



Structure et propriétés de carbones anisotropes par une approche couplant analyse d'image et simulation atomistique

Baptiste Farbos

► To cite this version:

Baptiste Farbos. Structure et propriétés de carbones anisotropes par une approche couplant analyse d'image et simulation atomistique. Autre. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0331 . tel-01127455

HAL Id: tel-01127455

<https://theses.hal.science/tel-01127455>

Submitted on 7 Mar 2015

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ de BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Baptiste FARBOS

STRUCTURE ET PROPRIETES DE CARBONES ANISOTROPES PAR UNE APPROCHE COUPLANT ANALYSE D'IMAGE ET SIMULATION ATOMISTIQUE

Sous la direction de : Gérard L. VIGNOLES,

Jean-Marc LEYSSALE et Jean-Pierre DA COSTA

Soutenue le : 2 Décembre 2014

Après avis de :

Rapporteur	M ^{me} PRE Pascaline	MC, EMN/CNRS, Nantes
Rapporteur	M. COASNE Benoit	CR, CNRS/MIT, Montpellier/Boston

Devant la commission d'examen formée de :

Président	M. MONTHIOUX Marc	DR, CEMES/CNRS, Toulouse
Examineur	M. PIZZAGALLI Laurent	DR, SP2MI/CNRS, Poitiers
Directeur de thèse	M. VIGNOLES Gérard L.	PR, LCTS/CNRS, Bordeaux
Co-directeur de thèse	M. LEYSSALE Jean-Marc	CR, LCTS/CNRS, Bordeaux
Invité	M. DA COSTA Jean-Pierre	MC, IMS/BSA/CNRS, Bordeaux

*« La joie de regarder et de comprendre est le plus beau cadeau de la nature. » Albert Einstein
Discours et entretiens (1879-1955).*

Remerciements

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas pu avoir lieu sans les contributions intellectuelles et financières qui l'ont soutenue et qui ont pleinement contribué au bon déroulement de ces travaux de recherches.

Je tiens tout d'abord à remercier Gérard L. Vignoles (professeur et responsable du thème scientifique « modélisation physico-chimique des composites thermostrostructuraux » au LCTS), qui est l'initiateur et le coordonnateur du projet PyroMaN et le directeur de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement à la fois Jean-Pierre Da Costa (maître de conférences, chercheur à l'IMS et au BSA et co-directeur de cette thèse sur la partie analyse-synthèse d'images) et Jean-Marc Leyssale (chargé de recherche au LCTS et co-directeur de cette thèse sur la partie modélisation moléculaire) pour m'avoir guidé durant ces quatre années de recherche.

Je remercie aussi vivement les collaborateurs du projet PyroMaN : Georges Chollon (chargé de recherche au LCTS) et Maëva Lalanne (post-doctorante au LCTS) pour leur contribution sur la synthèse par CVD/CVI et sur la caractérisation par spectroscopie Raman, ..., Patrick Weisbecker (ingénieur de recherche au LCTS) pour sa contribution sur la préparation et la caractérisation des matériaux par HRTEM, XRD, ND, ..., Henry E. Fischer (directeur de recherche au groupe de diffraction à l'ILL) pour sa contribution sur la caractérisation des matériaux par ND, Stéphane Jouannigot (ingénieur d'études au LCTS) pour sa contribution sur les tests mécaniques par nano-indentation, Christian Germain (professeur et directeur de recherche du groupe textures volumiques et images à l'IMS) et Radu Urs (doctorant à l'IMS) pour leur contribution sur l'analyse et la synthèse d'images texturées, Marc Monthieux (directeur de recherche au CEMES) pour sa contribution sur la caractérisation par TEM et sur la science des carbones, Pascal Puech (maître de conférences au CEMES), Virginie Serin (chercheur au CEMES) et Philippe Mallet (doctorant au CEMES) pour leur contribution sur la caractérisation par HRTEM, spectroscopie Raman et EELS.

Je remercie également les collaborateurs qui se sont associés au projet PyroMaN durant cette thèse (personnes rencontrées durant des séminaires, ...) : Nigel Marks (professeur associé au NRI à l'université de technologie de Curtin) et sa post-doctorante Irene Suarez-Martinez pour leur contribution aux recherches sur les GPCs, Andrew Scott (professeur à

l'IMR à l'université de Leeds) et sa doctorante Helen Freeman pour leur contribution aux recherches sur les GNIs.

Je remercie aussi Guillaume Gardère (stagiaire en 3ème année de Licence à Bordeaux) pour sa contribution sur les GPCs.

Je remercie ensuite mon ingénieur de suivi Cédric Descamps (ingénieur chez Herakles) pour avoir pris le temps de lire mes rapports semestriels et pour ces remarques pertinentes.

Je remercie Guillaume Couégnat (ingénieur de recherche au LCTS) et Thierry Malard (responsable informatique au LCTS) pour leur contribution à l'acquisition et à la mise en place du nouveau « cluster » de calcul ainsi qu'à la gestion et à la maintenance de tous les clusters du LCTS (dont l'installation des logiciels pour l'utilisation de Fortran, Matlab, NCEMSS, ... que j'ai régulièrement utilisé).

J'adresse également mes salutations à tous mes collègues de bureau, et notamment à William Ros (LCTS), Christophe Dupin (LCTS), Gregory Perrot (LCTS) et Cédric Chapoullie (IMS), ainsi qu'aux autres membres des laboratoires qui ont chacun contribué à leur façon à la bonne ambiance de travail.

Ma reconnaissance va également aux organismes qui ont financés ou soutenus cette thèse et le projet PyroMaN : l'Institut Carnot MIB, l'ANR, Aerospace Valley (pôle de compétitivité mondiale AESE), le GFEC et l'ECA.

Je témoigne toute ma gratitude aux laboratoires qui m'ont accueilli : le LCTS et l'IMS, ainsi qu'aux laboratoires partenaires : le CEMES, l'ILL, le NRI et l'IMR.

Je remercie également le MCIA (Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain) pour m'avoir permis d'effectuer une part significative des calculs.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Pascaline Pré et à Benoit Coasne qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire, ainsi qu'à Marc Monthieux et Laurent Pizzagalli respectivement en tant que président et examinateur du jury.

Enfin je tiens à remercier toutes les personnes de ma famille pour leur soutien.

A Annie

Pages liminaires

Titre : STRUCTURE ET PROPRIETES DE CARBONES ANISOTROPES PAR UNE APPROCHE COUPLANT ANALYSE D'IMAGE ET SIMULATION ATOMISTIQUE

Résumé :

Des techniques combinées d'analyse/synthèse d'images et de simulation atomistique ont permis d'étudier la nanostructure/-texture de matériaux carbonés anisotropes et denses de type pyrocarbone (PyC) laminaire hautement texturé.

Des représentations atomiques d'un PyC laminaire rugueux tel que préparé (AP) ainsi que d'un PyC laminaire régénéré AP et après plusieurs traitements thermiques (HT) ont été reconstruites pour mieux caractériser ces matériaux.

Ces modèles comportent des domaines graphéniques de quelques nanomètres, joints entre eux par des lignes de défauts formées de paires de cycles à 5 et 7 carbones dans le plan et par des dislocations vis et des atomes tétravalents entre les plans. Les modèles les plus ordonnés ont des domaines plus étendus et un plus faible taux de connexions inter-plan.

Les propriétés mécaniques et thermiques prédites à partir de ces modèles sont proches de celles du graphite et augmentent avec la cohérence intra-plan et la densité de connexions inter-plans.

Des modèles de graphène polycristallins ont aussi été générés. Ils sont apparus, du point de vue structural et des propriétés mécaniques, très proches des feuillets de carbones des PyCs. Ils ont permis d'étudier la réorganisation structurale se produisant au cours du HT : formation de lignes de défauts, réparation de lacunes, ... Il s'agit d'un premier pas vers l'étude de la graphitisation des PyCs.

La méthode de reconstruction a enfin été adaptée à l'étude de l'évolution structurale d'un graphite au cours de son irradiation par les électrons. Cela a permis d'observer à l'échelle atomique la création et la propagation des défauts au cours de l'irradiation.

Mots-clés : pyrocarbone, graphène polycristallin, graphite nucléaire, analyse/synthèse d'image, modélisation moléculaire, simulation atomistique, module de Young, conductivité thermique.

Title: STRUCTURE AND PROPERTIES OF ANISOTROPIC CARBONS BY AN APPROACH COUPLING IMAGE ANALYSIS AND ATOMISTIC SIMULATION

Abstract:

Combined images analysis/synthesis techniques and atomistic simulation methods have allowed studying the nanostructure/-texture of anisotropic dense carbons of the highly textured laminar pyrocarbon (PyC) type.

Atomic representations of an as-prepared (AP) rough laminar PyC as well as a regenerative laminar PyC AP and after several heat treatments (HT) were reconstructed to better characterize these materials.

The models contain nanosized graphene domains connected between them by line defects formed by pairs of rings with 5 and 7 carbons inside layers and by screw dislocations and fourfold atoms between layers. The most ordered models have larger domains and a lower percentage of connections between the layers.

Mechanical and thermal properties predicted from these models are close to those of graphite and increase with the coherence inside layers and the density of connections between layers.

Models of polycrystalline graphene were also generated, showing structure and mechanical properties very close to those of the carbon layers extracted from PyCs. The structural reorganization occurring during the HT of such materials was studied: thinning of line defects and vacancy healing were observed. This represents a first step towards the study of the graphitization of PyCs.

The reconstruction method was eventually adapted to study the structural evolution of a nuclear-grade graphite during its irradiation by electrons, allowing us to observe how defects are created and propagate during irradiation.

Keywords: pyrocarbon, polycrystalline graphene, nuclear graphite, image analysis/synthesis, molecular modeling, atomistic simulation, Young's modulus, thermal conductivity.

Unités de recherche

- 1) Laboratoire des Composites Thermo-structuraux (LCTS), UMR-5801, 3, allée de la Boëtie, Domaine Universitaire, F-33600 PESSAC CEDEX
- 2) Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS), UMR-5218, 351 Cours de la Libération F-33405 TALENCE CEDEX

Table des matières

Table des matières :

Epigraphe	2
Remerciements	3
Pages liminaires	7
Table des matières	11
Glossaire	17
Table des figures	25
Liste des tableaux	43
I. Introduction	47
I.1. Contexte	48
I.2. Présentation du plan	51
II. Synthèse bibliographique	55
II.1. Les « pyrocarbones » ou « carbones pyrolytiques »	56
II.1.a. Définition	56
II.1.b. Historique	56
II.1.c. Description structurale	57
II.2. Conditions de dépôt, mécanismes de croissance et structure/texture des PyCs61	
II.2.a. Conditions de dépôt	61
II.2.b. Mécanismes de croissance	63
II.3. Caractérisation et classification des PyCs	64
II.4. Propriétés mécaniques et thermiques et relation avec la structure/texture	74
II.5. Méthodes de modélisations atomistiques appliquées aux matériaux carbonés	77
II.6. Description des objectifs	88
II.7. Résumé du chapitre	89
III. Base de données expérimentales sur les matériaux étudiés	91
III.1. Préparation	92
III.2. Caractérisations	93
III.3. Propriétés mécaniques et thermiques	99
IV. Méthodes	101
IV.1. Analyse des images HRTEM de franges de réseau	102
IV.1.a. Extraction et analyse des franges	102

IV.1.b.	Analyse statistique du champ d'orientation	111
IV.2.	Synthèse de données volumiques 3D	117
IV.2.a.	Approche paramétrique 2D/3D	117
IV.2.a.i.	Analyse d'image 2D	118
IV.2.a.ii.	Inférence statistique 2D-3D	119
IV.2.a.iii.	Synthèse d'image 3D	120
IV.3.	Simulations atomistiques	121
IV.3.a.	Principe de la méthode de Reconstruction Atomistique Guidée-Image (IGAR)	121
IV.3.b.	Champs de force	123
IV.3.b.i.	Potentiel REBO	124
IV.3.b.ii.	Potentiel AIREBO	126
IV.3.b.iii.	Potentiel image HRTEM	128
IV.3.c.	Méthodes de simulations	129
IV.3.c.i.	Simulations de Dynamique Moléculaire (DM)	129
IV.3.c.ii.	Simulations de Monte-Carlo (MC) Metropolis	135
IV.3.c.ii.1.	Intégration de MC	135
IV.3.c.ii.2.	Monte Carlo Metropolis	136
IV.3.c.ii.3.	Monte Carlo Isotherme-Isobare	136
IV.3.c.iii.	Simulations de Monte-Carlo Hybride (HMC)	138
IV.3.d.	Optimisations et parallélisations des algorithmes	139
IV.3.d.i.	Listes de voisins de Verlet	139
IV.3.d.ii.	Mise à jour des listes par découpage en cellules de la boîte de simulation	140
IV.3.d.iii.	Parallélisations	141
IV.3.e.	Optimisations des paramètres des reconstructions IGAR	143
IV.3.e.i.	Choix de la rampe de vitesses de trempe	143
IV.3.e.ii.	Choix du potentiel image optimal	146
IV.3.e.iii.	Prise en compte de l'hydrogène	147
IV.3.e.iv.	Compromis sur le choix des paramètres des reconstructions IGAR	149
IV.4.	Validations et caractérisations des modèles	150
IV.4.a.	Simulation des clichés HRTEM et comparaison avec les clichés expérimentaux	150
IV.4.a.i.	Simulation des clichés HRTEM	150

IV.4.a.ii.	Comparaisons des images HRTEM simulées et expérimentales	150
IV.4.b.	Calcul des PDFs et des $S(Q)$ et comparaison avec les mesures de DRX et de DN	150
IV.4.b.i.	Calcul des PDFs et des $S(Q)$	151
IV.4.b.ii.	Correction des PDFs et des $S(Q)$ calculées	152
IV.4.c.	Recherche des cycles et des fragments	153
IV.5.	Extraction des propriétés physiques par simulations atomistiques	154
IV.5.a.	Calcul des propriétés mécaniques	154
IV.5.b.	Calcul des propriétés thermiques	156
V.	Résultats	159
V.1.	Analyse quantitative d'images HRTEM et synthèse d'équivalents 3D	160
V.1.a.	Introduction	160
V.1.b.	Analyse morphologique des franges	160
V.1.c.	Analyse des statistiques d'orientation	169
V.1.d.	Synthèse et validation d'images 3D	175
V.1.e.	Conclusion	185
V.2.	Reconstructions, analyses et validations de modèles atomistiques	187
V.2.a.	Introduction	187
V.2.b.	Description des modèles	187
V.2.c.	Validation nano-texturale	199
V.2.d.	Validation nano-structurale	216
V.2.e.	Conclusion	221
V.3.	Propriétés mécaniques et thermiques	224
V.3.a.	Introduction	224
V.3.b.	Propriétés mécaniques	224
V.3.b.i.	Généralités	224
V.3.b.ii.	Comportement élastique en traction	229
V.3.b.iii.	Comportement élastique en compression	241
V.3.c.	Conductivités thermiques	244
V.3.d.	Mise en relation des structures/textures avec les propriétés	247
V.3.e.	Conclusion	251
VI.	Etude des graphènes polycristallins	252
VI.1.	Introduction	252

VI.2.	Génération des modèles	255
VI.3.	Structure des modèles	260
VI.4.	Evolution structurale après traitement thermique	262
VI.5.	Propriétés mécaniques	270
VI.6.	Conclusion	276
VII.	Endommagement d'un graphite nucléaire sous irradiation électronique	277
VII.1.	Introduction	277
VII.2.	Analyse des images HRTEM	279
VII.3.	Reconstructions atomistiques	287
VII.3.a.	Méthode de reconstruction	287
VII.3.b.	Analyses qualitatives des modèles	289
VII.3.c.	Analyses structurales des modèles	294
VII.3.d.	Analyses des images HRTEM simulées	296
VII.4.	Conclusion	301
VIII.	Conclusion générale et perspectives	303
VIII.1.	Conclusion générale	304
VIII.2.	Perspectives	308
	Références	313
	Liste des publications / communications et projets de publications	343
	Annexes	349

Glossaire

Glossaire

Acronymes :

ABSF : *Average Background Subtracted Filter* (Filtre de Bruit de Fond Moyen Soustrait)

ABOP : *Analytic Bond Order Potentials* (Potentiels d'Ordre de Liaison Analytique)

AIREBO : *Adaptative Intermolecular REBO* (REBO Intermoléculaire Adaptatif)

AM1 : *Austin Model 1* (Modèle Austin 1)

AP : *As Prepared* (Tel que Préparé)

APCVD : *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition* (CVD à Pression Atmosphérique)

BF : *Bright Field* (Champ Clair)

BSU : *Basic Structural Unit* (Unité Structurale de Base)

C/C : *Carbon/Carbon* (Carbone/Carbone)

CF(R)C : *Carbon-Fiber Reinforced Carbon* (Matrice en Carbone Renforcée de Fibres de Carbone)

CMC : *Ceramic Matrix Composite* (Composites à Matrice Céramique)

CPMD : *Car-Parrinello Molecular Dynamic* (Dynamique Moléculaire Car-Parrinello)

CPU : *Central Processing Unit* (Unité Centrale de Traitement)

CVD : *Chemical Vapor Deposition* (Dépôt Chimique en Phase Vapeur)

CVI : *Chemical Vapor Infiltration* (Infiltration Chimique en Phase Vapeur)

DCSO : Diagramme de Cohérence Spatiale des Orientations

DF : *Dark Field* (Champ Sombre)

DFT : *Density Functional Theory* (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)

EDIP : *Environmental-Dependent Interaction Potential* (Potentiel d'Interaction Dépendant de l'Environnement)

EELS : *Electron Energy Loss Spectroscopy* (Spectroscopie électronique de Perte d'Energie)

ELNES : *Electron-Energy Loss Near-Edge Structure* (Structure de Bord Proche de Perte d'Energie Electronique)

ERDA : *Elastic Recoil Detection Analysis* (Analyse de Détection par Recul Elastique)

FIB : *Focused Ion Beam* (Sonde Ionique Focalisée)

FT : *Fourier Transform* (Transformation de Fourier)

GCMC : *Grand Canonical Monte-Carlo* (Monte-Carlo Grand Canonique)

GN(I) : Graphite Nucléaire (Irradié)

GPC : Graphène Poly-Cristallin

HF : Hartree-Fock

HMC : *Hybrid Monte-Carlo* (Monte-Carlo Hybride)

HOPG : *Highly Ordered/Oriented Pyrolytic Graphite* (Graphite Pyrolytique Hautement Ordonné/Orienté)

HRMC : *Hybrid Reverse Monte-Carlo* (Monte-Carlo Inverse Hybride)

HRTEM : *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (Microscopie Electronique en Transmission en Haute Résolution)

HT : *Heat Treated* (Traité Thermiquement)

IGAR : *Image Guided Atomistic Reconstruction* (Reconstruction Atomistique Guidée Image)

LCBOP : *Long range Carbon Bond Order Potential* (Potentiel d'Ordre de Liaison Carbonée à Longue Portée)

LL (SL) : Laminaire Lisse (*Smooth Laminar*)

LPCVD : *Low-pressure CVD* (CVD à Faible Pression)

LQMD : *Liquid Quench Molecular Dynamics* (Trempe de Liquide par Dynamique Moléculaire)

LR (RL) : Laminaire Rugueux (*Rough Laminar*)

LRe (ReL) : Laminaire Régénéré (*Regenerative Laminar*)

LS (DL) : Laminaire Sombre (*Dark Laminar*)

MC : Monte-Carlo

MCSCF : *Multi-Configurational Self-Consistent Field* (Champ Multi-Configurationnel Auto-Cohérent)

MD : *Molecular Dynamics* (Dynamique Moléculaire)

MNDO : *Modified Neglect of Differential Overlap* (Négligence Modifiée du Recouvrement Différentiel)

MOD : *Mean Orientation Difference* (Différence d'Orientation Moyenne)

MPn : *nth order Møller–Plesset* (Møller–Plesset au n^{ième} ordre)

ND : *Neutron Diffraction* (Diffraction des Neutrons)

NEMD : *Non Equilibrium Molecular Dynamics* (Dynamique Moléculaire Hors Equilibre)

NMR : *Nuclear Magnetic Resonance* (Résonance Magnétique Nucléaire)

NPC : *Nano-Porous Carbons* (Carbones Nano-Poreux)

PAH : *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

PBMR : *Pebble Bed Modular Reactor* (Réacteur à Lit de Boulet)

PDF : *Pair Distribution Function* (Fonction de Distribution de Paires)

PLOM : *Polarized Light Optical Microscopy* (Microscopie Optique en Lumière Polarisée)

PM3 : *Parameterized Model number 3* (Modèle Paramétré numéro 3)

PVD : *Physical Vapor Deposition* (Dépôt Physique en Phase Vapeur)

PyC : *PyroCarbon or Pyrolytic Carbon* (PyroCarbone ou Carbone Pyrolytique)

PyG : *PyroGraphite or Pyrolytic Graphite* (PyroGraphite ou Graphite Pyrolytique)

RBMK : *Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalnyy* (Réacteur de Grande Puissance à Tube de Force)

ReaxFF : *Reactive Force Field for Hydrocarbons* (Champ de Force Réactif pour les Hydrocarbures)

REBO : *Reactive Empirical Bond Order* (Empirique Réactif d'Ordre de Liaison)

RIMOD : *Rotation Invariant Mean Orientation Difference* (Différence Moyenne d'Orientations Invariante en Rotation)

RMC : *Reverse Monte-Carlo* (Monte-Carlo Inverse)

RMS : *Raman Micro-Spectroscopy* (Micro-Spectroscopie Raman)

SAED : *Selected Area Electron Diffraction* (Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée)

SED-REBO : *Screened Environment-Dependent Reactive Empirical Bond-Order* (REBO Ecranté Dépendant de l'Environnement)

SEM : *Scanning Electron Microscopy* (Microscopie Electronique à Balayage)

SIMS : *Secondary Ion Mass Spectrometry* (Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire)

TB : *Tight-Binding* (Liaisons Fortes)

TC : *Thermal Conductivity* (Conductivité Thermique)

TEM : *Transmission Electron Microscopy* (Microscopie Electronique en Transmission)

TT : *Traitement Thermique*

UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz

VDOS : *Vibrational Density of States* (Densité d'Etats Vibrationnels)

VHTR : *Very High Temperature Reactor* (Réacteur Nucléaire à Très Haute Température)

XPS : *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Spectroscopie Photo-électronique des Rayons X)

XRD : *X-Ray Diffraction* (Diffraction des Rayons X)

Variables et constantes :

AE (°) : *Extinction Angle* (Angle d'Extinction)

β (°) : Angle moyen de désorientation

C (J.K⁻¹) : Capacité calorifique

D (mm²/s) : Diffusivité thermique

d_{002} (nm) : Distance inter-réticulaire entre les plans aromatiques appartenant à la famille 002

E (GPa) : Module de Young

ε (%) : Déformation (ou allongement relatif)

$FWHM$ (cm⁻¹) : *Full Width at Half Maximum* (Largeur à Mi-Hauteur)

G (GPa) : Module de cisaillement

$g(r)$: Fonction de Distribution de Paires

$G(r)$ (Å⁻²) : Fonction de Distribution de Paires Réduite

h (J.s) : Constante de Planck

K (GPa) : Module de compressibilité

κ (W.m⁻¹.K⁻¹) : Conductivité thermique

k_B (J.K⁻¹) : Constante de Boltzmann

k_{Im} (eV) : Constante de proportionnalité entre le niveau de gris et le potentiel image

L_1 (nm) : Longueur d'une structure d'ordre 1

L_2 (nm) : Longueur de frange (ou longueur d'une structure d'ordre 2)

L_a (nm) : Longueur de cohérence le long des feuillets de graphène

L_c (nm) : Longueur de cohérence dans la direction d'empilement des feuillets de graphène

OA (°) : *Orientation Angle* (Angle d'Orientation)

ρ (g.cm⁻³) : Masse volumique (ou « densité »)

Q (Å⁻¹) : Vecteur de diffusion

R (J.kg⁻¹.K⁻¹) : Constante des gaz parfaits

R_A : Rapport d'Anisotropie Raman

σ (GPa) : Contrainte

$S(Q)$: *Structure Factor* (Facteur de Structure)

T (K) : Température

τ : Tortuosité de frange

U (eV.atome⁻¹) : Energie potentielle

ν : Coefficient de Poisson

Unités :

Å : Ångström

dpa : *displacements per atom* (déplacements par atome)

eV : *electron Volt* (électron-Volt)

GPa : Giga-Pascal

Table des figures

Table des figures :

Figure I.1. Image d'un lanceur Delta IV et d'un de ses divergents déployables C/C. (Adapté de la plaquette institutionnelle d'Herakles [Herakles plaquette 2013]).

Figure I.2. a) Image en Microscopie Electronique à Balayage (SEM) d'un composite C/C : renforcement de matrice de carbone par des fibres de carbone. (Adapté de X. Bourrat *et al.* [Bourrat 2006]) ; b) Déviation d'une fissure matricielle au niveau de l'interphase en PyC au sein d'un composite SiC/SiC. (Tiré de [CEA 2010]).

Figure II.1. Structure de feuillets de graphène dans un cristal de h-graphite. A) Vue de dessus et B) vue de côté.

Figure II.2. Empilements de plans de graphène. a) et b) Représentations schématiques : a) cas régulier d'un graphite ; b) cas des carbones turbostratiques ; c) et d) représentations structurales correspondantes : c) d'un graphite et d) d'un PyC laminaire. (Adapté de [DaCosta 2001 thèse]).

Figure II.3. Les différents stades d'organisation structurale de carbones graphitables issus de précurseurs thermoplastiques en fonction de la température de traitement thermique. (Adapté de A. Oberlin [Oberlin 1989]).

Figure II.4. Représentations de carbones (a) non-graphitable et (b) graphitable. (Tiré de Franklin [Franklin 1951]).

Figure II.5. Schématisation des deux mécanismes de dépôt de PyC à la surface d'un Graphite Pyrolytique Hautement Orienté (HOPG). a) Dépôt d'un PyC LL par chimisorption de petites espèces au niveau des sites actifs du substrat. Visualisation des petits fragments courbes ; b) Dépôt d'un PyC LRe par physisorption/réaction de petits fragments poly-aromatiques. Organisation du réseau en bas à droite des images respectives. (Tiré de X. Bourrat *et al.* [Bourrat 2001]).

Figure II.6. A gauche : représentation schématique, dans un feuillet de graphène, de la distribution concentrique des distances interatomiques voisines par rapport à un atome central. A droite : distribution du nombre d'atomes voisins de l'atome central en fonction de la distance interatomique.

Figure II.7. (a, b et c) Fonctions de distribution de paires réduites $G(r)$ obtenues par diffraction des neutrons (ND) respectivement pour les PyCs LR, LL et LRe tels que préparés (AP : « As Prepared ») ; (d, e et f) courbes de $r^2G(r)$ et (g, h et i) $S(Q)$ correspondantes. Pour le PyC LR, les distances aux premiers voisins sont indiquées sur les trois premiers pics des fonctions $G(r)$ et $r^2G(r)$, et les indices de Miller des plans réticulaires sont indiqués sur les pics des $S(Q)$. Les lignes en pointillées en forme (d) de flèche inversée et (e et f) de losange indiquent la forme de l'enveloppe des courbes de $r^2G(r)$. (Adapté de Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b]).

Figure II.8. Analyses texturale et nano-texturale sur un PyC de basse température (PyC LR) réalisées par microscopies optiques et électroniques, montrant les différentes échelles accessibles à la microscopie ; a) MOLP, b) SAED, c) TEM en mode champ clair et d) HRTEM. (Adapté de Vallerot *et al.* [Vallerot 2004 thèse] et de Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b]).

Figure II.9. Classification 2D, $FWHM_D = f(R_A)$, des PyCs de basse température (G : Granulaire, LL : Laminaire Lisse, LR : Laminaire Rugueux, LRe : Laminaire Régénéré, LS : Laminaire Sombre) (adapté de Bourrat *et al.* [Bourrat 2006]).

Figure II.10. a) PDFs réduites ($G(r)$) obtenues par diffraction des neutrons pour des NPCs synthétisés à 800 et 1200°C et $G(r)$ simulée pour un feuillet de graphène ; et modèles de NPC selon les méthodes utilisées b) par Acharya *et al.* et c) par Smith *et al.* (Adapté de Acharya *et al.* [Acharya 1999] et de Smith *et al.* [Smith 2004]).

Figure II.11. a) Section de surfaces analytiques périodiques concentriques et b) modèle atomistique correspondant. (Tiré de Petersen *et al.* [Petersen 2007].)

Figure II.12. (a, b, c) Images HRTEM 2D filtrées et images synthétisées 3D correspondantes via les approches (d, e, f) paramétrique et (g, h, i) non-paramétrique. (Adapté de Urs *et al.* [Urs 2013 thèse]).

Figure II.13. Reconstruction Atomistique Guidée Image d'un PyC LR AP (en haut) et HT (en bas). a) et e) Image HRTEM filtrée, b) et f) analogue HRTEM 3D, c) et g) modèle reconstruit à l'échelle atomique et d) et h) image HRTEM simulée. Les images mesurent environ 6 nm de côté. (Adapté de Leyssale *et al.* [Leyssale 2009].)

Figure II.14. a et b) Tranches (de 2 nm d'épaisseur) de modèles atomistiques 3D a) pour un PyC LR AP et b) pour un PyC LR HT, c et d) un des feuillets de chacun des modèles respectifs. Les images mesurent environ 6 nm de côté. (Adapté de Leyssale *et al.* [Leyssale 2012].).

Figure II.15. Une partie du modèle du PyC LR AP montrant une paire de dislocations vis (flèches en pointillées rouges et vertes), rappelant la structure d'une rampe d'accès de parking sous-terrain. (Tiré de Leyssale *et al.* [Leyssale 2012]).

Figure III.1. (a) Schéma de la cellule d'infiltration, (b) images de feuilles de PyCs obtenues par infiltration à l'intérieur du tube scellé (PyC LR) et (c) par déposition à l'intérieur du tube vide (PyC LL). (Tiré de Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012]).

Figure III.2. Images HRTEM filtrées des PyCs laminaires massifs étudiés dans ce mémoire (synthétisés et caractérisés par Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b]). a) PyC LR AP, b) PyC LL AP, c) PyC LRe AP, d) PyC LRe HT 1300°C, e) PyC LRe HT 1500°C, f) PyC LRe HT 1700°C. Les FT sont ajoutées en bas à droite des images HRTEM correspondantes.

Figure III.3. Classification 2D, $FWHMD = f(R_A)$, des PyCs de basse température (G : Granulaire, LL : Laminaire Lisse, LR : Laminaire Rugueux, LRe : Laminaire Régénéré, LS : Laminaire Sombre) (adapté de Bourrat [Bourrat 2006]) et localisation des PyCs AP et HT étudiés dans le projet PyroMaN (d'après les valeurs obtenues par Weisbecker *et al.*). Les PyCs étudiés dans ce mémoire sont indiqué par des symboles plus grands.

Figure III.4. Représentation schématique de l'indentation dans le plan du dépôt. Les lignes parallèles montrent l'orientation des feuillets de graphène. (Tiré de Gross *et al.* [Gross 2013]).

Figure III.5. Propriétés mécaniques des PyCs obtenues par des essais de nano-indentation dans le plan. Les modules de Young (E) sont représentés en bleu et les duretés (H) sont représentées en rouge.

Figure IV.1. Visualisation schématique d'un domaine anisotrope d'un carbone turbostratique et de ces paramètres nano-texturaux : L_a , L_c , L_1 , L_2 , β , N . (Tiré de [DaCosta 2014]).

Figure IV.2. Mise en évidence d'un empilement de feuillets graphéniques sur une image de franges de réseau : a) image brute ; b) image filtrée ; c) empilement mis en évidence. (Tiré de Da Costa et al. [DaCosta 2001 thèse]).

Figure IV.3. Etapes clés de l'extraction des franges en vue de la caractérisation d'image HRTEM d'un PyC hautement texturé : a) image filtrée fréquentiellement ; b) carte des confiances associées aux orientations ; c) seuillage de la carte de confiance ; d) extraction des génératrices via l'algorithme de suivi des franges. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

Figure IV.4. Extraits d'une image HRTEM de PyC hautement texturé : a) avant et c) après filtrage fréquentiel ; b) et d) spectres correspondants. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

Figure IV.5. a) Image HRTEM expérimentale d'un PyC LR avant filtrage ; b) même image après filtrage en utilisant la méthode de R. Kilaas, et c) en utilisant un filtrage fréquentiel avec une section de tore α de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ et une ouverture angulaire σ_θ de 50° ; d), e) et f) spectres correspondants.

Figure IV.6. Lignes de plus fort gradient et de plus fort vallonnement. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

Figure IV.7. Exemple de terminaisons de franges. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

Figure IV.8. (a) Image HRTEM, (b) carte d'orientation et (c) carte de confiance d'un PyC hautement texturé.

Figure IV.9. Représentation polaire du vecteur déplacement $\mathbf{w} = (\rho, \psi)$ utilisé dans le cas de la formulation invariante par rotation (RIMOD).

Figure IV.10. a) Agrandissement d'une image de franges de réseaux artificielle contenant des domaines colonnaires, et b) carte d'orientations locale, c) courbes de cohérence parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$) aux franges et d) courbes d'iso-niveau de RIMOD, correspondantes à l'image totale. La taille de l'image utilisée pour les calculs de statistiques d'orientation est de 2048×2048 pixels (5742 nm^2). Elle contient 1436 domaines avec une taille moyenne de $4,0 \text{ nm}^2$, un rapport de croissance $Y/X = 2$ et un écart-type

d'orientation $\sigma = 9^\circ$. L'image a été prétraitée avec un filtre radial passe-bas. La résolution est de 0,037 nm/pixel et $d_{002} = 0,34$ nm. (Adapté de Da Costa *et al.* [DaCosta 2014]).

Figure IV.11. Représentation schématique de l'algorithme de synthèse paramétrique 2D/3D. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2009]).

Figure IV.12. (a) Image HRTEM filtrée et (b) les systèmes de coordonnées cartésienne (x, y, z) et sphérique (ρ, θ, φ) choisies. (Tiré de [Leyssale 2012]).

Figure IV.13. Pseudo-code d'un programme de dynamique moléculaire utilisant l'algorithme de « Verlet vitesse ».

Figure IV.14. Représentation de la méthode des listes de voisins de Verlet. A chacun des atomes de la boîte de simulation (*e.g.* ici l'atome rouge) est attribuée une liste d'atomes voisins susceptibles d'interagir avec lui (les atomes verts et violets).

Figure IV.15. Représentation de la mise à jour des listes par la méthode du découpage en cellules de la boîte de simulation. A gauche : génération d'une liste entre un atome (en rouge) et tous les autres atomes. A droite génération d'une liste entre ce même atome et les atomes contenus dans une boîte réduite (en jaune).

Figure IV.16. Exemple de parallélisation *via* le formalisme openMP.

Figure IV.17. Courbes de trempes simulées (potentiel REBOII en fonction de la température) pour différentes trempes, sur un PyC LR AP contenant environ 20000 atomes et avec $k_{IM} = 2\text{eV}$. Des trempes uniformes sont indiquées en vert (125 K/ps), et en rouge (5 K/ps). La rampe utilisée par Leyssale *et al.* est en bleu (rampe 1), et celle optimisée dans cette étude est en rose (rampe 2). Les temps de simulation sont aussi reportés (en bas à gauche, en ps).

Figure IV.18. Images HRTEM expérimentale (a), et simulées avec la rampe optimisée et $k_{IM} = 2\text{eV}$ (b) et 4eV (c) pour un PyC LRe AP contenant environ 25000 atomes, après relaxation des contraintes à 300 K.

Figure IV.19. Proportion d'hydrogènes en bord de plan (H_{BDP}) en fonction du pourcentage atomique d'hydrogènes (%at. H), pour des reconstructions de modèles de $6,2 \times 6,2 \times 6,2 \text{ nm}^3$ réalisées sur des PyCs LR AP (carrés bleus) et LRe AP (losanges rouges), avec la rampe optimisée et avec $k_{IM} = 2\text{eV}$ sur les atomes de carbone et d'hydrogène.

Figure IV.20. Représentation des atomes purement C_6 (pC_6^a) et des cycles purement C_6 (pC_6^r).

Figure IV.21. Représentation d'un essai de traction uni-axiale. L_0 et L sont les longueurs initiales et finales, l_0 et l sont les largeurs initiales et finales, ε_L est la déformation selon la longueur et σ_l est la contrainte selon la largeur du matériau.

Figure IV.22. (A) Schéma de principe de la dynamique moléculaire hors équilibre et (B) profil de température résultant. (Tiré de [Stackhouse 2010]).

Figure V.1. Cartes d'orientation des images HRTEM expérimentales filtrées des différents PyCs étudiés : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Les orientations sont représentées à l'aide d'une palette colorée.

Figure V.2. Histogrammes des cartes d'orientations des images HRTEM expérimentales des différents PyCs graphitables étudiés.

Figure V.3. Cartes de confiances associées au champ des orientations locales des images HRTEM expérimentales filtrées des PyCs étudiés : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Les confiances sont représentées à l'aide d'une palette de niveaux de gris (les zones sombres correspondant aux régions de faible confiance).

Figure V.4. Histogrammes des niveaux de gris (affichés entre 245 et 255) des cartes de confiances associées au champ des orientations locales des images HRTEM expérimentales des différents PyCs étudiés.

Figure V.5. Suivis des franges sur les images HRTEM expérimentales filtrées des PyCs étudiés : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700.

Figure V.6. Distributions des longueurs de franges et logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges (en haut à droite ; les courbes de tendance sont aussi tracées) pour les images HRTEM expérimentales des différents PyCs graphitables étudiés.

Figure V.7. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges des images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables.

Figure V.8. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges pour les images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables étudiés : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Figure V.9. Distribution des longueurs de franges pour les images HRTEM expérimentales des PyCs LRAP (ligne bleue en pointillés) et LReAP (ligne noire continue). Les longueurs de cohérence calculées à partir des images HRTEM (L_{aMOD}) et les longueurs de cohérence expérimentales obtenues par DRX ($L_{a(XRD)}$) sont également indiquées par des tirets verticaux. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2014]).

Figure V.10. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Figure V.11. Une des tranches des images HRTEM 3D synthétisées de 12,4 nm de côté : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP.

Figure V.12. Distributions des longueurs de franges pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté (symboles pleins et lignes) et pour les images expérimentales (symboles creux et tirets) des PyCs LRAP (losanges bleus) et LReAP (carrés rouges). Les logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges sont représentés en haut à droite (les courbes de tendance sont aussi tracées).

Figure V.13. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges, pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté (symboles pleins et lignes) et pour les images expérimentales (symboles creux et tirets) des PyCs LRAP (losanges bleus) et LReAP (carrés rouges).

Figure V.14. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté (lignes continues) et pour les images expérimentales (tirets) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP. Pour les statistiques des images synthétisées, les

valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Figure V.15. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images synthétisées de 12,4 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Figure V.16. Une des tranches des images HRTEM 3D synthétisées de 6,2 nm de côté : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700.

Figure V.17. Distributions des longueurs de franges sur les images expérimentales et sur les images synthétisées de 6,2 nm de côté des PyCs graphitables. Les logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges sont représentés en haut à droite (les courbes de tendance sont aussi tracées). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP, triangles verts : PyC LRe1300, cercles violets : PyC LRe1500, étoiles (expérimental) et croix (calculé) cyans : LRe1700.

Figure V.18. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges, pour les images synthétisées de 6,2 nm de côté et les images expérimentales des PyCs graphitables. Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP, triangles verts : PyC LRe1300, cercles violets : PyC LRe1500, étoiles (expérimental) et croix (calculé) cyans : LRe1700.

Figure V.19. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images synthétisées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et pour les images expérimentales (tirets) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Pour les statistiques des images synthétisées, les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Figure V.20. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images synthétisées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) : a)

PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Figure V.21. Captures d'écran des grands modèles ($\sim 2.10^5$ atomes) de PyCs AP. a et c) PyC LRAP^L, b et d) PyC LReAP^L. a et b) Tranches verticales de 1 nm d'épaisseur, c et d) Tranches horizontales de 0,35 nm d'épaisseur. Les liaisons entre les atomes pC_6^r sont en bleu, tandis que les autres liaisons sont en orange. Les atomes de carbone di- et tétra- coordonnés sont représentés respectivement par des sphères vertes et rouges, et les atomes d'hydrogène sont en cyan. Quelques lignes de défauts C_5/C_7 sont aussi dessinées en rouge (en haut à gauche des feuillets).

Figure V.22. Parties de $3,2 \times 1,6 \times 1,6 \text{ nm}^3$ des grands modèles de PyCs a) LRAP^L et b) LReAP^L. Les liaisons dans les domaines graphéniques purement hexagonaux sont en blanc, tandis que les autres liaisons sont en noir. Les atomes de carbone di- et tétra- coordonnés sont représentés respectivement par des sphères bleues et rouges, et les atomes d'hydrogène sont en vert. (Tiré de [Farbos 2014].)

Figure V.23. Captures d'écran des petits modèles (~ 25000 atomes) de PyCs. a et f) LRAP^S, b et g) LReAP^S, c et h) LRe1300^S, d et i) LRe1500^S, e et j) LRe1700^S. a à e) Tranches verticales de 1 nm d'épaisseur, f à j) Tranches horizontales de 0,35 nm d'épaisseur. Les liaisons entre les atomes pC_6^r sont en bleu, tandis que les autres liaisons sont en orange. Les atomes de carbone di- et tétra- coordonnés sont représentés respectivement par des sphères vertes et rouges, et les atomes d'hydrogène sont en cyan.

Figure V.24. Comparaison des images HRTEM, a et b) expérimentales (des parties), et c et d) simulées à partir des grands modèles de 12,4 nm de côté. PyCs a et c) LRAP, b et d) LReAP.

Figure V.25. Comparaison des images HRTEM, a à e) expérimentales (des parties), et f à j) simulées à partir des petits modèles de 6,2 nm de côté. PyCs a et f) LRAP, b et g) LReAP, c et h) LRe1300, d et i) LRe1500, e et j) LRe1700.

Figure V.26. Distributions des longueurs de franges calculées sur les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP et sur les images simulées à partir des modèles LRAP^L et LReAP^L de 12,4 nm de côté. Les logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges sont représentés en haut à droite (les courbes de tendance sont aussi tracées).

Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP.

