



**HAL**  
open science

## Les cristaux liquides ferroélectriques : rudiments

Michel Mitov

► **To cite this version:**

Michel Mitov. Les cristaux liquides ferroélectriques : rudiments. Bulletin de l'Union des Physiciens (1907-2003), 2006, 100, pp.1583-1597. hal-03622515

**HAL Id: hal-03622515**

**<https://hal.science/hal-03622515v1>**

Submitted on 30 Mar 2022

**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.

# Les cristaux liquides ferroélectriques : rudiments

par **Michel MITOV**

CEMES (Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales)

CNRS (UPR 8011) - 31055 Toulouse Cedex 4

mitov@cemes.fr

## RÉSUMÉ

*Nous évoquons quelques concepts élémentaires de la physique des cristaux liquides smectiques chiraux. Après des rappels sur l'état cristal liquide et la chiralité, nous présentons les structures des phases smectiques chirales A et C et les principaux effets électro-optiques qui leur sont reliés. Une importance particulière est accordée à la ferroélectricité dans un smectique C chiral et son utilisation dans les technologies d'affichage rapide. Les ferroélectriques représentent un sujet de recherche majeur dans le domaine des cristaux liquides depuis une trentaine d'années, pour la richesse des notions de physique et chimie associées et leur intérêt pour les applications en photonique, écrans plats, « microdisplays », valves optiques.*

## 1. INTRODUCTION

### 1.1. L'état cristal liquide [1-6]

Lors d'une première présentation des différents états de la matière, il est commode et utile de considérer les trois états fondamentaux que sont les états cristallin, liquide et gazeux. Bien entendu, notre expérience quotidienne nous amène à fréquenter et expérimenter des états de la matière qui échappent à cette classification : plastiques, gels, émulsions, mousses, tissus biologiques, etc. et cristaux liquides (CL). Les CL doivent leur appellation étrange à l'embarras de ces savants du XIX<sup>e</sup> siècle - REINITZER et LEHMANN - qui découvraient de nouveaux états de la matière au comportement associant la biréfringence d'un cristal à la fluidité d'un liquide.

L'on distingue deux familles de CL. L'une s'appelle les lyotropes : la phase CL - ou *mésophase* ou encore *état mésomorphe* (du grec *mesos*, intermédiaire, et *morphê*, forme) - apparaît en incorporant un composé dans un solvant et pour une certaine gamme de concentrations ; c'est le cas de nombreux CL biologiques et ceux utilisés en cosmétologie et pharmacologie. La seconde famille s'appelle les *thermotropes*, car la mésophase existe sur une plage de températures et est révélée en chauffant à partir de l'état cristallin ou en refroidissant à partir de l'état liquide (isotrope). Nous nous limiterons ici

à cette famille. Les CL des écrans plats en font partie et c'est le cas également des CL ferroélectriques.

Présentons le plus généralement possible l'état CL à partir de la phase de base, la phase nématique, présente dans les écrans plats courants. Elle doit son nom au fait que la texture qu'elle présente au microscope optique comporte des fils et que fil se dit *nêmatos* en grec. Les molécules sont de forme allongée et souvent constituées d'une partie rigide (deux ou plusieurs phényles) aux extrémités de laquelle sont attachées deux chaînes flexibles (chaînes hydrocarbonées). Parfois, une des deux chaînes est remplacée par un petit groupe avec un moment dipolaire élevé (exemple : CN). Une assemblée de ces molécules présente un ordre d'orientation, mais un désordre de position (*cf.* figure 1).



**Figure 1** : L'état cristal liquide nématique.

Des molécules de forme allongée ayant un ordre d'orientation et un désordre de position.

© <http://www.barrettresearch.ca>

Aux CL ferroélectriques est étroitement associée la notion de chiralité que nous allons définir.

## 1.2. La chiralité dans les cristaux liquides [7]

En considérant la définition donnée par Kelvin : est chiral un objet dont l'image dans un miroir ne lui est pas parfaitement superposable. Le mot chiralité vient du grec *khair*, main. Une main est, en effet, l'exemple élémentaire d'un objet chiral ; la main droite ne rentre pas dans le gant de la main gauche. Un escalier en colimaçon, une coquille d'escargot de Bourgogne, une vis ou l'enroulement spiralé d'un anticyclone sont également des objets chiraux. Tandis qu'un ballon, une chaussette ou un clou sont des objets achiraux. La chiralité est donc un concept de symétrie. Un assemblage de molécules ou d'atomes peut être chiral que les constituants soient chiraux ou non. Un exemple de milieu pour lequel les molécules constitutives sont achirales en ayant une structure hélicoïdale, donc chirale, est celui du quartz de par l'enchaînement des motifs  $\text{SiO}_2$  dans l'édifice cristallin.

