



**HAL**  
open science

# Effets de la dispersion de nanoparticules dans un cristal liquide ferroélectrique sur les propriétés ferroélectriques et de relaxations diélectriques

Alejandro Segovia Mera

► **To cite this version:**

Alejandro Segovia Mera. Effets de la dispersion de nanoparticules dans un cristal liquide ferroélectrique sur les propriétés ferroélectriques et de relaxations diélectriques. Autre [cond-mat.other]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2017. Français. NNT : 2017DUNK0461 . tel-01713967

**HAL Id: tel-01713967**

**<https://theses.hal.science/tel-01713967>**

Submitted on 21 Feb 2018

**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.



## UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

École doctorale **ED SMRE 104**

Thèse présentée par **Alejandro Segovia Mera**

En vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

Spécialité : **Physique de la matière condensée**

# Effets de la dispersion de nanoparticules dans un cristal liquide ferroélectrique sur les propriétés ferroélectriques et de relaxations diélectriques

Soutenue le **21 Décembre 2017**

Composition du jury de thèse :

Laurent DUPONT	Professeur Télécom Bretagne/Institut Mine- Télécom	Président rapporteur
Claire MEYER	Maître de Conférences-HDR Université de Picardie Jules Verne	Rapporteuse
Jeroen BEECKMAN	Professeur Université de Gand (Belgique)	Examineur
Jean-François BLACH	Maître de Conférences-HDR Université d'Artois	Invité
Redouane DOUALI	Professeur Université du Littoral Côte d'Opale	Co-Directeur de Thèse
Yahia BOUSSOUALEM	Maître de Conférences Université du Littoral Côte d'Opale	Co-encadrant
Abdelylah DAOUDI	Professeur Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse



*A mes parents et mon frère,*

*car ils m'ont soutenu tout le long de cette thèse.*



I think we should teach the people  
wonders and that the purpose of  
knowledge is to appreciate  
wonders even more.

---

Richard Feynman



---

**EFFETS DE LA DISPERSION DE NANOPARTICULES DANS UN CRISTAL LIQUIDE FERROÉLECTRIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS FERROÉLECTRIQUES ET DE RELAXATIONS DIÉLECTRIQUES****Résumé**

Ces travaux de thèse ont porté sur des matériaux constitués de dispersions de particules colloïdales nanométriques, issues d'un matériau ferroélectrique, dans un cristal liquide chiral à phase smectique ferroélectrique. Ils ont pour but d'étudier les effets occasionnés par ces dispersions sur les propriétés du nanocolloïde, notamment celles liées à leur ferroélectricité. Cette étude a montré que les comportements mésomorphes et ferroélectriques de ces matériaux sont conservés. Une baisse de polarisation spontanée ainsi qu'un recul des températures des transitions ont été mis en évidence pour des faibles concentrations en NPs. Une "transition" de ces comportements a été observée pour une concentration critique au-delà de laquelle les particules s'agrègent pour former des amas au sein du milieu cristal liquide. Nous nous sommes intéressés ensuite à deux modes de relaxations diélectriques. Le premier lié aux mouvements de distorsions de l'hélice dans la phase ferroélectrique, le second aux mouvements de compression des couches smectiques de part et d'autre de la transition ferroélectrique-paraélectrique. Les comportements observés semblent être gouvernés par les modifications des propriétés visco-élastiques des nanocolloïdes, occasionnés par l'intercalation des nanoparticules entre les couches smectiques.

**Mots clés :** cristal liquide ferroélectrique, nanoparticules ferroélectriques, nanocolloïdes, électro-optique, diélectrique

---

**Abstract**

The present thesis work concerns materials made of dispersions of nanometric colloidal particles, from a bulk ferroelectric material, dispersed within a chiral smectic phase of a ferroelectric liquid crystal. The goal of this work is to study the effect of the dispersed nanoparticles over the nanocolloid properties, specially the ones related to ferroelectricity. This study showed no change over mesomorphic and ferroelectric behavior of the materials. A decrease in spontaneous polarization and phase transition temperatures was found for low nanoparticle concentrations. A "transition" of these behaviors was observed for a critical concentration, beyond which, nanoparticles aggregate and form clusters inside the liquid crystal matrix. Afterwards, we have studied two dielectric relaxation modes. The first one related to distorsions of the helix in the ferroelectric phase and the second one to the compression movements of the smectic layers around the ferroelectric-paraelectric transition. The observed behaviors seem to be due to modifications of the visco-elastic properties of nanocolloids, produced by intercalation of nanoparticles between the smectic layers.

**Keywords:** ferroelectric liquid crystal, ferroelectric nanoparticles, nanocolloids, electro-optic, dielectric

---

**Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires**

Maison de la Recherche et de l'Industrie, 145 avenue Maurice Schumann, 59140, Dunkerque,





# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), sous la direction des Messieurs Redouane DOUALI et Abdelylah DAOUDI.

Je tiens à remercier le Pr. Abdelhak HADJ-SAHARAOU, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli dans son unité et pour avoir mis tous les moyens afin que je travaille dans les meilleures conditions.

Abdelylah DAOUDI, je te remercie car tu m'as donné l'opportunité de faire un doctorat et tu as fait tout le possible pour que je puisse arriver jusqu'au bout. Les discussions scientifiques que j'ai eu avec toi, m'ont montré le chemin à suivre pour devenir un chercheur sérieux. Ta rigueur m'a permis de m'améliorer dans l'aspect professionnel et dans le domaine personnel, tu m'as aidé à grandir et devenir une personne différente.

Redouane DOUALI, j'ai apprécié beaucoup de travailler à tes côtés. Je te remercie pour tout le temps que tu m'as accordé afin de discuter de mes résultats et de l'intérêt sincère que tu as porté sur mon travail. Tu es quelqu'un qui se soucie de ses étudiants et je t'apprécie beaucoup pour ça. Tu as fait de ton mieux pour que l'ambiance de travail soit toujours décontractée, sans jamais relâcher sur la plan scientifique.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à mon co-encadrant, Yahia BOUSSOUALEM. Yahia, tu es quelqu'un de bien et je te considère comme un grand frère. Je te remercie beaucoup car tu m'as vraiment aidé à débloquent mon doctorat alors que tu avais aussi d'autres occupations. Ta façon de travailler et de prendre en main tes responsabilités, ont été une source d'inspiration et j'ai appris avec toi le sens du mot **persévérance**. J'ai aussi profité de ta présence au bureau et je n'oublierai jamais la bonne ambiance à laquelle tu as participé. Je n'oublierai jamais toutes les fois où tu as écouté mes soucis et les conseils précieux que tu m'as donnés, afin que je puisse me débrouiller par moi même.

Je remercie M<sup>me</sup> Claire Meyer de l'Université de Picardie Jules Verne, d'avoir examiné mon travail et d'avoir apporté le plus grand soin lors de la lecture.

Je remercie aussi le Pr. Laurent DUPONT de Télécom Bretagne/ Institut Mines-Télécom, d'avoir accepté aussi de rapporter mon travail et de présider mon jury. Merci aussi au Pr. Jeroen BEECKMAN de l'université de Gand (Belgique), pour sa présence en tant qu'examinateur. Et je remercie M. Jean-François BLACH de l'Université d'Artois, d'avoir lu mon manuscrit et de participer en tant qu'invité au jury. Je le remercie aussi d'avoir partagé son expérience, lors de la conférence ILCC à Dublin.

Mes sincères remerciements et toute mon affection vont à Mesdames Virginie PICOTIN et Véronique VANVINCQ. Vous avez toutes les deux tellement de qualités, sur le plan humain et professionnel, que je ne pourrai pas toutes les lister. Je vous suis reconnaissant pour les tâches administratives et le sérieux avec lesquelles vous les avez effectuées, afin que je sois payé/remboursé ou que les commandes arrivent à l'heure. Merci de votre amitié et du temps qu'on a pu passer ensemble pour discuter de tout et de rien. Peu de gens ont la qualité du partage et chez vous, elle se traduit par les pâtisseries que j'ai eu la chance de goûter.

Benoît "*Benito*" DUPONCHEL, je tiens à te dire que j'ai apprécié ta compagnie et j'ai aimé les discussions musicales qu'on a eues. Je suis fier de t'avoir connu et je respecte ton dévouement et ta conscience professionnelle. Je te remercie aussi pour les caractérisations AFM et DSC ainsi que pour les tâches administratives. Merci aussi pour tous les services que tu m'as rendus généreusement.

Stéphane "*Don Esteban*" LONGUEMART, merci d'avoir accepté d'être mon tuteur de monitorat et d'avoir partagé avec moi tes connaissances scientifiques et pédagogiques. Grâce à toi j'ai pu combler des lacunes et j'apprécie fort ta disponibilité pour répondre à mes questions. Je te souhaite une très bonne continuation professionnelle car tu es un bon physicien.

Je remercie tous mes collègues : Sylvain DELENCLOS, Manuel MASCOT, Fabrice GOUTIER, Mathieu BARDOUX, Michael DEPRIESTER, Frédéric DUBOIS, Freddy KRASINSKI, Corinne KOLINSKY, Philippe HUS, Abdelaziz ELASS et tout le reste des membres permanents qui travaillent à L'ULCO.

Je voudrai saluer et remercier toute la bande d'amis et de connaissances : Allen, Karim, Jean, Singh, Cloé, Kirill, Saïd, Élie, Éliane, Yoan, Yaochen, Victor, Clément, Eric, Christelle, Jihane, Stéphanie, Sara, Élise, Sébastien, Olivier, Roberto, Damien, Thierry, Élodie, les musiciens avec qui j'ai partagé la scène, Anne-Claire, Mia, Tarek MOUFAWAD, Alla, Tina, Rémi, Ghidaa, Layal, Hadi, Éléonore, Tarek BARAKAT, Isabelle, ... Sûrement j'en oublie, mais mes pensées sont bien avec vous!

Finalement, je voudrai témoigner ici de l'importance du rôle que ma famille a joué : mon frère qui est mon meilleur ami et mes parents à qui je dois toute ma réussite. C'est grâce à leurs sacrifices et soutien que je suis arrivé jusqu'au bout

de mon parcours scolaire. Je dois à mes parents leur soutien économique, moral, leur présence, leur temps et bien d'autres choses... Merci de m'avoir donné la chance de faire des études. Que Dieu vous protège.



# Table des matières

Résumé	vii
Remerciements	ix
Table des matières	xiii
Introduction Générale	1
<b>1 Notions essentielles sur les cristaux liquides et état de l'art</b>	<b>5</b>
1.1 Mésophases et composés mésomorphes . . . . .	5
1.2 Mésophases de composés achiraux . . . . .	6
1.2.1 Phase Nématique . . . . .	6
1.2.2 Phase smectique A . . . . .	6
1.2.3 Phase Smectique C . . . . .	7
1.3 Mésophases de composés chiraux . . . . .	7
1.3.1 Phase cholestérique . . . . .	7
1.3.2 Phase Smectique C chirale . . . . .	9
1.4 Quelques propriétés physiques des cristaux liquides . . . . .	10
1.4.1 Biréfringence dans les cristaux liquides . . . . .	10
1.4.2 Élasticité dans les cristaux liquides . . . . .	10
1.4.3 Ancrage des cristaux liquides sur une surface . . . . .	11
1.5 Ferroélectricité dans les cristaux liquides . . . . .	13
1.5.1 Ferroélectricité de la phase SmC chirale . . . . .	13
1.5.2 Transition $SmA$ - $SmC^*$ . . . . .	15
1.5.3 Propriétés électrooptiques des cristaux liquides ferroélectriques	18
1.6 Propriétés diélectriques des cristaux liquides . . . . .	24
1.6.1 Polarisation électrique statique . . . . .	24
1.6.2 Aspect dynamique du processus de polarisation et phéno- mène de relaxation . . . . .	26
1.6.3 Processus de relaxation diélectrique dans les cristaux liquides	30

1.6.4 Mécanismes de relaxation dans les cristaux liquides ferroélectriques . . . . .	33
1.7 Nanocolloïdes nanoparticules/cristaux liquides . . . . .	40
1.7.1 Nanocolloïdes à base de cristaux liquides nématiques . . . . .	41
1.7.2 Matériaux hybrides à base de Cristaux Liquides Ferroélectriques . . . . .	46
<b>2 Élaboration des nanosuspensions ferroélectriques et dispositifs expérimentaux de caractérisation</b>	<b>55</b>
2.1 Matériaux utilisés . . . . .	55
2.1.1 Le cristal liquide ferroélectrique . . . . .	56
2.1.2 Les nanoparticules de Thyiohypodiophosphate d'Étain ( $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ) . . . . .	56
2.2 Élaboration des nanocolloïdes nanoparticules $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6/\text{CLF}$ . . . . .	59
2.3 Dispositifs expérimentaux de caractérisation . . . . .	60
2.3.1 Caractérisations optique et thermodynamique . . . . .	60
2.3.2 Caractérisations électro-optiques . . . . .	62
2.3.3 Caractérisation ferroélectrique . . . . .	64
2.3.4 Spectroscopie diélectrique . . . . .	69
2.3.5 Exploitation des spectres diélectriques . . . . .	73
2.4 Conclusion . . . . .	73
<b>3 Mesures thermodynamiques et ferroélectriques</b>	<b>75</b>
3.1 Etude des propriétés mesomorphes des nanocolloïdes . . . . .	75
3.1.1 Observation des textures par thermomicroscopie optique . . . . .	75
3.1.2 Observation par analyse enthalpique différentielle . . . . .	76
3.2 Caractérisations ferroélectriques et électro-optiques . . . . .	82
Conclusion . . . . .	92
<b>4 Propriétés des relaxations diélectriques des nanocolloïdes ferroélectriques</b>	<b>93</b>
4.1 Propriétés diélectriques de la phase $SmC^*$ . . . . .	94
4.1.1 Modes des relaxations diélectriques observés . . . . .	95
4.1.2 Mode de Goldstone dans la phase $SmC^*$ . . . . .	102
4.2 Mode mou . . . . .	115
4.2.1 Étude du mode mou en phase $SmA$ sans champ électrique continu . . . . .	115
4.2.2 Étude du mode mou en phase $SmC^*$ et $SmA$ . . . . .	125
Conclusion . . . . .	135
<b>Conclusion générale</b>	<b>139</b>

**Bibliographie**





# Introduction Générale

Au cours de la dernière décennie, les nanosciences et nanotechnologies se sont considérablement développées dans de nombreux domaines de recherche comme la physique, la chimie, la biologie, les sciences de l'ingénieur et bien d'autres domaines. Ils permettent d'envisager de nouvelles fonctions jusqu'ici inimaginables en raison des propriétés particulières de la matière à l'échelle nanométrique.

L'une des choses les plus intéressantes est la taille des nanostructures considérées. Ces matériaux sont des milliers de fois plus petits qu'une cellule vivante et ont une taille qui permet des interactions avec les molécules biologiques et organiques. C'est pour cette raison que de nombreux groupes de recherche spécialisés dans la matière molle, notamment les groupes se consacrant à l'étude des cristaux liquides, ont commencé depuis une dizaine d'années à travailler sur ce type de matériau.

Les cristaux liquides (CLs) sont des fluides anisotropes avec un certain degré d'ordre au niveau moléculaire. Ils sont situés entre l'état solide (cristallin) et l'état liquide anisotrope. Les CLs répondent aux champs externes et interagissent avec des surfaces, ce qui induit un changement de leur structure et de leurs propriétés intrinsèques. Ils sont bien établis dans la science des matériaux avec une base de recherche fondamentale importante, ainsi que d'importantes techniques de caractérisation. Les concepts d'ordre orientationnel et les mouvements moléculaires collectifs sont appliqués dans les sciences du vivant, où les CLs servent de système-modèle pour les membranes des cellules. En outre, les CL sont utilisés dans des dispositifs d'affichage, fenêtres optiques ou comme modulateurs électro-optiques [1].

Dans le but d'améliorer les propriétés des CLs, une des stratégies les plus

employées consiste à élaborer des matériaux hybrides. Il s'agit de disperser des nano-objets dans une matrice CL. Des études expérimentales menées par plusieurs groupes ont porté sur des cristaux liquides nématiques dopés par une dispersion de nanoparticules (isolantes ou métalliques). L'accent a été mis dans ces études, sur le rôle que peuvent jouer ces nanoparticules pour renforcer, voire améliorer les propriétés électriques, magnétiques et optiques de la matrice nématique [2]. L'aspect optique et électro-optique des nano-colloïdes fut relancé récemment grâce aux travaux de Y. Reznikov et G. Cook [2, 3, 4, 5] qui ont incorporé des nanoparticules ferroélectriques dans un cristal liquide nématique. Ces matériaux apparaissent macroscopiquement identiques au cristal liquide. En effet, les nanoparticules, aux faibles concentrations, induisent un champ électrique local ( $> 1 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ ) suffisamment intense pour polariser et orienter localement les molécules voisines du cristal liquide. Il s'ensuit une augmentation du paramètre d'ordre nématique [4]. D'autres études ont concerné le comportement optique de nanosuspensions métalliques (résonance de plasmon de surface) et leurs interactions avec la matrice nématique considérée comme milieu à indice de réfraction variable.

Si la phase nématique a été largement utilisée comme milieu hôte pour l'élaboration de nanocolloïdes, très peu d'études ont concerné la phase "smectique C chirale ferroélectrique" ( $SmC^*$ ) [6]. Il serait par exemple très intéressant de mettre en évidence et de comprendre la nature de l'interaction (électrique ou élastique) pouvant exister entre le milieu cristal liquide ferroélectrique et les nano-objets dispersés.

Ces travaux de thèse s'inscrivent aussi dans cette dynamique de recherche sur les dispersions colloïdales ferroélectriques. Plus précisément, ils ont pour objectif l'étude de l'effet qu'entraîne l'incorporation de nanoparticules ferroélectriques de Thyiohypodiphosphate d'Étain ( $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ), sur les propriétés électriques, structurales et thermodynamiques du milieu hôte, ici, le cristal liquide ferroélectrique. Pour ce faire, la caractérisation ferro-électrique et thermodynamique des nanocolloïdes a été couplée à une étude diélectrique. En effet, aussi bien les températures des transitions que les propriétés diélectriques sont liées aux paramètres d'ordre primaire (angle de tilt) et secondaire (polarisation spontanée) du cristal liquide,

qui sont mesurées à l'aide de l'étude ferroélectrique et électro-optique. Cela nous permettra de déterminer l'impact des dispersions des nanoparticules sur les propriétés du cristal liquide, en vue de futures applications.

Le premier chapitre décrira de manière générale les différents types de cristaux liquides, ainsi que leurs propriétés, avec un accent particulier sur la phase ferroélectrique. Il dressera dans une dernière partie, un état de l'art des travaux expérimentaux menés sur les nanocolloïdes à base de nanoparticules et de cristaux liquides nématiques ou ferroélectriques.

Le second chapitre porte sur l'élaboration des nanocolloïdes à base de nanoparticules ferroélectriques de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  et du cristal liquide ferroélectrique. Les méthodes expérimentales qui permettent de caractériser leurs propriétés électriques, optiques et thermodynamiques seront présentées.

Le troisième chapitre expose les résultats obtenus, en fonction de la concentration et de la température, des propriétés ferroélectriques et thermodynamiques des nanocolloïdes. Les changements observés des paramètres électro-optiques des nanocolloïdes seront discutés en corrélation avec les températures de transition obtenues à partir de l'étude thermodynamique.

Le quatrième et dernier chapitre traite des résultats issus de la spectroscopie diélectrique, en fonction de la température et de la concentration des nanocolloïdes. Un intérêt particulier est porté sur les modes de relaxation collectifs, liés à la ferroélectricité du matériau (mode de Goldstone et mode mou). Nous comparerons et discuterons ces résultats afin d'en tirer des conclusions sur l'effet des nanoparticules sur les propriétés du cristal liquide ferroélectrique. Nous montrons notamment que les comportements observés dans ces nanocolloïdes peuvent être interprétés par les modifications des propriétés visco-élastiques de ces matériaux, occasionnés par la dispersion des nanoparticules entre les couches smectiques.



# Notions essentielles sur les cristaux liquides et état de l'art

Dans ce chapitre, les notions de mésogène et de mésophase seront dans un premier temps introduites. Les principales mésophases de composés non chiraux seront d'abord présentées et ensuite celles des composés chiraux. Les propriétés de ferroélectricité dans les cristaux liquides et des comportements diélectriques liés à la ferroélectricité seront décrits. Dans un deuxième temps, l'essentiel des travaux rapportés dans la littérature concernant le dopage de cristaux liquides par des nanomatériaux sera rappelé en mettant l'accent sur les cristaux liquides dopés par des nanoparticules ferroélectriques.

## 1.1 Mésophases et composés mésomorphes

Les cristaux liquides (CL) sont des composés qui présentent au chauffage des états intermédiaires qui apparaissent entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope. Le nom donné à ces états intermédiaires est celui de *mésophases* (du grec *mesos*, intermédiaire). Les molécules qui donnent naissance aux mésophases, portent le nom de *mésogènes*. Les mésogènes peuvent être de différentes formes : d'abord allongées ou en forme de bâtonnets (cristaux liquides calamitiques), en forme de disques (discotiques), en forme de pyramide (pyramidiques) ou en forme de banane. Usuellement on divise les cristaux liquides en deux grandes

familles : les *lyotropes*, constitués de molécules amphiphiles dissoutes dans un solvant. Les mésophases obtenues sont formées d'agrégats de ces molécules en solution. La nature et la stabilité de ces mésophases dépendent non seulement de la température, mais aussi de la concentration du solvant. L'autre famille de cristaux liquides sont les *thermotropes*, pour lesquels les transitions de phase entre états mésomorphes, sont dues à une variation de température. En ce qui concerne le travail présenté dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés aux cristaux liquides thermotropes et plus précisément, les calamitiques. Ces composés présentent différentes mésophases toutes caractérisées par un ordre orientationnel. On distinguera les mésophases des composés achiraux (les molécules de ces composés ne portent pas dans leur structure, de carbone asymétrique) de celles des composés chiraux.

## 1.2 Mésophases de composés achiraux

### 1.2.1 Phase Nématique

Dans la phase nématique (N), les molécules sont en moyenne orientées parallèlement les unes aux autres définissant ainsi une direction privilégiée des grands axes moléculaires. Cette direction privilégiée est caractérisée par un vecteur unitaire appelé vecteur directeur ( $\vec{n}$ ), leurs centres de gravité sont répartis aléatoirement (figure 1.1(a)). La phase nématique est donc caractérisée par un ordre orientationnel sans aucun ordre de position des molécules dans aucune direction de l'espace.

### 1.2.2 Phase smectique A

Dans la phase smectique A (*SmA*), les molécules sont disposées parallèlement les unes aux autres au sein de couches d'égale épaisseur. Dans une couche smectique, les centres de gravité des molécules sont distribués aléatoirement, ce qui confère une certaine fluidité aux couches avec la possibilité rare, pour quelques molécules, de diffuser d'une couche à l'autre (mécanisme de perméation). L'ordre de position unidimensionnel dans la direction parallèle à la normale aux couches

est de type solide cristallin. La phase  $SmA$  présente un axe de symétrie de rotation autour de  $\vec{n}$ . Ce milieu est donc uniaxe (figure 1.1(b)).

### 1.2.3 Phase Smectique C

Dans la phase smectique C ( $SmC$ ), les molécules sont aussi ordonnées en couches mais leur directeur  $\vec{n}$  subit une inclinaison d'angle  $\theta$  par rapport à la normale aux couches. Contrairement à la phase  $SmA$ , le milieu  $SmC$  est biaxe à cause de la brisure de symétrie de rotation autour de l'axe parallèle à la normale aux couches (figure 1.1(c)).

## 1.3 Mésophases de composés chiraux

On dit qu'un objet est chiral si son image dans un miroir ne lui est pas parfaitement superposable.

Dans le cas d'un cristal liquide, si un centre asymétrique est introduit dans la structure moléculaire, ou si un matériau mésomorphe est dopé par une espèce chirale, des mésophases asymétriques peuvent apparaître. Le cas le plus connu est celui de molécule chirale où un carbone asymétrique est présent au sein de la molécule.

La chiralité moléculaire induit macroscopiquement une chiralité des mésophases. Celles-ci présentent une brisure de symétrie de translation. Parmi ces mésophases, on distingue la phase cholestérique, la phase smectique C chirale, les phases smectiques à joints grains torsion (TGB pour Twist Grain Boundary Phase), les phases bleues. Par la suite, nous allons nous restreindre à la description des phases cholestérique ( $N^*$ ) et smectique C chirale ( $SmC^*$ ).

### 1.3.1 Phase cholestérique

La phase nématique torsadée ou phase cholestérique ( $N^*$ ) présente une structure hélicoïdale dans laquelle le directeur moléculaire tourne de façon continue autour de l'axe perpendiculaire aux molécules, que l'on nomme axe hélicoïdal. Le pas de la structure en hélice de la phase  $N^*$  est défini comme étant la distance



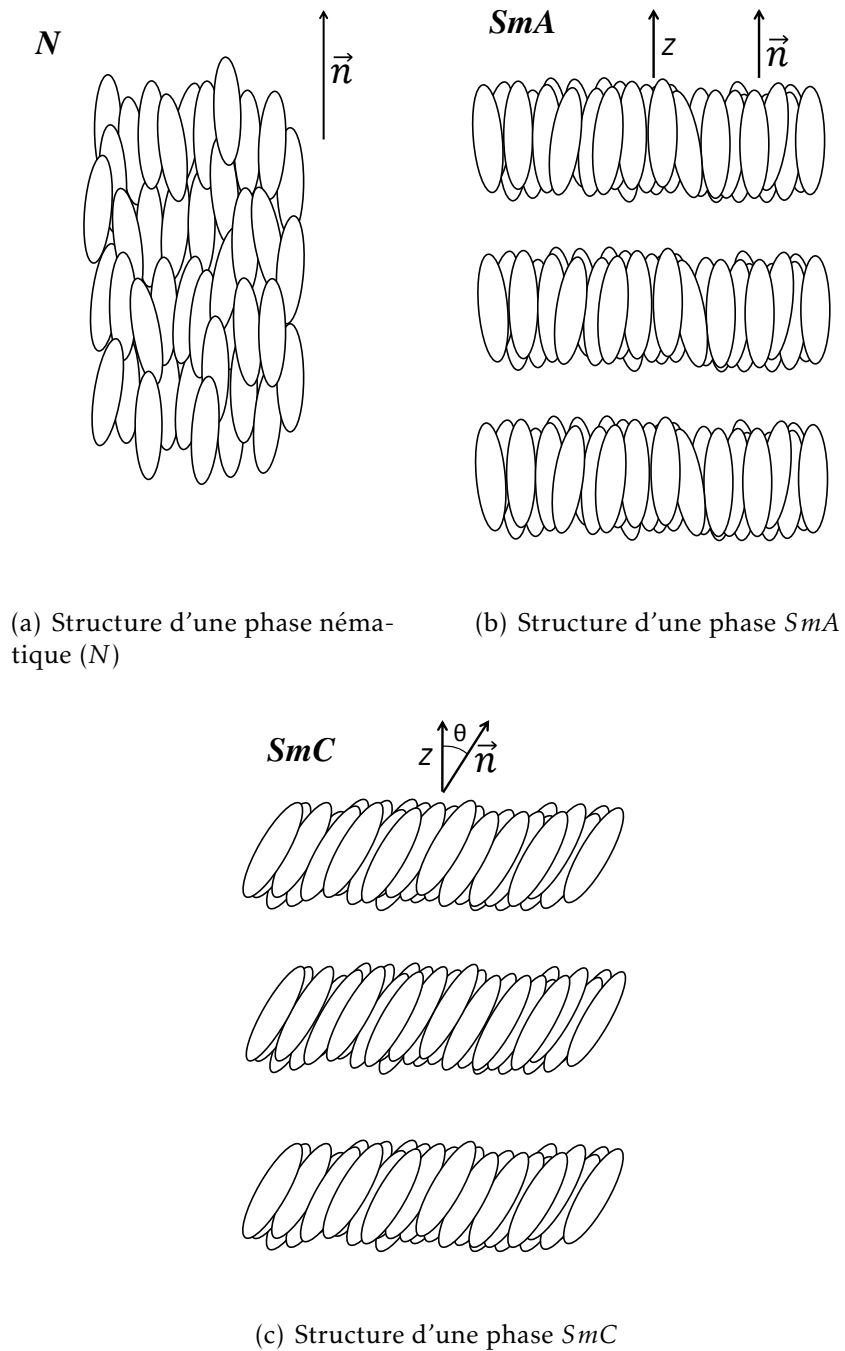


FIGURE 1.1 – Structures des principales phases de composés calamitiques achiraux

qui au bout de laquelle, le directeur effectue une rotation de  $2\pi$  (figure 1.2(a)). Généralement, le pas d'hélice de la phase  $N^*$  est de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns.

### 1.3.2 Phase Smectique C chirale

La phase smectique C chirale (notée  $SmC^*$ ) présente un ordre de position similaire à celui de la phase  $SmC$ . La chiralité des molécules induit spontanément une torsion de la structure smectique : le directeur moléculaire tourne de couche en couche de façon continue d'un angle azimuthal  $\varphi$  autour de l'axe parallèle à la normale aux couches, décrivant ainsi une hélice de pas  $p$  (figure 1.2(b)). Comme pour la phase cholestérique, le pas de la phase  $SmC^*$  correspond à un tour complet du directeur sur le cône de demi-angle  $\theta$  [7]. Le pas de la phase  $SmC^*$  est généralement de l'ordre de quelques dixièmes de microns à une dizaine de microns.

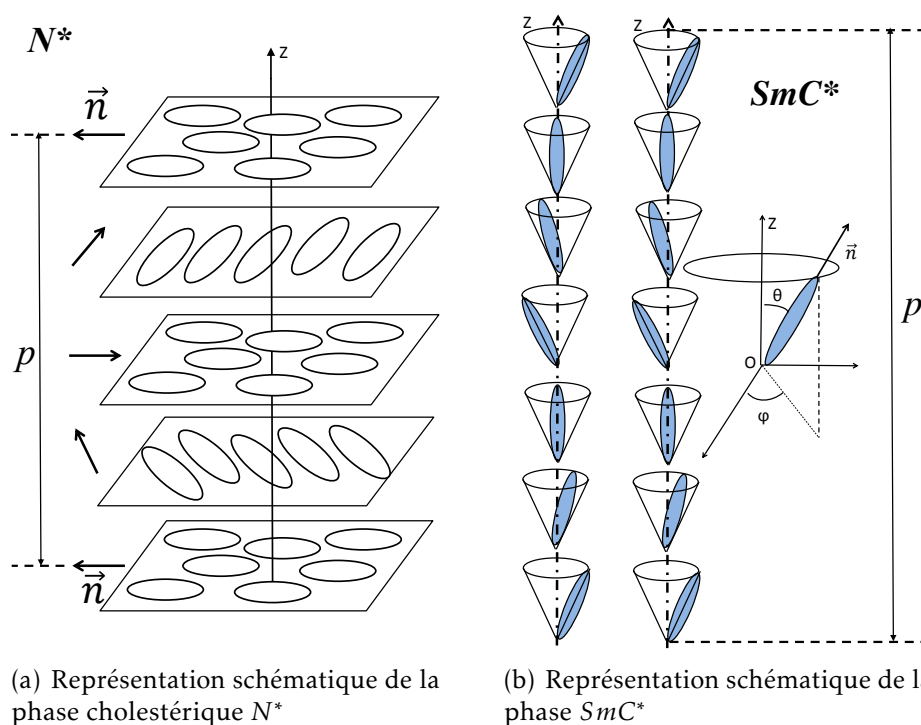


FIGURE 1.2 – Structure des phases cholestérique ( $N^*$ ) et smectique C chirale ( $SmC^*$ )

## 1.4 Quelques propriétés physiques des cristaux liquides

### 1.4.1 Biréfringence dans les cristaux liquides

Les milieux cristaux liquides sont biréfringents : une onde électromagnétique incidente se dédouble dans ces milieux en deux ondes, l'onde ordinaire et l'onde extraordinaire, qui se propagent à des vitesses différentes. Les deux indices principaux, qui déterminent les deux vitesses de propagation, sont  $n_e$  l'indice extraordinaire parallèle au directeur et  $n_o$ , l'indice ordinaire perpendiculaire au directeur. La biréfringence maximale,  $\Delta n$ , est alors donnée par la différence entre ces deux indices :  $\Delta n = n_e - n_o$ . Elle est relativement élevée pour les cristaux liquides (de l'ordre de 0.12-0.16) Une direction de propagation particulière de l'onde est celle correspondant à l'axe optique et selon laquelle il n'y a pas de biréfringence. En revanche, la biréfringence maximale est observée par une incidence perpendiculaire à l'axe optique. Pour les cristaux liquides en forme de bâtonnets, l'axe optique se confond en première approximation avec le directeur. Il est donné plus précisément par la direction moyenne des parties rigides des molécules, car c'est là que sont situés en général les groupes polarisables. Tout changement de la direction du directeur (par application d'un champ électrique par exemple) est accompagné par une modulation de la lumière transmise par le milieu cristal liquide.

### 1.4.2 Élasticité dans les cristaux liquides

L'ordre orientationnel à longue distance, caractéristique des mésophases, est à la base de leurs propriétés élastiques. Ces propriétés ont été initialement décrites par Oseen [8] et Frank [9] dans le cadre de la théorie de l'élasticité des milieux continus.

Les structures des mésophases décrites précédemment sont effectives quand toutes les molécules sont à l'état de repos. Dans ce cas, le champ du directeur est uniforme et cette configuration du milieu cristal liquide correspond à son état d'équilibre. Toute perturbation (due à un champ de contrainte ou électrique)

va induire des déviations par rapport à cet ordre parfait et accroît l'énergie libre du système. La description continue développée [8, 9] pour décrire le cas relativement simple des phases nématiques suppose que les distributions du directeur sont grandes devant les dimensions moléculaires et a permis de développer l'accroissement de la densité d'énergie libre au 1<sup>er</sup> ordre,  $f_D$ , de l'état nématique déformé, sous la forme :

$$f_D = \frac{1}{2} [K_{11} \text{div } \vec{n}^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{rot} \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \vec{rot} \vec{n})^2] \quad (1.1)$$

où  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  et  $K_{33}$  sont les constantes élastiques associées respectivement aux trois déformations : en éventail ("splay"), de torsion ("twist") et de flexion ("bend"), schématiquement représentées sur la figure 1.3.

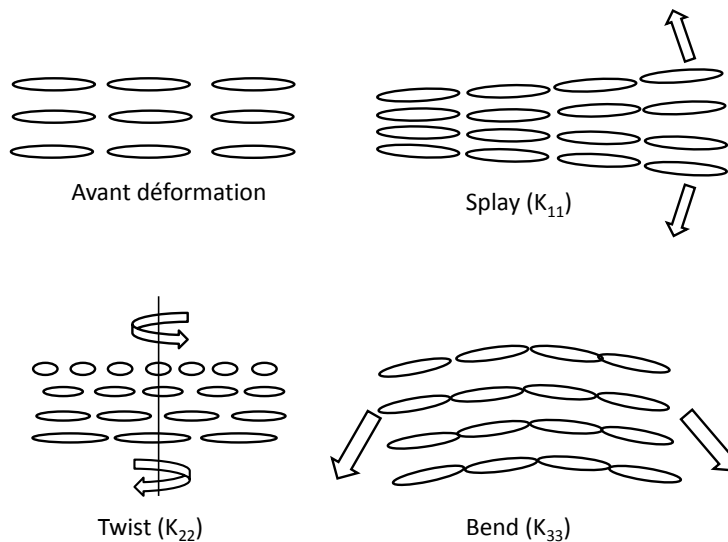


FIGURE 1.3 – Les trois types de déformations élastiques auxquelles peut être soumis un cristal liquide nématique. On leur associe les constantes  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  et  $K_{33}$ .

### 1.4.3 Ancrage des cristaux liquides sur une surface

Les molécules des cristaux liquides thermotropes dans les principales phases décrites précédemment, présentent un ordre orientationnel en l'absence de toute

perturbation extérieure. La caractérisation des propriétés des cristaux liquides nécessite souvent la préparation d'échantillons sous forme de films minces (quelques microns à quelques dizaines de microns d'épaisseur) où le CL est pris entre deux surfaces solides. La présence d'une surface solide traitée de façon à présenter une affinité chimique avec les molécules du CL, va modifier l'ordre en son voisinage comparé à celui régnant dans le volume : l'alignement préférentiel imposé au directeur par la surface, se propage au voisinage immédiat de celle-ci par élasticité. Le coût énergétique occasionné aux molécules pour qu'elles dévient de cet alignement imposé, définit l'ancrage du cristal liquide sur la surface.

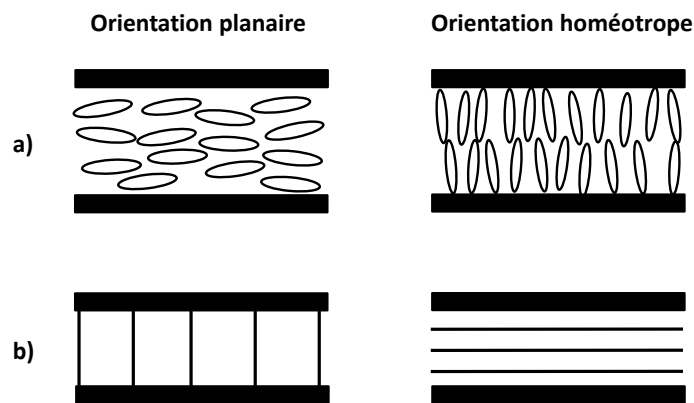


FIGURE 1.4 – Deux types d'orientations : planaire et homéotrope. Illustrations schématique a) du directeur et b) des couches smectiques.

Sur la figure 1.4, sont représentés schématiquement les deux ancrages extrêmes les plus fréquemment utilisés : l'ancrage normal ou homéotrope, où les molécules sont orientées perpendiculairement à la surface et l'ancrage parallèle ou planaire unidirectionnel ; dans ce cas les molécules sont orientées parallèlement à la surface. Dans le cas des phases smectiques, les couches sont disposées perpendiculairement aux surfaces dans le cas de l'ancrage planaire, alors qu'elles sont parallèles aux surfaces pour un ancrage homéotrope. D'autres orientations

sont possibles entre ces deux cas extrêmes. L'affinité chimique entre la surface et les molécules du cristal liquide, favorisant un ancrage homéotrope est obtenue par dépôt d'une fine couche presque monomoléculaire d'un surfactant (du Hexadecyltriméthylammonium bromide (HTAB) ou du céthyltriméthylammonium bromide (CTAB)) sur la surface. Quant à l'orientation planaire, elle est favorisée par dépôt d'une couche de polymère sur la surface, suivi d'un brossage de cette couche.

## 1.5 Ferroélectricité dans les cristaux liquides

### 1.5.1 Ferroélectricité de la phase SmC chirale

En 1974, Meyer [6] postule la possibilité de l'existence d'une polarisation spontanée et donc, la propriété de la ferroélectricité dans les cristaux liquides smectiques chiraux, en ne se basant que sur des arguments de symétrie. Ces arguments envisagent l'apparition d'un ordre dipolaire spontané perpendiculairement aux molécules (et donc parallèlement aux couches smectiques) (figure 1.5). Le principe de Neumann-Curie envisage l'invariance des propriétés physiques macroscopiques par rapport aux opérations de symétrie de la phase. La chiralité de la molécule élimine tous les éléments de symétrie de type miroir. Par conséquent, le tilt moléculaire dans les couches en phase  $SmC^*$  fait qu'une symétrie (de type  $C_2$ ), correspondant à un axe de symétrie d'ordre 2, subsiste permettant l'apparition d'une polarisation. Celle-ci doit être portée par l'axe ( $C_2$ ) (figure 1.6), donc en direction perpendiculaire au plan défini par le directeur et la normale aux couches (plan du tilt) (figure 1.5). Cette direction est exprimée par le signe donné à la polarisation d'un matériau par la convention suivante : On y considère le trièdre formé par la normale aux couches,  $\vec{z}$ , le directeur,  $\vec{n}$ , orienté de  $\theta$  par rapport à  $\vec{z}$  et la polarisation  $\vec{P}$ . Si le trièdre est direct, la polarisation est positive et s'il est indirect, elle est négative (figure 1.5).

La chiralité moléculaire se traduit macroscopiquement par la chiralité de la structure  $SmC^*$  (figure 1.5) caractérisée, par une précession des molécules (et donc du plan de tilt) autour de l'axe hélicoïdal. Par conséquent, la polarisation associée aux couches décrit aussi une hélice autour de l'axe hélicoïdal (figure

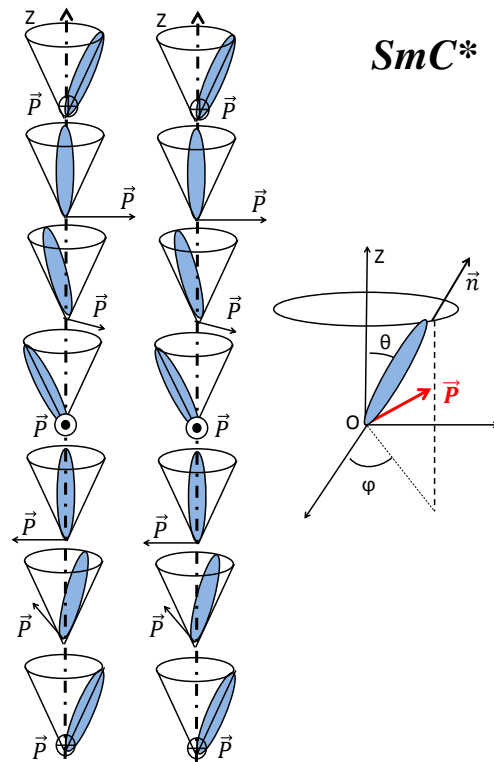
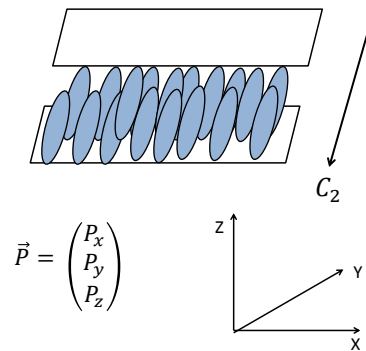


FIGURE 1.5 – Schéma représentant la structure hélicoïdale et les moments dipolaires, perpendiculaires aux molécules, dans la phase  $SmC^*$ .

1.5), si bien qu'à l'échelle d'un pas d'hélice, la polarisation spontanée moyenne est nulle. La phase  $SmC^*$  n'est pas strictement ferroélectrique, elle est dite héliélectrique.

Pour observer la ferroélectricité des couches smectiques, il est nécessaire de dérouler la structure en hélice. Ceci est possible par application d'un champ électrique supérieur à un champ seuil permettant l'alignement de tous les dipôles moléculaires dans la direction du champ. Un autre moyen de dérouler l'hélice, consiste à confiner un échantillon sous forme de film, en phase  $SmC^*$  entre deux surfaces. L'épaisseur du film doit être suffisamment faible comparée au pas de l'hélice pour que les effets d'ancrage en surface puissent empêcher l'hélice de se former dans le volume.



$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} \xrightarrow{C_2} \begin{pmatrix} -P_x \\ P_y \\ -P_z \end{pmatrix} \Rightarrow P = \begin{pmatrix} 0 \\ P_y \\ 0 \end{pmatrix}$$

FIGURE 1.6 – Après rotation autour de l'axe  $C_2$ , la composante  $P_y$  est conservée

### 1.5.2 Transition $SmA$ - $SmC^*$

L'étude des transitions des phases correspond à la caractérisation de la stabilité thermodynamique des phases d'un corps lorsque la température varie. Une phase stable à basse température possède une faible symétrie comparée à une phase à plus haute température. Thermodynamiquement, on associe à chaque phase un et/ou deux paramètres d'ordre. On dit qu'une transition est du premier ordre si la variation du paramètre d'ordre en fonction de la température se fait de manière discontinue à la transition, et elle est dite du deuxième ordre si cette variation est continue.

En ce qui concerne les cristaux liquides, Blinc [10] introduit en 1975 la théorie de Landau [11] pour décrire la transition de phase  $SmA$ -  $SmC$  dans le cas des CL non chiraux. Idenbom *et al.* [12] en 1976, et plus tard Carlsson *et al.* [13] en 1987 ont étudié le cas chiral. Ces derniers ont montré que la transition  $SmA$ -  $SmC^*$  est caractérisée par deux paramètres d'ordre, l'angle de tilt  $\theta$  et la



polarisation spontanée  $P_S$ . L'angle de tilt est commun aux phases  $SmC$  et  $SmC^*$  alors que la polarisation spontanée est propre uniquement à la phase  $SmC^*$ . En conséquence,  $\theta$  sera le paramètre d'ordre primaire de cette transition et  $P_S$  le paramètre d'ordre secondaire.

Dans le développement de Landau réalisé dans les CL chiraux par Idenbom *et al.* [12], la densité d'énergie libre,  $G$ , du CL au voisinage d'une transition du second ordre peut être décrite sous forme d'un développement en puissance paire de  $P$ .

A l'approche de la transition, la densité d'énergie libre,  $G$ , d'un CLF en phase  $SmC^*$  s'écrit sous la forme :

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 - CP\theta + \frac{P^2}{2\epsilon_0\chi} \quad (1.2)$$

où  $G_0$  est la densité d'énergie libre de la phase  $SmA$ ,  $\chi$  la susceptibilité électrique,  $C$  la constante piézoélectrique qui traduit le couplage entre la polarisation et l'angle de tilt,  $T_0$  étant la température de transition  $SmC$ -  $SmA$ ,  $\alpha$  et  $b$  sont des constantes positives et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

La minimisation de l'expression de  $G$  (équation 1.2) conduit aux relations de  $P_S$  et de  $\theta_S$  en phase  $SmC^*$ .

$$P_S = \epsilon_0\chi C\theta_S \quad (1.3)$$

$$\theta_S = \sqrt{\frac{\alpha}{b}(T_C - T)} \quad (1.4)$$

où  $T_C = T_0 + \frac{\epsilon_0\chi C^2}{\alpha}$  est la température de transition  $SmC^*$ -  $SmA$ .

L'allure de  $G$  en fonction de la polarisation  $P$  est représentée sur la figure 1.7. L'expression de 1.2 prévoit l'existence de deux phases : une phase ferroélectrique pour  $T < T_C$  et une phase paraélectrique pour  $T > T_C$ . Dans la phase ferroélectrique, l'énergie libre présente deux minima (bistabilité) auxquelles sont associées deux valeurs de polarisation ( $+P$ ,  $-P$ ). Aux deux valeurs de polarisation sont associées deux valeurs d'angle de tilt ( $+\theta$ ,  $-\theta$ ). En revanche dans la phase paraélectrique, il y a un seul minima d'énergie libre pour  $P = 0$ ; ceci

implique  $\theta = 0$ .

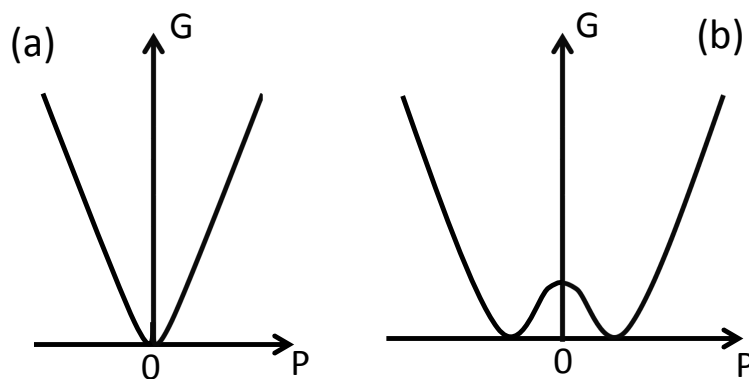


FIGURE 1.7 – Représentations de l'énergie libre  $G$  en fonction de la polarisation dans la phase (a) : paraélectrique ( $T > T_C$ ) et dans la phase (b) : ferroélectrique ( $T < T_C$ )

Lorsqu'on applique un champ électrique  $\vec{E}$  perpendiculaire à l'axe hélicoïdal, le couplage de la polarisation avec  $\vec{E}$  entraîne le basculement des molécules entraînant la réorientation de leurs dipôles dans le sens du champ lorsque  $\Delta\epsilon > 0$  (figure 1.8). L'énergie libre du système est modifiée par suite du couplage entre  $\vec{E}$  et  $\vec{P}$  et s'écrit maintenant :

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 - CP\theta + \frac{P^2}{2\epsilon_0\chi} - \vec{P} \cdot \vec{E} \quad (1.5)$$

Un mouvement de glissement des molécules autour du cône smectique consécutivement à la réorientation de la polarisation avec le champ, se traduit par une minimisation de l'énergie libre favorisant l'une des deux valeurs de la polarisation ( $+P, -P$ ).

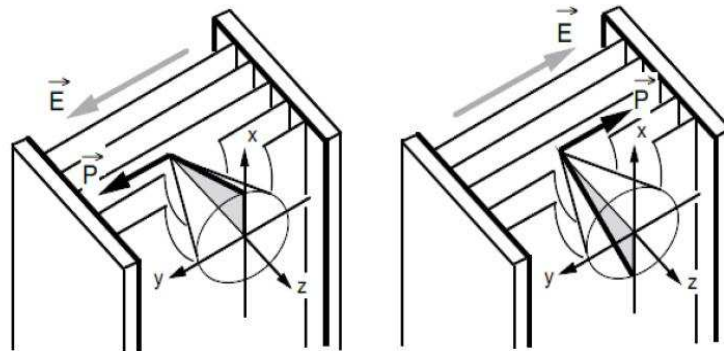


FIGURE 1.8 – Le champ électrique permet la réorientation des moments dipolaires dans le sens du champ, entraînant un mouvement de précession des molécules sur le cône smectique.

