



HAL
open science

Cristaux liquides nématiques de type Twist-Bend - mécanismes de commutation et applications

Abir Aouini

► **To cite this version:**

Abir Aouini. Cristaux liquides nématiques de type Twist-Bend - mécanismes de commutation et applications. Matière Condensée [cond-mat]. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2020. Français. NNT : 2020IMTA0226 . tel-03199213

HAL Id: tel-03199213

<https://theses.hal.science/tel-03199213>

Submitted on 15 Apr 2021

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE MINES-TELECOM ATLANTIQUE
BRETAGNE PAYS DE LA LOIRE - IMT ATLANTIQUE

ÉCOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

Abir AOUINI

Cristaux liquides nématiques de type Twist-Bend – mécanismes de commutation et applications

Thèse présentée et soutenue à Brest, le 18 décembre 2020

Unité de recherche : Département Optique

Thèse N° : 2020IMTA0226

Rapporteurs avant soutenance :

Emmanuelle LACAZE Directeur de Recherche CNRS, Institut de Nanosciences de Paris, Sorbonne Université
Claire MEYER Maître de Conférences HDR, Université de Picardie Jules Verne

Composition du Jury :

Président :	Jean-Louis de BOUGRENET de La TOCNAYE	Professeur, IMT-Atlantique
Examineurs :	Emmanuelle LACAZE	Directeur de Recherche CNRS, Institut de Nanosciences de Paris, Sorbonne Université
	Claire MEYER	Maître de Conférences HDR, Université de Picardie Jules Verne
	Christophe BLANC	Chargé de Recherche, CNRS, Université de Montpellier
Dir. de thèse :	Maurizio NOBILI	Professeur, Université Montpellier
Co-dir. de thèse :	Daniel STOENESCU	Maître de Conférences, IMT-Atlantique

« Le temps est très lent pour ceux qui attendent, très rapide pour ceux qui ont peur, très long pour ceux qui se lamentent, très court pour ceux qui festoient. Mais, pour ceux qui aiment, le temps est éternité. »

Henry Van Dyke



Remerciements

Je voudrais commencer par remercier Dr Emmanuelle Lacaze et Dr Claire Meyer d'avoir accepté le rôle de rapporteuses de ce manuscrit. Je remercie également Pr Jean-Louis de Bougrenet de la Tocnaye et les autres membres pour avoir accepté de prendre part à mon jury. Maintenant je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé pendant l'élaboration de ma thèse et notamment je remercie en premier, chaleureusement mon encadrant de thèse Dr Christophe Blanc pour sa disponibilité, le suivi et la formation scientifique qu'il m'a offert pendant presque quatre ans. Je le remercie également pour le soutien moral qu'il m'a offert. Merci également pour les longues discussions et merci surtout pour sa patience malgré ma tête dure. Tellement que je me sentais bien à travailler avec lui, le jour où j'ai quitté le laboratoire j'ai pleuré des cordes. J'ai senti que j'ai quitté ma famille ! Avec lui j'ai compris que les bonnes relations humaines sont l'aliment du courage. Merci pour toutes les belles choses !

Je remercie fortement mon codirecteur de thèse Pr Maurizio Nobili pour son soutien et pour toutes les discussions et surtout merci de m'avoir fait rencontrer le monde de la recherche. C'est avec lui, pendant mon stage, que j'ai fabriqué ma première cellule, ma première observation. Merci également pour toutes les fois que tu as encouragé mon enthousiasme.

Je remercie mon codirecteur de thèse Dr Daniel Stoenescu d'avoir participé à la direction de ma thèse et pour les conseils durant la rédaction de ma thèse.

Je tiens aussi à remercier pour l'aide précieuse reçue par les personnes du laboratoire Charles Coulomb (L2C) à Montpellier et du département optique à l'IMT Atlantique de Brest. Je remercie spécialement mes amis du bureau de Brest, Mathilde et Soukaina, et de Montpellier Alexey, Anthony et Stefano. Je remercie aussi Michel Gross pour les beaux moments où on a chanté des chansons de Brassens et Martin IN pour toutes les discussions philosophiques. Merci du fond du cœur Michel et Martin pour ces beaux moments !

Je remercie mes amis Haifa et Elise pour tous les beaux moments qu'on a passés ensemble qui m'ont permis toujours d'avancer.

Je ne pourrai pas terminer mes remerciements sans remercier ma famille, mon père Lotfi, ma mère Sonia, mon frère Saif et mes sœurs Chaima, Siwar et Rawen pour tout le soutien et le support qu'ils m'ont donnés durant toute ma vie ! Je vous aime très fort !

Je remercie fortement la famille Pommella, qui est devenue ma deuxième famille, pour tout leur amour et leurs attentions vers moi. Je remercie profondément mon cher mari Angelo pour tout l'amour et le soutien qu'il me donne toujours. Grazie mille amore !

Figure 1-1 schématisation de la phase nématique. Les ellipses représentent les molécules, où a est l'axe moléculaire. L'orientation des molécules est décrite par un angle polaire β et azimutal Ψ dans un système ayant l'axe z parallèle au directeur local.....	30
Figure 1-2 Schématisation de l'évolution du paramètre d'ordre scalaire S en fonction de la température lors de la transition de phase isotrope à la phase nématique représentée par la ligne hachée bleue.	31
Figure 1-3 Schématisation de la phase cholestérique.	31
Figure 1-4 Exemple de défauts dans la phase nématique	32
Figure 1-5 Exemples de disinclinaisons dans un cristal liquide nématique. Les flèches présentent les directions du directeur autour du coeur singulier(disque bleu)[13].....	33
Figure 1-6 Schématisation des trois distortions principales de la phase nématique.....	34
Figure 1-7 Schématisation de l'orientation d'un cristal liquide sur une interface x, y . n_s est la direction du directeur de surface défini par les angles θ_s et φ_s . n_0 représente l'axe facile du cristal liquide imposé par le substrat. La flèche rouge indique le couple de rappel vers l'axe facile qui agit sur le directeur de surface.	34
Figure 1-8 Ancrages aux interfaces en l'absence de contraintes extérieures. Les flèches noires montrent la direction de l'axe facile n_0 . Dans le cas du planaire dégénéré, l'axe facile n'est pas défini mais il est dans le plan de l'interface.	35
Figure 1-9 Interprétation géométrique de la longueur d'extrapolation L de l'ancrage du substrat.	36
Figure 1-10 Directeur et permittivité diélectrique relative représentés dans un repère cartésien x, y, z lorsque le directeur est suivant l'axe z . Les trois permittivités diélectriques sont montrées.....	37
Figure 1-11 Changement d'orientation d'un directeur nématique n sous l'application d'un champ électrique a) Le directeur s'oriente spontanément parallèlement au champ électrique lorsque $\Delta\varepsilon > 0$. b) Le directeur s'oriente perpendiculairement au champ électrique lorsque $\Delta\varepsilon < 0$	38

Figure 1-12 Modification de l'orientation du directeur dans une cellule planaire à ancrage fort induite par une tension appliquée V . La transition de Freedericksz est indiquée par la valeur seuil V_F	38
Figure 1-13 Schématisation de la phase SmA. n désigne le directeur de la mésophase	40
Figure 1-14 Domaines de conique focales dans la phase SmA [21]. L'observation est faite entre polariseurs croisés. On observe bien les singularités sous formes d'ellipses et d'hyperboles conjuguées.....	41
Figure 1-15 Schématisation d'un domaine (d'après [22])représentatif des coniques focales présentées sur la Figure 1-14. Les ellipses sont dans le plan de la cellule alors que les hyperboles sont majoritairement orientées suivant z	42
Figure 1-16 Instabilité de Helfrich Hurault d'un smectique induite par un champ magnétique H selon la direction x	43
Figure 1-17 Schématisation de la structure de la phase NTB du CB7CB. P_{TB} est le pas de l'hélice N est l'axe de l'hélice, n est le directeur et θ est l'angle de tilt.	45
Figure 1-18 Modèle de la phase nématique modulée spontanément pour $K_{33}<0$ a) oscillation du Splay Bend b) Hélice à courbure conique (Twist-Bend) avec torsion doublement dégénérée (gauche ou droite).	46
Figure 1-19 Phase NTB représentée par l'arrangement moléculaire et à grand l'échelle, en termes de structure de la pseudo-couche. Les flèches représentent l'axe de l'hélice [38].	47
Figure 1-20 Texture de la phase NTB présentant des défauts type coniques focales. .	48
Figure 1-21 Illustration de texture en rayures périodiques de la phase NTB obtenue sur une cellule planaire. La flèche blanche montre la direction de brossage et la double flèche rouge indique le pas de la texture.....	49
Figure 1-22 Pas des textures en rayures en fonction de l'épaisseur des cellules pour différents matériaux M1, M2 et M3 (d'après [7]).	49

Figure 1-23 Distorsion du directeur sur une période des bandes. R est la direction de frottement [7].	50
Figure 1-24 a) Modèle hélicoïdale de la structure de la phase NTB où θ est l'angle hélicoïdal, d est le pas de l'hélice. b) Modèle 3D de l'ondulation des pseudo couches d'épaisseur d dans une cellule planaire d'épaisseur L. Le résultat est présenté sur c) textures en rayure de la phase NTB. La barre égale à $10\mu\text{m}$. Modifié d'après [44]. ...	51
Figure 1-25 Variation de l'angle d'inclinaison de l'axe optique α sous l'effet de courtes impulsions carrées, indiquées au début et à la fin de l'impulsion avec des lignes pointillées. Les temps de relaxation ont été obtenus à partir d'un ajustement exponentiel (lignes rouges et bleues) des données (d'après [7]).	52
Figure 2-1 Principe de la gravure de l'ITO	58
Figure 2-2 Schématisation de l'interface 5CB/DMOAP à l'origine d'un ancrage homéotrope du cristal liquide.	60
Figure 2-3 Système d'évaporation d'oxyde de Silicium sous vide pour former une couche d'alignement sur des lames en verre. N décrit la normale à la surface de l'échantillon,	60
Figure 2-5 Les différents types de cellules fabriqués selon le sens de brossage.	62
Figure 2-6 Textures du CB7CB à différentes températures dans une cellule symétrique d'épaisseur $6\mu\text{m}$ avec lames traitée par PVA brossé. a) la phase N à 110°C . b) la phase NTB à 103°C . La croix indique les polariseurs et la flèche indique le sens du brossage.	63
Figure 2-7 Textures du CB7CB à différentes températures observées entre polariseurs croisés dans une cellule commerciale (EHC) d'épaisseur $5\mu\text{m}$ avec lames traitées par Polyimide. a) la phase N du CB7CB à 110°C . b) la phase NTB du CB7CB à 103°C . La croix indique les polariseurs et la flèche indique le sens du brossage.....	63
Figure 2-8 Textures du CB7CB à différentes températures entre polariseurs croisés sur une cellule symétrique d'épaisseur $7\mu\text{m}$. Sur chaque substrat a été déposée une couche de SiO_x (évaporation à 60° et épaisseur de 200 \AA). a) Phase N du CB7CB à 107°C . b)	

Phase NTB du CB7CB à 102°C. La croix indique les polariseurs et la flèche montre la direction de l'axe facile de la phase N.....	64
Figure 2-9 Textures du CB7CB à différentes températures sur une cellule symétrique d'épaisseur 7µm. Les lames ont été traitées avec une couche de SiO _x évaporé à 80° et d'épaisseur 200 Å a) la phase NTB du CB7CB à 107°C entre polariseurs croisés. b) la phase NTB du CB7CB à 107°C en lumière blanche. La flèche montre la direction de l'axe facile de la phase N.....	65
Figure 2-10 Défauts de la phase N du CB7CB observés entre polariseurs croisés sur une cellule symétrique dont les lames sont traitées par le DMOAP. L'épaisseur de la cellule est 4µm.....	66
Figure 2-11 Textures de la phase NTB du CB7CB à 101°C entre polariseurs croisés sur une cellule d'épaisseur 3µm. La cellule est alignée par deux couches DMOAP. Les distances reportées représentent trois périodes de rayures.	67
Figure 2-12 Mémorisation de la modulation de l'axe facile de la phase NTB dans la phase N.....	67
Figure 2-13 Textures du CB7CB à différentes températures obtenues à l'aide du microscope optique dans une cellule d'épaisseur 2µm. La cellule est alignée par deux couches DMOAP brossées a) la phase N du CB7CB à 107°C. b) la phase NTB du CB7CB à 101°C.....	68
Figure 2-14 Goutte d'eau sur des verres à différents traitements de surfaces. a) sur du verre propre. b) sur une lame traitée par le DMOAP c) sur une lame traitée par le DMOAP et brossée.	68
Figure 2-15 Textures obtenues sur une cellule symétrique P6/P6 d'épaisseur 2.8µm à différents temps, a) juste après la transition N/NTB et b) après 7h. Les barres blanches indiquent les régions de mesure de dix pas.....	69
Figure 2-16 Effet mémoire avec un alignement des défauts suivant la direction des rayures.....	70
Figure 2-17 Diminution du pas des rayures de la texture de la phase NTB en augmentant le temps d'insolation UV. L'épaisseur des cellules égale à 5µm et la	

température de 102°C. a) temps d'insolation UV égale à 15min. b) temps d'insolation UV égale à 90min. la flèche blanche montre la direction de broissage.....	71
Figure 2-18 Variation du rapport de pas par l'épaisseur en fonction de τ . La droite rouge correspond au rapport 2 observé dans les cellules à ancrage fort de type polyimide.	71
Figure 2-19 Description de la texture par l'évolution de l'angle zénithal $\theta(z)$. Cette texture correspond à une valeur de la tension appliquée supérieure au seuil de Fréedericksz mais inférieure à celui de la cassure d'ancrage. Au milieu de la cellule le cristal liquide est orienté parallèlement au champ électrique tandis que sur la surface ($z=\pm d/2$) l'angle zénithal n'est plus 90°	73
Figure 2-20 Schéma permettant de déterminer graphiquement l'angle de décrochage θ_s avant la cassure.	77
Figure 2-21 La mesure de l'évolution du retard optique en fonction du champ appliqué pour une cellule P6-PVA de CB7CB d'épaisseur 2.11 μm à 110°C. Une fois dépassé le seuil de Fréedericksz (ici autour de 1,9V) on observe un régime de variation assez linéaire de la différence de marche optique Δl en fonction de l'inverse de la tension appliquée. Ce régime est atteint pour des tensions de plus de 2-3 volts.....	79
Figure 2-22 Variation de l'intensité enregistrée sur le détecteur en fonction de lT . La ligne rouge montre la portion de la courbe que nous allons utiliser pour la mesure de la différence de chemin optique.....	80
Figure 2-23 Allure de l'enveloppe du signal appliqué sur la cellule.	81
Figure 2-24 Montage expérimental utilisé pour la mesure de la cassure d'ancrage zénithal. Les circuits électriques sont marqués en moutarde. Les voies de l'oscilloscope son marqués en bleu. Les chemins optiques sont marqués en rouge. ..	82
Figure 2-25 Courbe de variation de la différence de marche totale mesurée en fonction de l'inverse de la tension appliquée (mesures pour le 5CB). Les lignes rouges présentent des ajustements linéaires des pentes et l'intersection de ces deux lignes indique la tension de cassure d'ancrage.....	83

Figure 2-26 Courbe de variation de la différence de marche totale mesurée en fonction de l'inverse de la tension appliquée sur le CB7CB. Cellule P6-PVA de CB7CB d'épaisseur 2.11 μ m à 110°C.....	83
Figure 2-27 Ensemble des mesures optiques effectuées sur le CB7CB et expressions asymptotiques (courbes vertes) correspondants à un ancrage zénithal fort.....	84
Figure 2-28 Illustration d'une cellule à 90° adoptée pour mesurer l'angle de décrochage \emptyset sur la facette avec un ancrage azimutale faible.....	85
Figure 2-29 Domaines de torsion gauche et droite dans une cellule twistée à 90° P6/PVA. La couche P6 a été obtenue avec un temps d'insolation UV de 20min. La température de l'échantillon est égale à 110°C. Les trois photos montrent le même échantillon avec différents angles d'orientation par rapport au polariseur qui permettent d'obtenir : (a) l'extinction des domaines gauches (b) même intensité des deux types de domaines, (c) l'extinction des domaines droits.	86
Figure 2-30 Variation de la longueur d'extrapolation (L_a) en fonction du temps d'insolation aux UV.....	87
Figure 2-31 Variation de l'énergie d'ancrage azimutal en fonction du temps d'insolation UV.....	87
Figure 2-32 Variation du rapport p/d en fonction de la longueur d'extrapolation (L_a) pour des cellules d'épaisseur 5 μ m.....	88
Figure 2-33 Orientation de la phase NTB du CB7CB obtenue sur une cellule traitée par P6/PVA d'épaisseur 1.5 μ m. a) La phase NTB à 95°C. b) c'est la figure a) tournée à 45°.....	93
Figure 2-34 Textures de la phase NTB du CB7CB dans des cellules (P6/PVA). a) Cellule d'épaisseur 6 μ m alignée et ne montrant que quelques coniques focales isolées.. b) Cellule d'épaisseur 12 μ m montrant la multiplication des coniques focales aux fortes épaisseurs.	94
Figure 2-35 Les domaines de chiralité opposé observés sur une cellule traitée par le P6/PVA entre polariseurs légèrement décroisés. a) minimum d'intensité observée sur	

un domaine. b) une rotation de 7° de a) pour obtenir un minimum d'intensité sur le domaine voisin.	95
Figure 2-36 Texture de la phase NTB à 100°C pour une épaisseur égale à $9\mu\text{m}$. Un sens des coniques focales dans les différents domaines est indiqué par les flèches blanches. A droite, les figures montrent des zooms de chaque domaine (domaine de gauche montré dans la figure supérieure).	95
Figure 2-37 Courbe de la biréfringence du CB7CB en fonction de la température.	96
Figure 3-1 Schéma de principe de mesure de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).	102
Figure 3-2 Illustration de la cellule de la DSC Q2000 avec la technologie Tzero [76].	104
Figure 3-3 Exemple de traitement du thermogramme DSC du cristal liquide 5CB. La courbe verte est le thermogramme enregistré en chauffant l'échantillon. Pendant le chauffage, nous observons un premier pic endothermique autour de 24°C qui indique la fusion du 5CB et le passage de l'état cristallin à celui nématique. Un deuxième pic endothermique est observé autour de 35°C et il indique le passage de la phase nématique à la phase isotrope du 5CB. La courbe rouge est le thermogramme enregistré en refroidissant l'échantillon. La courbe rouge montre seulement le pic exothermique de la transition Iso-N caractérisé par une température de début de 34.19°C , une température maximale de 33.91°C et une enthalpie de 3.4 J/g . La température de début est obtenue par l'intersection entre la tangente au thermogramme et la ligne de base. Cette température de début correspond de fait à la température de la transition Iso-N et elle est légèrement différente lors d'une rampe de chauffage due aux effets d'hystérésis.	104
Figure 3-4 Relation entre le vecteur de diffusion q et les vecteurs d'onde incident (K_i) et diffracté (K_d).	105
Figure 3-5 Schéma descriptif de la diffraction X dans un cristal. d est une distance réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X et également l'angle de diffraction	

par rapport aux plans cristallins. La différence de chemin optique l entre les rayons 1 et 2 est indiquée en rouge et vaut $2d\sin\theta$	106
Figure 3-6 Schéma de la diffraction cristalline des rayons X. Le faisceau incident caractérisé par le vecteur d'onde K_i est montré en bleu alors que le faisceau diffracté ayant vecteur d'onde K_d est indiqué en rouge. Sur le détecteur 2D nous montrons deux exemples simplifiés de cliché généré par un monocristal caractérisé par un spectre discret et un poly cristal caractérisé par un diagramme de poudre.....	107
Figure 3-7 Photos du montage du système DRX utilisé.....	108
Figure 3-8 Organisation moléculaire, cliché de DRX et diffractogramme des mésophases SmA (a) et N (b). d_1 et d_2 représentent les deux distances intermoléculaires caractéristiques des deux phases.	109
Figure 3-9 Circuit électrique équivalent d'une cellule cristal liquide (indiqué par l'accolade gauche) et schéma électrique utilisé lors des mesures diélectriques. La cellule CL est placée en série avec une résistance de charge RC La tension U_1 est la tension totale appliquée. La tension U_2 est la tension mesurée aux bornes de la résistance de charge et permet de mesurer l'intensité résultante.	111
Figure 3-10 Schémas de l'expérience de mesures diélectriques. Les câbles du circuit électriques sont marqués en moutarde. Les tensions mesurées par les voies de l'oscilloscope sont indiquées en bleu. Les synchronisations avec l'ordinateur sont marquées en jaune.....	113
Figure 3-11 Exemple de réponse diélectrique d'un circuit RC avec deux résistances de charges différentes. La courbe rouge représente un ajustement de la courbe.	115
Figure 3-12 Courbes de la permittivité d'un mélange des CLs en fonction de la tension imposée. La figure indique également les trois régions de variation de la permittivité qui ont été sondées avec des pas différents.....	116
Figure 3-13 Courbe expérimentale de la permittivité du CL en fonction de la tension imposée. Les courbes rouges montrent le meilleur ajustement de la courbe expérimentale. a) Dans la région encadrée, la courbe d'ajustement est très sensible à la	

tension de Fréédéricksz (donc à K_{11}) et au prétilt . b) La pente de la courbe tangente est surtout sensible au rapport K_{33}/K_{11}	117
Figure 3-14 Formules chimiques et températures des transitions ($^{\circ}\text{C}$) des cristaux liquides 10CB, 8CB, 8OCB et CB7CB.	118
Figure 3-15 Textures de contact 8CB/CB7CB dans une cellule avec ancrage planaire obtenu avec du PVA brossé. L'épaisseur de la cellule est égale à $5\mu\text{m}$ et la température est celle ambiante. On distingue bien les deux fronts de phases séparant les domaines NTB, N et SmA. La flèche représente la direction de brossage.	119
Figure 3-16 Diagrammes de phases qualitatifs des expériences de contacts. a) Le diagramme de phases de l'expériences de contacts du 8CB/CB7CB. b) Le diagramme de phases de l'expériences de contacts du 8OCB/CB7CB.	119
Figure 3-17 Exemples des textures observées au microscope optique à lumière polarisée. a) Phase SmA du 8CB observée à 20°C . b) Phase SmA du 8OCB observée à 57°C . c) Transition entre la phase N (haut de l'image) et NTB (bas) du mélange 8CB/CB7CB à une concentration de 55% de CB7CB. Cette transition est observée à 37°C alors que la transition Iso/N est observée à 67.3°C . d) Phase NTB du mélange 8CB/CB7CB à une concentration de 55% de CB7CB observée à 25°C . e) Phase NTB du mélange 8OCB/CB7CB à une concentration de 63% de CB7CB observée à 60°C . La transition Iso/N de ce mélange a lieu à 88.7°C et la transition N/NTB à 56.4°C . f) Phase NTB du mélange 8OCB/CB7CB à une concentration de 63% de CB7CB observée à 53°C . La flèche indique la direction de brossage.	121
Figure 3-18 Exemples de diffractogrammes des échantillons étudiés. a) Diffractogrammes du 8CB pur. La courbe noire est le diffractogramme de la phase N à 35°C et la courbe rouge celui de la phase SmA à 20°C . b) Diffractogrammes du mélange 8OCB/CB7CB à une concentration de 63% de CB7CB. La courbe noire est le diffractogramme de la phase N à 34°C et la courbe rouge celui de la phase NTB à 27°C . c) Diffractogrammes du mélanges 8CB/CB7CB à une concentration de 55% de CB7CB. La courbe noire est le diffractogramme de la phase N à 45°C et la courbe rouge celui de la phase NTB à 20°C	122

Figure 3-19 Diagrammes de phases des mélanges binaires smectogènes NTB. a) Diagrammes de phases des mélanges 8CB/CB7CB. La courbe noire montre les températures de transitions Iso/N, la courbe rouge montre les températures des transitions N/NTB et la courbe verte montre les températures des transitions N/SmA. b) Diagrammes de phases des mélanges 8OCB/CB7CB. La courbe noire montre les températures de transitions Iso/N ; la courbe rouge montre les températures des transitions N/NTB et les points verts montrent les températures des transitions N/SmA.	122
Figure 3-20 Mesures obtenues par DSC pour les mélanges 8CB/CB7CB). (a) Flux de chaleur en fonction de la température du CB7CB (b) et du mélange à 43% du CB7CB. (c) Enthalpie des transitions du mélange 8CB-CB7CB. Les données noires indiquent les transitions Iso/N, les données rouges indiquent les transitions N/NTB, les données vertes indiquent les transitions N/SmA. Les résultats sont obtenus à partir des thermogrammes de refroidissement.	123
Figure 3-21 Variation des valeurs de la tension de Fréedericksz V_F en fonction de la température pour le CB7CB dans la phase N.	124
Figure 3-22 Mesure de la tension de Fréedericksz V_F en fonction de la température réduite Tr pour le 8CB et pour plusieurs mélanges 8CB/CB7CB.	125
Figure 3-23 Diagramme de phase obtenu à l'aide de la microscopie polarisante (données noires) et des mesures diélectriques (données rouges) des mélanges 8CB/CB7CB à différent concentration massiques (wt%). Les disques présentent les températures de transition Iso/N. Les carrés présentent les températures de transition N/NTB. Les triangles présentent les températures de transition N/SmA.	125
Figure 3-24 Mesures de la biréfringence (Δn) en fonction de la température. La ligne verticale hachée désigne la transition N/NTB et la courbe rouge est le fit de des données de la biréfringence dans la phase N. a) Biréfringence du CB7CB mesurée dans la phase N et NTB. b) Biréfringence du mélange à 43% de CB7CB mesurée dans la phase N et NTB.	127

- Figure 3-25 Mesures des propriétés diélectriques en fonction de la température réduite T_r dans la phase N des mélanges 8CB/CB7CB. a) Les constantes diélectriques sont montrées pour différents mélanges. Les symboles pleins présentent la constante diélectrique parallèle ϵ_{\parallel} alors que les symboles creux présentent la constante diélectrique perpendiculaire ϵ_{\perp} . b) L'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon$ est montrée pour les mêmes mélanges. 127
- Figure 3-26 Constantes élastiques de Splay (K_{11}) du 8CB (triangles noirs), du CB7CB (losanges bordeaux) et des différents mélanges 8CB/CB7CB mesurées dans la phase N en fonction de la température réduite T_r . Le mélange à 14.8% de CB7CB est montré par les étoiles violettes; le mélange à 23.7% de CB7CB par les triangles verts; le mélange à 26.8% de CB7CB par les triangles orange; le mélange à 42% de CB7CB par les carrés bleus. 128
- Figure 3-27 Constantes élastiques de Bend (K_{33}) du 8CB (losanges noirs), du CB7CB (losanges violettes) et des différents mélanges 8CB/CB7CB mesurées dans la phase N en fonction de la température réduite. La figure b) est un zoom de la figure a). 129
- Figure 3-28 Textures des phases N et NTB du CB7CB et des mélanges 8CB/CB7CB obtenues par microscopie optique et dans différentes conditions de traitement de surface (DMOAP ou DMOAP/PVA). a) Texture planaire dégénérés de la phase N du CB7CB à 110°C (traitement DMOAP). b) Texture en rayures localement orientées de la phase NTB du CB7CB à 102°C (traitement DMOAP). c.,d) Textures homéotrope de la phase N à 30°C (c) et NTB à 15°C (d) d'un mélange 8CB/CB7CB à 43%wt de CB7CB (DMOAP). e.,f) Textures hybrides des phases N (e) et NTB (f) du mélange à 43%wt de CB7CB (cellules mixtes DMOAP/PVA). 130

Table des matières

Introduction générale	25
Chapitre 1:.....	27
I. Introduction.....	29
II. La phase nématique	30
II.1 Présentation de la phase nématique.....	30
II.2 Les défauts topologiques	32
II.3 Elasticité	33
II.4 Ancrage.....	34
II.5 Propriétés diélectriques	36
II.6 Tension de Fréedericksz	38
III. La phase Smectique A.....	40
III.1 Structure	40
III.2 Défauts	41
III.3 Elasticité.....	42
III.4 Instabilité Helfrich-Hurault.....	43
IV. La phase NTB : une nouvelle phase nématique.....	44
IV.1 Présentation générale	44
IV.2 Modèles microscopiques.....	45
IV.3 Elasticité de la phase NTB.....	47
IV.4 Les propriétés de textures	48
IV.4.1 Les défauts caractéristiques de la phase NTB	48
IV.4.2 Origine des textures en rayure.....	50
IV.4.2.1 Le modèle élastique.....	50
IV.4.2.2 Le modèle de Helfrich-Hurault	51
IV.5 Réponse à un champ électrique.....	51
V. Contexte et problématique de la thèse	52
VI. Organisation du manuscrit	53

Chapitre 2:.....	55
I. Introduction.....	57
II. Fabrication des cellules	57
II.1 Préparation des lames	57
II.2 Préparation des couches d'alignements.....	59
II.3 Traitement avec du PVA brossé	59
II.4 Traitement avec le DMOAP	59
II.5 Oxyde de Silicium	60
II.6 Substrats de P6	61
II.7 Assemblage des cellules	61
III. Rôle de l'ancrage sur les textures NTB	62
III.1 Alignement par polymère brossé : PVA et NI	62
III.2 Alignement par SiOx.....	63
III.3 Alignement par un silane	65
III.4 Copolymère brossé : P6	68
III.4.1 Cellule symétrique P6/P6	68
III.4.2 Rôle de la réticulation	70
IV. Relation entre l'énergie d'ancrage et les textures en rayures	72
IV.1 Mesure de la force d'ancrage zénithale	72
IV.1.1 Principe de la méthode	74
IV.1.2 Réalisation expérimentale	78
IV.1.3 Résultats.....	82
IV.2 Mesure de la force d'ancrage azimutale	85
IV.2.1 Technique utilisée.....	85
IV.2.2 Mesures expérimentales	86
V. Discussions.....	88
V.1 Dépendance expérimentale des rayures avec l'ancrage azimutal	88
V.2 Relation entre les distorsions élastiques des rayures et le directeur de surface	89
V.3 Influence de l'ancrage sur l'instabilité de Helfrich-Hurault	90

V.3.1 Différents modes de déformations selon l'ancrage	90
V.3.2 Cas de l'ancrage planaire fort	91
V.3.3 Cas d'un ancrage planaire dégénéré	92
VI. Optimisation de l'ancrage pour les applications.....	93
VI.1 Cellules asymétriques à orientation homogène	93
VI.2 Les domaines de chiralité opposée	94
VI.3 Mesure de la biréfringence.....	95
VII. Conclusion	97
Chapitre 3:.....	99
I. Introduction.....	101
II. Techniques de caractérisation	101
II.1 La calorimétrie différentielle à balayage.....	101
II.2 La diffraction des rayons X	105
II.3 Mesures diélectriques	109
II.3.1 Distorsion nématique sous un champ électrique.....	109
II.3.2 Modélisation électrique d'une cellule cristal liquide	110
II.3.3 Réalisation expérimentale	113
II.3.3.1 Choix de la fréquence et de la résistance de la charge	114
II.3.3.2 Mesure de la permittivité diélectrique du CL en fonction de la tension appliquée.....	115
III. Les mélanges smectogènes/NTB	117
III.1 Expériences de contact.....	117
IV. Diagrammes de phases.....	120
IV.1 Microscopie et DRX	120
IV.2 Aspects thermodynamiques	123
IV.3 Utilisation de la transition de Fréedericksz.....	124
V. Caractérisation physique des mélanges binaires 8CB/CB7CB.....	126
V.1 Biréfringence	126
V.2 Propriétés diélectriques et élastiques.....	127
VI. Propriétés d'alignement	129

VII. Conclusions	130
Conclusions générales.....	133
Références.....	135

Introduction générale

Les cristaux liquides ont été découverts par Reinitzer en 1888. Il existe plusieurs mésophases correspondant à un arrangement moléculaire caractéristique. Ces mésophases peuvent être classées selon leurs symétries ou encore d'autres critères tels que l'existence d'un ordre positionnel des centres de masse des molécules ou encore la forme des molécules présentant un ordre orientationnel. Par exemple, des molécules allongées (comme dans la famille des cyanobiphényles) forment des phases calamitiques, alors que des molécules ayant une forme de disque (comme le type triphénylène) forment des phases discotiques. La chiralité des molécules joue également un rôle très important dans la classification des mésophases. Les mésophases les plus connues appartiennent à la famille des nématiques (N, N*, N_F...) et à celle des smectiques (SmA, SmA*, SmC...). Grace à leurs caractéristiques, telles que la biréfringence, la réponse facile à un champ électrique ou magnétique, les cristaux liquides ont été utilisés dans de nombreuses applications. La phase la plus utilisée est la phase nématique uniaxe (ou N) grâce à sa facilité d'orientation et à un temps de réponse à l'application d'un champ électrique assez rapide. La première application a été développée à la fin des années 60 lorsque des chercheurs américains ont réalisé les premiers afficheurs à base de cristaux liquides nématiques twistés. L'utilisation des cristaux liquides a beaucoup progressé par la suite et on les trouve maintenant dans les écrans TV haute résolution, les systèmes de projection mais également dans des fibres ayant une résistance à la traction supérieure à l'acier, dans l'informatique optique, les peintures, et même dans des produits cosmétiques.

Dans ce travail effectué dans le cadre du projet ANR « BestNematics », nous nous sommes intéressés à l'étude de la nouvelle phase nématique Twist Bend (NTB). Cette phase avait été prédite par Meyer [1] et Dozov [2] et a été découverte récemment en 2011. Optiquement, cette phase présente les mêmes défauts qu'une phase smectique mais la diffraction des rayons X montre qu'il s'agit bien d'un nématique, sans ordre positionnel. La phase NTB est souvent formée par des molécules présentant deux groupements mésogènes liés par des chaînes alkyles flexibles. C'est le cas du CB7CB qui est un cristal liquide très étudié et qui sera largement utilisé dans ce travail. Des molécules plus rigides mais courbées peuvent également former la phase NTB.

A échelle moléculaire, cette phase, bien que souvent formée par des molécules achirales, est caractérisée par une structure hélicoïdale où l'axe optique est l'axe de l'hélice. Il s'agit d'un cas de brisure spontanée de symétrie chirale. A plus grande échelle, cette phase présente des

symétries macroscopiques voisines de celles des phases smectiques et il peut être difficile de les distinguer optiquement. Dans une cellule planaire, cette phase est cependant caractérisée par des textures en rayures alignées selon l'axe facile. Dans la littérature, deux théories ont essayé d'expliquer l'origine de ces textures : une théorie se base sur un modèle élastique nématique et l'autre sur l'instabilité de Helfrich Hurault, fréquente dans les milieux lamellaires.

La phase NTB a attiré rapidement l'attention car un temps de réponse ultra rapide de l'ordre de la microseconde est observé lors de l'application d'un champ électrique [3,4]. Cette caractéristique la rend très prometteuse pour certaines applications électro-optiques. Deux problèmes limitent cependant une possible utilisation de la phase NTB : un domaine d'existence à haute température et un alignement difficile même dans les cellules minces. Ces deux aspects sont souvent présents dans la littérature consacrée à la phase NTB. Les corps purs présentent la phase NTB à des températures généralement très élevées ($\approx 100^\circ\text{C}$). Pour tenter de surmonter ce problème, de nouvelles molécules ont été synthétisées lors de cette dernière décennie. En parallèle, les diagrammes de phase de nombreux mélanges ont également été explorés. Il s'agissait principalement de nématogènes ajoutés à un composé NTB. En ce qui concerne l'alignement de la phase NTB, on s'est rendu rapidement compte qu'il était difficile de contrôler son alignement avec les différents traitements de surface connus.

Dans cette thèse, nous nous sommes focalisés principalement sur ces deux problèmes. Il s'agissait de défis que l'on devait nécessairement résoudre pour envisager des applications de la phase NTB. Le suivi de l'évolution des textures de la phase NTB dans des conditions variées d'ancrages nous a permis d'obtenir un nouveau traitement de surface donnant spontanément des textures planaires homogènes. Par ailleurs, en essayant de nouveaux types de mélanges binaires nous avons également réussi à élargir les plages de températures de la phase nématique et obtenir une phase NTB stable à la température ambiante. Ce travail a permis une étude complète des différentes propriétés de la phase nématique proche de la transition NTB.

Cette thèse est répartie en trois chapitres. Un premier chapitre rappelle les éléments principaux des phases nématique, smectique et NTB. Nous présentons pour chacune des phases certaines propriétés essentielles à la lecture du manuscrit ainsi que l'exposé détaillé des problématiques traitées. Un deuxième chapitre est centré sur l'influence de l'ancrage sur les textures de la phase NTB ainsi que sur l'amélioration de son alignement. Nous étudions différents types de traitement de surfaces et nous décrivons les différentes observations qui nous ont amené à un traitement de surface basé sur un polymère qui nous permet d'obtenir des textures homogènes de la phase NTB. Ce travail a également permis de relier la force d'ancrage d'une couche d'alignement aux textures typiques de la phase NTB. Le dernier chapitre est consacré à l'étude faite pour élargir la plage de température de la phase N et abaisser le domaine d'existence de la phase NTB. Nous explorons ainsi de nouveaux mélanges de smectogènes avec le CB7CB. Ce dernier travail nous a permis également de mener une étude détaillée de l'évolution des propriétés de la phase nématique en fonction de la température jusqu'à la transition N/NTB dans un mélange binaire particulier.

Chapitre 1:

Notions générales sur les cristaux liquides

I. Introduction

Il est connu depuis longtemps que la matière possède quatre états principaux thermodynamiquement stables : l'état solide, l'état liquide, l'état gazeux et l'état plasma. En 1889 un nouvel état de la matière a été décrit par Otto Lehman [5]. Cet état, observé dans des milieux organiques, présentait des propriétés entre l'état cristallin et l'état liquide. Il était fluide mais possédait des propriétés optiques comme la biréfringence, jusqu'ici caractéristiques des cristaux. On a donné à ces substances le nom générique de « cristal liquide » et un long débat s'est tenu sur leurs natures précises et l'explication des propriétés observées expérimentalement. C'est seulement dans les années 1920 que G. Friedel [6] précise que le terme « cristal liquide » regroupe une série d'états thermodynamiques bien définis qu'il appelle mésophases. Selon lui, ces mésophases ont une structure intermédiaire entre le solide cristallin, qui possède un ordre positionnel à grande distance pour les trois directions de l'espace et le liquide isotrope qui ne possède aucun ordre à grande distance. Les mésophases sont caractérisées par au moins un autre ordre (par exemple orientationnel) qui les différencie d'une phase liquide isotrope. Les cristaux liquides sont donc des milieux fluides anisotropes à l'échelle moléculaire. Ce sont ces deux caractéristiques qui font leur originalité.

Certains matériaux présentent au moins une phase cristal liquide dans un domaine de température : on les appelle thermotropes. Ils peuvent présenter plusieurs mésophases à différentes températures. Les deux familles de mésophases établies par G. Friedel sont les plus connues : ce sont les nématiques et les smectiques que l'on présentera plus en détail ci-dessous. Ces phases ont été largement étudiées et explorées tout au long du XXème siècle. Cette période a également vu de nombreuses applications émerger (afficheurs, capteurs de température, modulateurs optiques ...) à partir de la fin des années 1960. La phase la plus utilisée dans ces applications est la phase nématique grâce à la possibilité de l'orienter facilement sur des grands domaines. D'un point de vue plus fondamental, au cours de ces années, la recherche a mis en évidence d'autres familles de cristaux liquides comme les phases colonnaires, ou encore de nombreuses sous-familles parmi les smectiques. La famille des phases nématiques semblait cependant bien circonscrite.

C'est donc avec surprise qu'en 2010, une nouvelle phase nématique a été identifiée [7] pour la première fois depuis plusieurs décennies : la phase Nématique Twist Bend (NTB) [8,9]. Assez curieusement, une substance présentant cette nouvelle phase avait été synthétisée dès 1993 [10] mais la phase en question avait été identifiée comme étant smectique. Cette identification avait reposé sur l'observation microscopique de défauts (de type coniques focales) caractéristiques jusqu'ici des phases smectiques. Les auteurs avaient proposé de prolonger l'étude de cette phase par des expériences de diffraction des rayons X (DRX) permettant de déterminer plus précisément de quel type de smectique il s'agissait. Ces expériences de DRX n'ont cependant été réalisées qu'en 2011 [11] et ont invalidé l'identification d'une phase smectique. Il s'agissait bien d'un nouveau type de nématique.

Dans la décennie suivante, la nouvelle phase a été étudiée par de nombreux groupes et s'est révélée être très prometteuse pour de futures applications. En effet, les premières observations d'un effet électroclinique ont montré des temps de réponse inférieurs à la microseconde [3,4] qui sont mille fois plus court que les temps de réponse d'une phase nématique à un champ électrique. Cette nouvelle phase peut donc révolutionner le monde des applications des cristaux liquides mais de nombreux obstacles technologiques doivent encore être levés.

Ce chapitre va nous permettre de présenter en détail les propriétés générales des phases nématiques, de la phase smectique A et de la phase nématique Twist Bend mais aussi de préciser les obstacles qui restent à franchir pour l'exploitation de la phase NTB dans des dispositifs technologiques.

II. La phase nématique

II.1 Présentation de la phase nématique

Le domaine de température de la phase nématique d'un cristal liquide est le plus proche du liquide isotrope. Comme dans un fluide ordinaire, les molécules qui forment cette phase bougent librement et ne présentent pas d'ordre positionnel à grande distance. Il s'agit cependant de molécules allongées possédant une orientation moyenne qui confère à cette phase un ordre orientationnel, à la différence du liquide isotrope présent à plus haute température. La phase nématique ne possède que cet ordre orientationnel et elle est donc la moins « ordonnée » des phases. Par conséquent, pour un cristal liquide qui présente plusieurs phases, le domaine de température de la phase nématique se situe au-dessus de ceux des autres phases, et juste en dessous du domaine isotrope.

L'orientation nématique est définie localement sur un volume V_N donné par la longueur de cohérence nématique ξ_N qui est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La direction moyenne des molécules définit le directeur \vec{n} de la phase [12] (voir Figure 1-1). Les vecteurs \vec{n} ou $-\vec{n}$ sont équivalents, car la phase nématique ne possède pas de polarisation spontanée (elle n'est pas ferroélectrique).

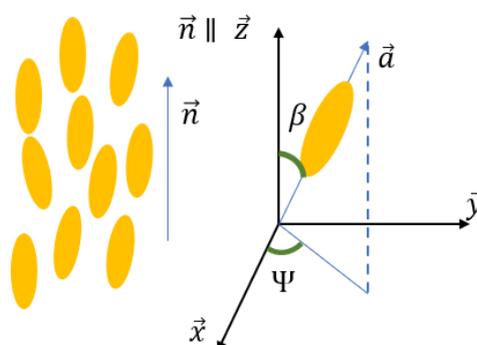


Figure 1-1 schématisation de la phase nématique. Les ellipses représentent les molécules, où \vec{a} est l'axe moléculaire. L'orientation des molécules est décrite par un angle polaire β et azimutal Ψ dans un système ayant l'axe z parallèle au directeur local.

Pour un nématique, l'ordre orientationnel local défini par \vec{n} n'est pas parfait mais seulement statistique. Si l'on nomme β l'angle entre l'axe d'une molécule et le directeur \vec{n} (voir Figure 1-1), le paramètre scalaire d'ordre orientationnel S dans la phase nématique s'écrit :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle \quad (1)$$

où le symbole $\langle \rangle$ représente la moyenne d'ensemble des molécules qui occupent V_N . Dans la phase isotrope, où il n'y a pas d'ordre à l'échelle moléculaire, S est nul (voir Figure 1-2) alors que S vaut 1 quand l'ordre est parfait ($\beta = 0$).

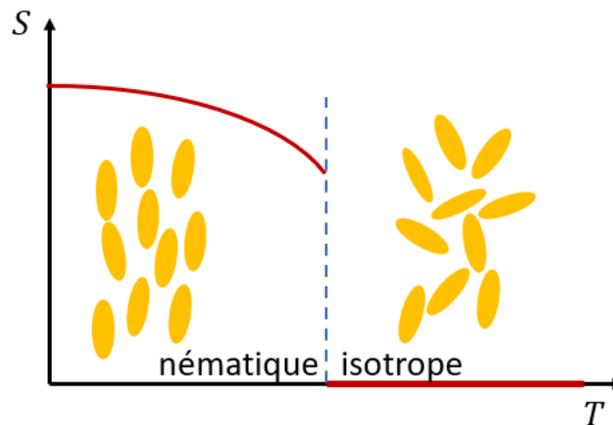


Figure 1-2 Schématisation de l'évolution du paramètre d'ordre scalaire S en fonction de la température lors de la transition de phase isotrope à la phase nématique représentée par la ligne hachée bleue.

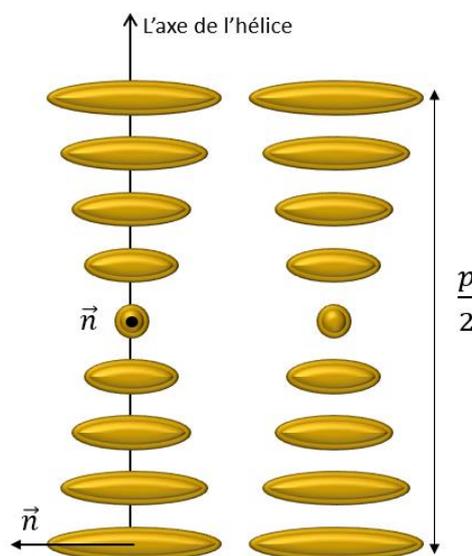


Figure 1-3 Schématisation de la phase cholestérique.

La phase nématique peut être aussi formée par des molécules chirales. Le principe de Curie implique alors qu'elle peut elle-même être chirale. Dans ce cas, elle est appelée phase cholestérique. Cette appellation est liée au fait que les premières observations ont été faites sur des dérivés de cholestérol [6]. La phase est caractérisée par une structure hélicoïdale du directeur qui tourne perpendiculairement à l'axe de l'hélice qui est l'axe optique. La période de

rotation du directeur est appelée « pas cholestérique » (voir Figure 1-3). La structure se répète cependant chaque demi pas ($\frac{p}{2}$) à cause de l'équivalence entre \vec{n} et $-\vec{n}$.

II.2 Les défauts topologiques

La phase nématique uniaxe est un milieu optique anisotrope, biréfringent. Le directeur définit également l'axe optique local. La microscopie polarisante est donc un outil important d'investigation des cristaux liquides. L'observation d'un échantillon nématique sous microscope optique en champ clair est cependant également informative car elle montre la présence d'objets filiformes noirs. Ces fils (nêmatos en grec) ont suggéré à G. Friedel [6] le nom de la phase. Ils sont caractéristiques de la phase nématique et en facilitent la reconnaissance optiquement. Ce sont des singularités du champ de directeur qui est continu par ailleurs. Ils diffusent fortement la lumière et sont donc visibles en champ clair.

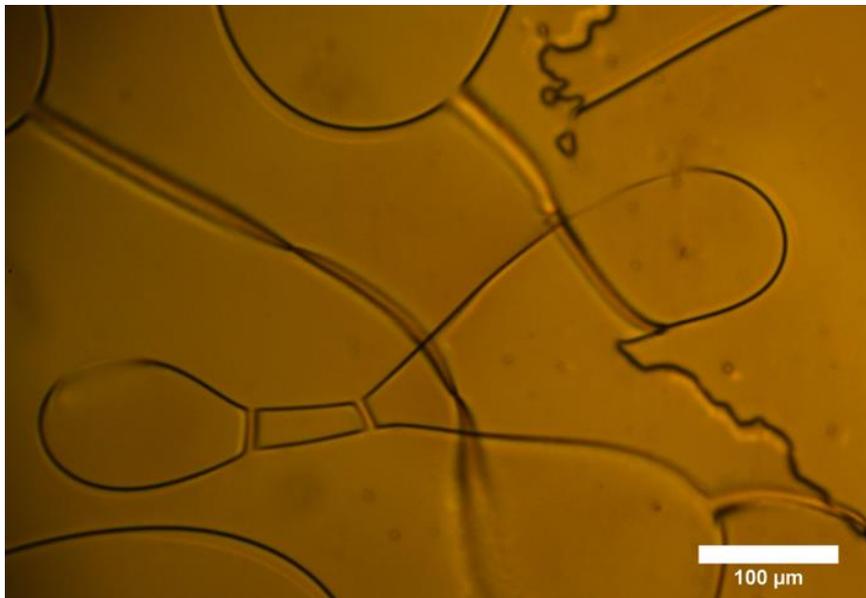


Figure 1-4 Exemple de défauts dans la phase nématique

Les défauts topologiques du nématiques sont en fait répartis en deux types : les défauts de lignes, appelées « disinclinaisons », et les défauts ponctuels, appelés « hérissos ». Pour un champ de directeur bidimensionnel, il existe différentes configurations de défauts pouvant être classées selon leur rang m (appelé aussi charge topologique). Sur la Figure 1-5 nous montrons ainsi des exemples de défauts topologiques et de leurs rangs respectifs m . Le rang est un nombre positif ou négatif, entier ou demi entier. Il peut être déterminé en suivant un circuit fermé Γ autour de la singularité dans le sens de rotation trigonométrique. En traçant l'angle l parcouru par les vecteurs tangents au champ directeur autour de Γ qui entoure la ligne de disinclinaison, nous obtenons m qui est lié à la valeur de l après un tour complet par la relation suivante.

$$m = \frac{l}{2\pi} \quad (2)$$

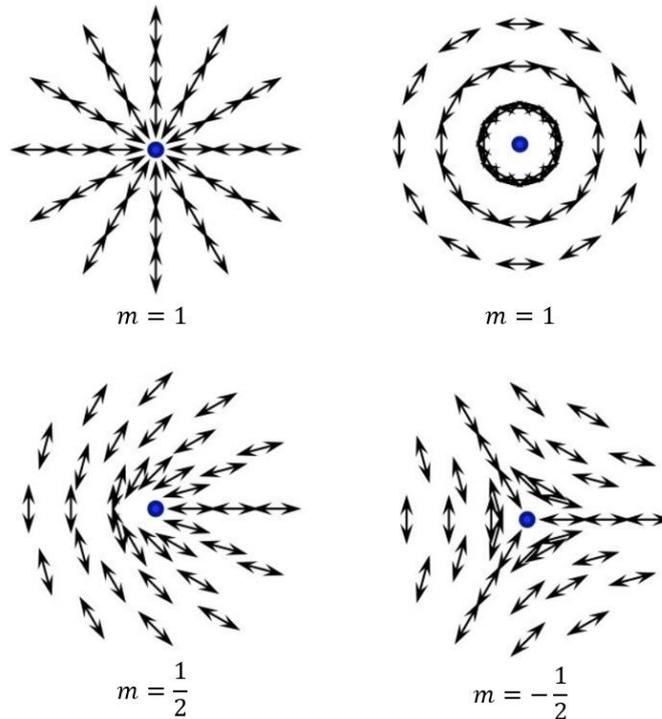


Figure 1-5 Exemples de disinclinaisons dans un cristal liquide nématique. Les flèches présentent les directions du directeur autour du coeur singulier(disque bleu)[13].