Figure V.27. Distributions des longueurs de franges calculées sur les images expérimentales des PyCs graphitables étudiés et sur les images simulées à partir des modèles LRAP^S, LReAP^S, LRe1300^S, LRe1500^S et LRe1700^S de 6,2 nm de côté. Les logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges sont représentés en haut à droite (les courbes de tendance sont aussi tracées). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP, triangles verts : PyC LRe1300, cercles violets : PyC LRe1500, étoiles (expérimental) et croix (calculé) cyans : LRe1700.

Figure V.28. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges, pour les images simulées à partir des modèles de 12,4 nm de côté (symboles pleins et lignes) et pour les images expérimentales (symboles creux et tirets) des PyCs LRAP (losanges bleus) et LReAP (carrés rouges).

Figure V.29. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges, pour les images simulées à partir des modèles de 6,2 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs graphitables. Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP, triangles verts : PyC LRe1300, cercles violets : PyC LRe1500, étoiles (expérimental) et croix (calculé) cyans : LRe1700.

Figure V.30. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images simulées de 12,4 nm de côté (lignes continues) et pour les images expérimentales (tirets) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP. Pour les statistiques des images simulées, les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Figure V.31. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images simulées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et pour les images expérimentales (tirets) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Pour les statistiques des images simulées, les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des

lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Figure V.32. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images simulées de 12,4 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Figure V.33. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images simulées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Figure V.34. Courbes de distributions de paires réduites totales $G(r)$ des PyCs hautement texturés. En noir : expérimentales ; en bleu : grands modèles ; en rouge : petits modèles.

Figure V.35. Courbes de $r^2G(r)$ des PyCs hautement texturés. En noir : expérimentales ; en bleu : grands modèles ; en rouge : petits modèles.

Figure V.36. Courbes facteurs de structure $S(Q)$ des PyCs hautement texturés. En noir : expérimentales ; en bleu : grands modèles ; en rouge : petits modèles. Les valeurs de Q au maximum du pic 002 sont indiquées par des lignes verticales (la ligne rouge en pointillés correspond au PyC LReAP^S).

Figure V.37. Evolution des paramètres de maille (L_x , L_y , L_z) au cours d'une traction selon l'axe x sur le modèle LRAP^S. L'évolution du volume est aussi représentée en haut à gauche. Note : 1% de déformation correspond à 10^4 pas de simulation HMC.

Figure V.38. Courbes de tractions et de compressions sur le modèle LRAP^S. En bleu : longitudinale, en vert : transverse ; tirets : traction, croix : compression ; lignes noires pleines : domaines linéaires, lignes noires en tirets : domaines non linéaires.

Figure V.39. Modules de Young longitudinaux en traction, pour les modèles de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et

LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y , correspondant à E_1 et E_2) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une traction selon (parallèlement à) une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Figure V.40. Modules de Young en traction transverse, pour le graphite (en violet) et pour les modèles de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les modules ne prenant pas en compte les interactions de type van der Waals sont représentées par des barres non remplies et ont été calculés uniquement pour les modèles de PyCs de 6,2 nm de côté. Les contributions des interactions de type van der Waals sont alors indiqués (en pourcents).

Figure V.41. Coefficients de Poisson avec les tractions dans le plan et les réponses en déformation selon l'autre axe du plan, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y , correspondant à ν_{12} et ν_{21}) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une traction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Figure V.42. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de traction dans le plan et les réponses en déformation transverses, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y , correspondant à ν_{13} et ν_{23}) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une traction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Figure V.43. Modules de cisaillement longitudinaux, calculés partir des modules de Young et des coefficients de Poisson, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y , correspondant à G_{12} et G_{21}) sont

représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une traction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Figure V.44. Modules de Young longitudinaux en compression, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y , correspondant à E_1 et E_2) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une compression selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Figure V.45. Modules de Young transverses en compression, pour les modèles de PyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé), et pour le graphite (en violet).

Figure V.46. Conductivités thermiques classiques parallèles aux feuillets de graphène pour les modèles des pyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé), et du graphite (violet). Les modules de Young longitudinaux moyens en traction sont aussi indiqués par des barres vides.

Figure V.47. Conductivités thermiques classiques perpendiculaires aux feuillets de graphène pour les modèles des pyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé), et du graphite (violet). Les modules de Young transverses en traction sont aussi indiqués par des barres vides.

Figure V.48. Module de Young longitudinal moyen en traction (losanges bleus) et conductivité thermique longitudinale (carrés rouges) en fonction de la longueur de cohérence longitudinale. Les valeurs pour L_a infiniment grande correspondent au graphite.

Figure V.49. Contribution covalente au module de Young transverse E_3 en traction (losanges bleus) et conductivité thermique transverse (carrés rouges) en fonction de la longueur de cohérence transverse. Les valeurs pour L_c infiniment grande correspondent au graphite.

Figure V.50. Contribution du module de Young transverse E_3 en traction ne prenant en compte que les interactions de type van der Waals (losanges bleus) et conductivité thermique transverse (carrés rouges) en fonction de la distance inter-feuillets.

Figure VI.1. Echantillon de graphène ex-CVD (substrat de Cu). (a) Image HRTEM avec des grains individuels coloriés. En haut à droite : agrandissement de la zone encadrée sur l'image, et en bas à droite : distribution des angles de désorientation entre grains adjacents. (b) Image en champ sombre en fausses couleurs provenant d'une vue plus large de l'échantillon. Les couleurs correspondent aux différentes orientations indiquées sur le cliché de diffraction (en bas à droite). (c) Agrandissement de l'image HRTEM montrant plusieurs joints de grains et un petit grain en forme de fleur (flèche) à l'intérieur d'un grain plus large. (Tiré de Kurasch *et al.* [Kurasch 2012]).

Figure VI.2. Illustration de quelques types de défauts présents dans un modèle de GPC (GPC1). Les liaisons appartenant aux domaines purement hexagonaux sont en blanc tandis que les autres sont en noir. Les atomes « tétravalents » sont représentés par des sphères rouges.

Figure VI.3. Modèles de feuillets de GPCs ($\sim 10^4$ atomes et ~ 16 nm de côté) à 300 K pour différents taux de lacunes (x_v) et vitesses de trempe minimales (v_{min}). Les atomes di- et tétravalents sont représentés respectivement par des sphères vertes et rouges, les défauts (constitués d'atomes qui ne sont pas pC_6^a) sont dessinés en orange, les fragments (constitués d'atomes pC_6^r) sont en bleu (pour ceux de moins 100 atomes) et en autres couleurs (pour ceux de plus de 100 atomes). Les lignes bleues plus fines sont les liaisons entre des atomes pC_6^a (ceux qui sont dans les « grains » mais pas dans les fragments) ou bien entre des atomes pC_6^r et les défauts.

Figure VI.4. Évolution structurale du modèle GPC3, (a) à 300 K, et après un recuit à (b) 2000 K, (c) 3000 K et (d) 3500 K pendant 8 ns.

Figure VI.5. Évolution structurale de modèles de GPCs (de GPC1 à GPC8), après un recuit à 3500 K pendant 8 ns.

Figure VI.6. Évolution structurale au cours du temps, des modèles GPC1 et GPC5, après un recuit à 3500 et à 4000 K pendant 15 ns.

Figure VI.7. a et c) Modèles GPC1 et GPC5 à 300 K, et b et d) après un recuit à 4000 K pendant 25 ns.

Figure VI.8. Evolution temporelle des taux de C_6 , C_5 et C_7 pour les modèles GPC1 et GPC5, au cours d'un recuit à 4000 K. En rouge : GPC1, en bleu : GPC5 ; carrés : C_6 , triangles : C_5 , cercles : C_7 .

Figure VI.9. Illustration de l'évolution de défauts au cours du temps (entre 8,5 et 14 ns) sur le modèle GPC5 au cours d'un recuit à 4000 K (chaque configuration a été trempée à 1 K avant analyse). Les atomes appartenant à des grains et à des défauts sont représentés respectivement par des liaisons en blanc et en noir, tandis que les atomes di- et tétravalents sont représentés par des sphères respectivement vertes et rouges.

Figure VI.10. Courbe de contrainte-déformation (en vert) et espérance mathématique des positions atomiques verticales en fonction de la déformation (en rouge) au cours de la traction du modèle GPC4.

Figure VI.11. Evolution des modules de Young des GPCs et du graphène en fonction du pourcentage d'atomes de pC_6^r . En bleu, en vert et en rouge : à 300 K, en violet et en orange : à 4000 K après 25 ns ; carrés : non poreux, triangles : faiblement poreux ($x_v = 7,5 \%$), cercles : davantage poreux ($x_v = 10 \%$).

Figure VII.1. Images HRTEM d'un GN irradié par des électrons pour des temps d'irradiation allant de 0 à 13 minutes. Les petites images filtrées en bas à gauche de chacun des clichés représentent des agrandissements de ~ 5 nm de côté. Les deux dernières images sont des exemples de détourages sur les images (filtrées) à 0 et à 13 minutes.

Figure VII.2. Distribution des longueurs de franges du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes).

Figure VII.3. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes).

Figure VII.4. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges pour les images HRTEM expérimentales du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes). Les

valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Figure VII.5. Diagrammes de corrélation spatiale d'orientation (DCSO) du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes). Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle on a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Figure VII.6. Processus IGAR adapté au suivi local en fonction du temps. a : Synthèses des blocs 3D aux temps t_i successifs ; d : bloc 3D (tranche) au temps t_3 obtenu à partir du bloc 3D (tranche) au temps t_2 (b) et de l'image expérimentale 2D au temps t_3 (c) ; e : bloc 3D (tranche) des différences d'orientations locales entre le bloc (tranche) au temps t_3 (d) et celui au temps t_2 (b) ; f : carte des températures correspondant à l'image e) avec en bleu $T = 300$ K, en rouge $T = 10000$ K, et en vert une zone de transition de température.

Figure VII.7. Évolution de quelques-uns (intervalle de temps de 2 minutes) des modèles atomistiques (tranches de 1 nm d'épaisseur) du GN, et de leurs images HRTEM expérimentales, synthétisées 3D (tranches) et simulées au cours de l'irradiation. Sur les tranches des modèles, les liaisons en bleu correspondent à des domaines purement hexagonaux et les liaisons en orange aux autres liaisons C-C ; les sphères rouges et vertes correspondent respectivement aux atomes di- et tétravalents.

Figure VII.8. Évolution des modèles atomistiques (tranches de 1 nm d'épaisseur) du GN au cours de l'irradiation, entre 2 et 13 minutes. Les liaisons en bleu correspondent à des domaines purement hexagonaux (pC_6^r) et les liaisons en orange aux autres liaisons C-C ; les sphères rouges et vertes correspondent respectivement aux atomes di- et tétravalents.

Figure VII.9. Évolutions des PDFs (non corrigées), à gauche : pour les modèles de GNs au cours de l'irradiation (entre 2 et 12 minutes), et à droite : pour les modèles de PyCs LRe tel que préparé et après plusieurs traitements thermiques (entre 1300 et 1700°C). De haut en bas : fonctions $G(r)$, $rG(r)$ et $r^2G(r)$.

Figure VII.10. Évolutions des $S(Q)$ (non corrigés), à gauche : pour les modèles de GNs au cours de l'irradiation (entre 2 et 12 minutes), et à droite : pour les modèles de PyCs LRe tel que préparé et après plusieurs traitements thermiques (entre 1300 et 1700°C).

Figure VII.11. Distributions des longueurs de franges calculées sur les images expérimentales et simulées des GNs à différents temps d'irradiation (de 2 à 12 minutes). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Carrés rouges : t_2 , losanges oranges : t_4 , triangles verts : t_6 , cercles bleus clairs : t_8 , moins (expérimental) et plus (calculé) bleus : t_{10} , étoiles (expérimental) et multipliés (calculé) violets : t_{12} . Les longueurs de franges moyennes sont aussi représentées en carrés noirs en encart.

Figure VII.12. Tortuosité moyenne en fonction de la longueur de frange calculée sur les images expérimentales et simulées des GNs au cours de l'irradiation (de 2 à 12 minutes). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Carrés rouges : t_2 , losanges oranges : t_4 , triangles verts : t_6 , cercles bleus clairs : t_8 , moins (expérimental) et plus (calculé) bleus : t_{10} , étoiles (expérimental) et multipliés (calculé) violets : t_{12} . Les tortuosités de franges moyennes sont aussi représentées en carrés noirs en encart.

Figure VII.13. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images expérimentales et simulées du GN irradié pendant 2 à 12 minutes. Les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en pointillés.

Figure VII.14. Diagrammes de corrélation spatiale d'orientation (DCSO) des images expérimentales et simulées du GN au cours de l'irradiation (entre 2 à 12 minutes). Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle on a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Figure VIII.1. Densité atomique projetée, a) avant et b) après filtrage passe-bande, moyennée à partir d'une simulation de DM à 2000 K, et c) image HRTEM simulée, à partir du modèle de PyC LRAP^S. Noir : forte densité ; blanc : densité nulle. (Adapté de [Farbos 2012]).

Figure VIII.2. a) Image HRTEM simulée à partir du modèle LRAP^S et b) partie du modèle atomique correspondant à la zone de l'image encadrée en rouge.

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau II.1. Propriétés mécaniques et thermiques de PyCs LR, LRe et LL le long de la direction d'anisotropie (*i.e.* dans la direction parallèle aux plans graphéniques). E_{TT} : module de Young obtenu *via* un essai de traction sur des micro-composites (matrices déposées autour d'un mono-filament) ; E_{NI} : module de Young obtenu *via* un essai de nano-indentation ; D_{AP} et D_{HT} : diffusivité thermique de matériaux AP et HT à 2200°C (d'après [Sauder 2005], [Ozcan 2005], [Guellali 2008], [Jumel 2003], [Vallerot 2004 thèse]).

Tableau III.1. Valeurs des paramètres structuraux/nano-texturaux (OA ; AE ; R_A et $FWHM_D$; ρ ; % $_{at}$. H ; d_{002} ; L_{a10} et L_{c002}) mesurées sur les PyCs LR, LRe et LL AP et HT (entre 1300 et 2100°C), obtenues respectivement par SAED ; MOLP ; micro-spectrométrie Raman ; pycnométrie He ; ERDA/SIMS ; DRX et DN [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b], ainsi que quelques-unes des valeurs correspondantes pour le graphite.

Tableau IV.1.a) Rampe de vitesses de trempe utilisée par Leyssale *et al.* [Leyssale 2012].

Tableau IV.1.b) Rampe de vitesses de trempe utilisée pour cette étude.

Tableau V.1. Valeurs moyennes ($\langle L_2 \rangle$ et $\langle \tau \rangle$) et médianes ($M(L_2)$ et $M(\tau)$) des longueurs et des tortuosités de franges des images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables.

Tableau V.2. Valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} , déterminées à partir des courbes de cohérence spatiale d'orientation pour les images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables étudiés. Les écarts types ont été estimés *via* l'analyse d'un ensemble de dix images HRTEM [DaCosta 2014]. Les valeurs expérimentales de OA obtenues par SAED (voir le tableau III.1) et de L_a et L_c obtenues par DRX (ici plus précises que celles obtenues par DN car le diffractomètre D4 a été optimisé pour des matériaux amorphes) sont également reportées.

Tableau V.3. Paramètres utilisés pour les reconstructions des différents modèles : dimensions dans le plan (X et Y), dimension d'empilement (Z), nombre d'atomes (N), densité (ρ) et taux d'hydrogènes en bords de plan (% $_{at}$. H_{BdP}).

Tableau V.4. Valeurs des dimensions des boîtes de simulation, dans le plan (X_{relax} , Y_{relax}) et dans le sens d'empilement des plans (Z_{relax}), et des densités (ρ_{relax}), après relaxation des dimensions de la boîte. Les variations relatives des dimensions dans le plan $\langle \Delta_{relax}XY \rangle$ et hors plan $\Delta_{relax}Z$ ainsi que celles des densités $\Delta_{relax}\rho$ sont aussi reportées.

Tableau V.5. Valeurs des indicateurs structuraux des modèles de PyCs (en %). La notation « sp , sp^2 , sp^3 » désigne les pourcentages d'atomes de carbone respectivement di- tri- et tétra-coordonnés (parmi tous les atomes), « C_5 , C_6 , C_7 , C_8 » sont les pourcentages de cycles à 5, 6, 7 et 8 atomes parmi les atomes de carbone trivalents (en ne prenant cette fois en compte que les carbones), et « pC_6^a , pC_6^r » sont les pourcentages d'atomes trivalents appartenant seulement à des cycles hexagonaux ainsi que les pourcentages d'atomes appartenant à des cycles formés exclusivement de pC_6^a . Les barres d'erreur ont été calculées comme l'écart type sur trois modèles de PyCs LRAP hydrogénés de ~ 25000 atomes construits à partir de trois images 3D (synthétisées avec des graines aléatoires différentes).

Tableau V.6. Distribution des atomes d'hydrogène dans les différents types de groupements fonctionnels (pour les grands et les petits modèles de PyCs AP). « $H-Csp$, $H-Csp^2$ et $2H-Csp^2$ » désignent les pourcentages d'hydrogènes liés à des carbones di- et trivalents (respectivement Csp et Csp^2), tels que les carbones sont liés soit à un seul hydrogène ($H-Csp$, $H-Csp^2$), soit à deux hydrogènes ($2H-Csp^2$).

Tableau V.7. Valeurs moyennes des longueurs ($\langle L_2 \rangle$) et des tortuosités ($\langle \tau \rangle$) des franges des images HRTEM expérimentales (exp) et simulées (sim) des PyCs graphitables.

Tableau V.8. Valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} , déterminées à partir des courbes de cohérence spatiale d'orientation des images HRTEM expérimentales (exp) et simulées (sim) des PyCs graphitables étudiés dans ce mémoire.

Tableau V.9. Paramètres cristallographiques (d_{002} , L_{a10} et L_{c002}) déterminés à partir des $S(Q)$ expérimentaux et simulés pour les PyCs graphitables étudiés.

Tableau V.10. Expression fonctionnelles pour les modules de Young (E_α), les coefficients de Poisson ($\nu_{\alpha\alpha\beta\beta}$), les modules de cisaillement ($G_{\alpha\beta}$) et les modules de compressibilité ($K_{\alpha\beta}$) dans un matériau isotrope transverse. Les modules sont en unité de pression et les coefficients de Poisson sont sans dimension.

Tableau V.11. Modules en traction longitudinale et transverse pour les modèles de PyCs LReAP de différentes tailles.

Tableau VI.1. Modèles de GPCs étudiés dans ce mémoire, avec leurs conditions de simulation : vitesses de trempe minimales (v_{min}) et taux de lacunes (x_v).

Tableau VI.2. Analyses structurales des GPCs et du graphène à 300 K après relaxation HMC des paramètres de maille. La notation « sp , sp^2 , sp^3 » désigne les pourcentages d'atomes de carbone respectivement di- tri- et tétra- coordonnés, « C_5 , C_6 , C_7 , C_8 » sont les pourcentages de cycles à 5, 6, 7 et 8 atomes parmi tous les atomes de carbone et « pC_6^a , pC_6^r » sont les pourcentages d'atomes appartenant seulement à des cycles hexagonaux ainsi que les pourcentages d'atomes appartenant à des cycles formés exclusivement de pC_6^a . « $\#frag$ » est le nombre de fragments, ou réseaux de cycles, qui sont définis tel que deux cycles purement C_6 partageant un atome appartiennent au même fragment. « $\langle D_{grain} \rangle$ » est le diamètre apparent moyen des grains. « $\#pore$ » et « T_{pore} », sont des indicateurs qualitatifs pour la porosité, à savoir (i) le nombre de pores ($\#pore$) : A (absence), F (faible, i.e. 1-4) et G (grand, i.e. ≥ 5) et (ii) leur taille médiane (T_{pore}) : n (nulle), p (petite, i.e. $< 0,5$ nm), m (moyenne, i.e. 0,5-1,5 nm) et g (grande, i.e. $\geq 1,5$ nm).

Tableau VI.3. Analyses structurales des modèles GPC1 et GPC5 à 300 K, et après 25 ns à 4000 K puis trempe jusqu'à 300 K. La notation est la même que celle du tableau VI.2.

Tableau VI.4. Modules de Young obtenus lors des tractions selon les axes x et y pour les modèles de GPCs. $\langle E_{xy} \rangle$ représente la moyenne de ces modules. Note : les valeurs de E_y n'ont été calculées que sur les huit premiers modèles (pour le graphène x et y correspondent aux directions chaise et zigzag respectivement).

Tableau VII.1. Valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} , déterminées à partir des courbes de cohérence spatiale d'orientation, pour les images HRTEM expérimentales du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes).

Tableau VII.2. Comparaisons entre le GN aux différents temps d'irradiations (entre 2 et 8 minutes) et les PyCs hautement texturés, en termes d'analyses d'images HRTEM.

Tableau VII.3. Analyses structurales des modèles d'un GN irradié au cours du temps. La notation « sp , sp^2 , sp^3 » désigne les pourcentages d'atomes respectivement di- tri- et tétra-coordonnés, « C_5 , C_6 , C_7 , C_8 » sont les pourcentages de cycles à 5, 6, 7 et 8 atomes parmi les atomes de carbone trivalents et « pC_6^a , pC_6^r » sont les pourcentages d'atomes trivalents appartenant seulement à des cycles hexagonaux ainsi que les pourcentages d'atomes appartenant à des cycles formés exclusivement de pC_6^a .

Introduction

I. Introduction

I.1. Contexte

Les matériaux carbonés [Legendre] sont des matériaux qui ne sont composés, presque exclusivement, que du seul élément carbone. Pourtant, l'ensemble que constitue ce type de matériaux présente à l'état solide une diversité de structures¹ et de textures² plus grande que n'importe quel autre type de matériaux. On trouve ainsi dans cette famille de matériaux les diamants, les graphites, les pyrocarbones (PyCs), les fullerènes, les fibres de carbone, les carbones amorphes, ... Une telle diversité n'est pas sans rapport avec le caractère exceptionnel de l'élément carbone (C) qui, bien que n'étant que le quinzième élément de l'écorce terrestre par sa quantité (soit 0,05% de la croûte terrestre), constitue la très large majorité de tous les composés chimiques existants (dont ceux constitutifs de la matière vivante). Comme la structure/texture et les propriétés sont liées, il est alors possible de moduler les propriétés des matériaux carbonés en jouant sur leurs conditions d'élaboration. Les matériaux carbonés peuvent ainsi être conducteurs ou isolants, perméables ou étanches, lubrifiants ou résistants ; ils peuvent se présenter sous forme de tissus, de blocs, de fibres ou encore de rubans flexibles. Enfin, ils permettent la réalisation de matériaux composites carbonés dont les propriétés uniques les rendent irremplaçables.

Les composites carbone/carbone (renforcement de matrice carbone par des fibres de carbone (aussi appelés C/C, C_f/C, CFC ou CFRC)) [Manocha 1998] et les composites à matrice céramique [Naslain 2004] (tels que les composites SiC/SiC) sont des composites thermo-structuraux à hautes performances. Ils trouvent leurs applications dans des environnements extrêmement difficiles. En effet, ces matériaux doivent maintenir leurs propriétés mécaniques à haute température et garder une très bonne résistance aux agressions thermo-chimiques et thermomécaniques. Ils remplacent ainsi favorablement les métaux et les superalliages dans des applications aéronautiques (disques de frein d'avion [Awasthi 1988] ou de formule 1), aérospatiales (cols de tuyère et divergents des propulseurs à poudre des lanceurs spatiaux [Choury 1976], [Prel 1999], [Wade 2014], [Herakles] (figure I.1), boucliers thermiques (ou TPS : Thermal Protection Systems) pour la rentrée atmosphérique [Butyrin

¹ Agencement des atomes, et en particulier des défauts, à l'échelle de quelques angströms à quelques nanomètres.

² Degré d'anisotropie du matériau, ou encore sur une image, perception visuelle de directionnalité, de régularité, de finesse, de granularité, ...

2012], [Chollon 2014]) et nucléaires (parois du divertor (ou tuiles de protection) de Tokamaks en contact avec le plasma [Duffy 2010]).



Figure I.1. Image d'un lanceur Delta IV et d'un de ses divergents déployables C/C. (Adapté de la plaquette institutionnelle d'Herakles [Herakles plaquette 2013]).

Grâce aux qualités que leur confère le carbone, les composites C/C sont des matériaux à la fois légers, rigides, résistants, réfractaires et dimensionnellement stables. Ainsi, ils conservent leurs propriétés mécaniques jusqu'à environ 3000°C et ils possèdent une bonne tenue aux chocs thermiques (car ils possèdent à la fois un faible coefficient de dilatation et une bonne conductivité thermique). Ce sont également d'excellents matériaux de friction. Ils sont néanmoins soumis aux agressions externes qui dégradent l'ensemble de leurs propriétés. En particulier, du fait de leur nature carbonée, ils sont sensibles à l'oxydation par l'oxygène à partir de 500°C [Couzi 1998], et un peu plus haut en température ils deviennent sensibles à d'autres oxydants comme H₂O et CO₂. Mais cette relative insuffisance peut être limitée ou supprimée par des revêtements ou bien des imprégnations ayant pour résultat le colmatage de la porosité. Enfin, au-delà de 3000°C, la sublimation du carbone doit être prise en compte dans le processus de dégradation [Dolton 1968]. Par ailleurs, les propriétés des composites C/C peuvent fortement varier en fonction de la nature précise des phases carbonées.

Les composites C/C sont des matériaux structurés à plusieurs échelles. Ils sont constitués de tissus de fils - le renfort, qui assure la tenue mécanique - immergés dans une matrice de pyrocarbone (PyC), qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort ainsi que la protection du renfort vis-à-vis des diverses conditions environnementales. A plus petite échelle, ces fils sont composés d'un ensemble de fibres de carbone qui sont elles-mêmes enrobées d'une matrice de PyC (figure I.2.a). A la fois les fibres

et la matrice appartiennent à la catégorie des carbones denses, *i.e.* des phases dans lesquelles l'arrangement des atomes de carbone est principalement basé sur l'empilement de feuillets de graphène, mais avec une certaine quantité de défauts, ce qui leur confère une faible masse volumique (ou « densité ») ρ comprise entre 1,4 et 2,2 g.cm⁻³.

Dans les composites SiC/SiC, le PyC joue un rôle de « fusible mécanique » [Pompidou 2007] en se situant à l'interphase entre les fibres et la matrice céramique, leur conférant ainsi d'excellentes propriétés mécaniques [Cavalier 2006] (figure I.2.b).

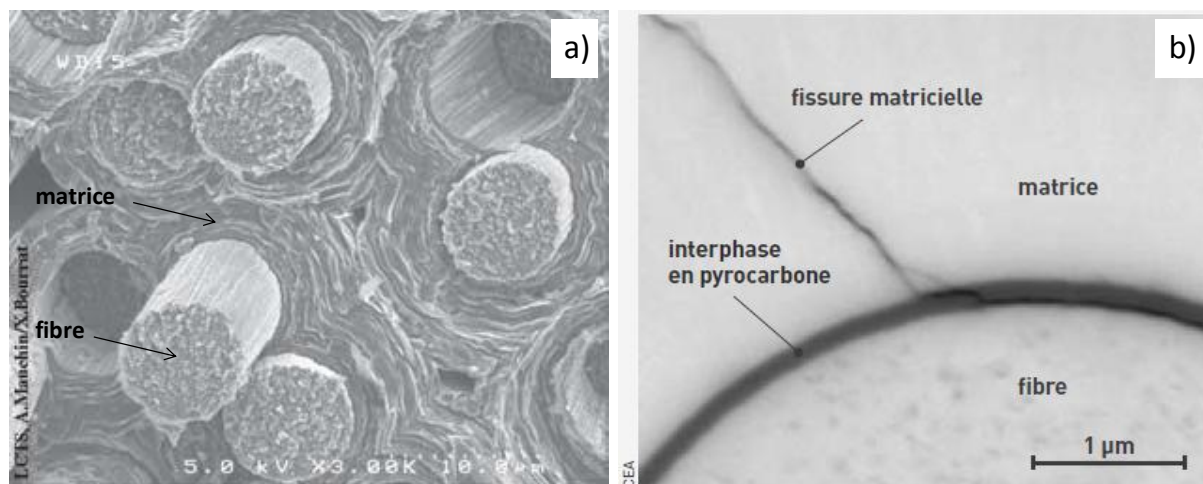


Figure I.2. a) Image en Microscopie Electronique à Balayage (SEM) d'un composite C/C : renforcement de matrice de carbone par des fibres de carbone. (Adapté de X. Bourrat *et al.* [Bourrat 2006]) ; b) Déviation d'une fissure matricielle au niveau de l'interphase en PyC au sein d'un composite SiC/SiC. (Tiré de [CEA 2010]).

La matrice de PyC constitue donc un élément essentiel des composites C/C et de certains CMC.

On peut également mentionner l'utilisation de PyCs isotopes haute température dans des applications industrielles, comme les pièces pour les fours à très haute température (bols en C/C) [Hathcock 2000], [Mersen 2014], mais aussi dans des applications médicales, comme les biomatériaux (valves cardiaques [Gott 2003], [Bokros 1977], prothèses de genou [Cook 1999], ...). Dans ce dernier cas, l'utilisation de PyCs est liée avant tout à leur excellente biocompatibilité [Hench 1998] et non à leurs excellentes propriétés y compris à hautes températures.

Cette thèse s'inscrit dans le projet PyroMaN (Pyrocarbon Matrices at the Nanoscale - ANR Blanc 2010 0929 01) [PyroMaN projet]. Ce projet accompagne un ensemble de travaux

répondant à des besoins exprimés par l'industrie des composites thermo-structuraux à hautes performances. En effet, comme les applications sont extrêmement exigeantes, il est nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance et un meilleur contrôle des relations élaboration-structure/texture-propriétés afin de développer de meilleurs matériaux. Le projet PyroMaN se focalise sur le PyC. Il propose une approche combinant élaboration et caractérisation expérimentale, analyse et synthèse d'image, modélisation atomistique et simulations de propriétés. Le but de ce projet est d'obtenir une description fine des structures/textures de divers PyCs aux échelles « micro- » et « méso-scopiques » (*i.e.* respectivement de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres), et de les corrélérer à leurs propriétés (en particulier mécaniques et thermiques). De plus, comme l'un des partenaires du projet a développé la connaissance sur la relation entre les conditions d'élaboration et la structure des matériaux, le cycle complet élaboration-structure/texture-propriétés sera ainsi à portée de main.

Dans le cadre de ce projet, cette thèse porte en particulier sur l'étude nano-texturale et nano-structurale de PyCs par analyse d'image et par modélisation atomistique basée sur l'image ainsi que sur la simulation des propriétés et leur mise en relation avec la nanostructure/-texture des PyCs.

I.2. Présentation du plan

Ce mémoire de thèse est constitué de six grands chapitres (en excluant ce **chapitre I d'introduction** et le chapitre de **conclusion générale**).

Le **chapitre II** est consacré à la **synthèse bibliographique**. Il passe en revue les résultats expérimentaux et calculatoires obtenus sur les PyCs, aussi bien au niveau de leur structure/texture que de leurs propriétés. Ainsi, après (i) une présentation des PyCs, (ii) ce chapitre décrit leurs conditions de dépôt, leurs mécanismes de croissances et les structures/textures qui en découlent. (iii) Ce chapitre énumère ensuite les résultats provenant des méthodes de caractérisations des PyCs et la classification qui en résulte. Puis, (iv) il fait le bilan des propriétés mécaniques et thermiques reportées dans la littérature et de la relation entre ces propriétés et la structure/texture des PyCs. (v) Il dresse l'état de l'art des différentes méthodes de modélisation atomistique appliquées aux matériaux carbonés puis il introduit la méthode de Reconstruction Atomistique Guidée-Image (IGAR) et ses premières applications aux PyCs. Enfin, (vi) il décrit les objectifs de la thèse.

Le **chapitre III** présente la **base de données expérimentales** obtenue par nos partenaires sur les PyCs étudiés dans ce mémoire en termes (i) de préparations, (ii) de caractérisations et (iii) de propriétés mécaniques et thermiques.

Le **chapitre IV** est consacré aux **méthodes**. (i) Il décrit tout d'abord les méthodes de caractérisation de la texture des matériaux *via* l'analyse des images de Microscopie Electronique en Transmission en Haute Résolution (HRTEM). (ii) Ce chapitre explique ensuite l'approche paramétrique de synthèse de données volumiques 3D analogues aux images HRTEM. (iii) Il décrit en détail la méthode IGAR. Puis, (iv) il décrit les méthodes de validations des modèles *via* la simulation de clichés HRTEM et *via* le calcul par simulation des Fonctions de Distribution de Paires (PDFs) et des Facteurs de Structure ($S(Q)$) et leurs comparaisons respectives avec les expériences. Enfin, (v) ce chapitre décrit les méthodes de calcul de diverses propriétés physiques (mécaniques et thermiques).

Le **chapitre V** présente les **résultats sur les PyCs** laminaires hautement texturés de différents types (Laminaire Rugueux (LR) et Laminaire Régénéré (LRe)) et de divers degrés de traitements thermiques (tels que préparés ou « *As Prepared* » (AP) et après traitement thermique ou « *Heat Treated* » (HT)). (i) Ce chapitre présente d'abord une analyse nano-texturale/-structurale des images HRTEM. (ii) Il décrit et valide les modèles correspondants. (iii) Les propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux sont ensuite calculées et (iv) sont mises en relation avec leurs nanostructures/-textures.

Le **chapitre VI** porte sur l'étude de modèles de **Graphènes Poly-Cristallins (GPCs)**. (i) Après avoir expliqué comment générer de tels modèles, (ii) ce chapitre analyse leur structure (en termes de tailles de grains, de type de défauts, ...). Puis, (iii) il décrit leur évolution structurale après traitement thermique (cinétique de réparation des défauts, ...). (iv) Les propriétés mécaniques sont ensuite calculées et (v) mises en relation avec leurs structures. (vi) Ces matériaux sont enfin comparés avec les PyCs étudiés.

Le **chapitre VII** étudie l'endommagement d'un **Graphite Nucléaire sous Irradiation électronique (GNIs)**. (i) Ce chapitre présente tout d'abord une analyse nano-texturale des images HRTEM. (ii) Après avoir expliqué la génération de tels modèles, (iii) ce chapitre décrit leur évolution structurale au cours de l'irradiation (apparition et propagation de défauts, ...). (iv) Ces modèles sont ensuite validés par analyse nano-texturale des images HRTEM simulées et enfin (v) ils sont comparés avec les PyCs étudiés.

La dernière partie apporte la **conclusion générale**, qui fait le bilan de l'ensemble des résultats obtenus en termes de physique (description nano-texturale/-structurale, propriétés mécaniques et thermiques, mécanismes de réparation et d'endommagement des carbones denses étudiés) et en termes de méthodes (analyses/synthèses d'images et reconstructions atomistiques). Cette dernière partie donne aussi les **perspectives** de recherches qui font suite à ces travaux.

Synthèse bibliographique

II. Synthèse bibliographique

II.1. Les « pyrocarbones » ou « carbones pyrolytiques »

II.1.a. Définition

Un « carbone pyrolytique » (PyC) est un dépôt massif carboné obtenu par décomposition thermique d'un hydrocarbure gazeux ou liquide au contact d'un substrat approprié (matériau carboné, métal, céramique) porté à une température comprise entre environ 900 et 2500°C [IUPAC PyC], [Tombrel 1965], [Oberlin 2002], [Bourrat 2006 b].

On distingue les carbones pyrolytiques dits de « basse température » (au-dessous de 1800°C) et ceux de « haute température » (de 1800 à 2500°C). Ces derniers sont également appelés « graphites pyrolytiques » ou encore « pyrographites ». En effet, au-delà de 1500°C, la structure des PyCs se rapproche progressivement de celle du graphite.

Notons que le mot « pyrocarbone » qui est synonyme de « carbone pyrolytique » a été présenté comme une marque déposée et ne devrait pas être utilisé comme un terme. Cependant, dans ce mémoire nous utiliserons ces deux mots de façon indistincte. Il en va de même pour le mot « pyrographite » (PyG) qui est synonyme de « graphite pyrolytique » [IUPAC PyC].

II.1.b. Historique

Les premiers objets en pyrocarbone furent probablement les électrodes taillées par Foucault, en 1840, dans du charbon de cornue et les filaments fabriqués par Edison, à la fin du XIXème siècle, pour ses lampes à incandescence. Mais ces précurseurs faisaient ou utilisaient du PyC sans le savoir, le concept et le terme de PyC étant postérieurs à la Seconde Guerre Mondiale. L'utilisation consciente de PyC résulte de travaux effectués au cours des années 1950 pour répondre à des besoins militaires et fut développée au cours des années 1960 par les industries spatiale et nucléaire. De nos jours, ils sont le plus souvent utilisés soit pour constituer des revêtements protecteurs de pièces en céramiques noires ou en composites C/C ou encore des enrobages de particules ; soit pour densifier des pièces en carbones et graphites jusqu'à les rendre imperméables ; soit pour réaliser la matrice de composites C/C [Legendre].

Les PyCs de basse température ont été largement étudiés dans les dernières décennies et leurs techniques de préparation ainsi que leurs propriétés ont été récemment passées en

revue [Oberlin 2002], [Delhaès 2002], [Bourrat 2006], [Bourrat 2006 b] comme nous allons le voir ci-après.

II.1.c. Description structurale

La structure générale des PyCs est dérivée de celle du graphite. Le graphite existe sous plusieurs formes allotropiques. Cependant la seule phase qui est stable dans les conditions standards de pression et de température est la phase hexagonale du graphite (h-graphite) (figure II.1). Sa maille élémentaire possède quatre atomes et ses paramètres a et c valent respectivement 2,46 Å et 6,71 Å [Lipson 1942]. Ses atomes sont tous trivalents avec une hybridation de type sp^2 et un angle de liaison de 120° , constituant ainsi des plans de graphène (ou réseau de cycles aromatiques) empilés. Cette structuration bidimensionnelle lamellaire peut exister sous différentes formes. Les plans de graphène peuvent être simplement empilés le long de l'axe c pour former une structure hexagonale (empilement AAA... défavorable énergétiquement) ou encore avec un décalage d'une demi-période donnant naissance à l'empilement traditionnel du h-graphite : empilement ABAB... Il existe enfin un troisième type d'empilement (ABCA...) caractéristique de la seconde forme allotropique prédominante du graphite (le graphite rhomboédrique ou r-graphite). La structuration lamellaire de ce cristal implique la présence de deux distances caractéristiques (intra et inter-feuillet). Ainsi, au sein d'un plan de graphène, la longueur de la liaison aromatique d_{CC} vaut 1,42 Å, et la distance inter-feuillet est égale à 3,35 Å.

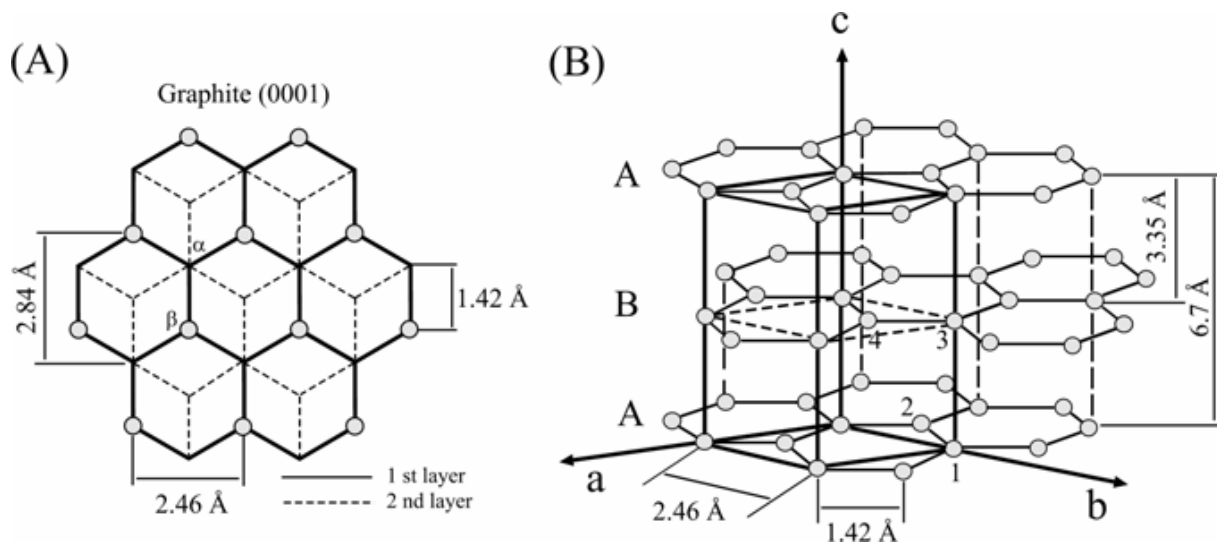


Figure II.1. Structure de feuillets de graphène dans un cristal de h-graphite. A) Vue de dessus et B) vue de côté.

Un carbone pyrolytique a la structure d'un carbone turbostratique (*i.e.* similaire au graphite mais sans l'organisation autour de l'axe perpendiculaire aux plans graphitiques) [Bourrat 1987 thèse]. Un PyC est constitué d'un empilement des graphène fautés (*i.e.* contenant des joints de domaines, des disinclinaisons et des défauts ponctuels), reliés entre eux par des défauts (dislocations et atomes interstitiels), impliquant des tailles de domaines très variables et qui tendent à s'organiser parallèlement à un plan d'anisotropie commun. Les défauts et le turbostratisme caractérisent la structure des PyCs, mais ils leurs confèrent également une texture, c'est-à-dire un arrangement spatial particulier des motifs anisotropes que sont les empilements de feuillets, caractérisé par son degré d'anisotropie (défini à différentes échelles : micro-texture, nano-texture, ...) et par les longueurs de cohérence spatiale, qui correspondent à la taille des domaines présentant la même orientation locale. La distance réticulaire d_{002} d'un PyC est nécessairement plus grande que celle du graphite.

Sur la figure II.2 l'arrangement d'un carbone turbostratique est comparé à celui d'un graphite.