### 1.5.3 Propriétés électrooptiques des cristaux liquides ferroélectriques

#### a) Cellule ferroélectrique stabilisée par les surfaces (cellule SSFLC)

On a mentionné que l'hélice dans une phase  $SmC^*$  peut être déroulée par les contraintes mécaniques ou l'action d'un champ électrique appliqué perpendiculairement à l'axe hélicoïdal. Clark et Lagerwall [14] ont conçu une méthode qui permet de dérouler mécaniquement l'hélice. En effet, cette méthode consiste à confiner le cristal liquide sous forme de film d'épaisseur  $e$  entre deux lames de verre, traitées de façon à promouvoir un ancrage planaire. Les conditions d'ancrage imposent aux molécules voisines des contraintes mécaniques qui sont élastiquement transmises de proche en proche dans le volume. Si l'épaisseur  $e$  du film est inférieure au pas de l'hélice, les conditions de confinement empêchent la formation de l'hélice et on aboutit à une structure du type bookshelf (étagère de bibliothèque) où les couches smectiques sont perpendiculaires aux surfaces. Ce type de cellule porte le nom de Surface-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal

(SSFLC).

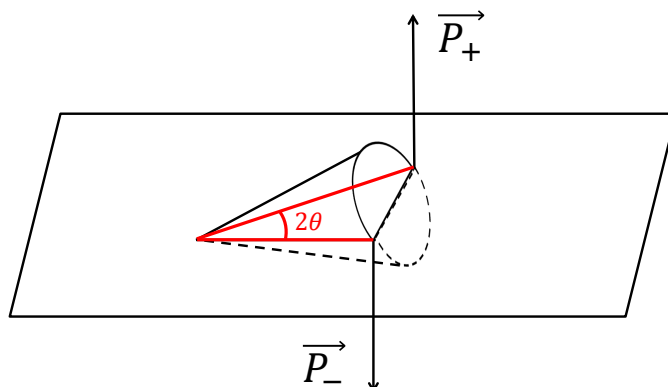


FIGURE 1.9 – Mouvement de précession de la molécule sur le cône smectique entre les deux positions stables ( $+\theta$  et  $-\theta$ ) associées respectivement aux deux polarisations ( $P_+$  et  $P_-$ ).

Dans ce système, il existe deux états stables associés aux polarisations :  $P_+$  et son opposé  $P_-$  (figure 1.9). Ces deux états correspondent à deux orientations ( $+\theta$  et  $-\theta$ ) du directeur moléculaire (figure 1.10).

Lorsqu'on applique un champ électrique dans la phase ferroélectrique, il s'en suit un "déséquilibre" de l'un des deux états de polarisation en faveur de l'autre état, stabilisé, lui, par le champ. Le renversement du champ provoque ainsi le passage d'un état stable vers l'autre par retournement de la polarisation et une commutation du directeur par rotation d'angle  $2\theta$ . Les deux états stables  $+\theta$  et  $-\theta$  correspondent à deux minima énergétiques et en principe, le dispositif est bistable. Et il est possible par application du champ de stabiliser un des deux états et de le conserver après coupure du champ. Placé entre polariseurs croisés, de telle façon que l'une des orientations stables du directeur soit confondue avec la direction du polariseur, ce dispositif bloque la lumière transmise. Lorsque le champ est renversé, l'axe optique de la cellule bascule vers l'autre état stable faisant passer la cellule vers un état qui transmet la lumière. Cet effet est à la base du fonctionnement des afficheurs ferroélectriques bistables.



FIGURE 1.10 – Texture de la phase  $SmC^*$  en géométrie SSFLC prise au microscope optique entre polariseurs croisés montrant la coexistence des deux états stables.

Pour activer ce mécanisme, il faut appliquer à la cellule un champ supérieur à un champ seuil,  $E_S$ , qui dépend de l'énergie d'ancrage  $W_S$ , de la polarisation spontanée  $P_S$  et de l'épaisseur de la cellule  $e$  :

$$E_S = \frac{W_S}{e.P_S} \quad (1.6)$$

Le temps de réponse ( temps de basculement de  $P_S$  quand on inverse  $\vec{E}$  ),  $\tau_S$ , du dispositif SSFLC est inversement proportionnel à  $P_S$  et  $\vec{E}$  [15] et est donné par l'expression :

$$\tau_S = \frac{\gamma_\varphi}{P_S.E} \quad (1.7)$$

$\gamma_\varphi$  étant la viscosité rotationnelle correspondant aux mouvement des molécules sur le cône smectique.  $\tau_S$  est relativement faible (de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes), pratiquement trois ordres de grandeur plus rapide qu'un dispositif nématique. Cependant, la bistabilité présente l'inconvénient de ne permettre que deux états optiques : bloquant et non bloquant. Il est donc impossible d'obtenir continûment différents niveaux de gris par ce type de

dispositif.

### b) Cellule ferroélectrique à hélice déformée (cellule DHF)

Un autre effet électro-optique de la phase  $SmC^*$  est l'effet DHF (pour "Deformed Helix Ferroelectric"). Cet effet a été reporté pour la première fois par Meyer [16] et a été observé un peu plus tard par Ostrovski *et al.* en 1980 [17]. Il s'agit d'une cellule dont la configuration est analogue à une cellule SSFLC pour laquelle l'épaisseur  $e$  de la cellule est très supérieure au pas de l'hélice. Dans ce cas, la structure de la phase  $SmC^*$  reste enroulée et correspond pratiquement à l'hélice naturelle. En l'absence du champ électrique, l'axe optique de la cellule est pratiquement confondu avec l'axe hélicoïdal. Lorsqu'on applique un champ électrique  $\vec{E}$  perpendiculaire à l'axe hélicoïdal, l'évolution de l'angle azimuthal  $\varphi$  le long de cet axe est modifié. Il en résulte une réorientation de l'axe optique de la cellule d'un angle non nul par rapport à la normale aux couches. Cet angle est proportionnel à l'amplitude  $E$  du champ électrique. La linéarité de cet effet n'est valable que si  $E$  est inférieur au champ seuil  $E_u$  donné par l'expression :

$$E_u = \frac{\pi^2 K_{22} q_0^2}{16 P_S} \quad (1.8)$$

au-delà duquel la structure en hélice passe de l'état déformé à l'état déroulé.  $K_{22}$  est la constante élastique définie précédemment et  $q_0 = \frac{2\pi}{p}$ .

Le temps de relaxation,  $\tau_r$ , associé au temps de retour de la structure à son état naturel, c'est-à-dire à l'état enroulé quand le champ appliqué est relâché, est indépendant de la polarisation spontanée  $P_S$  et du champ appliqué et dépend uniquement de  $K_{22}$  et de la viscosité rotationnelle  $\gamma_\varphi$ .

$$\tau_r = \frac{\gamma_\varphi}{K_{22} q_0^2} \quad (1.9)$$

### c) Effet électroclinique

La transition de la phase ferroélectrique  $SmC^*$  vers la phase paraélectrique  $SmA$  est une transition de deuxième ordre (comme nous l'avons rappelé précédemment). Dans la phase  $SmA$ , la susceptibilité électrique croît rapidement

à l'approche de la transition. Cette évolution s'explique par l'augmentation de l'amplitude des fluctuations de l'angle d'inclinaison des molécules en phase  $SmA$  (figure 1.11) quand on s'approche de la transition  $SmC^*$ .

Dans la phase  $SmA$ , ces fluctuations sont contrariées par une force de rappel élastique qui tend à maintenir les molécules en position orthogonale aux couches smectiques ( $T \gg T_C$ ). Ces forces élastiques subissent néanmoins un relâchement lorsqu'on s'approche de la température de transition,  $T_C$ , et deviennent presque nulles à  $T_C$ , provoquant ainsi la transition vers la phase  $SmC^*$ . Or, compte-tenu de la relation qui lie l'angle d'inclinaison à la polarisation, les fluctuations du tilt moléculaire dans la phase  $SmA$  s'accompagnent de fluctuations locales croissantes de la polarisation. Ceci se traduit par le comportement quasi-divergent de la susceptibilité diélectrique à l'approche de  $T_C$  (figure 1.11).

L'application d'un champ électrique perpendiculaire au directeur moléculaire a pour conséquence l'augmentation des fluctuations locales de la polarisation ; le couplage entre la polarisation et l'angle d'inclinaison conduit à un accroissement de l'amplitude de l'angle de tilt. L'induction d'un angle d'inclinaison moléculaire par un champ électrique appliqué s'appelle l'effet électroclinique. Cet effet a été observé pour la première fois par Garoff et Meyer [18, 19] en 1977. Il est lié par ailleurs à un mécanisme de relaxation diélectrique, appelé mode mou, au voisinage de la transition  $SmC^*-SmA$ . La configuration la plus adaptée pour observer l'effet électroclinique d'une cellule de cristal liquide chiral en phase  $SmA$  est la géométrie planaire en configuration bookshelf. Quand la cellule est placée entre polariseurs croisés et soumise à l'effet d'un champ électrique, les molécules subissent collectivement une rotation d'angle  $\theta$  sur le plan perpendiculaire au champ. Il s'en suit une rotation de même angle de l'axe optique de la cellule, impliquant une modulation de l'intensité transmise par le dispositif en fonction de l'intensité du champ électrique. En effet, l'angle d'inclinaison induit est proportionnel à l'amplitude du champ électrique appliqué :

$$\theta = e_c * E \quad (1.10)$$

avec :

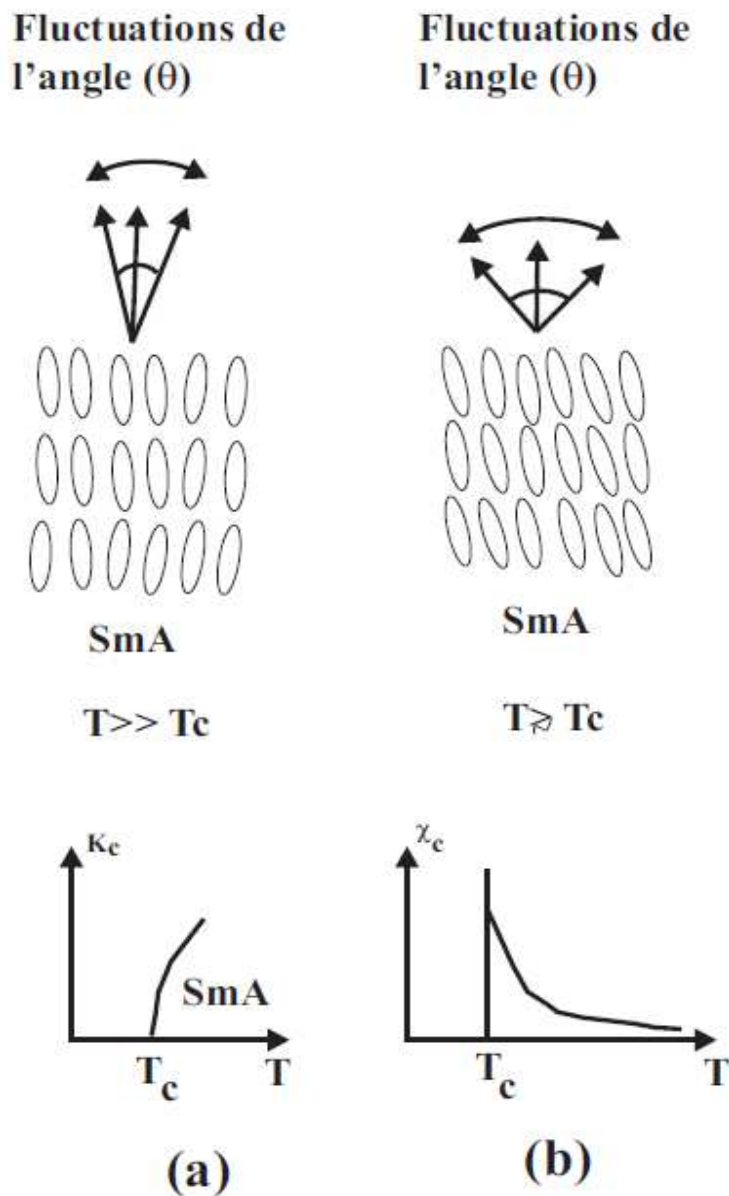


FIGURE 1.11 – Fluctuations en phase *SmA*, de l'angle  $\theta$  pour  $T \gg T_C$  et pour  $T \gtrsim T_C$ . Comportement de la constante élastique (a) et de la susceptibilité électrique (b) à l'approche de la transition  $T_C$

$$e_c = \frac{\chi_\infty C}{\alpha(T - T_C) + Kq^2} \quad (1.11)$$

où  $T_C$  est la température de la transition *SmA*- *SmC\**,  $\alpha$  une constante posi-



tive,  $\chi_\infty$  la susceptibilité diélectrique,  $K$  la constante de rappel élastique,  $q = \frac{2\pi}{p}$  et  $C$  la constante piézoélectrique;  $e_C$  est appelé coefficient électroclinique. Le temps de réponse,  $\tau_e$ , de ce processus est indépendant du champ électrique appliqué :

$$\tau_e = \frac{\gamma_S}{\alpha(T - T_C) + Kq^2} \quad (1.12)$$

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

## 1.6 Propriétés diélectriques des cristaux liquides

L'étude des propriétés diélectriques d'un matériau consiste à étudier la réponse des constituants du matériau (électrons, ions, molécules) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. La grandeur macroscopique qui caractérise cette propriété du matériau est la permittivité du milieu,  $\epsilon^*$ . Il s'agit d'une grandeur complexe dont les parties réelles et imaginaires sont respectivement  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ . Ces dernières dépendent du couplage entre le champ appliqué et les constituants du matériau, de la fréquence de l'excitation électrique, ainsi que des conditions de température et de pression du matériau [20].

### 1.6.1 Polarisation électrique statique

Lorsqu'on soumet un échantillon d'un matériau diélectrique à un champ électrique externe,  $\vec{E}$ , ce dernier va induire à l'échelle atomique ou moléculaire (voire à l'échelle de la maille élémentaire) du matériau des déplacements de charges (positives et négatives) modifiant par la même occasion la distribution symétrique de ces charges. Des dipôles électriques élémentaires sont ainsi induits au sein de ces constituants. Le matériau est alors polarisé. Dans de tels matériaux, un grand nombre de dipôles sont assemblés, et pour caractériser ce phénomène d'un point de vue mésoscopique, on définit le vecteur polarisation électrique,  $\vec{P}$ , comme le nombre de moments dipolaires par unité de volume du matériau [21].

Dans l'approximation linéaire (à champ faible), la polarisation est proportionnelle au champ électrique  $\vec{E}$  :

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ik} E_k \quad (1.13)$$

avec  $\chi_{ik}$  le tenseur de susceptibilité diélectrique du matériau et  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  la permittivité du vide. Pour les milieux homogènes et isotropes,  $\chi$  devient une quantité scalaire et on peut écrire :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.14)$$

D'après la théorie de Maxwell [22], le milieu est considéré continu et pour caractériser le phénomène d'induction électrique, on introduit le vecteur déplacement électrique,  $\vec{D}$  (appelé aussi induction électrique) tel que :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.15)$$

Pour un milieu homogène et isotrope, les vecteurs  $\vec{D}$ ,  $\vec{E}$  et  $\vec{P}$  ont la même direction et on peut alors écrire :

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (1.16)$$

où,  $\epsilon = 1 + \chi$ , est la permittivité relative du milieu. En régime linéaire,  $\epsilon$  est constante et ne dépend pas du champ appliqué. Cependant, elle peut dépendre d'autres variables comme la fréquence du champ électrique excitateur. La polarisation du milieu s'écrit dans ce cas :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E} \quad (1.17)$$

Plusieurs mécanismes de polarisation peuvent exister dans un milieu diélectrique :

- le mécanisme de polarisation électronique, caractérisé par le vecteur polarisation,  $\vec{P}_e$ , est dû aux déplacements localisés et à la déformation des nuages électroniques des particules chargées négativement et des noyaux chargés positivement.

- le mécanisme de polarisation ionique, caractérisé par le vecteur polarisation,  $\vec{P}_i$ . Ce mécanisme est dû aux déplacements des ions libres dans le milieu ou au sein d'une maille élémentaire d'un cristal ionique.
- le mécanisme de polarisation par orientation, caractérisé par le vecteur polarisation,  $\vec{P}_o$  est dû à l'alignement des dipôles permanents sous l'action d'un champ électrique appliqué. Ce mécanisme existe uniquement dans des milieux polaires, c'est-à-dire, les milieux dont les molécules portent un moment dipolaire permanent.

La polarisation statique globale d'un milieu polaire est la contribution de la polarisation orientationnelle à laquelle s'ajoutent la polarisation électronique, toujours présente, et dans le cas où le matériau contient des espèces ioniques, la polarisation ionique :

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_o \quad (1.18)$$

### 1.6.2 Aspect dynamique du processus de polarisation et phénomène de relaxation

Lorsqu'un champ électrique exciteur,  $\vec{E}$ , alternatif de faible fréquence est appliqué à un matériau diélectrique, la polarisation,  $\vec{P}$ , associée à l'ensemble des mécanismes de polarisation, arrive à suivre les variations temporelles de  $\vec{E}$ . La permittivité relative du milieu est alors grande. En revanche, quand la fréquence d'excitation devient très grande, à cause des forces visqueuses, certains mécanismes deviennent trop lents pour suivre les variations de champ. Il apparaît alors un déphasage entre  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$ , accompagné d'une dissipation d'énergie dans le matériau et d'une perte diélectrique manifestée par une baisse de la permittivité relative. Entre ces deux domaines de fréquence (basse et haute fréquences), la permittivité relative subit un "accident" (figure 1.12) correspondant à la fréquence de résonance du mécanisme. Ces phénomènes conduisent à l'observation d'un processus de relaxation diélectrique. Quand le champ électrique alternatif de fréquence  $f$  est appliqué au matériau, la polarisation  $\vec{P}$ , en réponse au champ donnée par la relation 1.17 dans le cas statique devient :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon^* - 1)\vec{E} \quad (1.19)$$

$\epsilon^*(f)$  est la permittivité complexe du milieu, fonction de la fréquence,  $f$ , et s'écrit :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.20)$$

$\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont les permittivités réelle et imaginaire liées respectivement à la dispersion et l'absorption du matériau. La relaxation de la polarisation peut être décrite par la fonction  $\phi(t)$  :

$$\phi(t) = \frac{\vec{P}(t)}{\vec{P}(0)} \quad (1.21)$$

où  $\vec{P}(t)$  est le vecteur de polarisation dépendante du temps et  $\vec{P}(0)$  est la polarisation au moment de la suppression du champ électrique.

Dans le modèle de Debye, on considère une évolution exponentielle de la polarisation après suppression du champ exciteur :

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_m) \quad (1.22)$$

où  $\tau_m$  représente le temps caractéristique de relaxation de la polarisation. On obtient alors une relaxation de type Debye telle que :

$$\frac{\epsilon^*(f) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j(f/f_c)} \quad (1.23)$$

où  $\epsilon_S$  et  $\epsilon_\infty$  sont respectivement la permittivité statique et la permittivité à haute fréquence et  $f_c = \frac{1}{2\pi\tau_m}$ . L'écart  $\Delta\epsilon = \epsilon_S - \epsilon_\infty$  est nommé amplitude du mécanisme qui a relaxé et  $f_c$  sa fréquence de relaxation. Les expressions de  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''(f)$  sont, dans ce cas, données par :

$$\epsilon'(f) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (f/f_c)^2} \quad (1.24)$$

$$\epsilon''(f) = \frac{\Delta\epsilon(f/f_c)}{1 + (f/f_c)^2} \quad (1.25)$$

Le modèle de Debye suppose le même temps de relaxation  $\tau_m$  pour l'ensemble des moments dipolaires contribuant à la polarisation du milieu. Cette considération n'est pas toujours vérifiée et l'on observe dans la pratique, des spectres diélectriques avec une distribution des temps de relaxation. Le comportement diélectrique n'est pas décrit dans ce cas par une simple fonction exponentielle, mais par l'expression correspondante de la fonction de relaxation :

$$\phi(t) = \int_0^\infty G(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad (1.26)$$

où  $G(\tau)$  est une fonction qui satisfait la condition de normalisation telle que :

$$\int_0^\infty G(\tau) d\tau = 1 \quad (1.27)$$

et qui décrit le comportement dynamique dépendant du temps des diélectriques.

Afin de prendre en compte cette distribution des temps de relaxation, plusieurs modèles ont été proposés :

**Modèle de Cole-Cole :** Ici  $\beta = 1$  et  $\alpha \neq 1$ .

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_m)^{1-\alpha}]} \quad (1.28)$$

Le diagramme Cole-Cole obtenu à l'aide de cette formule est un arc dissymétrique par rapport à l'axe des  $\epsilon'(f)$  et le décalage du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution  $\alpha$ .

**Modèle de Havriliak-Negami :**

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_m)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (1.29)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des exposants empiriques ( $0 \leq \alpha, \beta \leq 1$ ).  $\alpha$  exprime l'élargissement de la distribution et  $\beta$  sa dissymétrie. Le cas où  $\alpha = 1$  et  $\beta = 1$  donne une

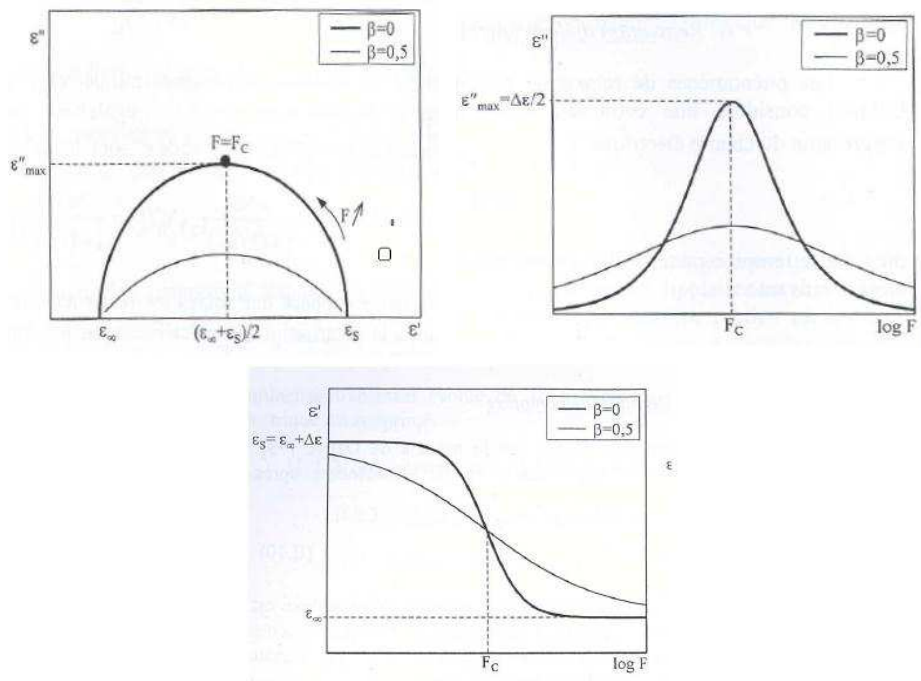


FIGURE 1.12 – Spectres diélectriques  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''(f)$  et diagramme de Cole et Cole  $\epsilon''(\epsilon')$  pour une distribution de Debye ( $\beta = 0$ ) et une distribution de Cole et Cole avec  $\beta = 0.5$ .

relaxation de type Debye.

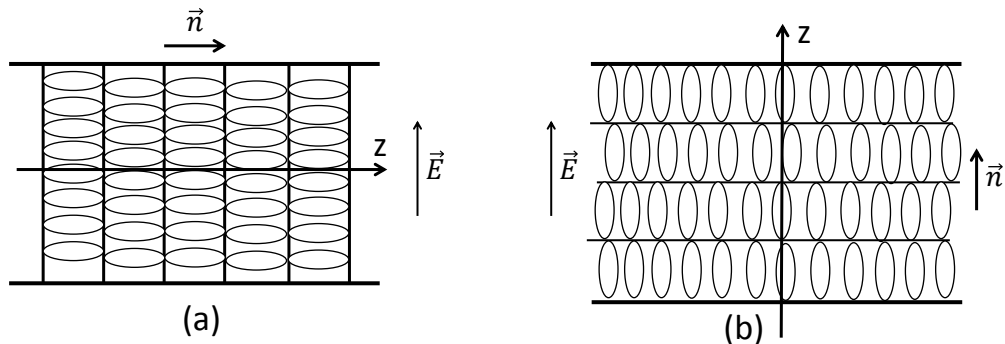
**Modèle de Cole-Davidson :** Ici  $\alpha = 1$  et  $\beta \neq 1$ .

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_m)]^\beta} \tag{1.30}$$

Pour  $\beta = 1$  on trouve un simple mécanisme de Debye. Le diagramme de Cole-Cole obtenu à l'aide de cette formule, est dissymétrique par rapport à la fréquence de relaxation.

### 1.6.3 Processus de relaxation diélectrique dans les cristaux liquides

Du à leur forme anisotrope, les molécules des cristaux liquides calamitiques polaires possèdent un dipôle permanent qui peut se décomposer en deux composantes : une composante parallèle suivant le grand axe de la molécule,  $\epsilon_{\parallel}$ , et une composante transverse suivant l'axe perpendiculaire au grand axe de la molécule  $\epsilon_{\perp}$  (figure 1.13). L'excitation d'une des deux composantes par un champ électrique, dépendra de l'orientation du CL par rapport à la direction du champ. En configuration planaire, le champ électrique excite la composante transverse du moment dipolaire et l'on observe dans ce cas, la réponse diélectrique du milieu CL caractérisée par la permittivité complexe  $\epsilon_{\perp}^* = \epsilon'_{\perp} - j\epsilon''_{\perp}$  (figure 1.13(a)). En configuration homéotrope, en revanche, le directeur  $\vec{n}$  est parallèle au champ et l'on observe alors la réponse du milieu CL par la mesure de la permittivité complexe  $\epsilon_{\parallel}^* = \epsilon'_{\parallel} - j\epsilon''_{\parallel}$  (figure 1.13(b)).



(a) Une orientation planaire permet la mesure  $\epsilon_{\perp}$

(b) Une orientation homéotrope permet la mesure de  $\epsilon_{\parallel}$

FIGURE 1.13 – Configuration correspondante aux mesures des permittivités diélectriques complexes a)  $\epsilon_{\perp}^*$  et b)  $\epsilon_{\parallel}^*$

L'écart  $\Delta\epsilon = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp}$  constitue l'anisotropie diélectrique du milieu CL.

#### Excitations individuelles

La permittivité diélectrique, en régime dynamique, résulte de la superposition de tous les mécanismes de relaxation dipolaire auxquels correspondent

les mouvements de la molécule. Dans le cas général, la molécule présente un moment dipolaire résultant,  $\mu$ , (figure 1.14) non colinéaire avec les moments dipolaires des axes longitudinal,  $\mu_l$ , et transversal,  $\mu_t$ .

Sur la figure 1.14, une molécule s'écartant (suite à l'agitation thermique) du directeur,  $\vec{n}$ , a été représentée. Cette molécule, considérée comme rigide, peut être soumise, sous l'action d'un champ électrique alternatif, aux mouvements de basculement, de rotation et de libration.

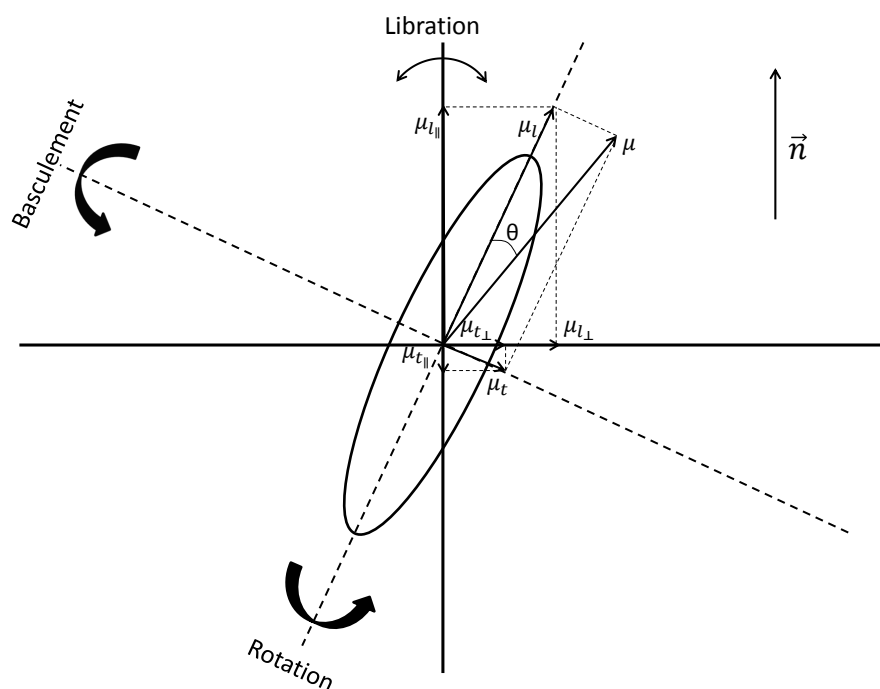


FIGURE 1.14 – Mouvements moléculaires d'une molécule de cristal liquide de type bâtonnet.

Lors du mouvement de basculement, la molécule tourne autour de son axe transversal. Il s'agit en fait d'un mouvement de réorientation par dessus la barrière de potentiel nématique, définie par Nordio *et al.* [23].

La dénomination de mouvement de rotation est utilisée quand la molécule tourne autour de son axe longitudinal.

Le mouvement de libration autour correspond à une rotation partielle de la molécule autour d'un axe transversal de part et d'autre de ses positions



d'équilibre définies par les minima du potentiel nématique. Ce mouvement ne nécessite pas le passage au-dessus de la barrière de potentiel nématique.

La détection ou non, par application d'un champ électrique, d'un domaine de relaxation lié à un mouvement moléculaire dépend du couplage entre les projections  $\mu_{l\parallel}$ ,  $\mu_{t\parallel}$ ,  $\mu_{l\perp}$  et  $\mu_{t\perp}$  et le champ électrique (figure 1.14). Selon que le CL soit orienté en configuration planaire ou homéotrope, le champ électrique appliqué peut être perpendiculaire ou parallèle au directeur.

### Champ électrique de mesure perpendiculaire au directeur

Quand le champ électrique de mesure est perpendiculaire au directeur, il induit une variation des projections de  $\mu_{l\perp}$  et  $\mu_{t\perp}$ . La réorientation de  $\mu_{l\perp}$  va entraîner le mouvement de libration des molécules. A ce mouvement de libration correspond un mécanisme de relaxation d'amplitude lié à  $\mu_l$  et basé dans les hautes fréquences.

La réorientation de  $\mu_{t\perp}$  correspond au mouvement de rotation de la molécule qui se traduit par un mécanisme de relaxation d'amplitude lié à  $\mu_t$  et situé également dans les hautes fréquences.

Ces deux mécanismes sont peu affectés par la température.

### Champ électrique de mesure parallèle au directeur

Quand le champ électrique de mesure est parallèle au directeur, les mécanismes de relaxation observables sont reliés aux réorientations des projections de  $\mu_{l\parallel}$  et  $\mu_{t\parallel}$  du moment dipolaire. A ces réorientations correspondent des mécanismes liés :

- au basculement des molécules autour d'un axe transversal. Son amplitude est liée à  $\mu_l$ . Ce mouvement implique le passage au-dessus de la barrière de potentiel nématique. La fréquence de relaxation sera donc relativement faible et ce mécanisme sera activé thermiquement. La fréquence de relaxation aura la forme suivante :  $f \propto \exp(-W/kT)$ , où  $W$  représente l'énergie d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.
- à la rotation autour d'un axe longitudinal et à la libration. Les mécanismes associés ont une amplitude liée à  $\mu_t$  et sont situées dans les hautes fréquences.

### 1.6.4 Mécanismes de relaxation dans les cristaux liquides ferroélectriques

La réponse diélectrique des cristaux liquides ferroélectriques permet de mettre en évidence plusieurs mécanismes de relaxation en lien avec leur propriété de ferroélectricité. Les comportements de ces mécanismes ont été largement étudiés et reportés dans la littérature tant sur le plan théorique qu'expérimental. Des modèles phénoménologiques de la transition  $SmC^* - SmA$  ont permis de prévoir les comportements diélectriques des phases  $SmC^*$  et  $SmA$  à l'approche de la transition  $SmC^* - SmA$  [24, 25, 26]. Ces modèles, dont nous exposons ci-après les principaux résultats, considèrent un échantillon de cristal liquide ferroélectrique en configuration planaire (avec les couches disposées en géométrie bookshelf). Le champ excitateur appliqué est un champ alternatif parallèle aux couches smectiques. La réponse du cristal liquide en fonction de la fréquence du champ électrique fait apparaître deux processus de réorientation dipolaire : le premier processus observé est lié aux mouvements de réorientation individuel des dipôles (processus non collectifs) inhérent à tout milieu polaire (mécanismes de réorientation vus dans 1.6.3). Les fréquences de relaxation de ces mécanismes se situent entre quelques MHz à quelques dizaines de MHz. Le second type de réorientation est intrinsèquement lié à la ferroélectricité. C'est un processus lié aux mouvements collectifs et coopératifs des dipôles transverses des molécules et sont au nombre de deux en phase  $SmA$  et quatre en phase  $SmC^*$  :

- Le mode de Goldstone en phase  $SmC^*$  correspond à des fluctuations du directeur et de la polarisation spontanée autour de l'angle azimutal  $\phi$  (figure 1.15(a)). Ce mode présente une amplitude élevée et une fréquence de relaxation située dans le domaine des basses fréquences à quelques milliers de Hz.
- Le mode mou (ou soft mode) [10, 27] observé à la fois en phase  $SmC^*$  et  $SmA$ . Il correspond aux variations d'amplitude en phase de l'angle d'inclinaison moléculaire et de la polarisation (figures 1.15(b) et 1.15(c)). Ce mode existe au voisinage de la transition  $SmC^* - SmA$ . La relaxation diélectrique associée à ce mécanisme est plutôt visible en phase  $SmA$

puisque en phase  $SmC^*$ , il est masqué (en raison de sa faible amplitude) par le mode de Goldstone, dont l'amplitude est beaucoup plus élevée. La détermination de ses caractéristiques en phase  $SmC^*$ , nécessite la suppression de l'hélice. La fréquence de relaxation de ce mode est généralement comprise entre  $10^3$  Hz et  $10^6$  Hz.

- Deux modes appelés modes de polarisation, qui correspondent aux fluctuations en opposition de phase respectivement de l'amplitude et de l'orientation de la polarisation. Le mode lié aux variations d'amplitude existe dans les phases  $SmC^*$  et  $SmA$ . Le mode lié aux variations d'orientation n'est observé que dans la phase  $SmC^*$ .

Les modes de polarisation sont observés à des fréquences plus élevées et possèdent des amplitudes plus faibles que celles du mode de Goldstone et du mode mou.

Dans la suite du travail nous nous intéresserons uniquement aux modes de Goldstone et au mode mou.

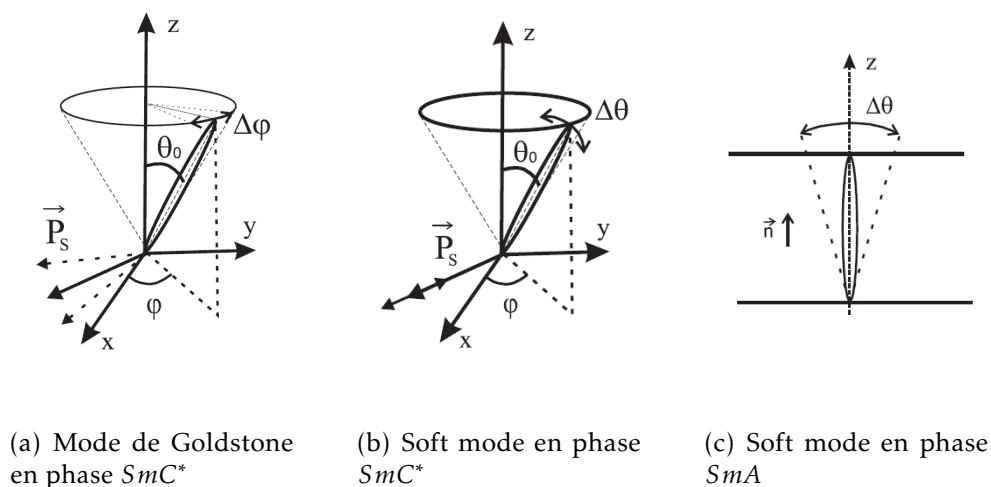


FIGURE 1.15 – Principaux modes de réorientation dipolaire dans un cristal liquide ferroélectrique.

### a) Expression de l'énergie libre

Nous allons présenter dans ce paragraphe un modèle théorique basé sur un développement de Landau de la variation de la densité de l'énergie libre à la transition  $SmC^* - SmA$  du second ordre.

Ce modèle consiste à construire le potentiel thermodynamique (densité d'énergie libre) à partir des paramètres d'ordre  $P_S$  et  $\theta$ .

Nous considérons que les paramètres d'ordre auront les propriétés suivantes (en l'absence du champ électrique appliqué,  $\vec{E} = 0$ ) :

$$\begin{aligned} \text{Dans la phase } SmC^* : \quad & \theta = \theta_0 \\ & \varphi = q_0 \cdot z = \frac{2\pi}{p} \cdot z \\ & \vec{P} = \vec{P}_S \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Dans la phase } SmA : \quad & \theta = 0 \\ & \vec{P} = \vec{P}_S = 0 \end{aligned}$$

où  $\theta$  est l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à la normale aux couches,  $\varphi$  est l'angle azimutal qui tourne proportionnellement à  $z$ ,  $q_0 = \frac{2\pi}{p}$  est le vecteur d'onde et  $p$  est le pas d'hélice de la structure dans la phase  $SmC^*$ .  $\vec{P}$  est le vecteur polarisation (ou paramètre d'ordre secondaire) ferroélectrique perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules. L'axe  $z$  est perpendiculaire aux plans smectiques qui sont parallèles au plan défini par les axes  $x$  et  $y$ .

La projection du directeur de la molécule et de la polarisation sur les deux axes  $x$  et  $y$ , donne :

$$\theta = \theta_x + i\theta_y \quad (1.31)$$

et

$$P = P_x + iP_y \quad (1.32)$$

où  $\theta$  et  $P$  sont des grandeurs complexes et  $\theta^*$  et  $P^*$  leurs conjugués respectifs.

L'expression de l'énergie libre,  $g$ , basée sur la théorie de Landau [11], a été reportée par Filipic *et al.* [28] et donnée par :

$$g = g_{SmA} + \frac{a}{2}\theta\theta^* + \frac{b}{4}(\theta\theta^*)^2 + j\frac{A}{2}\left[\theta\frac{\partial\theta^*}{\partial z} - \theta^*\frac{\partial\theta}{\partial z}\right] + \frac{K}{2}\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial\theta^*}{\partial z} + \frac{1}{2\chi_\infty}PP^* - \frac{\mu}{2}\left[P\frac{\partial\theta^*}{\partial z} - P^*\frac{\partial\theta}{\partial z}\right] + j\frac{C}{2}(P\theta^* - P^*\theta) - \frac{1}{2}(P + P^*)E \quad (1.33)$$

où :

- $g_{SmA}$  représente l'énergie libre dans la phase  $SmA$ .  $a$  est défini par  $a = \alpha(T - T_0)$  où  $\alpha$  est une constante positive et  $T_0$  la température de transition de la transition  $SmC - SmA$ .  $b$  est une constante positive.
- $A$  est le coefficient de Lifchitz. Il permet de décrire la structure hélicoïdale en phase  $SmC^*$ .
- le terme  $\frac{1}{2\chi_\infty}PP^*$  correspond à l'interaction dipôle-dipôle.  $\chi$  représente la susceptibilité diélectrique due à la polarisation  $P$  en l'absence de couplage avec  $\theta$ .
- $\mu$  est le coefficient flexoélectrique qui traduit le couplage entre la dérivée de l'angle de tilt par rapport à  $z$  et la polarisation.
- $C$  est la constante piézoélectrique qui traduit le couplage linéaire entre l'angle d'inclinaison et la polarisation [24].
- le terme  $-\frac{1}{2}(P + P^*)E$  représente le couplage entre la polarisation et le champ électrique.

A l'équilibre, la minimisation de  $g$  par rapport à  $P^*$  et  $\theta^*$  dans la phase  $SmC^*$ , nous permet d'aboutir à :

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

$$\theta \propto (T_C - T)^\beta, \beta = 0.5$$

— Une polarisation proportionnelle à l'angle d'inclinaison :

$$P_S \propto \chi_\infty C \theta$$

— Un pas d'hélice indépendant de la température :

$$p = \frac{2\pi(K_{33} - \epsilon\mu^2)}{A + \epsilon\mu C}$$

— Et puis, un champ critique qui dépend de la température :

$$E_U \propto (T_C - T)^\beta, \beta = 0.5$$

En négligeant le couplage flexoélectrique ( $\mu = 0$ ), on peut déterminer la température de transition de phase  $SmC^* - SmA$  :

$$T_C = T_0 + \frac{Kq_0^2 + \epsilon_\infty C^2}{\alpha}$$

Les caractéristiques des mécanismes des relaxations sont obtenues en appliquant un champ électrique alternatif perpendiculairement à l'axe hélicoïdal. Ce champ doit être de faible amplitude pour ne pas perturber facilement la structure naturelle de l'hélice. On donne ci-dessous, les amplitudes ( $\Delta\epsilon$ ), les fréquences de relaxation ( $f_c$ ), les temps de relaxation ( $\tau = \frac{1}{2\pi f_c}$ ) ainsi que les produits ( $\Delta\epsilon f_c$ ) des mécanismes liés au mode de Goldstone et au mode mou [28] :

— Mode de Goldstone :

$$\Delta\epsilon_{GM} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 \chi^2 C^2}{K_{33} q^2} \quad (1.34)$$

$$f_{GM} = \frac{K_{33} q^2}{2\pi \gamma_{GM}} \quad (1.35)$$

$$\tau_{GM} = \frac{\gamma_{GM}}{K_{33} q^2} \quad (1.36)$$

$$(\Delta\epsilon_{GM} \times f_{GM}) = \frac{\epsilon_0 \chi^2 C^2}{4\pi \gamma_{GM}} \quad (1.37)$$

— Mode mou dans la phase  $SmA$  :

$$\Delta\varepsilon_S = \frac{\epsilon_0\chi^2 C^2}{\alpha(T - T_C) + K_{33}q^2} \quad (1.38)$$

$$f_S = \frac{\alpha(T - T_C) + K_{33}q^2}{2\pi\gamma_{S_{SmA}}} \quad (1.39)$$

$$\tau_S = \frac{\gamma_{S_{SmA}}}{2\alpha(T - T_C) + K_{33}q^2} \quad (1.40)$$

$$(\Delta\varepsilon_S \times f_S) = \frac{\epsilon_0\chi^2 C^2}{2\pi\gamma_{S_{SmA}}} \quad (1.41)$$

— Mode mou dans la phase  $SmC^*$  :

$$\Delta\varepsilon_S = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0\chi^2 C^2}{2\alpha(T - T_C) + K_{33}q^2} \quad (1.42)$$

$$f_S = \frac{2\alpha(T - T_C) + K_{33}q^2}{2\pi\gamma_{S_{SmC^*}}} \quad (1.43)$$

$$\tau_S = \frac{\gamma_{S_{SmC^*}}}{2\alpha(T - T_C) + K_{33}q^2} \quad (1.44)$$

$$(\Delta\varepsilon_S \times f_S) = \frac{\epsilon_0\chi^2 C^2}{4\pi\gamma_{S_{SmC^*}}} \quad (1.45)$$

Ce modèle prévoit un comportement linéaire avec la température, de la fréquence de relaxation et de l'inverse de l'amplitude pour le mécanisme lié au mode mou autour de la transition  $SmC^* - SmA$ . Le terme  $(\Delta\varepsilon f_c)$  est indépendant de la température ainsi que tous les paramètres caractéristiques liés au mode de Goldstone.

Dans la phase  $SmA$ , l'amplitude du mode mou est proportionnelle au coefficient électroclinique  $e_C$  :

$$e_C = \frac{\Delta\varepsilon_S}{4\pi\chi C} \quad (1.46)$$

A partir des relations précédentes, on peut déduire les viscosités propres à chacun des mécanismes de relaxation :

$$\gamma_G = \frac{\epsilon_0 \chi^2 C^2}{4\pi \Delta\epsilon_G f_G} \quad (1.47)$$

$$\gamma_{S_{SmA}} = \frac{\epsilon_0 \chi^2 C^2}{2\pi \Delta\epsilon_S f_S} \quad (1.48)$$

$$\gamma_{S_{SmC^*}} = \frac{\epsilon_0 \chi^2 C^2}{4\pi \Delta\epsilon_S f_S} \quad (1.49)$$

### b) Effet d'un champ électrique continu superposé au champ électrique alternatif de mesure

A cause de la faible amplitude du mode mou en phase  $SmC^*$ , il est difficile de déterminer ses caractéristiques. Pour contourner cette difficulté, la solution la plus utilisée expérimentalement, est la superposition d'un champ électrique continu  $E_0$  assez important pour dérouler la structure en hélice. Ceci entraîne le blocage des mouvements d'orientation des molécules et induit une forte atténuation du mécanisme de Goldstone. Par conséquent, l'observation du mode mou devient possible. Cependant, pour certaines gammes de températures loin de la transition, en phase  $SmC^*$ , l'amplitude liée au mécanisme du mode mou est nulle et seule l'amplitude du mode de Goldstone est observée.

L'application d'un champ électrique continu affecte les caractéristiques du mode mou puisqu'un angle d'inclinaison est induit (et donc aussi une contribution induite à la polarisation) dans les deux phases. Cet effet induit par le champ continu devient plus important lorsqu'on s'approche de la transition à cause de la forte susceptibilité électrique du milieu compte tenu que de la suppression de la modulation en phase selon l'axe  $z$  de  $\theta$ , l'énergie libre du système est dans ce cas donnée par [29] :



$$g = g_{SmA} + \frac{a}{2}\theta\theta^* + \frac{b}{4}(\theta\theta^*)^2 + \frac{PP^*}{2\chi} + j\frac{C}{2}(P\theta^* - P^*\theta) - \frac{1}{2}(P + P^*)(E + E_0) + \frac{C}{6}(\theta\theta^*)^3 - j\frac{\Omega}{4}(P\theta^* - P^*\theta)^2 + \frac{\Omega}{2\chi}(PP^*)^2 \quad (1.50)$$

La minimisation de  $g$  par rapport à  $P^*$  et  $\theta^*$  permet d'évaluer thermiquement le décalage de la température de transition  $SmC^* - SmA$  dû à l'application du champ continu  $E_0$  :

$$\Delta T = T_C - T_0 = \frac{K_{33}q_0^2}{\alpha} \quad (1.51)$$

ainsi que l'effet de celui-ci sur les caractéristiques de la relaxation dû au mécanisme du mode mou. Cet effet est maximal à la transition, là où la susceptibilité électrique est optimale. Les expressions de ces caractéristiques à la transition en fonction de  $E_0$  sont données par :

$$\Delta\varepsilon_{S_{max}} = \frac{16\pi\chi C^2}{9}(b\chi^2 C_2 E_0^2)^{1/3} \quad (1.52)$$

$$f_{S_{max}} = \frac{3}{2\pi\gamma_S}(b\chi^2 C_2 E_0^2)^{1/3} \quad (1.53)$$

## 1.7 Nanocolloïdes nanoparticules/cristaux liquides

Depuis quelques décennies, l'étude des matériaux composites à base de cristaux liquides thermotropes connaît un nouvel essor. En effet, il a été découvert que les propriétés des CL peuvent être améliorées, voire modifiées, lorsqu'on les mélange avec d'autres matériaux (solides ou liquides). Il s'agit du concept "guest-host" (en français, "dopant-milieu hôte") dans lequel un matériau est incorporé sous forme dispersée à de faibles proportions (dopant) dans une matrice hôte. Comparés aux matrices solides, les CL sont mieux adaptés comme milieu hôte grâce à leur fluidité qui permet une bonne accommodation du dopant sans trop

modifier substantiellement leur structure. Dans tous les cas, l'association des deux types de matériau vise à renforcer et à améliorer les propriétés intrinsèques du CL, notamment leurs propriétés d'alignement sous champ, voire même parfois être à la base de nouveaux effets.

Pour ces matériaux on distingue deux types d'inclusions : d'une part les matériaux solides de taille nanométrique tels que *des particules métalliques, semi-conductrices, magnétiques ou ferroélectriques, ainsi que les particules de silice (aerosils) et les nano-tubes de carbone* et de l'autre les matériaux dits "mous" tels que : *les colorants à molécules dichroïques (dyes), les polymères et les tissus biologiques*. Le choix dépend du type de phénomène étudié et de l'application visée (afficheur, modulateur optique, effet mémoire, ...).

La plupart des travaux ont porté essentiellement sur les CLN de part leurs potentiels d'application dans le domaine de l'affichage. Actuellement [30], le dopage dans des CL présentant différentes phases autres que nématique est possible d'un point de vue expérimental et présente déjà des applications.

Dans ce qui suit, nous allons retracer l'historique du concept "guest-host" et discuter des travaux qui ont été réalisés d'abord sur les CLN et ensuite sur les cristaux liquides ferroélectriques (CLF).