II.3 Elasticité

La phase nématique est caractérisée par un ordre orientationnel à longue distance jusqu'à $100\mu\text{m}$ qui détermine les propriétés élastiques de cette phase. Les propriétés élastiques ont été initialement décrites par Oseen [14]. Par la suite Frank [15] a développé la théorie élastique des cristaux liquides par analogie à la théorie de l'élasticité des solides. L'état fondamental est celui où le directeur est uniforme. Toute déformation par rapport à ce champ uniforme coûte de l'énergie élastique qui peut s'exprimer au premier ordre à partir des dérivées spatiales de \vec{n} selon :

$$f = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\text{div } \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \overline{\text{rot}} \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \overline{\text{rot}} \vec{n})^2 \right] \quad (3)$$

Cette énergie libre, dite de Frank, fait apparaître trois termes distincts correspondant aux trois types de distorsion basiques du champ de vecteurs \vec{n} . Ce sont, dans l'ordre donné, la divergence (Splay), la torsion (Twist) et la flexion (Bend) (voir Figure 1-6). Les autres types de distorsions plus complexes sont la combinaison de ces trois distorsions élémentaires.

Lorsque des conditions aux limites incompatibles avec un directeur homogène sont imposées, la minimisation de l'énergie de Frank conduit à des équations d'équilibre contenant \vec{n} et ses dérivés, dont la résolution permet alors de déterminer le champ spatial du directeur. On désignera par le terme de « texture » le champ spatial du directeur dans une cellule.

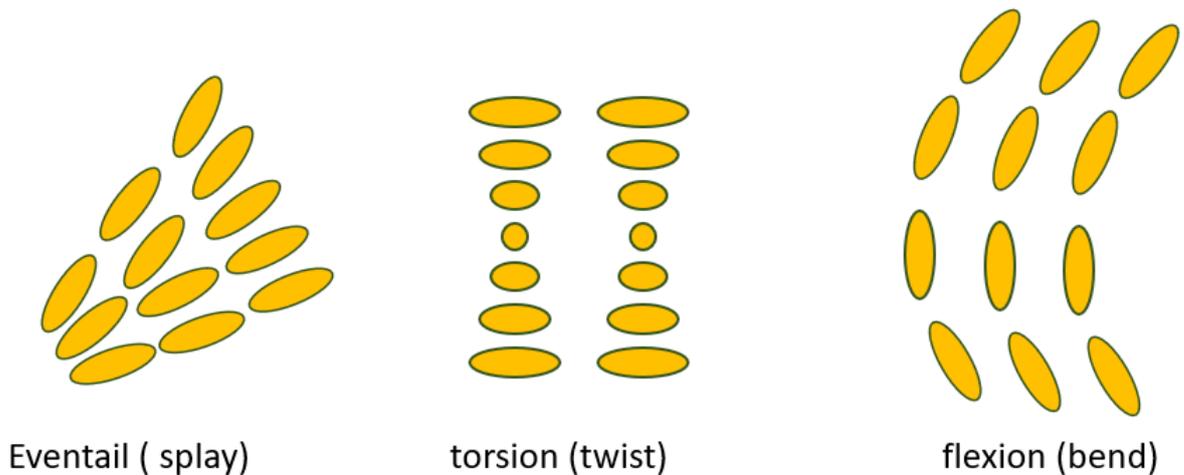


Figure 1-6 Schématisation des trois distortions principales de la phase nématique.

II.4 Ancrage

Dans un cristal liquide nématique isolé et non confiné, le champ de directeur \vec{n} à l'équilibre est uniforme mais son orientation n'est pas définie. Le confinement et la présence de conditions d'orientations aux interfaces lèvent cette dégénérescence. Ainsi, l'anisotropie du cristal liquide impose une énergie de surface anisotrope sur les substrats que l'on appelle énergie d'ancrage. A l'interface et en absence de contrainte externes, le cristal liquide s'aligne donc suivant une direction \vec{n}_0 imposée par la surface et que l'on nomme « axe facile ». Cette orientation correspond à l'énergie d'ancrage la plus faible. En présence de contraintes, le directeur de surface \vec{n}_s s'éloigne de \vec{n}_0 , l'énergie d'ancrage est alors plus élevée et est à l'origine d'un couple de rappel qui tend à ramener \vec{n}_s parallèle à \vec{n}_0 .

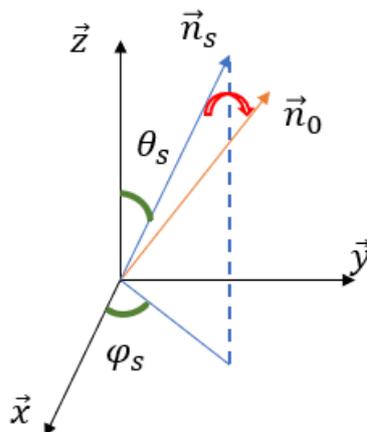


Figure 1-7 Schématisation de l'orientation d'un cristal liquide sur une interface (\vec{x}, \vec{y}) . \vec{n}_s est la direction du directeur de surface défini par les angles θ_s et φ_s . \vec{n}_0 représente l'axe facile du cristal liquide imposé par le substrat. La flèche rouge indique le couple de rappel vers l'axe facile qui agit sur le directeur de surface.

L'orientation du directeur à la surface peut être caractérisée par deux angles θ_s et φ_s . L'angle zénithal θ_s est défini par rapport à la normale à l'interface (\vec{z}), et l'angle azimutal

φ_s correspond à l'angle entre la projection de \vec{n} dans le plan de l'interface (\vec{x}, \vec{y}) et l'axe \vec{x} (voir Figure 1-7). On peut définir de même la direction de l'axe facile avec les angles θ_0 et φ_0 . Pour les ancrages monostables (un seul axe facile), on distingue trois types d'ancrage selon la valeur de l'angle zénithal de l'axe facile :

- L'ancrage homéotrope dont l'axe facile est parallèle à la normale de la surface $\theta_0 = 0$.
- L'ancrage oblique quand $0 < \theta_0 < \frac{\pi}{2}$.
- L'ancrage planaire avec $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$, $\varphi_0 = \text{constante}$.

Il existe des ancrages bistables possédant deux axes faciles et même des ancrages multistables. Un cas particulier est l'ancrage dégénéré qui a une infinité d'axes faciles. Dans ce dernier cas il est possible d'observer des variations spatiales importantes du directeur de surface, car toutes les directions sont équiprobables.

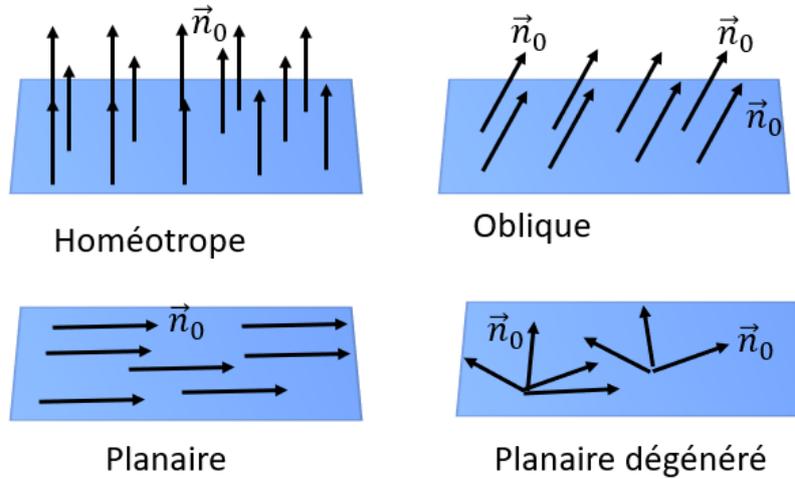


Figure 1-8 Ancrages aux interfaces en l'absence de contraintes extérieures. Les flèches noires montrent la direction de l'axe facile \vec{n}_0 . Dans le cas du planaire dégénéré, l'axe facile n'est pas défini mais il est dans le plan de l'interface.

À partir des conditions d'ancrage, on peut maîtriser l'orientation d'un nématique dans une cellule. Si les conditions d'ancrage aux deux substrats sont identiques (et l'épaisseur de la cellule $< 100\mu\text{m}$) on obtient une orientation homogène dans tout le volume de la cellule. Si ce n'est pas le cas, la texture d'équilibre résulte de la condition de minimisation de l'énergie élastique. Ainsi la texture twistée est obtenue grâce à deux lames traitées en planaire et assemblées de façon à ce que les axes faciles soient croisés. Des exemples de différents types de traitement de surface seront montrés en détail dans le chapitre 2.

Les énergies associées à l'ancrage peuvent être complexes. Un des modèles les plus simples, le modèle de Rapini-Papoular [16] définit l'énergie d'ancrage comme :

$$g(\theta_s, \varphi_s) = \frac{1}{2} W_z \sin^2(\theta_s - \theta_0) + \frac{1}{2} W_a \sin^2(\varphi_s - \varphi_0) \quad (4)$$

où W_z et W_a sont appelés énergies d'ancrage zénithal et azimutal respectivement. Pour caractériser un ancrage nous ferons souvent référence à la longueur d'extrapolation [17] qui est définie comme :

$$L = \frac{K}{W} \quad (5)$$

où W est l'une des énergies d'ancrage et K est une constante élastique correspondante. Lorsque nous imposons un couple extérieur (avec un champ électrique par exemple, voir en II-5), le champ \vec{n} change. Dans le cas où l'énergie d'ancrage est forte (donc une longueur d'extrapolation petite), le directeur en surface reste parallèle à l'axe facile. En revanche, dans le cas où l'énergie d'ancrage est faible (grande longueur d'extrapolation), le directeur en surface peut s'éloigner fortement de l'axe facile.

Pour comprendre la signification physique d'une longueur d'extrapolation, prenons un cas simple, celui d'un ancrage planaire quand le volume du cristal liquide est orienté (grâce à un champ externe ou à la contre-lame) dans une autre direction, par exemple perpendiculaire à la surface. Cette orientation se propage vers la surface grâce à « l'élasticité » du cristal liquide (figure 1-9). En raison du couple élastique provenant du volume, l'orientation de surface change. La texture résultante est la même que celle qui serait obtenue dans une cellule ayant un ancrage infini et une épaisseur agrandie de la longueur d'extrapolation. Cette longueur caractérise ainsi la compétition entre l'élasticité du cristal liquide et la force d'ancrage. Une longueur d'extrapolation nulle correspond à un ancrage infiniment fort ; elle augmente au fur et à mesure que la force d'ancrage diminue.

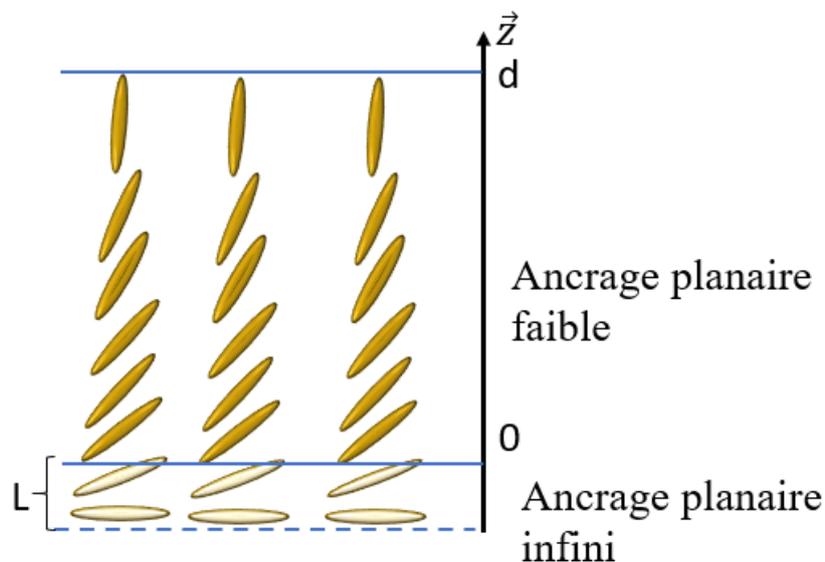


Figure 1-9 Interprétation géométrique de la longueur d'extrapolation L de l'ancrage du substrat.

II.5 Propriétés diélectriques

Une propriété très importante des cristaux liquides nématiques, en particulier pour les applications technologiques, est sa capacité à répondre à un signal électrique. La réponse d'un cristal liquide à l'application d'un champ électrique dépend en partie de ses propriétés diélectriques. Elles sont assez particulières car un cristal liquide est un milieu diélectrique anisotrope. La permittivité n'est plus représentée par un scalaire mais un tenseur $\bar{\epsilon}$. La réponse du milieu à un champ électrique dépend donc de la direction du champ. Dans une phase nématique uniaxe, deux valeurs différentes de la permittivité diélectrique sont ainsi présentes. La valeur de la permittivité diélectrique relative du milieu dans le cas d'un champ électrique appliqué parallèlement au directeur local \vec{n} (l'axe \vec{z} en Figure 1-10) est appelée permittivité

diélectrique relative parallèle (ϵ_{\parallel}). Celles mesurées dans les deux directions perpendiculaires au directeur sont appelées permittivités diélectriques relatives perpendiculaires (ϵ_{\perp}).

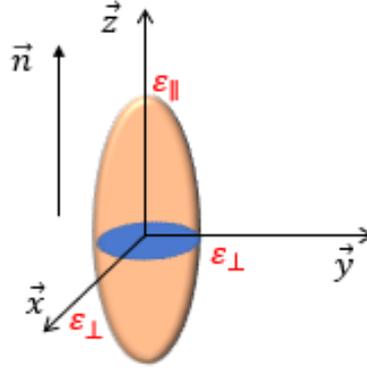


Figure 1-10 Directeur et permittivité diélectrique relative représentés dans un repère cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ lorsque le directeur est suivant l'axe \vec{z} . Les trois permittivités diélectriques sont montrées.

L'anisotropie diélectrique notée $\Delta\epsilon$ est définie par $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. Dans le système de coordonnées associé au directeur (Figure 1-10), les propriétés diélectriques sont décrites par un tenseur diélectrique diagonale $\bar{\epsilon}$ qui s'écrit :

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

En présence d'un champ électrique, l'interaction entre les molécules et le champ est décrite à l'aide du vecteur déplacement électrique \vec{D} . Dans le repère cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ de la Figure 1-10, le vecteur \vec{D} s'écrit :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \bar{\epsilon} \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_{\perp} \vec{E} + \epsilon_0 \Delta\epsilon (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} \quad (7)$$

L'expression du vecteur \vec{D} permet de calculer la densité de l'énergie libre associée f_E , qui s'écrit :

$$f_E = - \int_0^E D dE' = -1/2 \epsilon_0 (\epsilon_{\perp} E^2 + \Delta\epsilon (\vec{n} \cdot \vec{E})^2) \quad (8)$$

Le deuxième terme de l'expression de f_E montre un couplage quadratique du directeur avec le champ électrique via l'anisotropie diélectrique. Par minimisation de l'énergie et en l'absence d'autres contraintes, le système se trouve à l'équilibre (voir Figure 1-11) lorsque le directeur est parallèle au champ électrique quand $\Delta\epsilon > 0$ ou lorsque le directeur est perpendiculaire au champ électrique quand $\Delta\epsilon < 0$.

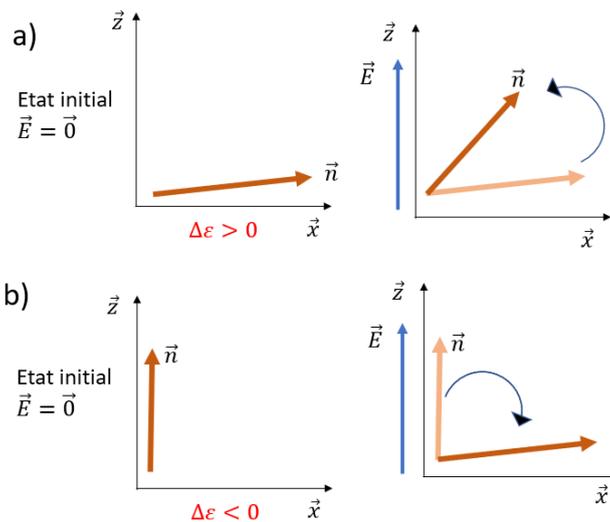


Figure 1-11 Changement d'orientation d'un directeur nématique \vec{n} sous l'application d'un champ électrique a) Le directeur s'oriente spontanément parallèlement au champ électrique lorsque $\Delta\epsilon > 0$. b) Le directeur s'oriente perpendiculairement au champ électrique lorsque $\Delta\epsilon < 0$.

II.6 Tension de Fréedericksz

Le couplage d'un cristal liquide nématique avec un champ électrique dépend également des conditions d'ancrages des cellules étudiées ainsi que de leurs géométries. Prenons le cas d'une cellule ayant un ancrage planaire fort. En l'absence de champ électrique, le directeur suit l'orientation imposée par la couche d'alignement. Lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement aux lames de la cellule il entraîne une compétition entre le couple diélectrique et un couple de rappel dû à l'élasticité du cristal liquide et à l'orientation des molécules imposée par les couches d'alignement.

Expérimentalement, ce n'est qu'à partir d'une valeur seuil du champ appliqué que nous assistons à un changement graduel de l'orientation du directeur du cristal liquide comme montré en Figure 1-12. Cette valeur seuil du champ, V_F , est appelée la tension seuil de Fréedericksz. Elle permet de passer d'une configuration alignée à une configuration déformée.

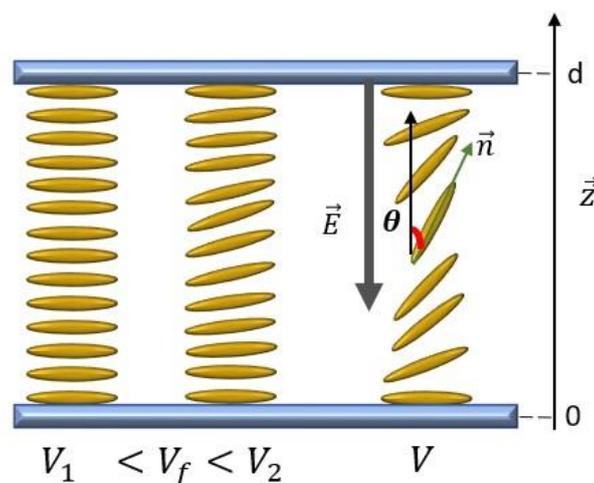


Figure 1-12 Modification de l'orientation du directeur dans une cellule planaire à ancrage fort induite par une tension appliquée V . La transition de Freedericksz est indiquée par la valeur seuil V_F .

Une étude complète du phénomène [18] a été faite en tenant compte de l'interaction entre le champ électrique et la distorsion nématique. Le directeur \vec{n} s'écrit :

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

en introduisant θ , l'angle que fait \vec{n} avec l'axe \vec{z} . On se place dans la situation d'une déformation homogène le long des axes \vec{x} et \vec{y} telle que $\theta = \theta(z)$.

La densité d'énergie totale f_T est la somme de densité d'énergie libre de Frank f et de la densité diélectrique f_E qui s'expriment selon :

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2} \left[K_{11} (\text{div } \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} (K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} f_E &= -\frac{1}{2} (\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} E^2 + \Delta \varepsilon (\vec{n} \cdot \vec{E})^2) \\ &= -\frac{1}{2} (\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} + \Delta \varepsilon \cos^2 \theta) E^2 \end{aligned} \quad (10)$$

En appliquant la formule d'Euler-Lagrange à f_T , afin de minimiser l'énergie totale :

$$\frac{\partial f_T}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \left[\frac{\partial f_T}{\partial \left(\frac{d\theta}{dz} \right)} \right] = 0 \quad (11)$$

et en se plaçant dans l'approximation de faibles déformations $\theta \approx 90^\circ$, on obtient :

$$K_{11} \frac{d\theta^2}{dz^2} - \varepsilon_0 \Delta \varepsilon \sin \theta \cos \theta E^2 = 0. \quad (12)$$

Cette équation se réécrit :

$$\xi_E^2 \frac{d\theta^2}{dZ^2} - \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (13)$$

où $\xi_E = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{K_{11}}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}}$ est appelée longueur de cohérence électrique. A champ faible, la solution $\theta = 90^\circ$ est unique et correspond au minimum d'énergie. Au-delà de la tension seuil de Fréedericksz

$$V_F = \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}} \quad (14)$$

qui correspond à une longueur de cohérence électrique $\xi_E = \frac{d}{\pi}$, une solution distordue devient possible et elle est de plus basse en énergie.

III. La phase Smectique A

III.1 Structure

La phase smectique A (SmA) est formée par des molécules achirales. Elle est caractérisée par une structure en couches dans lesquelles les molécules possèdent un ordre liquide bidimensionnel mais présentent une orientation moyenne perpendiculaire à la couche (voir Figure 1-13). On peut donc définir un directeur parallèle à la normale aux couches. Cette mésophase a donc un ordre orientationnel à longue portée comme la phase nématique, mais également un ordre positionnel dans la direction normale aux couches caractérisé par une modulation périodique de la densité avec un pas proche de la taille moléculaire. Elle possède moins de symétries que la phase nématique et donc apparaît à plus basse température. On peut cependant observer des transitions directes isotrope/SmA.

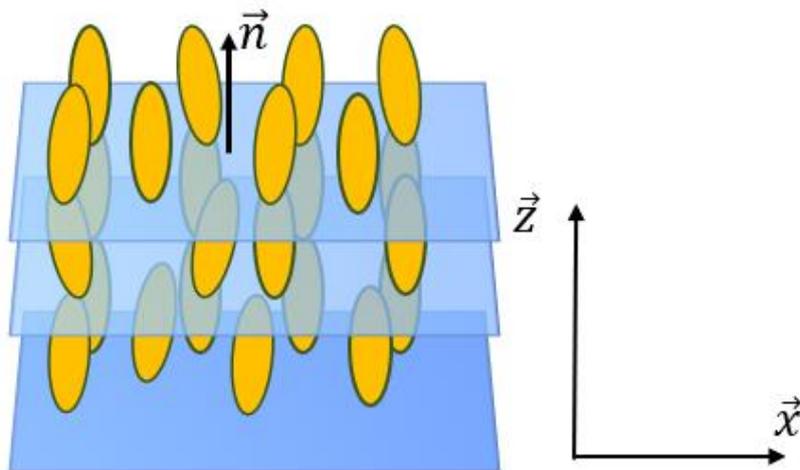


Figure 1-13 Schématisation de la phase SmA. \vec{n} désigne le directeur de la mésophase

Il existe d'autres types de smectiques présentant des symétries différentes. Ainsi la phase SmC présente la même structure en couches mais avec un directeur incliné par rapport à la normale. On peut également trouver des phases smectiques dans une séquence de phases dont certaines présentent une chiralité macroscopique (donc dans des composés formés par des molécules chirales). La chiralité moléculaire favorise cependant une torsion spontanée du directeur, qui peut être compatible avec une structure de couches uniquement si le directeur n'est pas normal aux couches. C'est le cas de la phase SmC* dans laquelle le directeur reste incliné mais tourne autour d'une hélice, normale aux couches. La torsion spontanée du directeur n'est cependant pas compatible avec la phase équivalente à la phase SmA, notée (SmA*) et qui possède donc la même structure en couche.

III.2 Défauts

Les défauts linéaires observés dans les cristaux sont appelés dislocations. Ils correspondent à un glissement d'une partie du cristal le long d'un plan selon une direction \vec{b} . La phase SmA avec une structure en couches est perturbée par deux types de défauts linéaires : les dislocations coin et les dislocations vis qui sont respectivement parallèles et perpendiculaires aux couches. Dans une structure parfaite, ces défauts linéaires peuvent apparaître par paires avec des signes opposés. Par exemple deux dislocations vis avec des signes opposés liés par des dislocations coin forment une boucle de dislocation. Comme une boucle de dislocation comprime localement l'épaisseur des couches, l'augmentation de la densité de boucles de dislocations provoque l'accumulation d'énergie de déformation [19,20].

En plus de ces défauts microscopiques, la phase SmA peut présenter des défauts macroscopiques liés à sa structure lamellaire. En effet la déformation en flexion des couches smectiques ne coûte pas beaucoup d'énergie. En revanche il est extrêmement difficile de les dilater ou les comprimer. Les domaines de coniques focales permettent une déformation importante de la phase sans introduire de compression des couches. Ce sont des défauts très caractéristiques de la phase SmA (Figure 1-14). Ainsi, c'est à partir de l'étude visuelle de la topologie de ces défauts que Georges Friedel a pu déduire que cette phase possède une structure lamellaire [6].

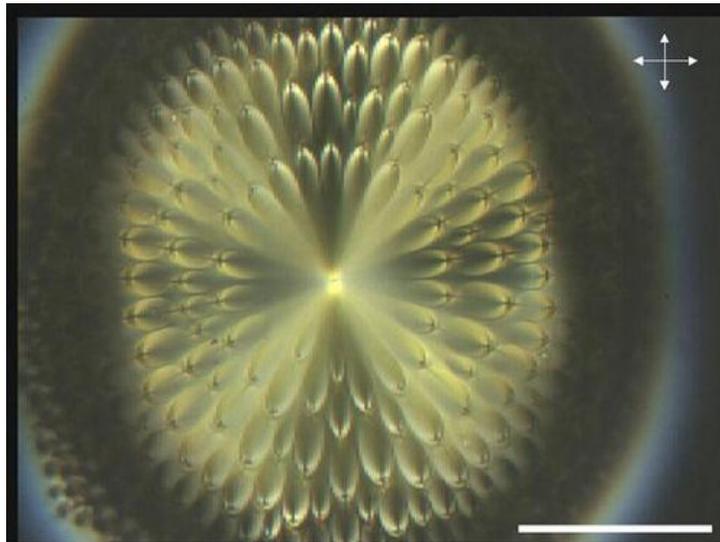


Figure 1-14 Domaines de conique focales dans la phase SmA [21]. L'observation est faite entre polariseurs croisés. On observe bien les singularités sous formes d'ellipses et d'hyperboles conjuguées.

Les domaines de coniques focales résultent de la flexion des couches smectique autour de défauts d'orientation et de translation assez peu coûteux en énergies car ils se réduisent à deux courbes : une hyperbole et une ellipse. La Figure 1-15 montre une structure typique d'un domaine à coniques focales représentatif de la texture de la Figure 1-14, avec ses couches smectiques et une courbure gaussienne négative. Ces couches forment une structure ressemblant à un tore autour de l'ellipse dans le plan de la cellule, et sont « en rotation » autour de l'hyperbole tout en gardant une épaisseur constante. L'hyperbole et l'ellipse sont donc les lignes de défaut caractéristiques du domaine de coniques focales où le directeur n'est pas défini.

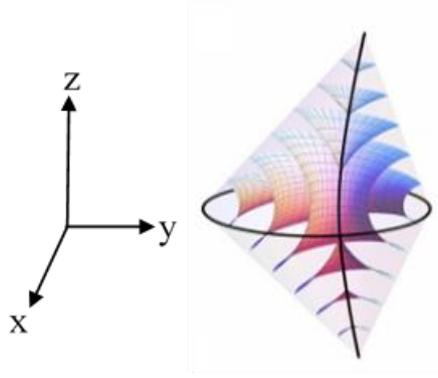


Figure 1-15 Schématisation d'un domaine (d'après [22])représentatif des coniques focales présentées sur la Figure 1-14. Les ellipses sont dans le plan de la cellule alors que les hyperboles sont majoritairement orientées suivant z.

III.3 Elasticité

Les distorsions élémentaires d'une structure smectique idéale de période l_0 sont la compression, caractérisée par la grandeur $\frac{l-l_0}{l_0}$ où l est l'épaisseur de la couche comprimée ou dilatée et la déformation de courbure. Cette dernière peut être quantifiée par la courbure moyenne $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux de la couche en chaque point. Dans le cas de petites déformations, on peut repérer la déformation à l'aide du déplacement $u(x, y, z)$ des couches. La compression s'exprime alors simplement en fonction du gradient du déplacement soit $\frac{\partial u}{\partial z}$ et la courbure locale s'exprime selon $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)$ qui est également $\vec{\nabla} \cdot \vec{n}$. La densité volumique d'énergie élastique pour une déformation quelconque est alors :

$$F = \frac{1}{2}B \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \frac{K}{2} \left(\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) \right)^2 \quad (15)$$

La constante élastique de compression B a les dimensions d'une énergie par unité de volume, ses valeurs typiques sont de l'ordre de $\frac{k_B T}{l_0^3}$, soit environ $10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$. La constante de courbure K a la dimension d'une force. Ces deux grandeurs sont les grandeurs qui décrivent les propriétés statiques de la phase SmA. Le rapport $\frac{K}{B} = \lambda^2$ détermine le carré d'une longueur. Cette longueur de pénétration smectique λ est de l'ordre de l_0 (quelques nm). Cette formulation de l'énergie élastique, introduite par de Gennes[23], gouverne pratiquement toute la physique de l'état smectique faiblement déformé.

Les modes de déformation élastique de compression et de courbure se manifestent de différentes façons. D'une façon générale, la rigidité faible mais non nulle des phases smectiques rend difficile leur alignement. De plus, une fois alignées, ces phases restent très sensibles à toute perturbation mécanique qui donne des instabilités comme le mécanisme de Helfrich Hurault décrit ci-dessous.

III.4 Instabilité Helfrich-Hurault

Historiquement, cette instabilité a été mise en évidence sur des pseudo-couches de cholestérique [24]. Sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique une configuration de couches planes parallèles confinées peut être déstabilisée périodiquement afin de minimiser l'énergie du système [23]. Cette transition induite par des force extérieures est appelée effet de Helfrich-Hurault [23,25].

Théoriquement, en suivant de Gennes pour traiter le cas d'un SmA [14] sous champ magnétique, cette transition se modélise de la façon suivante. Soit un empilement de couches parallèles au plan (\vec{x}, \vec{y}) et de normale \vec{z} (Figure 1-16). On applique un champ magnétique \vec{H} suivant l'axe \vec{x} (le SmA possédant une anisotropie diamagnétique positive). Dans ces conditions, et à partir d'un champ seuil les molécules commencent à basculer suivant le champ, périodiquement selon x . Juste au-dessus du champ seuil, les valeurs des composantes du directeur sont égales à : $n_x \neq 0$ ($n_x \ll 1$), $n_y = 0$ et $n_z \simeq 1$. On recherche un déplacement de couches de la forme :

$$u(x, y, z) = u_0(z) \cos(qx) \quad (16)$$

Avec

$$u_0(z) = u_0 \sin(q_z z) \text{ et } q_z = \frac{\pi}{d} \quad (17)$$

où q est un vecteur d'onde et d est l'épaisseur de la cellule. Cette forme de solution ne conduit pas à un déplacement aux interfaces en $z = 0$ et $z = d$. Le directeur est alors donné par :

$$\begin{cases} n_x = -\frac{\partial u}{\partial x} = A \sin(q_z z) \sin(qx) \\ n_y = 0 \\ n_z \simeq 1 \end{cases} \quad (18)$$

avec $A = -qu_0$.

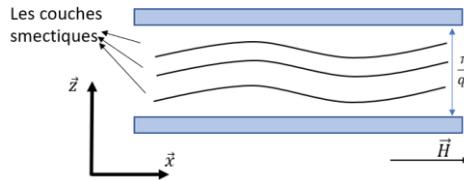


Figure 1-16 Instabilité de Helfrich Hurault d'un smectique induite par un champ magnétique \vec{H} selon la direction x .

L'énergie magnétique est appliquée dans le plan des couches suivant \vec{x} , sa la valeur moyenne $\langle \rangle$ est définie par :

$$\langle F_{mag} \rangle = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 \langle n_x^2 \rangle = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 A^2 \langle \sin^2 q_z z \rangle \langle \sin^2 qx \rangle = -\frac{1}{8} \chi_a H^2 A^2$$

Pour chercher la valeur du champ seuil, nous calculons la valeur moyenne $\langle \rangle$ sur l'épaisseur de l'échantillon, de la densité d'énergie élastique (voir équation (15)) et d'énergie magnétique ; ce qui donne :

$$\langle F + F_{mag} \rangle = \frac{A^2}{8} B \left[\frac{q_z^2}{q^2} + q^2 \lambda^2 \right] - \frac{A^2}{8} \chi_a H^2 \quad (19)$$

La valeur minimale de la densité d'énergie d'une texture distordue est obtenue lorsque la valeur de $q^2 \lambda^2 + \frac{q_z^2}{q^2}$ est minimale, ce qui est équivalent à :

$$q^2 = \frac{q_z}{\lambda} = \frac{\pi}{\lambda d} \quad (20)$$

A cette valeur, la densité moyenne d'énergie est $\frac{A^2}{4} B q_z \lambda - \frac{A^2}{8} \chi_a H^2$. L'instabilité n'apparaît que si cette valeur devient négative, donc pour un champ seuil H_c vérifiant :

$$\chi_a H_c^2 = 2Bq_z \lambda = \frac{2\pi B \lambda}{d} = \frac{2\pi K}{d\lambda} \quad (21)$$

Cette équation a été obtenue par Hurault et inspirée par un calcul antérieur de Helfrich [26]. Elle montre que le champ seuil est proportionnel à $d^{-1/2}$. En général, nous pouvons observer l'effet Helfrich Hurault soit en appliquant un champ électrique ou magnétique à des couches parallèles, mais aussi en appliquant une contrainte mécanique externe [27] qui génère une dilatation des couches smectique. Le système répond alors par un type de mécanisme semblable.

IV. La phase NTB : une nouvelle phase nématique

IV.1 Présentation générale

Récemment, une nouvelle phase nématique a été découverte [28] : il s'agit de la phase Nématique Twist-Bend (NTB). Cette phase est formée par des molécules achirales de forme courbée, généralement des dimères, qui forment spontanément une structure hélicoïdale (droite ou gauche), représentée sur la Figure 1-17 mais sans ordre de position. Cette structure définit donc des pseudo-couches correspondant à la période de l'hélice, à l'instar d'un cholestérique mais avec des valeurs bien plus faibles du pas p_{TB} , de l'ordre de quelques nanomètres. C'est à l'aide de la microscopie électronique associée à la cryo-fracture (FFTEM) que des groupes ont bien confirmé cette déformation périodique du directeur dans la phase NTB [7,9,29].

A l'échelle macroscopique, l'axe de l'hélice définit un axe optique différent du directeur local microscopique \vec{n} . On trouve généralement une phase nématique à plus haute température dans les systèmes formant une phase NTB. L'angle de tilt θ de \vec{n} par rapport à l'hélice décroît avec la température [30] et devient nul à la transition N-NTB. Même lorsqu'elle est formée par des molécules achirales, la structure de la phase est chirale [8,31]. Il y a donc une brisure de symétrie lors de la transition N vers la phase NTB avec l'apparition de domaines de torsion droite ou gauche. Parmi les mésogènes qui présentent la phase NTB, le plus étudié est sans doute le CB7CB, montré en Figure 1-17. Il s'agit d'un dimère possédant deux groupes

cyanobiphényles reliés par une chaîne heptyle. Le pas de l'hélice est proche de 8nm, comparable à la longueur de la molécule (3nm).

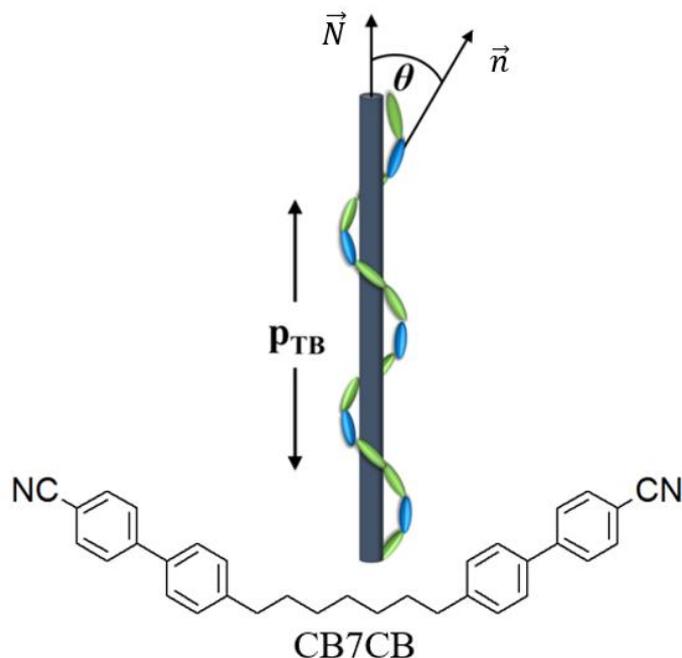


Figure 1-17 Schématisation de la structure de la phase NTB du CB7CB. P_{TB} est le pas de l'hélice \vec{N} est l'axe de l'hélice, \vec{n} est le directeur et θ est l'angle de tilt.

Au cours de ces dernières années, le nombre de composés présentant la phase NTB a augmenté. À ce jour, la phase NTB a été présentée principalement par des dimères possédant une chaîne flexible [32,33], mais aussi par des mésogènes à noyau courbé [34], par des trimères hybrides symétriques [34], par des trimères liés par liaison hydrogène [35] ou encore par des dimères reliés par un groupe imine [36]. Pour tous ces matériaux, la plage d'existence de la phase NTB est très au-dessus de la température ambiante (limite supérieure la plus basse de 80°C [34]). Ce point rend difficile une application technologique de la phase NTB à partir d'un corps pur.

IV.2 Modèles microscopiques

La possibilité d'une phase NTB avait été prédite par Meyer [1] bien avant sa découverte. Meyer avait imaginé que l'interaction polaire de molécules favoriserait une déformation de type flexion en induisant une phase dont la structure est compatible avec une phase NTB. En 2001, I. Dozov [36] a également proposé un modèle qui prédit que des molécules courbées de forme banane peuvent induire une flexion locale du directeur de la phase nématique en donnant une élasticité pathologique avec une constante élastique de flexion négative. Géométriquement, nous ne pouvons cependant pas avoir des déformations uniquement de type flexion dans un nématique. Pour cette raison, deux types de configurations modulées, représentées en Figure 1-18, permettant une forte flexion soit sous forme de « Splay Bend » soit sous forme de « Twist-Bend » ont été prédits. Si la configuration « Twist-Bend » semble bien décrire les phases NTB observées, de nouvelles phases présentant la configuration de type Splay Bend n'ont pas été formellement identifiées à ce jour.

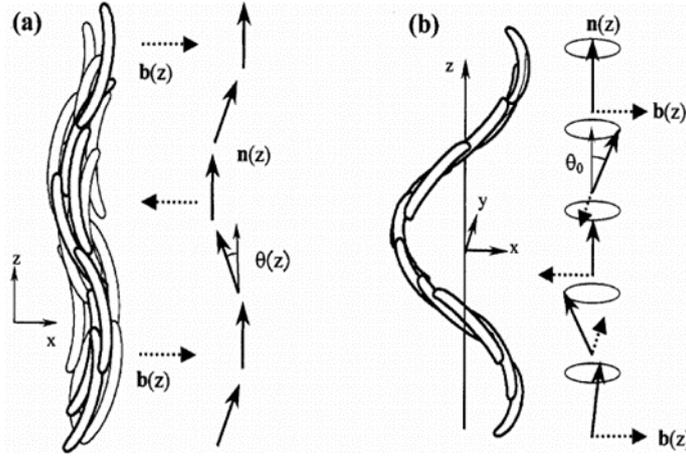


Figure 1-18 Modèle de la phase nématique modulée spontanément pour $K_{33} < 0$ a) oscillation du Splay Bend b) Hélice à courbure conique (Twist-Bend) avec torsion doublement dégénérée (gauche ou droite).

D'autres types de modèles théoriques microscopiques faits par G.Barbero et al [37] et M. P. Rosseto et al [38] ont été proposés, expliquant la survenue et la stabilité de la phase NTB par d'autres critères. Le point de départ est de considérer que l'énergie ne peut être décrite comme une énergie de Frank mais met en jeu à la fois l'axe de l'hélice \vec{N} et le directeur nématique \vec{n} . En ce sens, le champ vectoriel \vec{N} ne définit pas seulement l'organisation conique de la phase, mais peut être vu comme un champ interne qui provient de la forme courbée des molécules : Il représente une source de torsion locale. Dans le cadre de ce modèle, l'énergie élastique donnée par G.Barbero et al [37] s'écrit :

$$f_d = f_1 - \frac{1}{2} \eta (\vec{n} \cdot \vec{N})^2 + \kappa_2 \vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{n}) + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{n})]^2 + \nu_4 (\vec{N} \times \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{n}))^2 \quad (22)$$

où ν_4 et κ_2 sont deux nouvelles constantes élastiques : ν_4 est associée à la renormalisation de courbure et κ_2 est un pseudoscalaire. Le scalaire η représente le couplage entre \vec{n} et \vec{N} . La minimisation de cette énergie conduit à l'existence de la phase NTB lorsque κ_2 est plus grande que la valeur critique $\kappa_c = \pm \frac{\eta}{q^*}$ où q^* est le vecteur d'onde de la phase. Il est lié à κ_2 par la relation suivante :

$$\sin^2 \theta^* = \frac{-K_{33} + 2\nu_4 \pm \frac{\kappa_2}{q^*}}{K_{22} - K_{33}}$$

où θ^* est l'angle du cône.

IV.3 Elasticité de la phase NTB

La phase NTB est caractérisée par une structure en pseudo-couches due à sa structure hélicoïdale caractérisée par un pas, p_{TB} , de l'ordre de la dizaine de nanomètres. A grande échelle, on peut attendre que l'élasticité de la phase reflète cette structure lamellaire et soit de type smectique, avec une densité d'énergie de la forme :

$$F = \frac{1}{2} B_{eff} \varepsilon^2 + \frac{1}{2} K_{eff} (\text{div} \vec{N})^2$$

A partir de différentes formes d'énergie microscopique de la phase NTB, plusieurs groupes [39–42] ont obtenu cette forme d'énergie en utilisant une approche de type « coarse-graining » consistant à calculer l'énergie de déformation des pseudo-couches sur des échelles de longueur, Λ , beaucoup plus grandes que le pas (voir Figure 1-19).

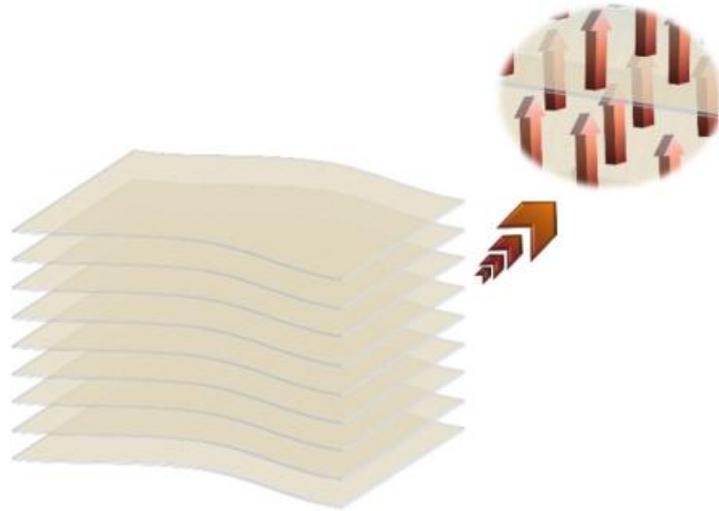


Figure 1-19 Phase NTB représentée par l'arrangement moléculaire et à grand l'échelle, en termes de structure de la pseudo-couche. Les flèches représentent l'axe de l'hélice [38].

Les valeurs des constantes élastiques B_{eff} et K_{eff} dépendent des modèles microscopiques utilisés et de leurs propres constantes élastiques. Ainsi Meyer et Dozov [39,40] sont partis d'une élasticité locale du NTB de type Frank Oseen pour laquelle $K_{33} < 0$ (modèle de l'instabilité élastique de la phase NTB vue précédemment) et obtiennent $B_{eff} \approx -4 K_{33} q_0^2 \frac{\theta_0^2}{3}$ avec $q_0 = \frac{2\pi}{p_{TB}}$ et $K_{eff} \approx K_{11}$.

Récemment Rosseto et Evangelista [41] ont déterminé l'élasticité à grande échelle qui découle de la forme de l'énergie de la référence [42]. Ils obtiennent $B_{eff} = q_t^2 ((K_{22} - K_{33}) \sin^2 \theta + K_{33} + 2\nu_4) \sin^2 \theta$ et $K_{eff} = \frac{1}{8} (4(K_{33} + 2\nu_4) + (K_{22} - K_{33}) \sin^2 \theta) \sin^2 \theta$. Les valeurs calculées de ces constantes élastiques sont en accord avec les données expérimentales [43].

IV.4 Les propriétés de textures

IV.4.1 Les défauts caractéristiques de la phase NTB

Les coniques focales

La structure en pseudo couches de la phase NTB la rapproche des phases smectiques [39] et explique l'observation de textures similaires en microscopie optique. Comme la phase SmA, la phase NTB montre des défauts de type coniques focales [11,29,43] (voir Figure 1-20). Cette ressemblance permet d'expliquer que certaines phases NTB ont pu être identifiées, à tort, comme étant des phases smectiques.

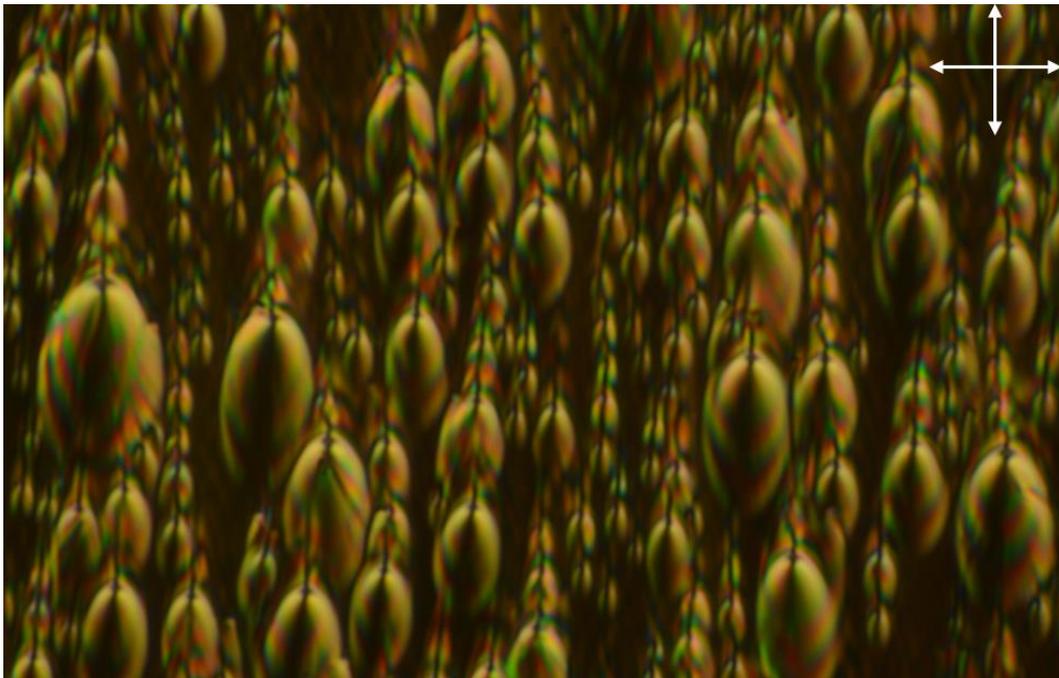


Figure 1-20 Texture de la phase NTB présentant des défauts type coniques focales.

La texture en rayures

Observée dans une cellule planaire (polymère brossé), une phase NTB montre des textures en rayure (voir Figure 1-21). Ces textures sont présentes dans toutes les phases NTB connues indépendamment du type de molécule. Les rayures sont alignées suivant la direction de brossage. Il a été également remarqué que leur période représentait 2 fois l'épaisseur de la cellule [7,42], indépendamment des molécules à l'origine de la phase NTB (voir Figure 1-22). Cette texture en rayures peut être supprimée en appliquant un champ électrique ou magnétique [29,42]. Elle ne réapparaît pas après la coupure du champ, suggérant qu'elle n'est pas stable thermodynamiquement.

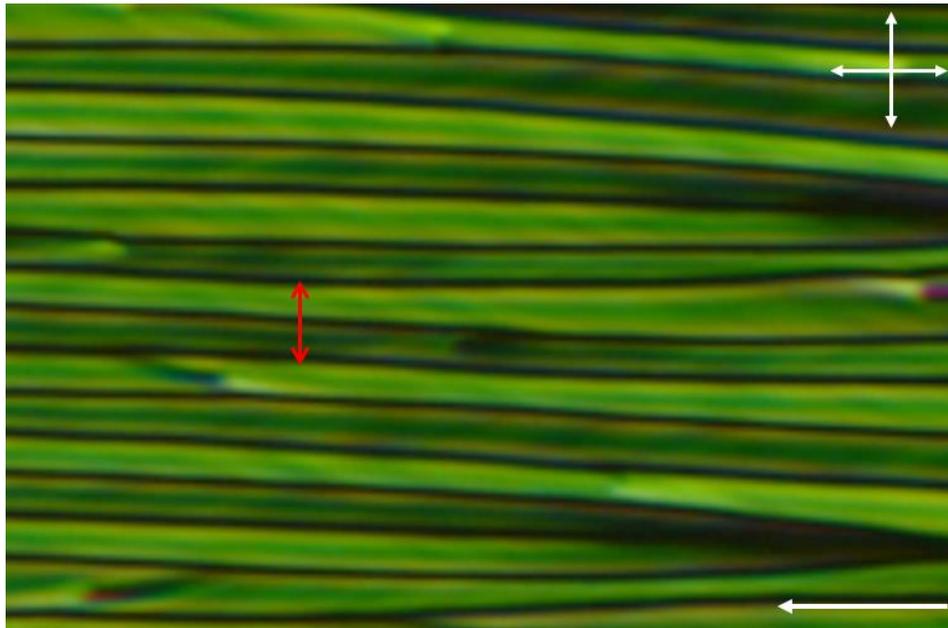


Figure 1-21 Illustration de texture en rayures périodiques de la phase NTB obtenue sur une cellule plane. La flèche blanche montre la direction de brossage et la double flèche rouge indique le pas de la texture.