Beaucoup de composés organiques sont chiraux, parce que les molécules comportent au moins un atome de carbone asymétrique, auquel sont attachés quatre groupes diffé-

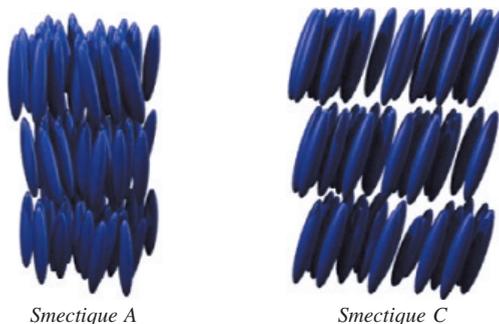
rents. La chiralité est aujourd'hui un des sujets de recherche sur les CL les plus actifs : d'elle découlent de nombreuses propriétés physiques et plusieurs mésophases récemment découvertes associent la notion de chiralité à celle de la frustration géométrique dans la matière condensée (cette dernière sera illustrée dans le paragraphe 3.4.4). Les mésophases chirales sont omniprésentes en biologie (organisation de l'ADN *in vivo* et *in vitro*, de la chitine, de la cellulose ou du collagène, suspensions colloïdales de virus, etc.). La majorité des applications en optique des CL proviennent de structures chirales : rotation du plan de polarisation dans les écrans nématiques torsadés - montres (écrans noirs sur gris), téléphones ou ordinateurs portables (écrans rétroéclairés), commutations ferroélectrique et antiferroélectrique des smectiques chiraux, ou réflexion sélective de la lumière et thermochromisme dans les cholestériques - tels ces thermomètres frontaux pour lesquels la température s'affiche en couleurs.

La présence de molécules chirales dans un CL peut avoir des conséquences variées, en particulier l'apparition d'une structure hélicoïdale dans l'organisation des molécules-bâtonnets.

## 2. ORGANISATION EN COUCHES ET HÉLICITE : LES PHASES SMECTIQUES CHIRALES

### 2.1. Les phases smectiques achirales

Avant d'envisager les organisations smectiques faites de molécules chirales, intéressons-nous aux phases smectiques achirales (*cf.* figure 2). La phase smectique de base est le smectique A : les molécules possèdent un ordre d'orientation et leurs centres de gravité sont disposés au sein de couches régulièrement espacées. La direction d'alignement est perpendiculaire aux couches. Il n'y a aucun ordre dans la disposition des molécules au sein d'une couche. La phase smectique C est une variante de la phase smectique A : les caractéristiques précédentes demeurent valides sauf que les molécules sont toutes inclinées du même angle par rapport à la direction perpendiculaire au plan des couches.



**Figure 2** : Deux exemples de phase smectique, présentant une organisation des molécules en couche. En moyenne, les molécules sont perpendiculaires aux couches (smectique A) ou inclinées (smectique C).

© <http://www.barrettresearch.ca>

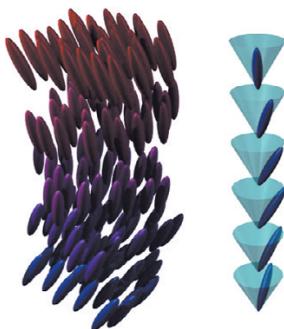
Qu'advient-il de la structure des phases smectiques A et C lorsque les molécules constitutives sont chirales ? Par convention, nous indexons les analogues chiraux de ces phases par une étoile dénotant la présence de molécules chirales, en tout ou partie.

## 2.2. La phase smectique A chirale

La structure d'une phase smectique A chirale, notée  $A^*$ , est identique à celle de la phase smectique A. En effet, en dépit de la chiralité moléculaire, il n'existe pas d'arrangement hélicoïdal, car le directeur des molécules ne peut simultanément satisfaire l'existence d'une torsion continue, une organisation en couches et la perpendicularité des molécules aux couches.

## 2.3. La phase smectique C chirale

La structure de la phase smectique C chirale - notée  $C^*$  - accorde, elle, une disposition des molécules en couches avec une torsion continue. La représentation de la figure 3 montre que le directeur des molécules - inclinées - se déplace d'une couche à l'autre comme en glissant sur la surface d'un cône imaginaire dont la hauteur est confondue avec la perpendiculaire aux couches. Une distance égale au pas de la phase hélicoïdale a été parcourue le long de la perpendiculaire aux couches lorsque le directeur a effectué une révolution complète sur la surface du cône.



**Figure 3** : Représentation de la phase smectique C chirale. Les molécules, inclinées par rapport au plan des couches, s'organisent en hélice suivant la surface d'un cône fictif.

© <http://www.barrettresearch.ca>

Après les structures des phases smectiques chirales, abordons les propriétés physiques qu'elles engendrent.

## 3. EFFETS ÉLECTRO-OPTIQUES DANS LES SMECTIQUES CHIRAUX

### 3.1. Polarisation électrique et ferroélectricité

Rappelons les notions de *polarisation électrique* et de *ferroélectricité* qui s'expri-

ment dans les effets que nous allons évoquer.

La *polarisation électrique* est une mesure des dipôles qui apparaissent dans un matériau diélectrique. Elle représente une charge électrique par unité de surface et peut être spontanée ou induite par un champ électrique.

Un matériau *ferroélectrique* est un diélectrique qui présente une polarisation macroscopique en l'absence de toute influence extérieure (champ électrique ou pression mécanique). Il faut insister sur le terme de polarisation macroscopique, car il existe de nombreux exemples de liquides simples faits de molécules polaires dont l'assemblée ne donne aucune polarisation macroscopique (la somme totale des dipôles, ou domaines de dipôles, donne une résultante nulle). De surcroît, cette polarisation présente deux états stables équiprobables - en l'absence de tout champ électrique - dont on peut favoriser l'un au détriment de l'autre par application d'un champ électrique.

