
Etudes diélectrique et électro-optique de composites cristaux liquides ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère

Frédéric Dubois *, Abdelylah Daoudi ⁺, Christian Legrand *

* IUT de Calais-Boulogne - Département Génie Electrique et Informatique Industrielle
19 rue Louis David 62228 Calais

Laboratoire d'Etude des Matériaux et des Composants pour l'Electronique – EA 2601
Université du Littoral Côte d'Opale - Rue Ferdinand Buisson 62100 Calais

⁺ Laboratoire de ThermoPhysique de la Matière Condensé – UMR CNRS 8024
Université du Littoral Côte d'Opale - 145 avenue Maurice Schumann 59140 Dunkerque

dubois@univ-littoral.fr; legrand@univ-littoral.fr

Sections de rattachement : 63
Secteur : Secondaire

RÉSUMÉ. Les composites PDFLC (Polymer Dispersed Ferroelectric Liquid Crystals) sont constitués d'une dispersion de micro-gouttelettes de cristal liquide ferroélectrique au sein d'une matrice polymère. Ces matériaux combinent les propriétés électro-optiques des cristaux liquides ferroélectriques (très faible temps de réponse) et les propriétés mécaniques des polymères. Ainsi, ils présentent un intérêt dans la réalisation de dispositifs de visualisation et d'affichage. Ces composites sont élaborés sous forme de films, à partir d'un mélange homogène monomère – cristal liquide, par séparation de phases induite par photopolymérisation. Au cours de ce processus, un cisaillement est appliqué pour obtenir un alignement relativement uniforme des molécules de cristal liquide et un effet électro-optique des composites. Nous avons voulu déterminer l'influence du confinement du cristal liquide sur les propriétés électro-optiques et diélectriques ($F=20\text{Hz}-1\text{MHz}$) des composites. Les caractérisations, effectuées en fonction de la température, ont donc concerné, pour comparaison, les composites élaborés et le cristal liquide pur.

MOTS-CLÉS : spectroscopie diélectrique, caractérisation électro-optique, cristaux liquides ferroélectriques, composites polymère-cristal liquide.

1. Introduction

Les cristaux liquides ferroélectriques, synthétisés pour la première fois au Laboratoire de Physique d'Orsay (Meyer *et al.*, 1998), permettent de réaliser des afficheurs qui présentent différents avantages, notamment de faibles tensions de commande et un faible temps de réponse. Le principal inconvénient de ces systèmes est leur résistance limitée aux chocs et aux distorsions mécaniques. L'une des solutions préconisée pour palier cet inconvénient est de disperser le cristal liquide sous forme de gouttelettes dans une matrice polymère. Les matériaux obtenus, appelés PDFLC (Polymer Dispersed Ferroelectric Liquid Crystal), sont utilisables dans des dispositifs d'affichage ou de contrôle de lumière tels que les vitrages à opacité réglable.

Ce travail concerne l'élaboration de matériaux PDFLC et l'étude de leurs propriétés électro-optiques et diélectriques. L'influence du confinement et du pas hélicoïdal du cristal liquide (rapport 100) sur les propriétés des composites est également étudiée.

2. Elaboration des matériaux et techniques expérimentales

2.1. Matériaux

Deux composites PDFLC ont été élaborés au cours de ce travail. Ils sont constitués de la même matrice polymère mais de deux cristaux liquides différents (Dubois, 2004).

La matrice polymère est obtenue à partir d'un mélange équimassique de deux monomères monofonctionnels : l'Ethylène Glycol Phényl Ether Acrylate (EGPEA) et l'Hexyl Acrylate (HA) (société Sigma-Aldrich, France).

L'un des deux cristaux liquides (Felix-017/000, société Clariant, Allemagne) a un pas d'hélice élevé ($>30\mu\text{m}$). Il présente la phase smectique ferroélectrique S_C^* de -26°C à 70°C puis la phase smectique S_A jusque 76°C . L'autre cristal liquide (FLC 8823, société Rolic, Suisse) a un pas d'hélice faible ($0,3\mu\text{m}$ à 25°C). Il présente la phase S_C^* de -27°C à $63,5^\circ\text{C}$ puis la phase S_A jusque 65°C .