### 1.7.1 Nanocolloïdes à base de cristaux liquides nématiques

L'idée de doper un CL est née dans le but d'améliorer les afficheurs commerciaux [31]. Les premiers travaux expérimentaux ont été reportés à la fin des années 60 par Heilmeier *et al.* [32, 33] lorsqu'ils dopèrent un CLN avec des molécules dichroïques et ont montré qu'on peut contrôler la longueur d'onde de la lumière transmise par l'afficheur en appliquant un champ électrique. Ce phénomène est basé à la fois sur la capacité de la phase nématique de se réorienter par le champ électrique, et celle des dyes de changer leurs propriétés d'absorption en fonction de leur orientation. Cependant les dyes présentent des dimensions moléculaires comparables à celles des molécules du CL.

Les premiers travaux portant sur les cristaux liquides dans lesquelles sont suspendues des inclusions colloïdales, sont de nature théorique et ont été réalisées par Brochard et De Gennes [34] en 1970. Ces travaux prévoient, en dispersant

des particules solides magnétiques anisotropes dans des cristaux liquides dont la susceptibilité diamagnétique est faiblement anisotrope, une réduction de plusieurs ordres de grandeur du champ magnétique seuil nécessaire pour orienter le milieu cristal liquide. Ce phénomène a été ensuite expérimentalement mis en évidence sur des ferronématiques, c'est-à-dire des cristaux liquides nématiques dans lesquels sont suspendues des nanoparticules ferromagnétiques, à base de cristaux liquides thermotropes [35, 36] et lyotropes [37, 38]. Plus tardivement, cet effet a également été démontré dans des phases lamellaires [39] et hexagonales [40] de systèmes lyotropes.

D'autres systèmes à base de cristaux liquides nématiques ont été étudiés dans le but d'obtenir des afficheurs bistables [41]. Il s'agit de suspensions nématiques contenant des nanoparticules de silice. Ces particules s'agglomèrent en formant un réseau interconnecté sans pour autant former un système macroscopiquement démixé. L'application d'un champ électrique permet d'obtenir un monodomaine nématique optiquement transparent, stabilisé par les agglomérats qui maintiennent cet état quand le champ est coupé. Le retour à des polydomaines nématiques diffusants est amorcé par le biais d'un choc thermique provoqué par la focalisation d'un faisceau laser.

En 1988, Bachmann et Birner [42] ont montré en dispersant des nanoparticules ferroélectriques de Titanate de Barium ( $\text{BaTiO}_3$ ) (environ 10 nm) dans un solvant isotrope, l'heptane, que cette suspension présente la propriété de biréfringence contrôlée par un champ électrique appliqué. Pour obtenir des suspensions stables, ces auteurs ont obtenu des particules très fines par broyage prolongé de nanocristaux ferroélectriques mélangés avec de l'acide oléique (surfactant). Ils ont ainsi démontré pour la première fois, qu'on pouvait obtenir un mélange stable de particules solides avec des fluides.

Des suspensions de nanoparticules ferroélectriques dans des cristaux liquide nématiques, ont été ensuite étudiées théoriquement et expérimentalement [2, 4, 43, 44, 45].

En 2003, Y. Reznikov *et al.* [2] ont apporté la première étude effectuée sur un cristal liquide nématique dopé avec des particules ferroélectriques de Tiohypodiophosphate d'étain ( $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ) de taille nanométrique. De par leur fer-

roélectricité, ces nanoparticules produisent localement dans ces systèmes, un champ électrique interne qui oriente les molécules voisines du CL et augmente par la même occasion, les interactions élastiques permettant d'augmenter le paramètre d'ordre nématique. Un accroissement de la température de transition nématique-isotrope, ainsi que l'augmentation de la biréfringence et de l'anisotropie diélectrique ont été observés. Le dopage par ce type de nanoparticules a ainsi permis de réduire le champ seuil de la transition de Fréedericksz, permettant le basculement d'une cellule nématique. Les différents travaux expérimentaux [46, 47, 48, 49, 50] réalisées sur des nanosuspensions de particules ferroélectriques dans la phase nématique ont été suivis par des travaux théoriques [45, 51] qui ont permis d'expliquer thermodynamiquement les phénomènes observés.

Hormis le rôle de renfort des nanoparticules, apporté par l'ajout dans la matrice cristal liquide, qui améliorent leurs propriétés électriques et optiques, un autre aspect a largement été reporté dans la littérature. Il s'agit du rôle spécifique de la matrice cristal liquide dans l'auto-structuration colloïdale et de nombreuses études théoriques et expérimentales se sont focalisées sur cet aspect de l'interaction entre inclusions et matrice cristal liquide. Il a été notamment montré que l'ordre cristal liquide permet d'organiser les inclusions en son sein sur des échelles de longueur macroscopiques. Cette auto-structuration dépend des conditions d'orientation du directeur au voisinage des inclusions. L'introduction d'une inclusion dans le milieu cristal liquide, induit des défauts d'orientation du directeur, appelés défauts topologiques, au voisinage de l'inclusion. La topologie du champ de directeur au voisinage de l'inclusion est le résultat d'un compromis en volume entre les conditions d'ancrage imposé aux molécules du cristal liquide à la surface des inclusions et l'énergie de distorsion élastique du milieu cristal liquide. Dans le cas d'une inclusion sphérique et d'un ancrage homéotrope du directeur sur sa surface, Terentjev [52] a démontré théoriquement qu'un défaut topologique en forme d'anneau (anneau de saturne) (figure 1.16-(a) et (d)) apparaît au voisinage de l'inclusion. D'autres types de défauts topologiques peuvent apparaître au voisinage d'une inclusion sphérique [52, 53] dans les conditions d'ancrage citées précédemment. Il s'agit d'un défaut ponctuel appelé dipôle topologique ou défaut hyperbolique (figure 1.16-(b), (e) et (f)). Dans le cas d'un ancrage planaire du directeur sur la surface de l'inclusion,

deux défauts de surface appelés "boojums" apparaissent [54, 55] aux pôles de l'inclusion sphérique portés de façon diamétralement opposée par l'axe parallèle à l'orientation du directeur nématique (figure 1.16-(c)) .

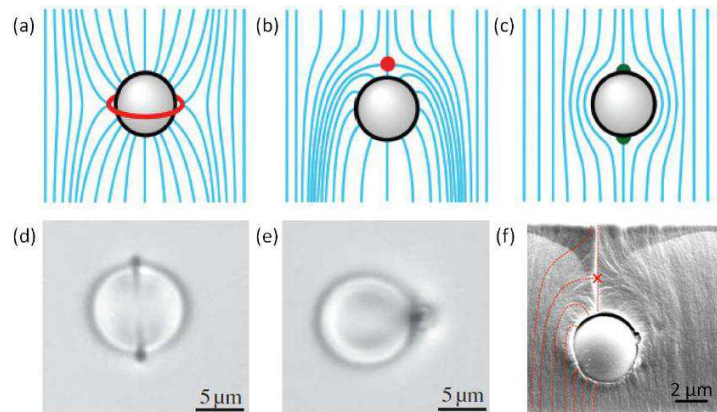


FIGURE 1.16 – Exemples de défauts topologiques du directeur moléculaire de la phase nématique en présence d'inclusions sphériques. (a) et (d) représentant le défaut appelé "anneau de Saturne" et sa mise en évidence à l'aide d'un microscope optique polarisant [52, 56]. (b) et (e) et (f) représentent respectivement un schéma d'un défaut de type "hyperbolique" [57], sa mise en évidence à l'aide d'un microscope optique polarisant [56] et d'un microscope électronique [58]. (c) représente un défaut de type planaire appelé "boojums" [54].

Les distorsions élastiques du champ du directeur occasionnées par la dispersion des colloïdes dans le milieu cristal liquide ont un coût énergétique considérable pour le système. Pour minimiser cet effort énergétique, le système tend à relaxer dans un volume l'ensemble des perturbations en amorçant des interactions élastiques entre les inclusions, qui peuvent être attractives ou répulsives [59, 57]. Ces interactions entre inclusions et les structures des colloïdes qui en résultent, dépendent du type de défauts topologiques autour de ces inclusions. Ainsi un défaut de type dipôle topologique va créer des distorsions élastiques dipolaires à longue portée. L'énergie d'interaction élastique entre deux "dipôles" est dans ce cas attractive à longue distance et ceux-ci vont donc s'attirer

mutuellement et finissent par se positionner parallèlement entre eux le long de l'axe nématique. Les structures qui découlent de cette interaction, sont des chaînes d'inclusions parallèles au directeur (figure 1.17). En revanche, pour des inclusions entourées de défauts topologiques de type anneau de saturne ou des boojums, elles se comportent comme des quadripôles topologiques induisant des distorsions élastiques à longue portée. Il s'en suit un agencement de particules sphériques dans une direction, faisant un angle de  $30^\circ$  par rapport au directeur (figure 1.17) [55].

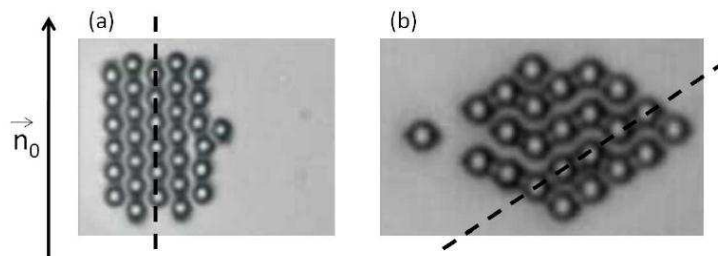


FIGURE 1.17 – Auto-assemblage de nanoparticules sphériques au sein d'un cristal liquide nématique (chaînes linéaires (a) ou obliques (b)) [60].

Des travaux subséquents de Reznikov *et al.* [61] démontrèrent que l'inclusion de NPs de  $S_{n_2}P_2S_6$  entraînent une augmentation de la biréfringence du milieu hôte et une augmentation des températures de transition, dûs aux interactions entre NPs et molécules de NLC.

Les différents travaux expérimentaux (électro-optique, diélectrique, thermodynamique) [46, 47, 48, 49, 50], ont conduit à établir la théorie [45, 51], donnant une explication thermodynamique et électrique des phénomènes décrits lorsqu'on dope des NLC avec des NPs ferroélectriques.

Comme mentionné plus haut, il est de grande utilité de créer des afficheurs

stables avec des faibles temps de réponse et des faibles tensions de seuil [1], mais aussi il est intéressant de créer des dispositifs optoélectroniques [62, 63] et de modifier les propriétés réfractives des métamatériaux [64, 65].

### 1.7.2 Matériaux hybrides à base de Cristaux Liquides Ferroélectriques

Il est possible de doper des CLF avec des particules de taille nanométrique afin d'améliorer leurs propriétés inhérentes (polarisation spontanée, temps de réponse, angle de tilt, permittivité diélectrique, etc..) et ainsi produire des dispositifs [30] plus performants et à moindre coût (dispositifs d'affichage, obturateurs optiques, modulateurs optiques, etc...).

L'une des difficultés de mise en œuvre technologique des dispositifs d'affichage à cristaux liquides ferroélectriques stabilisés par les surfaces, c'est de réaliser et préserver l'arrangement bookshelf des couches smectiques. A cela, il faut rajouter l'extrême sensibilité de cet arrangement vis à vis des chocs et des distorsions mécaniques, l'impossibilité d'obtenir, entre autres, une bonne orientation uniaxe du cristal liquide. Pour palier certains de ces inconvénients, l'une des solutions envisagées consiste à réaliser des composites-polymère cristal liquide [66, 67]. Ces matériaux permettent en effet, d'améliorer les propriétés mécaniques de l'afficheur, grâce à la propriété de résistance aux chocs du polymère, tout en conservant les propriétés électro-optiques du cristal liquide. La première possibilité était de disperser la phase ferroélectrique sous forme de microgouttelettes étirées dans une matrice de polymère amorphe (PDFLC pour Polymer Disperser Ferroelectric Liquid Crystal). Si ce type de composites permet d'envisager des dispositifs d'affichage souples [68], ils nécessitent néanmoins un cisaillement lors de la phase d'élaboration du matériau afin de préserver le caractère bistable de l'afficheur [69, 70], ce qui constitue une grande limitation pour l'utilisation de ces matériaux. La deuxième possibilité consiste à utiliser des composites à porosité ouverte en dispersant un réseau polymère anisotrope dans la phase ferroélectrique. La présence du réseau polymère permet d'une part de stabiliser les couches smectiques rendant ces matériaux potentiellement

utilisables comme afficheurs flexibles de grandes dimensions [71] et d'autre part, d'améliorer les performances de certains effets électro-optiques [67]. En effet, des études ont montré qu'en stabilisant une cellule ferroélectrique initialement bistable par un réseau polymère anisotrope, il est possible de contrôler les niveaux de gris de l'afficheur [72, 67] ou encore de supprimer les défauts zig-zag (géométrie de chevrons des couches smectiques qui apparaissent pour certains composés ferroélectriques et qui réduisent leurs performances électro-optiques).

Le dopage des cristaux liquides par des dyes représente un système alternatif pour modifier leurs propriétés et ainsi créer des dispositifs plus performants. Le principe qui est à la base de ce phénomène, est le photochromisme [73].

Cette propriété donne lieu à une forte modification de la configuration électronique et par conséquent, à d'importantes modifications de certains paramètres physiques (moment dipolaire, indice de réfraction, conductivité, constante diélectrique, ...). Les modifications structurales peuvent être liées à différents processus suivant la famille de photochromes étudiés. Des molécules de certains systèmes photochromes, subissent une isomérisation Cis-Trans autour des doubles liaisons.

L'isomérisation Cis-Trans peut se faire uniquement grâce à des molécules de type azobenzène. En effet, la molécule d'azobenzène existe sous la forme de deux isomères : l'isomère Trans (ou E) et l'isomère Cis (ou Z), qui furent isolés pour la première fois par Hartley [74] en 1937 grâce à des extractions successives (figure 1.18).

La modification géométrique moléculaire du dopant en phase ferroélectrique résultant du processus de photo-isomérisation Trans-Cis se traduit par une modification de l'ordre ferroélectrique qui mène souvent à une transition de phase du type ferro-paraélectrique. Par conséquent, les propriétés optiques, électro-optiques et diélectriques sont également modifiées.

La plupart des études se sont concentrées sur les effets de la lumière sur les températures de transitions des phases et les propriétés optiques de ces systèmes photosensibles car ces caractéristiques sont importantes pour les applications industrielles. Coles *et al.* [75] ont montré que le dopage par des dyes génère un changement des transitions des phases par l'existence de phases photo-induites.



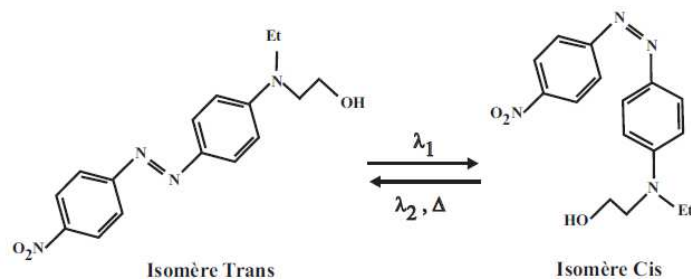


FIGURE 1.18 – Isomérisation réversible des composés azobenzène.

Les effets de la lumière UV sur les comportements optiques et électro-optiques des systèmes azobenzènes ont été également rapportés [76].

Non seulement les propriétés électro-optiques et structurales sont modifiées mais les propriétés des relaxations diélectriques le sont aussi tel qu'il a été montré par Luo *et al.* [77] et Nair *et al.* [78].

Les aerosils, nous l'avons dit plus haut, sont des particules dont la tendance est de s'agglomérer à forte concentration et par conséquent, former des réseaux interconnectés sans pour autant perturber la structure macroscopique de la matrice hôte. Les aerosils existent sous deux formes : hydrophile et hydrophobe.

Il a été montré que la présence des aerosils dans des CLF peut entraîner une diminution des paramètres électro-optiques [79], ainsi qu'une faible diminution de la température,  $T_C$ , de transition  $SmC^* - SmA$  [80, 81, 82]. Des études de spectroscopie diélectrique ont montré que les amplitudes du mode de Goldstone et du mode mou diminuent drastiquement avec la concentration. La fréquence de relaxation du mode de Goldstone et du mode mou présentent une dégénérescence à  $T_C$ , qui est levée en dopant le CLF avec des NPs d'aerosils. Un gap entre les deux fréquences apparaît ainsi à  $T_C$ . Ces phénomènes de dynamique

moléculaire s'expliquent par la formation de réseaux d'aerosils à partir d'une certaine concentration et qui tend à figer le mouvement des molécules du CLF [80, 83, 82, 84].

Une étude théorique et expérimentale réalisée par Cordoyiannis *et al.* [81], met en évidence les effets du dopage des aerosils dans un CLF au voisinage de  $T_C$ . Ils ont observé un étalement de la capacité calorifique ainsi que de l'angle de tilt au voisinage de  $T_C$  lorsque la concentration augmente. De même, ils ont observé une compression des couches smectiques avec la concentration. Ces résultats ont été interprétés grâce à des modèles basés sur la théorie des champs moyens.

Une étude récente réalisée par Rozanski [85] sur des suspensions de nanoparticules de silice hydrophobes/CLF, montre que ces derniers possèdent le même comportement que les suspensions de particules hydrophiles /CLF.

Des nanoparticules métalliques ont été aussi utilisées dans le dopage des CL et reportées dans la littérature. Nous pouvons citer des NPs : l'or, le nickel [86] et le palladium [87]. Les nanoparticules d'or utilisées par exemple, sont sous forme de nanosphères ou de nanobâtonnets. Podgornov *et al.* [88] ont observé une modification des paramètres électro-optiques et diélectriques lorsqu'un CLF est dopé avec des nanobâtonnets de deux diamètres différents. Ce changement des valeurs des paramètres est justifié par des interactions entre les électrons des nanobâtonnets et la surface des molécules de CLF.

Kaur *et al.* [89] et Prakash *et al.* [90] ont étudié optiquement, des suspensions de nanoparticules d'or dans un CLF, lorsqu'une tension continue leur est appliquée. Ils ont découvert que ces systèmes possèdent un effet de mémoire qui garderait la configuration des molécules dans un état (passant ou bloquant) après coupure de la tension. Ce phénomène a été confirmé par spectroscopie diélectrique par Prakash *et al.* [90]. Ce système représenterait une alternative aux composants électroniques et magnétiques connus pour créer des dispositifs à effet mémoire.

Un autre phénomène intéressant qui a été observé dans les nanosuspensions d'or /CLF, est la présence de modes de relaxation diélectriques à très basse fréquence (1 mHz - 100 Hz), qui seraient attribués aux relaxation ioniques et dont l'amplitude et la fréquence de relaxation augmentent avec la température

[91, 92].

Des nanotubes de carbone ont aussi suscité beaucoup d'intérêt de la part de groupes de recherche, pour leurs propriétés mécaniques, électriques et électromécaniques. L'inclusion des nanotubes de carbone dans les cristaux liquides, crée un système dont la structure est différente de celle de la matrice hôte à l'état pur. La figure 1.19, montre l'intérêt foisonnant pour ce type de matériau. Elle donne un histogramme du nombre d'articles traitant de la dispersion de nanotubes de carbone dans les cristaux liquides, en fonction du nombre d'années.

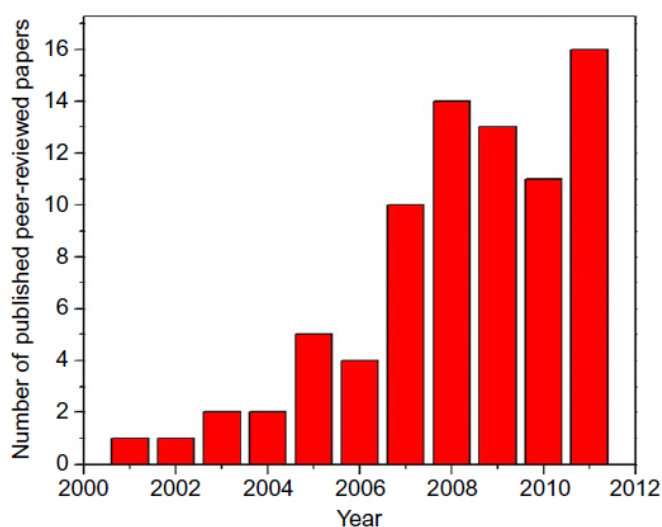


FIGURE 1.19 – Histogramme représentant le nombre d'articles publiés sur les suspensions de nanotubes de carbone/CLs, en fonction du temps [31].

Les groupes qui ont travaillé sur les nanosuspensions de nanotubes de carbone/CLF [93, 94, 95, 96, 97], ont observé une modification des propriétés électro-optiques et diélectriques. Ils attribuent ce changement des paramètres, à un fort ancrage entre les nanotubes et les molécules du CLF.

En 2009, Mikulko *et al.* [98] ont étudié pour la première fois le comportement d'un CLF dopé de nanoparticules ferroélectriques de Titanate de Barium ( $\text{BaTiO}_3$ ). Les propriétés structurales, comme l'épaisseur des couches smectiques,

ainsi que les températures de transition des phases ne sont pas modifiées. Cependant, la polarisation spontanée, le temps de réponse, la permittivité diélectrique diminuent et la fréquence de relaxation du mode de Goldstone, augmente. L'hypothèse avancée pour expliquer ces effets, est le couplage anti-parallèle entre les dipôles des nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  et les dipôles des molécules de CLF. Pour expliquer la diminution du temps de réponse,  $\tau$ , de la nanosuspension, comparée à celle du CLF pur, les auteurs introduisent le champ électrique local,  $E_{loc}$ , (au lieu du champ extérieur appliqué  $E_{ext}$ ) agissant effectivement sur la nanosuspension au sein de la cellule SSFLC [15].

$$E_{loc} = E_{ext} + E_{dep} + E_{ion} \quad (1.54)$$

où  $E_{dep}$  est le champ de dépolarisation dû à la distribution surfacique de charges de polarisation sur les surfaces de la cellule et  $E_{ion}$  est le champ dû aux charges ioniques libres, localisées sur les surfaces.

Les auteurs ont aussi pu déterminer la viscosité rotationnelle de la nanosuspension et ont montré qu'elle est inférieure à celle mesurée pour le CLF pur.

La même année, Liang *et al.* [99], ont dopé un CLF avec des nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$ , à deux concentrations massiques différentes. Les températures des transitions de phase diminuent avec la concentration. Cependant, les paramètres électro-optiques et diélectriques se sont améliorés lorsque la concentration augmente. Les auteurs expliquent cette amélioration par le couplage des moments dipolaires entre le dipôle de la nanoparticule et le dipôle des molécules de CLF; le moment dipolaire de la nanoparticule étant supérieur à celui des molécules, la réponse aux champs électriques, des nanosuspensions, serait supérieure à celle du CLF non dopé.

De leur côté, Coondo *et al.* [100], ont étudié le comportement d'un CLF dopé avec une concentration massique de nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  et ont observé que pour cette dernière, la polarisation spontanée augmente grâce à une forte interaction dipolaire entre le dipôle de la nanoparticule et les molécules de CLF. Les propriétés diélectriques sont aussi modifiées. En effet, la permittivité diélectrique associée au mode de Goldstone du composé est inférieure à celle

du CLF pur. Le phénomène le plus remarquable observé dans ce travail, est l'existence d'un effet mémoire qui existerait uniquement dans la nanosuspension. Ce phénomène a été corroboré par l'application d'un champ électrique continu.

Sur une étude réalisée par Ganguly *et al.* [101], sur trois suspensions de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>/CLF, les auteurs observent une concentration massique critique pour laquelle les propriétés électro-optiques et structurales, présentent un maximum ou un minimum.

Récemment Kumar *et al.* [102], ont observé une modification des propriétés structurales, électro-optiques et diélectriques de suspensions de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub>/CLF, pour deux tailles de nanoparticules différentes.

Le seul travail théorique a été rapporté par Lahiri *et al.* [103], prévoit une augmentation des deux paramètres d'ordre ( $P_S$  et  $\theta_S$ ) à la suite de l'inclusion de nanoparticules dans le milieu CLF. Une augmentation de la température de transition  $SmC^*$ - $SmA$ , de l'ordre de 10 nK, a été estimée à partir de leur modèle.

La ferroélectricité des nanoparticules est liée à leur taille. En effet, d'après le travail théorique de Morozovska *et al.* [104], la taille idéale pour laquelle les particules garderaient leurs propriétés ferroélectriques, est estimée entre 10 nm et quelques centaines de nanomètres. Ceci est à prendre en compte dans l'élaboration de la suspension "mère", nanoparticules/heptane/acide oléique, à partir du broyage de cristaux massifs d'un matériau ferroélectrique [105]. Cependant, dans la suspension "mère", les moments dipolaires des nanoparticules ferroélectriques ne sont pas uniformes; de nombreux agrégats peuvent aussi se former. Cook *et al.* [106], ont inventé un dispositif qui permettrait de recueillir, à partir de la suspension "mère", des nanoparticules avec un moment dipolaire uniforme (nanoparticules monodomaine ou "harvested"), lorsqu'un champ électrique est appliqué au sein de la suspension.

Lorsqu'une tension électrique est appliquée, un gradient de champ électrique entraîne les nanoparticules dans un mouvement de translation, dont la force de mouvement,  $F$ , est décrite par l'équation  $F = (\vec{p} \cdot \nabla)E$ , où  $\vec{p}$  est le moment dipolaire de la nanoparticule et  $E$  le champ électrique dérivé du potentiel appliqué. Par conséquent, seulement les nanoparticules monodomaine sont recueillies. Pour récolter un maximum de nanoparticules "harvested", il faut appliquer des

tensions de l'ordre de 20 kV.

En guise d'exemple, il est convenable de citer les premiers résultats concernant les suspensions de nanoparticules "harvested"/CLN. Le dopage par des nanoparticules "harvested" de  $\text{BaTiO}_3$  dans des CLN, met en évidence une réduction de la tension seuil de l'effet Fredericksz [106, 107]. La nanosuspension  $\text{BaTiO}_3$  "harvested"/CLN est considérée comme un matériau purement ferroélectrique [107].

Le premier travail mettant en évidence le dopage des CLF par des nanoparticules "harvested", a été réalisé par Rudzki *et al.* [108] en 2013. Dans ce travail, différents CLF ont été dopés avec des nanoparticules "harvested" de  $\text{BaTiO}_3$ , de différentes tailles. Les auteurs ont observé une diminution des paramètres électro-optiques et diélectriques lorsque la taille des nanoparticules diminue.

Shukla *et al.* [109] ont aussi étudié le comportement des propriétés électro-optiques et diélectriques des suspensions de nanoparticules ferroélectriques "harvested" de  $\text{LiNbO}_3$ /CLF. Les auteurs de cette étude, ont observé le même comportement que décrit précédemment. Un phénomène relevant de ce travail, est la diminution de la conductivité ionique en fonction de la concentration, qui est expliqué par le phénomène de piégeage des ions par les nanoparticules.

Shukla *et al.* [110] ont étudié le comportement des propriétés électro-optiques et diélectriques de deux CLF différents, l'un dopé avec des nanoparticules "harvested" de  $\text{BaTiO}_3$  et l'autre dopé de nanoparticules "harvested" de  $\text{LiNbO}_3$ .

L'étude des nanocolloïdes à base de cristaux liquides ferroélectriques, reste malgré tout, un sujet nouveau et très peu de travaux s'y sont intéressés, comparé aux nanocolloïdes nématiques. De même, l'influence de colloïdes nanométriques ferroélectriques dans un milieu CLF, constitue encore un champ d'investigation largement ouvert. La question du type d'interaction entre ces colloïdes et le cristal liquide, n'est toujours pas tranchée et beaucoup d'explications avancées dans la littérature, souvent contradictoires entre différents auteurs, relève plutôt du domaine de l'interprétation.

Nous avons donc voulu contribuer à une meilleure compréhension de ces systèmes. Nous nous sommes donc intéressés à la façon dont le comportement collectif des nanocolloïdes évolue avec la teneur en NPs ferroélectriques par l'étude des phénomènes liés à sa ferroélectricité, pour appréhender le type de

couplage entre les NPs et le milieu CLF. Nous avons également approfondi cette étude en nous intéressant tout particulièrement aux deux modes de relaxation diélectriques liés à la ferroélectricité. Le premier, visible sur tout le domaine d'existence de la phase ferroélectrique, alors que le second n'apparaît qu'au voisinage de la transition ferroélectrique-paraélectrique.

# Élaboration des nanosuspensions ferroélectriques et dispositifs expérimentaux de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux de base qui ont servi à la préparation des nanosuspensions ferroélectriques, c'est-à-dire, le CLF ainsi que les nanoparticules. Une brève description du comportement mésomorphe du CLF, ainsi que des caractéristiques morphologiques des nanoparticules sera donnée. Nous allons ensuite décrire le protocole d'élaboration qui nous a permis d'obtenir les nanosuspensions et nous présenterons les dispositifs expérimentaux de caractérisation de leurs propriétés ferroélectriques, thermodynamiques et diélectriques.

## 2.1 Matériaux utilisés

Il a été vu dans le chapitre précédent, que les travaux portant sur les mélanges entre nanoparticules ferroélectriques et Cristaux Liquides Nématiques (NLC) sont abondants. Cependant, il n'y a pas assez de publications portant sur les nanocolloïdes à base de nanoparticules (NPs) et de CLF. Jusqu'à présent, les travaux publiés sur ce genre de nanocolloïdes, concernent les NPs de Titanate de Barium ( $\text{BaTiO}_3$ ). La rareté des travaux publiés sur les NPs de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  et



leur forte polarisation spontanée ( $P_S$ ), justifient notre choix pour l'ensemble du travail.

### 2.1.1 Le cristal liquide ferroélectrique

Le cristal liquide ferroélectrique qui sera utilisé comme matrice est un mélange multicomposants commercial connu sous la dénomination Felix 017/100. Il a été fourni par la société AZ Electronics (Allemagne); la formulation n'étant pas connue. La séquence des phases est :

$$\text{Cr} \leftrightarrow -28^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{SmC}^* \leftrightarrow 70,63^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{SmA} \leftrightarrow 73,33^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{N}^* \leftrightarrow 84,6^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{Iso}$$

Ce composé présente la phase  $\text{SmC}^*$  ferroélectrique sur un large domaine de température de  $-28^\circ\text{C}$  à  $70,6^\circ\text{C}$ . Le pas d'hélice de ce composé, mesuré par Krueger et Giesselmann [111] en phase  $\text{SmC}^*$ , pour une plage de températures comprises entre  $22^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ , varie entre  $27\ \mu\text{m}$  et  $45\ \mu\text{m}$  respectivement. Puisque le pas d'hélice ne présente pas de variations importantes dans cette plage de températures, nous avons pris pour la suite de ce travail, une valeur constante du pas mesuré à la température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), c'est-à-dire,  $30\ \mu\text{m}$ . Dans le tableau 2.1, sont reportées les propriétés du cristal liquide telles qu'elles nous ont été fournies par la société AZ Electronics :

	$P_S$ (nC/cm <sup>2</sup> )	$\gamma_{GM}$ (mPa·s)	$\theta$ (°)
<i>Felix 017/100</i>	47	116	27.5

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques du cristal liquide ferroélectrique, Felix 017/100.

où  $P_S$  est la polarisation spontanée,  $\gamma_{GM}$  la viscosité rotationnelle et  $\theta$  l'angle de tilt. L'ensemble de ces paramètres ont été mesurés à  $25^\circ\text{C}$ .

### 2.1.2 Les nanoparticules de Thyiohypodiophosphate d'Étain ( $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ )

Le cristal de Thyiohypodiophosphate d'Étain ( $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ) est un matériau semi-conducteur et ferroélectrique [112, 113] idéal pour des applications photoréfractives [114], photovoltaïques [115], piézoélectriques [116], optiques [117] et électro-optiques [118].

A l'état massif et à température ambiante, le cristal de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  est ferroélectrique avec une structure de maille monoclinique de groupe d'espace  $m$ . A la température de Curie,  $T_C = 66^\circ\text{C}$ , la phase ferroélectrique subit un changement de phase du second ordre vers une phase paraélectrique de groupe d'espace  $2/m$  [117]. La maille élémentaire de la phase paraélectrique a été définie par Dittmar et Schäfer [119] avec les paramètres  $a = 0,9378\text{ nm}$ ,  $b = 0,7448\text{ nm}$ ,  $c = 0,6513\text{ nm}$  et  $\beta = 91,15^\circ$  (figure 2.1). Dans la phase ferroélectrique, la polarisation spontanée est parallèle à la direction  $[101]$  et vaut  $14\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour le cristal à l'état massif.

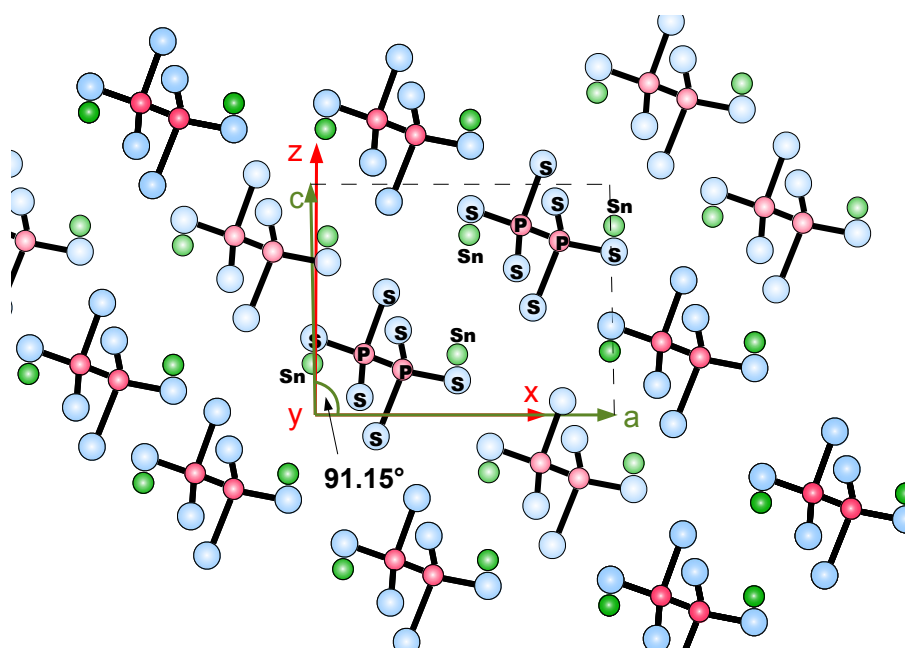


FIGURE 2.1 – Structure du  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Le plan de symétrie est parallèle au plan de la figure. La maille de base est indiquée par les lignes en pointillés

Les nanoparticules de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  utilisées dans ce travail de thèse, sont issues de cristaux synthétisés par le Dr. A. Grabar (Uzhgorod National University, Ukraine). La permittivité diélectrique d'un monocristal dépend de la direction ; elle varie de 40 selon la direction  $[010]$  à 300 selon la direction de l'axe polaire  $[100]$ . Cette permittivité augmente fortement en fonction de la température et peut atteindre une valeur de 9000, au voisinage de  $T_C$ . En revanche, dans les céramiques de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , la valeur maximale atteinte à  $T_C$  est beaucoup plus

faible, environ 260.

Il est possible d'obtenir des nanoparticules à partir de cristaux massifs de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  par broyage. Cette opération a été réalisée par l'équipe du Pr. Y. Reznikov (Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine). Elle consiste en un broyage pendant 120 h, d'un mélange des cristaux massifs de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  avec de l'heptane et un surfactant (acide oléique) pour empêcher la formation d'agrégats. L'opération de broyage est ponctuée par d'arrêts réguliers pour éviter les inévitables réchauffements dues à un broyage prolongé et susceptible de perdre la propriété de ferroélectricité des nanoparticules. La suspension "mère" est obtenue en dispersant les nanoparticules obtenues dans de l'heptane avec une concentration massique de 0.1 %. La teneur dans la suspension de l'acide oléique est dans une proportion de 1 :1 en masse par rapport aux nanoparticules. Pour caractériser l'aspect morphologique des nanoparticules, celles-ci ont été caractérisées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM Veeco multimode). Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe pour obtenir une topographie avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de micromètres au dixième de nanomètre. Les topographies ont été réalisées en mode tapping. Dans ce mode, la pointe oscille à la fréquence de résonance du microlevier, qui vient frôler la surface de l'échantillon par intermittence. Les micrographies AFM ont été obtenues sur des échantillons de la suspension "mère", déposés sur un substrat en quartz par dip coating; l'évaporation de l'heptane est nécessaire avant la mise sous pointe.

La figure 2.2 - (a), montre une répartition plutôt homogène des nanoparticules de forme sphérique, qui traduit une bonne dispersion de celles-ci au sein de la suspension. Cependant, au sein de la suspension, des agrégats peuvent se former et entraîner une distribution des nanoparticules plutôt inhomogène. Ceci est illustré sur la figure 2.2 - (b) où les agrégats sont encerclés en rouge sur la micrographie AFM. A partir des clichés AFM, on peut faire une évaluation de la taille moyenne des nanoparticules. La figure 2.3 résume les estimations effectuées à partir de l'ensemble des clichés réalisés. L'histogramme représentant la proportion de nanoparticules en fonction de leur taille a été ajusté à l'aide de la distribution donnée par la relation 2.1 :

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} \frac{e^{-2(r-r_c)^2}}{\omega^2} \quad (2.1)$$

Le diamètre moyen des nanoparticules,  $r_c$ , obtenu après ajustement est de  $38,60 \pm 8,66$  nm. Dans ce qui suit et pour simplifier les calculs, nous considérons un rayon moyen,  $R$ , de 20 nm.

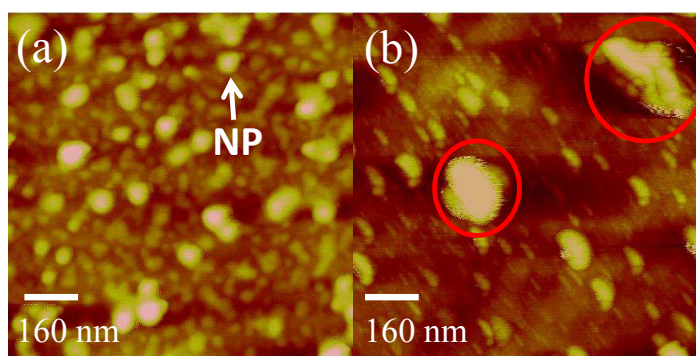


FIGURE 2.2 – Micrographies AFM obtenues en mode tapping, d'échantillons prélevés à partir de la suspension "mère" montrant une distribution plutôt homogène des nanoparticules (a), avec la présence de quelques agrégats (encerclés en rouge) (b).

## 2.2 Élaboration des nanocolloïdes nanoparticules Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>/CLF

Avant de préparer les nanocolloïdes Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>/CLF, la suspension "mère" a été traitée aux ultrasons pendant 30 min à température ambiante pour minimiser la quantité d'agrégats. La suspension est ensuite laissée décanter pendant 30 min et un échantillon de celle-ci est prélevé et ajouté au CLF à différentes concentrations massiques. Les mélanges ont été ensuite placés sur une platine chauffante munie d'un agitateur magnétique pendant 1 h, à 50 °C. Pour permettre l'évaporation d'heptane, les mélanges ont été placés à nouveau dans le bac à ultrasons sous hôte

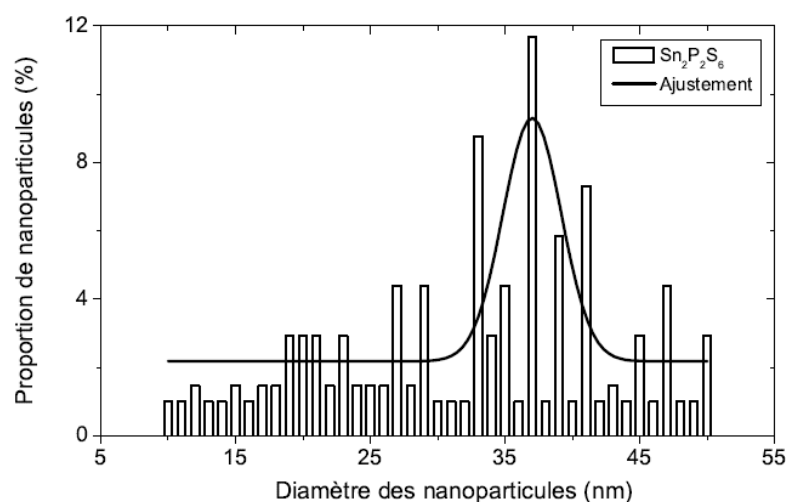


FIGURE 2.3 – Dispersion de la taille des nanoparticules de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  évaluée à l'aide des micrographies AFM.

aspirante jusqu'à évaporation complète de l'heptane. Le protocole d'élaboration des nanosuspensions est résumé sur la figure 2.4.

Six mélanges à faibles concentrations massiques en nanoparticules (de 0.1 à 1 *wt.*%) ont été élaborés. Par la suite, nous abandonnerons la notation *wt.*%, qui indique la concentration massique en nanoparticules, pour la remplacer par %.

## 2.3 Dispositifs expérimentaux de caractérisation

### 2.3.1 Caractérisations optique et thermodynamique

L'identification des phases et l'étude des transitions de phase des nanocolloïdes, ont été réalisées à l'aide de deux techniques : la Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la microscopie optique en lumière polarisée.

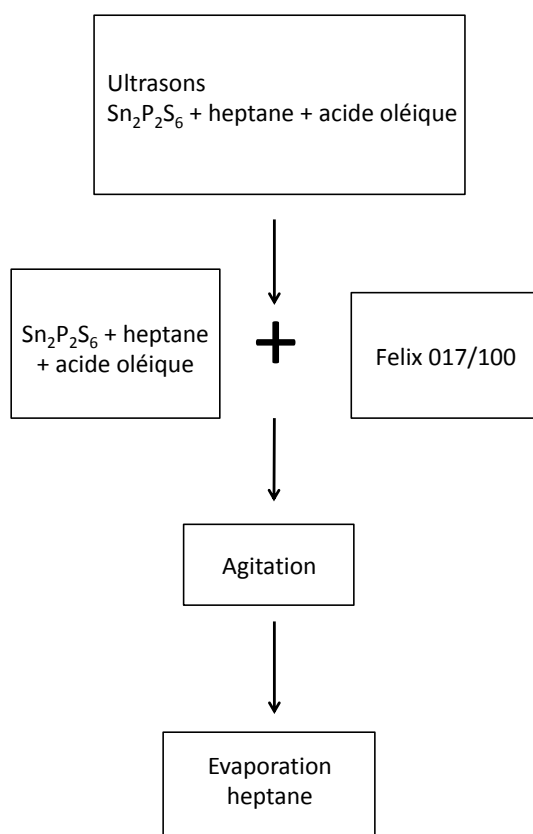


FIGURE 2.4 – Étapes résumant le protocole d'élaboration des nanocolloïdes

### Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette technique consiste à mesurer le transfert thermique différentiel entre une cellule échantillon et une cellule référence. Les deux cellules sont placées dans un four dont la puissance thermique est ajustée pour égaliser la température des cellules. L'enregistrement du flux thermique différentiel en fonction de la température (ou du temps), est appelé thermogramme. L'appareil utilisé pour cet étude est un calorimètre de type DSCQ1000 (TA Instruments). Il est couplé à un dispositif de refroidissement contrôlé par azote liquide. Cette technique de calorimétrie permet de détecter les transitions des phases et de déterminer le caractère 1<sup>er</sup> ou 2<sup>nd</sup> ordre de ces transitions.

### Microscopie optique en lumière polarisée

L'observation des textures des échantillons ainsi que leurs changements, ont été réalisés par un microscope optique en lumière polarisée (LEICA DMRXP) équipé d'une platine chauffante et réfrigérante de type LINKAM LTS 350 contrôlée par un module LINKAM TMS 93. Les observations étant effectuées avec le échantillons placés entre polariseur et analyseur croisés.

#### 2.3.2 Caractérisations électro-optiques

La caractérisation électro-optique permet la mesure de la réponse optique d'un échantillon quand il est soumis à un champ électrique. Cette caractérisation permet dans le cas des cristaux liquides de déterminer la transmittance d'un échantillon, généralement placé entre analyseur et polariseur croisés et soumis à un champ électrique, en mesurant la lumière qui y est transmise. Elle permet aussi la mesure du temps de réponse optique quand le champ appliqué est alternatif en forme créneau de basse fréquence. Dans le cas des cristaux liquides ferroélectriques, cette technique permet particulièrement la mesure de l'angle d'inclinaison en observant le contraste optique de la cellule entre deux états (passant/bloquant) sous champ électrique.

##### a) Principe de mesure de l'angle d'inclinaison

L'application d'un champ électrique  $+\vec{E}/-\vec{E}$  à une cellule de CLF, oriente le dipôle ferroélectrique parallèlement au champ et provoque un basculement des molécules d'un angle  $2\theta$  (figure 2.5).

L'angle  $2\theta$  est mesuré de la façon suivante : L'échantillon dans la phase  $SmC^*$  déroulée, observé entre polariseur (P) et analyseur (A) croisés, est placé de manière à obtenir l'extinction sur l'état stable correspondant à  $+\vec{E}/-\theta$  (figure 2.5- (a)). Dans ce cas, les lignes neutres extraordinaires des molécules sont parallèles au polariseur. Le champ électrique statique est ensuite inversé ( $-\vec{E}$ ), les molécules basculent dans l'autre état stable  $+\theta$  (figure 2.5- (b)). Pour retrouver l'extinction avec le même champ statique que dans la situation de la figure 2.5- (a), il est nécessaire de tourner la cellule de CLF, entre polariseur et analyseur

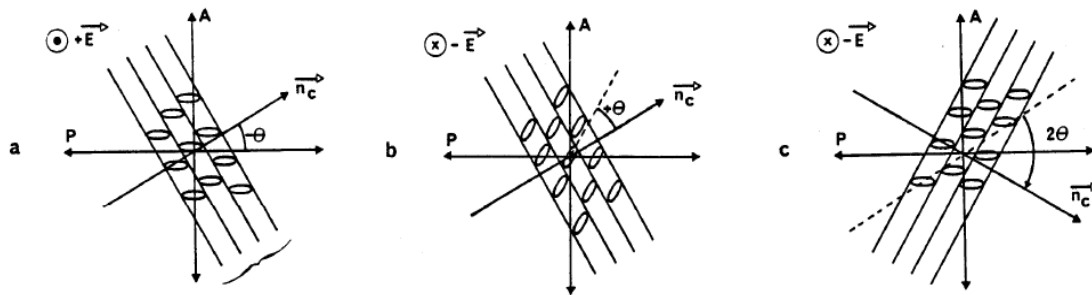


FIGURE 2.5 – Illustration des étapes de mesure de l'angle d'inclinaison  $\theta$  ( $\vec{n}_c$  : normale aux couches smectiques).

croisés, de  $2\theta$  (figure 2.5- (c)); l'angle  $\theta$  ainsi mesuré correspond à l'angle de tilt moléculaire. Si l'hélice n'est pas complètement déroulée mais seulement linéairement déformée, l'angle mesuré correspond à l'angle d'inclinaison apparent associé à la rotation de l'axe optique de la cellule sous champ électrique.

### b) Préparation des cellules de mesure

Nous avons utilisé des cellules commerciales (INSTEC, USA) (figure 2.6) dont l'épaisseur est de  $9\ \mu\text{m}$ . Chaque lame de verre est recouverte d'une fine couche conductrice transparente d'Oxyde d'Indium et d'Étain (ITO) et de surface active d'environ  $25\ \text{mm}^2$ .



Pour favoriser l'ancrage planaire des molécules du cristal liquide, les deux lames ont été recouvertes d'un polymère brossé (polymide).

Les contacts électriques sont réalisées au niveau des électrodes en ITO, par l'intermédiaire de fils d'argent (Goodfellow AG005840) collés à l'aide d'une laque d'argent à forte viscosité afin qu'elle ne diffuse à l'intérieur de la cellule et ainsi mette les électrodes d'ITO en court-circuit.

Un échantillon du matériau à étudier est introduit dans la cellule en phase liquide isotrope par capillarité. La cellule est ensuite refroidie lentement jusqu'à la température ambiante en imposant un champ électrique alternatif d'amplitude  $4 \text{ V}/\mu\text{m}$  et de fréquence 10 Hz. L'état d'alignement de la cellule est contrôlé au microscope optique.

### c) Dispositif expérimental

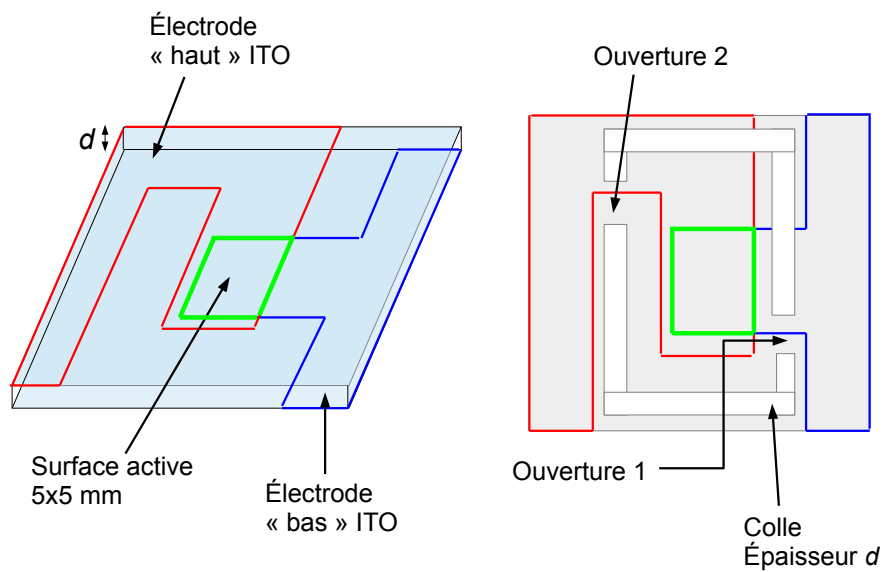
Le dispositif expérimental permettant les mesures électro-optiques est illustré dans la figure 2.7. Il contient les éléments suivants :

- Une platine chauffante (Linkam LTS 350) associée à un module (Linkam TMS 93), dans laquelle est placée la cellule
- Un générateur de fonctions (Agilent 33120A) associé à un amplificateur de tension (FLC Electronics)
- Un microscope optique polarisant
- Un oscilloscope numérique qui permet de visualiser la tension appliquée à l'échantillon

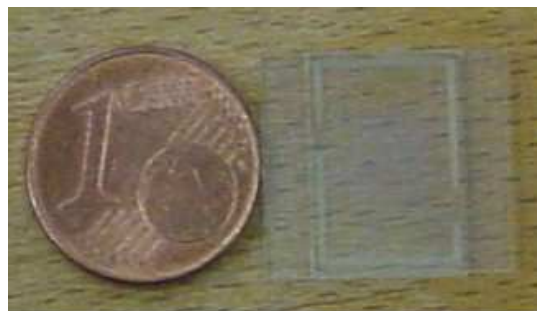
### 2.3.3 Caractérisation ferroélectrique

La mesure de la polarisation spontanée ( $P_S$ ) d'un matériau ferroélectrique est basée sur la mesure de courant de dépolarisation généré par un champ électrique alternatif de forme triangulaire [120]. Cette méthode permet aussi de mesurer le temps de réponse ferroélectrique,  $\tau$ , [121] et la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{GM}$ .

