UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PERCOLATION DANS DES RÉSEAUX RÉALISTES DE NANOSTRUCTURES DE CARBONE

LOUIS-PHILIPPE SIMONEAU
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2015

© Louis-Philippe Simoneau, 2015.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

PERCOLATION DANS DES RÉSEAUX RÉALISTES DE NANOSTRUCTURES DE CARBONE

présentée par : SIMONEAU Louis-Philippe
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. MÉNARD David, Ph. D. , président
M. ROCHEFORT Alain, Doctorat, membre et directeur de recherche
M. MARLEAU Guy, Ph. D. , membre
M. MEUNIER Vincent, Ph. D. , membre externe

À mes parents,
vous m'avez permis de me rendre où je suis...

REMERCIEMENTS

Merci à mon directeur Alain Rochefort, pour ses conseils, son appui et l'environnement de travail extrêmement positif qu'il a su mettre en place. Merci à tous mes collègues, spécialement Arnaud Maillard et Stéphane Bedwani, pour leur aide et leur camaraderie et à Jérémie Villeneuve pour ses travaux effectués lors d'un stage d'été. Tous ont grandement contribué à rendre chaque jour de travail agréable et amusant. Merci aussi à Calcul Québec pour leurs infrastructures de calculs et pour le soutien technique de leurs administrateurs. Un grand merci également à Konstantinos Piyakis pour son aide informatique irremplaçable. Bien sûr, je remercie le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) ainsi que le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur soutien financier. Merci aussi à ma famille et à mes amis pour leur soutien constant qui m'a été essentiel. Merci finalement à ma compagne Roxane, qui m'a elle aussi fortement appuyé et qui m'a beaucoup aidé à rester motivé.

RÉSUMÉ

Les nanotubes de carbone ont des propriétés mécaniques et électriques très intéressantes pour plusieurs applications en électronique. Ils sont très résistants à la déformation et peuvent être d'excellents conducteurs ou semi-conducteurs. Toutefois, manipuler les nanotubes individuellement pour construire des dispositifs structurés demeure très difficile. Il n'existe pas encore de méthode permettant de contrôler à la fois les propriétés électriques, l'orientation et le positionnement spatial d'un ensemble de nanotubes. Produire des réseaux désordonnés de nanotubes est par contre beaucoup plus facile, et ces systèmes possèdent de plus une bonne conductivité électrique qui les rend très intéressants, notamment comme matériaux d'électrodes transparentes et flexibles.

Il y a trois principales méthodes de fabrication employées pour produire des réseaux de nanotubes : le dépôt de solution, la croissance sur substrat et l'enchâssement dans une matrice de polymères. Le dépôt de solution peut engendrer des réseaux de densités diverses sur une variété de substrats. La croissance directe sur substrat permet quant à elle de produire des réseaux très propres sur des substrats tels le SiO_2. De son côté, l'enchâssement dans une matrice de polymères permet de produire des volumes composites contenant des quantités variables de nanotubes. Beaucoup de paramètres comme la longueur des tubes, leur orientation ou leur tortuosité influencent cependant les propriétés de ces réseaux et la présence de désordre structural complique la compréhension de leurs interactions. Prévoir les propriétés d'un réseau comme la conductivité à partir de quelques caractéristiques comme la taille des tubes et leur densité peut être difficile. Cette tâche devient d'autant plus complexe si l'on veut maintenant identifier les paramètres qui vont permettre d'optimiser les performances d'un dispositif contenant ce matériau.

Nous avons choisi d'aborder le problème des réseaux de nanotubes de carbone en développant une série d'outils numériques qui sont principalement basés sur la méthode Monte-Carlo. Nous tenons compte d'un grand nombre de paramètres pour décrire les caractéristiques des réseaux, ce qui nous permet une représentation plus fiable de réseaux réels ainsi qu'une grande polyvalence pour le choix des constituants des réseaux pouvant être simulés. Les outils que nous avons développés, regroupés dans le logiciel RPH-HPN pour *Réseaux percolatifs hybrides - Hybrid Percolation Networks*, permettent la construction des réseaux aléatoires, détectent les contacts entre les tubes, traduisent les systèmes en circuits électriques équivalents et calculent les propriétés globales. Une infinité de réseaux peuvent avoir les mêmes caractéristiques de base (taille, diamètre, etc.) et donc les propriétés d'un réseau aléatoire

particulier ne sont pas nécessairement représentatives des propriétés moyennes de l'ensemble des réseaux. Pour obtenir les propriétés générales, nous simulons de nombreux réseaux aléatoires ayant les mêmes caractéristiques de base, puis on détermine la moyenne numérique des quantités.

Les éléments constituants les réseaux peuvent être des sphères, des bâtonnets ou des serpentins. L'utilisation de telles géométries pour les éléments des réseaux rend la détection des contacts simple et rapide, en plus de reproduire fidèlement la forme des nanotubes de carbone. Nous contrôlons étroitement les caractéristiques géométriques et électriques de ces éléments par le biais de distributions stochastiques de notre choix. Ainsi, nous pouvons choisir la longueur, le diamètre, l'orientation, la chiralité, la tortuosité et le caractère impénétrable des éléments afin de bien reproduire les caractéristiques de réseaux réels. Nous avons considéré des fonctions de distribution statistique rectangulaire, Gaussienne et Lorentzienne, mais toutes autres distributions pouvant être exprimées mathématiquement sont aussi envisageables.

Dans la création d'un réseau particulier, nous générons les éléments un par un. Chacune de leurs propriétés est échantillonnée d'une distribution préalablement choisie. Nous avons sélectionné différents algorithmes performants utilisés dans divers domaines et nous les avons adaptés à nos besoins pour assurer la gestion de la détection des contacts, des grappes et de la percolation. De plus, nous modélisons des contacts plus réalistes entre nanotubes rigides à l'aide d'une méthode originale utilisée lors de la création du réseau et qui ne nécessite pas de phase de relaxation. Finalement, nous utilisons les lois de Kirchhoff pour résoudre le circuit électrique équivalent de manière classique.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'impact d'une simplification couramment employée dans d'autres études de simulations de réseaux de nanotubes. Les valeurs de résistance de contact à la jonction entre deux nanotubes qui sont rapportées dans la littérature varient sur une plage très large, alors qu'on considère une valeur unique dans presque toutes les simulations. Nous avons donc évalué l'effet de la présence de diverses distributions stochastiques de résistances de contact sur les propriétés électriques des réseaux. Pour ce faire, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de nos collaborateurs dans le but de les reproduire par simulation. Nos résultats montrent que malgré l'existence d'une large gamme de valeurs de résistance de contact, la nature de leur distribution statistique a peu d'impact sur la conductivité obtenue par simulation. Utiliser une valeur unique pour toutes les jonctions d'un réseau permet d'obtenir une conductivité totale comparable à la conductivité expérimentale, tout comme les distributions Gaussiennes, Lorentziennes et rectangulaires uniformes. En fait, le facteur dominant n'est pas le type de distribution utilisée pour représenter les résistances, mais la valeur centrale de cette distribution. De plus, nous avons montré avec des distributions

bimodales que la présence de chemins de plus faible résistance, même en faible proportion, peut faire rapidement augmenter la conductivité du réseau.

En revanche, le type de distribution stochastique utilisée pour échantillonner l'orientation spatiale des nanotubes montre quant à lui un impact important. Nous avons observé des comportements différents pour chacune des trois formes de distributions des angles d'orientation que nous avons étudiées. Une largeur de distribution différente dans chaque cas permet de maximiser la conductivité des réseaux. Cette largeur de distribution, qui est en fait la déviation par rapport à l'orientation principale, doit de manière générale être assez étroite pour que la conductivité soit optimale. La formation de chemins de conduction est grandement favorisée en présence d'une majorité de tubes étroitement alignés avec la direction de conduction et d'une petite portion des tubes complètement aléatoire. La portion de tubes désalignés contribue fortement à la connectivité des nanotubes en reliant plusieurs grappes de tubes bien alignés.

Par la suite, afin d'augmenter le réalisme de nos simulations, nous nous sommes premièrement intéressés à l'influence de l'interpénétrabilité des nanotubes sur les propriétés électriques des réseaux. Pour ce faire, nous décrivons les nanotubes avec des coeurs rigides mutuellement impénétrables qui sont entourés de coquilles perméables. Ainsi, en faisant varier le rayon des coeurs rigides, nous avons pu montrer qu'une diminution de l'interpénétrabilité des nanotubes peut faire augmenter la conductivité jusqu'à cinq ordres de grandeur. Nous attribuons cette augmentation de la conductivité en fonction du caractère rigide des tubes à une plus grande connectivité des nanotubes dans le réseau. Plus les tubes sont impénétrables, plus ils se repoussent, et plus on obtient une bonne répartition des grappes connectées dans l'espace.

Le deuxième paramètre sur lequel nous nous sommes concentrés pour améliorer le réalisme est la tortuosité des nanotubes. Nous avons donc étudié les propriétés électriques de réseaux où les nanotubes sont segmentés en dix sections jointes bout à bout. L'angle entre deux segments consécutifs est échantillonné à partir d'une distribution rectangulaire uniforme et la variation des bornes de cette distribution nous permet de faire varier la tortuosité générale du réseau. Nous observons que plus les tubes sont tortueux, plus le seuil de percolation est élevé, et plus faible est la conductivité totale. Celle-ci peut être de près de deux ordres de grandeur plus faible pour les réseaux ayant des tubes tortueux. On remarque de plus que la hausse du seuil de percolation en fonction de la tortuosité est moins prononcée lorsque les tubes tortueux ont des coeurs rigides.

Dans le cadre de notre projet, nous avons développé des outils qui, au mieux de nos connaissances, offrent à ce jour la meilleure représentation physique de nanotubes dans un réseau de nanotubes de carbone. Cela nous a permis d'étudier des réseaux de géométries complexes et

de mesurer l'importance des distributions de paramètres dans l'optimisation de la conductivité des réseaux. Nous avons de plus établi que les contacts tube-tube sans interpénétration et la tortuosité des nanotubes ont de forts impacts sur le seuil de percolation et la conductivité. Ce travail a permis de démontrer l'importance de la modélisation pour la compréhension et la description adéquate de processus complexes, ainsi que le développement nécessaire pour reproduire avec justesse le comportement de systèmes réels. Ces outils numériques permettent maintenant de guider la création de réseaux de nanotubes avec des propriétés ciblées, et aussi d'explorer des systèmes encore plus complexes contenant par exemple des nanotubes et des points quantiques.

ABSTRACT

Carbon nanotubes have very interesting mechanical and electrical properties for various applications in electronics. They are highly resistant to deformation and can be excellent conductors or semiconductors. However, manipulating individual nanotubes to build structured devices remains very difficult. There is no method for controlling all of the electrical properties, the orientation and the spatial positioning of a large number of nanotubes. The fabrication of disordered networks of nanotubes is much easier, and these systems have a good electrical conductivity which makes them very interesting, especially as materials of transparent and flexible electrodes.

There are three main methods of production used to make networks of nanotubes: the solution deposition, the direct growth on substrate and the embedding in a polymer matrix. The solution deposition method can form networks of various densities on a variety of substrates, the direct growth of nanotubes allows the creation of very clean networks on substrates such as SiO_2, and the embedding in a polymer matrix can give composite volumes containing varying amounts of nanotubes. Many parameters such as the length of the tubes, their orientation or their tortuosity influence the properties of these networks and the presence of structural disorder complicates the understanding of their interactions. Predicting the properties of a network, such as conductivity, from a few characteristics such as size and density of the tubes can be difficult. This task becomes even more complex if one wants to identify the parameters that will optimize the performance of a device containing the material.

We chose to address the carbon nanotube networks problem by developing a series of computer simulation tools that are mainly based on the Monte Carlo method. We take into account a large number of parameters to describe the characteristics of the networks, which allows for a more reliable representation of real networks as well as versatility in the choice of network components that can be simulated. The tools we have developed, grouped together in the RPH-HPN software *Réseaux percolatifs hybrides - Hybrid Percolation Networks*, construct random networks, detect contact between the tubes, translate the systems to equivalent electrical circuits and calculate global properties. An infinity of networks can have the same basic characteristics (size, diameter, etc.) and therefore the properties of a particular random network are not necessarily representative of the average properties of all networks. To obtain those general properties, we simulate a large number of random networks with the same basic characteristics and the average of the quantities is determined.

The network constituent elements can be spheres, rods or snakes. The use of such geometries

for network elements makes contact detection simple and quick, and more faithfully reproduce the form of carbon nanotubes. We closely monitor the geometrical and electrical properties of these elements through stochastic distributions of our choice. We can choose the length, diameter, orientation, chirality, tortuosity and impenetrable nature of the elements in order to properly reproduce real networks characteristics. We have considered statistical distribution functions that are rectangular, Gaussian, and Lorentzian, but all other distributions that can be expressed mathematically can also be envisioned.

During the creation of a particular network, we generate the elements one by one. Each of their properties is sampled from a preselected distribution. Efficient algorithms used in various fields were adapted to our needs to manage the detection of contacts, clusters and percolation. In addition, we model more realistic contact between rigid nanotubes using an original method used to create the network that does not require a relaxation phase. Finally, we use Kirchhoff's laws to solve the equivalent electrical circuit conventionally.

First, we evaluated the impact of a simplification widely used in other nanotube networks simulations studies. Values of the contact resistance at the junction between two nanotubes that are reported in the literature vary over a wide range, while almost all the simulations use a unique value for this parameter. Therefore, we assessed the effect of the presence of various stochastic distributions of contact resistances on the electrical properties of the networks. To do this, we used the experimental results of our collaborators in order to reproduce them by simulation. Our results show that, despite the existence of a wide range of contact resistance values, the nature of the statistical distribution has little impact on the conductivity obtained by simulation. Use of a single value for all connections of a network gives a total conductivity comparable to the experimental conductivity, and similar to that obtained using Gaussian, Lorentzian and uniform rectangular distributions. In fact, the dominant factor is not the type of distribution used to represent the resistance, but the central value of the distribution. Furthermore, we showed by studying bimodal distributions that the presence of lower resistance paths, even in small proportion, can rapidly increase the conductivity of the network.

However, the type of stochastic distribution used to sample the spatial orientation of the nanotubes has a significant impact. We observed different behaviors for each of the three forms of distribution of orientation angles that we studied. In each case, a different distribution width maximize the conductivity of the networks. To optimize the conductivity, this distribution width, which is actually the deviation from the main direction, should in general be narrow. The formation of conductive paths is greatly enhanced in the presence of a majority of tubes closely aligned with the conduction direction and a small portion of tubes

randomly aligned. The portion of misaligned tubes strongly contributes to the connectivity of nanotubes network by linking several clusters of aligned tubes.

In order to increase the realism of our simulations, we also studied the influence of the interpenetrability of nanotubes on the electrical properties of networks. To do this, we describe the nanotubes with mutually impenetrable rigid cores that are surrounded by permeable shells. Thus, by varying the radius of the rigid cores, we have shown that a decrease in the interpenetrability of the nanotubes can increase the conductivity of the networks up to five orders of magnitude. We attribute this increase in conductivity to a greater connectivity of the nanotubes in the network. The more tubes are impenetrable, the more they push back against each other, and the better is the spreading of connected clusters in space.

The second parameter on which we focused to improve the realism is the tortuosity of the nanotubes. We investigated the electrical properties of networks where the nanotubes are segmented into ten sections joined end to end. The angle between two consecutive segments is sampled from a uniform rectangular distribution and the variation of the bounds of this distribution allows us to vary the general tortuosity of the network. We observe that the more the tubes are tortuous, the higher the percolation threshold is, and the lower is the total conductivity. This can be nearly two orders of magnitude lower for networks with twisted tubes. We further note that the increase of the percolation threshold is attenuated when the wavy nanotubes have rigid cores.

As part of our project, we have developed tools that, to the best of our knowledge, offer the best physical representation of nanotubes in a network of carbon nanotubes to date. This allowed us to study networks of complex geometries and measure the importance of the stastitical distributions of parameters in optimizing the conductivity of networks. We have also established that the rigid tube-tube contacts and the nanotube tortuosity have strong impacts on the percolation threshold and conductivity. This work has demonstrated the importance of modeling for the understanding and the adequate description of complex processes, and the development needed to accurately reproduce the behavior of real systems. These tools can now be used to guide the creation of nanotube networks with targeted properties, and also to explore even more complex systems containing for example mixtures of nanotubes and quantum dots.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT ix

TABLE DES MATIÈRES xii

LISTE DES TABLEAUX xv

LISTE DES FIGURES xvi

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xix

LISTE DES ANNEXES xx

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Problématique et objectifs 2

1.2 Plan de la thèse 4

CHAPITRE 2 FABRICATION DES RÉSEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE 5

2.1 Les nanotubes de carbone 5

2.2 Préparation des réseaux 10

2.2.1 Dépôt de solution 11

2.2.2 Croissance sur substrat 16

2.2.3 Enchassement polymérique 18

2.2.4 Autres méthodes de fabrication 19

2.3 Conclusion 21

CHAPITRE 3 PERCOLATION DU COURANT DANS LES RÉSEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE . . . 22
3.1 Transport dans les nanotubes de carbone . . . 22
3.2 Percolation de charge dans les réseaux de nanotubes de carbone . . . 26
3.2.1 Théorie de la percolation discrète . . . 27
3.2.2 Théorie de la percolation en continuum . . . 31
3.3 Influence des propriétés du réseau sur le transport . . . 36
3.3.1 Sélection de la chiralité . . . 37
3.3.2 Effets de la géométrie . . . 38
3.3.3 Effets de l'alignement . . . 41
3.3.4 Effets de la tortuosité . . . 45
3.3.5 Effets de l'inter-pénétrabilité . . . 48
3.4 Conclusion . . . 54

CHAPITRE 4 DÉVELOPPEMENT DE LA SOLUTION ALGORITHMIQUE PROPOSÉE . . . 55
4.1 Vue d'ensemble . . . 55
4.2 Génération du réseau . . . 56
4.3 Détection de la percolation et gestion du réseau . . . 60
4.4 Contacts réalistes . . . 67
4.5 Résolution du système électrique . . . 70
4.6 Parallélisation . . . 72
4.7 Conclusion . . . 75

CHAPITRE 5 INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE DISTRIBUTION STOCHASTIQUES . . . 76
5.1 Distributions stochastiques des résistances de contact . . . 77
5.2 Distributions stochastiques de paramètres structuraux . . . 82
5.3 Conclusion . . . 87

CHAPITRE 6 EFFETS DE LA PÉNÉTRABILITÉ ET DE LA TORTUOSITÉ DES NANOTUBES 89

6.1 Influence de l'interpénétration des nanotubes 90

6.2 Influence de la tortuosité dans les réseaux de nanotubes de carbone 100

6.3 Conclusion 101

CHAPITRE 7 CONCLUSION 103

7.1 Synthèse des travaux 103

7.2 Limitations de la solution proposée 106

7.3 Perspectives futures 108

RÉFÉRENCES 110

ANNEXES 124

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Valeurs des paramètres c_1 et c_2 34

Tableau A.1 Explication colonne par colonne de fichiers de résultats. 126

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Schéma illustrant la structure de nanotubes de différentes chiralités. . 6

Figure 2.2 Cliché SEM d'un réseau de nanotubes de carbone sur une surface de polytéréphtalate d'éthylène. 7

Figure 2.3 Images AFM de différents types de jonctions de nanotubes de carbone. 7

Figure 2.4 Illustration d'une jonction croisée de deux nanotubes (5,5) soumis à une force de 15 nN. 9

Figure 2.5 Images STM de jonctions croisées de nanotubes de carbone et profils de hauteur correspondant. 9

Figure 2.6 Clichés représentant des réseaux de CNTs obtenus par différentes techniques de déposition. 13

Figure 2.7 Réseaux obtenus par filtration sous vide et par jet d'encre. 15

Figure 2.8 Réseaux de CNTs obtenus par CVD. 17

Figure 2.9 Réseaux composites de CNTs et de polymères. 20

Figure 2.10 Nanotubes super-alignés 21

Figure 3.1 Illustrations de deux différentes superposition atomiques pour des nanotubes zigzags (8,0) perpendiculaires. 25

Figure 3.2 Exemple d'un réseau carré unidimensionel. 28

Figure 3.3 Les différentes configurations de grappe dans un réseau carré 2D pour des valeurs de s de 1 à 4. 29

Figure 3.4 Illustration des trois premières couches d'un réseau de Bethe $z = 3$. . 30

Figure 3.5 Explication du volume exclu pour une sphère. 31

Figure 3.6 Illustration de l'aire exclue autour d'un bâtonnet bidimensionnel. . . 32

Figure 3.7 Sphérocylindres pénétrable et impénétrable. 34

Figure 3.8 Effet du rapport d'aspect sur la fraction volumique critique 40

Figure 3.9 Résultats expérimentaux de conductivité. 42

Figure 3.10 Effets de l'alignement préférentiel. 44

Figure 3.11 Conductivité de différents composites CNT/PMMA en fonction de la largeur à mi-hauteur de leur distribution d'angle d'orientation. 45
Figure 3.12 Effet de la tortuosité sur le seuil de percolation. 48
Figure 3.13 Conductivité en fonction de la tortuosité. 49
Figure 3.14 Illustration du fait que la méthode de génération insertion-rejet n'est pas à l'équilibre. 50
Figure 3.15 Seuil de percolation en fonction du rapport d'aspect pour différents rayons impénétrables. 53
Figure 3.16 Conductivité en fonction de la fraction volumique pour différents ellipsoïdes allongés impénétrables. 53
Figure 4.1 Schéma illustrant l'algorithme général de RPH. 57
Figure 4.2 Image produite par RPH-HPN illustrant la position des électrodes. . 59
Figure 4.3 Images produites par RPH-HPN illustrant l'utilisation de différentes distributions stochastiques. 59
Figure 4.4 Schéma représentant l'orientation des éléments sphéro-cylindriques. . 61
Figure 4.5 Illustration du fonctionnement de la partition d'espace. 64
Figure 4.6 Construction des réseaux 66
Figure 4.7 Deux CNTs interpénétrables. 68
Figure 4.8 Représentation de la structure des nanotubes en mode *hardcore* de RPH. 68
Figure 4.9 Différentes situations de croisement de tubes. 69
Figure 4.10 Explication de l'analyse nodale modifiée. 71
Figure 4.11 Performances de parallélisation de RPH-HPN 74
Figure 5.1 Comparaison entre un réseau produit expérimentalement en laboratoire et un réseau produit numériquement par RPH-HPN. 76
Figure 5.2 Fonctions de distribution de probabilité considérées pour la résistance de contact tube-tube. 78
Figure 5.3 Conductivité calculée numériquement en fonction de la densité de CNTs. 80
Figure 5.4 Influence de l'élargissement (Δ) de la distribution uniforme centrée à la résistance de jonction et illustration des largeurs à mi-hauteur des distributions stochastiques employées. 81

Figure 5.5 Conductivité calculée numériquement en fonction de la densité de CNTs, schéma représentant les chemins de percolation remplacés par des résistances uniques et influence de la présence de chemin de faible résistance sur la conductivité totale dans le cas présenté au panneau supérieur. . 83

Figure 5.6 Exemples visuels de la morphologie des réseaux sous différentes distributions d'orientations 84

Figure 5.7 Influence sur la conductivité de la présence de distributions stochastiques d'alignement en fonction de la largeur des distributions. 84

Figure 5.8 Variation du courant calculé en fonction de la longueur de canal pour des réseaux de CNTs alignés. 87

Figure 5.9 Influence de la distribution d'alignement sur la densité seuil pour l'obtention d'une conductivité de 1 S/m. 88

Figure 6.1 Illustration des deux configurations de réseaux utilisées. 89

Figure 6.2 Conductivité électrique de réseaux de nanotubes rectilignes en fonction de l'épaisseur de réseau pour différentes valeurs de t. 91

Figure 6.3 Comparaison visuelle d'un réseau où $t = 0\%$ et d'un réseau où $t = 80\%$. 92

Figure 6.4 Conductivité électrique de réseaux de nanotubes rectilignes en fonction de t. 93

Figure 6.5 Fraction de volume critique de réseaux de nanotubes rectilignes en fonction de l'épaisseur de réseau pour différentes valeurs de t. 94

Figure 6.6 Conductivité en fonction de la concentration de MWCNTs dans des réseaux composites de différentes épaisseurs 95

Figure 6.7 Fraction de volume libérée dans un croisement parfait de deux nanotubes en fonction de t. 96

Figure 6.8 Conductivité électrique de réseaux de nanotubes rectilignes de la longueur de canal. 97

Figure 6.9 Longueur de canal à saturation en fonction du paramètre t 98

Figure 6.10 Conductivité en fonction de la fraction volumique pour plusieurs valeurs de t 99

Figure 6.11 Conductivité électrique de réseaux de nanotubes courbés en fonction de l'épaisseur de réseau pour différentes tortuosités. 100

Figure 6.12 Fraction volumique critique ϕ_c en fonction du paramètre t 102

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CNT	carbon nanotube
MWNT	Multi-wall carbon nanotube
SWNT	Single-wall carbon nanotube
RPH	Réseaux percolatifs hybrides
HPN	Hybrid percolative networks
TC	Transparent conductor
TFT	Thin film transistor

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Utilisation de RPH-HPN 124

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Parmi les nombreux sujets regroupés sous le terme des nanotechnologies ou nanosciences, les nanotubes de carbone (CNTs) occupent une place très importante depuis près de 25 ans. Observés à quelques reprises au cours du vingtième siècle, mais malheureusement sans retenir beaucoup d'attention, ces nanostructures ont été formellement identifiées au début des années 1990 [1]. Il s'agit de tubes de carbone de dimensions nanométriques. Les propriétés physiques de ces structures de carbone ont dès lors suscité beaucoup d'intérêt. Près de cinquante fois plus résistants que l'acier en tension et fortement résistants à la déformation mécanique avec un module d'Young de l'ordre du TPa, les nanotubes de carbone sont parmi les matériaux les plus résilients [2]. Ils peuvent de plus selon leur structure conduire le courant électrique comme un métal ou agir tel un semi-conducteur [2].

Étant donné ces propriétés spectaculaires, il est facile de se laisser aller et d'imaginer des dispositifs presque entièrement conçus à l'aide de CNTs : transistors de CNTs semi-conducteurs, connections électriques de CNTs métalliques, boîtier en composite CNT/polymères, affichage avec des diodes de CNTs, grille de CNTs métalliques pour électrode transparente, etc. Pour construire de tels dispositifs, il suffirait essentiellement de sélectionner des nanotubes ayant les propriétés électriques et géométriques désirées et de les placer au bon endroit dans les dispositifs. On pourrait par exemple former une diode en plaçant un nanotube semi-conducteur entre deux électrodes métalliques.

Toutefois, la fabrication de systèmes dont le fonctionnement repose sur des structures ordonnées formées de nanotubes de carbone s'avère être très difficile et souvent peu pratique [3]. Les dispositifs structurés requièrent un positionnement précis et un contrôle serré de leurs propriétés, ce qui n'est pas encore possible de réaliser efficacement [4, 5]. Positionner des nanotubes avec assez de précision pour construire des structures exactes, comme par exemple un transistor à effet de champ [6], est un défis de taille, car les techniques de photolithographie couramment employées en microfrabrication sont difficilement adaptable à cette situation. La construction de structures de CNTs peut être accomplie à l'aide de techniques de microscopie atomique [7], mais ceci est peu encourageant pour les perspectives d'applications à l'échelle industrielle étant donné leur faible vitesse d'opération et les conditions de vide poussé qu'elles requièrent. Certaines méthodes existent pour aligner rapidement une grande quantité de CNTs, mais elles sont généralement limitées à des nanotubes multi-parois et ce ne sont pas toutes les applications qui peuvent les utiliser, principalement en raison de leur conductivité et de leur faible transparence [8]. Sélectionner les différents CNTs requis est

de plus un défis non négligeable, car il y a un grand éventail de variétés de nanotubes de carbone. Identifier et contrôler les propriétés individuelles de chacun des tubes utilisés dans un dispositif peut être extrêmement complexe et peu efficace[4, 5], bien que plusieurs nouveaux procédés permettent d'obtenir une sélection de tubes aux propriétés raffinées [9, 10].

Pour illustrer ces complexités, prenons l'exemple de la fabrication d'une série de transistors à effet de champ où le semi-conducteur est un nanotube de carbone, tel que présenté par Avouris [6]. Pour construire ce dispositif, on dépose initialement plusieurs couples de deux électrodes métalliques sur un substrat de SiO_2. Les électrodes agiront comme sources et drains, alors que le substrat prendra le rôle de la grille. Ensuite, un CNT semi-conducteur est positionné entre chaque couple de deux électrodes. Les CNTs sont toutefois produits en mélanges de CNTs métalliques et semi-conducteurs. Il faut donc purifier ces mélanges de CNTs et garder seulement ceux qui ont les propriétés qui nous intéressent. Cette première étape est probablement en partie réalisable à l'aide de sources commerciales de CNTs employant des procédés récents. L'étape suivante, positionner un CNT ainsi sélectionné entre les électrodes, est quant à elle très difficile. Les nanotubes ne vont pas se placer par eux-mêmes entre les électrodes. Le seul outil disponible pour déplacer des CNTs serait un microscope atomique (STM ou AFM), mais ceci serait extrêmement long. L'option la plus souvent utilisée est de déposer une solution contenant les CNTs sélectionnés sur le substrat, de laisser le solvant s'évaporer, puis de repérer les couples d'électrodes où un CNT s'est déposé fortuitement dans une position adéquate. Ceci est donc problématique si l'on cherche à faire plusieurs transistors identiques. Les dispositifs employant des structures de CNTs précises, même lorsqu'elles sont simples, ont très souvent des propriétés difficiles à reproduire en raison de ce manque de méthode de fabrication fiable [5].

Néanmoins, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés hautement désirables qui pourraient être utilisées dans de nombreuses applications, notamment en électronique organique, et sont encore d'actualité malgré la popularité grandissante d'autres allotropes tel le graphène [11]. Les applications les plus souvent proposées sont des électrodes ou transistors transparents et flexibles ainsi que des senseurs de gaz [12].

1.1 Problématique et objectifs

Une alternative aux réseaux ordonnés de CNTs souvent mise de l'avant est de simplement utiliser des réseaux sans structure. On entend par ceci des réseaux constitués de CNTs déposés pêle-mêle sur un substrat pour former des films ou mélangés à des résines pour former des composites. Un organisation partielle peut être introduite par des manipulations favorisant des orientations préférentielles. De tels réseaux presque complètement désorganisés n'ont

bien entendu pas les mêmes propriétés que des grilles bien régulières, mais il a été montré expérimentalement que leurs propriétés demeurent technologiquement très intéressantes [13]. On envisage leur utilisation comme transistors en film mince, comme matériaux actifs dans des senseurs de gaz, comme électrodes transparentes, comme super condensateurs et comme composants d'électronique flexible [4, 5].

Une application en particulier, les électrodes transparentes, semble très pratique et prometteuse. De telles électrodes, nécessaires dans les dispositifs d'affichage plats tout comme dans les piles photovoltaïques, sont habituellement fabriquées à partir d'oxyde d'indium-étain (ITO). Ce matériau est cassant, coûte cher et doit être déposé par pulvérisation cathodique sous vide [14, 15]. Lors de la production d'une cellule photovoltaïques, 74% de l'énergie utilisée est consommée pour la fabrication de l'électrode transparente d'ITO [16]. Des réseaux de nanotubes de carbone suffisamment minces pour être transparents sont envisagés pour remplacer ce matériau. Cela comporterait plusieurs avantages : une plus grande facilité de fabrication, une meilleure disponibilité des matériaux dû à l'abondance du carbone et une flexibilité des dispositifs grâce aux propriétés mécaniques des CNTs. Les réseaux de nanotubes sont de plus un matériau prometteur d'un point de vue de la consommation énergétique durant le cycle de vie des dispositifs. Par exemple, seulement 5% de l'énergie totale utilisée pour fabriquer une cellule photovoltaïque ira vers la fabrication de l'électrode transparente si celle-ci est constituée de CNTs [16].

Utiliser des réseaux de nanotubes désordonnés implique toutefois travailler avec un matériau assez complexe, dont les comportements peuvent être difficiles à prédire. La présence de désordre apporte un côté statistique aux propriétés de ces réseaux. Entre autres, la formation de chemins de conduction électrique est aléatoire, ce qui fait que le transport de charges doit être étudié à l'aide de la théorie de la percolation. Nous présentons ici les résultat d'un projet entrepris avec comme objectif de modéliser avec rigueur des réseaux désordonnés de nanotubes de carbone et d'en prédire les comportements et propriétés électriques. Le but final de ce projet est de créer un outil fiable afin d'aider et de guider la construction d'un dispositif à base de nanotubes de carbone qui soit le plus performant. Nous abordons ce problème de manière numérique en élaborant différentes stratégies algorithmiques pour adéquatement représenter les réseaux de nanotubes. Bien que la percolation dans les réseaux de nanotubes ait déjà été abordée dans le passé, nous traitons ce sujet en explorant différentes caractéristiques des réseaux qui ont reçu très peu d'attention jusqu'à maintenant et qui demeurent centrales pour décrire rigoureusement ce qui se passe dans des systèmes aussi complexes. Plus précisément, nous nous sommes intéressés aux distributions statistiques des propriétés électriques et structurales, à la forme des nanotubes ainsi qu'à la rigueur dans la représentation des jonctions nanotubes-nanotubes.

1.2 Plan de la thèse

Les chapitres 2 et 3 proposent une revue de la littérature portant sur les sujets pertinents au problème abordé. Nous débutons au chapitre 2 par un survol des propriétés des nanotubes de carbone suivi d'une description des procédés de fabrication de réseaux les plus utilisés. Nous décrivons aussi brièvement la morphologie des réseaux.

Ensuite au chapitre 3 nous discutons des propriétés de transport électrique des nanotubes et de leurs jonctions, ce qui est un élément essentiel qui ne peut être négligé dans les réseaux. On aborde alors le processus de percolation et la théorie de base expliquant les comportements observés pour des systèmes percolatifs simples. Après cela, nous faisons le répertoire des paramètres physiques (taille, structure, etc.) qui ont une influence capitale sur le transport de charge dans les réseaux de nanotubes.

Le chapitre 4 est dédiée à l'explication de la démarche que nous proposons pour aborder la simulation rigoureuse des réseaux de CNTs, des choix que nous avons fait pour construire nos outils logiciels et des algorithmes que nous avons utilisés. Le chapitre débute par une vue d'ensemble de notre processus computationnel, pour ensuite préciser chacune de étapes, en les regroupant dans des sous-sections abordant la construction des réseaux, la gestion de la percolation, les contacts sans inter-pénétration et les systèmes électriques. On touche aussi quelques éléments plutôt informatiques, tel que la description du procédé de parallélisation et l'évaluation de la performance.

Le chapitre 5 contient les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de la simulation de réseaux bidimensionnels. Publiés en 2013 ans la revue *Journal of Applied Physics* [17], ces résultats portent sur l'influence de dispersions stochastiques sur la résistance de contact, ainsi que sur la dispersion en angle d'orientation.

Le chapitre 6 rapporte les résultats que nous avons obtenus pour des réseaux tridimensionnels où nous avons contrôlé le niveau d'inter-pénétration des nanotubes ainsi que leur tortuosité. Les résultats de ce chapitre sont contenus dans un article soumis à *Journal of Applied Physics* en 2015.

La thèse se termine enfin sur un retour sur l'ensemble du travail, sur des suggestions d'améliorations et d'ajouts futurs au logiciel développé, ainsi que sur d'autres systèmes d'intérêts que nous jugeons pertinentes à explorer.

CHAPITRE 2 FABRICATION DES RÉSEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

Nous débutons la discussion de ce chapitre par un survol des propriétés générales des nanotubes de carbone. Nous abordons principalement leurs aspects électriques et mécaniques. Nous décrivons ensuite trois méthodes générales de fabrication de réseaux de nanotubes ainsi que les particularités structurales des réseaux qu'elles produisent.

2.1 Les nanotubes de carbone

Comme leur nom le laisse entendre, les nanotubes de carbone sont des assemblages cylindriques d'atomes de carbone dont les grandeurs se mesurent à l'échelle nanométrique. Souvent abrégés par CNTs ou NTs pour *carbon nanotubes*[1], les atomes de carbone qui les constituent sont hybridés sp^2 [18] et forment un réseau hexagonal, qui une fois enroulé suggère l'image d'un cylindre formé de grillage à poules. Il s'agit donc d'une forme allotropique du carbone, similaire à la fois au graphène et aux fullerènes. Les CNTs sont d'ailleurs souvent représentés comme des feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes. Le diamètre des CNTs est de l'ordre du nanomètre et leur longueur varie de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns.

Il y a plusieurs façons différentes d'enrouler sur elle-même une grille hexagonale pour former un cylindre dont les parois ne présentent pas de défauts de structure. On nomme chiralité l'arrangement particulier des atomes sur la circonférence des CNTs et on y associe deux vecteurs, notés ($\vec{a}_1$,$\vec{a}_2$), afin de caractériser cet agencement [19]. Ces vecteurs représentent l'orientation de l'enroulement du tube. On peut regrouper les CNTs en trois grandes classes de chiralité : armchairs, zigzags ou chiraux, telles qu'illustrées à la figure 2.1. La chiralité d'un tube est une caractéristique importante, car elle permet d'identifier la structure électronique de ce tube. En effet, le spectre de densité d'états varie d'un tube à l'autre selon les valeurs des composantes des vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$, en raison des différences dans le confinement périodique sur la circonférence des CNTs. La densité d'états de certains nanotubes est nulle au niveau de Fermi (CNT semi-conducteur), alors que pour d'autres elle est finie (CNT métallique). Il y a statistiquement un CNT métallique pour deux semi-conducteurs [20].

La résistance électrique intrinsèque des CNTs n'est généralement pas élevée. Elle se situe entre quelques dizaines à quelques milliers de kOhms, ce qui est excellent à cette échelle [23].

1. Ou encore SWNTs ou SWCNTs pour *single-walled nanotubes* et MWNTs ou MWCNTS pour *multi-walled nanotubes*.

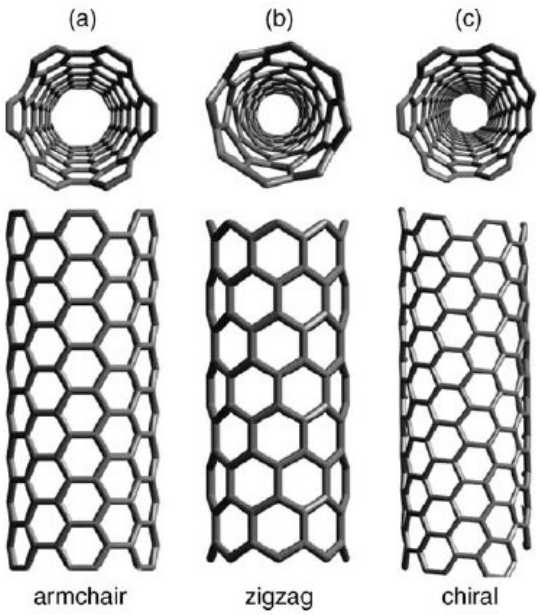

Figure 2.1 Schéma illustrant la structure de nanotubes de différentes chiralités. Reproduit avec permission de Burghard et coll. [21] ©2005 Elsevier et adapté de Terrones et coll. [22] ©2003 Annual Reviews.

Les CNTs sont stables dans l'air jusqu'à 750°C [24] et leur stabilité chimique est élevée, bien que les extrémités aient une plus grande réactivité [25]. Les CNTs sont de plus très rigides dans la direction longitudinale. Leur module de Young moyen est de l'ordre de 1 TPa [26], ce qui les classe parmi les matériaux les plus résistants à la déformation. Ils sont néanmoins relativement souples dans la direction radiale, et peuvent être déformés par des forces de van der Waals [27].

Toutefois, comme nous l'avons mentionné en introduction, malgré leurs remarquables propriétés, les nanotubes de carbone sont difficiles à manipuler. Construire des dispositifs utilisant un seul tube est possible, mais nécessite beaucoup d'efforts. La situation est encore plus complexe lorsque l'on désire un dispositif employant une structure à plusieurs tubes. Sélectionner les bons tubes avec les bonnes propriétés pour une application particulière est extrêmement difficile, tout comme les positionner avec précision. Procéder à la fabrication d'un grand nombre de dispositifs nécessitant une telle sélectivité n'est pour le moment pas possible. Il existe par contre de nombreuses méthodes de production de réseaux de CNTs sans sélectivité ou ordre structural. Des dispositifs conçus avec ces réseaux désordonnés peuvent tirer avantage de plusieurs propriétés des nanotubes tout en étant faciles à fabriquer.

Un réseau de CNTs est généralement constitué d'un grand nombre de nanotubes s'enchevê-

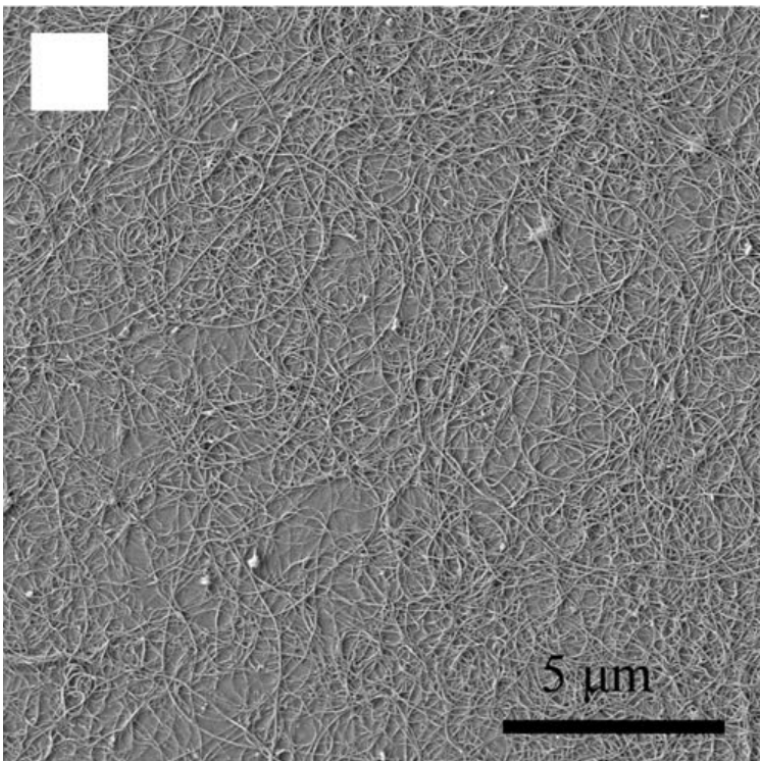

Figure 2.2 Cliché SEM d'un réseau de nanotubes de carbone sur une surface de polytéréphtalate d'éthylène. Reproduit avec permission de Xu et coll. [28] ©2011 Springer-Verlag.

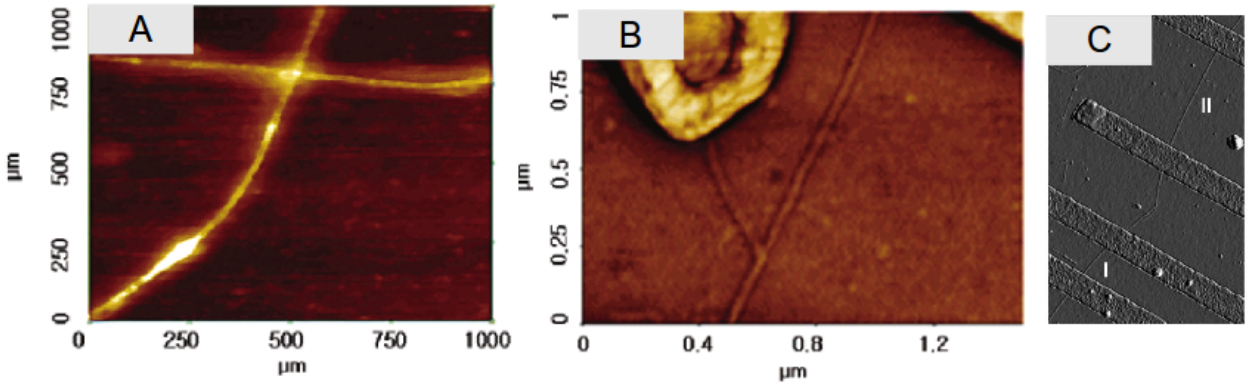

Figure 2.3 Images AFM de différents types de jonctions de nanotubes de carbone. A : Jonction croisée en X. Reproduit avec permission de Kim et coll. [29] ©2006 American Chemical Society. B : Jonctions Y. Reproduit avec permission de Kim et coll. [29] ©2006 American Chemical Society. C : Image AFM de deux tubes bout à bout [30]. Reproduit avec permission de Yao et coll. [30] ©1999 Nature Publishing Group.

trant et est relativement dense, ce qui fait qu'il s'y trouvera un nombre très important de croisements entre les CNTs. La figure 2.2, montrant un réseau de CNTs typique, représente bien cela. Ces intersections entre tubes occasionnent des résistances électriques qui dans un réseau sont la source de la plus grande partie de la résistance totale [23]. Il est donc primordial d'avoir une bonne description physique du comportement de ces jonctions tube-tube. On les divise en trois principales catégories, selon les tubes qui les constituent : métal-métal (MM), métal-semiconducteur (MS) et semiconducteur-semiconducteur (SS). Ces jonctions peuvent de plus prendre différentes géométries : croisement en X, embranchement en Y, ou prolongement bout-à-bout, le tout sur une grande plage d'angles, comme l'illustre la figure 2.3. Il est par conséquent normal de s'attendre à ce que différentes jonctions se comportent de manières différentes.

Il est important de noter qu'en raison de la répulsion électronique, des nanotubes entrant en contact ne s'interpénètrent pas. Leur structure se déforme dans la région de la jonction, comme simulé à la figure 2.4. Il n'est pas possible d'obtenir une image aussi claire expérimentalement, mais des clichés STM tels que ceux de la figure 2.5 permettent tout de même d'examiner les déformations occasionnées par des croisements dans des conditions expérimentales. Les profils de hauteur de la figure 2.5 montrent que les CNTs passant sur le dessus sont recourbés sur plusieurs dizaines de nanomètres, une distance passablement plus grande que le diamètre du tube du dessous, qui est de l'ordre de 1-2 nm [32]. Cette déformation est le résultat d'un équilibre entre la force de rappel causée par la rigidité des tubes et la force d'attraction van der Waals du substrat [32, 33].

En comparant les CNTs à des poutres cylindriques en flexion, il a été calculé que pour des croisements sur un substrat d'or il y a une énergie de liaison van der Waals de 0.5 à 12 eV/nm en équilibre avec une force exercée sur les tubes de (0.6 à 1.2)$\pm$0.3 nN [32]. Cela provoque une déformation de la section transversale des nanotubes au niveau de leur croisement. On observe d'ailleurs que la hauteur maximale mesurée à ce point est 20% moins grande que la valeur de l'addition des diamètres des deux nanotubes et de la distance de répulsion van der Waals. Une variation de la force compressant ces deux tubes l'un sur l'autre semble de plus occasionner une variation non-monotone de la hauteur maximale à la jonction. Il a été observé par des études DFT que la distance de séparation de certains tubes, de l'ordre de $\sim 0,33$ nm, diminue rapidement avec l'augmentation de la force dans l'intervalle 0-10 nN, mais se stabilise à $\sim 0,25$ nm pour des forces plus grandes [31, 34]. Pour d'autre tubes, il peut y avoir formation de liens C-C entre les nanotubes d'une jonction, ce qui peut rapprocher ceux-ci à des distances aussi faibles que $\sim 0,17$ nm [34]. La tendance à former des liens chimiques entre les nanotubes croisés d'une jonction dépend fortement de leur chiralité [35, 34], du positionnement des atomes au point de contact [34] ainsi que de la température

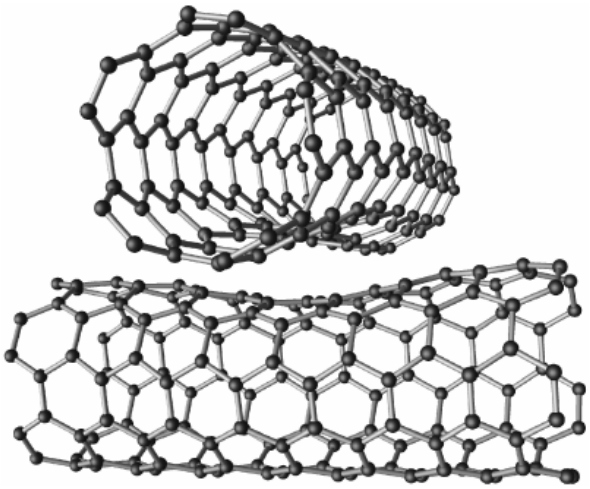

Figure 2.4 Illustration d'une jonction croisée de deux nanotubes (5,5) soumis à une force de 15 nN. Reproduit avec permission de Yoon et coll. [31] ©2001 American Physical Society.