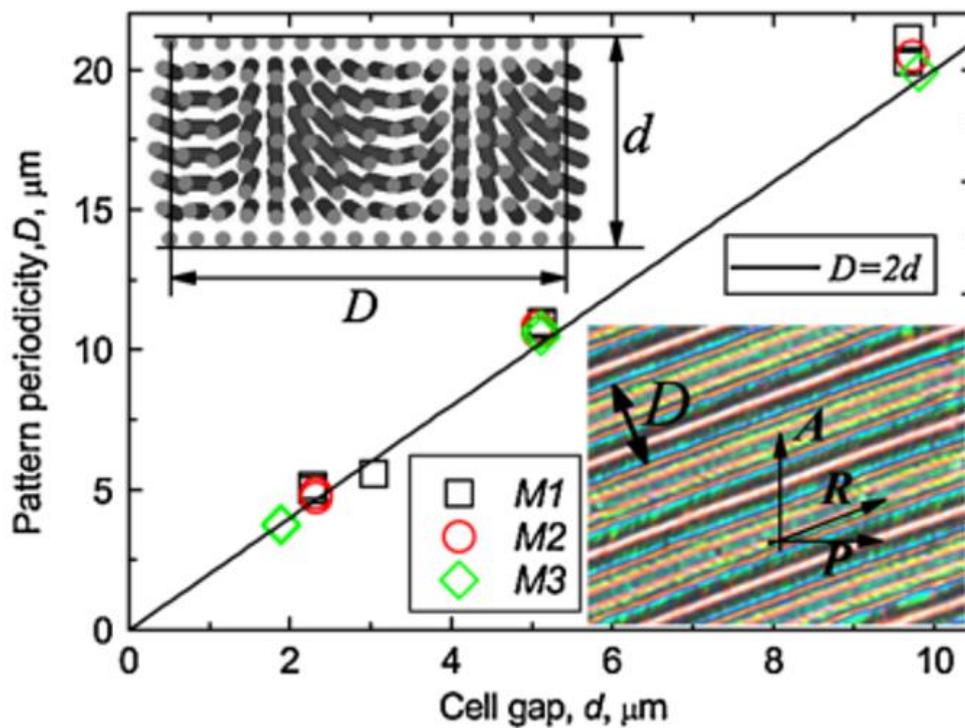


Figure 1-22 Pas des textures en rayures en fonction de l'épaisseur des cellules pour différents matériaux M1, M2 et M3 (d'après [7]). Reprinted (figure 3) with permission from [V. P. Panov, M. Nagaraj, J. K. Vij, Yu. P. Panarin, A. Kohlmeier, M. G. Tamba, R. A. Lewis, and G. H. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 105, 167801 – Published 12 October 2010] Copyright (2010) by the American Physical Society.

IV.4.2 Origine des textures en rayure

IV.4.2.1 Le modèle élastique

Pour expliquer la proportionnalité entre l'épaisseur de la cellule et la période des bandes, Panov [7] a proposé un modèle qui se base sur une élasticité de type nématique du NTB. Le champ du directeur proposé est une fonction périodique selon l'axe \vec{y} perpendiculaire aux bandes (voir Figure 1-23) :

$$\vec{n} = (\cos\theta\cos\varphi, \cos\theta\sin\varphi, \sin\theta) \quad (23)$$

avec

$$\theta = \Theta \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{d}\right) \quad (24)$$

$$\varphi = \Phi \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{d}\right) \quad (25)$$

où Θ et Φ sont des amplitudes typiques des distorsions. Cette texture est simple, en accord qualitatif avec les observations optiques et respecte les conditions d'ancrage fort.

En intégrant l'énergie de Frank sur une période ($z \in \left[-\frac{d}{2}, \frac{d}{2}\right]$ et $y \in [-d, d]$), ce modèle élastique arrive à expliquer la stabilité de la texture en rayures à condition que $(k_{11} + k_{22}) < 0$. Cette condition contredit le modèle NTB de Dozov [36] qui suggère la négativité de la constante élastique de bend k_{33} mais pas des autres constantes élastiques.

Il faut cependant noter que le modèle de Dozov repose sur une distinction entre le directeur \vec{n} et l'axe optique \vec{N} , qui sont maintenant considérés comme distincts. Dans son approche, l'élasticité nématique classique ne pourrait s'appliquer formellement qu'à une échelle locale au directeur \vec{n} et non pas à \vec{N} à grande échelle.

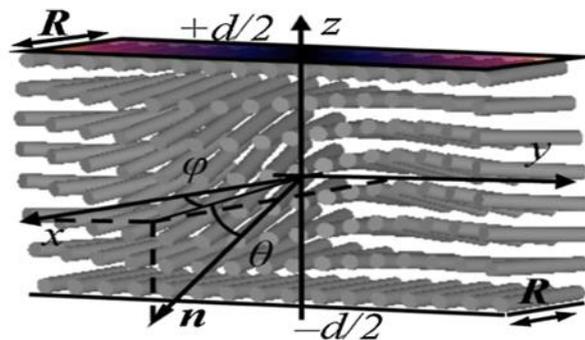


Figure 1-23 Distorsion du directeur sur une période des bandes. R est la direction de frottement [7].

L'élasticité macroscopique de la phase NTB construite par « coarse graining » est cependant différente de celle d'un nématique et plus proche de celle d'un smectique [39]. Ce type d'élasticité a permis d'élaborer un modèle basé sur l'instabilité d'Helfrich-Hurault.

IV.4.2.2 Le modèle de Helfrich-Hurault

Les expériences faites par Challa [42] montrent que l'application d'un champ magnétique élevé supprime les bandes, ce qui invaliderait une stabilité intrinsèque des bandes car elles ne sont pas restaurées lorsque le champ est coupé. Pour expliquer cette texture typique [42,44], un modèle théorique basé sur l'instabilité de Helfrich-Hurault (HH) des smectiques (voir Figure 1-24) a été introduit. Les bandes sont ainsi décrites comme des ondulations dues à une instabilité de type Helfrich-Hurault propres aux structures en couches. En-dessous de la transition N/NTB l'angle hélicoïdal augmente rapidement et il est accompagné par un rétrécissement des pseudo couches. Le rétrécissement génère une instabilité et les pseudo couches commencent à se déformer selon une structure périodique dans les deux plans horizontal et vertical.

La suppression des rayures par le champ magnétique est expliquée par un modèle « coarse grained » qui traite la phase NTB comme un système de pseudo-couches[42] même si les rayons X (voir chapitre 3) ne montrent pas la présence effective de telles couches.

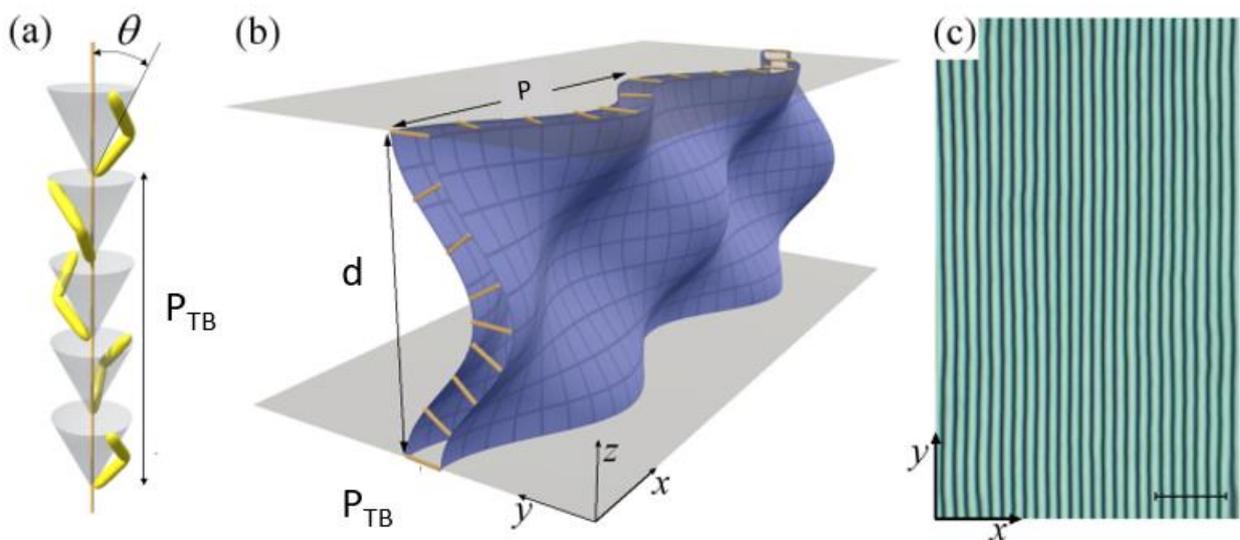


Figure 1-24 a) Modèle hélicoïdale de la structure de la phase NTB où θ est l'angle hélicoïdal, d est le pas de l'hélice. b) Modèle 3D de l'ondulation des pseudo couches d'épaisseur d dans une cellule planaire d'épaisseur L . Le résultat est présenté sur c) textures en rayure de la phase NTB. La barre égale à $10\mu\text{m}$. Modifié d'après [44].

IV.5 Réponse à un champ électrique

Le changement de direction de l'axe optique d'une phase cristal liquide sous l'effet d'un champ électrique est à la base de nombreuses applications. Pour les nématiques, nous pouvons réorienter fortement le directeur avec des effets optiques importants. Comme ils sont peu ordonnés et fluides, cette réorientation est facile et assez rapide, de l'ordre de la milliseconde. Pour les phases plus ordonnées comme la phase SmA, des défauts apparaissent, perturbent les trajets optiques et ralentissent fortement la réorientation. Cependant, pour des phases chirales telles que SmA* et SmC*, il existe des configurations pour lesquelles l'application d'un champ

électrique réoriente les molécules sans perturber les couches (effet électroclinique). La réorientation de l'axe optique est beaucoup plus rapide (de l'ordre de la microseconde) mais l'amplitude de l'effet est plus faible.

La phase NTB est une phase plus ordonnée qu'un nématique localement chirale et on peut s'attendre aux mêmes effets que dans une phase smectique. L'application d'un champ externe perturbe fortement les textures, qui se réorganisent lentement via le déplacement de défauts. Comme elle est localement chirale, cependant, un effet électroclinique est présent comme l'ont montré les références [3,4].

L'expérience faite par C.Meyer et al. [4] dans la phase NTB du CB7CB consiste ainsi à appliquer un champ électrique \vec{E} perpendiculairement à un monodomaine d'une cellule planaire orientée. Des impulsions courtes ($\leq 100\mu\text{s}$) sont appliquées à une fréquence de 10Hz. La dynamique de l'axe optique est présentée sur la Figure 1-25. L'amplitude est faible ($\approx 1^\circ$) mais le temps de réponse observé τ est très court, inférieur à $0.7\mu\text{s}$.

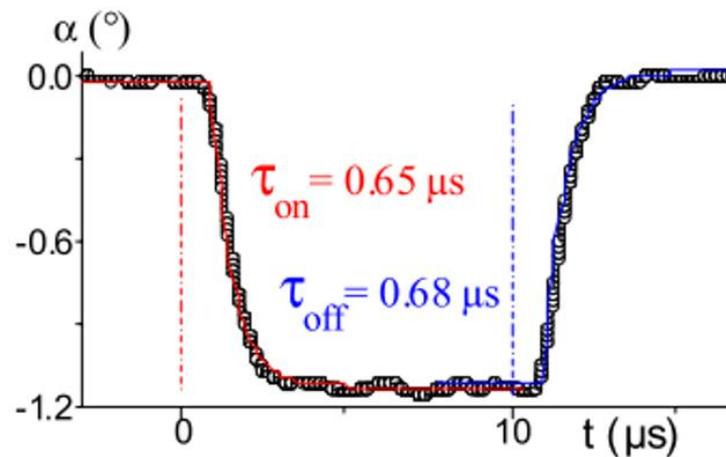


Figure 1-25 Variation de l'angle d'inclinaison de l'axe optique α sous l'effet de courtes impulsions carrées, indiquées au début et à la fin de l'impulsion avec des lignes pointillées. Les temps de relaxation ont été obtenus à partir d'un ajustement exponentiel (lignes rouges et bleues) des données (d'après [7]).

V. Contexte et problématique de la thèse

Les caractéristiques de la phase NTB décrites dans le paragraphe précédent, tel que l'effet électro-clinique et le court temps de réponse suite à l'application d'un champ électrique, montrent que la phase NTB est potentiellement prometteuse pour des applications. Cependant, des obstacles restent encore à franchir afin de pouvoir l'utiliser dans les applications. Par exemple, il est connu que le domaine de température de la phase NTB se situe à des températures élevées (au-delà de 80°C). Cette contrainte en température rend difficile l'utilisation directe de la phase NTB dans des applications optiques. En outre, la phase NTB montre des textures complexes qui sont difficiles à rendre homogènes, une condition nécessaire pour les applications.

Nous pouvons donc affirmer qu'il y a essentiellement deux défis principaux à relever pour utiliser la phase NTB dans les applications :

- 1) abaisser le domaine de température de la phase NTB ;
- 2) obtenir des textures homogènes, exemptes de défauts.

Pour le premier défi, une stratégie efficace qui est déjà connue et utilisée est celle d'utiliser des mélanges de cristaux liquides. En général, les mélanges de différents matériaux sont utilisés pour modifier la température de transition et les propriétés physiques des cristaux liquides, afin de les adapter à l'application envisagée. Par exemple pour les nématiques, c'est le mélange de plusieurs composants qui a permis de maîtriser leurs propriétés physiques ainsi que leur plage de température, en permettant de la monter ou de la descendre mais aussi de l'élargir. Nous allons donc utiliser des mélanges de composés présentant la phase NTB avec des smectogènes pour baisser la température de la transition de la phase N/NTB.

Pour le deuxième défi, nous avons besoin de comprendre l'origine physique de la texture en rayures dans la phase NTB afin de pouvoir l'éliminer et obtenir la texture homogène souhaitée. Pour cela nous allons nous concentrer sur les conditions d'ancrage afin de mieux contrôler l'orientation du cristal liquide.

VI. Organisation du manuscrit

La présente thèse est partagée en deux parties :

La première partie (Chapitre 2) portera sur l'étude optique des textures de la phase NTB du CB7CB en explorant différents types de traitement de surface. L'objectif était de comprendre l'effet du traitement sur les textures en rayures. Nous présenterons une étude quantitative dans laquelle nous avons mesuré l'énergie d'ancrage zénithale et azimutale afin de comprendre le rôle de l'énergie d'ancrage sur ces textures. Nous avons pu ainsi contrôler la formation des textures en rayures et nous serons en mesure de les éliminer afin d'obtenir une texture homogène de la phase NTB.

La deuxième partie (Chapitre 3) montrera une étude physicochimique de la phase NTB dans lequel nous avons exploré des nouveaux mélanges présentant la phase NTB avec des smectogènes. Cette étude a été faite dans le but de montrer l'efficacité des composés smectogènes afin d'élargir le domaine de la phase NTB jusqu'à la température ambiante. Elle nous a également permis d'étudier la transition N/NTB en fonction de la concentration du CB7CB dans les mélanges et de comparer les propriétés de la transition N/NTB à celles de la transition N/SmA. Cette étude a été menée en combinant différentes techniques telles que la microscopie optique, la DSC ou la DRX et des mesures diélectriques qui nous ont permis de mesurer les constantes élastiques des mélanges.

Chapitre 2:

Evolution des textures de la phase NTB avec différentes conditions d'ancrage

I. Introduction

Les interfaces jouent un rôle très important dans la physique et les applications des cristaux liquides. Elles imposent des conditions d'alignement qui sont suivies par le cristal liquide (en particulier le nématique) sur des distances très grandes par rapport à la taille des molécules. Il est donc primordial, afin d'envisager toute application, de maîtriser l'alignement des cristaux liquides étudiés.

La phase NTB est une phase prometteuse pour de futures applications mais à condition de maîtriser son alignement, ce qui reste un point problématique. En effet les textures obtenues avec des couches d'alignement « classiques » sont complètement différentes de celles observées pour les nématiques. L'une de ces textures est la texture en rayures qu'on obtient dans le cas d'un traitement de surface planaire et dont nous avons parlé dans le précédent chapitre. Rappelons que l'origine de cette texture n'est pas encore parfaitement comprise. Dès la découverte de la phase NTB deux modèles censés d'expliquer l'origine de cette texture ont été proposés. Le premier modèle se base sur l'élasticité de la phase [7] comme décrit précédemment, le deuxième évoque des instabilités de type Helfrich-Hurault [42]. Dans le cadre de ce deuxième modèle la formation des rayures apparaît intimement liée à la structure hélicoïdale de la phase NTB. Comprendre l'origine de cette texture et arriver à avoir une texture homogène spontanée de la phase NTB était donc un défi que nous avons relevé et qui nous a permis de mieux étudier cette phase. Par ailleurs, très peu d'études ont exploré l'effet d'autres types de couches d'alignement [29] et de l'énergie d'ancrage sur les textures de la phase NTB. Dans ce chapitre, nous montrons comment la texture en rayure dépend des conditions d'ancrage imposées par les deux substrats de la cellule. Nous avons testé plusieurs types d'alignement de surface qui se distinguent par différents angles de prétilt et par des énergies d'ancrage zénithale et azimutale différentes. Ces surfaces d'alignement ont été ensuite combinées pour former différents types de cellules (symétrique, asymétrique, hybride ou twistée) dans lesquelles nous avons étudié les textures d'un cristal liquide déjà bien connu présentant une phase NTB, le CB7CB. L'objectif de cette étude a été de mieux cerner le rôle de l'ancrage dans la formation de la texture en rayures et ainsi de contrôler au mieux l'orientation de la phase NTB. Ce travail nous a permis d'obtenir une texture homogène spontanée, première étape nécessaire pour utiliser cette phase dans de futures applications.

II. Fabrication des cellules

II.1 Préparation des lames

Nous avons réalisé le dépôt et étudié les propriétés de couches d'alignement en utilisant comme substrats des lames de verre. Il peut s'agir soit de lames de microscopie d'épaisseur 1.1mm, soit de lames de verre possédant une fine couche conductrice d'ITO (oxyde d'indium-étain)

transparente permettant d'appliquer des champs électriques. Ces substrats sont coupés aux dimensions requises (environ 4 cm²) puis soigneusement nettoyés. La procédure de nettoyage consiste en une succession de sonications d'une minute chacune dans des bains successifs d'eau distillée, d'acétone et d'éthanol. Les lames sont ensuite soigneusement rincées sous écoulement d'eau distillée puis séchées sous flux d'azote sec. Elles sont ensuite conservées à l'abri des poussières dans une hotte à flux laminaire de la salle blanche.

Les lames avec une couche d'ITO ont été gravées. La procédure de gravure consiste tout d'abord à déposer par spin coating une résine photosensible sur les facettes des lames recouvertes par l'ITO. La résine utilisée est MICROPOSIT S1800 Series Photoresists, qui est une résine positive. L'épaisseur de la couche de résine est de quelques dizaines de nanomètres. Pour changer l'épaisseur de la couche de la résine, on fait varier l'accélération, la vitesse, et la durée de rotation de la tournette. Les lames sont ensuite déposées dans un four à 120°C pendant une minute. Cette étape permet d'évaporer le solvant, d'améliorer l'adhésion et d'uniformiser la couche de résine. Après avoir choisi le masque voulu, nous avons utilisé un aligneur de masques pour aligner le motif souhaité et la résine photosensible comme l'illustre la Figure 2-1. Ensuite nous insolons les lames à l'UV pendant 30s afin de changer la nature chimique de la résine et la rendre soluble dans le développeur. Après avoir enlevé la résine insolée, les lames sont rincées à l'eau déionisée. La gravure de l'ITO est ensuite réalisée par immersion dans un bain d'une solution aqueuse de HCl et de FeCl₃ pendant 15s. Cette solution attaque l'ITO de la zone non protégée par la résine, ce qui nous permet d'avoir la forme des électrodes voulue comme le montre la Figure 2-1. Pour arrêter l'attaque de l'ITO il faut rincer les lames avec l'eau déionisée. La dernière étape permet d'enlever la résine lors de sonications d'une minute chacune dans des bains successifs d'eau distillée, d'acétone et d'éthanol.

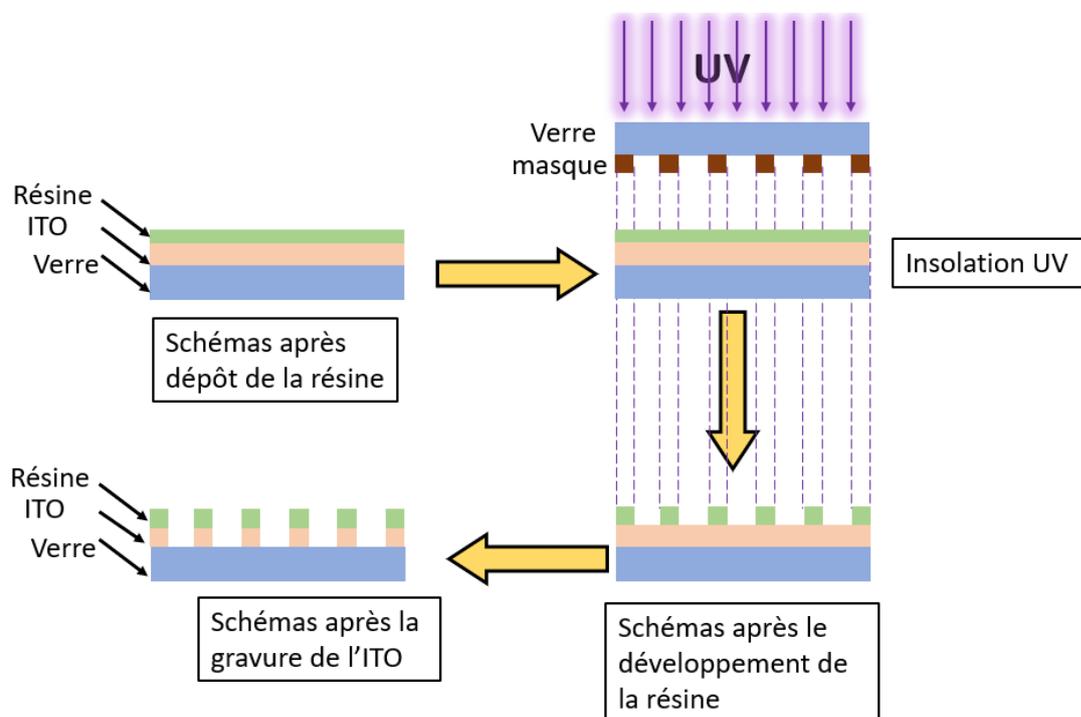


Figure 2-1 Principe de la gravure de l'ITO

II.2 Préparation des couches d'alignements

Il existe une grande quantité d'études sur l'orientation des nématiques par différents traitements de surface. Nous avons utilisé des traitements bien connus et maîtrisés pour des cristaux liquides nématiques monomériques proches chimiquement du CB7CB, tels que le 4'-pentyl-4-biphenyl carbonitrile (5CB), afin d'étudier leur influence sur les textures du CB7CB. Nous avons ainsi utilisé des cellules commerciales (EHC) avec des couches de polyimide (PI) brossées, donnant un ancrage planaire homogène pour le 5CB [45]. Nous avons également utilisé différents traitements de surface (e.g. DMOAP, SiO_x, PVA, ...) dont les propriétés d'alignement pour le 5CB sont bien connues et très variées (homéotrope [46], oblique [47], planaire [48]). Nous avons également essayé un « nouveau » type de traitement de surface donnant un ancrage planaire glissant avec le 5CB. Les étapes de préparation et les propriétés connues de chacun de ces ancrages sont données dans les paragraphes suivants.

II.3 Traitement avec du PVA brossé

L'alcool Polyvinylique (PVA) utilisé est un polymère linéaire hydrosoluble de masse molaire moyenne entre 13000 et 23000 g/mol (SigmaAldrich, 363170-500G). Une solution d'alcool polyvinylique (PVA) est préparée en mélangeant 50g d'eau avec 5g éthanol et 1g de PVA. La dissolution totale du polymère est assurée en gardant la solution dans un four à 90°C pendant une nuit. Nous avons déposé par spin coating (3000 tours/min pendant 20s) la solution de PVA filtrée (filtre de polytétrafluoroéthylène avec des pores de 0.45µm) sur des lames nettoyées afin d'obtenir une couche de polymère uniforme. Les lames sont ensuite séchées dans un four à 110°C pendant une heure pour permettre l'évaporation totale de l'eau et de l'éthanol et l'homogénéisation de la couche. Finalement, elles sont brossées avec un dispositif composé d'un cylindre tournant ayant un velours collé sur sa surface. Ce traitement assure un ancrage planaire fort pour le 5CB.

II.4 Traitement avec le DMOAP

Les silanes sont très utilisés pour modifier les propriétés de mouillage du verre mais ils sont également intéressants pour contrôler l'alignement des cristaux liquides. Nous avons utilisé le chlorure d'octadecyldiméthyl (3-triméthoxysilylpropyl) ammonium (DMOAP) qui est un silane ionique possédant une chaîne alkyle en C18 (voir figure 3). Une solution contenant 90% d'Éthanol, 10% d'eau distillée et 0.1% de DMOAP en masse est préparée. Elle est filtrée et déposée par spin-coating à 2000 tours/min pendant 20s sur des lames de verres. Les substrats sont ensuite placés pendant une heure à 110°C afin d'assurer la formation de liaisons chimiques des groupes silyl sur le verre. Les parties polaires des molécules de DMOAP s'attachent à la surface du verre tandis que les chaînes alkyles restent perpendiculaires à la surface. L'affinité des chaînes alkyles pendantes avec les chaînes flexibles terminales de molécules comme le 5CB assure un bon ancrage homéotrope.

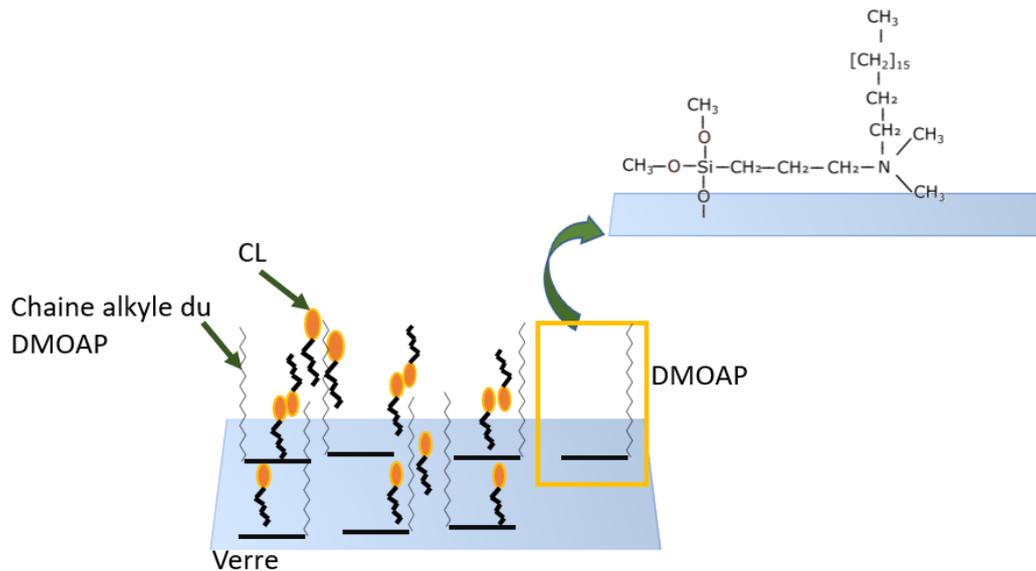


Figure 2-2 Schématisation de l'interface 5CB/DMOAP à l'origine d'un ancrage homéotrope du cristal liquide.

II.5 Oxyde de Silicium

Contrairement aux molécules organiques décrites précédemment, l'oxyde de silicium (SiO_x) est une poudre minérale utilisée pour créer des ancrages par évaporation thermique. Nous avons réalisé des évaporations de SiO_x au sein du laboratoire Charles Coulomb (L2C). L'évaporation est réalisée sous vide à 10^{-6} Torr. Les lames de verre sont situées à 1m de la source qui est un creuset avec une cheminée de quelques millimètres de diamètre. Cette géométrie (Figure 2-3) permet d'assurer une bonne définition de l'angle de dépôt. Dans nos expériences, nous avons utilisé des angles d'évaporation de 60° ou 80° . La sublimation de l'oxyde de silicium se fait en chauffant le creuset qui le contient à l'aide d'une résistance électrique. Le contrôle de l'épaisseur de dépôt est réalisé à l'aide d'un résonateur à quartz situé au voisinage des échantillons.

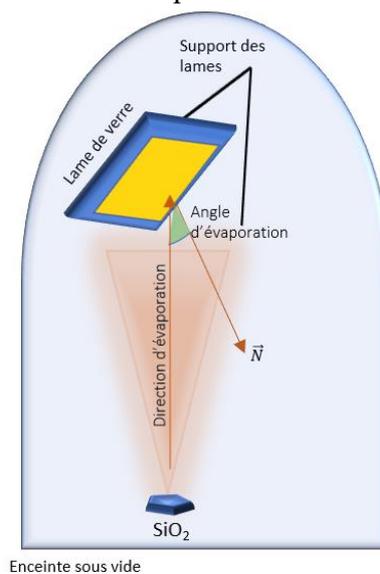


Figure 2-3 Système d'évaporation d'oxyde de Silicium sous vide pour former une couche d'alignement sur des lames en verre. \vec{N} décrit la normale à la surface de l'échantillon,

La particularité de ce type de traitement est qu'il peut produire différentes orientations pour le cristal liquide 5CB selon les conditions d'évaporation, notamment l'épaisseur de la couche de SiO_x et l'angle d'évaporation [47] (voir sur la Figure 5). Nous avons travaillé avec des angles d'évaporation de 60° et 80° et une épaisseur de dépôt de 200 Å, ce qui nous a permis d'obtenir respectivement des ancrages planaires avec un axe facile orthogonal au plan d'évaporation et des ancrages inclinés avec un axe facile dans le plan d'évaporation. Par exemple, l'évaporation à 80° donne un angle de prétilt autour de 20° [47].

II.6 Substrats de P6

Le Poly (vinyl chloride-co-isobutyl vinyl ether) (P6) est un copolymère soluble dans des solvants polaires comme le 1-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et le butyl éther (BC). Nous avons préparé une solution à 1% de P6 en utilisant comme solvant un mélange de 60% BC et 40% NMP en masse. Cette solution est ensuite filtrée (filtre PTFE 0.45 μm) et déposée par spin coating (3000 tours/min pendant 20s) sur une lame de verre. L'évaporation du solvant est assurée en gardant les lames ainsi traitées dans un four à 170°C pendant une heure. Par la suite nous avons procédé au brossage des lames. Pour le 5CB, le traitement P6 assure un ancrage planaire caractérisé par une force d'ancrage azimutale faible. Les propriétés d'ancrage peuvent cependant être contrôlées de façon assez simple via une insolation à l'UV. Le but de cette étape est une réticulation partielle du polymère, qui diminue la mobilité des chaînes et ainsi réduit les phénomènes de glissement de l'axe facile.

Pour l'insolation, nous utilisons des tubes UV émettant une longueur d'onde de 254nm. Les cellules sont toujours placées à la même distance des tubes et seule la durée d'exposition, variable, permet de contrôler la dose UV reçue. Après exposition, chaque lame est immergée dans du toluène durant deux minutes. Cette étape permet d'ôter les chaînes libres afin de prévenir la contamination du cristal liquide. Après rinçage au toluène, les lames sont placées dans un four pendant 1h à 170°C pour faire évaporer complètement le toluène. Finalement nous brossons les lames pour imposer un ancrage homogène au cristal liquide.

II.7 Assemblage des cellules

En utilisant les substrats décrits ci-dessus, nous pouvons assembler plusieurs types de cellules, soit en utilisant les mêmes types de substrats, soit avec deux substrats différents. Dans le cas de substrats imposant une direction d'alignement, les alignements sur les deux substrats peuvent être orientés parallèlement, antiparallèlement ou encore orthogonalement l'un à l'autre comme le montre la Figure 2-4. Dans tous les cas, la fabrication de la cellule est identique : nous assemblons les lames en utilisant une colle époxy (Araldite) sous une hotte à flux lamellaire. L'épaisseur est fixée en utilisant des espaceurs formés soit par des films de mylar, soit par des billes de silice de taille homogène mélangées avec une colle optique. Les cellules sont exposées à l'UV pour polymériser la colle optique et ensuite chauffées à 110°C pour durcir la colle époxy. L'épaisseur de chaque cellule est déterminée à l'aide d'un spectromètre (Shimadzu UV 1700) à partir des interférences dues aux réflexions entre les deux faces internes de la cellule. Comme

la mesure se fait sur une région de 500 μ m de diamètre, l'épaisseur d'une cellule inhomogène peut être cartographiée avant remplissage avec le cristal liquide.

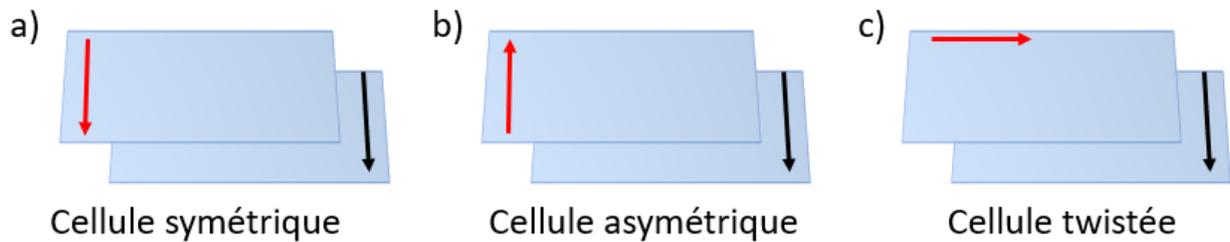


Figure 2-4 Les différents types de cellules fabriqués selon le sens de brosseage.

Dans la suite nous présentons les observations sur les cellules cristal liquide ayant différentes combinaisons de traitements de surfaces. En premier lieu, nous avons cherché à reproduire les textures du CB7CB observées par d'autres groupes avec des ancrages planaires forts. Nous avons ensuite étudié l'influence d'ancrages non encore explorés sur les textures des phases nématique et NTB du CB7CB tout en les comparant avec les textures données par le 5CB sur ces mêmes substrats.

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope à lumière polarisée (Leitz LABORLUX 12 POL S) équipé d'une caméra digitale noir et blanc SONY 1024 x 468 et d'une caméra couleur Nikon D90. Le microscope est couplé avec un four et un contrôleur de température Instec avec une précision de 0.1°C. Les images sont analysées (mesures de distances, angles...) à l'aide du logiciel ImageJ.

III. Rôle de l'ancrage sur les textures NTB

III.1 Alignement par polymère brossé : PVA et NI

Les textures du CB7CB observées dans une cellule symétrique avec lames traitées par le PVA sont montrées sur la Figure 2-5. La phase nématique a une texture homogène alignée suivant la direction du brosseage comme montré sur la Figure 2-5a. En baissant la température, la phase NTB apparait à 104°C. À 0.3°C en dessous de la transition, nous remarquons que l'orientation de la phase N est conservée. En baissant encore la température, nous observons l'apparition progressive des rayures avec un pas bien défini (Figure 6b). Les rayures sont alignées parallèlement à la direction de brosseage avec un pas uniforme qui est égal au double de l'épaisseur de la cellule. En augmentant la température de nouveau vers la phase N, nous remarquons que la texture redevient parfaitement alignée sans aucune trace persistante des rayures. L'axe facile n'a donc pas été modifié par le passage dans la phase NTB.

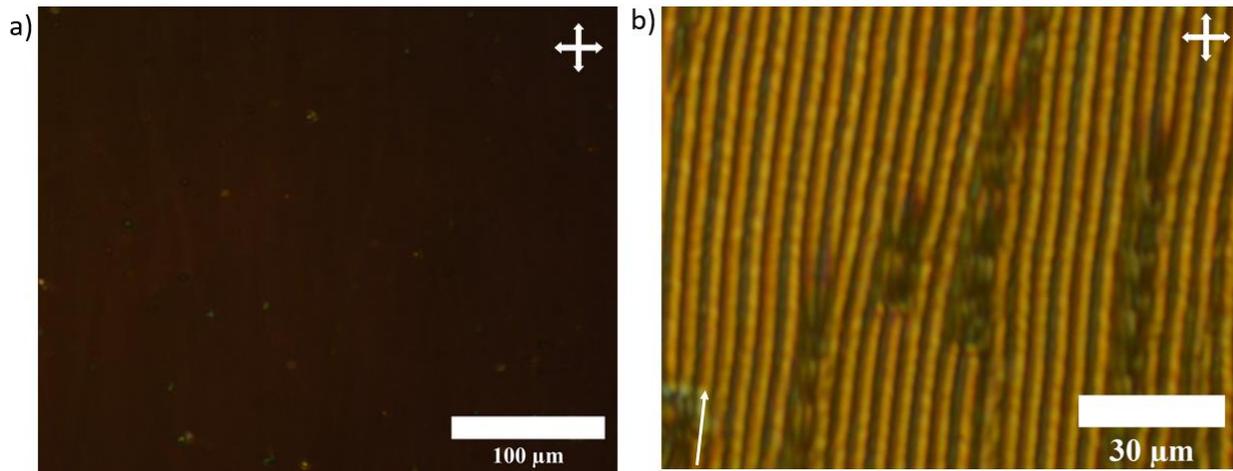


Figure 2-5 Textures du CB7CB à différentes températures dans une cellule symétrique d'épaisseur $6\mu\text{m}$ avec lames traitées par PVA brossé. a) la phase N à 110°C . b) la phase NTB à 103°C . La croix indique les polariseurs et la flèche indique le sens du broissage.

Nous avons également observé les textures du CB7CB à l'aide d'une cellule commerciale (EHC) d'épaisseur $5\mu\text{m}$ avec lames traitées par du polyimide (LX1400 HITACHI). Les textures de la phase N et NTB sont montrés sur la Figure 2-6. La cellule EHC montre une texture de la phase N homogène et sans défauts comme la cellule PVA. Pour la phase NTB nous observons également la texture en rayures avec les mêmes caractéristiques que celles montrées sur la Figure 2.6b. En repassant dans la phase N nous retrouvons la texture homogène de la phase N.

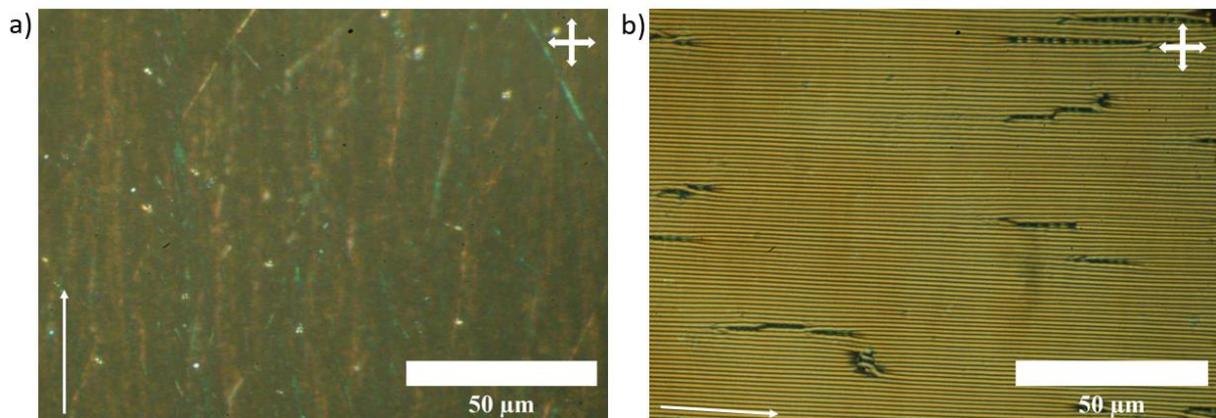


Figure 2-6 Textures du CB7CB à différentes températures observées entre polariseurs croisés dans une cellule commerciale (EHC) d'épaisseur $5\mu\text{m}$ avec lames traitées par Polyimide. a) la phase N du CB7CB à 110°C . b) la phase NTB du CB7CB à 103°C . La croix indique les polariseurs et la flèche indique le sens du broissage.

Pour ces types de traitement de surface (PVA et NI) ayant un ancrage planaire fort pour le 5CB, des études précédentes [7,34,42] avaient montré les mêmes textures périodiques dans la phase NTB.

III.2 Alignement par SiO_x

Tout d'abord, nous avons effectué des observations sur une cellule de CB7CB ayant les deux substrats traités par le SiO_x évaporé à 60° . Ces observations montrent que pour la phase nématique, nous obtenons une texture homogène avec un axe facile qui s'oriente

perpendiculairement au plan d'évaporation (voir Figure 8a). En baissant la température au-dessous de la transition N/NTB, l'orientation bien alignée de la phase N se conserve sur quelques dixièmes de degré mais en baissant encore la température, les rayures se forment. Les rayures sont orientées parallèlement à l'axe optique de la phase N. La texture est caractérisée également, pour ce type de cellules, par un pas uniforme égal au double de l'épaisseur comme montré sur la Figure 2-7b. On retrouve donc les résultats précédents obtenus sur un polymère brossé, mais avec une couche inorganique dont les hétérogénéités ou la topographie se produisent à bien plus petite échelle [49].

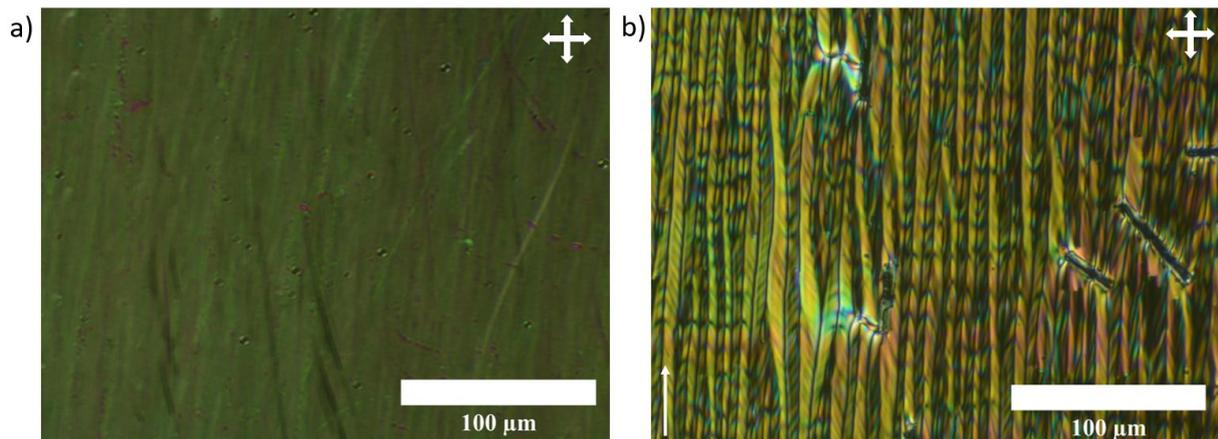


Figure 2-7 Textures du CB7CB à différentes températures entre polariseurs croisés sur une cellule symétrique d'épaisseur $7\mu\text{m}$. Sur chaque substrat a été déposée une couche de SiO_x (évaporation à 60° et épaisseur de 200 \AA). a) Phase N du CB7CB à 107°C . b) Phase NTB du CB7CB à 102°C . La croix indique les polariseurs et la flèche montre la direction de l'axe facile de la phase N.

Dans un second temps, nous avons effectué des observations du CB7CB dans une cellule symétrique composée de deux lames traitées par le SiO_x évaporé à 80° . Dans ces conditions d'évaporation, la phase N est caractérisée par une texture homogène avec un axe facile qui s'oriente parallèlement au plan d'évaporation. En baissant la température, à la transition N/NTB, il y a conservation de l'orientation de la phase N sur quelques dixièmes de degré en dessous de la température de transition puis il y a la formation de défauts de type coniques focales comme le montre la Figure 2-8. Les coniques focales sont assemblées en lignes parallèles à l'axe facile (parallèlement à la direction d'évaporation). En repassant dans la phase nématique, nous retrouvons la texture homogène de la phase nématique.

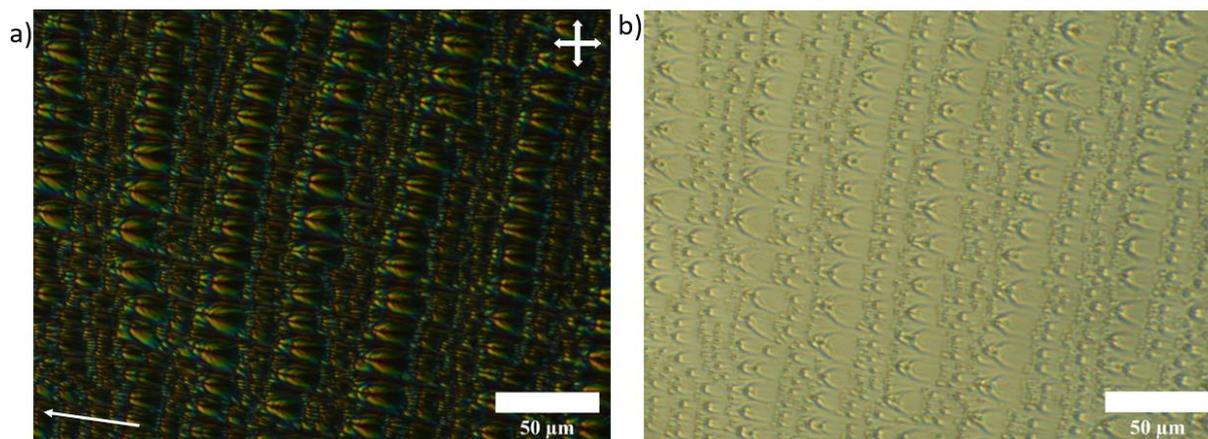


Figure 2-8 Textures du CB7CB à différentes températures sur une cellule symétrique d'épaisseur $7\mu\text{m}$. Les lames ont été traitées avec une couche de SiO_x évaporé à 80° et d'épaisseur 200 \AA a) la phase NTB du CB7CB à 107°C entre polariseurs croisés. b) la phase NTB du CB7CB à 107°C en lumière blanche. La flèche montre la direction de l'axe facile de la phase N.

Cette observation nous a permis d'établir qu'un ancrage fort avec un prétilt important (20°) empêche la formation de la texture en rayures de la phase NTB.

III.3 Alignement par un silane

Observations en phase nématique : Dans cette partie, nous montrons les observations des cellules symétriques traitées par un silane, le DMOAP. Contrairement au 5CB qui donne des textures homéotropes, les textures de la phase N du CB7CB sont de type planaire dégénérée. D'autres types de traitement de surfaces qui donnent une orientation homéotrope dans le nématique montrent également des textures planaires dégénérées pour les cristaux liquides NTB [50–52]. Nous avons vérifié cette observation sur le CB7CB en prenant plusieurs précautions. Pour commencer, nous avons rempli les cellules en phase isotrope dans le four du microscope pour éviter que l'écoulement du cristal liquide remplissant la cellule puisse influencer l'ancrage. Après avoir laissé la cellule dans la phase isotrope environ 30min, nous avons initié la transition vers la phase nématique à une vitesse de refroidissement d'environ 0.1°C par minute pour minimiser la formation des défauts et leur donner le temps de relaxer.

Dès l'apparition de la phase nématique à partir de la phase isotrope, nous pouvons distinguer l'orientation locale de l'axe optique. La texture est cependant distordue à grande échelle, avec la présence de défauts de charge $+1$ mais aussi $\frac{1}{2}$ (comme le montre la Figure 2-9) apparus lors de la transition de phase. Ces défauts peuvent s'annihiler avec le temps et des recuits, ce qui indique que l'ancrage possède un caractère glissant. De cette façon, nous pouvons créer des zones homogènes assez larges. Cependant l'ancrage n'est pas liquide (parfaitement glissant sans axe facile comme sur un liquide). En effet, il est caractérisé par un effet mémoire qui se manifeste par une persistance de certains défauts qui ne relaxent pas.

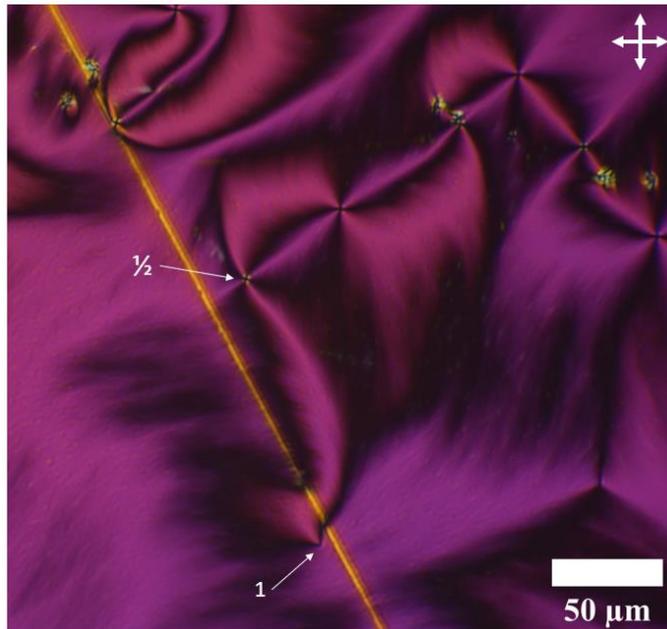


Figure 2-9 Défauts de la phase N du CB7CB observés entre polariseurs croisés sur une cellule symétrique dont les lames sont traitées par le DMOAP. L'épaisseur de la cellule est $4\mu\text{m}$.

Observations en phase NTB : Nous avons observé les changements de textures lors de la transition N/NTB pour voir les étapes de formation des rayures dans des régions d'orientation d'axe facile différents ainsi qu'à la frontière entre ces régions. Pour bien observer l'évolution des textures, nous avons refroidi l'échantillon à une vitesse de 0.1°C par minute.

À la transition N/NTB et jusqu'à 0.3°C en dessous de la transition, l'orientation de l'axe facile du nématique se conserve bien. En baissant encore la température, nous observons l'apparition de rayures. Ces rayures sont localement alignées et suivent la direction locale de l'axe facile qui a été « imprimé » par la phase N. Les textures ressemblent localement à celle trouvée dans des cellules caractérisées par un ancrage planaire homogène. Cependant nous avons constaté que, localement, le pas n'est pas le double de l'épaisseur. La Figure 2-10 montre ainsi une série de mesures de 3 périodes dans des régions différentes de l'image. Les valeurs de la période sont hétérogènes et conduisent à une valeur moyenne de $(15 \pm 5)\mu\text{m}$ pour une épaisseur de la cellule de $3\mu\text{m}$, soit un rapport période/épaisseur de l'ordre de 5. Nous constatons donc qu'avec un ancrage planaire (qui présente un caractère glissant en phase nématique) nous obtenons une texture en rayures dont le pas n'est pas le double de l'épaisseur.