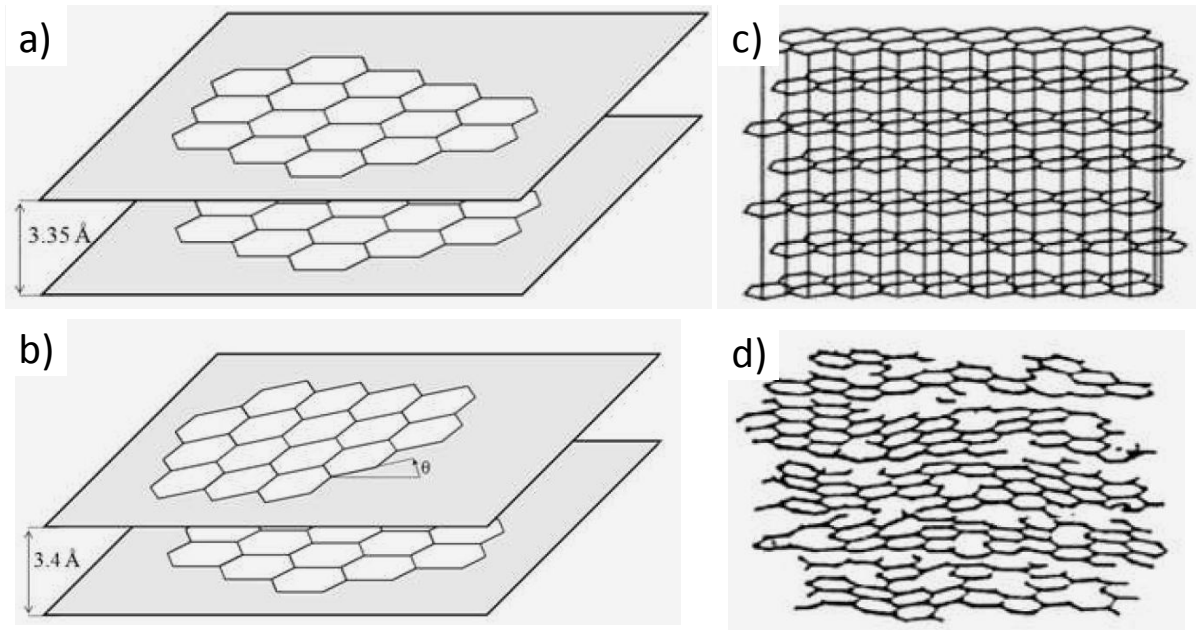


Figure II.2. Empilements de plans de graphène. a) et b) Représentations schématiques : a) cas régulier d'un graphite ; b) cas des carbones turbostratiques ; c) et d) représentations structurales correspondantes : c) d'un graphite et d) d'un PyC laminaire. (Adapté de [DaCosta 2001 thèse]).

Il existe plusieurs types de PyCs à la fois de haute et de basse température. Parmi les PyCs de haute température, on distingue les PyCs orientés, obtenus par dépôts sur un substrat,

et les PyCs isotropes, obtenus par dépôts sur des grains ou nucléi (*e.g.* noirs de carbone). Les PyCs de basse température sont nommément, par degré de texturation décroissante, les PyCs Laminaires Rugueux (LR), Laminaires Régénérés (LRe), Laminaires Lisses (LL), Laminaires Sombres (LS), granulaires et isotropes (de basse température). En outre, les PyCs évoluent différemment sous traitement thermique (TT) selon qu'ils sont graphitables (*e.g.* les PyCs LR et LRe) ou non (*e.g.* le PyC LL). Ainsi, par un traitement thermique (sous atmosphère inerte) ultérieur à la phase initiale de dépôt, les PyCs graphitables s'ordonnent progressivement pour tendre vers la structure 3D du graphite. Pour ces PyCs graphitables, issus du craquage de précurseurs organiques gazeux, on peut, dans une certaine mesure, faire l'analogie avec les cinq étapes de cristallisation progressive reconnues lors de la transformation physico-chimique d'un précurseur organique thermoplastique (au sens large) vers une structure purement graphitique en fonction de la température (voir figure II.3).

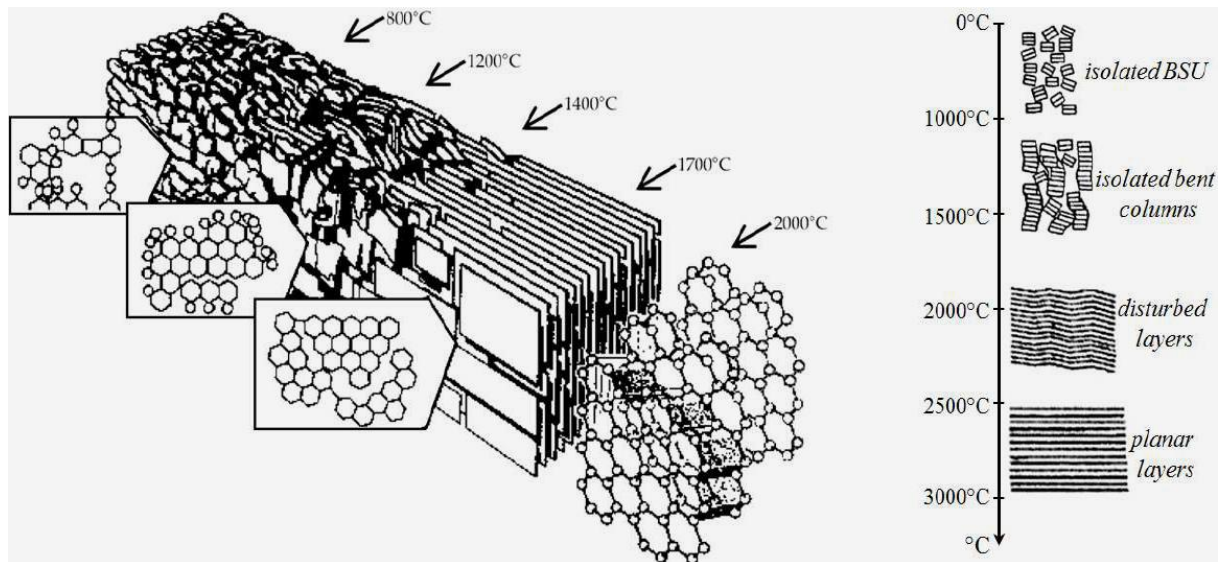


Figure II.3. Les différents stades d'organisation structurale de carbones graphitables issus de précurseurs thermoplastiques en fonction de la température de traitement thermique. (Adapté de A. Oberlin [Oberlin 1989]).

Selon A. Oberlin [Oberlin 1989], le scénario de la carbonisation puis graphitisation croissantes d'un précurseur organique thermoplastique est le suivant :

En dessous de $\sim 500\text{-}550^\circ\text{C}$, domaine de la carbonisation dite « primaire », la décomposition thermique (ou pyrolyse) d'un composé carboné (polymère, kérogène, brais de houille, pétrole, ...) entraîne l'élimination d'une grande partie de ses groupements fonctionnels, et les liaisons C-H et C-C aliphatiques se rompent pour permettre les réactions d'aromatisation puis de polycondensation en phase (plus ou moins) liquide qui conduisent à la

formation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ces HAP tendent, quand c'est possible, à s'empiler par deux ou trois pour former des Unités Structurales de Base (USB) isolées, dont les diamètres sont relativement constants quelle que soit la nature chimique du précurseur, de l'ordre de 0,7-1,5 nm. Les contraintes d'écoulement et de convection au sein du matériau dans sa phase plastique orientent préférentiellement les USB et génèrent des domaines anisotropes (acquisition de l'orientation moléculaire locale) qui sont d'autant plus étendus que le matériau est riche en hydrogène et pauvre en atomes réticulants (oxygène en particulier). La fin de la carbonisation primaire est marquée par un passage irréversible du matériau à un stade de solide cassant, impliquant que les USB se sont soudées bord-à-bord en colonnes plus ou moins hautes et distordues au sein des domaines anisotropes. Commence alors le domaine de la carbonisation dite « secondaire », dans lequel tous les réarrangements ne se feront plus qu'en phase solide, et qui se prolonge jusqu'à ce que tous les hétéroatomes aient été éliminés, les derniers (soufre, en particulier) pouvant partir très tardivement, vers 2000°C. Au cours de cette phase, on note donc en particulier le départ des hydrogènes aromatiques, vers 1000-1100°C. En fonction des précurseurs, la température de passage du matériau au stade de carbone pur se produit entre 1600 et 2000°C, en s'accompagnant d'une élimination de la plupart des défauts responsables des distorsions au sein des domaines anisotropes, ce qui marque la fin de la carbonisation secondaire. Au-delà se trouve le domaine de la graphitisation, permettant l'élimination des derniers défauts et l'acquisition éventuelle, partielle ou totale, de la structure tridimensionnelle (cristallographiquement parlant) du graphite. Notons que les PyCs étudiés dans ce mémoire sont issus du craquage vers 1000°C d'un précurseur gazeux. Ce sont donc des matériaux déjà carbonisés, qui n'ont pas connu le stade de la carbonisation primaire (sauf si l'on admet que les réactions secondaires post-craquage génèrent un stade liquide transitoire).

Toujours selon A. Oberlin, un carbone graphitable (figure II.4.b) est un carbone dans lequel les cristaux (entités cohérentes de structure initialement turbostratique) formés au cours de la pyrolyse d'un précurseur thermoplastique mais aussi à partir du craquage d'un précurseur gazeux sont associés au sein de domaines anisotropes de grande étendue au sein desquels pourront se produire les transformations conduisant à une organisation tridimensionnelle la plus proche possible de celle du monocristal (par diminution des défauts, augmentation de la taille des cristallites, diminution de la distance d_{002} , ...). Au contraire, pour les carbones non graphitables (figure II.4.a), qui résultent d'une carbonisation sans passage par un état liquide marqué, les domaines anisotropes hérités de l'orientation moléculaire locale seront de faible étendue et l'évolution des empilements de graphènes vers la formation de larges cristallites à

la structure graphitique restera limitée voire nulle. La distance entre ces empilements de graphènes restera supérieure à celle du graphite et des carbones graphités, et au minimum égale à $\sim 0,344$ nm [Franklin 1951], [Legendre].

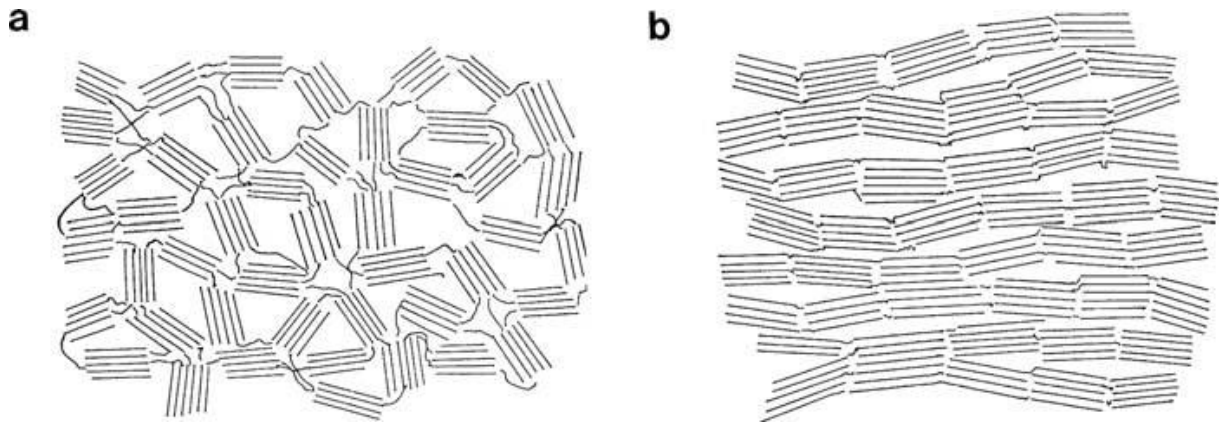


Figure II.4. Représentations de carbones (a) non-graphitable et (b) graphitable. (Tiré de Franklin [Franklin 1951]).

Nous détaillons ci-après quels sont les divers types de PyCs et par quels mécanismes on peut expliquer les différences nano-structurales et nano-texturales entre les PyCs.

II.2. Conditions de dépôt, mécanismes de croissance et structure/texture des PyCs

Selon les conditions de dépôt (la température, la pression, le temps de séjour, la nature, la concentration et le débit du gaz précurseur, la superficie du substrat, ...), une vaste gamme de nanostructures/-textures (isotrope, lamellaire, nucléé sur le substrat, ...) peuvent exister dans les PyCs, et sont à l'origine de leur capacité ou non à graphiter.

II.2.a. Conditions de dépôt

L'approche qui est privilégiée pour élaborer les matrices de PyC des composites C/C est la voie gazeuse, à savoir, le Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD) [Pierson 1999] ou bien l'Infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI) [Delhaès 2002], [Golecki 1997], qui est une variante de la CVD consistant à remplacer le substrat plan par un milieu fibreux appelé préforme fibreuse (les futurs renforts du composite). En effet, bien que la voie gazeuse soit plus longue et plus coûteuse que la voie liquide, elle permet d'obtenir des propriétés finales supérieures et une meilleure reproductibilité.

Ce procédé utilisant des précurseurs gazeux carbonés (méthane, éthylène, ...), l'augmentation de la température sous atmosphère réductrice permet la décomposition en

phase vapeur (ou craquage) des hydrocarbures menant, *via* des processus d'addition, à la formation d'HAP ou de petites molécules carbonées. En effet, les molécules réactives issues du craquage peuvent, au contact du substrat solide chaud, donner lieu à des phénomènes d'adsorption chimique, suivies d'une incorporation du carbone avec un rejet de sous-produits gazeux, plus riches en hydrogène [Delhaès 2002]. La combinaison et l'empilement de ces molécules aboutit au développement d'USB. Dans les PyCs ainsi obtenus, on considère généralement que les plans de graphène fautés sont reliés par des liaisons déformées et les bords de plans contiennent les atomes d'hydrogène et les lacunes [Vallerot 2004 thèse]. Ce taux d'hydrogène et ces proportions de défauts dépendent des conditions de dépôt. Comme la réaction chimique de dépôt entraîne un appauvrissement local de la phase gazeuse auprès du substrat, il est important de veiller à un renouvellement correct de la phase gazeuse dans le réacteur. Par conséquent, les temps de séjour dans la partie chaude de la cavité et les temps de contact auprès du substrat sont des paramètres dont le contrôle est essentiel à une bonne conduite du procédé. Ceux-ci sont eux-mêmes conditionnés par les paramètres directement modifiables du procédé, qui sont : la température de zone chaude, la pression totale, le débit et la composition des gaz introduits, ainsi que le rapport surface/volume du réacteur. La température a tendance à accélérer les réactions chimiques, donc à induire des appauvrissements. La pression peut être réduite lorsque l'on souhaite ralentir les réactions chimiques et accélérer la diffusion des gaz. Augmenter le débit permet de réduire le temps de séjour et limiter les effets d'appauvrissement locaux, au détriment du rendement global du procédé. Le choix de la composition de la phase gazeuse (*e.g.* le méthane étant moins réactif que le propylène ou l'acétylène) va influencer la cinétique chimique. Enfin, le rapport surface/volume du réacteur va jouer directement sur le temps de contact et favoriser les réactions de dépôt au détriment des réactions en phase vapeur (craquage). Ces conditions d'élaboration ont par conséquent une influence sur la structure et la texture. Par exemple, comme cela a été évoqué plus haut, à la différence des PyCs LR et LRe, les PyCs LL ne sont pas graphitables [Oberlin 2002]. Or, cette aptitude à graphiter est un paramètre important dans l'industrie puisqu'elle conditionne les propriétés physico-chimiques du matériau. Cette distinction trouve en partie son origine lors de l'élaboration et plus particulièrement dans le temps de séjour (ou maturation) de la phase gazeuse durant le procédé d'infiltration [Dupel 1995]. Ainsi, avec l'augmentation de ce temps caractéristique, il est possible de passer d'un PyC LL présentant une faible nano-texturation à un PyC LRe beaucoup mieux nano-texturé. Une autre partie de l'explication réside dans le fait que le PyC LR hautement nano-texturé est obtenu, bien qu'à un temps de séjour très faible, dans des conditions CVI [Weisbecker 2012] (*i.e.* à l'intérieur de la préforme) alors que les PyCs LL et LRe sont obtenus, à des temps de

séjour plus longs, mais dans des conditions CVD [Weisbecker 2012] et [Weisbecker 2012 b] (*i.e.* à la surface de la préforme). Or, le rapport surface/volume joue un rôle important sur la morphologie de ces PyCs [Hu 2003], [Vignoles 2012]. Ceci explique aussi pourquoi le PyC « granulaire » qui se forme au cours de la même élaboration que le PyC LR mais à la surface de la préforme (*i.e.* dans des conditions de CVD) a une anisotropie plus faible que ce dernier.

II.2.b. Mécanismes de croissance

Bourrat *et al.* ont établi la relation entre les conditions de dépôt, les mécanismes de croissance et les nanostructures/-textures de différents PyCs. Nous résumons ci-après les mécanismes de croissance des PyCs LR, LL et LRe.

Le PyC LR et le PyC LL croissent latéralement par chimisorption de petites espèces au niveau des sites actifs (bords de plans graphéniques) du substrat.

Pour le PyC LR, les espèces intermédiaires se formant par craquage de la molécule source et infiltrées dans la porosité sont identifiées comme de petites molécules, probablement des radicaux. Ce mécanisme, qui implique la chimisorption et la déshydrogénation des espèces, forme des plans de carbone à la fois courts et droits, qui s'empilent facilement les uns sur les autres [Bourrat 2006].

Pour le PyC LL, la présence de petits fragments courbes [Bourrat 2001] à la jonction des domaines graphéniques, qui sont absents de la structuration des PyC LR et LRe, expliqueraient le plus faible degré d'anisotropie et donc la faible graphitabilité du PyC LL [Harris 1999] (fig. II.5.a).

Le PyC LRe croît par physisorption ou réaction de petits fragments poly-aromatiques. La taille des HAP qui recouvrent la surface rend difficile leur réarrangement par diffusion à des températures aussi basses pour former des empilements cohérents. De plus, les réactions de « polymérisation » entre HAP en surface étant difficiles, une plus grande quantité d'hydrogène et de nombreuses lacunes sont piégées [Bourrat 2001] (fig. II.5.b).

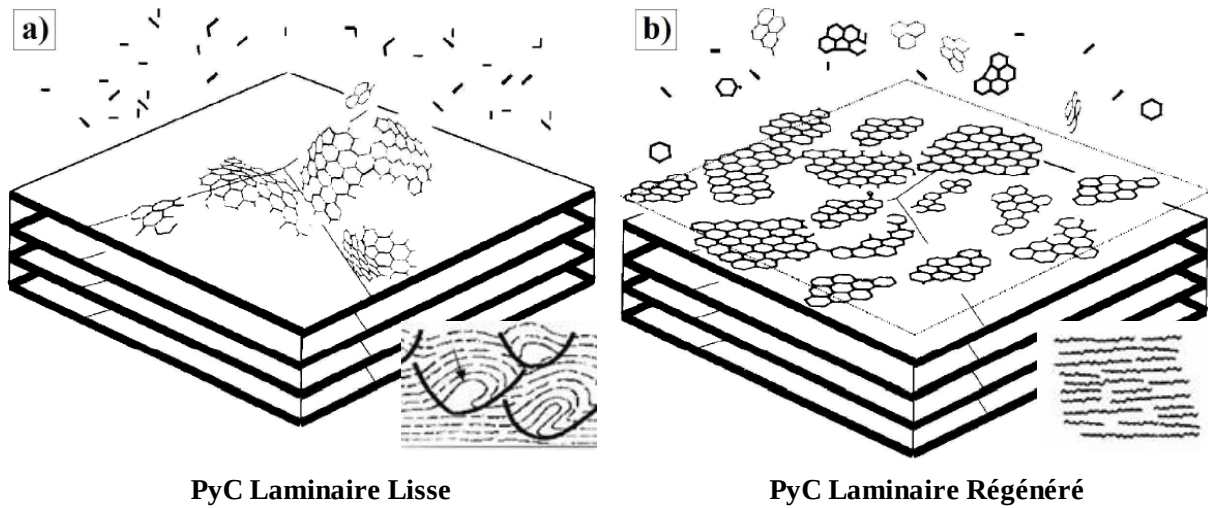


Figure II.5. Schématisation des deux mécanismes de dépôt de PyC à la surface d'un Graphite Pyrolytique Hautement Orienté (HOPG). a) Dépôt d'un PyC LL par chimisorption de petites espèces au niveau des sites actifs du substrat. Visualisation des petits fragments courbes ; b) dépôt d'un PyC LRe par physisorption/réaction de petits fragments poly-aromatiques. Organisation du réseau en bas à droite des images respectives. (Tiré de X. Bourrat *et al.* [Bourrat 2001]).

II.3. Caractérisation et classification des PyCs

Les diverses familles de PyCs se distinguent par leurs différences de structure (*i.e.* par leur quantité de défauts), de texture et de nano-texture (*i.e.* leur degré d'anisotropie à diverses échelles, allant du nanomètre jusqu'au micromètre). Il n'est donc pas possible de décrire et de classer ces matériaux en utilisant un critère unique, mais au contraire il est nécessaire de disposer d'une description simultanée de la structure et de la texture. Nous décrivons ci-dessous les multiples techniques de caractérisation utilisées sur de tels matériaux.

Les PyCs ont d'abord été caractérisés en termes de degré d'anisotropie, mesuré à la fois par l'angle d'extinction (*AE*) en Microscopie Optique en Lumière Polarisée (MOLP) [Reznik 2001], [Vallerot 2004 thèse], [Bourrat 2006], [Bourrat 2006 b] (voir la figure A.I en annexe et la figure II.8.a ci-après), et à une plus petite échelle par l'angle d'orientation (*OA*) en Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (SAED) [Reznik 2002], [Vallerot 2004 thèse], [Vallerot 2006] (figure II.8.b). En effet, Granoff, Pierson et Lieberman [Granoff 1973], [Lieberman 1974], [Lieberman 1975], ont été les premiers à identifier les PyCs LR et LL grâce à la MOLP, et à démontrer que le PyC LR graphite au contraire du PyC LL. Ceci a ensuite été confirmé à une échelle plus basse en SAED. Puis, une famille additionnelle de

PyCs, les PyCs LRe, ont été mis en évidence plus récemment par Bourrat *et al.* [Bourrat 2002].

Une information structurale a en outre été obtenue à partir des clichés de diffraction des rayons X (DRX). En effet, une structure turbostratique se traduit par un diagramme de diffraction constitué de pics $00l$ (avec $l = 2, 4, 6, \dots$) caractéristiques de l'empilement, et de réflexions $hk0$ - ou bandes hk - caractéristiques des plans (h, k et l étant les indices de Miller). Les longueurs de cohérence le long des feuillets de graphène (L_a) et dans la direction d'empilement des feuillets de graphène (L_c) aussi bien que la distance inter-plans d_{002} ont ainsi pu être mesurées [Oberlin 2002].

Tuinstra et Koenig [Tuinstra 1970] puis Knight et White [Knight 1989] ont aussi défini des relations permettant d'estimer la taille des cristallites (L_a) en fonction du rapport I_D/I_G obtenu par spectroscopie Raman. Dans cette relation, la bande D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$), qui est générée par la présence de défauts, traduit un phénomène de double résonance photon-électron-phonon et la diffusion, éventuellement double si les domaines sont petits, du photo-électron par les bords de domaines graphéniques, tandis que la bande G ($\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$), qui est présente dans le graphite, traduit la vibration de réseau intra-plan. Rouzaud *et al.* [Rouzaud 1983] ont montré que le rapport I_D/I_G varie comme l'inverse de L_a (*i.e.* l'écart moyen entre les défauts dans la direction des plans graphitiques), pour $L_a > 5 - 6 \text{ nm}$. Par contre, pour des dimensions inférieures, l'intensité de la bande D varie en L_a^2 [Ferrari 2000]. Pour rendre compte du fait que le photoélectron Raman peut subir des diffusions multiples entre défauts, on modélise la bande D par la somme de deux Lorentziennes centrées sur la même longueur d'onde pour $L_a \sim 2 - 5 \text{ nm}$ [Mallet-Ladeira 2014]. Pour comparer entre eux divers matériaux carbonés, il faut prêter une attention toute particulière (i) à la longueur d'onde du laser d'excitation, car le ratio I_D/I_G y est très sensible (suivant le domaine de L_a) [Mallet-Ladeira 2014], [Cancado 2006] et (ii) à la méthode de préparation des échantillons, car le polissage introduit des défauts de surface auxquels la bande D est très sensible, comparativement à la bande G [Maslova 2012]. En résumé, cet indicateur est surtout intéressant lorsque l'on souhaite comparer deux échantillons avec le même protocole.

Vallerot *et al.* [Vallerot 2004 thèse] ont également proposés, pour des raisons pratiques, une classification 2D par la seule utilisation de la micro-spectrométrie Raman, des PyCs laminaires fabriqués par CVD/CVI (figure II.9), *via* les mesures des rapports d'anisotropies Raman (R_A) [Vallerot 2006] et des largeurs à mi-hauteur ($FWHM$) de la bande D . Le facteur d'anisotropie Raman est exprimé comme le rapport des intensités intégrées

(entre 800 et 1850 cm^{-1}) entre le signal mesuré en l'absence d'analyseur (polariseur seul) et en présence d'un analyseur orienté perpendiculairement par rapport au plan d'anisotropie (polariseurs croisés), la direction de polarisation du faisceau incident étant parallèle aux plans de graphène. Les défauts de structure intra-plans, déterminés par la valeur des $FWHM_D$, ont été qualifiés de défauts de « basse énergie » car ils sont en grande partie guéris par un recuit à 2200°C. Par opposition, les défauts contrôlant la nano-texture du matériau, relatifs aux R_A , c'est-à-dire les torsions des plans qui font chuter l'anisotropie et qui persistent malgré un traitement à 3000°C, ont été qualifiés de défauts de « haute énergie ». La $FWHM_D$ a ainsi permis de différencier les pyCs LR et LRe, tandis que le pyC LL se distingue des deux autres PyCs par son R_A . Vallerot *et al.* [Vallerot 2004 thèse] ont par ailleurs constaté que les valeurs de R_A se corrélaient bien avec les valeurs de AE et de OA . Il faut néanmoins garder à l'esprit que les échelles considérées par la mesure de ces trois indicateurs ne sont pas les mêmes. En effet, R_A et AE rendent compte de l'anisotropie des matériaux à l'échelle du micron (respectivement de 1 à 10 μm^2 et de 0,1 μm à 1 mm^2), tandis que OA est bien adapté à plus petite échelle (de 0,1 à 3 μm^2).

De plus, les premières Fonctions de Distribution de Paires (PDF) sur des matériaux carbonés ont été produites par Warren [Warren 1941] et Franklin [Franklin 1950] à partir de l'analyse en DRX. Contrairement aux techniques d'analyses cristallographiques classiques qui ne tiennent compte que des pics de Bragg l'approche par PDF tient compte à la fois des pics de Bragg et du rayonnement diffus qui contient des informations sur les zones moins ordonnées de l'échantillon. La PDF, notée $g(r)$, est une mesure directe de la distribution des distances interatomiques. Elle représente la probabilité de trouver deux atomes voisins à la distance r par rapport à un système de densité homogène (sa formule est détaillée dans la partie « Méthodes », équations IV.41 et IV.42). Par exemple, la figure II.6 montre la distribution des distances de paires atomiques dans un feuillet de graphène pour un atome donné (au centre) : l'atome central a trois voisins à une distance de 1,43 Å, six voisins distants de 2,46 Å, ...

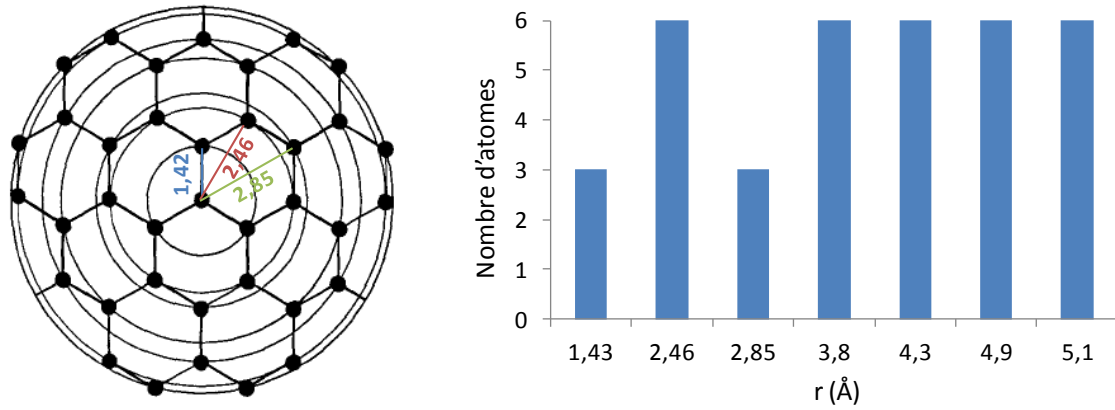


Figure II.6. A gauche : représentation schématique, dans un feuillet de graphène, de la distribution concentrique des distances interatomiques voisines par rapport à un atome central. A droite : distribution du nombre d'atomes voisins de l'atome central en fonction de la distance interatomique.

Une PDF peut être obtenue par transformée de Fourier du facteur de structure atomique ($S(Q)$) (défini dans la partie « Méthodes », équation IV.44) mesuré par diffraction (des RX ou des neutrons). Cette technique a été appliquée à divers matériaux carbonés (tels que des carbones nano-poreux [Petkov1999], des carbones activés [Palmer 2009], ...). Cependant, les premières mesures de $S(Q)$ (et PDFs) sur des PyCs massifs n'ont été réalisées que très récemment par Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b] (voir la figure II.7), dans le cadre du projet PyroMaN. En effet, les PyCs sont fréquemment obtenus sous la forme de dépôts minces sur une fibre textile, alors que l'obtention de la PDF ou du $S(Q)$ requiert du matériau sous forme de poudre. Ainsi, les quelques mesures effectuées précédemment sur des PyCs avaient été obtenues par soustraction du signal de la préforme fibreuse à partir du signal de diffraction total [Vallerot 2006], [Bourrat 2006], [Bourrat 2002].

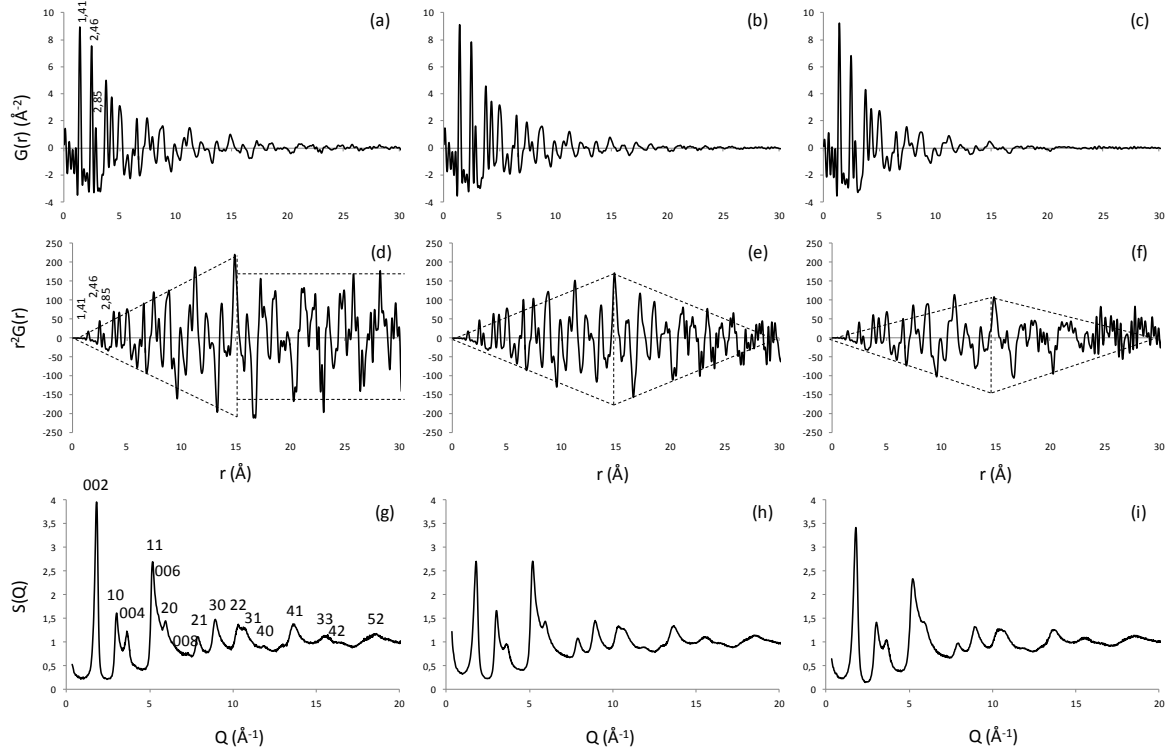


Figure II.7. (a, b et c) Fonctions de distribution de paires réduites $G(r)$ obtenues par diffraction des neutrons (ND) respectivement pour les PyCs LR, LL et LRe tels que préparés (AP : « As Prepared ») ; (d, e et f) courbes de $r^2G(r)$ et (g, h et i) $S(Q)$ correspondantes. Pour le PyC LR, les distances aux premiers voisins sont indiquées sur les trois premiers pics des fonctions $G(r)$ et $r^2G(r)$, et les indices de Miller des plans réticulaires sont indiqués sur les pics des $S(Q)$. Les lignes en pointillées en forme (d) de flèche inversée et (e et f) de losange indiquent la forme de l'enveloppe des courbes de $r^2G(r)$. (Adapté de Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b]).

Sur la figure II.7, les distances au maximum des pics des PDFs correspondent aux distances entre les atomes voisins. Ainsi, par exemple, les distances des trois premiers pics positionnés à 1,42, 2,46 et 2,85 $\text{\AA}$, coïncident avec celles des premières distances CC dans un plan graphénique (voir la figure II.6). La largeur des pics traduit quant à elle la dispersion des distances interatomiques. Autrement dit, plus un pic est large, plus il y a de défauts. Les courbes de $r^2G(r)$ permettent de mieux visualiser les PDFs pour les distances interatomiques plus grandes que ~ 15 $\text{\AA}$. Les mesures de $S(Q)$ permettent la détermination quantitative de paramètres structuraux tels que d_{002} , L_a et L_c (voir le tableau III.1 dans la partie « Base de données expérimentales »). La distance interfranges d_{002} est déterminée *via* la loi de Bragg, par la valeur correspondant au maximum du pic 002 (*i.e.* le premier pic). La largeur du pic 002 traduit quant à elle l'extension des domaines structuralement « cohérents » (du point de

vue des rayons X et des neutrons). La longueur de cohérence dans la direction d'empilement des feuillets de graphène (L_c) est alors calculée d'après la formule de Scherrer en utilisant la largeur à mi-hauteur de la raie de diffusion 002. La longueur de cohérence le long des feuillets de graphène (L_a) est calculée d'après la formule de Warren [Warren 1941] appliquée à l'élargissement de la raie de diffusion 10 (ou 11) (*i.e.* le deuxième ou le quatrième pic). L'asymétrie et la largeur des bandes 10 et 11 traduisent le turbostratisme et l'organisation dans le plan. Le pic de diffraction 004 (*i.e.* le troisième pic) traduit la dispersion des distances d_{002} . La présence ou non du pic 112 permet de juger de l'apparition de l'ordre cristallin graphitique (par opposition à l'ordre turbostratique, de plus basse dimensionnalité, pour lequel il n'existe que des bandes asymétriques 10 et 11 en plus des réflexions $00l$). Il faut cependant noter que le recouvrement entre la bande 10 et le pic 004 mène à une incertitude assez forte sur la détermination de L_a . Il faut aussi garder à l'esprit que L_a et L_c ne donnent pas réellement les dimensions des cristallites, car la structure des matériaux étudiés est beaucoup plus complexe qu'un simple empilement turbostratique de feuillets de graphène.

Les courbes de la figure II.7 montrent des différences notables entre les PDFs de diverses familles de PyCs. En effet, bien que les structures locales des PyCs LR, LL et LRe tels que préparés (AP) (figure II.7 a, b et c) soient très proches, l'ordre à grande distance (au-delà de 15 Å) est plus important pour le PyC LR (figure II.7 d) que pour les PyCs LL et LRe (figure II.7 e et f), comme le montre la forme des enveloppes des courbes de $r^2G(r)$. Ainsi les PyCs LL et LRe ont un profil similaire à grande distance, même si la PDF du PyC LL est un peu plus intense que celle du PyC LRe. De plus, on remarque que l'augmentation de l'enveloppe des $r^2G(r)$ jusqu'à 15Å est cohérente avec le caractère nanocristallin des matériaux et les L_a de quelques nanomètres seulement (voir le tableau III.1). En outre, les $S(Q)$ des PyCs LR, LL et LRe AP (figure II.7 g, h et i) présentent des différences en accord avec les longueurs de cohérence obtenues à partir de ces courbes. Par exemple le pic 002, révélateur de l'ordre d'empilement des plans, est plus large pour les PyCs LL et LRe que pour le PyC LR (en accord avec les valeurs de L_c reportées dans le tableau III.1).

Par ailleurs, l'acquisition d'images TEM en modes champ clair (BF) (voir la figure II.8.c ci-après) et champ sombre (DF) 002 (voir la figure A.II en annexe) a permis une observation directe des échantillons [Vallerot 2004 thèse]. Ainsi, le PyC LR ne croît pas directement à partir du substrat mais est souvent précédé par une texture granulaire d'environ 200 nm caractérisée par une génération continue de petits cônes, le dépôt se développant ensuite sous forme de larges cônes traversant toute la couche. Le PyC LRe se distingue du

PyC LR par la régénérescence de cônes très fins : seuls les cônes les plus larges traversent l'ensemble du dépôt. Le PyC LL est homogène sur l'ensemble du dépôt et présente une microstructure « granulaire » (de taille caractéristique d'environ 50 nm). En outre, en combinant des images prises dans les mêmes conditions à 0° et à 90°, l'analyse quantitative d'images TEM en mode champ sombre a révélée, par allumage sélectif des empilements de graphènes alignés suivant une direction, la distribution des tailles de domaines pseudo-cohérents [Raynal 2009] (réalisé sur un PyC HT isotrope).

Aussi, le développement de la microscopie HRTEM (TEM en mode de contraste de phase) a permis une meilleure description de la nano-texture à partir des images de franges de réseau. En effet, un seul type d'atome étant présent en presque totalité (plus de $\sim 95\%$ de C), l'image en franges de réseau correspond à une projection dans le plan des feuillets aromatiques. Qualitativement, cette méthode permet d'observer directement les franges (*i.e.* les feuillets de graphène vus en coupe) et en particulier leurs ondulations, leurs orientations, leur ordre d'empilement, ... [Reznik 2002], [Bourrat 2002], [Vallerot 2004 thèse] (figure II.8.d). Il faut cependant noter que Ammar et Rouzaud [Ammar 2012] ont observé, en micro-spectroscopie Raman, une augmentation de la quantité de défauts de structure lors du polissage de carbones graphités hautement nano-texturés.

Des méthodes d'analyse d'images appliquées à des images HRTEM ont permis la description quantitative de matériaux nano-texturés. Ces méthodes incluent l'analyse morphologique des franges, en termes de longueurs et de tortuosités [Shim 2000], [DaCosta 2001], [Raynal 2010], [Pré 2013], de courbures et d'orientations [Toth 2012], [Pré 2013]. Ces méthodes incluent aussi la détermination de l'arrangement mutuel des franges en mesurant les histogrammes des distances inter-franges d_{002} (donnant les dimensions d'empilements) [Rouzaud 2002], [Pré 2013], ou en identifiant les empilements de franges parallèles (donnant le nombre N d'empilement et la longueur de cohérence L_a) [Rouzaud 2002], [Toth 2012], [Pré 2013], ou encore en étudiant les statistiques d'orientation des franges [Shim 2000], [Toth 2013], [Germain 2003]. En particulier, Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse] ont appliqué un algorithme de suivi de franges sur des images HRTEM correspondant à différents types de PyCs graphitables tels que préparés (AP) ou traités thermiquement (HT). Ils ont ainsi obtenu les distributions des longueurs de franges de ces matériaux, ce qui a permis de les différencier. Ces distributions sont fortement dissymétriques : elles comportent un mode correspondant à des franges de faibles longueurs (4 à 10 Å), et une queue de distribution qui s'étend plus ou moins loin selon le matériau considéré. Elles ont été décrites comme suivant

une loi en exponentielle décroissante, totalement déterminée par seulement deux paramètres : la position l_0 du mode et le taux α de décroissance exponentielle. L'existence du mode et de la décroissance exponentielle, donnant à toutes les distributions la même forme caractéristique, a suggéré l'existence d'un modèle unique décrivant la formation de ces franges.

Dans le cadre de ce mémoire, on ne s'intéresse qu'à l'échelle « microscopique ». Ainsi, on ne considérera pas directement les caractérisations obtenues par MOLP, SAED, et TEM (en modes champ clair et champ sombre).

Il apparaît ici nécessaire de préciser que nous utilisons dans ce mémoire les termes d'échelles, non pas tels qu'ils sont employés dans le domaine des matériaux (*i.e.* « microscopique » pour l'échelle du micron et « macroscopique » pour l'échelle de la pièce), mais tels qu'ils sont définis dans le contexte de la mécanique statistique et de la modélisation atomistique. Dès lors, lorsque nous parlons d'échelle « microscopique », il s'agit d'une description atomique (*i.e.* quand la longueur caractéristique est de l'ordre du nanomètre). Tandis que lorsque nous parlons d'échelle « macroscopique », il s'agit de l'échelle éloignée de l'échelle atomique (*i.e.* un micron et plus), à laquelle un matériau peut être décrit par la physique des milieux continus. Enfin, lorsque nous parlons d'échelle « mésoscopique », il s'agit d'une échelle intermédiaire où l'élément de base peut être par exemple un plan de graphène ou un empilement colonnaire de ces plans.

La figure II.8 illustre, sur un des PyCs de basse température étudié dans ce mémoire (le PyC LR), les différentes échelles accessibles aux microscopies optiques (MOLP) et électroniques (SAED, champ sombre, HRTEM).