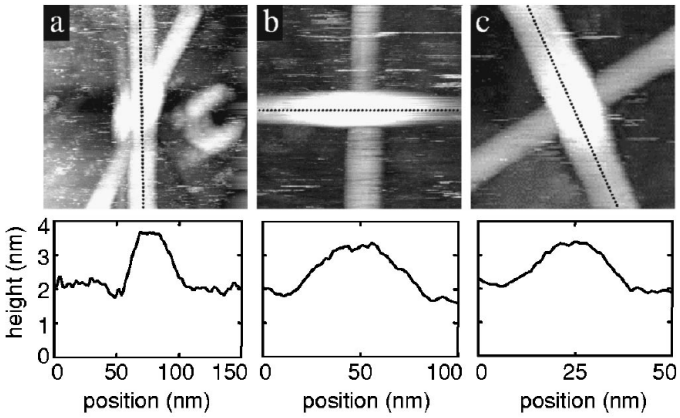

Figure 2.5 Images STM de jonctions croisées de nanotubes de carbone et profils de hauteur correspondant. Reproduit avec permission de Janssen et coll. [32] ©2002 by the American Physical Society.

à laquelle ils sont soumis [35]. Lors de la fabrication des réseaux, ces conditions favorables ne sont habituellement pas rencontrées [36, 35]. En l'absence de tels liens chimiques, lorsqu'ils sont soumis à des forces de compression de l'ordre de 5-20 nN, les tubes demeurent distants d'environ $\sim 0,25$ nm, mais sont déformés sur de plus grandes zones [31, 34].

Au delà de cette description physique à l'échelle atomique où le contact entre deux nanotubes joue un rôle très important, il est aussi crucial de comprendre l'influence de la structure d'un ensemble de CNTs sur les propriétés des dispositifs. Pour ce faire, il est important d'avoir une bonne description des différentes techniques de fabrication de ces réseaux et des caractéristiques générales qu'elles génèrent, le tout de manière à saisir la difficulté et l'importance de la structure sur les propriétés finales des réseaux. La section suivante fait le survol des principales méthodes de fabrication des réseaux de CNTs.

2.2 Préparation des réseaux

Afin de bien comprendre et éventuellement de simuler les réseaux de CNTs, il est important de saisir la nature des procédés employés. Cela doit être pris en compte tant dans l'interprétation des résultats expérimentaux que dans le choix des paramètres de simulation visant à les reproduire. Plusieurs caractéristiques des réseaux sont directement liées aux méthodes de fabrication, car toutes ne permettent pas le même contrôle sur les paramètres tels que la densité de nanotubes dans le réseau, la distribution en longueur, la distribution en diamètre, l'orientation préférentielle, la distribution en chiralité, les distributions de résistance de contact, la tortuosité des nanotubes, la tendance à l'agrégation, la porosité générale, etc. Comme mentionné précédemment, produire des systèmes de nanotubes de carbone finement structurés n'est pour le moment pas possible à une échelle industrielle. Pour parvenir à construire efficacement des systèmes sur des surfaces suffisamment grandes pour être employés dans des dispositifs, il est beaucoup plus simple de produire des réseaux de nanotubes faiblement structurés, où peu ou pas de contrôle sur la position des tubes est visé. Il y a trois principales méthodes de fabrication qui sont employées pour produire de tels réseaux de nanotubes : le dépôt de solution, la croissance sur substrat et l'enchâssement dans une matrice de polymères [4, 5, 37, 38].

Chacune de ces méthodes comporte ses avantages et inconvénients qui justifient leur utilisation pour différentes applications. Le dépôt par solution est généralement la méthode la plus facile d'exécution, mais une attention particulière est nécessaire lors de la phase préalable de dispersion des CNTs en solution [4]. La croissance directement sur un substrat permet quant à elle d'obtenir des réseaux comportant très peu d'impuretés, mais ce procédé limite les réseaux à une seule monocouche [4]. De son côté, l'enchâssement dans une matrice de polymères

est adéquat pour la réalisation de composites, mais ne peut former des films de nanotubes purs sans passer par des manipulations complexes pour éliminer la matrice polymérique [4].

2.2.1 Dépôt de solution

Une des manières les plus simples de produire des réseaux de CNTs est de tout bonnement disperser des nanotubes dans un liquide, de déposer la solution ainsi produite sur un substrat, puis de se débarrasser du liquide de suspension en laissant les tubes sur place. Cette classe de méthodes regroupe un grand nombre de techniques différentes, car les deux étapes principales, la mise en solution et la déposition, se déclinent toutes deux en plusieurs variations. Les CNTs formant les réseaux sont produits lors d'une étape antérieure et sont souvent issus de sources externes commerciales. Ceci apporte le bénéfice de fournir une connaissance relativement précise sur les caractéristiques des nanotubes introduits dans le réseau [19], tout dépendant du mode de production de ces tubes et l'ampleur purification nécessaire. Les CNTs produits par ablation laser, par procédé HiPCO ou par décharge d'arc sont les plus souvent utilisés en raison de leur disponibilité.

La première étape, la mise en solution des CNTs, est moins triviale que l'on pourrait se l'imaginer. Les fortes interactions van der Waals entre les tubes réduisent considérablement leur solubilité et mènent à la formation de fagots [4, 5]. Des stratégies doivent être employées afin de disperser les CNTs pour former la solution. Une des plus populaires utilise des agents tensioactifs (*surfactants* en anglais). Ces agents, très efficaces pour individualiser les CNTs, sont solubles dans l'eau et peuvent être enlevés du réseau par rinçage après la déposition. Ils comportent une partie hydrophobe qui affaiblit les fagots et se lie aux nanotubes individuels de manière non covalente lors d'une sonication, favorisant ainsi leur solubilisation [4, 5]. Une grande variété d'agents tensioactifs sont disponibles. La phase de rinçage et le choix de l'agent demandent une attention particulière, car les agents tensioactifs non rincés peuvent avoir une incidence sur l'adhérence des CNTs au substrat et affecter les propriétés du réseau, comme la conductivité [39]. Une autre approche qui peut aussi être employée, bien que moins populaire, consiste à disperser des CNTs par des solvants organiques. Cela peut toutefois nécessiter une fonctionnalisation des nanotubes, modifiant ainsi leurs propriétés électroniques, ce qui est rarement souhaitable [4].

La séparation des fagots de nanotubes doit généralement être amorcée à l'aide d'une phase de sonication peu importe la méthode de mise en solution des CNTs. La durée de cette phase est choisie avec soin, car la sonication peut introduire des défauts structuraux dans les CNTs. Ceux-ci peuvent même se retrouver brisés et raccourcis, leurs propriétés ne correspondant plus entièrement à celles des tubes issus directement des sources utilisées.

Une fois en solution, les nanotubes sont ensuite déposés sur un substrat. Le choix de celui-ci dépend évidemment de l'application désirée et est très vaste. Notons qu'en plus des substrats communs en silicium, la déposition des CNTs en solution peut se faire sur des substrats flexibles et transparents, les plus courants étant le PDMS (poly(diméthylsiloxane)) et le PET (poly(téréphtalate d'éthylène)) [37]. Le choix de la méthode de déposition dépend souvent du choix du substrat, ou vice-versa selon les limitations expérimentales, car des problèmes de compatibilité chimique ou mécanique peuvent se présenter. De manière générale les méthodes sont très flexibles et c'est justement pour cette flexibilité que la déposition de solution est si couramment utilisée.

Une des premières méthodes de déposition employée a été l'auto-assemblage sur un substrat fonctionnalisé afin de favoriser l'adhérence des CNTs. L'efficacité de cette méthode dépend de l'interaction entre les CNTs et la surface, ce que l'ajout de groupes fonctionnels cherche à améliorer [4, 40]. Le substrat est habituellement traité d'une part avec des composés polaires, tels des dérivés de -NH_2, dans les zones où l'on veut déposer des CNTs et d'autre part avec des composés non-polaires, tel -CH_3, dans les autres zones. La fonctionalisation peut être plus sélective encore, favorisant le dépôt de nanotubes semi-conducteurs ou métalliques [4]. La déposition des CNTs peut se faire de diverses façons : par immersion du substrat dans la solution, par dépôt à la tournette (*spin-coating*), par dépôt de gouttes (*drop casting*), par trempage (*dipping*), etc. [4, 5]. La figure 2.6 présente des clichés expérimentaux illustrant des réseaux obtenus par auto-assemblage. Toutes ces procédures requièrent un bonne connaissance de la concentration de la solution de CNTs utilisée afin de bien contrôler la densité des réseaux produits. L'immersion et le trempage demandent une attention plus particulière au temps pendant lequel la surface est exposées à la solution. Une fois le dépôt effectué, des étapes subséquentes de rinçage, de séchage et de photolythographie sont souvent nécessaires pour enlever les solvants et les agents tensioactifs ainsi que pour obtenir un format de réseau optimal.

La méthode par auto-assemblage permet de plus un certain alignement des nanotubes grâce à diverses techniques. Par exemple, la force centrifuge lors du dépôt par tournette peut être employée à cet effet, tout comme l'application d'un flux directionnel lors de l'immersion. L'application de champs électriques ou magnétiques peut aussi être utilisée pendant le séchage de la solution [41, 42].

Une autre façon commune de procéder à la formation d'un réseau de CNTs à partir d'une solution est la filtration sous vide [46]. Cette technique consiste à filtrer la solution de CNTs à travers une membrane poreuse à l'aide d'un différentiel de pression. Les nanotubes filtrés forment alors un film homogène à la surface de la membrane. Celle-ci est habituellement

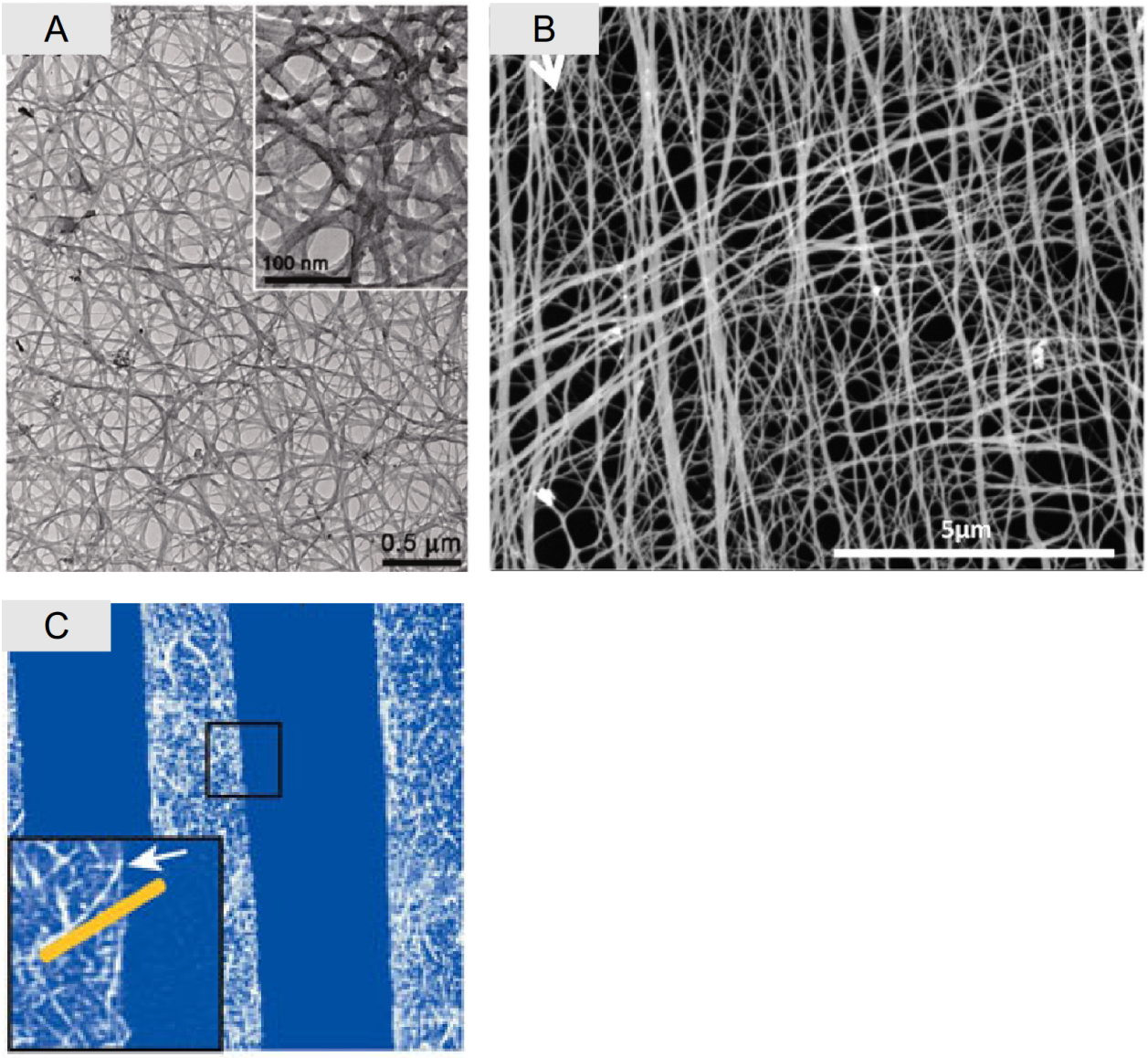

Figure 2.6 Clichés resprésentant des réseaux de CNTs obtenus par différentes techniques de déposition : A : Cliché TEM d'un réseau déposé sur un substrat à partir d'un solution à l'aide de tournette. Reproduit avec permission de Jo et coll. [43] ©2010 American Chemical Society. B : Image SEM d'un réseau déposé par trempage. Reproduit avec permission de Mirri et coll. [44] ©2012 American Chemical Society. C : Image AFM montrant des zones fonctionnalisées par des groupes amines où des CNTs ont été déposés par auto-assemblage. Reproduit avec permission de Rao et coll. [45] ©2003 Nature Publishing Group.

dissoute par la suite et le réseau est transféré sur un autre substrat [47], comme c'est le cas du réseau imagé à la figure 2.7 A. Cette méthode offre un contrôle très précis de la densité de CNTS dans les réseaux [48]. Ceux-ci sont de plus très uniformes et peuvent être produits sur un grande plage d'épaisseurs et d'étendues surfaciques. Cette méthode demande relativement peu de manipulation et est par conséquent facilement reproductible.

L'impression par jet d'encre est une catégorie regroupant plusieurs méthodes semblables et présente quant à elle des caractéristiques différentes. Avec cette approche, la solution de CNTs, aussi nommée encre, est mécaniquement projetée sur le substrat. La précision d'impression et le contrôle de la rugosité des couches restent à améliorer pour la plupart de ces méthodes [37, 49], mais elles présentent aussi des avantages intéressants. Par exemple, la densité des réseaux imprimés peut être facilement contrôlée localement selon la quantité de couches déposées, tel qu'illustré à la figure 2.7 B. De plus, certaines méthodes, comme la pulvérisation, permettent l'impression sur des surfaces très irrégulières. Il est aussi possible de varier localement les propriétés des réseaux en utilisant différentes encres [50]. Les détails des procédures suivies pour l'impression par jets d'encre changent évidemment d'une méthode à l'autre. Dans le cas de la déposition par pulvérisation (*spray coating*), le substrat est couramment chauffé pour encourager l'évaporation de la solution dès les premiers moments du dépôt. Comme plusieurs autres méthodes d'impression, celle-ci nécessessite souvent plusieurs passages, car les réseaux formés ne sont pas très homogènes pour de faibles densités en raison de la taille micrométrique des gouttelettes [4].

En opposition aux méthodes précédente, il est intéressant de noter qu'il est aussi possible d'utiliser la faible solubilité des CNTs pour produire des réseaux par déposition. Les CNTs sont hydrophobes et dans certaines conditions ils flottent à la surface d'une solution aqueuse. Ceci permet l'application de la méthode Langmuir-Blodgett que l'on pourrait aussi nommer méthode des billots flottants [2]. En faisant entrer (ou sortir) un substrat dans la solution, traversant ainsi le film de CNTs flottant à la surface, les tensions de surface font coller les nanotubes au substrat, déposant ainsi une couche de CNTs. Cette méthode est jugée excellente pour la déposition d'une monocouche ou moins, mais souvent trop lente [4]. Un certain degré d'orientation préférentielle est possible avec cette méthode en contrôlant l'extraction du bain [4]. Allié avec une préparation adéquate du substrat, cette méthode peut produire des réseaux ayant une faible résistance électrique tout en demeurant transparent [51].

Plusieurs autres méthodes de production de films de nanotubes par dépôt de solution existent encore [3], sans compter les combinaisons possibles de procédés présentés ici. Cette classe

2. *floating logs* en anglais
3. Différentes revues de littérature en décrivent un grand nombre : voir [4, 5, 37].

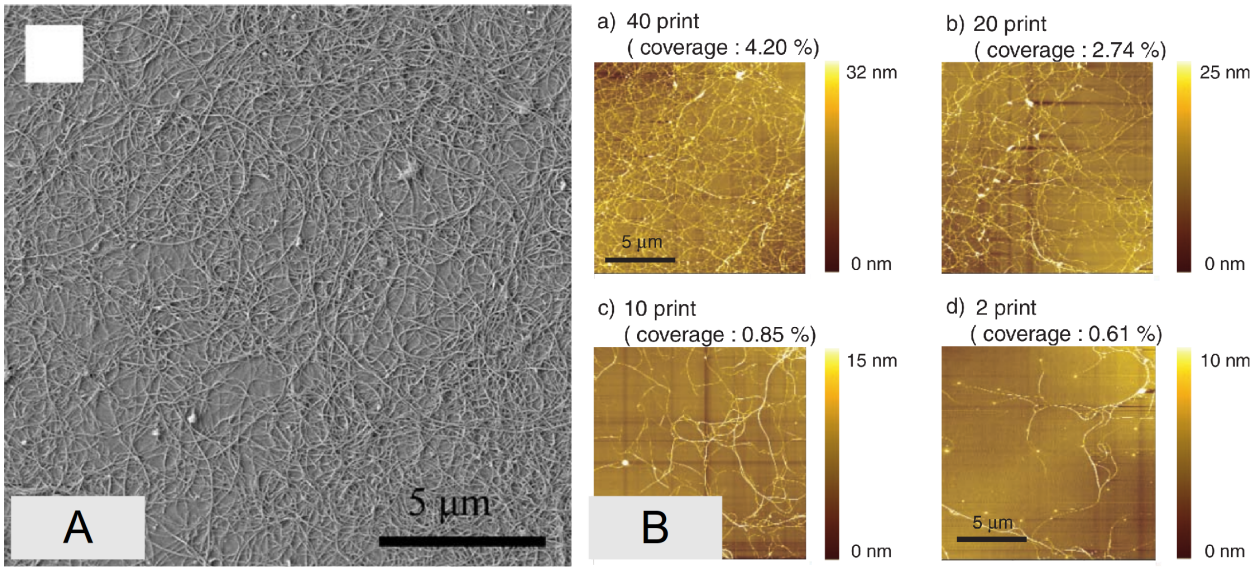

Figure 2.7 Réseaux obtenus par filtration sous vide et par jet d'encre. A : Image SEM d'une réseau obtenu par filtration sous vide et transféré sur un substrat de polytéréphtalate d'éthylène. Reproduit avec permission de Xu et coll. [28] ©2011 Springer-Verlag. B : Images AFM de résaux obtenus par impression par jet d'encre. Le taux de recouvrement change selon le nombre d'impressions effectuées (2-40 *print*). Reproduit avec permission de Okimoto et coll. [49] ©2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

de procédés comporte, comme on l'a vu, de nombreux avantages, dont la possibilité d'effectuer les manipulations en conditions ambiantes. Sa simplicité technique laisse entrevoir la possibilité d'augmenter la production à peu de frais et possède donc un potentiel d'application industrielle très intéressant. De plus, la possibilité d'utiliser des sources commerciales de CNTs procure une flexibilité sur le choix des nanotubes formant le réseau. Il faut néanmoins toujours garder en tête que le dépôt par solution peut être limité par des interactions non désirables entre la solution et le substrat, et que la mise en solution des CNTs peut les endommager et changer leurs propriétés. D'autre part, les réseaux créés par déposition sont plats, les tubes se déposent sur le substrat ou sur les autres tubes déjà déposés. L'utilisation de CNTs de source externe permet habituellement une bonne caractérisation des propriétés des tubes, principalement en terme de distributions de longueur, de diamètre et de chiralité, mais la phase de sonication peut réduire les longueurs des tubes.

2.2.2 Croissance sur substrat

Lorsque les circonstances font que la déposition de solution n'est pas un choix adéquat, une alternative couramment employée est la croissance de nanotubes de carbone directement sur le substrat. Cette méthode de fabrication de réseaux de nanotubes favorise la présence de longs tubes peu regroupés en fagot et est très utilisée pour la production de transistor en film mince [4, 5]. La méthode la plus commune de croissance directe est le procédé CVD (*chemical vapor deposition*), où des gaz contenant du carbone et de l'hydrogène servent de matériaux de construction aux nanotubes. Les CNTs croissent à partir de nanoparticules de catalyseurs déposées sur le substrat que l'on expose, dans une chambre à vide, aux gaz précurseurs en contrôlant la température et la pression. La cinétique de croissance est contrôlée en ajustant certains paramètres clés, comme la composition et le flux des gaz, le temps d'exposition, la température et la composition des catalyseurs. Les gaz employés sont des composés de carbone, tel l'éthanol, parfois additionnés de vapeur d'eau ou d'oxygène [5]. Les nanoparticules de catalyseurs métalliques sont préalablement déposées sur le substrat et font office de sites de nucléation. Ceci fait en sorte qu'en contrôlant la répartition de ces nanoparticules il est possible d'ajuster la disposition des CNTs [4], offrant ainsi un excellent contrôle sur la densité, la propreté et la morphologie des réseaux. Cela peut aussi permettre de façonner des motifs dans les zones de croissance des CNTs. Il y a plusieurs façons de déposer les catalyseurs sur le substrat, dont la déposition par tournette de solutions d'oxides métalliques ou de ferritine (une protéine) suivie d'une réduction à haute température, ou encore par évaporation par faisceau électronique [37]. Les réseaux obtenus sont habituellement comparables à celui illustré à la figure 2.8 A.

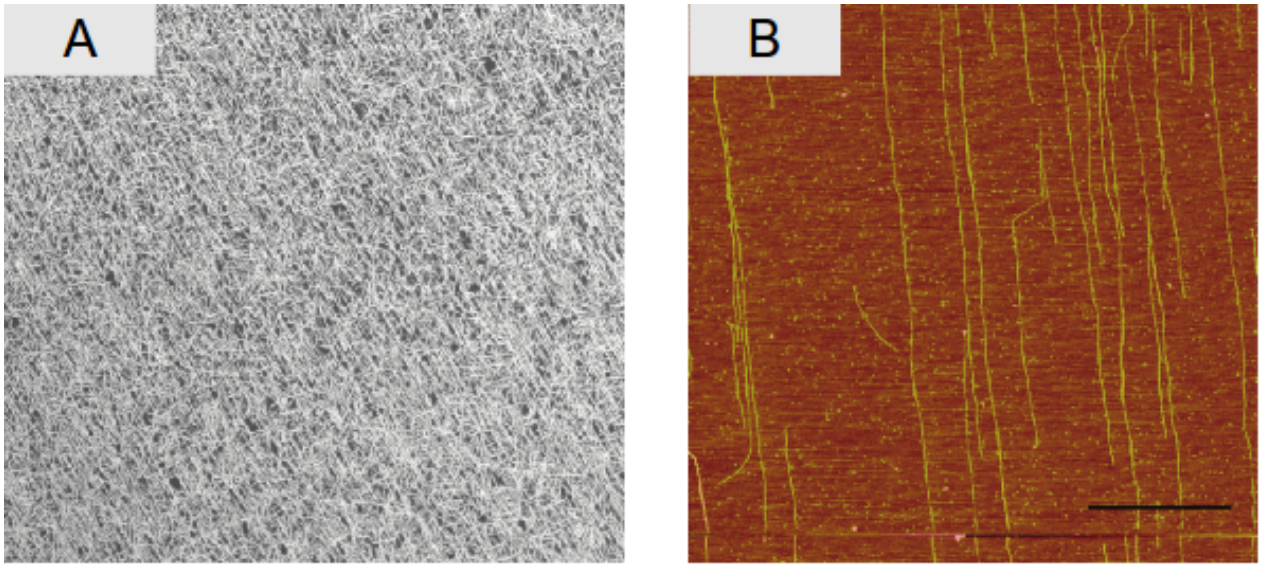

Figure 2.8 Réseaux de CNTs obtenus par CVD. A : Image SEM d'un réseau de CNTs issu de croissance par CVD avec des particules de fer comme catalyseur (dimensions exactes non spécifiées). Reproduit avec permission de Kim et coll. [52] ©2010 American Chemical Society. B : Image AFM de nanotubes issus de croissance par CVD avec des particules de ferritine comme catalyseur. L'alignement des CNTs est dû au fait qu'ils suivent certaines directions préférentielles de la surface de saphir. L'échelle correspond à 1.25 μm. Reproduit avec permission de Liu et coll. [53] ©2006 American Chemical Society.

La croissance sur substrat a aussi l'avantage de comporter plusieurs moyens pour contrôler l'alignement des CNTs. Parmi eux, l'application de champs électrique ou magnétique et l'utilisation d'un flux orienté de gaz sont les plus courant [37]. On peut également favoriser l'alignement préférentiel des nanotubes en se servant de la morphologie du substrat et dirigeant ainsi la croissance avec la structure atomique de la surface, comme illustré à la figure 2.8 B. Il est aussi possible d'utiliser des moyens mécaniques ou l'ablation laser [37, 54].

À l'aide de cette méthode, le taux de recouvrement du réseaux est toutefois limitée à une monocouche, car chaque nanoparticule de catalyseur sert à la nucléation d'un seul nanotube. Les réseaux doivent d'ailleurs dans bien des cas être nettoyés de ces nanoparticules, sous peine d'être affectés par la présence de résidus métalliques. De plus, comme le procédé CVD exige de hautes températures (plus de 800°C) et un vide poussé, d'importantes limitations sont imposées sur le choix du substrat, qui est habituellement constitué de Si, de SiO_2, de quartz ou de saphir [37]. Ceci peut donc entraîner des problèmes de compatibilité des substrats ou forcer une étape supplémentaire de transfert [4, 5], selon l'application visée. La croissance directe sur le substrat est principalement utilisée pour produire de petits réseaux, dont la densité peut être élevée, mais d'une épaisseur inférieur à une monocouche, souvent pour les utiliser dans des dispositifs TFT [54].

2.2.3 Enchassement polymérique

Dans certains cas on ne cherche pas à produire des films très minces ou bien constitués à 100% de nanotubes de carbone. Pour plusieurs applications, des matériaux composites, mélanges de CNTs enchâssés dans une matrice de polymères, sont tout à fait adéquats, voir préférables. Tout comme pour la méthode de dépôt par solution, on utilise dans ce cas des sources de CNTs externes et plusieurs variations de procédures existent pour produire les réseaux.

Une catégorie de ces méthodes débute par la mise en solution de CNTs dans un solvant contenant aussi des polymères. Ces derniers prennent en quelque sorte la place des agents tensioactifs présents dans les méthodes de déposition. Ces polymères aident en effet à disperser les CNTs, mais la mise en suspension est difficile et les nanotubes ont aussi tendance à s'agglomérer. Après des phases de sonication et de brassage, on laisse le solvant s'évaporer pour se retrouver avec un mélange solide de CNTs et de polymères [55].

On peut aussi procéder de manière similaire avec une solution de monomères. Le mélange des composants est moulé, puis durci selon une technique appropriée au polymère et au solvant utilisés afin de provoquer une polymérisation *in-situ* [55]. Souvent ces monomères sont des plastiques thermodurcissables et donc cette phase peut impliquer une augmentation de la température. Des monomères époxydes sont aussi couramment utilisés et dans ce cas une

phase de brassage avec un agent de réticulation est nécessaire. La polymérisation *in-situ* mène à une meilleure coordination entre les CNTs et les polymères ainsi qu'à une excellente homogénéité globale. Cette technique permet de plus l'alignement des CNTs avec l'application d'un champs magnétique ou électrique pendant la phase de durcissement. Toutefois, une vigilance particulière doit être maintenue pour que le niveau d'agrégation des CNTs désiré soit atteint, car selon les combinaisons de solvant et de monomères utilisées, une nouvelle agglomération peut être favorisée lors du moulage [55] ou diminuée pendant la polymérisation [56]. La figure 2.9 illustre des réseaux de CNTs et de polymères à diverses concentrations.

Cette classe de méthodes de fabrication a la particularité de pouvoir produire des réseaux volumineux de formes diverses, selon le moulage employé. Tout comme pour les méthodes de dépôt de solution, l'utilisation de CNTs de sources externes comporte des avantages, mais la dispersion dans la matrice, spécialement le brassage, peut endommager les nanotubes et diminuer leurs longueurs [55].

2.2.4 Autres méthodes de fabrication

Certaines méthodes de fabrication de réseaux de nanotubes ne se classent pas facilement dans les catégories présentées jusqu'ici ou ne sont que rarement utilisées. Ces méthodes plus exotiques et moins populaires sont employées pour des applications spécifiques, ou encore simplement pour tester la faisabilité de leurs manipulations peu ordinaires. Par exemple, Cho et coll. ont démontré que des réseaux désordonnés de CNTs sans alignement préférentiel peuvent être simplement peints sur un substrat de PET à l'aide d'un pinceau, chaque couche contribuant à diminuer la résistance totale [60]. Bien que ne présentant pas la meilleure conductivité, ces réseaux ont une excellente flexibilité et sont très simples de fabrication. Un autre exemple de production de réseau originale est le déracinage chaîné de forêts de CNTs [61, 62, 63]. Cette procédure particulière débute par la croissance par CVD de forêts de CNTs multiparois verticaux sur un substrat de silicium où les particules de catalyseur métallique ont une faible distribution de taille et sont présentes en haute densité [8]. En tirant ensuite simplement sur les fagots situés à une extrémité, ceux-ci entraînent les suivants grâce aux interactions van der Waals de manière à former un film, tel qu'illustré à la figure 2.10 A. Les réseaux qui en résultent sont extrêmement alignés (parfois appelés *super-aligned films*), comportent peu de défauts et sont très uniformes, tel que l'illustre la figure 2.10 B.

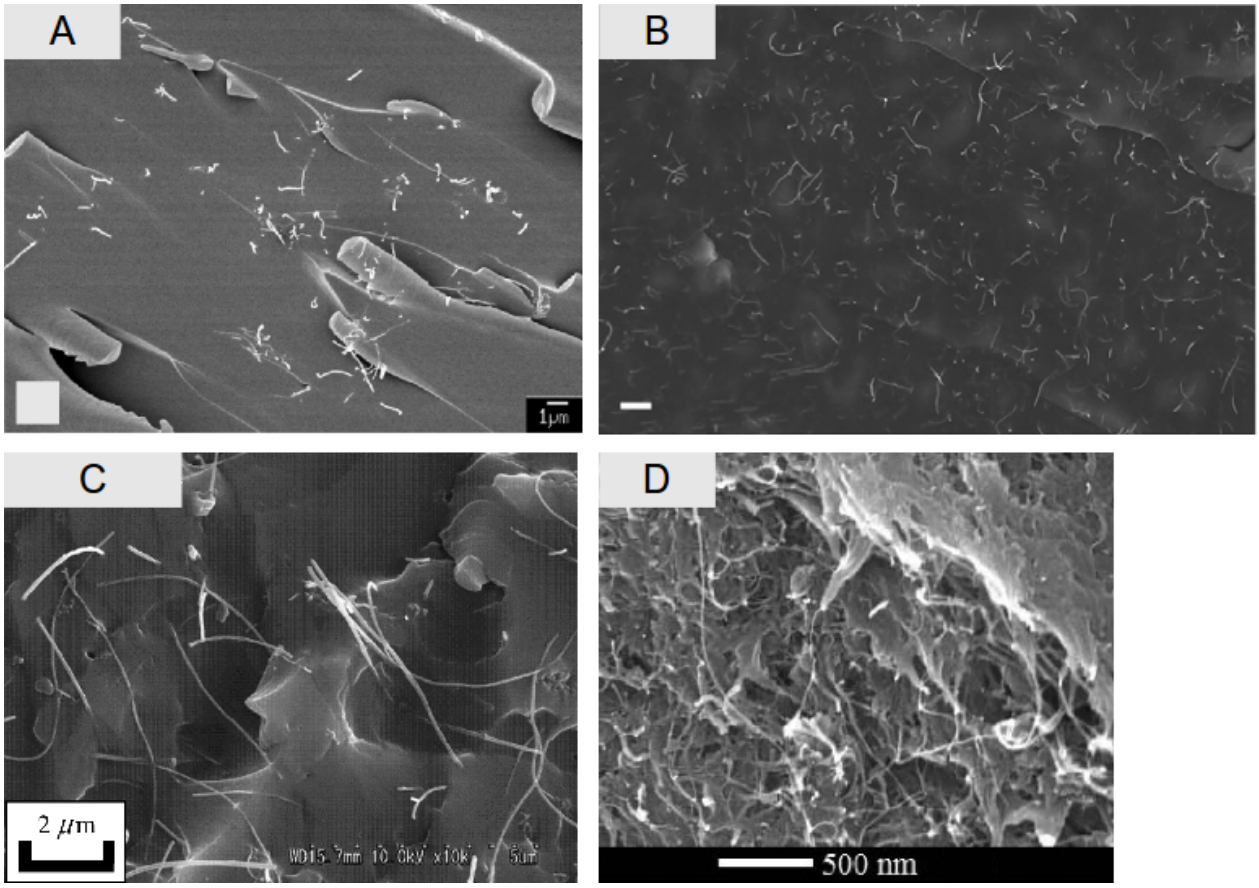

Figure 2.9 Réseaux composites de CNTs et de polymères. Images SEM de réseaux de CNTs. A : Composite 0.001% en masse CNT et polymères époxydes après réticulation. Reproduit avec permission de Sandler et coll. [57] ©2003 Elsevier. B : Composite 0.5% en masse CNT et polymères, avant polymérisation. Reproduit avec permission de Schlea et coll. [56] ©2012 Elsevier. C : Composite 2% en masse MWCNTs et polymères époxydes. Reproduit avec permission de Hu et coll. [58] ©2008 Elsevier. D : Composite 4.5% en masse MWCNTs et polyéthylène. Reproduit avec permission de Fu et coll. [59] ©2009 AIP Publishing LLC.

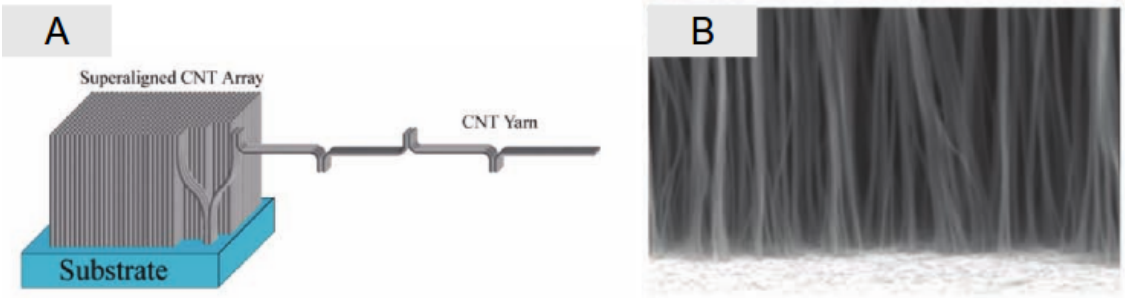

Figure 2.10 Nanotubes super-alignés. A : Schéma de la procédure de déracinage d'une forêt de CNTs pour produire des réseaux super-alignés. B : Cliché SEM d'un réseau de CNTs super-alignés. Reproduit avec permission de Jiang et coll. [61] ©2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

Beaucoup d'autres méthodes existent encore. Certains auteurs proposent des amalgames de techniques dans le but d'améliorer la productivité. Dan et coll. utilisent un montage similaire à ce qui est utilisé dans l'industrie du revêtement (*draw-down rod coating*) pour développer une technique reproductible à grande échelle [64]. D'autres cherchent des morphologies particulières, comme Jurewicz et coll. qui ont déposé des mélanges de CNTs en suspension avec des sphères de latex pour forcer une géométrie de grille [65]. L'éventail des méthodes et des morphologies possibles est vaste et n'a pas encore été totalement exploré. Les réseaux sont généralement des films minces, les tubes sont parfois alignés et il y a potentiellement d'autres objets présents dans le réseau en plus des CNTs.

2.3 Conclusion

Sans répertorier toutes les possibilités de synthèse de réseaux dans ce chapitre, on peut néanmoins observer quelques éléments commun à la plupart des méthodes de fabrication de réseaux de CNTs. Les réseaux sont généralement des films minces, quoique des réseaux épais peuvent aussi être créés par l'entremise de composites. Il y a potentiellement d'autres objets présents dans ces réseaux en plus des CNTs, car plusieurs agents sont nécessaires pour amener les CNTs à former un réseau. La plupart des méthodes permettent un certain alignement des nanotubes, certaines plus que d'autres. Grâce à l'emploi de CNTs de source externe, un certain contrôle des propriétés des CNTs utilisés est possible dans plusieurs méthodes, mais la dispersion des CNTs préalable au réseaux diminue souvent leur longueur. Le chapitre suivant aborde les effets que ces différents paramètres peuvent avoir sur le transport de charge dans les réseaux.

CHAPITRE 3 PERCOLATION DU COURANT DANS LES RÉSEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

Au chapitre précédent, nous nous sommes attardés aux propriétés structurales des nanotubes individuels et des réseaux de nanotubes. Nous abordons maintenant différentes notions permettant de mieux comprendre la description du transport de charge. Nous nous intéressons principalement au déplacement de porteurs de charge à travers des réseaux désordonnés en utilisant le concept de la percolation. Après une description succinte du transport dans les nanotubes isolés, nous abordons les approches analytiques et numériques de la percolation. Nous exposons ensuite les différents facteurs qui influencent le transport.

3.1 Transport dans les nanotubes de carbone

Le présent travail se concentre principalement sur l'utilisation des propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone, car on cherche à les employer pour transmettre un courant électrique. Un CNT n'est pas un matériau massif, le comportement de ses porteurs de charge n'est pas classique. On doit prendre en compte l'échelle mésoscopique et la dimensionnalité réduite des CNTs afin de bien les décrire. Cela reste vrai lorsqu'on considère des réseaux de CNTs, où un grand nombre de nanotubes sont présents et où les porteurs de charge peuvent aussi passer d'un nanotube à l'autre. Dans les conditions de température et de pression ambiantes, deux modèles de transport sont couramment utilisés : le transport balistique et le transport par diffusion [1], aussi bien pour les tubes uniques que pour les réseaux [20, 67].

Le transport balistique s'applique généralement aux nanotubes relativement courts se trouvant en conditions ambiantes. Dans ce mode de transport, pour lequel les tubes doivent être plus courts que la longueur caractéristique entre deux interactions des porteurs de charge, nommée libre parcour moyen, les électrons et les trous ne rencontrent pas d'obstacle sur leur chemin et traversent le tube d'un bout à l'autre sans résistance. La conductance G de ces CNTs ne dépend donc pas de leur longueur et est en fait la même d'un tube à l'autre. Le formalisme de Landauer a été utilisé pour en calculer la valeur, en supposant des contacts transparents [67] :

1. Un autre modèle, le liquide de Luttinger, est utilisé à basse température [20, 66], mais on en omet ici la description.

$$G = \frac{4e^2}{h} \simeq (6.4\text{k}\Omega)^{-1} \tag{3.1}$$

Deux canaux de conduction, où les niveaux de spin sont dégénérés, se combinent et contribuent à cette valeur de conductance. Pour atteindre cette valeur et se trouver en situation de transport balistique, un tube doit avoir une longueur plus petite que son libre parcours moyen l_{mfp}. Cette quantité est calculée à partir des libres parcours moyens des différentes interactions que l'électron peut avoir dans un CNT :

$$\frac{1}{l_{mfp}} = \frac{1}{l_{impuretes}} + \frac{1}{l_{phonons}} + \frac{1}{l_{electrons}} \tag{3.2}$$

$l_{impuretes}$ relève de la quantité de défauts structurels des CNTs et est de l'ordre du micron. $l_{phonons} \approx 300$ nm [20] à température de la pièce et caractérise l'interaction entre les électrons et les phonons. Les interactions entre électrons sont décrites par $l_{electrons}$, qui est suffisamment grand pour avoir peu d'influence à la température ambiante. Tout ceci donne donc $l_{mfp} \approx 100$ nm, une mesure assez faible lorsqu'on la compare aux longueurs des tubes couramment utilisés [68].

Notons toutefois qu'expérimentalement, les valeurs mesurées de l_{mfp} sont souvent plus grandes que la valeur estimée par la théorie. Des auteurs rapportent des valeurs telles que $l_{mfp} \simeq 700$ nm [69] et $l_{mfp} \simeq 1.6$ μm [70]. Lorsque l'on sort des conditions ambiantes, certains effets comme l'interaction avec les phonons acoustiques aux hautes températures et l'interaction électrons-électrons aux plus basses températures peuvent limiter plus sévèrement la conduction, mais dans les conditions balistiques, le transport est principalement limité par les contacts tube-électrode et tube-tube, qui constituent des brisures de périodicité.

Lorsque des CNTs se trouvent dans des conditions non balistiques, c'est-à-dire lorsque la longueur des nanotubes est plus grande que le libre parcours moyen, le transport électronique devient diffusif. On le décrit alors par la relation d'Einstein : $G = e^2 D(T, B) N(E_F, B)$, où $D(T, B)$ est le coefficient de diffusion et $N(E_F, B)$ est la densité d'états, avec T la température, E_F l'énergie de Fermi et B le champ magnétique. [67]

Expérimentalement, la plus grande conductance de CNTs métalliques mesurée est de $G \approx \frac{3e^2}{h}$ [67], ce qui constitue 75% de la valeur balistique théorique maximale. La conductance des CNTs semi-conducteurs mesurée est quant à elle plus loin de la valeur théorique : au mieux $G \approx \frac{e^2}{h}$ [20]. De manière générale, en conditions de transport balistique ou non, la résistances mesurées de nanotubes de carbone varient de 15 kΩ à 20 MΩ [23], ou encore 3-16 kΩ/μm [48], les plus longs tubes ayant habituellement de plus grandes résistances que les plus courts.

La situation se complexifie à la jonction entre deux tubes. Nous avons mentionné précédemment que la section transversale d'un tube est altérée lorsque celui-ci en croise un autre. Ceci occasionne des modifications locales des orbitales électroniques des tubes et influence grandement le transport. La compression de la section transversale résulte en une grande superposition des fonctions d'onde π et σ dans la région déformée [31, 34]. Cela peut agir comme centre de diffusion et réfléchir les porteurs de charge ou encore localement diminuer la bande interdite [31] et même mener à une métallisation locale [33]. L'effet final est que les états localisés à la jonction augmentent légèrement la résistance totale de chacun des tubes impliqués [32, 71, 72]. Dans le cas de jonctions MM et SS, qui sont de type tunnel, la conductance de la jonction est directement influencée par la distance de séparation entre les CNTs [73, 72]. On rappelle qu'une jonction tunnel est constituée de deux parties conductrices (intrinsèques ou extrinsèques) isolées l'une de l'autre par une mince couche isolante. Du fait de la faible épaisseur de cet isolant, des électrons passent d'un conducteur à l'autre par effet tunnel, avec une efficacité décroissant exponentiellement avec la distance de séparation. Dans le cadre des jonctions de nanotubes de carbone, l'isolant entre les tubes est du vide, de l'air ou encore, si des liens chimiques ont été établis, des atomes C hybridés sp3. La distance de séparation étant reliée à la force exercée sur les tubes à la jonction, la conductance des jonctions MM et SS devrait l'être aussi.

Les valeurs de résistance électrique mesurées aux jonctions varient beaucoup d'une étude à l'autre. Pour les jonctions MM, on observe des valeurs relativement faibles sur des plages assez étendues telles que 28-360 kΩ [73, 74]. Ces résistances sont passablement faibles compte tenu que les tubes ne sont en contact que sur de petites surfaces. Les valeur mesurées sont en fait comparables à celles des jonctions entre nanotubes et les îlots servant de contacts métalliques, longues de plusieurs nanomètres, qui servent à connecter électriquement les dispositifs de nanotubes aux instruments de mesure [73]. Des calculs théoriques mènent à des valeurs très semblables aux résultats expérimentaux [31]. La valeur minimale théorique de cette résistance de jonction a été calculée à 13 kΩ, soit un quantum de conductance ($G \approx \frac{e^2}{h}$), et est atteinte avec des tubes identiques perpendiculaires [75].

Les jonctions SS sont plus difficiles à mesurer [73] et selon plusieurs études elles pourraient avoir des résistances plus élévées d'environ un ordre de grandeur comparativement aux jonctions MM [73, 34]. Les jonctions MS, qui ne sont pas des jonctions tunnels, mais plutôt des diodes Schottky de type p [2] [73, 74], auraient quant à elles des résistances encore plus élevées [73]. Toutefois, des valeurs de 29-532 kΩ ont récemment été mesurées sur un grand nombre

2. Dans le contexte des semiconducteurs inorganiques, une telle diode possède un seuil de tension très bas et son mécanisme de fonctionnement repose sur la présence d'une barrière de Schottky à l'interface métal-semiconducteur. Cette barrière a été estimée entre 150 et 290 mV pour une jonction MS [73]

de jonctions de CNT de chiralités inconnues [48]. À tout le moins, on voit que dans plusieurs cas les contacts tube-tube ne limitent pas plus le courant que les contacts métal-tube [21].

La variabilité des résultats rapportés peut s'expliquer par le fait que plusieurs paramètres ne sont pas nécessairement pris en compte de manière systématique. Un des plus important est la température à laquelle les mesures sont prises, qui est rarement la même d'une étude à l'autre [73, 74, 31, 34]. La température semble pourtant avoir des effets marqués sur la résistance des jonctions ; le passage de températures basses aux conditions ambiantes peut faire diminuer la résistance d'une même jonction de plus d'un ordre de grandeur [74]. Il a d'ailleurs été suggéré que pour les températures supérieures à 100 K le transport aux jonctions se ferait par émission thermionique et non par effet tunnel, qui ne serait efficace qu'aux faibles températures [76]. La barrière d'émission thermionique serait de l'ordre de 152-236 mV, soit assez semblable à la barrière de Schottky des jonctions MS [73].

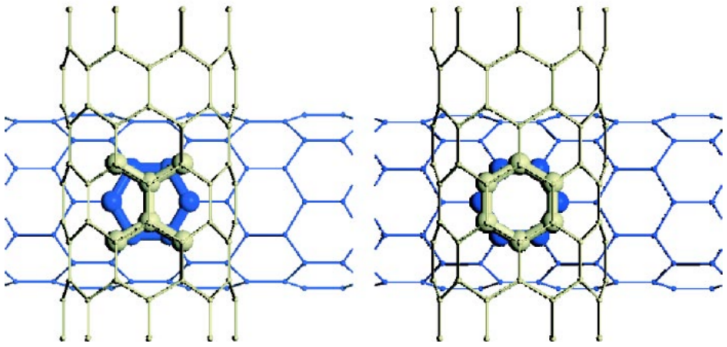

Figure 3.1 Illustrations de deux différentes superposition atomiques pour des nanotubes zig-zags (8,0) perpendiculaires. Reproduit avec permission de Dag et coll. [34] ©2004 American Physical Society.

Un autre paramètre relativement peu pris en compte en raison de la difficulté expérimentale de l'identifier est ce que l'on peut nommer la «superposition atomique» (traduction libre de *atomic registry*). On entend par cela la façon dont les atomes des tubes formant une jonction se positionnent les uns par rapport aux autres. Plusieurs éléments influencent la superposition atomique, dont la chiralité des tubes impliqués, l'angle qu'ils forment et la manière dont les atomes s'intercalent au point de contact. Tout cela est très difficile à étudier expérimentalement et les effets n'ont à notre connaissance été explorés que de manière numérique [77, 34]. Il est par contre clair que la superposition atomique a un fort impact sur la résistance de contact, pouvant apporter des variations de plusieurs ordres de grandeur [77]. Dans le cas

de deux tubes perpendiculaires et de même chiralité, tel que présenté à la figure 3.1, deux superpositions de bases sont possibles : l'une où un pont C-C d'un tube se retrouve au milieu d'un hexagone de l'autre tube et une autre où deux hexagones se superposent. Il semble que le premier mode de superposition mène à la formation de liens C-C entre les tubes, formant ainsi une structure semi-conductrice, alors que le deuxième mode ne modifie pas les tubes et mène à des résistances semblables à celles observées expérimentalement [34]. Dans le cas où les tubes ne se croisent pas perpendiculairement, il semble que la conductance de jonctions de tubes est étroitement dépendante de l'angle de jonction en raison de la conservation du moment cinétique des porteurs de charge, du moins pour les CNT armchair [78]. Deux forts pics de conductance pour des angles de $\pi/3$ et $2\pi/3$ entre les axes des nanotubes sont observés, avec des conductances négligeables autrement [78].