2.2. Préparation des matériaux

Les cellules utilisées pour l'étude des matériaux sont constituées de deux lames de verre recouvertes d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et séparées par des cales de mica d'épaisseur $11\mu\text{m}$.

Les composites PDFLC sont préparés par séparation de phases induite par photopolymérisation d'un mélange composé de l'un des deux cristaux liquides (40% en masse) et des monomères (60% en masse) (Daoudi *et al.*, 2003). Pour initier la photopolymérisation, une faible quantité (2% en masse) d'un photoamorceur (Darocur 1173, société Merck, Allemagne) est ajoutée au mélange. Celui-ci, introduit par capillarité au sein de la cellule, est alors exposé à une source d'irradiation ultra-violette

(puissance : $9\text{mW}/\text{cm}^2$, longueur d'onde : 365nm) pendant 20 minutes. Par ailleurs, afin d'aligner le cristal liquide à l'intérieur des gouttelettes et d'obtenir un effet électro-optique des composites, les échantillons subissent un cisaillement mécanique au début de la polymérisation (vitesse : $50\mu\text{m}/\text{s}$ pendant 7 secondes).

Les études des cristaux liquides purs nécessitent une orientation planaire des molécules. Cette orientation est obtenue par un traitement de surface des lames de verre constituant la cellule. Le surfactant est le polyvinylalcool (PVA) sur les lames, qui sont ensuite frottées dans une même direction. Le cristal liquide est ensuite introduit par capillarité entre les deux lames de verre.

2.3. Techniques expérimentales

Les études ont concerné la mesure de la polarisation spontanée, du temps de réponse et du comportement diélectrique des matériaux. Les mesures ont été effectuées en fonction de la température entre 25°C et 75°C .

La polarisation spontanée est obtenue en mesurant le courant traversant l'échantillon lorsqu'une tension de forme triangulaire est appliquée (Miyatso *et al.*, 1983) : $P(t) = 1/S \times \int i_p(t) dt$ où S est la surface de la partie active de l'échantillon. La tension est appliquée grâce à un générateur de fonctions (HP33120A) associé à un amplificateur de tension non commercial. Le courant est amplifié (Keithley 428) et visualisé à l'aide d'un oscilloscope numérique (HP54645A).

Le temps de réponse d'un matériau qui évolue entre deux états optiques est déterminé à partir de l'évolution temporelle de l'intensité lumineuse transmise par le matériau : le temps de réponse représente le temps nécessaire pour que l'intensité transmise évolue entre 10 et 90% de sa variation maximale. Ce temps est mesuré à l'aide d'une photodiode (Thorlabs PDA55) reliée à un microscope polarisant (LEICA DMRXP) via une fibre optique et d'un oscilloscope numérique (HP54645A).

La caractérisation diélectrique des matériaux consiste à déterminer leurs permittivités réelle $\epsilon'(F) = C_p/C_0$ et imaginaire $\epsilon''(F) = G_p/2\pi F C_0$ en fonction de la fréquence F . C_0 est la capacité à vide mesurée avant le remplissage de la cellule, C_p et G_p sont respectivement la capacité et la conductance du matériau. La caractérisation a été réalisée à l'aide d'un analyseur d'impédance (HP4284A) dans la gamme de fréquence 20Hz-1MHz. L'amplitude diélectrique $\Delta\epsilon$ et la fréquence critique F_C des mécanismes de relaxation sont obtenues à l'aide du modèle de Cole et Cole (Bottcher *et al.*, 1978) (Cole *et al.*, 1941) : $\epsilon^*(F) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon / (1 + j(F/F_C)^{1-\alpha})$ où $\epsilon^*(F) = \epsilon'(F) - j\epsilon''(F)$ est la permittivité complexe, ϵ_∞ la permittivité aux fréquences élevées et α le paramètre de distribution.

Les observations microscopiques et les mesures de temps de réponse entre polariseur et analyseur croisés ont été effectuées à l'aide d'un microscope polarisant (Leica DMRXP). Les cellules (cristaux liquides et films composites) sont placées dans

une platine chauffante (Linkam LTSE 350) associée à un régulateur de température (Linkam TMS 93).

