètre d'ordre et des transitions de phases. L'augmentation la plus importante de l'anisotropie diélectrique est obtenue avec les nanoparticules sélectionnées malgré les très faibles concentrations.

Les conclusions de ce travail pourraient être confirmées à l'aide d'une étude de la dynamique moléculaire des nanocolloïdes ; en effet, les caractéristiques des relaxations diélectriques dipolaires dans la phase nématique dépendent du paramètre d'ordre du matériau. Par ailleurs, l'amélioration de ce paramètre d'ordre en présence des nanoparticules ferroélectriques devrait se traduire par une augmentation de l'anisotropie diélectrique micro-onde, comme c'est le cas avec l'anisotropie diélectrique statique mise en évidence dans notre travail et également celui avec l'anisotropie optique (biréfringence) rapportée dans la littérature. Il serait donc intéressant d'effectuer la caractérisation micro-onde des nanocolloïdes élaborés avec des nanoparticules sélectionnées en vue d'une utilisation dans des dispositifs agiles en fréquence.

Bibliographie

- [1] **P.G. de Gennes**, « *The physics of liquid crystals* », Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [2] **P. Oswald, P. Pieranski**, « *Les cristaux liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* », Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [3] **C.W. Oseen**, « *The theory of liquid crystals* », Trans. Faraday Soc., Vol.29, p.883, 1933.
- [4] **F.C. Frank**, « *Liquid crystals. On the theory of liquid crystals* », Discuss. Faraday Soc., Vol.25, p.19, 1958.
- [5] **W. Maier, G. Meier**, « *A simple theory of the dielectric characteristics of homogeneous oriented crystalline-liquid phases of the nematic type* », Z. Naturforsch. Teil, Vol.16a, p.262, 1961.
- [6] **L. Onsager**, « *Electric moments of molecules in liquids* », J. Am. Chem. Soc., Vol.58, p.1486, 1936.
- [7] **J. Jadzyn, G. Czechowski, R. Douali, C. Legrand**, « *On the molecular interpretation of the dielectric relaxation of nematic liquid crystals* », Liq. Cryst., Vol.26, p.1591, 1999.
- [8] **J. Jadzyn, L. Hellemans, G. Czechowski, C. Legrand, R. Douali**, « *Dielectric and viscous properties of 6CHBT in the isotropic and nematic phases* », Liq. Cryst., Vol.27, p.613, 2000.
- [9] **W.H. McKnight, L.B. Stotts, M.A. Monahan**, « *Transmissive and reflective liquid crystal display* », US Patent US4315258, 1982.
- [10] **P.M. Alt, P. Pleshko**, « *Scanning limitations of liquid-crystal displays* », IEEE T. Electron Dev., Vol. 21, p.146, 1974.
- [11] **R. Kiefer, B. Weber, F. Windscheid, G. Baur**, « *In-plane switching of nematic liquid crystals* », Proc. 12th International Display Research conference, Japan Display, p.547, 1992.
- [12] **M. Oh-e, M. Ohta, S. Aratani, K. Kondo**, « *Principles and characteristics of electro-optical behaviour with In-Plane Switching mode* », Proc. 15th International Display Research conference, ASIA Display, p.577, 1995.
- [13] **M.J. Powell, C. van Berkel, J.R. Hughes**, « *Time and temperature dependence of instability mechanisms in amorphous silicon thin-film transistors* » Appl. Phys. Lett., Vol. 54, p.1323, 1989.
- [14] **K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono**, « *Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors* », Nature, Vol. 432, p.488, 2004.
- [15] **T.F. Chen, C.F. Yeh, J.C. Lou**, « *Investigation of grain boundary control in the drain junction on laser-crystallized poly-Si thin film transistors* », IEEE Electron Device Lett., Vol. 24, p.457, 2003.

- [16] **C. Grandjean**, « *Ecran LTPS : tout savoir sur cette technologie d'affichage* », [http ://www.frandroid.com/actualites-generales/380142_quest-quun-ecran-ltps-dossier](http://www.frandroid.com/actualites-generales/380142_quest-quun-ecran-ltps-dossier)
- [17] **D. Dolfi, M. Labeyrie, J. Joffre, J.P. Huignard**, « *Liquid crystal millimeter wave electronic phase shifter* », *Electron. Lett.*, Vol.29, p.926, 1993.
- [18] **F. Guérin, J.M. Chappe, P. Joffre, D. Dolfi**, « *Modeling, synthesis and characterization of a millimeter-wave multilayer microstrip liquid crystal phase shifter* », *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.36, p.4409, 1997.
- [19] **B. Splingart, N. Tentillier, F. Huret, C. Legrand**, « *Liquid crystal applications to RF and microwave tunable components* », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol.368, p.183, 2001.
- [20] **F. Dubois, F. Krasinski, B. Splingart, N. Tentillier, C. Legrand, A. Spadlo, R. Dabrowski**, « *Large microwave birefringence liquid crystal characterization for phase-shifter applications* », *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.47, p.3564, 2008.
- [21] **N. Martin, P. Laurent, C. Person, P. Gelin, F. Huret**, « *Patch antenna adjustable in frequency using liquid crystal* », *Proc. 33th Europ. Microwave Conf.*, p.699, 2003.
- [22] **W. Hu, M.Y. Ismail, R. Cahill, H.S. Gamble, R. Dickie, V.F. Fusco, D. Linton, S.P. Rea, N. Grant**, « *Tunable liquid crystal reflectarray patch element* », *Electron. Lett.*, Vol.42, p.509, 2006.
- [23] **L. Liu, R.J. Langley**, « *Liquid crystal tunable microstrip patch antenna* », *Electron. Lett.*, Vol.44, p.1179, 2008.
- [24] **N. Martin, P. Laurent, C. Person, M. Le Roy, A. Perennec, P. Gelin, F. Huret**, « *Influence of design liquid crystal-based devices on the agility capability* », *Proc. IEEE MTT-S international Microwave Symposium Digest*, p.1835, 2005.
- [25] **J.F. Bernigaud, N. Martin, P. Laurent, C. Quendo, G. Tanne, B. Della, F. Huret, P. Gelin**, « *Liquid crystal tunable filter based on DBR topology* », *Proc. 36th Europ. Microwave Conf.*, p.368, 2006.
- [26] **P. Yaghmaee, A.K. Horestani, B. Bates, C. Fumeaux**, « *A multi-layered tunable stepped-impedance resonator for liquid crystal characterization* », *Proc. Asia-Pacific Microwave Conference*, p.776, 2012.
- [27] **F. Goelden, A. Gaebler, O. Karabey, M. Goebel, A. Manabe, R. Jakob**, « *Tunable band-pass filter based on liquid crystal* », *Proc. 5th German Microwave Conference*, p.98, 2010.
- [28] **M. Yazdanpanahi, D. Mirshekar-Syahkal**, « *Millimeter-wave liquid-crystal-based tunable bandpass filter* », *Proc. IEEE Radio and Wireless Symposium*, p.139, 2012.