Couple de surface dans la phase NTB : Pour avoir une idée de la présence de couples de surface dans la phase NTB, nous avons maintenu l'échantillon dans la phase NTB pendant 20min avant de revenir dans la phase N. La texture dans la phase N (Figure 2-11) est maintenant modulée spatialement avec une période voisine de celles des rayures observées précédemment, ce qui indique clairement que l'axe facile s'est réorienté durant le passage dans la phase NTB. Des couples de surface étaient donc présents lors du passage dans cette phase.

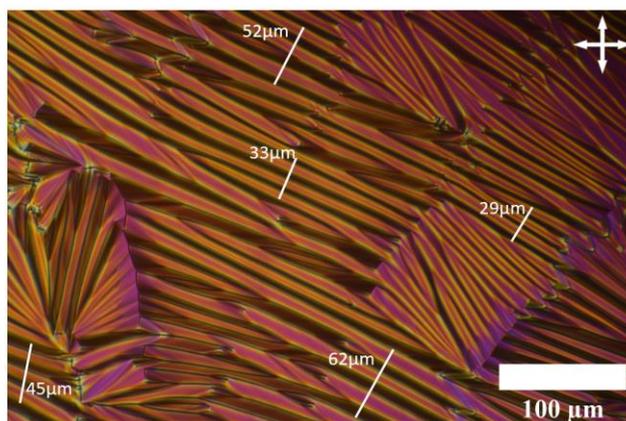


Figure 2-10 Textures de la phase NTB du CB7CB à 101°C entre polariseurs croisés sur une cellule d'épaisseur 3µm. La cellule est alignée par deux couches DMOAP. Les distances reportées représentent trois périodes de rayures.

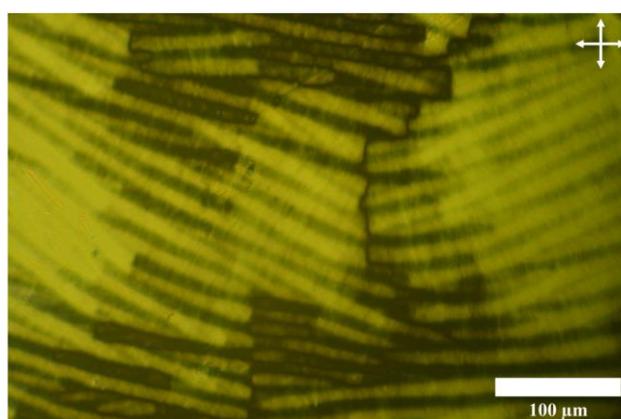


Figure 2-11 Mémorisation de la modulation de l'axe facile de la phase NTB dans la phase N.

Remarques : Notons que si nous brossons la couche de DMOAP nous obtenons une orientation homogène de la phase N (Figure 2-12a) avec un axe optique parallèle à la direction de broissage. La phase NTB montre alors des textures en rayures alignées parallèlement à cette direction. Le pas des rayures est cependant ici le double de l'épaisseur (Figure 2-12b) contrairement au cas non broissé. Ce résultat peut s'expliquer par deux hypothèses. L'effet du broissage a pu décrocher la monocouche de DMOAP du substrat, car il est bien connu que le broissage du verre nu peut orienter un nématique et donner un ancrage fort. Une autre possibilité est que le DMOAP est resté sur le substrat mais son broissage a augmenté la force d'ancrage en orientant les chaînes. Dans les deux cas, l'ancrage a été renforcé ce qui peut expliquer que l'on retrouve les résultats observés pour les couches de polymères broissés donnant des ancrages forts.

Pour vérifier quelle hypothèse est la plus vraisemblable, nous avons réalisé une simple expérience. Trois lames de verre ont été nettoyées. La première a été laissée sans traitement de surface et les deux autres ont été traitées avec le DMOAP. Une seule des deux lames traitées a été broissée. Une goutte d'eau Millipore est ensuite déposée sur chaque lame. Sur un substrat hydrophile comme le verre nu propre, la goutte s'étale avec un angle de contact quasi-nul mais qui évolue rapidement à l'air. En quelques dizaines de minutes, il se stabilise vers 30-40° comme sur la Figure 2-13a. Le DMOAP rend la surface hydrophobe, l'angle de contact est alors proche de 80° (voir la Figure 2-13b). Après broissage, on retrouve cet angle de contact sur la

Figure 2-13c, ce qui indique que les chaînes hydrophobes sont toujours sur la surface. Le brossage a simplement orienté l'axe facile et renforcer l'ancrage.

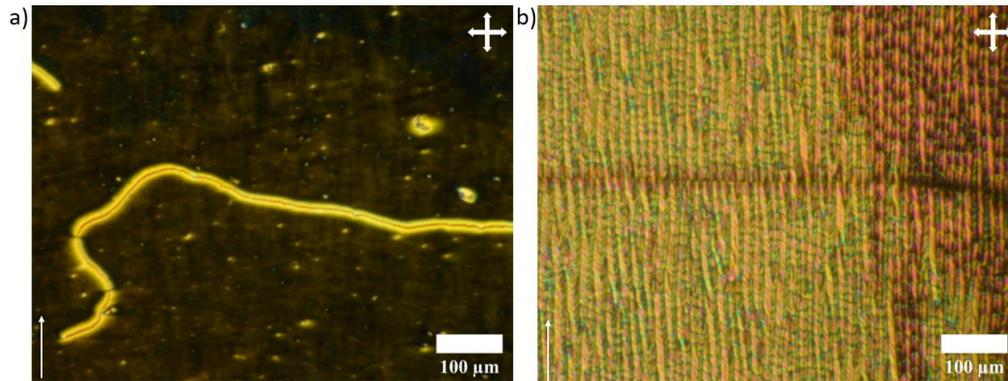


Figure 2-12 Textures du CB7CB à différentes températures obtenues à l'aide du microscope optique dans une cellule d'épaisseur 2 μ m. La cellule est alignée par deux couches DMOAP brossées a) la phase N du CB7CB à 107°C. b) la phase NTB du CB7CB à 101°C.

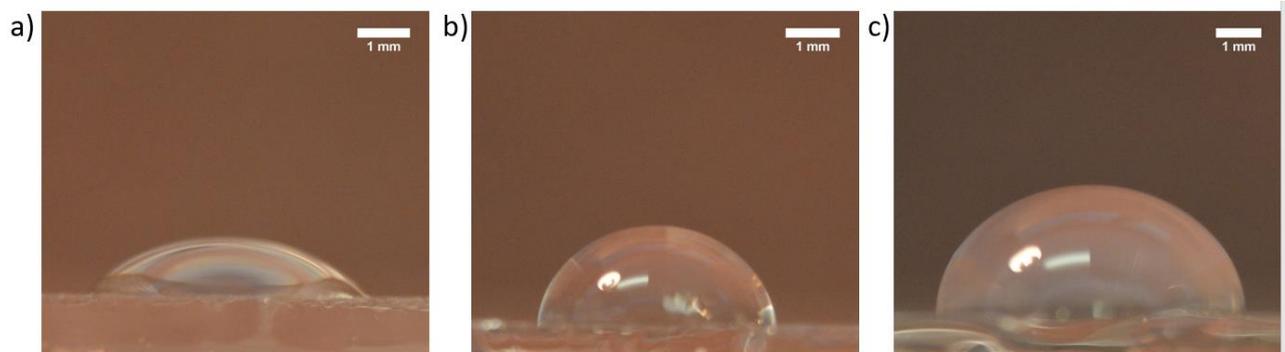


Figure 2-13 Goutte d'eau sur des verres à différents traitements de surfaces. a) sur du verre propre. b) sur une lame traitée par le DMOAP c) sur une lame traitée par le DMOAP et brossée.

III.4 Copolymère brossé : P6

III.4.1 Cellule symétrique P6/P6

Pour cette étude nous avons fabriqué des cellules symétriques composées de deux lames identiques traitées par le P6 brossé. Les cellules sont ensuite remplies par le CB7CB dans la phase isotrope.

Les textures observées dans la phase N sont homogènes et sans défauts. L'axe optique de la phase N est parallèle à la direction de brossage. En dessous de la température de la transition N/NTB nous observons l'apparition de rayures parallèlement à la direction de brossage. Comparativement aux autres substrats brossés, le pas des rayures observé est très grand. Comme exemple de mesures de pas, la Figure 2-14a montre une texture en rayures obtenue dans une cellule d'épaisseur 2.8 μ m. Le pas mesuré des rayures est de $22.48 \pm 0.12 \mu\text{m}$ ce qui est 8 fois plus grand que l'épaisseur de la cellule. Les mesures ont été réalisées à une température de 102°C juste après la transition vers la phase NTB.

Pour tester l'évolution temporelle des textures, nous avons observé une région de l'échantillon (montrée sur la Figure 2-14a) au cours du temps. La Figure 2-14b montre la même région après

7h : nous mesurons un pas égal à $28.52 \pm 0.56 \mu\text{m}$ environ 10.2 fois l'épaisseur de la cellule. Ce résultat montre qu'au cours de temps il y a un élargissement du pas et donc une relaxation des rayures.

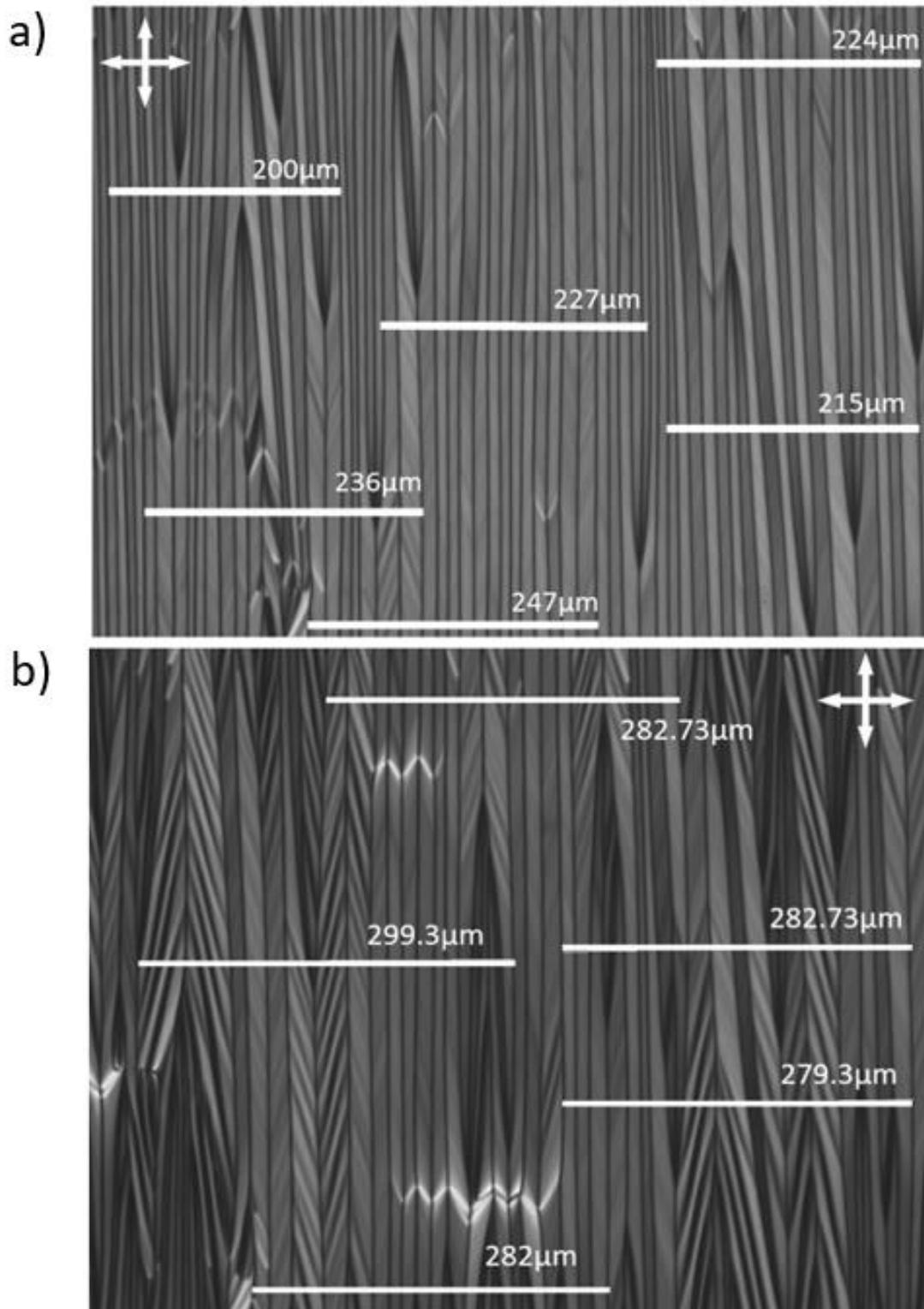


Figure 2-14 Textures obtenues sur une cellule symétrique P6/P6 d'épaisseur $2.8 \mu\text{m}$ à différents temps, a) juste après la transition N/NTB et b) après 7h. Les barres blanches indiquent les régions de mesure de dix pas.

Nous avons également remarqué qu'en revenant dans la phase nématique, nous ne retrouvons pas une orientation homogène. La Figure 2-15 montre que la texture observée dans la phase nématique après que l'échantillon a été maintenu 7h dans la phase NTB. Lors de la transition, les rayures laissent place à une modulation du directeur indiquant que l'axe facile a été modifié pendant la période d'attente. L'axe facile s'est donc lentement modifié (glissement) dans la phase NTB indiquant la présence d'un couple azimuthal fort à la surface.

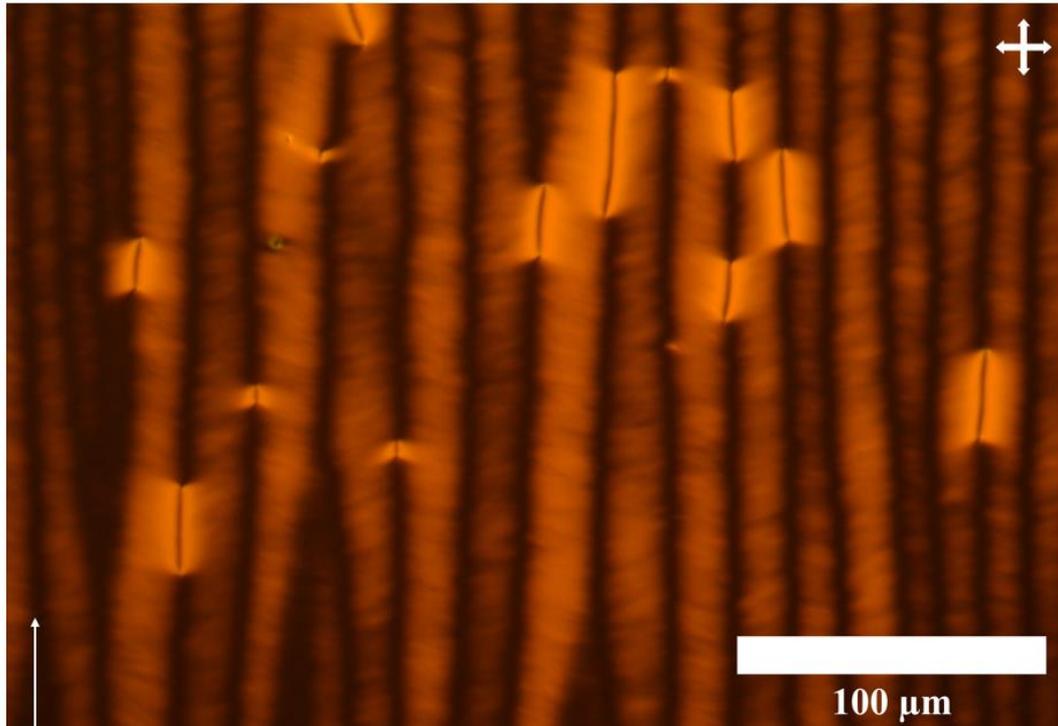


Figure 2-15 Effet mémoire avec un alignement des défauts suivant la direction des rayures.

III.4.2 Rôle de la réticulation

L'étude du paragraphe précédent portait sur des cellules symétriques dont les lames n'avaient pas été exposées aux UV lors du dépôt de P6. L'insolation aux UV des lames sur des durées suffisamment longues (2h) modifie totalement ces résultats. En particulier nous retrouvons le rapport deux entre le pas de la texture en rayures et l'épaisseur des cellules fabriquées à partir de substrats insolés. Pour déterminer si ce changement était continu, c'est-à-dire s'il y a une variation lente des textures en fonction du temps d'insolation aux UV ou bien s'il y avait un temps seuil d'insolation à partir duquel les textures observées changeaient brusquement, nous avons mené une étude systématique des textures dans des cellules dont les couches d'alignement était du P6 insolé sur des durées variables avant broissage.

Des paires de lames traitées par le P6 sont soumises à différents temps d'insolation compris entre 0min et 555min. Après broissage, chaque paire de lames est utilisée pour fabriquer une cellule symétrique d'épaisseur $5\mu\text{m}$. Ces cellules sont ensuite remplies avec le CB7CB en phase isotrope directement dans le four du microscope. Nous avons laissé chaque cellule dans la phase isotrope pendant environ 30 minutes avant de commencer à la refroidir à une vitesse de 0.1°C par min afin de transiter vers la phase N. Quel que soit le temps d'insolation aux UV, les

cellules ont présenté des textures nématiques homogènes où l'axe optique est parallèle à la direction de brossage. La durée d'insolation à l'UV ne modifie pas les textures de la phase nématique.

La transition vers la phase NTB a été faite à une vitesse de $0,1^{\circ}\text{C}$ par minute. Les différentes cellules ont montré des textures en rayures alignées parallèlement à la direction de brossage. Au contraire de la phase nématique, pour la phase NTB, il y a cependant une évolution des textures en fonction du temps d'insolation à UV. Sur la Figure 2-16 nous montrons ainsi qu'en augmentant le temps d'insolation UV, le pas des rayures diminue. Pour un temps d'insolation de 15min nous avons un rapport du pas sur l'épaisseur égal à 3.52 ± 0.04 (Figure 2-16a). Pour un temps d'insolation de 90min nous avons obtenu un rapport du pas sur l'épaisseur égal 2.09 ± 0.03 comme montre la Figure 2-16b.

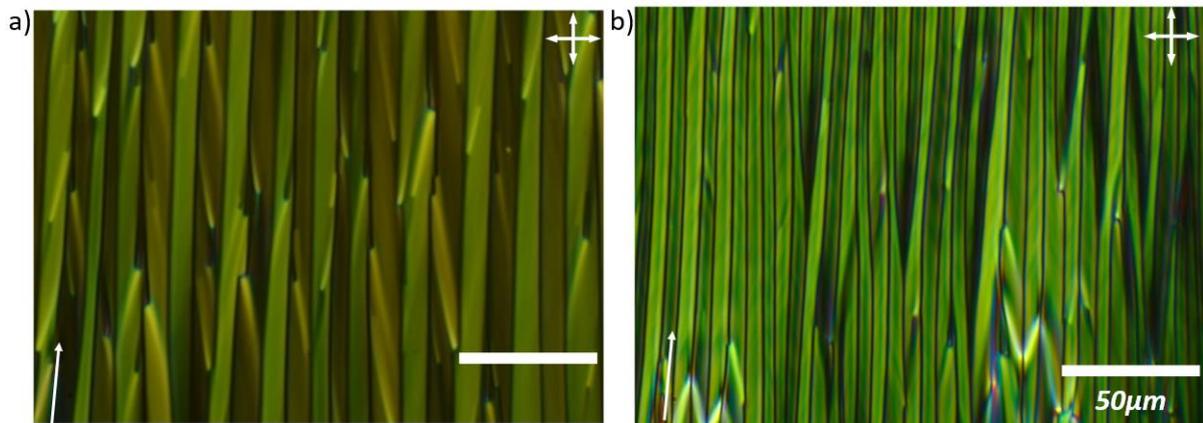


Figure 2-16 Diminution du pas des rayures de la texture de la phase NTB en augmentant le temps d'insolation UV. L'épaisseur des cellules égale à $5\mu\text{m}$ et la température de 102°C . a) temps d'insolation UV égale à 15min. b) temps d'insolation UV égale à 90min. la flèche blanche montre la direction de brossage.

Nous avons évalué quantitativement l'effet du temps d'insolation sur le pas des textures. Les mesures ont été faites à l'aide du logiciel ImageJ en faisant dix mesures sur des différentes régions de chaque cellule étudiée.

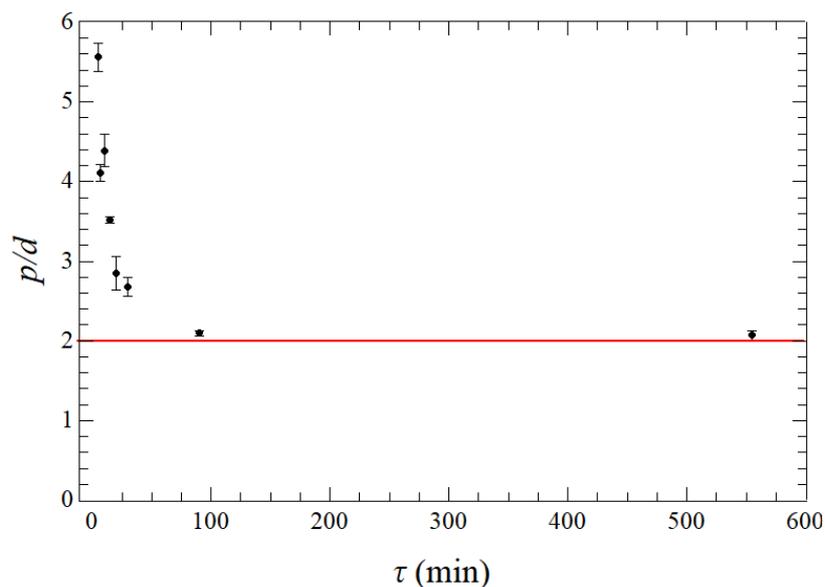


Figure 2-17 Variation du rapport de pas par l'épaisseur en fonction de τ . La droite rouge correspond au rapport 2 observé dans les cellules à ancrage fort de type polyimide.

La représentation graphique de la variation du rapport pas des rayures sur l'épaisseur de la cellule en fonction du temps d'insolation UV (τ) est tracée sur la Figure 20. Elle montre que le rapport p/d diminue rapidement en fonction de τ . Pour des durées d'insolation courtes (7min), le rapport pas/d est presque deux fois plus petit que la valeur initiale sans UV. En augmentant la durée d'insolation, le rapport p/d continue à diminuer. A partir de 100 min d'insolation, le rapport se stabilise à une valeur de deux (comme mesurée dans les cellules à ancrage fort) et ne change plus quand on augmente encore le temps d'insolation.

Ce résultat renforce l'hypothèse que les textures en rayures sont contrôlées par des effets de surface. D'après ce que l'on sait sur les polymères, une réticulation conduit à une moindre quantité de chaînes libres et donc une couche moins mobile. L'insolation suivie de brossage permettrait donc de renforcer les énergies des ancrages azimutal et/ou zénithal. Afin de déterminer précisément quel type d'ancrage est renforcé et donc de vérifier quel ancrage pilote principalement la textures en rayures du NTB, nous avons mesuré plus précisément l'évolution des ancrages dans la phase nématique avec l'illumination UV. Nous nous attendons que cette évolution se reflète également dans la phase NTB.

IV. Relation entre l'énergie d'ancrage et les textures en rayures

Les expériences précédentes nous ont conduits à évoquer l'hypothèse que la force de l'ancrage joue un rôle important dans l'évolution des textures en rayures de la phase NTB. En effet, si on change les conditions d'ancrage des cellules traitées par DMOAP en les brossant, nous pouvons modifier complètement les textures observées. De même, nous avons montré que la réticulation des chaînes de P6 par l'UV permet d'avoir une évolution importante du pas des rayures. Ces résultats nous ont amené à faire une étude quantitative des forces d'ancrage zénithale et azimutale sur des cellules traitées par le P6 brossé à différent temps d'insolation UV.

IV.1 Mesure de la force d'ancrage zénithale

Plusieurs méthodes ont été développées pour mesurer l'ancrage zénithal (voir par exemple les références [53–55]). Parmi ces techniques, les méthodes électrooptiques à champ fort [55,56] permettent de mesurer des ancrages dont la longueur d'extrapolation est faible. En effet, contrairement aux ancrages azimutaux faibles dont la longueur d'extrapolation peut dépasser même $1\mu\text{m}$, la longueur d'extrapolation zénithale dépasse rarement les 20nm. Il faut donc imposer des champs électriques élevés pour que le couple appliqué en volume modifie substantiellement le directeur de surface et produise un effet mesurable.

En absence de champ électrique, la texture d'un CL en cellule planaire est celle imposée par les ancrages. En appliquant un champ électrique vertical, la texture change (s'il a une constante diélectrique positive) au-delà du seuil de la transition de Fréedericksz. Au seuil, la longueur de cohérence électrique définie dans le Chapitre 1 est inférieure à l'épaisseur de la cellule divisée

par π précisément. Rappelons que, dans le cas d'un champ fort, cette longueur est inversement proportionnelle à la valeur du champ électrique et correspond à l'épaisseur de cristal liquide près de chaque surface qui n'a pas été complètement orientée par le champ. En augmentant d'avantage la tension appliquée, la longueur de cohérence électrique devient beaucoup plus petite que l'épaisseur de la cellule (voir la Figure 2-18). Ce régime, appelé de champ fort, correspond à un comportement dissocié du cristal liquide près des deux surfaces : pratiquement, le comportement de la texture à proximité de chaque surface ne dépend que de la force du champ et il est indépendant de ce qui se passe près de l'autre surface. Pour cette raison, pour étudier l'ancrage d'un substrat on peut utiliser une contre-lame quelconque (homéotrope, planaire ou légèrement inclinée).

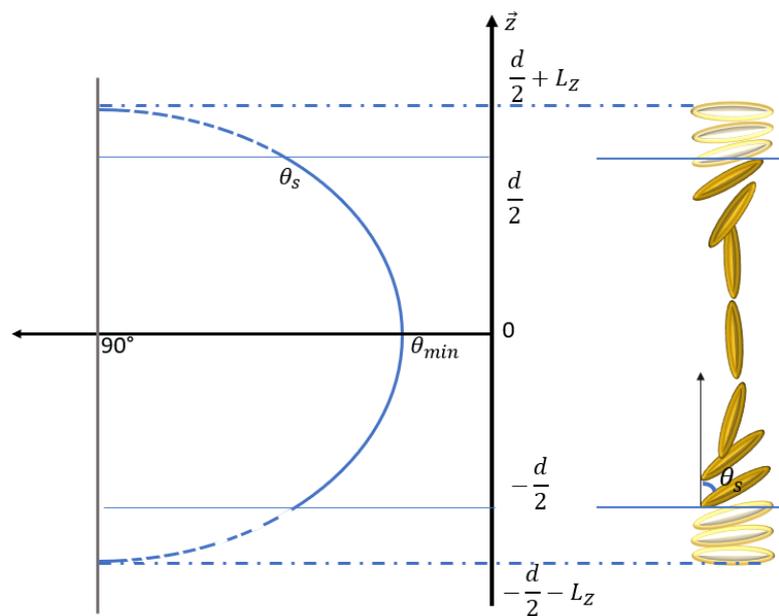


Figure 2-18 Description de la texture par l'évolution de l'angle zénithal $\theta(z)$. Cette texture correspond à une valeur de la tension appliquée supérieure au seuil de Fréedericksz mais inférieure à celui de la cassure d'ancrage. Au milieu de la cellule le cristal liquide est orienté parallèlement au champ électrique tandis que sur la surface ($z = \pm d/2$) l'angle zénithal n'est plus 90° .

Au fur et à mesure qu'on augmente la tension appliquée, le couple de volume est transmis grâce à l'élasticité du cristal liquide vers la surface, ce qui produit un changement d'orientation du cristal liquide à la surface. L'angle de décrochage grandit avec la tension et à un moment donné, atteint sa valeur extrême de 90° : cette orientation du directeur en surface correspond à une situation instable où les deux couples, à la fois celui de volume et celui d'ancrage, sont nuls. Cette situation est appelée cassure de l'ancrage.

La technique électrooptique que nous avons utilisée [57] consiste donc à appliquer un champ électrique de force variable à une cellule qui possède un substrat d'ancrage planaire et à mesurer précisément le retard optique de biréfringence de la cellule au voisinage de cette cassure d'ancrage à l'aide d'un photomultiplicateur sous microscope. Cette méthode apporte deux avantages importants : elle est une mesure locale sur une surface de $\sim 100\mu\text{m}^2$ et elle est rapide (moins d'une seconde). Elle permet donc d'étudier des cellules hétérogènes sans trop d'effets indésirables. Dans le paragraphe suivant nous allons décrire plus quantitativement cette méthode.

IV.1.1 Principe de la méthode

Pour simplifier le calcul analytique on considère une cellule planaire d'épaisseur d (Figure 2-18) avec des substrats identiques (même force d'ancrage et même angle de prétilt nul), assemblée en configuration antisymétrique, sur laquelle nous appliquons une tension V . Nous revenons donc à la géométrie décrite dans le chapitre 1 mais en tenant compte d'un ancrage fini et surtout d'une déformation importante, bien au-delà de celle au voisinage du seuil de Fredericksz. Dans cette géométrie, les composantes du directeur local $\vec{n}(z)$ ne dépendent que de z , la direction normale à la surface de la cellule, et sont décrites par l'angle zénithal $\theta(z)$:

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

La densité d'énergie libre totale est égale à :

$$f_T = f_{\text{dielectrique}} + f_{\text{élastique}} \quad (26)$$

La densité d'énergie libre élastique vaut :

$$f_{\text{élastique}} = \frac{K_{11}}{2} (\text{div } \vec{n})^2 + \frac{K_{22}}{2} (\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} (\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2 = \frac{K(\theta)}{2} \theta'^2 \quad (27)$$

où

$$K(\theta) = K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta = K_{33}(1 - \alpha \sin^2 \theta) \quad (28)$$

avec $\alpha = \frac{K_{33} - K_{11}}{K_{33}}$ et $\theta' = \frac{d\theta}{dz}$

Pour des raisons de symétrie de translation selon les axes x et y , le potentiel électrique Ψ ne dépend que de z . C'est aussi le cas du champ électrique qui est donc dirigé le long de z :

$$f_{\text{dielectrique}} = \vec{D} \frac{\vec{E}}{2} \quad (29)$$

Dans la géométrie considérée le champ électrique \vec{E} est dirigé le long de z car le potentiel électrique ne dépend que de z :

$$\vec{E} = (0, 0, E_z)$$

Dans l'équation (3) la composante D_z du vecteur déplacement (ou induction électrique) ne dépend pas de z (en effet, dans un volume dépourvu de charges électriques libres comme l'est le cristal liquide, $\vec{D} = \frac{dD_z}{dz} = 0$). Par ailleurs, $D_z = \varepsilon(\theta)E_z$ avec

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0(\varepsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \varepsilon_{\parallel} \cos^2 \theta) = \varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel} (1 - \gamma \sin^2 \theta) \quad (30)$$

$$\gamma = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{\parallel}}$$

On a donc une densité d'énergie libre totale qui vaut :

$$f_T = \frac{K(\theta)}{2} \theta'^2 + \frac{D_z^2}{2\varepsilon(\theta)} \quad (31)$$

A l'équilibre, f_T satisfait l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\frac{\partial f_T}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f_T}{\partial \theta'} \right) = 0 \quad (32)$$

d'où :

$$-\frac{\theta'^2}{2} \frac{d}{d\theta} (K(\theta)) - \theta'' K(\theta) + \frac{D_z^2}{2} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{1}{\varepsilon(\theta)} \right) = 0 \quad (33)$$

En multipliant chaque membre par $2\theta'$ on obtient

$$\frac{d}{dz} \left[-K(\theta) \theta'^2 + \frac{D_z^2}{\varepsilon(\theta)} \right] = 0 \quad (34)$$

Il en résulte que :

$$-K \theta'^2 + \frac{D_z^2}{\varepsilon(\theta)} = \text{constante} \quad (35)$$

Au milieu de la cellule ($z = 0$), l'angle polaire atteint sa valeur minimale θ_{min} et $\theta' = 0$ donc la valeur de la constante est $D_z^2 / \varepsilon(\theta_{min})$. On obtient ainsi l'équation qui décrit l'évolution de l'angle polaire (du directeur) dans la profondeur de la cellule.

$$\theta'^2 = \frac{D_z^2 \varepsilon_0 \Delta\varepsilon \sin^2 \theta - \sin^2 \theta_{min}}{\varepsilon(\theta_{min}) K(\theta) \cdot \varepsilon(\theta)} \quad (36)$$

En séparant les variables,

$$\sqrt{\frac{K(\theta) \cdot \varepsilon(\theta)}{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_{min}}} d\theta = D_z \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}{\varepsilon(\theta_{min})}} dz \quad (37)$$

Dans le cas d'un ancrage infiniment fort sur les substrats, $\theta(\pm d/2) = \pi/2$, cette équation est longuement discutée dans [58] et peut être résolue numériquement. Elle peut être également approchée analytiquement dans les deux cas limites : faibles champs $V \approx V_F$ et champ fort $V \gg V_F$. Les expressions obtenues ne sont cependant pas utilisables au voisinage d'une cassure

d'ancrage. Dans ce dernier cas, près de la cassure, $\theta \ll 1$, on a donc $\varepsilon(\theta) \approx \varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}$, $K(\theta) \approx K_{33}$ et $D_z \approx \varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel} V/d$. En intégrant dans l'approximation des petits angles (près de la cassure) on obtient ainsi

$$\theta(z) = \theta_{min} \cosh\left(\frac{z}{\xi_e}\right) \quad (38)$$

où

$$\xi_e = \frac{d}{V} \sqrt{\frac{K_{33}}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}} \quad (39)$$

est la longueur de cohérence électrique. Près de la surface ($z = d/2$), l'angle polaire atteint sa valeur maximale $\theta_s = \theta_{min} \cosh(d/2\xi_e)$ et

$$\theta'_s = \left. \frac{d\theta}{dz} \right|_{z=d/2} = \frac{\theta_{min}}{\xi_e} \sinh\left(\frac{d}{2\xi_e}\right) = \frac{\theta_s}{\xi_e} \tanh\left(\frac{d}{2\xi_e}\right) \quad (40)$$

L'angle polaire à la surface assure l'équilibre entre le couple de volume et celui de surface

$$\left. \frac{\partial f_T}{\partial \theta'} \right|_{z=d/2} = \frac{dg}{d\theta_s} \quad (41)$$

où $g(\theta_s)$ est l'énergie d'ancrage. Si on considère une forme de type Rapini-Papoular telle que :

$$g(\theta_s) = \frac{W_z}{2} \cos^2 \theta_s \quad (42)$$

alors l'équation d'équilibre des couples s'écrit :

$$\left. \frac{\partial f_T}{\partial \theta'} \right|_{z=d/2} = K(\theta_s) \theta'_s = \frac{W_z}{2} \sin(2\theta_s) \quad (43)$$

L'eq. (16) peut s'écrire également sous la forme $\beta \theta_s = \sin(2\theta_s)$ où β est une grandeur qui augmente avec la valeur de la tension appliquée sur la cellule :

$$\beta = \frac{2 K_{33} V}{W_z d} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}{K_{33}}} \tanh\left(\frac{V}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}{K_{33}}}\right) \cong 2 \frac{V \sqrt{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon \cdot K_{33}}}{d W_z} \quad (44)$$

Juste en dessous de la tension de cassure $\beta \theta_s = \sin(2\theta_s) \cong 2\theta_s - \frac{8\theta_s^3}{6} + \dots$ et donc $\theta_s^2 = \frac{6}{8}(2 - \beta) = \frac{3}{2}\left(1 - \frac{V}{V_{cass}}\right)$.

L'équation (16) peut se résoudre graphiquement (voir Figure 2-19). La solution θ_s diminue avec la tension appliquée et la cassure se produit quand $\beta = 2$ qui correspond à une valeur de la tension appliquée appelée seuil de cassure :

$$V_{cass} = \frac{d W_z}{\sqrt{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon \cdot K_{33}}} \quad (45)$$

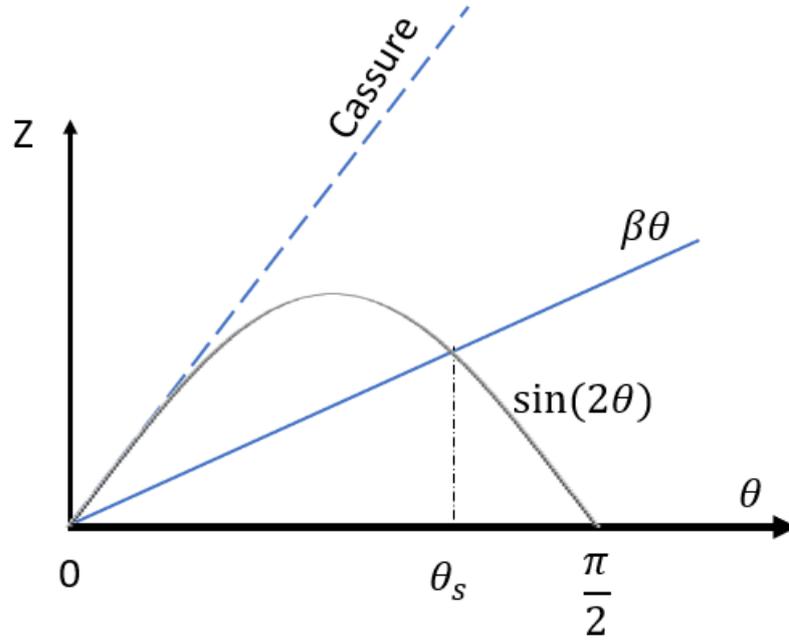


Figure 2-19 Schéma permettant de déterminer graphiquement l'angle de décrochage θ_s avant la cassure.

Pour un rayon de lumière qui traverse normalement une cellule, la différence de marche optique entre les deux polarisations possibles, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de la texture, s'écrit :

$$\Delta l = \int_{-d/2}^{d/2} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2}}} - n_o \right) dz \quad (46)$$

Dans le cas d'une cellule avec ancrages infiniment fort $\theta \left(\pm \frac{d}{2} \right)$ la différence de marche optique peut s'exprimer [58] analytiquement dans les limites des faibles champs :

$$\Delta l_{LF} \approx l_0 \left(1 - S_{LF} \left(\frac{V}{V_F} - 1 \right) \right) \quad (47)$$

où $l_0 = d \cdot \Delta n = \Delta l(V = 0)$ est la différence de marche optique introduite par la cellule en l'absence du champ et

$$S_{LF} = \frac{n_e(n_e + n_o)}{n_o^2 \left(\alpha + \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} \right)} \quad (48)$$

ainsi qu'aux forts champs :

$$\Delta l_{HF} \approx \frac{Pl_0}{\frac{V}{V_F} - Q} \quad (49)$$

où P et Q sont deux constantes données par :

$$P = \frac{2n_o}{\pi\Delta n} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}} \int_0^1 \frac{\sqrt{(1+\alpha x^2)\left(1+\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{\perp}}x^2\right)}}{1-x^2} \left(\frac{ne}{no\sqrt{1+\left(\frac{n_o^2}{n_e^2}-1\right)x^2}} - 1 \right) dx \quad (50)$$

et

$$Q = \frac{2\Delta\varepsilon}{\pi\sqrt{\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}}} \int_0^1 \sqrt{\frac{(1+\alpha x^2)}{\left(1+\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{\perp}}x^2\right)}} dx \quad (51)$$

Il faut donc noter qu'à fort champ, le retard optique est confiné au voisinage immédiat de chacun des deux substrats. La contribution individuelle d'un substrat à ancrage fort au retard optique est alors simplement $\Delta l_{HF}/2$.

Pour une cellule au voisinage d'une cassure d'ancrage, dans l'approximation des petits angles polaires et pour un cristal liquide de faible biréfringence on obtient après quelques étapes intermédiaires

$$\Delta l(V) \cong \xi_e \Delta n \theta_s^2 = d \Delta n \frac{3}{2} \sqrt{\frac{K_{33}}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_{cass}} \right) \quad (52)$$

Près de la cassure, la différence de marche optique Δl varie alors linéairement en fonction de $1/V$ avec une pente dont la contribution du CL au voisinage de chaque surface est

$$\frac{3}{4} d \Delta n \sqrt{\frac{K_{33}}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}} = \frac{3}{4\pi} l_0 \sqrt{\frac{K_{33}}{K_{11}}} V_F \quad (53)$$

où $V_F = \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}}$ est la tension-seuil de Freedericksz.

La mesure du retard optique Δl en fonction de la tension appliquée V permet donc de déterminer la présence de cassures d'ancrages à partir de la détection de ruptures de pentes et permet à partir de la tension de cassure V_{cass} d'obtenir l'énergie d'ancrage zénithale W_z .

IV.1.2 Réalisation expérimentale

Nous avons étudié de manière comparative la cassure zénithale de l'ancrage du 5CB et du CB7CB sur le substrat P6. Dans un premier temps nous avons fabriqué des cellules planaires asymétriques d'épaisseur 1.5 μm environ, constituées d'une lame P6 broyée et d'une contre

lame PI ou PVA avec ancrage fort. Le polyimide utilisé (NI) est le SE-3510 de Nissan Chemical. Après la soudure des contacts électriques, la cellule étudiée est placée dans un four Instec (précision de 0.1°C) sous microscope polarisant. La cellule est remplie de cristal liquide (5CB ou CB7CB) en phase isotrope et ensuite la température est abaissée à une vitesse de $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour transiter vers la phase nématique. Pour éviter les phénomènes polaires le signal appliqué sur la cellule doit être alternatif. Nous avons choisi une fréquence de 10kHz, adaptée aux deux composants 5CB et CB7CB.

La technique la plus simple pour mesurer la différence de marche optique Δl introduite par une cellule à cristal liquide utilise un compensateur de Berek placé avec son axe lent perpendiculaire à l'axe lent de la cellule (et au plan de la texture), les deux (cellule et compensateur) placés dans le chemin optique du microscope entre deux polariseurs croisés à $\pm 45^{\circ}$. Dans cette géométrie, l'extinction (identifiée par l'apparition d'une frange noire au centre de la région observée) est obtenue quand la différence de marche optique introduite par la cellule est compensée par celle du compensateur : celui-ci est calibré et la valeur peut être lue directement. La précision d'une telle mesure est de quelques nanomètres seulement. Toutefois, la lecture directe nécessite plusieurs secondes ce qui limite cette méthode aux valeurs faibles de tension appliquée car l'application de champs électriques forts pendant longtemps peut produire du chauffage dans la cellule (phénomène amplifié par la présence d'éventuelles impuretés ioniques dans le cristal liquide) et même des écoulements. Pour toutes ces raisons nous avons limité la valeur de la tension appliquée à une dizaine de volts. La Figure 2-20 montre les résultats obtenus sur une cellule remplie de CB7CB à une température de $+110^{\circ}\text{C}$ (à 7 degrés en dessous de la transition isotrope-nématique).

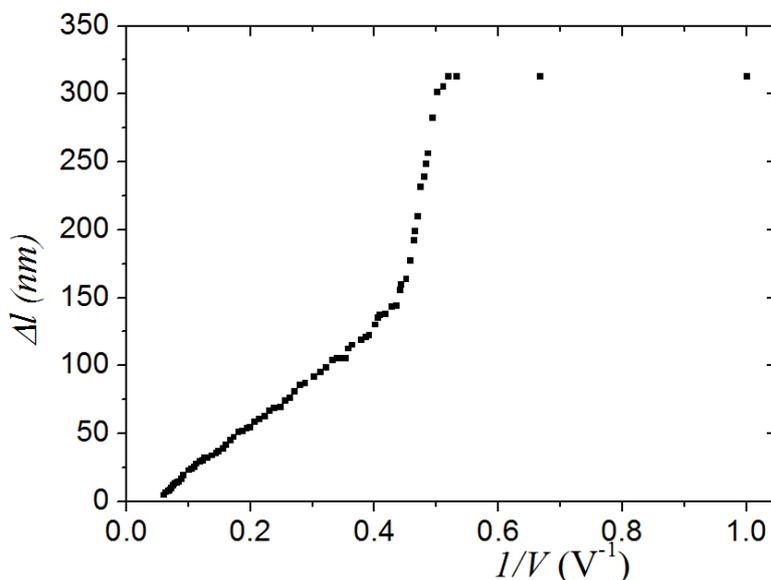


Figure 2-20 La mesure de l'évolution du retard optique en fonction du champ appliqué pour une cellule P6-PVA de CB7CB d'épaisseur $2.11\mu\text{m}$ à 110°C . Une fois dépassé le seuil de Fréedericksz (ici autour de $1,9\text{V}$) on observe un régime de variation assez linéaire de la différence de marche optique Δl en fonction de l'inverse de la tension appliquée. Ce régime est atteint pour des tensions de plus de 2-3 volts.

Comme on peut le voir, une fois dépassé le seuil de Fréedericksz (situé autour de $1,9\text{ volts}$) la différence de marche optique Δl introduite par la cellule diminue brusquement avant d'atteindre un régime quasi-linéaire avec l'inverse de la tension appliquée dès que celle-ci dépasse les 2-3

volts avec une pente voisine de 360 nm.V. Par extrapolation des mesures, on observe que les deux ancrages seront probablement cassés pour $\frac{1}{V} \approx 0.05V^{-1}$ lorsque le retard optique devient nul. L'ancrage le plus fort (a priori le PVA) cassera alors à ce moment-là. Il est cependant difficile de détecter une première cassure associée au P6 à des tensions plus faibles, en raison de la faible résolution expérimentale de la mesure directe avec le compensateur.

Afin d'explorer avec plus de précision cette région des forts champs nous avons donc choisi une autre méthode de mesure de la différence de marche optique, une méthode [59] plus rapide et plus précise mais limitée à la mesure de petites variations de marche optique. Elle est bien adaptée à nos besoins car les valeurs attendues de la différence de marche sont inférieures à une centaine de nanomètres.

La géométrie de la mesure est la même que dans le cas précédent. Le positionnement des différents éléments, respectivement la cellule, le compensateur et les deux polariseurs est le même. Les seules différences sont que le compensateur est réglé pour introduire une différence de marche optique fixe $l_c = \lambda/4$ et l'œil de l'observateur est remplacé par une chaîne de mesure optique. L'intensité de la lumière qui tombe sur le détecteur dépend de la différence de marche totale l_T introduite par la cellule (Δl) et le compensateur (l_c)

$$l_T = \Delta l - l_c \quad (54)$$

Pour un réglage du compensateur $l_c = \lambda/4$ l'intensité de la lumière transmise est alors

$$I = I_0 \sin^2 \left(\frac{\pi l_T}{\lambda} \right) = \frac{I_0}{2} \left[1 + \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta l \right) \right] \quad (55)$$

Cette expression est représentée sur la figure suivante. Dans le cas de petites valeurs de Δl les variations de signal $\delta I = I - I_0/2$ mesurées par le capteur sont proportionnelles aux variations de marche optique.

$$\Delta l = \frac{\lambda}{\pi} \frac{\delta I}{I_0} \quad (56)$$

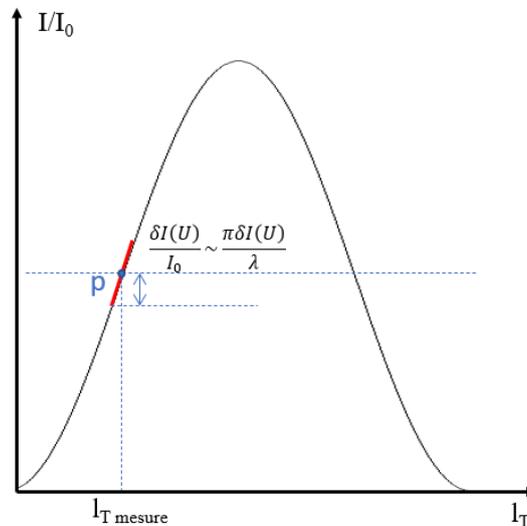


Figure 2-21 Variation de l'intensité enregistrée sur le détecteur en fonction de l_T . La ligne rouge montre la portion de la courbe que nous allons utiliser pour la mesure de la différence de chemin optique.

Cette zone de linéarité est montrée sur la figure par une ligne rouge sur la Figure 2-21. Le régime linéaire correspond également à la sensibilité maximale. Pour atteindre ce régime nous faisons varier la différence de marche optique introduite par le compensateur de façon que l'intensité transmise soit la moitié de l'intensité maximale. Le niveau d'intensité lumineuse est transformé par le détecteur optique en signal électrique (niveau de tension) et son évolution peut être suivie en temps réel sur un oscilloscope. Ainsi la mesure d'intensité est si rapide qu'on peut réaliser plusieurs mesures (en faisant varier la tension appliquée sur la cellule) dans un temps très court sans trop perturber l'équilibre de la cellule.

Le signal de forme sinusoïdale de 10kHz fourni par un générateur (TTi TG330) est modulé en amplitude à l'aide d'un signal « enveloppe » fourni par un générateur de fonctions arbitraires (TTi TGA 12101). Le signal modulé ainsi obtenu est amplifié à l'aide d'un amplificateur de puissance de type Falco WMA-300 avant d'être appliqué à la cellule.

La durée des signaux appliquée est très courte (typiquement quelques dixièmes de seconde). Pour améliorer la précision de mesure l'acquisition du signal se fait en cumulant plusieurs acquisitions sur l'oscilloscope ; pour éviter les effets cumulatifs dus à l'application de signaux sur la cellule nous les espaçons de plusieurs secondes et nous vérifions sur l'oscilloscope que la réponse de la cellule ne change pas dans le temps.

Le signal appliqué commence par un premier palier V_i au début de la zone d'intérêt $[V_i, V_f]$ suffisamment long pour atteindre la distorsion d'équilibre sous l'effet du champ électrique.

En partant de cet état d'équilibre on fait varier l'amplitude du signal appliqué de manière linéaire vers une valeur maximale V_f ; ce deuxième plateau nous permet de vérifier en regardant la réponse optique si la cellule atteint un état stable et si des phénomènes indésirables (comme une inertie dans la réponse du cristal liquide ou du surchauffage) se produisent.

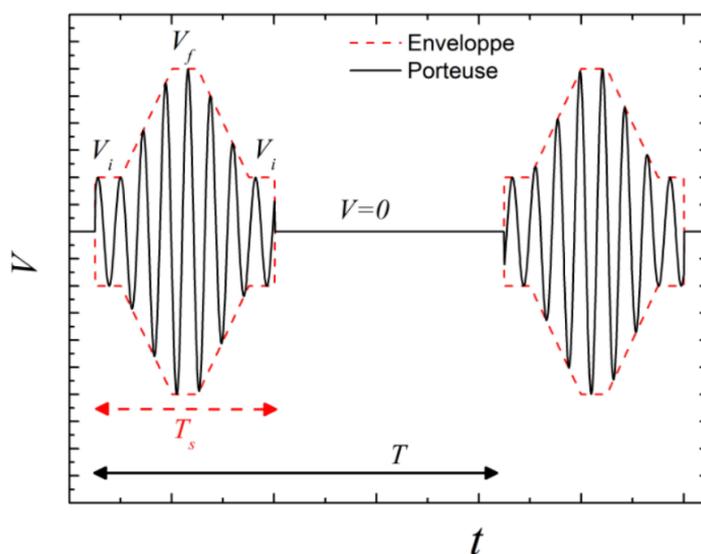


Figure 2-22 Allure de l'enveloppe du signal appliqué sur la cellule.