### 3.2. Effets quadratiques versus effets linéaires

La transition de Frederiks, présente dans les afficheurs à CL alphanumériques courants, modifie l'orientation des molécules. Le terme d'énergie traduisant la réponse du CL varie proportionnellement au carré de l'amplitude du champ : ces effets sont dits *quadratiques*. L'effet n'est donc pas sensible à un changement de direction du champ électrique. Lorsque le champ est coupé, le CL revient à son état initial avec la seule aide des forces élastiques. En d'autres termes : il n'est pas possible de revenir à la structure initiale en renversant la direction du champ. Il s'agit là d'une propriété fondamentale des effets quadratiques, ce qui limite le temps de réponse. Cependant, il existe d'autres effets électro-optiques dits *linéaires*, comme ceux que nous allons présenter dans les smectiques chiraux. Cette expression d'effets linéaires recouvre au moins deux aspects en physique des CL :

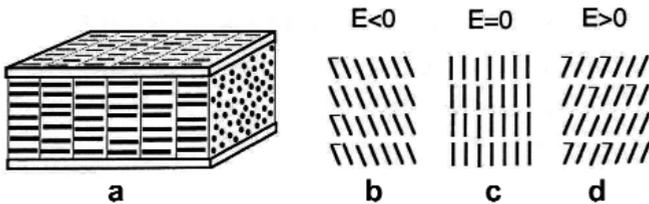
- ◆ le paramètre traduisant la réponse du système étudié (un angle décrivant le basculement des molécules par rapport à leur orientation initiale, par exemple) est une fonction linéaire de la variable prise comme paramètre de contrôle (le champ  $E$ , par exemple) ;
- ◆ le terme de couplage décrivant l'effet et que l'on ajoute à l'expression de l'énergie libre est linéaire par rapport au paramètre de contrôle. Par exemple, le couplage entre une polarisation macroscopique  $\vec{P}$  - spontanée ou induite - avec le champ  $\vec{E}$  est décrite par le terme -  $\vec{P} \cdot \vec{E}$ .

Il n'existe pas de relation entre ces deux aspects. Un certain effet dans un certain matériau peut être linéaire dans un de ces sens et fortement non linéaire dans l'autre. Nous allons illustrer ces notions dans le sujet qui nous intéresse en présentant deux effets dans les smectiques chiraux qui ont leur part de linéarité et sont importants pour le présent et le futur des applications électro-optiques.

### 3.3. L'effet électroclinique dans un smectique A chiral

Soit une phase smectique chirale  $S_A^*$  dont les couches sont perpendiculaires aux surfaces entre lesquelles est placée le CL (*cf.* figure 4a). Un champ électrique perpendi-

culaire aux molécules a pour effet d'induire une inclinaison d'un angle  $+\theta$  des molécules par rapport à leur direction initiale (cf. figure 4d). Cet effet est la conséquence de l'alignement suivant le champ de la polarisation des molécules, plus exactement de la composante de la polarisation perpendiculaire au grand axe des molécules. Lorsque le champ change de direction, c'est une inclinaison  $-\theta$  qui est produite (cf. figure 4b). Cet effet, l'*effet électroclinique* (du latin *clinare*, pencher), repose sur des propriétés de symétrie découlant de la chiralité des molécules dans les phases smectiques chirales orthogonales et que nous ne discuterons pas ici.

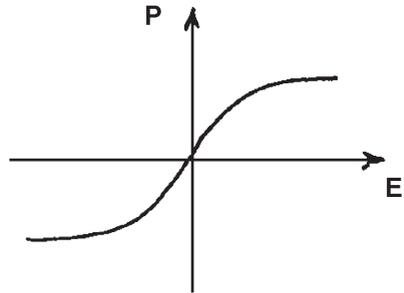


**Figure 4 :** (a) Smectique A chiral dont les plans des couches sont perpendiculaires aux surfaces de la cellule d'étude. Le champ est perpendiculaire aux surfaces. Vues en surface : (b) Un champ  $-\vec{E}$  induit une inclinaison  $-\theta$  des molécules. (c) A champ nul. (d) A l'alternance  $+\vec{E}$ , une inclinaison  $+\theta$  est produite.

© Per Rudquist, Chalmers University of Technology, Göteborg (Suède),  
*The flexoelectro-optic effect in cholesteric liquid crystals, 1997.*

Pour les faibles valeurs de E, P augmente linéairement avec E pour atteindre ensuite la saturation (cf. figure 5).