- [29] **J.W. Doane**, « *Liquid crystals - Applications and uses* », Ed. B. Bahadur, World Scientific Publishing, p.361, 1990.
- [30] **B.G. Wu, J.L. West, J.W. Doane**, « *Angular discrimination of light transmission through polymer-dispersed liquid-crystal films* », J. Appl. Phys., Vol.62, p.3925, 1987.
- [31] **R.A.M. Hikmet**, « *Electrically induced light scattering from anisotropic gels* », J. Appl. Phys., Vol.68, p.4406, 1990.
- [32] **R.A.M. Hikmet**, « *Electrically Induced light scattering from anisotropic gels with negative dielectric anisotropy* », Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.213, p.177, 1992.
- [33] **A. Rapini, M. Papoular**, « *Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois* », J. Phys. colloq. (Paris), Vol.30, p.C4-54, 1969.
- [34] **A. Marino, V. Tkachenko, E. Santamato, N. Bennis, X. Quintana, J.M. Oton, G. Abbate**, « *Measuring liquid crystal anchoring energy strength by spectroscopic ellipsometry* », J. Appl. Phys., Vol.107, p.073109, 2010.
- [35] **F.R. Hung**, « *Quadrupolar particles in a nematic liquid crystal : effects of particle size and shape* », Phys. Rev. E, Vol.79, p.021705, 2009.
- [36] **E.M. Terentjev**, « *Disclination loops, standing alone and around solid particles, in nematic liquid crystals* », Phys. Rev. E, Vol.51, p.1330, 1995.
- [37] **O. Mondain-Monval, J.C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki, P. Poulin**, « *Weak surface energy in nematic dispersions : Saturn ring defects and quadrupolar interactions* », Eur. Phys. J. B, Vol.12, p.167, 1999.
- [38] **Y. Gu, N.L. Abbott**, « *Observation of saturn-ring defects around solid microspheres in nematic liquid crystals* », Phys. Rev. Lett., Vol.85, p.4719, 2000.
- [39] **P. Poulin, H. Stark, T.C. Lubensky, D.A. Weitz**, « *Novel colloidal interactions in anisotropic fluids* », Science, Vol.275, p.1770, 1997.
- [40] **P. Poulin, D.A. Weitz**, « *Inverted and Multiple Nematic Emulsions* », Phys. Rev. E, Vol.57, p.626, 1998.
- [41] **T.C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier, H. Stark**, « *Topological defects and interactions in nematic emulsions* », Phys. Rev. E, Vol.57, p.610, 1998.
- [42] **H. Stark**, « *Director field configurations around a spherical particle in a nematic liquid crystal* », Eur. Phys. J. B, Vol.10, p.311, 1999.
- [43] **I.I. Smalyukh, O.D. Lavrentovich, A.N. Kuzmin, A.V. Kachvnski, P.N. Prasad**, « *Elasticity-mediated self-organization and colloidal interactions of solid spheres with tangential anchoring in a nematic liquid crystal* », Phys. Rev. Lett., Vol.95, p.157801, 2005.