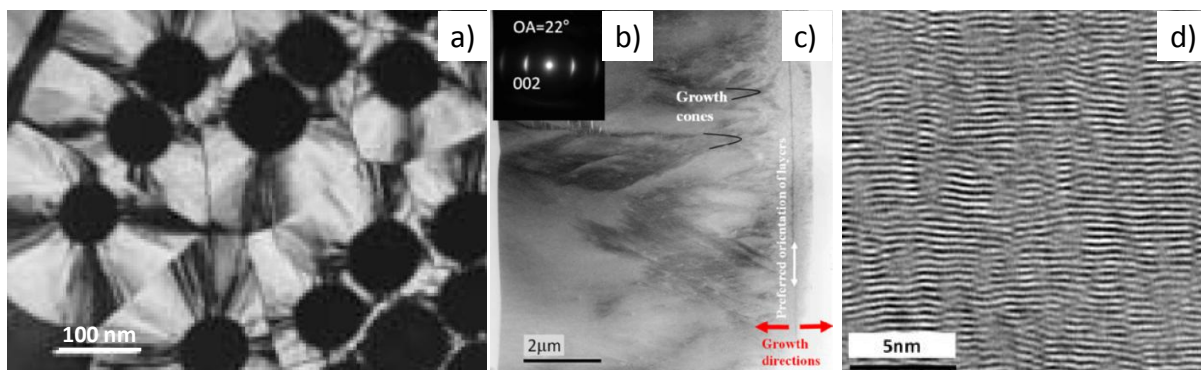


Figure II.8. Analyses texturale et nano-texturale sur un PyC de basse température (le PyC LR) réalisées par microscopies optiques et électroniques, montrant les différentes échelles accessibles à la microscopie ; a) MOLP, b) SAED, c) TEM en mode champ clair et d)

HRTEM. (Adapté de Vallerot *et al.* [Vallerot 2004 thèse] et de Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b]).

En MOLP (figure II.8.a et figure A.I en annexe), on peut constater la présence de croix de Malte (s'expliquant par le caractère biréfringent du matériau, dû à une orientation préférentielle des domaines cohérents autour du substrat). Celles-ci révèlent le caractère « laminaire » de tels PyCs. L'aspect rugueux (contours irréguliers) des croix de Malte de la figure II.8.a explique que ce PyC ait été nommé laminaire « rugueux » par opposition au laminaire « lisse » qui présente des croix peu contrastées aux contours bien définis. L'image TEM en mode champ clair (figure II.8.c) montre que la nano-texture du PyC LR est parcourue de larges cônes de croissance traversant toute la couche, le distinguant ainsi du PyC LRe et du PyC LL. En SAED (figure II.8.b), le cliché pris dans un des cônes de croissance montre que le PyC LR est fortement anisotrope (arc 002 étroit), le classant ainsi, tout comme le PyC LRe, parmi les PyCs fortement nano-texturés (en accord avec la mesure en MOLP). En HRTEM (figure II.8.d), on observe qu'une forte anisotropie est conservée de l'échelle du nanomètre jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres (la figure II.8.d n'est qu'une partie de l'image obtenue). La deuxième caractéristique que présentent les franges de réseau 002 concerne l'aspect colonnaire des domaines (cohérence de l'empilement des plans) qui est spécifique au PyC LR. On observe aussi que dans ce type de PyC, les domaines cohérents (ou USB) n'excèdent pas plus de 5 nm que ce soit dans le plan (L_a) ou perpendiculairement aux plans (L_c). Néanmoins, il faut garder à l'esprit que sur les images HRTEM, l'épaisseur de l'échantillon peut induire des effets de superpositions (moiré, franges de Bragg, décalage des USB dans l'épaisseur).

La figure II.9 représente la classification 2D de Vallerot [Vallerot 2004 thèse], qui contient notamment les trois principales familles de PyCs laminaires : les PyCs LR, LL et LRe.

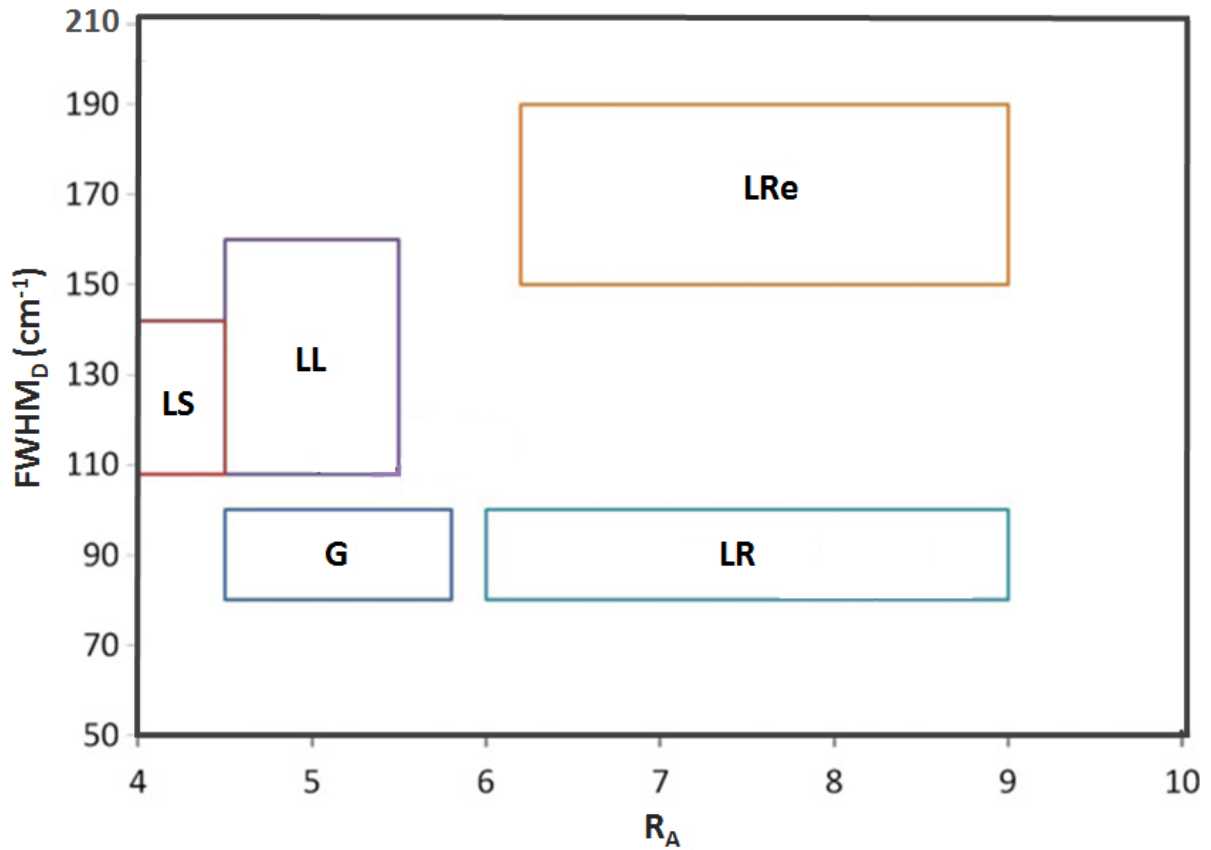


Figure II.9. Classification 2D, $FWHM_D = f(R_A)$, des PyCs de basse température (G : Granulaire, LL : Laminaire Lisse, LR : Laminaire Rugueux, LRe : Laminaire Régénéré, LS : Laminaire Sombre). (Adapté de Bourrat *et al.* [Bourrat 2006]).

En synthétisant l'ensemble des résultats des caractérisations obtenues sur les trois principaux PyCs de basse température (PyCs LR, LL et LRe), on peut résumer de la manière suivante :

Les PyCs LR sont sans doute les plus connus. Ce sont les PyCs qui présentent à la fois la plus forte densité, les plus faibles distances réticulaires et les longueurs de cohérence L_a et L_c les plus élevées. Ces PyCs sont fortement anisotropes et ont peu de défauts de structure.

Les PyCs LL sont les moins anisotropes. Ils ont à la fois de plus faibles densités que les PyCs LR et LRe et de plus faibles longueurs de cohérences (L_a et L_c) que le PyC LR. Leur quantité de défauts est intermédiaire entre celle des PyCs LR et LRe.

Les PyCs LRe ont été mis en évidence plus récemment. Ils ont des anisotropies similaires aux PyCs LR mais ils sont plus fautés. Leur densité est légèrement plus faible que

celle des PyCs LR et leurs longueurs de cohérence (L_a et L_c) sont les plus faibles, avec celles des PyCs LL.

Lorsque l'anisotropie chute encore davantage, on parle alors de PyC laminaire sombre (LS) ou de PyC granulaire (G) ou même de PyC isotrope (I) si l'on distingue très difficilement ou plus du tout de croix de Malte [Doux 1994].

En plus du carbone aromatique essentiellement hybridé sp^2 , les PyCs de basse température contiennent des quantités d'hydrogène qui peuvent varier de plusieurs unités selon les sources sans toutefois dépasser 7 % [Fillion 2000], [Sauder 2001], [Lavenac 2001], [Bourrat 2009]. En règle générale, les PyCs LRe ont un pourcentage d'hydrogène plus élevé que les PyCs LR et LL. Remarquons que ce taux d'hydrogène dépend du temps de refroidissement post-dépôt [Li 2008].

Après traitement thermique à très haute température, les valeurs des paramètres structuraux/nano-texturaux obtenus indiquent que les PyCs LR et LRe sont graphitables (*i.e.* que les valeurs des paramètres tendent vers celles du graphite ou du HOPG : accroissement de dimensions des cristallites et diminution de la distance entre les plans) tandis que les PyCs LL ne le sont pas (*i.e.* que les paramètres évoluent peu avec un traitement thermique). On constate ainsi que les PyCs graphitables sont ceux qui présentent une anisotropie suffisamment élevée, et ce indépendamment de leur quantité de défauts structuraux. Vallerot *et al.* ont également montré qu'après traitement thermique (TT) les $FWHM_D$ diminuent et tendent vers une même valeur ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) pour les PyCs LR, LL et LRe [Vallerot 2004 thèse]. Pour ces PyCs, on note également la disparition des atomes d'hydrogène avec le TT (entre 1000 et 1800°C) [Legendre].

Toutes ces caractérisations donnent des informations sur la structure et sur la texture des PyCs à plusieurs échelles (allant du nanomètre jusqu'au micromètre). Mais quelles sont les relations entre les structures/textures de ces matériaux et leurs propriétés ?

II.4. Propriétés mécaniques et thermiques et relation avec la structure/texture

Dans les composites C/C, le PyC est présent sous forme de dépôts de quelques microns à quelques dizaines de microns d'épaisseur. Il n'est pas possible d'obtenir un échantillon de PyC massif de dimensions suffisantes pour des essais classiques de traction ou de compression, ou encore pour les mesures des propriétés thermiques (diffusivité thermique). Ces PyCs sont testés tels quels, c'est-à-dire sans individualiser le constituant pyrocarbone du

reste. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des essais mécaniques spécifiques pour mesurer les propriétés mécaniques et thermiques de ces dépôts au sein du composite. Ces techniques sont en particulier les essais de traction sur micro-composite [Sauder 2005] et les essais *in situ* de nano-indentation [Ozcan 2009], [Rollin 2009] concernant les propriétés mécaniques, et la microscopie photo-thermique [Jumel 2003] pour les mesures de diffusivité thermique. Quelques-unes des propriétés mécaniques et thermiques des trois classes de PyCs laminaires étudiées, tels que préparés (AP) et après un traitement thermique (HT) sont résumées dans le tableau II.1. A noter qu'une synthèse bibliographique beaucoup plus exhaustive sur les propriétés des PyCs peut être trouvée dans [Tombrel 1965] et dans [Vignoles 2014].

Tableau II.1. Propriétés mécaniques et thermiques de PyCs LR, LRe et LL le long de la direction d'anisotropie (*i.e.* dans la direction parallèle aux plans graphéniques). E_{TT} : module de Young obtenu *via* un essai de traction sur des micro-composites (matrices déposées autour d'un mono-filament) ; E_{NI} : module de Young obtenu *via* un essai de nano-indentation ; D_{AP} et D_{HT} : diffusivité thermique de matériaux AP et HT à 2200°C (d'après [Sauder 2005], [Ozcan 2005], [Guellali 2008], [Jumel 2003], [Vallerot 2004 thèse]).

PyC	E_{TT} (GPa)	E_{NI} (GPa)	D_{AP} (mm ² /s)	D_{HT} (mm ² /s)
LR	115	11-16	32-42	210-230
LRe	205	24	13	362
LL	59	23-29	8-14	48-75

A partir de ces résultats, une première série d'explications sur la relation structure/nano-texture-propriétés mécaniques et thermiques a été développée par Vallerot *et al.* [Vallerot 2004 thèse].

Les essais de traction sur les micro-composites montrent que deux PyCs de même densité et de même anisotropie peuvent posséder des modules élastiques très différents (respectivement 115GPa et 205GPa pour les PyCs LR et LRe [Sauder 2005]). Selon Vallerot, cette différence s'explique par la présence d'une très forte concentration de défauts de réseau dans le cas du PyC LRe. Ces ondulations microscopiques des feuillets pourraient entraîner un abaissement du module et un renforcement de l'empilement, grâce à la relocalisation des électrons π due aux fines torsions (pseudo-liaison tétraédrique entre les feuillets). Cette structure s'oppose à celle du PyC LR où l'on sollicite essentiellement les joints de grain. Les feuillets sont en effet extrêmement rigides (de module proche de celui du graphite *i.e.* ~ 1000

GPa) tandis que les bords de feuillets sont des zones de faiblesse et que la cohésion entre feuillets est comparable à des forces de van der Waals. Cependant, cette explication ne nous paraît pas convaincante par manque de preuves et il nous semble peu probable que le PyC LRe soit plus rigide que le PyC LR.

D'après Vallerot, une confirmation de ce modèle est donnée par le module de nano-indentation (qui rend compte de la capacité des plans à s'écarter ou à flamber). Pour les mêmes raisons et malgré sa très forte anisotropie, le PyC LRe se comporte comme un PyC LL, de façon quasi « isotrope ». L'hystérésis de la boucle de charge-décharge, qui peut être assimilée à l'énergie dissipée par frottement interne entre les plans, va également dans le sens d'un déficit dans le cas du PyC LRe, comme si les plans ne pouvaient plus glisser les uns sur les autres sous l'indentation de la pointe. Ainsi, plus la matrice est anisotrope, et plus elle a la capacité de dissiper de l'énergie par frottements inter-plans. Par contre, à anisotropie équivalente, les défauts structuraux augmentent la valeur du module déterminé par nano-indentation.

Concernant les propriétés thermiques, on peut obtenir la conductivité thermique κ à partir de la diffusivité thermique D , de la capacité calorifique C et de la densité ρ via la relation suivante : $\kappa = D \cdot \rho \cdot C$. En considérant que les variations de capacité calorifique (ΔC) sont faibles d'un PyC à l'autre ou lors d'un traitement thermique, Vallerot a interprété les variations de diffusivité thermique (ΔD) comme des variations de conductivité ($\Delta \kappa$). Il a suggéré que pour avoir une bonne conductivité (mesures de diffusivité développées par Jumel *et al.* [Jumel 2003] à l'échelle du micron), il faut que le réseau soit orienté et qu'il possède le moins de défauts possible. A anisotropie équivalente, le PyC LRe contient trop de défauts de basse énergie. Sa micro-diffusivité mesurée dans le sens des plans est donc faible. Par contre après traitement thermique à 2200°C et guérison des défauts, ce PyC a les meilleures performances. Ce résultat se corrèle parfaitement avec les mesures réalisées par Vallerot sur les graphitations comparées des PyCs : après TT, la diffusivité thermique augmente beaucoup plus fortement pour les PyCs LR et LRe qui sont graphitables que pour le PyC LL qui ne l'est pas. Ainsi, à anisotropie équivalente, les défauts intra-plans font considérablement baisser la valeur de la diffusivité thermique le long des plans. Par contre, à qualité de réseau local identique, une chute d'anisotropie entraîne également une chute de la diffusivité.

Pour aller plus loin dans la compréhension fine du lien entre nanostructure/-texture et propriétés des PyCs il apparaît nécessaire de développer une méthode permettant d'élucider la nanostructure et de calculer par simulation les propriétés de tels matériaux désordonnés. Dans

cette optique, comme nous allons le voir, les méthodes de simulation basées sur la Dynamique Moléculaire (MD) ou sur Monte-Carlo (MC) sont des outils performants.

II.5. Méthodes de modélisations atomistiques appliquées aux matériaux carbonés

A notre connaissance, la première étude utilisant la modélisation atomistique pour proposer un modèle structural de matériaux carbonés a été réalisée par Acharya *et al.* [Acharya 1999]. Leur but était d'appréhender la structure de carbones nano-poreux (NPC) dans toute leur complexité. Pour cela, ils ont montré que le problème de la complexité spatiale des NPCs pouvait être résolu par leur simplicité chimique. En imposant des contraintes chimiques et physiques (taille de nano-pore, hybridation sp^2 des carbones, taux d'hydrogène, enthalpie de formation, densité et cohérence structurale) sur les résultats possibles des simulations, ils ont trouvé un moyen de surmonter les problèmes de modélisation provenant du désordre intrinsèque des NPCs. Pour créer les structures, ils ont utilisé le programme « SIGNATURE » [Faulon 1993], [Faulon 1994] et le logiciel de modélisation moléculaire Cerius[®]. Un algorithme de création de liaisons a aussi été développé afin de modifier les structures carbonées. Le programme « SIGNATURE » génère des structures dont les propriétés sont en accord avec des valeurs expérimentales. Ces structures sont créées à partir de petits fragments de carbone et d'hydrogène. L'utilisateur spécifie le nombre de fragments et le programme sélectionne aléatoirement les fragments et les lie ensemble. Les structures satisfaisant les critères de taille (nombre d'atomes) et de composition (rapport H/C) sont générées. Ce programme sert de point de départ dans la simulation de structures. Le fichier des positions et des connectivités des atomes (de carbone et d'hydrogène) de la structure généré par SIGNATURE est ouvert dans Cerius. L'algorithme de création de liaisons détermine les sites liants (*via* la connectivité). Les sites liants sont classifiés en différents types de fragments sur la base de la connectivité des atomes voisins. La combinaison de ces fragments mène, à leur jonction, à la formation de cycles à cinq, six ou sept côtés. L'algorithme vérifie la validité des liaisons et le type des cycles formés. L'énergie de la nouvelle structure est minimisée dans Cerius et sa densité est déterminée en utilisant le programme POROSITY [Faulon 1994]. Par cette approche, les modèles 3D obtenus reproduisent bien les densités, les proportions d'hydrogène (par rapport au carbone) ainsi que les PDFs mesurées par diffraction des neutrons par Petkov *et al.* [Petkov1999] sur des NPCs réels.

L'étude de ces carbones non graphitables a ensuite été reprise par Smith *et al.* [Smith 2004]. Pour construire leurs modèles, Smith *et al.* ont d'abord créé des feuillets individuels de

graphène fautés *via* le logiciel Cerius. Ces feuillets ont été formés par addition d'atomes de carbone sur les bords d'une molécule de benzène ou de pyrène expurgées de leurs hydrogènes. Les atomes sont ajoutés en préservant l'arrangement atomique hexagonal, à l'exception d'un faible taux de désordre dans la connectivité qui est incorporé en ajoutant aléatoirement des cycles à cinq ou sept atomes de carbone. La construction des feuillets est un processus itératif, avec l'addition des atomes, l'établissement des liaisons, et la minimisation de la structure, jusqu'à ce que la taille désirée soit atteinte. La géométrie des feuillets individuels est optimisée par minimisation de l'énergie de la structure en utilisant le champ de force DREIDING implémenté dans Cerius. Ensuite, des feuillets identiques sont empilés de manière turbostratique par translations des feuillets (*via* le logiciel DISCUS [Proffen 1997] afin de réduire les corrélations inter-feuillets) pour créer une structure 3D de densité voulue. Le seul paramètre ajustable de cette méthode est la fraction de cycles non hexagonaux. Finalement, les modèles obtenus reproduisent bien les différentes PDFs mesurées sur les NPCs.

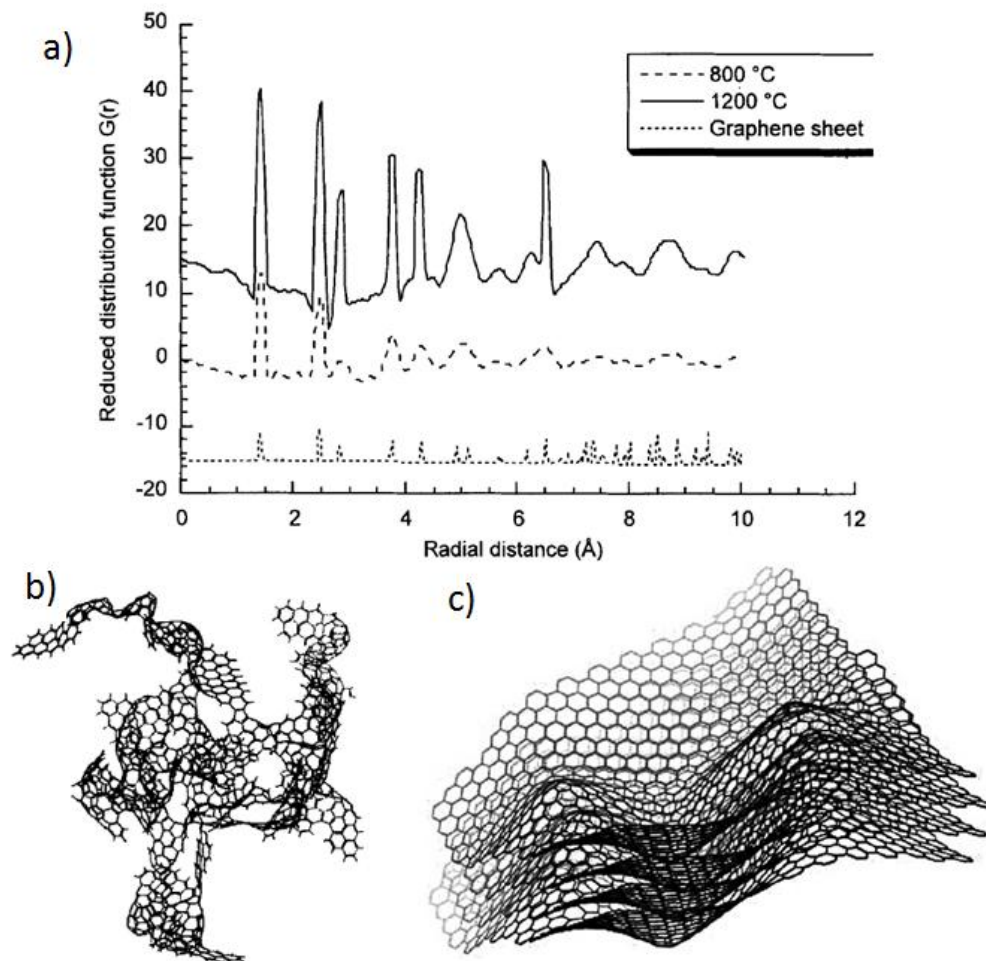


Figure II.10. a) PDFs réduites ($G(r)$) obtenues par diffraction des neutrons pour des NPCs synthétisés à 800 et 1200°C et $G(r)$ simulée pour un feuillet de graphène ; et modèles de NPC

selon les méthodes utilisées b) par Acharya *et al.* et c) par Smith *et al.* (Adapté de Acharya *et al.* [Acharya 1999] et de Smith *et al.* [Smith 2004]).

La figure II.10 montre que dans ces deux études les nanostructures des modèles obtenus ainsi que leurs densités sont drastiquement différentes. Ainsi, il apparaît à la fois qu'un modèle peut dépendre de l'approche de simulation utilisée et que la reproduction d'une PDF n'est pas suffisante pour valider un modèle atomistique. Notons cependant que dans ce cas particulier, le calcul des $S(Q)$ expérimental et simulé à partir des PDFs correspondantes devrait permettre de discriminer les modèles (aspect 3D). Il faut donc tout d'abord trouver une approche permettant d'élucider une structure unique pour un matériau carboné donné. Il existe deux grands types d'approches de simulation, l'approche mimétique et l'approche par reconstruction (ou « knowledge based »), et ces deux approches ont déjà été appliquées à des matériaux carbonés.

Dans l'approche mimétique, les modèles atomistiques sont construits en simulant le processus de synthèse des matériaux. Par exemple, des simulations de Trempe de Liquide par Dynamique Moléculaire (LQMD) sont souvent utilisées pour mimer le Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD) de carbones amorphes [Marks 1996], ou encore l'implantation ionique [Marks 2002]. Dans ces simulations, un liquide est refroidi à température ambiante en l'espace de quelques picosecondes, un temps caractéristique dans le processus d'implantation ionique [Marks 1997]. Les modèles atomistiques générés, à condition qu'un potentiel interatomique approprié soit utilisé, reproduisent à la fois le rapport sp^3/sp^2 et la structure locale (PDFs) de carbones amorphes en fonction de leur densité [Marks 2002]. Cependant, la simulation MD directe est limitée aux processus de synthèse extrêmement rapides, car cette technique ne peut pas recouvrir des durées plus grandes qu'une microseconde. L'application d'une méthode mimétique à un processus de fabrication « lent » requiert l'utilisation d'approches différentes. Par exemple, la LQMD a aussi été utilisée pour produire des modèles de carbones activés en faisant varier la densité du système (contrôlant la porosité) et la vitesse de trempe (contrôlant la structure) [Shi 2008], [Palmer 2010]. Roussel *et al.* ont aussi utilisé une autre approche mimétique en réalisant des simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC) afin de modéliser des nano-carbones dont la structure est basée sur un cristal de zéolithe [Roussel 2007]. Dans cette étude, les auteurs simulent l'équilibre entre un gaz de carbone idéal et du carbone adsorbé dans un cristal de zéolithe. Ceci mène à la formation d'un réseau poreux de tubes de carbones interconnectés, avec des caractéristiques

structurales extrêmement similaires au matériau réel correspondant (comparaison entre les données de DRX expérimentales et les $S(Q)$ calculés à partir des modèles).

Dans l'approche par reconstruction, les modèles sont construits uniquement sur la base de la reproduction d'un ensemble de propriétés sélectionnées (aucune attention n'est portée à l'histoire des matériaux). Dans une simulation de Monte Carlo inverse (RMC) [McGreevy 1988], les atomes, ou les blocs d'atomes fortement liés, sont déplacés aléatoirement et ces déplacements sont acceptés ou rejetés avec une probabilité basée sur l'écart quadratique moyen entre la PDF (ou $S(Q)$) du modèle et la PDF (ou $S(Q)$) expérimentale du matériau. Ainsi, un déplacement améliorant (respectivement détériorant) la reproduction de la PDF expérimentale a une forte (respectivement faible) probabilité d'être accepté. La plupart des études portant sur les matériaux carbonés *via* une approche RMC traitent des carbones poreux ou nano-poreux et différents degrés de sophistication dans la méthode ont été utilisés [O'Malley 1998], [Thomson 2000], [Pikunic 2003], [Zetterström 2005], [Jain 2006], comme l'utilisation de contraintes sur la coordinence [O'Malley 1998] ou sur les angles de liaison [Pikunic 2003], ou même mieux, l'approche RMC hybride (HRMC) [Jain 2006], [Petersen 2003]. L'approche HRMC est une méthode hybride entre un processus RMC pur et une simulation de Monte Carlo Métropolis (MC) conventionnelle [Allen 1987] basée sur un potentiel interatomique réactif. Cette approche peut être considérée comme une simulation de MC dans laquelle l'énergie est calculée à partir d'une combinaison de l'énergie interatomique (le terme MC conventionnel) et d'une pénalité d'énergie fictive basée sur l'écart entre la PDF calculée à partir du modèle et la PDF expérimentale. Dans une simulation HRMC, le système est initialisé à haute température (en phase liquide) puis il est refroidi jusqu'à 0K aussi lentement que possible. A la fin de la simulation, et à condition qu'un bon équilibre ait été donné entre les poids respectifs des deux termes d'énergie, on obtient des modèles atomistiques (i) qui reproduisent presque parfaitement la PDF expérimentale et (ii) qui ont une faible énergie, ou en d'autres termes qui sont correctement structurés au sens chimique. Le récent développement de potentiels empiriques réactifs précis, comme le potentiel d'interaction dépendant de l'environnement (EDIP) pour le carbone [Marks 2001] ou le potentiel réactif empirique d'ordre de liaison de deuxième génération (REBOII) pour les hydrocarbures [Brenner 2002], a permis l'utilisation des approches HRMC sur des systèmes assez larges pour contenir l'information structurale de plusieurs matériaux incluant un charbon industriel [Petersen 2004] et d'autres carbones activés poreux [Jain 2006], [Palmer 2009], des carbones vitreux [Petersen 2003] et des carbones denses amorphes [Opletal 2005]. Cependant, les méthodes RMC (incluant HRMC) échouent souvent dans la production de

modèles atomistiques exacts de matériaux non homogènes ou très nano-texturés, car ces méthodes sont basées sur la reproduction de PDF. Or la PDF donne par définition une information moyennée sur les orientations (isotrope) sur l'environnement atomique et de surcroît cette information est très locale car elle est souvent difficile à mesurer précisément sur un large domaine de distances interatomiques.

Par conséquent, plusieurs chercheurs ont inclus avec succès d'autres propriétés que la PDF du matériau dans la procédure de reproduction. Par exemple, Nguyen *et al.* ont reconstruit des modèles de carbones activés en utilisant une méthode HRMC basée sur la reproduction des distributions des tailles et des épaisseurs des parois des pores [Nguyen 2008]. Cependant, lorsque l'on étudie les matériaux hautement nano-texturés, une reconstruction réussie doit être basée, au moins en partie, sur la reproduction d'information(s) nano-texturale(s). Par exemple, dans leur travail sur les carbones vitreux nano-poreux, Petersen *et al.* [Petersen 2007] ont utilisé des observations de microscopie HRTEM du matériau pour construire des surfaces analytiques (correspondant aux franges) sur lesquelles les atomes sont contraints dans une simulation HRMC (voir figure II.11).

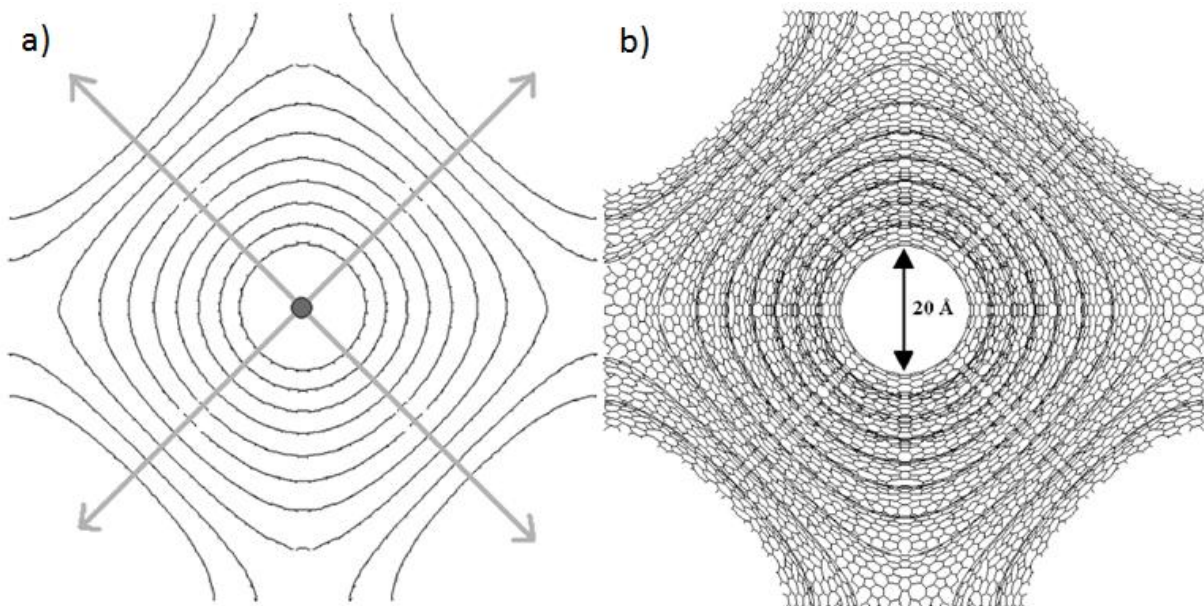


Figure II.11. a) Section de surfaces analytiques périodiques concentriques et b) modèle atomistique correspondant. (Tiré de Petersen *et al.* [Petersen 2007].)

En effet, bien que principalement qualitative et 2D par nature, la microscopie HRTEM est probablement la meilleure des techniques expérimentales pour décrire la nano-texture de carbones aromatiques denses. En considérant cela, on pense immédiatement à un processus RMC (ou HRMC) dans lequel la donnée expérimentale cible serait une image HRTEM. Bien

qu'il soit possible de simuler directement une image HRTEM à partir d'une configuration atomistique – cela a même été réalisé dans un but de validation [Palmer 2010], [Pikunic 2003] – la simulation d'image est trop coûteuse pour être appliquée en RMC. En effet, le coût d'un tel calcul est des dizaines de milliers de fois supérieur à celui nécessaire à une simulation RMC conventionnelle. Leyssale *et al.* ont alors proposé une approche alternative, basée sur des images HRTEM de franges de réseau, permettant de guider les atomes dans une approche par reconstruction, intitulée Reconstruction Atomistique Guidée-Image (IGAR) [Leyssale 2009]. En plus des simulations de DM ou MC, cette méthode s'appuie sur des progrès récents en analyse et synthèse d'image appliquées aux images HRTEM de matériaux carbonés.

Par le passé, plusieurs approches ont été proposées pour obtenir des descripteurs statistiques d'images HRTEM de carbones aromatiques [Palotás 1996], [Shim 2000], [Rouzaud 2002], [Germain 2003], [Vander Wal 2004], et récemment, quelques méthodes ont été proposées pour construire des images synthétiques nano-texturées à partir d'exemplaires [Portilla 2000], [Wei 2000], [Kopf 2007]. Da Costa *et al.* ont étendu ces travaux afin d'analyser et de synthétiser, par inférence 2D/3D en se basant sur des images HRTEM 2D, des images 3D analogues à des images HRTEM de franges de réseau. Deux familles d'approches ont été développées : l'approche paramétrique 2D/3D et l'approche non paramétrique (synthèse par patch).

L'approche paramétrique 2D/3D [DaCosta 2010], [Vitti 2009], [DaCosta 2009] est une extension de l'approche pour la synthèse de textures 2D de Portilla et Simoncelli [Portilla 2000] et s'articule en trois points. (i) L'analyse 2D par décomposition multi-échelle de l'image HRTEM en une pyramide de sous-bandes complexes, par analyse statistique des sous-bandes, et par production d'une famille pyramidale de statistiques de référence 2D (moyenne, variance, coefficient de dissymétrie, coefficient d'aplatissement et coefficients d'autocorrélation). (ii) L'inférence statistique 2D-3D par production d'une famille pyramidale de statistiques cibles 3D. Cette étape clé de l'approche s'appuie sur la propriété d'isotropie transverse des matériaux vérifiée par les PyCs (*i.e.* les propriétés de ces matériaux sont les mêmes dans toutes les directions orthogonales à la direction d'empilement des feuillets de graphène). Elle se traduit par une symétrie de révolution des statistiques spatiales observées sur les images. (iii) La synthèse d'images 3D : une texture volumique initialement aléatoire est, par un processus itératif, décomposée en utilisant une décomposition pyramidale 3D, modifiée pour respecter les statistiques cibles 3D, reconstruite, re-décomposée, et ainsi de suite jusqu'à atteindre la convergence.

Dans l'approche non paramétrique (ou synthèse par patch) [Urs 2010], [Urs 2011], [Urs 2013 thèse] la synthèse 3D s'appuie sur l'échantillonnage de pixels dans l'image 2D en entrée et leur recopie dans le bloc de sortie en garantissant la cohérence de patches autour du pixel selon deux des trois vues (en coupes) de la texture 3D de sortie (parallèlement aux axes du bloc 3D).

Les deux approches ont été appliquées avec succès sur des PyCs graphitables. Une évaluation visuelle des textures de synthèse a été réalisée, et une procédure a également été proposée visant à une évaluation quantitative des algorithmes de synthèse [Urs 2013 thèse]. Cette étude a porté non seulement sur la dynamique des images synthétisées (statistiques d'ordre 1) mais aussi sur la morphologie des motifs texturaux (orientations locales, longueur et tortuosité de franges). L'approche paramétrique s'est montrée mieux adaptée que l'approche non-paramétrique pour ce type de matériaux, cette dernière produisant des textures généralement trop ordonnées (franges plus longues et plus régulières que l'image d'entrée) (figure II.12). Cependant, ces approches ont toutes les deux échoué dans la synthèse 3D de textures lamellaires peu orientées (*e.g.* PyC LL).

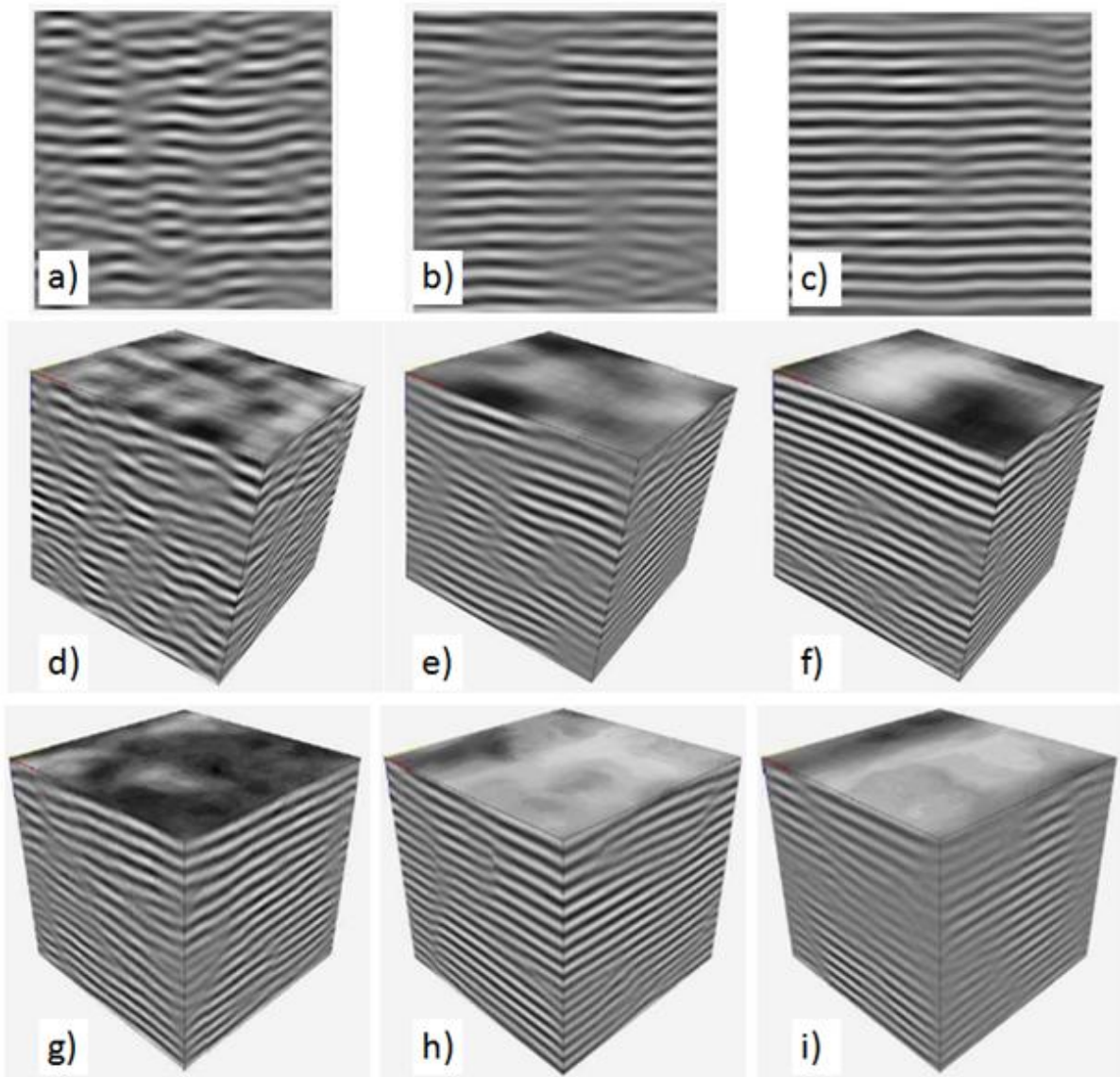


Figure II.12. (a, b, c) Images HRTEM 2D filtrées et images synthétisées 3D correspondantes via les approches (d, e, f) paramétrique et (g, h, i) non-paramétrique. (Adapté de Urs *et al.* [Urs 2013 thèse]).

La possibilité de générer des équivalents 3D aux images HRTEM a permis à Leyssale *et al.* [Leyssale 2009], [Leyssale 2012] de construire des modèles atomistiques à la fois possédant la nano-texture des matériaux et réalistes sur le plan des liaisons chimiques (voir la figure II.13). Les figures II.13 et II.14 montrent un exemple d'application de cette méthode à deux PyCs de nano-textures différentes : LR AP et LR HT.

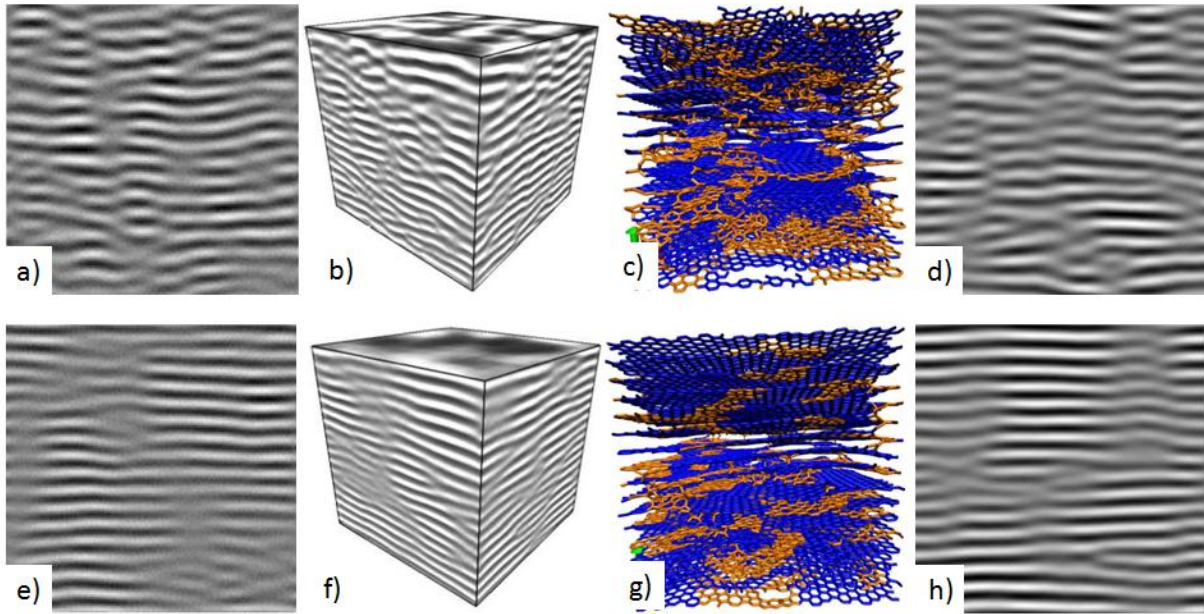


Figure II.13. Reconstruction Atomistique Guidée Image d'un PyC LR AP (en haut) et HT (en bas). a) et e) Image HRTEM filtrée, b) et f) analogue HRTEM 3D, c) et g) modèle reconstruit à l'échelle atomique, d) et h) image HRTEM simulée. Les images mesurent environ 6 nm de côté. (Adapté de Leyssale *et al.* [Leyssale 2009].)