3.2 Percolation de charge dans les réseaux de nanotubes de carbone

La théorie de la percolation étudie des systèmes constitués de plusieurs éléments similaires formant un réseau plus ou moins ordonné. Il y a percolation dans un tel système lorsque deux de ses frontières opposées sont reliées par des éléments formant un groupe interconnecté (une grappe) ininterrompu. Cette théorie peut être appliquée à une très grande variété de domaines en dehors de la science des matériaux, par exemple pour l'étude des interconnexions sociales [79], la propagation d'épidémies [80], l'analyse du déploiement de réseaux informatiques [81], la progression d'incendies de forêt [82], etc.

Deux grandes catégories divisent les systèmes percolatifs selon la façon dont les éléments se positionnent dans l'espace. Les systèmes sont dits discrets ou continus, selon que les éléments qui les constituent sont localisés sur une grille pré-établie [3] ou pas. En raison du fait qu'ils sont généralement plus simples d'approche, la plus grande partie des travaux effectués sur l'étude théorique de la percolation traitent de systèmes discrets reposant sur divers types de grilles. Les cas les plus simples sont évidemment les grilles carrées uni-, bi- et tridimensionnelles, mais malgré cette simplicité apparente, seul le réseau unidimensionnel possède une solution analytique. En fait, très peu d'autres systèmes percolatifs ont une solution exacte. Nous en abordons un, le réseau de Bethe, dans une prochaine sous-section.

En dépit de cela, des comportements généraux universels s'observent et plusieurs paramètres, comme la conductivité ou la taille de la plus grande grappe, suivent des lois de puissance avec des exposants critiques α de la forme

$$A \propto |p - p_C|^{\alpha} \tag{3.3}$$

3. *lattice* en anglais

où p est la probabilité d'occupation d'un site, ou plus généralement la concentration, et p_C est le seuil de percolation, défini comme la probabilité à partir de laquelle il y a percolation dans un réseau infini [4] . Les mêmes exposants critiques se retrouvent dans différents types de systèmes formant ce que l'on appelle des classes universelles. En fait, les exposants critiques sont apparemment indépendants de la grille utilisée et ne diffèrent que d'une dimension à l'autre [82]. Les sous-sections suivantes décrivent différentes approches analytiques et empiriques employées pour expliquer la percolation. On débute avec un survol de la théorie concernant la percolation discrète, puis on aborde des modèles proposés pour décrire les phénomènes percolatifs présents dans des réseaux similaires à ceux qui nous intéressent dans ce travail.

3.2.1 Théorie de la percolation discrète

On aura compris qu'à partir des descriptions précédentes, les réseaux de CNTs étudiés dans ce projet ne sont pas des exemples de percolation discrète. Néanmoins, nous présentons dans cette section une idée générale de la théorie concernant des systèmes sur une grille. Nous jugeons que cela peut servir à mieux décrire l'espace théorique de ce projet de recherche. On traite dans cette section des paramètres généraux impliqués dans la théorie de la percolation en pointant au passage les raisons de sa complexité.

Lorsqu'il est question de réseaux discrets, la majorité des grilles permettent deux modes différents de percolation : par site ou par lien [5]. Un mélange de ces deux types est aussi possible, mais nous ne traitons pas des cas aussi complexes ici. Dans le mode par site, une fraction p des sites sont occupés et tous les liens entre les sites sont disponibles. Dans le mode par lien, c'est le contraire, tous les sites sont occupés et une fraction p des liens sont disponibles. Pour la plupart des types de grille, ceci occasionne des morphologies de réseaux différentes qu'il faut considérer séparément. Pour ne pas trop alourdir la discussion, nous nous limitons à des exemples de percolation par site, mais les principes présentés s'appliquent de manière identique aux systèmes de percolation par lien [82].

Les seuils de percolation de plusieurs types de grille sont connus de manière exacte. C'est le cas des grilles triangulaire par site et par lien, hexagonale par lien, carrée par lien, ainsi que le réseau de Bethe. Ceci ne signifie pas pour autant que ces systèmes sont entièrement solutionnés. Plusieurs autres variables sont nécessaires pour caractériser un système percolatif [82].

4. Il est souvent plus facile de considérer des réseaux infinis plutôt que des réseaux aux dimensions finies, car on peut alors négliger les effets de bords.

5. *site and bond percolation* en anglais

On appelle grappe[6] un groupe de sites liés entre eux. La taille d'une grappe est le nombre de sites occupés qu'elle contient. Le nombre de grappe de taille s divisé par le nombre total de sites du réseau n_s permet de définir $n_s s$, la probabilité qu'un site quelconque appartienne à une grappe de taille s. La variable n_s est souvent nommée *cluster number*, ou nombre de grappe. Comme tout site occupé appartient à une grappe, on a que $\sum_s n_s s = p$ pour $p < p_c$. La taille moyenne d'une grappe est donnée par $S = \frac{n_s s^2}{\sum_s n_s s} = \frac{n_s s^2}{p}$. La fonction de corrélation $g(r)$ est définie comme étant la probabilité qu'un site se trouvant à distance r d'un site occupé fasse partie de la même grappe.

Figure 3.2 Exemple d'un réseau carré unidimensionel $L = 16$ où la probabilité d'occupation est $p = 9/16$. On a ici $n_1 = p^1 (1-p)^2 = 324/4096 \approx 8\%$, $n_2 = p^2 (1-p)^2 \approx 4\%$ et $n_3 = p^3 (1-p)^2 \approx 3\%$. On observe que la percolation ne peut être atteinte que si tous les sites sont occupés, c'est-à-dire lorsque $p = 1$.

Pour illustrer les relations entre ces variables, prenons le cas simple d'une chaine unidimensionnelle de longueur L, telle que présentée à la figure 3.2. Cette chaine compte en moyenne $(1-p)\,L$ site non occupés et le nombre de grappes de taille s par site est $n_s = p^s (1-p)^2$, alors que $g(r) = p^r$. Un seul site inoccupé suffi à empêcher la percolation et donc $p_c = 1$. Cette simplicité apparente peut être trompeuse, car comme mentionné précédemment, elle est limitée à la chaine 1D. La situation devient beaucoup plus complexe en deux et trois dimensions. La principale raison est que les grappes peuvent prendre des formes de plus en plus variées à mesure que leurs tailles et leurs dimensions augmentent. En deux dimensions sur réseau carré par exemple, nous trouvons une configuration pour $s = 1$, deux pour $s = 2$, six pour $s = 3$, 19 pour $s = 4$, 63 pour $s = 5$, ... et 10^{13} pour $s = 24$ [82]. Il ne semble pas y avoir de manière analytique de prévoir ces configurations[7]. La figure 3.3 illustre quelques configurations de grappes pour un réseau 2D. De plus, le calcul de n_s nécessite de connaitre le nombre de sites inoccupés sur le pourtour des grappes de taille s nécessaires pour les former. Il n'y a pas non plus de solution exacte pour calculer le périmètre des configurations. On comprendra que les possibilités de configurations sont encore plus complexes en dimensions plus élevées. On ne peut donc que se limiter à des solution approximatives ou asymptotiques, ou à encore procéder à des tests numériques. Nous présentons maintenant le survol théorique d'un des rares réseaux multidimensionnels résolus. On remarquera que dans ce cas la

6. *cluster* en anglais
7. *lattice animals* en anglais

morphologie des grappes n'a pas vraiment d'importance, ce qui facilite les calculs.

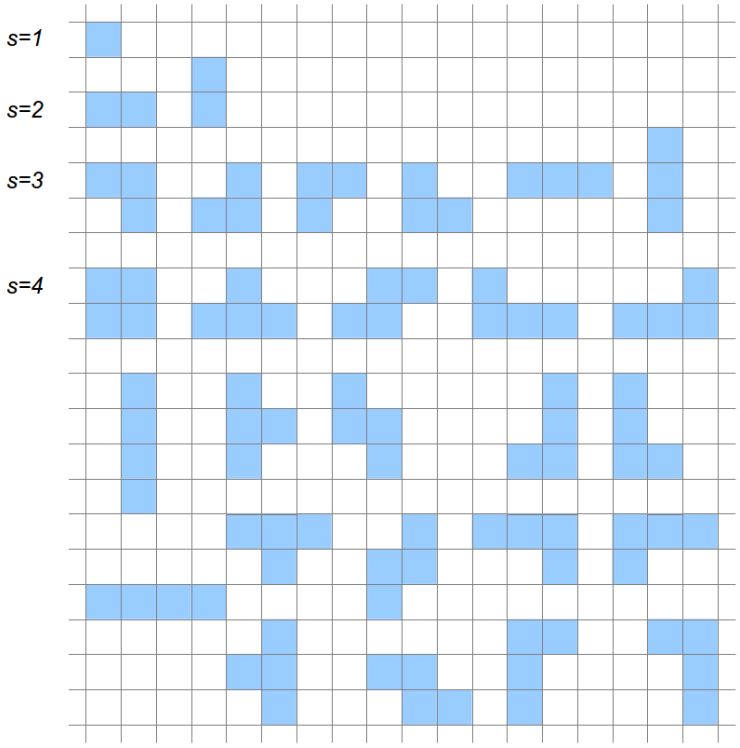

Figure 3.3 Les différentes configurations de grappe dans un réseau carré 2D pour des valeurs de s de 1 à 4. On voit que la complexité des configurations augmente rapidement avec s.

Chaque site des réseaux de Bethe, aussi appelés arbres de Cayley, possède z voisins. Ces réseaux ont plusieurs particularités, dont une anatomie qui ne permet pas la formation de boucle et un nombre de dimensions qui peut être considéré comme infini [8]. Ces propriétés contribuent aussi à simplifier les calculs. La figure 3.4 illustre une partie d'un réseau de Bethe avec $z = 3$.

La taille des réseaux de Bethe augmente très rapidement en s'éloignant du site racine situé au centre. En étudiant la figure 3.4, on voit que la $k$ième couche contient $N_k = z\,(z-1)^{k-1}$ site pour $k > 0$. On peut observer plusieurs des propriétés de ces réseaux en les parcourant, c'est-à-dire en passant successivement d'un site à l'autre. Lors de ce parcours, chaque site donne accès à $(z-1)$ autres sites, en plus du site par lequel on y est arrivé. Si chacun de ces sites a une probabilité d'occupation de p, chaque déplacement donne donc en moyenne

8. Ceci est dû au fait que le rapport entre leur surface et leur volume se rapproche d'un nombre fini et que de manière générale pour des objets à d dimensions : surface $\propto$ volume$^{1-1/d}$. Donc, comme pour les réseaux de Bethe : surface $\propto$ volume, il s'en suit que $d = \infty$.

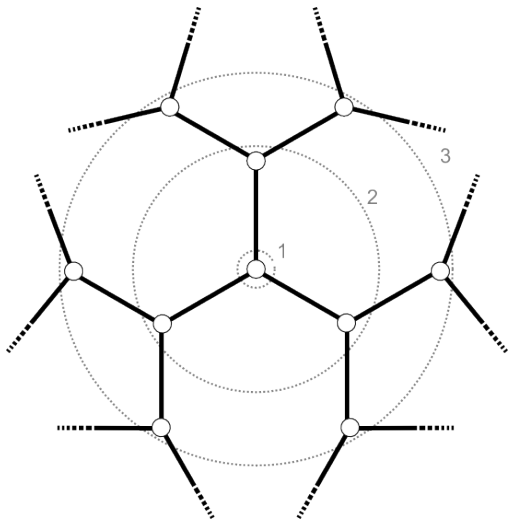

Figure 3.4 Illustration des trois premières couches d'un réseau de Bethe $z = 3$.

accès à $(z-1)p$ sites. Lorsque cette dernière valeur est inférieure à 1, il ne peut y avoir de percolation, car la probabilité de l'existence d'un chemin continu constitué de sites occupés tend vers 0 de manière exponentielle ($\lim_{n\to\infty}[(z-1)p]^n = 0$ pour $(z-1)p < 1$). Le seuil de percolation est par conséquent $p_c = \frac{1}{z-1}$.

On définit la probabilité de percolation P comme étant la probabilité qu'un site quelconque appartienne à la grappe qui percole[9]. Forcément, $P = 0$ pour $p < p_c$. La valeur de P est facile à calculer pour $z = 3$ en introduisant Q, la probabilité qu'une branche particulière d'un site quelconque ne soit pas connectée à la grappe infinie. On considère tout d'abord le site racine. La probabilité qu'un site voisin particulier de cette racine ne soit pas occupé est de $1-p$. La probabilité que ce site voisin soit occupé mais pas connecté à l'infini est pQ^2, car les deux branches issues de ce voisin ne mènent pas à la grappe infinie. En groupant ces deux observations, on a que $Q = 1 - p + pQ^2$. De la même manière, la probabilité que le site d'origine soit occupé, mais pas connecté à l'infini est $p - P$, mais aussi pQ^3, car ses trois branches ne sont connectées qu'à des grappes finies. En considérant $p > p_c = 1/2$ pour $z = 3$, on peut résoudre le système d'équations pour finalement obtenir que $P = p - p\left[\frac{1-p}{p}\right]^3$. La raison pour laquelle les réseaux de Bethe peuvent être résolus analytiquement provient du fait qu'il n'y a pas de boucle possible. Chaque branche est statistiquement indépendante des autres, ce qui permet de manipuler la probabilité Q comme nous l'avons fait.

Le périmètre d'une grappe est de plus facile à calculer. Une grappe de taille $s = 1$ est entourée de z sites inoccupés, tandis qu'une grappe de taille $s = 2$ possède $(2z-2)$ voisins vides. Chaque incrément de s ajoute $(z-2)$ à ce périmètre et on a donc que les grappes de

9. appelée grappe infinie lorsque le réseau est infini

taille s ont $(z-2)s+2$ voisins inoccupés. Le nombre moyen de grappes de taille s par site est donné par $n_s = g_s p^s (1-p)^{2+(z-2)s}$, où g_s est le nombre de configuration de grappes de taille s. [83, 82]

On comprend par ce survol rapide que des propriétés spécifiques sont nécessaires pour qu'un réseau percolatif discret puisse être décrit analytiquement. Une description plus générale nécéssite donc certaines approximations. À la section suivante, nous présentons une telle approche en traitant des systèmes sans grille.

3.2.2 Théorie de la percolation en continuum

Les réseaux discrets sont très utiles pour comprendre les comportements de base de systèmes percolatifs, mais ils ne représentent pas parfaitement des systèmes réalistes, ou à tout le moins pas ceux qui nous intéressent ici. Les grilles sur lesquelles reposent les systèmes discrets orientent largement l'approche mathématique qui est utilisée pour les décrire. Comment s'y prendre dans le cas de systèmes en continuum n'est pas aussi clair. Plusieurs approches ont donc été développées. Nous avons choisi de présenter la plus populaire tout en énumérant de manière succincte les principales caractéristiques des autres.

L'approche utilisant ce qui est appelé le volume exclu est très souvent employée [84, 85] dans les systèmes percolatifs continus. Ce volume exclu est défini comme le volume minimal autour d'un élément dans lequel le centre géométrique d'un autre élément semblable doit se retrouver pour que les deux éléments soient en contact. Par exemple, dans le cas de sphères de rayon r, deux sphères sont en contact si leurs centres sont distants de $2r$ ou moins. Le volume exclu d'une telle sphère est donc aussi une sphère, mais dont le rayon est $2r$. La figure 3.5 illustre cette situation.

Plusieurs auteurs ont utilisé cette approche pour étudier la percolation de bâtonnets [86, 87, 88, 89]. Ici on doit tenir compte de l'orientation des bâtonnets les uns par rapport aux autres.

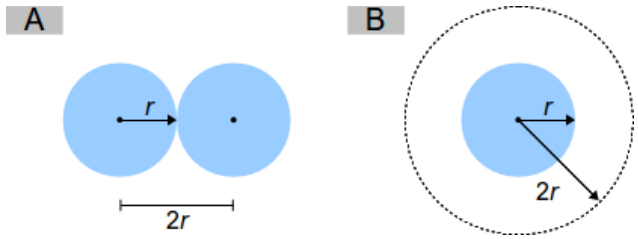

Figure 3.5 A : Deux sphères de rayon r sont en contact si la distance entre leurs centres est $d < 2r$. B : Le volume exclu d'une sphère de rayon r est dans ce cas une sphère de rayon $2r$.

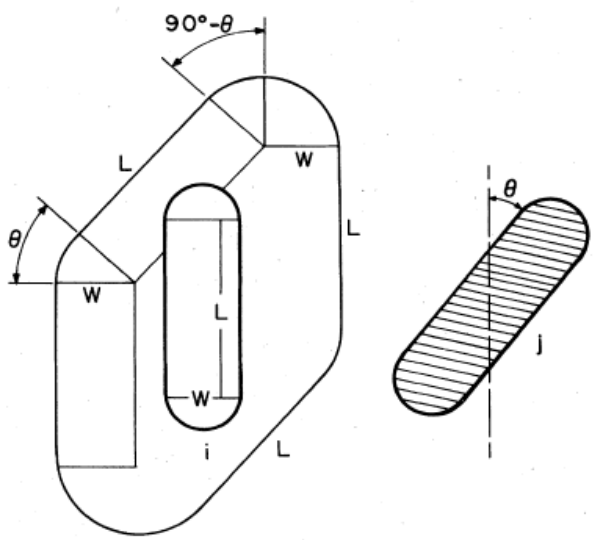

Figure 3.6 Illustration de l'aire exclue autour d'un bâtonnet bi-dimensionnel par rapport à un autre bâtonnet d'orientation différente. Reproduit avec permission de Balberg et coll. [84] ©1984 American Physical Society.

Pour des tiges sphérocylindriques de longueur L et de rayon R, le volume exclu V_{ex} se calcule à l'aide de

$$V_{ex} = \frac{32}{3}\pi R^3 + 8\pi L R^2 + 4L^2 R \left\langle |\sin\gamma| \right\rangle \tag{3.4}$$

avec $\langle |\sin\gamma| \rangle = \pi/4$ représentant la moyenne des orientations dans un réseau aléatoire. On illustre un exemple de ceci pour un bâtonnet bidimensionnel à la figure 3.6. À partir de ceci, on peut déduire une approximation du nombre d'éléments requis pour atteindre la percolation, N_c, en faisant le rapport entre le volume total et le volume exclu :

$$N_c \cong \frac{V}{V_{ex}}. \tag{3.5}$$

Ceci qui permet de calculer la fraction volumique critique de percolation ϕ_C :

$$\phi_C = \frac{N_c \pi R^2 L}{V} \cong \frac{R}{8R + L}. \tag{3.6}$$

Toutefois, cela ne s'applique qu'aux tiges dont le rapport d'aspect L/R tend vers l'infini, car les résultats fournis par cette méthode divergent lorsque L est petit [90]. Certains modèles ont toutefois été développés spécifiquement pour des courtes fibres [91, 92], d'autres à partir de résultats Monte-Carlo [93] et d'autres encore en tenant compte de la polydispersion des paramètres géométriques (L, R, orientation θ, etc.) des systèmes [94, 95, 96].

On peut pousser un peu plus loin le modèle du volume exclu. Dans un réseau expérimental de nanotubes de carbones, un nanotube n'entre en aucun cas dans le volume occupé par un autre nanotube, car la répulsion électrostatique en fait des objets solides. Pour tenir compte de cette absence d'interpénétration, il faut formuler une approche théorique spéciale. Le modèle le plus souvent employé pour tenir compte de la solidité des nanotubes les représente comme des objets avec un coeur impénétrable entouré d'une enveloppe perméable [10]. L'enveloppe vise à décrire la zone autour du tube où l'effet tunnel est plus marqué et le coeur correspond au CNT en tant que tel. Peu d'auteurs ont toutefois approché ce problème de manière théorique. Berhan et coll. proposent une modification de l'approche par volume exclu basée sur ce modèle [97]. Comme illustré à la figure 3.7, ils définissent R comme étant le rayon de la coquille perméable et r le rayon du tube impénétrable. Le paramètre t représente le ratio entre ces deux rayons :

$$t = \frac{r}{R}. \tag{3.7}$$

Ces auteurs prennent alors le volume exclu des sphérocylindres comme étant le volume exclu de l'enveloppe moins celui du coeur solide :

$$V_{ex} = \frac{32\pi}{3} R^3 \left[\left(1 - t^3\right) + \frac{3}{4}\left(\frac{L}{R}\right)\left(1 - t^2\right) + \frac{3}{32}\left(\frac{L}{R}\right)^2 (1 - t) \right]. \tag{3.8}$$

Les mêmes auteurs arrivent ensuite à une solution paramétrée de q_c, le nombre de cylindres par unité de volume à la percolation :

$$q_p = \frac{N_c}{V} = \frac{1 + c_1 \left(R/L\right)^{c_2}}{V_{ex}}, \tag{3.9}$$

où c_1 et c_2 ont des valeurs numériques déterminées à l'aide de simulations numériques que l'ont peut voir au tableau 3.1 qui changent selon la valeur de t. En utilisant la variable u, définie comme

$$u = q_p V_{ex} - 1 = c_1 \left(\frac{R}{L}\right)^{c_2}, \tag{3.10}$$

on obtient une expression pour la fraction volumique critique, telle que

$$\phi_c = \frac{(1 + u)\, V_{core}}{V_{ex}}. \tag{3.11}$$

10. *hard-core and soft-shell approach* ou *HCSS* en anglais

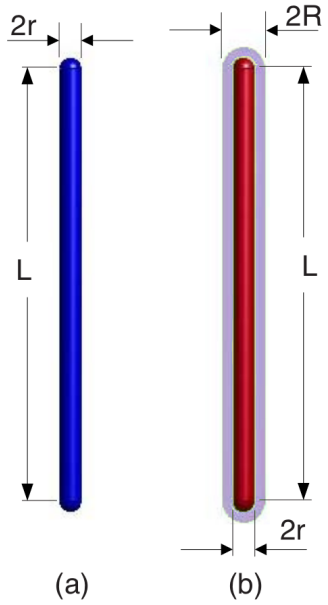

Figure 3.7 Illustration (a) d'un sphérocylindre pénétrable et (b) du même sphérocylindre, mais qui est maintenant impénétrable et entouré d'une enveloppe pénétrable. Reproduit avec permission de Berhan et coll. [97] ©2007 American Physical Society.

Tableau 3.1 Valeurs des paramètres c_1 et c_2 déterminés par Berhan et coll. Tiré de [97].

t	c_1	c_2
0	5.231	0.569
0.2	4.080	0.537
0.3	3.506	0.517
0.4	2.876	0.488
0.5	2.213	0.451
0.6	1.844	0.443

La valeur de 1+u doit être choisie selon les valeurs de t et du rapport d'aspect. Elle est considérée constante pour tout t lorsque le rapport d'aspect est élevé. L'équation 3.11 fournit des résultats proches des résultats expérimentaux, tant pour $t = 0$ que pour $t > 0$. Dans les réseaux réels les CNTs sont regroupés en fagots et il est difficile de déterminer avec certitude le nombre de CNTs présents dans ces fagots. Ceci a comme conséquence que la valeur expérimentale exacte du rapport d'aspect n'est pas bien connue. Berhan et coll. considèrent plusieurs valeurs plausibles de R/L et arrivent à la conclusion, tant en mode *soft-core* (avec interpénétration) que *hard-core* (sans interpénétration), que ces fagots sont constitués de 1 à 7 CNTs [97]. Les formules avancés par ces auteurs dénotent qu'une différence de seuil de percolation existe entre les réseaux où l'inter-pénétration est permise et ceux où elle ne l'est pas. Néanmoins, cette différence est petite pour les grands rapports d'aspect, et elle est très difficile, voire impossible, à observer expérimentalement. De plus, comme l'équation 3.11 telle qu'utilisée par Berhan et coll. est paramétrée par le biais de t, u et le rapport d'aspect, il est difficile de discerner si la précision supplémentaire qu'elle fournit par rapport à l'équation 3.6 provient simplement de cette paramétrisation ou de son fondement théorique.

Compte tenu de ces observations, cette approche serait probablement mieux adaptée pour les systèmes où le transport par effet tunnel est dominant, c'est-à-dire dans des systèmes où les éléments ne sont pas directement en contact électrique [97]. Un exemple de tel système serait les CNTs enchassés dans une matrice de polymère, car contrairement à ce qui se produit dans les réseaux déposés sur un substrat, ces CNTs sont rarement en contact direct les uns avec les autres [97, 98] parce que le matériau de la matrice les enveloppe. Le courant électrique se propage d'un tube à l'autre, possiblement par effet tunnel [98]. La distance sur laquelle cet effet se produit n'est pas finie, mais sa rapide décroissance permet généralement l'utilisation d'un paramètre réflétant la longueur effective [97]. L'approche empirique et analytique de Berhan et coll. permet de modéliser cette longueur avec la différence entre les rayons du coeur dur et de la coquille perméable $R - r$, ou simplement t si l'on fixe r. À partir de données expérimentales sur la géométrie des CNTs et des seuils de percolation, on peut donc retrouver la distance effective d'effet tunnel dans des réseaux à partir de l'équation 3.11. La valeur de ϕ_c étant fortement dépendante du volume exclu et celui-ci étant lié à la distance de tunnel par le paramètre t, on peut s'attendre à une bonne sensibilité. Néanmoins, l'approche décrite dans cette section requière une bonne description du volume exclu, ce qui peut être difficicle pour CNTs non-rectilignes. Les volumes exclus utilisés par Berhan et coll. ont été obtenus numériquement à partir de CNTs qui ne représentent pas nécessairement toutes les géométries possibles. De plus, comme on l'a vu plus tôt, l'approche par volume exclu s'applique mieux lorsque les rapports d'aspect sont très grands, alors que c'est dans ces conditions que l'effet de l'impénétrabilité des CNTs est moindre. Ceci limite donc l'utilité de

l'approche.

Bien entendu, comme c'est souvent le cas lorsqu'il est question de phénomènes complexes, il existe plus d'un modèle visant à décrire la percolation en continuum. Puisqu'un modèle a déjà été présenté en détail et que le but du présent travail est d'aborder le problème par des moyens numériques, nous ne faisons que mentionner trois autres approches proposées. L'approche par champs moyens [11] est une méthode qui remplace les interactions entre éléments par un champs moyen équivalent. Ceci transforme donc les problèmes à plusieurs corps en des problèmes objet-champs [99]. L'approche par équations intégrales tente quant à elle de définir une fonction de corrélation entre les éléments d'un réseau. Elle s'inspire des équations de Ornstein-Zernike utilisées en phase liquide [95, 100]. Finalement, l'approche par milieu effectif [12] vise à moyenner les propriétés des constituants sur l'ensemble du système [101, 102]. Les résultats principaux obtenus par ces méthodes sont relatés dans les prochaines sections lorsque cela est jugé pertinent. À la section suivante nous nous penchons sur les différents facteurs qui modifient les propriétés des réseaux.

3.3 Influence des propriétés du réseau sur le transport

Beaucoup d'accent est placé sur la détermination du seuil de percolation dans la littérature. C'est en effet une variable importante et le fait de pouvoir la prédire amène à une meilleure compréhension des systèmes qui nous intéressent. Néanmoins, du point de vue de certaines applications, la valeur du seuil de percolation est probablement moins importante que la caractérisation d'autres quantités comme la conductivité. En fait, du point de vue de leur application pour des conducteurs transparents, la conductivité des réseaux de CNTs est le paramètre le plus important avec la transparence. On cherche à produire les réseaux ayant la plus haute conductivité possible, tout en laissant passer au moins 80% de la lumière visible. Ceci se traduit essentiellement par la recherche de réseaux maximisant la conductivité tout en minimisant la densité de nanotubes.

Ici, nous nous intéressons principalement à l'influence de certains paramètres sur la dépendance de la conductivité en fonction de la densité de CNTs. Nous nous attardons aussi à l'influence de ces paramètres sur le seuil de percolation. Souvent ces données vont de paire, car la percolation est fréquemment détectée par le biais de la mesure de la conductivité, qui est évidemment fortement influencée par la densité des nanotubes présents dans le réseau. Une certaine prudence est toutefois nécessaire dans l'interprétation des résultats, car la densité n'est pas le seul facteur influençant le transport. Comme mentionné précédemment, les

11. *Mean Field Theory* en anglais
12. *Effective Medium Theory* en anglais

nanotubes individuels ont une très grande mobilité électrique et une résistivité intrinsèque dépendant de la longueur qui est relativement faible [4], alors que les résistances électriques aux jonctions peuvent être très grandes. On s'attend donc à ce que le transport soit dominé par les résistances de contact [11] et donc que les réseaux construits de très longs tubes aient une conductivité avantageuse.

De manière générale, le seuil de percolation est influencé par tout changement dans la morphologie des réseaux : taille des tubes, alignement, tortuosité, niveau d'inter-pénétrabilité, dimensionnalité de la zone de simulation. La conductivité suit quant à elle une loi de puissance semblable à l'équation 3.3 : $\sigma \propto |N - N_C|^k$ lorsque la densité de réseau N est près du seuil de percolation N_C [103, 104] et est par conséquent influencée par les mêmes variables. Il a été montré que l'exposant critique k peut prendre des valeurs différentes de la valeur universelle de 1.5-1.6 ou 2.0 selon la morphologie du chemin percolatif et des propriétés électriques particulières des éléments sur ce chemin [105]. Pour la percolation de bâtonnets, un exposant d'environ 1.28 est généralement admis [106]. Il a été observé que les films de CNTs déposés agissent comme systèmes 2D alors que les composites CNTs/matrice agissent comme systèmes 3D [107].

Un autre moyen fréquemment employé pour améliorer la conductivité est de doper les réseaux après leur construction sachant que ce dopage n'altère pas de manière significative la transparence des réseaux [11]. Selon le réseau, ce genre de traitement peut améliorer la conductivité d'un facteur de 2.5 à 8 [11, 108]. Comme le dopage ne semble pas influencer la connectivité des réseaux, nous ne nous y attardons pas plus.

Nous traitons donc dans cette section des effets de la géométrie des nanotubes de carbone individuels, de l'alignement, de la tortuosité et de l'interpénétrabilité sur les propriétés des réseaux. Nous débutons la discussion par quelques commentaires sur la sélection de la chiralité.

3.3.1 Sélection de la chiralité

Comme mentionné précédemment, la majorité des procédés de production de nanotubes de carbone génèrent des tubes semi-conducteurs et métalliques en proportion de deux pour un. Lorsque l'on s'intéresse aux propriétés électriques d'un réseau désordonné contenant un tel mélange de tubes, ceci implique l'existence de deux seuils de percolation de charge effectifs, un semi-conducteur et un métallique [109]. Selon l'application visée, la présence d'un type de CNT ou d'un autre limite par conséquent la densité maximale du réseau pour qu'il demeure utilisable. Dans le cas des TFTs, où seuls les tubes semi-conducteurs sont désirables, la densité de CNTs doit se situer entre le seuil de percolation semi-conducteur et le seuil de

percolation métallique, afin de maintenir un bon ratio de courant en circuit ouvert/fermé. En contrepartie, dans le cas des conducteurs transparents, ce sont les CNTs métalliques qui sont essentiels au fonctionnement du dispositif et la présence des CNTs semi-conducteurs nuit à la transparence en augmentant la densité de CNTs nécessaire pour une bonne conductivité.

La possibilité d'exercer un contrôle sur la chiralité des CNTs des réseaux est donc un outil hautement désirable. Heureusement, certaines différences entre les CNTs-M et les CNTs-S, telles que les caractéristiques de surface et la réactivité chimique permettent de les séparer [110]. Beaucoup de ces techniques d'enrichissement ont lieu en solution et reposent sur l'usage d'agents qui enrobent sélectivement certains CNT ou sur la fonctionnalisation non-covalente sélective [110]. Dans le premier cas, on utilise différents agents tensio-actifs ou des brins d'ADN [37, 110, 50] qui entourent les CNTs plus ou moins densément, ce qui permet de séparer les chiralités par ultracentrifugation en gradient de densité. Dans le cas des fonctionnalisation non-covalente sélective, une grande variété de solvant aromatique est disponible [110] et permet la solubilisation sélective de tubes de chiralité désirée. Ces différentes méthodes permettent d'atteindre des mélanges constitués jusqu'à 99.9% de CNT-S et jusqu'à 99% de CNT-M [37, 110, 50, 111]. Des techniques de croissance à partir de précurseurs et de chromatographie sur gel ont de plus récemment été en mesure de produire des ensembles de CNTs ayant une chiralité spécifique [112].

Il est aussi possible de procéder à une certaine sélection de chiralité après la construction du réseau. En brûlant sélectivement les CNT-M on peut obtenir des réseaux sans percolation métallique, ce qui est idéal pour les TFT [37]. Ce brûlage est effectué en applicant un voltage de grille négatif pour réduire la conductivité des semi-conducteurs, doublé d'un grand voltage drain-source qui surchauffe rapidement les CNT-M. Ceci peut toutefois endommager les CNT-S voisins par effets thermiques. Il est probablement plus efficace de filtrer les CNT avant leur déposition [37].

Une chose à noter est que les valeurs de seuil de percolation correspondent principalement à des seuils de percolation métalliques, où des parcours complètement conducteurs sont présents dans les réseaux. Ceci est dû à ce que la plupart des mesures expérimentales de la percolation proviennent de mesures de conductivité. On peut présumer que la concentration moyenne de CNTs à laquelle la conductivité augmente dramatiquement va changer avec la teneur en CNTs métallique du réseau.

3.3.2 Effets de la géométrie

Il est assez intuitif de croire que la longueur des tubes L ainsi que leur diamètre D ont un impact sur la percolation. Les effets de paramètres géométriques ont souvent été rapportés,

généralement en utilisant le rapport d'aspect L/D [113, 114, 115]. On retient que le rapport d'aspect des éléments d'un réseau a un impact important sur le volume critique de percolation. Plus le rapport d'aspect des éléments constitutifs est grand, plus le seuil de percolation est bas. Cela provient du fait que pour des éléments de même volume, un élément ayant un grand rapport d'aspect, tel un long et mince tube, a la possibilité d'établir des contacts avec d'autres éléments sur une plus longue distance qu'un éléments de faible rapport d'aspect, tel une sphère. Dans le cas des nanotubes de carbone, le rapport d'aspect est très grand et peut mener à des fractions volumiques critiques de percolation de l'ordre de 0.001 [116].

La figure 3.8 A montre l'évolution du seuil de percolation en fonction du rapport d'aspect dans des simulations de réseaux 2D de bâtonnets. On y voit qu'au delà d'un certain rapport, la dépendance semble être logarithmique [113]. Les résultats prévus par l'approche du volume exclu présentée à la section 3.2.2 sont montrés à la figure 3.8 B pour des réseaux 3D, en comparaison avec des résultats de simulations. On voit que l'approche par volume exclu doit être modifiée pour bien représenter le comportement d'objets de faible rapport d'aspect, mais qu'elles donne des résultats qui sont assez bons autrement.

Les observations précédentes sont valables pour des systèmes où tous les constituants ont la même longueur et le même diamètre. Expérimentalement, la plupart des paramètres d'un réseau de CNTs sont de nature stochastique. Lors de la fabrication en laboratoire d'un film de CNTs, il n'est pas possible de contrôler suffisamment sa formation pour que des caractéristiques telles la longueur des tubes, leur rayon, leur chiralité, leur orientation, ou les résistances de contact possèdent toutes des valeurs uniques. De plus en plus d'études numériques ou théoriques tiennent compte de ce fait, en tenant compte de quelques paramètres à la fois.

Des analyses théoriques de l'effet de la dispersion des valeurs de rayon et de longueur de bâtonnets sur le seuil de percolation ont mené à la conclusion générale que le volume critique est non seulement très sensible aux variations de l'ensemble des paramètres, mais plus précisément aux variations de variance et d'asymétrie de distribution de ces paramètres [94, 99, 95, 96]. Pour des systèmes de rayons identiques, la moyenne pondérée $L_w = \frac{\langle L^2 \rangle}{\langle L \rangle}$, où L est la longueur d'un tube, est le facteur déterminant[99, 96, 117]. La relation $\phi_C \propto 1/L_w$ semble tenir pour une grande plage de rapports d'aspect et être presque universelle [13] [99, 96, 117] . Ceci indique que les tubes les plus longs ont une grande importance dans la connectivité des réseaux. Les tubes les plus longs sont en mesure de former plus de contacts que les plus courts et peuvent de plus faire le pont entre des grappes de petits tubes [118, 99].

13. Dans le cas de bâtonnets inter-pénétrables. Nous traitons à la section 3.3.5 du cas où les tubes sont rigides.

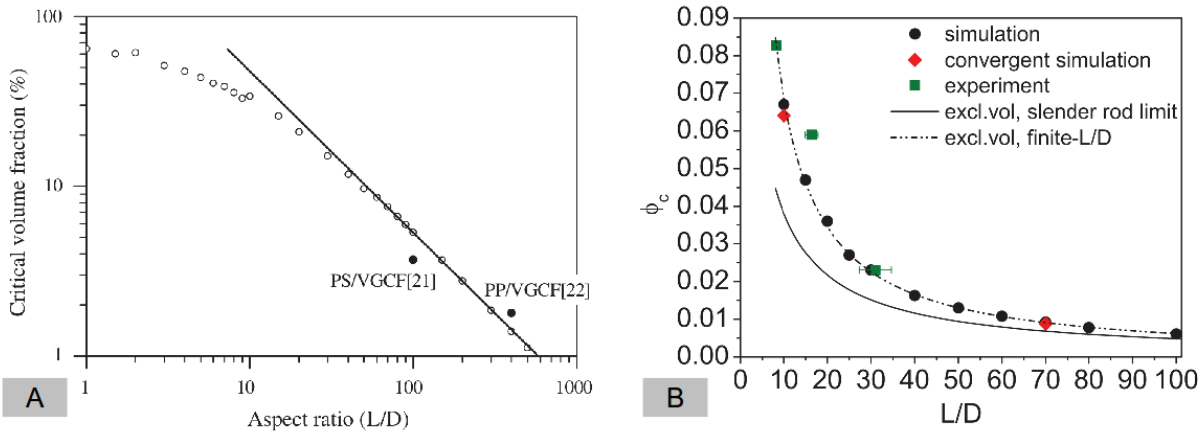

Figure 3.8 Effet du rapport d'aspect sur la fraction volumique critique. A : Fraction volumique critique en fonction du rapport d'aspect pour des réseaux 2D. Le segment de droite indique une dépendance logarithmique pour des rapports supérieurs à 40. Reproduit avec permission de Natsuki et coll. [113] ©2005 Elsevier. B : Fraction volumique critique en fonction du rapport d'aspect pour des réseaux 3D. Les courbes sont obtenues par l'approche du volume exclu tel que présenté à la section 3.2.2. Reproduit avec permission de Mutiso et coll. [114] ©2012 American Physical Society.

Pour les films de CNTs déposés, Hu et coll. ont colligé plusieurs études expérimentales et rapportent que lorsque des tubes ayant une longueur moyenne de l'ordre de 2 μm sont utilisés, le seuil de percolation moyen est de 1.43 CNT/μm^2 [4]. Une grande quantité de paramètres influencent la percolation, comme en témoigne la grande plage de valeurs observées. Par exemple, Aguirre [13] mesure un seuil métallique de 3.7 $\pm$ 0.7 CNT/μm^2 pour des CNTs de longueur L = 2.3 $\pm$ 1 μm alors que Sangwan et coll. [119] mesurent 1.09 CNT/μm^2 pour des CNTs de longueur moyenne de 4.3 μm. Comme il est expliqué à la section 3.2, plusieurs valeurs des caractéristiques des réseaux percolatifs suivent des fonctions de puissance lorsque la densité est près du seuil de percolation, telle que $\sigma \propto (\phi - \phi_c)^\tau$. Aguirre et coll. notent une valeur de τ de 1.4 ± 0.2 [13].

Du côté des composites 3D, en se basant sur les résultats de plusieurs autres auteurs, Bauhofer et coll. estiment le seuil de percolation autour de 0.1 % en masse [120]. Ces auteurs soutiennent que l'on peut considérer que la fraction volumique (%vol) est équivalente à la fraction massique (%wt) pour les CNTs à simple paroi et que toute erreur que cela pourrait entraîner est négligeable. On note tout de même une assez grande variabilité dans les résultats, car la plage des valeurs rapportées va de 0.0025 [57] à 15-20 %wt [121]. Les seuils plus faibles seraient probablement dûs à des phénomènes cinétiques d'agrégation alors que les seuils les plus élevés seraient causés par le raccourcissement des tubes par sonication ainsi

que par certaines techniques de brassage [120]. Les exposants τ expérimentaux rapportés par Bauhofer et coll. vont de 1 à 7.5, avec comme valeur moyenne 2.4. La majorité des études publiées rapportent un exposant situé entre 1.5 et 2.5. À titre d'exemple particulier, Sandler et coll. mesurent un seuil de percolation de 0.0025 wt% et un exposant τ de 1.2 [57].

La conductivité électrique des réseaux se situant au-dessus du seuil de percolation est aussi affectée par la géométrie des tubes. Hecht et coll. observent que $\sigma \approx L_{av}^{1.46}$ dans le cas de fagots de même diamètre [122], dans des films déposés, pour des longueurs de moins de 20-30 μm. Le gain en conductivité est négligeable pour des longueurs plus grandes, car alors les résistances intrinsèques des CNTs deviennent comparables à celles des jonctions. En deçà de ces longueurs, plus les tubes sont courts et plus le seuil de percolation est élevé [123]. Il a aussi été observé que plus les CNTs subissent une longue sonication, moins bonnes sont les performances électriques des réseaux qu'ils constituent en raison de leurs longueurs réduites et de défauts introduits [124]. Ceci corrobore les attentes initiales comme quoi le transport dans les réseaux est dominé par les résistances de jonctions, mais seulement dans le cas de tubes relativement courts. Le diamètre moyen des fagots D_{av} a aussi un effet, mais moins bien déterminé : $\sigma \approx D_{av}^{-\beta}$ avec β entre 0 et 2 selon Hecht et coll. [122].

3.3.3 Effets de l'alignement

Un autre paramètre ayant un effet sur le seuil de percolation est l'alignement des CNTs. Une orientation préférentielle peut mener dans certaines conditions à la formation d'un nombre supérieur ou inférieur de chemins de percolation [125]. Si les tubes sont trop alignés entre eux, c'est-à-dire si la distribution d'angles d'orientation est trop étroite, peu de tubes ont l'occasion de se croiser et un grand nombre d'entre eux est nécessaire pour qu'il y ait percolation. Si au contraire la distribution d'orientation est suffisament large, les croisements sont favorisés. Si de plus l'orientation générale des nanotubes est alignée avec la direction de conduction, le seuil de percolation peut se retrouver largement réduit.

L'alignement préférentiel des CNTs dans les réseaux est un paramètre qui est souvent étudié numériquement [90, 126, 113, 127, 128, 129, 130]. Dans le cas de CNTs rectilignes, une orientation partielle favorise généralement l'abaissement du seuil de percolation lorsque la mesure est prise dans la même direction que celle de l'alignement. La distribution précise d'angles formant l'orientation préférentielle qui optimise le seuil de percolation dépend par contre de la taille de la zone étudiée, de la densité des nanotubes simulés ainsi que de leur taille [125, 130, 90, 113].

Lorsque la longueur de percolation est plus faible que la longueur des tubes, une distribution d'orientation très étroite est préférable, car alors les tubes peuvent plus facilement faire le

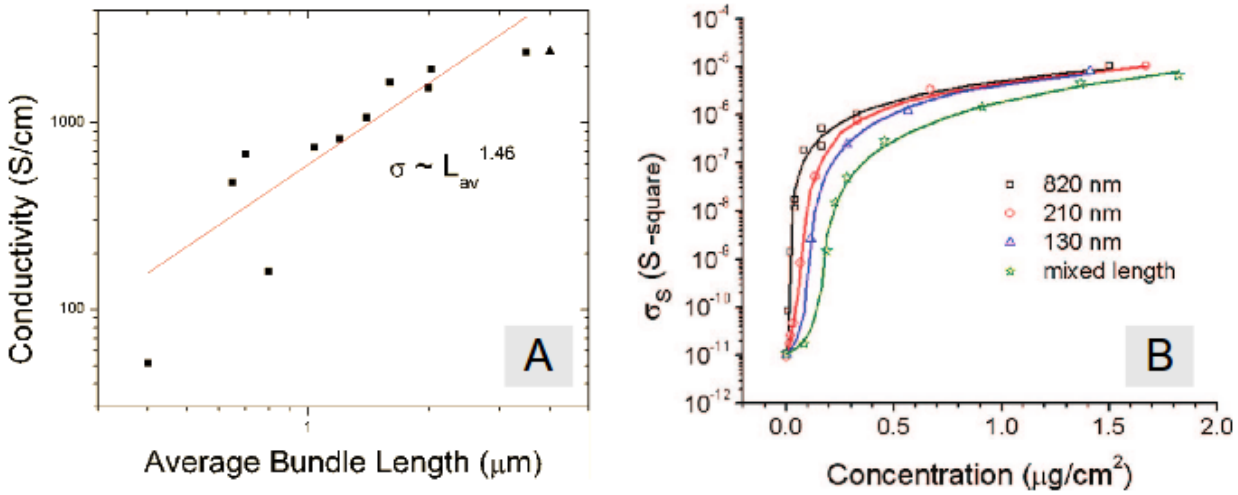

Figure 3.9 Résultats expérimentaux de conductivité. A : Conductivité des réseaux de SWCNTS en fonction de la longueur moyenne des fagots de tubes. Ces réseaux sont produits par dépôt de solution. Les longueurs ont été mesurées par AFM. Reproduit avec permission de Hecht et coll. [122] ©2006 AIP Publishing LLC. B : Conductivité de réseaux de SWCNTs en fonction de la concentration surfacique pour différentes longueurs. Les réseaux sont produits par filtration sous vide. Les longueurs sont sélectionnées par centrifugation. Reproduit avec permission de Simien et coll. [123] ©2008 American Chemical Society.

pont entre les deux extrémités du réseau [130]. Pour de faibles densités, une légère anisotropie de l'orientation est préférable, mais plus les systèmes sont denses, plus il y a de contacts entre les tubes, même avec de faibles largeurs de distribution d'orientation [125, 90]. Ceci a pour effet qu'aux hautes densités, de telles distributions étroites contribuent à abaisser le seuil critique [125], comme le montre la figure 3.10 A. L'influence de l'orientation des tubes est en outre plus important pour les tubes de plus faibles rapport d'aspect. La figure 3.10 B montre en effet que dans des réseaux 2D, la différence entre le volume critique d'un réseau fortement aligné et celui d'un réseau sans alignement préférentiel diminue pour les tubes qui ont un grand rapport d'aspect, particulièrement au-delà de 100 [113].

Comme nous l'avons vu précédemment, ce qui change la connectivité, c'est-à-dire le nombre de contacts par élément, change aussi la conductivité totale, car ces contacts contribuent majoritairement à la résistance du réseau. Par conséquent, la conduction du courant électrique est aussi affectée par l'alignement des CNTs. Ceci est illustré à la figure 3.10 C où une orientation autour de $\sim 45°$ minimise la résistivité. Behnam et coll. expliquent ce résultat en notant que plus les tubes sont alignés, moins les chemins de conduction formés contiennent de tubes, ce qui réduit donc leur résistance [130]. Par contre, le nombre de chemins de conduction diminue si la densité est trop basse pour favoriser les contacts entre les tubes fortement alignés.

Le tubes peuvent aussi être alignés dans une direction différente de celle mesurée. Dans de tels cas, Behnam et coll. n'observent pas de minimum de résistivité, comme on le voit à la figure 3.10 D. On explique ceci par le fait que le nombre de chemin de conduction diminue lorsque la distribution en angle est étroite alors que la longueur de ces chemins n'est pas significativement changée [130].