- [44] **I. Musevic**, « *Nematic colloids, topology and photonics* », Phil. Trans. R. Soc. A, Vol.371, p.20120266, 2013.
- [45] **Y. Xia, F. Serra, R.D. Kamien, K.J. Stebe, S. Yang**, « *Direct mapping of local director field of nematic liquid crystals at the nanoscale* », Proc. Natl. Acad. Sci., Vol.112, p.15291, 2015.
- [46] **B. Senyuk, D. Glugla, I.I. Smalyukh**, « *Rotational and translational diffusion of anisotropic gold nanoparticles in liquid crystals controlled by varying surface anchoring* », Phys. Rev. E, Vol.88, p.062507, 2013.
- [47] **J.C. Loudet, P. Barois, P. Auroy, P. Keller, P. Poulin**, « *Colloidal structures from bulk demixing in liquid crystals* », Langmuir, Vol.20, p.11336, 2004.
- [48] **I. Musevic, M. Skarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, S. Zumer**, « *Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects* », Science, Vol.313, p.954, 2006.
- [49] **H. Qi, T. Hegmann**, « *Multiple alignment modes for nematic liquid crystals doped with alkylthiol-capped gold nanoparticles* », ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol.1, p.1731, 2009.
- [50] **S. Khatua, P. Manna, W.-S. Chang, A. Tcherniak, E. Friedlander, E.R. Zubarev, S. Link**, « *Plasmonic nanoparticles-liquid crystal composites* », J. Phys. Chem. C, Vol.114, p.7251, 2009.
- [51] **J. Millette, V. Toader, L. Reven, R.B. Lennox**, « *Tuning the miscibility of gold nanoparticles dispersed in liquid crystals via the thiol-for-DMAP reaction* », J. Mater. Chem., Vol. 21, p.9043, 2011.
- [52] **J. Millette, V. Toader, E.R. Soulé, R.B. Lennox, A.D. Rey, L. Reven**, « *A molecular and thermodynamic view of the assembly of gold nanoparticles in nematic liquid crystal* », Langmuir, Vol.29, p.1258, 2013.
- [53] **R. Basu, G. S. Iannacchione**, « *Evidence for directed self-assembly of quantum dots in a nematic liquid crystal* », Phys. Rev. E, Vol.80, p.010701, 2009.
- [54] **L.S. Hirst, J. Kirchhoff, R. Inman, S. Ghosh**, « *Quantum dot self-assembly in liquid crystal media* », Proc. SPIE, Vol.7618, 2010.
- [55] **A.L. Rodarte, B.H. Cao, H. Panesar, R.J. Pandolfi, M. Quint, L. Edwards, S. Ghosh, J.E. Hein, L.S. Hirst**, « *Self-assembled nanoparticle micro-shells templated by liquid crystal sorting* », Soft Matter, Vol.11, p.1701, 2015.
- [56] **F. Brochard, P.G. de Gennes**, « *Theory of magnetic suspensions in liquid crystals* », J. Phys. (Paris), Vol.31, p.691, 1970.
- [57] **J. Rault, P.E. Cladis, J.P. Burger**, « *Ferronematics* », Phys. Lett. A, Vol.32A, p.199, 1970.

- [58] **L. Liebert, A. Martinet**, « *Coupling between nematic lyomesophases and ferrofluids* », J. Phys. Lett. (Paris), Vol.40, p.363, 1979.
- [59] **A.M. Figueiredo Neto, M.M.F. Saba**, « *Determination of the minimum concentration of ferrofluid required to orient nematic liquid crystals* », Phys. Rev. A, Vol.34, p.3483, 1986.
- [60] **S.-H. Chen, N.M. Amer**, « *Observation of macroscopic collective behavior and new texture in magnetically doped liquid crystals* », Phys. Rev. Lett., Vol.51, p.2298, 1983.
- [61] **L. Liebert, A. Martinet**, « *Ferronematic lyotropic* », IEEE Trans. Magn., Vol.16, p.266, 1980.
- [62] **C. Da Cruz, O. Sandre, V. Cabuil**, « *Phase behavior of nanoparticles in a thermotropic liquid crystal* », J. Phys. Chem. B, Vol.109, p.14292, 2005.
- [63] **A. Mertelj, D. Lisjak, M. Drofenik, M. Copic**, « *Ferromagnetism in suspensions of magnetic platelets in liquid crystal* », Nature, Vol.504, p.237, 2013.
- [64] **P. Kopcansky, M. Koneracka, M. Timko, I. Potocova, L. Tomco, N. Tomasovicova, V. Zavisova, J. Jadzyn**, « *The structural transitions in ferronematics and ferronematic droplets* », J. Magn. Magn. Mater., Vol.300, p.75, 2006.
- [65] **K.I. Morozov**, « *Nature of ferronematic alignment in a magnetic field* », Phys. Rev. E, Vol.66, p.011704, 2002.
- [66] **E.C. Economou, Y. Garbovskiy, A. Glushchenko, S. Adireddy, J.B. Wiley, L.M. Malkinski, Z. Celinski**, « *Magneto-optical properties of a ferronematic colloid* », IEEE Trans. Magn., Vol.50, p.2802204, 2014.
- [67] **X. Wang, S. Pu, H. Ji, G. Yu**, « *Enhanced magnetic-field-induced optical properties of nanostructured magnetic fluids by doping nematic liquid crystals* », Nanoscale Res. Lett., Vol.7, p.249, 2012.
- [68] **S.D. Peroukidis, S.H.L. Klapp**, « *Orientational order and translational dynamics of magnetic particle assemblies in liquid crystals* », Soft Matter, Vol.12, p.6841, 2016.
- [69] **M. Shuai, A. Klitnick, Y. Shen, G.P. Smith, M.R. Tuchband, C. Zhu, R.G. Petschek, A. Mertelj, D. Lisjak, M. Copic, J.E. MacLennan, M.A. Glaser, N.A. Clark**, « *Spontaneous liquid crystal and ferromagnetic ordering of colloidal magnetic nanoplates* », Nat. Commun., Vol.7, p.10394, 2016.
- [70] **D. Lysenko, E. Ouskova, S. Ksonczyk, V. Reshetnyak, L. Cseh, G.H. Mehl, Y. Reznikov**, « *Light-induced changes of the refractive indices in a colloid of gold nanoparticles in a nematic liquid crystal* », Eur. Phys. J. E, Vol.35, p.33, 2012.
- [71] **H. Qi, T. Hegmann**, « *Formation of periodic stripe patterns in nematic liquid crystals doped with functionalized gold nanoparticles* », J. Mater. Chem., Vol.16, p.4197, 2006.