Pour vérifier que pour chaque mesure faite (pour chaque valeur de la tension appliquée) le cristal liquide se trouve en état d'équilibre on balaie la tension en sens inverse ; l'amplitude du signal décroît linéairement, pour se stabiliser à V_i un court instant (Voir Figure 2-22) avant de

chuter à zéro. Ce dernier palier est au même niveau de tension que le premier et permet de vérifier que le cristal liquide revient au même état qu'avant le balayage en tension.

La Figure 2-23 montre le schéma de notre banc de mesure. Expérimentalement nous éclairons en lumière blanche (longueur d'onde moyenne $\lambda = 544\text{nm}$). Nous avons utilisé un photomultiplicateur (Hamamatsu H 11900-20), dont la réponse est envoyée à un amplificateur différentiel (Tektronix AM 502). Le rôle de ce dernier est d'amplifier le signal optique, de filtrer le bruit et d'augmenter la sensibilité de la mesure. Enfin nous avons utilisé un oscilloscope (Tektronix TDS 3014) pour visualiser et analyser simultanément le signal appliqué (la tension efficace V) ainsi que la réponse optique (ΔI) de la cellule.

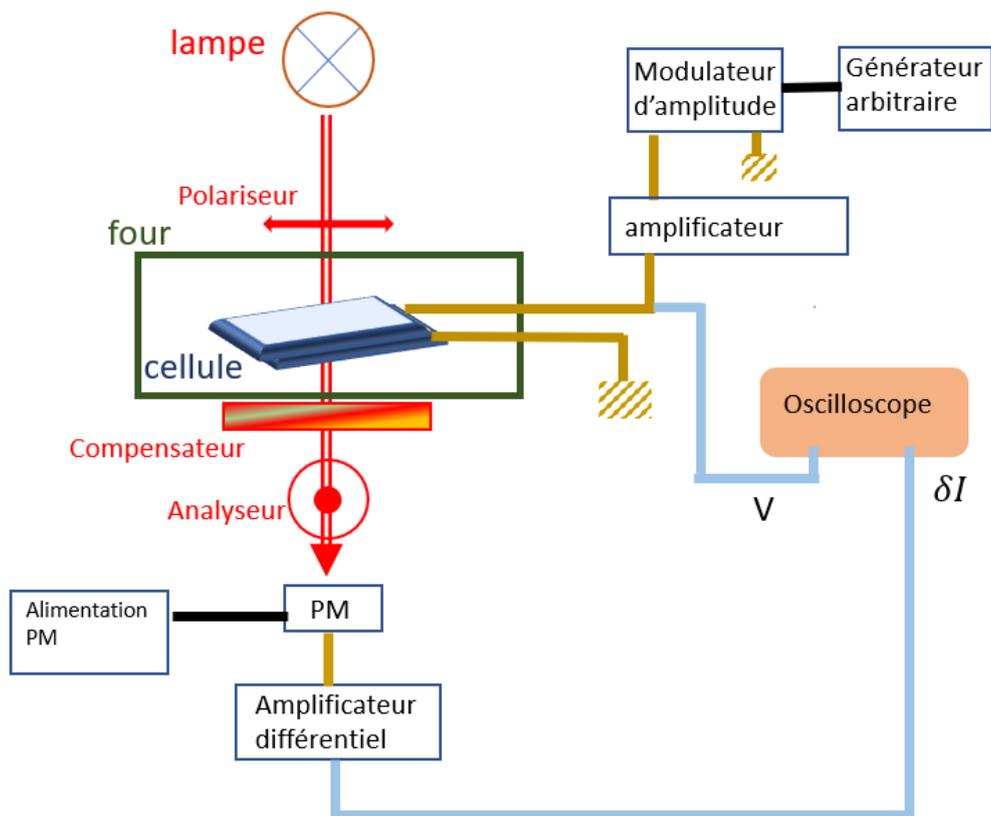


Figure 2-23 Montage expérimental utilisé pour la mesure de la cassure d'ancrage zénithal. Les circuits électriques sont marqués en moutarde. Les voies de l'oscilloscope sont marquées en bleu. Les chemins optiques sont marqués en rouge.

IV.1.3 Résultats

Une première mesure a été faite sur une cellule P6/NI remplie de 5CB pour valider la technique de mesure. L'épaisseur de la cellule utilisée, mesurée à l'aide du compensateur, avoisine les $1.5\mu\text{m}$. Avant l'application du champ électrique, nous vérifions que la cellule montre une texture uniforme.

La Figure 2-24 représente la courbe de variation de la différence de marche Δl mesurée en fonction de l'inverse de la tension appliquée. La courbe montre un changement brusque de pente à une tension efficace d'environ 6V . Cette rupture de pente correspond à la cassure de l'ancrage sur l'un des deux substrats de la cellule ; par expérience (avec d'autres substrats) nous savons qu'il s'agit du P6. La pente avant la cassure est autour de $68 \pm 2 \text{ nm.V}$ alors qu'après

la cassure elle devient environ $33.3 \pm 0.1 \text{ nm.V}$. Cette dernière valeur représente la seule contribution de l'ancrage fort restant (NI). La différence des deux pentes représente alors la contribution du voisinage du substrat P6 proche de la cassure et devrait donc être donnée par l'équation (53). La valeur de la pente théorique calculée pour le 5CB à une température égale à 22°C ($\Delta n = 0,2$ [60] ; $\Delta \varepsilon = 13.5$ [61] $K_{33}=9\text{pN}$ [62] [63]) est de 61.2 nm.V .

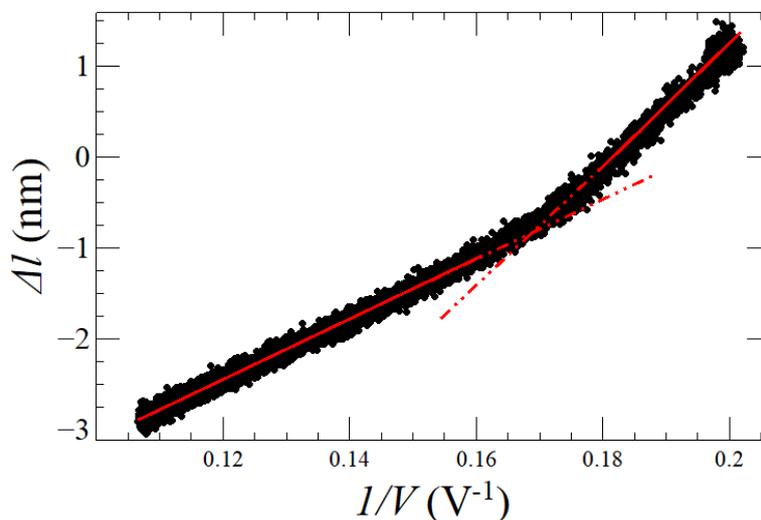


Figure 2-24 Courbe de variation de la différence de marche totale mesurée en fonction de l'inverse de la tension appliquée (mesures pour le 5CB). Les lignes rouges présentent des ajustements linéaires des pentes et l'intersection de ces deux lignes indique la tension de cassure d'ancrage.

La mesure suivante a été faite sur une cellule similaire remplie de CB7CB. Après le remplissage de la cellule en phase isotrope, la température de l'échantillon a été abaissée à $+110^\circ\text{C}$ et maintenue constante pendant la mesure. Nous avons vérifié au préalable l'alignement homogène de la phase nématique.

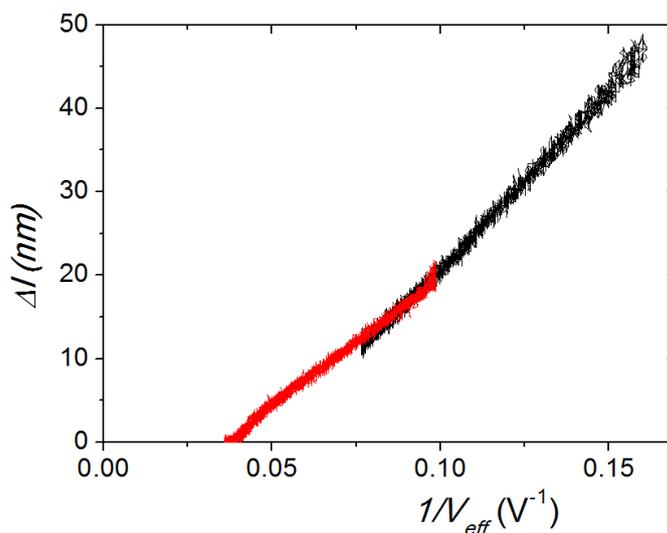


Figure 2-25 Courbe de variation de la différence de marche totale mesurée en fonction de l'inverse de la tension appliquée sur le CB7CB. Cellule P6-PVA de CB7CB d'épaisseur $2.11\mu\text{m}$ à 110°C .

La Figure 2-25 montre la courbe de variation de la différence de marche totale en fonction de l'inverse de la tension appliquée. Deux mesures faites pour des gammes de tensions différentes sont reportées à la position verticale des courbes a été ajustée en comparant les valeurs relatives

du retard optique à celles, absolues, de la courbe Figure 2-20) On constate un comportement très différent de ce cristal liquide par rapport au 5CB. Les mesures précises confirment en effet l'absence d'une rupture de pente nette aux hautes tensions. Une première hypothèse est que les ancrages cassent simultanément à une tension proche de $V \approx 27V$. En deçà de cette valeur, le comportement est en effet quasi linéaire avec une pente de 315 nm.V proche de la valeur de 360nm.V mesurée sur la Figure 2-20 pour une large gamme de tensions.

Une autre hypothèse pourrait être une cassure sur le P6 extrêmement précoce, peu après la transition de Freedericksz. Il faut cependant noter que l'ensemble des courbes obtenues (voir Figure 2-25) est en très bon accord avec l'hypothèse d'un ancrage infiniment fort sur les deux interfaces. En effet les courbes vertes superposées à l'ensemble des données expérimentales sont celles obtenues à partir des expressions analytiques de l'équation (53) à ancrage infiniment fort (sans paramètres ajustables mais avec les constantes du CB7CB à 110°C [64]. Elles semblent bien représenter l'évolution du retard optique sur toute la gamme de tensions appliquées, à l'exclusion des très hautes tensions. Si l'ancrage sur le P6 avait cassé prématurément, la valeur de la courbe à champ forte serait deux fois plus faible et ne pourrait expliquer les valeurs mesurées.

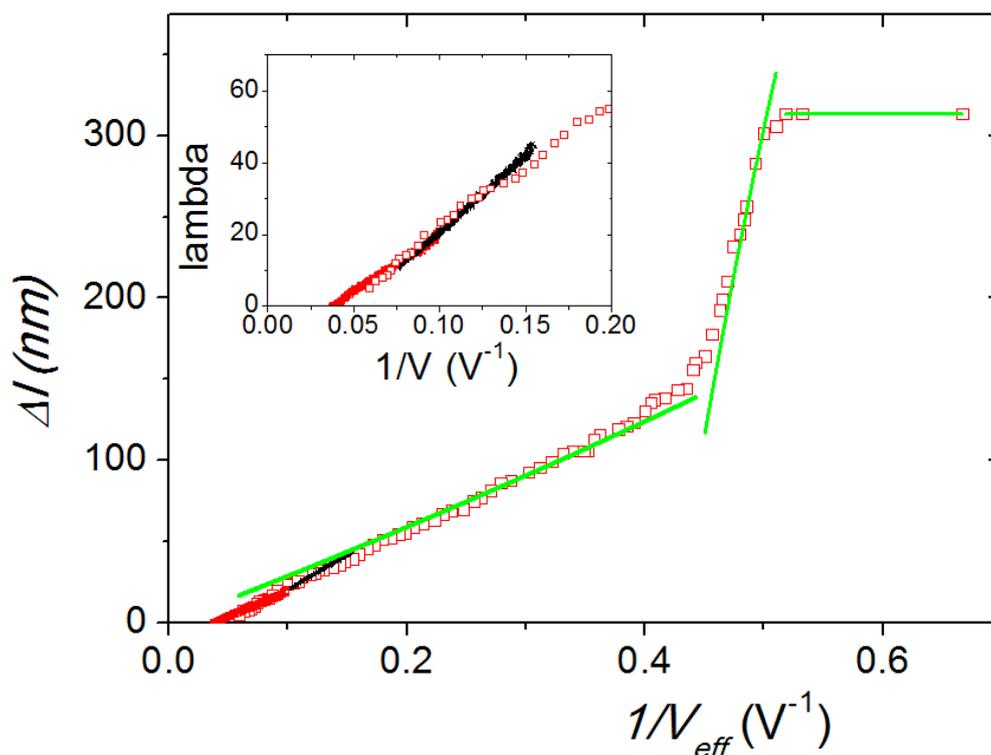


Figure 2-26 Ensemble des mesures optiques effectuées sur le CB7CB et expressions asymptotiques (courbes vertes) correspondants à un ancrage zénithal fort.

L'absence assurée de cassure d'ancrage jusqu'à une tension de $14V$ indique que la longueur d'extrapolation est inférieure à 19 nm .

IV.2 Mesure de la force d'ancrage azimuthale

IV.2.1 Technique utilisée

Les ancrages azimuthaux faibles ont été mesurés en suivant la méthode proposée par Polossat et al. [65]. La technique se base sur les propriétés de symétrie de la texture du cristal liquide dans une cellule twistée à 90° dans laquelle un substrat a un ancrage bien plus fort que l'autre (voir la Figure 2-27). L'équilibre mécanique du cristal liquide conduit à une torsion verticale uniforme avec $\vec{n} = (\cos \varphi(z), \sin \varphi(z), 0)$ où l'on note $\varphi(z)$ l'angle que fait le directeur avec l'axe facile du substrat à ancrage fort.

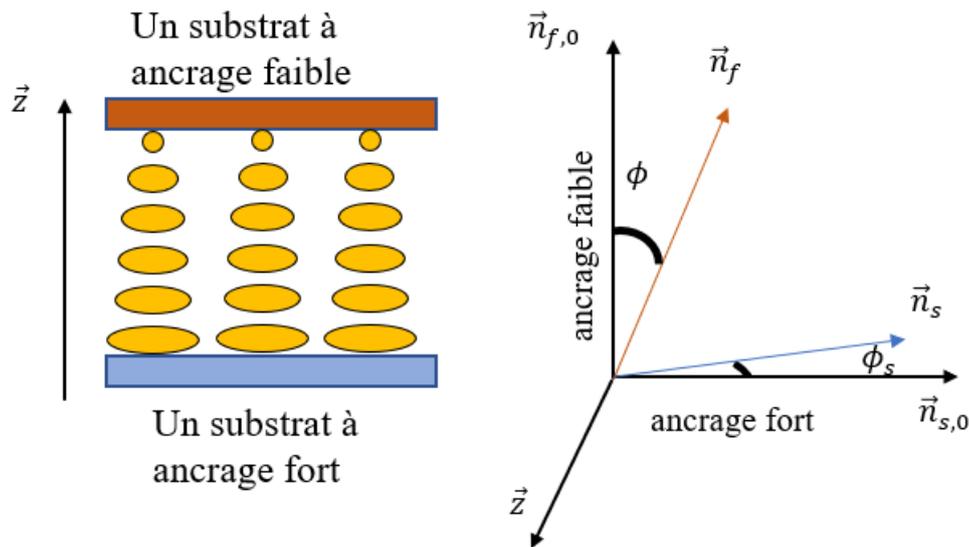


Figure 2-27 Illustration d'une cellule à 90° adoptée pour mesurer l'angle de décrochage ϕ sur la facette avec un ancrage azimuthale faible.

Dans cette géométrie où nous avons une cellule twistée, la valeur de l'énergie libre de Frank est égale à :

$$f = \frac{K_{22}}{2} (\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2 = \frac{K_{22}}{2} \left(\frac{\partial \varphi(z)}{\partial z} \right)^2 \quad (57)$$

L'équilibre mécanique en volume indique alors que $\frac{\partial \varphi}{\partial z}$ est constant et l'on a $\varphi(z) = \phi_s + \frac{z}{d} \left(\frac{\pi}{2} - \phi - \phi_s \right)$ où ϕ_s est l'angle que fait le directeur de surface \vec{n}_s par rapport à l'axe facile $\vec{n}_{s,0}$ sur le substrat à ancrage fort en $z=0$ et ϕ l'angle que fait le directeur de surface \vec{n}_f par rapport à l'axe facile $\vec{n}_{f,0}$ sur le substrat à ancrage faible en $z=d$. Les ancrages étudiés dans notre cas sont suffisamment différents pour que l'on ait $\phi \gg \phi_s$. Dans cette limite le couple de volume dû à l'élasticité est :

$$\Gamma_v = \frac{\partial f}{\partial z} = K_{22} \frac{\partial \varphi(z)}{\partial z} = \frac{K_{22}}{d} \left(\frac{\pi}{2} - \phi \right) \quad (58)$$

Le couple dû à l'ancrage (Γ_s) sur le substrat à ancrage faible est :

$$\Gamma_s = \frac{1}{2} \frac{\partial(W_a \sin^2 \phi)}{\partial \phi} = \frac{W_a}{2} \sin 2\phi \quad (59)$$

La condition d'équilibre ($\Gamma_v = \Gamma_s$) conduit à :

$$\frac{K_{22}}{W_a} = \frac{d \sin 2\phi}{\pi - 2\phi} = L_a \quad (60)$$

où L_a est la longueur d'extrapolation azimutale. On peut donc en connaissant et mesurant deux paramètres géométriques (d et ϕ) accéder à la grandeur L_a . L'épaisseur de la cellule d est obtenue en faisant une cartographie de l'épaisseur de la cellule à vide, et l'angle ϕ est déterminé optiquement.

Pour mesurer ϕ , la première étape consiste à bien orienter les axes faciles par rapport aux polariseurs. On se place dans une configuration où les polariseurs sont parallèles. Pour positionner l'axe facile de l'ancrage fort sur le polariseur, nous utilisons la présence simultanée de domaines de rotation gauche et droite dans le champ de vision du microscope. Le polariseur sera parallèle à l'axe facile d'ancrage fort quand les deux domaines ont la même intensité comme l'illustre la Figure 2-28.

Ensuite (Figure 2-28b), nous tournons l'échantillon dans le sens horaire jusqu'à trouver l'angle γ_G qui permet de minimiser l'intensité d'un domaine de torsion gauche (Figure 2-28a) puis en tournant dans le sens anti-horaire l'angle γ_D pour les domaines de torsion droite (Figure 2-28c). La somme des deux angles donne ϕ . En utilisant l'équation (4), on obtient la longueur d'extrapolation azimutal L_a .



Figure 2-28 Domaines de torsion gauche et droite dans une cellule twistée à 90° P6/PVA. La couche P6 a été obtenue avec un temps d'insolation UV de 20min. La température de l'échantillon est égale à 110°C. Les trois photos montrent le même échantillon avec différents angles d'orientation par rapport au polariseur qui permettent d'obtenir : (a) l'extinction des domaines gauches (b) même intensité des deux types de domaines, (c) l'extinction des domaines droits.

IV.2.2 Mesures expérimentales

En utilisant cette méthode, nous avons mesuré la force d'ancrage du CB7CB sur le P6/ITO en fonction du temps d'insolation UV. Une série de substrats P6 a été préparée avec un temps d'insolation variable allant de 0 min à 555 min. Les cellules testées étaient constituées d'une lame traitée au P6 et brossée et d'une contre lame traitée au PVA brossée. Les directions de brossages des deux substrats étaient perpendiculaires (cellules twistées) et l'épaisseur des cellules de l'ordre de 5 μ m.

Le remplissage des cellules étudiées est une étape très importante et sensible dans cette expérience. En effet, il faut éviter les effets d'alignement par écoulement dans la phase N. Nous

remplissons donc la cellule directement dans le four de l'expérience et nous la laissons dans la phase isotrope à 120°C pendant 15min. Ensuite nous avons baissé la température avec une vitesse de 0.1°C/min jusqu'à 110°C qui est la température de l'expérience. Les mesures ont été effectuées après avoir laissé la cellule dans le four à 110° pendant environ 30min.

La courbe présentée sur la Figure 2-29 montre l'évolution de la longueur d'extrapolation azimutale (L_a) en fonction du temps d'insolation UV. Les valeurs sont élevées, de l'ordre du micromètre, confirmant un ancrage faible. Le graphe montre une diminution rapide de L_a avec le temps d'insolation UV dans les premières 90 min. Au-delà, la diminution est bien plus lente et il semble que l'on atteigne une saturation voisine de 0.07 μm mesurée à des temps d'insolation très longs (555min).

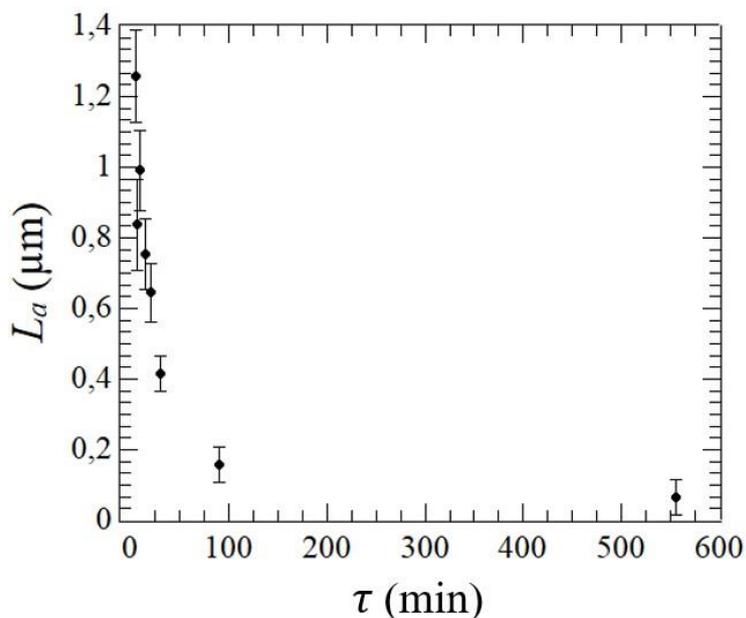


Figure 2-29 Variation de la longueur d'extrapolation (L_a) en fonction du temps d'insolation aux UV.

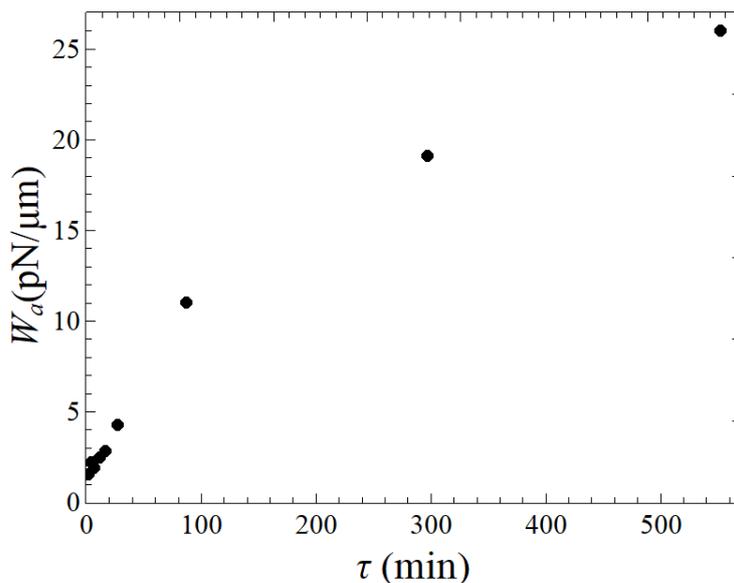


Figure 2-30 Variation de l'énergie d'ancrage azimutal en fonction du temps d'insolation UV.

La diminution de L_a indique une augmentation de l'énergie d'ancrage azimutale W_a . Sachant que la constante élastique K_{22} du CB7CB à 110°C est voisine de 1.8pN d'après [66], nous avons tracé la courbe de variation de l'énergie d'ancrage azimutale en fonction du temps d'insolation UV sur la Figure 2-30. Le graphe montre que pour un temps d'insolation UV de 15min la valeur de W_a est égale à 1.4pN/ μm qui est une énergie d'ancrage très faible. L'énergie d'ancrage maximale obtenue est égale à 26 pN/ μm pour 555 min d'insolation.

V. Discussions

Parmi les ancrages planaires, le P6 donne des textures assez différentes des ancrages traditionnels (PVA, PI...). Même si on observe des rayures, le rapport pas sur l'épaisseur de la cellule peut être assez éloigné de 2. Pour quantifier le rôle de l'ancrage du CB7CB, nous avons mesuré ses composantes zénithale et azimutale en phase nématique. Nos mesures ont montré que la longueur d'extrapolation zénithale est courte ($\sim 20\text{nm}$), alors que la longueur d'extrapolation azimutale reste grande ($\sim 1\mu\text{m}$) même pour des temps d'exposition τ très longs. L'évolution observée des textures en rayures sur le P6 semble donc être liée au faible ancrage azimutal. Après avoir précisé cette dépendance, nous discuterons de différents modèles pouvant l'expliquer.

V.1 Dépendance expérimentale des rayures avec l'ancrage azimutal

Le P6 a un avantage, il permet une étude assez complète puisque le temps d'insolation UV change la force de l'ancrage. Sur la Figure 2-31, nous représentons ainsi la variation du rapport pas/épaisseur en fonction de la longueur d'extrapolation azimutale L_a pour des cellules d'épaisseur voisine de 5 μm . Pour les ancrages les plus forts (long temps d'insolation UV, $L_a < 0.2\mu\text{m}$) nous retrouvons le rapport deux entre le pas des rayures et l'épaisseur de la cellule.

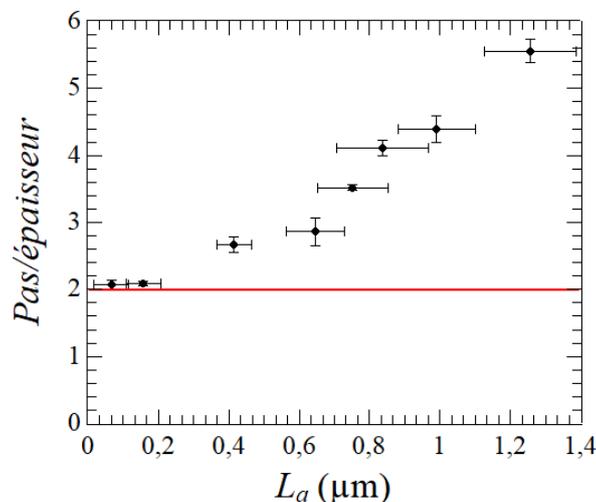


Figure 2-31 Variation du rapport p/d en fonction de la longueur d'extrapolation (L_a) pour des cellules d'épaisseur 5 μm .

Pour les longueurs d'extrapolation plus grandes, le rapport augmente avec L_a jusqu'à une valeur proche de 6. Notons que nous avons mesuré des rapports encore plus grands aux courts temps d'insolation, mais L_a ne peut alors pas être mesurée facilement.

V.2 Relation entre les distorsions élastiques des rayures et le directeur de surface

Pour des textures en rayures en phase nématique, les longueurs d'extrapolation conduiraient à des déviations angulaires maximales du directeur de surface \vec{n}_s par rapport à \vec{n}_0 de l'ordre de :

$$\begin{aligned}\delta\theta &= \frac{K_{11}\pi}{K_{33}2d}L_z \\ \delta\varphi &= \frac{\pi}{2d}L_a\end{aligned}\quad (61)$$

en supposant des déviations angulaires importantes en volume (de l'ordre de $\pi/2$) sur d . En prenant $L_z < 20$ nm la variation angulaire $\delta\theta$ va être inférieure à 0.1 rad. Le directeur reste en configuration planaire en surface. En prenant $L_a \sim 1\mu\text{m}$, en revanche, on trouve $\delta\varphi \sim \frac{\pi}{2}$, donc le directeur de surface est libre de s'orienter dans le plan. Cette analyse est valable en phase nématique, mais qu'en est-il en phase NTB ? Il faut tout d'abord préciser la forme de l'ancrage dans cette phase.

Dans la phase NTB, \vec{n} tourne autour de l'axe optique défini par \vec{N} avec une période nanométrique. L'ancrage n'est donc plus défini via \vec{n} mais doit être reconstruit à partir de \vec{N} en définissant un axe facile \vec{N}_0 ainsi que des énergies d'ancrage W_a^N et W_z^N . Comme les interactions avec le substrat sont cependant liées à \vec{n} qui décrit l'orientation des molécules, ces coefficients doivent pouvoir être calculés à partir W_a et W_z . Dans leur approche « coarse graining » Dozov et Meyer [39] ont suggéré que par symétrie, \vec{N}_0 reste approximativement parallèle à \vec{n}_0 . En tenant compte de la précession directrice de torsion, \vec{n} dévie en effet de l'axe facile partout en surface. Un couple d'ancrage tente donc de le réaligner le long de \vec{n}_0 . Le couple total est transmis à l'axe optique \vec{N}_s (\vec{N} en surface), qui le ramène vers l'axe facile \vec{N}_0 .

Les auteurs montrent également qu'au voisinage de la transition, les énergies d'ancrage du NTB diffèrent faiblement de celles du nématique par un petit terme

$$\begin{aligned}W_z^N &= W_z(1 - O(\theta_0^2)) \\ W_a^N &= W_a(1 - O(\theta_0^2))\end{aligned}$$

car l'angle hélicoïdal est faible, $\theta_0^2 \ll 1$.

Cette approche simple repose sur l'hypothèse que la structure hélicoïdale proche de la surface n'est pas modifiée. Ils ont cependant vérifié, en ordre de grandeur, que des valeurs d'ancrages typiques ne modifient que faiblement la structure NTB. Notons enfin que G. Pająk et al. [67] ont étudié en général le couplage d'un champ avec la structure NTB. Cependant, ce travail

concerne principalement les champs de volume même s'il pourrait être étendu aux champs de surfaces. Ces travaux permettent de conclure que l'ancrage dans la phase NTB pour \vec{N} est proche de celui mesuré en phase nématique pour \vec{n} . Dans le cas qui nous intéresse (couche d'alignement P6), l'axe optique \vec{N}_s est donc libre de s'orienter sur la surface mais sans s'en éloigner.

V.3 Influence de l'ancrage sur l'instabilité de Helfrich-Hurault

Sans les instabilités de type Helfrich-Hurault, l'ancrage seul conduirait à une structure inchangée lors de la transition N/NTB puisque \vec{N}_0 reste parallèle à \vec{n}_0 . Les pseudo couches seraient alors perpendiculaires aux surfaces et non déformées. L'apparition des rayures est donc due à l'instabilité d'Helfrich-Hurault mais leurs caractéristiques semblent dépendre de la force d'ancrage azimutal. Examinons si des modèles simples peuvent expliquer nos observations. Pour cela, nous examinerons la survenue de l'instabilité avec un ancrage planaire infiniment fort dans un cas et avec un ancrage planaire dégénéré (zénithal infiniment fort mais azimutal glissant) dans un autre cas.

V.3.1 Différents modes de déformations selon l'ancrage

Considérons une cellule d'épaisseur d , avec un ancrage planaire, et utilisons un repère cartésien dont l'origine est au milieu de la cellule, et où les axes \vec{x} et \vec{z} sont respectivement parallèle à l'axe facile initial et perpendiculaire aux substrats. En phase nématique, le directeur est aligné selon l'axe facile \vec{x} . A la transition N/NTB, l'épaisseur naturelle des pseudo-couches est δ_0 et celles-ci sont perpendiculaires à l'axe facile. L'entrée dans la phase NTB se traduit par une diminution continue de l'épaisseur des couches de l'ordre de $\delta_0 \cos \theta_0$, en raison de l'augmentation de l'angle de tilt θ_0 . Si on fait l'hypothèse que les pseudo-couches ont été figées sur les substrats au moment de la transition, la diminution d'épaisseur peut être vue comme une dilatation relative de $\gamma = (1 - \cos \theta_0) / \cos \theta_0 \approx \theta_0^2 / 2$. Cette dilatation conduit alors à une déformation des couches via une instabilité de type Helfrich Hurault lorsqu'elle devient trop importante.

Pour modéliser ces effets, nous considérons un déplacement périodique des couches qui respecte les conditions d'ancrage et qui soit le plus simple possible. Pour l'ancrage planaire fort, on prend $u(y, z) = u_0 \sin qy \cos^2 \pi z/d$. Cette forme simple assure que \vec{N}_s reste aligné selon \vec{x} . Dans le cas d'un ancrage planaire dégénéré, on prendra la forme $u(y, z) = u_0 \sin qy$ qui impose à \vec{N}_s de rester dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) .

L'énergie libre élastique par unité de volume est donnée par (voir chapitre1) :

$$f_t = \frac{\bar{K}}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{\bar{B}}{2} \epsilon^2 \quad (62)$$

où ϵ , la dilatation relative des couches déformées, est donnée par :

$$\begin{aligned}
\epsilon &= \frac{\left(1 - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2}{2} - \cos \theta_0\right)}{\cos \theta_0} \\
&= \gamma - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2}{2 \cos \theta_0} \\
&\approx \gamma - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2}{2}
\end{aligned} \tag{63}$$

V.3.2 Cas de l'ancrage planaire fort

Dans le cas de l'ancrage fort, on trouve aux premiers ordres en u_0 :

$$\begin{aligned}
f_t \approx & \frac{\bar{B}}{2} \gamma^2 + \left(-\frac{1}{2} \bar{B} \gamma q^2 \cos^2 q y \cos^4 \left(\frac{\pi z}{d} \right) \right. \\
& - \frac{2 \bar{B} \gamma \pi^2 \cos^2 \left(\frac{\pi z}{d} \right) \sin^2(q y) \sin^2 \left(\frac{\pi z}{d} \right)}{d^2} \\
& + \frac{1}{2} \bar{K} \left(-\frac{2 \pi^2 \cos^2 \left(\frac{\pi z}{d} \right) \sin(q y)}{d^2} - q^2 \cos^2 \left(\frac{\pi z}{d} \right) \sin(q y) \right. \\
& \left. \left. + \frac{2 \pi^2 \sin(q y) \sin^2 \left(\frac{\pi z}{d} \right)}{d^2} \right)^2 \right) u_0^2
\end{aligned} \tag{64}$$

On a donc une valeur moyenne d'énergie élastique, prise sur une période et sur la hauteur de cellule, de :

$$\langle f_t \rangle \approx \frac{\bar{B}}{2} \gamma^2 + \frac{-\bar{B} d^2 \gamma (4 \pi^2 + 3 d^2 q^2) + \bar{K} (16 \pi^4 + 8 d^2 \pi^2 q^2 + 3 d^4 q^4)}{32 d^4} u_0^2 \tag{65}$$

Le minimum d'énergie est obtenu pour

$$\frac{\partial \langle f_t \rangle}{\partial q} = \frac{-6 \bar{B} d^4 \gamma q + \bar{K} (16 d^2 \pi^2 q + 12 d^4 q^3)}{32 d^4} u_0^2 = 0 \tag{66}$$

soit pour :

$$q_m = \sqrt{\frac{\gamma}{2 \lambda^2} - \frac{4 \pi^2}{3 d^2}} \tag{67}$$

où $\lambda = \sqrt{\frac{\bar{K}}{\bar{B}}}$ est la longueur de pénétration smectique de la phase NTB. On a alors une énergie libre moyenne :

$$\langle f_t \rangle = \frac{\bar{B}\gamma^2}{2} + \left(-\frac{3\bar{B}\gamma^2}{128\lambda^2} + \frac{B\lambda^2\pi^4}{3d^4}\right)u_0^2 \quad (68)$$

Il y a donc instabilité lorsque la dilatation devient supérieure à la valeur de seuil :

$$\gamma_c = \frac{8\sqrt{2}\lambda^2\pi^2}{3d^2} \quad (69)$$

pour un vecteur d'onde de

$$q_c = \frac{2\sqrt{\frac{1}{3}(-1 + \sqrt{2})}\pi}{d} \approx \frac{2.33}{d} \quad (70)$$

La longueur d'onde de l'instabilité est alors donnée par un pas de :

$$p_c = \frac{2\pi}{q_c} \approx 2.7d \quad (71)$$

On retrouve bien la dépendance linéaire en d mais avec un préfacteur un peu élevé.

V.3.3 Cas d'un ancrage planaire dégénéré

Si le directeur de surface peut glisser sur la surface alors $u(y, z) = u_0 \sin qy$ convient et on a

$$f_t \approx \frac{\bar{B}}{2}\gamma^2 + \left(-\frac{1}{2}\bar{B}\gamma q^2 \cos^2 qy + \frac{1}{2}\bar{K}q^4 \sin^2(qy)\right)u_0^2 \quad (72)$$

La valeur moyenne d'énergie élastique est alors :

$$\langle f_t \rangle \approx \frac{\bar{B}}{2}\gamma^2 + \frac{q^2}{4}(-\bar{B}\gamma + \bar{K}q^2)u_0^2 \quad (73)$$

Le minimum d'énergie est obtenu pour

$$q_m = \sqrt{\frac{\gamma}{2\lambda^2}} \quad (74)$$

et l'énergie libre moyenne est :

$$\langle f_t \rangle = \frac{\bar{B}\gamma^2}{2} - \frac{\bar{B}\gamma^2}{16\lambda^2}u_0^2 \quad (75)$$

La valeur de seuil en cas d'ancrage complètement glissant est alors $\gamma_c = 0$ et le vecteur d'onde associé est $q_c = 0$, ce qui donnerait un pas infini lors de la transition, donc sans rayures.

Expérimentalement, dans le cas des cellules symétriques traitées par P6 sans UV nous avons des textures en rayures avec un pas qui est de l'ordre de 10d. Dans notre cas, contrairement au modèle, l'ancrage n'est cependant pas parfaitement dégénéré, ce qui pourrait expliquer un pas bien plus grand que 2d mais fini. Il reste à compléter notre approche en utilisant un ancrage azimutal fini.

VI. Optimisation de l'ancrage pour les applications

Les résultats de la section II ont montré que la texture complexe de la phase NTB est rendue beaucoup plus homogène en utilisant un ancrage glissant comme le P6 (sur les deux substrats) même si cet ancrage faible (voire liquide) présente l'inconvénient que l'axe facile n'est pas très bien défini. Ce traitement n'a cependant pas permis d'obtenir une texture parfaitement homogène. D'éventuelles applications technologiques nécessiteraient un meilleur contrôle de l'alignement de la phase NTB. Nous avons donc exploré d'autres combinaisons d'ancrages afin d'optimiser l'alignement planaire. Dans cette section nous présentons les meilleurs résultats obtenus.

VI.1 Cellules asymétriques à orientation homogène

Nous avons réalisé des cellules asymétriques parallèles d'épaisseur égale à 1.5 μm . Chaque cellule est composée d'une lame traitée avec le P6 brosse sans exposition aux UV et d'une contre lame traitée avec du PVA brosse. Les cellules ont été remplies de CB7CB par capillarité dans la phase isotrope.

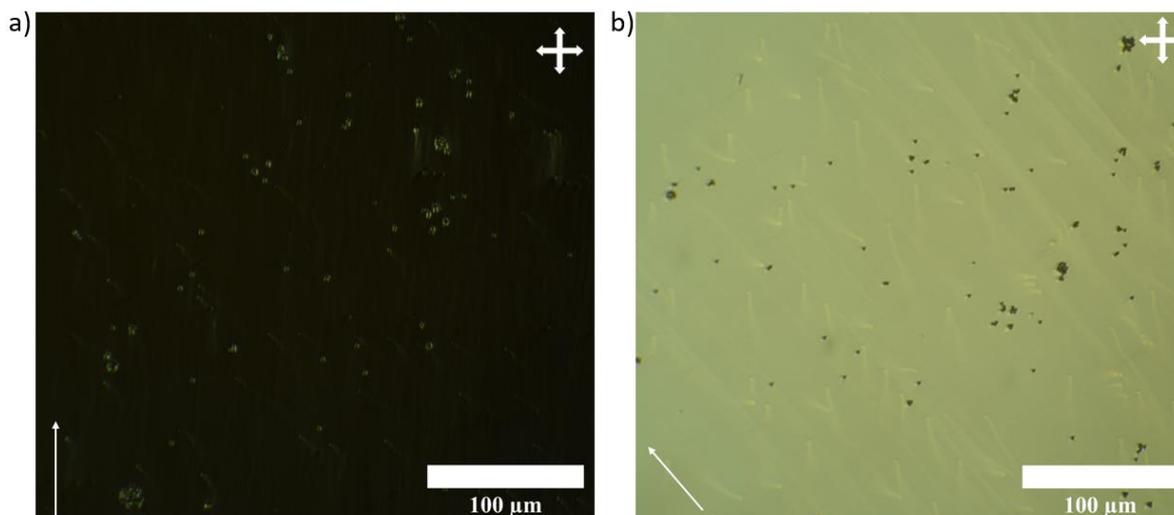


Figure 2-32 Orientation de la phase NTB du CB7CB obtenue sur une cellule traitée par P6/PVA d'épaisseur 1.5 μm . a) La phase NTB à 95°C. b) c'est la figure a) tournée à 45°.

La phase nématique a montré des textures homogènes dont l'axe facile est parallèle à la direction de brosse du PVA. En baissant la température de quelques degrés en dessous de la transition N/NTB, la phase NTB a montré des textures avec un axe facile uniforme même à des températures basses. Sur la Figure 2-32a et Figure 2-32b, nous montrons un exemple des

résultats, où la phase NTB montre une texture parfaitement homogène avec l'axe optique suivant la direction de brossage. Ces textures sont stables et elles n'évoluent pas en fonction de la température.

La combinaison de ces deux types d'alignement nous a permis de relever un défi important concernant l'alignement planaire de la phase NTB en cellules minces.

Cet alignement est conservé lorsque l'épaisseur augmente mais se détériore progressivement. Des coniques focales isolées apparaissent dans les cellules de quelques microns (voir Figure 2-33 a). Elles ont une taille comparable à l'épaisseur et sont orientées suivant la direction de brossage. Leur forme est asymétrique par rapport au plan vertical perpendiculaire à la direction du brossage mais symétrique par rapport celui, vertical, qui contient la direction de brossage. Elles se multiplient avec l'épaisseur jusqu'à être denses au-delà de $10\mu\text{m}$ (voir Figure 2-33b). Pour les épaisseurs intermédiaires il faut noter que les textures sont facilement perturbées par des variations thermiques, mécaniques...qui donnent également naissance à des coniques focales.

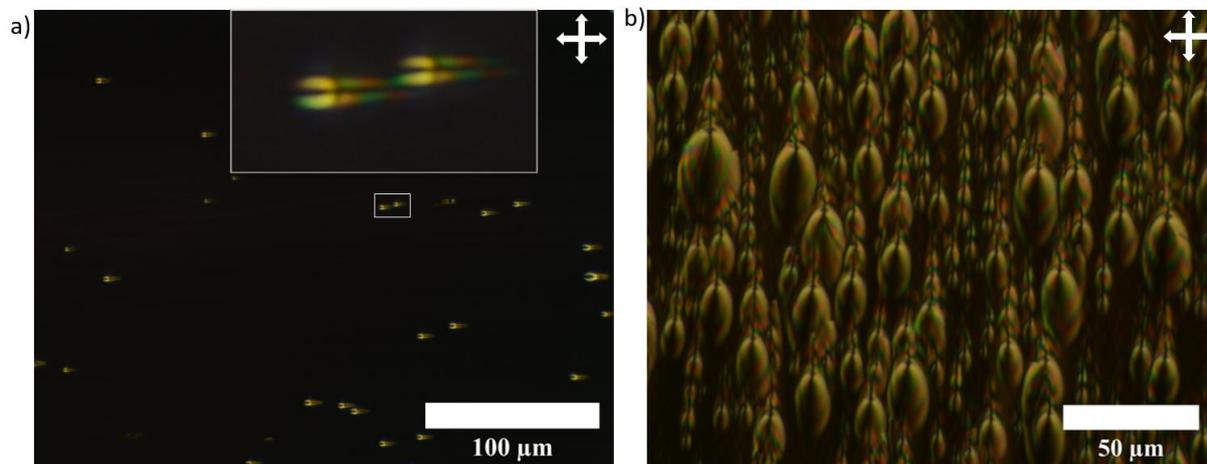


Figure 2-33 Textures de la phase NTB du CB7CB dans des cellules (P6/PVA). a) Cellule d'épaisseur $6\mu\text{m}$ alignée et ne montrant que quelques coniques focales isolées.. b) Cellule d'épaisseur $12\mu\text{m}$ montrant la multiplication des coniques focales aux fortes épaisseurs.

En dehors des coniques focales, d'autres défauts perturbent l'alignement. Plus la transition est rapide plus nous observons la formation de domaines séparés par des parois. Il s'agit probablement des domaines de chiralité que nous décrivons dans la section suivante.

VI.2 Les domaines de chiralité opposée

Sur des cellules de même type mais d'épaisseur inférieure à $5\mu\text{m}$, dans la phase NTB, nous avons observé, entre polariseurs légèrement décroisés, des zones de chiralités opposées [4,30] comme le montre la Figure 2-34. Ces zones sont caractérisées par une orientation homogène et les minima d'intensité pour les deux domaines adjacents ne s'obtiennent pas au même angle : il faut tourner la cellule de quelques degrés (7° pour la Figure 2-34). Ces zones disparaissent dès que la transition vers la phase nématique a lieu sans laisser aucune trace. Ces domaines se forment à la transition N/NTB et la vitesse avec laquelle nous franchissons la transition définit la largeur et la régularité de ces domaines. Cependant, nous pouvons les éviter avec une transition très lente (0.1°C toutes les 5min) à la phase NTB.

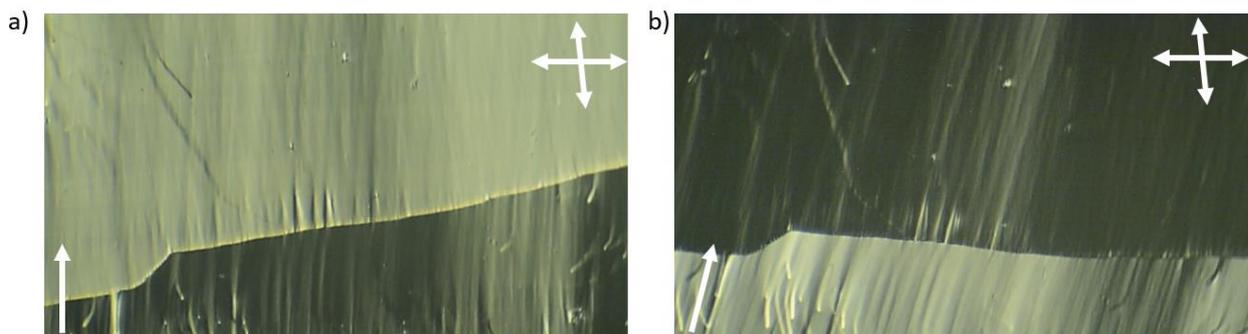


Figure 2-34 Les domaines de chiralité opposé observés sur une cellule traitée par le P6/PVA entre polariseurs légèrement décroisés. a) minimum d'intensité observée sur un domaine. b) une rotation de 7° de a) pour obtenir un minimum d'intensité sur le domaine voisin.

On observe également ces domaines dans les cellules les plus épaisses par contre les parois associées sont plus larges. Sur la Figure 2-35 nous montrons ainsi une texture de la phase NTB dans une cellule d'épaisseur $9\mu\text{m}$. Les textures gardent encore l'alignement mais des coniques focales sont apparues. On distingue deux domaines de teintes différentes entre polariseurs croisés. Ils sont séparés par une paroi très épaisse qui est également formée de coniques focales. Curieusement, ces défauts sont orientés en sens inverse dans des domaines voisins comme le montre la Figure 2-35. Cela pourrait indiquer que l'axe optique dans le volume n'est pas parfaitement dans le plan de l'image mais légèrement incliné dans chacun des domaines dans des directions opposées.

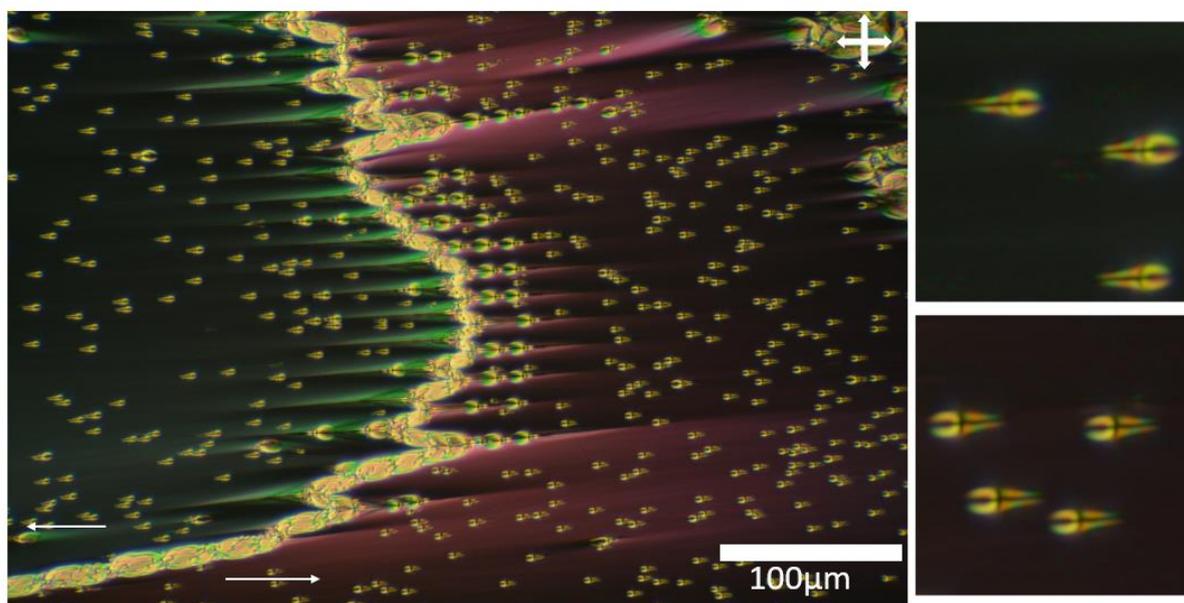


Figure 2-35 Texture de la phase NTB à 100°C pour une épaisseur égale à $9\mu\text{m}$. Un sens des coniques focales dans les différents domaines est indiqué par les flèches blanches. A droite, les figures montrent des zooms de chaque domaine (domaine de gauche montré dans la figure supérieure).