Comme le couplage entre  $\theta$  et P est linéaire pour les faibles valeurs de  $\theta$ , il existe une relation linéaire entre le paramètre de réponse variable qu'est l'angle  $\theta$  et le paramètre de contrôle qu'est E :  $\theta = e^*E$  où le facteur de proportionnalité  $e^*$  est appelé coefficient électroclinique. Ce coefficient a un statut intrinsèquement chiral ; dans les systèmes non chiraux :  $e^* = 0$ . L'effet électroclinique est donc un effet électro-optique linéaire dans le premier sens qui a été précédemment discuté. La polarisation induite est également couplée avec l'angle  $\theta$  :  $P = s^* \theta$  (où  $s^*$  est le coefficient de structure) pour les faibles valeurs de  $\theta$ . On a, donc :  $P = s^*e^* E$ . Ce qui donne, dans l'expression de l'énergie du système, une contribution électrique  $F_e = -PE$  proportionnelle à  $E^2$ , c'est-à-dire non linéaire, mais quadratique en E (ce qui confirme le caractère diélectrique du phénomène). L'effet électroclinique n'est donc pas linéaire dans le second sens énoncé au paragraphe 3.2.



**Figure 5 :** Variation de la polarisation en fonction de l'amplitude du champ électrique due à l'effet électroclinique dans un smectique A chiral.

Observé la première fois par S. GAROFF et R.B. MEYER (Harvard) en 1977 [8], l'effet électroclinique est, à ce jour, l'effet électro-optique le plus rapide qui ait été reporté dans les CL. Le temps nécessaire pour que le système bascule de l'angle  $-\theta$  à  $+\theta$  (temps de réponse) se situe dans le domaine de la microseconde (millionième de seconde). L'effet électroclinique offre donc l'opportunité d'une déflexion continue de l'axe optique dans le plan de la cellule et une modulation de la lumière est rendue possible, ce qui sera mis à profit dans des valves optiques ultra-rapides. Dans le domaine des télécommunications, la modulation du signal se fait par impulsions : elle transforme les signaux, avant de les transmettre, en succession de nombres entiers, autrement dit en signaux numériques ; des cellules de CL peuvent alors être utilisées comme des valves pour accomplir une fonction de modulation de l'intensité, de la phase ou de la polarisation d'une onde lumineuse.

### 3.4. La ferroélectricité dans un smectique C chiral

#### 3.4.1. Historique

À partir d'un raisonnement élégant, purement basé sur des considérations de symétrie, R.B. MEYER reconnaît l'existence d'une polarisation spontanée dans une phase smectique chirale inclinée telle que la phase  $S_C^*$  [9]. Cette dernière a donc été envisagée théoriquement avant d'être découverte expérimentalement ; la synthèse des premiers composés [10] fut effectuée avec des chimistes de l'université d'Orsay en 1974. On pourra se reporter à l'article fondateur [9] pour connaître les subtilités de ce travail. Limitons-nous ici à admettre qu'une phase smectique C composée de molécules chirales a les propriétés de symétrie requises pour être ferroélectrique.

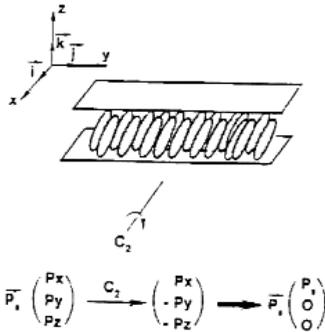
#### 3.4.2. Pourquoi une polarisation transversale à la molécule ?

Il est une règle fondamentale dans les CL que les propriétés physiques ne changent pas lorsque le directeur des molécules  $\vec{n}$  - axe local de symétrie - est transformé en  $-\vec{n}$ . C'est la condition d'invariance. Ajoutée à la symétrie cylindrique d'un nématique (symétrie de rotation totale autour de  $\vec{n}$ ), elle explique pourquoi un nématique est rigoureusement apolaire. Si la phase nématique présentait une polarisation  $\vec{P}$ , sous l'effet d'un seul élément de symétrie tel que l'inversion - qui change  $\vec{P}$  en  $-\vec{P}$  - il faudrait que l'action de cette opération transforme la phase nématique en elle-même. Il faudrait alors que  $\vec{P} = -\vec{P}$ . Ceci n'est donc possible que si  $\vec{P}$  est nul.

Un raisonnement similaire s'applique à la phase smectique A. Une polarisation transversale à la molécule ne peut donc pas exister dans les phases nématique et smectique A car ces phases ayant une symétrie cylindrique autour de  $\vec{n}$ , toute rotation des molécules de  $180^\circ$  autour de  $\vec{n}$  est une opération de symétrie et donnerait une valeur totale nulle de la polarisation. La règle d'invariance signifie que s'il existe une polarisa-

tion  $\vec{P}$  dans une phase smectique C chirale - ce que MEYER a montré et que nous admettons ici - elle ne peut comporter une composante parallèle à  $\vec{n}$  car cette symétrie d'opération renverserait également le signe de  $\vec{P}$  d'où une composante totale nulle. Ainsi,  $\vec{P}$  doit être perpendiculaire à la molécule :  $\vec{P}$  est perpendiculaire à  $\vec{n}$ .

La figure 6 illustre ce raisonnement basé sur la symétrie du milieu. Une couche de smectique C chirale est représentée. Lorsque les molécules subissent une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $C_2$  (parallèle à l'axe des x),  $\vec{n}$  devient  $-\vec{n}$  et les coordonnées  $P_y$  et  $P_z$  de la polarisation  $\vec{P}$  sont transformées en  $-P_y$  et  $-P_z$  alors que  $P_x$  est conservée. Comme les propriétés physiques demeurent inchangées, nous avons :  $P_y = -P_y = P_z = -P_z = 0$ .  $\vec{P}$  est donc parallèle à l'axe des x : la polarisation est transversale à la molécule.