- [72] **T. Hegmann, H. Qi, V.M. Marx**, « *Nanoparticles and liquid crystals : Synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications* », J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., Vol.17, p.483, 2007.
- [73] **H. Qi, B. Kinkead, T. Hegmann**, « *Unprecedented dual alignment mode and Freedericksz transition in planar nematic liquid crystal cells doped with gold nanoclusters* », Adv. Funct. Mater., Vol.18, p.212, 2008.
- [74] **M. Urbanski, B. Kinkead, H. Qi, T. Hegmann, H.-S. Kitzerow**, « *Electroconvection in nematic liquid crystals via nanoparticle doping* », Nanoscale, Vol.2, p.1118, 2010.
- [75] **S. Jana, P. Davidson, B. Abecassis**, « *CdSe nanoplatelets living polymers* », Angew. Chem. Int. Ed., Vol.55, p.9371, 2016.
- [76] **B. Kinkead, T. Hegmann**, « *Effects of size, capping agent, and concentration of CdSe and CdTe quantum dots doped into a nematic liquid crystal on the optical and electro-optic properties of the final colloidal liquid crystal mixture* », J. Mater. Chem., Vol.20, p.448, 2010.
- [77] **J. Mirzaei, M. Urbanski, K. Yu, H.-S. Kitzerow, T. Hegmann**, « *Nanocomposites of a nematic liquid crystal doped with magic-sized CdSe quantum dots* », J. Mater. Chem., Vol.21, p.12710, 2011.
- [78] **J. Mirzaei, M. Reznikov, T. Hegmann**, « *Quantum dots as liquid crystal dopants* », J. Mater. Chem., Vol.22, p.22350, 2012.
- [79] **M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.-S. Kitzerow, T. Hegmann**, « *Chemically and thermally stable, emissive carbon dots as viable alternatives to semiconductor quantum dots for emissive nematic liquid crystal-nanoparticle mixtures with lower threshold voltage* », Liq. Cryst., Vol.43, p.183, 2016.
- [80] **W. Lee, Y.C. Shih**, « *Effects of carbon-nanotube doping on the performance of a TN-LCD* », Journal of the SID, Vol.13, p.743, 2005.
- [81] **C.-Y. Huang, C.-Y. Hu, H.-C. Pan, K.-Y. Lo**, « *Electrooptical responses of carbon nanotube-doped liquid crystal devices* », Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44, p.8077, 2005.
- [82] **H.-Y. Chen, W. Lee, N.A. Clark**, « *Faster electro-optical response characteristics of a carbon-nanotube-nematic suspension* », Appl. Phys. Lett., Vol.90, p.033510, 2007.
- [83] **W. Lee, H.-Y. Chen, Y.-C. Shih Clark**, « *Reduced dc offset and faster dynamic response in a carbon-nanotube-impregnated liquid-crystal display* », Journal of the SID, Vol.16, p.733, 2008.
- [84] **R. Basu**, « *Carbon nanotube-doped liquid crystal - towards faster LCDs* », <http://www.internano.org/node/757>

- [85] **H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, T. Kyu**, « *Effect of carbon nanotubes on phase transitions of nematic liquid crystals* », *Liq. Cryst.*, Vol.32, p.815, 2005.
- [86] **R. Basu**, « *Effect of carbon nanotubes on the field-induced nematic switching* », *Appl. Phys. Lett.*, Vol.103, p.241906, 2013.
- [87] **C.-W. Lee, W.-P. Shih**, « *Quantification of ion trapping effect of carbon nano-materials in liquid crystals* », *Mater. Lett.*, Vol.64, p.466, 2010.
- [88] **Y. Garbovskiy, I. Glushchenko**, « *Nano-objects and ions in liquid crystals : ion trapping effect and related phenomena* », *Crystals*, Vol.5, p.501, 2015.
- [89] **V. Manjuladevi, R.K. Gupta, S. Kumar**, « *Effect of functionalized carbon nanotube on electro-optic and dielectric properties of a liquid crystal* », *J. Mol. Liq.*, Vol.171, p.60, 2012.
- [90] **R. Basu, D. Kinnamon, A. Garvey**, « *Nano-electromechanical rotation of graphene and giant enhancement in dielectric anisotropy in a liquid crystal* », *Appl. Phys. Lett.*, Vol.106, p.201909, 2015.
- [91] **R. Basu, A. Garvey, D. Kinnamon**, « *Effects of graphene on electro-optic response and ion-transport in a nematic liquid crystal* », *J. Appl. Phys.*, Vol.117, p.04301, 2015.
- [92] **W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami**, « *Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate* », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.49, p.33, 1966.
- [93] **G. Dittmar, H. Schäfer**, « *The Crystal Structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$* », *Z. Naturforsch.*, Vol.29B, p.312, 1974.
- [94] **R.O. Vlokh, Y.M. Vysochanskii, A.A. Grabar, A.V. Kityk, V.Y. Slivka**, « *Electrooptic effect in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics* », *Ser. Neorg. Mater.*, Vol.27, p.689, 1991.
- [95] **Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, J. West**, « *Ferroelectric nematic suspension* », *Appl. Phys. Lett.*, Vol.82, p.1971, 2003.
- [96] **O. Buchnev, A.V. Glushchenko, Y. Reznikov, V. Reshetnyak, O. Tereshchenko, J. West**, « *Diluted ferroelectric suspension of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ nanoparticles in nematic liquid crystal* », *Proc. SPIE*, Vol.5257, 2003.
- [97] **E. Ouskova, O. Buchnev, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, H. Kresse**, « *Dielectric relaxation spectroscopy of a nematic liquid crystal doped with ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ nanoparticles* », *Liq. Cryst.*, Vol.30, p.1235, 2003.
- [98] **C.I. Cheon, L. Li, A. Glushchenko, J.L. West, Y. Reznikov, J.S. Kim, D.H. Kim**, « *Electro-optics of liquid crystals doped with ferroelectric nano-powder* », *SID Int. Symp. Dig. Tec.*, Vol.36, p.1471, 2005.