Les mesures de polarisation spontanée et les caractérisations diélectriques ont nécessité l'utilisation d'une cellule et d'une enceinte en aluminium ainsi que d'une régulation de température (Eurotherm 900HP).

3. Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus pour le composite élaboré avec le cristal liquide à pas d'hélice élevé puis pour celui élaboré à partir du cristal liquide à faible pas d'hélice sont présentés.

3.1. Composite dont le cristal liquide présente un pas hélicoïdal élevé

La texture microscopique du composite élaboré à partir du cristal liquide à pas d'hélice élevé est présentée ci-dessous (figure 1). Elle a été obtenue entre polariseur et analyseur croisés sans application d'un champ électrique. L'angle entre la direction du cisaillement appliqué durant la photopolymérisation et le polariseur est égal à 45° . Dans ce cas, l'intensité de lumière transmise par le composite est maximale ; elle est minimale lorsque cet angle est égal à 0° ou 90° .

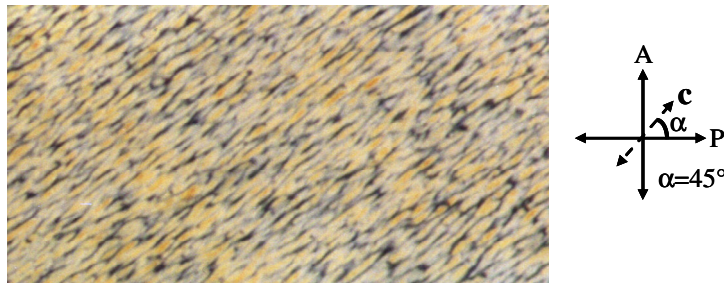


Figure 1. Photomicrographie du composite observé entre polariseur (P) et analyseur (A) croisés. Le vecteur *c* indique la direction de cisaillement.

Cette photomicrographie met en évidence la structure hétérogène du composite formée d'une dispersion de gouttelettes dans la matrice polymère. Les gouttelettes sont allongées et riches en cristal liquide. Les parties sombres représentent la matrice polymère. L'allongement des gouttelettes s'est effectué lors de la photopolymérisation dans la direction du cisaillement. La taille moyenne des gouttelettes, mesurée à l'aide du microscope polarisant, est de l'ordre de 2 à $3\mu\text{m}$ suivant le petit axe et de 8 à $10\mu\text{m}$ suivant le grand axe. Le pas d'hélice du cristal liquide est important devant la taille des

gouttelettes ; la structure hélicoïdale de la phase S_C^* est donc partiellement ou totalement déroulée dans les gouttelettes.

La figure 2 montre l'évolution de l'intensité transmise par le film composite lors de l'application d'un champ électrique sinusoïdal d'amplitude $10V/\mu m$ et de fréquence 1Hz. Ici, l'orientation de l'échantillon par rapport au polariseur est telle que, lors de l'application d'un champ électrique positif, la lumière transmise est minimale (état opaque). Les intensités transmises par le composite dans l'état opaque et l'état transparent (intensité transmise maximale) sont égales respectivement à 3% et 55% de l'intensité transmise en l'absence de matériau (polariseur et analyseur parallèles). Le contraste entre ces deux états est alors égal à 18. Cette valeur est proche de celle obtenue pour le cristal liquide, égale à 20.

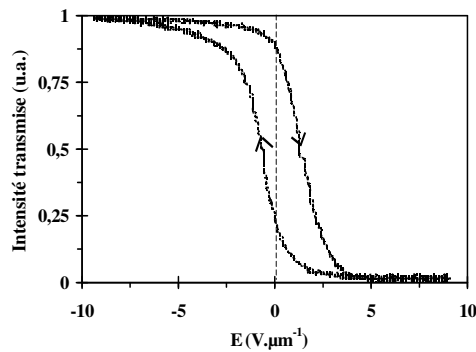


Figure 2. Evolution, à 25°C, de l'intensité transmise par le composite lors de l'application d'un champ électrique sinusoïdal d'amplitude $10V/\mu m$ et de fréquence 1Hz.