Les distributions statistiques expérimentales d'angles d'orientation ne sont pas uniformes, contrairement à celles qui sont le plus souvent utilisées dans les simulations. Du et coll. ont produit des réseaux composites par filage avec différents niveaux d'alignement et trouvent que des fonctions Lorenztiennes représentent bien les différentes distributions d'angles obtenues [125]. Ces auteurs ont testé différentes largeurs de distribution pour une même concentration de CNT et observent un seuil de percolation en orientation qui dépend de la concentration en CNTs, tel qu'illustré à la figure 3.11. La conductivité semble suivre une loi de puissance avec la largeur à mi-hauteur de la distribution d'orientation [125]. Ceci indique que l'alignement des CNTs a un impact important sur les propriétés des réseaux.

Le choix de la bonne distribution d'angle peut faire baisser le seuil de percolation d'un ordre de grandeur par rapport au réseau d'orientation isotropique [131, 132, 57]. Toutefois, il est à noter que les résultats de différents auteurs (ou encore de différents réseaux de mêmes

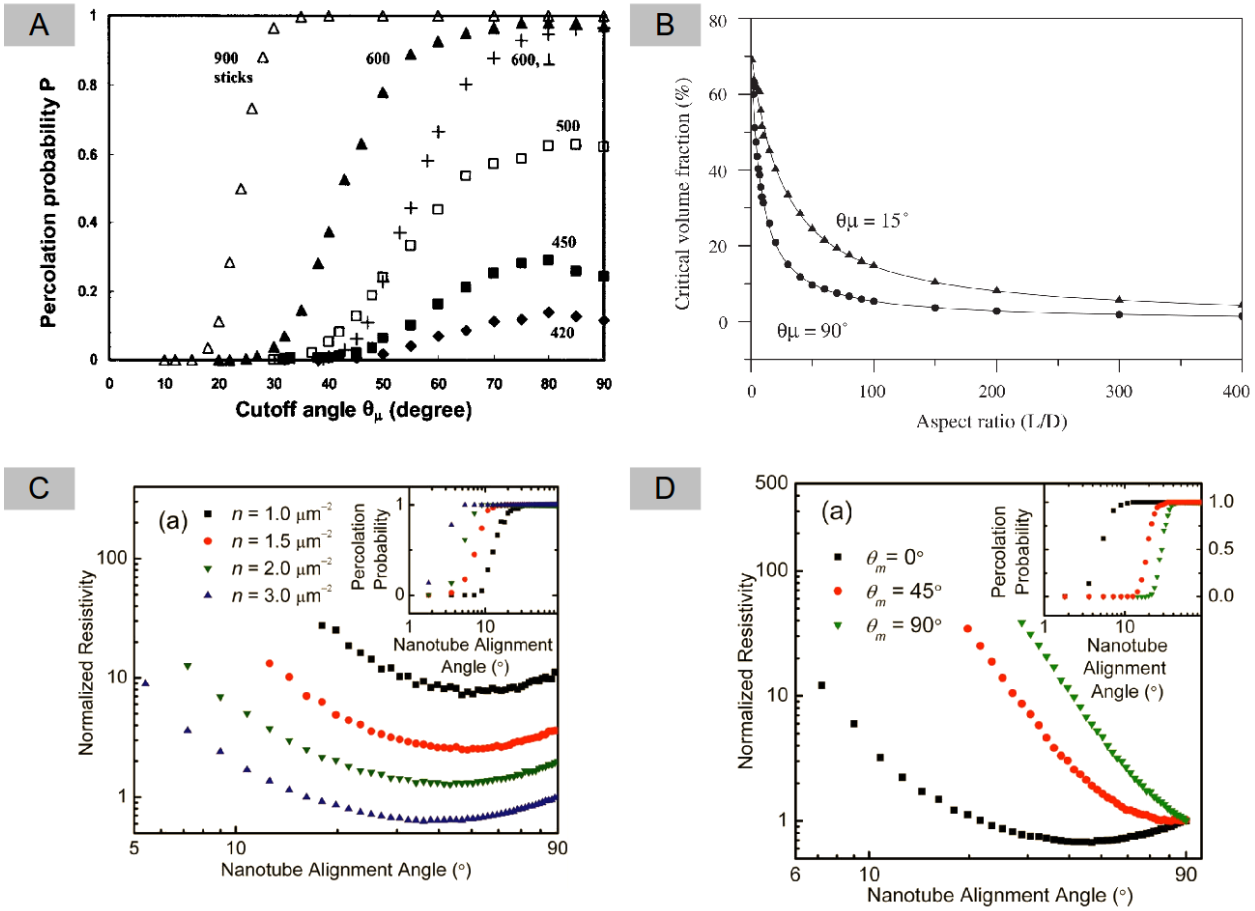

Figure 3.10 Effets de l'alignement préférentiel. A : Probabilité de percolation de bâtonnets 2D en fonction de l'angle θ_μ pour différentes densités. Les bâtonnets ont une orientation θ telle que $-\theta_\mu \leqslant \theta \leqslant \theta_\mu$ uniformément distribuée. Les seuils de percolation en angle θ_C sont △ : 11°, ▲ : 21°, □ : 31°, ■ : 33°, ♦ : 37°. Reproduit avec permission de Du et coll. [125] ©2005 American Physical Society. B : Seuil de percolation en fonction du rapport d'aspect pour deux distributions d'orientations uniformes différentes. Reproduit avec permission de Natsuki et coll. [113] ©2005 Elsevier. C : Résistivité normalisée en fonction de l'alignement des nanotubes θ_a dans des réseaux constitués de 5 couches 2D superposées. L'orientation est ici aussi issue d'une distribution uniforme $-\theta_a \leqslant \theta \leqslant \theta_a$. Les valeurs θ_a^{min} pour lesquelles la résistivité est minimale sont $\sim$ 50°, 45°, 45° et 40° pour n =1, 1,5, 2 et 3 μm^{-2} respectivement. Reproduit avec permission de Behnam et coll. [130] ©2007 AIP Publishing LLC. D : Résistivité normalisée en fonction de l'alignement des nanotubes θ_a pour trois directions de mesure θ_m différentes. Reproduit avec permission de Behnam et coll. [130] ©2007 AIP Publishing LLC.

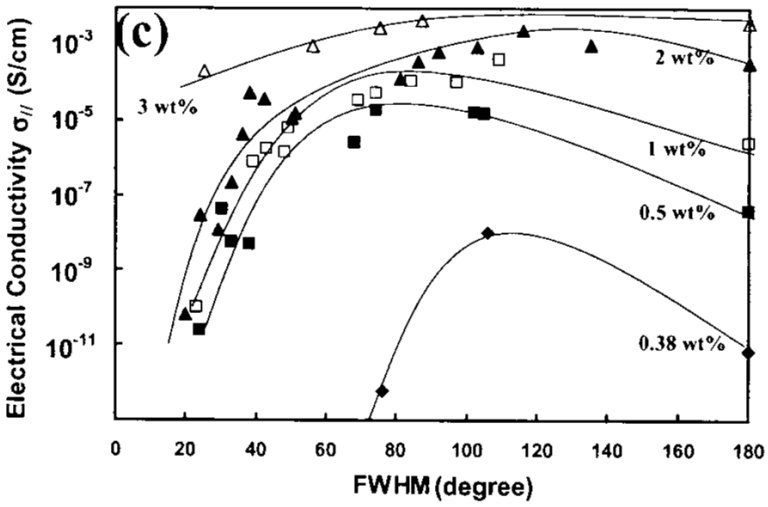

Figure 3.11 Conductivité de différents composites CNT/PMMA en fonction de la largeur à mi-hauteur de leur distribution d'angle d'orientation. On remarque la présence d'un maximum de conductivité en fonction de la largeur à mi-hauteur pour plusieurs concentrations de CNTs. Les courbes présentes n'ont pas de significations mathématiques, elles ne sont que des guides visuels. Reproduit avec permission de Du et coll. [125] ©2005 American Physical Society.

auteurs) peuvent être difficiles à comparer, car la méthode utilisée pour aligner les nanotubes peut favoriser l'alignement de certains tubes par rapport à d'autres [133].

3.3.4 Effets de la tortuosité

Comme le révèle les clichés de microscopie électronique, les nanotubes de carbone formant les réseaux ne sont généralement pas totalement rectilignes. Ceci est dû en grande partie à leur grand rapport d'aspect qui est comme nous l'avons vu une de leurs caractéristiques fondamentales. Ceci est un point important, car la présence de courbes, de coudes et d'autre sinuosités dans les CNTs d'un réseau change la connectivité entre ceux-ci [134]. Dans un tel cas, le courant électrique doit suivre un parcours plus tortueux et donc possiblement plus long qu'il n'aurait suivi si les CNTs étaient rectilignes. Néanmoins la présence des courbures pourrait aussi favoriser la mise en contact des CNTs, mais l'effet final sur les réseaux n'est pas immédiatement évident. On utilise ici le terme tortuosité pour qualifier l'importance de la présence de sinuosités dans un réseau [14]. Le degré de tortuosité dépend beaucoup des conditions expérimentales et du type de tubes utilisés, ce qui en fait un paramètre difficile à contrôler expérimentalement. Il est plus facile d'étudier la tortuosité de manière numérique,

14. Les termes *waviness*, *tortuosity*, et *curliness* sont employés dans la littérature.

malgré que la gestion de CNTs tortueux est passablement plus complexe que celle de simples bâtonnets.

En dépit de cette difficulté, plusieurs méthodes ont été employées pour représenter numériquement des CNTs courbés. En général, ils sont constitués de plusieurs segments de tubes rectilignes mis bouts-à-bouts avec une orientation différente pour chaque segment. Certaines études choisissent des formes prédéterminées que prennent ces CNTs segmentés [135, 136] alors que d'autres construisent des zig-zags dont les angles entre les segments sont déterminés aléatoirement au cours de la génération du réseau [134, 118]. Le nombre de segments utilisés varie habituellement entre 2 [137] et 20 [134] par CNT. Bao et coll. rapportent que 10 segments par CNT constitue le meilleur équilibre entre une bonne représentation physique des nanotubes et une économie de ressources computationnelles nécessaires pour aborder le problème [118]. Certains auteurs ont des approches plus complexes comme Dalmas et coll. qui considèrent les CNTs comme des splines définies par un certain nombre de noeuds [138]. Immanquablement, N nanotubes sont divisés en n segments d'une manière ou d'une autre. Ceci rend donc les systèmes tortueux invariablement plus difficile à modéliser que les systèmes de bâtonnets. Ceci impose également des limitations quant au nombre de CNTs possibles à simuler en même temps, car nN éléments doivent être stockés en mémoire et manipulés au lieu de seulement N.

Décrire la magnitude de la tortuosité est aussi une tâche passablement complexe. Étant donné qu'aucune convention n'a été établie sur le degré de tortuosité, il existe plusieurs manières différentes de la mesurer. Li et coll. utilisent le ratio de courbure (*curl ratio*) qui est le rapport moyen entre la longueur des CNTs et leur longueur effective, celle-ci étant la distance absolue entre leur deux extrémités : $\frac{L_{CNT}}{L_{effective}}$ [139]. Ma et coll. emploient quant à eux le paramètre β, défini tel que $2\pi\beta$ correspond à la plage d'angles possibles entre les directions de deux segments consécutifs [134]. Plus β est grand, plus les CNTs sont tortueux. Bao et coll. ainsi que Dalmas et coll. utilisent une définition similaire, employant θ_{max}, l'angle maximal entre un segment et la direction du segment précédent [118, 138, 140]. Berhan et coll.pour leur part, classent les fibres simulées par catégorie de courbure et omettent l'utilisation d'un paramètre quantitatif [135]. Ces différentes définitions entrainent aussi certaines difficultés dans la comparaison des résultats, mais permettent tout de même de pouvoir constater des tendances communes.

L'effet de la tortuosité sur le seuil de percolation est particulièrement notable. Les tubes recourbés ont un rapport d'aspect effectif réduit et par conséquent un plus grand nombre d'entre eux est nécessaire pour atteindre la percolation. Bao et coll. remarquent une augmentation de la fraction volumique critique ϕ_c de 0.5% à 0.8% en faisant passer θ_{max} de 0 à

180° [118]. D'autres auteurs trouvent des valeurs comparables qui varient selon les particularité des réseaux [138, 136, 139]. Ma et coll. observent aussi que ϕ_c augmente avec β, mais notent en plus que l'effet de la tortuosité sur la fraction volumique critique semble diminuer puis disparaitre pour les grands rapports d'aspect. De plus, de manière contre-intuitive, il semble que l'effet du rapport d'aspect sur ϕ_c est plus grand pour les fibres plus tortueuses où ϕ_c décroit exponentiellement avec l'augmentation de L/D [134]. Berhan et coll. rapportent des observations similaires, à savoir que l'effet de la tortuosité sur le seuil de percolation dépend du rapport d'aspect [15] pour des rapport d'aspect plus petit que 1000 [135]. Au delà de cette valeur le seuil de percolation converge et la tortuosité a un effet très prononcé pour les courtes fibres de faible rapport d'aspect. Dalmas et coll. ne voient pas le même effet, au contraire, ils observent un effet plus grand pour les grands rapports d'aspect, tout en observant néanmoins une augmentation de ϕ_c avec θ_{max} [138]. Ces dernières observations reposent en revanche que sur deux rapports d'aspect différents, il est donc possible que ces résultats contradictoires ne soient pas représentatifs. D'autres auteurs rapportent que dans certaines conditions, une forte tortuosité peut faire baisser le seuil critique. Par exemple, Eken et coll. observent en effet qu'en soumettant des réseaux de CNTs flexibles à des forces de cisaillement, les nanotubes recourbés ont tendance à s'agglomérer plus facilement et ainsi former des grappes mieux interconnectées [136]. Ce dernier point peut être passablement important, car même si plusieurs méthodes de fabrication de réseaux enchâssés passent par une étape de brassage provoquant des forces de cisaillement, très peu d'études se sont penché sur le sujet, sans doute en raison de la grande complexité du problème.

La quantification de ces observations n'est pas chose facile. Berhan et coll. soutiennent suite à la comparaison des seuils de percolation de différents réseaux, que le seuil de percolation des CNTs tortueux est proportionnel au seuil de percolation de bâtonnets équivalents, pour des rapports d'aspect supérieurs à 1000 [135]. Leur traitement analytique indique que $q_{p(straight)}$, calculé par l'équation 3.9, est proportionnel au volume exclu des tubes, conformément à l'approche abordée précédemment. Selon leurs résultats, le seuil de percolation peut être déduit du volume exclu des bâtonnets équivalents par une simple modification de l'équation 3.11 :

$$\phi_c = \frac{(1 + s_{straight})\, V_{core}}{\alpha V_{ex(straight)}}. \tag{3.12}$$

Le volume exclu V_{ex} est ici paramétrisé par des moyens numériques. Le seuil de percolation de CNTs tortueux serait donc proportionnel à celui de tubes rectilignes. Li et coll. observent des résultats qui vont dans ce sens, comme l'indique la figure 3.12 A où l'on voit le seuil augmenter graduellement pour θ_{max} entre 0 et 30, de manière presque linéaire [140]. Tous

15. ainsi que du rapport entre le rayon dur et la coquille souple t

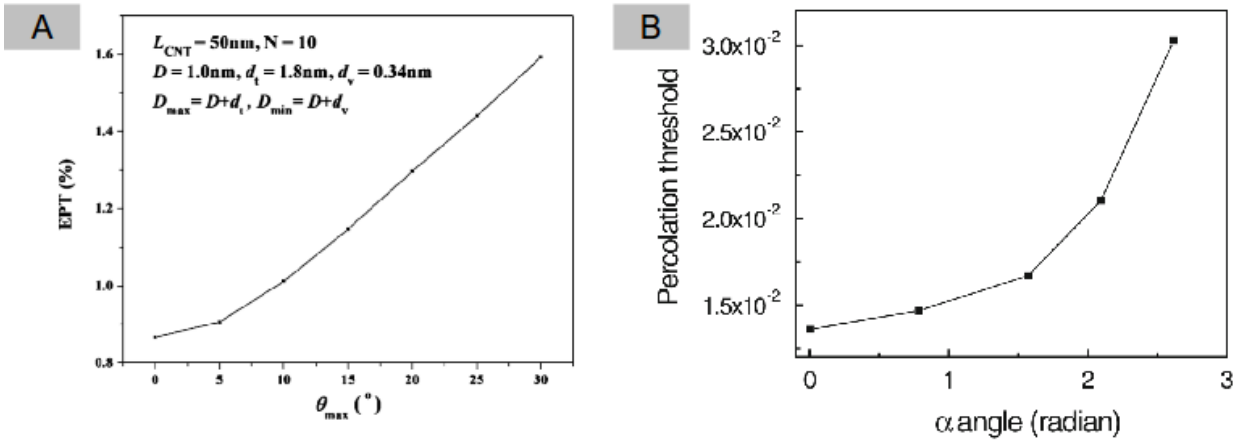

Figure 3.12 Effets de la tortuosité sur le seuil de percolation. A : Reproduit avec permission de Lu et coll. [140] ©2010 AIP Publishing LLC. B : Reproduit avec permission de Yu et coll. [141] ©2013 Springer Science+Business Media New York.

les auteurs n'obtiennent pas des relations similaires, la figure 3.12 B montre que Yu et coll. n'observent pas de relation linéaire entre la tortuosité et le seuil de percolation [141].

La conductivité électrique souffre aussi de la présence de sinuosités dans les CNTs. Bao et coll., ainsi que Li et coll., notent une diminution d'un ordre de grandeur de la conductivité [118], que l'on peut voir à la figure 3.13. Li et coll. relèvent quant à eux que l'exposant t de la loi de puissance $\sigma \sim (p - p_c)^t$ diminue lorsque le ratio de courbure augmente [139]. En fait la conductivité diminue avec l'augmentation de la tortuosité de manière logarithmique [139]. Il s'agit d'une dépendance en loi de puissance $\sigma \sim \lambda^{-\tau}$. Li obtient des exposant τ de l'ordre de 2.2-2.6 pour ses réseaux 2D. La même dépendence est observée par Dalmas et coll., mais les exposant obtenus se situent entre 1.7 et 2 [138] pour des réseaux tridimensionnels.

Les différents résultats rapportés ici indiquent que la tortuosité est fort probablement un facteur important dans la variabilité des mesures expérimentales de seuil de percolation et de conductivité [118, 58], car c'est un paramètre mal contrôlé expérimentalement qui a des effets non-négligeables. On voit donc ici encore que le procédé expérimental a une influence critique sur les propriétés finales des réseaux [138].

3.3.5 Effets de l'inter-pénétrabilité

La répulsion électronique fait en sorte que deux nanotubes n'occupent jamais une même portion de l'espace dans un vrai réseau. Cette caractéristique n'est généralement pas appliquée dans les simulations de réseaux, car pour des raisons de simplicité, les éléments percolatifs y

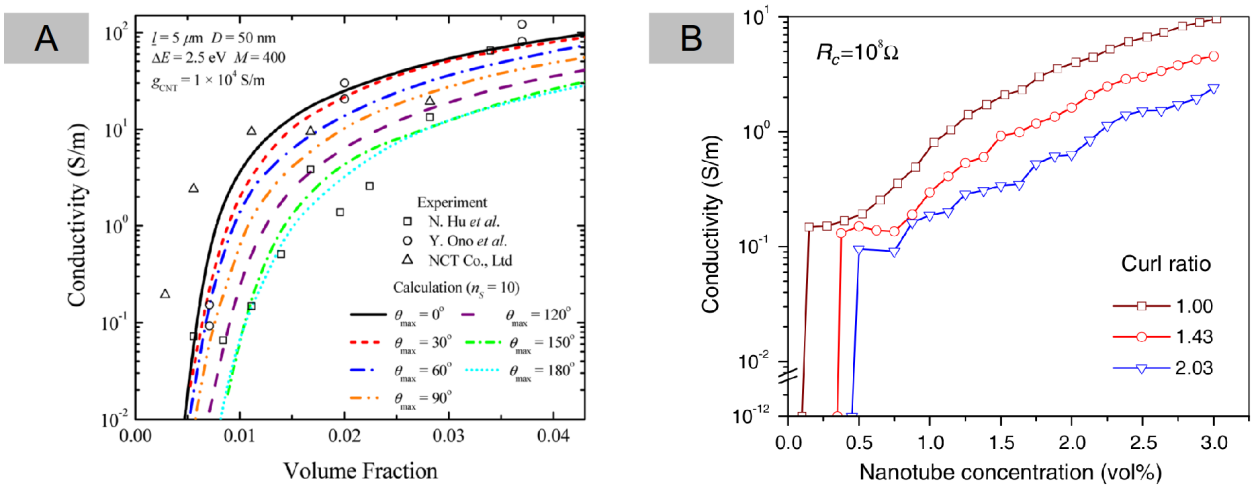

Figure 3.13 Conductivité en fonction de la tortuosité. A : Reproduit avec permission de Bao et coll. [118] ©2013 AIP Publishing LLC. B : Reproduit avec permission de Li et coll. [139] ©2007 Elsevier.

sont habituellement définis comme des volumes dont les frontières n'ont pas de propriétés spéciales, ce qui les rend perméables. Dans les simulations utilisant de tels éléments perméables, ceux-ci sont habituellement générés avec des positions aléatoires qui sont indépendantes les unes des autres. Différentes approches ont été proposées pour modéliser cette impénétrabilité. La plus simple, que l'on peut nommer méthode par insertion-rejet, consiste en une génération aléatoire du réseau élément par élément, de manière séquentielle, où des tests de collision sont réalisés à chaque nouvel évènement au cours de la construction du réseau. Si un nouvel élément intersecte un élément déjà présent, il est rejeté et une nouvelle position aléatoire est choisie [97, 142].

La méthode par insertion-rejet est relativement facile à implémenter, mais comporte toutefois un défaut majeur : les réseaux qu'elle génère ne sont pas à l'équilibre, car toutes les configurations de réseaux n'y sont pas équiprobables [143]. Elle ne permet pas non plus d'atteindre des densités aussi élevées que ce qui est expérimentalement obtenu. On peut comprendre le problème en considérant un simple réseau constitué de deux types de sphères, l'une avec un faible rayon et l'autre avec un rayon beaucoup plus grand. Avec la méthode insertion-rejet, si on génère d'abord les sphères les plus grosses, puis les sphères le plus petites, ces dernières occuperont à la fin du cycle de génération l'espace entourant les grandes sphères, le tout de manière relativement compacte. Si par contre on génère initialement les petites sphères, les plus grosses auront de la difficulté à trouver une portion d'espace libre suffisamment grande pour y être générées. On illustre cette situation à la figure 3.14. Ce problème n'est pas limité

aux réseaux d'éléments de différentes tailles et on peut facilement envisager des difficultés similaires pour des réseaux de bâtonnets avec des orientations tridimensionnelles. Un réseau réel ne se comporte pas de cette façon, car les éléments n'apparaissent pas successivement à des positions de l'espace aléatoires et fixes, ils sont plutôt déposés, brassés, extrudés, etc., s'entrechoquant et se déplaçant les uns les autres tout au long de la construction du réseau. Une des conséquences de cette approche de génération de réseau est une surestimation du seuil de percolation pour de faibles rapports de rayon du coeur rigide et de la coquille souple (paramètre t de la section 3.2.2) et une sous-estimation pour de grands t [143]. Il est donc clair que pour atteindre les densités expérimentales et reproduire correctement la topologie du réseau, avec une probabilité similaire, une méthode plus équilibrée est nécessaire [143].

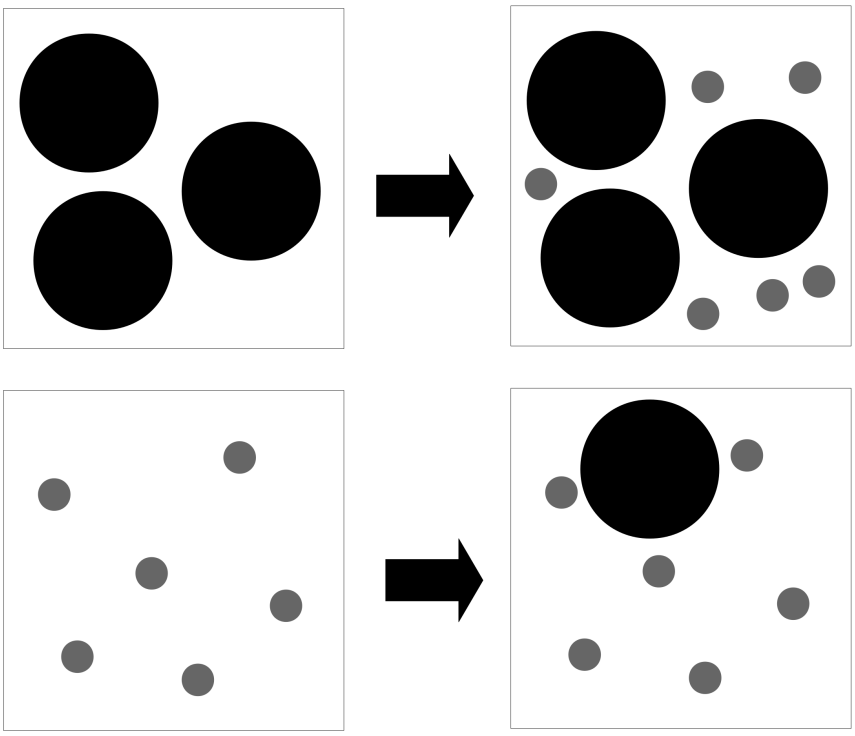

Figure 3.14 Illustration du fait que la méthode de génération insertion-rejet n'est pas à l'équilibre. La densité maximale atteignable est dépendante de l'ordre dans lequel les éléments sont générés. Dans un réseau constitué de sphères de différents rayons, (A) lorsque les sphères les plus volumineuses sont générées en premier, les sphères plus petites peuvent être générées dans l'espace encore libre. (B) si les sphères de plus faible rayon sont générées en premier, les sphères les plus grosses n'auront pas nécessairement suffisament d'espace pour être générées.

Une solution proposée consiste à additioner séquentiellement des éléments de manière aléa-

toire suivie d'une phase de relaxation par Monte-Carlo [16] [143, 98]. Selon le mode d'implémentation, cette méthode peut être très proche de la méthode insertion-rejet, mais où la phase de test et de rejet est simplement remplacée par la phase de relaxation. Les éléments du réseau peuvent aussi être générés tous en même temps, sur une grille prédéterminée, pour ensuite être tous relaxés. Lors de la relaxation, un élément subit des déplacements aléatoires, des rotations aléatoires ou une combinaison des deux jusqu'à ce qu'aucun chevauchement avec les éléments voisins ne soit détecté.

Une autre méthode assez semblable résout le problème en procédant à une déposition par le haut des éléments du réseau suivi d'un brassage de l'ensemble [17] [144]. Les éléments sont générés dans le haut du volume de génération puis descendus vers le bas jusqu'à ce qu'un contact soit détecté, soit avec un autre élément, soit avec la frontière inférieure. La phase de brassage est quant à elle essentiellement une relaxation Monte-Carlo du système entier où le déplacement vers le bas est favorisé. Afin d'avoir un réseau tridimensionel homogène, il faut toutefois négliger le bas et le haut du volume généré, car la densité et l'arrangement des éléments n'y est pas la même qu'au centre du volume. Les éléments dans le bas du réseau subissent l'influence de la frontière inférieure, alors que les éléments situés dans le haut n'ont pas ou peu d'autres éléments au-dessus d'eux pour restreindre leurs déplacements lors du brassage.

En résumé, peu importe la méthode employée pour gérer l'absence d'interpénétration, les résultats obtenus diffèrent sensiblement des mesures ou calculs effectués sur des réseaux d'éléments perméables. On présente ici une sélection de résultats publiés portant sur des réseaux constitués de différents types d'éléments, car plusieurs résultats demeurent généraux.

Berhan et coll. observent que le seuil de percolation ϕ_c dans des réseaux de sphérocylindres générés par RSA diminue quand t augmente pour de petits rapports d'aspect [97]. Ce comportement est reporté à la figure 3.15. Ils montrent de plus que l'effet de t diminue quand le rapport d'aspect augmente, tant pour des fibres rectilignes que pour des fibres recourbées [97, 135]. Le nombre de contacts par fibre semble être indépendant de t pour de grands rapports d'aspect. En fait, ces auteurs rapportent que l'effet de t est très faible comparé à celui du rapport d'aspect. Lu et coll. [140] observent la même chose pour des systèmes comparables et précisent que l'effet est important pour des rapports d'aspect inférieurs à 25, mais négligeable au delà de 200 (figure 3.15). Selon ces auteurs, le mode pénétrable surévalue le seuil de percolation, pouvant aller jusqu'à 110% aux faibles rapports d'aspect. Par contre, avec les modes à coeur impénétrables qu'ils proposent, l'un tenant compte du rayon de van

16. nommée *relaxed random sequential addition (relaxed RSA)* en anglais
17. Méthode nommée *dropping-shaking*.

der Waals et l'autre pas, ils sous-estiment plutôt la valeur du seuil.

La relation liant la moyenne pondérée de la longueur au seuil de percolation $\phi_C \propto 1/L_w$ présentée à la section 3.3.2 ne tient plus pour les CNTs impénétrables. Le seuil de percolation semble presque indépendant de la distribution de longueur pour des systèmes limitant l'interpénétrabilité et ayant des mêmes rapports d'aspect moyens, mesurés par $\sqrt{\langle L^2 \rangle}/D$ [117].

Ambrosetti et coll. ont générés des réseaux d'ellipsoïdes allongés impénétrables par RSA relaxée [98]. Dans cette étude, les auteurs considèrent que tous les éléments sont connectés entre eux, mais que la conductance entre deux éléments décroit exponentiellement avec la distance. Les valeurs de conductance jugées trop faibles pour avoir un impact sont négligées. Cette approche s'éloigne du modèle de percolation habituel où les éléments ne sont en contact entre eux que lorsqu'ils se trouvent en dessous d'une certaine distance les uns par rapport aux autres. Les auteurs caractérisent la force de l'effet tunnel entre les ellipsoïdes, et donc la portée des connections électriques, par ξ/D, où ξ est la distance caractéristique de l'effet tunnel et D est le double du plus grand demi-axe des sphéroïdes. La figure 3.16 résume les résultats de leurs simulations. Ils proposent également une approximation pour la conductivité de la forme $\sigma \simeq \sigma_0 \exp\left[-2\delta_c(\phi, a, b)/\xi\right]$ où δ_c est une distance critique. Les valeurs de cette distance ont été obtenues à l'aide simulations HCSS où δ_c est définie comme la plus petite distance δ_{ij} entre deux éléments permettant de former une grappe conductrice percolative pour un ϕ donné. De cela est extrait une expression empirique de δ_c/D, qui jumelée à l'approximation de σ et à des résultats expérimentaux permet de retracer des valeurs expérimentales de ξ. Les valeurs obtenues sont de 0.1-10 nm, ce qui correspond à la plage de valeurs attendue. L'expression finale qu'Ambrosetti et coll. obtiennent pour les ellipsoïdes allongés est

$$\sigma \simeq \sigma_0 \exp\left[-\frac{2D}{\xi}\frac{\gamma(b/a)^2}{\phi(1+8\phi)}\right] \tag{3.13}$$

On peut résumer les différentes observations par le fait que la distance d'interaction est un paramètre important. Ceci a été considéré de multiples façons : le paramètre t combine cette distance au rayon impénétrable [97], ξ/D est une mesure de la force de l'effet tunnel [98] et certains auteurs emploient directement la portée de l'effet tunnel [136]. Plus cette longueur d'interaction est grande, plus le seuil de percolation est bas. Les effets sont surtout marqués pour de faibles rapports d'aspect. Ceci est logique, car en augmentant la distance à laquelle les tubes interagissent, on ne change pas leur volume ou leur taille, mais ceux-ci peuvent tout de même être plus facilement en contact les uns avec les autres. Le volume de tubes nécessaire à la percolation est donc diminué. Les tubes de plus forts rapports d'aspect sont moins sensibles à cet effet, car ils sont déjà en mesure d'établir beaucoup de contacts entre

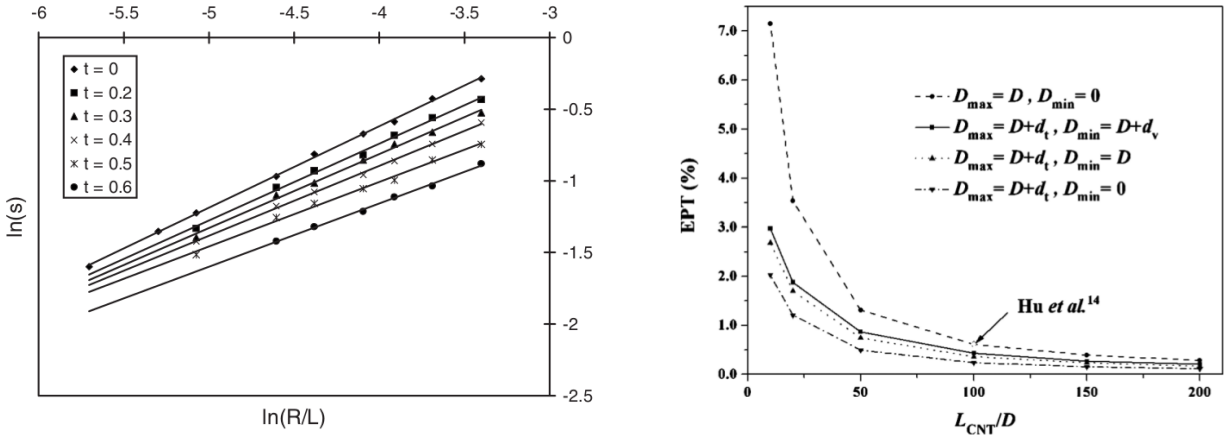

Figure 3.15 Seuil de percolation en fonction du rapport d'aspect pour différents rayons impénétrables. Gauche : ici, s est proportionnel au seuil de percolation selon $s = n_p V_{EX} - 1$. Reproduit avec permission de Berhan et coll. [97] ©2007 American Physical Society. Droite : ici EPT est le seuil de percolation électrique en fraction volumique, D_{min} correspond au rayon impénétrable, D_{max} est le rayon dans lequel les CNTs peuvent établir des contacts, D est le rayon des CNTs, d_t est la portée de l'effet tunnel et d_v est le rayon de Van der Waals. Reproduit avec permission de Lu et coll. [140] ©2010 AIP Publishing LLC. On remarque que dans les deux cas, pour des nanotubes beaucoup plus longs que larges, l'effet d'impénétrabilité du coeur s'amenuise.

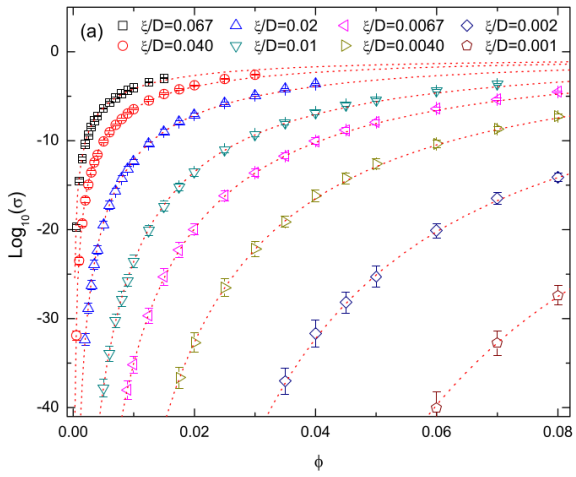

Figure 3.16 Conductivité en fonction de la fraction volumique pour différents ellipsoïdes allongés impénétrables ayant un rapport d'aspect de $a/b = 10$. ξ/D est une mesure de la force de l'effet tunnel. $D = 2a$. Les symboles représentent les résultats numériques alors que les lignes tiretées sont les résultats obtenus par les équations empiriques. Reproduit avec permission de Ambrosetti et coll. [98] ©2010 American Physical Society.

eux.

Il est toutefois à noter que dans certains cas, notamment dans des cas de composites CNT-polymères, des modèles permettant aux élément percolatifs de s'interpénétrer reproduisent mieux les résultats expérimentaux que des modèles *hard-core* [145], notamment en ce qui a trait à la dépendance au rapport d'aspect, spécialement pour les MWCNTs. Il semble que ceci vient du fait que la flexibilité des CNTs soit rarement prise en compte dans la plupart des modèles. Deux CNTs qui se croisent se déforment l'un et l'autre, peuvent fléchir à divers degrés et finalement se contourner. Un croisement entre deux CNTs serait donc géométriquement plus proche d'un croisement entre deux tubes s'interpénétrant que d'un croisement entre deux tiges rigides. La déformation des CNTs occasionne une courbure dont la portée est longue comparativement à l'échelle des distances de croisement, ce qui engendre peu d'effets sur la topologie du réseau.

3.4 Conclusion

Le transport de charge dans les réseaux de nanotubes de carbone est influencé par plusieurs éléments. Les CNTs comportent une résistance intrinsèque généralement assez faible, qui varie de quelque kΩ à quelques MΩ. Une jonction entre deux nanotubes a aussi une résistance électrique qui lui est associée et celle-ci a une valeur d'un à trois ordres de grandeur plus élevée que la résistance intrinsèque, selon la nature de la jonction. Les charges traversent les réseaux de CNTs par percolation, car le chemin de conduction entre les électrodes comporte habituellement plusieurs CNTs positionnés de manière aléatoire. Il est difficile de bien représenter analytiquement un système percolatif, mais quelques propriétés, comme le seuil de percolation, peuvent être estimées à partir des caractéristiques des éléments constituants. Divers paramètres des réseaux influencent leur seuil de percolation et leur conductivité. La fraction volumique critique diminue avec l'augmentation du rapport d'aspect, alors que la conductivité augmente légèrement. Une orientation préférentielle se situant aux environ de 45° favorise un faible seuil de percolation et une haute conductivité. La présence de tortuosité fait généralement augmenter le seuil et baisser la conductivité. L'interaction entre les tubes occasionnée par leur impénétrabilité fait quant à elle diminuer le seuil de percolation. Le chapitre suivant décrit l'approche que nous proposons pour approfondir la description des effets de ces paramètres en simulant des réseaux de nanotubes de manière rigoureuse.

CHAPITRE 4 DÉVELOPPEMENT DE LA SOLUTION ALGORITHMIQUE PROPOSÉE

Nous présentons dans ce chapitre la démarche que nous avons employée pour explorer les propriétés des réseaux de nanotubes de carbone. Nous débutons par une vue d'ensemble de la procédure que nous avons préconisée. Ensuite, nous expliquons plus en détails les différentes composantes de notre démarche. Les éléments clés de notre approche concernent la génération de réseaux aléatoires réalistes, la détection de la percolation, la gestion de contacts réalistes et la résolution du système équivalent électrique. Nous nous penchons finalement sur des aspects informatiques de la performance de nos algorithmes et du parallélisme de notre code.

4.1 Vue d'ensemble

Comme nous l'avons vu dans les différentes sections du chapitre précédent, la modélisation des réseaux désordonnés de nanotubes de carbone n'est pas une tâche facile, autant analytiquement que numériquement. Chaque approche pour aborder ce problème emploie immanquablement des approximations qui limitent la portée des résultats qu'elle pourrait fournir. Comme d'autres chercheurs avant nous, nous choisissons de modéliser les réseaux de CNTs par simulations numériques de type Monte-Carlo. Nous tentons de tenir compte d'un maximum de paramètres décrivant les caractéristiques des réseaux et d'en considérer d'autres qui n'ont pas encore été explorés afin d'avoir simultanément une grande polyvalence dans les systèmes qu'il est possible de simuler et la meilleure justesse des résultats. Nous croyons que les algorithmes que nous présentons améliorent la description des réseaux rapportée dans la littérature. Certaines capacités de notre approche représentent un net avantage face à d'autres, telle que la capacité de simuler des mélanges de différents éléments (sphères, bâtonnets, serpentins, etc.) ou le fait de ne pas être limité au seul calcul du seuil de percolation.

Le concept Monte-Carlo à la base de notre approche est simple : nous générons un grand nombre de systèmes aléatoires, chacun représentant une possibilité parmi une infinité de systèmes possibles, et nous déduisons des propriétés générales à partir d'ensembles statistiques de systèmes générés. Les caractéristiques d'un réseau particulier lui sont uniques et par conséquent ne sont pas représentatives [82]. Il se peut que dans le réseau i, les éléments s'alignent de manière à ce qu'un nombre spécialement bas d'éléments soit nécessaire pour atteindre la percolation alors que dans un autre réseau j, le cas contraire se produit. Ce n'est qu'en moyennant sur un grand nombre de résultats de simulations de réseaux d'un même type que l'on obtient des propriétés significatives [82]. Donc, au lieu de dériver analytiquement les

propriétés générales d'un certain type de réseau, on évalue les propriétés associées à une série de réseaux particuliers produits aléatoirement et on en prend la moyenne. Ceci introduit une certaine approximation dans nos représentations des réseaux de nanotubes de carbone, car les réseaux réels ne sont pas entièrement aléatoires en raison des interactions des CNTs entre eux et avec le substrat. Néanmoins, nous jugeons que cette approximation est acceptable, car elle permet d'obtenir des résultats correspondant avec des mesures expérimentales. De plus, comme montré à la section 4.4, il est possible d'améliorer la représentation des réseaux en tenant compte d'effets supplémentaires, comme la rigidité des tubes.

On peut concevoir que générer numériquement un réseau percolatif aléatoire d'éléments simples à partir de distributions stochastiques est relativement aisé. Les paramètres décrivant la forme et les dimensions des éléments du réseau peuvent être échantillonnés à partir de distributions expérimentales. Les positions et orientations des éléments sont distribuées dans l'espace occupé par le réseau. La mesure des différentes caractéristiques du réseau, telle que le seuil de percolation ou la conductivité totale, est en contrepartie une tâche passablement plus complexe à évaluer, car ceci implique un certain nombre d'opérations sur des éléments désordonnés. Identifier de manière efficace les éléments qui sont en contact les uns avec les autres et transcrire le tout en un circuit électrique équivalent sont les deux principales étapes menant à l'évaluation des caractéristiques électriques des réseaux. Ces étapes demandent une attention particulière, car elles doivent être applicables à n'importe quelle géométrie de réseaux.

C'est dans cette perspective que nous avons développé le code RPH-HPN (Réseaux percolatifs hybrides/Hybrid Percolative Networks). Nous avons conçu l'algorithme global pour qu'il génère un réseau possédant les caractéristiques demandées par l'utilisateur, repère et gère les contacts entre les éléments, identifie les parcours de percolation et calcule les propriétés électriques résultantes. On doit ensuite recommencer ces étapes un grand nombre de fois afin d'obtenir les propriétés moyennes. Ce processus est résumé à la figure 4.1. Les sections suivantes expliquent en détail le fonctionnement des différentes composantes algorithmiques de RPH-HPN.

4.2 Génération du réseau

La première chose à déterminer lors de la création d'un réseau est sa taille, car ce n'est que dans ce volume déterminé que le centre géométrique de chacun des éléments sera initialement généré. RPH-HPN permet de construire des réseaux de tailles x, y et z arbitraires, mais la quantité d'éléments peuplant ces volumes qu'il peut gérer est limitée par la mémoire présente

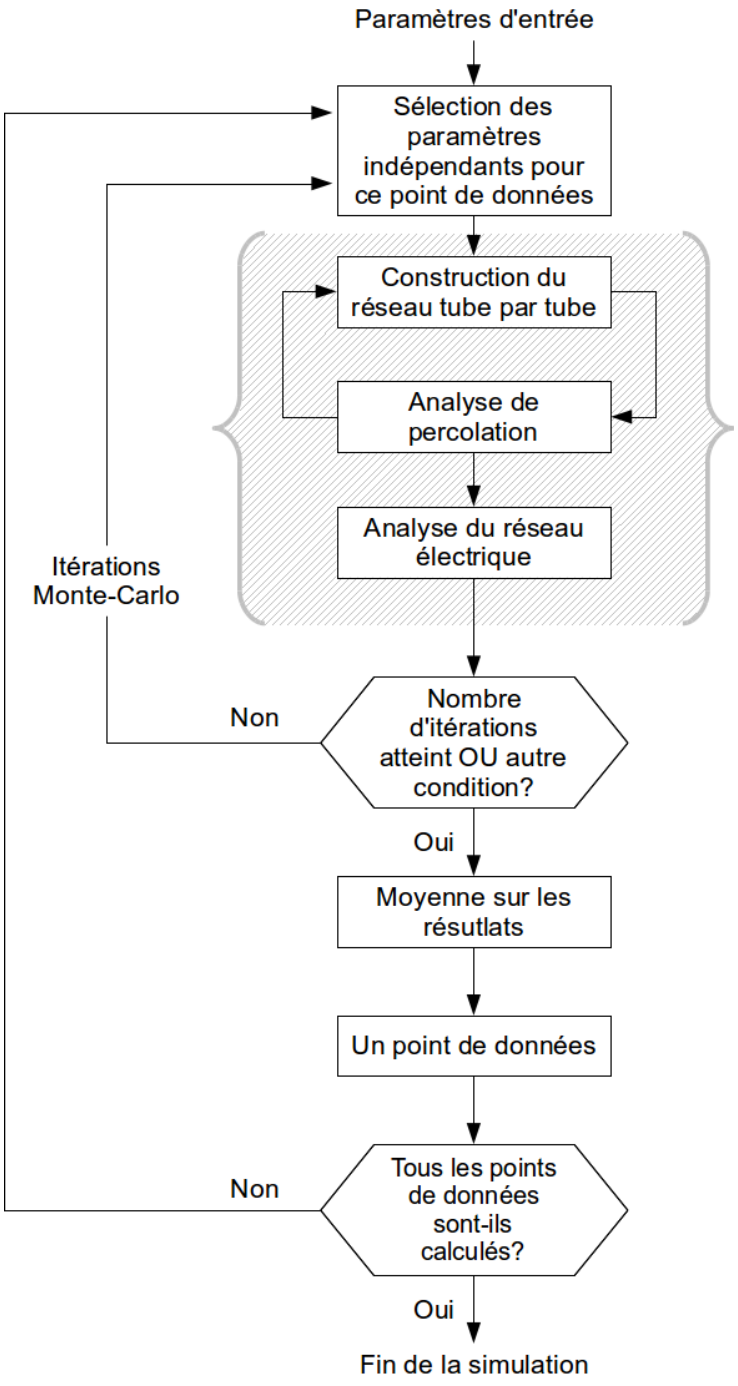

Figure 4.1 Schéma illustrant l'algorithme général de RPH. Chaque point de données est le résultat moyen de plusieurs itérations Monte-Carlo. Dans chacune de ces itérations nous construisons et mesurons un réseau aléatoire. Le détail de la partie hachurée est donné à la figure 4.6 et est discuté aux sections 4.3 et 4.5.

sur le calculateur utilisé.[1] Il y a percolation lorsque un groupe de nanotubes en contact entre eux touche aux deux électrodes de part et d'autre du réseau. RPH-HPN positionne ces électrodes à l'extérieur du volume défini du réseau : tout l'espace ayant une coordonnée x inférieure à 0 est considéré comme étant l'électrode A et tout l'espace ayant une coordonnée x supérieure à la taille en x du réseau est considéré comme l'électrode B. Ce positionnement des électrodes repose donc sur le fait que les éléments constitutifs du réseau peuvent se retrouver en partie à l'extérieur du volume déterminé. On voit le positionnement des électrodes à la figure 4.2. RPH-HPN permet toutefois de limiter le débordement vertical afin de simuler un film déposé sur un substrat. La figure 4.2 montre l'effet de cet applanissement vertical, où les tubes ont une orientation presque parallèle au plan du substrat, ce qui est similaire à ce qui est obtenu expérimentatlement lors d'un dépôt de solution de CNTs.

À l'exception des électrodes, tous les éléments composant les réseaux percolatifs sont représentés par des objets tridimensionnels construits à partir de sphères. Géométriquement, ces objets sont obtenus par le balayage d'une portion de l'espace par une sphère d'un certain rayon (*sphere-swept volume* en anglais [146]). Ils peuvent donc être entièrement décrits par ce rayon et les coordonnées des points correspondants à leurs sommets. Les classes d'objets pouvant ainsi être générées par RPH-HPN sont des sphères, des sphérocylindres (cylindres aux extrémités recouvertes par des hémisphères) ainsi que des serpentins, ceux-ci constitués de sphérocylindres d'orientations différentes mis bouts à bouts. Les sphères sont décrites par un point et un rayon, les sphérocylindres par deux points et un rayon, les serpentins par $n+1$ points et un rayon, où n est le nombre de segments des serpentins. Lors de la construction d'un réseau, RPH-HPN génère séquentiellement, un par un, tous les éléments du réseau. La position du centre d'un élément est déterminée aléatoirement, puis son rayon, sa taille et son orientation sont générés à partir des distributions stochastiques spécifiées par l'utilisateur. La figure 4.3 illustre la présence de différentes distributions stochastiques de longueur, de rayon et d'orientation. Si plusieurs types d'éléments sont présents dans le réseau, RPH-HPN détermine le type de chaque nouvel élément généré selon les proportions spécifiées par l'usager.