#### a) Mesure de la polarisation spontanée $P_S$



(a) Perspective cavalière et représentation 2D d'une cellule INSTEC.



(b) Dimension d'une cellule INSTEC.

FIGURE 2.6 – Images des cellules INSTEC.

L'application d'un champ alternatif suffisamment élevé entre les armatures d'un condensateur contenant un matériau ferroélectrique, induit, par couplage entre la polarisation et le champ, un retournement de la polarisation du matériau.

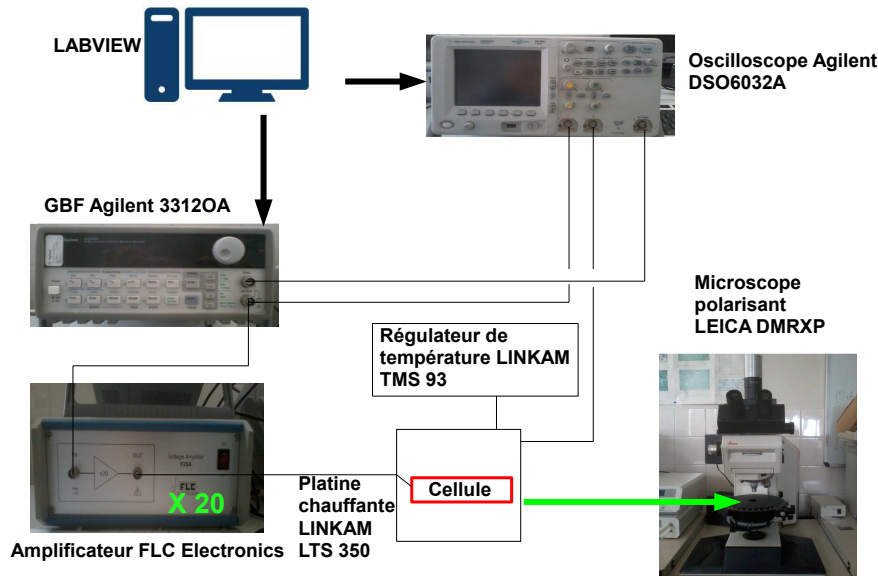


FIGURE 2.7 – Dispositif expérimental de caractérisation électro-optique.

La cellule contenant le matériau ferroélectrique, est assimilée à un condensateur ( $C$ ) en parallèle à une résistance ( $R_c$ ). Elle est connectée en série avec une résistance de charge ( $R$ ) qui sert de sonde de mesure de la charge de polarisation ( $Q_p$ ). L'ensemble est alimenté par un signal alternatif triangulaire (figure 2.8).

L'application d'un champ électrique triangulaire entre les électrodes de la cellule, induit un courant  $i(t)$  qui est la somme de 3 courants :

- $i_c$  : le courant dû à l'accumulation de charge dans le condensateur  $C$  :  

$$i_c = CV$$
- $i_r$  : le courant ionique dû au mouvements de charge traversant l'échantillon : 
$$i_r = \frac{V}{R_c + R}$$
- $i_p$  : le courant dit de dépoliarisation. Lorsque la polarisation du matériau change de signe, suite au renversement du champ électrique, la résistance  $R$  est parcourue par le courant  $i_p = \frac{dQ_p}{dt}$  crée par les charges  $Q_p$  qui viennent sur les électrodes pour écranter les charges de polarisation. Pour une cellule dont la surface active est  $S$  et dont la polarisation spontanée du milieu est  $P$ , le renversement implique une charge totale égale à  $2Q_p$ , soit :

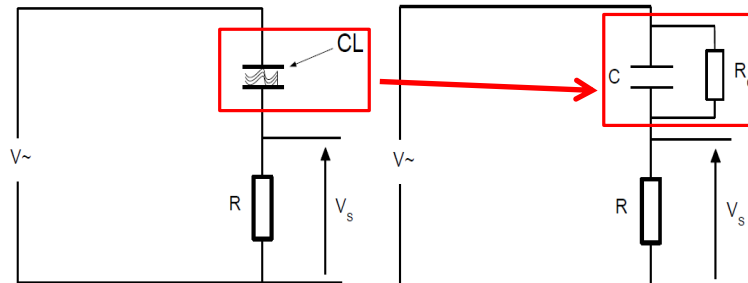


FIGURE 2.8 – Circuit électrique équivalent de la cellule de mesure.

$$\int_0^{\infty} i_p dt = 2Q_p = 2\sigma_p \cdot S = 2PS \quad (2.2)$$

où  $\sigma_p$  est la densité surfacique de charge de polarisation, définie par  $\sigma_p = \vec{P} \cdot \vec{S}$

Par conséquent, le courant  $i(t)$  s'écrit alors :

$$i(t) = i_c + i_r + i_p \quad (2.3)$$

La tension  $V_s$  enregistrée par l'oscilloscope, comporte les trois contributions (figure 2.8) :

$$V_s = R(i_c + i_r + i_p) \quad (2.4)$$

### b) Mesure du temps de réponse électrique, $\tau$ , et de la viscosité rotationnelle, $\gamma_{GM}$

En phase  $SmC^*$  soumise à un champ électrique, les mouvements de rotation du directeur  $\vec{n}$  sur le cône smectique, sont décrits par l'équation ci-dessous :

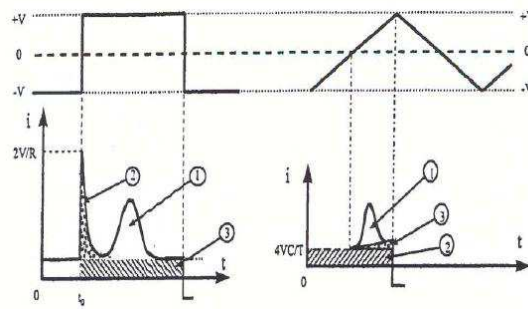


FIGURE 2.9 – Contribution au courant total,  $i$ , dans la cellule en réponse à des signaux carrés (à gauche) et triangulaires (à droite). (1)  $i_p$ , (2)  $i_c$  et (3)  $i_r$ .

$$\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial t} + P_S E \sin \varphi = 0 \quad (2.5)$$

qui conduit à :

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{P_S E}{\gamma} \sin \varphi = -\frac{\sin \varphi}{\tau} \quad (2.6)$$

qui traduit l'équilibre dynamique entre les forces visqueuses et les forces électriques.

Les solutions de cette équation sont de la forme :

$$\varphi(t) = 2 \arctan\left(\tan \frac{\varphi_0}{2} e^{-t/\tau}\right) \quad (2.7)$$

où  $\tau = \frac{\gamma}{P_S E}$  et  $\varphi_0$  est l'angle entre  $\vec{P}_S$  et  $\vec{E}$  à l'instant  $t = 0$ .

Le courant de dépolarisation s'écrit :

$$i_p = -PS \sin \varphi \frac{d\varphi}{dt} \quad (2.8)$$

En utilisant l'équation 2.6 dans l'expression de 2.8, nous retrouvons l'expression du courant de dépolarisation qui est décrit par un pic d'équation :

$$i_p(t) = \frac{P_S S}{\tau} \sin^2 \varphi(t) \quad (2.9)$$

où  $0 \leq \varphi \leq \pi$ .

Le maximum de  $i_p(t)$  est obtenu pour  $\varphi(t) = \frac{\pi}{2}$ , soit :

$$(i_p)_{max} = \frac{P_S S}{\tau} \quad (2.10)$$

soit,  $\tau = \frac{P_S S}{(i_p)_{max}} = \frac{\gamma}{PE}$ . On peut alors en déduire l'expression de la viscosité rotationnelle,  $\gamma$  :

$$\gamma = \tau P_S E = \frac{P_S^2 S E}{(i_p)_{max}} \quad (2.11)$$

Le temps de réponse électrique,  $\tau$ , est déterminé expérimentalement à partir du pic de polarisation. Il correspond au temps entre l'inversion du champ électrique et le maximum du pic de polarisation.

### 2.3.4 Spectroscopie diélectrique

#### a) Dispositif expérimental

La spectroscopie diélectrique est basée sur le couplage entre un champ électrique extérieur alternatif et l'ensemble des charges libres et des moments dipolaires portés par les constituants du matériau. Les grandeurs caractéristiques de ce couplage sont les parties réelles,  $\varepsilon'(f, T)$ , et imaginaire,  $\varepsilon''(f, T)$ , de la permittivité diélectrique complexe  $\varepsilon^*(f, T)$ , qui dépendent de la fréquence  $f$  du champ alternatif et de la température. La technique consiste à mesurer la capacité  $C$  et la conductance  $G$  de la cellule (figure 2.10).

L'admittance de la cellule, s'écrit en fonction de son impédance  $Z$  :

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jC\omega = j\omega\varepsilon^*C_0 \quad (2.12)$$

avec  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  la permittivité du milieu,  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation et  $C_0$  la capacité à vide de la cellule. Par conséquent, nous pouvons déduire les expressions réelle et imaginaire de la permittivité du milieu, respectivement :  $\varepsilon' = \frac{C}{C_0}$  et  $\varepsilon'' = \frac{G}{\omega C_0}$ . Il est ainsi nécessaire de déterminer, préalablement, la capacité de la cellule à vide. Expérimentalement, on fait un étalonnage avec une cellule vide.

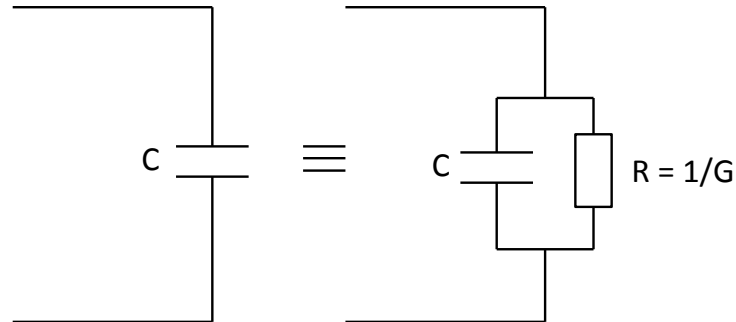


FIGURE 2.10 – Schéma équivalent de la cellule de mesure en spectroscopie diélectrique.

Sous ces considérations, nous pouvons écrire la permittivité complexe en fonction de  $\omega$  comme :  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0}$ .

Lorsqu'un champ électrique alternatif  $E^*(\omega) = E_0 e^{j\omega t}$  est appliqué entre les deux électrodes de la cellule, l'impédance complexe devient  $Z^* = Z_r + jZ_i$  et la permittivité diélectrique complexe devient :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{J^*(\omega)}{j\omega E^*(\omega)} = \frac{1}{j\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (2.13)$$

avec

$$\frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (2.14)$$

où  $J^*(\omega)$  est la densité de courant complexe. Nous pouvons déduire les composantes réelles et imaginaires de  $\varepsilon^*(\omega)$  :

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{Z_i}{\omega C_0 Z^2} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{Z^2 - Z_r R}{\omega R C_0 Z^2} \quad (2.16)$$

où  $Z^2 = Z_r^2 + Z_i^2$ .

Le dispositif qui permet la mesure des permittivités est un analyseur d'impédances. Il est composé des éléments suivants (figure 2.11) :

- Un porte-échantillons dont la description est représentée sur la figure 2.12.
- Un régulateur de température Eurotherm 3405.
- Un analyseur d'impédances HP4284A dont la gamme de fréquences est 20 Hz - 1 MHz. La tension sinusoïdale appliquée par l'analyseur d'impédances est de 100 mV.
- Un ordinateur équipé d'une plateforme HPVVEE pour piloter automatiquement la régulation de température et la mesure de l'impédance de l'échantillon.

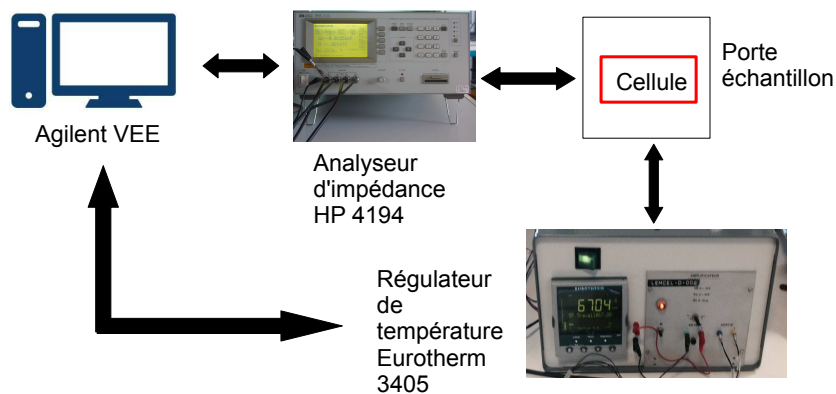


FIGURE 2.11 – Dispositif expérimental permettant la mesure des permittivités diélectriques.



Le porte échantillons consiste en un ensemble "porte-échantillon + support" en laiton . Le porte-échantillon comprend deux pièces (couvercle + base) dans lequel on place la cellule de CL au centre. Il est muni d'un capteur de régulation de température. Des connecteurs de type SMA sont vissés au porte-échantillon pour réaliser le contact électrique entre les électrodes supérieures et inférieures de la cellule de mesure. La communication entre le porte-échantillon et l'analyseur d'impédance se fait grâce à des bornes de type BNC. Le support est muni d'une sonde Pt100 pour mesurer la température au niveau de l'échantillon.

Puisque les cellules INSTEC (utilisées pour les mesures électro-optiques et ferroélectriques) ne sont pas adaptées à notre cellule mécanique, de par leurs dimensions, nous utilisons des cellules commerciales AWAT (Pologne), d'épaisseur  $20\ \mu\text{m}$  et dont la résistivité est faible ( $10\ \Omega\ \square$ ). L'avantage de ce système par rapport à la platine chauffante LINKAM, est de s'affranchir de la résistivité produite par la laque d'argent et des relaxations dipolaires issues des couches d'ITO. En effet, la réponse diélectrique de ces deux derniers est visible à des fréquences de l'ordre de  $1 \times 10^5\ \text{Hz}$  -  $1 \times 10^6\ \text{Hz}$  et viennent souvent masquer des relaxations intrinsèques au matériau comme le mode mou, visible vers  $1 \times 10^4\ \text{Hz}$ .

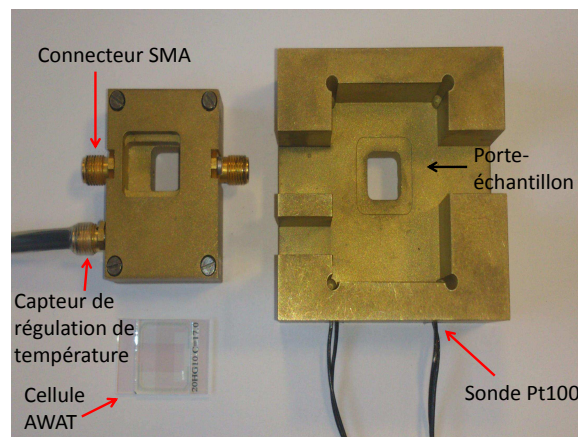


FIGURE 2.12 – Cellule qui sert de porte-échantillon pour les mesures diélectriques

Le principe de remplissage des cellules AWAT est le même que pour les cellules INSTEC, à savoir, le matériau en phase isotrope pénètre par capillarité dans la cellule et est refroidi jusqu'à atteindre la phase  $SmC^*$  à température

ambiante. Le contrôle de l'alignement et l'observation de la texture se font grâce au microscope optique polarisant. Le remplissage et l'alignement se font sur la platine chauffante LINKAM pour éviter tout débordement de CLF qui pourrait entraîner un faux-contact entre la cellule AWAT et la cellule mécanique.

### 2.3.5 Exploitation des spectres diélectriques

Au chapitre 1, on a introduit les modèles qui permettent de décrire la dynamique moléculaire et les relaxations diélectriques. Le modèle établi par Debye (équation 1.23) suppose que tous les dipôles du système relaxent au même temps, or cette dynamique n'est pas vraie dans la réalité.

Pour cela, Cole et Cole ont corrigé le modèle en prenant en compte la distribution des temps de relaxation des dipôles et la conductivité ionique :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \left(j \frac{f}{f_c}\right)^{1-\alpha}} + \frac{\sigma}{j2\pi f^n \varepsilon_0} \quad (2.17)$$

L'analyse des spectres diélectriques (ou fit) se fait par le biais de cette équation et permet de déterminer : la permittivité statique,  $\varepsilon_s$ , la permittivité hautes fréquences,  $\varepsilon_\infty$ , l'amplitude de la relaxation diélectrique,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ , la fréquence de relaxation,  $f_c$  le coefficient de distribution,  $\alpha$ , le paramètre d'ajustement,  $n$  et la conductivité,  $\sigma$ . Des spectres diélectriques sont représentés sur la figure 2.13.

La relation peut se généraliser pour  $m$  modes de relaxation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^m \frac{\Delta\varepsilon_i}{1 + \left(j \frac{f}{f_{c_i}}\right)^{1-\alpha_i}} + \frac{\sigma}{j2\pi f^n \varepsilon_0} \quad (2.18)$$

où  $i$  désigne le  $i^{\text{ème}}$  mode de relaxation.

## 2.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les matériaux de base qui ont servi à l'élaboration des nanocolloïdes, ainsi que le protocole qui a permis d'obtenir des nanosuspensions stables. Les techniques qui ont permis leurs caractérisations

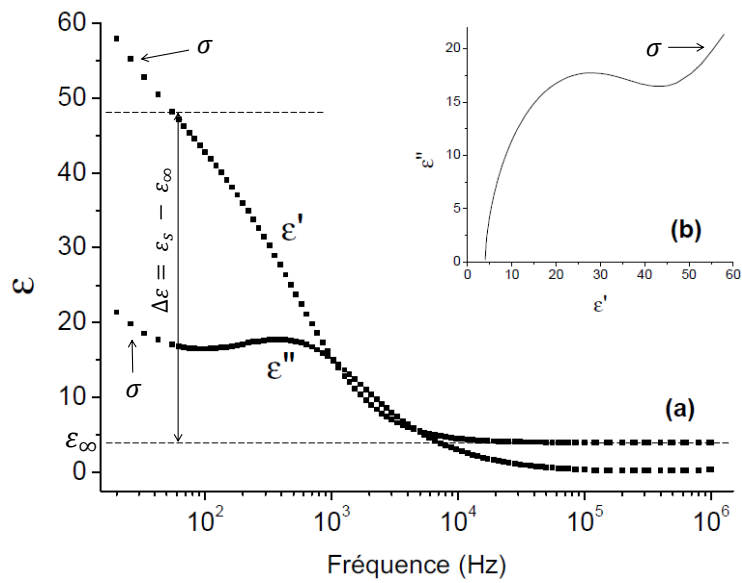


FIGURE 2.13 – (a) Spectres diélectriques ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) en fonction de la fréquence pour un mode de relaxation. La conductivité est visible entre 20 Hz et 60 Hz. (b) Diagramme de Cole-Cole.

ont aussi été présentées. Les chapitres suivants seront consacrés à la présentation des résultats de ces caractérisations et à leurs discussions.

# Mesures thermodynamiques et ferroélectriques

L'objet de ce chapitre est de présenter les propriétés mésomorphes, ferroélectriques et électro-optiques des nanocolloïdes ferroélectriques. Nous discutons dans un premier temps de leurs comportements mésomorphes observés par microscopie optique et calorimétrie. Nous allons ensuite nous intéresser à leurs propriétés ferroélectriques et électro-optiques afin de déterminer l'effet occasionné par la suspension de nanoparticules dans le milieu cristal liquide (CL) sur l'ensemble de ces propriétés. Nous mènerons pour cela et tout au long de ce chapitre, une analyse comparative entre les propriétés du cristal liquide et celles des nano-suspensions.

## 3.1 Etude des propriétés mesomorphes des nanocolloïdes

### 3.1.1 Observation des textures par thermomicroscopie optique

Les figures 3.1, 3.2 et 3.3 montrent des exemples de textures observées entre polariseurs croisés sur des échantillons d'épaisseur  $9\ \mu\text{m}$  de cristal liquide pur et de nanocolloïdes en orientations planaires. Les figures 3.1, 3.2 et 3.3 illustrent les textures en phase  $SmC^*$ ,  $SmA$  et  $N^*$  respectivement, à champ électrique nul

pour différentes concentrations en nanoparticules (NPs). Les textures de la phase  $SmC^*$  (figure 3.1), montrent une structure non homogène contenant des défauts de type zig-zag et ce pour l'ensemble des concentrations étudiées. Ces défauts engendrent de la diffusion de la lumière traversant les échantillons et rendent difficile l'observation d'effets des NPs. En revanche, les textures des phases  $SmA$  (figure 3.2) et  $N^*$  (figure 3.3) sont plus homogènes, avec beaucoup moins de défauts qu'en phase  $SmC^*$ . On peut ainsi constater que globalement, en phase  $SmA$  et  $N^*$ , les textures des nanocolloïdes restent identiques à celles du cristal liquide pur. On constate aussi l'apparition d'agrégats visibles au microscope à partir d'une concentration de 0.3 % en NPs et qui deviennent plus importants à mesure que la concentration en NPs augmente.

Le comportement mésomorphe de l'ensemble des nanocolloïdes étudiés, a été établi en exploitant les résultats observés au chauffage avec une vitesse de  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  en thermomicroscopie. Les températures des transitions correspondantes aux changements de textures ont été relevées et ont permis de déterminer le diagramme des phases des mélanges, représenté sur la figure 3.4.

### 3.1.2 Observation par analyse enthalpique différentielle

L'étude du comportement mésomorphe des mélanges a été réalisé par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) à l'aide du calorimètre Q1000 (TA Instruments). Les thermogrammes obtenus pour l'ensemble des mélanges sont représentés sur la figure 3.5.

Contrairement aux observations par thermomicroscopie, où les changements d'état sont repérés par une modification de texture, celles effectuées par AED se basent sur le caractère enthalpique des transitions. La transition  $N^*$ -Iso est du 1<sup>er</sup> ordre, elle est identifiée sur le thermogramme par un pic enthalpique traduisant son caractère énergétique. Tandis que les transition  $SmC^*$ -  $SmA$  et  $SmA$ -  $N^*$  sont du 2<sup>e</sup> ordre et sont identifiables sur le thermogramme par des sauts sur la ligne de base, caractéristiques d'un changement de chaleur spécifique du matériau de part et d'autre de la transition. Il est à noter que le saut de ligne de base caractérisant la transition  $SmC^*$ -  $SmA$ , n'est pas clairement visible sur le thermogramme pour les concentrations en NPs supérieures à 0.1 %. Il est en

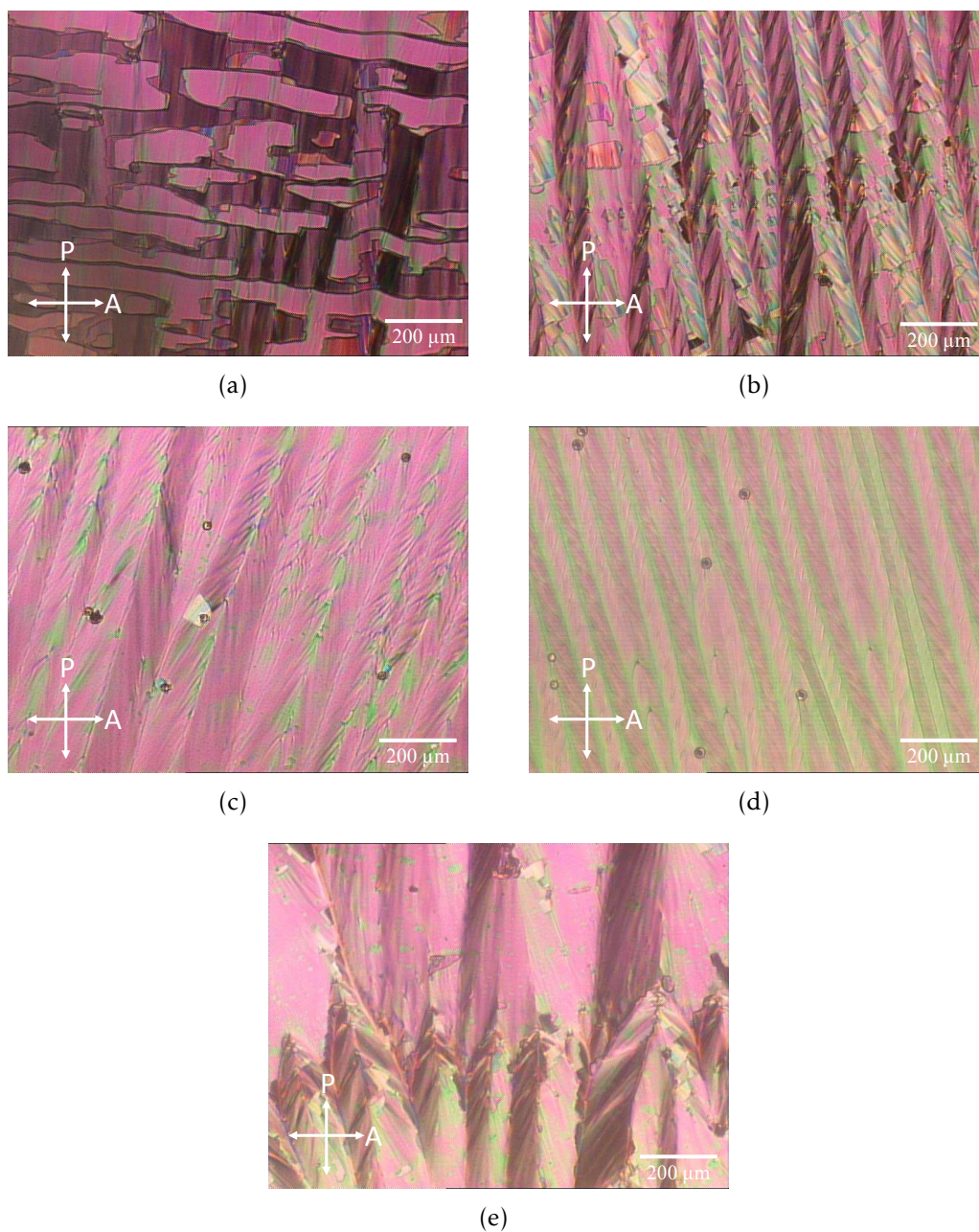


FIGURE 3.1 – Microphotographies des textures en phase  $SmC^*$  observées entre polariseurs croisés (grossissement  $\times 200$ ). (a) : 0 %, (b) : 0.1 %, (c) : 0.3 %, (d) : 0.6 % et (e) 1 %. Les microphotographies ont été prises à  $T = 25^\circ C$ .

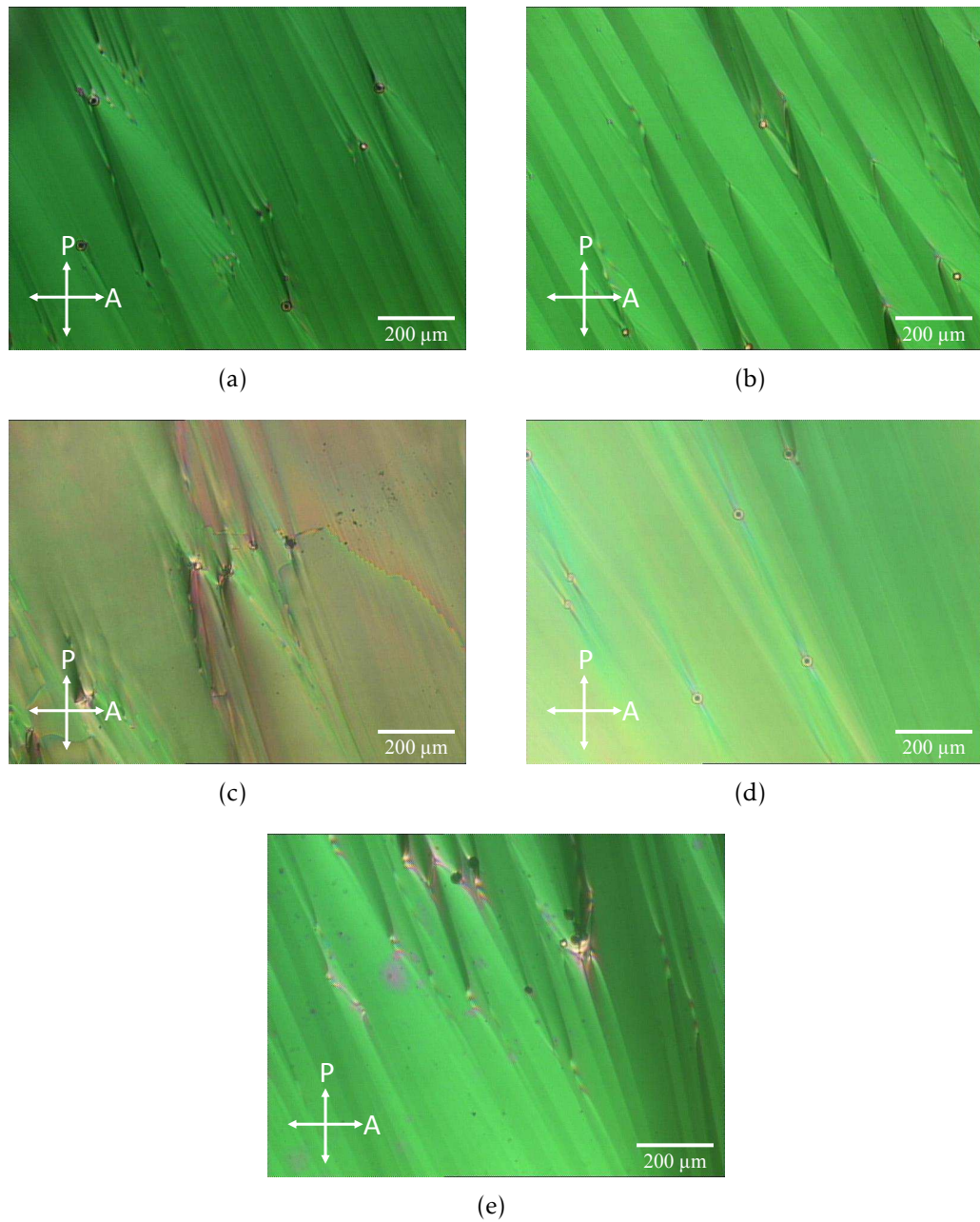


FIGURE 3.2 – Microphotographies des textures en phase  $SmA$  observées entre polariseurs croisés (grossissement  $\times 200$ ). (a) : 0 % (à  $T = 71,4^\circ\text{C}$ ), (b) : 0.1 % (à  $T = 72^\circ\text{C}$ ), (c) : 0.3 % (à  $T = 66^\circ\text{C}$ ), (d) : 0.6 % (à  $T = 72^\circ\text{C}$ ) et (e) 1 % (à  $T = 69^\circ\text{C}$ ).

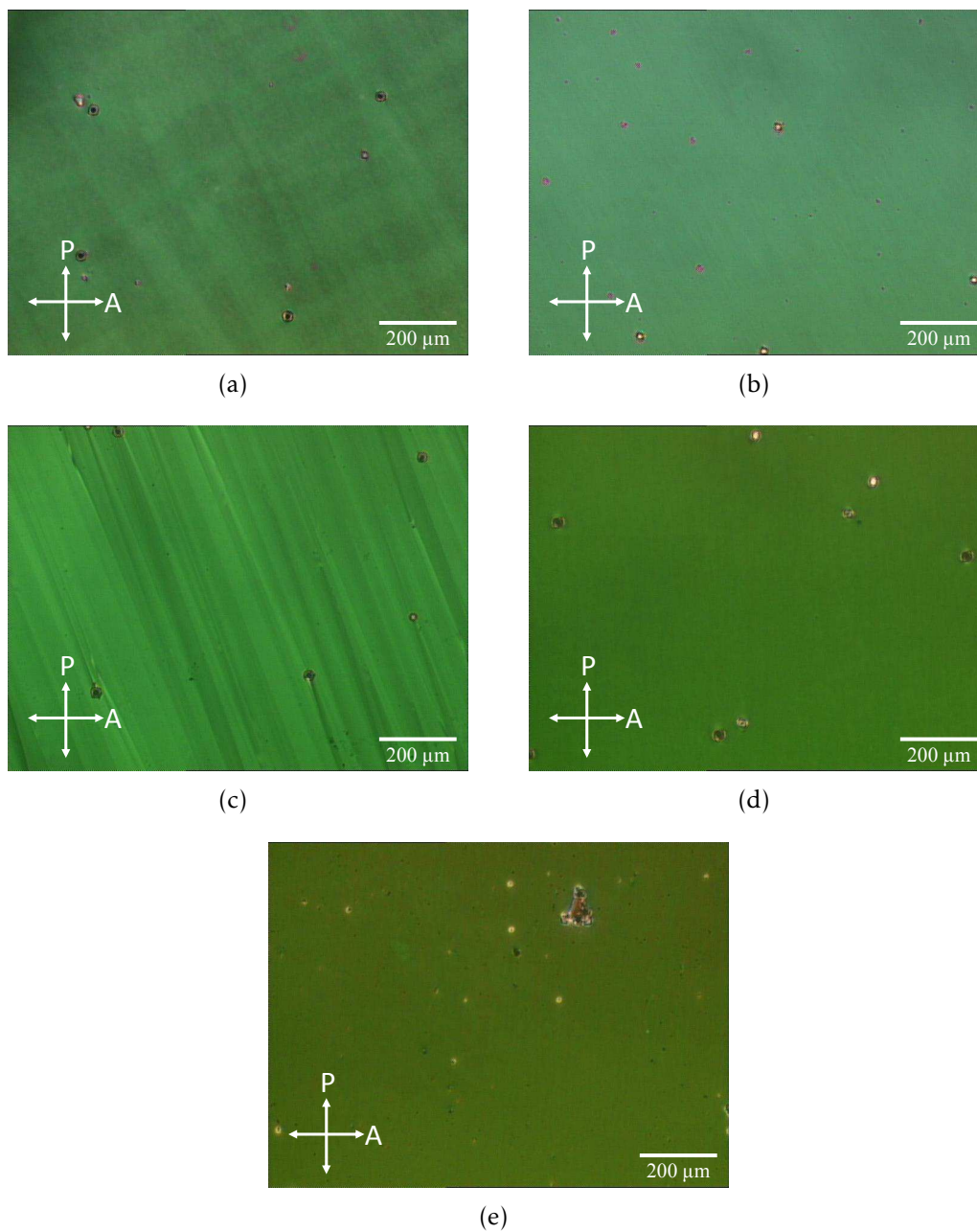


FIGURE 3.3 – Microphotographies des textures en phase  $N^*$  observées entre polariseurs croisés (grossissement  $\times 200$ ). (a) : 0 % (à  $T = 76^\circ\text{C}$ ), (b) : 0.1 % (à  $T = 77^\circ\text{C}$ ), (c) : 0.3 % (à  $T = 67,7^\circ\text{C}$ ), (d) : 0.6 % (à  $T = 76^\circ\text{C}$ ) et (e) 1 % (à  $T = 72^\circ\text{C}$ ).



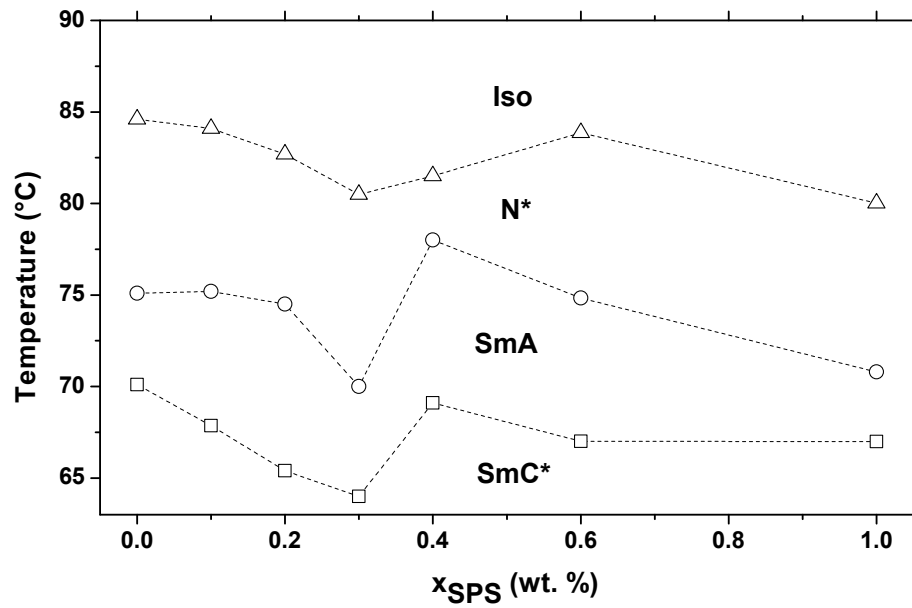


FIGURE 3.4 – Diagramme des phases des nanocolloïdes obtenu par thermomicroscopie.

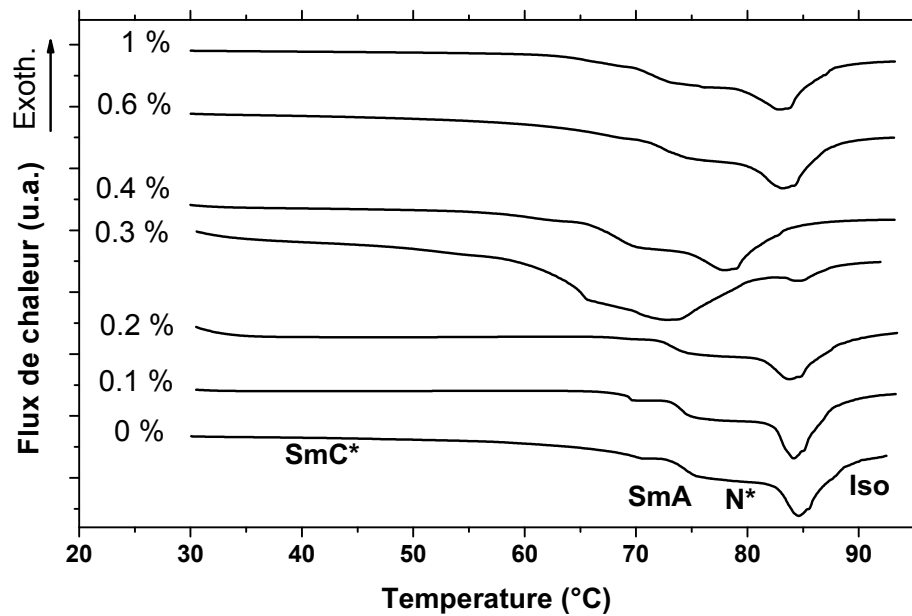


FIGURE 3.5 – Thermogrammes enregistrés pour différentes concentrations en NPs. Les échantillons ont été chauffés avec une vitesse de  $20\text{ °C min}^{-1}$ .

revanche observé pour le cristal liquide pur ainsi que pour le mélange à 0.1 % en NPs.

L'exploitation des thermogrammes a permis de tracer le diagramme des phases représenté sur la figure 3.6.

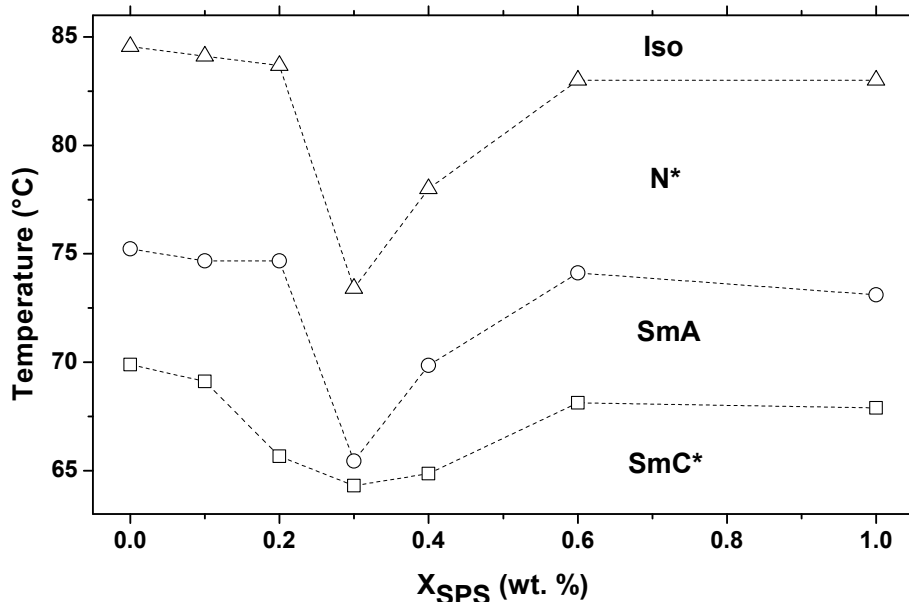


FIGURE 3.6 – Diagramme des phases obtenu par analyse enthalpique différentielle.

L'allure de ces diagrammes est globalement analogue à celui déterminé thermo-microscopiquement (figure 3.5). Des écarts entre les températures des transitions mesurées par les deux techniques ont été relevés. Ces écarts peuvent être justifiés par la nature des mesures des températures par thermomicroscopie, qui sont effectuées à la fin de chaque transition. Ainsi, mis à part les décalages vers les basses températures observés pour l'ensemble des transitions, on peut affirmer que la dispersion des NPs dans la matrice cristal liquide, préserve son comportement mésomorphe. Les mélanges ainsi formés sont thermodynamiquement stables. Au vu des deux diagrammes présentés, figures 3.5 et 3.6, deux techniques montrent, pour l'ensemble des transitions, l'existence d'une concentration critique, en l'occurrence 0.3 %, où l'on observe un changement de comportement des transitions : jusqu'à 0.3 % en NPs, les températures des transitions diminuent progressivement et presque linéairement, quand la concen-

tration en NPs augmente. Cette diminution devient maximale pour 0.3 % et elle est suivie pour les concentrations plus élevées par une augmentation non linéaire, des températures des transitions. Ce type de comportement, avec une évolution à deux régimes de transitions, à déjà été rapporté dans la littérature [122] pour un système où des NPs de Titanate de Barium ( $\text{BaTiO}_3$ ), ont été dispersées dans un cristal liquide smectique de la famille des cyanobiphenyls (8CB). Cette étude a mis en évidence l'existence d'une concentration critique ( $\Phi \sim 0.2\%$ ) en NPs, séparant deux régimes de variation des températures des transitions. En effet, comme dans notre système, deux régimes de comportements des deux transitions  $SmA-N^*$  et  $N^*-Iso$ , ont été observés selon le domaine de concentration en NPs. Un premier régime, observé pour les faibles concentrations, caractérisé par une baisse rapide des températures des deux transitions, suivi par un second régime pour des concentrations élevées, où les températures des deux transitions diminuent de façon lente, comparées au premier régime. L'explication suggérée par les auteurs, tient compte du couplage ferroélectrique entre les NPs et le milieu cristal liquide. A faibles concentrations, le couplage a été qualifié de faible et reste très localisé au voisinage immédiat de chaque nanoparticule, si bien que les NPs agissent comme des impuretés, générant des défauts et donc du désordre au sein du milieu cristal liquide. Cet effet induit une diminution rapide des températures des transitions. Pour des concentrations plus élevées, la distance moyenne entre NPs devient relativement faible (comparable à la longueur d'extrapolation de l'ordre CL). Par conséquent, le couplage ferroélectrique, impliquant cette fois-ci de plus en plus de particules et le milieu CL lui-même, induit moins de distorsions de l'ordre CL, permettant ainsi une variation moins rapide des températures des transitions.

## 3.2 Caractérisations ferroélectriques et électro-optiques

Les propriétés ferroélectriques des nanocolloïdes ont été caractérisées afin d'étudier l'effet de la dispersion des NPs sur la polarisation spontanée et le temps de réponse électrique. Les mesures ferroélectriques ont été réalisées sur des films dont l'épaisseur est d'environ  $9\ \mu\text{m}$ , en utilisant un champ électrique de forme triangulaire d'amplitude variable et de fréquence 80 Hz. Nous allons dans

un premier temps, discuter des résultats de cette caractérisation à température ambiante. Nous étendrons ensuite notre discussion à l'effet de la température sur l'ensemble du domaine ferroélectrique. La figure 3.7 montre l'évolution de la polarisation mesurée pour le cristal liquide ferroélectrique (CLF) pur, en fonction du champ appliqué. Cette évolution est caractérisée, aux champs faibles, par une augmentation progressive de la polarisation à mesure que l'amplitude du champ augmente. Cette tendance montre que la structure en hélice de la phase  $SmC^*$ , n'est pas complètement déroulée par les effets de surface de la cellule. Pour des champs relativement élevés ( $> 3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ), la polarisation atteint sa valeur de saturation,  $P_S = 45 \text{ nC cm}^{-2}$ , traduisant la polarisation complète de la cellule (tous les dipôles ferroélectriques sont alignés dans la direction du champ appliqué).

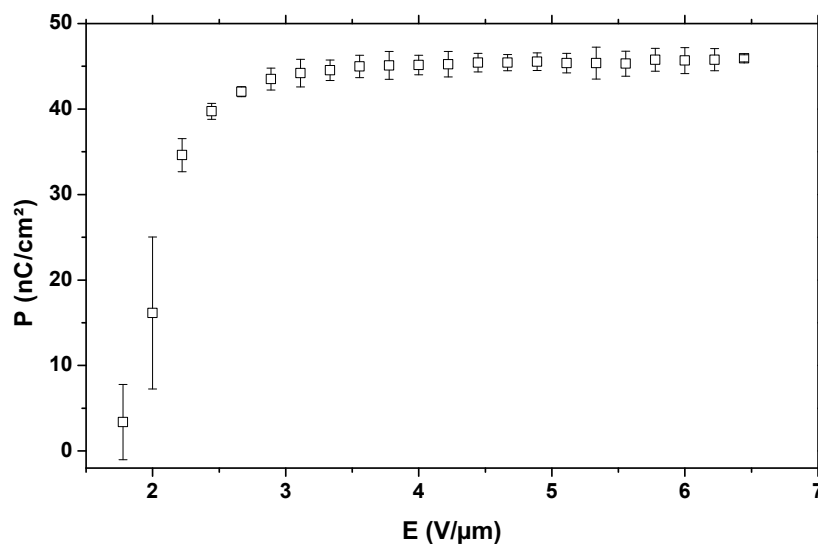


FIGURE 3.7 – Mesure de la polarisation du cristal liquide ferroélectrique pur en fonction du champ électrique appliqué, à température ambiante.

Les mesures de polarisation des cellules contenant des échantillons de nanocolloïdes ont été réalisées à température ambiante. Sur la figure 3.8, nous avons normalisé la polarisation mesurée pour les nanocolloïdes par rapport à la polarisation à saturation du cristal liquide pur et nous pouvons observer qu'en régime de saturation, les valeurs correspondantes aux nanocolloïdes restent toutes in-

férieures à celle mesurée pour le CLF pur (figure 3.8). La figure 3.9, montre l'évolution de la polarisation à saturation en fonction de la concentration en NPs. On constate que globalement,  $P_S$  diminue à mesure que la concentration en NPs de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ( $x_{SPS}$ ) augmente, jusqu'à 0.3 %, où elle atteint sa valeur minimale et pour augmenter légèrement ensuite et se stabiliser pour des concentrations plus élevées.

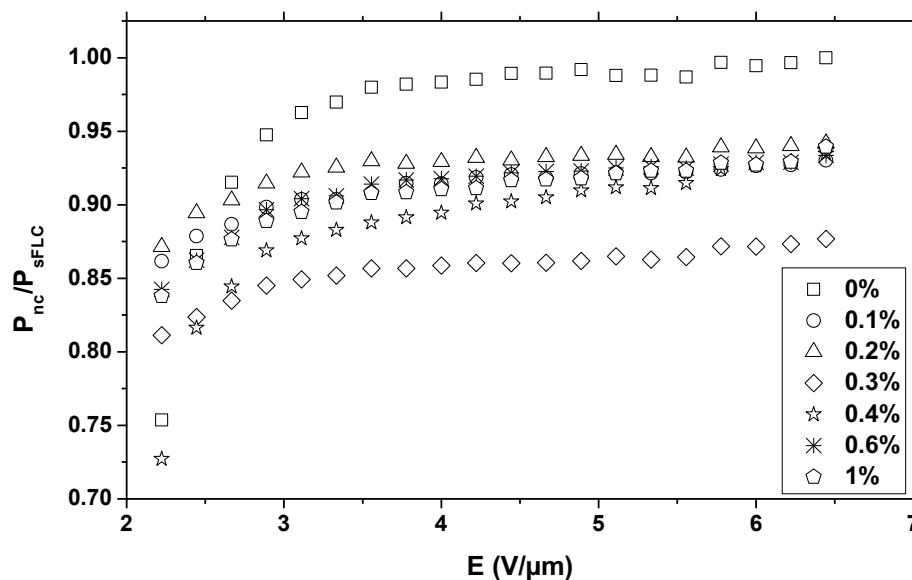


FIGURE 3.8 – Normalisation de la polarisation spontanée à saturation des nanocolloïdes par rapport à la polarisation spontanée à saturation du CLF pur, en fonction du champ électrique appliqué, à température ambiante.