De plus, la réponse met en évidence un phénomène d'hystérésis, qui montre l'existence d'un effet mémoire. En effet, après suppression du champ électrique, le système évolue vers un état proche de l'état saturé (transparent ou opaque suivant le signe du champ électrique appliqué).

L'évolution en fonction de la température du temps de réponse du cristal liquide et du composite est présentée sur la figure 3. Le champ électrique appliqué est de forme rectangulaire (amplitude $10V/\mu m$, fréquence 1Hz). Lorsque la température augmente, le temps de réponse du cristal liquide diminue constamment. Il évolue de $420\mu s$ à 25°C à $40\mu s$ à 75°C. Le temps de réponse du composite est quasiment constant ($\sim 70\mu s$). Sur une large gamme de température (25°C-65°C), le temps de réponse du composite est donc inférieur à celui du cristal liquide.

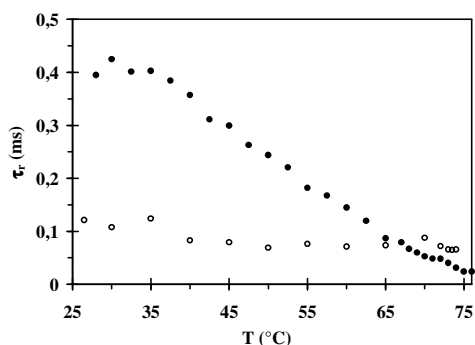


Figure 3. Evolution en fonction de la température du temps de réponse τ_r du cristal liquide (●) et du composite (○) (signal rectangulaire, amplitude $10V/\mu m$, fréquence 1Hz).

3.2. Composite dont le cristal liquide présente un pas hélicoïdal faible

Comme pour le composite étudié précédemment, les observations microscopiques du composite élaboré à partir du cristal liquide à faible pas d'hélice ont mis en évidence un allongement des gouttelettes de cristal liquide dans la direction de cisaillement. La taille des gouttelettes est proche de $8\mu m$ suivant le grand axe et de $2\mu m$ suivant le petit axe. Cette dernière valeur est suffisamment élevée pour que la structure hélicoïdale de la phase S_C^* soit enroulée au sein des gouttelettes.

Un effet électro-optique des composites est également observé lors de l'application d'un champ électrique alternatif. Néanmoins, après suppression du champ électrique, les états transparent et opaque évoluent vers un même état intermédiaire. Ce composite ne présente donc pas d'effet mémoire des états optiques.

A $25^\circ C$, la polarisation du composite est égale à $43nC/cm^2$, ce qui représente 37% de la polarisation du cristal liquide, égale à $116nC/cm^2$ (Figure 4). Ce pourcentage, proche de la concentration massique initiale du cristal liquide (40%), met en évidence la bonne qualité de la séparation de phases lors de la photopolymérisation.

Le cristal liquide et le composite présentent des temps de réponse très faibles, égaux respectivement à $5\mu s$ et à $12\mu s$.

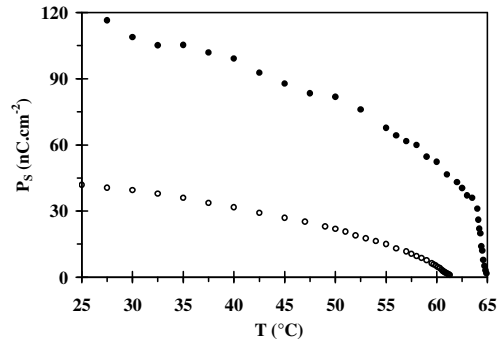


Figure 4. Evolution en fonction de la température de la polarisation du cristal liquide (●) et du composite (○).

Les exemples de spectres diélectriques dans les phases S_C^* et S_A (figure 5) mettent en évidence l'existence de mécanismes de relaxation pour le cristal liquide et le composite. Ces mécanismes sont attribués au mode de Goldstone dans la phase S_C^* et au mode mou dans la phase S_A . Ces modes sont liés à la ferroélectricité du cristal liquide.