Il aurait été possible d'employer des ellipsoïdes plus ou moins allongés pour représenter les constituants au lieu de *sphere-swept volumes* [98]. Nous avons préféré utiliser ces derniers car les morphologies qu'ils permettent sont très proches de celles des nanotubes. De plus, comme il est expliqué dans la prochaine section, leur utilisation simplifie la détection de contacts.

Les sphérocylindres et les serpentins ont une orientation dans l'espace et donc plusieurs

1. L'utilisateur est donc encouragé à procéder à des calculs préliminaires pour tester le nombre maximal d'éléments gérables sur le calculateur qu'il utilise. Pour un calcul sur un processeur ayant accès à 4GB de mémoire vive, le nombre maximal de nanotube pouvant être simulé est d'environ 10^5.

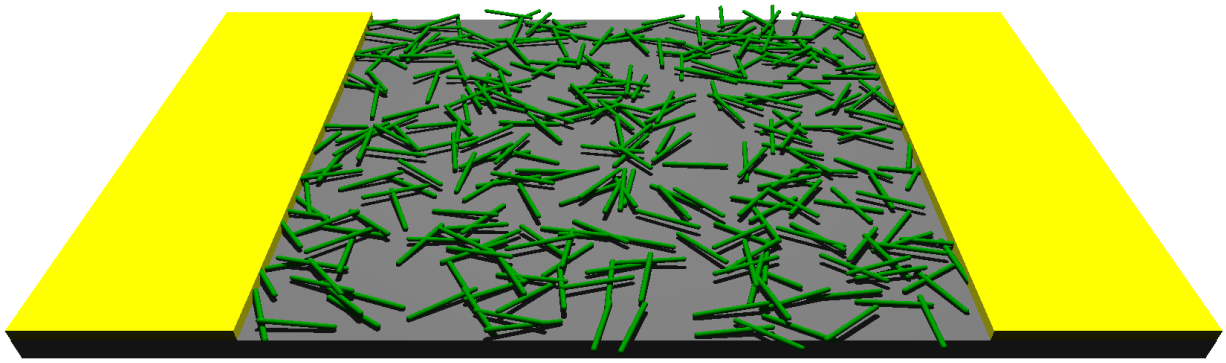

Figure 4.2 Image produite par RPH-HPN illustrant la position des électrodes. On remarque de plus que les CNTs ont subie un applanissement vertical. RPH-HPN fournit l'option de limiter le débordement vertical des tubes pour simuler un film déposé. Pour ce faire, les tubes dont les extrémités dépassent dans le substrat ou au dessus du volume de génération sont réorientés de manière à ne plus déborder au delà de ces frontières.

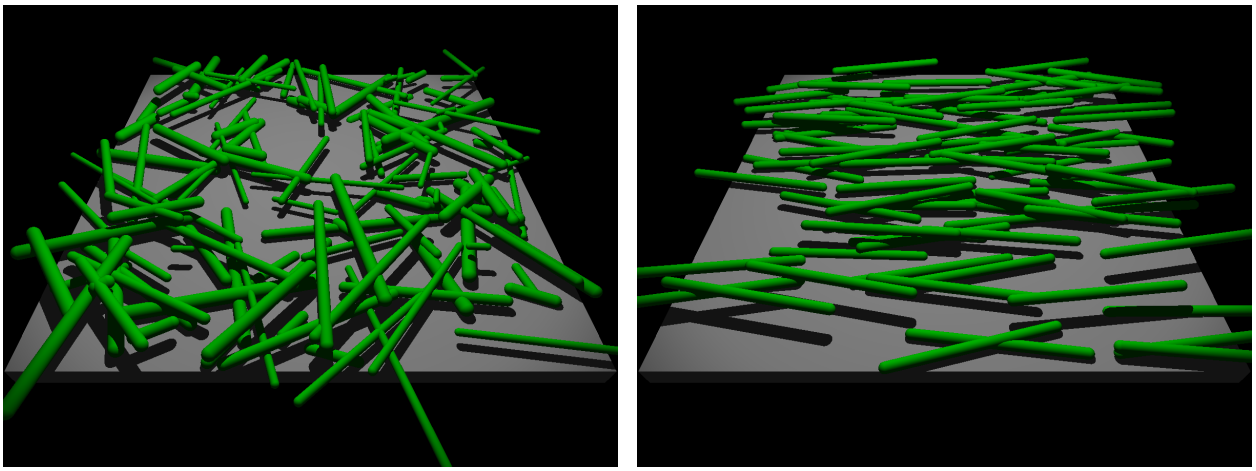

Figure 4.3 Images produites par RPH-HPN illustrant l'utilisation de différentes distributions stochastiques de longueur, de rayon et d'orientation. Les tubes de l'image de gauche présentent une distribution uniforme de longueur et de rayon. Leur orientation dans le plan n'est pas limitée. Les tubes de l'image de droite ont tous la même longueur et le même rayon, alors que leur orientation dans le plan est uniformément distribuée entre +20° et -20° par rapport à l'axe X.

angles différents doivent être utilisés afin de correctement décrire leur position, comme la figure 4.4 l'illustre. Dans le cas des sphérocylindres simples, l'angle ϕ dénote l'orientation hors plan alors que θ est l'orientation dans le plan. Les valeurs de chaque angles sont générées à partir de deux distributions stochastiques indépendantes. Dans le cas des serpentins, le premier segment est généré de la même manière que les sphérocylindres simples, mais les segments subséquents ont chacun une orientation qui dépend de l'orientation du segment qui le précède. L'angle γ est issu d'une distribution stochastique indépendante et détermine la déviation d'un segment j par rapport à l'orientation du segment $j-1$ (voir figure 4.4). L'angle σ désigne l'inclinaison du segment j dont la valeur aléatoire varie entre 0 et 2π. Pour obtenir les coordonnées de l'extrémité du segment j dans le référentiel du réseau, on utilise les formules 4.1 et 4.2 obtenues par projection d'angle, où $\Delta\theta_j^0$ est la différence d'angle θ entre les segments j et $j-1$, $\Delta\phi_j^0$ est la différence d'angle ϕ entre les segments j et $j-1$, σ_j^{j-1} et γ_j^{j-1} sont les angles σ et γ dans le référentiel aligné sur le segment $j-1$ et ϕ_{j-1}^0 est l'angle ϕ du segment $j-1$ dans le référentiel du réseau. Il suffit ensuite d'additionner $\Delta\theta_j^0$ et $\Delta\phi_j^0$ à θ_{j-1}^0 et ϕ_{j-1}^0 respectivement pour obtenir θ_j^0 et ϕ_j^0.

$$\tan\Delta\theta_j^0 = \sin\sigma_j^{j-1}\tan\gamma_j^{j-1}/\sin\phi_{j-1}^0 \tag{4.1}$$

$$\sin\Delta\phi_j^0 = \cos\sigma_j^{j-1}\sin\gamma_j^{j-1} \tag{4.2}$$

Au niveau du code informatique, un type d'objet contenant des informations géométriques pertinentes est défini pour chaque classe et un tableau de chaque type permet de répertorier tous les éléments de cette classe qui sont présents dans le réseau. Un tableau global contient la position de chaque élément dans le tableau de sa classe. Cette approche permet d'ajouter facilement de nouveaux types d'éléments géométriques, tels que des disques ou des surfaces (graphène, nanostructure de carbone ou autres composés de ce type).

4.3 Détection de la percolation et gestion du réseau

La procédure à suivre pour valider tous les parcours percolatifs dans un réseau désordonné ou même pour en déceler un seul n'est pas immédiatement évidente. On conçoit que dans un premier temps, la détection de la percolation dans un réseau en continuum nécessite de pouvoir détecter les contacts entre les éléments constitutifs. Puis, une fois qu'il est possible d'établir si deux éléments sont en contact ou non, il faut être en mesure de déceler si un ou plusieurs groupes d'éléments interconnectés, que l'on nomme grappes ou *cluster* en anglais, font le pont entre les deux électrodes et établissent la percolation. La procédure que nous employons suit ces deux grandes étapes en empruntant et en amalgamant plusieurs méthodes

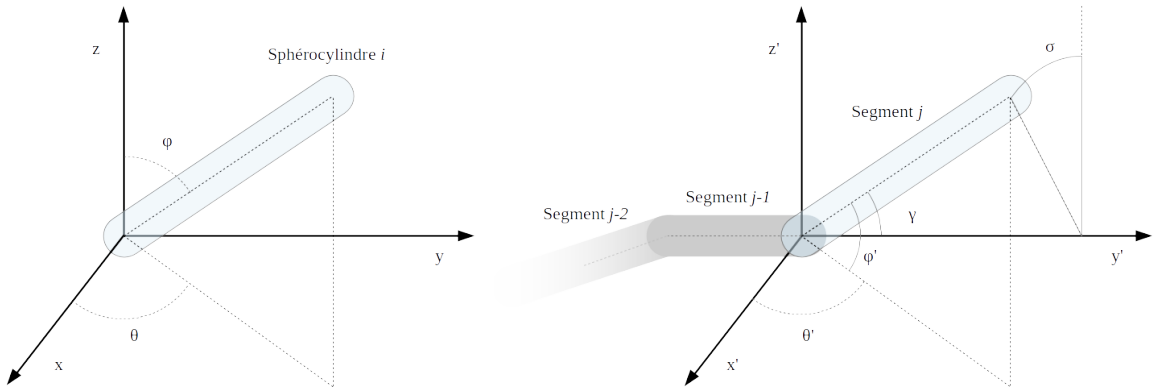

Figure 4.4 Schéma représentant l'orientation des éléments sphéro-cylindriques. À gauche, un bâtonnet simple est illustré, avec les angles d'orientation ϕ et θ. À droite, le segment j d'un serpentin est illustré, avec des angles de progression relative γ et σ.

publiées dans la littérature.

La détection de contact entre des éléments tridimensionnels ou plus généralement la détection de collision entre ces éléments est un problème très fréquemment rencontré dans l'industrie du jeu vidéo et dans les simulations mécaniques. Dans ces contextes, il est nécessaire de connaitre les objets simulés qui sont en contact les uns avec les autres dans l'espace de simulation. Un exemple commun à ces deux domaines d'activité est la simulation de l'atterissage d'un avion, pour lequel il est nécessaire de savoir à chaque instant si l'avion touche la piste ou entre en contact avec les arbres et les édifices situés en bordure. Les exigences particulières de rapidité et de performance de ces domaines ont mené au développement d'algorithmes de détection de collision très efficaces. Nous nous basons sur plusieurs de ces algorithmes pour gérer la détection de contact et nous utilisons le livre *Collision Detection* de Christer Ericson [146] comme principale référence.

Le choix de l'utilisation d'objets produits par le balayage d'un volume par une sphère pour représenter les éléments du réseau a été fait pour trois principales raisons. Premièrement, les quelques coordonnées nécessaires pour positionner les objets occasionnent une empreinte mémoire comparativement faible, ce qui est essentiel si on veut simuler des réseaux de tailles considérables. Avec la méthode choisie, un nanotube représenté par un sphérocylindre nécessite sept nombres réels pour le positionner (trois pour chaque point marquant une extrémité et un pour le rayon). Représenté par un prisme rectangulaire, ce nanotube aurait alors besoin de 24 réels pour identifier sa position (trois par sommet). On pourrait aussi utiliser moins de points pour déterminer la position d'un prisme, mais des opérations mathématiques supplémentaires seraient alors nécessaires à chaque fois que l'on testerait le tube. Ensuite, les principaux objets que l'on modélise, les nanotubes de carbone, sont très bien représentés

par des sphérocylindres ou des serpentins de sphérocylindres. Les prismes rectangulaires de l'exemple précédent représentent mal la forme cylindrique des nanotubes, même en s'assurant que leur section rectangulaire ait la même aire que la section circulaire des CNTs à simuler. Des ellipsoïdes fortement allongés pourraient assez bien représenter les CNTs, mais pas aussi bien que des sphérocylindres. Finalement, il est très facile de détecter les collisions entre des *sphere-swept volumes*. Ce dernier point est très important compte tenu de la grande quantité de tests de collision inévitables dans la résolution d'un réseau. Dans le cas simple de deux sphères, on peut déterminer qu'elles sont en contact si la distance entre leurs centres est plus petite ou égale à la somme de leurs deux rayons. Ce calcul n'est pas beaucoup plus compliqué dans le cas de deux sphérocylindres. On compare la plus petite distance entre eux, que l'on obtient par la projection des segments de droites correspondant un sur l'autre, à la somme de leurs rayons [146]. On procède de la même manière pour les cas de mélanges d'objets de formes différentes. Afin d'éviter tout problème de signe, on utilise simplement le carré des distances et des sommes de rayons lors des comparaisons. On teste donc les objets d'un réseau entre eux, par paire, de façon à identifier les objets qui sont en contacts.

La gestion de ces tests de collision exige toutefois une attention particulière si l'utilisation optimale des ressources de calcul est souhaitée. Il s'agit ici principalement d'une question de temps de calcul étant donné la nature séquentielle des tests. Raccourcir le temps que prennent les tests de collision pour un nanotube permet de faire plus d'itérations Monte-Carlo pour un même temps total. Si on utilise l'approche la plus simple et la plus directe, on doit générer un réseau complet de n nanotubes pour ensuite tester les contacts de chacun des tubes présents avec chacun des autres tubes. Alors n^2 tests devront être effectués et chaque paire devra être testée deux fois, ce qui est très peu efficace. Il est préférable d'exécuter les tests de collision au fur et à mesure de la création du réseau, car chacun des n tubes est seulement testé avec les autres tubes déjà présents dans le réseau. Chaque paire n'est testée qu'une fois et finalement seuls $0+1+2+3+4+... = \sum_{k=1}^{n-1} k = \frac{(n-1)(n-2)}{2}$ tests devront être effectués. Ceci est de toute évidence une amélioration par rapport à n^2 tests, mais la situation n'est pas encore idéale.

Dans la plupart des cas qui nous intéressent, chaque tube occupera un espace beaucoup plus petit que le volume occupé par l'ensemble du réseau et par conséquent ne pourra être en contact qu'avec une fraction de tous les tubes présents. Seuls les tubes à proximité les uns des autres peuvent être en contact, ce qui est plutôt évident, mais pas si simple à considérer du point de vue numérique. Il serait pertinent de procéder aux tests de collision exclusivement entre les tubes situés aux environs des uns des autres. Pour ce faire, nous procédons à une partition de l'espace [146]. Suivant cette procédure, on génère une grille de partition dans laquelle les cellules sont de taille tout juste suffisante pour contenir l'élément le plus volumineux pouvant être généré. Dans le cas où les éléments générés n'auraient pas de taille

maximale, par exemple si la longueur des tubes suit une dispersion gaussienne, on prend une taille située à 5 écarts-types au-dessus de la moyenne. Comme les réseaux auxquels nous nous intéressons sont des films minces de nanotubes déposés sur un substrat, nous utilisons une grille bidimensionnelle. Une grille tridimensionnelle aurait aussi pu être utilisée, mais le gain en vitesse aurait été mitigé par la mémoire supplémentaire nécessaire pour associer les éléments à un plus grand nombre de cellules. De plus, la grille de partition bidimensionnelle est plus simple à implémenter et à illustrer. La grille étant fixe, beaucoup des tubes ne seront pas contenus dans une seule cellule, mais dans possiblement deux, trois ou au plus quatre cellules, comme le montre la figure 4.5. Au moment de sa génération, chaque tube est classé selon sa position absolue dans les cellules de la grille de partition le contenant. Il est ensuite testé qu'avec les autres tubes contenus dans ces cellules. Ceci réduit donc considérablement la quantité de tests de collision effectués, tout en s'assurant que chaque paire n'est testée qu'une seule fois. Par exemple, dans un réseau dont le côté est 10 fois plus grand que la longueur d'un des éléments le constituant, chaque nouveau tube généré ne sera testé qu'avec de 1% à 4% des autres tubes présents, car le réseau est partitionné par une grille 10×10 et chaque tube occupe d'une à quatre cellules. On retrouve alors un total de moins de $\frac{(n-1)(n-2)}{50}$ tests de collision sur l'ensemble du réseau. Suivant cette démarche, la borne supérieure de la quantité de tests effectués dépend de la taille des plus grands éléments générés comparativement à la taille du réseau. Plus les éléments sont petits par rapport au réseau, plus petite sera la fraction des tubes testés entre eux à chaque test de contact.

D'autres méthodes plus avancées pourraient encore être utilisées (partition binaire d'espace, partition par arbre, hiérarchie de volumes englobants, etc. [146]) pour possiblement améliorer la gestion de tests de collision, mais il a été jugé que les gains qu'elles apporteraient ne justifiaient pas la complexité de leur implémentation. Ceci aurait nécessité des modifications importantes du code et des périodes d'examens comparatifs de performance. L'ébauche d'un mode de partition d'espace hiérarchique a néanmoins été mise en place [2] et est partiellement fonctionnel.

Comme mentionné au début de cette section, la détection des contacts entre les éléments d'un réseau ne constitue qu'une partie, tout aussi importante soit-elle, du problème du dépistage de la percolation. Il faut encore pouvoir repérer s'il y a présence d'une chaine d'éléments connectant les deux extrémités du réseau et identifier cette série d'éléments. Une réponse élégante au problème de la détection de la percolation dans un réseau désordonné a été fournie par Newman et Ziff [147] sous la forme d'un algorithme pouvant s'appliquer tant aux systèmes percolatifs en continuum que sur une grille grâce à une gestion rigoureuse des

2. Stage d'été de Jérémie Villeneuve, Polytechnique Montréal, 2013.

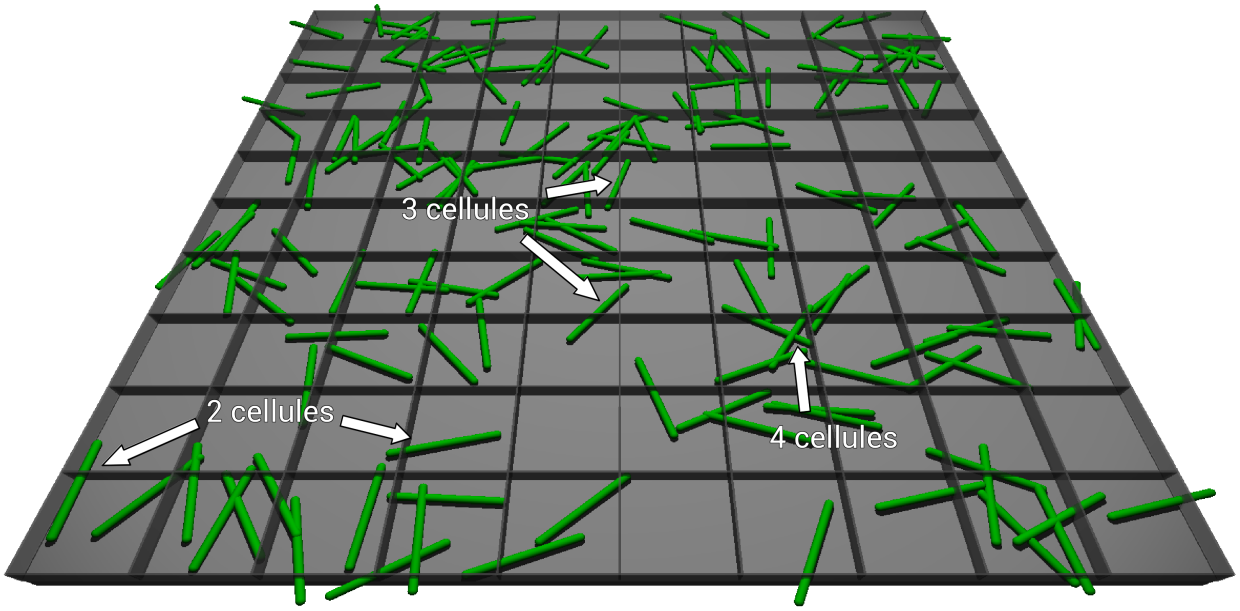

Figure 4.5 Illustration du fonctionnement de la partition d'espace. La taille des cellules de la grille est fixée selon la taille des éléments les plus volumineux. Comme la division de l'espace est bidimensionnelle, un élément peut se retrouver dans seulement une, deux, trois ou quatre cellules. Les collisions entre éléments ne seront testées qu'entre les éléments partageant une même cellule [146].

grappes d'éléments.

Suivant cette procédure, chaque élément est identifié par un nombre entier n correspondant à l'ordre dans lequel il a été créé. Un vecteur *cluster* est créé, où la valeur de $cluster(n)$ peut indiquer deux choses : soit à quelle grappe l'élément n appartient, soit la quantité d'éléments présents dans la grappe de n multipliée par -1. Les grappes sont identifiées par le nombre entier associé au premier élément les constituant. Lorsqu'un élément i est généré sans établir de contact avec d'autres éléments, il est considéré comme l'élément racine d'une nouvelle grappe dont il est pour l'instant le seul élément. La valeur de $cluster(i)$ est alors -1, car il n'y a qu'un seul élément appartenant à la grappe dont i est la racine. Lorsqu'un élément j subséquent entre en contact avec i, la valeur de $cluster(i)$ devient alors -2, car la taille de la grappe a augmenté de 1, et la valeur de $cluster(j)$ est i, car l'élément i est la racine de la grappe dont j fait maintenant partie.

Au fur et à mesure que le réseau est rempli d'éléments, le vecteur *cluster* est mis à jour. Lorsqu'un nouvel élément joint deux grappes ou plus, les valeurs de *cluster* des éléments des plus petites grappes sont changées pour la racine de la grappe la plus grande et la taille de celle-ci est ajustée. La percolation est atteinte lorsque les deux électrodes appartiennent à la même grappe, c'est-à-dire, suivant cette démarche, lorsque la racine de la grappe de l'électrode de droite est la même que celle de l'électrode de gauche.

On peut résumer l'algorithme de construction des réseaux expliqué jusqu'ici à l'aide de la figure 4.6. Cela débute avec la création à une position aléatoire d'un tube dont les caractéristiques sont échantillonnées à partir des paramètres d'entrée. On vérifie ensuite si ce tube est en contact avec d'autres tubes, ceci en employant des tests géométriques ainsi que la partition d'espace. Si aucun contact n'est détecté, on crée un nouveau tube de la même façon. Si un ou plusieurs contacts sont détectés, on évalue le nombre de grappes que le nouveau tube intersecte. S'il touche à une seule grappe, on l'ajoute au registre de celle-ci. Si plus d'une grappe sont en contact avec le nouveau tube, on unifie ces grappes, en ajoutant le tube à la liste de tubes de la nouvelle grappe unifiée. Suit alors une étape de mise à jour de la matrice répertoriant les contacts électriques qui est expliquée à la section 4.5. Tout ceci est répété jusqu'à ce qu'une condition définie par l'utilisateur soit remplie, habituellement une certaine densité de CNTs. Les aspects des RPH-HPN présentés jusqu'ici sont donc essentiellement de nature géométrique. Les deux sections suivantes abordent des aspects plus physiques.

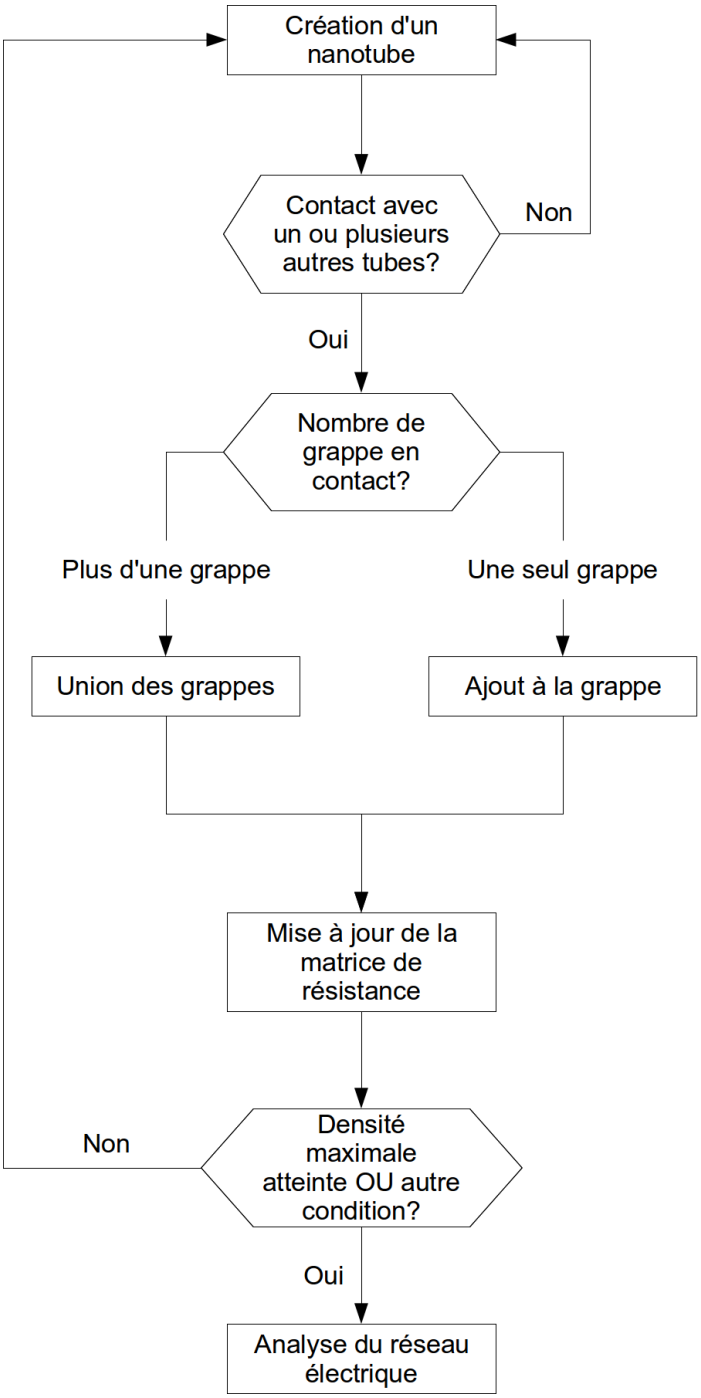

Figure 4.6 Schéma expliquant la construction d'un réseau dans le processus RPH. Les tubes sont créés un à la fois et l'analyse de la percolation est effectuée après la création de chacun d'entre eux. La matrice consignant les contacts électriques entre les tubes est mise a jour de manière similaire, après l'analyse de percolation. L'analyse électrique du circuit formé par le réseau est effectuée une fois la construction de celui-ci complétée.

4.4 Contacts réalistes

On aura peut-être remarqué que les algorithmes décrits dans la section précédente ne produisent pas des réseaux où les contacts entre les éléments sont tout à fait réalistes. Les éléments générés par RPH-HPN s'interpénètrent et ne sont pas solides les uns par rapport aux autres. Nous entendons par cela que se produisent des situations telles que celle présentée à la figure 4.7, où deux nanotubes se croisant s'interpénètrent. Dans certaines conditions, cela peut avoir peu de conséquences ou encore être souhaitable, mais nous avons préféré nous doter de la possibilité de choisir entre des éléments interpénétrables ou solides.

Le mode *hardcore* est une application de l'approche *hardcore soft-shell* (HCSS), telle que décrite aux sections 3.2.2 et 3.3.5. Lorsque ce mode est sélectionné, les éléments du réseau sont considérés comme ayant un coeur impénétrable dont le rayon correspond à une fraction du rayon total [3] déterminée par l'usager. Le reste du volume de l'élément constitue une enveloppe perméable servant à déterminer les contacts entre les éléments et pourrait représenter la portée de l'effet tunnel. La figure 4.8 illustre différents rapports de rayons de coeurs impénétrables et d'enveloppes alors que la figure 4.9 présente les comportements à un croisement. Suivant la génération d'un élément, nous procédons à la détection de collision avec les autres éléments, un élément à la fois, tel qu'expliqué précédemment. Lorsque deux coeurs solides s'interpénètrent, le contact est jugé non-réaliste et l'élément est déplacé. Lorsque ce sont seulement des enveloppes qui s'interpénètrent, le contact est classé comme un contact électrique et n'est pas modifié.

La section 3.3.5 mentionne que lorsque des éléments qui ne sont pas interpénétrables sont générés, certaines complications surviennent et des mesures spéciales doivent être prises pour permettre d'obtenir des concentrations et de morphologies réalistes. La raison pour cela est que les éléments solides simulés sont habituellement à des positions fixes, ce qui peut mener à des situations où le volume disponible est suffisant, mais où il n'existe pas ou très peu d'endroits pouvant accomoder de nouveaux éléments. Ceci donne donc une importance artificielle à l'ordre d'insertion [80, 98]. L'approche que nous proposons se situe quelque part entre les méthodes par insertion et les méthodes de relaxation vers l'équilibre présentées précédemment, car nous encourageons les éléments à prendre place près du lieu initialement choisi. Nous préférons ceci par rapport à une méthode par relaxation, car cette méthode s'intègre particulièrement bien à notre processus de génération et nécessite habituellement peu de ressources informatiques supplémentaires.

Suivant notre méthode hybride, une fois généré, un élément se trouvant en position non

3. Il s'agit du paramètre t à la section 3.2.2

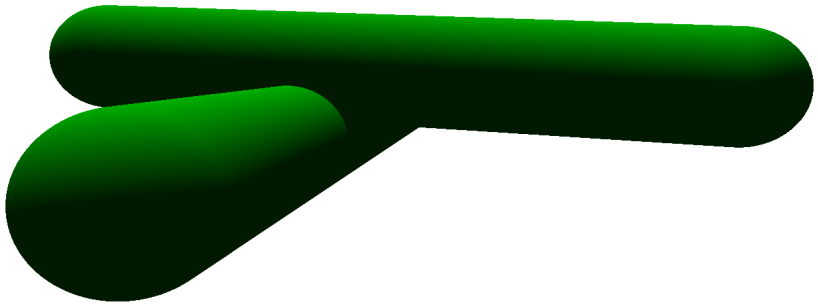

Figure 4.7 Exemple de deux éléments, ici des nanotubes, qui ne sont pas solides. Il s'interpénètrent au point de croisement.

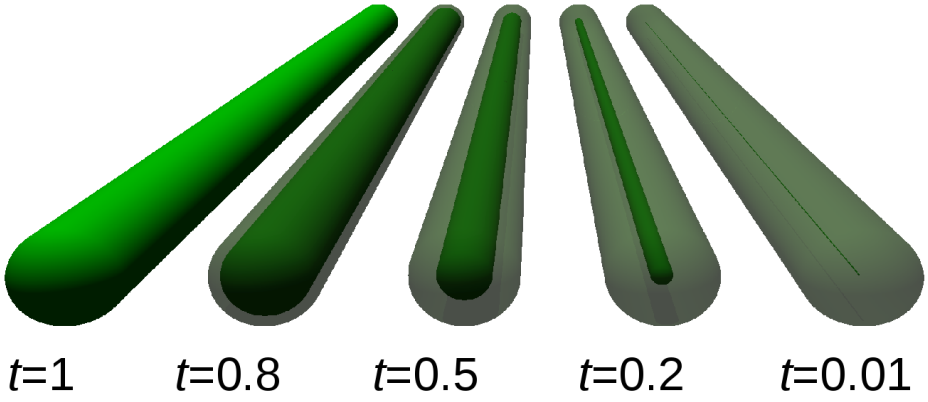

Figure 4.8 Représentation de la structure des nanotubes en mode *hardcore* de RPH. Le coeur impénétrable est en couleur pleine et la zone translucide correspond à l'enveloppe perméable servant à déterminer les contacts. Le paramètre t est le rapport entre le rayon du coeur et celui de l'enveloppe.

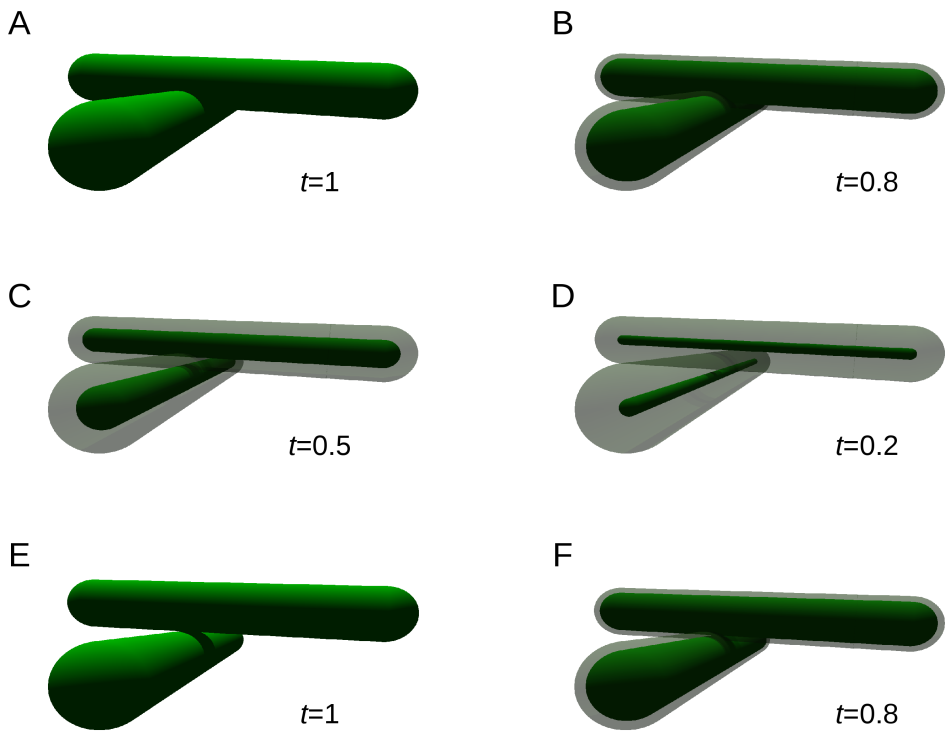

Figure 4.9 Voici des illustrations de différentes situations de croisement de tubes. On y voit deux nanotubes s'interpénétrant en mode *hardcore* : A : avec t=1. Les coeurs s'interpénètrent et le tube nouvellement créé doit être déplacé. B : avec t=0.8. Ici encore les coeurs s'interpénètrent et le tube nouvellement créé doit être déplacé. C : avec t=0.5. Les coeurs ne s'interpénètrent pas et aucun déplacement n'est nécessaire. Les tubes sont en contact électrique grâce à l'interpénétration des envoloppes perméables. D : avec t=0.2. La situation est la même. E : Le croisement présenté en A après déplacement du nouveau tube. F : Le croisement présenté en B après déplacement du nouveau tube. On remarque que les enveloppes perméables s'interpénètrent, mais pas les coeurs.

réaliste est légèrement déplacé de manière à l'éloigner suffisamment du point de contact pour qu'il se retrouve en position de contact électrique réaliste. Cela est suivi de nouveaux tests de contact. Si d'autres croisements illégaux sont détectés, la procédure recommence en effectuant une série de légers déplacements. Ceux-ci sont à leur tour suivis de nouveaux tests de contact. S'il n'est pas possible de déplacer l'élément dans une position acceptable, l'élément est régénéré avec une nouvelle position aléatoire et le processus recommence. Si un élément est régénéré un trop grand nombre de fois, l'usager en est averti dans le registre du terminal et la phase de construction du réseau se conclue prématurément.

4.5 Résolution du système électrique

Comme il a été discuté à la section 3.1, les résistances électriques les plus importantes se trouvent aux points de contact lorsque des nanostructures se croisent. Nous tenons compte de ce fait en attribuant une résistance à chaque point de contact détecté lors des tests de collision. Selon que les deux éléments sont métalliques, semiconducteurs ou un mélange des deux, la valeur de la résistance assignée est issue de l'une de trois différentes distributions stochastiques déterminées par l'utilisateur. Dans notre implémentation de cette méthode, chaque élément d'un réseau est considéré comme un noeud et a donc un potentiel constant sur tout son volume. Cette approximation revient à attribuer une résistance interne nulle aux différents éléments simulés. La raison pour ce faire est que cela permet de réduire considérablement la complexité de résolution du système électrique. La contribution à la résistance totale d'un réseau des résistances internes étant habituellement beaucoup plus faible que celle des résistances de contact [23], nous jugons cette approximation convenable.

Le système de résistances qui est ainsi obtenu constitue avec les électrodes un circuit électrique. Pour résoudre ce circuit, c'est-à-dire pour trouver le potentiel entre chaque résistance et le courant les traversant, nous utilisons l'analyse nodale modifiée (ANM, ou MNA pour *modified nodal analysis*) [148, 149, 150]. Cette méthode de résolution de circuits électriques est simple, efficace et facile à mettre sous forme d'algorithme. Le problème se traduit par l'équation $\mathbf{Ax} = \mathbf{y}$, où $\mathbf{A}$ est une matrice contenant les caractéristiques connues du réseau relatives aux résistances et à leurs interconnections, $\mathbf{y}$ est un vecteur représentant les caractéristiques connues des sources de voltage et de courant, alors que $\mathbf{x}$ est un vecteur dont les valeurs inconnues représentent le potentiel des noeuds et le courant traversant les sources de voltage. La figure 4.10 schématise en détail la composition de l'équation $\mathbf{Ax} = \mathbf{y}$ sous forme matricielle.

Suivant la procédure ANM, la matrice $\mathbf{A}$ est mise à jour à chaque nouveau contact détecté entre deux éléments, puis une fois que le réseau est généré dans son ensemble et que les

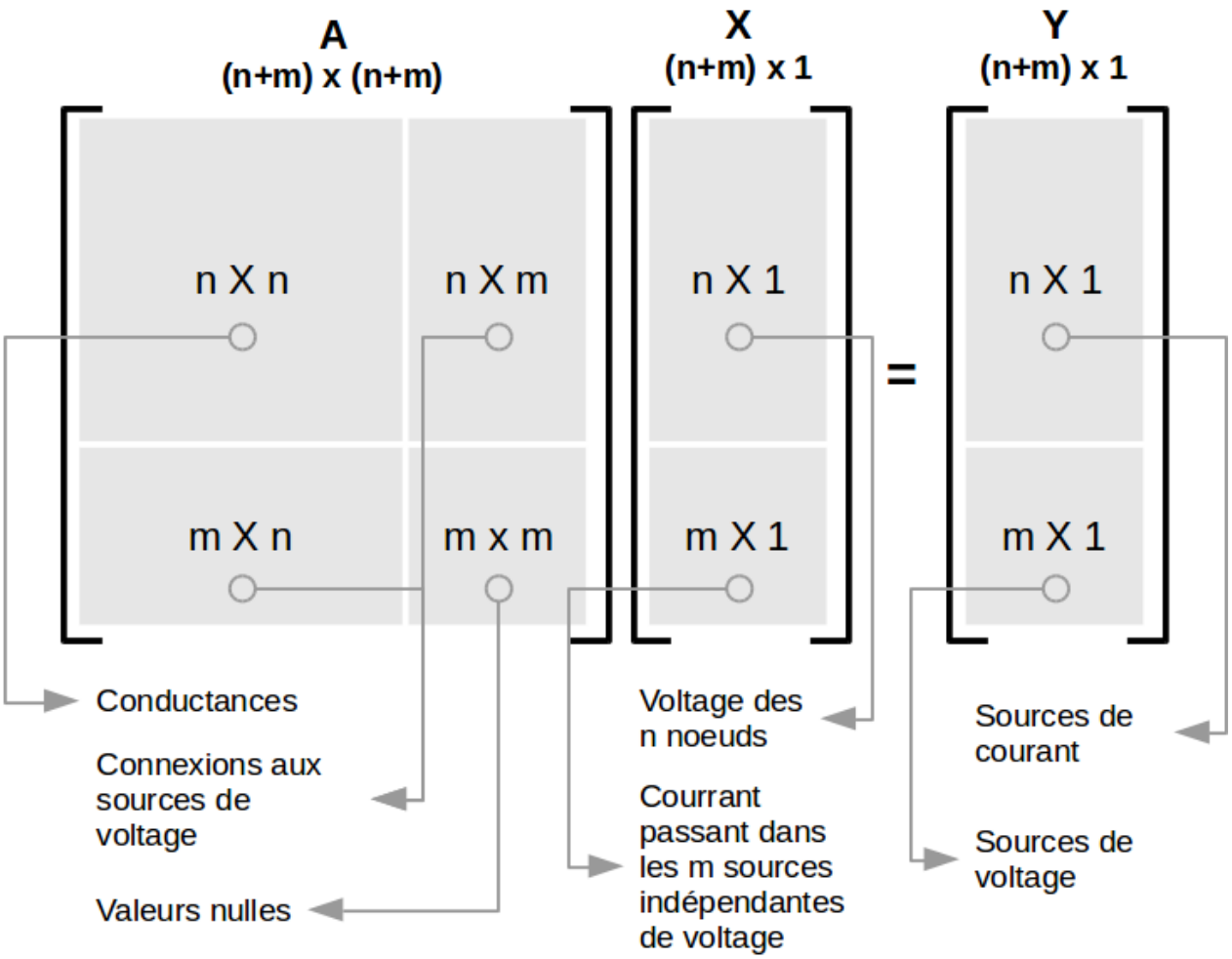

Figure 4.10 Explication de l'analyse nodale modifiée [148, 149, 150].

derniers tests de collision sont terminés, nous procèdons à la résolution de l'équation $\mathbf{Ax} = \mathbf{y}$ à l'aide de la libraire d'outils matriciels *Portable, Extensible Toolkit for Scientific Computation* (PETSc) [151].

Une fois le vecteur $\mathbf{x}$ disponible, on peut en extraire le courant passant par l'électrode de gauche, qui est la source de potentiel. Ce courant est le courant total passant dans le réseau et il permet de déduire la résistivité avec la loi d'Ohm. Dans le cas où l'on simule des films minces, l'épaisseur simulée ne correspond toutefois pas nécessairement à l'épaisseur qu'il faut utiliser pour ce calcul [152]. Comme proposé par Jack et coll. [152], on utilise alors 1/5 de l'épaisseur efficace d'un élément du réseau. Ces auteurs ont observé qu'un réseau tridimensionnel dont l'épaisseur est 20% du diamètre d'un tube comporte le même nombre de contacts qu'un réseau bidimensionnel contenant le même nombre de CNTs.

4.6 Parallélisation

La structure générale employée et le type de problème pour lequel il est utilisé font en sorte que notre code RPH-HPN est un bon candidat à la parallélisation. En fait, la situation correspond à la classe de problèmes dite *embarrassingly parallel*, car plusieurs opérations peuvent être facilement regroupées en blocs indépendants les uns des autres avec des modifications pratiquement négligeables à l'architecture du code. En effet, pour un même point de données, chaque itération Monte-Carlo n'a en commun avec les autres itérations que les quantités de départs. Ces itérations sont chacune relativement rapides, habituellement de quelques centaines de microsecondes [4] et la durée totale des calculs provient principalement du fait que pour obtenir des résultats représentatifs, nous en avons besoin d'en effectuer un grand nombre.

Nous avons donc décidé de paralléliser le logiciel RPH-HPN de manière simple et directe. En utilisant les librairies *Message Parsing Interface* (MPI) [153] nous avons apporté des retouches minimes au code de manière à diviser et répartir le nombre d'itérations Monte-Carlo sur plusieurs processeurs simultanément. On attribue à chaque processeur une fraction du nombre total d'itérations. Les processeurs opèrent chacun une itération MC à la fois, puis envoient les résultats au processeur maître, qui a été désigné au début du calcul pour récolter et assembler les données de toutes les itérations. Ensuite, commence une nouvelle itération sur chacun des processeurs, puis les résultats sont rassemblés par le processeur maître et tout le processus recommence jusqu'à ce que le nombre total d'itérations Monte-Carlo soit atteint.

On utilise le gain en vitesse $S(n)$ pour mesurer l'accélération occasionnée par l'utilisation

4. Voir en annexe A.

parallèle de n processeurs. $S(n)$ est définit comme le rapport entre le temps de réalisation d'un calcul étalon à l'aide d'un seul processeur et le temps de réalisation de ce même calcul à l'aide de n processeurs : $S(n) = T_1/T_n$. Un calcul est donc complété $S(n)$ fois plus vite en employant n processeurs qu'en n'en employant un seul. Si $S(n) = n$, la parallélisation est parfaite, c'est-à-dire que chaque processeur supplémentaire contribue parfaitement à la tâche. On définit l'efficacité de l'utilisation des ressources par $E(n) = S(n)/n$. La figure 4.11 A illustre notre gain en vitesse selon le nombre de processeurs utilisés et la figure 4.11 B montre que l'efficacité de l'utilisation des ressources est d'environ 60%.

Les gains en vitesse d'opération obtenus par la parallélisation ne sont donc pas idéaux , mais les raisons en sont simples. D'abord, les commandes collectant et moyennant les données réparties sur les différents processeurs ne sont pas parallèles et diminue donc les performances de parallélisation. La loi d'Amdahl nous indique que l'accélération maximale S qu'il est possible d'atteindre en parallélisant un code dépend de la portion parallèle P de celui-ci [154, 155] :

$$S\left(n\right) = \frac{1}{1 - P + \frac{p}{n}}. \tag{4.3}$$

Le facteur d'accélération tend donc vers $1/(1 - P)$ lorsque n, le nombre de processeurs utilisés, tend vers de grandes valeurs. Comme notre valeur de P n'est pas de 1, il existe une accélération maximale théorique S_{max}. Il peut être difficile d'évaluer P, mais on peut toutefois l'estimer à partir de calculs tests avec l'équation 4.4.

$$P = \frac{\frac{1}{S_{mesure}} - 1}{\frac{1}{n} - 1} \tag{4.4}$$

Les valeurs de P qu'on obtient à partir des résultats présentés à la figure 4.11 nous indiquent que l'accélération maximale S_{max} serait d'environ 350. La loi d'Amdahl n'est cependant pas absolue, car elle simplifie grandement la parallélisation et ne prend pas compte d'un grand nombre de facteurs [156]. C'est en fait une estimation générale de la borne supérieure des gains possibles.

Ceci nous amène à l'autre principale raison limitant l'efficacité de la parallélisation de RPH-HPN. Parmi les facteurs négligés dans le calcul de la loi d'Amdahl, on retrouve les considérations de partage de ressources. Le calculateur utilisé pour notre étalonnage est basé sur une architecture multicoeurs dans laquelle un noeud contient 12 coeurs (processeurs). [5] Comme on voit à la figure 4.11, l'accélération de RPH-HPN occasionnée par l'utilisation de plusieurs

5. le serveur de calcul Briarée de Calcul Québec

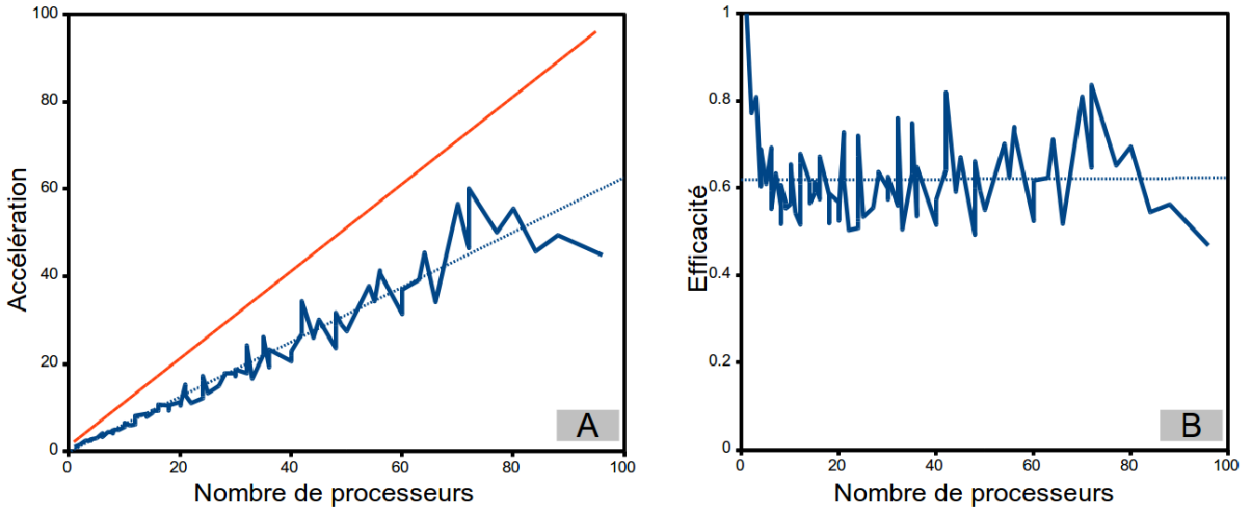

Figure 4.11 A : Accélération parallèle $S(n)$ en fonction du nombre de processeurs n. La droite rouge désigne un accélération idéale, où un calcul utilisant n processeurs termine n fois plus vite que le même calcul utilisant un seul processeur. La droite pointillée bleue est la régression linéaire de l'accélération mesurée. La pente de cette droite correspond à l'efficacité moyenne de la parallélisation. B : Efficacité de parallélisation en fonction du nombre de processeurs. L'efficacité moyenne est d'environ 60%. Chaque point de données sur ces figures est le résultat moyen de plusieurs calculs identiques.

processeurs n'est que grossièrement linéaire. Le temps qu'un même calcul sur n processeurs prend peut changer selon le nombre de noeuds sur lesquels il est effectué, car les processeurs peuvent se trouver sur différents noeuds. De plus, la mémoire est partagée entre les processeurs d'un même noeud sur le calculateur utilisé. Il est donc fort probable que nos calculs entrent en compétition pour cette ressource, soit entre eux ou avec des calculs d'autres usagés. Ceci fait donc varier le temps d'attente pour cette ressource selon la charge de travail et les besoins des calculs en cours d'exécution. Néanmoins, les performances obtenues à la suite de cette parallélisation sont largement satisfaisantes pour les besoins de notre étude.