- [99] **F. Li, J. West, A. Glushchenko, C.I. Cheon, Y. Reznikov**, « *Ferroelectric nanoparticle/liquid-crystal colloids for display application* », Journal of the SID, Vol.14, p.523, 2006.
- [100] **A. Glushchenko, C. I. Cheon, J. West, F. Li, E. Buyuktanir, Y. Reznikov, A. Buchnev**, « *Ferroelectric particles in liquid crystals : recent frontiers* », Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.453, p.227, 2006.
- [101] **F. Li, O. Buchnev, C.I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, T.J. Sluckin, J.L. West**, « *Orientational coupling amplification in ferroelectric nematic colloids* », Phys. Rev. Lett., Vol.97, p.147801, 2006.
- [102] **M. Kaczmarek, A. Dyadyusha, O. Buchnev, Y. Reznikov, V. Reshetnyak**, « *Improved photorefractive response in liquid crystals with ferroelectric nanoparticles* », Nonlinear Optics and Quantum Optics, Vol.35, p.217, 2006.
- [103] **M. Copic, A. Mertelj, O. Buchnev, Y. Reznikov**, « *Coupled director and polarization fluctuations in suspensions of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals* », Phys. Rev. E, Vol.76, p.011702, 2007.
- [104] **O. Buchnev, A. Dyadyusha, M. Kaczmarek, V. Reshetnyak, Y. Reznikov**, « *Enhanced two-beam coupling in colloids of ferroelectric nanoparticles in liquid crystals* », J. Opt. Soc. Am. B, Vol.24, p.1512, 2007.
- [105] **M. Kaczmarek, O. Buchnev, I. Nandhakumar**, « *Ferroelectric nanoparticles in low refractive index liquid crystals for strong electro-optic response* », Appl. Phys. Lett., Vol.92, p.103307, 2008.
- [106] **O. Kurochkin, O. Buchnev, A. Iljin, S.K. Park, S.B. Kwon, O. Grabar, Y. Reznikov**, « *A colloid of ferroelectric nanoparticles in a cholesteric liquid crystal* », J. Opt. A : Pure Appl. Opt., Vol.11, p.024003, 2009.
- [107] **M.R. Herrington, O. Buchnev, M. Kaczmarek, I. Nandhakumar**, « *The effect of the size of BaTiO₃ nanoparticles on the electro-optic properties of nematic liquid crystals* », Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.527, p.72, 2010.
- [108] **J.F. Blach, S. Saitzek, C. Legrand, L. Dupont, J.F. Henninot, M. Warenghem**, « *BaTiO₃ ferroelectric nanoparticles dispersed in 5CB nematic liquid crystal : synthesis and electro-optical characterization* », J. Appl. Phys., Vol.107, p.074102, 2010.
- [109] **G. Cook, J.L. Barnes, S.A. Basun, D.R. Evans, R.F. Ziolo, A. Ponce, V.Y. Reshetnyak, A. Glushchenko, P.P. Banerjee**, « *Harvesting single ferroelectric domain stressed nanoparticles for optical and ferroic applications* », J. Appl. Phys., Vol.108, p.064309, 2010.
- [110] **O. Kurochkin, H. Atkuri, O. Buchnev, A. Glushchenko, O. Grabar, R. Karapinar, V. Reshetnyak, J. West, Y. Reznikov**, « *Nano-colloids of Sn₂P₂S₆ in nematic liquid crystal pentyl-cyanobiphenile* », Condens. Matter Phys., Vol.13, p.33701, 2010.