Notons ici que des effets inverses ont été reportés dans la littérature [99, 100, 101] où l'incorporation de NPs de  $\text{BaTiO}_3$  (dont la taille est comparable à celle de nos NPs) dans un cristal liquide ferroélectrique a eu pour conséquence une augmentation de la polarisation des nanocomposites. Une augmentation progressive a été d'abord observée pour les faibles concentrations, typiquement jusqu'à 0.5 %, suivie d'une diminution de  $P_S$  au-delà de 0.5 % jusqu'à atteindre la valeur trouvée pour le CLF pur. Pour expliquer ce comportement, les auteurs évoquent le couplage ferroélectrique entre la polarisation des NPs et celle du cristal liquide. Ce couplage contribuerait d'après ces mêmes auteurs, à l'augmentation de la polarisation globale du nanocomposite. Seulement ce couplage n'explique pas la diminution de  $P_S$  au-delà de 0.5 % et les auteurs n'ont avancé

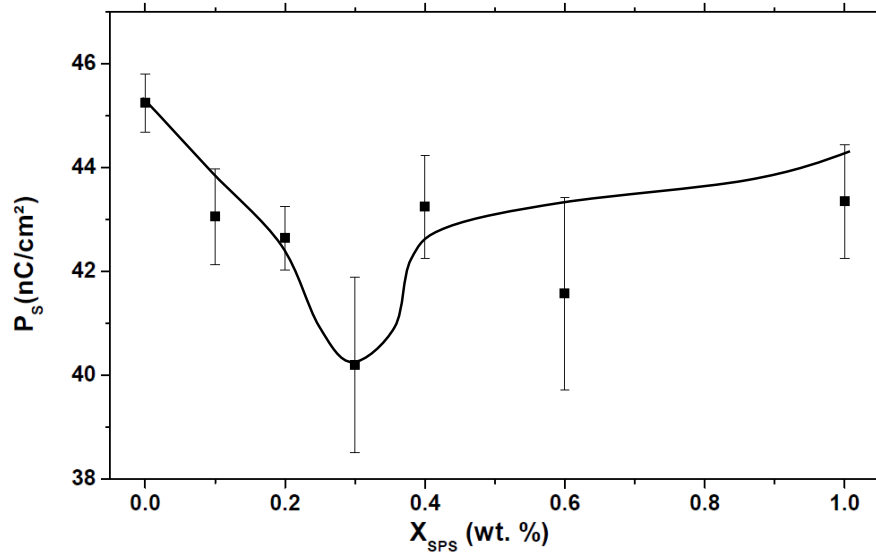


FIGURE 3.9 – Évolution de la polarisation spontanée,  $P_s$ , en fonction de la concentration. La ligne continue est un guide pour les yeux.

aucune interprétation à ce phénomène. D'autres travaux [109, 110, 123] reportés sur des nanocolloïdes ferroélectriques à base de NPs de  $\text{LiNbO}_3$  et de  $\text{BaTiO}_3$ , font état d'une diminution continue de la polarisation en fonction de la teneur en NPs. Les mêmes études font état du même comportement de la polarisation, en faisant varier la taille des NPs et l'amplitude de la  $P_s$  du CLF. Cette diminution de la polarisation a été expliquée par les auteurs de ces travaux, comme l'existence d'associations antiparallèle entre la polarisation spontanée du CLF et celle des NPs. Cette association induirait une structure en polydomaines du nanocolloïde compensant partiellement la polarisation du CLF.

La tendance observée à température ambiante pour la polarisation spontanée en fonction de la teneur en nanoparticules, rappelle celle observée pour les températures des transitions lors de l'étude du comportement mésomorphe des nanocolloïdes, avec l'existence d'une concentration seuil, ici environ 0.3 %, où s'opère un changement dans le comportement de ces propriétés.

Un autre paramètre directement mesurable et qui caractérise la dynamique de basculement de la polarisation, est le temps de réponse ferroélectrique,  $\tau$ .

Il correspond au temps de retournement de la polarisation entre deux états stables, suite à l'inversion du champ électrique appliqué.  $\tau$  est mesuré à partir de l'enregistrement du pic de courant de dépolarisation quand la cellule ferroélectrique est soumise à un champ appliqué de forme triangulaire. Les résultats des mesures de  $\tau$ , sont rapportés sur la figure 3.10. Pour l'ensemble des nanocolloïdes, la tendance observée pour  $\tau$  est typique des cristaux liquides ferroélectriques, à savoir, une évolution de  $\tau$  comme l'inverse du champ appliqué. L'encart de la figure 3.10, montre l'évolution de  $\tau$  en fonction de la teneur en NPs. On observe un comportement analogue à celui observé pour la polarisation ferroélectrique, à savoir, une diminution de  $\tau$  pour les faibles concentrations, jusqu'à atteindre un minimum pour  $x_{SPS} \sim 0.3$  %, puis une réaugmentation de  $\tau$  pour les concentrations supérieures à 0.3 %. Ce résultat contre-intuitif peut paraître paradoxal compte tenu du lien inversement proportionnel entre  $\tau$  et  $P_S$ , puisque  $\tau$  est d'autant plus petit que l'amplitude de la polarisation est grande.

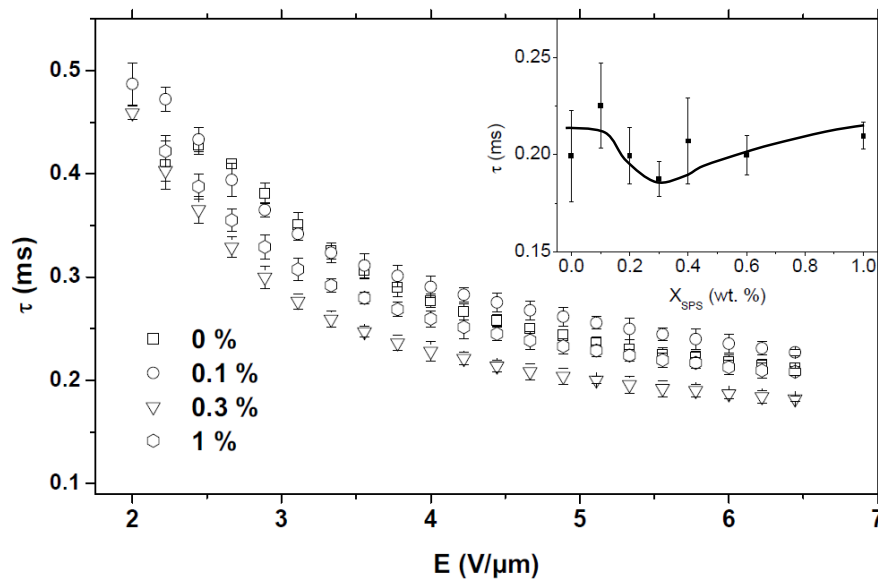


FIGURE 3.10 – Évolution du temps de réponse ferroélectrique,  $\tau$ , en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué pour différentes concentrations en NPs. Encart : Évolution de  $\tau$  en fonction de la concentration des NPs. La ligne continue est un guide pour les yeux.

Il peut s'expliquer néanmoins si l'on introduit un autre paramètre dynamique caractéristique des mouvements moléculaires de rotation en phase ferroélectrique : c'est la viscosité rotationnelle  $\gamma_\varphi$ . En effet, les trois paramètres  $\tau$ ,  $P_S$  et  $\gamma_\varphi$ , sont reliés par la relation 3.1 :

$$\tau = \frac{\gamma}{P \cdot E} \quad (3.1)$$

Si l'on suppose le champ électrique,  $E$ , équivalent au champ appliqué (cette hypothèse reste à confirmer parce que le champ statique qui règne localement dans le milieu ferroélectrique, peut être inférieur au champ extérieur à cause des contributions au champ local, des champs ioniques et dépolarisant), le comportement de  $\tau$  peut être attribué aux changements de viscosité rotationnelle dus à la dispersion des NPs dans le milieu cristal liquide. La relation 3.1, a été exploitée pour déduire  $\gamma_\varphi$  à partir de deux paramètres mesurés,  $\tau$  et  $P_S$ . Le résultat de ce calcul à température ambiante et pour un champ appliqué de  $E = 6,5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  est illustré figure 3.11. Les valeurs de  $\gamma_\varphi$  sont tout à fait conformes aux ordres de grandeurs reportés dans la littérature.  $\gamma_\varphi$  prend des valeurs globalement plus faibles pour les nanocolloïdes et ce comparé au cristal liquide pur : on observe une diminution rapide pour les faibles concentrations (encore une fois jusqu'à un seuil de 0.3 %) suivi d'une légère augmentation, plutôt "lente", pour des concentrations plus élevées. Ce résultat nous paraît surprenant dans la mesure où la dispersion de NPs solides dans un milieu fluide peut laisser envisager une augmentation de la viscosité effective du milieu composite. Il faut aussi préciser que la viscosité rotationnelle mesurée ici est une viscosité apparente liée au retournement de la cellule ferroélectrique d'un état stable à l'autre quand un champ électrique, suffisamment fort, qui lui est appliqué est inversé. Son calcul est basé sur les valeurs mesurées de la polarisation apparente du milieu ferroélectrique contenant des dispersions colloïdales.

Tout se passe comme si l'existence à l'état dispersé (aux faibles concentrations) des NPs au sein du CLF, favorise une dynamique plus rapide de la réponse de celui-ci suite à l'application d'un champ électrique. Ceci malgré une diminution de sa polarisation ferroélectrique, et ne semble pas freiner la réorientation des molécules dans les couches smectiques lors du basculement de la polarisation.



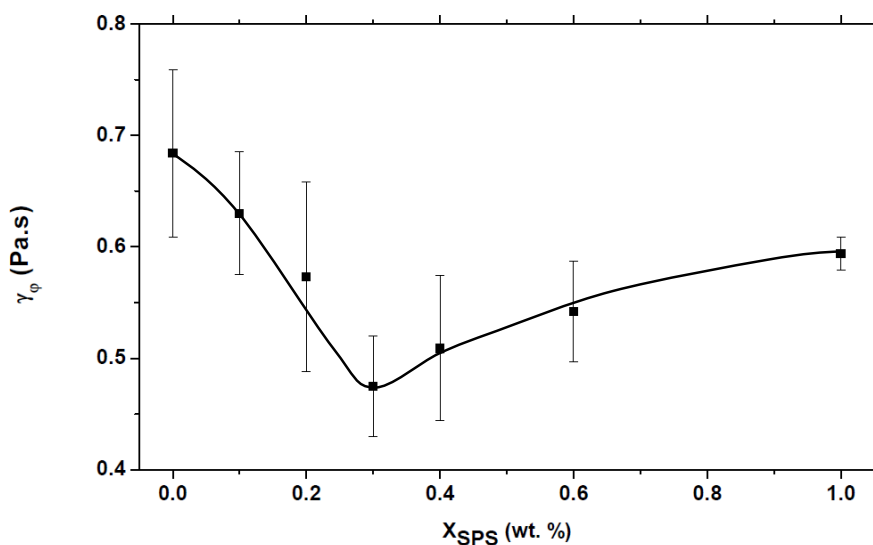


FIGURE 3.11 – Évolution de la viscosité rotationnelle,  $\gamma_\phi$ , en fonction de la concentration des NPs. La ligne continue est un guide pour les yeux.

Bien au contraire, ce processus de basculement est plus rapide en présence des NPs, que celui intervenant dans le cas du CLF pur. On est amenés à ce stade, à faire l'hypothèse qu'aux faibles concentrations, les NPs, considérées individuellement dispersées, ne restent pas figées grâce au couplage de leurs dipôles ferroélectriques avec le champ appliqué. Et il est tout à fait envisageable qu'elles effectuent des mouvements de rotation pour orienter leur dipôle parallèlement au champ. La rotation de ces NPs confinées (peuvent être plutôt considérées enveloppées environ par une dizaine de couches smectiques qui subissent une forte courbure au voisinage immédiat des NPs) au sein de "sphères" constituées de couches smectiques, elles même en mouvement de rotation, concourent favorablement au mouvement d'ensemble. Ceci nous oblige à admettre l'existence d'interactions, probablement de nature dipolaire, entre les particules et les couches smectiques.

Des mesures de la polarisation spontanée en fonction de la température ont été entreprises pour le CLF et les nanocolloïdes. Pour cette étude, des champs suffisamment élevés ont été appliqués aux échantillons pour atteindre le régime

de saturation. L'évolution en fonction de la température de la polarisation spontanée du CLF est illustrée figure 3.12. Elle montre un comportement classique caractéristique de l'évolution de la ferroélectricité, au voisinage de la transition  $SmC^* - SmA$ , du second ordre. Ceci est conforme à la théorie de Landau qui prévoit une évolution de la polarisation selon la loi  $P_S = P_{S_0}(T - T_c)^\beta$  avec  $\beta \approx 0.5$ . Les données qui résultent de l'ajustement des points expérimentaux avec cette loi, sont reportés sur la figure 3.12.

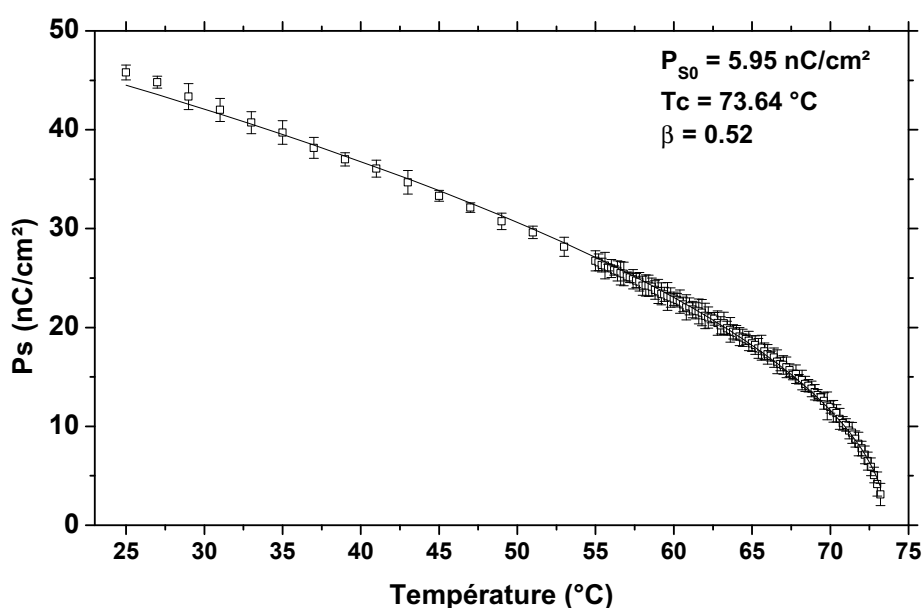


FIGURE 3.12 – Évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température du cristal liquide ferroélectrique pur. Le trait continu représente l'ajustement par la loi  $P_S = P_{S_0}(T - T_c)^\beta$ .

Des mesures équivalentes ont été réalisées sur l'ensemble des nanocolloïdes. Des exemples de résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.13. Les résultats des ajustements des courbes expérimentales ont permis de déterminer les valeurs des températures de la transition  $SmC^* - SmA$ ,  $T_C$ , des nanocolloïdes. L'évolution de  $T_C$  en fonction de  $x_{SPS}$  est représentée en encart, sur la figure 3.13. Pour l'ensemble des nanocolloïdes étudiés, on peut considérer que les courbes représentant l'évolution de  $P_S$  en fonction de la température réduite, coïncident pratiquement toutes malgré des écarts relativement faibles, observés entre les valeurs de  $P_S$ . Ceci montre que l'existence de NPs dispersées dans le milieu

crystal liquide, n'influence pratiquement pas l'ordre ferroélectrique et que l'effet des NPs s'apparente à celui des impuretés moléculaires dissoutes dans le milieu CL, modifiant seulement les températures des transitions, comme indiqué par l'évolution de  $T_C$  en fonction de la concentration en NPs,  $x_{SPS}$ .

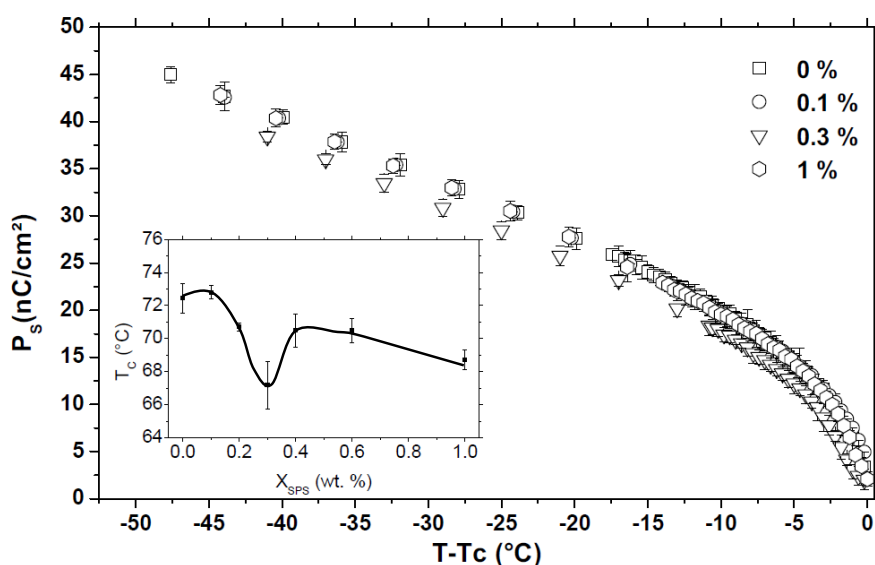


FIGURE 3.13 – Évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température pour différentes concentrations en NPs. Encart : Évolution de la température de transition,  $T_C$ , en fonction de la concentration en NPs. La ligne continue est un guide pour les yeux..

Les mesures de l'angle d'inclinaison,  $\theta_S$ , des molécules dans les couches smectiques, corroborent le fait que les NPs sont sans impact sur l'ordre ferroélectrique, et qu'elles agissent comme des impuretés réduisant ainsi les températures des transitions. L'existence de minimums observés vers 0.3 % en NPs pour les propriétés des nanocolloïdes peut être interprétée comme un seuil de concentration au-delà duquel les NPs s'agrègent au sein de la matrice cristal liquide. En effet, la figure 3.14 montre l'évolution de  $\theta_S$  en fonction de la température réduite et compte tenu de la précision des mesures inhérentes au dispositif utilisé, on peut dire que  $\theta_S$  ne varie pratiquement pas en fonction de la teneur en NPs. Un comportement similaire a été observé par A. Rudzki *et al.* [108],

Mikulko *et al.* [123] et R.K. Shukla *et al.* [109, 110] sur des systèmes à base de CLF et de NPs ferroélectriques ( $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{LiNbO}_3$ ). Alors que dans d'autres systèmes nanocolloïdes ferroélectriques à base aussi de NPs de  $\text{BaTiO}_3$ , il existe une forte augmentation corrélée à la quantité de NPs dispersées, ainsi qu'un recul de la température de transition  $SmC^*-SmA$  ont été observés [124]. Cette étude montre que l'ordre ferroélectrique de la matrice, n'est pas foncièrement perturbé, mais que la forte augmentation de  $P_S$  effective est due à la contribution apportée par le fort dipôle électrique des NPs. La quantité de travaux relatant les effets de NPs ferroélectriques dans la matrice CLF, reste très faible comparée au nombre de travaux sur la phase smectique et il est difficile au vu des contradictions reportées dans la littérature, de dégager un comportement cohérent et prévisible.

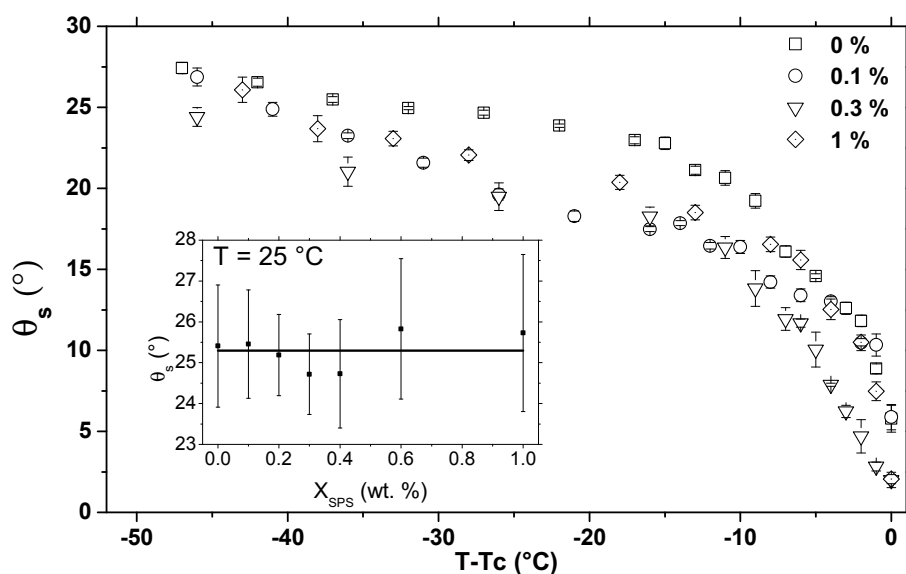


FIGURE 3.14 – Angle de tilt spontané en fonction de la température de quatre nanosuspensions. Encart : Evolution de  $\theta_s$  en fonction de la concentration en NPs. La ligne continue est un guide pour les yeux.

Notons ici que l'évolution de la température de transition  $SmC^*-SmA$ ,  $T_C$ , issue des mesures ferroélectriques des nanocolloïdes, évolue de façon analogue à celle observée par thermomicroscopie optique et par calorimétrie. Si la tendance reste la même, il faut néanmoins noter que les valeurs de  $T_C$  mesurées à partir du dispositif de mesure de la polarisation sont élevées comparées à celles mesurées

avec les autres techniques. Ce décalage est essentiellement dû à l'effet électroclitique, c'est-à-dire, à l'effet du champ électrique imposé lors des mesures de  $P_S$ , qui au voisinage de la transition, induit une polarisation supplémentaire (qui dépend de  $\vec{E}$ ) et qui se superpose à  $P_S$ . Cet effet tend généralement à décaler les températures de transition vers les hautes températures.

## Conclusion

Nous avons dans un premier temps, étudié les comportements thermodynamiques et ferroélectriques du CLF contenant des dispersions colloïdales sphériques issues d'un matériau ferroélectrique, à savoir, le  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Les diagrammes des phases obtenus par microscopie optique et calorimétrie, montrent une baisse des températures des transitions lorsque la concentration atteint 0.3 %, suivie d'une remontée progressive vers les valeurs du CLF pour des concentrations plus élevées.

Une baisse de la polarisation apparente de la phase ferroélectrique a été observée suivie, encore une fois, d'une remontée à partir de 0.3 %. Ceci confirme l'idée de l'existence d'une concentration seuil à partir de laquelle l'effet de la formation d'agrégats au sein du système commence à se manifester sur ses propriétés macroscopiques. Aucune manifestation en revanche d'un quelconque couplage dipolaire entre les NPs et le CLF n'a été décelé à ce stade de notre étude. Ceci nous a mené à émettre l'hypothèse que les NPs agissent comme des impuretés au sein de la matrice cristal liquide.

# Propriétés des relaxations diélectriques des nanocolloïdes ferroélectriques

Après l'étude des comportements mésomorphes des nanocolloïdes à base du CLF, Felix 017/100 et des nanoparticules de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  et la caractérisation de leurs propriétés ferroélectriques et électro-optiques, nous allons nous intéresser dans cette partie à leurs comportements diélectriques en utilisant la technique de spectroscopie diélectrique. Cette étude permet de donner d'importantes informations sur les propriétés dynamiques de ces systèmes. Le but de ce chapitre est donc d'exposer les résultats obtenus en spectroscopie diélectrique, puis de proposer des interprétations permettant de comprendre les comportements observés et de tenter de montrer jusqu'à quelle mesure ces interprétations sont cohérentes et expliquent bien les résultats obtenus et discutés au chapitre précédent. Nous commencerons dans un premier temps, par la présentation des résultats des mesures des relaxations diélectriques observées en phase  $SmC^*$ . Nous décrirons ensuite les résultats obtenus en phase  $SmA$ , afin de comprendre l'effet des nanoparticules sur le mode de relaxation qui se situe au voisinage de la transition  $SmC^*-SmA$  (le mode mou). Ces études ont été réalisées en fonction de la température pour l'ensemble des nanocolloïdes élaborés. Afin d'analyser et d'interpréter les comportements des relaxations diélectriques observées,

une comparaison entre ces nanocolloïdes et le cristal liquide pur, a été réalisée. Une approche théorique bien connue dans le domaine des cristaux liquides, a été utilisée pour déduire les paramètres physiques effectifs des nanocolloïdes ferroélectriques à partir des mécanismes de relaxation observés. Cette étude apportera des éléments nouveaux permettant de répondre aux questions posées après l'incorporation des nanoparticules dans le milieu CL : quels sont les paramètres physiques modifiés par l'incorporation des nanoparticules ? Quels sont les conséquences de ces modifications sur la dynamique de ces systèmes ? Etc...

## 4.1 Propriétés diélectriques de la phase $SmC^*$

Dans un premier temps, nous présenterons l'évolution des paramètres caractéristiques des relaxations diélectriques du cristal liquide pur. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'effet des nanoparticules sur la réponse diélectrique. Nous discuterons ensuite ces résultats afin de mettre en évidence le rôle des différents paramètres physiques qui gouvernent la réponse diélectrique en phase  $SmC^*$  des composés étudiés.

Afin d'obtenir des résultats cohérents et reproductibles de la réponse diélectrique du CLF et des nanocolloïdes en phase  $SmC^*$ , la structure hélicoïdale du cristal liquide doit rester enroulée. Cette condition est réalisée lorsque le CLF est confiné dans une cellule dont l'épaisseur serait du même ordre de grandeur que le pas d'hélice, ici  $30 \mu\text{m}$  [111]. Dans le cas contraire, la structure est déroulée (voir section 1.5.1). Nous présenterons uniquement les résultats obtenus sur des cellules d'épaisseur  $20 \mu\text{m}$ , en orientation planaire. Le traitement thermique et électrique de ces cellules a été décrit au chapitre 2.

Les mesures diélectriques ont été réalisées avec analyseur d'impédance couvrant une gamme de fréquences qui s'étend entre 20 Hz et 1 MHz. L'amplitude de la tension sinusoïdale utilisée est égale à 100 mV. Cette valeur permet de rester dans le régime linéaire et de garder une précision suffisante des appareils de mesure. Le modèle Havriliak-Negami a été utilisé comme modèle d'ajustement des spectres diélectriques pour déterminer les paramètres caractéristiques des modes de relaxation observés.

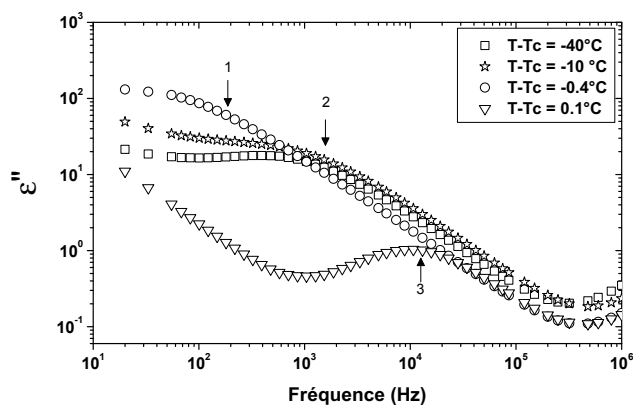
### 4.1.1 Modes des relaxations diélectriques observés

Avant d'effectuer une étude diélectrique détaillée, il nous a paru important de faire une première caractérisation avec un balayage en température, afin de situer les différents mécanismes de relaxation au sein des différentes phases. Habituellement, les deux relaxations caractérisant la phase ferroélectrique (le mode mou [125, 126] et le mode de Goldstone [127]), se présentent à des fréquences de l'ordre du kilohertz et quelques centaines de kilohertz respectivement.

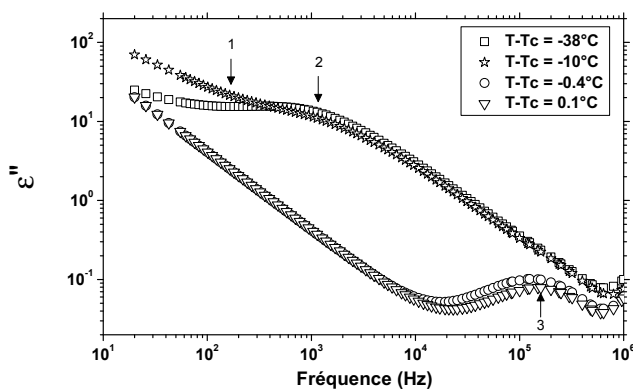
Tous les spectres diélectriques obtenus expérimentalement pour le cristal liquide pur ou dopé, présentent trois modes de relaxation. La figure 4.1 illustre les spectres représentant la partie imaginaire de la permittivité diélectrique,  $\epsilon''$ , en fonction de la fréquence, relevés dans une large gamme de température, couvrant la phase  $SmC^*$  et ainsi que de part et d'autre de la transition  $SmC^*-SmA$ , du CLF pur et des nanocolloïdes à 0.2 % et 1 % en concentration en NPs. Différents mécanismes de relaxation peuvent être distingués sur les figures 4.1(a), 4.1(b) et 4.1(c) : un mécanisme basse fréquence (mode 1) et deux mécanismes à fréquences élevées (modes 2 et 3). Le mécanisme basse fréquence (mode 1), localisé aux environs de 200 Hz, (figure 4.2) est attribué à une relaxation d'espèces ioniques présentes dans le CL. Le deuxième mécanisme observé (mode 2) est caractérisé par une forte amplitude et une fréquence de relaxation aux alentours de 1 kHz (figure 4.2). Ce mode disparaît sous l'effet d'un champ électrique continu (champ bias), superposé au champ sinusoïdal de mesure. Ce mécanisme est attribué au mode de Goldstone (GM); il est associé aux fluctuations azimutales du directeur autour du cône smectique (figure 1.15(a)). On observe un troisième mécanisme de faible amplitude, qui apparaît à une fréquence voisine de 10 kHz (mode 3). Ce mécanisme existe généralement autour de la transition de phase  $SmC^*-SmA$  et sa relaxation diélectrique n'apparaît qu'en phase  $SmA$ , puisqu'elle est masquée en phase  $SmC^*$  par le mode de Goldstone. Le champ bias permet alors d'atténuer la relaxation du mode de Goldstone et révéler ainsi le mode mou en phase  $SmC^*$ . Ce mécanisme est attribué au mode mou (SM) et il correspond aux fluctuations du directeur moléculaire, par rapport à sa position d'équilibre (figure 1.15(b) et 1.15(c)).

Les phénomènes de relaxation basses fréquences des espèces ioniques, ont été

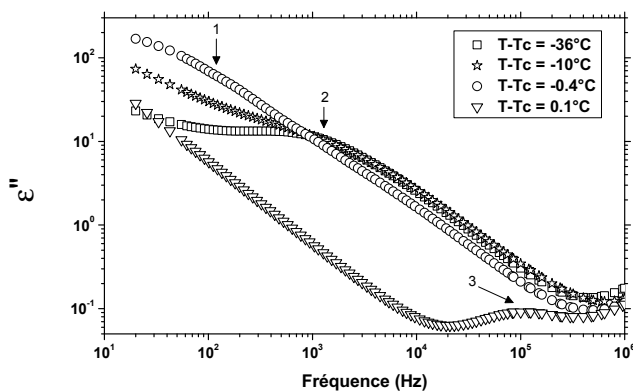




(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.1 – Exemple de spectres diélectriques enregistrés dans les phases  $SmC^*$  et  $SmA$ , pour (a) le cristal liquide pur et pour deux concentrations (b) 0.2 % et (c) 1 % en NPs, en fonction de la température réduite. Ces spectres mettent en évidence trois modes de relaxations diélectriques, indiqués par des flèches sur les spectres.

observés dans le cristal liquide et les nanocolloïdes cristaux liquides et peuvent être attribués à plusieurs mécanismes. Il faut noter ici que le mode de relaxation basse fréquence (mode 1) est observé pour le CLF sans la présence des dispersions des NPs. Ce n'est donc pas un mécanisme propre aux nanocolloïdes, mais qui peut néanmoins être influencé dans ses caractéristiques par les NPs. On pense notamment aux processus de captation des ions par les NPs, réduisant ainsi leurs concentrations dans la matrice CLF et l'apparition de nouveaux processus de relaxation basse fréquence inhérents aux ions absorbés sur la surface des NPs. De tels processus n'ont pas été observés, dans notre cas, dans la gamme de fréquences utilisées pendant cette étude et seuls les mécanismes présents dans le cas du CLF, ont aussi été observés dans le cas des nanocolloïdes.

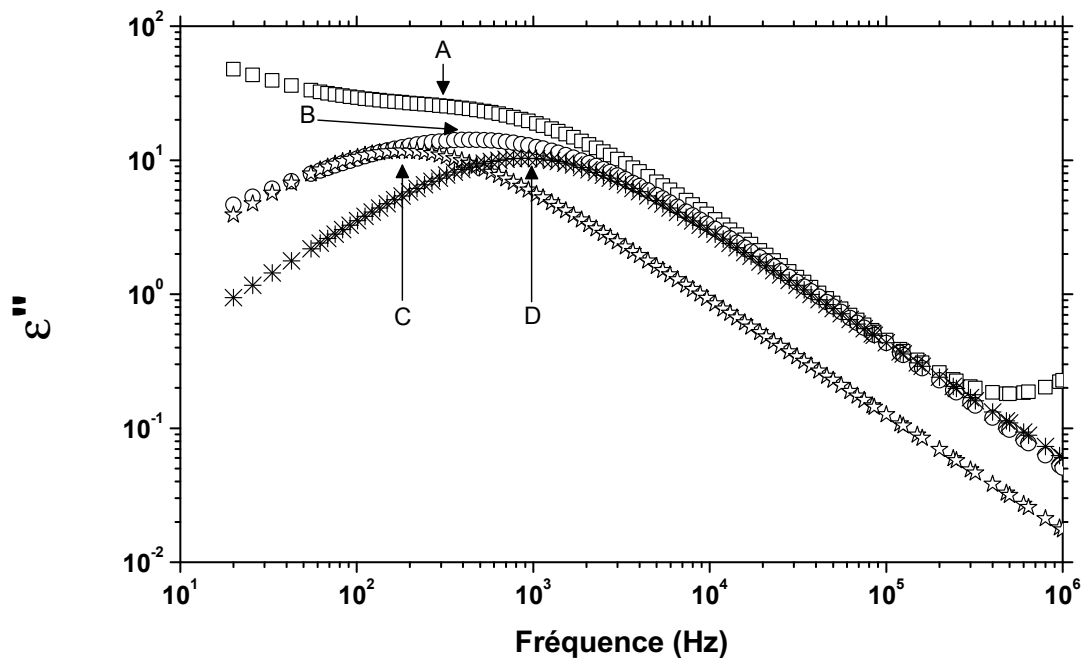


FIGURE 4.2 – Spectres représentant la partie imaginaire de la permittivité : (A) à  $T - T_C = -10^\circ\text{C}$ , (B) de la convolution des modes 1 et 2, (C) du mode 1 et (D) du mode 2.

Le travail d'ajustement des spectres diélectriques obtenus en phase  $SmC^*$ , ont permis de déconvoluer les modes 1 et 2. Ceci a permis de déterminer les caractéristiques du mécanisme de relaxation ionique (RI) qu'on désignera par la suite par  $f_{RI}$  pour la fréquence critique de relaxation et  $\Delta\epsilon_{RI}$  pour l'amplitude.

Les relaxations basses fréquences ont déjà été reportées dans la littérature par M.Y. Jin *et al.* [128] dans un cristal liquide non chiral, dérivé des composants cyanobiphenyl (8CB), avec des fréquences critiques se situant aux alentours de 10 Hz et des amplitudes importantes d'environ  $\Delta\epsilon_{RI} \simeq 90$ . D'après cette étude, ce mécanisme dépend fortement de l'amplitude du champ électrique excitateur, de l'épaisseur du film, ainsi que du type d'orientation des molécules dans la cellule. Le mécanisme qui permet d'expliquer l'existence de ce modèle de relaxation est basé, d'après les auteurs, sur l'existence (hypothétique) d'un processus d'ionisation-recombinaison des ions positifs et négatifs, en plus d'un processus de diffusion d'espèces ioniques.

D'autres travaux ont reporté des mécanismes de relaxation basse fréquence, observé sur des nanocolloïdes à cristaux liquides : Pandey *et al.* [129] sur des suspensions CLF/quantum dots, Joshi *et al.* [92] et Podgornov *et al.* [91] sur des nanocolloïdes à base de CLF et de NPs d'or de forme sphérique et en forme bâtonnets et par Mandal *et al.* [130] sur des suspensions à base de CLF/ NPs d'argent. Si plusieurs interprétations ont été avancées pour expliquer le comportement de ces modes de relaxations basse fréquence, l'ensemble des auteurs s'accordent sur la nature ionique des espèces qui relaxent, compte tenu de leur faible mobilité.

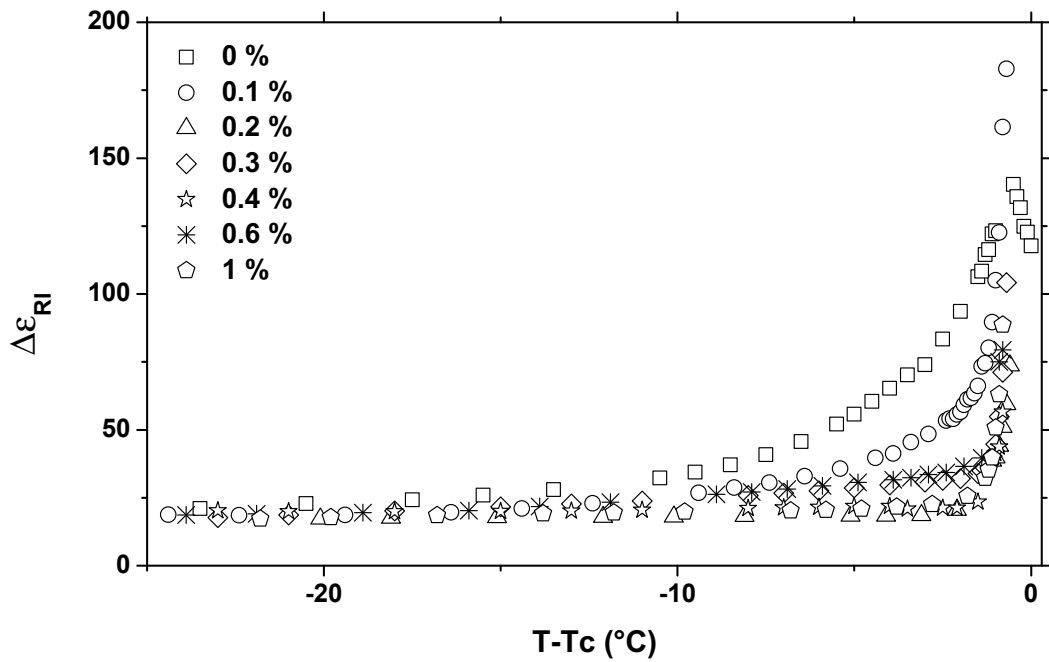
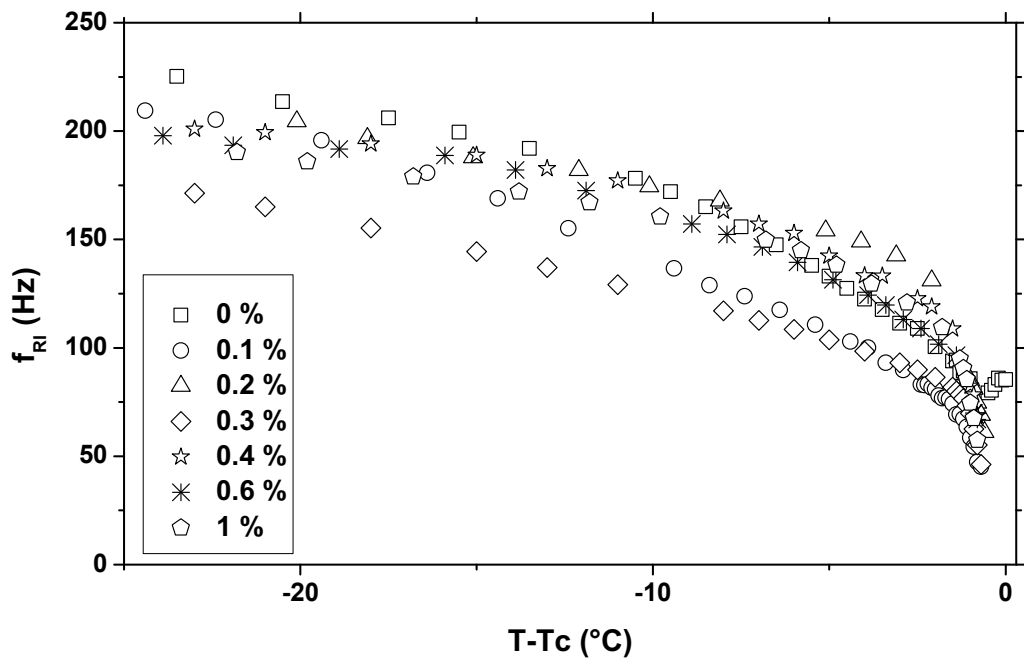
Trois interprétations sont avancées dans la littérature pour expliquer les phénomènes observés aux basses fréquences. La première est reliée à la relaxation de la polarisation interfaciale (dite de Maxwell-Wagner-Sillars) [131]. Cette polarisation interfaciale apparaît à l'interface de deux matériaux qui ne présentent pas les mêmes propriétés diélectriques. La différence de conductivité entre les deux matériaux conduit à l'accumulation de charges à l'interface entre ces deux matériaux, dans notre cas, entre le CLF et la couche d'alignement, puis aussi à l'interface entre le CLF et les NPs. Cette accumulation de charges entre deux milieux diélectriques différents, conduit inévitablement à une relaxation basse fréquence de type Debye.

Le deuxième mécanisme permettant d'expliquer cette relaxation basse fréquence est lié à un autre effet d'interface ; c'est le phénomène de polarisation d'électrode. Cette polarisation apparaît quand des charges qui ont migré dans l'échantillon, s'accumulent à l'interface entre l'électrode et le diélectrique.

Et enfin, le dernier mécanisme de polarisation qui peut apparaître dans les nanocolloïdes, et seulement dans les nanocolloïdes, est le phénomène de polarisation de la double couche électrique (ou relaxation de Schwarz) [132]. Ce processus apparaît généralement quand des particules isolantes, initialement chargées en surface, sont incorporées dans un milieu diélectrique contenant des ions. Pour rétablir l'électroneutralité, des ions de charge opposée aux charges localisées à la surface de la particule, vont former autour de cette surface, une première couche compacte caractérisée par une forte concentration de charges. Cette première couche est entourée d'une deuxième couche (de moindre concentration) diffuse, où les charges restent mobiles. L'application d'un champ alternatif fait déplacer les charges de la double couche électrique, tangentiellement à la surface de la particule dans un sens ou dans un autre (selon leurs signes) et polarise la double couche électrique. Cette polarisation liée aux mouvements de charges sur la surface de la particule est à l'origine d'une relaxation basse fréquence, dont la fréquence critique est fonction de la taille de la particule.

A moins de faire une étude systématique sur des systèmes modèles, il est très difficile de démêler dans le domaine basse fréquence, les trois processus ou même de déterminer de façon catégorique lequel des trois processus est à l'origine de la relaxation observée. Nous avons malgré tout cela, déterminé les caractéristiques du mode basse fréquence, à savoir, la fréquence critique de relaxation,  $f_{RI}$ , et son amplitude,  $\Delta\epsilon_{RI}$ , pour l'ensemble des concentrations issus des ajustements des spectres diélectriques (deux exemples de ces spectres obtenus pour deux concentrations et à différentes températures, sont représentés sur la figure 4.1).

La figure 4.3 présente l'évolution des deux caractéristiques de la relaxation en fonction de la température pour différentes valeurs de la concentration NPs. Pour l'ensemble des concentrations, et loin de  $T_C$ ,  $\Delta\epsilon_{RI}$  est pratiquement constante et aucun effet des NPs n'est observé (figure 4.3(a)). A l'approche de  $T_C$ ,  $\Delta\epsilon_{RI}$  augmente et diverge à  $T_C$ . Le comportement de  $\Delta\epsilon_{RI}$  au voisinage de  $T_C$ , semble dépendre de la présence des NPs. En effet, pour le CLF pur, la croissance de  $\Delta\epsilon_{RI}$  s'amorce à partir de  $T_C - 10^\circ\text{C}$ , alors que pour les nanocolloïdes, elle a lieu au voisinage immédiat de  $T_C$ . Quant à la fréquence de relaxation,  $f_{RI}$ , (figure 4.3(b)), elle diminue en fonction de la température pour l'ensemble des concentrations,

(a) Évolution de  $\Delta\epsilon_{RI}$  en fonction de la température et de la concentration(b) Évolution de  $f_{RI}$  en fonction de la température et de la concentrationFIGURE 4.3 – Évolution des caractéristiques du mode de relaxation ionique ( $\Delta\epsilon_{RI}$  et  $f_{RI}$ ) en fonction de la température pour l'ensemble de concentrations.

jusqu'à  $T_C$ . Ce résultat semble être contre-intuitif, puisque les processus ioniques sont thermodynamiquement activés et l'on doit plutôt s'attendre à une augmentation de  $f_{RI}$  quand la température augmente. Les valeurs de  $f_{RI}$  ne présentent pas de changements significatifs en fonction de la concentration en NPs. Les comportements de  $\Delta\epsilon_{RI}$  et  $f_{RI}$ , laissent à penser que ce processus de relaxation ionique basse fréquence pourrait être corrélé à la ferroélectricité de la phase  $SmC^*$ ; puisqu'au-delà de  $T_C$ , cette relaxation n'est plus observée sur les spectres relatifs à la phase  $SmA$  (figure 4.1). Il est tout à fait possible que la polarisation ferroélectrique puisse jouer un rôle dans la diffusion des ions à travers le champ de polarisation rayonné dans le milieu CL. Ce champ interagissant avec les ions, peut être à la base d'un processus de friction diélectrique, qui pourrait freiner ces ions dans leurs migrations. Cette possibilité reste pour l'instant du domaine de l'interprétation et il est prématuré d'affirmer quel processus ionique permet d'expliquer les comportements que nous avons observés. Une étude plus approfondie s'avèrerait nécessaire pour comprendre ce phénomène. Il aurait fallu, comme nous l'avons déjà indiqué, travailler avec un composé CLF mono-composant d'une très grande pureté, volontairement dopé, à posteriori, avec des espèces ioniques parfaitement connues pour mieux contrôler la concentration de ces espèces. Des échantillons en orientations planaire et homéotrope de différentes épaisseurs sont aussi nécessaires pour la caractérisation diélectrique, afin de mieux identifier le mécanisme de la relaxation basse fréquence. Bien qu'étant un problème intéressant, nous n'avons pas entrepris l'étude détaillée de cette relaxation qui sort du cadre de ce travail.

L'effet des nanoparticules (NPs) sur le cristal liquide peut être séparé en deux. En effet, l'incorporation des nanoparticules dans le cristal liquide peut modifier l'ordre polaire de la phase  $SmC^*$ . Par ailleurs, l'augmentation de la proportion des nanoparticules, qui agissent comme des impuretés, en modifie le domaine d'existence de la phase  $SmC^*$  et par conséquent, modifie la température de transition  $SmC^*-SmA$  (effet thermique). Afin de s'affranchir de l'effet thermique, nous pouvons séparer les effets en représentant l'amplitude et la fréquence des relaxations obtenues en fonction de la température réduite ( $T-T_C$ ).