Dans cette méthode, une trempe de liquide (DM ou MC) est effectuée dans le volume correspondant à l'image 3D. Les atomes interagissent entre eux par l'intermédiaire d'un potentiel interatomique et sont également soumis à un potentiel dépendant du niveau de gris de cette image à la position qu'ils occupent. Ce dernier a pour effet d'amener les atomes lentement vers les voxels les plus sombres de l'image 3D (*i.e.* dans les plans graphéniques). Après la trempe, le système est relaxé à température ambiante, en l'absence de potentiel image.

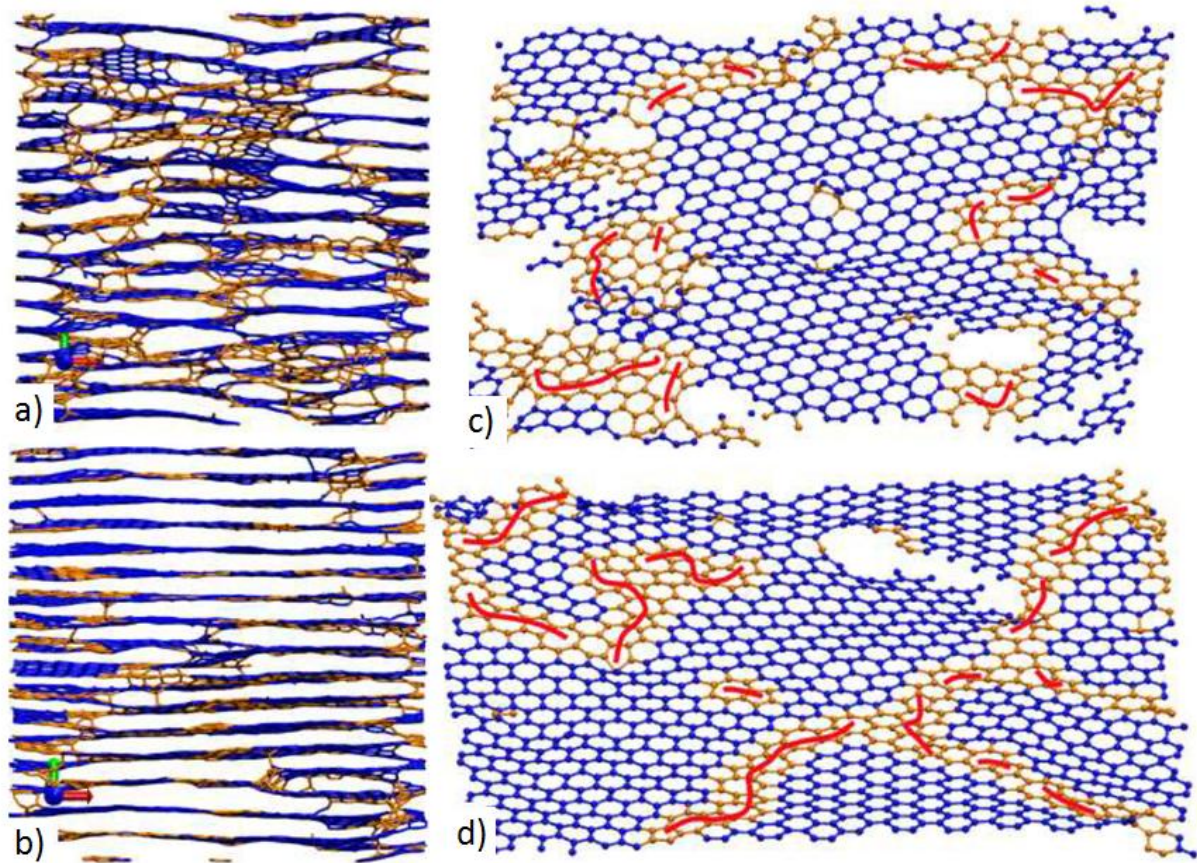


Figure II.14. a et b) Tranches (de 2 nm d'épaisseur) de modèles atomistiques 3D a) pour un PyC LR AP et b) pour un PyC LR HT, c et d) un des feuillets de chacun des modèles respectifs. Les images mesurent environ 6 nm de côté. (Adapté de Leyssale *et al.* [Leyssale 2012].).

Dans ces modèles 3D contenant en quasi totalité des carbones trivalents (et quelques carbones di- et tétravalents), les plans (ou feuillets) ont été décrits en termes de domaines graphéniques nanométriques désorientés (essentiellement des cycles hexagonaux, en bleu sur les figures II.13 et II.14) connectés par zones de défauts (ou « joints de grains », en orange sur les figures II.13 et II.14) majoritairement formées par des paires (ou des lignes de paires) de cycles penta- et heptagonaux (C_5/C_7). Comme le PyC LR est graphitable, à la fois les domaines graphéniques et les lignes de paires de défauts C_5/C_7 sont plus étendus dans le PyC LR HT que dans le PyC LR AP. D'autre part la présence de (réseaux de) dislocations « vis » partielles, connectant les feuillets entre eux, a également pu être mise en évidence (voir la figure II.15). Ces dislocations sont moins nombreuses dans le PyC LR HT que dans le PyC LR AP, comme on le voit notamment sur les tranches des modèles de la figure II.14 (a et b).

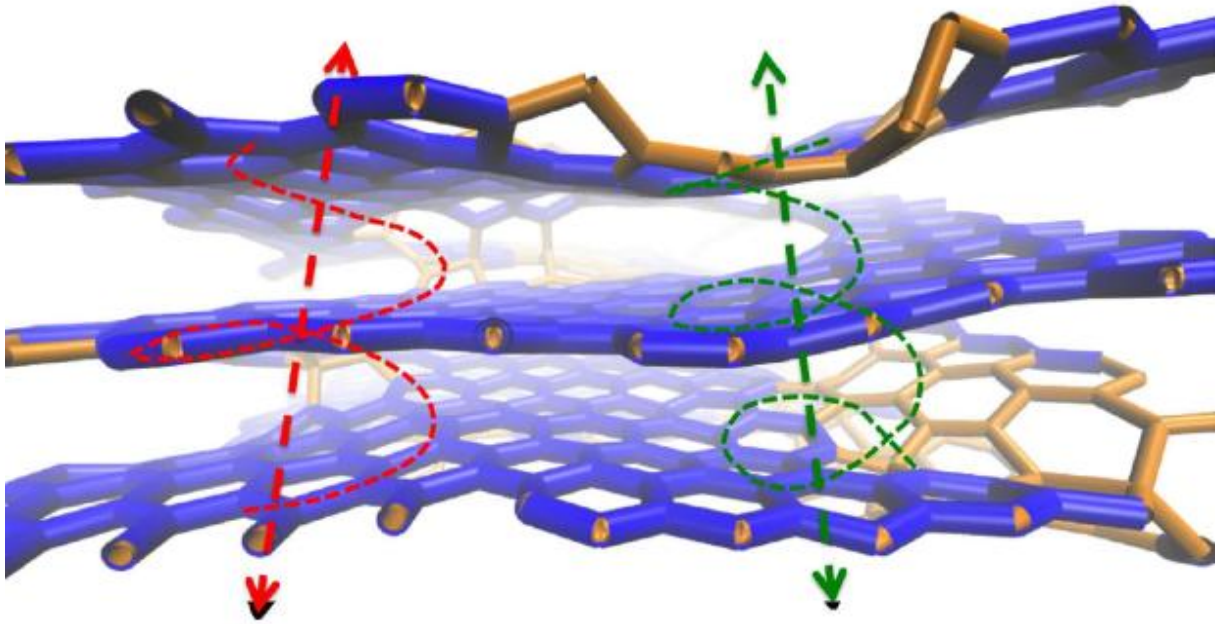


Figure II.15. Une partie du modèle du PyC LR AP montrant une paire de dislocations vis (flèches en pointillées rouges et vertes), rappelant la structure d'une rampe d'accès de parking sous-terrain. (Tiré de Leyssale *et al.* [Leyssale 2012]).

Les fonctions de distribution de paires réduite ($G(r)$) de ces deux modèles ont été comparées à celles d'un PyC LR mesurées par diffraction des neutrons (DN). Un accord satisfaisant a été obtenu, y compris pour les grandes distances interatomiques (courbes $r^2G(r)$).

Ainsi, la modélisation atomistique a permis de confirmer la nature des différents types de défauts présents dans les pyrocarbones. Pour résumer, on y trouve : (i) du turbostratisme, c'est-à-dire une incohérence d'orientation entre plans successifs le long de la direction 002, (ii) des joints de domaines graphéniques, souvent sous la forme d'enchaînements de cycles à 5 et à 7 atomes de carbone, (iii) des dislocations, essentiellement des dislocations-vis partielles reliant les plans graphéniques les uns aux autres, et (iv) des défauts ponctuels simples ou étendus, essentiellement des doubles lacunes réarrangées sous forme de cycles à 5, 7 ou 8 atomes, ou des carbones tétravalents (sp^3) reliant différents plans graphéniques.

Ajoutons que, très récemment, Fernandez-Alos *et al.* [Fernandez-Alos 2011] ont proposé des modèles atomistiques de particules de suies. Ces modèles ont été obtenus via l'identification des franges par des techniques de reconnaissance de motifs sur des images HRTEM, puis l'extension en 3D et le remplacement par des molécules aromatiques polycycliques. Cette approche est intéressante car elle permet de générer des modèles de

matériaux très désordonnés tandis que pour l'instant la méthode IGAR requiert des symétries particulières dans le système pour produire des blocs 3D à partir d'images expérimentales 2D. Par contre, le passage en 3D est assez peu fiable. De plus, la construction atomistique dans cette méthode est probablement beaucoup moins coûteuse que la très longue simulation de trempe liquide dans la méthode IGAR. Néanmoins, dans la méthode IGAR, il n'existe aucune contrainte sur la nature chimique du matériau : les atomes se placent juste dans l'espace de façon à former la structure de plus basse énergie pour une nano-texture donnée, grâce à l'image 3D et au potentiel interatomique.

II.6. Description des objectifs

La démarche adoptée dans cette thèse est destinée à prévoir, par le calcul, les propriétés de matériaux carbonés à partir de leur nanostructure/-texture aux échelles micro- et méso-scopiques.

Le premier objectif est d'améliorer la méthode de reconstruction IGAR par optimisation et parallélisation de l'algorithme de calcul, et par optimisation de la trempe (variation de la vitesse de trempe en fonction de la température). Ceci permettra l'obtention de modèles à la fois plus volumineux et plus précis en termes de structure. Il s'agira par ailleurs d'étendre la méthode IGAR par la possibilité de réaliser des reconstructions dynamiques d'un système évoluant dans le temps.

Le deuxième objectif est de reconstruire des modèles atomistiques représentatifs de différents PyCs laminaires (LR, LL et LRe), tels que préparés (AP) et après plusieurs degrés de traitements thermiques (HT), ainsi que d'autres matériaux carbonés dérivés (tels que les Graphènes Poly-Cristallins (GPCs) et les Graphites Nucléaires Irradiés (GNIs)), et d'être capable de les distinguer du point de vue de leur nanostructure/-texture. Afin de valider ces modèles, les fonctions de distribution de paires (PDFs) calculées et les images HRTEM simulées à partir de ces modèles seront confrontées aux mesures de diffraction des rayons X et des neutrons (pour les PyCs) et aux images HRTEM expérimentales (pour les PyCs et les GNIs) obtenues par les partenaires du projet PyroMaN.

Le troisième objectif est de calculer les propriétés mécaniques (modules de Young, coefficients de Poisson, ...) et thermiques (conductivité) à partir des modèles atomistiques reconstruits. Ces simulations seront confrontées aux mesures mécaniques et thermiques

directes sur le matériau réel (essais de traction, de nano-indentation, ...) obtenues par nos partenaires ou provenant de la littérature.

II.7. Résumé du chapitre

Dans ce premier chapitre consacré à la synthèse bibliographique, nous avons tout d'abord défini les PyCs comme un dépôt carboné obtenu par décomposition thermique d'un hydrocarbure sur un substrat. Nous les avons ensuite décrits comme un empilement turbostratique de feuillets de graphène fautés. Puis nous avons présenté les relations entre les conditions de dépôt, les mécanismes de croissance et la nanostructure/-texture des PyCs. Ainsi lors de l'élaboration, l'augmentation du temps de séjour de la phase gazeuse et du rapport surface/volume favorisent l'organisation nano-texturale et structurale des PyCs. Nous avons ensuite évoqué successivement les différentes méthodes de caractérisations des PyCs, à plusieurs échelles (MOLP, SAED, micro-spectrométrie Raman, TEM, HRTEM, DRX, DN). Il en a découlé une classification des familles de PyCs (LR, LRe, LL, LS, G, I), pouvant être représentée par un diagramme 2D (paramètre nano-structural = f (paramètre nano-textural)). En particulier, on a vu que seuls les PyCs les plus anisotropes (LR et LRe) sont graphitables. Nous avons alors vu l'influence de cette organisation sur les propriétés de tels matériaux. En particulier, les PyCs graphitables voient leurs propriétés mécaniques et thermiques nettement s'améliorer après un TT au contraire des PyCs non graphitables. Enfin, afin de mieux comprendre la relation entre la nanostructure/-texture et les propriétés des PyCs, nous avons décrit une nouvelle approche, la méthode IGAR, développée récemment par les partenaires du projet PyroMaN. Cette méthode consiste (i) en la synthèse d'une pseudo-image HRTEM 3D à partir d'une image HRTEM 2D, (ii) en un recuit simulé dans lequel l'image 3D sert de guide aux atomes, puis (iii) en une relaxation du modèle obtenu. Ce modèle 3D est ensuite analysé et validé, puis ses propriétés sont simulées. Les objectifs du travail sont présentés, dans l'esprit d'améliorer et de tirer parti de cette méthode.

Dans le chapitre suivant, nous allons détailler la base de données expérimentales des PyCs que nous étudions dans ce mémoire et qui a été obtenue pour la première fois sur des PyCs massifs.

Base de données expérimentales sur les matériaux étudiés

III. Base de données expérimentales sur les matériaux étudiés

III.1. Préparation

Des PyCs laminaires massifs appartenant aux familles LR, LL et LRe ont récemment été synthétisés par Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b]. Pour obtenir des PyCs LR sous forme massive, des tubes de quartz fondu sont remplis à leurs deux extrémités avec une préforme 3D Novoltex[®] de fibre de carbone (figure III.1.a). Pour éviter la fuite de gaz dans des vides possibles situés entre le tube et la préforme, l'interface est remplie avec un ciment carboné avant que le tube ne subisse durant deux heures un traitement thermique à 100°C pour sécher le ciment. Un tel tube ainsi scellé a été placé dans un réacteur CVI isotherme isobare (I-CVI) avec un mélange de méthane/propane comme précurseur carboné et la déposition a été effectuée pendant plus d'une semaine pour obtenir une quantité suffisante de PyC (≈ 100 mg). Finalement, deux tubes vides ont aussi été placés dans le four pour déposer le PyC LL. Des images de feuilles de PyCs obtenues dans les tubes scellé et non scellé sont montrées respectivement sur les figures III.1.b et c.

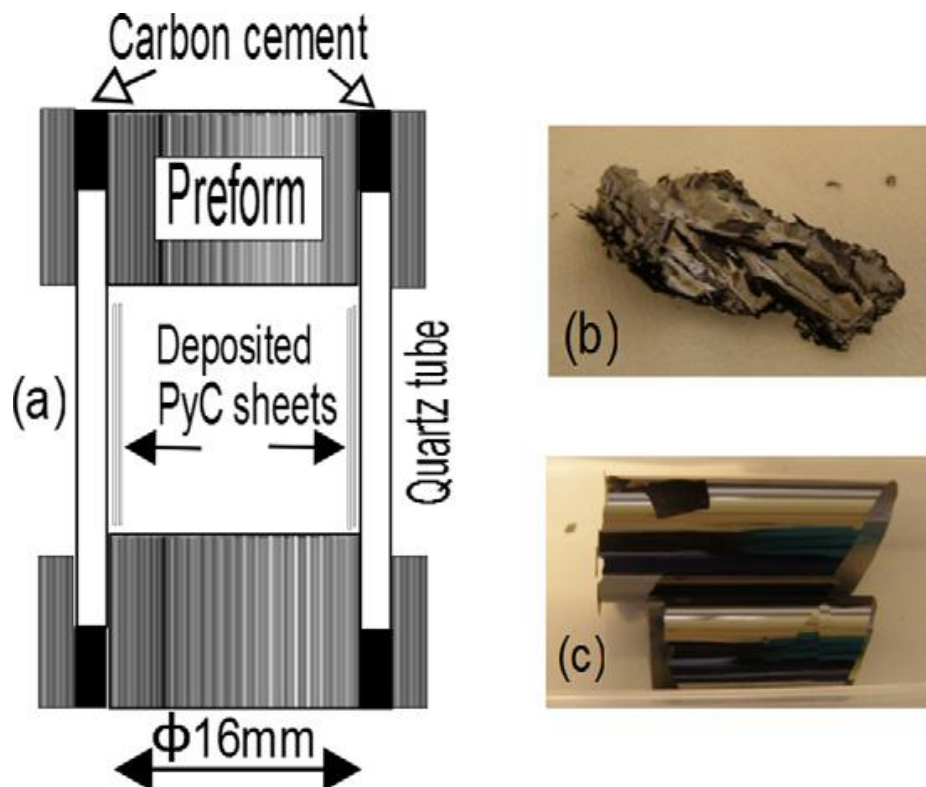


Figure III.1. (a) Schéma de la cellule d'infiltration, (b) images de feuilles de PyCs obtenues par infiltration à l'intérieur du tube scellé (PyC LR) et (c) par déposition à l'intérieur du tube vide (PyC LL). (Tiré de Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012]).

Pour la préparation des PyCs LRe, un tissu de silice a été infiltré dans un réacteur du LCTS [LePoche 2003 thèse] en utilisant du propane pur à 5 kPa, une température de 1050°C et un temps de séjour des gaz en zone chaude de 3 secondes. Dix heures d'infiltration ont été suffisantes pour obtenir une bonne densification du tissu. Ensuite, divers traitements thermiques ont été effectués sur ces matériaux. Ainsi, les PyCs LR, LL et LRe ont chacun été traités thermiquement à 1700 et à 2100°C, et le PyC LRe a en plus été traité à 1300, 1500 et 1900°C.

III.2. Caractérisations

Les analyses par TEM ont été réalisées avec un microscope CM30ST (Philips ; cathode LaB₆, opérant à 300 keV). L'acquisition des images HRTEM a été effectuée avec une défocalisation de Scherzer de -580 Å et un rayon d'ouverture de 0,4 Å⁻¹ (correspondant à une résolution suffisante pour distinguer les franges, mais trop faible pour observer les détails intra-franges). Il est connu que les structures graphitiques sont sujettes à l'amorphisation sous un faisceau électronique de 300 keV [Tanabe 1986]. Le temps d'acquisition a alors été réduit à 10 secondes afin de réduire au maximum la dose d'irradiation. La résolution des images obtenues est de 0,037 nm. La faible pénétrabilité des électrons dans la matière nécessite des techniques spéciales de préparation d'échantillons très minces (l'échantillon doit avoir une épaisseur inférieure à 0,2 µm pour pouvoir être traversé par le faisceau d'électrons). De fines tranches de matériaux adaptées à l'analyse par TEM (*i.e.* atteignant la transparence électronique, sans gêner l'intégrité du matériau) ont donc été préparées. Pour cela, les épaisseurs des tranches sont d'abord réduites à 120 µm par polissage mécanique en utilisant une plaque de diamant de 15 µm. Puis l'échantillon est introduit dans l'enceinte d'un amincisseur ionique (JEOL ; EM-09100IS). Un flux d'argon ionisé Ar⁺ sous l'effet d'une tension de 6 keV bombarde alors la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence de 0,5° pendant 2 heures. L'angle d'incidence est ensuite élevé à 2,4° et le bombardement ionique continue pendant 1 h jusqu'à la perforation de l'échantillon. Des tranches minces sont alors décontaminées à 2 keV et 4°. Les images HRTEM sont finalement obtenues sur les parties les plus minces de ces tranches (*i.e.* les bords du trou). Les images HRTEM des PyCs étudiés dans ce mémoire sont représentées sur la figure III.2.

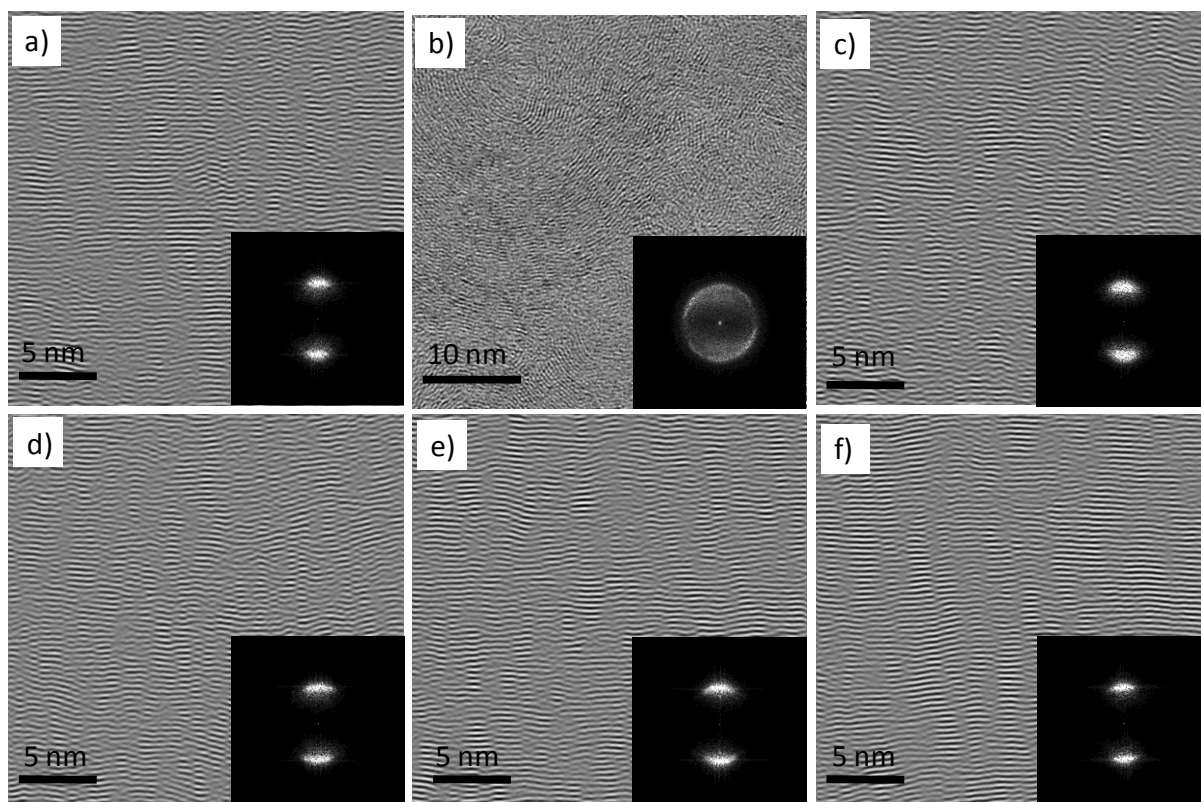


Figure III.2. Images HRTEM filtrées des PyCs laminaires massifs étudiés dans ce mémoire (synthétisés et caractérisés par Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b]). a) PyC LR AP, b) PyC LL AP, c) PyC LRe AP, d) PyC LRe HT 1300°C, e) PyC LRe HT 1500°C, f) PyC LRe HT 1700°C. Les FT sont ajoutées en bas à droite des images HRTEM correspondantes.

Sur la figure III.2, on observe en particulier les différences de degré d'orientation, de quantités de défauts, et de variations de distances interfranges (voir notamment les transformées de Fourier (FT)) entre les trois familles de PyCs (LR, LL et LRe) tels que préparés d'une part (figure III.2.a) à c)), et entre les PyCs LRe AP et HT d'autre part (figure III.2.c) à f)). On voit que les PyCs LR AP et LRe AP présentent des feuillets aromatiques orientés préférentiellement parallèlement à la surface du dépôt. Les USB n'excèdent pas 2 à 3 nm pour le PyC LRe AP et 5 nm pour le PyC LR AP. De plus les feuillets aromatiques sont fortement ondulés pour le PyC LRe AP tandis que ceux du PyC LR AP sont plus rectilignes. Pour caractériser le PyC LL AP (figure III.2.b) il convient de travailler à une échelle supérieure : la nano-texture est en effet nettement plus hétérogène que celle des PyCs hautement texturés. Sur ce PyC, il y a des réseaux d'empilements de feuillets bidimensionnels relativement étendus (une dizaine de nanomètres dans la direction perpendiculaire aux plans

et jusqu'à une centaine de nanomètres dans la direction des plans) mais fortement plissés, avec des plis pouvant aller jusqu'à 180° avec des formes en « Ω » [Bourrat 2002]. Les USB ne dépassent cependant pas quelques nanomètres et les feuillets présentent de nombreux défauts et ondulations. Le PyC LRe présente, avec l'élévation du degré de la température de traitement thermique (de 1300 à 1700°C), des feuillets graphéniques qui sont à la fois de plus en plus rectilignes et orientés les uns par rapport aux autres.

Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b] ont également réalisé sur ces PyCs laminaires massifs des mesures en utilisant la diffraction des neutrons, permettant ainsi l'obtention des facteurs de structure ($S(Q)$) et des fonctions de distribution de paires (PDF) associées obtenues par transformée de Fourier inverse (voir la figure A.III en annexe). La préparation des échantillons pour ces mesures et les conditions d'acquisition des PDFs et $S(Q)$ sont détaillées dans [Weisbecker 2012]. On notera en particulier que le maximum de précautions ont été prises afin d'éviter l'endommagement des structures.

En plus des résultats mentionnés dans la partie « Synthèse bibliographique » (figure II.7), Weisbecker *et al.* ont également montré (non publié, voir la figure A.III en annexe) qu'après traitement thermique il y a une évolution de la structure pour les PyCs LR et LRe (dès 1300°C), conduisant à une diminution des d_{002} et à une augmentation des L_a et L_c (voir aussi le tableau III.1 ci après). Ils ont également constaté que le PyC LRe traité à 1500°C (LRe 1500) devient similaire au PyC LR AP, et qu'au-dessus de 1500°C les structures des PyCs LR et LRe restent similaires. Ceci démontrerait l'élimination des défauts très faiblement énergétiques en dessous de 1500°C. Enfin, ils ont mis en évidence une perte du caractère turbostratique et l'apparition d'un ordre tridimensionnel dans les PyCs LR et LRe entre 1700°C et 2100°C.

Ces PyCs ont également été caractérisés *via* les diverses techniques présentées au chapitre II.3 (voir la partie « Caractérisation et classification des PyCs ») et les valeurs des paramètres structuraux et nano-texturaux sont reportées dans le tableau III.1 (voir aussi les figures A.I à A.IV en annexe).

Tableau III.1. Valeurs des paramètres structuraux/nano-texturaux (OA ; AE ; R_A et $FWHM_D$; ρ ; $\%_{at. H}$; d_{002} ; L_{a10} et L_{c002}) mesurées sur les PyCs LR, LRe et LL AP et HT (entre 1300 et 2100°C), obtenues respectivement par SAED ; MOLP ; micro-spectrométrie Raman ; pycnométrie He ; ERDA/SIMS ; DRX et DN [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b], ainsi que quelques-unes des valeurs correspondantes pour le graphite.

CVI	Four	SAED	MOLP	Raman		Pyno He	SIMS ERDA	RX	Neutrons	
Type	TTH (°C)	OA (°)	AE (°)	R_A	$FWHM_D$ (cm ⁻¹)	ρ (g/cm ³)	$\%_{at. H}$	d_{002} (Å)	L_{a10} (nm)	L_{c002} (nm)
LR AP	1000	22,0	25,0	8,2	83	2,12	0,7	3,45	3,9	4,2
LR HT	1700	-	-	-	-	2,14	0,0	3,41	5,6	7,8
LR HT	2100	-	-	-	-	2,17	0,0	3,38	5,3	28,8
LL AP	1000	68,0	10,5	5,5	109	1,93	1,1	3,46	3,8	2,5
LL HT	1700	-	-	-	-	1,94	0,0	3,45	4,2	3,1
LL HT	2100	-	-	-	-	1,92	0,0	3,43	4,7	3,7
LRe AP	1050	40,0	20,0	7,9	203	2,11	2,5	3,46	2,8	2,6
LRe HT	1300	43,0	-	7,7	147	2,13	0,0	3,47	3,5	3,5
LRe HT	1500	30,5	-	9,4	116	2,16	0,0	3,45	3,7	5,5
LRe HT	1700	27,0	-	7,2	65	2,16	0,0	3,43	4,6	11,9
LRe HT	1900	-	-	-	42	2,18	0,0	3,42	5,3	21,6
LRe HT	2100	12,5	-	8,2	30	2,18	0,0	3,40	5,2	33,8
Graphite	-	-	-	-	-	2,26	0	3,35	∞	∞

Dans le tableau III.1 on constate que les valeurs des paramètres nano-texturaux OA , AE et R_A sont cohérentes avec les anisotropies respectives, à différentes échelles, de ces trois familles de PyCs (*e.g.* le PyC LL AP étant le moins anisotrope, il a le OA le plus fort et les AE et R_A les plus faibles). Néanmoins, la forte incertitude sur R_A (voir la figure III.3 ci-après) ne permet pas de discriminer clairement les PyCs hautement nano-texturés (LR et LRe) en terme d'anisotropie, ni avant ni après TT. On peut alors se référer aux valeurs de OA et de AE . Par contre, les $FWHM_D$ diminuent nettement avec l'augmentation de la structuration, et en particulier après TT. On vérifie que globalement ρ , L_a et (surtout) L_c augmentent et que d_{002} diminue d'autant plus que les PyCs ressemblent au graphite (notamment après TT). Après TT, on vérifie que les valeurs des paramètres des PyCs graphitables (LR et LRe) tendent bien plus

vite vers celles du graphite que celles des PyCs LL. On note aussi la disparition de l'hydrogène dès 1300°C. D'ailleurs, l'absence d'évolution de d_{002} entre 1050 et 1300°C alors que L_a et L_c augmentent peut être corrélé avec ce départ de l'hydrogène (formation de liaisons CC entre les bords de plan). Il faut noter que les taux d'hydrogène mesurés par Weisbecker *et al.* [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b] sont systématiquement plusieurs fois plus faibles que ceux mesurés par Fillion (entre 2 et 7 %) [Fillion 2000]. Mais ce résultat semble cohérent avec les expériences de diffusion de neutrons où seul un très faible signal lié à la présence d'hydrogène a pu être détecté (2,5 % au plus). De plus, plusieurs auteurs dont [Zhang 2003] ont noté que ces PyCs peuvent contenir après préparation une quantité appréciable d'hydrogène piégé. Des différences dans l'histoire thermique des échantillons après infiltration pourraient également expliquer ces résultats apparemment contradictoires.

La figure III.3 reprend le diagramme de la classification 2D des PyCs proposée par Vallerot *et al.* Les PyCs laminaires massifs étudiés dans le projet PyroMaN sont également reportés sur ce diagramme et les valeurs correspondantes sont indiquées dans le tableau III.1 ci-avant.

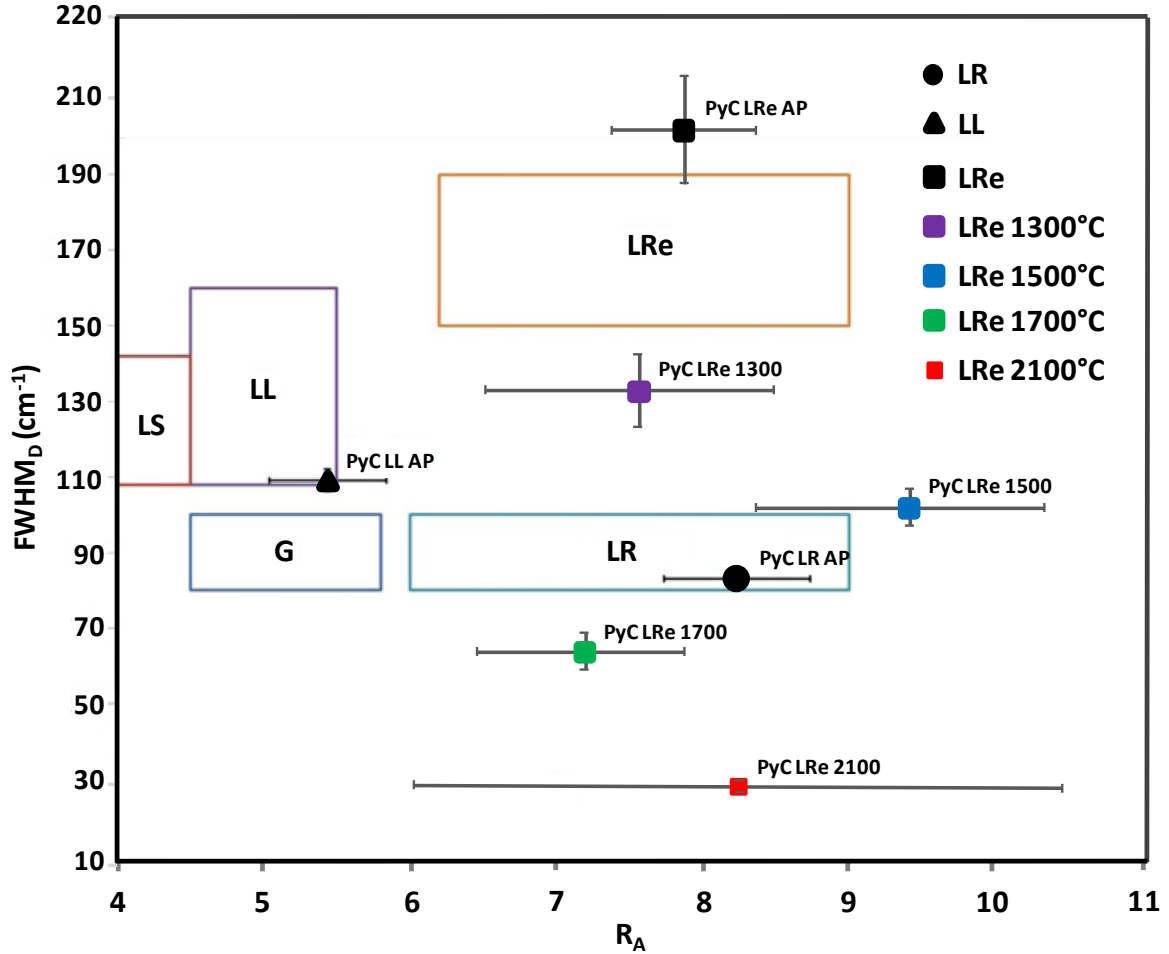


Figure III.3. Classification 2D, $FWHM_D = f(R_A)$, des PyCs de basse température (G : Granulaire, LL : Laminaire Lisse, LR : Laminaire Rugueux, LRe : Laminaire Régénéré, LS : Laminaire Sombre) (adapté de Bourrat [Bourrat 2006]) et localisation des PyCs AP et HT étudiés dans le projet PyroMaN (d'après les valeurs obtenues par Weisbecker *et al.*). Les PyCs étudiés dans ce mémoire sont indiqués par des symboles plus grands.

Sur la figure III.3, on observe bien une diminution du $FWHM_D$ lorsque les PyCs sont de plus en plus structurés. Par contre, l'évolution des R_A ne semble pas cohérente pour les PyCs fortement nano-texturés. Ceci peut être imputé à des écarts-types très importants sur ces données. En effet, on remarque que les écarts-types déterminés sur les valeurs de R_A augmentent sensiblement à mesure que l'anisotropie augmente. Cette évolution est prévisible, puisque toute désorientation de la zone d'analyse (orientation de l'ensemble matrice/fibre par rapport à la surface polie) aura un impact beaucoup plus grand sur la mesure pour un matériau anisotrope. Notons que tous les PyCs étudiés dans le projet PyroMaN ne sont pas étudiés dans ce mémoire. En effet, les PyCs très fortement nano-texturés ont des longueurs de cohérence

trop grande (en particulier L_c) par rapport à la taille maximale des modèles qu'il est possible d'atteindre avec les moyens de calculs actuels.

III.3. Propriétés mécaniques et thermiques

Dans le cadre du projet PyroMaN, Jouannigot *et al.* ont aussi réalisé des essais de nano-indentation sur ces PyCs. Ces tests de nano-indentation ont été effectués sur un NanoTest NTX3 (MicroMaterials Ltd, UK) équipé d'une pointe de Berkovitch en diamant avec une force maximale de 3,5 mN et une profondeur de pénétration maximale de 200 – 500 nm. La figure III.4 est une vue schématique des essais de nano-indentation.

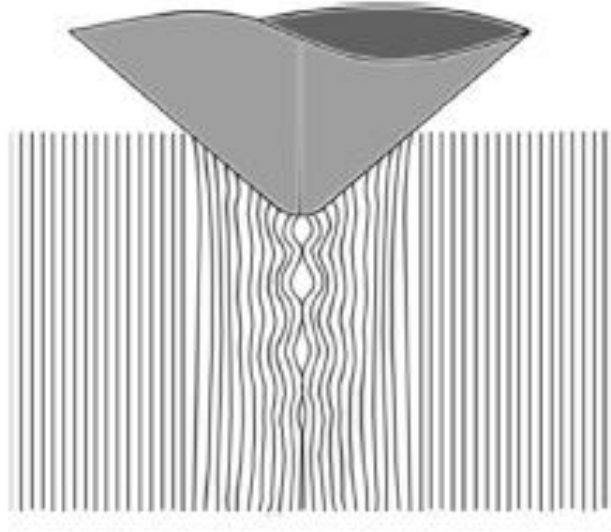


Figure III.4. Représentation schématique de l'indentation dans le plan du dépôt. Les lignes parallèles montrent l'orientation des feuillets de graphène. (Tiré de Gross *et al.* [Gross 2013]).

La figure III.4 montre que les tests sont réalisés dans le sens des plans graphéniques. Ceci implique un repliement potentiel des feuillets proches de la pointe et une diminution des distances interfranges pour les feuillets plus éloignés de la pointe. Il peut donc y avoir des contributions dans la direction de l'empilement des plans ainsi que des contributions dues aux cisaillements. Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure III.5.

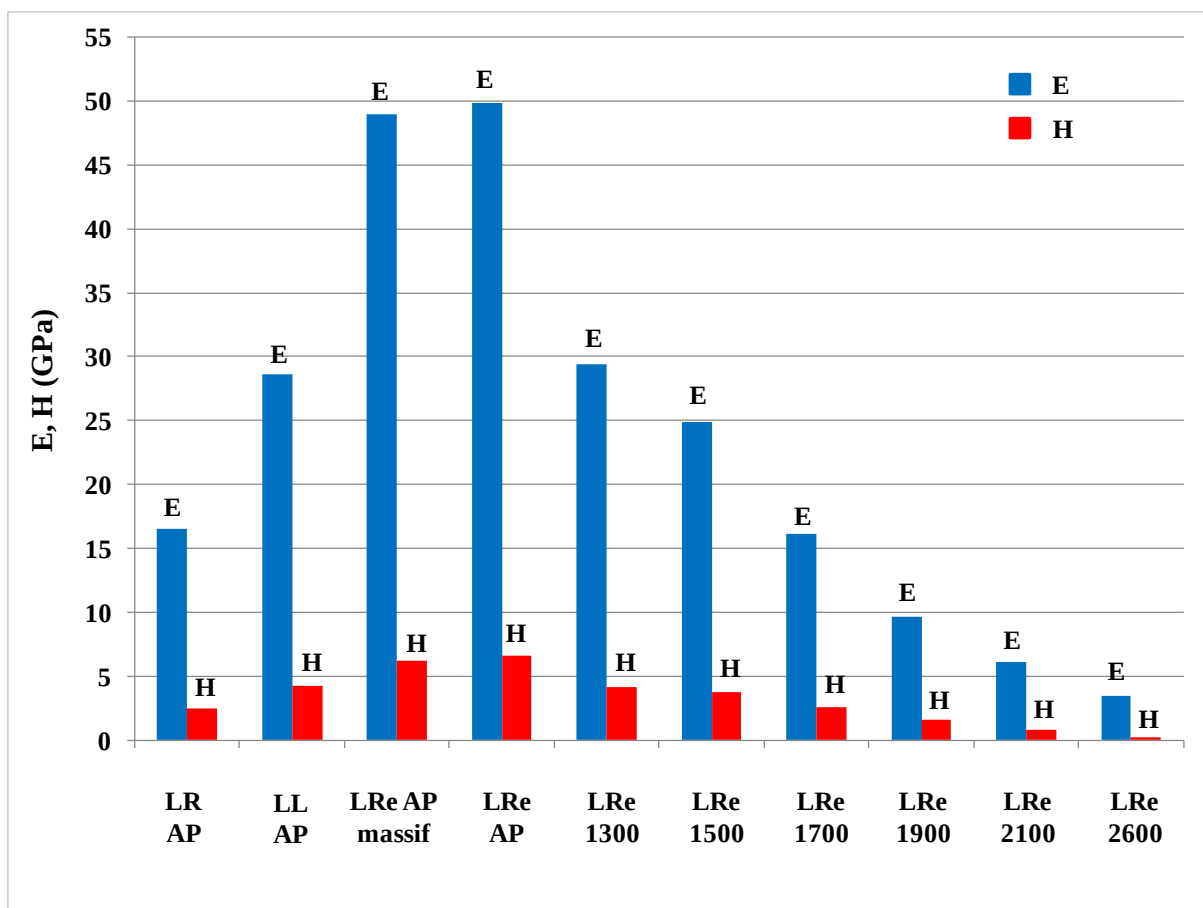


Figure III.5. Propriétés mécaniques des PyCs obtenues par des essais de nano-indentation dans le plan. Les modules de Young (E) sont représentés en bleu et les duretés (H) sont représentées en rouge.