- [111] S.N. Paul, R. Dhar, R. Verma, S. Sharma, R. Dabrowski, « *Change in dielectric and electro-optical properties of a nematic material (6CHBT) due to the dispersion of BaTiO₃ nanoparticles* », Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.545, p.105, 2011.
- [112] A. Mertelj, L. Cmok, M. Copic, G. Cook, D.R. Evans, « *Critical behavior of director fluctuations in suspensions of ferroelectric nanoparticles in liquid crystals at the nematic to smectic-A phase transition* », Phys. Rev. E, Vol.85, p.021705, 2012.
- [113] A. Lorenz, N. Zimmermann, S. Kumar, D.R. Evans, G. Cook, H.-S. Kitzerow, « *Doping the nematic liquid crystal 5CB with milled BaTiO₃ nanoparticles* », Phys. Rev. E, Vol.86, p.051704, 2012.
- [114] K.P. Sigdel, G.S. Iannacchione, « *Calorimetric study of phase transitions in ocylycyanobiphenyl-barium titanate nanoparticle dispersions* », J. Chem. Phys., Vol.139, p.204906, 2013.
- [115] N. Podoliak, O. Buchnev, M. Herrington, E. Mavrona, M. Kaczmarek, A.G. Kanaras, E. Stratakis, J.-F. Blach, J.-F. Henninotd, M. Warenghemd, « *Elastic constants, viscosity and response time in nematic liquid crystals doped with ferroelectric nanoparticles* », RSC Adv., Vol.4, p.46068, 2014.
- [116] R. Basu, A. Garvey, « *Effects of ferroelectric nanoparticles on ion transport in a liquid crystal* », Appl. Phys. Lett., Vol.105, p.151905, 2014.
- [117] R. Basu, « *Soft memory in a ferroelectric nanoparticle-doped liquid crystal* », Phys. Rev. E, Vol.89, p.022508, 2014.
- [118] M.R. Hakobyan, R.B. Alaverdyan, R.S. Hakobyan, Y.S. Chilingaryan, « *Enhanced physical properties of nematics doped with ferroelectric nanoparticles* », Am. J. Phys., Vol.7, p.11, 2014.
- [119] U.B. Singh, R. Dhar, R. Dabrowski, M.B. Pandey, « *Enhanced electro-optical properties of a nematic liquid crystals in presence of BaTiO₃ nanoparticles* », Liq. Cryst., Vol.41, p.953, 2014.
- [120] M.V. Rasna, L. Cmok, D.R. Evans, A. Mertelj, S. Dhara, « *Phase transitions, optical, dielectric and viscoelastic properties of colloidal suspensions of BaTiO₃ nanoparticles and cyanobiphenyl liquid crystals* », Liq. Cryst., Vol.42, p.1059, 2015.
- [121] Y. Shiraishi, R. Tsujihata, H. Sawai, S. Kobayashi, N. Toshima, « *Effect of particle size on electro-optic properties of liquid crystal devices doped with γ -cyclodextrin stabilized barium titanate nanoparticles* », Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.611, p.100, 2015.
- [122] T.D. Ibragimov, A.R. Imamaliyev, G.M. Bayramov, « *Influence of barium titanate particles on electro-optic characteristics of liquid crystalline mixture H – 37* », Optik, Vol.127, p.1217, 2016.

- [123] **M. Mishra, R.S. Dabrowski, R. Dhar**, « *Thermodynamical, optical, electrical and electro-optical studies of a room temperature nematic liquid crystal 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl dispersed with barium titanate nanoparticles* », J. Mol. Liq., Vol.213, p.247, 2016.
- [124] **T.D. Ibragimov, A.R. Imamaliyev, G.M. Bayramov**, « *Electro-optic properties of the BaTiO₃-liquid crystal 5CB colloid* », Optik, Vol. 127, p.2278, 2016.
- [125] **T.D. Ibragimov, A.R. Imamaliyev, G.M. Bayramov**, « *Formation of local electric fields in the ferroelectric BaTiO₃ particles-liquid crystal colloids* », Ferroelectrics, Vol.495, p.60, 2016.
- [126] **S.J. Rzoska, S. Starzonek, A. Drozd-Rzoska, K. Czuprynski, K. Chmiel, G. Gaura, A. Michulec, B. Szczypek, W. Walas**, « *Impact of BaTiO₃ nanoparticles on pretransitional effects in liquid crystalline dodecylcyanobiphenyl* », Phys. Rev. E, Vol.93, p.020701, 2016.
- [127] **Y.-C. Hsiao, S.-M. Huang, E.-R. Yeh, W. Lee**, « *Temperature-dependent electrical and dielectric properties of nematic liquid crystals doped with ferroelectric particles* », Displays, Vol.44, p.61, 2016.
- [128] **V. Reshetnyak**, « *Effective dielectric function of ferroelectric LC suspensions* », Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.421, p.219, 2004.
- [129] **V.Y. Reshetnyak, S.M. Shelestiuk, T.J. Sluckin**, « *Fredericksz transition threshold in nematic liquid crystals filled with ferroelectric nano-particles* », Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.454, p.201, 2006.
- [130] **L.M. Lopatina, J.V. Selinger**, « *Theory of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals* », Phys. Rev. Lett., Vol.102, p.197802, 2009.
- [131] **S.M. Shelestiuk, V.Y. Reshetnyak, T.J. Sluckin**, « *Frederiks transition in ferroelectric liquid-crystal nanosuspensions* », Phys. Rev. E, Vol.83, p.041705, 2011.
- [132] **L.M. Lopatina, J.V. Selinger**, « *Maier-Saupe-type theory of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals* », Phys. Rev. E, Vol.84, p.041703, 2011.
- [133] **A.A. Ghandevosyan, R.S. Hakobyan**, « *Decrease in the threshold of electric Fredericksz transition in nematic liquid crystals doped with ferroelectric nanoparticles* », J. Contemp. Phys., Vol.47, p.33, 2012.
- [134] **C. Cirtoaje, E. Petrescu, V. Stoian**, « *Electrical Fredericksz transitions in nematic liquid crystals containing ferroelectric nanoparticles* », Physica E, Vol.67, p.23, 2015.
- [135] **M. Farrokhbin, E. Kadivar**, « *Effects of surface anchoring on the electric Frederiks transition in ferronematic systems* », Physica A, Vol.462, p.725, 2016.
- [136] **D.R. Evans, S.A. Basun, G. Cook, I.P. Pinkevych, V.Y. Reshetnyak**, « *Electric field interactions and aggregation dynamics of ferroelectric nanoparticles in isotropic fluid suspensions* », Phys. Rev. B, Vol.84, p.174111, 2011.