VI.3 Mesure de la biréfringence

Pour caractériser ces textures orientées de la phase NTB, nous avons mesuré la biréfringence sur des cellules P6/PVA, en utilisant un polarscope. Le Système Abrio utilisé est basé sur un

compensateur à cristaux liquides universel dont le retard optique est contrôlé électriquement. Ce type de contrôle nous permet d'avoir un résultat plus précis comparé à une méthode classique (compensateur de Berek). Il permet la détermination rapide de l'axe optique et du retard pour chaque pixel de la zone sélectionnée ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$). La mesure est faite à partir de l'intensité reçue par la caméra pour quatre valeurs différentes de la polarisation incidente contrôlées par le compensateur universel. Le polarscope est installé sur un microscope Leica 2500P qui est couplé avec un four et un contrôleur de température Instec avec une précision de 0.1°C .

Sur la Figure 2-36 nous présentons la courbe de la biréfringence du CB7CB en fonction de la température. La biréfringence de la phase N possède l'allure habituelle des phases nématiques souvent ajustée par la formule de Haller :

$$\Delta n = \Delta n_0 \left(1 - \frac{T}{T_{\text{Iso/N}}}\right)^\beta \quad (76)$$

où $\Delta n_0 = 0.213$ est la biréfringence extrapolée au zéro absolu, $T_{\text{Iso/N}} = 117^\circ\text{C}$ est la température de transition Iso/N et β est un exposant, ici égal à 0.142 par ajustement. La transition N/NTB est caractérisée par un petit saut de la biréfringence $\Delta n = 0.0034$. Au-delà de la transition N/NTB la valeur de Δn diminue rapidement dans la phase NTB à cause de l'augmentation progressive de l'angle du cône α caractéristique de cette phase [30].

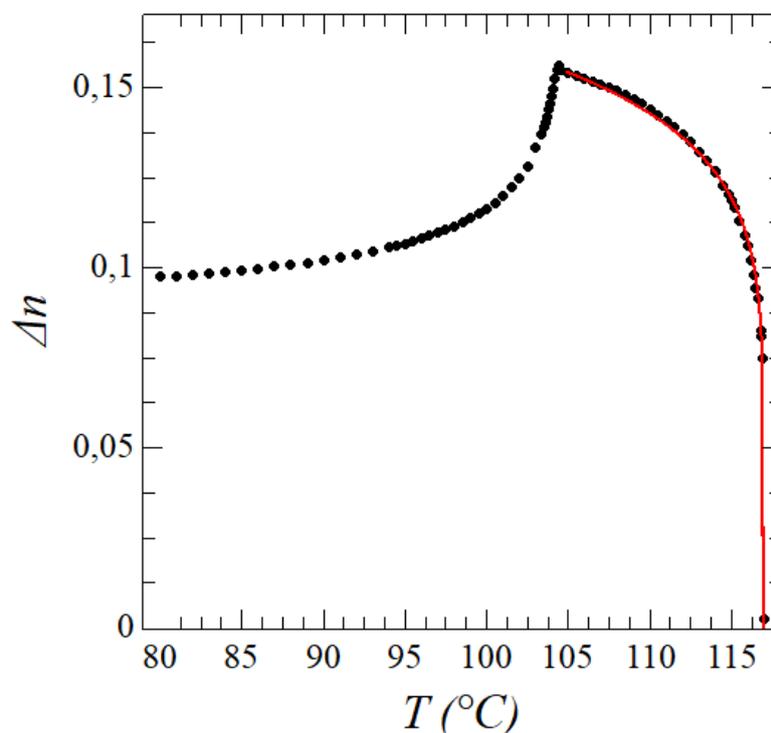


Figure 2-36 Courbe de la biréfringence du CB7CB en fonction de la température.

Cette mesure confirme les résultats de la littérature [30], qui ont été obtenus sur des petites zones orientées de la texture de la phase NTB du CB7CB.

VII. Conclusion

L'exploration de conditions différentes d'ancrages a permis de montrer que les textures en rayures de la phase NTB ne sont pas si caractéristiques mais dépendent fortement des ancrages (prétilt, force...). L'étude quantitative faite sur un ancrage faible (P6) a ainsi permis de relier les caractéristiques des rayures aux forces d'ancrages. Cette exploration nous a également permis de relever le premier défi de cette thèse. Un ancrage planaire fort combiné à un ancrage planaire très faible (PVA/P6), permet d'obtenir un alignement homogène et spontané de la phase NTB sur des domaines à grande échelle. Ce résultat potentiellement très important pour des applications futures a été obtenu avec une transition lente de la phase nématique vers celle NTB et pour des épaisseurs de cellule inférieures à $5\mu\text{m}$.

Si ce travail a permis de mieux comprendre l'effet de quelques paramètres contrôlant l'apparition des textures en rayure de la phase NTB, d'autres paramètres devront être examinés en détail. Un prétilt d'une vingtaine de degrés fait disparaître les rayures, comme nous l'avons vu dans le cas du SiO_x . Il serait intéressant d'étudier l'influence d'un prétilt intermédiaire sur les textures en rayures. Nous pourrions aussi utiliser les rayures larges obtenues avec des ancrages liquides afin de déterminer plus précisément leur structure 3D. D'un point de vue théorique, le rôle d'un ancrage dégénéré sur les instabilités de Helfrich-Hurault a été modélisé a minima mais il serait intéressant de l'étendre aux ancrages finis.

L'obtention d'un bon alignement planaire avec les cellules PVA/P6 a soulevé également quelques questions. L'apparition de coniques focales asymétriques dans les cellules épaisses semble indiquer que l'axe optique n'est pas parfaitement dans le plan. Des études plus poussées sont nécessaires pour le confirmer et préciser le lien avec les domaines de chiralité.

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé des méthodes optiques afin de mesurer l'ancrage zénithal en phase nématique. La méthode classique de cassure d'ancrage à champ fort n'a pas été très efficace, sans doute en raison du très faible module de Bend au voisinage de la transition N/NTB. Il pourrait être intéressant de développer de nouvelles méthodes adaptées pour ces nématiques.

Chapitre 3:

Propriété des mélanges d'un composant NTB
avec des smectogènes

I. Introduction

Les applications technologiques des cristaux liquides ne reposent pas habituellement sur un seul composé chimique mais plutôt sur des mélanges. En jouant sur les différentes proportions d'un mélange, on peut en effet baisser la plage de température d'une phase nématique ou encore fortement agrandir cette plage autour de la température d'utilisation souhaitée. Les mélanges permettent également de moduler les propriétés physiques d'un CL, telles que les propriétés diélectriques et élastiques, pour améliorer une application spécifique. Les cristaux liquides nématiques utilisés dans les afficheurs sont ainsi fréquemment constitués de plusieurs molécules comme par exemple le produit commercial E7 qui contient quatre molécules différentes.

Pour la phase NTB qui est une phase prometteuse pour les applications [4,68], les premiers corps purs étudiés présentaient souvent cette phase bien au-dessus de la température ambiante. Diverses études [69] ont donc très tôt exploré l'utilisation de mélanges afin d'abaisser la température de transition nématique-NTB en vue d'applications potentielles mais aussi afin de mieux comprendre la nature de la transition. Les mélanges étudiés ont été principalement faits avec des nématogènes tel que les mélanges binaires de CL nématique (5CB) avec du CB7CB [69–71], ou encore des mélanges de CL possédant une phase NTB avec des dimères qui ne possèdent que la phase N [72]. En revanche il n'y a pas d'études qui explorent les mélanges de CL smectique avec des phases NTB malgré toutes les ressemblances entre la phase NTB et la phase SmA[39].

Nous nous sommes attachés à considérer de nouveaux mélanges et notamment avec des composés smectogènes. Dans ce chapitre nous avons essayé des mélanges binaires du CB7CB avec plusieurs composés cyanobiphényles smectiques. Parmi eux nous nous sommes focalisés sur le 8CB qui nous a permis d'étudier en détail les propriétés physiques des transitions N/NTB et N/SmA et la possibilité d'avoir une transition NTB/SmA.

II. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisations ont été nécessaires au cours de cette étude afin de mieux déterminer quelles phases nous rencontrons, mais également de suivre l'évolution de leurs propriétés. Il s'agit principalement de la calorimétrie différentielle à balayage, de la diffraction des rayons X ainsi que de mesures diélectriques. Nous les introduisons dans les paragraphes suivants.

II.1 La calorimétrie différentielle à balayage

Un changement d'état est une transition de phase lors du passage entre deux états de la matière. Le changement d'état se traduit souvent par un changement de volume, de température ou de pression [73]. Lors d'une transition de phase de premier ordre, le matériau cède (transition exothermique) ou il absorbe de l'énergie (transition endothermique) ce qui se traduit par une

variation d'enthalpie $\Delta H_{A \rightarrow B}$ (appelée enthalpie de transition) entre l'état initial A et l'état final B. L'enthalpie étant une fonction extensive, on définit d'habitude une enthalpie molaire qui s'exprime en J/mol dans le système international (ou de façon équivalente une enthalpie massique s'exprimant en J/kg).

Pour mesurer la variation d'enthalpie $\Delta H_{A \rightarrow B}$, la technique la plus utilisée est la calorimétrie différentielle à balayage ou DSC de l'anglais « Differential Scanning Calorimetry ». Cette technique compare les échanges thermiques avec le milieu extérieur d'une cellule échantillon et d'une référence inerte thermiquement soumises à la même rampe de température (dans le même environnement thermique comme le montre la Figure 3-1).

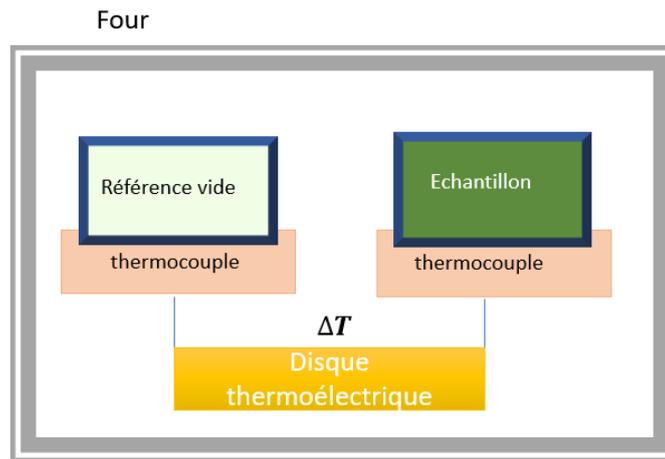


Figure 3-1 Schéma de principe de mesure de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Si la transition de phase est accompagnée d'un changement d'enthalpie, elle est classifiée comme étant de premier ordre. Dans ce cas, la DSC permet de caractériser les propriétés thermodynamiques de la transition de phase. Elle permet de mesurer la variation d'enthalpie et de déterminer également la température de la transition. Elle permet même d'identifier la phase vers laquelle le matériau transite, selon la valeur de l'enthalpie de la transition [74]. Par contre, si la transition est du second ordre (ou continue), il n'y a pas de changement d'enthalpie et la DSC ne permet pas de détecter la transition de phase.

La DSC à flux de chaleur repose sur la mesure précise de températures à l'aide de capteurs. Dans le montage le plus simple, on mesure simultanément les températures d'un échantillon et d'une référence placés dans le même four de façon symétrique (Figure 3-1). Les deux températures sont légèrement différentes lorsque la température du four évolue. Le flux de chaleur différentiel Q , qui est la différence entre le flux de chaleur entre le four et l'échantillon et celui entre le four et la référence est obtenu à partir de la différence ΔT des températures mesurées par des thermocouples de surface situés sous l'échantillon et sous la référence. En première approximation, on peut ainsi utiliser une relation simple :

$$Q = \frac{\Delta T}{R} \quad (77)$$

où R est une résistance thermique caractéristique de l'appareil. Ce flux de chaleur est celui reçu par l'échantillon seul et traduit plusieurs phénomènes. En l'absence de transition de phase, la

variation élémentaire d'enthalpie dH de l'échantillon due au flux de chaleur Q_p traduit l'augmentation de température dT sur une durée dt :

$$dH = Q_p dt = mc_p dT \quad (78)$$

où m est la masse de l'échantillon et c_p (J/g.K) la capacité thermique massique à pression constante.

Si le matériau présente une transition de phase entre les phases A et B située entre les températures T_1 et T_2 alors le flux correspond aux effets de capacité calorifique de l'échantillon mais aussi à la chaleur latente lors de la transition de phase. Une partie Q_L du flux total est associée à la transition de phase et la variation totale d'enthalpie entre T_1 et T_2 vaut :

$$\Delta H = \int Q dt = \int (Q_L + Q_p) dt = m\Delta H_{A \rightarrow B} + \int mc_p dT \quad (79)$$

où $\Delta H_{A \rightarrow B}$ est l'enthalpie massique de changement d'état. Celle-ci apparaît alors comme l'aire de la région comprise entre la courbe $Q(t)$ obtenue expérimentalement et la courbe $Q_p(t)$ obtenue par extrapolation linéaire de la courbe $Q(t)$ loin de la transition.

Remarquons enfin que cette analyse suppose que l'échantillon ne se dégrade pas, ce qui explique pourquoi l'analyse expérimentale se fait souvent sous atmosphère inerte pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène présent dans l'air ambiant [75].

Les expériences ont été faites en utilisant l'appareil Q2000 DSC system (TA instruments) du Laboratoire Charles Coulomb (L2C). La particularité de cet appareil, comparé à la DSC classique décrite précédemment, est qu'il possède la technologie Tzero. Cette technologie consiste à ajouter un capteur de température supplémentaire Tzero, en chromel/constantan, entre le support de l'échantillon et celui de la référence comme montre la Figure 3-2. Le but de le placer entre les deux supports est de discriminer efficacement les apports de chaleur des côtés échantillon et référence de la cellule afin de permettre une mesure indépendante des flux de chaleurs échantillon et référence. En outre ce troisième capteur permet de contrôler la température du four en permettant d'avoir des mesures plus précises en isotherme [76].

Les échantillons étudiés sont insérés dans une capsule en aluminium et leur masse, comprise entre 5 et 30mg, soigneusement mesurée. La capsule est ensuite placée dans le four de l'appareil en parallèle avec une capsule de référence vide. Pour chaque mélange, nous saisissons un programme de rampe de température adapté. La vitesse des rampes de température typiquement choisie était de 10°C/min avec 10 minutes d'isotherme entre le refroidissement et le chauffage. La DSC était réglé pour chauffer et refroidir à 10 °C par minute, soit un taux modérément lent pour une mesure de transition de phase. Plus la durée d'acquisition est faible, moins d'hystérésis est présente, mais les taux d'acquisition lents entraînent également des pics de thermogramme mal définis[77]. Le traitement des thermogrammes obtenus a été fait en utilisant le logiciel TA Universal Analysis 2000.

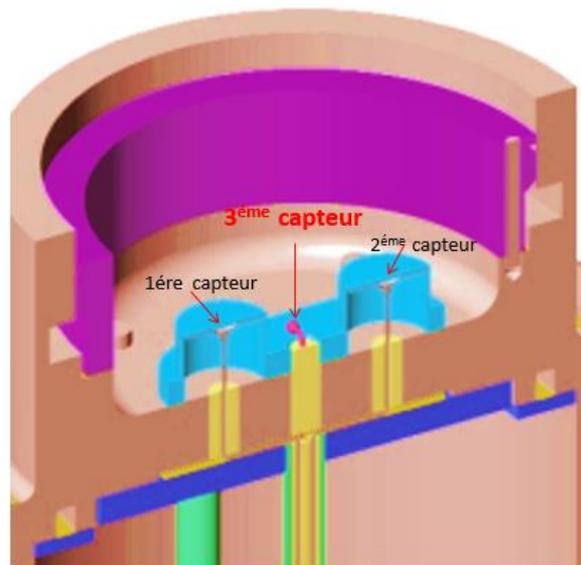


Figure 3-2 Illustration de la cellule de la DSC Q2000 avec la technologie Tzero [76].

La Figure 3-3 montre un exemple de thermogramme donnant le flux de chaleur en fonction de la température imposée pour un échantillon de 5CB. Le traitement du thermogramme permet d'obtenir la variation ΔH de la transition Iso/N à partir d'une intégration à base linéaire une fois choisies les bornes d'intégration et soustraite la ligne de base (en rouge sur la Figure 3).

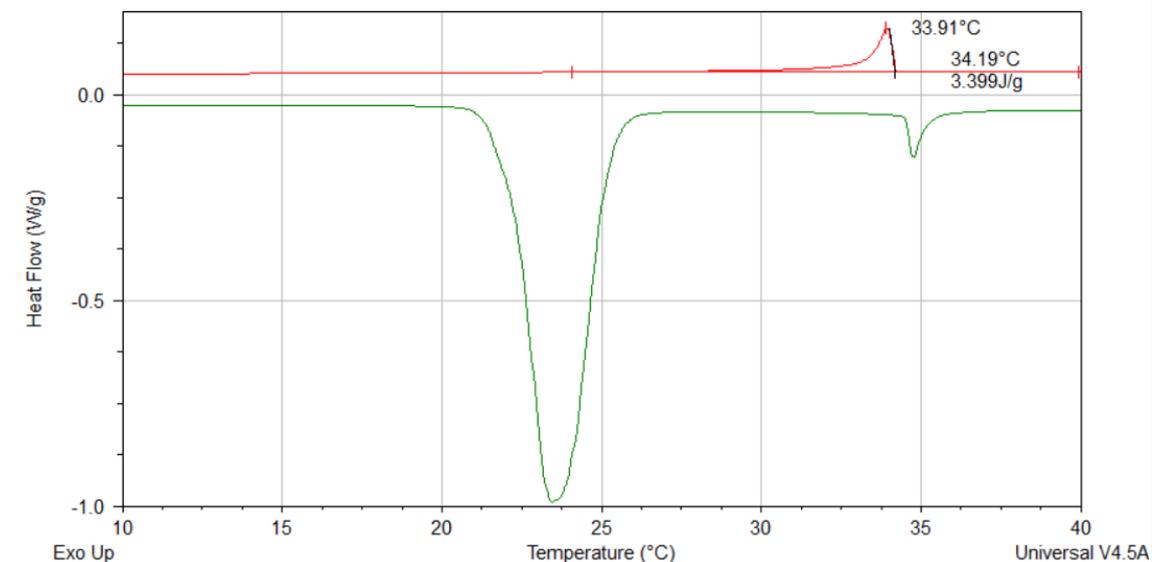


Figure 3-3 Exemple de traitement du thermogramme DSC du cristal liquide 5CB. La courbe verte est le thermogramme enregistré en chauffant l'échantillon. Pendant le chauffage, nous observons un premier pic endothermique autour de 24°C qui indique la fusion du 5CB et le passage de l'état cristallin à celui nématique. Un deuxième pic endothermique est observé autour de 35°C et il indique le passage de la phase nématique à la phase isotrope du 5CB. La courbe rouge est le thermogramme enregistré en refroidissant l'échantillon. La courbe rouge montre seulement le pic exothermique de la transition Iso-N caractérisé par une température de début de 34.19°C, une température maximale de 33.91°C et une enthalpie de 3.4 J/g. La température de début est obtenue par l'intersection entre la tangente au thermogramme et la ligne de base. Cette température de début correspond de fait à la température de la transition Iso-N et elle est légèrement différente lors d'une rampe de chauffage due aux effets d'hystérésis.

II.2 La diffraction des rayons X

Quand une onde électromagnétique se propage dans un milieu, elle est diffusée à cause des interactions avec les particules du milieu (e.g. atomes, colloïdes, structures supramoléculaires) dans toutes les directions. Si le changement de direction de l'onde a lieu avec une conservation de l'énergie de l'onde électromagnétique (donc à même fréquence), la diffusion est appelée diffusion élastique. Les ondes diffusées par les particules interfèrent à grande distance pour donner une intensité diffusée dépendant de la position de l'observateur. Dans le cas où un ordre à longue distance est présent dans le matériau, les ondes diffusées interfèrent fortement le long de directions particulières et on parle également de diffraction.

Plus précisément, considérons une onde plane monochromatique incidente sur un échantillon caractérisé par son vecteur d'onde \vec{K}_i . Lorsqu'elle rencontre une particule, l'onde diffuse dans toutes les directions. L'onde diffusée est une onde sphérique. Pour un observateur à grande distance, l'onde résultante est caractérisée par un vecteur d'onde \vec{K}_d et a une amplitude différente de celle de l'onde plane incidente. Dans le cas d'une diffusion élastique, les deux vecteurs d'onde \vec{K}_i et \vec{K}_d ont la même norme $|K_i| = |K_d| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Le vecteur de diffusion est défini comme $\vec{q} = \vec{K}_d - \vec{K}_i$ et il a un module $|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ où 2θ est l'angle entre les deux vecteurs d'onde (Figure 3-4).

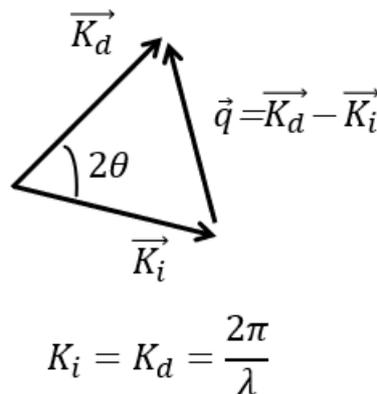


Figure 3-4 Relation entre le vecteur de diffusion \vec{q} et les vecteurs d'onde incident (\vec{K}_i) et diffracté (\vec{K}_d).

La diffraction des rayons X (DRX) se base sur l'interaction élastique de photons dans la gamme de longueur d'onde $10^{-11} < \lambda < 10^{-8}$ mètres avec les nuages électroniques d'un matériau. Les photons sont diffusés en traversant l'échantillon et fournissent des informations sur les hétérogénéités spatiales de la répartition électronique. La technique de DRX est souvent utilisée pour l'étude de l'ordre atomique des structures cristallines car la longueur d'onde des rayons X est comparable aux distances interatomiques.

Un cristal est caractérisé par un motif répété sur un réseau. Il présente des plans parallèles et des distances réticulaires d entre ces plans (voir Figure 3-5). La diffraction de rayons X est maximale lorsque les rayons émis interfèrent constructivement. Cette condition est vérifiée quand la différence de marche des rayons (indiquée en vert dans la Figure 3-5) diffractée par les

plans cristallins est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde. L'intensité diffractée maximale est donc obtenue pour des directions de diffraction 2θ respectant la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (80)$$

où n est l'ordre de diffraction.

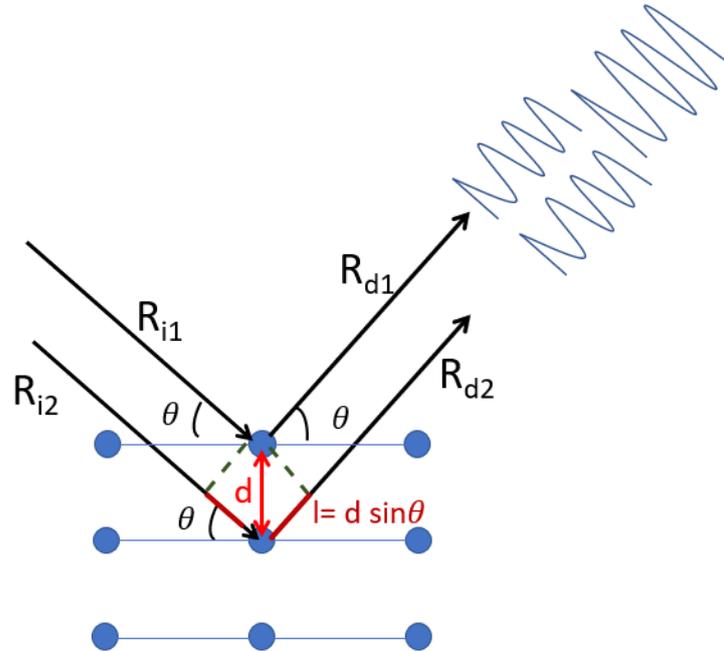


Figure 3-5 Schéma descriptif de la diffraction X dans un cristal. d est une distance réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X et également l'angle de diffraction par rapport aux plans cristallins. La différence de chemin optique l entre les rayons 1 et 2 est indiquée en rouge et vaut $2d \sin \theta$.

Un cristal parfait donnera donc un nombre discret de directions où la diffraction est maximale (voir Figure 3-6). Dans le cas d'un polycristal, de multiples orientations sont présentes et l'intensité diffractée sera symétrique autour du rayon incident. L'intensité I des ondes diffractées, collectée avec un détecteur 2D perpendiculaire au faisceau incident sera alors constituée de cercles concentriques. Dans cette situation, on peut représenter I en fonction de l'angle de diffraction commun 2θ entre le vecteur d'onde incident \vec{K}_i et ceux diffractés \vec{K}_d sur un même cône. La courbe $I(\theta)$ (appelée diffractogramme) est obtenue à partir du cliché formé sur le détecteur par intégration angulaire sur l'azimutale (Figure 3-6). Les pics de diffraction que cette courbe révèle correspondent aux distances réticulaires. La norme du vecteur de diffraction \vec{q} est directement liée à ces distances via :

$$|q| = \frac{2\pi}{d} \quad (81)$$

En outre, la diffraction sera d'autant plus intense et le pic plus fin si l'ordre est régulier et à plus grande distance.

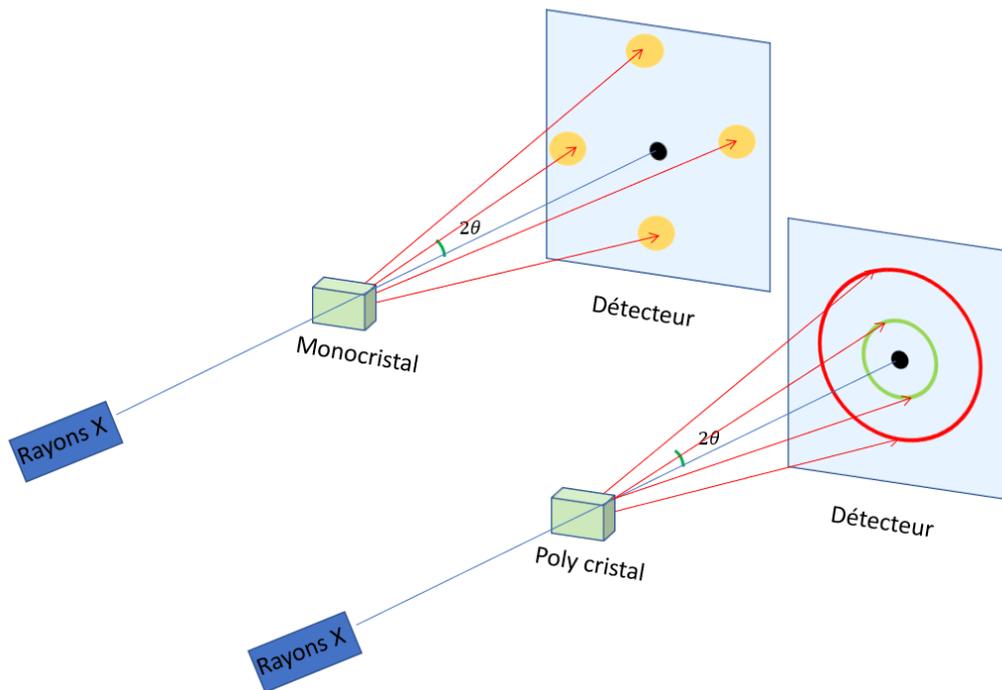


Figure 3-6 Schéma de la diffraction cristalline des rayons X. Le faisceau incident caractérisé par le vecteur d'onde \vec{K}_i est montré en bleu alors que le faisceau diffracté ayant vecteur d'onde \vec{K}_d est indiqué en rouge. Sur le détecteur 2D nous montrons deux exemples simplifiés de cliché généré par un monocristal caractérisé par un spectre discret et un polycristal caractérisé par un diagramme de poudre.

Ces résultats, décrits ici pour les cristaux atomiques, peuvent être étendus à tous les systèmes possédant un ordre à plus ou moins grande distance. Pour les cristaux moléculaires, les distances intermoléculaires sont cependant plus importantes (quelques nm) et la diffusion aux petits angles (SAXS de l'anglais Small Angle X rays Scattering) permet d'accéder aux périodicités typiques attendues entre 1 nm et 50 nm pour ces composés. Les phases cristallines liquides, quant à elles, sont moins ordonnées que les cristaux. La présence de distances de corrélations donne cependant naissance à des pics élargis.

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus à partir du montage SAXS du Laboratoire Charles Coulomb montré en Figure 3-7. Le montage est construit autour d'un dispositif GeniX3D de Xenocs qui est constitué d'un tube RX micro-foyer couplé à un miroir monochromateur multicouches parabolique. Cette source délivre un faisceau de Rayon X parallèle (0.5 mrad de divergence) et monochromatique (longueur d'onde $\lambda=1.5418\text{\AA}$). La résolution en vecteur d'onde est de $(1,4041 \cdot 10^{-1} \pm 1,34 \cdot 10^{-2}) \text{ nm}^{-1}$. Des fentes sans dispersion permettent d'envoyer sur l'échantillon un faisceau de diamètre 0.6 mm avec un flux de 35 Mphotons/s. L'intensité diffusée est collectée par un détecteur à pixels 2D "Pilatus" 300K de Dectris qui comporte 490×600 pixels, avec une taille de pixel de $172 \times 172 \mu\text{m}^2$. Différents porte-échantillons complètent le montage en contrôlant l'environnement des échantillons. Dans notre cas, nous avons principalement utilisé un four permettant de réguler la température à 0.1°C près. Ce four possède une circulation d'azote liquide qui permet d'atteindre une gamme thermique entre -40 et 150°C ; il est piloté pour permettre l'automatisation de séries de mesures en température.

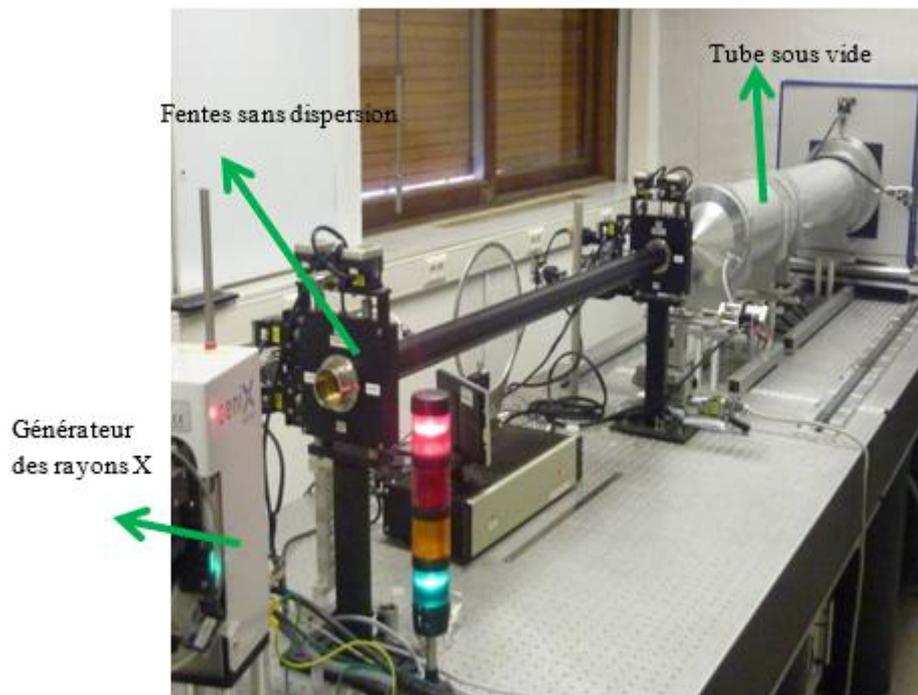


Figure 3-7 Photos du montage du système DRX utilisé

Nous avons utilisé la DRX principalement pour mettre en évidence la phase NTB et la phase SmA de mélanges des cristaux liquides. Le protocole suivi est commun à tous les échantillons. Le mélange étudié est tout d'abord chauffé en phase isotrope et bien homogénéisé. Un capillaire fin de verre (WJM-Glas) de 1mm de diamètre est rempli par capillarité puis scellé par la flamme. L'échantillon est placé au foyer du faisceau dans le four. Avant toute mesure, l'échantillon est centré par rapport au rayon incident en minimisant l'intensité transmise de ce dernier lors de la translation du four. Nous avons donc travaillé dans une configuration en transmission (le faisceau X traverse l'échantillon) avec un taux de transmission typique de 30%. Une acquisition à température imposée dure typiquement 900s. L'échantillon n'étant pas orienté il donne un diffractogramme de poudre. Après acquisition, le logiciel de traitement (Fit2D) permet d'intégrer angulairement l'intensité diffusée par l'échantillon à partir de l'image du spectre 2D. L'analyse de l'intensité $I(q)$ ainsi obtenue nous renseigne sur la portée de l'ordre ainsi que sur les distances typiques entre molécules dans l'échantillon. Ainsi la diffraction de rayons X permet de différencier l'ordre local typique d'une phase liquide ou nématique de l'ordre à plus longue distance typique d'une phase smectique (voir Figure 3-8a). Cette dernière est la plus proche de l'état cristallin, elle est caractérisée par une distance d_1 correspondant à la périodicité des couches et une distance plus petite d_2 correspondant à la longueur de corrélation latérale des molécules à l'intérieur d'une même couche. Un cliché typique est montré en Figure 3-8a. Il montre deux anneaux de diffraction, le premier en vert de diamètre plus petit correspond à la distance d_1 et le deuxième en rouge correspond à la distance d_2 . Le premier anneau est plus étroit que le deuxième parce que l'ordre associé à la distance entre les couches est à plus longue portée et mieux défini que celui associé à la longueur de corrélation entre les molécules d'une

même couche. La phase N (exemple Figure 3-8b) montre un cliché et un diffractogramme dont le premier pic est bien plus large, reflétant l'absence d'ordre positionnel à longue distance[78].

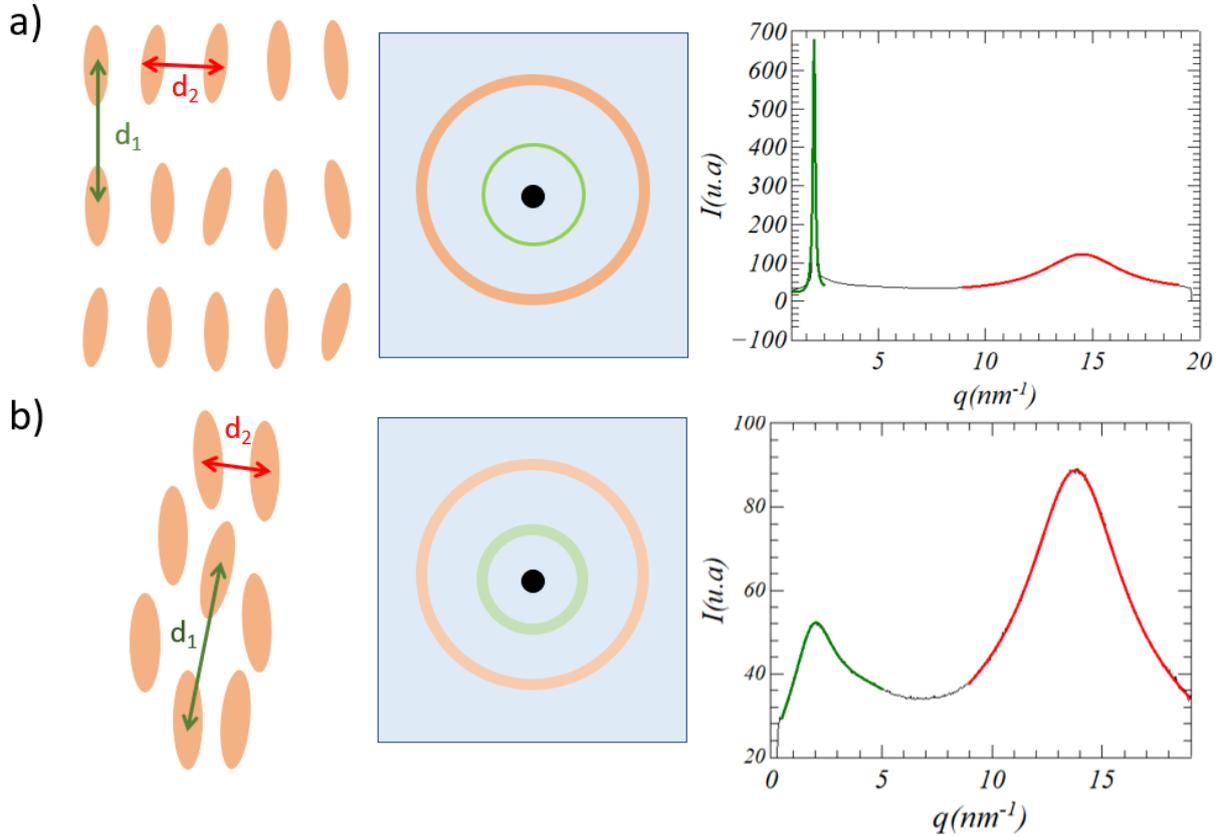


Figure 3-8 Organisation moléculaire, cliché de DRX et diffractogramme des mésophases SmA (a) et N (b). d_1 et d_2 représentent les deux distances intermoléculaires caractéristiques des deux phases.

II.3 Mesures diélectriques

II.3.1 Distorsion nématique sous un champ électrique

Nous avons vu précédemment (voir notations en Figure 2-18 et Chapitre 2:IV.1.1) comment se comporte le cristal liquide en phase nématique dans une cellule planaire suite à l'application d'une tension V_{app} . Reprenons l'analyse dans le cas d'un ancrage fort en suivant Self et al.[18]. Le champ électrique dérive de Ψ , le potentiel électrique, selon

$$-\vec{\nabla}\Psi = \vec{E} \quad (82)$$

On regarde une situation homogène dans le plan (x, y) . Comme Ψ ne dépend que de la composante verticale z , le champ électrique n'a qu'une composante E_z et nous avons vu que l'équation de Maxwell-Gauss ($\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$) conduit à la relation suivante entre le potentiel et l'angle du directeur :

$$\frac{d}{dz} \left((\varepsilon_{\parallel} \cos^2 \theta + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \theta) \frac{d\Psi}{dz} \right) = 0 \quad (83)$$

avec pour conditions aux limites :

$$\theta(0) = \theta(d) = 0, \Psi(0) = 0 \text{ et } \Psi(d) = V_{app} \quad (84)$$

Si l'on définit les variables non dimensionnées $Z = z/d$ et $\psi = \Psi/V_{app}$, les équations (83) et (33) peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} -(1 + \alpha \cos^2 \theta) \theta_{zz} + \alpha \cos \theta \sin \theta \theta_z^2 + \cos \theta \sin \theta V^2 \psi_z^2 &= 0 \\ ((1 - \eta \sin^2 \theta) \psi_z)_z &= 0 \end{aligned} \quad (85)$$

avec pour conditions aux limites :

$$\theta(0) = \theta(1) = 0, \psi(0) = 0 \text{ et } \psi(1) = 1 \quad (86)$$

avec trois paramètres adimensionnels qui ont été introduits :

$$\alpha = \frac{K_{33}}{K_{11}} - 1, \eta = 1 - \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} \text{ et } V = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \Delta \epsilon}{K_{11}}} V_{app} \quad (87)$$

La solution des équations (85) n'est pas analytique mais peut être recherchée numériquement. En dehors de la description théorique de la déformation du directeur sous champ électrique, ces équations peuvent également être utiles pour déterminer expérimentalement certaines grandeurs intervenant dans les paramètres adimensionnels. La déformation du directeur pilote en effet des effets mesurables comme le retard optique $\delta(V_{app})$ ou encore la capacité électrique $C(V_{app})$ d'une cellule de nématique comme nous le verrons ci-dessous. L'ajustement des courbes expérimentales à partir de la résolution numérique des équations (85) permet alors de déterminer les grandeurs inconnues du cristal liquide comme les constantes élastiques ou les permittivités diélectriques.

Il faut enfin noter que les conditions aux limites peuvent être modifiées pour tenir compte de l'existence d'un prétilt $\theta(0) = \theta(1) = \theta_0$ ou encore de la présence d'une force d'ancrage finie sur les substrats. Dans ce dernier cas les équations en volume restent les mêmes mais les conditions aux limites ne portent plus sur la valeur de θ , mais sur l'égalité des couples élastiques et d'ancrage au voisinage des substrats.

II.3.2 Modélisation électrique d'une cellule cristal liquide

Un cristal liquide confiné entre deux lames de verre est électriquement équivalent à un condensateur. Rappelons que la capacité d'un condensateur est définie par :

$$C = \epsilon \frac{S}{d}$$

où S est la surface de deux armatures et d est la distance entre les armatures et ϵ la permittivité électrique du milieu. La mesure de la caractéristique électrique d'un condensateur doit donc

permettre de mesurer sa permittivité diélectrique. Dans le cas où le milieu diélectrique est un cristal liquide, l'analyse est cependant plus complexe car la constante diélectrique effective change avec la tension appliquée au condensateur. Il faut alors utiliser l'approche précédente (paragraphe précédent) [79,80] pour mesurer les composantes du tenseur diélectrique.

D'un point de vue expérimental, une autre difficulté réside dans la mesure de C . Une cellule cristal liquide est en effet constituée de plusieurs couches (alignement, ITO etc...) et sa caractéristique électrique ne reflète pas uniquement les propriétés de la couche cristal liquide. Ivan Dozov a récemment proposé de modéliser électriquement plus finement les cellules. Ce modèle considère qu'une cellule CL est équivalente à un circuit électrique en série formé par les couches conductrices de ITO (de résistance R_I), par les couches d'alignement (circuit parallèle $R_L C_L$), par le cristal liquide (circuit RC) comme montré sur la Figure 3-9.

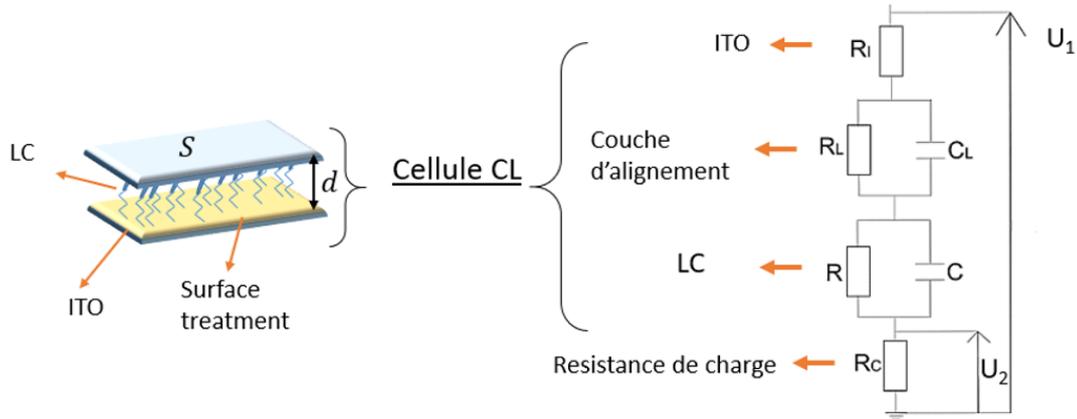


Figure 3-9 Circuit électrique équivalent d'une cellule cristal liquide (indiqué par l'accolade gauche) et schéma électrique utilisé lors des mesures diélectriques. La cellule CL est placée en série avec une résistance de charge R_c . La tension U_1 est la tension totale appliquée. La tension U_2 est la tension mesurée aux bornes de la résistance de charge et permet de mesurer l'intensité résultante.

Si on applique une tension alternative $U_1(t) = V_1 e^{i\omega t}$ aux bornes d'un circuit série constitué d'une cellule CL et d'une résistance de charge (permettant de mesurer l'intensité) la loi d'Ohm impose que : $U_1(t) = Z_{tot} I(t)$ où Z_{tot} est l'impédance du circuit et $I(t)$ est le courant valant $U_2(t)/R_c$. L'impédance du circuit est donnée par la somme de l'impédance de l'ITO, Z_I , de celle la couche d'alignement, Z_L , de celle du CL, Z , et de celle de la résistance de charge Z_c :

$$Z_{tot} = Z_I + Z_L + Z + Z_c \tag{88}$$

Chaque impédance est définie selon :

$$\begin{aligned} Z_I &= R_I, Z_c = R_c \\ Z_L &= \frac{R_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} - i \frac{R_L \omega \tau_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} \\ Z &= \frac{R}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{R \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \tag{89}$$

avec $\tau_L = R_L C_L$, $\tau = RC$ et ω la pulsation de la tension imposée.

En remplaçant la valeur de chaque impédance on obtient :

$$Z_{tot} = R_I + R_C + \frac{R_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} + \frac{R}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \left(\frac{R_L \omega \tau_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} + \frac{R \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (90)$$

Le rapport entre la tension appliquée U_1 et la tension U_2 aux bornes de la résistance de charge est alors :

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{1}{R_C} \left[\left(R_I + R_C + \frac{R_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} + \frac{R}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^2 + \left(\frac{R_L \omega \tau_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} + \frac{R \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (91)$$

et le déphasage δ entre U_1 et U_2 vaut :

$$\tan \delta = \frac{\text{Im}(Z_{tot})}{\text{Re}(Z_{tot})} = - \frac{\frac{R_L \omega \tau_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} + \frac{R \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}}{R_I + R_C + \frac{R_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} + \frac{R}{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (92)$$

La mesure de la dépendance de U_1 et U_2 avec la pulsation permet formellement d'obtenir les différents paramètres électriques d'une cellule et en particulier la capacité C qui nous intéresse. En pratique, certains termes sont négligeables et les expressions précédentes peuvent être simplifiées. Ainsi dans le cas où il y a une couche mince d'alignement homogène, non conductrice, d'épaisseur d_L tel que $t = \frac{d_L}{a} \ll 1$, la résistance $R_L \rightarrow \infty$ et $\tau_L \rightarrow \infty$ car $C_L \approx \frac{1}{2} \frac{C}{t} \frac{\epsilon_L}{\epsilon} \approx \frac{C}{10 t} \gg C$ (ϵ est comparable à ϵ_L). Dans cette limite Z_{tot} devient :

$$Z_{tot} \approx R_C + R_I + \frac{R}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \left(\frac{R \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{R_L \omega \tau_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2} \right) \quad (93)$$

En introduisant :

$$\tau' = R \sqrt{C C_L} \gg \tau.$$

$$\tau'' = (R + R_I + R_C) C_L = \tau' \sqrt{\frac{C_L}{C}} > \tau'$$

$$\tau^* = \tau \sqrt{\frac{R_I + R_C}{(R + R_I + R_C)}} \ll \tau$$

on obtient :

$$|Z_{tot}| = \frac{1}{\omega C_L} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} [\omega^2 \tau''^2 (1 + \omega^2 \tau^{*2})^2 + (1 + \omega^2 \tau^2 + \omega^2 \tau'^2)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (94)$$

Remarquons finalement que dans la gamme de pulsations pour laquelle $\omega \tau_3 \gg 1 \gg \omega \tau^*$ (avec $\tau_3 = C(R_C + R_I)$) on a :

$$|Z_{tot}| \approx \frac{R}{\omega \tau}$$

Le rapport entre V_1 et V_2 se simplifie alors en

$$\frac{V_2}{V_1} \approx \omega CR_c$$

Ces conditions permettent donc une mesure directe de C .

II.3.3 Réalisation expérimentale

Les mesures diélectriques ont été effectuées en utilisant un montage développé au L2C. Un PC pilote un générateur d'ondes arbitraires (TTi TGA12101) utilisé pour fournir une tension sinusoïdale, de fréquence et d'amplitude variables, à un amplificateur de tension à large bande (Krohn-Hite 7600). La tension de sortie de l'amplificateur V_1 est appliquée au circuit constitué de la cellule étudiée placée dans un four et d'une résistance de charge en série (Figure 3-10). Les tensions U_1 et U_2 sont mesurées à l'aide d'un oscilloscope (Tektronix DPO3014) synchronisé temporellement avec le générateur. L'oscilloscope permet de moyennner un grand nombre de fois les signaux et réduire ainsi fortement le bruit des mesures. Les signaux finaux sont alors transférés au PC. Celui-ci contrôle également la température du four, ce qui permet d'automatiser complètement la mesure sur l'ensemble de la plage nématique.

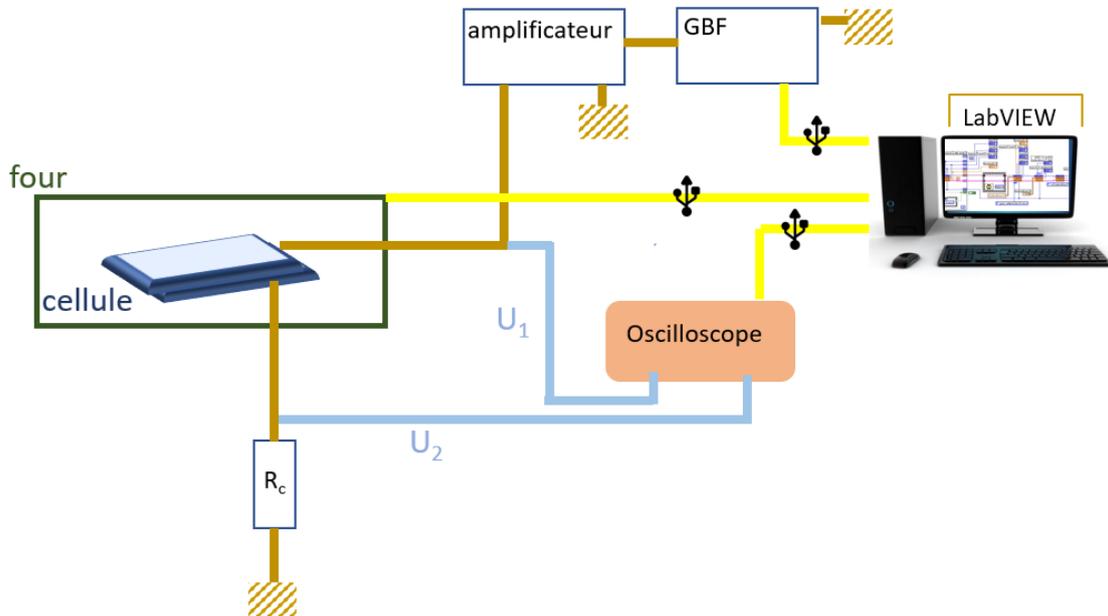


Figure 3-10 Schémas de l'expérience de mesures diélectriques. Les câbles du circuit électriques sont marqués en moutarde. Les tensions mesurées par les voies de l'oscilloscope sont indiquées en bleu. Les synchronisations avec l'ordinateur sont marquées en jaune.