Sur la figure III.5, on constate tout d'abord que Les PyCs LR et LRe ont respectivement les modules les plus bas et plus haut des PyCs tels que préparés. Ensuite, on voit qu'à la fois le module de Young et la dureté des PyCs diminuent avec la température du traitement thermique pour le PyC LRe. D'autre part, le PyC LR AP a des valeurs proches de celles du PyC LRe HT 1700°C. Ces résultats suggèrent un lien entre ce module d'élasticité et la densité de points d'attache inter-feuillets (ces derniers faisant augmenter le module).

Méthodes

IV. Méthodes

Ce chapitre passe en revue les cinq principales méthodes utilisées dans cette thèse, à savoir (i) l'analyse des images HRTEM de franges de réseau, (ii) la synthèse de données volumiques par inférence 2D/3D, (iii) la Reconstruction Atomistique Guidée-Image (IGAR), (iv) la validation et la caractérisation des modèles obtenus, et (v) l'extraction de propriétés physiques par simulation atomistique.

IV.1. Analyse des images HRTEM de franges de réseau

Dans cette thèse, l'analyse d'images intervient à deux niveaux. Le premier concerne la caractérisation nano-texturale et structurale des matériaux *via* l'analyse d'images HRTEM de franges de réseau (cette partie IV.1). Le deuxième concerne la synthèse des données HRTEM-3D analogues à des images HRTEM de franges de réseau (voir la partie IV.2), qui est un des éléments clefs de la méthode IGAR.

Comme nous le verrons dans la partie « Conclusion générale » (chapitre VIII), en microscopie HRTEM en mode franges de réseau, il est possible d'obtenir, dans certaines conditions, une visualisation directe de la nano-texture d'un matériau carboné projetée en deux dimensions (ou plus exactement la densité atomique projetée). Il est alors judicieux de mesurer certaines caractéristiques morphologiques de ces images, telles que les longueurs et les tortuosités des franges, mais aussi les dimensions des domaines cristallins, ou encore l'anisotropie associée aux orientations des franges. Ces éléments constituent les descripteurs (ou indicateurs) nano-texturaux qui ont été choisis pour décrire les images HRTEM. Ils sont présentés dans ce qui suit.

IV.1.a. Extraction et analyse des franges

Dans les pyrocarbones, les feuillets aromatiques forment des empilements plus ou moins réguliers. Certains auteurs [Oberlin 1989], [Rouzaud 1989] décrivent ces structures à l'aide de plusieurs paramètres, déterminés par HRTEM (L_1 , et L_2 et β) et DRX (L_a et L_c). Ceux-ci sont représentés sur le schéma de la figure IV.1.

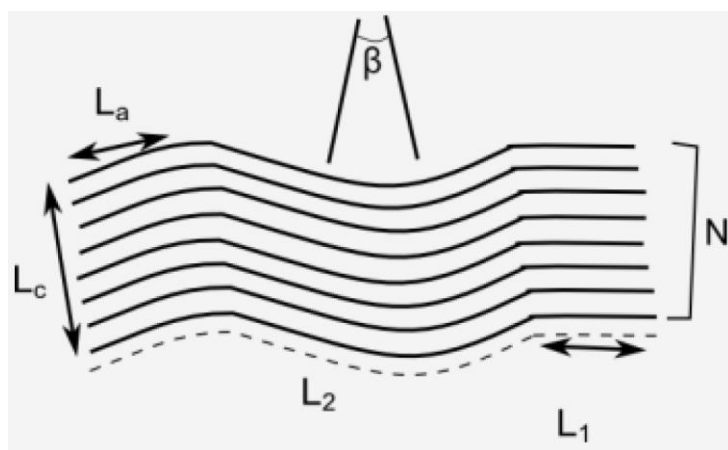


Figure IV.1. Visualisation schématique d'un domaine anisotrope d'un carbone turbostratique et de ces paramètres nano-texturaux : L_a , L_c , L_1 , L_2 , β , N . (Tiré de [DaCosta 2014]).

Ces paramètres nano-texturaux sont la longueur L_1 (ou longueur d'une structure d'ordre 1) durant laquelle les éléments sont agencés rectilignement – qui peut être assimilée à la longueur de cohérence L_a le long des feuillets –, la longueur totale L_2 des franges (ou longueur d'une structure d'ordre 2), la longueur de cohérence de l'empilement (de N feuillets) L_c et l'angle moyen de désorientation β le long des feuillets.

Toutefois, il est rare d'observer des empilements montrant une régularité telle que celle décrite sur le schéma de la figure IV.1. Les empilements sont composés de feuillets de tailles variées et ne se détachent pas les uns des autres : ils forment une texture continue et non un pavage. La figure IV.2 donne l'exemple d'un empilement, qui a été mis en évidence sur une image de franges de réseau.

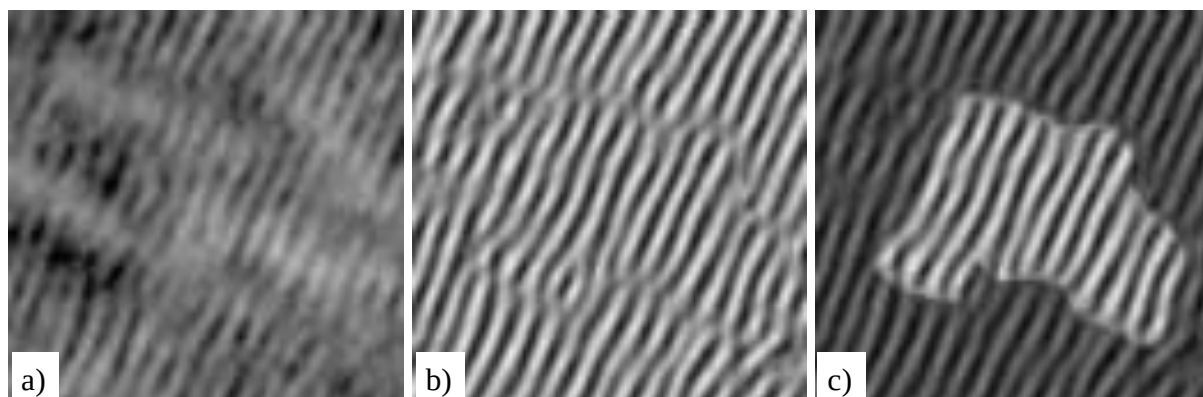


Figure IV.2. Mise en évidence d'un empilement de feuillets graphéniques sur une image de franges de réseau : a) image brute ; b) image filtrée ; c) empilement mis en évidence. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

Il faut remarquer que ces frontières sont facilement perceptibles dans le sens des franges, où elles traduisent une discontinuité du motif topographique. Dans le sens de l'empilement en revanche, le choix de ces frontières est plutôt subjectif, et aucun critère visuel précis ne permet de détacher un empilement donné d'un empilement situé au dessus ou au dessous.

Dans ce travail, les paramètres qui sont déterminés à partir des images HRTEM sont tout d'abord la longueur L_2 et la tortuosité τ des franges. Sur les images HRTEM étudiées, la longueur des franges (L_2) mesure la longueur de la densité projetée des feuillets de graphène ayant uniquement des distorsions dans le plan. La tortuosité (τ), qui est définie comme le rapport entre la distance curviligne entre les extrémités de la frange et sa distance euclidienne, mesure quant à elle la distorsion moyenne des feuillets de graphène à l'intérieur des domaines cohérents. Les valeurs obtenues permettent alors de tracer les histogrammes de distribution de longueurs et de tortuosités de franges (voir la partie « Résultats »).

Pour extraire les franges d'une image HRTEM, celle-ci est d'abord traitée par un filtrage fréquentiel passe-haut et passe-bas afin de « lisser » les franges et d'éliminer les variations de fond. En effet, le lissage des franges permet de les débarrasser des artéfacts d'acquisition et de ne préserver que l'information pertinente relative à l'organisation structurale des plans de graphène. Ensuite, les confiances associées au champ des orientations locales sont calculées afin de servir de contrainte pour le suivi des franges. Enfin, les franges sont détectées *via* un algorithme de suivi des franges. Ces étapes sont illustrées sur la figure IV.3.

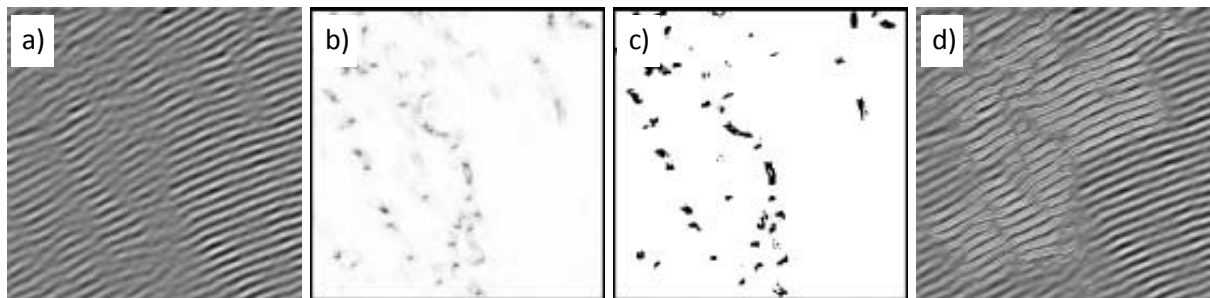


Figure IV.3. Etapes clés de l'extraction des franges en vue de la caractérisation d'une image HRTEM d'un PyC hautement texturé : a) image filtrée fréquentiellement ; b) carte des confiances associées aux orientations ; c) seuillage de la carte de confiance ; d) extraction des génératrices *via* l'algorithme de suivi des franges. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

Nous résumons ci-après les principaux éléments de cette procédure. Pour plus de détails on pourra se reporter aux travaux de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse].

(i) Filtrage fréquentiel (figure IV.3.a) :

Le filtrage fréquentiel consiste en un filtrage à la fois aux hautes et aux basses fréquences afin de supprimer les composantes non pertinentes de l'image tout en conservant l'information relative aux franges. En effet, du fait de la limitation de la bande passante du microscope, seules les fréquences spatiales relatives à la disposition quasi-périodique des franges sont exploitables. Autrement dit, d'un côté, la résolution du microscope n'est pas suffisante pour faire apparaître les atomes individuellement, les composantes haute-fréquence ne représentent donc qu'un bruit. D'un autre côté, les variations d'épaisseurs traversées, qui sont liées à l'augmentation du contraste, introduisent des composantes basse-fréquence qui se traduisent par des taches sombres de grande taille sur les images. Le filtrage fréquentiel combine un filtre radial ou filtre « en couronne » et un filtre directionnel appelé aussi filtre « secteur ». Le filtre fonctionne dans le domaine de Fourier et il est défini par sa fonction de transfert $h(u,v)$ qui s'exprime comme :

$$h(u,v) = h_{rad}(\rho).h_{ang}(\theta) \quad (\text{équation IV.1})$$

où ρ et θ sont les coordonnées polaires associées aux fréquences spatiales (u,v) , et $h_{rad}(\rho)$ et $h_{ang}(\theta)$ sont le filtre en couronne et le filtre directionnel.

Le filtre en couronne h_{rad} autour de la distance réticulaire moyenne d_{002} de la nano-texture prend en considération la variabilité de la distance réticulaire, et la largeur de sa gaussienne est modulable :

$$h_{rad}(\rho) = \frac{1}{\sigma_\rho \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\rho - \rho_0)^2}{2\sigma_\rho^2}\right) \quad (\text{équation IV.2})$$

où le paramètre de la gaussienne $\sigma_\rho = \alpha.\rho_0$ conditionne la largeur de la couronne, α étant la « section de tore » et ρ_0 correspondant à l'inverse de la distance réticulaire.

Le filtre directionnel h_{ang} autour de l'orientation dominante de la nano-texture prend en compte l'ondulation et la variation d'orientation des franges, et son ouverture angulaire est réglable :

$$h_{ang}(\theta) = \frac{1}{\sigma_{\theta}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta^2(\theta, \theta_0)}{2\sigma_{\theta}^2}\right) \quad (\text{équation IV.3})$$

où l'ouverture angulaire du filtre est donnée par le paramètre σ_{θ} de la gaussienne, θ_0 correspond à l'orientation dominante de la texture, estimée directement sur le spectre : θ_0 est l'orientation selon laquelle l'énergie du spectre est maximale, et la fonction Δ tient compte de la nature circulaire des orientations : $\Delta(\theta, \theta_0) = \min(|\theta - \theta_0|, \pi - |\theta - \theta_0|)$. Notons que le filtre directionnel est utilisé uniquement sur les matériaux qui présentent une orientation préférentielle (*e.g.* PyCs LR et LRe). Ce n'est notamment pas le cas pour le PyC LL qui n'est que moyennement texturé.

Le filtrage a pour résultat un « lissage » des franges qui permet leur suivi continu (voir la figure IV.4).

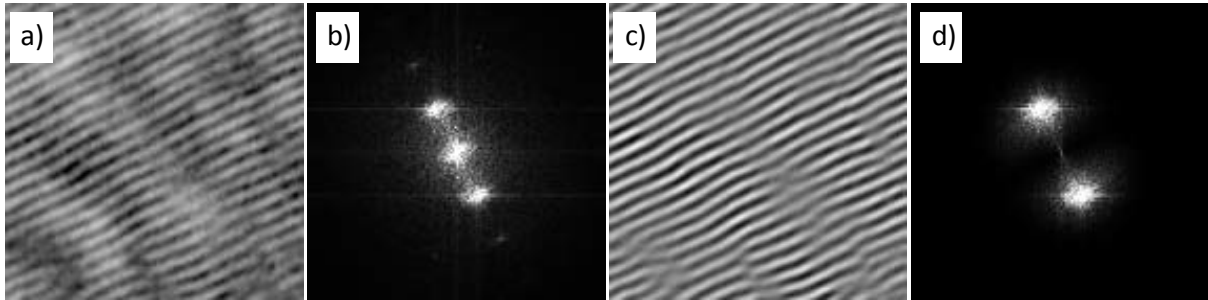


Figure IV.4. Extraits d'une image HRTEM d'un PyC hautement texturé : a) avant et c) après filtrage fréquentiel ; b) et d) spectres correspondants. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

La figure IV.4 montre une image de franges de réseau et son spectre respectivement avant (a et b) et après (c et d) un filtrage fréquentiel. Le spectre d'une telle image (filtrée ou non) reflète à la fois la périodicité et la directionnalité de la nano-texture. Les coordonnées polaires des lobes sont directement liées à la fréquence spatiale et à l'orientation des franges. On peut également noter l'effet de l'ondulation et de la désorientation mutuelle des franges, ainsi que l'effet de la variabilité de la distance réticulaire, qui se caractérisent par un halo lumineux autour des lobes principaux. Ce sont les caractéristiques de ces lobes qui déterminent le choix des deux paramètres de filtrage. Ainsi, par exemple, pour le filtrage des images de PyCs hautement texturés étudiés dans ce mémoire nous avons choisi une section de tore α de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ et une ouverture angulaire σ_{θ} de 50° (voir respectivement les ellipses vertes et des lignes oranges sur la figure IV.5.f). Ce choix a été appuyé par une comparaison avec un filtrage consistant à d'abord filtrer les fréquences supérieures à $0,37 \text{ \AA}^{-1}$ (cercle en bleu sur la

figure IV.5.e) afin de retirer les contributions intra-planaires de type bande 10, et ensuite à appliquer le filtre ABSF (Average Background Subtracted Filter) basé sur les travaux de Kilaas [Kilaas 1998] pour accentuer le contraste. On peut aussi remarquer que les spectres obtenus par TF des images HRTEM sont similaires aux clichés SAED (voir la figure II.8.b).

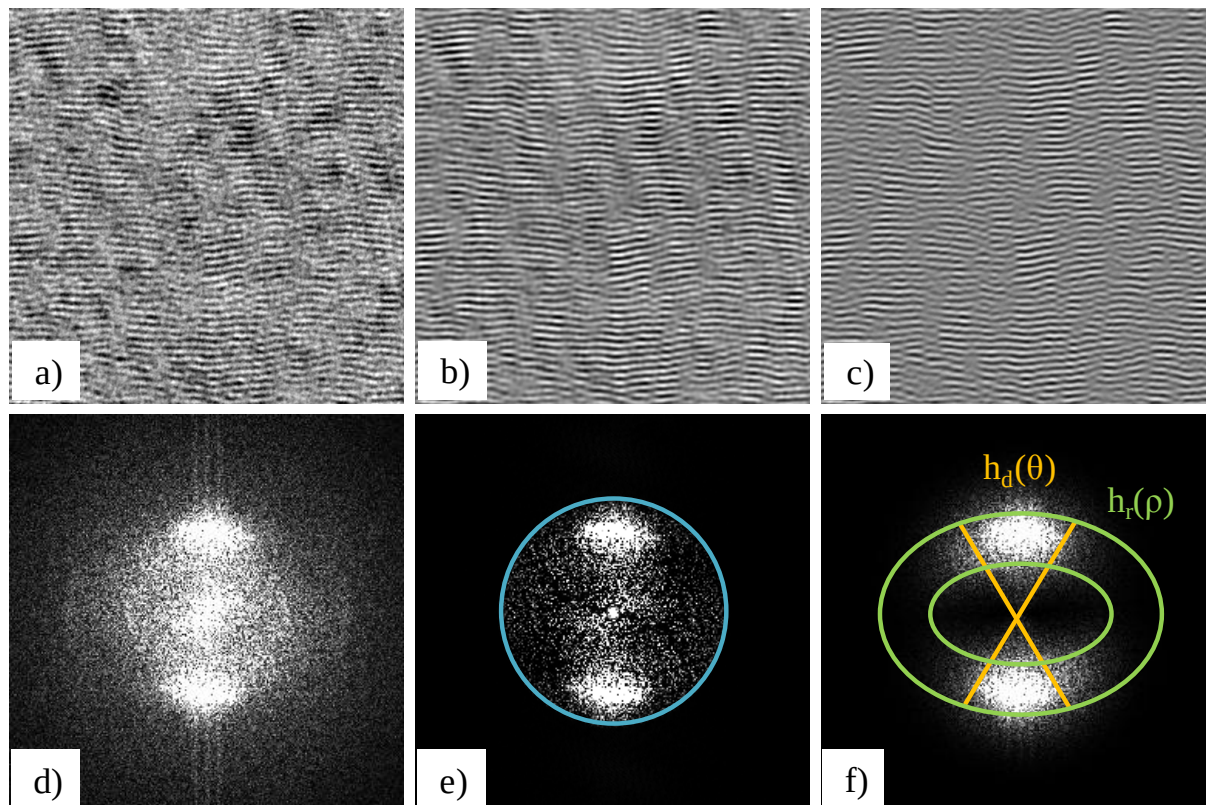


Figure IV.5. a) Image HRTEM expérimentale d'un PyC LR avant filtrage ; b) même image après filtrage en utilisant la méthode de R. Kilaas, et c) en utilisant un filtrage fréquentiel avec une section de tore α de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ et une ouverture angulaire σ_θ de 50° ; d), e) et f) spectres correspondants.

(ii) Confiances associées au champ des orientations locales (figure IV.3.b et c) :

Le champ d'orientation, qui décrit l'orientation locale (en tout point de l'image) de la nano-texture, est calculé à partir de l'image HRTEM. L'approche utilisée pour ce calcul est basée sur la géométrie différentielle. Elle combine deux opérateurs locaux [DaCosta 2001 thèse]. Le premier opérateur, fondé sur le gradient de niveau de gris, est bien adapté aux flancs des motifs nano-texturaux, où la dynamique de l'image est forte. A l'inverse, aux abords des crêtes et des vallées, où la dynamique est faible, le gradient est très sensible au bruit. D'où l'introduction d'un second opérateur, basé sur le vallonnement, c'est-à-dire la propriété d'appartenance d'un pixel à une ligne de crête ou de vallée, qui est adapté à la

mesure de l'orientation aux abords des crêtes et des vallées, où sa réponse est la plus forte (voir la figure IV.6).

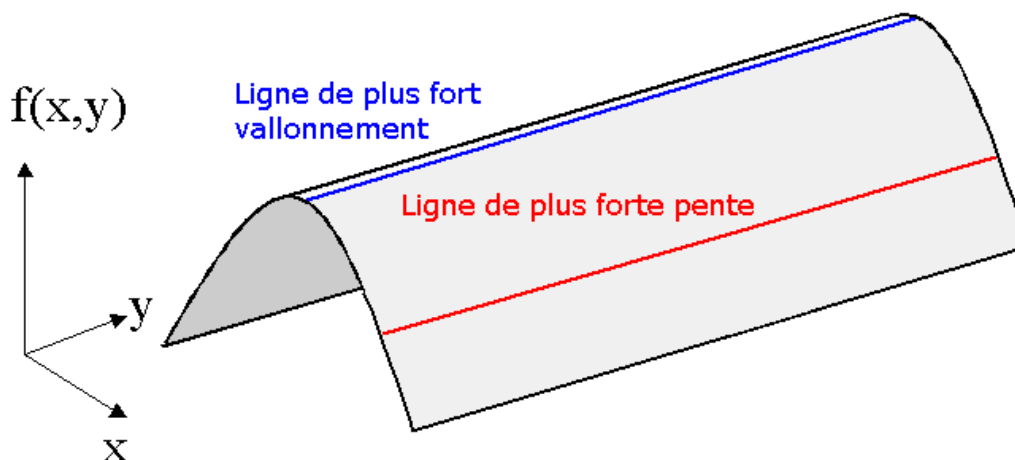


Figure IV.6. Lignes de plus fort gradient et de plus fort vallonnement. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

Une procédure de combinaison des deux opérateurs, tirée de [DaCosta 2001 thèse], permet de tirer parti des avantages respectifs du gradient et du vallonnement. Une régularisation par tenseur est en outre effectuée afin de garder une orientation homogène à l'échelle de la distance inter-réticulaire.

La frontière entre deux franges peut être déterminée par une rupture nette du modèle topographique (voir la figure IV.7) : alors qu'à l'intérieur d'une frange, l'image présente localement une orientation marquée, cette situation n'est plus la même aux extrémités, où l'orientation locale est mal définie.

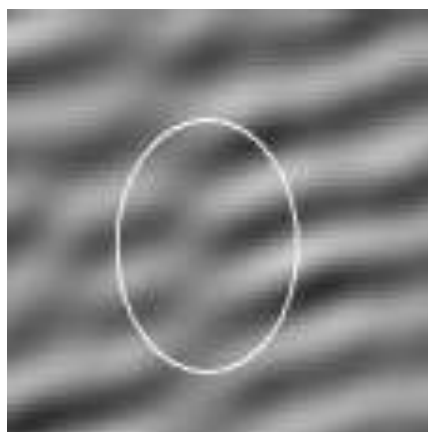


Figure IV.7. Exemple de terminaisons de franges. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse]).

Le calcul du champ des confiances associées aux orientations locales, tel que défini par Da Costa *et al.* [DaCosta 2001 thèse], est fondé sur une mesure de la cohérence entre l'estimation d'orientation en un pixel et les estimations réalisées dans un voisinage de ce pixel. Ce calcul du champ des confiances associées aux orientations locales fait apparaître, aux extrémités des franges, des régions de faible confiance. Ce champ des confiances peut alors être utilisé comme contrainte : le suivi de la frange est interrompu si la confiance estimée au pixel courant est inférieure à un certain seuil. Ceci est illustré sur la figure IV.3. Sur la carte des confiances associées aux orientations (voir la figure IV.3.b) les pixels correspondant à de faibles confiances apparaissent en niveau de gris de faible intensité, et la figure IV.3.c représente cette même carte avec un seuillage en intensité. Sur la figure IV.3.d, on voit que le suivi des franges s'arrête lorsque la confiance est faible. Par exemple, pour les images HRTEM expérimentales des PyCs hautement texturés étudiés dans ce mémoire, nous avons déterminé qu'un seuil de confiance de 245 en intensité de niveau de gris (sur une échelle allant de 0 à 255) et un voisinage de taille légèrement inférieure à la distance interfranges (*e.g.* 7×7 pixels) constituent le jeu de paramètres le mieux adapté à la détection des extrémités des franges.

(iii) Algorithme de suivi des franges (figure IV.3.d) :

La procédure de suivi des franges est fondée sur un algorithme d'extraction de courbes de niveau discrètes. Cette procédure débouche sur le calcul de listes chaînées de points appelées génératrices. Chaque génératrice décrit une frange sur toute sa longueur. L'extraction de génératrices est fondée ici sur le suivi de courbes topographiques – les courbes de niveau de l'image – qui sont tout à fait adaptées à la description des franges, assimilables à des éléments de relief longiformes. L'algorithme de suivi des courbes de niveau, développé par Da Costa *et al.* [DaCosta 2000 a], [DaCosta 2000 b], s'appuie sur une interpolation locale à partir de la luminance discrétisée de l'image ; la génératrice obtenue est alors composée d'un ensemble de points de coordonnées réelles, situés sur les arêtes des pixels de l'image et appelés pixels étendus. Il s'agit donc d'une technique sub-pixel. Le principe de l'algorithme de suivi des courbes de niveau est le suivant : on considère un point, appelé germe, de coordonnées et de niveau de gris donnés, et l'on cherche à extraire la courbe de niveau passant par ce point. La courbe est développée de proche en proche, à partir du germe, selon un critère précis de suivi. Le suivi des franges est ici effectué pour un niveau de gris (le critère sélectionné) correspondant au niveau moyen de l'image. Ce choix du niveau moyen permet en particulier de s'affranchir du phénomène de modulation des crêtes (et des

vallées) le long d'éléments de relief longiformes. Il est en outre le plus favorable pour l'interpolation utilisée par l'algorithme de suivi. La coordonnée de chaque germe est déterminée de la façon suivante : on recherche, selon un parcours lexicographique, le premier pixel étendu de niveau égal au niveau moyen. Ce choix permet de ne pas favoriser les franges de grande taille, contrairement à un placement aléatoire des germes. Ainsi, le suivi débute sur un germe de niveau moyen et l'on recherche dans son voisinage au maximum deux pixels étendus ayant le même niveau de gris. Puis, à partir de chacun de ces voisins, on poursuit, de proche en proche, la courbe de niveau. Le suivi sur une branche s'effectue indépendamment de l'autre branche et il s'arrête lorsqu'il n'y a plus de pixel vérifiant la contrainte. La courbe de niveau issue de ce germe est extraite en indexant les pixels étendus rencontrés par le label « déjà examiné ». L'image est de nouveau parcourue à la recherche d'un germe potentiel, non encore examiné, et l'opération est répétée jusqu'à épuisement des germes potentiels. Cette procédure conduit à décrire chacune des franges par deux génératrices situées de part et d'autre de la ligne de crête (voir la figure IV.3.d). De même qu'aucun critère ne permet de dire laquelle de la ligne de crête ou de la ligne de vallée correspond effectivement à la couche atomique sous-jacente, on ne peut pas choisir d'exclure l'une ou l'autre des courbes de niveau. La population des franges considérées pour la caractérisation statistique de ces nano-textures est donc toujours constituée de ces doublons. Notons que les franges de taille inférieure à 2,84 Å ne sont pas prises en compte. Ce choix se justifie par l'hypothèse qu'il ne peut exister dans le matériau de structures de taille inférieure à celle du cycle aromatique, excepté les atomes de carbone eux-mêmes, que la résolution du microscope utilisée ne permet pas de discerner. Notons également que les génératrices atteignant les bords de l'image ne sont pas représentées car elles sont tronquées et sont exclues de l'étude statistique (voir la figure IV.3.d). Afin que les résultats statistiques ne soient pas affectés par ces effets de bords, il est indispensable d'utiliser des images de grande taille, où peuvent figurer des franges de grande longueur. En pratique, des dimensions de 50 × 50 nm sont généralement suffisantes pour les matériaux étudiés dans ce mémoire. Néanmoins, de telles tailles ne sont accessibles que pour les images HRTEM expérimentales. Indiquons cependant que pour une image périodique, telles que les images synthétisées ou encore les images simulées (voir respectivement les parties IV.2 et IV.4 ci-après), il est pertinent de poursuivre le suivi des franges du bord droit vers le bord gauche d'une telle image, après avoir reproduit cette image tout autour d'elle-même (« tuilage »).

Notons que cette méthode de détection des franges est très sensible au bruit, au filtrage de l'image et au seuillage de détection qui peuvent accroître ou réduire fortement les

longueurs des franges en fonction des paramètres choisis. Mais au final, même s'il ne fournit pas une mesure « absolue » des tailles de franges, cet algorithme permet de mener des études quantitatives comparatives des longueurs de franges. Nous avons développé par ailleurs une nouvelle méthode basée sur le champ d'orientation, permettant de déterminer les dimensions des domaines cohérents et la désorientation relative entre ces domaines. Cette méthode est décrite ci-après.

IV.1.b. Analyse statistique du champ d'orientation

Les domaines cohérents (ou « cristallins ») sont délimités par les extrémités des franges (ou par L_a et L_c). L'approche récemment proposée par Da Costa *et al.* [DaCosta 2014] pour déterminer les dimensions de ces domaines cohérents ainsi que la désorientation moyenne des franges, est fondée sur une analyse statistique du champ d'orientation (tel que décrit au début de la partie IV.1.a.ii) des images HRTEM. L'idée est de trouver l'orientation locale des franges et de regarder la corrélation spatiale entre les orientations.

La figure IV.8.b représente, à l'aide d'une palette colorée, la carte d'orientation générée à partir du champ d'orientation d'une image HRTEM en franges de réseau 002 (figure IV.8.a).

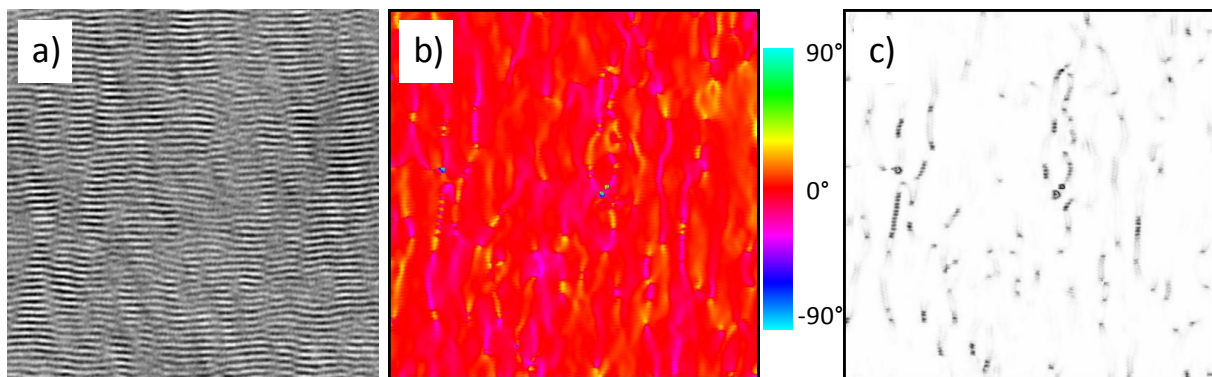


Figure IV.8. (a) Image HRTEM, (b) carte d'orientation et (c) carte de confiance d'un PyC hautement texturé.

Sur la figure IV.8.b, les zones en rouge correspondent aux plans 002 orientés horizontalement à $\pm 5^\circ$, tandis que les zones de défauts (ou joints de domaines) sont désorientés à $\pm 20^\circ$ et apparaissent en rose et jaune orangé. Une telle carte permet en particulier de visualiser la présence d'une anisotropie de la nano-texture. Afin de quantifier cette anisotropie d'orientation, il faut estimer la dépendance spatiale des orientations. Une manière intuitive de faire cela consiste à calculer les différences spatiales d'orientation.

Compte tenu de la nature axiale des orientations, Da Costa *et al.* [DaCosta 2002] ont proposé de mesurer les différences entre deux orientations θ_1 et θ_2 (comprises entre 0 et 180°) en utilisant la fonction $\Delta(\theta_1, \theta_2) = \min(|\theta_1 - \theta_2|, \pi - |\theta_1 - \theta_2|)$. A partir de Δ , ils ont proposé plusieurs indicateurs du second-ordre pour décrire les dépendances d'orientation dans une texture, parmi lesquels figure la différence d'orientation moyenne (MOD), qui est défini par :

$$\text{MOD}(\mathbf{w}) = \langle \eta_{\mathbf{u}} \eta_{\mathbf{u}+\mathbf{w}} \Delta(\Theta_{\mathbf{u}}, \Theta_{\mathbf{u}+\mathbf{w}}) \rangle \quad (\text{équation IV.4})$$

où $\mathbf{w}$ est un vecteur déplacement donné, $(\mathbf{u}, \mathbf{u}+\mathbf{w})$ sont les couples de sites de l'image séparés de $\mathbf{w}$, Θ sont les orientations et η sont les indices de confiances associés aux orientations.

Dans ce calcul, la carte de confiance (voir la figure IV.8.c) est utilisée afin de prendre en compte correctement les frontières des cristallites. La MOD est une mesure pondérée (par les indices de confiances) de la différence entre deux orientations séparées par une distance $\mathbf{w}$. Cependant, cet indicateur n'est pas invariant en rotation dans la mesure où une variation de l'orientation globale de la texture induit une variation de l'indicateur. Da Costa *et al.* [DaCosta 2014] ont alors proposé d'utiliser une nouvelle formulation. Soit (ρ, ψ) la représentation polaire du déplacement $\mathbf{w} = (w_x, w_y)$. La formulation invariante en rotation (RIMOD) consiste à tenir compte, non pas de l'orientation de l'image mais des orientations locales :

$$\text{RIMOD}(\rho, \psi) = \langle \eta_{\mathbf{u}} \eta_{\mathbf{u}+\boldsymbol{\delta}} \Delta(\Theta_{\mathbf{u}}, \Theta_{\mathbf{u}+\boldsymbol{\delta}}) \rangle \quad (\text{équation IV.5})$$

où $\boldsymbol{\delta} = (\rho \cos(\Theta_{\mathbf{u}+\psi}), \rho \sin(\Theta_{\mathbf{u}+\psi}))$

La RIMOD permet de mesurer une différence moyenne d'orientation lorsque l'on s'écarte d'un pixel d'une distance ρ dans une direction spécifique θ , au regard de l'orientation locale (et non pas de l'orientation globale) de la texture, tel que cela est représenté sur la figure IV.9.

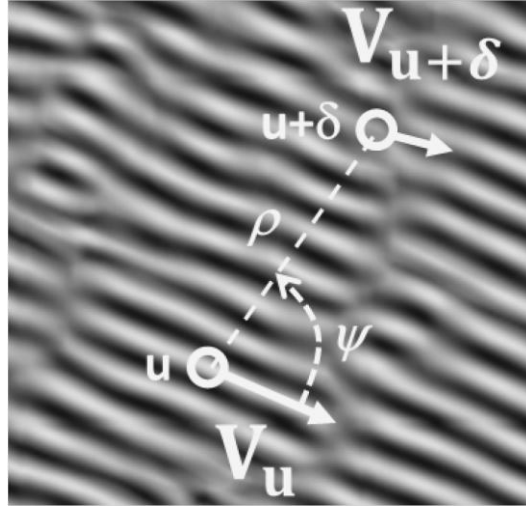


Figure IV.9. Représentation polaire du vecteur déplacement $\mathbf{w} = (\rho, \psi)$ utilisé dans le cas de la formulation invariante par rotation (RIMOD).

Plusieurs représentations graphiques pertinentes peuvent être utilisées pour tracer ce type de statistique en fonction des coordonnées du vecteur de déplacement $\mathbf{w}$. Si l'on considère sa représentation polaire (ρ, ψ) , on aboutit à une carte d'interaction polaire [DaCosta 2001 thèse], [DaCosta 2002]. Dans ce mémoire, on utilise plutôt deux autres représentations. La première consiste à tracer $RIMOD(\rho, 0^\circ)$ et $RIMOD(\rho, 90^\circ)$ en fonction de la distance ρ . Cette représentation permet d'analyser comment la décohérence d'orientation augmente avec la distance et aussi de faire la distinction entre les pertes de cohérence longitudinale (*i.e.* le long des franges) et transverse (*i.e.* à travers les franges). Une seconde possibilité consiste en une représentation radar (en coordonnées polaire) de la distance ρ à laquelle, pour chaque angle polaire ψ , l'indicateur $RIMOD$ atteint une valeur ϕ donnée. Cette représentation est très utile pour identifier une sorte de diagramme de cohérence spatiale d'orientation moyenne (DCSO), typique de la nano-texture du matériau observé.

Afin d'évaluer quel type d'information quantitative peut être donnée par les statistiques d'orientation, Da Costa *et al.* [DaCosta 2014] ont généré des images de franges de réseaux artificielles. Ces dernières sont constituées de pavages de Voronoï décorés par des franges 002 espacées de 0,34 nm, avec un écart type d'orientation de franges, et avec une dimension et une quantité de grains ajustables. La figure IV.10 montre un exemple de cette étude réalisé sur une image de franges de réseaux artificielle contenant des domaines anisotropes (comme dans les PyCs hautement texturés).

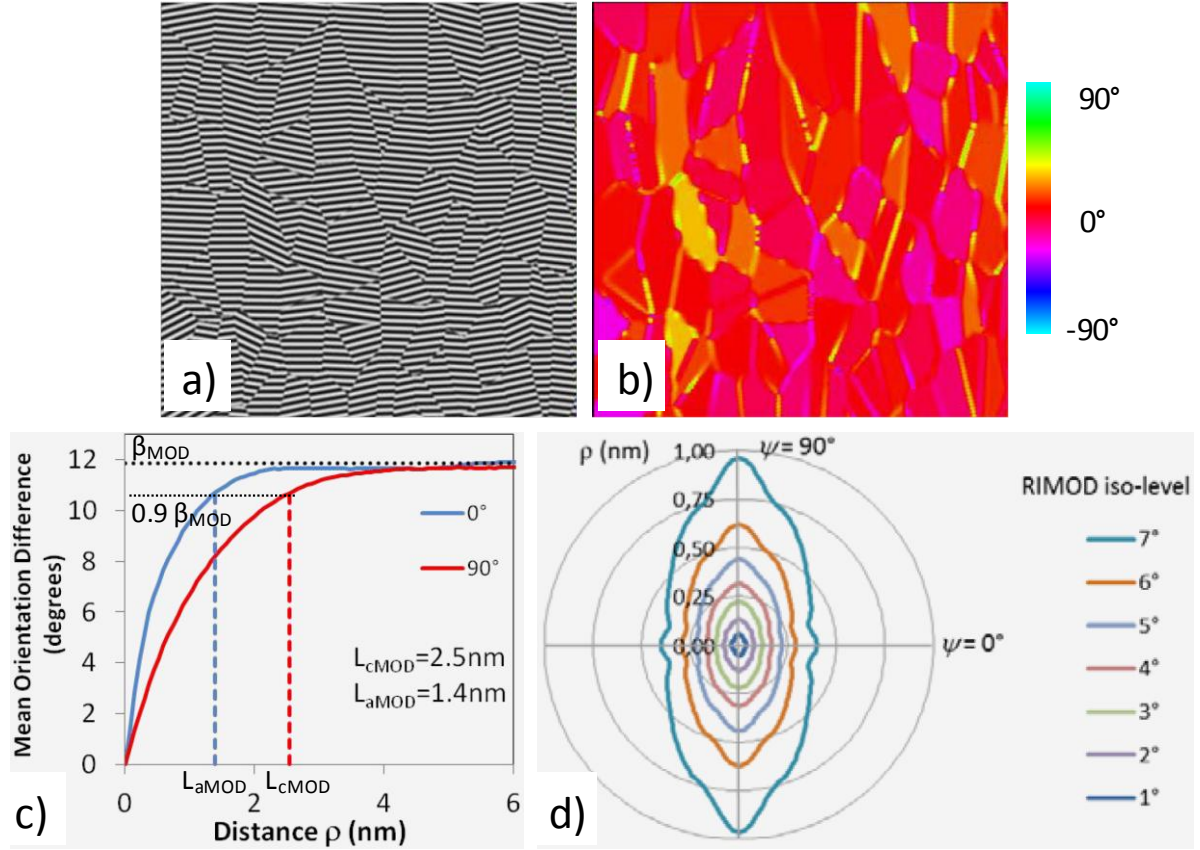


Figure IV.10. a) Agrandissement d'une image de franges de réseaux artificielle contenant des domaines colonnaires, et b) carte d'orientations locale, c) courbes de cohérence parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$) aux franges et d) courbes d'iso-niveau de RIMOD, correspondantes à l'image totale. La taille de l'image utilisée pour les calculs de statistiques d'orientation est de 2048×2048 pixels (5742 nm^2). Elle contient 1436 domaines avec une taille moyenne de $4,0 \text{ nm}^2$, un rapport de croissance $Y/X = 2$ et un écart-type d'orientation $\sigma = 9^\circ$. L'image a été prétraitée avec un filtre radial passe-bas. La résolution est de $0,037 \text{ nm/pixel}$ et $d_{002} = 0,34 \text{ nm}$. (Adapté de Da Costa *et al.* [DaCosta 2014]).