Dans ce qui suit, la discussion sera focalisée sur l'influence des NPs, sur le mode de Goldstone (GM) et le mode mou (SM). Nous étudierons les évolutions

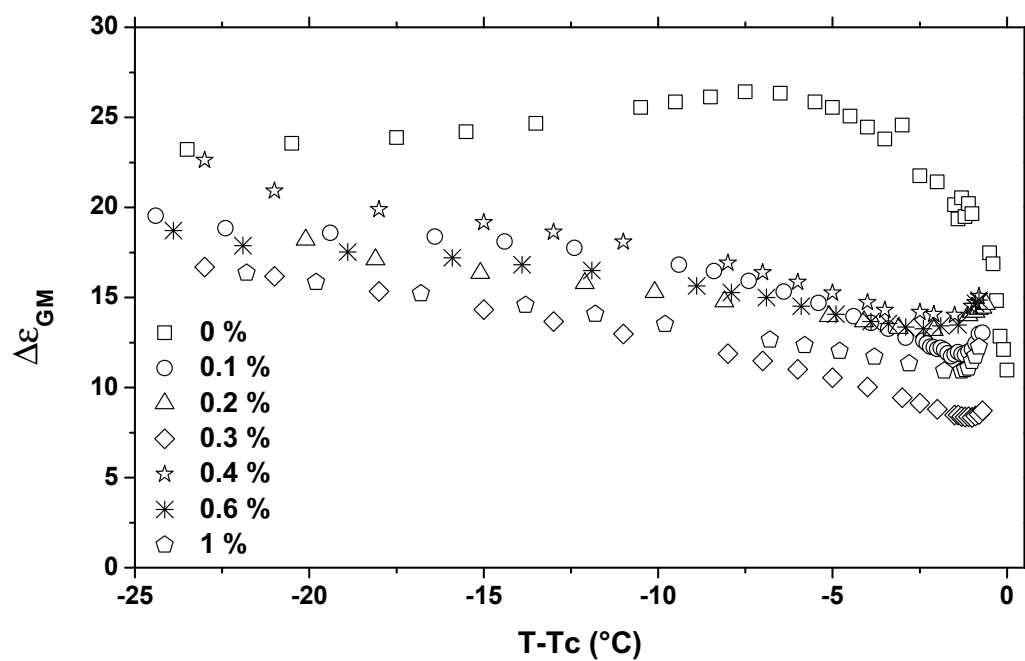
de l'amplitude et de la fréquence de relaxation de ces différents mécanismes en fonction de la température réduite et de la concentration en NPs.

#### 4.1.2 Mode de Goldstone dans la phase $SmC^*$

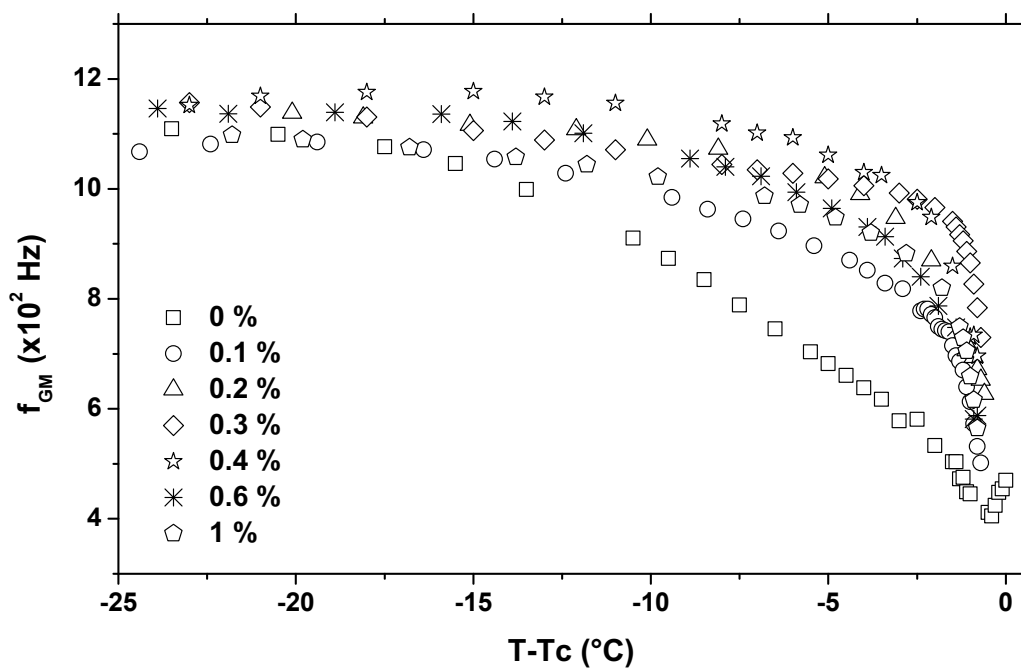
L'exploitation des spectres diélectriques, à l'aide du modèle de Havriliak-Negami (équation 1.29), permet de déterminer les évolutions de l'amplitude,  $\Delta\epsilon_{GM}$ , et de la fréquence de relaxation,  $f_{GM}$ , propres au mode de Goldstone, en fonction de la température. Les courbes obtenues, sont représentées sur la figure 4.4. La courbe représentant l'évolution thermique de  $\Delta\epsilon_{GM}$  pour le cristal liquide pur (figure 4.4(a)), présente un comportement caractéristique de ce mécanisme. Loin de la transition, l'amplitude du mode de Goldstone varie très peu en fonction de la température. A l'approche de la température de transition  $SmC^*-SmA$ ,  $T_C$ , elle augmente légèrement et atteint un maximum, puis chute brutalement au voisinage immédiat de  $T_C$ . Ce comportement de l'amplitude du mode de Goldstone s'apparente à la variation du pas d'hélice, en fonction de la température, dans la phase  $SmC^*$  [28]. Pour l'ensemble des nanocolloïdes, on observe globalement le même type de comportement :  $\Delta\epsilon_{GM}$  diminue progressivement, à mesure que la température augmente, suivi d'une légère augmentation au voisinage immédiat de  $T_C$ . Quant à la fréquence de relaxation, la figure 4.4(b) montre elle aussi un comportement typique du mode de Goldstone et ce, pour l'ensemble des concentrations : une diminution sur une très large plage de températures, suivi d'une légère remontée à l'approche de la température de transition  $SmC^*-SmA$ . Globalement, l'amplitude de la relaxation du mode de Goldstone,  $\Delta\epsilon_{GM}$ , diminue, alors que la fréquence critique,  $f_{GM}$ , augmente pour les nanocolloïdes comparés au CLF. Ces différences quantitatives peuvent être attribuées aux défauts introduits par la dispersion de NPs au sein de la structure en hélice de la phase  $SmC^*$ , qui modifieraient le comportement du pas d'hélice en fonction de la température.

Pour illustrer l'effet de la concentration en NPs dans la matrice de CLF, nous avons représenté  $\Delta\epsilon_{GM}$  et  $f_{GM}$  en fonction de la concentration, pour deux températures différentes :  $T_C - 39^\circ\text{C}$  et  $T_C - 2,5^\circ\text{C}$  (figures 4.5(a) et 4.5(b)).

La figure 4.5(a), présente une variation qui se manifeste par l'apparition



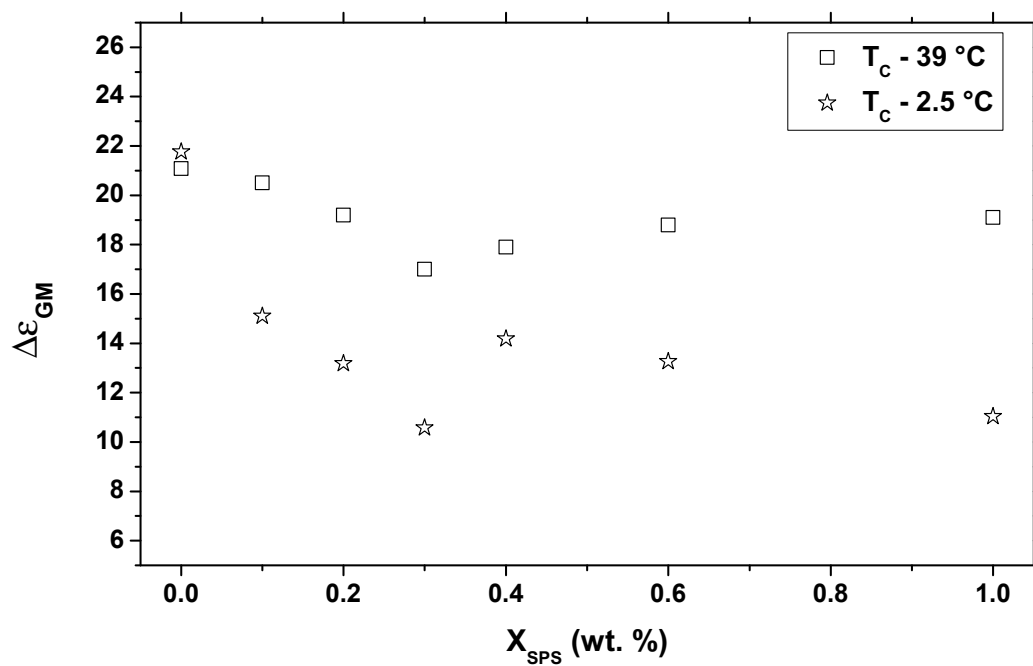
(a)



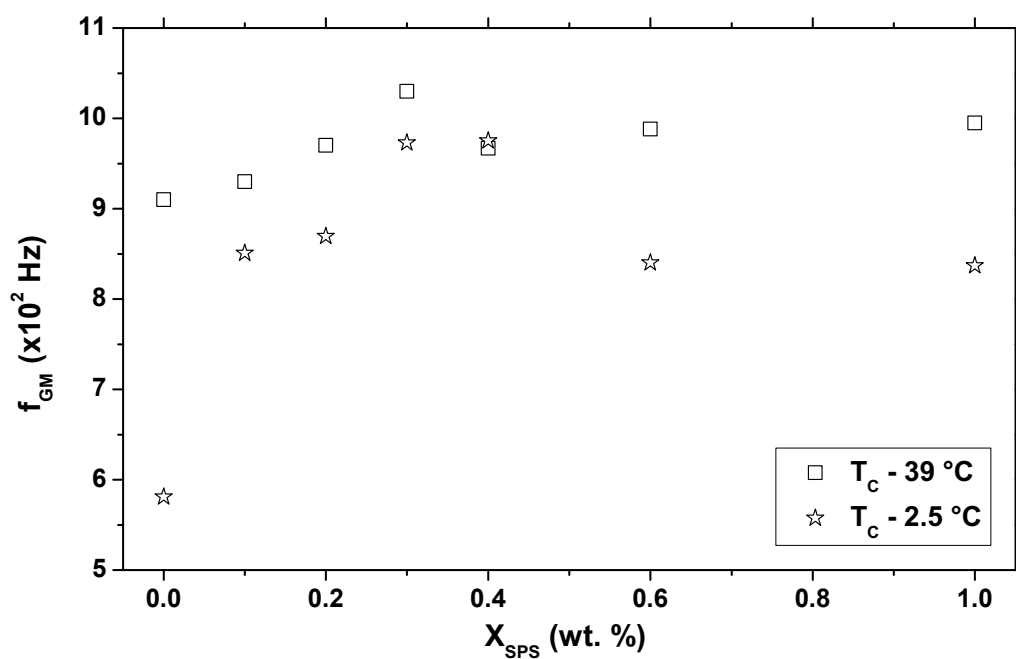
(b)

FIGURE 4.4 – Évolution des caractéristiques du mode de Goldstone, (a)  $\Delta\epsilon_{GM}$  et (b)  $f_{GM}$ , en fonction de la température et de la concentration en NPs.





(a)



(b)

FIGURE 4.5 – Évolution des caractéristiques du mode de Goldstone, (a)  $\Delta\epsilon_{GM}$  et (b)  $f_{GM}$ , en fonction de la concentration pour deux températures distinctes.

d'écart quantitativement mesurables des amplitudes du mode de Goldstone. En effet, l'ajout de NPs, dans le cristal liquide, provoque une diminution de  $\Delta\epsilon_{GM}$  qui atteint sa limite inférieure pour la concentration 0.3 %. Ensuite, nous observons une remontée de  $\Delta\epsilon_{GM}$  pour la concentration 0.4 %, puis se stabilise ensuite pour les deux dernières concentrations. Ce comportement est à rapprocher de celui de la polarisation spontanée,  $P_S$ , en fonction de la température (figure 3.13).

D'autre part, les valeurs de  $f_{GM}$  (figure 4.5(b)), présentent un comportement inverse à celui de l'amplitude. En effet, à  $T_C - 39^\circ\text{C}$ , par exemple, la fréquence du mode de Goldstone augmente de façon marquée entre les concentrations 0 % et 0.3 %. Dans cet intervalle, les valeurs de  $f_{GM}$ , sont comprises entre 900 Hz et 1050 Hz.  $f_{GM}$  diminue ensuite pour les concentrations plus élevées, pour atteindre la valeur de 1 kHz. Quand la concentration atteint 1 %, des comportements analogues, pour  $\Delta\epsilon_{GM}$  et  $f_{GM}$ , sont observés dans tout le domaine d'existence de la phase  $SmC^*$ .

A partir de ces observations, on peut dire clairement que les amplitudes et les fréquences de relaxation du mode de Goldstone dépendent de la concentration en NPs. En effet, on peut distinguer l'existence de deux régimes (figure 4.5). Le premier régime est observé jusqu'à une concentration seuil, proche de 0.3 % : avec une diminution de l'amplitude du mode de Goldstone et l'augmentation de sa fréquence de relaxation. Ce comportement a été reporté dans la littérature par Rudzki *et al.* [108]. En effet, ils ont observé des résultats analogues lors de l'étude d'un mélange CLF- nanoparticules de  $BaTiO_3$ . Les auteurs ont étudié l'effet de la concentration et de la taille des NPs (9 nm, 15 nm, 26 nm) sur trois types de CLF. Ils démontrèrent que l'amplitude du mode de Goldstone et sa fréquence de relaxation diminuent avec la taille et la concentration des NPs. D'autres auteurs ont rapporté les mêmes comportements, notamment Shukla *et al.* [109], qui ont étudié un CLF dopé de nanoparticules ferroélectriques de  $LiNbO_3$ . Mikulko *et al.* [123] ont attribué les changements des paramètres physiques du mode de Goldstone observés lors de l'étude d'un CLF nommé LAHS9 avec des NPs de  $BaTiO_3$  avec une concentration massique de 1 %, à un couplage anti-parallèle entre le dipôle des NPs et la polarisation ferroélectrique du CLF. Aucun de nos résultats expérimentaux ne nous permet d'avancer l'existence d'un tel couplage.

Les résultats observés ici, montrent cependant l'existence d'un deuxième effet quand la teneur en NPs augmente. En effet, après la concentration critique de 0.3 %, l'amplitude et la fréquence du mode de Goldstone semblent rejoindre progressivement les valeurs observées pour le CLF pur.

Ces comportements observés pour les faibles concentrations en NPs ( $x_{SPS} \leq 0.3$  %), peuvent être dûs aux changements des paramètres physiques effectifs du matériau composite, suite à la présence de dispersions en son sein, de particules solides. On pense notamment à la constante élastique,  $K$ , et à la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{GM}$ , qui devraient être modifiées. Les modifications de ces paramètres physiques, devraient affecter les caractéristiques de la relaxation Goldstone, car celles-ci en dépendent fortement, comme le montrent les relations 1.34 et 1.35, qu'on rappelle ici :

$$\Delta\epsilon_{GM} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{Kq^2} \quad (4.1)$$

$$f_{GM} = \frac{Kq^2}{2\pi\gamma_{GM}} \quad (4.2)$$

En effet, la dispersion de NPs dans la structure  $SmC^*$  affectera forcément cette structure et il est tout à fait vraisemblable d'imaginer que l'organisation en hélice du directeur, le long des couches smectiques, en soit perturbée. Pour avoir une idée de cette perturbation et jusqu'à quelle mesure la dissolution des NPs puisse avoir un impact à l'échelle d'un pas d'hélice, nous avons estimé la distance moyenne séparant deux NPs voisines, en fonction de la concentration massique ( $x_{SPS}$ ) en adoptant un modèle de calcul simple reporté dans la littérature par K.P. Sigdel *et al.* [122]. Considérons un volume sphérique,  $V_t$ , du matériau nanocolloïde, dans lequel est dissout un nombre,  $N_{SPS}$ , de NPs de  $Sn_2P_2S_6$ . Soit  $v = \frac{V_t}{N_{SPS}}$  le volume par particule du matériau nanocolloïde.  $v$  peut être exprimé aussi sous la forme :

$$v = \frac{m_{SPS}}{\rho_{SPS}} + \frac{m_{CLF}}{\rho_{CLF}} \quad (4.3)$$

où  $m_{SPS}$  est la masse d'une nanoparticule,  $m_{CLF}$  la masse du CLF contenue

dans le volume  $v$ ,  $\rho_{SPS}$  et  $\rho_{CLF}$  les masses volumiques respectivement du SPS et du CLF. En posant  $m = m_{SPS} + m_{CLF}$  ( $m$  étant la masse totale du matériau contenu dans le volume  $v$ ), on trouve à partir de l'équation 4.3 :

$$v = \left\{ \frac{1}{\rho_{SPS}} + \frac{1}{\rho_{FLC}} \left( \frac{1}{x_{SPS}} - 1 \right) \right\} m_{SPS} \quad (4.4)$$

si  $\bar{d}_{x_{SPS}}$  est la distance moyenne inter-particules pour une concentration massique  $x_{SPS}$ , cette distance moyenne constitue aussi le diamètre de la sphère de volume  $v$ . On peut alors écrire :

$$\bar{d}_{x_{SPS}} = \left( \frac{6}{\pi} v \right)^{1/3} \quad (4.5)$$

D'où l'on déduit de 4.4 et 4.5, l'expression de  $\bar{d}_{x_{SPS}}$  en fonction de  $x_{SPS}$  :

$$\bar{d}_{x_{SPS}} = \left[ \frac{6}{\pi} \left\{ \frac{1}{\rho_{SPS}} + \frac{1}{\rho_{FLC}} \left( \frac{1}{x_{SPS}} - 1 \right) \right\} m_{SPS} \right]^{1/3} \quad (4.6)$$

Sur la figure 4.6, on a reporté le calcul représentant  $\bar{d}_{x_{SPS}}$  pour différentes concentrations massiques en SPS, en utilisant les données suivantes :  $\rho_{SPS} = 3,54 \text{ g cm}^{-3}$  [119],  $\rho_{FLC} = 1 \text{ g cm}^{-3}$  et  $m_{SPS} = 1,18 \times 10^{-16} \text{ g}$  pour une particule sphérique de SPS de diamètre moyen de 40 nm. La figure 4.6 montre clairement que la distance moyenne inter-particules varie entre 0,61  $\mu\text{m}$  et 0,28  $\mu\text{m}$  pour  $x_{SPS}$  variant entre 0.1 % et 1 %.

Ces distances de séparation restent relativement faibles comparées aux pas d'hélice,  $p$ , de la structure  $SmC^*$  (section 1.3.2). En effet,  $p$  est de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  [111], ce qui laisse penser qu'à l'échelle du pas hélicoïdal et dans la direction de l'axe de l'hélice, la structure peut dissoudre en moyenne, selon ce modèle, entre 25 et 50 NPs. En réalité, ces distances moyennes seront limitées par le phénomène d'agrégation qui doit s'opérer, à notre avis, au-delà de  $x_{SPS}$

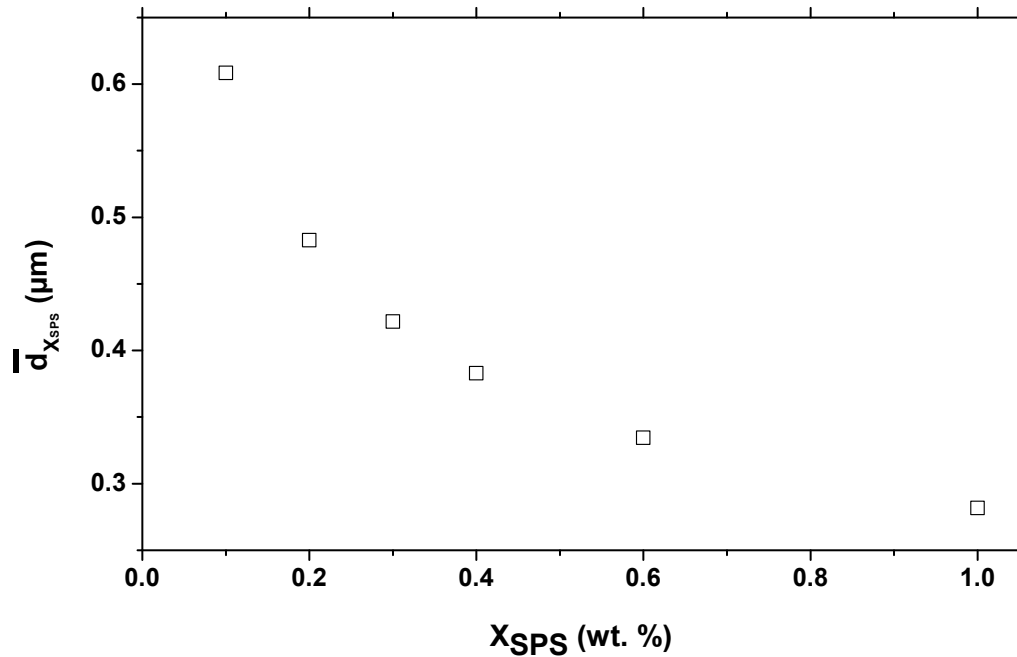


FIGURE 4.6 – Évolution de la distance moyenne inter-particules,  $\bar{d}_{xSPS}$ , en fonction de la concentration en NPs de  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

= 0,3 %. On peut penser que la distance moyenne inter-particules au sein du nanocolloïde, peut varier vraisemblablement entre 0,6 et 0,4  $\mu\text{m}$  ; pour des distances plus faibles, on commence à observer les signes expérimentaux attestant de la formation d'agrégats. On peut alors interpréter les résultats observés en faisant l'hypothèse que pour les concentrations faibles, les NPs sont individuellement dissoutes au sein de la structure hélicoïdale. On peut alors penser que la coexistence des particules solides avec la structure hélicoïdale conduit à un raidissement de cette structure et à l'apparition de défauts associées aux déformations de courbure des couches smectiques localisées au voisinage des NPs (figure 4.7). Ces deux aspects conduisent à des distorsions locales de la structure de l'hélice au voisinage des particules et à l'apparition de tensions dues aux courbures des couches emmagasinant ainsi de l'énergie de distorsion élastique. Un ordre de grandeur de cette énergie peut être estimée à  $KR \sim 20 \times 10^{-19} \text{ J} \simeq 100 \text{ kT}$ , avec  $K \simeq 1 \times 10^{-11} \text{ N}$ ,  $R$ , le rayon moyen d'une nanoparticule, estimé à environ 20 nm. La présence des NPs peut alors considérablement augmenter l'énergie du système et son élasticité effective. L'augmentation de l'énergie du

système pourrait expliquer les reculs observés des températures des transitions. Il faut noter qu'afin que cette interprétation soit adaptée à la réalité, il faut prendre en compte la formation de *chevrons* au sein des couches smectiques. Cependant, nous omettons d'en parler ici, pour ne pas en rajouter une difficulté supplémentaire à notre modèle qualitatif. Quant aux changements observés dans les caractéristiques de relaxation liés aux distorsions de l'hélice (GM), c'est-à-dire, la diminution de l'amplitude et l'augmentation de la fréquence critique, quand  $x_{SPS}$  augmente, peuvent être interprétées par l'augmentation de l'élasticité de torsion effective de la structure en hélice.

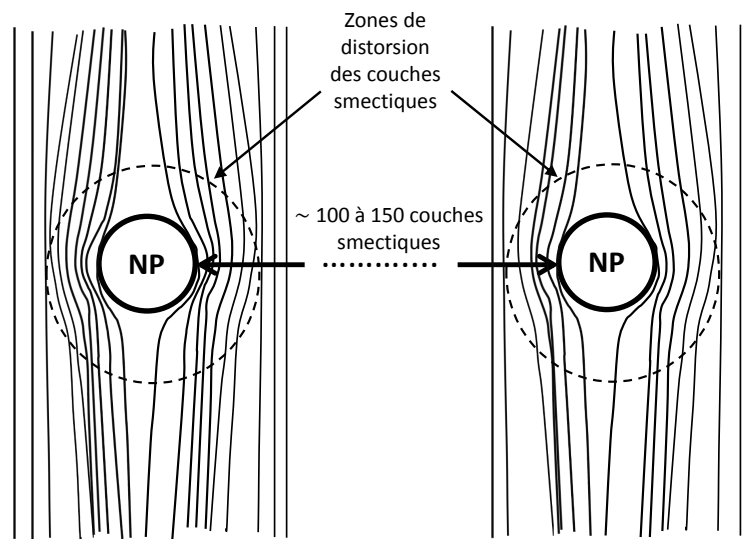


FIGURE 4.7 – Représentation schématique de la dispersion des NPs, aux faibles concentrations, au sein des couches smectiques, induisant des défauts de courbure de ces dernières. La distance moyenne inter-particules, dans le cristal liquide, est estimée à environ 100 à 150 couches smectiques. Les cercles en pointillés matérialisent les distorsions des couches smectiques autour d'une nanoparticule.

Il est possible de déterminer cette constante élastique de torsion,  $K$ , à partir des valeurs expérimentales de  $\theta_S$ ,  $P_S$ ,  $\Delta\epsilon_{GM}$ , ainsi que de la valeur du pas d'hélice,  $p$ , en utilisant l'expression suivante, déduite des équations 1.3, 1.34, 1.35 :

$$K = \frac{\left(\frac{P_S}{\theta_S}\right)^2 \left(\frac{p^2}{\Delta\epsilon_{GM}}\right)}{8\pi^2\epsilon_0} \quad (4.7)$$

L'évolution en fonction de la concentration,  $x_{SPS}$ , en NPs des valeurs de  $K$  calculées à  $T_C - 39^\circ\text{C}$  et  $T_C - 2,5^\circ\text{C}$  est représentée sur la figure 4.8. Les valeurs de  $K$  calculées ici sont plus élevées (de deux ordres de grandeur) que celles reportées dans la littérature. Ces valeurs élevées de  $K$  expliquent probablement l'ordre de grandeur du pas d'hélice de notre matériau CLF ( $\sim 30\ \mu\text{m}$ ), plus élevé que ceux reportés dans la littérature pour l'immense majorité des CLF, dont le pas d'hélice est plutôt de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ .

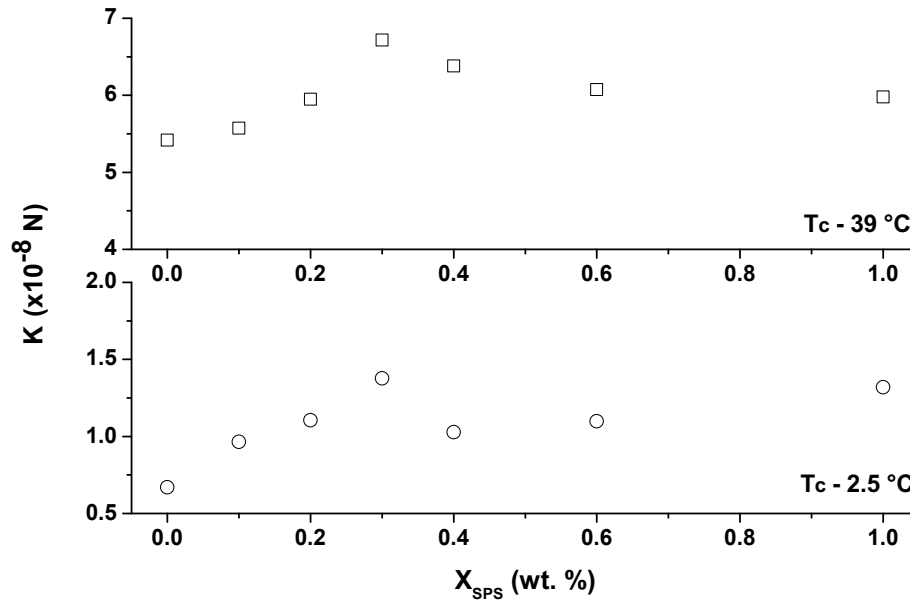


FIGURE 4.8 – Évolution de la constante élastique de torsion,  $K$ , en fonction de la concentration en NPs pour deux températures différentes.

La figure 4.8 montre que  $K$  augmente quand  $x_{SPS}$  varie de 0 % à 0.3 %, puis diminue et semble se stabiliser pour des concentrations plus élevées. Le comportement de  $K$  au-delà de  $x_{SPS} = 0.3\%$  est attribué à la formation d'agrégats au sein du matériau nanocolloïde. Le phénomène d'agrégation diminue la concentration des NPs dispersées individuellement au sein de la matrice CL et tend par conséquent à réduire l'effet de celles-ci sur l'élasticité. Ces résultats issus de la

relaxation du mode de Goldstone indiquent que la présence des dispersions de NPs brise la symétrie de torsion de l'hélice par l'existence de défauts de courbure des couches smectiques au voisinage des NPs. Ces défauts ainsi que la présence même des NPs, conduisent à l'augmentation de l'élasticité effective de torsion de la structure en hélice. Ceci conduit à son raidissement et entrave sa distorsion quand elle est soumise à un champ excitateur alternatif.

Une autre grandeur physique qui peut être influencée par la présence des NPs, est la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{GM}$ , paramètre dynamique qui joue un rôle très important dans le phénomène de relaxation de la structure en hélice. Les valeurs de  $\gamma_{GM}$  peuvent être calculées à partir des caractéristiques de la relaxation du mode de Goldstone, c'est-à-dire, à partir de  $\Delta\epsilon_{GM}$  et  $f_{GM}$ , à partir de la relation suivante :

$$\gamma_{GM} = \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{4\pi\Delta\epsilon_{GM}f_{GM}} \quad (4.8)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\chi C$  le terme de couplage entre  $P_S$  et  $\theta_S$ . Nous avons évalué  $\gamma_{GM}$  pour l'ensemble des nanocolloïdes. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.9. Nous avons représenté sur la figure 4.10, l'évolution de  $\gamma_{GM}$  en fonction de  $x_{SPS}$  pour deux températures : loin de  $T_C$ , à  $T_C - 20^\circ\text{C}$ ; et proche de  $T_C$ , à  $T_C - 8^\circ\text{C}$ . On constate que  $\gamma_{GM}$  augmente quand la concentration augmente, atteint un maximum entre 0.3 et 0.4 %, puis diminue très légèrement et semble se stabiliser pour des concentrations plus élevées en NPs.

L'augmentation de  $\gamma_{GM}$  pour les faibles concentrations en NPs, peut s'expliquer par la gêne occasionnée par les NPs dispersées dans la structure hélicoïdale, qui ont tendance à freiner la rotation des dipôles ferroélectriques dans les couches avoisinantes, tendues à cause de leur courbure et donc à ralentir le mouvement de distorsion de l'hélice. L'apparition d'agrégats, tend à atténuer les variations de  $\gamma_{GM}$  pour les concentrations plus élevées, où l'on observe un ralentissement et puis pratiquement une saturation de  $\gamma_{GM}$ . L'effet de la teneur en NPs dans le CLF, sur  $\gamma_{GM}$ , tend à s'estomper à l'approche de  $T_C$ . Cet effet est aussi observé sur le comportement de la constante élastique  $K$  (figure 4.8). Ceci peut s'expliquer par le relâchement naturel des couples élastiques de torsion et



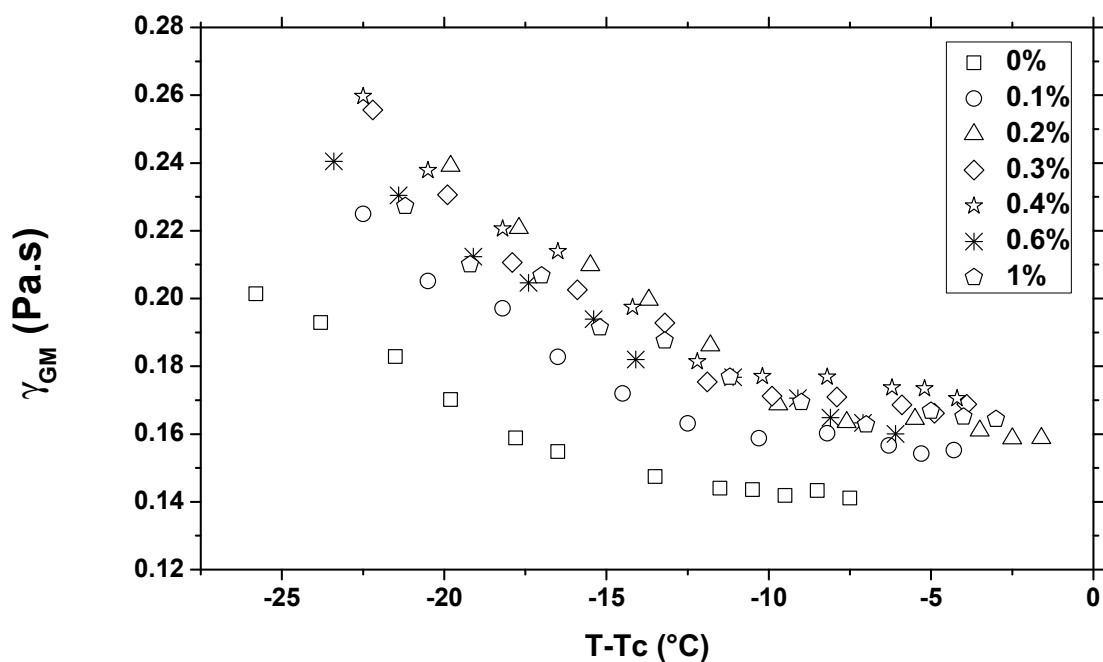


FIGURE 4.9 – Évolution de la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{GM}$ , en fonction de la température et de la concentration en NPs.

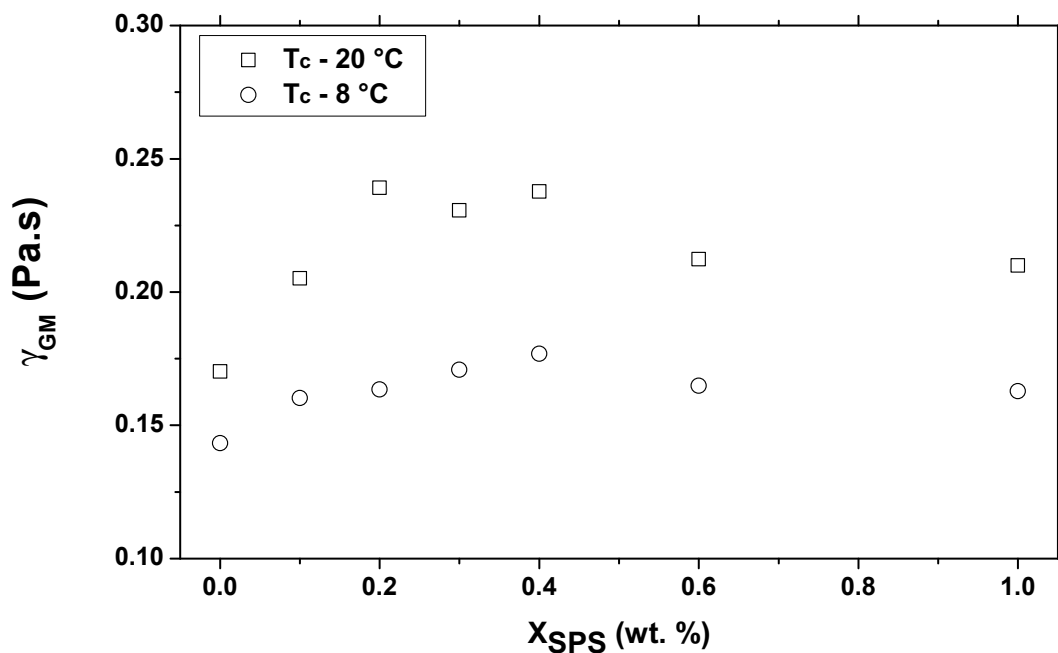


FIGURE 4.10 – Évolution de la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{GM}$ , en fonction de la concentration en NPs pour deux températures différentes.

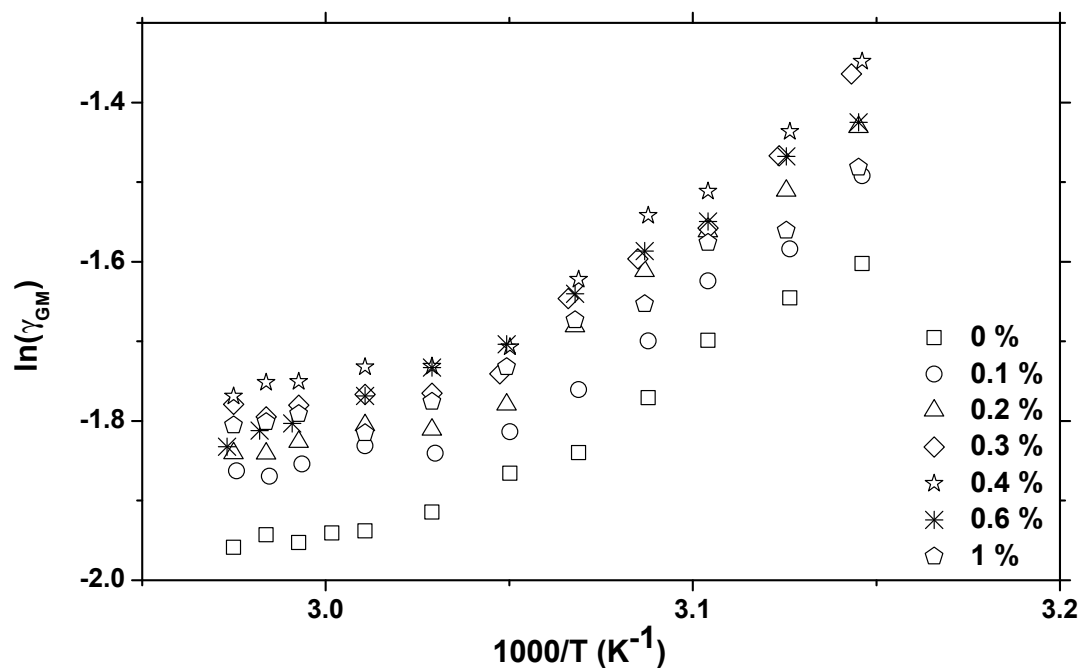


FIGURE 4.11 – Évolution du logarithme de la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{GM}$ , en fonction de l'inverse de la température absolue et de la concentration en NPs.

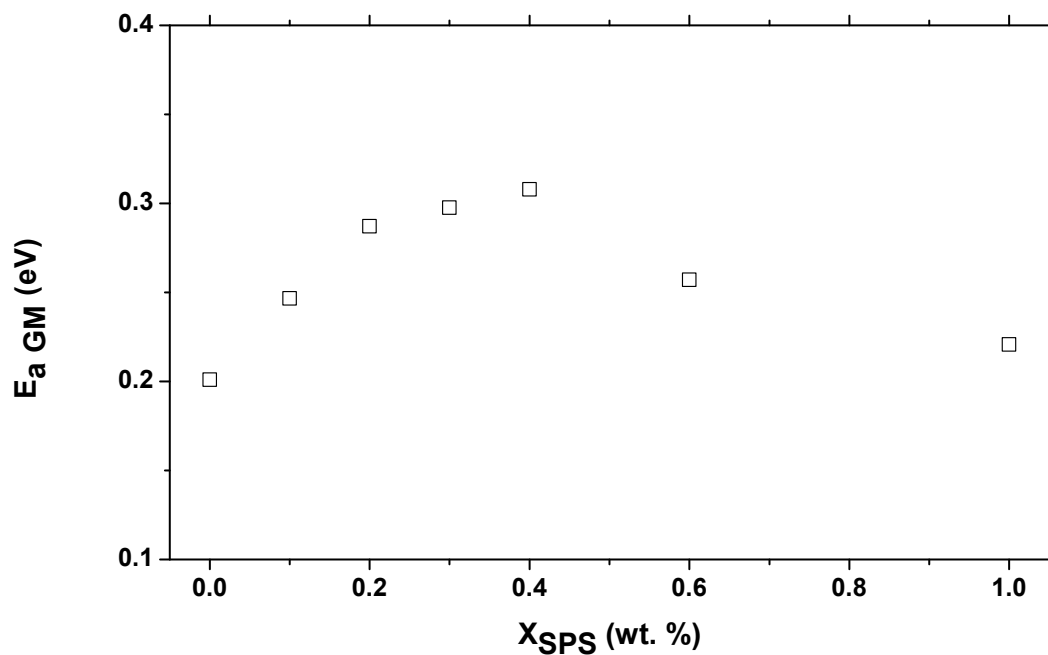


FIGURE 4.12 – Évolution de l'énergie d'activation associée à la viscosité,  $\gamma_{GM}$ , en fonction de la concentration en NPs.

visqueux, à mesure que l'on s'approche de la transition  $SmC^*$ - $SmA$ . Il est très intéressant d'analyser le comportement thermique de la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{GM}$ , paramètre dynamique qui gouverne en partie la relaxation associée à la distorsion de l'hélice en phase  $SmC^*$ . Le tracé du logarithme de  $\gamma_{GM}$  en fonction de l'inverse de la température absolue (figure 4.11), montre que l'activation thermique de  $\gamma_{GM}$  est de type Arrhenius. Loin de la température de transition  $T_C$ , les tracés de  $\ln(\gamma_{GM})$  forment des droites de pente  $\frac{E_a}{k}$ , où  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $k$  la constante de Boltzmann. Nous avons donc extrait les énergies associées à la viscosité  $\gamma_{GM}$  pour l'ensemble des nanocolloïdes à partir des données de la figure 4.11. Le résultat est reporté figure 4.12. Il faut noter que les valeurs de  $E_{a_{GM}}$  reportées ici, sont dans les mêmes ordres de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs [133, 134, 135]. L'allure représentée par la variation de  $E_{a_{GM}}$  en fonction de  $x_{SPS}$  rappelle celle de  $\gamma_{GM}$  (figure 4.10) :  $E_{a_{GM}}$  d'abord augmente pour les faibles teneurs en NPs, atteint un maximum vers 0.3 % et semble tendre vers une saturation aux concentrations plus élevées. Cette augmentation (de façon globale) de  $E_{a_{GM}}$  avec la dispersion de NPs, corrobore notre interprétation, à savoir, que la dispersion des NPs occasionne une augmentation des couples visqueux, qui ont tendance à gêner la relaxation de l'hélice et entrave donc les mouvements de déroulement et d'enroulement de la structure hélicoïdale de la phase  $SmC^*$ .

Les effets observés, que ce soit sur les comportements des transitions des phases et ferroélectriques des nanocolloïdes, que sur le comportement du mode de Goldstone, semblent être compatibles avec l'existence d'effets des distorsions des couches smectiques au voisinage des NPs. A l'échelle du pas de la structure hélicoïdale, ces distorsions sont des défauts qui brisent la symétrie de l'hélice et constituent avec la présence de NPs solides, des facteurs qui modifient les propriétés visco-élastiques effectives de cette structure, à savoir, son élasticité de torsion, ainsi que la viscosité rotationnelle. L'idée de l'existence localement, d'un couplage antiferroélectrique entre les dipôles des NPs et la polarisation spontanée du CL, comme il a été avancé dans certains travaux antérieurs, n'est pas corroborée ici et aucun fait expérimental observé dans nos systèmes, ne va dans le sens de l'existence d'un tel couplage.

## 4.2 Mode mou

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'effet des NPs sur les caractéristiques (amplitude et fréquence de relaxation) du mode mou. En l'absence de champ électrique continu superposé au champ alternatif de mesure, la relaxation de ce mécanisme n'apparaît pas qu'en phase  $SmA$ , étant donné qu'elle est masquée (en raison de sa faible amplitude diélectrique) en phase  $SmC^*$  par le mode de Goldstone. Nous allons dans un premier temps, discuter de ce mode en phase  $SmA$  et dans un deuxième temps, autour de la transition  $SmC^* - SmA$  sous champ continu (champ bias).

### 4.2.1 Étude du mode mou en phase $SmA$ sans champ électrique continu

Les évolutions en fonction de la fréquence des parties réelle,  $\epsilon'$ , et imaginaire,  $\epsilon''$ , du spectre diélectrique du cristal liquide pur et dopé à 1 % en NPs, à la température,  $T_C$ , de transition  $SmC^* - SmA$ , sont respectivement représentées sur les figures 4.13 et 4.14. Ces deux figures mettent en évidence l'existence d'une relaxation au voisinage de 10 kHz, avec une amplitude relativement faible. Ce mécanisme est attribué au mode mou (SM) [28, 136]; il est associé aux fluctuations d'amplitude de l'angle d'inclinaison des molécules du cristal liquide dans les couches smectiques.

Afin d'illustrer l'effet de la température sur ce mécanisme de relaxation, nous avons représenté l'évolution des spectres  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''(f)$ , au voisinage de la température de transition  $SmC^* - SmA$ , pour le cristal liquide pur et le nanocolloïde à 1 % en NPs, en fonction de la température réduite (figures 4.15 et 4.16). Ces courbes montrent que lorsque la température augmente, le mode mou, observé à 10 kHz à  $T_C$ , se décale vers des fréquences plus élevées pour atteindre une valeur d'environ 100 kHz à  $T_C + 1,2$  °C. Alors que l'amplitude de ce mode diminue à mesure que la température s'éloigne de  $T_C$ . Ces comportements sont observés pour l'ensemble des concentrations. Compte tenu de ces observations, on peut affirmer que les NPs n'affectent pas le comportement thermique classique du mode mou en phase  $SmA$ , à savoir, une diminution de l'amplitude et une aug-

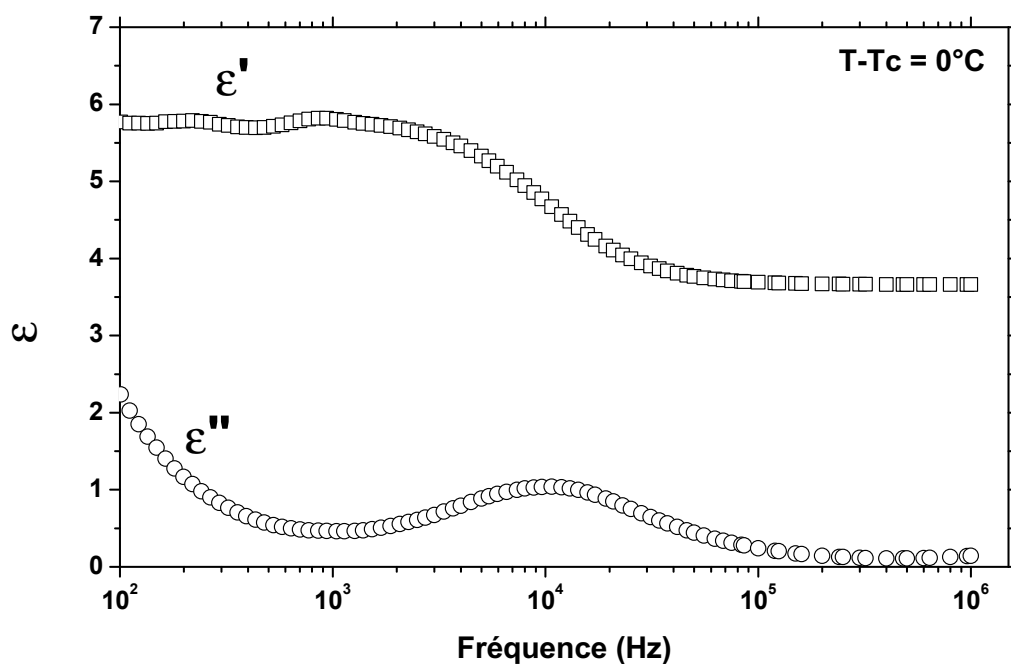


FIGURE 4.13 – Spectres diélectriques enregistrés pour le cristal liquide pur à la température de transition  $SmC^* - SmA$ .

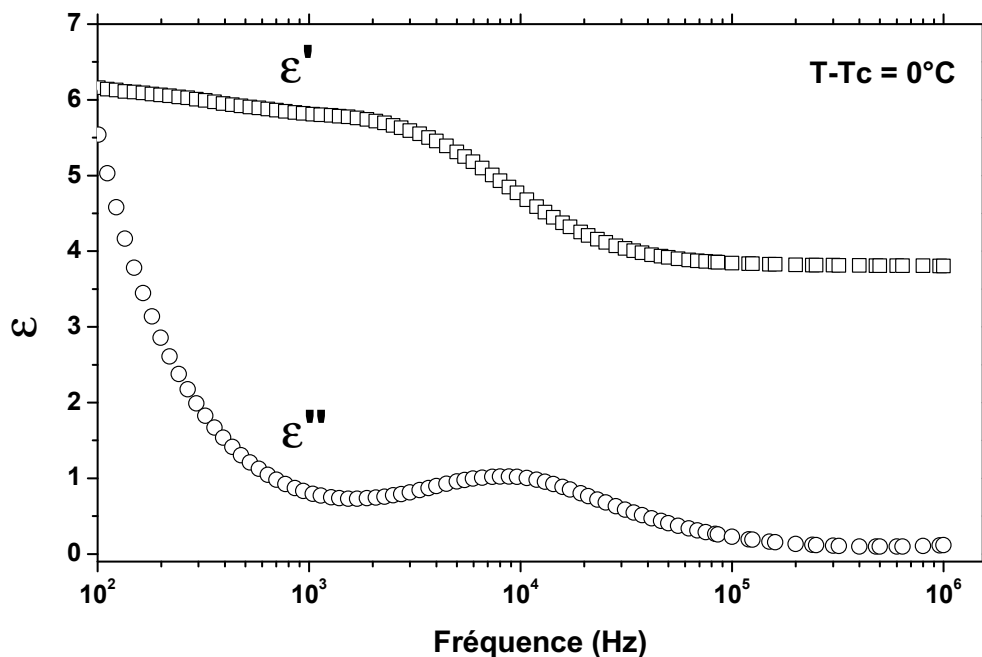


FIGURE 4.14 – Spectres diélectriques enregistrés pour le nanocolloïde à 1 % à la température de transition  $SmC^* - SmA$ .

mentation de la fréquence de relaxation quand la température s'éloigne de  $T_C$ . Par ailleurs, les spectres  $\epsilon''(f)$  montrent aussi que la relaxation est précédée par une droite qui a la même pente et ce quelque soit la température, pour l'ensemble des nanocolloïdes. Cette droite est associée à la conductivité ionique. En effet, à haute température, les relaxations ioniques n'ont plus lieu et laissent place à une conductivité uniforme.