4.7 Conclusion

Nous avons développé un logiciel capable de générer des simulations réalistes de réseaux de nanotubes de carbone. Conçu en utilisant d'efficaces algorithmes spécifiquement adaptés, cet outil construit des réseaux aléatoires de sphères, de sphérocylindres rectilignes et de sphérocylindres segmentés. Nous pouvons mélanger plusieurs types de ces éléments dans un même réseau et nous contrôlons leurs paramètres géométriques et électriques à l'aide des distributions stochastiques de notre choix. Nous n'avons pas connaissance d'une telle flexibilité dans les possibilités de simulation ailleurs dans la littérature. Nous proposons de plus une nouvelle approche concernant les contacts réalistes. Celle-ci évite à la fois les problèmes de l'approche par ajouts et retraits séquentiels d'éléments rigides et élimine le besoin d'une phase de relaxation après la génération complète du réseau. Ces capacités associées à la gestion efficace de la création des éléments, de la détection de contacts, de la détection de la percolation, de la résolution du système électrique et de la parallélisation sur plusieurs processeurs font en sorte que notre logiciel RPH-HPN est un outil bien adapté pour aider à la compréhension de résultats expérimentaux et pour guider l'optimisation de ces matériaux de pointe.

CHAPITRE 5 INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE DISTRIBUTION STOCHASTIQUES

Nous présentons dans ce chapitre une étude de l'influence de la présence de distributions stochastiques de certaines propriétés des réseaux de nanotubes qui n'avaient pas encore été profondément explorées dans la littérature. Nous comparons de plus nos résultats à ceux obtenus expérimentalement par des collaborateurs. Ceux-ci ont réalisé des films de nanotubes de carbone par dépôt de solution sur des substrats fonctionnalisés de SiO_2 [13]. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans l'article *Influence of statistical distributions on the electrical properties of disordered and aligned carbon nanotube networks* dans la revue *Journal of Applied Physics*[1] [17].

La figure 5.1 compare un réseau généré à l'aide de nos algorithmes inclus dans le code RPH-HPN à un réseau expérimental. Bien que cette comparaison ne soit pas rigoureuse, on voit que notre approche numérique permet de produire des réseaux visuellement très similaires aux réseaux réels. Nous commençons notre étude en examinant l'effet sur la conductivité totale de diverses distributions de résistances de contact. Nous considérons ensuite des paramètres structuraux en étudiant les impacts et interactions de l'utilisation de diverses distributions d'angles d'orientation des nanotubes dans le réseau.

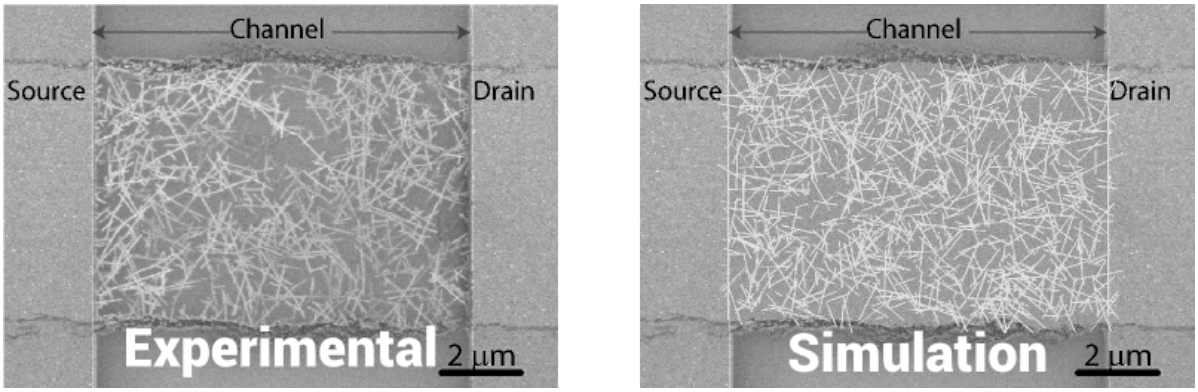

Figure 5.1 Comparaison entre un réseau produit en laboratoire par dépôt de solution [13] et un réseau produit numériquement par RPH-HPN. Pour tenir compte de l'effet d'élargissement des tubes en microscopie SEM, le diamètre des CNTs dans l'image issue de la simulation a été exagéré afin d'obtenir une meilleur comparaison avec l'image expérimentale.

1. Les figures présentées dans ce chapitre ont été reproduites et adaptées avec permission de Simoneau et coll. [17] ©2013 AIP Publishing LLC.

5.1 Distributions stochastiques des résistances de contact

Nous avons vu dans la section 3.1 que les valeurs des résistances de contact entre nanotubes de carbone varient beaucoup d'une étude à l'autre. Les plages de valeurs plausibles sont par conséquent très larges. Plusieurs facteurs tels la chiralité des tubes, la température, l'angle de croisement et la superposition atomique entrent en jeu lors de la mesure de ces résistances et contribuent aux variations observées d'une étude à l'autre. Or, un grand nombre d'études numériques ne considèrent pas ceci et n'utilisent qu'un seul paramètre fixe pour représenter les résistances de contact [90, 126, 157, 128, 130, 139, 157, 158, 159, 160]. Au mieux de nos connaissances, une seule étude, réalisée par Jack et coll. [152], utilise des distributions stochastiques de résistances de contact, mais n'en analyse pas les effets. Nous avons donc entrepris d'évaluer l'impact de cette simplification couramment employée sur la justesse des simulations de réseaux de CNTs.

À cet effet, nous utilisons trois principales fonctions de distributions stochastiques (PDF). Ces distributions sont centrées à x_0 et sont décrites par les formules 5.1, 5.2 et 5.3. La figure 5.2 illustre des courbes de densité de probabilité qui suivent ces distributions. On y voit que bien que les largeurs à mi-hauteur des trois distributions illustrées soient très similaires, chaque distribution a un profile différent. La distribution rectangulaire uniforme est positive et équiprobable sur un domaine Δ équivalent à sa largeur à mi-hauteur et est nulle ailleurs. La distribution de Lorentz (aussi appelée distribution de Cauchy) a une largeur à mi-hauteur dépendante de son paramètre d'échelle γ, mais reste positive et non nulle pour tout $x \in \mathbb{R}$. Cette distribution tend vers $|1/x|$ à l'infini. La distribution Gaussienne est elle aussi positive et non nulle pour tout $x \in \mathbb{R}$, mais décroit plus rapidement que la Lorentzienne. Le paramètre σ définit l'écart type de cette distribution.

Ceci fait en sorte que n variables échantillonnées à partir d'une distribution rectangulaire uniforme auront toutes des valeurs inclues entre $x_0 - \Delta/2$ et $x_0 + \Delta/2$, chaque valeur ayant la même probabilité. Un même nombre n de variables échantillonnées à partir d'une distribution Gaussienne ou Laurentzienne seront pour la plupart près de x_0, avec quelques valeurs plus loin. Celles issues de la distribution Laurentzienne auront plus de valeurs loin de x_0 que celles issues de la distribution Gaussienne.

$$\mathrm{PDF}(x; x_0, \Delta) = H(x_0 + \Delta/2) - H(x_0 - \Delta/2) \quad \text{(rectangulaire uniforme)} \tag{5.1}$$

$$\mathrm{PDF}(x; x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi}\left[\frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + \gamma^2}\right] \quad \text{(Lorentz)} \tag{5.2}$$

$$\mathrm{PDF}(x; x_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}(\frac{x-x_0}{\sigma})^2} \quad \text{(Gaussienne)} \tag{5.3}$$

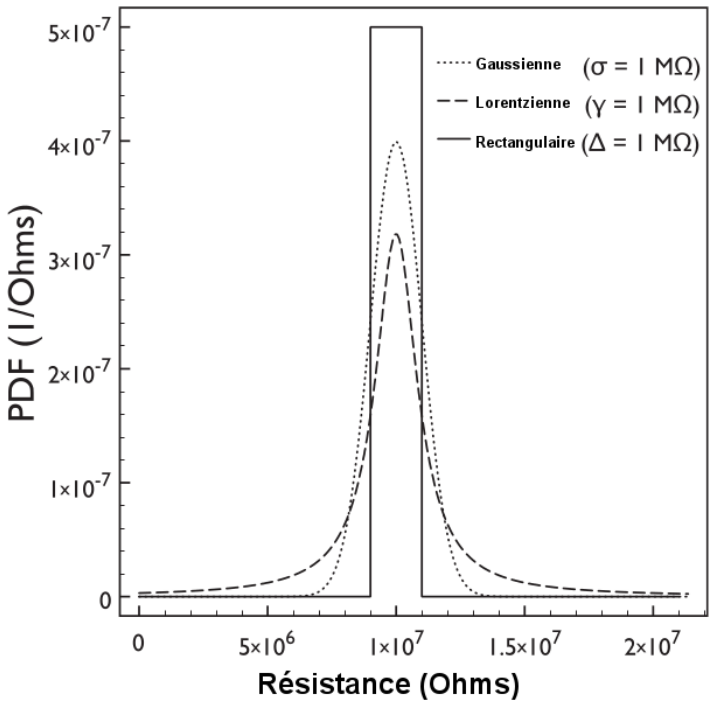

Figure 5.2 Fonctions de distribution de probabilité considérées pour la résistance de contact tube-tube, ici centrées à 10 MΩ.

Afin de valider notre modèle, nous commençons par tenter de reproduire les résultats expérimentaux de nos collaborateurs pour la conductivité en fonction de la densité de CNTs. Nous utilisons des distributions stochastiques sur l'ensemble des paramètres en utilisant les valeurs expérimentales en fonction de leur disponibilité. Nos réseaux simulés sont bidimensionnels afin de s'approcher le plus possible de la morphologie des réseaux déposés. Comme décrit au chapitre 4, les réseaux sont construits tube par tube, la création de chaque tube étant suivie de tests pour détecter les contacts et la percolation. Une fois que suffisamment de tubes

ont été créés pour que la densité désirée soit atteinte, le réseaux de résistances électriques équivalent est résolu par les méthodes de Kirchhoff. La procédure est répétée plusieurs fois par point de données afin de faire la moyenne sur plusieurs réseaux.

Les réseaux mesurés expérimentalement l'ont été sans potentiel de grille et on peut donc s'attendre à ce que ce soit les CNTs métalliques qui contribuent majoritairement à la conductance totale. Pour reproduire ce comportement, nous avons fixé la conductance de contact des jonctions semi-conducteur/semi-conducteur (SS) et semi-conducteur/métallique (SM) à 0 et nous avons essayé plusieurs distributions stochastiques pour les résistances de contact métallique/métallique (MM).

Nous avons choisi les paramètres structuraux des nanotubes de nos simulations à partir des conditions expérimentales. La longueur moyenne des CNTs étant de 2.3 ± 1 μm, nous avons fixé la taille des réseaux à 23×23 μm^2 afin que les dimensions latérales soient 10 fois plus grandes que les CNTs pour éviter les effets de bord [82]. Comme nous travaillons en 2D, l'épaisseur utilisée est nulle lors de la génération des tubes dans le réseau, mais une épaisseur effective de 1/5 du diamètre moyen des tubes est considérée dans le calcul de la conductivité, tel que suggéré par Jack et coll. [152]. La conductivité σ d'un volume de longueur l et de section transversale A est $\sigma = Kl/A$, où K est la conductance. Dans notre cas on ne peut pas utiliser $Z = 0$ puisque $A = Y \times Z$. La valeur d'épaisseur effective, nécessaire pour le calcul de la conductivité, a été déterminée en comparant la connectivité de réseaux tridimensionnels de différentes épaisseurs à celle d'un réseau bidimensionnel. Les CNTS des réseaux ayant une épaisseur correspondant à 20% du diamètre moyen des tubes ont une connectivité comparables à celle de réseaux 2D.

La figure 5.3 montre les résultats de simulations utilisant une seule valeur de résistance de contact pour les jonctions MM, comme il se fait couramment dans la littérature. Il n'y a donc pas de distribution stochastique sur la résistance de contact dans ce cas, chacune des courbes présente la conductivité de réseaux où les résistances de contact ont toutes la même valeur. La hausse rapide de conductivité que l'on observe entre 0 et 5 CNT/μm^2 pour toutes les courbes correspond au seuil de percolation, qui n'est pas affecté par la valeur des résistances de contact. La conductivité continue d'augmenter avec la densité après le seuil, mais de plus en plus lentement. La raison pour cela est qu'une fois le seuil de percolation atteint et dépassé, l'addition de CNTs supplémentaires ajoute de nouveaux canaux de conduction, mais ajoute aussi plus de résistances dans ces canaux. Nous obtenons un bon accord avec les données expérimentales lorsque les résistances de jonction se situent dans la plage 10^5-10^6 Ohms (0.1-1.0 MΩ).

Ces résultats semblent indiquer qu'il suffit d'un seul paramètre représentant la résistance de

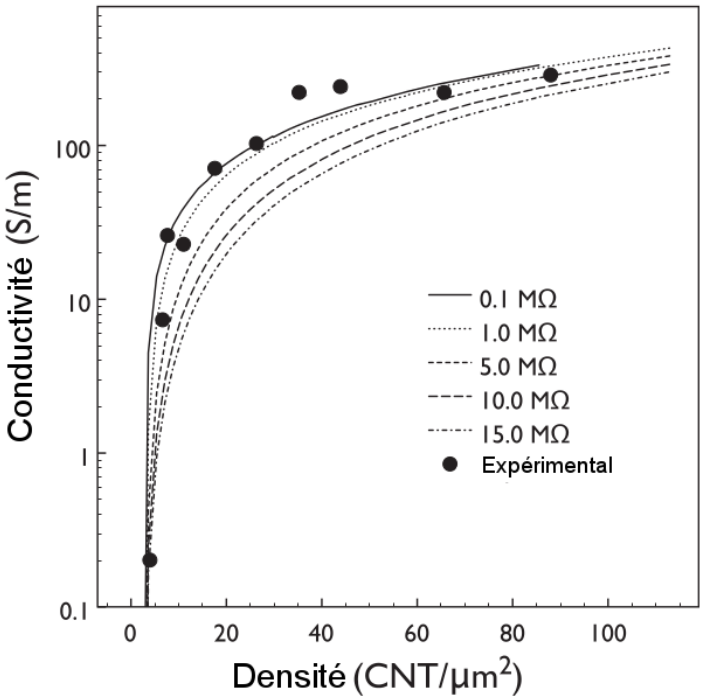

Figure 5.3 Conductivité calculée numériquement en fonction de la densité de CNTs pour des réseaux de 23 $\times$ 23 μm^2 avec des valeurs uniques de résistance de contact pour les jonctions MM. La longueur des tubes est de 2.3 $\pm$ 1 μm et leur diamètre est de 1.75 $\pm$ 0.75 nm (distributions uniformes). Les cercles noirs sont des mesures expérimentales [13]. Nous n'incluons pas les barres d'erreur, car elles sont largement cachées par l'épaisseur des courbes.

jonction pour reproduire les données expérimentales avec un degré de fidélité adéquat, et ce malgré le fait qu'il y ait une grande variabilité dans les résistances de jonction mesurées expérimentalement. Nous avons néanmoins effectué plusieurs autres simulations en utilisant des distributions rectangulaires uniformes, Lorentziennes et Gaussiennes plus ou moins larges. Pour chaque distribution, nous avons procédé à des tests avec x_0 allant de $10^5\Omega$ à $10^8\Omega$ et fait varier les paramètres influençant la largeur de distribution (Δ, γ et σ) sur deux ordres de grandeurs. On ne reproduit ici à la figure 5.4 que nos résultats pour les distributions rectangulaires, car il s'avère que l'effet de la largeur et de la forme de distribution de résistance de contact n'a qu'un faible impact sur la conductivité, même pour des distributions très larges. Cette figure illustre l'effet de l'élargissement de distributions rectangulaires uniformes centrées à 10^6 Ohms. On y voit que la conductance de réseaux possédant des résistances de contact situées dans la plage ($0.1 \leq R \leq 1.9$) MΩ est très similaire à celle de réseaux dont la plage de résistance est beaucoup plus petite ($0.8 \leq R \leq 1.2$) MΩ. Ceci suggère que la largeur de distribution n'a qu'un faible impact sur la conductivité totale. De plus, on remarque

que les réseaux dans la plage ($0.1 \leq R \leq 1.9$) MΩ n'atteignent pas la conductance des réseaux dont la distribution de résistance est centrée à 0.1 MΩ. Il semble donc que la valeur moyenne de la résistance soit particulièrement importante. On observe des effets similaires pour les distributions Gaussiennes et Lorentziennes, où l'on remarque que la position où la distribution est centrée est plus importante pour la conductivité que la largeur à mi-hauteur de la distribution.

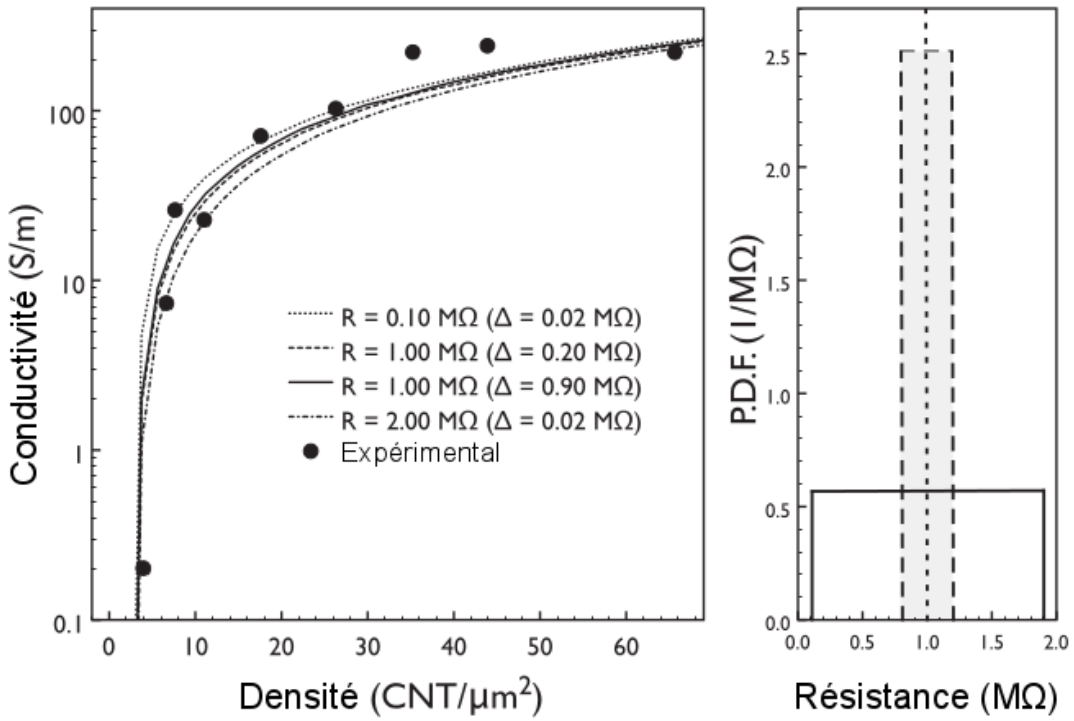

Figure 5.4 Gauche : influence de l'élargissement (Δ) de la distribution rectangulaire uniforme centrée à la résistance de jonction $R = 10^6$ Ohms. Droite : illustration des largeurs à mi-hauteur des distributions stochastiques employées.

Afin de préciser l'effet de la largeur de distribution, nous avons considéré des distributions bimodales de résistance de contact, telles que

$$R = c_1 R_1 + c_2 R_2 \ ,$$

où R_1 et R_2 sont des valeurs de résistance éloignées, comme par exemple $R_1 = 0.1$ MΩ et $R_2 = \sim 15$ MΩ. Nous nous trouvons ainsi avec une distribution de résistances très simple, ce qui nous aide à départager entre l'influence du centre de la distribution et l'influence de la largeur de

distribution. Nous voyons à la figure 5.5 deux courbes employant des distributions bimodales et deux courbes de résistances uniques. Les écarts entre la courbe de conductivité pour une résistance unique de 0.1 MΩ et les courbes correspondant aux distributions bimodales [50% 0.1 MΩ / 50% 20 MΩ] et [25% 0.1 MΩ / 75% 13 MΩ] sont très faibles, même dans le cas où seul 25% des jonctions ont une faible résistance. Ceci peut s'expliquer relativement aisément en comparant les divers chemins de percolation d'un réseau à une collection de résistances en parallèle, comme présenté au panneau supérieur droit de la figure 5.5. Dans ce réseau, la majorité des résistances ont la même valeur, avec quelques exceptions de résistances plus faibles. Dans un tel cas, la résistance totale, calculée par $R_T = 1/\Sigma_i(1/R_i)$, est très sensible à la présence de résistances plus faibles que les autres. Le panneau inférieur droit montre une décroissance rapide de la résistance totale R_T en fonction de la proportion de faible résistance. C'est le même effet qu'on observe sur la conductivité de nos réseaux simulés. La largeur et le type de la distribution de résistance de contact ont peu d'impact sur la conductivité totale tant que des chemins de plus faible résistance existent, car ce sont ceux-ci qui contribuent majoritairement.

5.2 Distributions stochastiques de paramètres structuraux

Nous avons mentionné à la section 3.3.3 que la présence d'une orientation préférentielle des nanotubes d'un réseau peut en affecter drastiquement la conductivité. Il s'agit sans aucun doute d'un paramètre important à contrôler expérimentalement afin d'optimiser les performances du dispositif dans des applications futures. Nous avons donc exploré l'effet de la présence de diverses distributions stochastiques d'alignement des nanotubes. La figure 5.6 présente des exemples de l'aspect visuel de réseaux où différentes distributions d'orientation ont été utilisées. Ces distributions sont centrées dans le sens du canal entre les électrodes et ont des largeurs à mi-hauteur semblables. On voit que la distribution rectangulaire uniforme donne un réseau où les tubes ont tous sans exception des orientations très similaires. La majorité des tubes d'orientation gaussienne ont eux aussi des angles similaires, mais quelques uns ont des angles qui diffèrent substantiellement du reste. On voit la même chose dans le réseau d'orientation Lorentzienne, mais de manière plus prononcée. Une large proportion de tubes qui s'y trouvent sont alignés avec l'axe du canal, mais plusieurs autres ont des orientations très différentes.

La figure 5.7 montre trois graphiques donnant la conductivité calculée en fonction de la largeur de distribution pour les trois types de distributions stochastiques étudiés (équations 5.1-5.3). Chacun de ces trois graphiques montre le comportement de différents réseaux de nanotube dans lesquels nous avons fait varier l'angle d'alignement (x_0) des nanotubes en fonction de

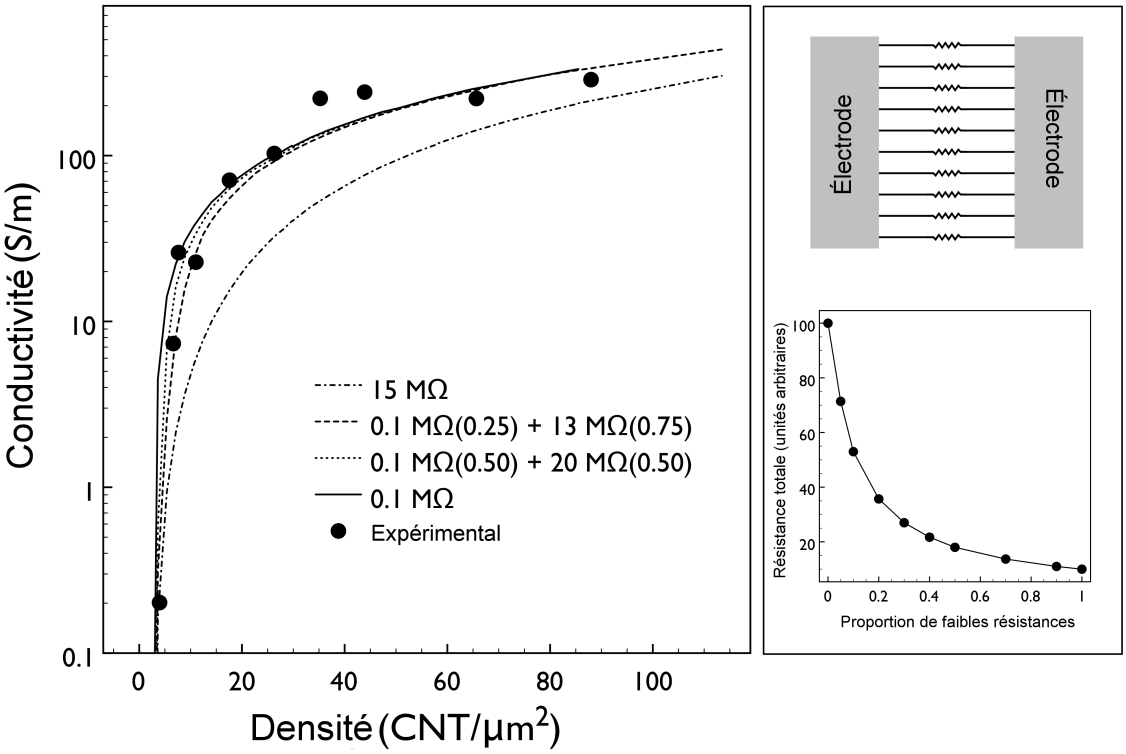

Figure 5.5 Gauche : conductivité calculée numériquement en fonction de la densité de CNTs pour des réseaux de 23×23 μm^2 avec des distributions de résistance de contact formées de mélanges de deux valeurs. Supérieur droit : schéma représentant les chemins de percolation remplacés par des résistances uniques en parallèle. Inférieur droit : influence de la présence de chemin de faible résistance sur la conductivité totale dans le cas présenté au panneau supérieur.

la largeur (déviation) de la distribution, en utilisant la convention que $x_0 = 0°$ correspond à la direction du courant entre les électrodes. Les réseaux simulés ont une densité de 80 CNT/μm^2, confortablement au-dessus du seuil de percolation des réseaux sans orientation préférentielle. On remarque non seulement qu'il est possible de maximiser la conductivité d'un réseau en sélectionnant certaines orientations et déviations, mais aussi que chaque type de distribution stochastique d'orientation a un comportement différent en fonction de la déviation imposée. On voit en effet que la forme de la relation entre la conductivité et la largeur de distribution change selon la distribution. De manière générale, pour toutes les distributions, lorsque $x_0 \geq 45°$ la conductivité est inférieure à celle des réseaux sans orientation préférentielle et augmente avec la déviation. Par contre, pour $x_0 < 45°$, on voit des contrastes importants entre les distributions. Les conductivités des réseaux d'orientations rectangulaire uniforme et gaussienne passent chacune par un maximum pour ensuite diminuer et rejoindre la valeur de la conductivité des réseaux sans orientation préférentielle, mais les

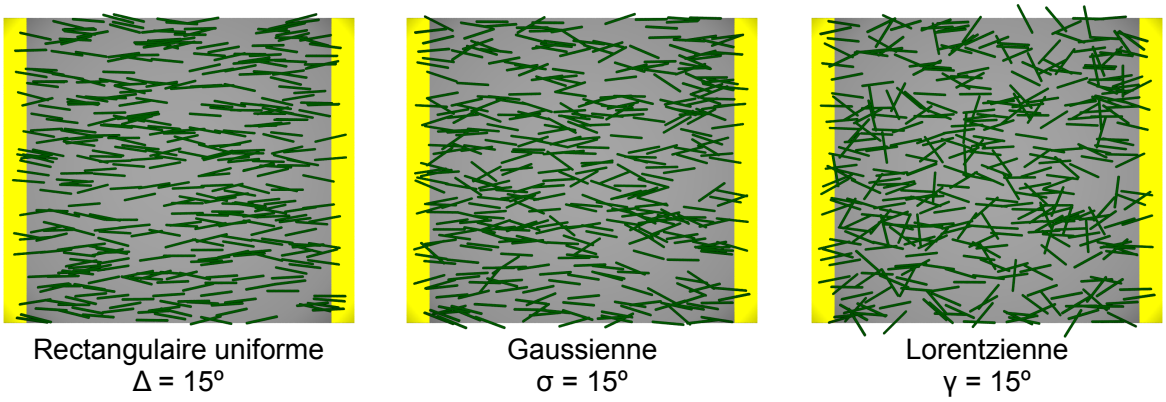

Figure 5.6 Exemples visuels de la morphologie des réseaux sous différentes distributions d'orientations.

réseaux d'orientation Gaussienne atteignent leur maximum pour une plus faible déviation et la diminution subséquente de la conductivité est plus rapide. La conductivité des réseaux d'orientation Lorentzienne quant à elle diminue de manière monotone avec l'augmentation de la déviation.

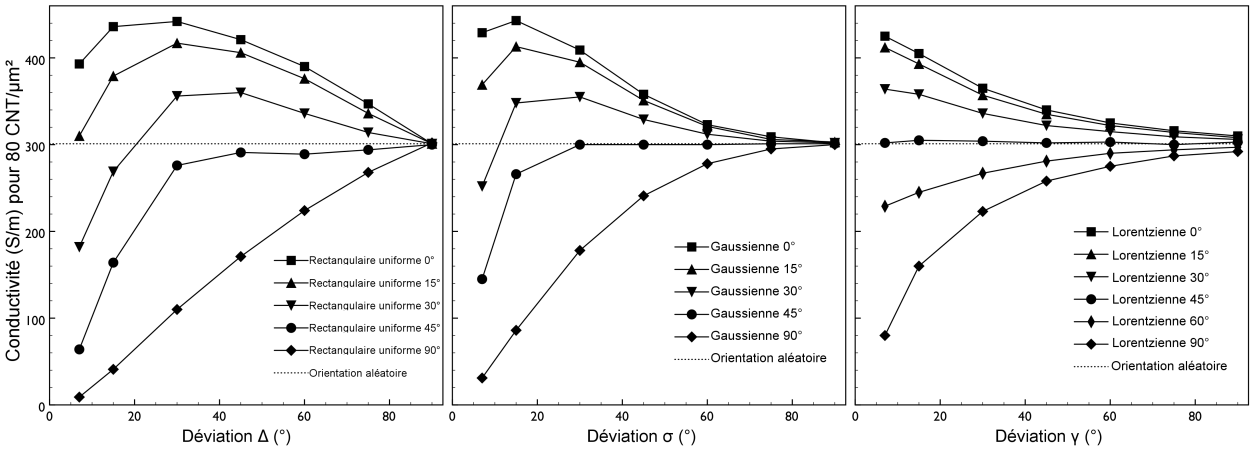

Figure 5.7 Influence sur la conductivité de la présence de distributions stochastiques d'alignement en fonction de la largeur des distributions (déviation). Les distributions sont centrées à 0°, 15°, 30°, 45° et 90° par rapport au canal de conduction.

Le type d'orientation le plus favorable selon nos résultats est un alignement parallèle avec l'axe du canal suivant une distribution uniforme d'angle ayant une largeur de déviation de 30° ou suivant une distribution normale avec une déviation de 20°. On retrouve des résul-

tats similaires dans la littérature, du moins concernant des distributions uniformes [161]. On atteint une conductivité presque aussi élevée avec une distribution Lorenztienne d'une déviation de 7°. Dans tous les cas, la déviation est un paramètre critique et une distribution étroite est favorable. L'orientation principale par rapport à l'axe du canal entre les électrodes a aussi une très grande importance. Il est très clair à la figure 5.7 qu'une orientation préférentielle parallèle au canal est souhaitable pour une meilleur conductivité, peu importe le type de distribution d'angles d'orientation. On note toutefois que dans le cas des distributions Lorentziennes, cette importance est moindre près de 0°, où les différences de conductivité entre les courbes sont moins grandes que pour les autres distributions. Comme on pouvait s'y attendre, pour toutes les distributions, lorsque la déviation se rapproche de 90° la conductivité tend vers celle d'un réseau dont les orientations de CNT sont entièrement aléatoires.

On peut relier l'allure des courbes de conductivité des trois différentes distributions stochastiques étudiées à la forme de leur PDF respective. Comme on le voit à la figure 5.2, les distributions Lorentziennes et, dans une moindre mesure, Gaussiennes ont un étalement plus grand que la distribution rectangulaire uniforme, qui a des limites très définies. L'étalement des distributions Lorentziennes et Gaussiennes fait en sorte qu'une petite fraction des CNTs générés suivant ces distributions seront complètement désalignés par rapport à la majorité des autres CNTs. Or, la présence de ces quelques nanotubes désalignés parmi un grand nombre de tubes bien alignés permet de former rapidement des chemins percolatifs, augmentant ainsi la conductivité du réseau.

Comme l'étalement loin de la valeur centrale est assez important pour la distribution Lorentzienne, des chemins de percolation peuvent être formés pour de très petites valeurs de déviation. Augmenter la déviation ne fait alors qu'augmenter la proportion de tubes désalignés, diminuant ainsi l'impact d'un alignement favorable. Ceci explique donc pourquoi on observe un maximum de conductivité pour la plus petite valeur de déviation simulée pour la distribution Lorentzienne. D'un autre côté, on observe un maximum de conductivité dans les réseaux où la distribution en angle est Gaussienne, car bien que l'étalement en angle y soit plus important que celui de la distribution rectangulaire uniforme, la proportion de tubes complètement désalignés est faible pour de petites déviations. Il est donc clair que l'optimisation de la conductivité de réseaux de CNTs dépends non pas seulement du contrôle de l'orientation préférentielle des tubes, mais plus précisément du contrôle de l'ensemble des paramètres de la distribution stochastique des angles d'orientation.

Afin toujours de s'assurer du réalisme de nos représentations numériques, nous avons tenté de reproduire des résultats expérimentaux obtenus à partir de réseaux possédant une orientation préférentielle centrée à $0 \pm 10°$. En accord avec la littérature ainsi qu'avec les conlusions de

nos simulations précédentes, ces réseaux possèdent une conductivité supérieure à celle de réseaux aléatoire similaires. Pour s'approcher le plus possible des conditions dans lesquelles se trouvent ces réseaux, nous avons reproduit la distribution d'angles expérimentale mesurée par nos collègues [13] avec une fonction Lorentzienne ainsi qu'un mélange 1 pour 9 de fonction Gaussienne et Lorentzienne. La figure 5.8 montre la variation du courant en fonction de la longueur de canal pour les réseaux expérimentaux ainsi que ceux de nos simulations. On y voit que notre modèle numérique reproduit assez fidèlement les résultats expérimentaux. Toutefois, dans le cas de réseaux de concentration supérieure à 30 CNT/μm^2, qui ne sont pas montrés ici, il est assez clair que notre approche simplifiée en deux dimension ne suffit plus, car les courbes expérimentales et numériques sont de plus en plus éloignées avec l'augmentation de la densité. Ceci n'est pas surprenant, notre modèle 2D sous-estime systématiquement l'effet de l'épaisseur, qui en fait ne peut que croître avec la densité. En simulant un réseau dense en 2D qui en réalité aurait une épaisseur de plusieurs fois le diamètre des CNTs le composant, on augmente significativement le nombre de contacts entre les tubes, changeant ainsi la résistance totale. Néanmoins, la tendance globale est reproduite par nos simulations. On observe que l'impact de l'orientation semble augmenter avec la densité.

La figure 5.9 montre la variation de la densité de CNTs nécessaire pour que la conductivité résultante soit de 1 S/m en fonction de l'étalement de distributions stochastiques d'orientation centrées à 90° et à 15 °. On observe dans les deux cas d'importantes différences lorsque les distributions sont étroites. Ceci indique clairement que le type de distribution décrivant l'alignement des nanotubes a une influence majeure sur les caractéristiques finales du réseau. Ici, pour de petites déviations, la différence notable entre les densités associées aux distributions Lorenztienne et rectangulaire uniforme est attribuable à la présence de la petite fraction de CNTs fortement désalignés dans la distribution Lorentzienne qui est absente dans la distribution rectangulaire uniforme. Pour des déviations inférieures à 20°, la densité de CNTs nécessaire pour l'obtention de la conductivité désirée pour la distribution Lorentzienne est au minimum trois fois plus petite que la densité associée à la distribution rectangulaire. Pour une même conductivité, les réseaux alignés selon un distribution Lorentzienne comportent donc un nombre moins grand de tubes que les réseaux alignés selon une distribution rectangulaire uniforme et sont par conséquent moins épais. Cela pourrait avoir un fort impact sur les propriétés optiques, car l'opacité est directement liée à l'épaisseur. Ceci démontre l'importance des paramètres structuraux par rapport aux propriétés finales d'un système et met en lumière les améliorations importantes qui peuvent être amenées par une étape d'optimisation basée sur des simulations numériques.

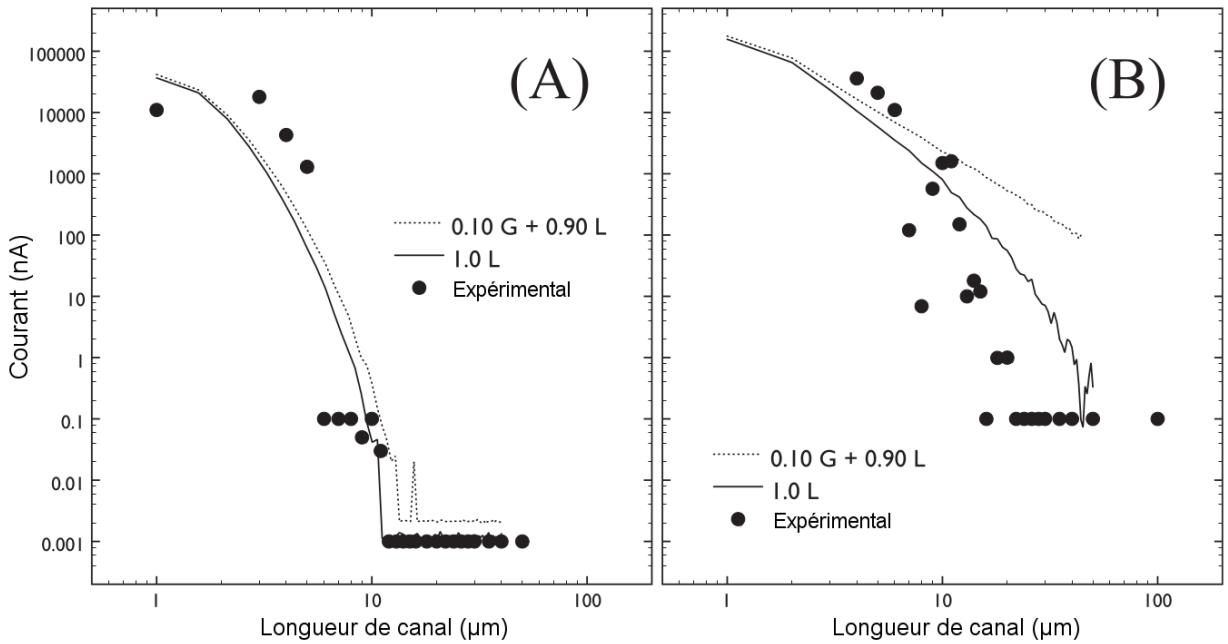

Figure 5.8 Variation du courant calculé en fonction de la longueur de canal pour des réseaux de CNTs alignés de densité (A) 15 CNT/μm^2 et (B) 30 CNT/μm^2. Les cercles noirs sont des mesures expérimentales [13]. Les courbes théoriques sont obtenues en considérant une distribution d'angles Lorentzienne (ligne pleine) et un mélange 1 : 9 de fonction Gaussienne (G) et Lorentzienne (L) (ligne pointillée), toutes deux reproduisant la distribution expérimentale d'angles. La distribution Lorentzienne a été générée avec une orientation centrale alignée avec le canal $x_0 = 0°$ et sa déviation est $\gamma = 10°$. La partie Gaussienne du mélange de distributions est centrée à 44.8° et sa déviation est $\sigma = 15.7$, alors que la partie Lorentzienne est centrée à $-6.1°$ et a une déviation de $\gamma = 11.9$.

5.3 Conclusion

Nous nous sommes penchés sur les effets de la présence de distributions stochastiques de résistances de contacts dans des réseaux de CNT en évaluant la conductivité. Après avoir testé plusieurs distributions de résistances de contact différentes en type et en étalement, nous arrivons à la conclusion que la conductivité ne dépend que faiblement de la nature de la distribution stochastique des résistances de contact. Le facteur dominant est plutôt la valeur où la distribution est centrée. La conductivité totale est néanmoins aussi sensible à la présence de chemins de faible résistance, comme nous l'avons vu en étudiant des distributions bimodales de résistance de contact. Modifier des paramètres tels que la longueur des CNTs, leur diamètre, leur orientation et leur proportions de chiralités aura manifestement des effets plus important que de changer la distribution stochastique des résistances de jonction.

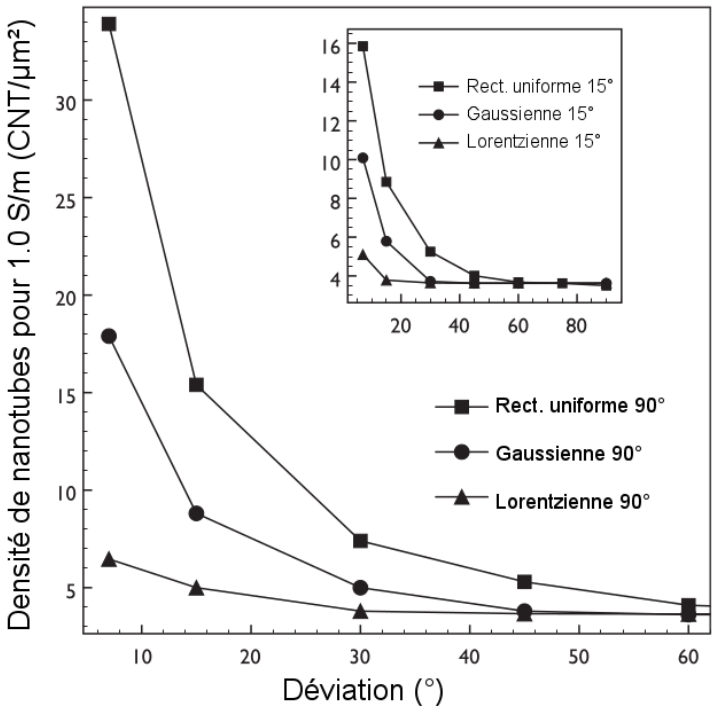

Figure 5.9 Influence de la distribution d'alignement sur la densité seuil pour l'obtention d'une conductivité de 1 S/m. Le panneau principal montre des résultats pour des distributions centrées à 90° de l'axe du canal de conduction alors que le panneau secondaire fait de même pour des distributions centrées à 15°.

Par opposition, le type de distribution stochastique employée pour un paramètre structural tel l'orientation préférentielle des CNTs dans le réseau a un effet très marqué. Ce dernier point devra être considéré avec attention lorsqu'une optimisation des propriétés d'un réseau de CNT sera désirée. Il faudrait idéalement une distribution étroite d'angles d'orientation comportant une portion de CNTs désalignés pour maximiser la conductivité tout en minimisant la densité de CNT. Dans une telle entreprise d'optimisation, de nouvelles simulations similaires à celles présentées ici seraient évidemment nécéssaires pour tenir compte des capacités expérimentales de contrôle angulaire.

CHAPITRE 6 EFFETS DE LA PÉNÉTRABILITÉ ET DE LA TORTUOSITÉ DES NANOTUBES

Dans ce chapitre nous continuons notre exploration des effets de divers paramètres sur la conductivité des réseaux de nanotubes de carbone. Nous cherchons ici à approfondir le niveau de rigueur dans la représentation des CNTs en passant des réseaux bidimensionnels (2D) du chapitre précédent à des réseaux tridimensionnels. La représentation 3D est plus proche de la réalité pour les réseaux denses ou ayant une épaisseur de plus de quelques rayons de CNTs, car la connectivité entre les nanotubes n'est alors pas la même. En 2D, l'absence de dimension verticale fait en sorte qu'il n'y a pas de dispersion de tubes dans cette direction, ce qui fait que tous les tubes se retrouvant les uns «par-dessus» les autres sont en contact. En 3D, il peut y avoir de l'espacement entre les tubes dans la direction verticale, comme dans les directions horizontales, et donc les contacts dans cette direction ne sont pas forcés comme ils le sont en 2D. Le seuil de percolation est par conséquent différent. Représenter les réseaux de nanotubes en 3D est aussi nécessaire pour simuler des réseaux de composites, car ces systèmes sont intrinsèquement tridimensionnels. Nous évaluons de plus l'influence de la pénétrabilité et de la tortuosité des nanotubes sur les propriétés électriques ainsi que sur le seuil de percolation. Nous avons étudié deux configurations de réseaux, l'une où les électrodes sont de part et d'autre du réseau dans le plan horizontal (configuration côte-à-côte) et l'autre où elles se situent en haut et en bas du réseau (configuration haut-bas), tel que l'illustre la figure 6.1.

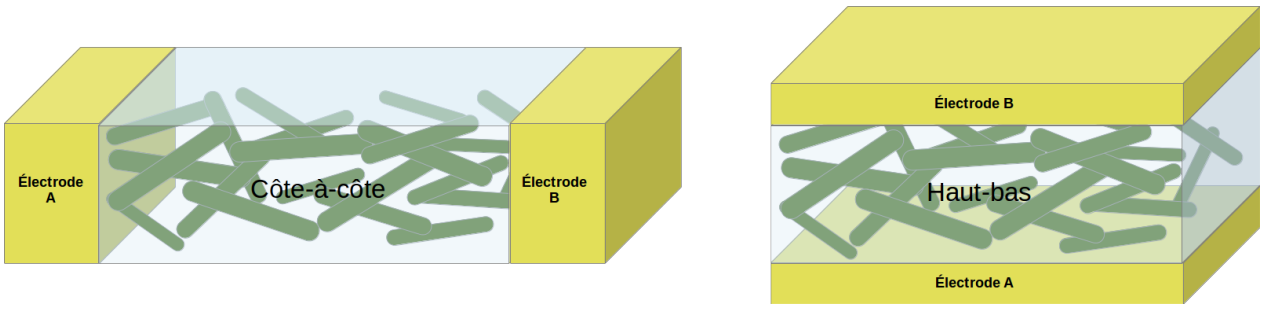

Figure 6.1 Illustration des deux configurations de réseaux utilisées, côte-à-côte et haut-bas.

6.1 Influence de l'interpénétration des nanotubes

Nous évaluons dans un premier temps l'influence de différents degrés d'interpénétration sur les propriétés électriques et structurales des réseaux de CNTs. Nous avons traité à la section 3.3.5 des relations rapportées dans la littérature entre l'inter-pénétrabilité des nanotubes et le seuil de percolation ainsi que la conductivité des réseaux. Les conclusions principales sont que des réseaux de tubes rigides (*hardcore*) ont un plus faible seuil de percolation que les réseaux de tubes interpénétrables (*softcore*). Cet effet est en outre plus prononcé pour de faibles rapport d'aspect. Nous cherchons dans la présente section à préciser ces observations et à mieux comprendre les mécanismes impliqués.

Nous avons présenté à la section 4.4 notre approche pour considérer les contacts entre tubes rigides. Nous décrivons l'ampleur de la rigidité des tubes par le paramètre t, qui est le rapport entre le rayon du coeur impénétrable d'un tube et le rayon total de ce tube. Nous n'utilisons pas une méthode par insertion-rejet, ni une méthode de relaxation semblable à ce qui a été employé ailleurs. Le mode de génération d'élément que nous préconisons relaxe les réseaux au fur et à mesure de leur création, en déplaçant chaque tube nouvellement créé de manière à ne pas intersecter les coeurs rigides des autres tubes déjà présents.