Sur la figure IV.10.c, les valeurs correspondant aux distances ρ à 90% du plateau selon les directions parallèle et perpendiculaire aux franges, notées « L_{aMOD} » et « L_{cMOD} » (respectivement en tirets bleus et rouges), donnent une information sur les longueurs de cohérence respectivement parallèlement et perpendiculairement aux franges. En effet, il a été vérifié que ces valeurs sont similaires aux dimensions moyennes des grains du pavage (ici $4,0 \text{ nm}^2$) ainsi qu'à l'anisotropie de ces domaines (ici $Y/X = 2$). Ces données peuvent alors être corrélées aux valeurs de L_a et L_c obtenues en diffraction (DRX ou DN). De plus, tandis que les petites valeurs de ρ , relatives à une perte rapide de la cohérence, sont reliées à la taille des domaines (cristallites, texture intra-grains), les plus grandes valeurs de ρ pour lesquelles on obtient un plateau sont reliées à la désorientation moyenne à grande échelle (domaines

mésoscopiques, texture inter-grains). La variabilité globale de l'orientation à l'échelle de l'image est notée β_{MOD} en référence au terme β défini par Oberlin *et al.* [Oberlin 1984 b] comme l'angle d'orientation moyen entre les cristallites voisins. Notons que dans le cas de matériaux organisés à plus grande échelle (*e.g.* empilement de cercles concentriques), on n'obtient pas un plateau mais des oscillations dont les minima correspondent à la distance moyenne entre les unités structurales (ici, les cercles) [DaCosta 2014]. La distance à laquelle un plateau est obtenu est donc révélatrice de l'échelle représentative d'un matériau.

Les courbes d'iso-niveau de RIMOD (ou DCSO) sont représentées sur la figure IV.10.d. Ce graphe représente la distance ρ (en nm) à laquelle l'indicateur *RIMOD* atteint la valeur de φ degrés. Ici, φ est pris entre 1° et 7° . Une plus grande cohérence spatiale est observée à $\psi = 90^\circ$ *i.e.* orthogonalement aux franges, ce qui suggère que les empilements des franges parallèles proches ne sont pas isotropes, leur hauteur étant plus grande que leur largeur. Cette anisotropie peut aussi varier en fonction de la distance ρ . Ainsi, les courbes d'iso-niveau de RIMOD donnent à la fois une information sur l'anisotropie de forme des domaines cristallins et sur l'extension spatiale de la cohérence des orientations.

Cette étude réalisée par Da Costa *et al.* [DaCosta 2014] dans le cadre de cette thèse, a permis de démontrer que plusieurs indicateurs texturaux et nano-texturaux peuvent être obtenus : (i) les longueurs de cohérence parallèle (« L_{aMOD} ») et perpendiculaire (« L_{cMOD} ») aux franges (taille des cristallites), (ii) la désorientation angulaire moyenne (« β_{MOD} ») des franges (angle d'orientation moyen entre les grains) et (iii) le degré d'homogénéité de l'échantillon (présence ou non d'oscillation à grande distance). Cette méthode permet ainsi d'obtenir des données quantitatives à plusieurs échelles sur l'organisation de carbones lamellaires (*e.g.* des PyCs LR, LRe, LL mais aussi des fibres de carbone, des suies, ...).

Pour terminer, notons qu'il existe plusieurs méthodes permettant de calculer l'anisotropie associée aux orientations des franges à partir d'une image HRTEM.

Comme cela a été expliqué ci-dessus, une première méthode consiste à calculer la valeur de β_{MOD} , correspondant au plateau des courbes de cohérence. En pratique, β_{MOD} est calculée en faisant la moyenne des valeurs trouvées au niveau du plateau sur une plage de distance ρ et sur l'ensemble des directions ψ comprises entre 0 et 90° .

Une deuxième méthode consiste à calculer l'écart type associé aux orientations des franges. Pour cela, on calcule la déviation circulaire standard σ_{or} [Mardia 2000] du champ d'orientation.

Enfin, une troisième méthode consiste à réaliser une analyse de Fourier de l'image HRTEM. Celle-ci permet d'obtenir une information quantifiée sur la statistique du désordre d'orientation au sein des domaines anisotropes, par l'enregistrement de l'Angle d'Orientation (OA, en °) des arcs 002. En effet, les réflexions 002 apparaissent sur un cliché de diffraction électronique (voir la figure II.8.b), sous forme de taches pour le graphite, et sous forme d'arcs de plus en plus ouverts lorsque l'anisotropie diminue. La valeur de cette anisotropie est donnée par la largeur à mi-hauteur de la gaussienne modélisant l'arc de diffraction électronique 002. Cette méthode est le pendant analytique, sur une image HRTEM, d'une mesure directe de OA sur un échantillon mince par Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (SAED). En pratique, il existe cependant une différence d'échelle entre une analyse d'image et une mesure directe. En effet, la taille des images HRTEM ne dépassant pas quelques centaines de nanomètres, la méthode analytique donne davantage accès à des anisotropies très locales, alors que la mesure par SAED donne plutôt une information à une échelle plus grande (jusqu'à 3 μm), le diaphragme de sélection le plus petit à disposition sur le MET (CM30ST) mesurant 0,1 μm .

IV.2. Synthèse de données volumiques 3D

Afin de produire des images 3D analogues aux images HRTEM de franges de réseau, à partir d'un exemple 2D fourni par HRTEM, deux familles d'approches sont étudiées : l'approche paramétrique (ou d'analyse/synthèse) 2D/3D, qui est une extension du schéma pyramidal 2D de Portilla et Simoncelli [Portilla 2000], et des approches non paramétriques, qui s'appuient sur le formalisme Markovien [Urs 2013 thèse]. Comme c'est la première famille d'approche qui a finalement été utilisée, nous décrivons seulement celle-ci.

Pour effectuer le passage de la 2D à la 3D, les deux types d'approches utilisent l'hypothèse d'isotropie transverse liée aux matériaux étudiés. Autrement dit, les propriétés de ces matériaux sont les mêmes dans toutes les directions orthogonales à la direction d'empilement des feuillets de graphène. En termes d'image, cela se traduit par le fait qu'au sein d'un bloc 3D les statistiques de toutes les tranches 2D sont identiques. De plus, nous avons émis l'hypothèse que les statistiques de chacune de ces tranches sont identiques à celles de l'image 2D fournie. Comme nous le verrons par la suite, cette hypothèse s'est révélée inexacte. En réalité, les statistiques des tranches devraient être réalisées de telle sorte que les statistiques de l'image 2D fournie soient équivalentes à la densité projetée des intensités de niveau de gris de ces tranches (voir l'étude sur la correspondance entre une image HRTEM et le matériau réel dans la partie « Conclusion générale et perspectives »). Néanmoins, cet effet est assez limité à condition que l'épaisseur traversée par le faisceau d'électrons soit faible. Par ailleurs, les images HRTEM sont filtrées fréquemment avant d'être introduites dans ces algorithmes de synthèse 2D/3D, afin de n'en garder que les caractéristiques pertinentes.

IV.2.a. Approche paramétrique 2D/3D

L'approche paramétrique 2D/3D [DaCosta 2009], [DaCosta 2010], [Vitti 2009] procède en trois phases (voir la figure IV.11). (i) L'analyse 2D de l'image exemple, qui conduit à un vecteur de statistiques de référence. (ii) L'inférence statistique 2D/3D, *i.e.* le passage de statistiques 2D à des statistiques 3D. (iii) La synthèse d'images 3D, qui consiste à imposer les statistiques 3D ciblées à un bloc initial aléatoire selon un schéma pyramidal 3D spécifique.

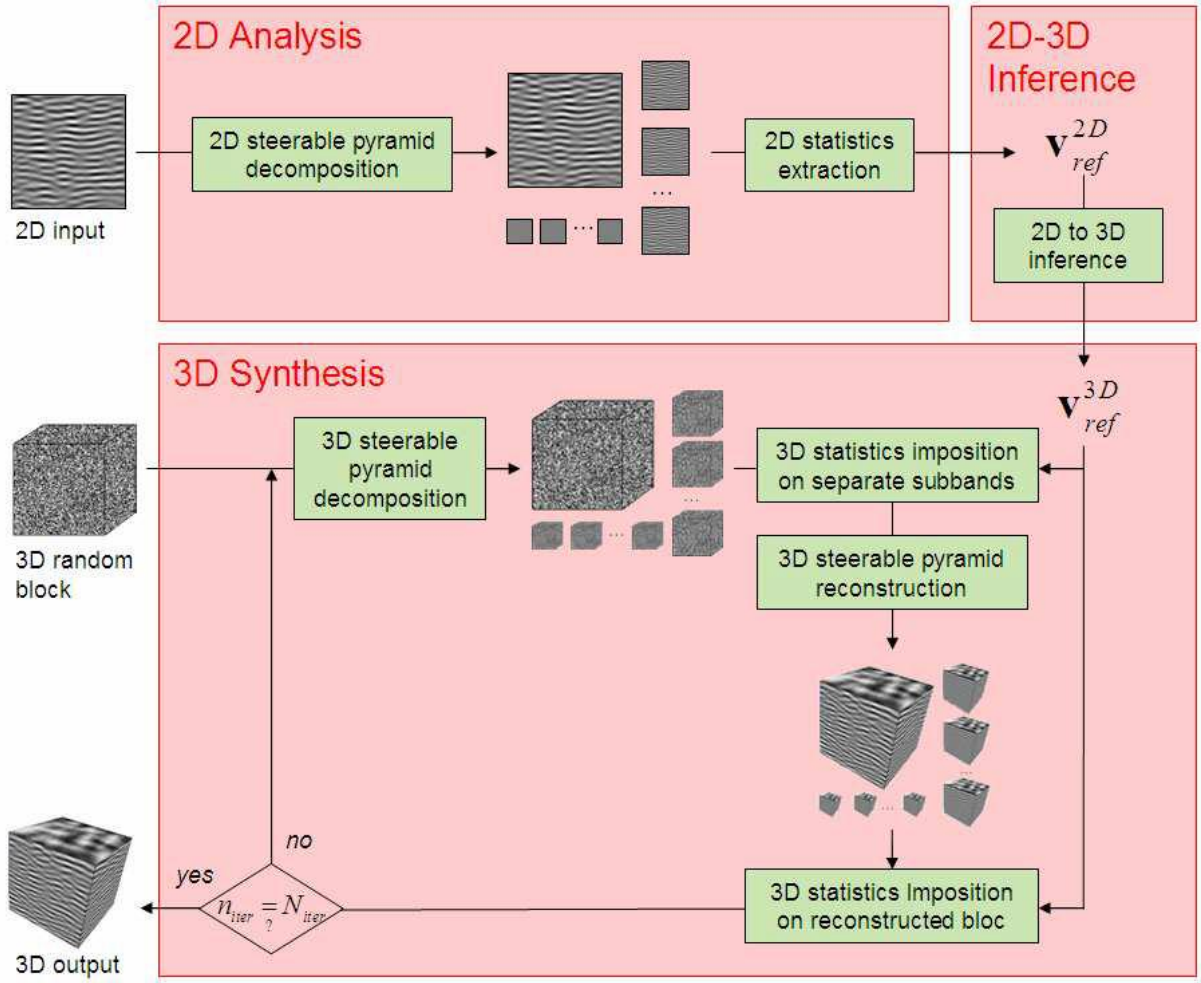


Figure IV.11. Représentation schématique de l'algorithme de synthèse paramétrique 2D/3D. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2009]).

IV.2.a.i. Analyse d'image 2D

La phase d'analyse 2D est semblable à celle utilisée par Portilla et Simoncelli [Portilla 2000]. Elle consiste à calculer des statistiques d'ordre 1 et d'ordre 2 sur les « sous-bandes complexes » issues de la décomposition multi-échelle par filtres orientés (ou « décomposition pyramidale orientée ») d'une image de référence (ou « exemple »). La décomposition pyramidale et le filtrage de l'image sont fréquentiels. Comme nous l'avons vu au chapitre IV.1.a.i, la TF d'une image de franges de réseau produit un spectre reflétant à la fois la périodicité et la directionnalité de la nano-texture (figure IV.5). Le terme « complexe » signifie que seule la partie positive de la TF est considérée. Les filtres sont donc asymétriques de manière à produire des sous-bandes complexes. L'expression des filtres 2D est détaillée dans [Portilla 2000]. Le terme « orienté » veut dire que le filtre dépend de la direction. La décomposition pyramidale par filtres orientés fournit alors $N_{sc} \times N_{or}$ sous-bandes complexes orientées, où N_{sc} est le nombre de niveaux de la pyramide (*i.e.* le nombre d'échelles de

décomposition) et N_{or} est le nombre de filtres orientés appliqués à chaque échelle. C'est à partir de ces sous-bandes que sont extraites les informations de module et de phase. Les statistiques considérées sont, à l'ordre 1, la moyenne, la variance, le coefficient de dissymétrie, (ou « skewness ») et le coefficient d'aplatissement (ou « kurtosis »), et à l'ordre 2 les coefficients d'auto-corrélation. De plus, les inter-corrélations entre sous-bandes peuvent également être utilisées dans certains cas. Néanmoins, elles n'ont pas été utilisées dans notre cas car elles ne permettaient pas d'améliorer de façon probante les résultats de synthèse.

IV.2.a.ii. Inférence statistique 2D-3D

Une famille pyramidale de statistiques cibles 3D est produite à partir des statistiques 2D. Cette étape s'appuie sur la propriété d'isotropie transverse des matériaux qui se traduit par une symétrie de révolution des statistiques spatiales observées sur les images. Les statistiques du premier ordre ne sont pas concernées par l'inférence 2D/3D car elles portent sur les distributions marginales des coefficients des sous-bandes, qui sont identiques en 2D et en 3D. Cependant, l'inférence 2D/3D est nécessaire pour les statistiques du second ordre, tels que les coefficients d'auto-corrélation. L'auto-corrélation nous renseigne sur la nature de la dépendance entre deux pixels ou, dans le cas d'une texture volumique, entre deux voxels. Dans le cas d'une image (respectivement d'un bloc) stationnaire (*i.e.* homogène), l'auto-corrélation ne dépend que de l'écart spatial entre les pixels (respectivement voxels). L'auto-corrélation de la texture volumique doit donc être déduite de l'auto-corrélation de l'image de référence. Comme les statistiques spatiales ne dépendent pas de l'angle azimutal θ (voir la figure IV.12.) selon lequel on les observe (propriété d'isotropie transverse des matériaux), on a :

$$r_{3D}^{sph}(\rho, \theta, \varphi) = r_{2D}^{pol}(\rho, \varphi) \quad (\text{équation IV.6})$$

où r_{3D}^{sph} et r_{2D}^{pol} sont les coefficients d'auto-corrélation 2D et 3D.

Les coefficients d'auto-corrélation 3D sont donc déduits par simple interpolation des coefficients d'auto-corrélation 2D :

$$r_{3D}(x, y, z) = r_{2D}(\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi) \quad (\text{équation IV.7})$$

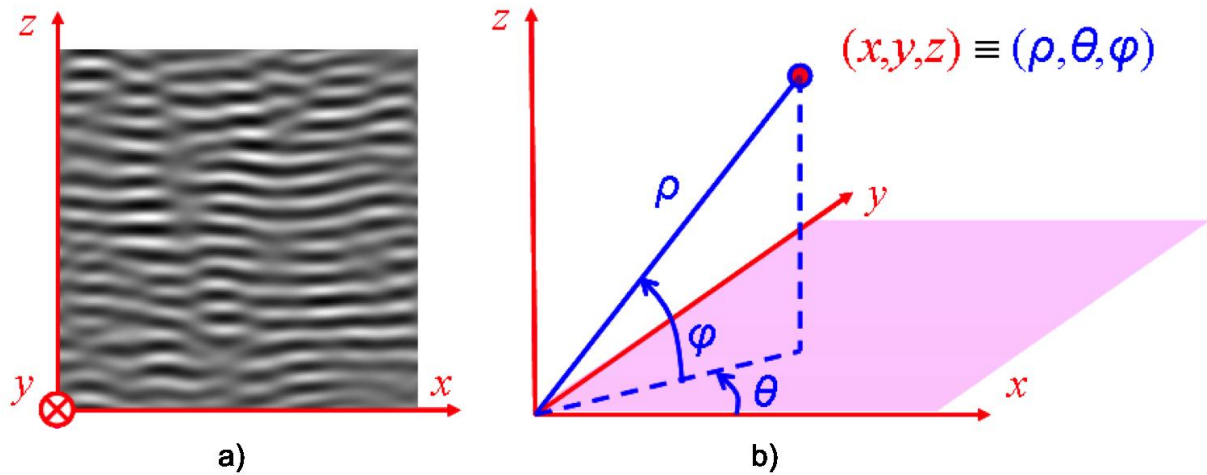


Figure IV.12. (a) Image HRTEM filtrée (d'un PyC hautement texturé) et (b) les systèmes de coordonnées cartésienne (x, y, z) et sphérique (ρ, θ, φ) choisies. (Tiré de [Leyssale 2012]).

IV.2.a.iii. Synthèse d'image 3D

La phase de synthèse d'image 3D est une extension de la technique de synthèse d'image 2D de Portilla et Simoncelli [Portilla 2000] où les statistiques cibles 3D sont connues. Elle consiste à imposer les statistiques 3D déduites de la phase d'analyse à une texture volumique. Cette texture, initialement aléatoire, est tour à tour décomposée en utilisant une décomposition pyramidale 3D multi-échelle, puis modifiée pour respecter les statistiques cibles 3D, et reconstruite, puis re-décomposée, et ainsi de suite jusqu'à atteindre la convergence. Les filtres fréquentiels utilisés pour la décomposition pyramidale 3D sont déduits par interpolation des filtres de la décomposition 2D, en utilisant l'hypothèse d'isotropie transverse. La procédure d'imposition des statistiques 3D repose, selon les statistiques considérées, soit sur une transformation soit sur une descente de gradient. Cette procédure est présentée en détail dans [Portilla 2000].

IV.3. Simulations atomistiques

Dans cette partie dédiée aux simulations, nous décrivons succinctement les différents outils de simulation numérique utilisés au cours de cette thèse afin de générer des représentations atomistiques de pyrocarbones (partie IV.3) et d'en évaluer les propriétés structurales (partie IV.4), mécaniques (partie IV.5.a) et thermiques (partie IV.5.b). Dans la partie IV.3, nous présentons dans un premier temps les grandes lignes de la méthode de reconstruction atomistique guidée image (IGAR). Ensuite, sont décrits les champs de force empiriques réactifs d'ordre de liaison (REBO et AIREBO) développés par Brenner *et al.* [Brenner 2002] et par Stuart *et al.* [Stuart 2000], et utilisés dans ce travail pour décrire l'énergie potentielle d'un système d'atomes de carbone et d'hydrogène en interactions, ainsi que le potentiel image (U_{HRTM}) utilisé comme un champ de force extérieur. Puis, sont présentées les méthodes de simulation atomistique de type dynamique moléculaire (MD), Monte Carlo (MC) Metropolis et Monte Carlo Hybride (HMC). Enfin, pour les simulations de MD, sont expliquées les optimisations et les parallélisations des algorithmes ainsi que les optimisations des paramètres relatives à la trempe simulée.

IV.3.a. Principe de la méthode de Reconstruction Atomistique Guidée-Image (IGAR)

La méthode de Reconstruction Atomistique Guidée-Image (IGAR pour « Image Guided Atomistic Reconstruction ») consiste en une simulation de trempe de liquide, par dynamique moléculaire utilisant un champ de force (ou potentiel) réactif, sous l'influence d'un champ de force extérieur, directement proportionnel aux niveaux de gris des images HRTEM 3D présentées dans la partie IV.2. Contrairement aux simulations de trempe usuelles, visant par exemple à rendre compte du dépôt PVD de carbones amorphes [Marks 1996], la méthode IGAR n'est pas une approche de type mimétique, mais est de type reconstructive (voir la partie II.5). En effet, la présence du potentiel extérieur, couplé au potentiel interatomique, a pour but de générer une représentation atomistique du matériau qui soit à la fois raisonnable du point de vue chimique, ce qui est assuré par la minimisation du potentiel interatomique, et compatible avec une observable du matériau, en l'occurrence ici son image HRTEM. En ce sens, la méthode IGAR se rapproche fortement de l'approche « Hybride Reverse Monte Carlo » (HRMC) utilisée pour les carbones amorphes nano-poreux [Jain 2006], [Petersen 2003] qui elle, cherche à minimiser l'écart entre les facteurs de structure ou les PDFs expérimentaux et simulés. On peut également rapprocher la méthode IGAR des simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique (GCMC) effectuées par Roussel *et al.* pour générer des modèles de répliques de zéolithes en carbone [Roussel 2007] ou à la méthode

« Reverse Monte Carlo » (RMC) contrainte par des surfaces dérivées de l'observation HRTEM, utilisée par Petersen *et al.* pour générer des structures de carbones vitreux [Petersen 2007].

En pratique, avant toute simulation IGAR, il est nécessaire de disposer de la composition chimique et de la densité ρ du système ainsi que d'une image HRTEM 3D périodique, qui nous donne un volume physique V au sein duquel effectuer les simulations. Partant de là, une configuration initiale peut être obtenue par tirage aléatoire des positions atomiques dans ce volume. Afin d'éviter d'importants recouvrements entre atomes, et une énergie potentielle initiale fortement répulsive en début de reconstruction, une simulation préalable de type Monte Carlo est effectuée à l'aide d'un potentiel purement répulsif s'annulant au-delà d'un rayon de coupure (r_c) de 1,3 Å. A la fin de cette simulation, toutes les distances interatomiques sont supérieures à r_c .

A partir de cette configuration peut débuter la reconstruction IGAR. Le système est d'abord porté à haute température (8000 K), *via* un thermostat d'Andersen [Andersen 1980], afin qu'il se trouve dans un état suffisamment désordonné (liquide). Ensuite, un recuit simulé est effectué par dynamique moléculaire afin de progressivement abaisser la température du système jusqu'à 0 K. Au cours de cette simulation les interactions entre atomes sont décrites par le potentiel REBO de seconde génération (U_{REBOII}). A chaque pas de calcul, la température, imposée par le thermostat d'Andersen, est abaissée selon une séquence prédéfinie. L'originalité de la méthode IGAR est qu'en plus des interactions interatomiques, chaque atome du système est soumis à un potentiel (U_{HRTEM}), dérivé de l'image HRTEM 3D, et dépendant de sa position au sein du volume. Ce dernier va imposer au système en cours de trempe d'adopter une nano-texture compatible avec celle du matériau expérimental.

Une fois la trempe achevée, le système obtenu peut se trouver artificiellement contraint par le potentiel image (U_{HRTEM}). De plus, le potentiel interatomique utilisé au cours de la trempe ne contient pas d'interaction à longue portée, de type van der Waals, importante dans les matériaux graphitiques pour imposer la bonne séparation entre les plans (d_{002}). Nous utilisons donc une simulation de relaxation, effectuée à 300 K, afin de relâcher ces diverses contraintes. Dans cette dernière, le potentiel image est supprimé et un potentiel de Lennard-Jones est ajouté au potentiel REBOII, en fonction du caractère lié ou non des deux atomes mis en jeu, selon le formalisme du potentiel AIREBO [Stuart 2000]. Cette simulation s'effectue par une méthode de type Monte Carlo Hybride (HMC) dans un ensemble thermodynamique

où le nombre d'atomes N , la température T et les termes diagonaux du tenseur de contrainte (σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz}) sont fixés (à 0 pour ces derniers).

Les champs de force sur lesquels repose la méthode sont décrits ci-après.

IV.3.b. Champs de force

Pour décrire des systèmes constitués de quelques dizaines de milliers à quelques centaines de milliers d'atomes, les potentiels empiriques sont privilégiés par rapport aux méthodes semi-empiriques (MNDO, AM1, PM3, ...), DFT, TB, et *a fortiori ab initio* (HF, MPn, MCSCF, ...), qui bien qu'étant beaucoup plus précises et donnant accès à la structure électronique, ont un coût calculatoire rédhibitoire. Les approches empiriques nécessitent l'utilisation d'un champ de force, *i.e.* d'un ensemble de potentiels et de paramètres (déterminés à partir de résultats expérimentaux et/ou de calculs précis de mécanique quantique) permettant de décrire l'énergie potentielle du système atomique considéré. Le choix du champ de force utilisé dépend de la nature du matériau simulé. Les matériaux étudiés sont dérivés du graphite (PyCs et GNIs) ou du graphène (GPCs). Le champ de force doit donc notamment être adapté à la description des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dans notre cas, comme nous ne savons pas a priori quels atomes sont liés entre eux, le champ de force utilisé doit être réactif, c'est à dire prendre en compte la formation ou la rupture de liaisons covalentes C-C ou C-H.

Dans cette famille de potentiels empiriques réactifs on trouve plusieurs modèles d'interaction bien établis qui permettent de modéliser les matériaux carbonés sous toutes leurs formes, comprenant notamment, par ordre de complexité croissante, le potentiel de Tersoff [Tersoff 1988], les potentiels développés par Brenner *et al.* : REBO [Brenner 1990], REBOII [Brenner 2000], [Brenner 2002], mais encore les potentiels AIREBO [Stuart 2000], EDIP [Marks 2001], LCBOP [Los 2003], LCBOPII [Los 2005], [Ghiringhelli 2005], ReaxFF [van Duin 2001], [van Duin 2002], et ABOP [Mrovec 2007], [Pettifor 1999]. On peut trouver également des combinaisons entre ces potentiels [Nguyen 2006]. Des auteurs [Kocbach 2009] ont même suggéré des méthodes hybrides combinant par exemple un potentiel de type EDIP avec la DFT qui pourrait fournir des paramètres redéfinis. L'utilisation de potentiels réactifs empiriques de type « ordre de liaison » développés par Brenner *et al.* est apparue comme un bon compromis en termes de précision et de transférabilité pour les calculs de la structure et des propriétés physiques des matériaux, compte tenu de la taille représentative des systèmes étudiés, et de la relative simplicité des algorithmes de calcul (développement de code aisé).

IV.3.b.i. Potentiel REBO

Le potentiel réactif empirique de type « ordre de liaison » (U_{REBO}) développé par Brenner *et al.* pour le carbone [Brenner 1989] puis incluant les effets de conjugaison pour les hydrocarbures [Brenner 1990] est basé sur le formalisme de liaison covalente de Tersoff [Tersoff 1986], [Tersoff 1988]. En effet, Tersoff a montré que les interactions interatomiques entre des atomes de carbone dépendent non seulement de la longueur de liaison, mais aussi de l'environnement local (*i.e.* des atomes en dehors de la paire). Les potentiels de Tersoff-Brenner sont relativement simples. Ils contiennent seulement des fonctions élémentaires et un ensemble de paramètres est disponible pour plusieurs situations. Les paramètres sont déterminés *via* une procédure d'ajustement basée sur des données calculées (énergies et longueurs de liaison, constantes de force, ...) sur divers matériaux carbonés et hydrocarbonés. Les potentiels REBO ont été développés, dans une moindre mesure *via* une modification des formes fonctionnelles mais surtout par une modification des paramètres, dans le but de décrire les différentes liaisons possibles dans le carbone de manière plus correcte que ne le prédisent les potentiels de Tersoff (en particulier les effets de conjugaison et radicalaires, importants dans les carbones de type graphitiques).

Les premières versions du potentiel REBO sont des potentiels hautement paramétrés qui ont été optimisés pour différentes propriétés du diamant, du graphite et de petits hydrocarbures. Ces potentiels REBO peuvent modéliser les liaisons chimiques d'une large variété de molécules hydrocarbonées, et ont été utilisés pour étudier le diamant, le graphite, des fullerènes, des nanotubes de carbones, des hydrocarbures, ... [Xia 1999], [Yamaguchi 1998], [Sinnott 1997].

La seconde génération du potentiel REBO (U_{REBOII}), également développée par Brenner *et al.* [Brenner 2000], [Brenner 2002], est améliorée de façon significative par l'incorporation de fonctions analytiques améliorées et d'une base de donnée étendue pour le paramétrage, menant à des prédictions nettement améliorées sur les énergies de liaison, les longueurs, et les constantes de force pour les molécules hydrocarbonées, et sur les propriétés élastiques, les énergies de défauts interstitiels, et les énergies de surface pour le diamant. Ainsi, cette version revisitée combine les qualités des versions précédentes – à savoir un bon accord sur les distances [Brenner 1990] puis sur les constantes de forces [Brenner 1992] – et elle inclue aussi des interactions de torsion et une correction des corrélations angulaires pour les petits angles à faibles coordinences, améliorant ainsi la description des petits fragments. Ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$U_{REBOII} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_c(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (\text{équation IV.8})$$

Comme l'exprime l'équation IV.8, il s'agit d'un potentiel interatomique de paires, dérivé de la forme analytique générale du pseudo-potentiel interatomique décrit par Abell [Abell 1985]. Ainsi, le potentiel U_{REBOII} est composé d'un terme répulsif ($V_R(r_{ij})$) (r_{ij} représentant les distances entre les atomes i et j) et d'un terme attractif ($b_{ij} V_A(r_{ij})$). Ces deux termes sont pondérés par une fonction d'atténuation ($f_c(r_{ij})$) afin de limiter le domaine des interactions covalentes (équation IV.9).

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & , r < D_{ij}^{\min} \\ [1 + \cos(\pi (r - D_{ij}^{\min}) / (D_{ij}^{\max} - D_{ij}^{\min}))] / 2 & , D_{ij}^{\min} < r < D_{ij}^{\max} \\ 0 & , r > D_{ij}^{\max} \end{cases} \quad (\text{IV.9})$$

Ainsi, $f_c(r_{ij})$ s'annule progressivement dans une gamme de distance $[r_{\min} : r_{\max}]$ correspondant à une distance interatomique suffisamment supérieure à la distance au niveau du puit de potentiel. Dans le cas des liaisons C-C, $f_c(r_{ij})$ varie de 1 à 0 entre 1,7 Å et 2,0 Å. Les termes répulsif et attractif sont décrits de la façon suivante :

$$V_R(r_{ij}) = (1 + Q / r) A e^{-\alpha r} \quad (\text{équation IV.10})$$

$$V_A(r_{ij}) = \sum_{n=1}^3 B_n e^{-\beta_n r} \quad (\text{équation IV.11})$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + b_{ij}^{\pi}, \text{ avec } b_{ij}^{\pi} = b_{ij}^{\text{RC}} + b_{ij}^{\text{DH}} \quad (\text{équation IV.12})$$

Le terme répulsif $V_R(r_{ij})$ est exprimé par une combinaison entre une fonction inverse et une exponentielle décroissante (équation IV.10), tandis que dans le terme attractif la composante $V_A(r_{ij})$ est exprimée par une série d'exponentielles décroissantes (équation IV.11). Dans ces deux équations, Q , A , α , B_n et β_n ($1 \leq n \leq 3$) sont les paramètres d'ajustement. Le facteur b_{ij} , agissant sur le terme attractif, est exprimé par une fonction analytique complexe et paramétrée des environnements respectifs des atomes i et j . Pour simplifier, ce terme d'ordre

de liaison b_{ij} contient deux contributions (équation IV.12). Une contribution d'interaction de liaison covalente, donnée par les termes de type $b_{ij}^{\sigma-\pi}$, qui contient une dépendance à la fois sur la coordinence et sur les angles formés avec les atomes voisins. Une seconde contribution d'interaction de liaison non covalente b_{ij}^{π} , donnée par deux termes. Le terme $\prod_{ij}^{RC}$ dépend du fait qu'une liaison entre les atomes i et j a un caractère radicalaire et/ou fait partie d'un système conjugué. Le second terme b_{ij}^{DH} dépend de l'angle dièdre pour des doubles liaisons CC. En résumé, b_{ij} est un moyen de moduler la force d'une liaison en fonction de l'environnement local (plus une liaison est forte plus b_{ij} est grand) sans avoir à supposer des hybridations atomiques prédéterminées. Il prend en compte l'environnement local des atomes et en particulier la coordinence, les angles de liaison, la nature radicalaire, la conjugaison et le type d'atome.

Le potentiel REBO est cependant un potentiel de courte portée (*e.g.* 2 Å pour les liaisons CC) qui ne contient aucun terme de dispersion et de répulsion entre atomes non liés, ce qui en fait un potentiel mal adapté aux systèmes contenant des interactions intermoléculaires significatives (tels que les matériaux dérivés du graphite).

IV.3.b.ii. Potentiel AIREBO

Le potentiel AIREBO [Stuart 2000] est une modification de la deuxième génération du potentiel REBO [Brenner 2000], [Brenner 2002] (bien que publié avant ce dernier) incluant un traitement adaptatif des interactions de van der Waals entre les atomes non-liés et un terme de torsion autour des liaisons simples (équation IV.13).

$$U_{\text{AIREBO}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[U_{ij}^{\text{REBOII}} + U_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} U_{kijl}^{\text{tors}} \right] \quad (\text{équation IV.13})$$

La contribution de Lennard-Jones (LJ) à l'énergie des paires ij notée U_{ij}^{LJ} (équation IV.14) inclue le terme de LJ (12-6) traditionnel noté $V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij})$ (équation IV.15) modifié par plusieurs fonctions d'atténuation complexes notées $f(r_{ij}, b_{ij})$. ε_{ij} et σ_{ij} sont respectivement la profondeur du puit de potentiel et la distance à laquelle le potentiel s'annule entre les paires atomiques.

$$U_{ij}^{\text{LJ}} = f(r_{ij}, b_{ij}) V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad (\text{équation IV.14})$$

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4 \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{équation IV.15})$$

Le traitement adaptatif détermine alors dans quels cas inclure ou exclure les interactions de LJ. Les trois critères sont (i) la distance séparant les paires d'atomes, (ii) la force des liaisons entre ces paires et (iii) le réseau de liaisons les connectant. En général, deux atomes i et j sentiront une répulsion de LJ aux courtes distances seulement si il n'y a pas d'interaction liante significative entre eux, et si ils ne sont pas connectés par deux atomes intermédiaires ou moins.

Le domaine d'atténuation $[r_{ij}^{LJ \min} : r_{ij}^{LJ \max}]$, avec $r_{ij}^{LJ \min} = \sigma_{ij}$ et $r_{ij}^{LJ \max} = 2^{1/6} \sigma_{ij}$, a été choisi tel que le minimum du potentiel de LJ ne soit pas perturbé par les interactions non éteintes, et qu'il n'y ait pas de barrière de réaction artificielle due aux interactions de LJ aux faibles distances quand le potentiel de LJ est éteint.

Le potentiel de torsion U_{kijl}^{tors} (équation IV.16) pour les angles dièdres – chacun étant déterminé par les atomes i, j, k et l – inclue un terme de torsion $V^{\text{tors}}(\omega_{kijl})$ (équation IV.17) pondéré par le poids $w(r)$ des liaisons qui contribuent aux angles dièdres. ω_{kijl} et ε_{kijl} sont respectivement l'angle dièdre et la hauteur de la barrière du potentiel de torsion entre les atomes.

$$U_{kijl}^{\text{tors}}(r, \omega_{kijl}) = w_{ki}(r_{ki}) w_{ij}(r_{ij}) w_{jl}(r_{jl}) V^{\text{tors}}(\omega_{kijl}) \quad (\text{équation IV.16})$$

$$V^{\text{tors}}(\omega_{kijl}) = \varepsilon_{kijl} \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega_{kijl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \right] \quad (\text{équation IV.17})$$

La plupart des paramètres REBOII sont conservés dans le potentiel AIREBO. Néanmoins, deux d'entre eux, intervenant dans le calcul de l'ordre de liaison b_{ij} , ont été modifiés afin de neutraliser un effet néfaste du potentiel de torsion autour des liaisons simples. En effet, ce dernier associe une énergie positive non négligeable aux systèmes aromatiques. Cette énergie est compensée par une stabilisation artificielle des termes covalents. Ce changement a pour conséquence de sous-estimer la valeur des distances interatomiques entre les atomes de carbones. Par exemple, la distance d'équilibre C-C dans le

graphène passe de 1,42 Å pour REBOII à 1,398 Å avec AIREBO. Compte tenu de la nature des matériaux étudiés dans ce mémoire, essentiellement aromatique, nous avons donc utilisé le formalisme d'addition du potentiel de van der Waals du potentiel AIREBO avec la paramétrisation du potentiel REBOII, sans potentiel de torsion bien entendu. Nous noterons dans la suite REBOII+LJ ce potentiel.

Remarquons qu'il existe plusieurs potentiels permettant de prédire les propriétés physiques des hydrocarbures en phase condensée [Jorgensen 1984], [Allinger 1996], [Jorgensen 1996], [Cornell 1995], [Halgren 1996], [Nath 1998], [Martin 1998], [Sun 1998]. D'ailleurs, la plupart fonctionnent mieux que le potentiel AIREBO. En particulier, les résultats obtenus sur des hydrocarbures insaturés, même si ils sont raisonnables, montrent un manque significatif d'ordre à longue portée, probablement dû à l'absence d'interactions électrostatiques dans le modèle. Cependant, le potentiel AIREBO a été développé dans le but d'être l'appliqué dans des situations où la réactivité est cruciale, ce qui est le cas dans notre étude. Il serait également possible d'utiliser le potentiel LCBOPII développé par Los *et al.* [Los 2005] (implémenté notamment dans le code STAMP [STAMP] du CEA DAM) qui proposent un modèle d'interaction à la fois plus réaliste et plus précis. Pour cela, en plus d'inclure des interactions de longue portée au potentiel REBO, les auteurs ont re-paramétré le potentiel aux courtes distances. Néanmoins, un défaut de ce potentiel est qu'il ne permet de traiter que des systèmes purement carbonés (pas d'interaction carbone-hydrogène ou hydrogène-hydrogène).

IV.3.b.iii. Potentiel image HRTEM

Afin de guider les atomes vers les zones sombres (les franges) de l'image 3D, un potentiel image (U_{HRTEM}), tel qu'indiqué dans l'équation IV.18, est utilisé en plus du potentiel REBOII lors de la trempe simulée. Ce potentiel agit comme un champ externe en imposant au modèle une donnée expérimentale du matériau, à savoir sa nano-texture.

$$U_{HRTEM} = k_{Im} \sum_{n=1}^N I_{Im}(r_i) \quad (\text{équation IV.18})$$

Dans cette équation, $I_{Im}(r_i)$ représente le niveau de gris (allant de zéro à un respectivement pour les voxels noirs et blancs) de l'image 3D à la position r_i de l'atome i . $I_{Im}(r_i)$ est calculé par une interpolation tri-linéaire en utilisant les niveaux de gris de huit des

voxels voisins de celui auquel appartient l'atome i . Le paramètre k_{Im} est un facteur de proportionnalité entre le niveau de gris et le potentiel image. k_{Im} doit être assez fort pour imposer une nano-texture donnée et en même temps il doit être le plus faible possible afin de ne pas affecter la qualité chimique des modèles.

Nous détaillons ci-après les méthodes de simulations auxquelles nous avons eu recours, à savoir la DM, MC et HMC.

IV.3.c. Méthodes de simulations

IV.3.c.i. Simulations de Dynamique Moléculaire (DM)

La simulation par dynamique moléculaire (DM) est une méthode déterministe consistant à intégrer les équations du mouvement de Newton – qui sont classiques et non-relativistes (*i.e.* pour des particules « lourdes » et se déplaçant « lentement ») – et plus particulièrement à résoudre l'équation différentielle dérivée de la seconde loi de Newton (équation IV.19) pour tous les atomes contenus dans une boîte de simulation. De plus, comme la force interatomique est conservative, elle dérive d'une énergie potentielle (équation IV.20).

$$\mathbf{f}_i = m_i \mathbf{a}_i, \text{ avec } \mathbf{a}_i = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (\text{équation IV.19})$$

$$\mathbf{f}_i = - \frac{dU}{d\mathbf{r}_i} \quad (\text{équation IV.20})$$

Dans ces équations, r_i et v_i sont la position et la vitesse de l'atome i , m_i sa masse, a_i son accélération et f_i est la force totale agissant sur cet atome. U est l'énergie potentielle totale du système, par exemple dans le cas d'une simulation IGAR (lors de la trempe simulée) il s'agit de la somme de U_{REBOII} et de U_{HRTEM} .

Ainsi, connaissant la configuration initiale, *i.e.* l'ensemble des vecteurs positions et des vecteurs vitesses $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i\}$ des atomes du système, on peut calculer aisément son énergie potentielle et donc la force agissant sur chaque atome (équation IV.20). Puis, par intégration numérique de l'équation IV.19, il est possible de déterminer la trajectoire (évolution des positions et des vitesses atomiques) au cours du temps.

Il existe de nombreuses manières d'intégrer l'équation (IV.19) [Allen 1987], nous présentons ici l'algorithme de « Verlet vitesse » [Swope 1982] utilisé dans ce travail. Dans cet algorithme, les positions au temps $t+\Delta t$ sont obtenues à partir des positions, vitesses et accélérations au temps t de la manière suivante :

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + (1/2) \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (\text{équation IV.21})$$

Les vitesses au temps $t+\Delta t$ sont quant à elles obtenues à partir des vitesses au temps t et des accélérations aux temps t et $t+\Delta t$:

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + (1/2) [\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t+\Delta t)] \Delta t \quad (\text{équation IV.22})$$

On note que l'intégration des vitesses (équation IV.22) doit se faire en deux étapes puisque les accélérations (donc les forces) aux temps t et $t+\Delta t$ sont nécessaires. En pratique, connaissant $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{v}_i(t)$ et $\mathbf{a}_i(t)$, on commence par déterminer les positions à $t+\Delta t$ en appliquant l'équation IV.21, et on commence l'intégration des vitesses selon $\mathbf{v}'_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + (1/2) \mathbf{a}_i(t) \Delta t$. On peut ensuite déterminer l'énergie et les forces à $t+\Delta t$ puis terminer l'intégration des vitesses : $\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}'_i(t+\Delta t) + (1/2) \mathbf{a}_i(t+\Delta t) \Delta t$. Cet algorithme peut se résumer sous la forme du pseudo-code suivant (figure IV.13) :

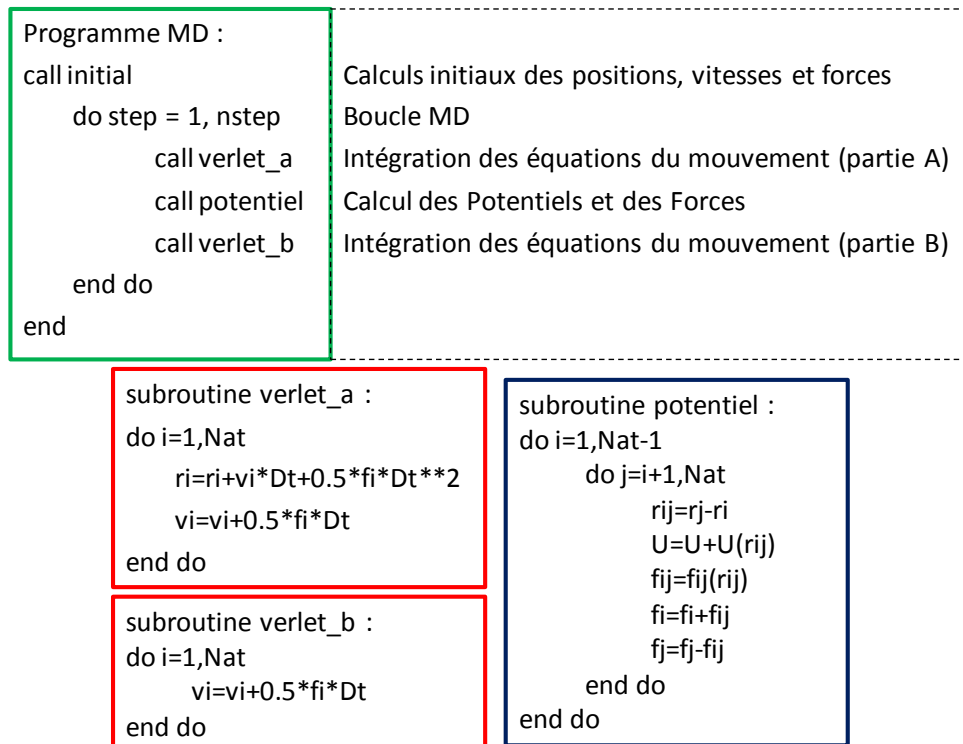


Figure IV.13. Pseudo-code d'un programme de dynamique moléculaire utilisant l'algorithme de « Verlet vitesse ».