L'exploitation des spectres diélectriques permet de déterminer le comportement de l'amplitude,  $\Delta\epsilon_{SM}$ , et de la fréquence de relaxation,  $f_{SM}$ , du mode mou, en fonction de la température. Les évolutions en fonction de la température réduite de l'amplitude et de la fréquence de relaxation, du cristal liquide pur et des nanocolloïdes, sont représentées sur la figure 4.17. A l'approche de  $T_C$ ,  $\Delta\epsilon_{SM}$  (figure 4.17(a)) augmente rapidement et diverge. La valeur de  $\Delta\epsilon_{SM}$  s'estompe progressivement quand la température s'éloigne de quelques dixièmes de degré de  $T_C$  et devient presque nulle au-delà de  $T_C + 0,5^\circ\text{C}$ .

Concernant la fréquence de relaxation du mode mou pour l'ensemble des concentrations étudiées, elle présente un comportement quasi-linéaire, en fonction de la température réduite et ce pour l'ensemble des concentrations étudiées (figure 4.17(b)). Néanmoins, nous pouvons constater que  $f_{SM}$  varie aussi légèrement avec la concentration des NPs.

Afin de mieux visualiser l'effet des NPs sur le mode mou, nous avons représenté l'évolution de l'amplitude et de la fréquence de relaxation en fonction de la concentration pour trois températures différentes :  $T_C + 0,2^\circ\text{C}$ ,  $T_C + 0,4^\circ\text{C}$  et  $T_C + 0,6^\circ\text{C}$  (figures 4.18).

L'amplitude du mode mou,  $\Delta\epsilon_{SM}$ , (figure 4.18(a)) présente un comportement classique en température ; pour une concentration donnée,  $\Delta\epsilon_{SM}$  diminue à mesure que la température augmente. Cependant l'effet des NPs sur l'amplitude du mode mou, est plutôt négligeable et ne permet pas de dégager aucune tendance. D'autre part, les courbes représentant l'évolution de la fréquence de relaxation en fonction de  $x_{SPS}$  (figure 4.18(b)), au voisinage de  $T_C$ , montrent une légère augmentation pour les faibles concentrations ( $x_{SPS} \lesssim 0.3\%$ ) et tend à se stabiliser pour les concentrations plus élevées. Par exemple, à  $T_C + 0,4^\circ\text{C}$ ,  $f_{SM} \approx 30\text{ kHz}$ , pour le CLF, et monte jusqu'à 40 kHz pour  $x_{SPS} \approx 0.3\%$ .

Au vu de ces observations, nous pouvons en déduire que comme le mode de

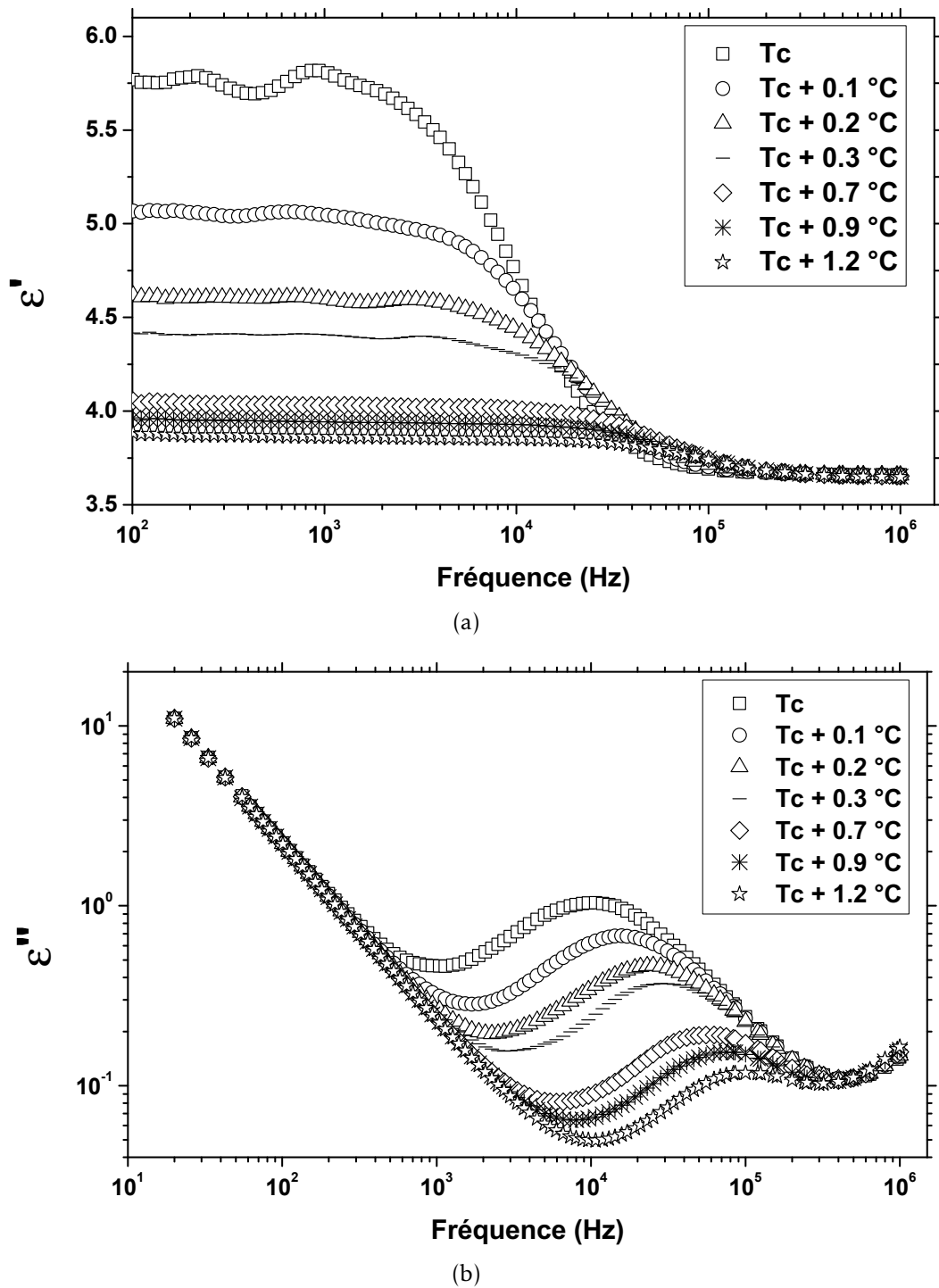
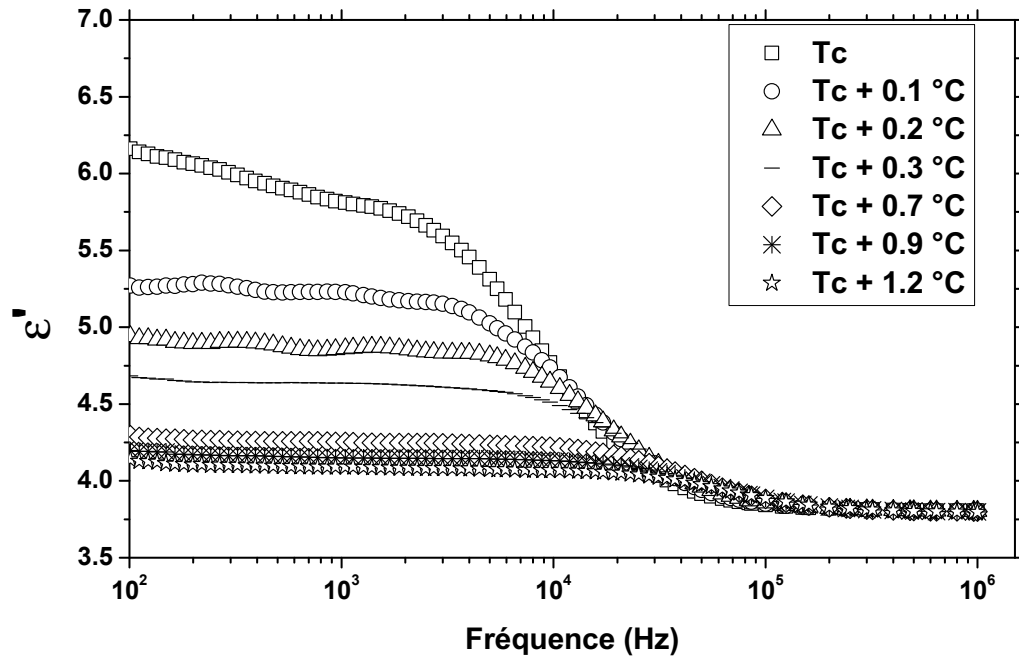
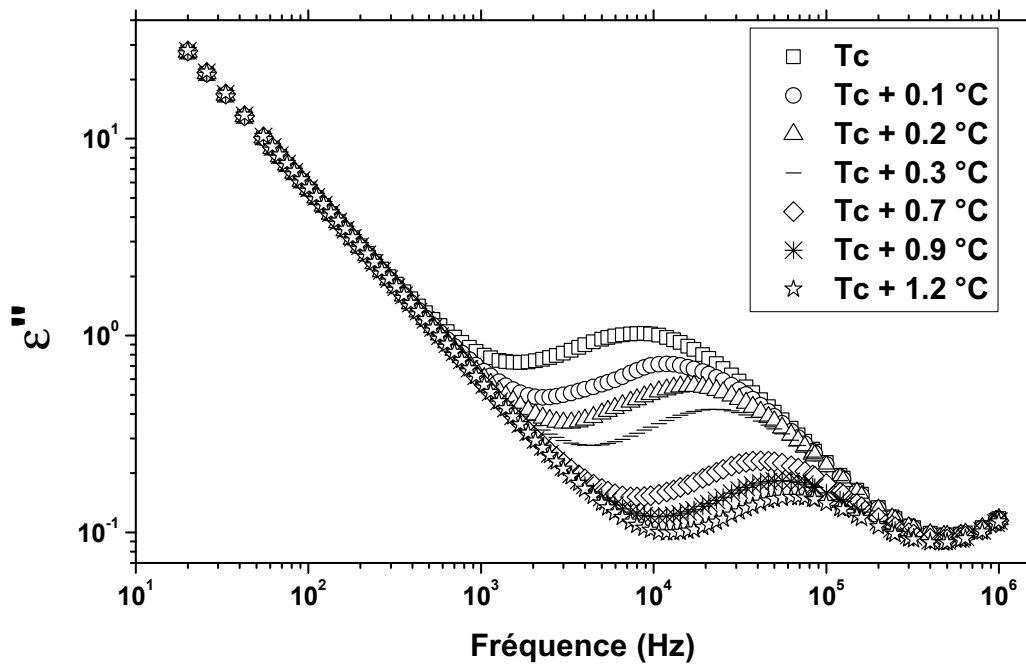


FIGURE 4.15 – Évolution de (a)  $\epsilon'$  ( $f$ ) et (b)  $\epsilon''$  ( $f$ ) en fonction de la température pour le CLF.



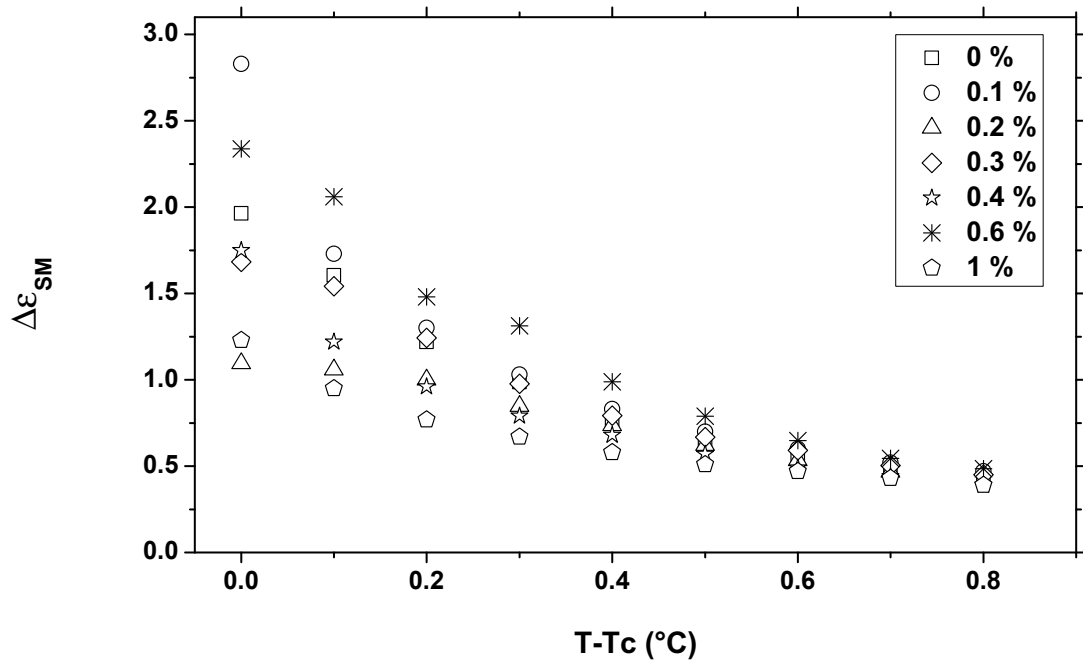
(a)



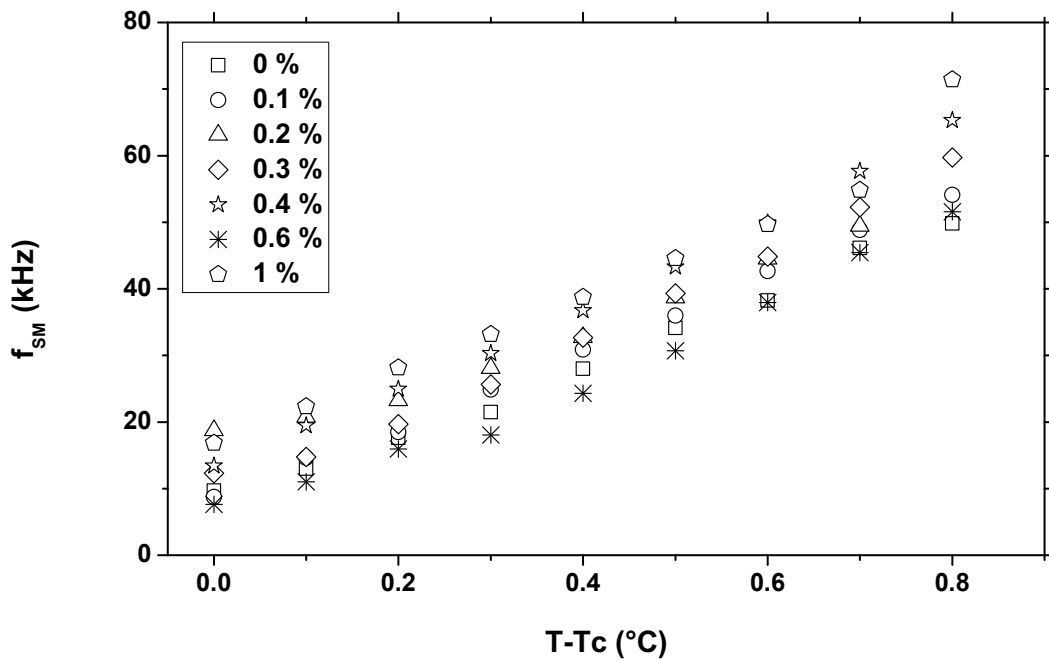
(b)

FIGURE 4.16 – Évolution de (a)  $\epsilon'$  (f) et (b)  $\epsilon''$  (f) en fonction de la température pour le nanocolloïde à 1 % en NPs.





(a)



(b)

FIGURE 4.17 – Évolution des caractéristiques du mode mou, (a)  $\Delta\epsilon_{SM}$  et (b)  $f_{SM}$ , en phase  $SmA$ , sans biais, en fonction de la température pour les différentes concentrations en NPs.

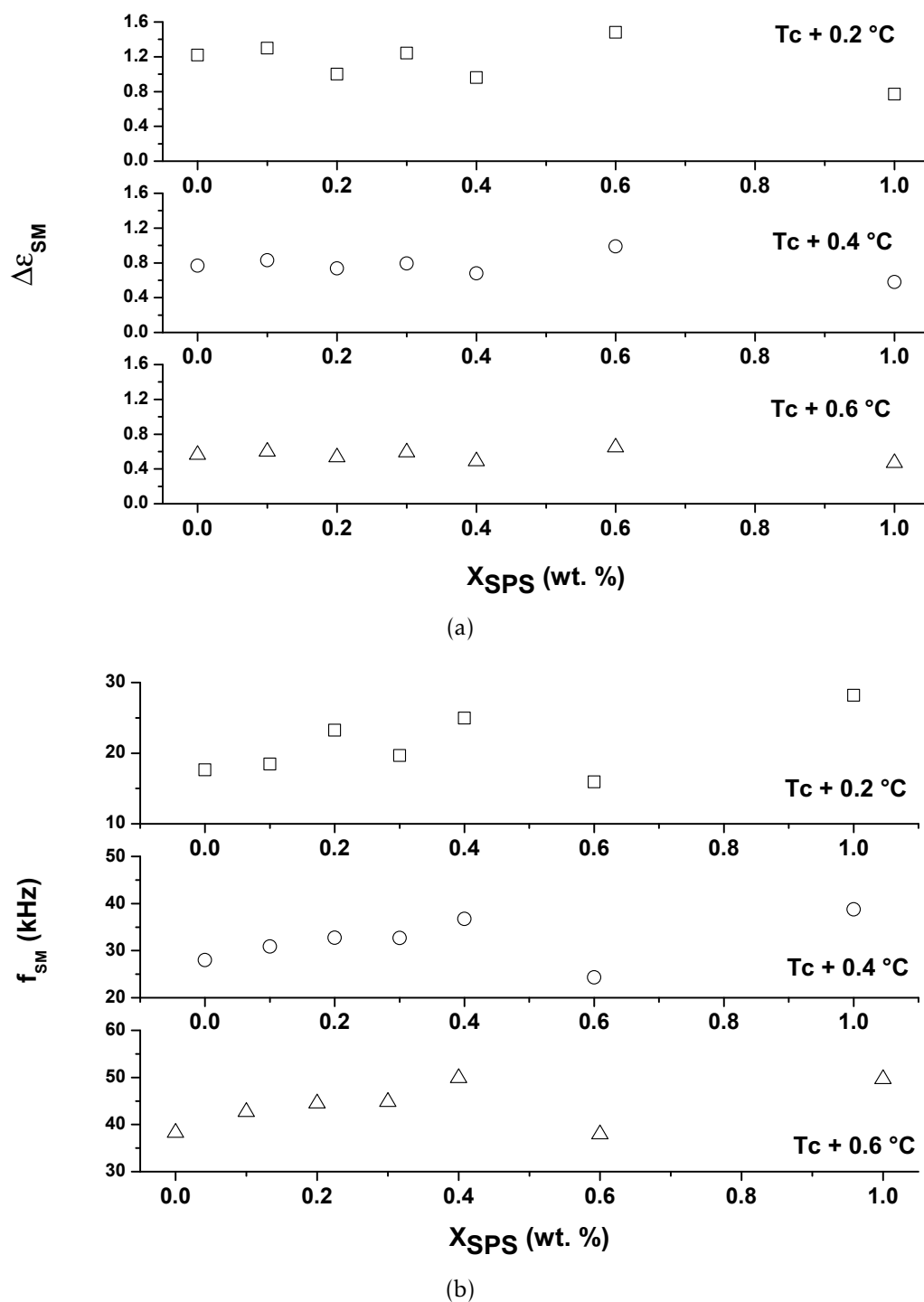


FIGURE 4.18 – Évolution des caractéristiques du mode mou en phase  $SmA$  sans bias, (a)  $\Delta\epsilon_{SM}$  et (b)  $f_{SM}$ , en fonction de la concentration, pour trois températures réduites.

Goldstone, les caractéristiques du mode mou en phase  $SmA$  des nanocolloïdes, présentent le même comportement que le CLF. La dispersion dans le milieu CLF, ne semble pas affecter l'amplitude des fluctuations du directeur. Le comportement de  $\Delta\epsilon_{SM}$  en fonction de  $x_{SPS}$ , suggère que les domaines smectiques contribuant à la relaxation restent identiques, donc indépendamment du nombre de particules dispersées. Ceci laisse envisager la contribution à la relaxation des domaines au voisinage des NPs, malgré les distorsions des couches smectiques dans ces domaines. Quant à la fréquence de relaxation, son augmentation pour les faibles teneurs en NPs, peut s'expliquer par les changements des propriétés visco-élastiques effectives du matériau nanocolloïde. Nous avons, pour cela, déterminé la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{SM}$ , associée aux fluctuations du directeur dans les couches smectiques, à partir des caractéristiques de la relaxation du mode mou, en utilisant la relation :

$$\gamma_{SM} = \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{2\pi f_{SM} \Delta\epsilon_{SM}} \quad (4.9)$$

La valeur de  $\chi C$  utilisée pour calculer  $\gamma_{SM}$  a été évaluée au voisinage de  $T_C$  ; ici  $\chi C = 1,26 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ . Les résultats obtenus pour  $\gamma_{SM}$  sont représentés dans la figure 4.19

Globalement, la viscosité,  $\gamma_{SM}$ , diminue légèrement en présence des dispersion de NPs. La variation relative optimale de  $\gamma_{SM}$  représente 14 % par rapport à celle du CLF. Par conséquent, à elle seule, cette diminution n'explique pas à notre avis, l'augmentation de la fréquence de relaxation du mode mou pour les nanocolloïdes. Il est tout à fait plausible que les variations d'élasticité du milieu nanocolloïde, conjointement avec celles de la viscosité, pourraient expliquer, cette augmentation de la fréquence  $f_{SM}$  ( $f_{SM} \sim \frac{K}{\gamma_{SM}}$ ). Si l'augmentation de l'élasticité, relative aux compressions des couches smectiques, des nanocolloïdes constitue instinctivement une hypothèse tout à fait envisageable, la diminution de la viscosité rotationnelle,  $\gamma_{SM}$ , constitue un résultat moins attendu dans de tels systèmes. Afin de progresser dans la compréhension de ce phénomène, nous avons tracé sur la figure 4.20,  $\ln(\gamma_{SM})$ , en fonction de l'inverse de la température relative pour l'ensemble des nanocolloïdes. Comme pour le composé CLF, le comportement observé pour  $\gamma_{SM}$ , relativement loin de  $T_C$  pour les nanocolloïdes,

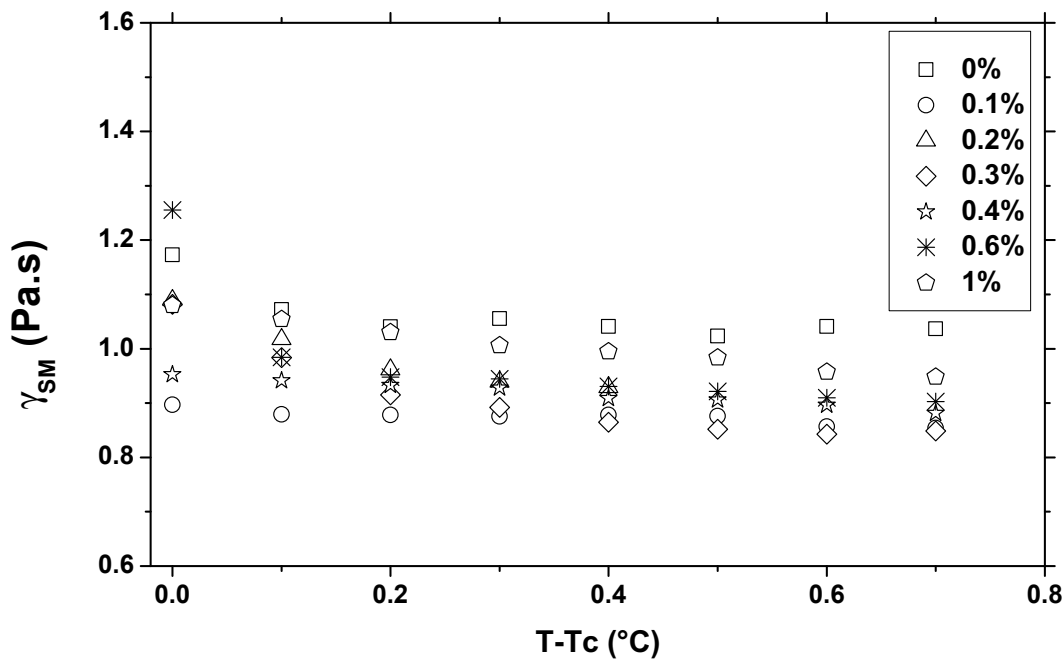


FIGURE 4.19 – Évolution de  $\gamma_{SM}$  en phase *SmA*, sans biais, en fonction de la température pour l'ensemble des concentrations en NPs.

est de type Arrhenius.

Ceci montre bien que la présence des NPs n'altère pas le caractère thermiquement activé de la viscosité. Nous avons extrait à partir des données de la figure 4.20, les énergies d'activation,  $Ea_{SM}$ , pour chaque nanocolloïde, que nous avons reporté sur la figure 4.21 en fonction de la concentration en NPs. Cette figure montre que  $Ea_{SM}$  diminue avec la concentration en NPs. La diminution de la viscosité rotationnelle dans les nanocolloïdes, s'expliquerait donc par une diminution de l'énergie d'activation des mouvements de vibration du tilt moléculaire dans les couches smectiques. Il est très difficile de trouver une interprétation, au niveau moléculaire, des causes de cette baisse de l'énergie d'activation. Ainsi, la viscosité rotationnelle du mode mou est-elle rendue moins sensible aux variations thermiques des systèmes nanocolloïdes quand la teneur en NPs augmente.

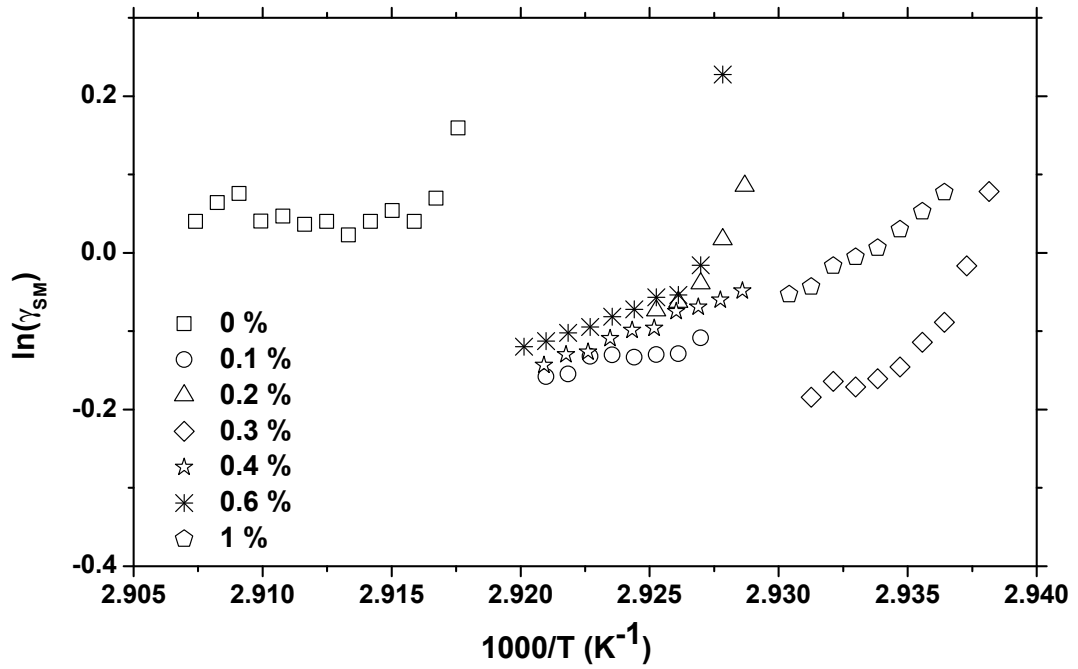


FIGURE 4.20 – Évolution du logarithme de  $\gamma_{SM}$  en phase *SmA*, sans bias, en fonction de l'inverse de la température et de la concentration en NPs.

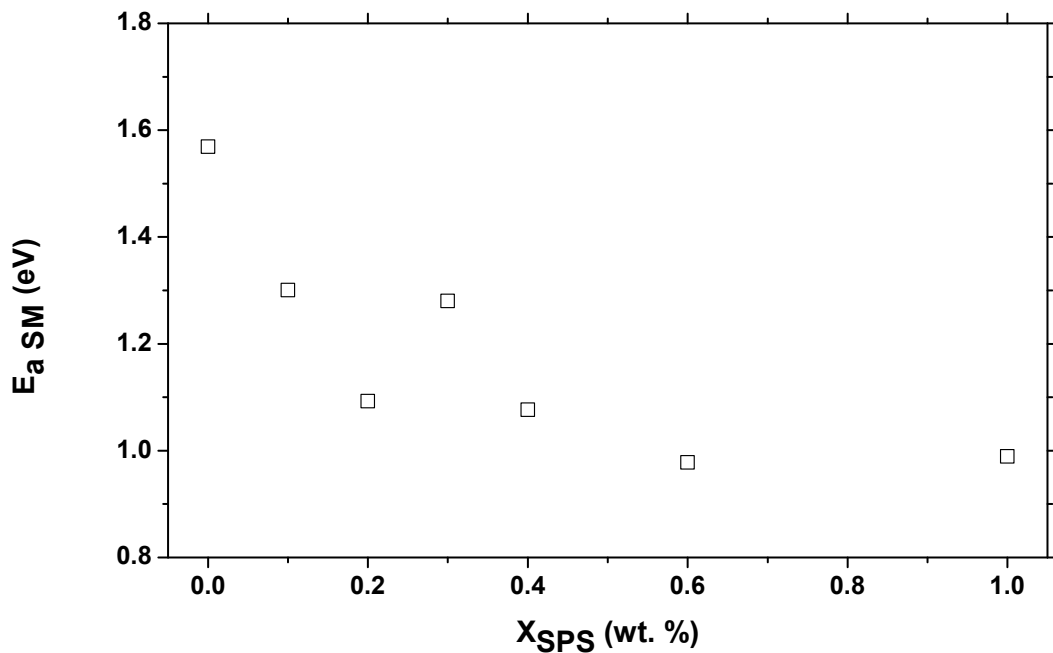


FIGURE 4.21 – Évolution de l'énergie d'activation du mode mou en phase *SmA*, sans bias, en fonction de la concentration en NPs.

### 4.2.2 Étude du mode mou en phase $SmC^*$ et $SmA$

Une des particularités du mode mou, est son existence autour de la transition  $SmC^*$ -  $SmA$ . En effet, il est possible de réaliser des mesures de spectroscopie diélectrique en phase  $SmC^*$  et  $SmA$  autour de la température de transition,  $T_C$ . Cependant le mode mou est difficile de détecter en phase  $SmC^*$  à cause de sa superposition avec le mode de Goldstone, dont l'amplitude est supérieure à celle du mode mou. Pour atténuer le mode de Goldstone, il est préférable de dérouler l'hélice et pour cela, on peut réduire l'épaisseur des cellules des échantillons étudiés. L'inconvénient de cette technique, est la déformation des couches smectiques, suite à des effets d'ancrage entre les lames de verre de la cellule et les molécules du cristal liquide [29, 137, 126]. Une alternative consiste à appliquer un champ électrique continu (BIAS) superposé au champ électrique d'excitation, parallèle aux couches smectiques. La condition pour dérouler l'hélice est que le champ électrique, BIAS, doit être supérieur au champ électrique alternatif d'excitation. L'avantage lié à cette technique, est l'obtention d'une structure homogène et d'une permittivité associée au mode mou, uniforme [29, 137, 126]. Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus pour le mode mou en phase  $SmC^*$  et  $SmA$ , lorsque l'on applique un champ BIAS ( $0,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ) et nous analyserons ces résultats sous la perspective de la partie précédente.

Des exemples de spectres diélectriques obtenus avec et sans champ bias dans les phases  $SmC^*$  et  $SmA$  pour le cristal liquide pur et les nanocolloïdes de concentration 0.1 % et 1 % en NPs sont respectivement présentés sur les figures 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 et 4.27. L'ajustement des spectres obtenus, a permis d'accéder aux amplitudes et aux fréquences de relaxation du mode mou de part et d'autre de la transition  $SmC^*$ -  $SmA$ .

Comme pour l'étude sans bias, nous avons représenté l'évolution de l'amplitude,  $\Delta\epsilon_{SM}$ , et la fréquence de relaxation,  $f_{SM}$ , en fonction de la concentration pour quatre températures réduites différentes distribuées au voisinage de  $T_C$  (figure 4.28). Ces figures confirment les observations faites lors de l'étude du mode mou sans BIAS. En effet, de part et d'autre de la température de transition  $SmC^*$ -  $SmA$ ,  $\Delta\epsilon_{SM}$  ne présente pas de variations significatives d'une concentration à

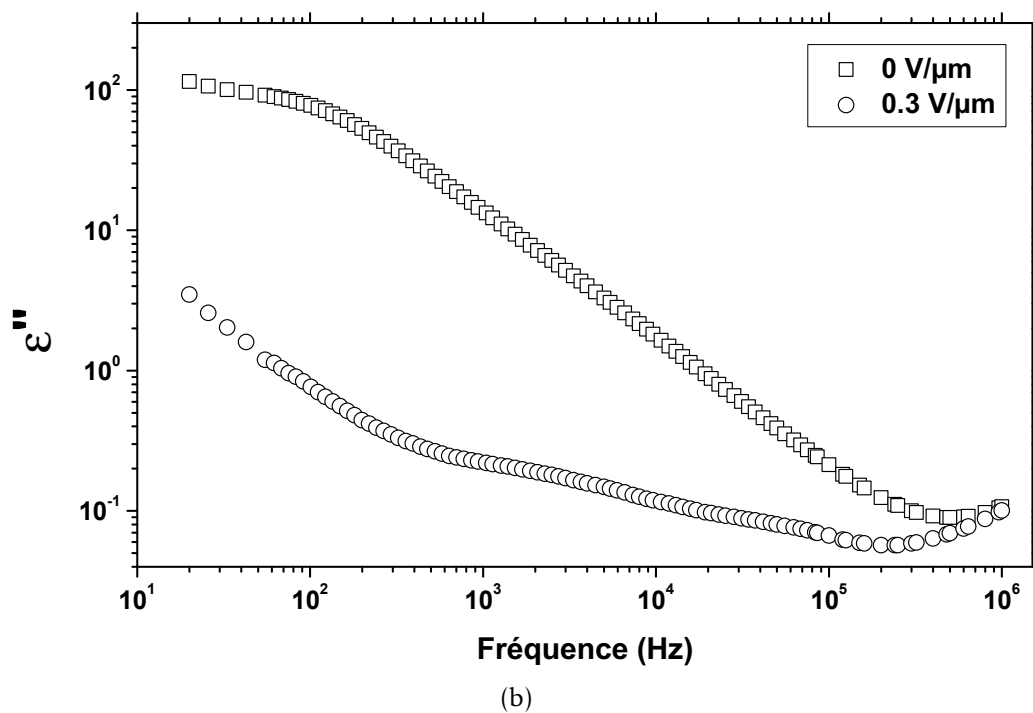
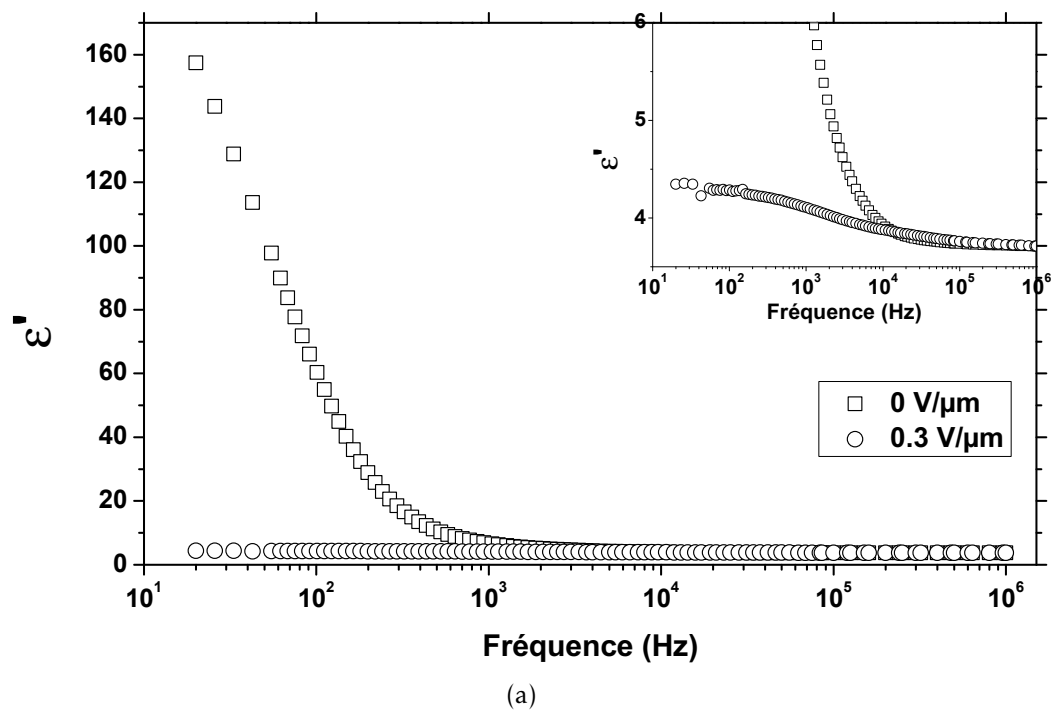
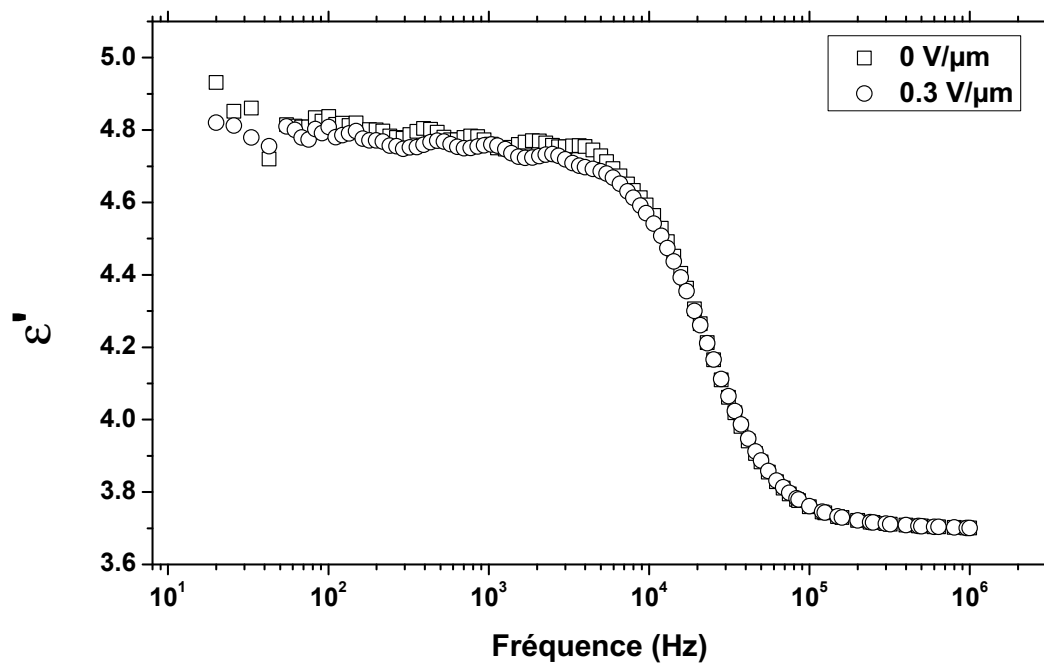
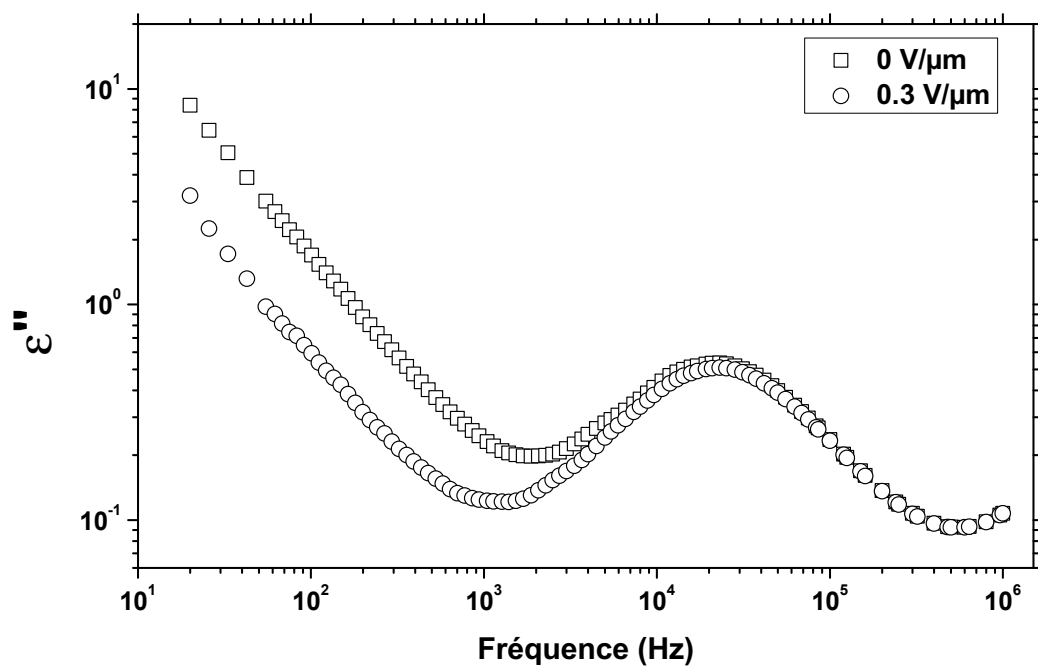


FIGURE 4.22 – Effet du bias sur les spectres diélectriques, (a)  $\epsilon'$  ( $f$ ) et  $\epsilon''$  ( $f$ ), obtenus pour le cristal liquide pur en phase  $SmC^*$  à  $T_C - 0,4^\circ\text{C}$ .



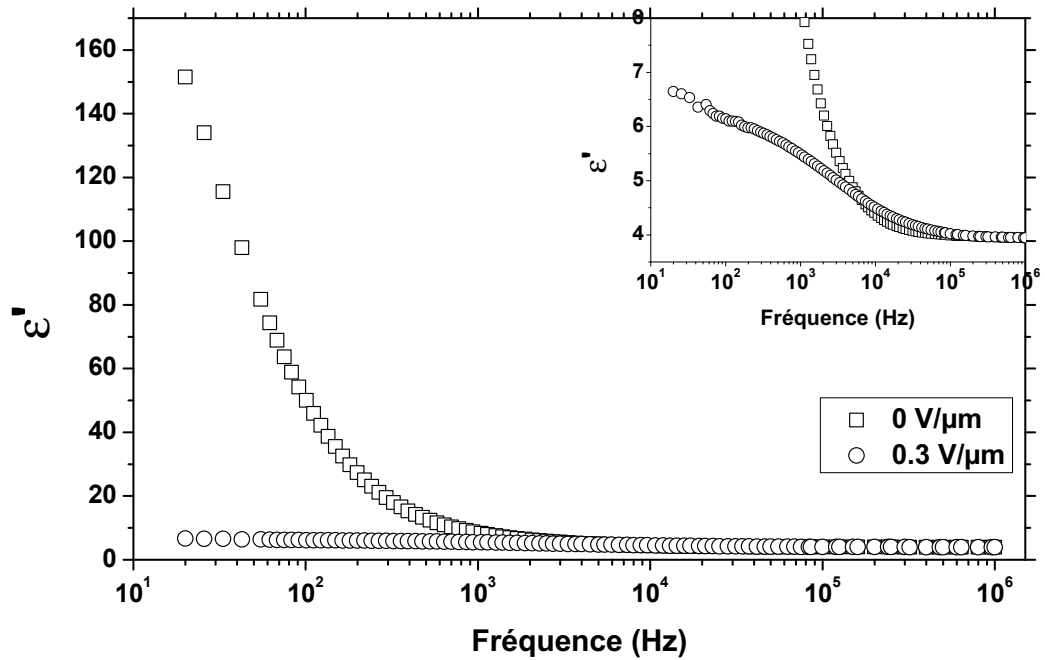
(a)



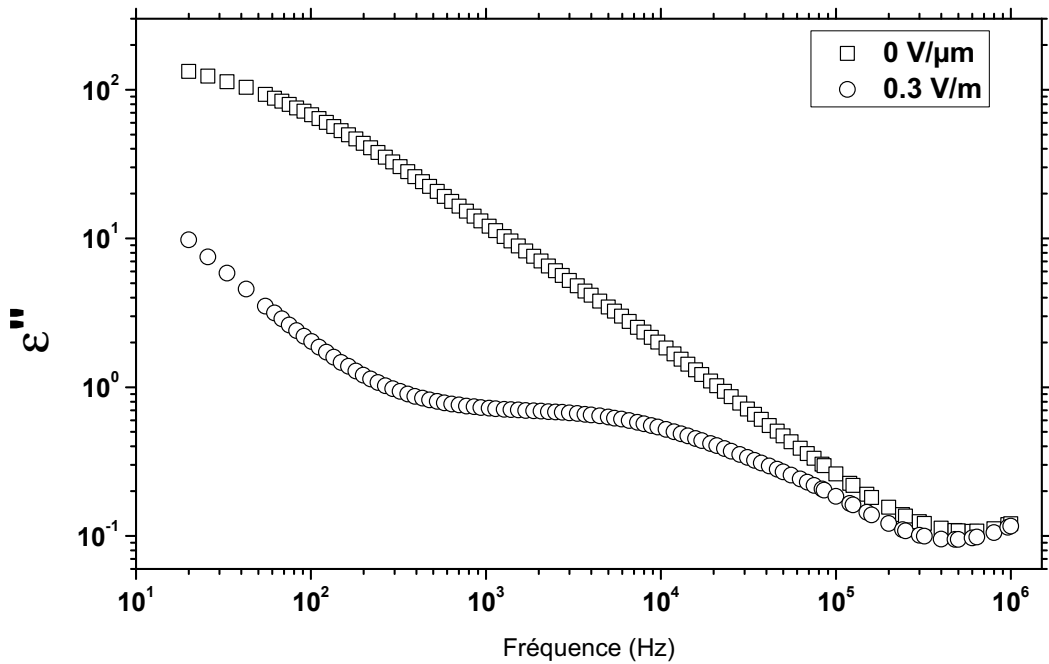
(b)

FIGURE 4.23 – Effet du bias sur les spectres diélectriques, (a)  $\epsilon'$  ( $f$ ) et  $\epsilon''$  ( $f$ ), obtenus pour le cristal liquide pur en phase  $SmA$  à  $T_C + 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ .





(a)



(b)

FIGURE 4.24 – Effet du bias sur les spectres diélectriques, (a)  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''(f)$ , obtenus pour la concentration 0.1 % en NPs en phase  $SmC^*$  à  $T_C - 0,4^\circ\text{C}$ .