Nous considérons des réseaux où la densité de tubes est constante, mais où nous faisons varier l'épaisseur Z. La figure 6.2 montre la conductivité de ces réseaux pour des valeurs de t allant de 0 à 80% avec une fraction volumique de 8%. Nous voyons une hausse très rapide de la conductivité pour des épaisseurs inférieures à 25 nm lorsque $t > 0\%$, alors que cette augmentation est observée autour de 50 nm pour les réseaux permettant l'interpénétration ($t = 0\%$). Ceci nous indique que la densité de tubes est sous le seuil de percolation pour les réseaux de faibles épaisseurs et que nous observons donc comme Fu et Stevens [162, 163] que le seuil change avec les dimensions du réseau. Nous reviendrons sur ce point plus tard, nous nous concentrons d'abord sur les effets de l'interpénétration sur la conductivité au-dessus du seuil de percolation.

On remarque à la figure 6.2 que le bruit numérique est plus apparent pour les petites valeurs de t ($t = 1\%$ et $t = 5\%$). En fait, en observant attentivement les données brutes, on note qu'aux faibles valeurs de t, la dépendance en Z oscille entre les comportements observés pour les tubes à coeur rigide et ceux observés pour les tubes sans coeur rigide. On peut considérer $t < 5\%$ comme la zone de transition entre le mode à CNTs interpénétrables et le mode à coeur rigide. Nous pensons que ceci est dû au fait que les coeurs rigides des CNTs où t est faible ont une probabilité réduite de se croiser. Une grande part des jonctions de tubes se fait sans croisement de coeurs et donnent un comportement similaire à celui des réseaux où

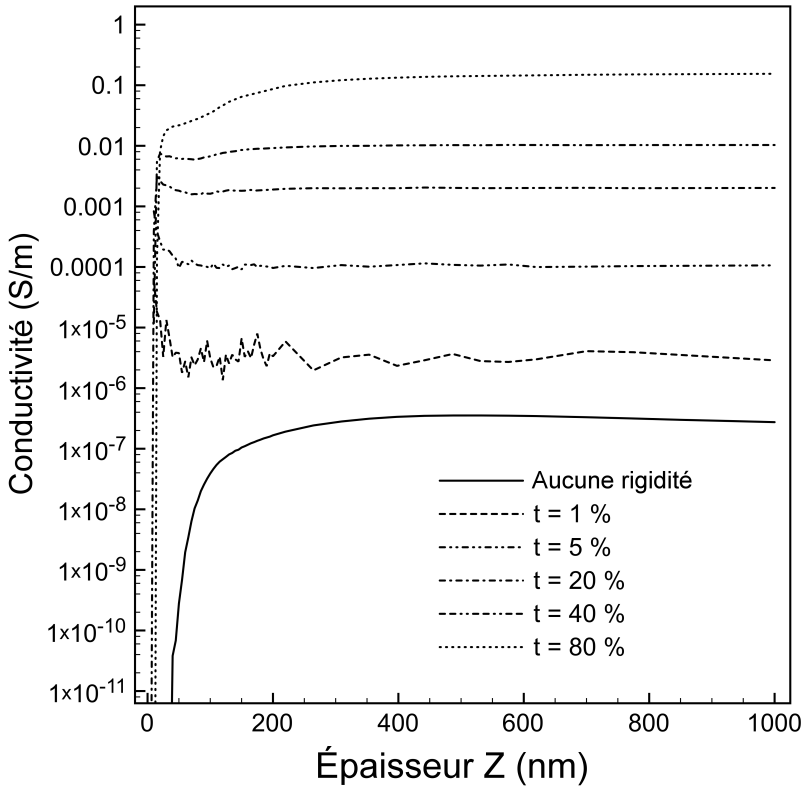

Figure 6.2 Conductivité électrique de réseaux de nanotubes rectilignes en fonction de l'épaisseur de réseau pour différentes valeurs de t. La taille des réseaux est de 1000 nm $\times$1000 nm $\times$ Z nm, les nanotubes ont une longueur de 100 nm et un rayon de 4 nm. (Configuration côte-à-côte.)

$t = 0\%$. Les jonctions où les coeurs se croisent mènent quant à elles à des déplacements de tubes et une meilleure connectivité, augmentant la conductivité totale. Pour tous les réseaux où $t > 0\%$, on observe en effet une conductivité plus grande que celle des réseaux sans coeur rigide.

La figure 6.3 nous donne une indication visuelle du contraste entre les réseaux en mode *hardcore* et les réseaux en mode *softcore* en montrant deux réseaux ayant une densité de CNTs identique, mais des paramètres t très différents. On voit que les nanotubes du réseau où $t = 80\%$ sont mieux répartis dans le volume du réseau que ceux du réseau où $t = 0\%$. Nous rapportons à la figure 6.4 la conductivité électrique de réseaux de nanotubes d'épaisseur constante $Z = 500$ nm en fonction de t. Cette figure nous indique que pour des réseaux ayant atteint et dépassé la percolation, il y a une augmentation rapide de la conductivité lorsque le paramètre t varie de 0 à environ 20%, suivi d'une augmentation plus lente lorsque $t > 20\%$.

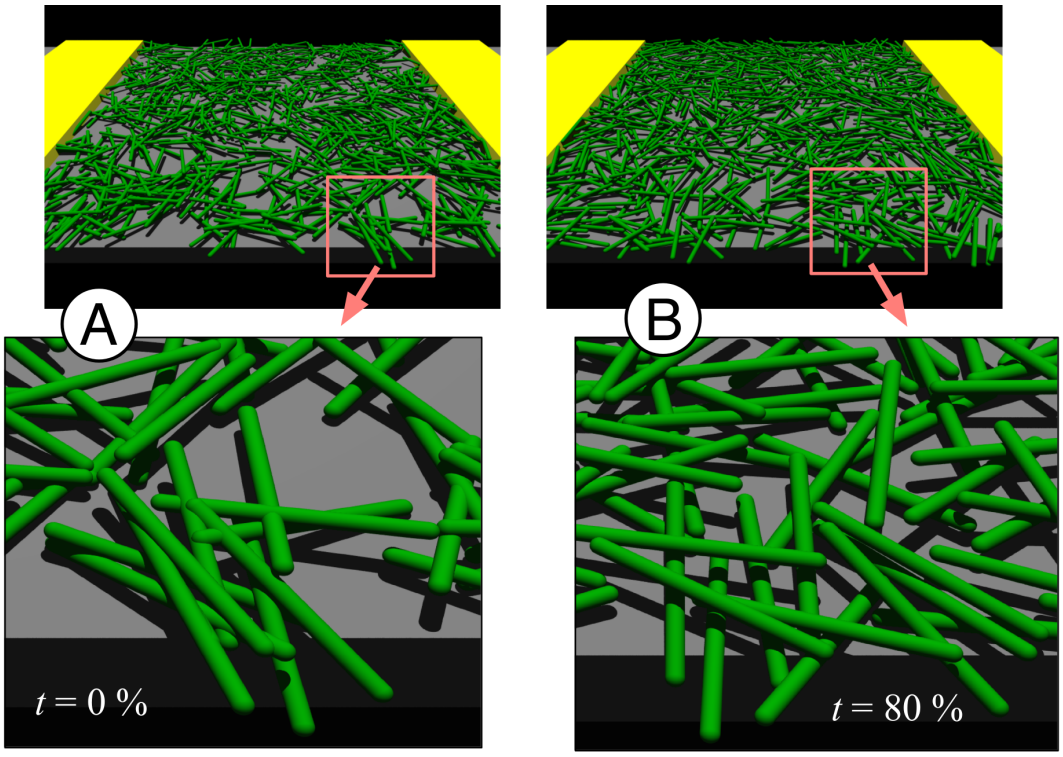

Figure 6.3 Comparaison visuelle d'un réseau où $t = 0\%$ et d'un réseau où $t = 80\%$. Les deux réseau sont occupés par la même fraction volumique de nanotubes.

Au total, il y a cinq ordres de grandeur d'augmentation de la conductivité entre des réseaux de CNTs sans coeur rigide ($t = 0\%$) et ceux presque entièrement rigides ($t = 80\%$). Nous concluons de ceci que le mode de génération utilisé, c'est à dire notre procédure déplaçant les tubes lors de leur création pour éviter les intersection de coeurs rigides, mène à une meilleure connectivité entre les tubes lorsque le paramètre t croît. Dans les réseaux où la valeur de t est grande, les tubes sont mieux répartis dans le volume du réseau, comme nous le voyons à la figure 6.3, et mieux connectés, ce qui améliore la conductivité totale en réduisant le nombre de résistances de contact se trouvant dans les chemins de percolation tout en augmentant le nombre de ces chemins.

Nous pouvons faire des observations similaires en étudiant la figure 6.5 qui montre la relation entre le seuil de percolation et l'épaisseur Z des réseaux. Pour la plupart des courbes on voit la fraction volumique critique qui augmente avec Z pour les faibles épaisseurs, puis atteint un maximum autour de 50-100 nm, et finalement décroit lorsque l'épaisseur dépasse 100 nm.

On peut expliquer l'augmentation initiale de la fraction volumique critique pour $Z < 100$ par des arguments géométriques. Lorsque nous créons un réseau 3D, le centre de chaque tube

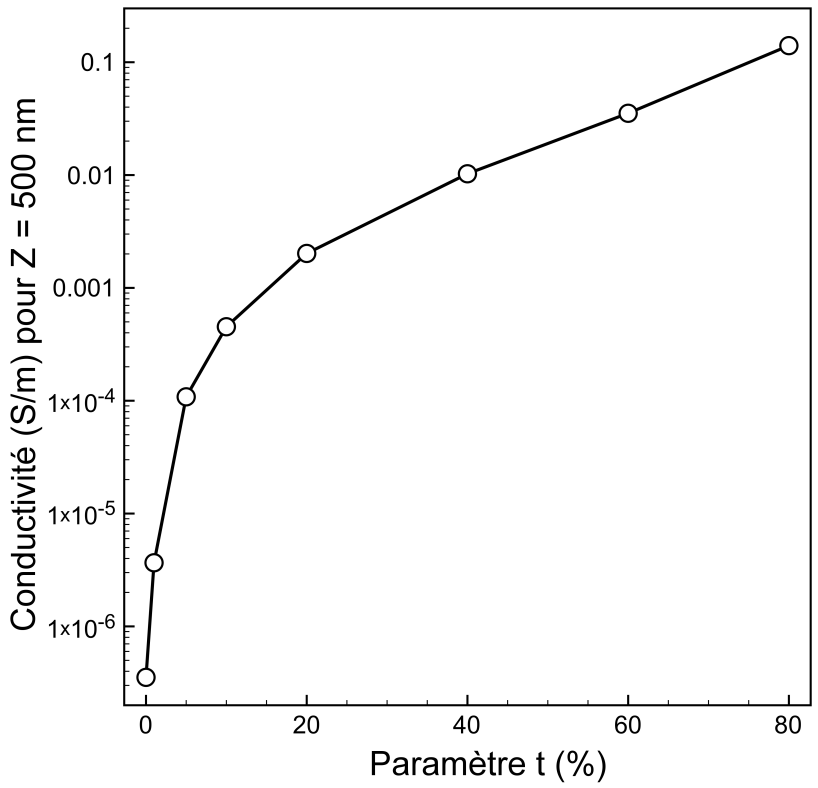

Figure 6.4 Conductivité électrique de réseaux de nanotubes rectilignes 1000 nm $\times$1000 nm $\times$ 500 nm en fonction de t. (Configuration côte-à-côte.)

est situé aléatoirement dans l'espace représentant le volume du réseau, puis ses propriétés de longueur, diamètre et orientation lui sont appliquées. Il est donc possible que des portions de tube sortent des limites du volume du réseau. Nous n'intervenons pas lorsque des tubes dépassent dans les dimensions x ou y, mais afin de mieux simuler les réseaux expérimentaux qui sont habituellement déposés sur un substrat ou moulés par pressage, nous appliquons une rotation aux tubes dont une extrémité est située à une coordonnée z autre que $0 < z < Z$. L'orientation hors plan des tubes est donc limitée pour des épaisseurs de réseau inférieures à la longueur des tubes (100 nm), car on ne laisse pas les tubes traverser les limites verticales du volume de génération. Pour des réseaux très minces, ceci fait en sorte que les tubes sont presque parallèles au substrat. Si en plus nous limitons l'interpénétration, les tubes se repoussent alors les uns les autres tout en étant presque alignés dans le plan. Ils sont par conséquent mieux répartis dans le volume du réseau et favorablement orienté, ce qui contribue à un seuil de percolation plus bas que celui de réseaux *softcore* similaires. Il en résulte ce que l'on observe à la figure 6.5, c'est-à-dire que l'augmentation de Z mène à la diminution

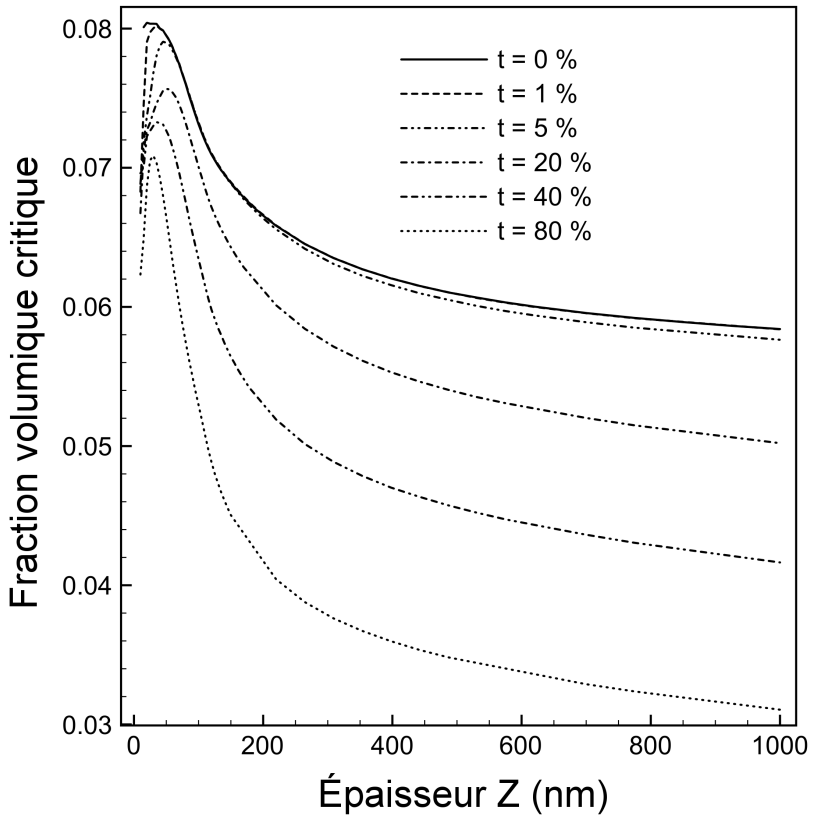

Figure 6.5 Fraction de volume critique (seuil de percolation) de réseaux de nanotubes rectilignes en fonction de l'épaisseur de réseau pour différentes valeurs de t. La taille des réseaux est de 1000 nm $\times$1000 nm $\times Z$ nm et les nanotubes on une longueur de 100 nm. La fraction volumique est fixée à 0,08. (Configuration côte-à-côte.)

de l'orientation partielle favorable des tubes pour $Z < 50 - 100$ et fait donc augmenter le seuil de percolation. On retrouve des résultats expérimentaux semblables dans l'étude de Fu et coll. [162]. Comme l'illustre la figure 6.6, ces auteurs observent que plus les réseaux sont épais et plus le seuil de percolation est élevé, et ce pour des épaisseurs largement inférieures à la longueur des tubes utilisés.

Pour les réseaux d'épaisseur supérieur à 100 nm, il n'y a pas de limite à l'orientation qu'un CNT peut prendre, car un tube peut prendre n'importe quelle orientation verticale en demeurant dans la zone de volume définie. Comme les réseaux simulés à la figure 6.5 ont une densité de CNTs constante, le nombre de nanotubes présents dans les réseaux augmente avec Z. Cette augmentation du nombre de CNT associée à la diminution de restrictions de volume font en sorte que plus de chemins de percolation ont la possibilité de se former lorsque Z augmente. Cet effet semble être encore plus marqué pour les valeurs de t élevées où la

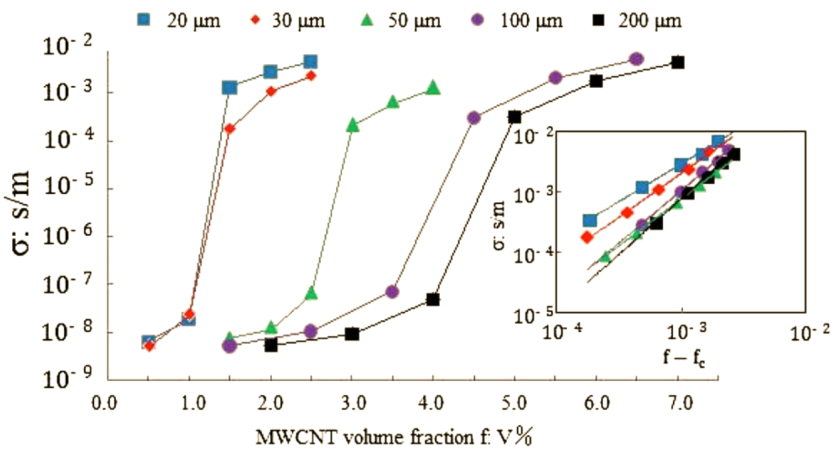

Figure 6.6 Conductivité en fonction de la concentration de MWCNTs dans des réseaux composites de différentes épaisseurs réalisés par Fu et coll. On remarque que le seuil de percolation, situé dans la zone de forte hausse de conductivité, est ici dépendant de l'épaisseur des films. Les MWCNTs utilisés ont des longueurs de 10 à 30 μm et des diamètres de 10 nm. Reproduit avec permission de Fu et coll. [59] ©2009 AIP Publishing LLC. Confirmation.

répartition homogène des tubes est favorisée.

On remarque à la figure 6.5 que les courbes avec $t < 5\%$ sont presque superposées. Ceci peut être expliqué par le fait que le volume occupé par la quantité totale de nanotubes change très lentement pour les faibles valeurs de t. Pour visualiser ce phénomène, nous avons calculé à la figure 6.7 la fraction de volume qui est libérée à une intersection de CNTs parfaite en fonction de la valeur de t (ligne pleine). Ce volume libre correspond à l'aire hachurée en médaillon dans la figure 6.7. Comme mentionné, la variation du volume libre aux basses valeurs de t est plus faible que celle que l'on retrouve aux hautes valeurs de t. Ceci cause également la faible variation du seuil de percolation observée à la figure 6.5 lorsque $t < 5\%$. Pour les réseaux où $t > 5\%$, le volume critique diminue graduellement, voire, linéairement, lorsque t augmente. En d'autres mots, la quantité de nanotubes nécessaire pour atteindre la percolation diminue avec t lorsque $Z > 100$ nm. Ce résultat supporte bien notre description précédente de la figure 6.2 où une hausse de conductivité s'explique par une meilleure connectivité entre les nanotubes du réseau. Ici, le seuil de percolation est rapidement atteint dans les réseaux ayant une plus grande valeur de t parce que les CNTs sont mieux connectés entre eux.

Les comportements observés pour les réseaux en configuration haut-bas sont radicalement différents de ceux observés pour les réseaux en configuration côte-à-côte. Malgré cela, ces deux séries de résultats sont cohérentes en termes de propriétés physiques. La conductivité électrique en fonction de l'épaisseur du réseau est rapportée à la figure 6.8, où nous avons

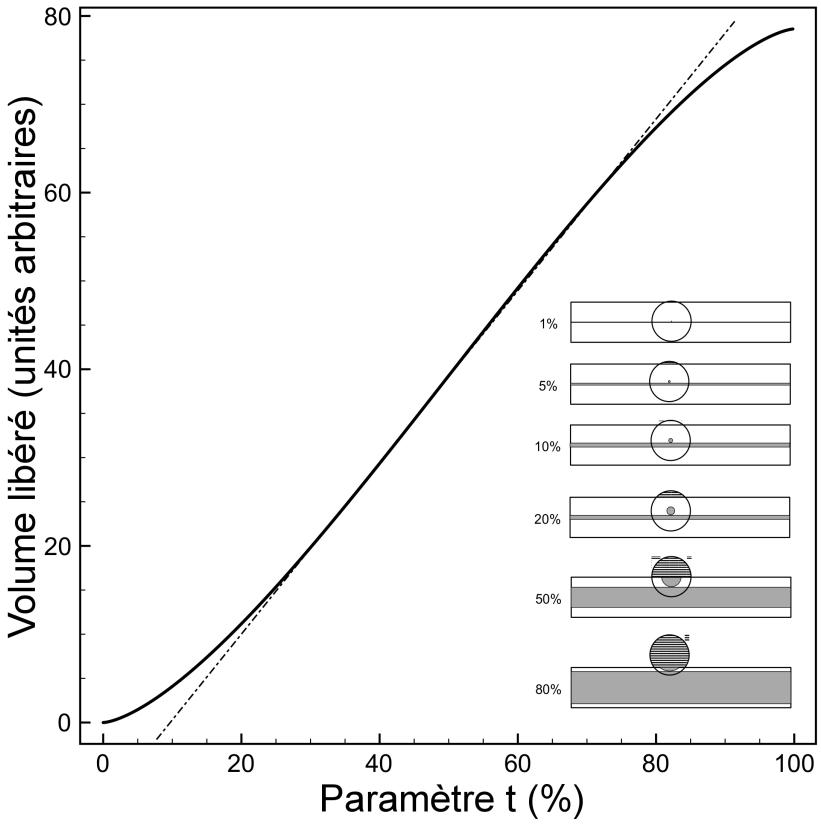

Figure 6.7 Fraction de volume libérée dans un croisement de nanotube en fonction de t. Ce volume libre correspond à l'aire hachurée en médaillon.

aussi rapporté les résultats à saturation (lignes pointillées) obtenus en configuration côte-à-côte à titre comparatif. Il semble néanmoins plus approprié de discuter des résultats des réseaux haut-bas en terme de longueur de canal ($\tilde{Z}$) plutôt que d'épaisseur du réseau (Z), car contrairement au cas des réseaux côte-à-côte, la distance entre les électrodes change maintenant avec $\tilde{Z}$. Comme cette distance varie, on s'attend à une conductivité maximale pour de faibles valeurs de $\tilde{Z}$ où une grande part des CNTs peuvent faire le pont entre les électrodes. Afin d'éviter cette zone où les électrodes sont directement connectées l'une à l'autre par des CNTs solitaires, nous présentons seulement les résultats pour $\tilde{Z} > 100$ nm à la figure 6.8.

Un tendance générale que l'on peut observer à la figure 6.8 est la diminution régulière de la conductivité en fonction de la longueur de canal. La magnitude de cette décroissance est liée au caractère impénétrable des CNTs dans le réseau. Une grande part des CNTs des réseaux minces, où $\tilde{Z}$ est faible, sont très connectés et il y a donc très peu de résistances électrique dans le parcours entre les électrodes. Le nombre de CNTs reliant directement les électrodes

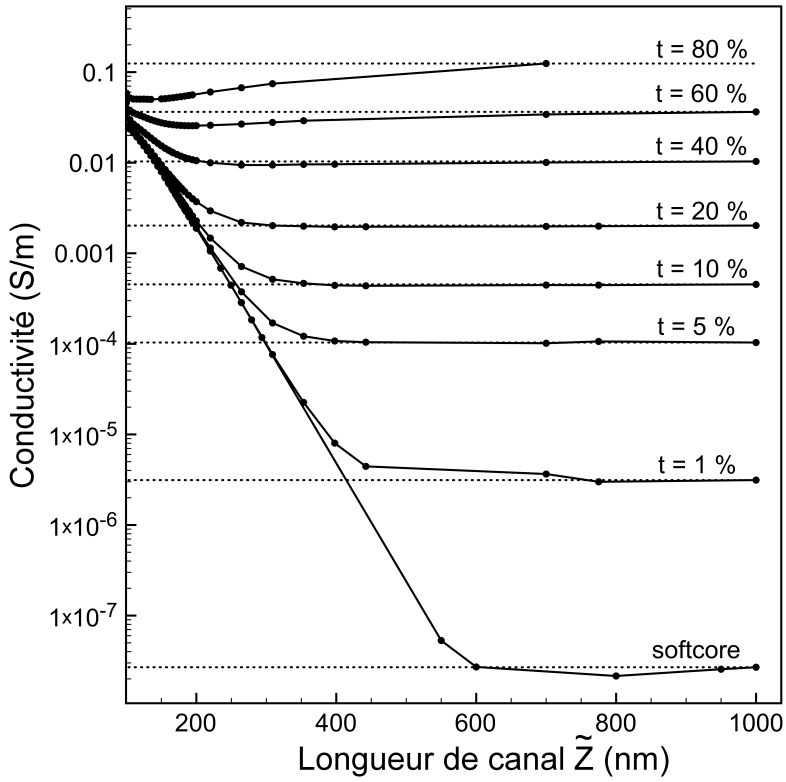

Figure 6.8 Conductivité électrique de réseaux de nanotubes rectilignes 1000 nm $\times$1000 nm $\times$ $\tilde{Z}$ nm en fonction de la longueur de canal $\tilde{Z}$ pour différentes valeurs de t. (Configuration haut-bas.)

diminue lorsque $\tilde{Z}$ augmente, faisant en sorte que la conductivité elle aussi diminue. Alors, la conduction électrique se fait de plus en plus par des grappes de CNTs interconnectés ayant de plus hautes résistances. Comme la longueur de canal augmente, le volume contenant les nanotubes augmente aussi et donc la connectivité ainsi que la conductivité totale diminuent. Cet effet est plus marqué pour les réseaux où les tubes n'ont pas de coeur rigide ($t = 0\%$), car il y a absence de déplacement pour contrôler l'interpénétration, ce qui ne favorise pas la connectivité. En contrepartie, les courbes de conductivité des réseaux de nanotubes ayant des coeurs rigides volumineux ($t > 40\%$) atteignent les mêmes comportements que les réseaux côte-à-côte équivalents pour des valeurs de $\tilde{Z}$ assez faibles en raison d'une plus grande connectivité entre les CNTs. Lorsque la longueur de canal devient assez grande, la conductivité des réseaux haut-bas converge avec celle des réseaux côte-à-côte de même valeur de t. On voit effectivement que les asymptotes de conductivité électrique de la figure 6.8 correspondent aux valeurs de conductivité pour les réseaux équivalents à saturation décrit à

la figure 6.2.

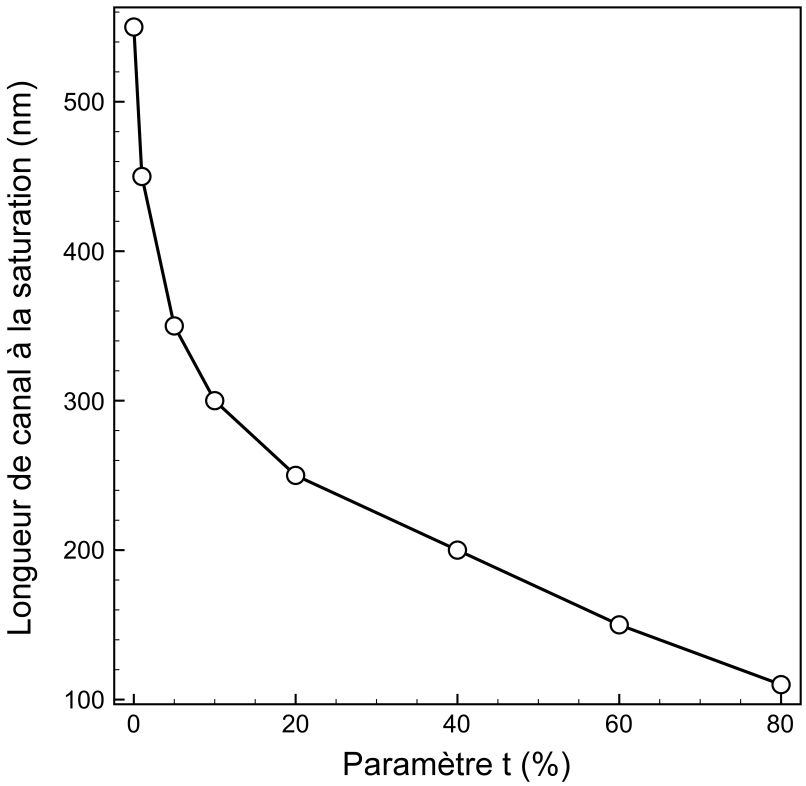

Figure 6.9 Longueur de canal à saturation en fonction du paramètre t pour des réseaux de nanotubes rectilignes 1000 nm $\times$ 1000 nm $\times \tilde{Z}$ nm. (Configuration haut-bas.)

En rapportant à la figure 6.9 la longueur de canal à laquelle un réseau haut-bas atteint une conductivité similaire à celle d'un réseau côte-à-côte à saturation en fonction du paramètre t, on observe une décroissance rapide pour $t < 20\%$ suivie d'une décroissance plus modérée. Nous croyons que ce comportement peut être expliqué par un phénomène structurel. Dans le cas des réseaux côte-à-côte, en augmentant Z, nous augmentons la surface de contact entre les nanotubes et les électrodes (1000 nm $\times Z$ nm) tout en gardant la longueur de canal constante (1000 nm). Dans le cas des réseaux haut-bas, nous gardons plutôt la surface de contact nanotubes / électrodes constante (1000 nm $\times$ 1000 nm) tout en augmentant graduellement la longueur du canal ($\tilde{Z}$ nm). Pour une même densité de CNTs, les simulations effectuées sur des réseaux sans coeur rigide prédisent de plus faibles conductivités et de plus grandes longueurs de canal comparativement à celles effectuées avec de grandes valeurs de t. Ceci s'explique de la même manière que pour les réseaux côte-à-côte, c'est-à-dire que les

nanotubes ayant un coeur rigide occupent plus efficacement l'espace du réseau et ceci leur confère une meilleure connectivité. Cela est très apparent lorsque l'on trace la conductivité en fonction de la densité de nanotubes ϕ pour plusieurs valeurs du paramètre t, telle que montré à la figure 6.10. Nous utilisons ici des réseaux de taille 1000 nm $\times$ 1000 nm $\times$ 200 nm . Pour calculer ϕ, nous prenons simplement la somme des volumes de nanotubes (V_{CNT}) et négligeons de prendre en compte les volumes aux intersections. On voit que la conductivité d'un réseau augmente plus rapidement avec ϕ lorsque t est grand. Par exemple, dans un réseau où $t = 80\%$, les tubes sont fortement incités à se disperser tout en demeurant en contact, ce qui fait que de hautes conductivités peuvent être atteintes à une densité très faible, plus faible même que le seuil de percolation d'un réseau où $t = 0\%$. Dans ce dernier cas, l'absence de coeur rigide ne suscite aucune homogénisation de l'espace occupé, et donc plus de tubes doivent être créés dans le réseau pour atteindre la percolation.

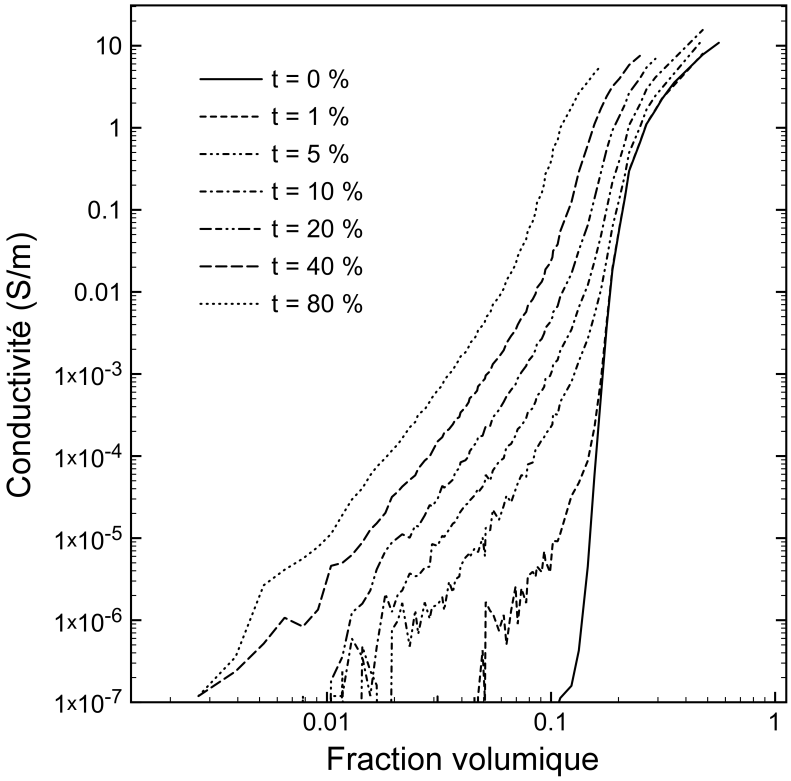

Figure 6.10 Conductivité en fonction de la fraction volumique pour plusieurs valeurs de t pour des réseaux de nanotubes rectilignes 1000 nm $\times$ 1000 nm $\times$ 200 nm. (Configuration côte-à-côte.)

6.2 Influence de la tortuosité dans les réseaux de nanotubes de carbone

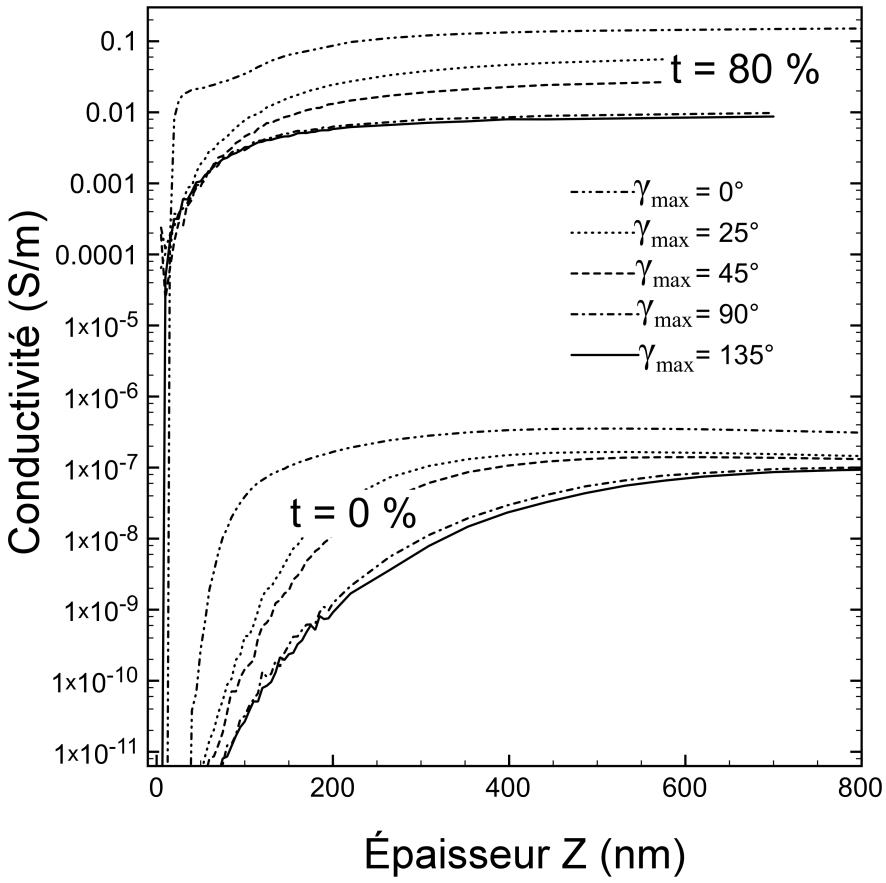

Figure 6.11 Conductivité électrique de réseaux de nanotubes courbés en fonction de l'épaisseur de réseau pour différentes tortuosités. Les réseaux ont une taille de 1000 nm $\times$ nm 1000$\times$ Z et sont en configuration côte-à-côte. Les nanotubes sont subdivisés en 10 segments. L'angle γ entre deux segments est issu d'une distribution stochastique uniforme entre 0 et $\gamma_{\max}$.

Les comportements de percolation et de conductivité sont quelque peu changés par l'utilisation de nanotubes tortueux. La figure 6.11 compare l'influence de la tortuosité pour deux classes de réseaux, l'une ayant des nanotubes aux coeurs rigides ($t = 80\%$), l'autre les laissant interpénétrables ($t = 0\%$). Chaque CNT est consituté de 10 segments et l'angle γ entre deux segments est échantillonné à partir d'une distribution stochastique uniforme définie sur $[0,\gamma_{\max}]$. Un premier examen nous indique que l'influence sur la conductivité de la tortuosité semble être moins importante que celle de l'interpénétration. La conductivité augmente de cinq ordres de grandeurs entre $t = 0\%$ et $t = 80\%$, alors qu'elle varie de moins de deux ordres de grandeurs entre $\gamma_{\max} = 0°$ et $\gamma_{\max} = 135°$. Comme il a été montré précédemment

par Berhan et Sastry [97], les effets de la rigidité des coeurs sur la conductivité dominent lorsque le rapport d'aspect des tubes est faible, ce qui est la situation où nous nous trouvons ici avec une rapport d'aspect relativement faible de 12.5. Ce rapport d'aspect est calculé avec la longueur totale des nanotubes et non pas avec la distance moyenne entre les extrémités. Stein et coll. avancent toutefois que la tortuosité semble avoir un effet plus marqué dans les réseaux où les CNTs sont bien alignés [164].

Pour un paramètre t donné, nous observons qu'un angle $\gamma_{\max}$ grandissant provoque une décroissance de la conductivité d'un réseau d'environ un ordre de grandeur et une hausse de l'épaisseur nécessaire pour atteindre une valeur de conductivité donnée. Des tendances similaires ont été observées dans différentes études sans coeur rigide [165, 118, 141]. Bien que les études précédentes ont été réalisées en employant une variété de rapports d'aspect, elles ne contredisent pas ce qui est observé ici avec $L/D = 12.5$. Augmenter $\gamma_{\max}$ réduit la longueur effective des nanotubes, ce qui fait qu'un plus grand nombre de CNTs est nécessaire pour former une grappe reliant les électrodes. Ceci en retour diminue la conductivité par la présence d'une plus grande quantité de résistances de jonction CNT-CNT. On remarque que les différences de comportement entre les réseaux où $t = 0\%$ et ceux où $t = 80\%$ indiquent que le volume critique de percolation de réseaux de tubes tortueux est probablement difficile à prévoir sans faire intervenir la rigidité des tubes.

Afin d'étayer ce dernier point concernant la détermination du seuil de percolation, nous rapportons à la figure 6.12 la fraction volumique critique ϕ_c de réseaux de taille 1000 nm $\times$ 1000 nm $\times$ 200 nm de différents $\gamma_{\max}$ en fonction du paramètre t. Il y est clair qu'en addition à la variation du seuil de percolation avec t, la présence de tortuosité influence aussi le seuil. Nous y voyons que la variation de ϕ_c entre $t = 0\%$ et $t = 80\%$ augmente lorsque $\gamma_{\max}$ augmente. Il faut davantage de tubes tortueux que de tubes rectilignes pour atteindre la percolation, mais lorsque les CNTs ont des coeurs rigides, cet écart est atténué. Encore une fois, on peut conclure que la présence de coeurs rigides améliore la connectivité des nanotubes.

6.3 Conclusion

Nous avons étudié l'influence de l'interpénétrabilité et de la tortuosité des nanotubes sur les propriétés électriques de réseaux. En considérant qu'une portion du volume d'un CNT définie par le paramètre t est rigide et impénétrable, nous avons montré que pour un volume de réseau donné, la conductivité peut augmenter de cinq ordres de grandeur lorsque t varie de $t = 0\%$ et $t = 80\%$. Cette augmentation de la conductivité en fonction de t est dûe à l'accroissement de la connectivité entre les CNTs dans le réseau. Ceci est observé tant pour les réseaux en configuration côte-à-côte que haut-bas. La présence de nanotubes courbés

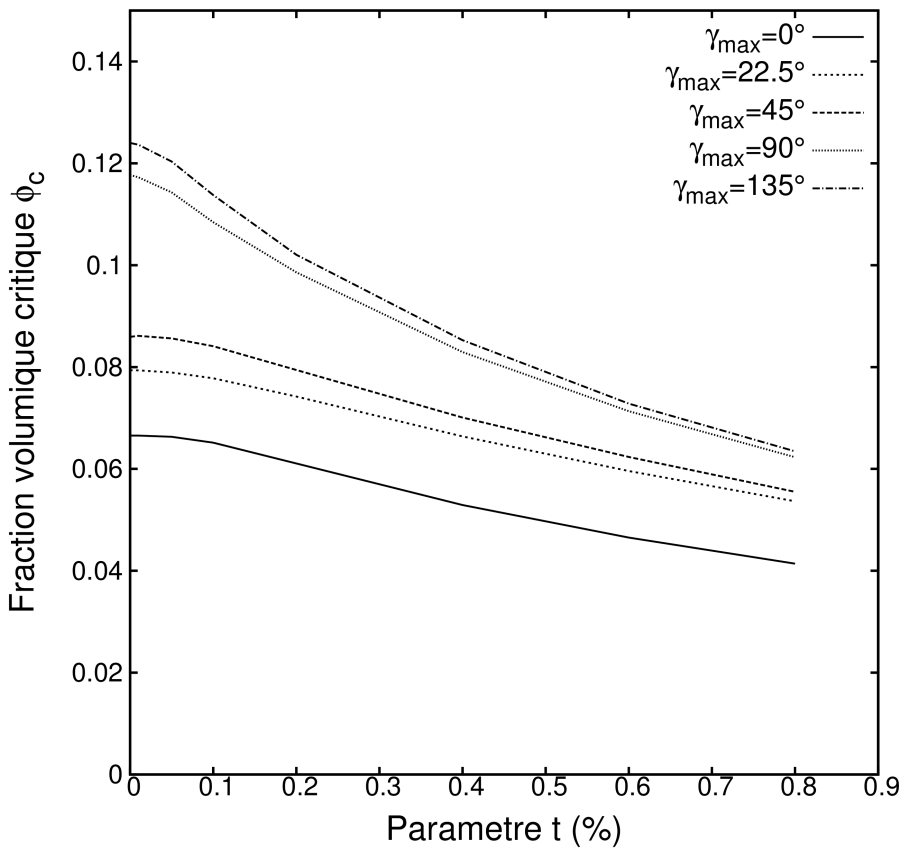

Figure 6.12 Fraction volumique critique ϕ_c en fonction du paramètre t pour différents $\gamma_{\max}$. La taille des réseaux est 1000 nm $\times$ 100 nm $\times$ 200 nm.

dans les réseaux désordonnés nuit quant à elle à conductivité totale en diminuant la longueur effective des CNTs, mais pour le rapport d'aspect étudié, cet effet est moins important que celui de l'interpénétrabilité. On peut anticiper que l'ampleur de l'effet de la tortuosité ne grandira pas pour des rapports d'aspects plus élevés, car d'autres auteurs ont observé qu'en fait il diminue lorsque le rapport d'aspect augmente [134, 135]. Pour des angles maximaux entre segments consécutifs $\gamma_{\max}$ allant de 0° à 135°, la conductivité est diminuée de près de deux ordres de grandeur, alors que l'épaisseur de réseau nécessaire pour atteindre une conductivité donnée augmente. La tortuosité des nanotubes contribue également à augmenter le seuil de percolation ϕ_c, mais la présence de coeur rigide atténue cet effet. Les résultats de nos simulations indiquent clairement que les propriétés électriques et optiques (considérées ici par le biais de la densité de nanotubes) des réseaux de nanotubes de carbone dépendent fortement du réalisme des modèles employés. Nous anticipons de plus que les effets de l'interpénétrabilité et de la tortuosité seront encore plus marqués dans des réseaux alignés où le recouvrement entre les CNTs peut être très grand.

CHAPITRE 7 CONCLUSION

Nous concluons cette thèse par un retour sur l'ensemble du travail accompagné d'un regard sur nos apports scientifiques et sur les limites de notre approche. Nous revenons dans un premier temps sur les travaux présentés et leur impact, puis nous écrivons quelques mots sur les limitations de la solution proposée et finalement nous tenons une courte discussion sur les perspectives futures de l'approche proposée.

7.1 Synthèse des travaux

Notre projet de recherche a permis l'avancement des connaissances sur les relations entre différents paramètres de réseaux de nanotubes de carbone et leurs propriétés électriques et structurelles. Avec l'approche que nous avons élaborée, nous avons identifié des paramètres importants à prendre en compte lors de simulations, comme la distribution stochastique d'orientation des nanotubes et le degré d'impénétrabilité des tubes, ainsi que des paramètres dont l'effet peut être négligé, comme le type précis de la distribution stochastique de résistances de contact. Comme mentionné précédemment, les résultats présentés au chapitre 5 ont été publiés dans l'article *Influence of statistical distributions on the electrical properties of disordered and aligned carbon nanotube networks* dans la revue *Journal of Applied Physics* [17]. Cet article s'est vu cité par d'autres auteurs pour son analyse des effets de la morphologie des réseaux [166, 167]. Les résultats du chapitre 6 ont quant à eux été colligés dans un article en cours de soumission à la même revue.

Développement de la solution algorithmique

Nous avons développé un ensemble d'outils permettant par simulation la génération et l'étude de réseaux de nanotubes de carbone. Ceci a été accompli en nous basant sur les propriétés expérimentales des réseaux ainsi que sur des algorithmes de diverses sources dont l'efficacité a été prouvée. Nous avons fortement privilégié la flexibilité du code afin d'avoir la possibilité de simuler une très grande variété de systèmes physiques. Nous sommes en mesure de simuler des réseaux de tailles variables constitués de mélanges divers de sphères, de sphérocylindres rectilignes et de sphérocylindres segmentés. Nous pouvons finement contrôler les paramètres géométriques et électriques de ces éléments avec les distributions stochastiques de notre choix. Au mieux de nos connaissances, une telle souplesse n'est pas mentionnée ailleurs dans la littérature.

Nous utilisons l'approche Monte-Carlo dans notre logiciel RPH-HPN afin d'obtenir les propriétés générales des réseaux étudiés. La valeur de la propriété mesurée par chaque point de données est donc la moyenne des valeurs correspondantes d'un nombre sélectionnable de réseaux aléatoires. Lors de la génération d'un réseau particulier, les éléments sont générés un à la fois, chacune de leurs caractéristiques étant issues de distributions que nous déterminons et que nous pouvons facilement changer. Le plus souvent, ces propriétés reflèteront des valeurs expérimentales, mais nous n'y sommes pas limités et pouvons aisément explorer des conditions difficiles à contrôler en laboratoire. L'utilisation de *sphere-swept volumes* pour nos éléments constitutifs rend la détection des contacts simple et rapide, en plus de reproduire fidèlement la géométrie des CNTs. La gestion de la détection des contacts, des grappes et de la détection de la percolation est assumée par des algorithmes que nous avons sélectionnés dans la littérature de différents domaines et adaptés à nos besoins. Notre approche de la gestion des contacts réalistes est quant à elle originale par le fait qu'elle a lieu lors de la création du réseau et ne nécessite pas de phase de relaxation. Nous résolvons le système électrique équivalent de manière classique, à l'aide des lois de Kirchhoff. Grâce au fait que les itérations Monte-Carlo sont courtes et indépendantes les unes des autres, nous avons parallélisé une bonne portion du code et nous pouvons lancer des calculs sur un grand nombre de processeurs de manière efficace. Les capacités que nous avons implémentées dans notre logiciel RPH-HPN nous permettent donc de simuler des réseaux de nanotubes aidant à guider la recherche expérimentale et assistant à la compréhension de résultats obtenus en laboratoire.

Influence de la présence de distributions stochastiques

Nous avons dans un premier temps utilisé les outils que nous avons développés pour étudier les effets de la présence de diverses distributions stochastiques sur deux paramètres : la résistance de contact entre deux tubes et l'orientation dans le plan du réseau. Pour ce faire, nous avons reproduit les résultats expérimentaux de collaborateurs à l'aide de simulations. Les films de nanotubes de carbone de ces collaborateurs ont été fabriqués par dépôt de solution sur des substrats fonctionnalisés de SiO_2 [13].

Malgré le fait que dans la littérature les résistances de contact entre nanotubes ont des valeurs se situant sur une très large plage, les résultats que nous avons obtenus concernant la conductivité en fonction de la densité de CNTs suivent très bien les résultats expérimentaux en utilisant une valeur unique de résistance de contact. Plusieurs distributions stochastiques différentes ont néanmoins été testées et la conclusion à laquelle nous arrivons est que le principal facteur relatif aux résistances de contact influençant la conductivité est la valeur

centrale de la distribution de résistances. La nature de la distribution n'a quant à elle qu'un faible impact. Nous avons toutefois aussi observé en étudiant des distributions bimodales de résistance de contact que la présence de chemins de faible résistance peut faire rapidement augmenter la conductivité.