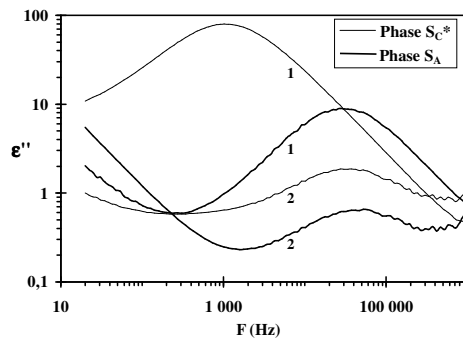


Figure 5. Spectres diélectriques dans la phase S_C^* (25°C) et dans la phase S_A (à la transition $S_C^*-S_A$) pour le cristal liquide (1) et le composite (2).

Par ailleurs, une diminution de l'amplitude et une augmentation de la fréquence critique des mécanismes sont observées lorsque le cristal liquide est confiné (matériau composite). Par exemple, à 25°C, l'amplitude et la fréquence critique du mode de Goldstone sont respectivement égales à 170 et 2kHz pour le cristal liquide et à 4,7 et 36kHz pour le composite. Ces différences peuvent être expliquées à l'aide du modèle de Polder et Van Santen qui prévoit la permittivité statique d'émulsions (ϵ) constituées

d'inclusions de forme ellipsoïdale (ϵ_B) dans un milieu continu (ϵ_A) à l'aide de la relation :

$\epsilon - \epsilon_A = \eta \epsilon (\epsilon_B - \epsilon_A) / [\epsilon + A(\epsilon_B - \epsilon)]$, où η est la fraction volumique des inclusions dans l'émulsion et A est le facteur de dépolariation (Polder *et al.*, 1967) (Van Beek, 1967). Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle étendu en régime dynamique sont très proches de ceux obtenus expérimentalement pour le composite. Par exemple, à température ambiante, le modèle prévoit une amplitude et une fréquence critique du mode de Goldstone respectivement égales à 5,5 et 37kHz. Les différences observées expérimentalement entre le cristal liquide et le composite sont liées principalement au caractère hétérogène des composites.

4. Conclusion

Lors de ce travail, deux composites PDFLC ont été préparés par séparation de phase induite par photopolymérisation. Un cisaillement mécanique des matériaux a été effectué lors de ce processus. Ces composites présentent des propriétés électro-optiques intéressantes, notamment l'obtention d'états opaque et transparent entre polariseur et analyseur croisés ainsi qu'un temps de réponse inférieur à celui des cristaux liquides purs. De plus, pour l'un des deux PDFLC, les états optiques présentent un effet mémoire après suppression du champ électrique. L'étude diélectrique de l'un des deux composites a mis en évidence des mécanismes de relaxation liés à la ferroélectricité du cristal liquide. Les différences quantitatives observées entre les réponses diélectriques du cristal liquide et du composite sont liées au caractère hétérogène de celui-ci.

Bibliographie

- Bottcher C.J.F., Bordewijk P., *Theory of Electric Polarization, vol. II*, New-York, Editions Elsevier, 1978
- Cole R.H., Cole K.S., *Journal of Chemical Physics*, vol. 9, 1941, p. 341
- Daoudi A., Dubois F., Legrand C., Laux V., Buisine J.M., *European Physical Journal E*, vol. 12, 2003, p. 573
- Dubois F., Elaboration et caractérisations électro-optique et diélectrique de composites à cristaux liquides ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère, Thèse, avril 2004, Université du Littoral Côte d'Opale.
- Meyer R.B., Liebert L., Strzeleck L., Keller P., *Journal Physics Letter*, vol. 36, 1975, p. L-69
- Miyatso K., Abe S., Takezoe H., Fukuda A., Kuse E., *Japanese Journal Applied Physics*, vol. 22, 1983, p. L-661
- Polder.D, Van Santen J.H., *Physica*, vol. 12, 1967, p. 257
- Van Beek L.K.H., *In progress in dielectrics*, Londres, Editions J.B. Birks: Heywood, 1967