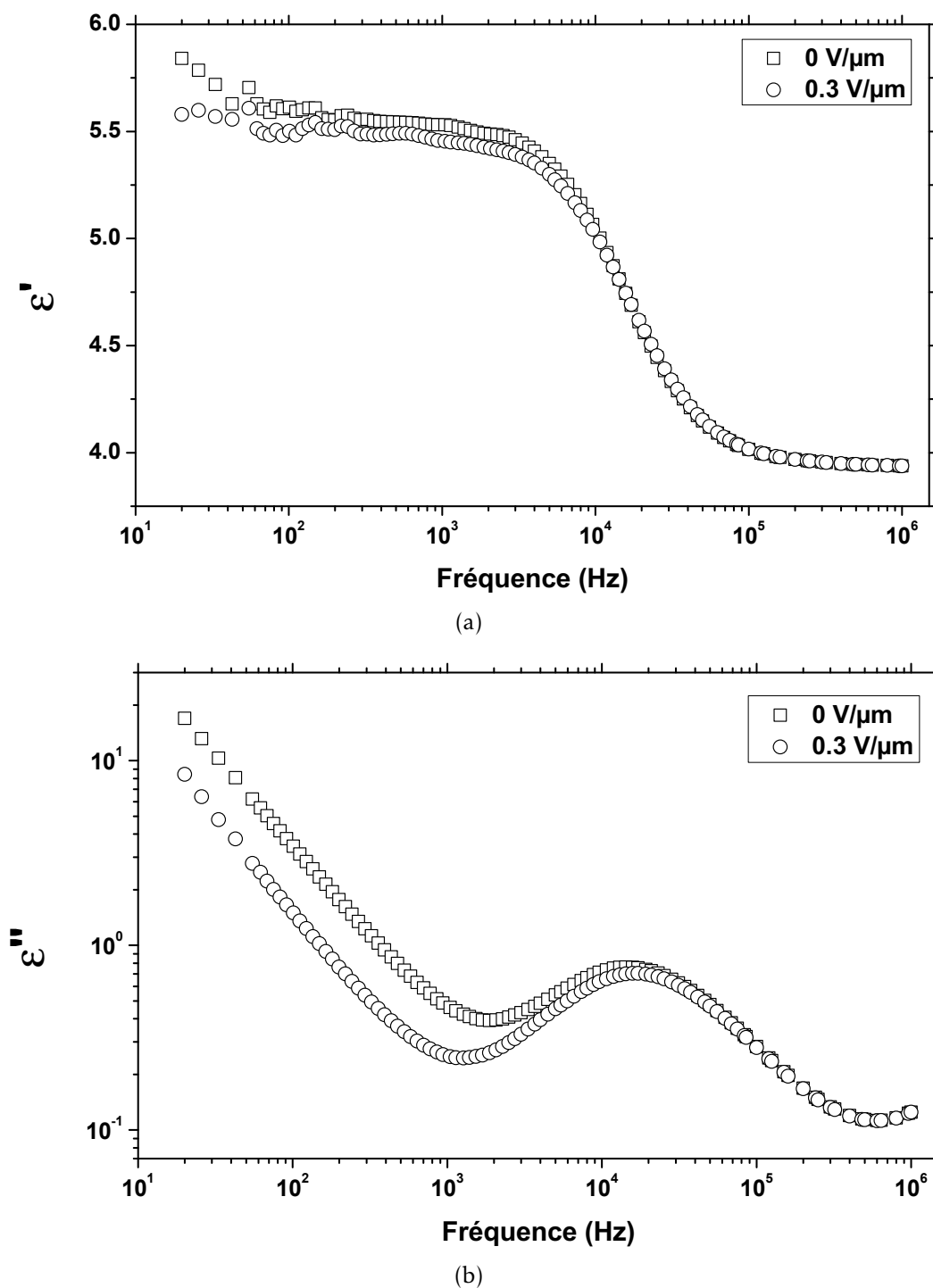
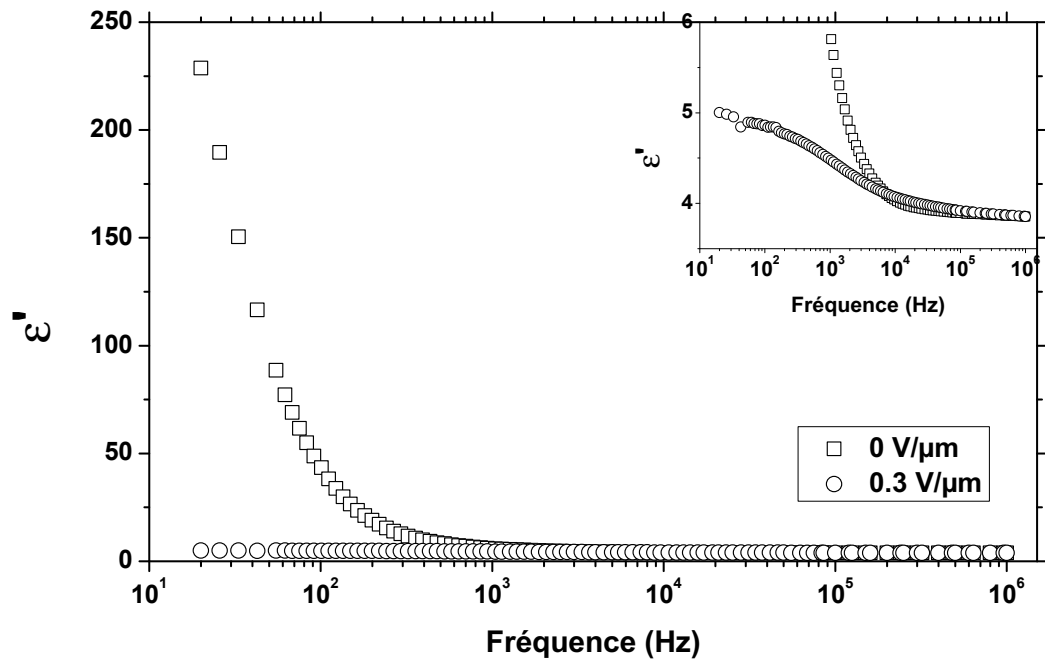
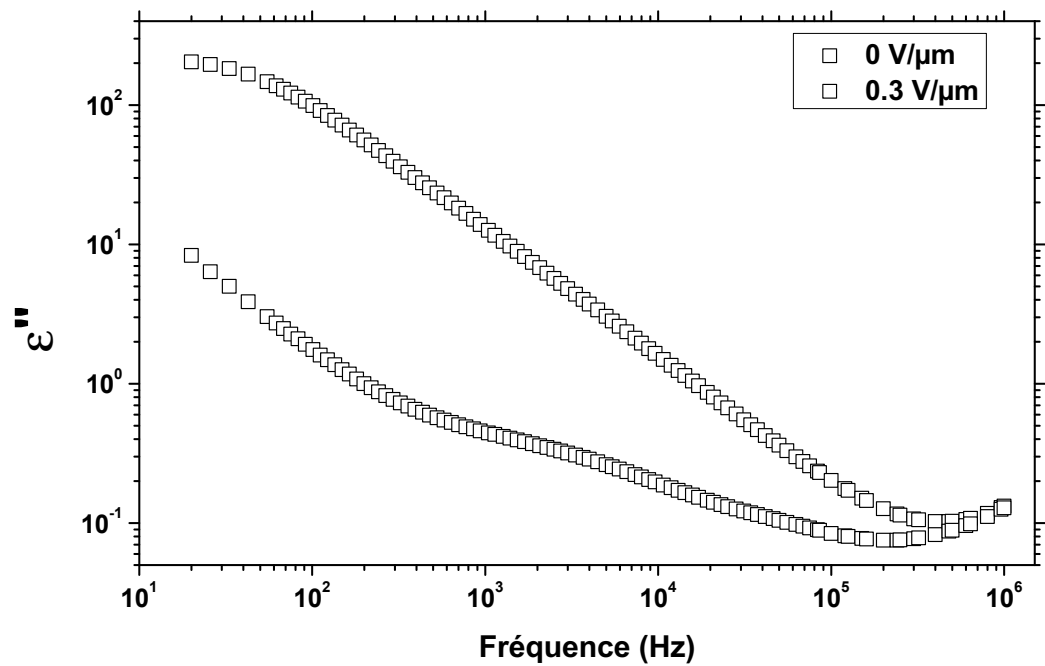


FIGURE 4.25 – Effet du bias sur les spectres diélectriques, (a)  $\epsilon'$  (f) et  $\epsilon''$  (f), obtenus pour la concentration 0.1 en NPs % en phase  $SmC^*$  à  $T_C + 0,3^\circ\text{C}$ .

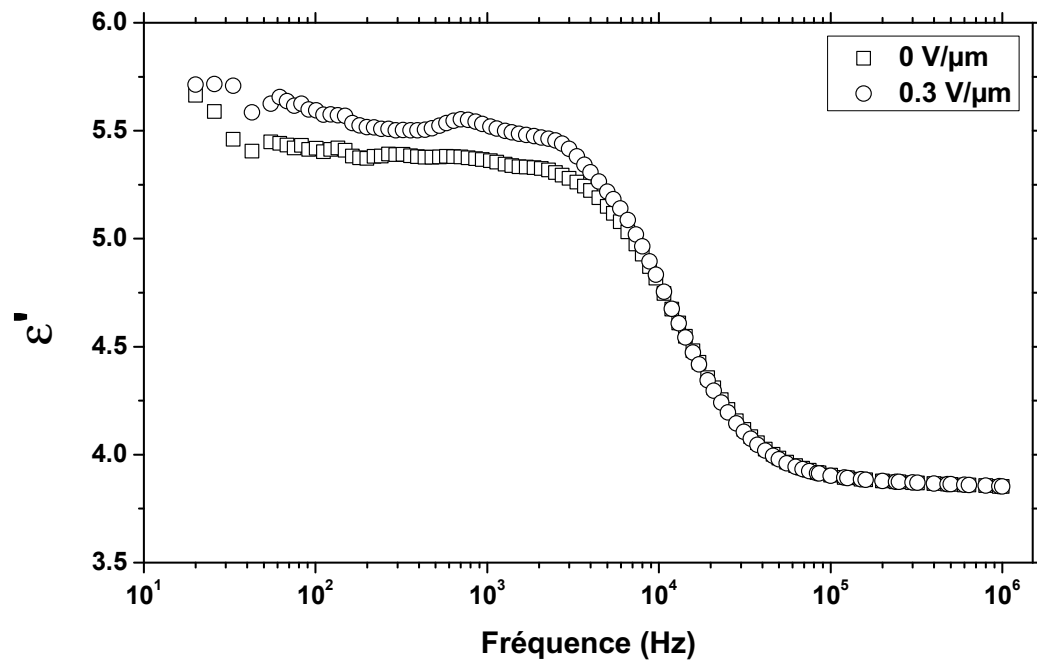


(a)

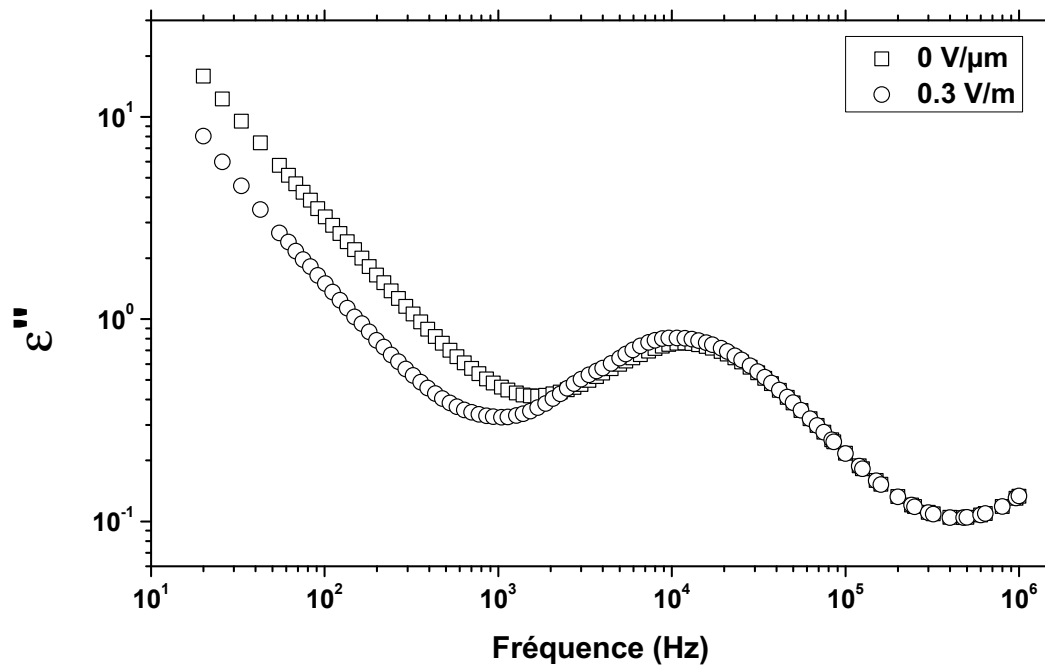


(b)

FIGURE 4.26 – Effet du bias sur les spectres diélectriques obtenus, (a)  $\epsilon'$  (f) et  $\epsilon''$  (f), pour la concentration 1 % en NPs en phase  $SmC^*$  à  $T_C - 0,4^\circ\text{C}$ .



(a)



(b)

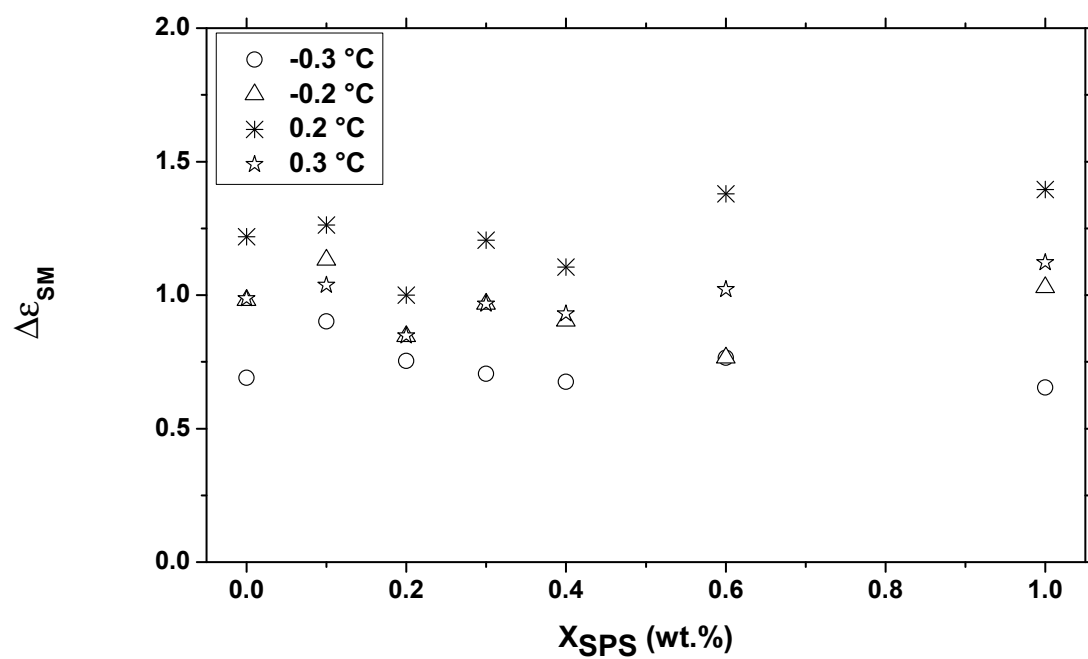
FIGURE 4.27 – Effet du bias sur les spectres diélectriques obtenus, (a)  $\epsilon'$  (f) et  $\epsilon''$  (f), pour la concentration 1 % en NPs en phase  $SmC^*$  à  $T_C + 0,3$  °C.

l'autre.

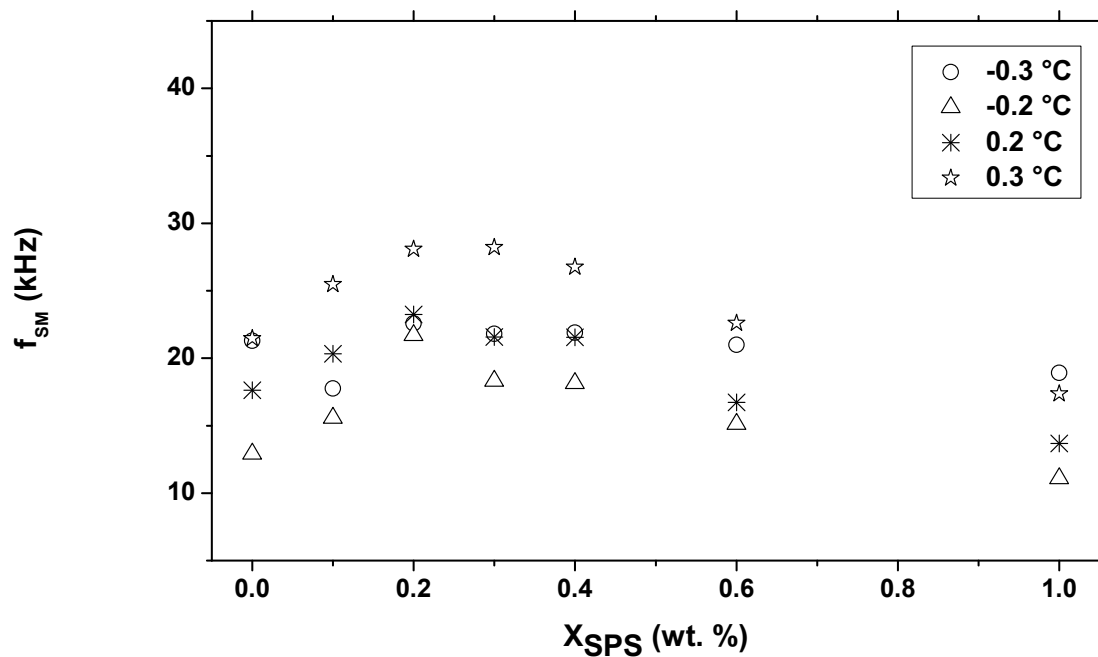
La fréquence de relaxation,  $f_{SM}$ , de part et d'autre de  $T_C$ , présente un profil qualitativement similaire et rappelle la tendance obtenue lors de l'étude du mode mou sans bias (figure 4.18(b)), à savoir, une légère augmentation pour les faibles concentrations, suivie d'un effet plateau aux concentrations plus élevées. L'absence de rupture du comportement du mode mou des nanocolloïdes à la traversée de la transition  $SmC^* - SmA$ , permet d'appuyer l'idée que les tendances observées pour la relaxation du mode mou des nanocolloïdes sont dûs aux modifications de leurs propriétés visco-élastiques et nullement au caractère ferroélectrique de ces systèmes. L'élasticité des couches smectiques face à des mouvements de compression de celles-ci, joue certainement un rôle dans l'augmentation des fréquences de relaxation quand les NPs sont dispersées dans le milieu CLF. Il est tout à fait plausible avec des nanosphères solides intercalées entre les couches smectiques, de considérer que cette élasticité augmente avec le taux de NPs dispersées. La viscosité rotationnelle,  $\gamma_{SM}$ , doit aussi jouer un rôle dans les modifications des fréquences de relaxation. De manière analogue qu'au cas sans bias, la viscosité rotationnelle associée au mode mou en présence du champ bias de  $0,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  a été évaluée en utilisant la relation 4.9. Les résultats sont présentés dans la figure 4.29.

Pour l'ensemble des concentrations, les viscosités rotationnelles sous bias, sont plus faibles que celles évaluées sans bias. Comme dans le cas sans bias, la viscosité,  $\gamma_{SM}$  en phase  $SmA$ , diminue globalement en fonction de la concentration en NPs. Le tracé des graphiques d'Arrhenius (figure 4.30), ont permis de déduire les énergies d'activation, qu'on a reporté sur la figure 4.31. On observe la même évolution de  $Ea_{SM}$  en fonction de  $x_{SPS}$ , que celle observée sans bias. L'effet du bias ne change donc pas le comportement du mode mou quand les NPs sont dispersées dans la phase  $SmA$ ; il confirme juste les observations qu'on a formulé lors de l'étude sans bias, c'est-à-dire, une baisse de la viscosité rotationnelle due à la diminution de l'énergie d'activation quand la quantité de NPs dispersées augmente

En résumé, l'étude du mode mou dans les nanocolloïdes n'a pas révélé un changement profond dans leur comportement, dû à la présence des NPs. Seules des modifications de ce mode ont été constatées et ont été attribuées aux modifi-



(a)



(b)

FIGURE 4.28 – Évolution des caractéristiques du mode mou, (a)  $\Delta\epsilon_{SM}$  et (b)  $f_{SM}$  en fonction de la concentration en NPs en phase  $SmC^*$  et  $SmA$  sous un champ bias de  $0,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ .

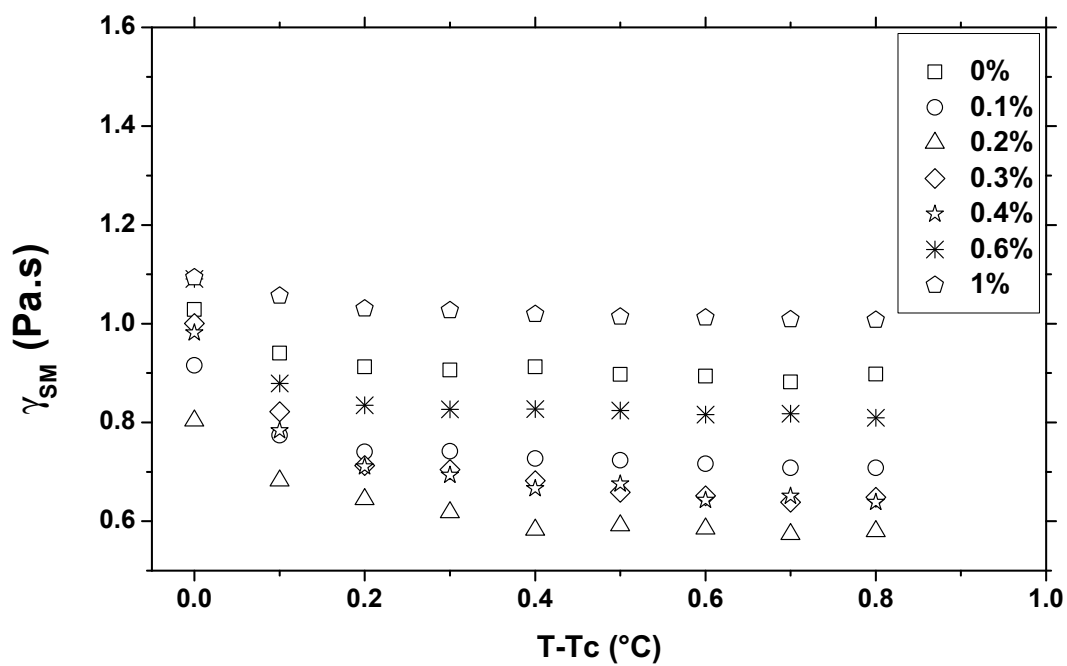


FIGURE 4.29 – Évolution de  $\gamma_{SM}$  associée au mode mou en phase  $SmA$  sous un champ bias de  $0,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ , en fonction de la température pour l'ensemble des concentrations en NPs.

cations des propriétés visco-élastiques du matériau et aucune corrélation avec la ferroélectricité n'a été établie compte tenu des résultats observés au voisinage de la transition  $SmC^* - SmA$ .

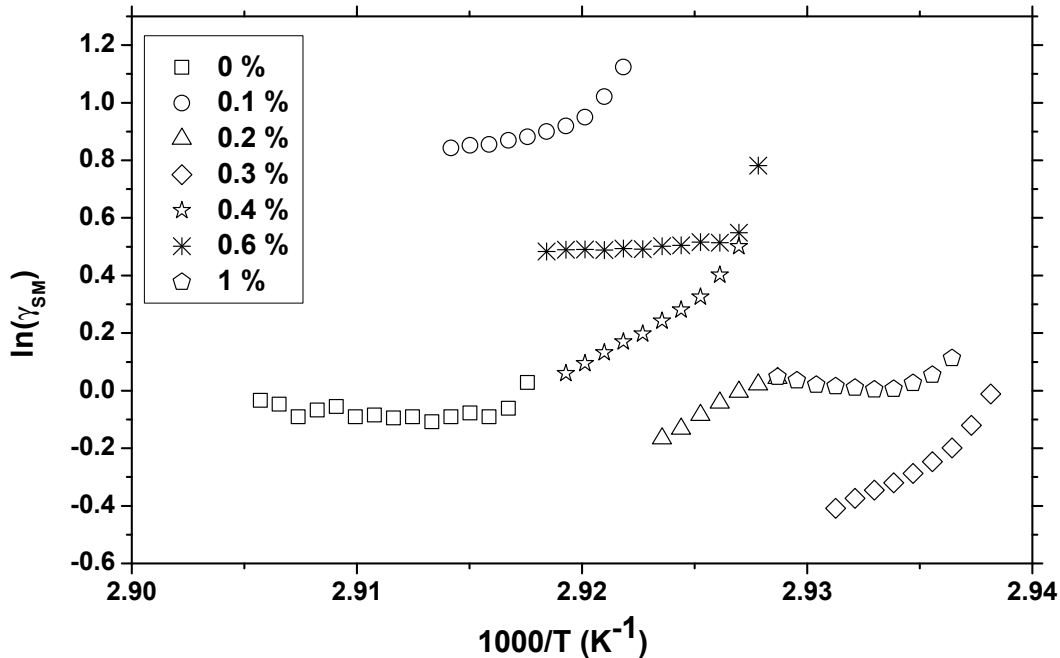


FIGURE 4.30 – Évolution du logarithme de  $\gamma_{SM}$  en phase  $SmA$  sous un champ bias de  $0,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ , en fonction de l'inverse de la température et de la concentration en NPs.

## Conclusion

L'étude des relaxations diélectriques associées aux modes ferroélectriques dans les nanocolloïdes, confirme l'existence d'un seuil de concentration en dehors duquel les NPs peuvent être considérées dispersées de façon homogène. L'analyse du mode de Goldstone, associée aux mouvements de distorsion de l'hélice dans la phase ferroélectrique et du mode mou, relative aux mouvements de compression des couches smectiques au voisinage de la transition  $SmC^* - SmA$ , a permis de déterminer les paramètres physiques qui gouvernent ces processus de relaxation, à savoir, la constante élastique et la viscosité rotationnelle. Sur la base de ces résultats, on a pu attribuer les effets observés dans nos systèmes, aux



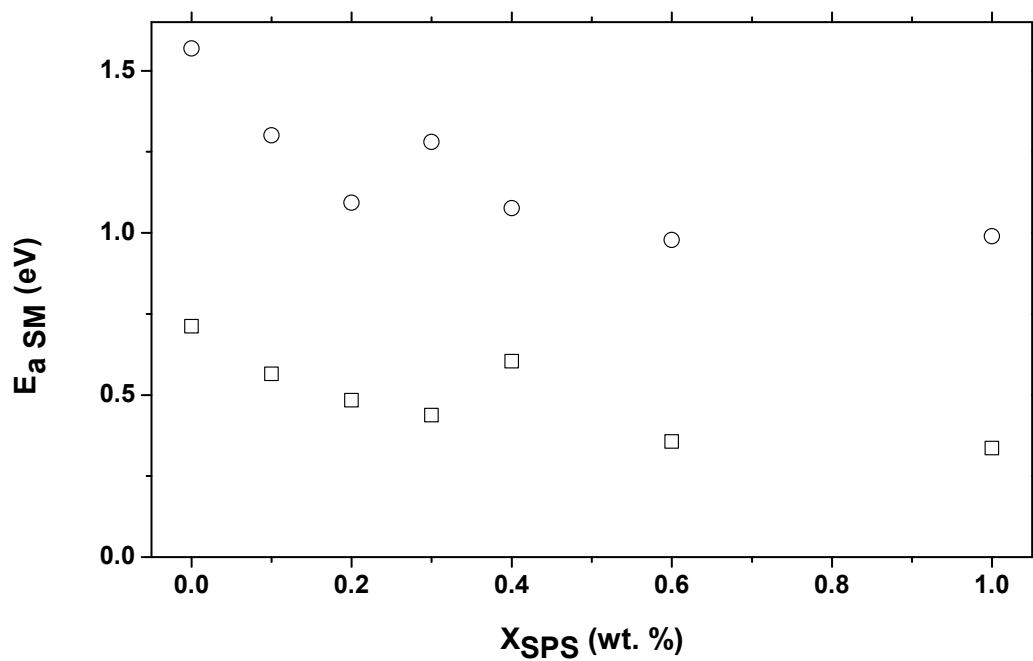


FIGURE 4.31 – Comparaison des évolutions des énergies d'activation du mode mou, en phase  $SmA$  avec ( $\square$ ) et sans ( $\circ$ ) champ bias, en fonction de la concentration en NPs.

---

modifications de leurs propriétés visco-élastiques, dues à la dispersion des NPs entre les couches smectiques.



## Conclusion générale

Nous avons entrepris dans ce travail l'étude de nanocomposites constitués de dispersions de particules colloïdales, de taille nanométrique, issues d'un matériau ferroélectrique, dans un milieu cristal liquide ferroélectrique. L'objectif a porté sur l'effet de la dispersion de ces nanoparticules sur les propriétés des matériaux composites résultants, essentiellement celles en lien avec leur ferroélectricité, dans les deux phases  $SmC^*$  et  $SmA$ .

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de ces nanoparticules sur les comportements mésomorphes et ferroélectriques des nanocolloïdes. Cette étude a montré que mis à part un recul des températures des transitions, les séquences des phases manifestées par le cristal liquide ferroélectrique sont conservées pour les nanocolloïdes. Une baisse de la polarisation apparente de la phase ferroélectrique a été constatée pour les faibles teneurs en nanoparticules. Nous avons pu mettre en évidence une "transition" de comportement de ces propriétés, induite par la concentration en nanoparticules. Contrairement à des résultats obtenus dans d'autres systèmes nanocolloïdes ferroélectriques, nous avons en effet montré qu'au-delà d'une fraction massique critique de nanoparticules, les matériaux retrouvent progressivement les propriétés du CLF. Ce seuil de concentration a été interprété comme une limite au-delà de laquelle les particules s'agrègent pour former des amas. Néanmoins, nous n'avons à ce stade de l'étude décelé aucune manifestation macroscopique d'une quelconque contribution d'un éventuel couplage entre les dipôles des nanoparticules et la polarisation du milieu cristal liquide. Ceci nous mène alors à formuler l'hypothèse que les nanoparticules dispersées agissent comme des "impuretés" au sein de la matrice cristal liquide, induisant des distorsions des couches smectiques localisées autour de ces nanoparticules.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur les effets des nanoparticules sur les relaxations diélectriques liées à la ferroélectricité. Cette étude permet de sonder les nanocolloïdes sans trop perturber la structure ni la géométrie (grâce aux excitations d'un champ électrique appliqué de faible amplitude) au sein des cellules. Nous avons notamment montré que les deux modes collectifs de relaxation, le mode de Goldstone et le mode mou, ne sont pas fondamentalement modifiés par la présence des dispersions et que leurs comportements suivent des lois classiques qui régissent ces deux modes. L'analyse des évolutions des caractéristiques de ces deux relaxations en fonction de leur teneur en nanoparticules confirme nos observations quant à l'existence d'un seuil de concentration massique en-dessous duquel les nanoparticules seront considérées dispersées de façon homogène. L'analyse de la relaxation du mode de Goldstone, qui traduit les mouvements de distorsion de la structure en hélice de la phase  $SmC^*$ , a montré une dynamique de relaxation plus rapide avec une baisse d'amplitude en dessous du seuil de concentration, suivie d'un effet plateau au-dessus de ce seuil. Nous avons évalué à partir des données relatives à la relaxation du mode de Goldstone, la constante élastique de torsion  $K$  et la viscosité rotationnelle  $\gamma_{GM}$ . L'évolution de ces deux paramètres physiques en fonction de la teneur en nanoparticules, montre une augmentation de  $K$  et  $\gamma_{GM}$ . Ceci nous a mené à attribuer les modifications observées aux changements des propriétés visco-élastiques, occasionnées par l'intercalation des nanoparticules entre les couches smectiques qui, sur une échelle du pas d'hélice, conduit à un raidissement de la structure hélicoïdale.

Quant au mode mou, qui correspond aux vibrations associées aux compressions des couches smectiques, il a été caractérisé avec et sans superposition d'un champ continu, afin de suivre son évolution depuis la phase  $SmC^*$  ferroélectrique jusqu'à la phase  $SmA$  paraélectrique. Les mêmes tendances ont été constatées avec et sans bias, à savoir, une augmentation de la fréquence de relaxation avec un effet seuil de concentration au-delà duquel on observe une saturation. L'amplitude du mode, quant à elle, reste inchangée et cela dans les deux phases  $SmC^*$  et  $SmA$ . L'évolution de la viscosité rotationnelle associée au mode mou, montre qu'elle diminue avec la concentration des nanoparticules et permet donc d'attribuer les effets observés non seulement à la baisse de la viscosité, mais

aussi à l'augmentation de l'élasticité de compression des couches smectiques. Sur la base de ces résultats, nous pensons que la ferroélectricité ne joue pas de rôle prépondérant dans nos systèmes et que l'évolution de leurs comportements est attribuée à l'influence grandissante, pour les faibles concentrations, de la dispersion des nanoparticules entre les couches smectiques, modifiant ainsi les propriétés visco-élastiques de ces nanocolloïdes.

A l'issue de ce travail, certaines questions restent à éclaircir. On pense notamment :

1. A la diminution de la viscosité rotationnelle associée au mode mou en phase  $SmA$  et son comportement thermique. On ne voit surtout pas par quel mécanisme la présence de nanoparticules au sein des couches smectiques, induit une diminution de l'énergie d'activation, qui conduit à la baisse de la viscosité.
2. A l'hypothèse formulée sur l'augmentation de l'élasticité de compression des couches smectiques dans les nanocolloïdes due à la dispersion des nanoparticules. Il serait bien entendu nécessaire de confirmer ou d'infirmer expérimentalement cette hypothèse.
3. Aux résultats préliminaires relatifs aux relaxations ioniques observées aux basses fréquences. Ces phénomènes ioniques observés dans les nanocolloïdes devraient faire l'objet d'une étude beaucoup plus systématique, avec un choix judicieux du cristal liquide ferroélectrique stable et de grande pureté, qui nous permet de formuler des systèmes nanocolloïdes qui se prêtent à de telles investigations
4. Au couplage ferroélectrique entre les nanoparticules et le CLF. Notre étude n'a pas mis en évidence un tel couplage. Ceci nous amène à nous poser la question sur la ferroélectricité réelle des nanoparticules utilisées. Il serait donc intéressant d'utiliser des nanoparticules sélectionnées ("harvested"), dont on est sûrs qu'elles portent un dipôle ferroélectrique et de voir ainsi leur impact sur les propriétés du nanocolloïde. Une étude comparée avec les résultats obtenus ici, sera réalisée afin d'isoler l'effet du couplage ferroélectrique entre les nanoparticules et le CLF.



# Bibliographie

- [1] KOBAYASHI et TOSHIMA. *Information Display* 23 (2007).
- [2] Y. REZNIKOV et al. *Appl. Phys. Lett* 82 (2003), p. 1917.
- [3] A. GLUSHCHENKO et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 453 (2006), p. 227.
- [4] F. LI et al. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), p. 147801.
- [5] A. GLUSHCHENKO et al. *Liquid Crystals* 23 (1997), p. 241.
- [6] R.B. MEYER et al. *Ferroelectric liquid crystals* 36 (1975), p. 69.
- [7] D. DEMUS et al. *Handbook of Liquid Crystals*. T. Vol. 2B.
- [8] C.W. OSEEN. *Trans. Faraday Soc.* 29 (1933), p. 883.
- [9] F.C FRANK. *Discuss. Faraday Soc.* 25 (1958), p. 19.
- [10] R. BLINC. *Ferroelectrics* 14 (1976), p. 603.
- [11] L. LANDAU. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 7 (1937), p. 19.
- [12] V.L. IDENBOM, S. A. PIKIN et E.B. LOGINOV. *Kristallografija* 21 (1976), p. 1093.
- [13] T. CARLSSON et B. ZEKS. *Phys. Rev. A* 36 (1987), p. 1484.
- [14] Noel A. CLARK, LAGERWALL et Sven T. *App. Phys. Lett.* 36.11 (1980), p. 899.
- [15] I. MUSEVIC, R. BLINC et B. ZEKS. *The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*. Sous la dir. de World SCIENTIFIC. 2000.
- [16] R.B. MEYER. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 5 (1977), p. 1171.
- [17] B.I. OSTROVSKI et al. *Advances in Liquid Crystal Research and Applications* 426 (1980), p. 469.
- [18] S. GAROFF et R.B MEYER. *Phys. Rev. Lett.* 38.15 (1977), p. 848.
- [19] R.B MEYER. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 40 (1977), p. 33.
- [20] Charles KITTEL. *Solid Physics State*. Sous la dir. de DUNOD. 7<sup>e</sup> éd. 2005.



- [21] Y. FELDMAN, A. PUZENKO et Y. RYABOV. *Fractals, Dissusion and Relaxation in Disordered Complex Systems A special Volume of Advances in Chemical Physics* 133 (2005).
- [22] J.P. PEREZ, R. CARLES et R. FLECKINGER. *Electromagnetisme Fondements et applications*. Sous la dir. de DUNOD. 2002.
- [23] L. NORDIO, G. RIGATTI et U. SEGRE. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 394 (1973), p. xxiii.
- [24] R. BLINC et B. ZEKS. *Phys. Rev. A* 18 (1978), p. 740.
- [25] P. Martinot LAGARDE et G. DURAND. *J. Phys. Lett.* 41 (1980), p. 43.
- [26] P. Martinot LAGARDE et G. DURAND. *J. Phys.* 42 (180), p. 269.
- [27] R. BLINC. *Phys. Stat. Sol.* 70 (1975), K29.
- [28] C. FILIPIC et al. *Phys. Rev. A* 38 (1988), p. 5833.
- [29] F. GOUDA et al. *Liq. Cryst.* 6.2 (1989), p. 219.
- [30] H. QI et T. HEGMANN. *J. of Mat. Chem.* 18 (2008), p. 3288.
- [31] Y. GARBOVSKIY et A. GLUSHCHENKO. « Solid State Physics ». 62 (2010), p. 1.
- [32] G.H. HEILMEIER et L.A. ZANONI. *Appl. Phys. Lett.* 13 (1968), p. 91.
- [33] G.H. HEILMEIER, J.A. CASTELLANO et A. ZANONI. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 8 (1969), p. 293.
- [34] BROCHARD et De GENNES. *Journal de Phys.* 31 (1970), p. 691.
- [35] J. RAULT, P.E. CLADIS et J.P. BURGER. *Phys. Lett.* 32A (1970), p. 199.
- [36] S.H. CHEN et N.M. AMER. *Phys.Rev. Lett.* 51 (1983), p. 2298.
- [37] L. LIEBERT et A. MARTINET. *J. Phys. Lett.* 40 (1979), p. 363.
- [38] A.M. Feigueiredo NETO et M.M.F. SABA. *Phys. Rev.* 34 (1986), p. 3483.
- [39] P. FABRE et al. *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), p. 539.
- [40] L. RAMAS, P. FABRE et R. OBER. *Eur. Phys. J. B.* 1 (1998), p. 319.
- [41] M. KREUZER et al. *APP. Phys. Lett.* 62 (1993), p. 1712.
- [42] R. BACHMANN et K. BIRNER. *Solid State Commun* 68 (1988), p. 865.
- [43] E. OUSKOVA et al. *Liq. Cryst.* 30 (2003), p. 1235.
- [44] O. BUCHNEV et al. *J. Opt. Soc. Am. B* 24 (2007), p. 1512.
- [45] L.M. LOPATINA et J. SELINGER. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), p. 197802.
- [46] U. ZAMMIT et al. *J. Phys. Chem. B* 113 (2009), p. 14315.
- [47] K. DENOLF et al. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), p. 107801.

- [48] P.S. CLEGG et al. *Phys. Rev. E* 67 (2003), p. 021703.
- [49] Y-C. HSIAO et al. *Displays* 44 (), p. 61.
- [50] H. STARK. *Phys. Rep* 351 (2001), p. 387.
- [51] L.M LOPATINA et J.V SELINGER. *Phys. Rev. B* 84 (2011), p. 041703.
- [52] E.M. TERENTJEV. *Phys. Rev. E* 51 (1995), p. 1330.
- [53] P. POULIN et al. *Science* 275 (1997), p. 1770.
- [54] P. POULIN et D. A. WEITZ. *Phys. Rev. E* 57 (1998), p. 626.
- [55] I. I. SMALYUKH et al. *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), p. 157801.
- [56] I. MUSEVIC. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 371 (2013), p. 20120266.
- [57] T.C. LUBENSKY et al. *Phys. Rev. E* 57 (1998), p. 610.
- [58] Y. XIA et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015), p. 15291.
- [59] S. RAMASWAMY et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 228 (1996), p. 175.
- [60] I. MUSEVIC et al. *Science* 313 (2006), p. 954.
- [61] O.KUROCHKIN et al. *Condensed Matter Physics* 13 (2010), p. 33701.
- [62] K-J. WU et al. *Nano. Lett.* 7 (2007), p. 1908.
- [63] V.V. DANILOV et al. *Opt . Spectroscop.* 105 (2008), p. 305.
- [64] A. DIAZ et I.C. KHOO. *Compr. Nanosci. Technol.* 3 (2010), p. 225.
- [65] M. DRAPER et al. *Adv. Funct. Matter.* 21 (2011), p. 1260.
- [66] S. ZUMER et G.P. CRAWFORD. *Liquid crystals in complex geometries*. Sous la dir. de G.P. CRAWFORD et S. ZUMER. Taylor et Francis, 1996.
- [67] R.A.M. HIKMET, H.M. BOOTS et M. MICHELSEN. *Liq. Cryst.* 19 (1995), p. 65.
- [68] J.S. WANG et al. *Ferroelectrics* 179 (1996), p. 191.
- [69] H.S. KITZEROW, H. MOLSSEN et G. HEPPKE. *App. Phys. Lett.* 60 (1992), p. 191.
- [70] A. DAOUDI et al. *Eur. Phys. J. E* 12 (2003), p. 573.
- [71] M. FUJIKAKE, H. SATO et T. MURASKIGE. *Displays* 25 (2004), p. 3.
- [72] H. MATSUI et al. *Jap. J. of Appl. Phys.* 28 (1999), p. 136.
- [73] H. DURR et H. BOUAS-LAURENT. *Photochromism : Molecules and Systems*. Sous la dir. d'ELSEVIER :AMSTERDAM. 1990.
- [74] G.S. HARTLEY. *Nature* 140 (1937), p. 281.
- [75] H.J. COLES et al. *Liq. Cryst.* 15 (1993), p. 551.
- [76] R.P. LEMIEUX. *Soft Matter* 1 (2005), p. 348.

- [77] D. LUO et L. DENG. *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), p. 181104–3.
- [78] G.G. NAIR et al. *J. Phys. Cond. Matter* 18 (2006), p. 9415.
- [79] A. CHAUDARY et al. *Phase Trans.* 85 (2011), p. 244.
- [80] S. A. ROZANSKI et J. THOEN. *Liq. Cryst.* 32 (3 2005), p. 331.
- [81] G. CORDOYIANNIS et al. *Phys. Rev. E* 75 (2007), p. 021702.
- [82] Z. KUTNJAK, S. KRALJ et S. ZUMER. *Phys. Rev. E* 66 (2002), p. 041702.
- [83] S.A. ROZANSKI et J. THOEN. *J. of Non Cryst. Sol.* 351 (2005), p. 2802.
- [84] Z. KUTNJAK, G. CORDOYIANNIS et G. NOUNESIS. *Ferroelectrics* 294 (2003), p. 105.
- [85] S. A. ROZANSKI. *Ferroelectrics* 495 (2016), p. 53.
- [86] NEERAJ et K.K. RAINA. *Opt. Mat.* 35 (2013), p. 531.
- [87] A. KUMAR et al. *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012), p. 054102.
- [88] F. V. PODGORNOV, A. V. RYZHKOVA et W. HAASE. *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010), p. 2008.
- [89] S. KAUR et al. *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), p. 023120.
- [90] J. PRAKASH et al. *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), p. 112904.
- [91] F.V. PODGORNOV et al. *Liq. Cryst.* 8292 (2016), p. 1.
- [92] T. JOSHI et al. *Liq. Cryst.* 37 (2010), p. 1433.
- [93] F. PODGORNOV et al. *Chem. Phys. Lett.* 479 (2009), p. 206.
- [94] R.K. SHUKLA, K.K. RAINA et W. HAASE. *Liq. Cryst.* 41.12 (2014), p. 1726.
- [95] P. ARORA et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 502 (2009), p. 1.
- [96] NEERAJ, P. KUMAR et K.K. RAINA. *J. of Mat. Sci. and Tech.* 27 (2011), p. 1094.
- [97] R.K. SHUKLA et al. *RSC Advances* 5 (2015), p. 34491.
- [98] A. MIKULKO et al. *Europhys. Lett.* 87 (2009), p. 27009.
- [99] H-H. LIANG et al. *Liq. Cryst.* 37 (2010), p. 255.
- [100] I. COONDO et al. *Int. Ferroelectrics An Int. Journal* 125 (2011), p. 81.
- [101] P. GANGULY et al. *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), p. 1.
- [102] P. KUMAR et A. SINHA. *Phase Trans.* 88 (2015), p. 605.
- [103] T. LAHIRI, T. Pal MAJUMDER et N.K. GHOSH. *J. of App. Phys.* 113 (2013), p. 064308.
- [104] A. MOROZOVSKA, M.D. GLINCHUK et E. A. ELISEEV. *Phys. Rev B.* 76 (2007), p. 014102.

- [105] H. ATKURI et al. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics* 11.2 (2009), p. 024006.
- [106] G. COOK et al. *J. of Appl. Phys.* 108 (2010), p. 064309.
- [107] G. COOK et al. *Optics Express* 18 (2010), p. 17339.
- [108] A. RUDZKI et al. *Appl. Opt.* 52 (2013), p. 6.
- [109] R.K. SHUKLA et al. *RSC Advances* 4 (2014), p. 18529.
- [110] R.K. SHUKLA, D.R. EVANS et W. HAASE. *Ferroelectrics* 500 (2016), p. 141.
- [111] M. KRUEGER et F. GIESSELMANN. *J. of Appl. Phys.* 101 (2007), p. 094102.
- [112] K. GLUKHOV et al. *Int. J of Mol. Sci.* 13 (2012), p. 14356.
- [113] C.D. CARPENTIER et R. NIETSCH. *Mat. Res. Bull.* 9 (1974), p. 1097.
- [114] A. GRABAR et al. *Photorefractive Materials and their Applications*. Sous la dir. de P. GUNTER et J.P. HUIGNARD. Springer, 2006. Chap. Photorefractive Effects in Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, p. 327.
- [115] Y.W. CHO, S.K. CHOI et Y. VYSOCHANSKII. *J. Matter. Res.* 16 (2001), p. 3317.
- [116] M.M. MAIOR et al. *Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 47 (2000), p. 877.
- [117] D. HAERTLE. « Photorefractive and nonlinear optical properties of Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ». Thèse de doct. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2005.
- [118] D. HAERTLE et al. *Opt. Commun.* 215 (2003), p. 333.
- [119] G. DITTMAR et H. SCHAFER. *Z. Naturforschung* 29b (1974), p. 312.
- [120] K. MIYASATO et al. *Jap J. of App. Phys* 22 (1983), p. L661.
- [121] S. S BAWA, A.M. BIRADAR et S. CHANDRA. *Jap. J. of Appl. Phys.* 25 (1986), p. L446.
- [122] K.P SIGDEL et G.S IANNACCHIONE. *The Journal of Chem. Phys.* 139 (2013), p. 204906.
- [123] A. MIKULKO et al. *Europhys. Lett.* 87 (2009), p. 27009.
- [124] Hao-Hsun LIANG et al. *Liquid Crystals* 37.3 (2010), p. 255.
- [125] J. PAVEL et M. GLOGAROVA. *Ferroelectrics* 84 (1984), p. 241.
- [126] M. GLOGAROVA et J. PAVEL. *Liq. Cryst.* 6 (1989), p. 325.
- [127] J. PAVEL, M. GLOGAROVA et S.S. BAWA. *Ferroelectrics* 76 (1987), p. 221.
- [128] M. Y. JIN et J. J. KIM. *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2001), p. 4435.
- [129] S. PANDEY et al. *Liq. Cryst.* 43 (2016), p. 980.

- 
- [130] P. MANDAL et al. *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012), p. 13.
  - [131] K. W. WAGNER. *Archiv f. Elektrotechnik* 2 (1914), p. 371.
  - [132] G. SCHWARZ. *The J. of Phys. Chem.* 66 (1962), p. 2636.
  - [133] A. LEVSTIK et al. *Phys Rev. A* 42 (1990), p. 2204.
  - [134] M. BUIVYDAS et al. *Ferroelectrics* 212 (1998), p. 67.
  - [135] S. MARKSCHEFFEL, A. JAKLI et A. SAUPE. *Ferroelectrics* 180 (1996), p. 59.
  - [136] F. GOUDA, K. SKARP et S.T. LAGERWALL. *Ferroelectrics* 113 (1991), p. 165.
  - [137] M. GLOGAROVA. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 191 (1990), p. 71.



**EFFETS DE LA DISPERSION DE NANOPARTICULES DANS UN CRISTAL LIQUIDE FERROÉLECTRIQUE  
SUR LES PROPRIÉTÉS FERROÉLECTRIQUES ET DE RELAXATIONS DIÉLECTRIQUES**

**Résumé**

Ces travaux de thèse ont porté sur des matériaux constitués de dispersions de particules colloïdales nanométriques, issues d'un matériau ferroélectrique, dans un cristal liquide chiral à phase smectique ferroélectrique. Ils ont pour but d'étudier les effets occasionnés par ces dispersions sur les propriétés du nanocolloïde, notamment celles liées à leur ferroélectricité. Cette étude a montré que les comportements mésomorphes et ferroélectriques de ces matériaux sont conservés. Une baisse de polarisation spontanée ainsi qu'un recul des températures des transitions ont été mis en évidence pour des faibles concentrations en NPs. Une "transition" de ces comportements a été observée pour une concentration critique au-delà de laquelle les particules s'agrègent pour former des amas au sein du milieu cristal liquide. Nous nous sommes intéressés ensuite à deux modes de relaxations diélectriques. Le premier lié aux mouvements de distorsions de l'hélice dans la phase ferroélectrique, le second aux mouvements de compression des couches smectiques de part et d'autre de la transition ferroélectrique-paraélectrique. Les comportements observés semblent être gouvernés par les modifications des propriétés visco-élastiques des nanocolloïdes, occasionnés par l'intercalation des nanoparticules entre les couches smectiques.

**Mots clés :** cristal liquide ferroélectrique, nanoparticules ferroélectriques, nanocolloïdes, électro-optique, diélectrique

---

**Abstract**

The present thesis work concerns materials made of dispersions of nanometric colloidal particles, from a bulk ferroelectric material, dispersed within a chiral smectic phase of a ferroelectric liquid crystal. The goal of this work is to study the effect of the dispersed nanoparticles over the nanocolloid properties, specially the ones related to ferroelectricity. This study showed no change over mesomorphic and ferroelectric behavior of the materials. A decrease in spontaneous polarization and phase transition temperatures was found for low nanoparticle concentrations. A "transition" of these behaviors was observed for a critical concentration, beyond which, nanoparticles aggregate and form clusters inside the liquid crystal matrix. Afterwards, we have studied two dielectric relaxation modes. The first one related to distorsions of the helix in the ferroelectric phase and the second one to the compression movements of the smectic layers around the ferroelectric-paraelectric transition. The observed behaviors seem to be due to modifications of the visco-elastic properties of nanocolloids, produced by intercalation of nanoparticles between the smectic layers.

**Keywords:** ferroelectric liquid crystal, ferroelectric nanoparticles, nanocolloids, electro-optic, dielectric

---

**Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires**

Maison de la Recherche et de l'Industrie, 145 avenue Maurice Schumann, 59140, Dunkerque,