**Figure 6 :** Opération de symétrie de rotation autour d'un axe  $C_2$  dans une couche de smectique C chirale. Cette opération transforme le directeur  $\vec{n}$  en  $-\vec{n}$ . Les propriétés physiques étant inchangées, la polarisation ne peut avoir qu'une composante perpendiculaire à  $\vec{n}$  (suivant l'axe des x).

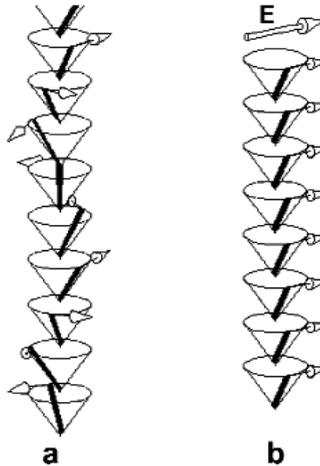
© VCH Weinheim. *Behavior and properties of side chain thermotropic liquid crystal polymers*, J.-C. DUBOIS, P. LE BARNY, M. MAUZAC and C. NOËL, *Acta Polymer.*, 48, 47-87 (1997).

### 3.4.3. Comportement sous champ électrique

Nous avons vu que la phase  $S_C^*$ , contrairement à la phase  $S_A^*$ , admet une manifestation macroscopique de la chiralité qui préserve une organisation homogène des molécules à la fois inclinées et en couches sous la forme d'une hélice macroscopique (cf. figure 3). Nous venons également de voir qu'une polarisation transverse était localement associée à chaque molécule : cette polarisation tourne donc suivant une hélice d'une couche à l'autre avec la même période, le même pas (cf. figure 7a). Ce qui veut dire qu'à l'échelle d'un pas hélicoïdal les vecteurs polarisation s'annulent deux à deux. Ainsi, une phase  $S_C^*$  qui se développe librement ne possède pas de polarisation macroscopique : elle n'est pas ferroélectrique !

Si un champ électrique  $\vec{E}$  est appliqué parallèlement aux couches (*i.e.* : perpendicu-

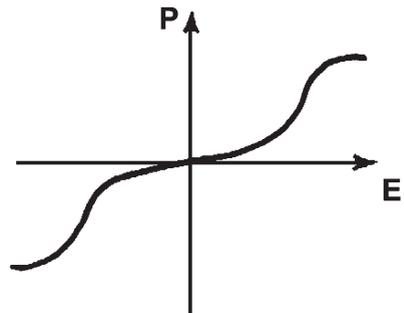
lairement aux molécules) il se couple avec les dipôles : ces derniers vont s'aligner suivant la direction de  $\vec{E}$  au fur et à mesure que l'amplitude du champ augmente. Ainsi, le champ polarise le CL tout en déroulant progressivement l'hélice, jusqu'à un dévissage complet (cf. figure 7b).



**Figure 7 :** (a) La polarisation, couplée au directeur des molécules, suit la configuration hélicoïdale d'un smectique C chiral. (b) Un champ électrique d'amplitude suffisante dévisse l'hélice et polarise ainsi le milieu (tous les dipôles sont alignés suivant sa direction).

© Chalmers University of Technology, Göteborg, Suède,  
<http://www.mc2.chalmers.se/mc2/pl/lc/engelska/frame.html>

La figure 8 représente la variation de cette polarisation induite en fonction du champ. Cette figure présente quelque similarité avec la figure 5 - correspondant à l'effet électroclinique dans un  $S_A^*$  - dans le sens où P croît linéairement avec E pour les faibles valeurs de E. La différence vient du terme supplémentaire de couplage entre P et E dans l'énergie libre, qui est ici linéaire. Ainsi, cet effet électro-optique est linéaire dans les deux sens énoncés au paragraphe 3.2.



**Figure 8 :** Variation de la polarisation induite en fonction de l'amplitude du champ électrique dans un smectique C chiral.

Puisque la polarisation macroscopique n'apparaît qu'en présence d'un champ électrique, nous sommes en droit de conclure que la phase  $S_C^*$  n'est pas ferroélectrique et il est vrai que le terme consacré de CL « ferroélectrique » n'est pas, *stricto sensu*, des plus heureux. La ferroélectricité n'est pas une propriété volumique des CL, et la phase  $S_C^*$  est en fait héliélectrique. Il est main-

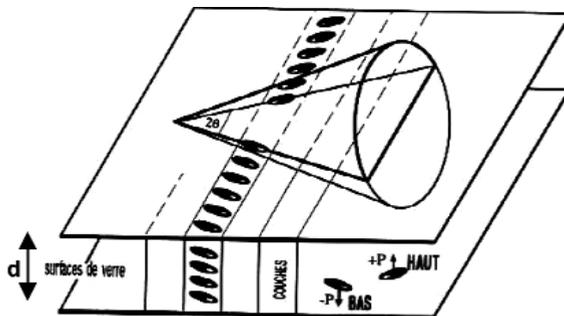
tenant temps de révéler qu'une phase  $S_C^*$  devient ferroélectrique lorsque la géométrie expérimentale de la cellule d'étude s'y prête.