Les échantillons sont étudiés dans des cellules d'épaisseur $10 \mu\text{m}$ (cellules HTC), remplies par capillarité dans la phase isotrope. Comme l'épaisseur est un paramètre important du modèle, une cartographie de l'épaisseur de la cellule est faite à vide pour mesurer précisément l'épaisseur et ses éventuelles variations. Par ailleurs, même avec une bonne calibration du four, un décalage éventuel dû à l'échauffement de l'échantillon peut être observé lorsque les tensions les plus élevées sont appliquées. Il est donc intéressant de l'estimer en suivant sous microscope l'évolution de la transition isotrope nématique sous des tensions d'amplitude croissante et déterminer la tension maximale acceptable. Après ces préparatifs, la mesure proprement dite est réalisée en deux étapes distinctes. Une première étape consiste à déterminer la résistance

de charge et la fréquence optimales pour le CL. La deuxième étape consiste à effectuer un balayage en tension et acquérir ainsi une courbe $C(V_1)$ pour chaque température souhaitée.

II.3.3.1 Choix de la fréquence et de la résistance de la charge

La première étape consiste à déterminer la pulsation du signal électrique appliqué pour laquelle les hypothèses discutées dans la section précédente sont valables ainsi que la résistance de charge la mieux adaptée. On détermine donc tout d'abord grossièrement le seuil de Freedericksz de la cellule étudiée à une température intermédiaire (milieu de la phase N) par observation optique. On se place par la suite à une tension constante proche de la moitié du seuil de Freedericksz pour chaque résistance de charge testée. A cette tension, la constante diélectrique de la cellule CL est ϵ_{\perp} . Un balayage en fréquence allant de 200 Hz jusqu'à 2 MHz permet de vérifier en premier lieu que le modèle électrique développé précédemment décrit correctement la cellule. Une courbe typique est montrée dans la Figure 3-11a. Cette courbe peut être parfaitement ajustée (courbe rouge) avec les équations précédentes (pages 110-113) et permet de déterminer les temps caractéristiques associés. Ceci permet également de déterminer la gamme de fréquence ($\omega_{min}, \omega_{max}$) pour laquelle la condition :

$$\frac{V_2}{V_1} \approx \omega C R_C \quad (95)$$

est valable.

Cette zone correspond au plateau observé en représentation $(\omega, \frac{V_2}{V_1 \omega})$ dans la Figure 3-11.

L'intérêt de cette première mesure est qu'elle permet, par la suite, de ne plus faire l'étude fastidieuse en fréquence pour chaque température et tension appliquée. En effet nous travaillerons à une pulsation ω_m située au centre de cette zone et considérerons que

$$C \approx \frac{1}{\omega_m R_C} \frac{V_2}{V_1} \quad (96)$$

reste valable lorsque la tension augmente et la température change. La diminution de la valeur de la résistance de charge R_C augmente la largeur du plateau spécialement aux grandes valeurs de la résistance de la couche d'ITO (Figure 3-11b) mais la ramène à de plus hautes fréquences. Pour cette raison il faut choisir une résistance de charge le plus petit possible, mais sur laquelle on puisse mesurer proprement (sans trop de bruit) la chute de potentiel V_2 . L'optimisation de R_C dépend donc de ces deux tendances.

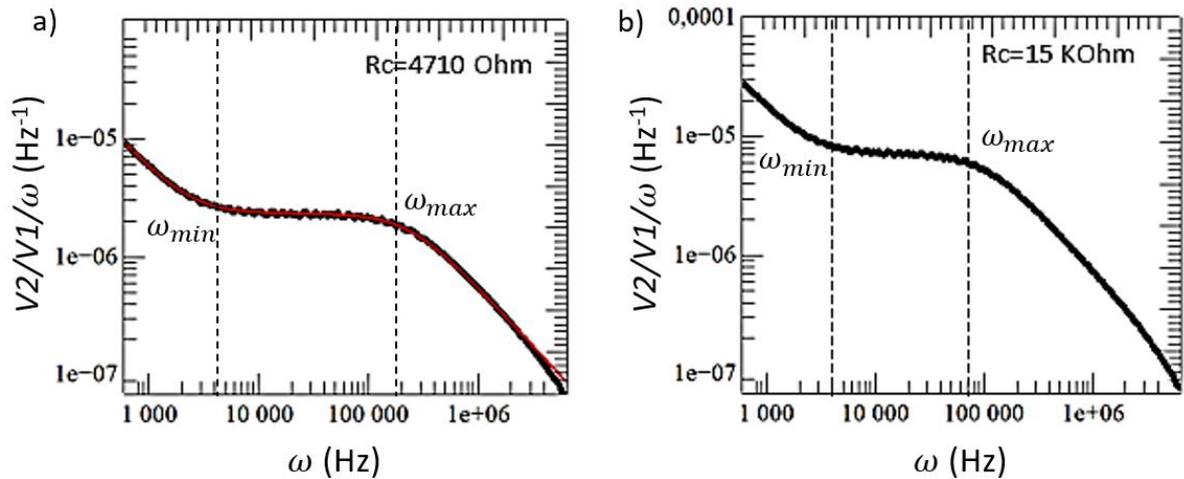


Figure 3-11 Exemple de réponse diélectrique d'un circuit RC avec deux résistances de charges différentes. La courbe rouge représente un ajustement de la courbe.

Les temps caractéristiques τ et τ_3 déterminés par l'ajustement des courbes expérimentales sont liés aux fréquences ω_{min} ω_{max} par les équations suivantes :

$$\omega_{max} = \frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{C(R_c + R_l)} \quad (97)$$

$$\omega_{min} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC}$$

La fréquence optimale ω_m retenue pour la mesure sera alors située au milieu du plateau :

$$\omega_m = \sqrt{\omega_{min}\omega_{max}}$$

II.3.3.2 Mesure de la permittivité diélectrique du CL en fonction de la tension appliquée

Dans la deuxième étape, on varie l'amplitude V_1 de la tension imposée U_1 à fréquence et à résistance de charge fixe. On mesure la permittivité effective ε du CL en fonction de V_1 pour différentes valeurs de température. La tension de départ est la moitié de la tension de Fredericksz et la tension maximale est de $20V_F$ si l'épaisseur de la cellule le permet. Le pas avec lequel nous varions la tension change selon sa valeur. On distingue trois régions (voir Figure 3-12). Pour les valeurs $\frac{V_F}{2} < V_1 < 2V_F$ (région 1), la variation de la permittivité ε du CL est très lente puis très rapide au passage du seuil de Fredericksz. Nous avons choisi un pas de $\frac{V_F}{100}$ pour avoir une bonne résolution de mesure. Cette région est en effet importante pour déterminer la tension de Fredericksz et l'angle de prétilt. Pour la deuxième région ($2V_F < V_1 < 4V_F$) nous avons choisi un pas de $\frac{V_F}{50}$. La troisième région se trouve à des valeurs de tension

au-dessus de $4V_F$ où la variation de ε est à nouveau très lente. Dans cette région, le pas a été augmenté à $\frac{V_F}{10}$ pour réduire le nombre des points et pour éviter de dégrader le cristal liquide.

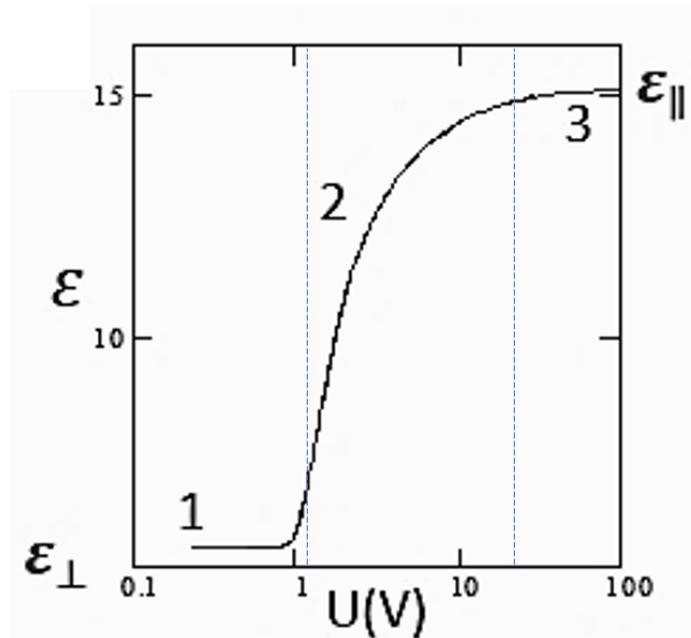


Figure 3-12 Courbes de la permittivité d'un mélange des CLs en fonction de la tension imposée. La figure indique également les trois régions de variation de la permittivité qui ont été sondées avec des pas différents.

L'ajustement des courbes expérimentales (voir Figure 3-11) a été réalisé à l'aide d'un programme développé sur Mathcad par Ivan Dozov. Ce programme permet de calculer la courbe théorique $\varepsilon(V_1)$ à partir des paramètres de la cellule et du cristal liquide. Le calcul est une extension de l'approche décrite précédemment (voir section II.3.2) qui tient compte des ancrages faibles et d'un angle de prétilt. Certains paramètres nécessaires au calcul sont connus comme l'épaisseur de la cellule ou la fréquence de la tension appliquée. D'autres paramètres comme le prétilt θ_0 , la longueur d'extrapolation L , les permittivités diélectriques ε_{\parallel} et ε_{\perp} ainsi que les constantes élastiques K_{11} et K_{33} sont à déterminer en utilisant le meilleur ajustement des courbes. Pour un ensemble de paramètres donnés, la solution théorique est comparée aux points expérimentaux. L'ajustement des points expérimentaux est semi manuel en raison du nombre important de paramètres mais aussi du fait que la courbe théorique est assez sensible à certains paramètres dans des régions particulières. Ainsi la valeur à basse tension est déterminée uniquement par ε_{\perp} , alors que la réponse aux tensions élevées détermine la valeur de ε_{\parallel} . Autour de la tension de Freedericksz, la courbe est surtout sensible au prétilt et à la force d'ancrage. La variation rapide de ε au-delà du seuil dépend principalement du rapport $\frac{K_{33}}{K_{11}}$. En général, on obtient un excellent ajustement sur toute la plage de tension, semblable à celui montré en Figure 3-13.

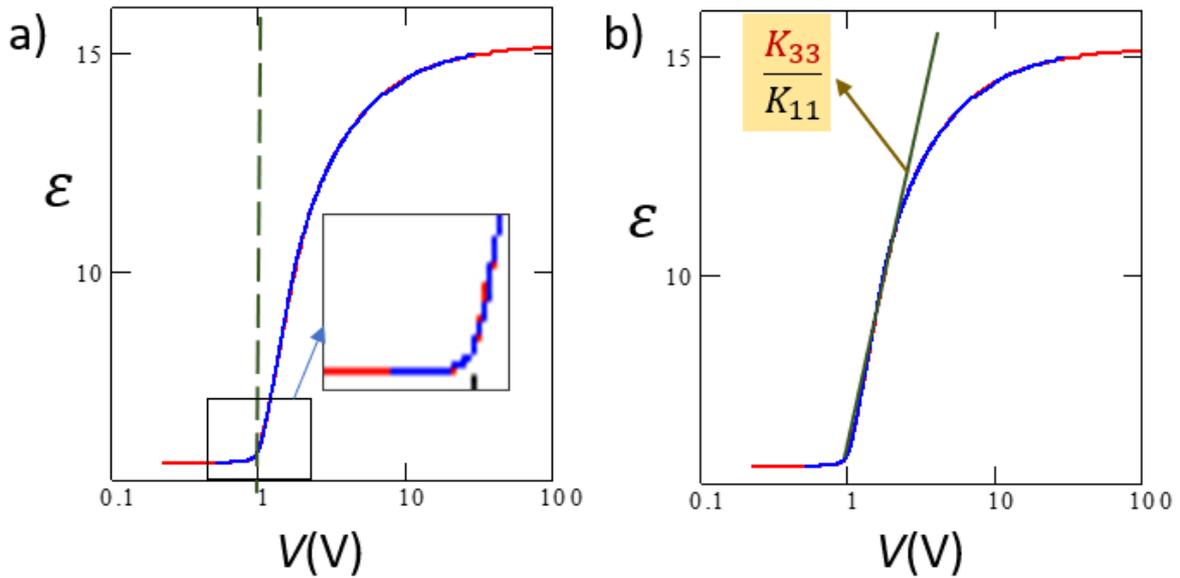


Figure 3-13 Courbe expérimentale de la permittivité du CL en fonction de la tension imposée. Les courbes rouges montrent le meilleur ajustement de la courbe expérimentale. a) Dans la région encadrée, la courbe d'ajustement est très sensible à la tension de Fréedéricksz (donc à K_{11}) et au prétilt. b) La pente de la courbe tangente est surtout sensible au rapport K_{33}/K_{11} .

La caractérisation diélectrique d'une cellule est généralement effectuée sur toute la plage de la phase nématique en la refroidissant à partir de la phase isotrope.

III. Les mélanges smectogènes/NTB

III.1 Expériences de contact

Une expérience de contact consiste à mettre en contact deux cristaux liquides différents dans une cellule à deux entrées. La cellule est remplie par capillarité dans les phases isotropes en mettant d'un côté le premier CL et de l'autre côté le second. A l'interface entre les deux CLs, une zone de contact est créée. En raison de la diffusion moléculaire, elle est caractérisée par un gradient de concentration de chacune des substances. Cette expérience relativement simple permet de tester rapidement si les CLs se mélangent spontanément sans utiliser trop de matière. Elle permet également de déterminer optiquement les phases en présence dans un mélange binaire pour chaque température donnée et ainsi obtenir un diagramme des phases qualitatif. En effet les expériences de contact nous permettent de déterminer les températures des transitions des phases observées dans la zone de contact. Par contre, nous ne pouvons pas connaître la concentration exacte en CLs relative à la température de transition observée d'où la nécessité d'établir un diagramme de phase plus quantitatif dans un second temps si cela s'avère utile.

Les expériences de contact ont consisté à mettre le CB7CB en contact avec un composé présentant une phase smectique. Les composés smectiques utilisés sont le 4'-octyl-4-biphenylcarbonitrile (8CB), le 4'-Octyloxy-4-biphenylcarbonitrile (8OCB) et le 4'-decyl-4-

biphenylcarbonitrile (10CB). La Figure 3-14 présente la formule chimique des composés utilisés ainsi que les phases et les températures de transition que nous avons mesurées. Les composés présentent tous une phase isotrope à plus basse température que le CB7CB. Ils peuvent présenter (8CB et 8OCB) ou non (10CB) une phase nématique.

Nous avons utilisé des cellules de PVA brossé qui assurent un ancrage planaire homogène sans distorsion dans le volume des phases nématiques des différents composés utilisés. Les cellules sont remplies en phase isotrope à 120°C. L'observation est faite sous microscopie optique polarisante à l'aide du dispositif décrit dans le chapitre II. L'acquisition des images peut être automatisée à la fois temporellement et lors des changements de températures pour une observation ultérieure de l'évolution des phases.

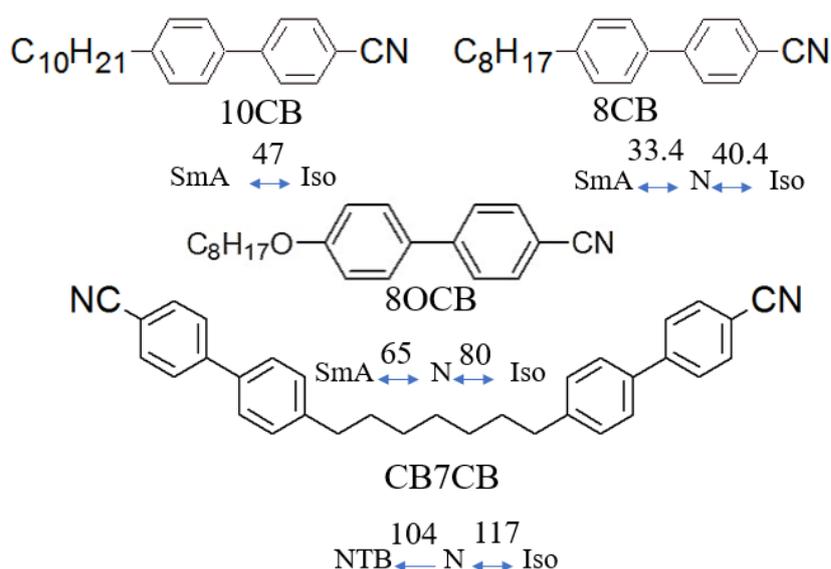


Figure 3-14 Formules chimiques et températures des transitions (°C) des cristaux liquides 10CB, 8CB, 8OCB et CB7CB.

Une fois le contact formé, au bout de quelques heures, les phases sont identifiées et suivies lors du refroidissement de la cellule de 1°C par min à partir de la phase isotrope du CB7CB. A la température de transition Iso/N du CB7CB, on voit clairement où la zone de contact commence du côté du CB7CB car seul le CB7CB devient nématique. En baissant la température on observe l'avancée progressive de l'interface Iso/N pour des températures plus basses à l'intérieur de la zone de contact. Même quand la température devient plus basse que la température de transition N/NTB du CB7CB, on observe encore une interface Iso/N dans la zone de contact. En baissant encore la température, on observe la transition Iso/N aussi du côté du composé smectogène pur suivie des transitions N/SmA (sauf pour le 10CB où on observe directement la transition Iso/SmA pour le corps pur). La Figure 3-15 montre un exemple de zone de contact à température ambiante. On distingue clairement les trois phases ainsi que les fronts qui les séparent. Jusqu'à la température ambiante la phase NTB et la phase SmA restent séparées par une phase N. Durant les expériences de contact nous n'avons jamais observé de transition directe NTB/SmA. Notons que les phases observées dans ces expériences de contact sont

parfois métastables. A des températures inférieures à 90°C nous observons du côté du CB7CB une transition de phase N/Cr qui se propage sur toutes les zones de contact. Sur la cellule de contact du CB7CB/10CB une démixtion apparaît rapidement après 2h de contact à température ambiante.

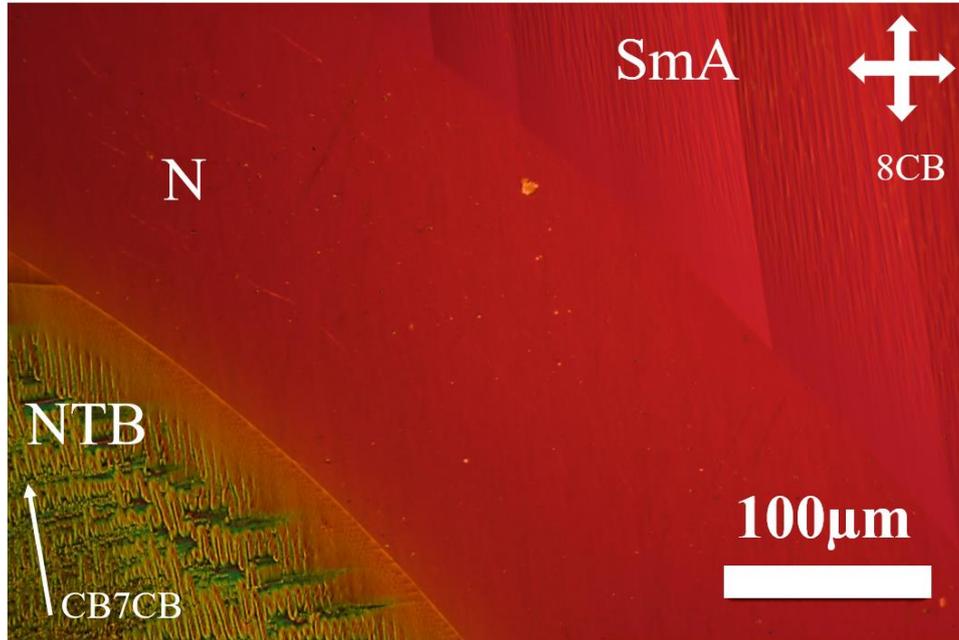


Figure 3-15 Textures de contact 8CB/CB7CB dans une cellule avec ancrage planaire obtenu avec du PVA brosse. L'épaisseur de la cellule est égale à 5µm et la température est celle ambiante. On distingue bien les deux fronts de phases séparant les domaines NTB, N et SmA. La flèche représente la direction de broissage.

Les diagrammes de phases qualitatifs des expériences des contacts de CB7CB avec les composés smectiques sont présentés en Figure 3-16. Les diagrammes de phases montrent que les mélanges de CB7CB avec des smectogènes permettent de baisser fortement les températures de transitions de phase N/NTB.

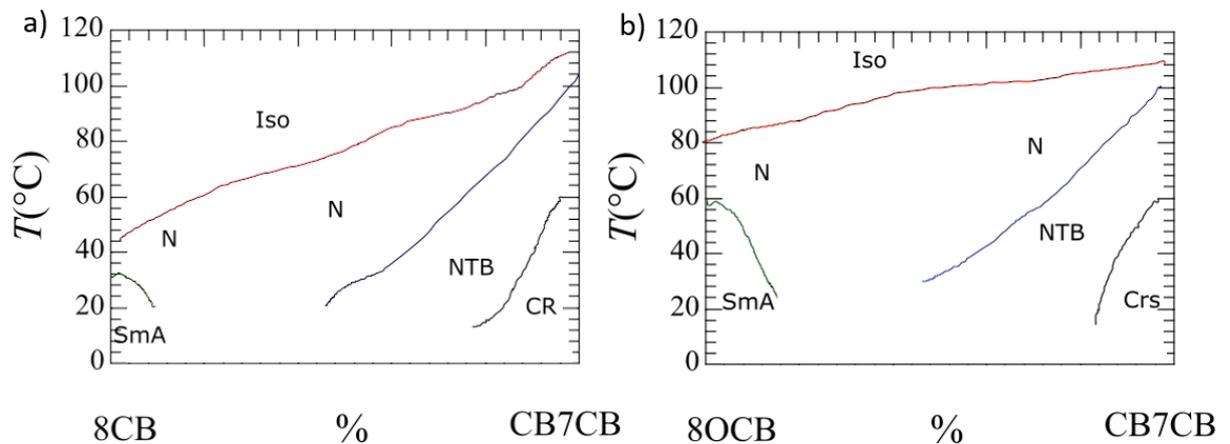


Figure 3-16 Diagrammes de phases qualitatifs des expériences de contacts. a) Le diagramme de phases de l'expériences de contacts du 8CB/CB7CB. b) Le diagramme de phases de l'expériences de contacts du 8OCB/CB7CB.

Grâce aux expériences de contact, nous avons constaté que les mélanges binaires de CB7CB avec des smectiques permettent de baisser fortement les températures de transition de phases N/NTB. Cet effet avait déjà été observé avec d'autres mélanges à base de 5CB [69],

principalement des hématogènes, mais nous nous sommes aperçus d'une forte stabilité des phases NTB de la zone de contact surtout avec le 8CB, ce qui nous a poussé à poursuivre les études de diagrammes de phase plus quantitativement.

IV. Diagrammes de phases

IV.1 Microscopie et DRX

Dans la partie suivante, nous présentons l'étude quantitative des diagrammes de phases des mélanges binaires CB7CB/8CB et CB7CB/8OCB, menée pour choisir le meilleur candidat permettant d'avoir une forte baisse des températures de transitions et la stabilité de la phase NTB dans le temps. Les diagrammes de phases ont été établis en combinant la microscopie optique à lumière polarisée avec la technique de la DRX utilisée pour distinguer les phases Smectiques A des phases NTB.

Pour chaque mélange binaire, une série d'échantillon est préparée avec des fractions massiques de CB7CB allant de 0 à 100%. Les cristaux liquides sont introduits dans un Eppendorf. Un mélange homogène est obtenu en plaçant l'échantillon dans un four à 120°C pendant 6 heures avec un mélange mécanique et une centrifugation chaque 30 minutes. Les observations optiques ont été faites en utilisant des cellules planaire PVA d'une épaisseur de 5µm. Les cellules ont été remplies par capillarité en phase isotrope. En raison de la monotropie de la phase NTB du CB7CB, les températures de transition de phases ont été mesurées lors du refroidissement de l'échantillon à une vitesse de 0.1°C/min à partir de la phase isotrope. Les Figure 3-17a et Figure 3-17b montrent les textures typiques de la phase SmA du 8CB et 8OCB qui est caractérisée par la présence des coniques focales. Au contraire, les phases N des mélanges sont homogènes et dépourvues de défauts comme montré en Figure 3-17c et en Figure 3-17e. En baissant la température jusqu'à la transition N/NTB nous observons l'apparition d'un front de transition due à un petit gradient de température dans la cellule (voir Figure 3-17c). Les fronts de transitions sont des domaines de coexistence de phases de quelque 0,1°C.

Comme pour le CB7CB pur, la phase NTB d'un mélange garde une texture homogène jusqu'à 0.2°C au-dessous de la transition N/NTB. En baissant encore la température il y a apparition de rayures comme le montre les Figure 3-17d et Figure 3-17f. Les rayures observées sont parallèles à la direction de brossage et de pas égal au double de l'épaisseur (voir Figure 3-17d et Figure 3-17f). Pour des concentrations massiques inférieures à 40% de CB7CB, pour les mélanges de CB7CB/8CB et CB7CB/8OCB, la mesure de la température de transition N/NTB devient très difficile à déterminer à cause de l'absence d'un front net de transition. Cette disparition du front est un premier indice indiquant que la transition de phase se produit de façon plus continue pour ces concentrations.

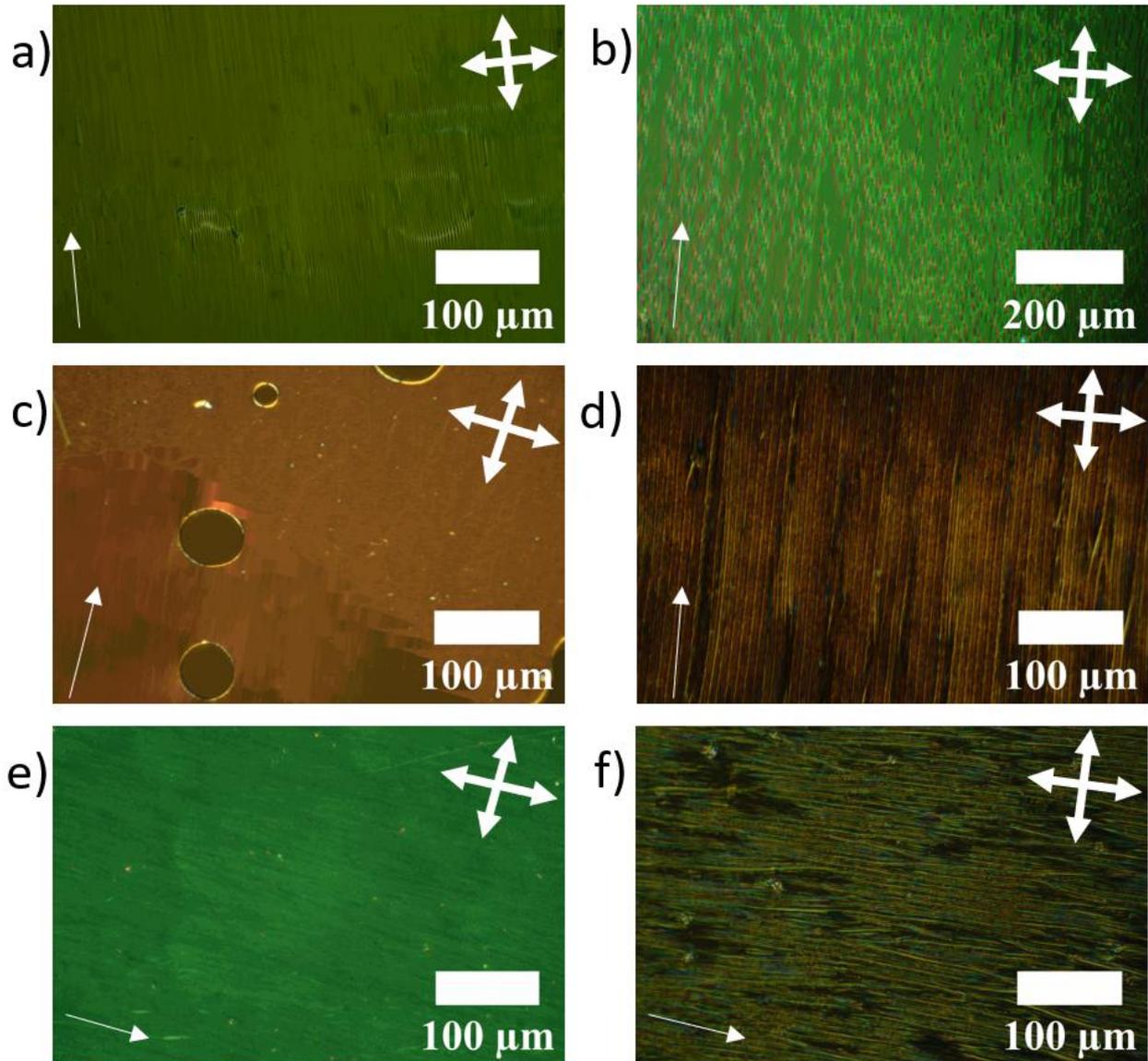


Figure 3-17 Exemples des textures observées au microscope optique à lumière polarisée. a) Phase SmA du 8CB observée à 20°C. b) Phase SmA du 8OCB observée à 57°C. c) Transition entre la phase N (haut de l'image) et NTB (bas) du mélange 8CB/CB7CB à une concentration de 55% de CB7CB. Cette transition est observée à 37°C alors que la transition Iso/N est observée à 67.3°C. d) Phase NTB du mélange 8CB/CB7CB à une concentration de 55% de CB7CB observée à 25°C. e) Phase NTB du mélange 8OCB/CB7CB à une concentration de 63% de CB7CB observée à 60°C. La transition Iso/N de ce mélange a lieu à 88.7°C et la transition N/NTB à 56.4°C. f) Phase NTB du mélange 8OCB/CB7CB à une concentration de 63% de CB7CB observée à 53°C. La flèche indique la direction de brossage.

Après avoir déterminé les températures de transitions des mélanges, nous avons mené des expériences de DRX pour identifier les phases observées. La phase SmA est identifiée facilement par la présence d'un pic de Bragg associé à la distance inter-couches comme montré en Figure 3-18a (courbe rouge) pour le cas du 8CB pur. En revanche, le pic de Bragg est absent dans la phase NTB qui montre un diffractogramme proche de celui de la phase N (voir Figure 3-18b et Figure 3-18c). Ces deux dernières figures montrent respectivement les diffractogrammes du mélange 8OCB/CB7CB à une concentration de 63% de CB7CB et du mélange 8CB/CB7CB à une concentration de 55% de CB7CB. Nous constatons que les phases N (courbe noire) et NTB (courbe rouge) ont des allures similaires.

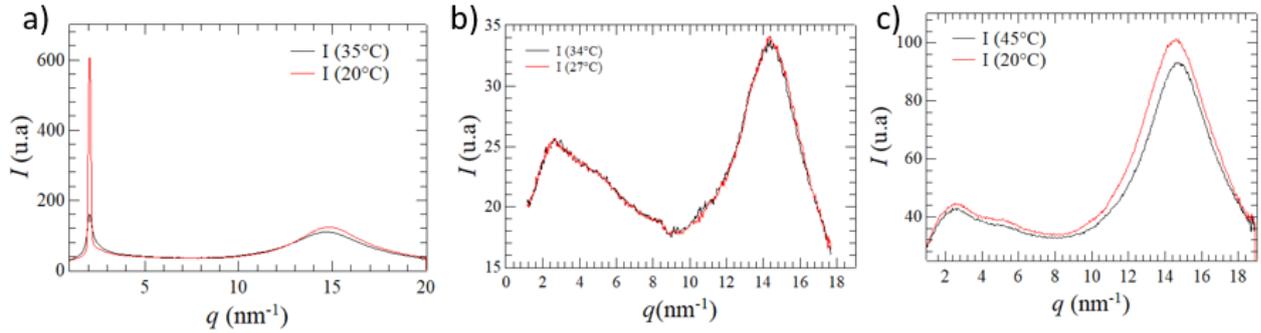


Figure 3-18 Exemples de diffractogrammes des échantillons étudiés. a) Diffractogrammes du 8CB pur. La courbe noire est le diffractogramme de la phase N à 35°C et la courbe rouge celui de la phase SmA à 20°C. b) Diffractogrammes du mélange 80CB/CB7CB à une concentration de 63% de CB7CB. La courbe noire est le diffractogramme de la phase N à 34°C et la courbe rouge celui de la phase NTB à 27°C. c) Diffractogrammes des mélanges 8CB/CB7CB à une concentration de 55% de CB7CB. La courbe noire est le diffractogramme de la phase N à 45°C et la courbe rouge celui de la phase NTB à 20°C.

La combinaison des deux méthodes (DRX et microscopie optique) a permis d'établir les diagrammes de phases des mélanges 8CB/CB7CB et 8OCB/CB7CB de la Figure 3-19. Les diagrammes de phases montrent une baisse rapide de la température de transition N/NTB avec la concentration en smectogène et un élargissement de la plage N jusqu'à 60°C pour les mélanges de 40% en masse de CB7CB. Pour les mélanges 8CB/CB7CB, le diagramme de phase présenté en Figure 3-19a ne montre pas les températures de transitions N/NTB et N/SmA entre 15 et 40% de CB7CB. Cela est dû essentiellement à l'absence d'un front de transition clairement visible à la transition N/NTB ou N/SmA, renforcé par la difficulté d'observation à basse température.

Enfin, on a testé la stabilité à 20°C des phases NTB des deux mélanges et on a trouvé que les mélanges 8CB/CB7CB sont les plus stables. Ils ont montré une stabilité de la phase NTB sur une durée d'au moins 6 mois alors que les mélanges 8OCB/CB7CB se sont révélés être instables sur les temps longs. Pour cette raison, l'étude du diagramme de phase a été complétée en détail pour le seul mélange 8CB/CB7CB.

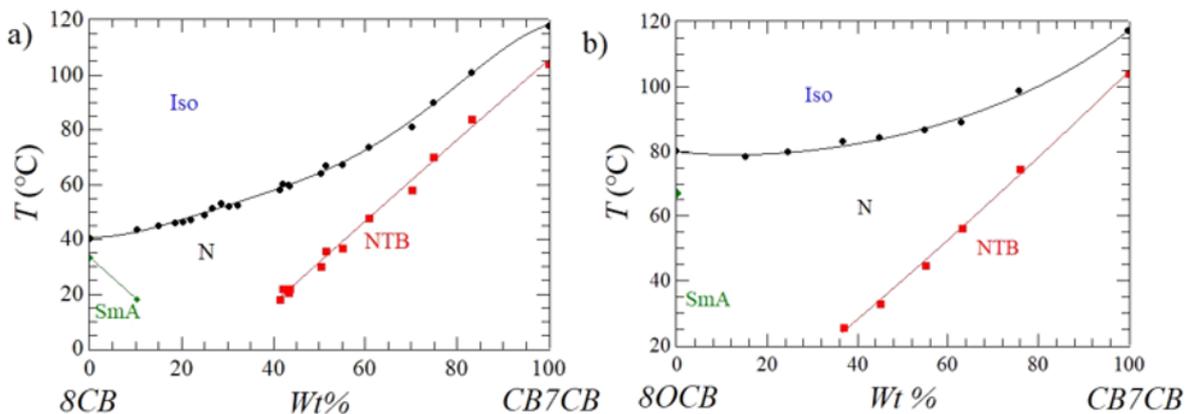


Figure 3-19 Diagrammes de phases des mélanges binaires smectogènes NTB. a) Diagrammes de phases des mélanges 8CB/CB7CB. La courbe noire montre les températures de transitions Iso/N, la courbe rouge montre les températures des transitions N/NTB et la courbe verte montre les températures des transitions N/SmA. b) Diagrammes de phases des mélanges 8OCB/CB7CB. La courbe noire montre les températures de transitions Iso/N ; la courbe rouge montre les températures des transitions N/NTB et les points verts montrent les températures des transitions N/SmA.

IV.2 Aspects thermodynamiques

Pour compléter le diagramme de phases des mélanges 8CB/CB7CB et étudier les propriétés thermodynamiques des transitions, nous avons utilisé la technique de la DSC. La Figure 3-20a montre l'évolution du flux de chaleur pour le CB7CB pur : deux pics de transition Iso/N (117°C) et N/NTB (104°C) sont clairement visibles avec des intensités comparables. Au contraire, les mélanges de fraction massique inférieures à 43% en CB7CB présentent des courbes de flux de chaleur pour lesquelles le pic de transition Iso/N reste bien visible (voir Figure 22b) alors que le pic associé à la transition N/NTB a fortement diminué et n'apparaît plus que sous la forme d'une large bosse de faible amplitude. La Figure 3-20c indique les valeurs de l'enthalpie (ΔH) des transitions de phases des mélanges 8CB/CB7CB. Pour le CB7CB les valeurs mesurées de ΔH des transitions Iso/N (1.76 J/g) et N/NTB (1.84 J/g) sont comparables et proches de celles trouvées dans la littérature [69]. La transition N/NTB est considérée comme une transition faiblement de premier ordre [30,81]. De l'autre côté, la transition Iso/N du 8CB est considérée comme une transition de première ordre [82] et celle N/SmA du 8CB comme une transition faiblement de premier ordre [83]. Pour les mélanges, on trouve un comportement différent de ΔH des transitions Iso/N et N/NTB. Le premier augmente à partir des valeurs des composants purs pour atteindre une valeur maximale de 6.9 J/g pour le mélange de 32.2% de CB7CB. En revanche, le deuxième baisse par rapport aux composants purs jusqu'à devenir très faible dans la plage des concentrations 15% - 43%. La valeur quasi-nulle de ΔH à ces concentrations indique la proximité d'une transition de second ordre pour ces mélanges mais elle ne nous permet pas de déterminer les températures de transition manquantes du diagramme de phase.

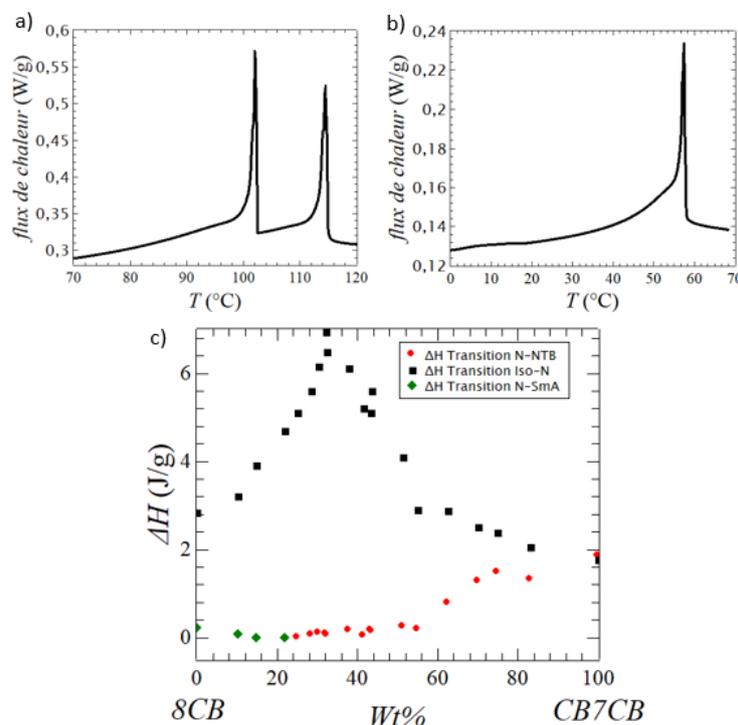


Figure 3-20 Mesures obtenues par DSC pour les mélanges 8CB/CB7CB). (a) Flux de chaleur en fonction de la température du CB7CB (b) et du mélange à 43% du CB7CB. (c) Enthalpie des transitions du mélange 8CB-CB7CB. Les données noires indiquent les transitions Iso/N, les données rouges indiquent les transitions N/NTB, les données vertes indiquent les transitions N/SmA. Les résultats sont obtenus à partir des thermogrammes de refroidissement.

IV.3 Utilisation de la transition de Fréedericksz

Dans le domaine de concentrations comprises entre 15% et 43%, il devient très difficile de distinguer optiquement le passage de la phase nématique vers la phase NTB ou vers la phase SmA. En effet la texture change peu avec la température dans cette région. La réponse à un champ électrique permet cependant de distinguer la phase nématique des phases NTB ou SmA qui présentent une tension de Fréedericksz bien plus élevée. Le diagramme de phase a donc pu être complété en mesurant la tension de Fréedericksz de la phase N pour des températures décroissantes. Dans la phase N, celle-ci varie continûment sans montrer des changements forts des valeurs. L'observation d'un changement brusque de la tension seuil ou même l'impossibilité d'effectuer sa mesure indique la présence d'une transition de phase à cette température. Un exemple en est donné dans la Figure 3-21.

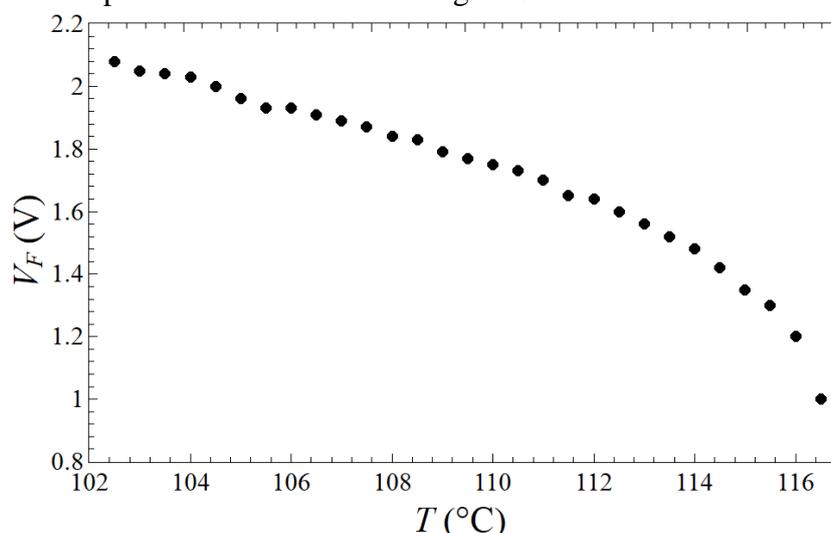


Figure 3-21 Variation des valeurs de la tension de Fréedericksz V_F en fonction de la température pour le CB7CB dans la phase N.

Les mesures ont été faites sur une cellule planaire PVA remplie par CB7CB dans la phase N à 110°C. L'application d'un champ électrique perpendiculaire aux lames de fréquence de 10 KHz et correspondant à une tension de 1.9V égale à la tension de Fréedericksz V_F , induit un changement de la biréfringence à cause du basculement des molécules. La Figure 3-21 montre que la baisse de la température génère une augmentation de V_F dans la phase N. En s'approchant de la transition de phase, la valeur de V_F augmente et, à la température de la transition la réponse mesurée change et nous ne pouvons plus ajuster les données. L'impossibilité de mesurer V_F indique que nous sommes à la température de la transition de phase.

La Figure 3-22 montre l'évolution de V_F en fonction de la température réduite (Tr) des mélanges de 8CB/CB7CB et du 8CB pur. Tr est définie comme le rapport entre la température de l'expérience et la température de la transition Iso/N en degrés Kelvin. A un même Tr deux nématique possèdent le même paramètre d'ordre. A une même température réduite, l'ajout de CB7CB au 8CB réduit initialement la valeur de V_F . Ainsi nous trouvons que les mélanges à des concentrations inférieures à 42% de CB7CB présentent des valeurs plus basses que le 8CB. Les mélanges à des concentrations supérieures à 42% de CB7CB montrent des valeurs de V_F plus élevées jusqu'à arriver à la valeur du CB7CB pur montré en Figure 3-21c. En revanche, la

situation est différente si on compare les valeurs de V_F à la limite basse de la phase N. A la transition N/SmA du 8CB la valeur de V_F est autour de 1V alors que tous les mélanges présentent des valeurs de V_F plus élevées à la transition de la phase N vers la phase NTB ou SmA (voir Figure 3-22). Par exemple, le mélange à 18.6% de CB7CB possède une valeur de seuil autour de 1.35V.

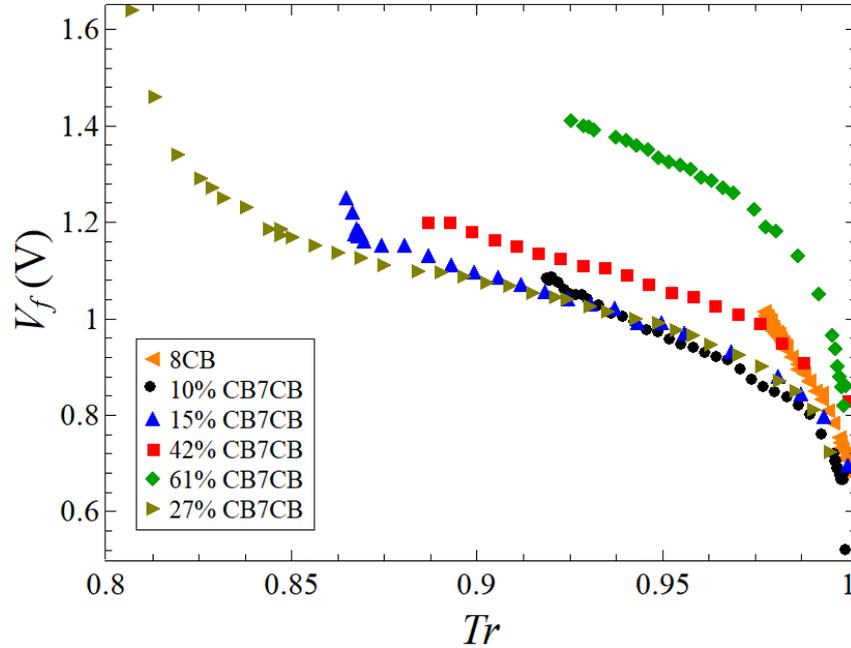


Figure 3-22 Mesure de la tension de Fréedericksz V_F en fonction de la température réduite Tr pour le 8CB et pour plusieurs mélanges 8CB/CB7CB.

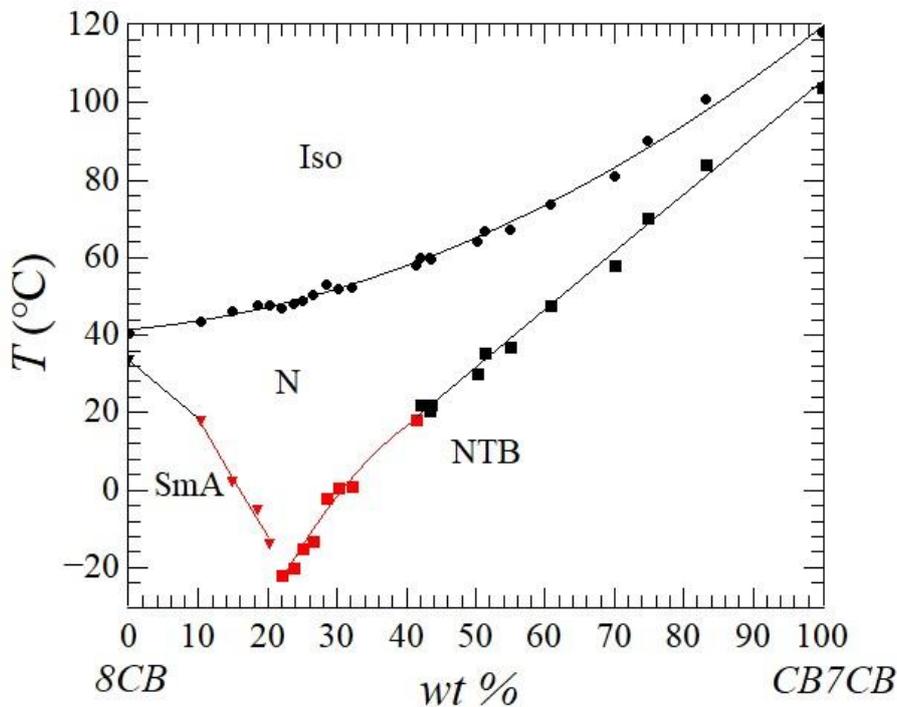


Figure 3-23 Diagramme de phase obtenu à l'aide de la microscopie polarisante (données noires) et des mesures diélectriques (données rouges) des mélanges 8CB/CB7CB à différentes concentrations massiques (wt%). Les disques présentent les températures de transition Iso/N. Les carrés présentent les températures de transition N/NTB. Les triangles présentent les températures de transition N/SmA.

Les mesures de V_F en fonction de la température dans la phase N nous ont permis d'obtenir les températures de transition dans la plage 15-40% du CB7CB et de compléter une partie du diagramme de phases des mélanges 8CB/CB7CB qui est présenté en Figure 3-23. Celui-ci montre une baisse forte des températures de transition N/NTB et N/SmA autour de la concentration du 20% de CB7CB. Cependant le diagramme n'est pas complet. Comme nous n'avons pas vu de mélange présentant toutes les trois phases (N, NTB et SmA) nous ne pouvons pas affirmer l'existence d'un point triple autour de la concentration du 20% de CB7CB aux températures très basses (jusqu'à -20 °C, voir Figure 3-23). Il est vraisemblable qu'à cette température il puisse également y avoir cristallisation et/ou démixtion des mélanges.

V. Caractérisation physique des mélanges binaires 8CB/CB7CB

Les mélanges 8CB/CB7CB permettent d'obtenir facilement une phase NTB assez stable à plus basse température. Dans l'optique de futures applications, nous avons caractérisé les mélanges dans toute la gamme de concentration.