- [137] **L. Zhang, R. He, H.-C. Gu**, « *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles* », Appl. Surf. Sci., Vol.253, p.2611, 2006.
- [138] **H. Atkuri, G. Cook, D.R. Evans, C.I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, J. West, K. Zhang**, « *Preparation of ferroelectric nanoparticles for their use in liquid crystalline colloids* », J. Opt. A : Pure Appl. Opt., Vol.11, p.024006, 2009.
- [139] **O. Kurochkin, E. Mavrona, V Apostolopoulos, J.-F. Blach, J.-F. Henni-not, M. Kaczmarek, S. Saitzek, M. Sokolova, Y. Reznikov**, « *Electrically charged dispersions of ferroelectric nanoparticles* », Appl. Phys. Lett., Vol.106, p.043111, 2015.
- [140] **A. Rudzki, D.R. Evans, G. Cook, W. Haase**, « *Size dependence of harvested BaTiO₃ nanoparticles on the electro-optic and dielectric properties of ferroelectric liquid crystal nanocolloids* », Appl. Opt., Vol.52, p.E6, 2013.
- [141] **R. Kumar, K.K. Raina**, « *Morphological control and switchable photoluminescence responses of silica nanoparticles-modified polymer-dispersed liquid crystal composite films* », Liq. Cryst., Vol.42, p.119, 2015.
- [142] **R. Basu, A. Garvey**, « *Effects of ferroelectric nanoparticles on ion transport in a liquid crystal* », App. Phys. Lett., Vol. 105, p.151905, 2014.
- [143] **M. Honma, T. Nose**, « *Carrier mobility in rubrene-doped 4-cyano-4'-pentylbiphenyl studied by the time-of-flight method* », J. App. Phys., Vol.114, p.103103, 2013.
- [144] **G. Cordoyiannis, L.K. Kurihara, L.J. Martinez-Miranda, C. Glorieux, J. Thoen**, « *Effects of magnetic nanoparticles with different surface coating on the phase transitions of octylcyanobiphenyl liquid crystal* », Phys. Rev. E, Vol.79, p.011702, 2009.
- [145] **K. Denolf, G. Cordoyiannis, C. Glorieux, J. Thoen**, « *Effect of nonmesogenic impurities on the liquid crystalline phase transitions of octylcyanobiphenyl* », Phys. Rev. E, Vol.76, p.051702, 2007.
- [146] **M.V. Gorkunov, M.A. Osipov**, « *Mean-field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles* », Soft Matter, Vol.7, p.4348, 2011.
- [147] **M.A. Osipov, M.V. Gorkunov**, « *Molecular theory of phase separation in nematic liquid crystals doped with spherical nanoparticles* », ChemPhysChem, Vol.15, p.1496, 2014.
- [148] **A. Matsuyama**, « *Mean field theory of crystalline ordering in colloidal solutions* », J. Phys. Soc. Jpn., Vol.75, p.034604, 2006.
- [149] **A. Matsuyama**, « *Spinodal in a Liquid-Face-Centered Cubic Phase Separation* », J. Phys. Soc. Jpn., Vol.75, p.084602, 2006.

- [150] **A. Matsuyama, R. Hirashima**, « *Phase separations in liquid crystal-colloid mixtures* », J. Chem. Phys., Vol.128, p.044907, 2008.
- [151] **A. Matsuyama**, « *Phase separations in mixtures of a liquid crystal and a nano-colloidal particle* », J. Chem. Phys., Vol.131, p.204904, 2009.
- [152] **A. Matsuyama**, « *Phase diagrams of mixtures of a polymer and a cholesteric liquid crystal under an external field* », J. Chem. Phys., Vol.141, p.184903, 2014.
- [153] **W. Yan, S. Li, Y. Zhang, Q. Yao, S.D. Tse**, « *Effects of dipole moment and temperature on the interaction dynamics of titania nanoparticles during agglomeration* », J. Phys. Chem. C, Vol.114, p.10755, 2010.
- [154] **W.L. McMillan**, « *Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals* », Phys. Rev. A, Vol.4, p.1238, 1971.
- [155] **C.J.F. Böttcher, O.C. van Belle, P. Bordewijk, A. Rip**, « *Theory of electric polarization* », Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978.
- [156] **P. Debye**, « *Polar molecules* », Chemical Catalog Co., New York, 1929.
- [157] **S. Havriliak, S. Negami**, « *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers* », Polymer, Vol.8, p.161, 1967.
- [158] **K.S. Cole, R.H. Cole**, « *Dispersion and absorption in dielectrics : Alternating current characteristics* », J. Chem. Phys., Vol.9, p.341, 1941.
- [159] **D.W. Davidson**, « *Dielectric relaxations in liquids : The representation of relaxation behavior* », Can. J. Chem., Vol.39, p.571, 1961.
- [160] **N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies**, « *Dielectric properties and molecular behaviour* », Van Nostrand Reinhold Company, London, 1969.
- [161] **P. Cusmin, M.R. de la Fuente, J. Salud, M.A. Perez-Jubindo, S. Diez-Berart, D.O. Lopez**, « *Critical behavior and scaling relationships at the SmA_d -N and N-I transitions in nonyloxy cyanobiphenyl (9OCB)* », J. Phys. Chem. B, Vol.111, p.8974, 2007.
- [162] **U. Manna, J.-K. Song, Y.P. Panarin, A. Fukuda, J.K. Vij**, « *Electro-optic and dielectric study of the de Vries-type smectic- A^* phase exhibiting transitions to smectic- C_A^* and smectic- C^* phases* », Phys. Rev. E, Vol.77, p.041707, 2008.
- [163] **M.A. Bouchiat, D. Langevin-Cruchon**, « *Molecular order at the free surface of a nematic liquid crystal from light reflectivity measurements* », Phys. Lett. A, Vol.34, p.331, 1971.
- [164] **M. Slavinec, G.D. Crawford, S. Kralj, S. Zumer**, « *Determination of the nematic alignment and anchoring strength at the curved nematic-air interface* », J. Appl. Phys., Vol.81, p.2153, 1997.