### 3.4.4. La cellule de Clark et Lagerwall

En 1980, ces physiciens de Boulder (États-Unis) et Göteborg (Suède) ont montré qu'une géométrie particulière de la cellule, dans laquelle est inséré le CL  $S_C^*$ , pouvait autoriser l'existence d'une polarisation électrique en l'absence de tout champ électrique [11].

Les caractéristiques de cette cellule (cf. figure 9) sont les suivantes :

- ◆ les plans smectiques sont perpendiculaires aux surfaces de la cellule, comme des livres entre deux étagères d'une bibliothèque, ce qui explique le nom anglo-saxon courant de « bookshelf geometry » ;
- ◆ les surfaces sont traitées pour induire une orientation planaire des molécules ;
- ◆ l'épaisseur  $d$  de la cellule (typiquement : 1 ou 2 microns) est impérativement inférieure au pas de l'hélice afin d'empêcher le développement de celle-ci : c'est une situation de frustration géométrique.



**Figure 9** : La cellule de Clark et Lagerwall, par laquelle un smectique C chiral devient ferroélectrique.

© Tomasz Matuszczyk, *Multiplexing Methods for Surface-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Devices*, Chalmers University of Technology, Göteborg (Suède), 1997.

Quelles sont les conséquences physiques d'une telle géométrie ?

- ◆ **Quid de l'hélice ?** Un arrangement en hélice est incompatible avec de telles conditions. Il y a un conflit entre l'ordre hélicoïdal - résultant de la phase  $S_C^*$  - et l'ordre en surface qui entraîne un dévissage de l'hélice de par l'action des forces de surface : une frustration existe. La configuration non hélicoïdale est celle de plus basse énergie en dessous d'une certaine épaisseur  $d$  de la cellule, ce qui est ici le cas.
- ◆ **Où se situent les molécules ?** La phase  $S_C^*$  possède une longueur caractéristique qui est le pas hélicoïdal  $p$ . Pour  $d < p$ , nous pouvons donc nous attendre à ce que les seules positions du directeur des molécules qui soient autorisées correspondent à l'intersection des surfaces de la cellule avec le cône smectique ; la contrainte intrinsèque à la phase smectique C chirale, liée à « l'existence » d'un cône, et la contrainte extrinsèque

qu'est la présence des surfaces seront alors simultanément satisfaites. Par conséquent, il existe deux seules positions stables des molécules, rigoureusement symétriques par rapport à l'axe du cône, d'angle au sommet  $2\theta$ . Elles correspondent à deux valeurs de la polarisation (perpendiculaire aux surfaces) :  $+\vec{P}$  et  $-\vec{P}$  (positions « haut » et « bas »), soit deux positions possibles  $+\theta$  et  $-\theta$  pour les molécules.

- ◆ **Propriété de bistabilité.** Ces deux états sont énergétiquement équivalents, d'où l'existence fondamentale d'une *bistabilité* symétrique. Les conditions sont réunies pour qu'apparaissent dans la cellule deux familles de domaines à polarisation spontanée - « haut » et « bas » - qui sont des domaines ferroélectriques. Le terme de spécialiste pour désigner un smectique C chiral dans une telle géométrie est *SSFLC*, pour *Surface-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal*. La « stabilisation par les surfaces » a pour conséquence de sortir la phase  $S_c^*$  de son état cristallographique naturel pour transférer une polarisation macroscopique à tout le volume.

La figure 10 illustre la texture vue au microscope (entre polariseurs croisés) d'un *SSFLC* présentant les domaines « haut » et « bas », éclairés et éteints, ces derniers domaines correspondant à des molécules parallèles à la direction du polariseur. On notera le très bon contraste entre les deux états.



**Figure 10 :** Texture en microscopie optique (polariseurs croisés) d'un smectique C chiral stabilisé par les surfaces (*SSFLC*). Les deux types de domaines apparaissant spontanément correspondent à une polarisation perpendiculaire au plan d'observation pointant soit vers l'observateur soit vers l'arrière.

© CNRS (J. NOURRY et P. SIXOU, LPMC, Nice).

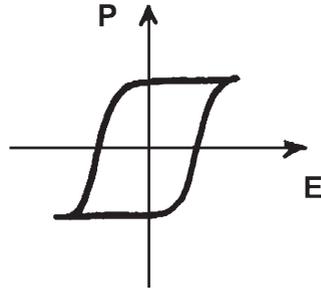
Un type de domaine peut croître au détriment de l'autre par application d'un champ électrique. À l'alternance de signe opposé, c'est l'autre type de domaine qui est favorisé : la polarisation suit la direction du champ. La variation de la polarisation en fonction du champ appliqué est illustrée sur la figure 11 (*cf.* page ci-après). Il existe bien deux positions stables  $+P$  et  $-P$  lorsque  $E = 0$  (bistabilité) et la courbe d'hystérésis est symétrique. Notons la forte non-linéarité de  $P$  vis-à-vis de  $E$ .