V.1 Biréfringence

Les mesures du retard optique ont été réalisées à l'aide d'un polarscope dans des cellules planaires P6/PVA, qui offrent une excellente orientation planaire de la phase NTB du CB7CB (voir Chapitre II). Dans la Figure 3-24a nous rappelons la courbe de biréfringence du CB7CB qui a été décrite dans le chapitre 2. La biréfringence de la phase N possède l'allure habituelle des phases nématiques souvent ajustée par la formule de Haller :

$$\Delta n = \Delta n_0 \left(1 - \frac{T}{T_{Iso/N}} \right)^\beta \quad (98)$$

L'ajustement des points expérimentaux conduit à une valeur de biréfringence extrapolée au zéro absolu de $\Delta n_0 = 0.213$, à une température de transition Iso/N de $T_{Iso/N} = 117^\circ\text{C}$ et à un exposant β voisin de 0.142. La transition N/NTB est caractérisée par un petit saut de la biréfringence de $\Delta n = 0.0034$. La valeur de Δn diminue ensuite rapidement dans la phase NTB à cause de la structure hélicoïdale de cette phase [2] et de la présence d'un angle de tilt. Cette variation, bien décrite pour le CB7CB, est assez différente dans les mélanges étudiés. Ainsi la courbe de Δn du mélange à 43% de CB7CB présente un comportement inhabituel. Ce mélange transite de la phase isotrope vers la phase nématique à 60°C et de la phase nématique vers la phase NTB à 22°C . La Figure 3-24b montre la variation de la biréfringence en fonction de la température de 62°C à 10°C . Juste en-dessous de la phase isotrope, la biréfringence peut toujours être ajustée par la formule de Haller. Les paramètres utilisés pour ajuster les points expérimentaux par la formule de Haller sont $\Delta n_0 = 0.215$, $T_{Iso/N} = 60^\circ\text{C}$ et $\beta = 0.23$. Cet ajustement n'est cependant valable que sur une petite partie de la phase nématique : un intervalle de 20°C n'est pas décrit

correctement au-dessus de la transition de phase vers le NTB. Ceci semble indiquer des effets pré-transitionnels très importants. À la transition N/NTB, indiquée par la ligne verticale, la valeur de Δn ne change pas. Au-delà de la transition, elle ne diminue pas et sa valeur reste voisine de 0.165. Ce comportement est en accord avec nos autres observations montrant des caractéristiques proches de celles d'une transition de second ordre [84].

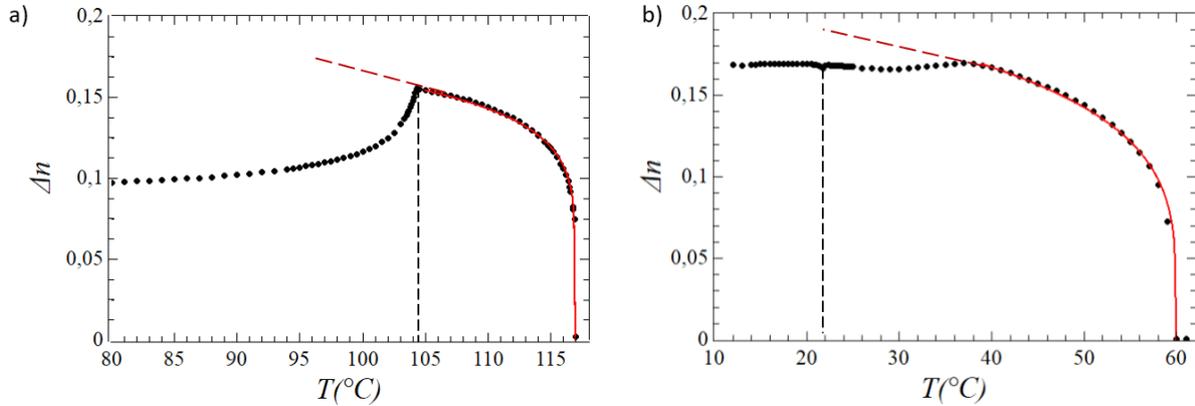


Figure 3-24 Mesures de la biréfringence (Δn) en fonction de la température. La ligne verticale hachée désigne la transition N/NTB et la courbe rouge est le fit de des données de la biréfringence dans la phase N. a) Biréfringence du CB7CB mesurée dans la phase N et NTB. b) Biréfringence du mélange à 43% de CB7CB mesurée dans la phase N et NTB.

V.2 Propriétés diélectriques et élastiques

Nous avons mesuré les propriétés diélectriques des mélanges pour connaître leur comportement au voisinage de la transition N/NTB ou N/SmA. Les constantes diélectriques mesurées pour le 8CB sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [80]. Les courbes des permittivités diélectriques mesurées en fonction de la température réduite (Figure 3-25a) montrent que l'augmentation de la concentration du CB7CB dans les mélanges diminue la valeur de la permittivité diélectrique parallèle (ϵ_{\parallel}) et augmente celle de la permittivité diélectrique perpendiculaire (ϵ_{\perp}). Cela se traduit par une baisse de la valeur de l'anisotropie diélectrique ($\Delta\epsilon$) des mélanges comparativement à celle du 8CB comme indiqué en Figure 3-25b.

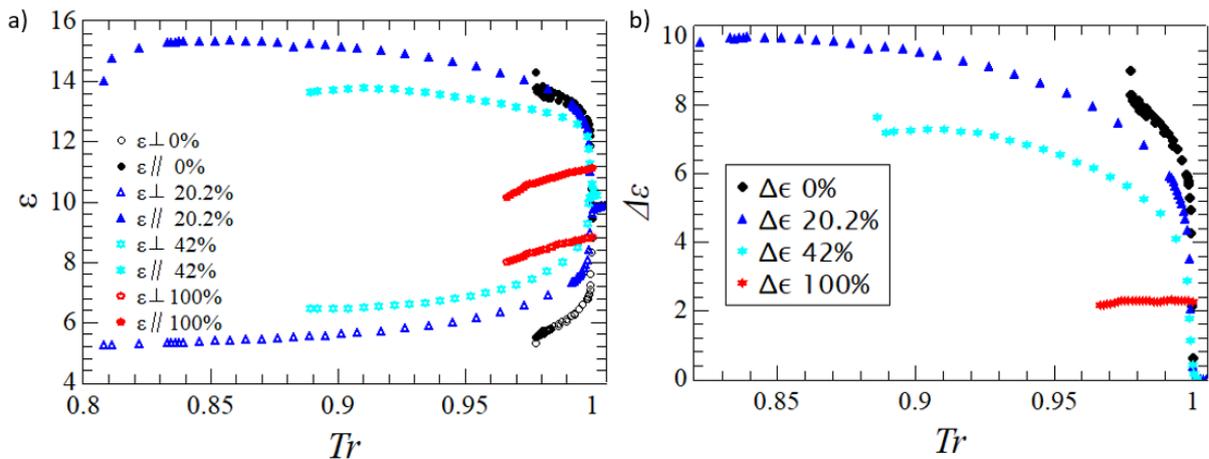


Figure 3-25 Mesures des propriétés diélectriques en fonction de la température réduite Tr dans la phase N des mélanges 8CB/CB7CB. a) Les constantes diélectriques sont montrées pour différents mélanges. Les symboles pleins présentent la constante diélectrique parallèle ϵ_{\parallel} alors que les symboles creux présentent la constante diélectrique perpendiculaire ϵ_{\perp} . b) L'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon$ est montrée pour les mêmes mélanges.

Les constantes élastiques ont été obtenues à partir de mesures diélectriques lors des ajustements des courbes $\varepsilon(V)$. La Figure 3-26 montre que la constante élastique de Splay K_{11} mesurée dans la phase N du CB7CB a une valeur proche de celle du 8CB (7.1 pN et 7.2 pN respectivement à $Tr=0.98$). L'ajout du CB7CB au 8CB fait baisser les valeurs de K_{11} jusqu'à un minimum obtenu à la concentration de 26% en CB7CB ($K_{11} = 3.9$ pN à Tr 0.98). Ensuite K_{11} commence à augmenter pour atteindre la valeur du CB7CB pur qui est très proche de celle du 8CB.

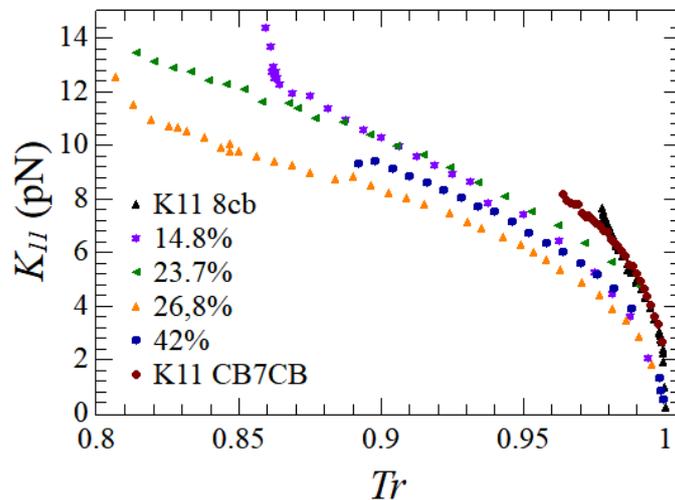


Figure 3-26 Constantes élastiques de Splay (K_{11}) du 8CB (triangles noirs), du CB7CB (losanges bordeaux) et des différents mélanges 8CB/CB7CB mesurées dans la phase N en fonction de la température réduite Tr . Le mélange à 14.8% de CB7CB est montré par les étoiles violettes; le mélange à 23.7% de CB7CB par les triangles verts; le mélange à 26.8% de CB7CB par les triangles orange; le mélange à 42% de CB7CB par les carrés bleus.

Les constantes élastiques de Bend K_{33} de la phase N des composants étudiés sont présentées dans la Figure 3-27. Le 8CB et le mélange à 14% de CB7CB montrent des valeurs divergentes de K_{33} au voisinage de la transition N/SmA (Figure 3-27a). Pour les autres mélanges de concentrations plus grandes, par contre, cette divergence n'est pas observée. Ainsi le mélange proche de 20%, pour lequel la phase de basse température est également la phase SmA, possède un module quasi-constant dans toute la plage nématique (voir Figure 3-27b). Au-delà de cette concentration, on observe une diminution de K_{33} dans la phase N en s'approchant de la transition de phase N/NTB. Ainsi le mélange à 42% montre une valeur très faible de K_{33} à l'approche de la transition de phase N/NTB.

L'évolution de la constante élastique de Bend suit celle qui est qualitativement attendue. En effet, dans la phase smectique, le Bend est extrêmement coûteux et une divergence du module est attendue lorsqu'on approche de la phase smectique. L'existence de la phase NTB, dans le modèle de I. Dozov [2] repose sur une valeur de K_{33} négative. On s'attend donc à ce que ce module tende vers zéro dans la phase N en s'approchant de la transition N/NTB. Un tel exemple de transition N/NTB est le mélange au 42% de CB7CB. Nous voyons cependant dans la Figure 3-27b que nous ne pouvons pas différencier les deux transitions en se basant seulement sur la valeur de K_{33} . Ainsi les modules des mélanges de 20.2% et 42% ont-ils des comportements très proches. Au contraire, en connaissant la nature de chaque transition nous pouvons remarquer que les constantes élastiques K_{33} des mélanges qui montrent la transition N/NTB sont les seules

à s'approcher au zéro. Notons enfin que les valeurs de K_{33} mesurées du CB7CB sont comparables à celles de la référence [64].

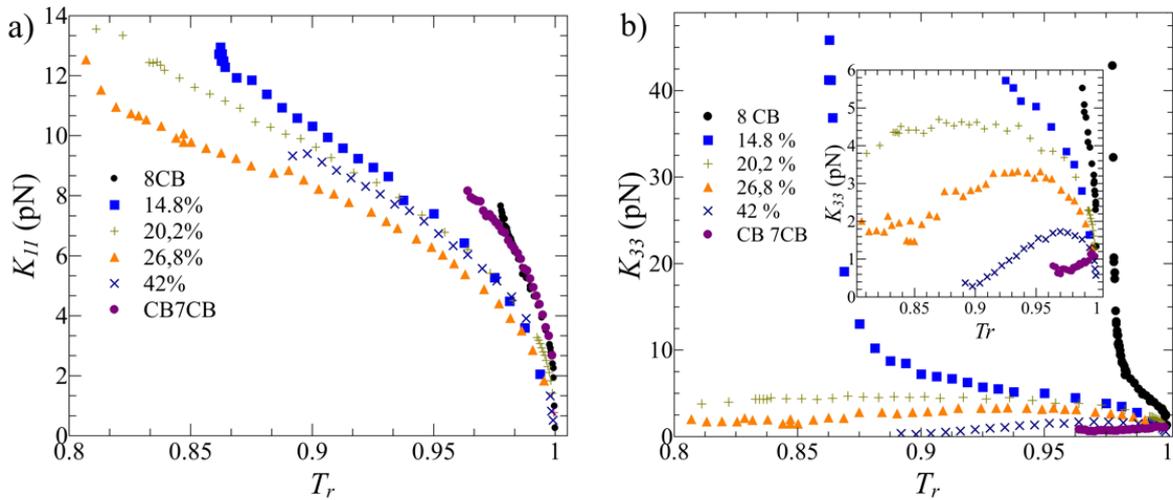


Figure 3-27 Constantes élastiques de Bend (K_{33}) du 8CB (losanges noirs), du CB7CB (losanges violettes) et des différents mélanges 8CB/CB7CB mesurées dans la phase N en fonction de la température réduite. La figure b) est un zoom de la figure a).

VI. Propriétés d'alignement

Une propriété inattendue et très intéressante des mélanges étudiés concerne leurs propriétés d'ancrage. La possibilité d'orienter verticalement (orientation homéotrope) des molécules d'un CL facilite beaucoup les mesures physiques telle que les mesures électrocliniques et est intéressante pour de nombreuses applications [30]. Malheureusement une bonne orientation homéotrope de la phase NTB est extrêmement difficile à obtenir. Une orientation quasi-homéotrope du CB7CB a pu être obtenue en appliquant des champs électriques [85]. Une orientation spontanée homéotrope sur des couches d'alignement telles que les silanes (voir chapitre précédent) n'est cependant pas observée contrairement au cas de nombreux CL possédant des groupes cyanobiphényles. Dans des cellules à traitement homéotrope tel que le DMOAP, la phase N du CB7CB montre ainsi des textures planaires dégénérées et la phase NTB des textures en rayures localement orientées [4] (voir Figure 3-28a et Figure 3-28b).

Dans des cellules avec couches d'alignement DMOAP, les phases N et NTB de certains mélanges présentent cependant des textures homéotrope spontanées (voir Figure 3-28c et Figure 3-28d). Il s'agit des mélanges de concentration inférieure à 50% de CB7CB. Cette orientation est probablement due à la présence d'une quantité suffisante de molécules de 8CB qui s'orientent spontanément perpendiculairement aux surfaces. Nous n'avons pas mesuré la force d'ancrage de ces alignements. L'observation de textures hybrides caractéristiques (voir Figure 3-28e et Figure 3-28f) dans des cellules mixtes traitées par PVA et DMOAP indique cependant que l'ancrage est suffisamment fort car l'orientation planaire n'est pas imposée au second substrat. La Figure 3-28e montre ainsi la texture de phase N présentant des parois de

retournements. La Figure 3-28f montre la phase NTB correspondante qui présente des rides perpendiculaires à la direction de brossage.

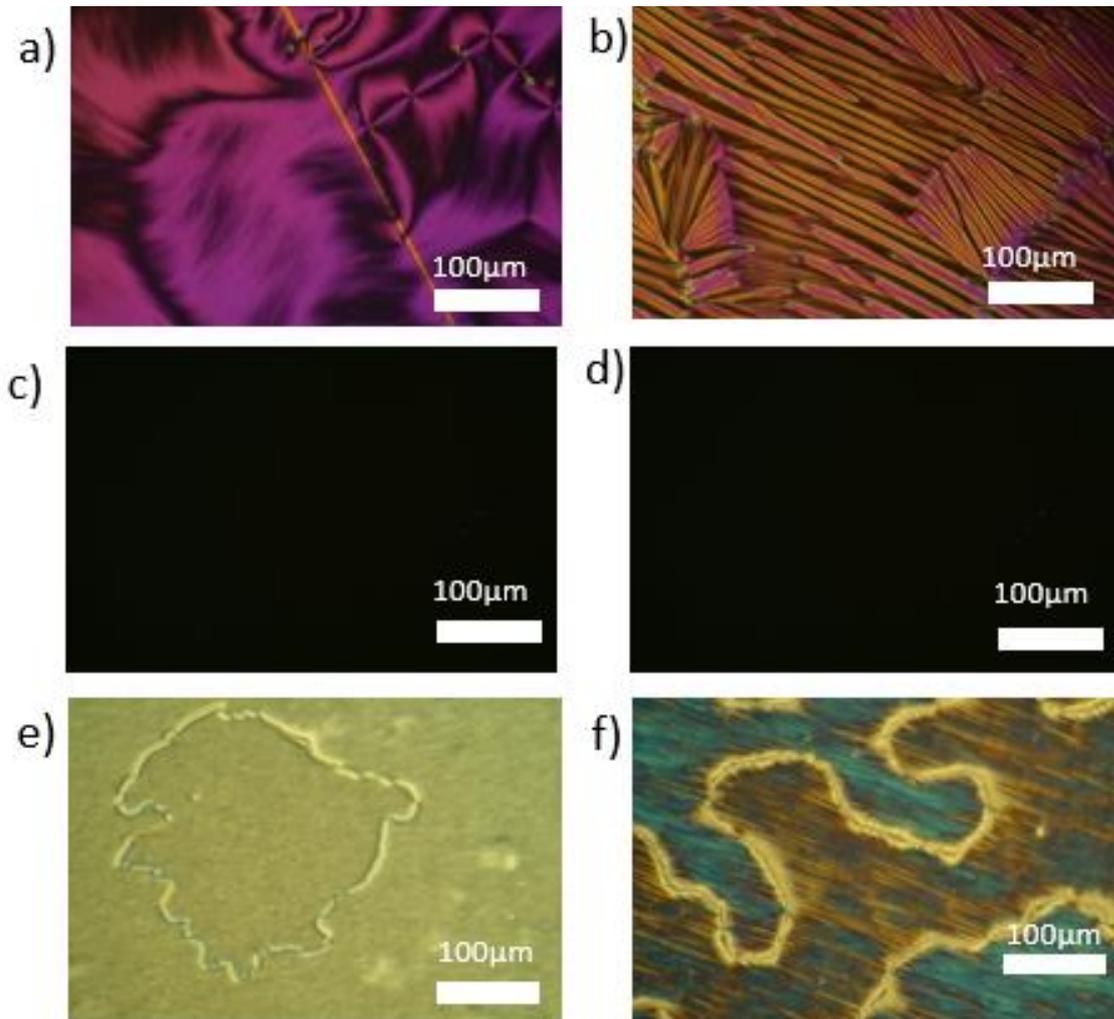


Figure 3-28 Textures des phases N et NTB du CB7CB et des mélanges 8CB/CB7CB obtenues par microscopie optique et dans différentes conditions de traitement de surface (DMOAP ou DMOAP/PVA). a) Texture planaire dégénérée de la phase N du CB7CB à 110°C (traitement DMOAP). b) Texture en rayures localement orientées de la phase NTB du CB7CB à 102°C (traitement DMOAP). c.,d) Textures homéotrope de la phase N à 30°C (c) et NTB à 15°C (d) d'un mélange 8CB/CB7CB à 43%wt de CB7CB (DMOAP). e.,f) Textures hybrides des phases N (e) et NTB (f) du mélange à 43%wt de CB7CB (cellules mixtes DMOAP/PVA).

VII. Conclusions

En conclusion, nos études ont montré pour la première fois que les mélanges de CB7CB avec des cristaux liquides cyanobiphényles smectiques permettent de baisser la température de transition N/NTB. En particulier pour les mélanges de CB7CB/8CB nous avons réussi à obtenir une phase NTB stable (plus de 6 mois) à la température ambiante. Malgré leur ressemblance macroscopique, le diagramme de phases montre que les phases SmA et NTB semblent incompatibles et restent séparées par une phase N jusqu'à des températures très basses de -20°C.

Nous avons caractérisé les transitions N/NTB des mélanges 8CB/CB7CB pour comprendre l'évolution de leurs propriétés physiques en fonction de la concentration de 8CB. La mesure optique de la biréfringence d'un mélange à 43% de CB7CB a montré un comportement inhabituel de la courbe de biréfringence de la phase N (par rapport au CB7CB pur) qui est caractérisée par un effet pré-transitionnel fort pour tous les mélanges de concentration en CB7CB $\lesssim 50\%$. Cet effet pré-transitionnel peut être dû à la large plage de température (plus de 40°C à ces concentrations) de la phase N qui peut induire une saturation du paramètre d'ordre nématique.

Les propriétés diélectriques des mélanges montrent une augmentation de l'anisotropie diélectrique de la phase N par rapport à celle du CB7CB. Cet aspect pourra être intéressant pour les applications qui nécessitent une anisotropie positive.

À partir des données diélectriques, nous avons constaté que la valeur mesurée de la constante élastique K_{33} est plus basse à la transition N/NTB que celle à la transition N/SmA. Ces résultats expérimentaux sont compatibles avec la théorie [2] qui prévoit la formation d'une phase NTB lorsque K_{33} devient négative

Enfin, nous avons réussi à obtenir pour la première fois des textures homéotropes spontanées avec un simple traitement de surface, un résultat qui ouvre des nouvelles possibilités pour les applications.

Conclusions générales

Cette thèse a porté sur l'étude de la phase NTB afin de mieux la comprendre pour l'utiliser dans les applications. En particulier, cette étude s'est focalisée sur deux caractéristiques de la phase NTB qui posaient des problèmes préliminaires à toute utilisation applicative. La première concernait la difficulté d'obtenir des textures uniformes dans la phase NTB alors que la deuxième portait sur l'absence de phases NTB stables à température ambiante. Ces défis ont été abordés successivement à travers deux études distinctes. L'étude des textures a été abordée en étudiant des couches d'alignement variées et en changeant les paramètres d'ancrage afin de mieux comprendre l'origine des instabilités de type Helfrich Hurault observées en cellules minces et mieux maîtriser l'alignement de la phase NTB. Dans la seconde étude, de nouveaux mélanges binaires ont été réalisés et étudiés afin d'abaisser la plage de température de la phase NTB et lui assurer une bonne stabilité à la température ambiante.

Dans la première étude nous avons observé les variations des textures en fonction de la nature des ancrages ainsi qu'en fonction des paramètres d'ancrage d'une couche d'alignement particulière pour le cristal liquide CB7CB, un dimère de cyanobiphényles. Les observations faites sur les cellules ayant des ancrages planaires forts (PVA ou NI brossés), ont montré des textures typiques périodiques de la phase NTB. Ces textures « en rayures » présentent un pas égal au double de l'épaisseur de la cellule. Le même résultat a été obtenu avec des cellules formées à partir des lames traitées par le SiOx évaporé à 60° (ancrage inorganique sans prétilt), alors que les cellules formées à partir des lames traitées par le SiOx évaporé à 80° (prétilt d'environ 20°) ont montré des textures sans rayures mais présentant de nombreuses coniques focales. Par ailleurs, un silane (DMOAP) qui induit habituellement un ancrage homéotrope pour les monomères cyanobiphényles donne un ancrage planaire dégénéré pour le CB7CB. Dans des cellules ainsi traitées, la phase NTB montre des textures en rayures localement orientées mais avec un pas différent du double de l'épaisseur de la cellule.

Ces résultats ont clairement montré le rôle important de l'ancrage dans la formation des textures observées. A partir de ces conclusions nous avons décidé d'explorer les textures induites par le copolymère P6, dont la force d'ancrage peut être modifiée par insolation UV. Une étude complète de la variation des textures en fonction de la force d'ancrage du P6 a pu ainsi être menée. Les ancrages azimutaux et zénithaux du CB7CB sur le P6 ont ainsi été caractérisés en phase nématique et reliés à l'évolution observée des textures en phase NTB. Les résultats sont originaux : la variation du temps d'insolation modifie à la fois la longueur d'extrapolation azimutale de l'ancrage et le pas des rayures alors que la longueur d'extrapolation zénithale reste

inchangée. Cela indique que les textures en rayure ne sont pas une propriété intrinsèque de la phase NTB mais dépendent principalement de la force d'ancrage azimutale. La modélisation grossière de ces résultats peut être faite en incluant les ancrages dans le traitement classique de l'instabilité de Helfrich Hurault.

Ces résultats nous ont également permis d'aligner des phases NTB en fabriquant des cellules composées d'une lame traitée par du P6 brossé sans UV, d'ancrage azimutal très faible, et d'une lame traitée par PVA qui donne un ancrage fort avec un axe facile bien défini. De cette manière nous avons réussi à obtenir des textures homogènes de la phase NTB à l'échelle d'une cellule pour la première fois.

Le second objectif était d'obtenir une phase NTB stable à température ambiante. Pour cela, nous avons réalisé des mélanges binaires de composés cyanobiphényles smectiques (8CB, 10CB et 8OCB) et de CB7CB. Chacun de ces mélanges abaisse fortement la température de la transition NTB/N mais seul le système binaire 8CB/CB7CB permet d'obtenir des phases NTB stables à température ambiante voire bien en-dessous. Ces mélanges ont donc été caractérisés en détail en commençant par l'établissement exact du diagramme de phase en combinant plusieurs techniques (microscopie optique, DRX, mesures diélectriques). Les mesures calorimétriques des transitions de phase N/NTB ont montré que l'enthalpie décroît avec l'ajout de 8CB et devient quasi nulle pour des mélanges contenant entre ~20% et ~40% de CB7CB. La mesure de biréfringence des mélanges correspondants montre également une absence de changement de valeur de la biréfringence à la transition. Ces deux résultats indiquent que l'on se rapproche d'une transition de second ordre.

Ce système nous a également permis d'étudier le comportement de la phase nématique lorsque la phase de plus basse température passe d'une phase NTB à une phase SmA. Pour cela nous avons effectué des mesures diélectriques en phase nématique dans tout le diagramme de phase. L'anisotropie diélectrique des mélanges est, sans surprise, plus grande que celle du CB7CB pur en raison de la forte anisotropie diélectrique du 8CB. L'évolution des constants élastiques est quant à elle beaucoup plus marquée. C'est en particulier le cas de la constante élastique K_{33} . Il était déjà bien connu que la constante de flexion du CB7CB diminuait fortement en s'approchant de la phase NTB. Nous avons mis en évidence que cette constante prenait des valeurs plus basses encore dans certains mélanges intermédiaires. Ceci est surprenant car la constante élastique K_{33} du 8CB diverge lorsque la température diminue. En fait on observe une variation extrêmement rapide de K_{33} dans le diagramme des phases le long de la frontière inférieure de la phase nématique. Elle tend à s'annuler si la phase inférieure est la phase NTB alors qu'elle diverge à la transition N/SmA.

Pour terminer, nous avons également mis en évidence dans ces mélanges un phénomène potentiellement intéressant. La phase NTB du CB7CB ne s'oriente pas homéotropiquement avec les traitements classiques comme le DMOAP. En ajoutant du 8CB, on observe une transition d'ancrage, d'un ancrage planaire vers un alignement homéotrope spontané. Les mélanges intermédiaires ont donc des caractéristiques NTB fortes tout en pouvant être alignés facilement ce qui pourrait ouvrir la voie à leur utilisation dans des applications.

Références

1. Meyer, R.B. Structural problems in liquid crystal physics. In *Les Houches summer school in theoretical physics; Molecular Fluids*; Balian, R., Weill, G., Eds.; Gordon and Breach: New York, NY, USA, 1976; Vol. 25, pp. 316–320 ISBN 0-677-16020-8.
2. Dozov, I. On the Spontaneous Symmetry Breaking in the Mesophases of Achiral Banana-Shaped Molecules. *Europhys. Lett. EPL* **2001**, *56*, 247–253, doi:10.1209/epl/i2001-00513-x.
3. Panov, V.P.; Balachandran, R.; Nagaraj, M.; Vij, J.K.; Tamba, M.G.; Kohlmeier, A.; Mehl, G.H. Microsecond Linear Optical Response in the Unusual Nematic Phase of Achiral Bimesogens. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 261903, doi:10.1063/1.3671996.
4. Meyer, C.; Luckhurst, G.R.; Dozov, I. Flexoelectrically Driven Electroclinic Effect in the Twist-Bend Nematic Phase of Achiral Molecules with Bent Shapes. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 067801, doi:10.1103/PhysRevLett.111.067801.
5. Lehmann, O. Über Fliessende Krystalle. *Z. Für Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462–472.
6. Friedel, G. Les États Mésomorphes de La Matière. *AnPh* **1922**, *9*, 273–474.
7. Panov, V.P.; Nagaraj, M.; Vij, J.K.; Panarin, Yu.P.; Kohlmeier, A.; Tamba, M.G.; Lewis, R.A.; Mehl, G.H. Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 167801, doi:10.1103/PhysRevLett.105.167801.
8. Beguin, L.; Emsley, J.W.; Lelli, M.; Lesage, A.; Luckhurst, G.R.; Timimi, B.A.; Zimmermann, H. The Chirality of a Twist–Bend Nematic Phase Identified by NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7940–7951, doi:10.1021/jp302705n.
9. Chen, D.; Porada, J.H.; Hooper, J.B.; Klitnick, A.; Shen, Y.; Tuchband, M.R.; Korblova, E.; Bedrov, D.; Walba, D.M.; Glaser, M.A.; et al. Chiral Helical Ground State of Nanoscale Pitch in a Nematic Liquid Crystal of Achiral Molecular Dimers. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 15931–15936, doi:10.1073/pnas.1314654110.
10. Barnes, P.J.; Douglass, A.G.; Heeks, S.K.; Luckhurst, G.R. An Enhanced Odd-Even Effect of Liquid Crystal Dimers Orientational Order in the α,ω -Bis(4'-

- Cyanobiphenyl-4-Y1)Alkanes. *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 603–613, doi:10.1080/02678299308026332.
11. Cestari, M.; Diez-Berart, S.; Dunmur, D.A.; Ferrarini, A.; de la Fuente, M.R.; Jackson, D.J.B.; Lopez, D.O.; Luckhurst, G.R.; Perez-Jubindo, M.A.; Richardson, R.M.; et al. Phase Behavior and Properties of the Liquid-Crystal Dimer 1'',7''-Bis(4-Cyanobiphenyl-4'-Y1) Heptane: A Twist-Bend Nematic Liquid Crystal. *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 031704, doi:10.1103/PhysRevE.84.031704.
 12. Fernandes, P. Nouvelles Études Structurales de Cristaux Liquides Par Réflectivité et Diffraction Résonante Des Rayons X, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I: Bordeaux, 2007.
 13. Sánchez-Somolinos, C.; de Haan, L.T.; Schenning, A.P.H.J.; Bastiaansen, C.W.M.; Broer, D.J. Engineered Complex Molecular Order in Liquid Crystals towards Unusual Optics and Responsive Mechanics.; Chien, L.-C., Broer, D.J., Chigrinov, V., Yoon, T.-H., Eds.; San Francisco, California, USA, March 5 2013; p. 864204.
 14. Oseen, C.W. The Theory of Liquid Crystals. *Trans. Faraday Soc.* **1933**, *29*, 883, doi:10.1039/tf9332900883.
 15. Frank, F.C. I. Liquid Crystals. On the Theory of Liquid Crystals. *Discuss. Faraday Soc.* **1958**, *25*, 19, doi:10.1039/df9582500019.
 16. Rapini, A.; Papoular, M. Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois. *J. Phys. Colloq.* **1969**, *30*, C4-54-C4-56, doi:10.1051/jphyscol:1969413.
 17. Gennes, P.G. de; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*; Clarendon Press, 1993; ISBN 978-0-19-851785-6.
 18. Self, R.H.; Please, C.P.; Sluckin, T.J. Deformation of Nematic Liquid Crystals in an Electric Field. *Eur. J. Appl. Math.* **2002**, *13*, 1–23, doi:10.1017/S0956792501004740.
 19. Boltenhagen, P.; Kleman, M.; Lavrentovich, O.D. Freeze-Fracture Observations in the $L\alpha$ Phase of a Swollen Surfactant in the Vicinity of the $L3$ and the $L1$ Phase Transitions. *J. Phys. II* **1994**, *4*, 1439–1448, doi:10.1051/jp2:1994209.
 20. Williams, C.E.; Kléman, M. Dislocations, Grain Boundaries and Focal Conics in Smectics A. *J. Phys. Colloq.* **1975**, *36*, C1-315-C1-320, doi:10.1051/jphyscol:1975152.
 21. Meyer, C.; Le Cunff, L.; Belloul, M.; Foyart, G. Focal Conic Stacking in Smectic A Liquid Crystals: Smectic Flower and Apollonius Tiling. *Materials* **2009**, *2*, 499–513, doi:10.3390/ma2020499.
 22. Honglawan, A.; Beller, D.A.; Cavallaro, M.; Kamien, R.D.; Stebe, K.J.; Yang, S. Topographically Induced Hierarchical Assembly and Geometrical Transformation of Focal Conic Domain Arrays in Smectic Liquid Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 34–39, doi:10.1073/pnas.1214708109.
 23. Gennes, P.G. de; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*; Clarendon Press, 1993; ISBN 978-0-19-851785-6.
 24. Helfrich, W. Deformation of Cholesteric Liquid Crystals with Low Threshold Voltage. *Appl. Phys. Lett.* **1970**, *17*, 531–532.
 25. Hurault, J.P. Static Distortions of a Cholesteric Planar Structure Induced by Magnetic or Ac Electric Fields. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2068–2075, doi:10.1063/1.1680293.

26. Helfrich, W. Deformation of Cholesteric Liquid Crystals with Low Threshold Voltage. *Appl. Phys. Lett.* **1970**, *17*, 531–532, doi:10.1063/1.1653297.
27. Ribotta, R. Instabilités mécaniques et thermo-mécaniques dans les cristaux liquides smectiques. *J. Phys. Colloq.* **1976**, *37*, C1-7-C1-8, doi:10.1051/jphyscol:1976103.
28. Panov, V.P.; Nagaraj, M.; Vij, J.K.; Panarin, Yu.P.; Kohlmeier, A.; Tamba, M.G.; Lewis, R.A.; Mehl, G.H. Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 167801, doi:10.1103/PhysRevLett.105.167801.
29. Borshch, V.; Kim, Y.-K.; Xiang, J.; Gao, M.; Jákli, A.; Panov, V.P.; Vij, J.K.; Imrie, C.T.; Tamba, M.G.; Mehl, G.H.; et al. Nematic Twist-Bend Phase with Nanoscale Modulation of Molecular Orientation. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2635, doi:10.1038/ncomms3635.
30. Meyer, C.; Luckhurst, G.R.; Dozov, I. The Temperature Dependence of the Heliconical Tilt Angle in the Twist-Bend Nematic Phase of the Odd Dimer CB7CB. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 318–328, doi:10.1039/C4TC01927J.
31. Panov, V.P.; Balachandran, R.; Vij, J.K.; Tamba, M.G.; Kohlmeier, A.; Mehl, G.H. Field-Induced Periodic Chiral Pattern in the N_x Phase of Achiral Bimesogens. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 234106, doi:10.1063/1.4769458.
32. Šepelj, M.; Lesac, A.; Baumeister, U.; Diele, S.; Nguyen, H.L.; Bruce, D.W. Intercalated Liquid-Crystalline Phases Formed by Symmetric Dimers with an α,ω -Diiminoalkylene Spacer. *J Mater Chem* **2007**, *17*, 1154–1165, doi:10.1039/B612517D.
33. Ivšić, T.; Vinković, M.; Baumeister, U.; Mikleušević, A.; Lesac, A. Towards Understanding the N_{TB} Phase: A Combined Experimental, Computational and Spectroscopic Study. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 5000–5007, doi:10.1039/C5RA26078G.
34. Chen, D.; Nakata, M.; Shao, R.; Tuchband, M.R.; Shuai, M.; Baumeister, U.; Weissflog, W.; Walba, D.M.; Glaser, M.A.; MacLennan, J.E.; et al. Twist-Bend Heliconical Chiral Nematic Liquid Crystal Phase of an Achiral Rigid Bent-Core Mesogen. *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 022506, doi:10.1103/PhysRevE.89.022506.
35. Jansze, S.M.; Martínez-Felipe, A.; Storey, J.M.D.; Marcelis, A.T.M.; Imrie, C.T. A Twist-Bend Nematic Phase Driven by Hydrogen Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, n/a-n/a, doi:10.1002/anie.201409738.
36. Dozov, I. On the Spontaneous Symmetry Breaking in the Mesophases of Achiral Banana-Shaped Molecules. *Europhys. Lett. EPL* **2001**, *56*, 247–253, doi:10.1209/epl/i2001-00513-x.
37. Barbero, G.; Evangelista, L.R.; Rosseto, M.P.; Zola, R.S.; Lelidis, I. Elastic Continuum Theory: Towards Understanding of the Twist-Bend Nematic Phases. *Phys. Rev. E* **2015**, *92*, 030501, doi:10.1103/PhysRevE.92.030501.
38. Rosseto, M.P.; Evangelista, L.R.; Simonário, P.S.; Zola, R.S. Coarse-Grained Model of the Nematic Twist-Bend Phase from a Stable State Elastic Energy. *Phys. Rev. E* **2020**, *101*, 012702, doi:10.1103/PhysRevE.101.012702.
39. Dozov, I.; Meyer, C. Analogy between the Twist-Bend Nematic and the Smectic A Phases and Coarse-Grained Description of the Macroscopic N_{TB} Properties. *Liq. Cryst.* **2016**, 1–20, doi:10.1080/02678292.2016.1226972.

40. Meyer, C.; Dozov, I. Local Distortion Energy and Coarse-Grained Elasticity of the Twist-Bend Nematic Phase. *Soft Matter* **2016**, *12*, 574–580, doi:10.1039/C5SM02018B.
41. Parsouzi, Z.; Shamid, S.M.; Borshch, V.; Challa, P.K.; Baldwin, A.R.; Tamba, M.G.; Welch, C.; Mehl, G.H.; Gleeson, J.T.; Jakli, A.; et al. Fluctuation Modes of a Twist-Bend Nematic Liquid Crystal. *Phys. Rev. X* **2016**, *6*, 021041, doi:10.1103/PhysRevX.6.021041.
42. Challa, P.K.; Borshch, V.; Parri, O.; Imrie, C.T.; Sprunt, S.N.; Gleeson, J.T.; Lavrentovich, O.D.; Jákli, A. Twist-Bend Nematic Liquid Crystals in High Magnetic Fields. *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 060501, doi:10.1103/PhysRevE.89.060501.
43. Adlem, K.; Čopič, M.; Luckhurst, G.R.; Mertelj, A.; Parri, O.; Richardson, R.M.; Snow, B.D.; Timimi, B.A.; Tuffin, R.P.; Wilkes, D. Chemically Induced Twist-Bend Nematic Liquid Crystals, Liquid Crystal Dimers, and Negative Elastic Constants. *Phys. Rev. E* **2013**, *88*, 022503, doi:10.1103/PhysRevE.88.022503.
44. Vaupotič, N.; Ali, M.; Majewski, P.W.; Gorecka, E.; Pocięcha, D. Polarization Gratings Spontaneously Formed from a Helical Twist-Bend Nematic Phase. *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2566–2571, doi:10.1002/cphc.201800360.
45. Luo, Q.; Hu, W.; Liu, Z.; Sun, Z.; Ming, N. Alignment of Liquid Crystal on the Polyimide Films Irradiated by Pulsed Ultraviolet Laser. In Proceedings of the 9th International Symposium on Electrets (ISE 9) Proceedings; IEEE, 1996; pp. 662–667.
46. Chen, W.; Martinez-Miranda, L.J.; Hsiung, H.; Shen, Y.R. Orientational Wetting Behavior of a Liquid-Crystal Homologous Series. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1860–1863, doi:10.1103/PhysRevLett.62.1860.
47. Monkade, M.; Boix, M.; Durand, G. Order Electricity and Oblique Nematic Orientation on Rough Solid Surfaces. *Europhys. Lett. EPL* **1988**, *5*, 697–702, doi:10.1209/0295-5075/5/8/006.
48. Kutty, T.R.N.; Fischer, A.G. Planar Orientation of Nematic Liquid Crystals by Chemisorbed Polyvinyl Alcohol Surface Layers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *99*, 301–318, doi:10.1080/00268948308072052.
49. Nespoulous, M. Dynamique de réorientation et piégeage d'un cristal liquide nématique au contact d'une surface solide, Université de Montpellier: Montpellier, 2008.
50. Wang, Y.; Singh, G.; Agra-Kooijman, D.M.; Gao, M.; Bisoyi, H.K.; Xue, C.; Fisch, M.R.; Kumar, S.; Li, Q. Room Temperature Helical Twist-Bend Nematic Liquid Crystal. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 2778–2782, doi:10.1039/C4CE02502D.
51. Salili, S.M.; Kim, C.; Sprunt, S.; Gleeson, J.T.; Parri, O.; Jákli, A. Flow Properties of a Twist-Bend Nematic Liquid Crystal. *RSC Adv* **2014**, *4*, 57419–57423, doi:10.1039/C4RA10008E.
52. Mandle, R.J.; Davis, E.J.; Archbold, C.T.; Cowling, S.J.; Goodby, J.W. Microscopy Studies of the Nematic N_{TB} Phase of 1,11-Di-(1''-Cyanobiphenyl-4-Yl)Undecane. *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 556–566, doi:10.1039/C3TC32137A.
53. Barberi, R.; Dozov, I.; Giocondo, M.; Iovane, M.; Martinot-Lagarde, P.; Stoenescu, D.; Tonchev, S.; Tsonev, L.V. Azimuthal Anchoring of Nematic on Undulated

- Substrate: Elasticity Memory. *Eur. Phys. J. B* **1998**, *6*, 83–91, doi:10.1007/s100510050529.
54. Vilfan, M.; Mertelj, A.; Čopič, M. Dynamic Light Scattering Measurements of Azimuthal and Zenithal Anchoring of Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 041712, doi:10.1103/PhysRevE.65.041712.
55. Yokoyama, H.; van Sprang, H.A. A Novel Method for Determining the Anchoring Energy Function at a Nematic Liquid Crystal-wall Interface from Director Distortions at High Fields. *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 4520–4526, doi:10.1063/1.335352.
56. Nobili, M.; Durand, G. Disorientation-Induced Disorder at a Nematic-Liquid-Crystal-Solid Interface. *Phys. Rev. A* **1992**, *46*, R6174–R6177, doi:10.1103/PhysRevA.46.R6174.
57. Faget, L. Influence des termes d'ordre supérieur dans l'énergie d'ancrage de cristaux liquides nématiques: transitions d'ancrage, application aux ancrages faibles, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan: Cachan.
58. Morris, S.W. Measurements of the Elastic Constants of a Liquid Crystal, University of British Columbia, 1985.
59. Lamarque-Forget, S.; Martinot-Lagarde, P.; Dozov, I. Technique for Local Pretilt Measurement in Nematic Liquid Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, L349–L351, doi:10.1143/JJAP.40.L349.
60. Li, J.; Gauza, S.; Wu, S.-T. Temperature Effect on Liquid Crystal Refractive Indices. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 19–24, doi:10.1063/1.1757034.
61. Bogi, A.; Faetti, S. Elastic, Dielectric and Optical Constants of 4'-Pentyl-4-Cyanobiphenyl. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 729–739, doi:10.1080/02678290010021589.
62. Madhusudana, N.V.; Pratibha, R. Elasticity and Orientational Order in Some Cyanobiphenyls: Part IV. Reanalysis of the Data. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *89*, 249–257, doi:10.1080/00268948208074481.
63. Bunning, J.D.; Faber, T.E.; Sherrell, P.L. The Frank Constants of Nematic 5CB at Atmospheric Pressure. *J. Phys.* **1981**, *42*, 1175–1182, doi:10.1051/jphys:019810042080117500.
64. Babakhanova, G.; Parsouzi, Z.; Paladugu, S.; Wang, H.; Nastishin, Yu.A.; Shiyanovskii, S.V.; Sprunt, S.; Lavrentovich, O.D. Elastic and Viscous Properties of the Nematic Dimer CB7CB. *Phys. Rev. E* **2017**, *96*, 062704, doi:10.1103/PhysRevE.96.062704.
65. Polossat, E.; Dozov, I. New Optical Method for the Measurement of the Azimuthal Anchoring Energy of Nematic Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *282*, 223–233, doi:10.1080/10587259608037578.
66. 1709.07931.Pdf.
67. Pająk, G.; Longa, L.; Chrzanowska, A. Nematic Twist-Bend Phase in an External Field. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115*, E10303–E10312, doi:10.1073/pnas.1721786115.
68. Varanytsia, A.; Chien, L.-C. Giant Flexoelectro-Optic Effect with Liquid Crystal Dimer CB7CB. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 41333, doi:10.1038/srep41333.

69. Trbojevic, N.; Read, D.J.; Nagaraj, M. Dielectric Properties of Liquid Crystalline Dimer Mixtures Exhibiting the Nematic and Twist-Bend Nematic Phases. *Phys. Rev. E* **2017**, *96*, 052703, doi:10.1103/PhysRevE.96.052703.
70. Tuchband, M.R.; Shuai, M.; Graber, K.A.; Chen, D.; Radzihovsky, L.; Klittnick, A.; Foley, L.; Scarbrough, A.; Porada, J.H.; Moran, M. The Twist-Bend Nematic Phase of Bent Mesogenic Dimer CB7CB and Its Mixtures. *ArXiv Prepr. ArXiv151107523* **2015**.
71. Parthasarathi, S.; Rao, D.S.S.; Palakurthy, N.B.; Yelamaggad, C.V.; Krishna Prasad, S. Binary System Exhibiting the Nematic to Twist-Bend Nematic Transition: Behavior of Permittivity and Elastic Constants. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 5056–5062, doi:10.1021/acs.jpcc.6b03048.
72. Ramou, E.; Ahmed, Z.; Welch, C.; Karahaliou, P.K.; Mehl, G.H. The Stabilisation of the N_x Phase in Mixtures. *Soft Matter* **2016**, *12*, 888–899, doi:10.1039/C5SM01961C.
73. Vidal, Jean *Thermodynamique: Application Au Génie Chimique et à l'industrie Pétrolière*; Editions TECHNIP, 1997; ISBN 2-7108-0715-7.
74. Pisipati, V.G.; Ranavavare, S.B.; Freed, J.H. DSC Characterization of Nematic-Smectic and Smectic-Smectic Phase Transitions in N (Pn-Alkoxy Benzilidene)-Pn-Alkylanilines (n O. m). *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1987**, *4*, 181–187.
75. Reig, B.; Vivies, S. Protocole d'utilisation Du Calorimètre Différentiel à Balayage (DSC). **2018**.
76. Dallas, G.; Groh, J.; Kelly, T. Improved DSC Performance Using Tzero™ Technology. 3.
77. Bonvallet, G.A. Differential Scanning Calorimetric Study of the Nematic Liquid Crystal 5CB. 4.
78. Stewart, G.W. X-Ray Diffraction in Liquids. *Rev. Mod. Phys.* **1930**, *2*, 116–122, doi:10.1103/RevModPhys.2.116.
79. Self, R.H.; Please, C.P.; Sluckin, T.J. Deformation of Nematic Liquid Crystals in an Electric Field. *Eur. J. Appl. Math.* **2002**, *13*, 1–23, doi:10.1017/S0956792501004740.
80. Morris, S.W.; Palffy-muhoray, P.; Balzarini, D.A. Measurements of the Bend and Splay Elastic Constants of Octyl-Cyanobiphenyl. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *139*, 263–280, doi:10.1080/00268948608080132.
81. Van Roie, B.; Leys, J.; Denolf, K.; Glorieux, C.; Pitsi, G.; Thoen, J. Weakly First-Order Character of the Nematic-Isotropic Phase Transition in Liquid Crystals. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 041702, doi:10.1103/PhysRevE.72.041702.
82. Oweimreen, G.A. On the Nature of the Smectic A-to-Nematic Phase Transition of 8CB. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8417–8419, doi:10.1021/jp011749e.
83. Żywociński, A. Comment on On the Nature of the Smectic A-to-Nematic Phase Transition of 8CB. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11711–11712, doi:10.1021/jp014506v.
84. Gramsbergen, E.F.; de Jeu, W.H. First- and Second-Order Smectic-A to Nematic Phase Transitions in p,P'-Dialkylazoxybenzenes Studied by Birefringence. *J Chem Soc Faraday Trans 2* **1988**, *84*, 1015–1021, doi:10.1039/F29888401015.

85. Kleman, M.; Krishnamurthy, K.S. Defects in the Twist-Bend Nematic Phase: Stabilities and Instabilities of Focal Conic Domains and Related Topics. *Phys. Rev. E* **2018**, *98*, 032705, doi:10.1103/PhysRevE.98.032705.

Titre : Cristaux liquides nématiques de type Twist-Bend – mécanismes de commutation et applications

Mots clés : cristaux liquides, NTB, SmA, ancrage, mélanges binaires

Résumé : Les cristaux liquides se retrouvent aujourd'hui dans nombreuses applications. La phase cristal liquide la plus connue et la plus utilisée est la phase nématique. En 2011 une nouvelle phase, la phase Nématique Twist Bend (NTB), a été découverte. Très prometteuse pour de futures applications, elle pourrait stimuler le développement d'une nouvelle génération de dispositifs électro-optiques. Deux problèmes principaux limitent cependant son utilisation. La phase NTB est difficile à orienter sur de grandes surfaces. Un second défi réside dans l'obtention d'une phase NTB stable à température ambiante. Les travaux de cette thèse sont focalisés sur ces deux problématiques. La mauvaise orientation de la phase NTB dans des cellules planaires se traduit par des textures inhabituelles telles que des textures périodiques de type rayures. Pour comprendre l'origine de

ces textures nous avons varié la nature et les paramètres des couches d'alignement. Ce travail nous a permis de mettre en évidence et expliquer le rôle de mécanismes de surface modulant les déformations mais également de proposer des ancrages permettant une bonne orientation de la phase NTB sur de grandes échelles. Le second défi a consisté à abaisser la plage de température d'existence de la phase NTB jusqu'à l'ambiante. Pour cela, nous avons étudié des mélanges binaires de CB7CB, un composé NTB très utilisé, et de différents smectogènes de type cyano-biphényle. Certains mélanges sont stables à 25°C, ce qui nous a permis de caractériser en détail leurs propriétés optiques, thermiques, diélectriques et élastiques. Les propriétés d'ancrage sont également modifiées fortement par l'ajout de 8CB au CB7CB.

Title : Twist-Bend Nematic Liquid Crystals - Switching mechanisms and applications

Keywords : Liquid crystals, NTB, SmA, anchoring, binary mixtures

Abstract : Liquid crystals are found in important technological applications that are now maturing. The discovery in 2011 of a new nematic phase, the Twist Bend nematic (NTB) phase, could lead to a renewal in the field of liquid crystals applications requiring fast response times. However, the NTB phase is usually found at high temperatures and its alignment is exceedingly difficult to achieve, even in thin cells. The work of this thesis focuses on solving these two problems. The bad alignment of NTB phase in planar cells gives rise to unusual textures such as periodic stripes. In order to understand the origin of those textures, we changed the nature of the alignment layer as well as its parameters. Our results show that surface mechanisms affect the

textural instability of NTB phases in thin planar cells. The instability can even be removed for special anchoring conditions so that NTB phase aligns at large scale. The second challenge was to lower the NTB temperature range down to room temperature. We studied binary mixtures of CB7CB, a well-known NTB compound, with various cyanobiphenyl smectogens. Optical, thermal, dielectric and elastic properties of such mixtures have been characterized. We also studied their anchoring properties with various substrates and evidenced anchoring transitions on silanized glass that occurs changing the 8CB concentration. In particular, we succeeded in obtaining a quite rare homeotropic anchoring for the NTB phase.