Si le type de distribution de résistance de contact change peu la conductivité des réseaux, il en va autrement dans le cas des distributions stochastiques d'angle d'orientation des nanotubes. Nous avons testé trois types de distributions stochastiques d'angle d'orientation et chacune doit avoir une déviation différente pour que la conductivité du réseau soit maximisée. On peut néanmoins généraliser qu'une distribution étroite d'angles d'orientation comportant une portion de CNTs désalignés favorise une forte conductivité du réseau pour une faible densité de nanotubes. La portion de tubes désalignés contribue fortement à la connectivité des nanotubes en reliant plusieurs grappes de tubes alignés. Des simulations similaires à celles présentées ici tenant compte des capacités expérimentales de contrôle angulaire peuvent contribuer à optimiser la conductivité d'un réseau de nanotubes de carbone.

Il semble donc clair qu'échantillonner les valeurs de certains paramètres à partir de distributions stochastiques a des impacts importants sur les propriétés globales des réseaux de nanotubes, mais pas dans tous les cas. Nous montrons ici que correctement modéliser la distribution stochastique des résistances de jonction est moins important que de correctement modéliser la distribution d'orientation.

Effets de la dimensionnalité, de la tortuosité et de l'impénétrabilité

Nous nous sommes ensuite penché sur l'influence que l'interpénétrabilité et la tortuosité des nanotubes ont sur les propriétés électriques des réseaux. Pour étudier l'interpénétrabilité, nous avons utilisé des tubes ayant différentes valeurs du paramètre t, qui caractérise la portion interne des tubes qui est rigide et impénétrable, alors que pour étudier la tortuosité, nous avons utilisé des tubes constitués de 10 segments mis bouts à bouts, avec un angle γ entre chaque segment échantillonné dans une distribution uniforme définie sur $[0,\gamma_{\max}]$.

Nous avons montré que diminuer l'interpénétrabilité des nanotubes peut avoir de forts impacts sur la conductivité. Lorsque t varie de $t = 0\%$ et $t = 80\%$, nous observons une hausse de cinq ordres de grandeur de la conductivité. Nous attribuons cette augmentation de la conductivité avec t à une amélioration de la connectivité des nanotubes dans le réseau. Les nanotubes sont répartis de manière homogène dans un réseau lorsque t a une valeur non nulle, tout en étant fortement connectés, ce qui fait que pour une même densité, un réseau où $t > 0$ a une meilleure conductivité qu'un réseau où $t = 0$.

Nous avons montré que l'augmentation de la tortuosité des nanotubes a aussi un impact sur la conductivité totale des réseaux, mais moins important que la restriction de l'interpénétrabilité. Augmenter $\gamma_{\max}$ de 0° à 135° ne diminue la conductivité que d'au plus deux ordres de grandeur. Aussi, pour atteindre une conductivité donnée, les réseaux de tubes tortueux ont besoin d'une plus grande épaisseur. De plus, les réseaux constitués de nanotubes tortueux ont de plus grands seuils de percolation que ceux constitués de tubes rectilignes, mais ceci est atténué lorsque les tubes tortueux ont des coeurs rigides.

Nos résultats indiquent que les impacts de l'interpénétrabilité et de la tortuosité seront probablement très importants dans les systèmes où il y a beaucoup de recouvrement entre les nanotubes, comme des réseaux très alignés. Prendre compte de ces éléments sera alors sans doute primordial pour la justesse des prévisions. Même sans considérer de cas particulier, il est clair que les propriétés électriques, reliées à la connectivité des tubes, et optiques, reliées à la densité des réseaux, dépendent fortement du réalisme des modèles employés.

7.2 Limitations de la solution proposée

Toutes les approches théoriques ont en commun qu'elles doivent utiliser des simplifications dans leurs modèles pour demeurer pratiques. L'approche que nous avons développée n'échappe pas à ceci et plusieurs simplifications que nous avons employées limitent la portée de nos résultats. Nous détaillons donc ces limitations, leurs impacts et des moyens envisageables pour éventuellement les surmonter.

Dans notre traitement du transport électrique dans les réseaux, nous avons négligé les résistances intrinsèques des éléments pour ne considérer que les résistances de contact, qui dans le cas de réseaux de nanotubes sont les plus importantes. Nous sommes loin d'être les seuls auteurs à avoir utilisé cette simplification [152, 98, 90] et ceux qui ne l'ont pas fait se sont souvent limités à des simulations sur de petits réseaux [130, 168]. Notre choix de négliger les résistances intrinsèques des nanotubes a été orienté par deux principales raisons : la forte probabilité que cette option soit très lourde computationnellement et la complexité de son implémentation. Les répercussions de ce choix sur nos résultats sont limitées à des imprécisions sur les valeurs des propriétés électriques de nos réseaux, car les aspects géométriques ne sont pas affectés par la valeur des résistances internes. Lorsque nous avons reproduit les résultats expérimentaux d'Aguirre et coll. [13], la résistance de contact que nous avons employée est probablement surestimée, car il manque les résistances des tubes dans nos réseaux simulés comparativement aux réseaux expérimentaux. Toutefois, retrouver la juste valeur de résistance de contact expérimentale ne faisait pas partie de nos objectifs. L'influence minime qu'a le type de distribution de résistances de contact que nous avons observée ne devrait

pas être modifiée par l'ajout de résistances supplémentaires. Afin de pouvoir mieux appliquer RPH-HPN à un plus grand éventail de type de réseaux et aussi afin de mieux représenter les réseaux de CNTs, avoir l'option de prendre en compte ces résistances intrinsèques serait néanmoins désirable. Ceci nécessiterait une phase supplémentaire à la suite de la construction des réseaux afin d'extraire les circuits électriques équivalents et ainsi construire une matrice de conductance incluant les résistances des éléments en plus de celles des contacts. Cette phase d'extraction serait compliquée par le fait que les résistances intrinsèques doivent être calculées à partir des résistances par unité de longueur et des distances entre les contacts le long des éléments. Pour diminuer les ressources numériques nécessaires, il serait possible d'inclure dans les calculs les résistances intrinsèques des tubes seulement dans une fraction de l'ensemble des itérations Monte-Carlo pour fournir une mesure de l'erreur introduite par leur omission.

Une autre limitation est que les réseaux que nous simulons n'ont pas de conditions de frontières périodiques, même si une majorité d'auteurs utilisent de telles conditions dans leurs simulations. Nous avons choisi d'ainsi nous limiter encore une fois pour simplifier le code, mais aussi parce que les petits réseaux nous intéressent plus que les réseaux massifs. Le fait de ne pas utiliser des réseaux périodiques peut introduire des effets de bords si les réseaux sont trop petits [82]. Nous avons pris soin de toujours faire nos simulations dans des volumes dont les côtés X et Y sont au moins 10 fois plus grands que la longueur des éléments constituants, ce qui fait que l'influence de ces effets de bords est minime [82]. En ce qui concerne l'épaisseur Z, les effets de bords dans cette dimension sont en fait désirables, car nous cherchions à simuler des films plats de nanotubes (chapitre 5) ou encore à les mesurer de pair avec d'autres propriétés (chapitre 6). Il serait bien sûr néanmoins fort intéressant d'avoir l'option de mettre des conditions de frontières périodiques, ne serait-ce que pour comparer les résultats entre les réseaux périodiques et ceux qui ne le sont pas. Une telle option devrait pouvoir s'appliquer indépendamment sur chaque frontière, tout en tenant compte des parcours qui en traversent plus d'une, comme l'ont fait Bao et coll. [118].

Une dernière limitation que nous avons rencontrée lors de nos calculs est d'ordre matériel. Les ressources disponibles sur les calculateurs utilisés limitent le nombre de nanotubes que nous pouvons simuler dans un réseau. Ceci restreint donc la densité des réseaux, puisque l'on veut garder une taille suffisamment grande pour éviter les effets de bords. L'impact de cette limite n'est pas très important pour les réseaux de nanotubes, car comme nous l'avons vu, grâce à leur grand rapport d'aspect, le seuil de percolation est assez faible. Nous n'atteignons la limite de nombre de tubes qu'à des densités plus élevées. Il n'en serait peut-être pas de même avec des éléments ayant d'autres géométries, comme des sphères. Les solutions à ceci seraient donc de réduire les ressources nécessaires, ce qui serait difficile sauf peut-être en

ayant recours à des frontières périodiques, et d'utiliser des calculateurs plus performants, où nous sommes limités par l'offre disponible dans les réseaux de calcul haute performance.

7.3 Perspectives futures

Nous avons développé un logiciel complet, portable, parallélisé, facile d'utilisation. Nous avons de plus testé sa pertinence par de nombreux calculs. Rien n'étant parfait, plusieurs améliorations pourraient néanmoins être encore apportées, car il reste du déverminage et de la consolidation à parfaire, des fonctions à ajouter, des fonctions inutilisées à tester et de nouveaux types de réseaux à explorer.

Nous n'avons pas utilisé toutes les fonctions que nous avons incluses dans le code. Certaines de ces fonctions n'ont pas été utilisées par manque de temps alors que d'autres ne sont pas entièrement opérationnelles. Par exemple, l'option multigrilles, qui partitionne l'espace en utilisant plusieurs grilles de tailles diverses, est implémentée, mais demeure instable et aucun résultat présenté n'en a fait usage. Un déverminage en profondeur du code impliqué est nécessaire avant d'entreprendre une utilisation systématique de cette option. Cela n'a pas été fait dans le cadre du projet, car comme les tailles des objets simulés étaient trop proches les unes des autres pour justifier l'utilisation de plusieurs grilles de partition, ce déverminage n'a pas été jugé prioritaire. D'autre part, une option permettant la formation de cristaux de sphérocylindres a été codée et a été partiellement testée, mais nous n'avons pas été plus loin dans son utilisation. Cette option mériterait néanmoins une plus sérieuse attention, car il pourrait être intéressant d'explorer les effets de la présence d'organisations locales. La présence de zones de forte organisation parmi un réseau aléatoire n'est pas un phénomène très fort dans les réseaux de nanotubes, à l'exception des fagots, mais cela se retrouve couramment dans des réseaux de polymères et peut contribuer à la conductivité [169]. Notre logiciel RPH-HPN pourrait être utile à l'exploration des propriétés de tels systèmes.

De nouvelles fonctionnalités gagneraient aussi à être intégrées. Notre logiciel est déjà passablement flexible, mais plusieurs types d'objets, de morphologies de réseaux et de paramètres de simulations ne sont pas pris en compte. Afin de donner une plus grande portée aux simulations possibles d'effectuer avec RPH-HPN, quelques nouveaux groupes de fonctions pourraient être implémentés. Une des premières suggestions est l'ajout de nouveaux types d'éléments, ce qui sera nécessaire pour l'exploration plus en profondeur des effets des réseaux hybrides. Des objets plats représentant des feuilles ou flocons de graphène seraient des plus pertinents. Afin de faciliter leur implémentation et pour continuer dans la logique de la représentation employée par RPH-HPN, ces objets pourraient être des polyèdres ou des disques conçus par balayage sphérique (*sphere-swept volumes*). Les fonctions de détection

de contact reliées à ces objets seraient similaires à celles déjà présentes pour les sphères et sphérocylindres inspirées par Ericson [146]. La gestion des structures de données liées serait aussi similaire à celle des sphérocylindres, car contrairement à celle des serpentins elle ne requerrait pas la formation de chaines de sous-objets.

Ces suggestions visent la continuité du projet à long terme et impliquent une nouvelle phase de développement d'outils, mais plusieurs champs d'études sont aussi envisageables à court terme. Les capacités de base de notre logiciel permettent encore de nombreuses avenues d'exploration que nous n'avons pas abordées. Des exemples fort intéressants seraient l'exploration de l'influence de la distribution stochastique en longueur sur la connectivité des tubes, l'évaluation des bénéfices du contrôle de la chiralité, l'examen des effets de bords et l'étude de l'influence de la tortuosité dans les réseaux alignés.

RÉFÉRENCES

[1] M. Monthioux and V. L. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ?," *Carbon*, vol. 44, pp. 1621–1623, 2006.

[2] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotube Science - Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge University Press, 2009.

[3] E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, and D. Park, "Random networks of carbon nanotubes as an electronic material," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 13, p. 2145, 2003.

[4] L. Hu, D. S. Hecht, G. Grüner, and G. Gruner, "Carbon nanotube thin films : fabrication, properties, and applications.," *Chemical reviews*, vol. 110, pp. 5790–844, Oct. 2010.

[5] Q. Cao and J. A. Rogers, "Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors : A Review of Fundamental and Applied Aspects," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 29–53, 2009.

[6] P. Avouris, "Molecular Electronics with Carbon Nanotubes," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, no. 12, pp. 1026–1034, 2002.

[7] M. Yu, M. J. Dyer, G. D. Skidmore, H. W. Rohrs, X. Lu, K. D. Ausman, J. R. V. Ehr, and R. S. Ruoff, "Three-dimensional manipulation of carbon nanotubes under a scanning electron microscope," *Nanotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 244–252, 1999.

[8] K. Liu, Y. Sun, L. Chen, C. Feng, X. Feng, K. Jiang, Y. Zhao, and S. Fan, "Controlled growth of super-aligned carbon nanotube arrays for spinning continuous unidirectional sheets with tunable physical properties.," *Nano letters*, vol. 8, pp. 700–5, Feb. 2008.

[9] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura, "Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography.," *Nature communications*, vol. 2, p. 309, Jan. 2011.

[10] H. Liu, T. Tanaka, Y. Urabe, and H. Kataura, "High-Efficiency Single-Chirality Separation of Carbon Nanotubes Using Temperature-Controlled Gel Chromatography," pp. 6–13, 2013.

[11] S. B. Yang, B.-S. Kong, D.-H. Jung, Y.-K. Baek, C.-S. Han, S.-K. Oh, and H.-T. Jung, "Recent advances in hybrids of carbon nanotube network films and nanomaterials for their potential applications as transparent conducting films.," *Nanoscale*, vol. 3, pp. 1361–1373, Apr. 2011.

[12] A. G. Nasibulin, A. Kaskela, K. Mustonen, A. S. Anisimov, V. Ruiz, S. Kivisto, S. Rackauskas, M. Y. Timmermans, M. Pudas, B. Aitchison, M. Kauppinen, D. P. Brown, O. G. Okhotnikov, and E. I. Kauppinen, "Multifunctional Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotube Films.," *ACS nano*, vol. 5, pp. 3214–3221, Apr. 2011.

[13] C. M. Aguirre-Carmona, Carbon nanotube networks for thin film electronic. PhD thesis, Ecole Polytechnique de Montreal, 2007.

[14] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films : Electrical properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 5, p. 2631, 1998.

[15] D. Cairns and R. Witte, "Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 11, pp. 1425–1427, 2000.

[16] C. J. Emmott, A. Urbina, and J. Nelson, "Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 97, pp. 14–21, Feb. 2012.

[17] L.-P. Simoneau, J. Villeneuve, C. M. Aguirre, R. Martel, P. Desjardins, and A. Rochefort, "Influence of statistical distributions on the electrical properties of disordered and aligned carbon nanotube networks," *J. Appl. Phys.*, vol. 114312, 2013.

[18] P. M. Ajayan, "Carbon nanotubes," in *Nanostructured Materials and Nanotechnology* (H. S. Nalwa, ed.), pp. 329–360, San Diego : Academic Press, 2002.

[19] N. Grobert, "Carbon nanotubes - becoming clean," *Materials Today*, vol. 10, pp. 28–35, 2007.

[20] M. Biercuk, C. Marcus, and S. Ilani, "Electrical transport in single-wall carbon nanotubes," *Carbon Nanotubes*, vol. 493, no. 2008, pp. 455–493, 2008.

[21] M. Burghard, "Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes," *Surface Science Reports*, vol. 58, pp. 1–109, 2005.

[22] M. Terrones, "Science and Technology of the Twenty-First Century : Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, 2003.

[23] M. P. Garrett, I. N. Ivanov, R. A. Gerhardt, A. A. Puretzky, and D. B. Geohegan, "Separation of junction and bundle resistance in single wall carbon nanotube percolation networks by impedance spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 16, p. 163105, 2010.

[24] E. T. Thostenson, C. Li, and T. W. Chou, "Nanocomposites in context," *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 3-4, pp. 491–516, 2005.

[25] T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, and L. Dai, "Chemistry of carbon nanotubes," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 56, no. 7, pp. 635–651, 2003.

[26] V. N. Popov, "Carbon nanotubes : Properties and application," *Materials Science and Engineering R : Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61–102, 2004.

[27] R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorents, S. Subramoney, and B. Chan, "Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces," *Nature*, vol. 364, pp. 514–516, Aug. 1993.

[28] G. H. Xu, J. Q. Huang, Q. Zhang, M. Q. Zhao, and F. Wei, "Fabrication of double- and multi-walled carbon nanotube transparent conductive films by filtration-transfer process and their property improvement by acid treatment," *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, vol. 103, no. 2, pp. 403–411, 2011.

[29] D. H. Kim, J. Huang, H. K. Shin, S. Roy, and W. Choi, "Transport phenomena and conduction mechanism of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) at Y-and crossed-junctions," *Nano letters*, vol. 6, no. 12, pp. 2821–2825, 2006.

[30] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, and C. Dekker, "Carbon nanotube intramolecular junctions," *Nature*, vol. 402, no. November, pp. 273–276, 1999.

[31] Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, and S. G. Louie, "Structural deformation and intertube conductance of crossed carbon nanotube junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 688–691, Jan. 2001.

[32] J. W. Janssen, S. G. Lemay, L. P. Kouwenhoven, and C. Dekker, "Scanning tunneling spectroscopy on crossed carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 115423, Mar. 2002.

[33] L. Vitali, M. Burghard, P. Wahl, M. A. Schneider, and K. Kern, "Local pressure-induced metallization of a semiconducting carbon nanotube in a crossed junction," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 86804, 2006.

[34] S. Dag, R. T. Senger, and S. Ciraci, "Theoretical study of crossed and parallel carbon nanotube junctions and three-dimensional grid structures," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 205407, Nov. 2004.

[35] F. Y. Meng, S. Q. Shi, D. S. Xu, and R. Yang, "Size effect of X-shaped carbon nanotube junctions," *Carbon*, vol. 44, pp. 1263–1266, 2006.

[36] F. Y. Meng, S. Q. Shi, D. S. Xu, and C. T. Chan, "Surface reconstructions and stability of X-shaped carbon nanotube junction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 24711, 2006.

[37] S. Park, M. Vosguerichian, and Z. Bao, "A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics.," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 1727–52, Mar. 2013.

[38] C. M. Aguirre-Carmona, Carbon nanotube networks for thin film electronic applications. PhD thesis, École Polytechnique de Montréal, Montréal, 2007.

[39] D.-J. Yun, J.-M. Kim, H. Ra, S. Byun, H. Kim, G.-S. Park, S. Park, and S.-W. Rhee, "The physical/chemical properties and electrode performance variations of SWNT films in consequence of solution based surfactant elimination processes," *Organic Electronics*, vol. 14, pp. 2962–2972, Nov. 2013.

[40] J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. Walters, P. Boul, W. Lu, a.J. Rimberg, K. Smith, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates," *Chemical Physics Letters*, vol. 303, pp. 125–129, Apr. 1999.

[41] Y. Lan, Y. Wang, and Z. Ren, "Physics and applications of aligned carbon nanotubes," *Advances in Physics*, no. August 2011, pp. 37–41, 2011.

[42] T. Druzhinina, S. Hoeppener, and U. S. Schubert, "Strategies for post-synthesis alignment and immobilization of carbon nanotubes.," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 953–970, Feb. 2011.

[43] J. W. Jo, J. W. Jung, J. U. Lee, and W. H. Jo, "Fabrication of highly conductive and transparent thin films from single-walled carbon nanotubes using a new non-ionic surfactant via spin coating," *ACS Nano*, vol. 4, no. 9, pp. 5382–5388, 2010.

[44] F. Mirri, A. W. K. Ma, T. T. Hsu, N. Behabtu, S. L. Eichmann, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, and M. Pasquali, "High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating," *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9737–9744, 2012.

[45] S. G. Rao, L. Huang, W. Setyawan, and S. Hong, "Nanotube electronics : large-scale assembly of carbon nanotubes.," *Nature*, vol. 425, no. September, pp. 36–37, 2003.

[46] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, "Transparent, conductive carbon nanotube films.," *Science*, vol. 305, pp. 1273–1276, Aug. 2004.

[47] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, and R. O'Hayre, "Solution processing of transparent conductors : from flask to film.," *Chemical Society reviews*, pp. 5406–5441, June 2011.

[48] A. Znidarsic, A. Kaskela, P. Laiho, M. Gaberscek, Y. Ohno, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, and A. Hassanien, "Spatially resolved transport properties of pristine and doped single-walled carbon nanotube networks," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 13324–13330, June 2013.

[49] H. Okimoto, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Shimotani, H. Kataura, and Y. Iwasa, "Tunable carbon nanotube thin-film transistors produced exclusively via inkjet printing.," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3981–3986, Sept. 2010.

[50] N. Rouhi, D. Jain, and P. J. Burke, "High-performance semiconducting nanotube inks : progress and prospects," *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 8471–8487, 2011.

[51] G. Xiao, Y. Tao, J. Lu, Z. Zhang, and D. Kingston, "Efficient fabrication of highly conductive and transparent carbon nanotube thin films on polymer substrates," *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 3399–3404, Jan. 2011.

[52] S. Kim, S. Kim, J. Park, S. Ju, and S. Mohammadi, "Fully transparent pixel circuits driven by random network carbon nanotube transistor circuitry," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 2994–2998, 2010.

[53] X. Liu, S. Han, and C. Zhou, "Novel Nanotube-on-Insulator (NOI) approach toward single-walled carbon nanotube devices," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 34–39, 2006.

[54] Z. Ren, Y. Lan, and Y. Wang, *Aligned Carbon Nanotubes : Physics, Concepts, Fabrication and Devices*. Springer, 2013.

[55] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube–polymer composites : Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 357–401, Mar. 2010.

[56] M. R. Schlea, C. E. Meree, R. A. Gerhardt, E. A. Mintz, and M. L. Shofner, "Network behavior of thermosetting polyimide/multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 53, pp. 1020–1027, Feb. 2012.

[57] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5893–5899, 2003.

[58] N. Hu, Z. Masuda, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida, and J. Qiu, "Effect of fabrication process on electrical properties of polymer/multi-wall carbon nanotube nanocomposites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 893–903, 2008.

[59] M. Fu, Y. Yu, J. J. Xie, L. P. Wang, M. Y. Fan, S. L. Jiang, and Y. K. Zeng, "Significant influence of film thickness on the percolation threshold of multiwall carbon nanotube/low density polyethylene composite films," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 2009, pp. 2007–2010, 2009.

[60] D.-Y. Cho, K. Eun, S.-H. Choa, and H.-K. Kim, "Highly flexible and stretchable carbon nanotube network electrodes prepared by simple brush painting for cost-effective flexible organic solar cells," *Carbon*, vol. 66, pp. 530–538, Jan. 2014.

[61] K. Jiang, J. Wang, Q. Li, L. Liu, C. Liu, and S. Fan, "Superaligned carbon nanotube arrays, films, and yarns : A road to applications," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 1154–1161, Mar. 2011.

[62] J. B. In, D. Lee, F. Fornasiero, A. Noy, and C. P. Grigoropoulos, "Laser-assisted simultaneous transfer and patterning of vertically aligned carbon nanotube arrays on polymer substrates for flexible devices.," *ACS nano*, vol. 6, pp. 7858–66, Sept. 2012.

[63] J. Di, D. Hu, H. Chen, Z. Yong, M. Chen, Z. Feng, Y. Zhu, and Q. Li, "Ultrastrong, foldable, and highly conductive carbon nanotube film.," *ACS nano*, vol. 6, pp. 5457–5464, June 2012.

[64] B. Dan, G. C. Irvin, and M. Pasquali, "Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films.," *ACS nano*, vol. 3, pp. 835–843, Apr. 2009.

[65] I. Jurewicz, P. Worajittiphon, A. A. K. King, P. J. Sellin, J. L. Keddie, and A. B. Dalton, "Locking carbon nanotubes in confined lattice geometries–a route to low percolation in conducting composites.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 115, pp. 6395–6400, May 2011.

[66] B. Gao, a. Komnik, R. Egger, D. Glattli, and A. Bachtold, "Evidence for Luttinger-liquid behavior in crossed metallic single-wall nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 92, pp. 1–4, May 2004.

[67] E. Thune and C. Strunk, "Quantum transport in carbon nanotubes," 2005.

[68] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, "Ballistic carbon nanotube field-effect transistors.," *Nature*, vol. 424, pp. 654–657, Aug. 2003.

[69] M. S. Fuhrer, M. Forero, A. Zettl, and P. L. McEuen, "Ballistic transport in semiconducting carbon nanotubes," *Electronic properties of molecular nanostructures : XV International Winterschool/Euroconference*, vol. 591, no. 1, pp. 401–404, 2001.

[70] J. Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, and V. Sazonova, "Electron-phonon scattering in metallic single-walled carbon nanotubes," *Nano Letters*, 2004.

[71] L. Chibotaru, S. Compernolle, and A. Ceulemans, "Electron transmission through atom-contacted carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 68, Sept. 2003.

[72] P. Havu, M. J. Hashemi, M. Kaukonen, E. T. Seppälä, and R. M. Nieminen, "Effect of gating and pressure on the electronic transport properties of crossed nanotube junctions : formation of a Schottky barrier.," *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 23, p. 112203, Mar. 2011.

[73] M. S. Fuhrer, A. K. L. Lim, L. Shih, U. Varadarajan, A. Zettl, and P. L. McEuen, "Transport through crossed nanotubes," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 6, pp. 868–871, 2000.

[74] J. W. Park, J. Kim, and K.-H. Yoo, "Electrical transport through crossed carbon nanotube junctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 7, pp. 4191–4193, 2003.

[75] V. Margulis and M. Pyataev, "Electron transport in crossed nanotubes with a point contact," *Physical Review B*, vol. 76, pp. 1–7, Aug. 2007.

[76] D.-H. Kim, J. Huang, H.-K. Shin, S. Roy, and W. Choi, "Transport phenomena and conduction mechanism of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) at Y- and crossed-junctions," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 2821–2825, 2006.

[77] A. Buldum and J. Lu, "Contact resistance between carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 63, pp. 1–4, Apr. 2001.

[78] T. Nakanishi and T. Ando, "Electrical transport through crossed carbon nanotube junctions," *Nanonetwork materials : Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, vol. 590, no. 1, pp. 149–152, 2001.

[79] J. Silva, R. Simoes, S. Lanceros-Mendez, and R. Vaia, "Applying complex network theory to the understanding of high-aspect-ratio carbon-filled composites," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 93, p. 37005, Feb. 2011.

[80] J. Miller, "Percolation and epidemics in random clustered networks," *Physical Review E*, vol. 80, pp. 1–4, Aug. 2009.

[81] M. Newman, "The physics of networks," *Physics Today*, no. November, pp. 33–38, 2008.

[82] D. Stauffer, *Introduction To Percolation Theory.* Taylor & Francis, 1985.

[83] J. W. ESSAM, "Percolation theory," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 43, pp. 833–912, 1980.

[84] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner, "Excluded volume and its relation to the onset of percolation," *Phys. Rev. B*, vol. 30, pp. 3933–3943, Oct. 1984.

[85] U. Alon and A. Drory, "Systematic derivation of percolation thresholds in continuum systems," *Physical Review*, vol. 42, no. 8, pp. 4634–4638, 1990.

[86] A. L. R. Bug, S. A. Safran, and I. Webman, "Continuum percolation of rods," *Physical review letters*, vol. 54, no. 13, pp. 1412–1415, 1985.

[87] S. Obukhov, "Percolation in a system of randomly distributed sticks," *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 3975, 1988.

[88] I. Balberg and N. Binenbaum, "Percolation thresholds in the three dimensional sticks system," *Phys. Rev. Lett*, vol. 52, pp. 1465–1468, 1984.

[89] D. Sangare and P. Adler, "Continuum percolation of isotropically oriented circular cylinders," *Physical Review E*, vol. 79, pp. 1–4, May 2009.

[90] S. I. White, B. A. DiDonna, M. Mu, T. C. Lubensky, and K. I. Winey, "Simulations and electrical conductivity of percolated networks of finite rods with various degrees of axial alignment," *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 79, p. 24301, 2009.

[91] J. Boissonade, F. Barreau, and F. Carmona, "The percolation of fibres with random orientations : a Monte Carlo study," *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 16, pp. 2777–2787, 1983.

[92] S. De Bondt, L. Froyen, and A. Deruyttere, "Electrical conductivity of composites : a percolation approach," *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 1983–1988, 1992.

[93] J. Li and S.-L. Zhang, "Finite-size scaling in stick percolation," *Physical Review E*, vol. 80, no. 4, pp. 1–4, 2009.

[94] A. P. Chatterjee, "Percolation thresholds for rod-like particles : polydispersity effects," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 25, p. 255250 (5pp), 2008.

[95] R. Otten and P. van der Schoot, "Continuum Percolation of Polydisperse Nanofillers," *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 22, pp. 1–4, 2009.

[96] R. Otten and P. van der Schoot, "Connectivity percolation of polydisperse anisotropic nanofillers.," *The Journal of chemical physics*, vol. 134, p. 94902, Mar. 2011.

[97] L. Berhan and A. Sastry, "Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models," *Physical Review E*, vol. 75, pp. 1–8, Apr. 2007.

[98] G. Ambrosetti, C. Grimaldi, I. Balberg, T. Maeder, a. Danani, and P. Ryser, "Solution of the tunneling-percolation problem in the nanocomposite regime," *Physical Review B*, vol. 81, p. 155434, Apr. 2010.

[99] A. P. Chatterjee, "Connectedness percolation in polydisperse rod systems : A modified Bethe lattice approach.," *The Journal of chemical physics*, vol. 132, p. 224905, June 2010.

[100] R. H. J. Otten and P. Van Der Schoot, "Connectivity percolation of polydisperse anisotropic nanofillers," *Journal of Chemical Physics*, vol. 134, 2011.

[101] J. Dai, J. Wang, X. Mu, and X. Chen, "Comparative Study on Electrical Properties of Orientated Carbon Nanotubes / Epoxy Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 124, pp. 647–653, 2012.

[102] C. Grimaldi, "A complete graph effective medium approximation for lattice and continuum percolation," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 96, p. 36004, Nov. 2011.

[103] S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Reviews of Modern Physics*, vol. 45, no. 4, p. 574, 1973.

[104] M. Grujicic, G. Cao, and W. N. Roy, "A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 14, pp. 4441–4449, 2004.

[105] W. Z. Shao, N. Xie, L. Zhen, and L. C. Feng, "Conductivity critical exponents lower than the universal value in continuum percolation systems," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 39, p. 395235 (5pp), 2008.

[106] J. Li and S.-L. Zhang, "Conductivity exponents in stick percolation," *Physical Review E*, vol. 81, no. 2, pp. 1–5, 2010.

[107] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, "Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 64, no. 15, pp. 2309–2316, 2004.

[108] H.-Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, and Y. H. Lee, "Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 7758–7759, June 2007.

[109] Q. Cao, S.-H. Hur, Z.-T. Zhu, Y. G. Sun, C.-J. Wang, M. A. Meitl, M. Shim, and J. A. Rogers, "Highly bendable, transparent thin-film transistors that use carbon-nanotube-based conductors and semiconductors with elastomeric dielectrics," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 304–309, Feb. 2006.

[110] F. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, and Y.-P. Sun, "Separated metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes : opportunities in transparent electrodes and beyond.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 27, pp. 4339–50, Apr. 2011.

[111] NanoIntegris, "IsoSol-S100® Polymer-Wrapped Nanotubes Technical Data Sheet," 2014.

[112] J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux, and R. Fasel, "Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes," *Nature*, vol. 512, pp. 61–64, Aug. 2014.

[113] T. Natsuki, M. Endo, and T. Takahashi, "Percolation study of orientated short-fiber composites by a continuum model," *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 352, pp. 498–508, 2005.

[114] R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, J. Li, and K. I. Winey, "Simulations and generalized model of the effect of filler size dispersity on electrical percolation in rod networks," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 86, no. 2012, pp. 1–6, 2012.

[115] L. F. C. Pereira, *Electronic Transport on Carbon Nanotube Networks : A Multiscale Computational Approach*. PhD thesis, University of Dublin Trinity College, 2011.

[116] S. Pfeifer, S.-H. Park, and P. R. Bandaru, "Analysis of electrical percolation thresholds in carbon nanotube networks using the Weibull probability distribution," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 2, p. 24305, 2010.

[117] B. Nigro, C. Grimaldi, P. Ryser, A. Chatterjee, and P. van der Schoot, "Quasiuniversal Connectedness Percolation of Polydisperse Rod Systems," *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 15701, Jan. 2013.

[118] W. S. Bao, S. A. Meguid, Z. H. Zhu, Y. Pan, and G. J. Weng, "Effect of carbon nanotube geometry upon tunneling assisted electrical network in nanocomposites," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 23, p. 234313, 2013.

[119] V. K. Sangwan, A. Behnam, V. W. Ballarotto, M. S. Fuhrer, A. Ural, and E. D. Williams, "Optimizing transistor performance of percolating carbon nanotube networks," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 4, p. 43111, 2010.

[120] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1486–1498, Aug. 2009.

[121] K. Awasthi, S. Awasthi, A. Srivastava, R. Kamalakaran, S. Talapatra, P. M. Ajayan, and O. N. Srivastava, "Synthesis and characterization of carbon nanotube–polyethylene oxide composites," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 5417–5422, 2006.

[122] D. Hecht, L. Hu, and G. Gruner, "Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 13, p. 133112, 2006.

[123] D. Simien, J. A. Fagan, W. Luo, J. F. Douglas, K. Migler, and J. Obrzut, "Influence of nanotube length on the optical and conductivity properties of thin single-wall carbon nanotube networks," *ACS Nano*, vol. 2, no. 9, pp. 1879–1884, 2008.

[124] S. N. Barman, M. C. LeMieux, J. Baek, R. Rivera, and Z. Bao, "Effects of dispersion conditions of single-walled carbon nanotubes on the electrical characteristics of thin film network transistors.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, pp. 2672–2678, Sept. 2010.

[125] F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites," *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 72, no. 12, p. 121404, 2005.

[126] J. Hicks, A. Behnam, and A. Ural, "Resistivity in percolation networks of one-dimensional elements with a length distribution," *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, vol. 79, no. 1, p. 12102, 2009.

[127] N. Pimparkar, Q. Cao, S. Kumar, J. Y. Murthy, J. Rogers, and M. a. Alam, "Current–Voltage Characteristics of Long-Channel Nanobundle Thin-Film Transistors : A "Bottom-Up" Perspective," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 28, pp. 157–160, Feb. 2007.

[128] C. Kocabas, N. Pimparkar, O. Yesilyurt, S. J. Kang, M. A. Alam, and J. A. Rogers, "Experimental and Theoretical Studies of Transport through Large Scale, Partially Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes in Thin Film Type Transistors," *Nano Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 1195–1202, 2007.

[129] R. Rahman and P. Servati, "Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube / polymer composite films," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 055703, 2012.

[130] A. Behnam, J. Guo, and A. Ural, "Effects of nanotube alignment and measurement direction on percolation resistivity in single-walled carbon nanotube films," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 4, p. 44313, 2007.

[131] S. U. Khan, J. R. Pothnis, and J.-K. Kim, "Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 49, pp. 26–34, June 2013.

[132] M. Felisberto, A. Arias-Durán, J. Ramos, I. Mondragon, R. Candal, S. Goyanes, and G. H. Rubiolo, "Influence of filler alignment in the mechanical and electrical properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites," *Physica B : Condensed Matter*, pp. 10–12, Dec. 2011.

[133] S. Fujii, T. Tanaka, S. Nishiyama, and H. Kataura, "High performance thin-film transistors using moderately aligned semiconducting single-wall carbon nanotubes," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 248, pp. 2692–2696, Nov. 2011.

[134] H. M. Ma, X.-L. Gao, and T. B. Tolle, "Monte Carlo modeling of the fiber curliness effect on percolation of conductive composites," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 6, p. 061910, 2010.

[135] L. Berhan and A. Sastry, "Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. II. The effect of waviness on the percolation onset," *Physical Review E*, vol. 75, pp. 1–7, Apr. 2007.

[136] a. E. Eken, E. J. Tozzi, D. J. Klingenberg, and W. Bauhofer, "A simulation study on the combined effects of nanotube shape and shear flow on the electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 8, p. 84342, 2011.

[137] H. M. Ma and X.-L. Gao, "A three-dimensional Monte Carlo model for electrically conductive polymer matrix composites filled with curved fibers," *Polymer*, vol. 49, pp. 4230–4238, Sept. 2008.

[138] F. Dalmas, R. Dendievel, L. Chazeau, J.-Y. Cavaille, and C. Gauthier, "Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 2923–2931, 2006.

[139] C. Li, E. T. Thostenson, and T.-W. Chou, "Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 1445–1452, 2008.

[140] W. Lu, T.-W. Chou, and E. T. Thostenson, "A three-dimensional model of electrical percolation thresholds in carbon nanotube-based composites," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 22, p. 223106, 2010.

[141] Y. Yu, S. Song, Z. Bu, X. Gu, G. Song, and L. Sun, "Influence of filler waviness and aspect ratio on the percolation threshold of carbon nanomaterials reinforced polymer nanocomposites," *Journal of Materials Science*, vol. 48, pp. 5727–5732, Apr. 2013.

[142] G. Ambrosetti, N. Johner, C. Grimaldi, A. Danani, and P. Ryser, "Percolative properties of hard oblate ellipsoids of revolution with a soft shell," *Physical Review E*, vol. 78, p. 061126, Dec. 2008.

[143] M. a. Miller, "On structural correlations in the percolation of hard-core particles.," *The Journal of chemical physics*, vol. 131, p. 066101, Aug. 2009.

[144] S. Akagawa and T. Odagaki, "Geometrical percolation of hard-core ellipsoids of revolution in the continuum," *Physical Review E*, vol. 76, p. 51402, Nov. 2007.

[145] I. Balberg, "The importance of bendability in the percolation behavior of carbon nanotube and graphene-polymer composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 6, p. 66104, 2012.

[146] C. Ericson, *Real-Time Collision Detection (The Morgan Kaufmann Series in Interactive 3-D Technology)*. Morgan Kaufmann Publishers Inc., 2004.

[147] M. E. J. Newman and R. M. Ziff, "Fast Monte Carlo algorithm for site or bond percolation," *Phys. Rev. E*, vol. 64, p. 16706, June 2001.

[148] A. Ruehli and P. Brennan, "The modified nodal approach to network analysis," *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, vol. 22, pp. 504–509, June 1975.

[149] L. M. Wedepohl and L. Jackson, "Modified no al analysis : an essential addition to," *Engineering science and education journal*, no. June, pp. 84–92, 2002.

[150] E. . Cheever, "An algorithm for modified nodal analysis."

[151] S. Balay, K. Buschelman, V. Eijkhout, W. Gropp, D. Kaushik, M. Knepley, L. McInnes, B. Smith, and H. Zhang, "PETSc users manual," Tech. Rep. March, Technical Report ANL-95/11-Revision 2.1. 5, Argonne National Laboratory, 2004.

[152] D. a. Jack, C.-S. Yeh, Z. Liang, S. Li, J. G. Park, and J. C. Fielding, "Electrical conductivity modeling and experimental study of densely packed SWCNT networks.," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 195703, May 2010.

[153] Passing Message Interface Forum, "MPI : A Message-Passing Interface Standard," 2012.

[154] G. Popov, N. Mastorakis, and V. Mladenov, "Calculation of the acceleration of parallel programs as a function of the number of threads," *Processing*, vol. II, no. Volume II, pp. 411–414, 2010.

[155] M. D. Hill and M. R. Marty, "Amdahl 's law in the multicore era," *Computer*, vol. 41, no. July, pp. 33–38, 2008.

[156] A. Suleman, "Parallel Programming : When Amdahl's law is inapplicable ?," 2011.

[157] N. Pimparkar, Q. Cao, S. Kumar, J. Y. Murthy, J. Rogers, and M. a. Alam, "Current–Voltage Characteristics of Long-Channel Nanobundle Thin-Film Transistors : A "Bottom-Up" Perspective," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 28, pp. 157–160, Feb. 2007.

[158] N. Pimparkar and M. A. Alam, "A bottom-up redefinition for mobility and the effect of poor tube-tube contact on the performance of cnt nanonet thin-film transistors," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 29, pp. 1037–1039, 2008.

[159] P. N. Nirmalraj, P. E. Lyons, S. De, J. N. Coleman, and J. J. Boland, "Electrical connectivity in single-walled carbon nanotube networks.," *Nano letters*, vol. 9, pp. 3890–3895, Nov. 2009.

[160] S. Kumar, J. Murthy, and M. Alam, "Percolating conduction in finite nanotube networks," *Physical review letters*, vol. 95, no. 6, p. 066802, 2005.

[161] A. Behnam, J. Guo, and A. Ural, "Effects of nanotube alignment and measurement direction on percolation resistivity in single-walled carbon nanotube films," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. May, 2007.

[162] M. Fu, Y. Yu, J. J. Xie, L. P. Wang, M. Y. Fan, S. L. Jiang, and Y. K. Zeng, "Significant influence of film thickness on the percolation threshold of multiwall carbon nanotube/low density polyethylene composite films," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 1, p. 012904, 2009.

[163] D. Stevens, E. Skau, L. Downen, M. Roman, and L. Clarke, "Finite-size effects in nanocomposite thin films and fibers," *Physical Review E*, vol. 84, pp. 1–5, Aug. 2011.

[164] I. Y. Stein and B. L. Wardle, "Morphology and processing of aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites," *Carbon*, vol. 68, pp. 807–813, Mar. 2014.

[165] N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga, and T. Hashida, "The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 215701 (10pp), 2008.

[166] U. Vainio, T. I. W. Schnoor, S. Koyiloth Vayalil, K. Schulte, M. Müller, and E. T. Lilleodden, "Orientation distribution of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 18, pp. 9507–9513, 2014.

[167] M. Piao, M.-K. Joo, J. Na, Y.-J. Kim, M. Mouis, S. Roth, W.-Y. Kim, H.-K. Jang, G. P. Kennedy, U. Dettla, and G.-T. Kim, "Effect of intertube junctions on the thermoelectric power of monodispersed single walled carbon nanotube networks," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, p. 26454, 2014.

[168] W. S. Bao, S. a. Meguid, Z. H. Zhu, and M. J. Meguid, "Modeling electrical conductivities of nanocomposites with aligned carbon nanotubes.," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 485704, Dec. 2011.

[169] R. A. Street, J. E. Northrup, and A. Salleo, "Transport in polycrystalline polymer thin-film transistors," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 165202, Apr. 2005.

[170] T. Williams, C. Kelley, and many others, "Gnuplot 4.4 : an interactive plotting program." `http://gnuplot.sourceforge.net/`, March 2010.

ANNEXE A Utilisation de RPH-HPN

L'utilisation de RPH-HPN est aisée pour les utilisateurs familiers avec l'emploi d'un terminal. La démarche suivie pour faire un calcul comporte quatre étapes. Dans un premier temps, l'utilisateur doit rédiger un fichier d'entrée spécifiant tous les paramètres du calcul. Un exemple de la syntaxe à suivre pour ce fichier, nommé `hpn_input_example.in`, est présent dans le même répertoire que les fichiers sources de RPH-HPN. Ce fichier d'entrée doit avoir l'extension `.in`. Ensuite, si l'utilisateur se trouve dans un environnement où il peut monopoliser une partie des ressources locales pendant la durée du calcul, il lance le calcul avec la commande

```
mpirun -np [x] hpn_main [fichier d'entrée]
```

où `[x]` est le nombre de processeurs à utiliser et `[fichier d'entrée]` doit être remplacé par le nom du fichier d'entrée désiré, incluant le chemin de répertoire si ce fichier n'est pas présent dans le dossier de l'exécutable. Dans le cas probablement plus courant où l'utilisateur travaille dans un environnement employant une file d'attente PBS, la commande de lancement de calcul ressemblera plutôt à

```
qsub PBS_script.pbs -l nodes=[n]:ppn=[p] -N [fichier d'entrée]
```

pour autant que le fichier `PBS_script.pbs` contiennent les directives quant à l'utilisation de `mpirun` et de `hpn_main`. `[n]` et `[p]` sont le nombre de noeuds et le nombre de processeurs par noeud à utiliser. Ces valeurs peuvent être spécifiées par `PBS_script.pbs`. Une fois le calcul lancé, l'utilisateur peut observer la progression des résultats dans le fichier ayant le même nom que le fichier d'entrée donné, mais possédant l'extension `.dat`, qui est créé dans le dossier de travail peu de temps après le début du calcul. Au final, tous les résultats du calcul seront consignés dans ce fichier.

Lors de la rédaction du fichier d'entrée, en plus des paramètres physiques des éléments du réseau à simuler, l'utilisateur doit spécifier un certain nombre de variables contrôlant les modalités de calcul. Chacune de ces variables est nommée de manière explicite et son utilisation a été voulue la plus intuitive possible : `number_of_data_points` correspond au nombre de points de données à calculer, `number_of_samples_per_data_point` correspond au nombre d'itérations Monte-Carlo à faire pour chaque point de données, etc.

L'utilisateur doit de plus désigner une variable indépendante, accompagnée par ses valeurs maximum et minimum. Cette variable sera le seul paramètre initial qui changera d'un point

de données à l'autre [1]. La valeur de ce paramètre est incrémentée à chaque point d'un même incrément, calculé en divisant la plage de valeurs donnée par le nombre total de points de données.

Les fichiers de sortie générés par RPH possèdent l'extension `.dat` et sont relativement simples à comprendre. Il s'agit de fichiers de texte brut, où l'entête résume les paramètres d'entrée utilisés pour le calcul et le corps, divisé en colonnes, contient les résultats pour chaque point de données. Le tableau A.1 explique les résultats affichés dans chacune des colonnes. Ces fichiers de sortie peuvent être utilisés directement par des logiciels de traçage de graphiques tels Gnuplot [170], car chaque ligne ne faisant pas partie des résultats débute par un caractère de commentaire #.

Sur le principal calculateur utilisé, Briarée [2] , RPH-HPN peut accomplir des calculs comprenant jusqu'à environ 105000 éléments, qui est est la limite occasionnée par la mémoire disponible. Certains calculs n'ont pas une utilisation de la mémoire constante, ce qui peut causer des problèmes lorsque les noeuds sont partagés. L'usager peut réserver un bloc mémoire en spécifiant l'option `-l mem=44G` dans la commande `qsub`.

1. Sauf si une variable co-dépendante est spécifiée

2. 630 nœuds de calcul de 12 cœurs chacun. Les calculs ont été effectués sur le supercalculateur Briarée de l'Université de Montréal, sous la gouverne de Calcul Québec et Calcul Canada. L'exploitation de ce supercalculateur est financée par la Fondation canadienne pour l'innovation (FCI), le ministère de l'Économie, de l'Innovation et des Exportations du Québec (MEIE), le RMGA et le Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQ-NT).

Tableau A.1 Explication colonne par colonne de fichiers de résultats.

Colonne	Contenu
1	Valeur de la variable indépendante pour ce point de données
2	Nombre de sphères présentes dans le réseau
3	Nombre de sphérocylindres (*sticks*) présents dans le réseau
4	Nombre de serpentins (*snakes*) présents dans le réseau
5	Nombre d'éléments à la percolation
6	Fraction volumique à la percolation
7	Fraction volumique totale
8	Courant total traversant les électrodes, en Ampères
9	Conductivité totale, en Siemens par mètre (décalée pour réseaux 2D)
10	Nombre de contacts entre éléments dans le réseau
11	Temps de calcul consacré à ce point de données, en millisecondes
12	Nombre d'erreurs lors de la résolution du systèmes électrique
13	Valeur de la variable codépendante
14	Écart type sur le nombre d'éléments à la percolation
15	Écart type sur la fraction volumique à la percolation
16	Écart type sur la fraction volumique
17	Écart type sur la conductivité
18	Écart type sur le courant total
19	Écart type sur le nombre de contacts entre les éléments
20	Nombre d'itération MC pour lesquelles il y a eu percolation pour ce point
21	Taille moyenne des grappes
22	Écart type sur la taille moyenne des grappes
23	Nombre moyen d'éléments électrifiés
24	Écart type sur le nombre moyen d'éléments électrifiés