- ◆ **Propriété de rapidité.** Le couplage important entre polarisation macroscopique et champ électrique conduit à une réponse très rapide du système, dans la gamme de la microseconde. L'expression du temps de basculement de la position  $-\theta$  à  $+\theta$  est :  $\tau = C\gamma(PE)^{-1}$  où  $C$  est une constante et  $\gamma$  la viscosité associée au mouvement moléculaire sur le cône (mode de Goldstone).

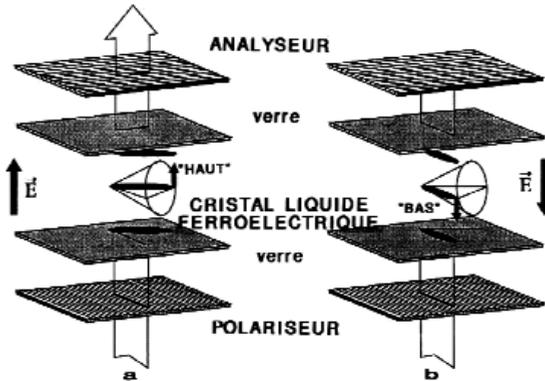
Évoquons maintenant le potentiel technologique d'un tel système pour des écrans plats ou valves optiques.

**4. EXPLOITATION D'UN SMECTIQUE C CHIRAL**

La cellule *bookshelf* est disposée entre polariseur et analyseur de telle sorte que la direction du polariseur coïncide avec une des deux positions possibles des molécules, la position « bas » par exemple. La lumière traverse la cellule dans l'état « haut » (alternance  $+\vec{E}$  du champ électrique ; cf. figure 12a) et est bloquée par l'état « bas » (alternance  $-\vec{E}$  du champ électrique ; cf. figure 12b).



**Figure 11 :** Variation de la polarisation induite dans un smectique C chiral en fonction de l'amplitude du champ électrique dans la cellule de  $S_C^*$  en géométrie *bookshelf*.



**Figure 12 :** Effet électro-optique dans la cellule *bookshelf* observée entre polariseur et analyseur croisés. (a) État « haut » : la lumière est transmise. (b) État « bas » : la lumière est bloquée.

© Chalmers University of Technology, Göteborg, Suède,  
<http://www.mc2.chalmers.se/mc2/pl/lc/engelska/frame.html>

Les performances d'une telle cellule sont les suivantes :

- ◆ la différence  $2\theta$  entre les deux axes optiques du système conduit à un effet présentant un fort contraste ;
- ◆ la vitesse de commutation entre les deux états est particulièrement rapide : alors que les cellules nématiques de l'état de l'art antérieur permettaient d'obtenir la milliseconde, le domaine ici atteint est celui de la microseconde, soit des temps mille fois plus courts ;
- ◆ à cet aspect de vitesse est associé un « effet mémoire » : l'information peut être stockée par le pixel après que le champ est coupé ;

- ◆ l'angle de vue est grandement amélioré, car les molécules commutent maintenant dans le plan d'observation.

Ajoutons que la commutation sous champ ne présente pas le phénomène de fatigue mécanique rencontré dans les solides ferroélectriques.

Mais des difficultés techniques subsistent. Par exemple :

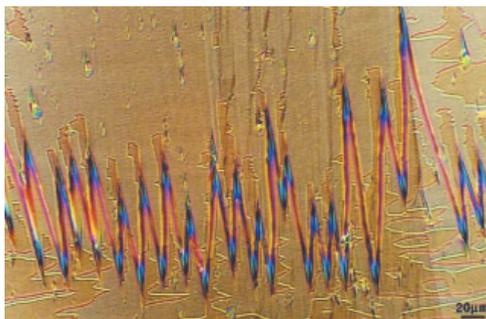
- ◆ il n'est pas aisé d'obtenir des teintes de gris (c'est du « tout ou rien ») à moins de réaliser des subdivisions du pixel ;
- ◆ la géométrie « bookshelf » est une vision idéale de la géométrie SSFLC ; dans la réalité, les plans de molécules ne sont pas strictement perpendiculaires aux surfaces, mais plus ou moins inclinés et forment ce que l'on appelle des structures en chevrons (cf. figure 13).



**Figure 13 :** Dans la pratique, les plans des molécules de la géométrie « bookshelf » peuvent ne pas être parfaitement perpendiculaires aux surfaces, mais disposés « en chevrons » de divers types.

Ce phénomène de chevrons est la conséquence d'une diminution de la distance intercouches à la transition entre smectique chiral orthogonal  $S_A^*$  et smectique chiral incliné  $S_C^*$ . Il diminue l'intensité lumineuse et le contraste. Des efforts ont été accomplis par les chimistes pour synthétiser des composés ne présentant pas de textures en chevrons ou conservant une épaisseur de couches constante en dépit du passage par la transition  $S_A^* - S_C^*$ .

La figure 14 illustre des défauts en zig-zags dans la texture d'un  $S_C^*$  et qui apparaissent dans une zone frontière entre deux structures en chevrons de différentes directions.