- [165] **A. Alexe-Ionescu, A.T. Ionescu, E.S. Barna, N. Scaramuzza, G. Strangi**, « *Role of surface order on the total electric conduction in NLC samples* », J. Phys. Chem. B, Vol.107, p.5487, 2003.
- [166] **N. Scaramuzza, C. Berlic, E.S. Barna, G. Strangi, V. Barna, A.T. Ionescu**, « *Molecular simulation of the free surface order in NLC samples* », J. Phys. Chem. B, Vol.108, p.3207, 2004.
- [167] **M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, V. Chigrinov**, « *Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers* », Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31, p.2155, 1992.
- [168] **C. Bahr, G. Heppke**, « *Influence of electric field on a first-order smectic-A-ferroelectric-smectic-C liquid-crystal phase transition : A field-induced critical point* », Phys. Rev. A, Vol.41, p.4335, 1990.
- [169] **E.I. Rjuntsev, M.A. Osipov, T.A. Rotinyan, N.P. Yevlampieva**, « *Electric field effect on the nematic-isotropic phase transition* », Liq. Cryst., Vol.18, p.87, 1995.
- [170] **R. Ranjini, M.V. Matham, N. T. Nguyen**, « *Conoscopic analysis of electric field driven planar aligned nematic liquid crystal* », Appl. Opt., Vol.53, p.2773, 2014.
- [171] **S. DasGupta, P. Chattopadhyay, S.K. Roy**, « *Effect of a rigid nonpolar solute on the splay, bend elastic constants, and on rotational viscosity coefficient of 4,4'-n-octyl-cyanobiphenyl* », Phys. Rev. E, Vol.63, p.041703, 2001.
- [172] **K. Lichtenecker, K. Rother**, « *Die herleitung des logarithmischen mischungs-gesetzes aus allgemeinen prinzipien der stationären strömung* », Physikalische Zeitschrift, Vol.32, p.255, 1931.
- [173] **Y. Bai, N.L. Abbott**, « *Recent advances in colloidal and interfacial phenomena involving liquid crystals* », Langmuir, Vol.27, p.5719, 2011.
- [174] **I. Haller**, « *Thermodynamic and static properties of liquid crystals* », Prog. Solid State Chem., Vol.10, p.103, 1975.
- [175] **S.T. Wu, A.M. Lackner, U. Efron**, « *Optimal operation temperature of liquid crystal modulators* », Appl. Opt., Vol.26, p.3441, 1987.
- [176] **J. Li, S. Gauza, S.T. Wu**, « *Temperature effect on liquid crystal refractive indices* », J. Appl. Phys., Vol.96, p.19, 2004.
- [177] **R.J.A. Tough, M.J. Bradshaw**, « *The determination of the order parameters of nematic liquid crystals by mean field extrapolation* », J. Physique (Paris), Vol.44, p.447, 1983.

Valorisation du travail de recherche

1. Publications

Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, C. Legrand, R. Douali
« *Correlation between dielectric properties and phase transitions of 8CB/ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ liquid crystal nanocolloids* », J. Mol. Liq., Vol.232, p.123, 2017.

Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, C. Legrand, R. Douali
« *Electric field effects on phase transitions in the 8CB liquid crystal doped with ferroelectric nanoparticles* », Phys. Rev. E, Vol.93, p.062702, 2016.

Y. Lin, R. Douali, A. Segovia-Mera, F. Dubois, A. Daoudi
« *On the phase transitions of 8CB/ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ liquid crystal nanocolloids* », Eur. Phys. J. E, Vol.38, p.103, 2015.

2. Communications

Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, C. Legrand, R. Douali
« *8CB liquid crystal doped with $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric nanoparticles : dielectric properties in correlation with phase transition temperatures* », communication orale au 14th European Conference on Liquid Crystals (ECLC 2017), Moscow - Russia, Juin 2017.

Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, C. Legrand, R. Douali
« *Harvested ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ nanoparticles for doping nematic liquid crystal* », communication par affiche au 14th European Conference on Liquid Crystals (ECLC 2017), Moscow - Russia, Juin 2017.

R. Douali, Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, C. Legrand
« *Cristaux liquides nématiques dopés par des nanoparticules ferroélectriques : influence des inclusions sur les transitions de phases et les propriétés diélectriques* », communication invitée au TRAMP-2017 "NANOMATÉRIAUX : MICROSTRUC-

TURE ET PROPRIÉTÉS", Hammamet - Tunisie, Mars 2017.

Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, R. Douali

« *Phase transitions in 8CB liquid crystal doped with $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric nanoparticles* », communication par affiche au 13th European Conference on Liquid Crystals (ECLC 2015), Manchester - Angleterre, Septembre 2015.

Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, R. Douali

« *Propriétés diélectriques de cristaux liquides nanocolloïdaux 8CB/ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$* », communication par affiche au 17^{ème} Colloque Francophone sur les Cristaux Liquides (CFCL 2015), Autrans - France, Septembre 2015.

Y. Lin, F. Dubois, F. Krasinski, A. Daoudi, R. Douali

« *Propriétés diélectriques des nanoparticules ferroélectriques dispersées dans un cristal liquide nématique* », communication par affiche aux 17^{èmes} Journées Nationales du Réseau Doctoral en MicroNanoélectronique (JNRDM 2014), Lille - France, Mai 2014.