**Figure 14 :** Défauts zig-zags dans un smectique C chiral (microscopie optique, polariseurs croisés).  
© CNRS (M. Mitrov, CEMES, Toulouse)

La technologie de fabrication des écrans à CL ferroélectriques est ambitieuse : faible épaisseur de la couche de CL requise pour être dans la géométrie voulue et traitement des surfaces délicat. Il existe une fragilité mécanique des systèmes : une pression du pouce sur la cellule peut suffire à détruire irréversiblement l'ordre de la structure « book-shelf » dans les pixels. Cet aspect est minoré lorsque les espaceurs - fixant l'épaisseur de la cellule - remplissent en plus le rôle de tampon, ou bien en considérant un gel smectique C chiral (composite polymère - CL) pour lequel le polymère absorberait les chocs.

En 1995, la firme Canon a commercialisé au Japon des écrans plats couleur haute résolution à base de CL ferroélectriques. Ces produits, onéreux, représentaient ce qu'il y avait à l'époque de plus sophistiqué comme technologie *LCD* (*Liquid Crystal Display*). Ils ne furent pas commercialisés en Europe pour une raison très particulière due à la chimie, et qui pourra apparaître cocasse au lecteur [12] : la phase  $S_c^*$  du CL utilisé avait une large gamme de température de stabilité, mais devenait métastable à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , typiquement atteinte lors du transport aérien ; le fabricant décida alors de ne pas prendre le risque d'une détérioration des écrans qu'il enverrait par avion. De toute façon, face à l'arrivée de technologies à CL alternatives à la fin des années 1990, l'écran ferroélectrique devint insuffisamment compétitif - en dépit de sa haute résolution - et la production fut stoppée. Les produits à CL ferroélectriques d'aujourd'hui sont dans le domaine des valves optiques, des caméscopes ou caméras digitales. La plupart sont des petits écrans de diagonale inférieure à 2,5 cm (*microdisplays*) dont l'image est agrandie à l'aide d'un système de projection.

Le lecteur pourra se reporter à deux monographies [13-14] pour prendre connaissance des détails absents de cet article et des développements sur les mésophases pour lesquelles les moments dipolaires des molécules s'ordonnent différemment de la phase  $S_c^*$ , telles les phases antiferroélectrique et ferriélectrique.

## CONCLUSION

Les CL ferroélectriques (et antiferroélectriques) fournissent des sujets de recherche fondamentale riches en diverses notions de physique et chimie : relation entre chiralité moléculaire et chiralité de structure, considérations de symétrie, organisations dipolaires, lien entre la polarisation de la mésophase et la géométrie de la cellule d'étude (confinement, frustration géométrique), etc. Des variantes dans des structures déjà connues ont continué à être découvertes ces dernières années et un nom plus approprié pour décrire le domaine, car plus global, pourrait sans doute être celui de cristaux liquides polaires [12]. Par l'alliance des propriétés de haute résolution et de rapidité de commutation, afin de renouveler rapidement l'information, les CL ferroélectriques présentent des applications intéressantes, existantes ou prospectives, dans le domaine de la manipulation de la lumière.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] OSWALD P. et PIERANSKI P. *Les cristaux liquides*. Gordon and Breach. (a) Tome 1, 2000. (b) Tome 2, 2002.

- [2] MITOV M. Les cristaux liquides. Presses Universitaires de France. *Que Sais-Je ?*, n° 1296, 2000.
- [3] MITOV M. Les cristaux liquides. *La Recherche*, 2002, 352, p. 48-51.
- [4] MITOV M. Les cristaux liquides. *La Recherche*, hors-série *La physique en 18 mots-clés*, 2005, p. 94-99.
- [5] COLLINGS P.J. et HIRD M. *Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics*. Taylor & Francis, 1997.
- [6] DE GENNES P.-G. et PROST J. *The physics of Liquid Crystals*. Oxford Science Publications, 1993.
- [7] KITZEROW H.-S. et BAHR C. (Dir.). *Chirality in Liquid Crystals*. Springer, 2001.
- [8] GAROFF S. et MEYER R. B. Electroclinic Effect at the A-C Phase Change in a Chiral Smectic Liquid Crystal. *Physical Review Letters*, 1977, vol. 38, n° 15, p. 848-851.
- [9] MEYER R. B., LIEBERT L., STRZELECKI L. et KELLER P. Ferroelectric liquid crystals. *Le Journal de Physique*, section Lettres, tome 36, 1975, p. 69-71.
- [10] Exemple : p-décyloxybenzylidène p'-aminocinnamate de méthyl-2 butyle (DOBAMBC).
- [11] CLARK N.A. et LAGERWALL S. T. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals. *Applied Physics Letters*, tome 36, 1980, n° 11, p. 899-901.
- [12] LAGERWALL S. T. Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals. *Ferroelectrics*, 2004, 301, 15, p. 15-45.
- [13] LAGERWALL S. T. *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*. Wiley-VCH, 1999.
- [14] MUSEVIC I., BLINC R. et ZEKS B. *The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*. World Scientific, 2000.



**Michel MITOV**

Chargé de recherche au CNRS, physicien de la matière condensée  
Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES), UPR-CNRS 8011  
Toulouse (Haute-Garonne)