En plus du choix de la fonction (champ de force) définissant la surface d'énergie potentielle U , il est également crucial de bien choisir la valeur du pas de temps Δt entre chaque itération. Le pas d'intégration doit être une fraction de la période du mouvement de plus haute fréquence. En particulier, pour des hydrocarbures aromatiques, les fréquences correspondantes aux modes d'élongation sont de $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ entre les paires d'atomes CH et de $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ entre les atomes de carbone, ce qui correspond à des périodes qui sont respectivement d'environ 10 et 20 fs par vibration. Cependant, plus Δt sera petit, plus la durée de calcul réelle sera grande pour un même temps simulé de la dynamique du système. L'augmentation de Δt engendre également des fluctuations de plus en plus importantes de l'énergie totale. Au-delà d'un certain point, ces fluctuations deviennent trop importantes et l'énergie du système n'est alors plus conservée. En conséquence, Δt doit être choisi le plus grand possible, sans toutefois que la conservation de l'énergie totale ne soit compromise. En pratique on utilise un intervalle de temps allant de 0,2 à 0,5 fs selon la température T à laquelle est effectué le calcul. En général plus T est élevée, plus Δt est faible. On utilise également un pas de temps légèrement plus faible si le système contient de l'hydrogène.

Les équations de la DM conservent l'énergie totale du système $E = U + E_c$, où E_c est l'énergie cinétique, ainsi que le moment cinétique total du système $\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$, où $\mathbf{p}_i$ est la quantité de mouvement de l'atome i ($\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$). Dans le cas d'une simulation dite ergodique (*i.e.* où toutes les configurations d'énergie E sont accessibles dynamiquement à partir de la configuration initiale), les configurations visitées le sont donc selon une distribution statistique micro-canonique (ensemble à N , V et E constants).

L'ensemble micro-canonique découle du postulat fondamental de la physique statistique introduit par Boltzmann selon lequel dans un système isolé, à l'équilibre thermodynamique (*i.e.* dont la fonction de distribution qui le décrit ne varie pas au cours du temps), tous les micro-états (ou configurations) $(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}, i=1, N)$ dont l'énergie $E(\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\})$ est égale à l'énergie E du système sont équiprobables. La fonction de partition Q_{NVE} d'un système micro-canonique à l'équilibre est alors uniforme et s'écrit :

$$Q_{NVE} = C \int_{\Gamma} \omega_{NVE}(\Gamma) d\Gamma, \text{ avec } \omega_{NVE}(\Gamma) = \delta(E(\Gamma) - E) \text{ et } d\Gamma = d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (\text{éq. IV.23})$$

où $\Gamma (= \{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\} = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}, i=1, N)$ est un point de l'espace des phases, $\omega_{NVE}(\Gamma)$ est le poids statistique de la configuration Γ , δ représente la fonction de Dirac, et C est une constante de normalisation qui correspond au nombre de micro-états par unité de volume dans l'espace des

phases. Par exemple, pour un système de N particules sphériques indiscernables, $C = (N! h^{3N})^{-1}$, où h est la constante de Planck.

Soit $A(\mathbf{\Gamma}(t))$ la valeur instantanée d'une grandeur (ou propriété) A . La valeur macroscopique observable expérimentalement A_{obs} est la moyenne temporelle de $A(\mathbf{\Gamma}(t))$:

$$A_{obs} = \langle A(\mathbf{\Gamma}(t)) \rangle_t = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A(\mathbf{\Gamma}(t)) dt \quad (\text{équation IV.24})$$

Notons que dans toute simulation de dynamique moléculaire, l'intégrale est remplacée par une sommation sur les événements successifs, avec un pas de temps suffisamment petit.

La notion de temps absente en thermodynamique classique n'est pas plus nécessaire en mécanique statistique et Gibbs a montré qu'à l'équilibre thermodynamique, on peut remplacer la notion de moyenne temporelle par celle de moyenne d'ensemble. Un ensemble est une collection de points $\mathbf{\Gamma}$ de l'espace des phases, associés à une densité de probabilité $\rho_{ens}(\mathbf{\Gamma})$. On a alors :

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{ens} = \int_{\mathbf{\Gamma}} A(\mathbf{\Gamma}) \rho_{ens}(\mathbf{\Gamma}) d\mathbf{\Gamma}, \text{ avec } \rho_{ens}(\mathbf{\Gamma}) = C \frac{\omega_{ens}(\mathbf{\Gamma})}{Q_{ens}} \quad (\text{équation IV.25})$$

Par suite (équations IV.23 et IV.25), il vient :

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{\int_{\mathbf{\Gamma}} A(\mathbf{\Gamma}) \omega_{ens}(\mathbf{\Gamma}) d\mathbf{\Gamma}}{\int_{\mathbf{\Gamma}} \omega_{ens}(\mathbf{\Gamma}) d\mathbf{\Gamma}} \quad (\text{équation IV.26})$$

Dans l'hypothèse ergodique où un système dynamique visitera chaque point de l'espace des phases avec une probabilité proportionnelle à son poids statistique, les moyennes d'ensemble (équation IV.24) et temporelle (équation IV.26) d'une propriété seront identiques.

Par exemple, l'énergie cinétique E_c est la moyenne d'ensemble de la fonction énergie cinétique $E_c(\mathbf{p}^N)$. Le théorème d'équipartition de l'énergie énonce qu'à l'équilibre thermodynamique, l'énergie cinétique d'un système de N particules vaut $\frac{1}{2} k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzmann) par degré de liberté du système, d'où :

$$E_c = \langle E_c(\mathbf{p}^N) \rangle = \frac{3N - N_c}{2} k_B T \quad (\text{équation IV.27})$$

Dans cette équation, N_c est le nombre de contraintes indépendantes. Il peut être choisi égal à 6, ce qui correspond à une invariance du système à la fois par translation dans une direction et par rotation autour d'un axe. Mais généralement, les trois rotations sont peuplées de $k_B T/2$ chacune. Si le système ne translate pas ($\mathbf{P} = \mathbf{0}$), alors $N_c = 3$, sinon $N_c = 0$. Notons que pour un nombre d'atomes très grands, N_c est négligeable même si il n'est pas nul.

L'énergie cinétique instantanée $E_{c\ inst}(\mathbf{p}^N)$ d'un système est donnée par :

$$E_{c\ inst}(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i(\mathbf{t})|^2}{2m_i} \quad (\text{équation IV.28})$$

Dans une simulation ergodique, on peut alors définir la « température cinétique » instantanée du système comme :

$$T_{inst} = \frac{2 E_c(\mathbf{p}^N)}{(3N - N_c)k_B} = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i(\mathbf{t})|^2}{m_i} \quad (\text{équation IV.29})$$

dont la moyenne est égale à la température T du système.

La pression P du système, qui se décompose en un terme cinétique et un terme d'interaction, peut alors être définie par :

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\langle W(\mathbf{r}^N) \rangle}{V}, \text{ avec } W(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{f}_{ij} \quad (\text{équation IV.30})$$

où $W(\mathbf{r}^N)$ est le viriel pour un système dans des conditions périodiques.

Simulations à température imposée :

Nous présentons ici, la distribution canonique et les thermostats utilisés dans ce travail. Dans l'ensemble canonique (ensemble à N , V et T constants), l'énergie totale E peut fluctuer, et la fonction de partition Q_{NVT} du système à l'équilibre s'écrit :

$$Q_{NVT} = C \int_{\Gamma} \omega_{NVT}(\Gamma) d\Gamma, \text{ avec } \omega_{NVT}(\Gamma) = \exp\left(-\frac{E(\Gamma)}{k_B T}\right) \text{ et } d\Gamma = d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (\text{IV.31})$$

Dans une reconstruction IGAR, la température est contrôlée *via* un thermostat d'Andersen [Andersen 1980]. Un tel thermostat permet de fixer la température du système en ajustant périodiquement les vitesses selon une loi de distribution de Maxwell-Boltzmann

correspondant à la température désirée. Dans cette méthode, des particules sont donc échantillonnées aléatoirement à intervalles de temps réguliers et leur vitesse est réattribuée selon cette distribution :

$$\rho(v_{i\alpha}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_i v_{i\alpha}^2}{2k_B T} \right) \quad (\text{équation IV.32})$$

où $\rho(v_{i\alpha})$ est la densité de probabilité pour les composantes v_{ix} , v_{iy} et v_{iz} .

L'avantage de ce thermostat est que, dans la limite d'une trajectoire infiniment longue, il génère un ensemble statistique rigoureusement défini (canonique). Cependant, son aspect stochastique implique que les fonctions qui sont dépendantes du temps sont affectées (en particulier aux temps courts).

Lors de simulations de MD hors équilibre, utilisées pour le calcul de conductivité thermique, la température est contrôlée via un thermostat de Berendsen. Le thermostat de Berendsen [Berendsen 1984] est une méthode homothétique basée sur l'approche de « recalage » des vitesses. Dans cette dernière, les vitesses sont recalculées périodiquement de sorte que l'énergie cinétique donne la température désirée :

$$v_{i,\text{new}}^N = \lambda v_i^N, \text{ avec } \lambda = \left(\frac{T_{\text{new}}}{T_{\text{inst}}} \right)^{1/2} \quad (\text{équation IV.33})$$

où λ est le facteur de recalage des vitesses.

Le thermostat de Berendsen diffère de cette approche car il assigne une constante de temps pour la mise à jour des vitesses, au lieu de supposer qu'elles sont complètement ajustées à la température cible à chaque période de temps. Cette approche suppose que le système est faiblement couplé avec un bain thermique dont la constante de couplage, où la constante de temps de transfert thermique, est τ . La température cinétique instantanée suit une décroissance exponentielle contrôlée par ce temps de relaxation τ :

$$\frac{d(T(t))}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{\text{bain}} - T(t)) \quad (\text{équation IV.34})$$

Par suite, il vient :

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_{\text{bain}}}{T_{\text{inst}}} - 1 \right) \quad (\text{équation IV.35})$$

Malheureusement, le thermostat de Berendsen ne génère pas un ensemble connu (seulement micro-canonique dans la limite de la constante de temps infinie, ce qui ne présente aucun intérêt). Par contre, ce thermostat permet d'éviter la dérive de l'énergie aux temps très longs des simulations dans l'ensemble NVE. Dans cette étude, il est utilisé pour le calcul de la conductivité thermique hors plan (voir la partie IV.5.b. « Calcul des propriétés thermiques » ci-après).

IV.3.c.ii. Simulations de Monte-Carlo (MC) Metropolis

La méthode Monte Carlo (MC) est une approche probabiliste, utilisant des nombres aléatoires. En physique statistique, l'échantillonnage de MC est souvent utilisé afin de générer des configurations $\{\mathbf{r}^N\}$ selon la distribution de Boltzmann d'un ensemble canonique ($\{NVT\}$) en utilisant un potentiel modèle. Comme l'énergie totale E du système peut s'écrire comme la somme entre un terme d'énergie cinétique E_c ne dépendant que des vitesses des particules et un terme d'énergie potentielle U qui ne dépend que des positions, alors d'après les équations IV.26 et IV.31, toute fonction thermodynamique peut être exprimée comme la somme entre un terme idéal (gaz parfait) connu de façon analytique et un terme d'excès, nécessitant l'évaluation de l'intégrale configurationnelle :

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int A(\mathbf{p}^N) \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) d\mathbf{p}^N}{\int \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) d\mathbf{p}^N} + \frac{\int A(\mathbf{r}^N) \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N} \quad (\text{équation IV.36})$$

IV.3.c.ii.-1- Intégration de MC :

Le principe des méthodes de type Monte Carlo consiste à utiliser des générateurs de nombres aléatoires afin de calculer les intégrales du terme d'excès. En effet, en générant aléatoirement un ensemble de m configurations à N particules $\{\mathbf{r}_1^N, \dots, \mathbf{r}_m^N\}$, si m est suffisamment grand, alors la sommation sur ces configurations converge vers la moyenne d'ensemble du terme d'excès de la propriété A .

Cependant, cette méthode n'est pas adaptée pour des systèmes denses (liquides ou solides). En effet, à ces densités la méthode de MC échantillonne la plupart du temps des

configurations de faible poids statistique (recouvrement des atomes, ce qui entraîne de très fortes énergies potentielles) et la convergence ne se fait pas.

IV.3.c.ii.-2- Monte Carlo Metropolis :

La méthode de Monte-Carlo Metropolis [Metropolis 1953] améliore la méthode d'intégration de MC en introduisant la notion d'échantillonnage préférentiel. L'idée de cette méthode est, plutôt que de générer les configurations aléatoirement et de les pondérer avec le terme en $\exp(-U/k_B T)$, de générer une suite de configurations (chaîne de Markov) où chacune d'entre elles est visitée avec une probabilité de $\exp(-U/k_B T)$ et de les pondérer également. La moyenne d'ensemble du terme d'excès d'une propriété A devient alors :

$$\langle A \rangle_{\text{NVT}}^{\text{ex}} = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m A(\mathbf{r}_i^N) \quad (\text{équation IV.37})$$

Afin de respecter la loi de distribution canonique, la probabilité d'accepter la transition d'un point $\mathbf{r}_A^N$ (de l'espace des configurations) vers un point $\mathbf{r}_B^N$ doit obéir au critère d'acceptation suivant :

$$A(\mathbf{r}_A^N \rightarrow \mathbf{r}_B^N) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) & \text{si } \Delta U > 0 \\ 1 & \text{si } \Delta U \leq 0 \end{cases}, \text{ avec } \Delta U = U(\mathbf{r}_B^N) - U(\mathbf{r}_A^N) \quad (\text{IV.38})$$

Ainsi, un déplacement sera toujours accepté si il fait diminuer l'énergie du système ($U(\mathbf{r}_B^N) < U(\mathbf{r}_A^N)$). Par contre, si le déplacement est énergétiquement défavorable ($U(\mathbf{r}_B^N) > U(\mathbf{r}_A^N)$), le déplacement sera accepté avec une probabilité correspondant au poids de Boltzmann.

La méthode de MC, ne faisant pas explicitement référence au temps, elle ne permet pas d'analyser directement les cinétiques. Le principal avantage de cette méthode réside dans la possibilité d'être adaptée aisément dans n'importe quel ensemble. Wood [Wood 1968] a été le premier à montrer que la méthode de MC pouvait être étendue à l'ensemble isotherme-isobare ({NPT}).

IV.3.c.ii.-3- Monte Carlo Isotherme-Isobare :

Dans cet ensemble, la pression est fixée et le volume de la boîte de simulation peut fluctuer. Dans ce cas, le schéma de Metropolis est implémenté par la génération d'une chaîne

de Markov d'états dont la distribution limite est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{PV+U(s^N; L)}{k_B T} + N \ln V\right)$, où $s^N = \mathbf{r}^N/L$ sont les coordonnées réduites, L étant la longueur des côtés de la boîte. Un déplacement de MC dans l'ensemble {NPT} consiste, soit en un déplacement aléatoire d'une particule, soit en un changement aléatoire du volume (ici de manière isotrope), et est symbolisé par $(s_A^N; L_A) \rightarrow (s_B^N; L_B)$. La loi de distribution isotherme-isobare est alors engendrée par le critère d'acceptation suivant :

$$A((s_A^N; L_A) \rightarrow (s_B^N; L_B)) = \min \left(1, \exp \left[-\frac{\Delta U + P \Delta V}{k_B T} + N \ln \frac{V_B}{V_A} \right] \right) \quad (\text{éq. IV.39})$$

où $\Delta U = U(s_B^N; L_B) - U(s_A^N; L_A)$ et $\Delta V = V_B - V_A$.

Cette méthode est bien adaptée aux fluides mais n'est pas tout à fait correcte pour un solide (cristallin ou non) car les changements de volume sont des dilatations/compressions isotropes dans la cellule de simulation qui permettent de fixer la pression *i.e.* la trace du tenseur de contraintes. Ce tenseur est défini comme :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \text{ avec } \sigma_{\alpha\beta} = \frac{F_{\alpha\beta}}{S_{\alpha\beta}} \quad (\text{équation IV.40})$$

Dans une simulation à pression constante (« constant stress »), ce que l'on cherche à fixer c'est l'ensemble des éléments individuels du tenseur de contraintes. Une méthode permettant de réaliser cela est la méthode de Parrinello-Rahman qui permet de faire varier indépendamment les trois dimensions et trois angles définissant la cellule de simulation. Dans ce travail, nous avons adopté une approche plus simple, bien que moins strictement correcte, qui consiste à faire varier indépendamment par choix aléatoire le volume selon l'une des trois dimensions de la boîte tout en gardant les trois angles fixés à 90°. En appliquant cette méthode avec le critère donné à l'équation IV.39, on fixe les trois composantes diagonales du tenseur de contraintes à une valeur donnée (0 dans toutes les simulations présentées dans ce mémoire).

Cependant, l'approche de MC est coûteuse car les atomes sont déplacés un par un et les énergies sont calculées après chaque déplacement. On peut alors tirer avantage des méthodes de MC et de DM en utilisant une approche hybride.

IV.3.c.iii. Simulations de Monte-Carlo Hybride (HMC)

La méthode de Monte-Carlo Hybride (HMC) est une méthode de Monte-Carlo Metropolis qui génère des configurations dans l'ensemble NVT. L'originalité de cette méthode, est que les mises à jour des configurations ne se font pas pour des déplacements atomiques individuels aléatoires mais pour de courtes trajectoires de DM permettant de déplacer tous les atomes simultanément.

A partir d'une configuration donnée d'énergie potentielle connue, on génère une nouvelle configuration de la manière suivante :

- 1) Génération de vitesses initiales selon une statistique de Maxwell-Boltzmann à la température d'étude.
- 2) Réalisation d'une courte trajectoire de DM de longueur $\tau = n_{DM} \Delta t$ (où n_{DM} est le pas de temps et Δt est l'intervalle de temps).
- 3) Acceptation ou rejet de la nouvelle configuration avec un critère d'acceptation donné par une distribution canonique : $A(\mathbf{r}_A^N \rightarrow \mathbf{r}_B^N) = \min \left(1, \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right] \right)$.

L'intérêt de cette méthode est que le critère d'acceptation ne dépend que de la conservation de l'énergie, qui est un principe assuré en MD. Ainsi, on peut utiliser des pas de temps importants tout en conservant un bon taux d'acceptation (bien que la conservation de l'énergie diminue avec la taille du système).

Afin de réaliser des simulations dans l'ensemble NPT, nous couplons ces pas de HMC à volume constant avec des pas de changement de volume unidirectionnels à pression constante, acceptés selon le critère de MC isotherme-isobare (voir l'équation IV.39).

Dans le code, on réalise 70% de pas de MD et 30% de pas de changement de volume, et les longueurs des trajectoires et les variations de longueurs de la boîte sont ajustées au cours de la simulation HMC de sorte que les configurations générées soient acceptées avec une probabilité de 50%.

IV.3.d. Optimisations et parallélisations des algorithmes

Le code de reconstruction IGAR, très coûteux en temps de calcul, a été optimisé et parallélisé afin de pouvoir modéliser des systèmes suffisamment grands et dont la structure a atteint la convergence.

L'optimisation du code de DM s'effectue en optimisant la génération des listes d'atomes voisins par découpage de la boîte de simulation en cellules [Allen 1987]. Nous présentons cette approche dans ce qui suit.

IV.3.d.i. Listes de voisins de Verlet

Le calcul « brut » des forces et des énergies s'effectuant sur toutes les paires atomiques (voir la figure IV.13), le temps de calcul réel (par opposition au temps de simulation) du code de DM varie de façon quadratique avec le nombre d'atomes. Afin de réduire ces coûts calculatoires il est commun d'utiliser la méthode des listes d'atomes voisins de Verlet [Verlet 1967]. Comme le montre la figure IV.14, cette méthode consiste à identifier dans un premier temps les paires d'atomes susceptibles d'interagir, *i.e.* celles dont la distance est proche du rayon de coupure r_{cut} du potentiel.

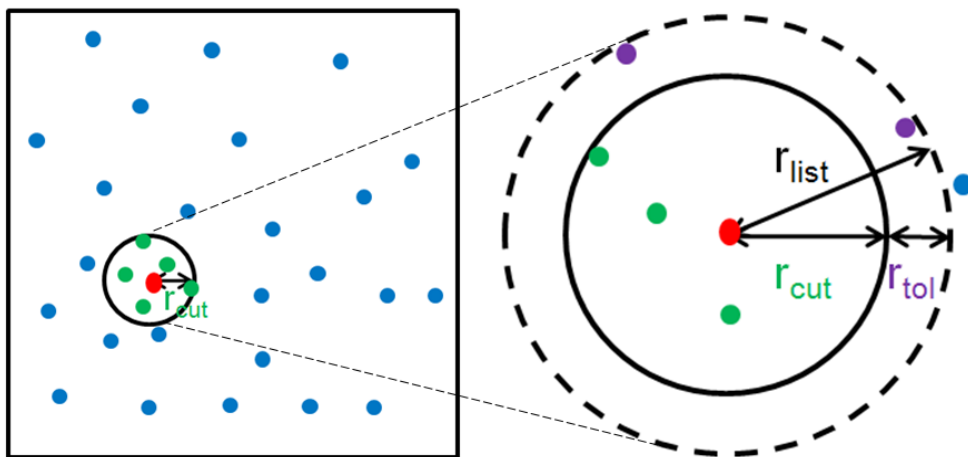


Figure IV.14. Représentation de la méthode des listes de voisins de Verlet. A chacun des atomes de la boîte de simulation (*e.g.* ici l'atome rouge) est attribuée une liste d'atomes voisins susceptibles d'interagir avec lui (les atomes verts et violets).

En pratique, on génère à un instant t , la liste des paires pour lesquelles la distance interatomique r_{ij} est inférieure à r_{list} , avec $r_{list} = r_{cut} + r_{tol}$ où r_{tol} est le « rayon de tolérance ». On peut ensuite utiliser cette liste pour le calcul des énergies et des forces jusqu'à ce qu'un atome se déplace de plus de $r_{tol}/2$. En effet, au-delà de cette distance il devient possible

qu'une distance interatomique initialement supérieure à r_{list} soit devenue inférieure à r_{cut} . Il faut donc mettre à jour cette liste.

Avec cette méthode, le temps de calcul des forces et des énergies devient alors proportionnel au nombre de paires interatomiques dans les listes de voisins, auquel il faut additionner le temps de mise à jour de ces listes. La fréquence de mise à jour des listes est inversement proportionnelle au rayon de tolérance r_{tol} choisi tandis que le nombre de paires interatomiques dans les listes augmente avec r_{tol} . Il existe donc un rayon de tolérance optimal r_{tol}^{opt} . Néanmoins, ce dernier augmente avec le nombre d'atomes dans la boîte simulation car la mise à jour des listes se fait d'autant plus souvent qu'il y a de plus en plus d'atomes (la probabilité qu'un atome se déplace d'une valeur donnée augmente avec le nombre d'atomes).

IV.3.d.ii. Mise à jour des listes par découpage en cellules de la boîte de simulation

Lors de la mise à jour d'une liste, les distances interatomiques sont calculées entre un atome donné et tous les autres atomes. Pour éviter des calculs de distances inutiles, il suffit de considérer un espace plus petit autour de la sphère de rayon r_{list} . Pour cela, comme indiqué sur la figure IV.15, la boîte de simulation est découpée en cellules de longueur r_{list} et l'espace dans lequel est recalculée chaque liste est contenu dans la cellule à laquelle appartient l'atome considéré ainsi que ses 26 cellules voisines dans le volume (en jaune sur la figure IV.15) [Knut 1973]. De cette façon, la sphère de rayon r_{list} de l'atome considéré ne peut pas être à l'extérieur de cette boîte réduite.

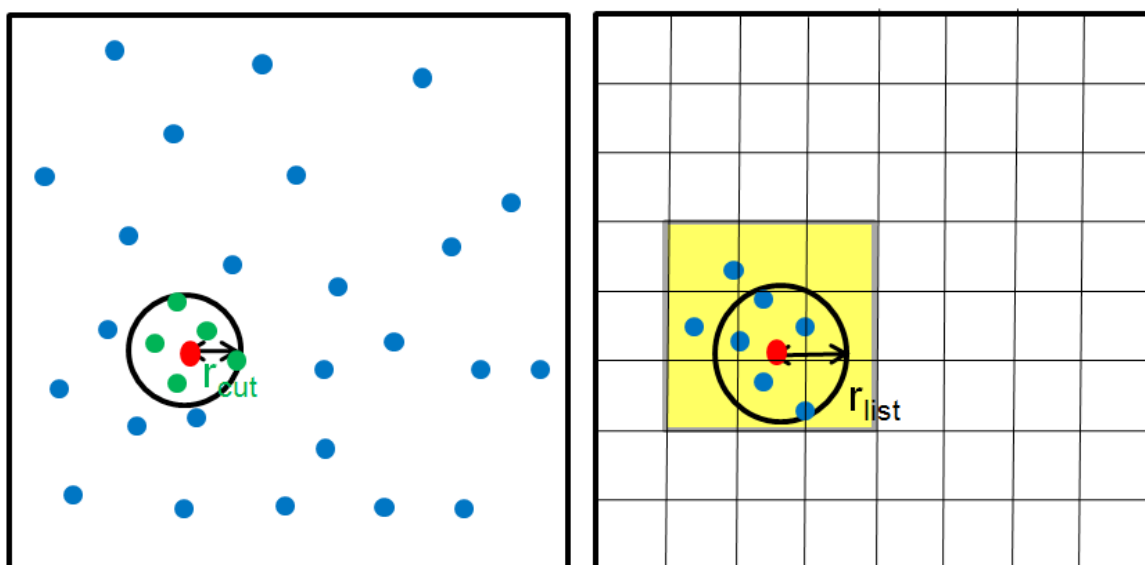


Figure IV.15. Représentation de la mise à jour des listes par la méthode du découpage en cellules de la boîte de simulation. A gauche : génération d'une liste entre un atome (en rouge)

est tous les autres atomes. A droite : génération d'une liste entre ce même atome et les atomes contenus dans une boîte réduite (en jaune).

Ainsi, le coût calculatoire (*i.e.* le temps de calcul réel et la mémoire RAM utilisée) du code de DM évolue de façon quasi-linéaire avec la taille du système. De plus, le rayon de tolérance optimal r_{tol}^{opt} n'est presque plus dépendant du nombre d'atomes total.

En pratique, nous avons déterminé, sur un cristal de diamant, que le gain de temps de calcul obtenu grâce à la seule optimisation de la génération des listes d'atomes voisins varie comme $t_{list}/t_{list+cell} \sim 1,3 + 7.10^{-7} N_{at}$ (où « t_{list} » est le temps de calcul obtenu en optimisant le code brut par la création de liste de voisins et « $t_{list+cell}$ » est le temps de calcul obtenu en optimisant la génération des listes d'atomes voisins par découpage de la boîte de simulation en cellules). Notons que les rayons de tolérance optimaux ne sont pas les mêmes pour les deux versions du code (dans la première version r_{tol} dépend de la taille du système). Cette faible amélioration s'explique par le fait que la seule sous-routine affectée par cette optimisation est celle qui réalise la mise à jour des listes. Or, les sous-routines qui entrent dans le calcul du potentiel REBO sont très largement majoritaires au niveau du temps de calcul (pour des systèmes de moins de 10^6 atomes). Par ailleurs, nous avons constaté que les temps de calcul ainsi que les rayons de tolérance optimaux sont peu dépendants de la température entre 0 K et 8000 K (domaine de température de la trempe).

IV.3.d.iii. Parallélisations

Le code a été parallélisé *via* l'interface de programmation openMP afin de réaliser des calculs en parallèle sur des ordinateurs à mémoire partagée. Lors d'un tel calcul, les boucles de calcul sont décomposées en listes de tâches (ou « threads ») à effectuer et chacune des sous-listes est calculée de manière parallèle sur un des processeurs (ou CPUs). Le formalisme openMP permet de gérer un programme avec des boucles parallélisées et d'autres qui ne le sont pas. Aussi, pour éviter que les processus ne se perturbent les uns les autres, il est nécessaire de définir des variables « privées » qui sont propres à chaque « thread » et des variables « partagées » qui sont communes à plusieurs « threads ». Pour ce qui suit, il faut aussi introduire la directive « `reduction(op:var)` » qui permet de réduire la variable *var* par l'opérateur *op* en sortie de la section parallélisée (*e.g.*, `reduction(+:var)` permet de sommer toutes les variables privées *var* à la fin de la parallélisation).

Par exemple, la figure IV.16 montre la parallélisation d'une boucle, dans laquelle la variable « l » représente la liste des paires atomiques (i,j) pour lesquelles il faut calculer l'énergie U et les forces f . Dans un calcul mono CPU la liste est traitée en série, tandis que dans un calcul parallèle, la liste est découpée en tâches qui sont traitées de manière parallèle par les N CPUs.

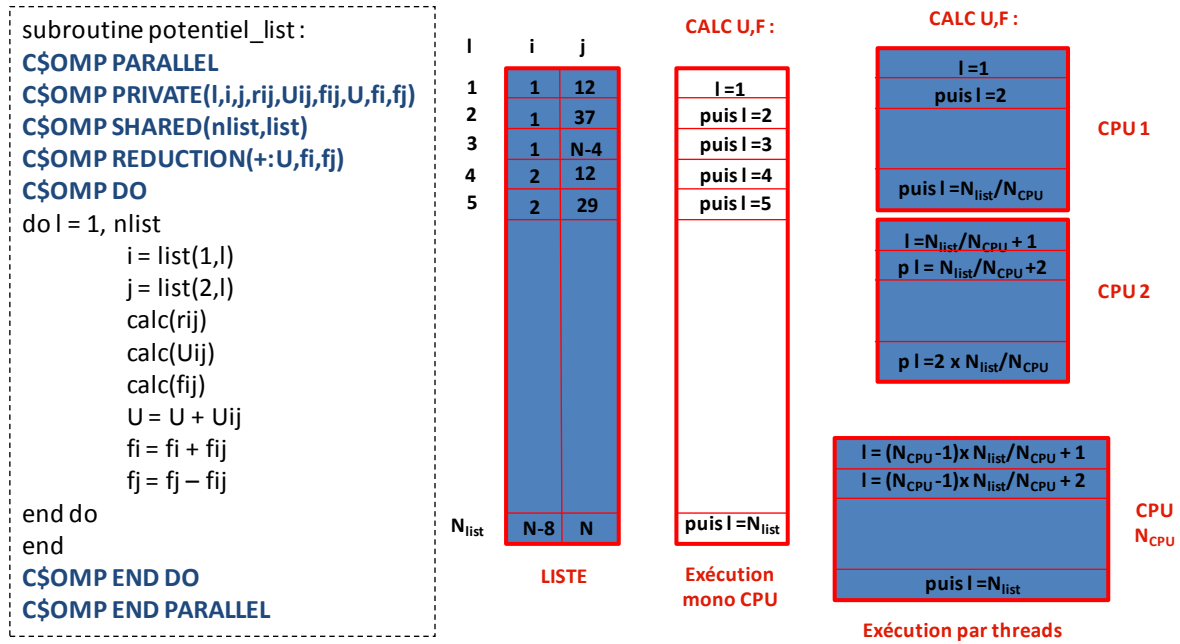


Figure IV.16. Exemple de parallélisation *via* le formalisme openMP.

La parallélisation peut s'effectuer sur la plupart des boucles du code. Cependant, il n'est pas toujours efficace de paralléliser toutes les parties du code qui sont parallélisables. En effet, d'une part le gain en temps de calcul est négligeable quand on parallélise certaines parties du code. D'autre part, la parallélisation du code implique un surcoût de mémoire et donc une limitation dans la capacité à réaliser des calculs sur un grand nombre d'atomes. En particulier, l'utilisation initiale de la directive « reduction » – *i.e.* la mise en mémoire de listes de variables, calculées *via* des CPUs distincts, et l'addition de ces variables après la parallélisation afin que des CPUs n'écrivent pas à des endroits auxquels aurait dû écrire un autre CPU –, s'est montrée beaucoup trop vorace en terme d'utilisation de la mémoire. Le code a alors été modifié afin de s'affranchir de cette directive dans la sous-routine « V_R » (*i.e.* le calcul du potentiel répulsif). Néanmoins, pour cela, les calculs dans les sous-routines « V_R » et « Verlet_lists » (*i.e.* les mises à jour des listes) doivent être effectués sur les couples d'atomes voisins comptés deux fois (par symétrie) au lieu d'une seule fois si bien que le temps de calcul de ces boucles est augmenté d'un facteur 2 environ. Par ailleurs, plusieurs

parties du code ont été regardées séparément et nous avons montré que certaines parties du code sont parallélisables avec une plus grande efficacité (en termes de temps de calcul) que d'autres. En particulier, sur un PyC LR AP contenant $\sim 2.10^4$ atomes, les temps de calcul relatifs avant et après la parallélisation du code sont respectivement de 84 et 88% pour la sous-routine « $b_{ij}V_A$ » (*i.e.* le calcul de la partie attractive du potentiel), 8 et 4% pour la sous-routine « V_R », 4 et 3% pour la sous-routine « U_{HRTM} » (*i.e.* le calcul du potentiel image), et 2 et 1% pour la sous-routine « Verlet_lists ». Les autres parties du code nécessitent individuellement des temps de calcul relativement négligeables. Ensuite, on constate que l'amélioration du temps de calcul des différentes parties du code parallélisées (et donc le temps de calcul total) ne se fait pas de façon linéaire avec le nombre de processeurs comme on pourrait s'y attendre dans le cas idéal (*i.e.* en divisant le temps de calcul avec un seul CPU par le nombre de CPUs). Une façon de représenter cette amélioration est de regarder l'« accélération » du temps de calcul (ou « speed-up »), – *i.e.* le temps de calcul avec un CPU par rapport au temps de calcul avec N CPUs en fonction du nombre de CPUs. Les courbes de « speed-up » des différentes parties du code MD montrent que l'amélioration en temps de calcul se fait de manière quasi-linéaire et avec une pente de $\sim 0,7$ jusqu'à 70 CPUs pour les sous-routines « V_R » et « Verlet_lists », tandis que les autres sous-routines deviennent non-linéaires à partir de ~ 30 CPUs. En particulier, la sous-routine « $b_{ij}V_A$ » à un « speed-up » quasi-linéaire de pente $\sim 0,4$ jusqu'à 30 CPUs, suivie d'une partie non linéaire jusqu'à 70 CPUs avec un maximum de $t_{1CPU}/t_{NCPU} \sim 15$. Or, comme cette sous-routine est de loin la plus longue, le « speed-up » du code suit la même évolution. Par ailleurs, du fait des parallélisations, les calculs de DM sont limités à des systèmes contenant au plus 4.10^5 atomes. Cependant, ceci pourrait sans doute être largement amélioré en s'affranchissant de la directive « reduction » dans la sous-routine « $b_{ij}V_A$ ».

IV.3.e. Optimisations des paramètres de reconstruction IGAR

Comme cela a été montré par Leyssale *et al.* [Leyssale 2012], la vitesse de trempe et le potentiel image ont un fort effet sur la structure des modèles obtenus. En effet, la présence de défauts (par rapport au graphite) dans les modèles sont causés à la fois par une vitesse de trempe trop rapide (effet non souhaité) et par le potentiel image (effet souhaité).

IV.3.e.i. Choix de la rampe de vitesses de trempe

L'optimisation de la rampe de vitesses de trempe consiste en un choix judicieux des vitesses de trempe en fonction de la température. En particulier, la rampe de vitesses de

trempe optimale doit être non uniforme avec une vitesse de trempe minimale autour du point de fusion du carbone (*i.e.* entre ~ 4000 et 5000 K). De cette façon, la majorité du calcul se concentre dans la partie de la simulation où le matériau se forme. Afin de déterminer la rampe optimale, nous avons étudié l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de la température, pour plusieurs vitesses de trempe (figure IV.17).

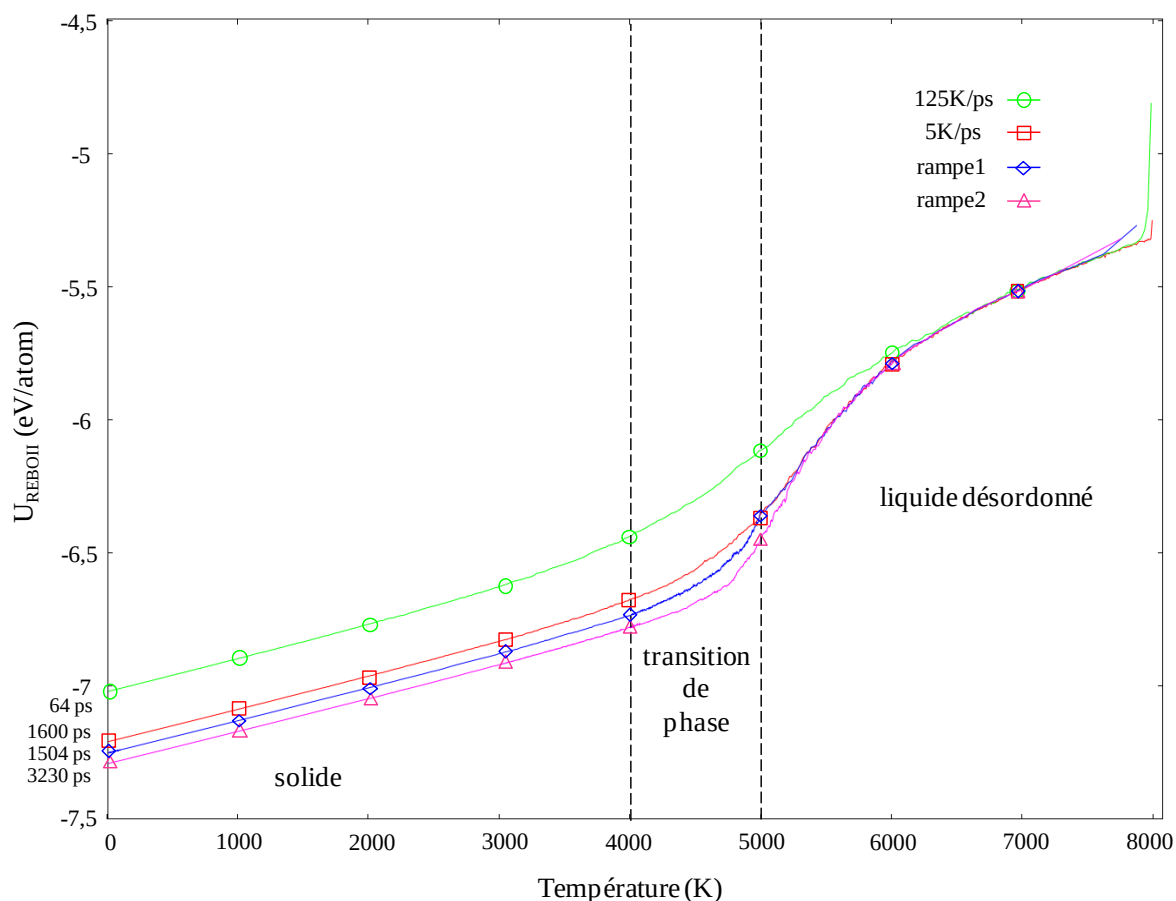


Figure IV.17. Courbes de trempes simulées (potentiel REBOII en fonction de la température) pour différentes trempes, sur un PyC LR AP contenant environ 20000 atomes et avec $k_{IM} = 2\text{eV}$. Des trempes uniformes sont indiquées en vert (125 K/ps), et en rouge (5 K/ps). La rampe utilisée par Leyssale *et al.* est en bleu (rampe 1), et celle optimisée dans cette étude est en rose (rampe 2). Les temps de simulation sont aussi reportés (en bas à gauche, en ps).

Sur la figure IV.17, on observe que l'énergie potentielle est correctement minimisée lorsque la vitesse de trempe atteint une certaine valeur seuil, sur un domaine de température donné. En effet, entre 8000 et 6300 K une vitesse de trempe de 125 K/ps aura le même effet sur l'énergie potentielle qu'une vitesse de trempe plus basse (*e.g.* 5 K/ps). Puis, pour des températures inférieures à 6300 K, on voit clairement que l'énergie potentielle diminue brusquement si on utilise une vitesse de trempe plus basse que 125 K/ps, et ainsi de suite ...

Ces brusques diminutions d'énergie dépendantes de la vitesse de trempe sont probablement liées à l'apparition de réorganisations texturales au sein du modèle (comme peut-être la formation des dislocations, ...). Avec cette méthode, la minimisation de l'énergie se fait avec un temps de simulation optimal (*i.e.* le plus faible possible). La rampe utilisée dans cette étude (en rose), notée « rampe 2 », est détaillée dans le tableau IV.1.b). La rampe utilisée par Leyssale *et al.* [Leyssale 2012], notée « rampe 1 », est aussi reportée (en bleu) pour comparaison et est détaillée dans le tableau IV.1.a.

Tableau IV.1.a) Rampe de vitesses de trempe utilisée par Leyssale *et al.* [Leyssale 2012].

$T.10^3$ (K)	8-7	7-6	6-5	5-4	4-3	3-2	2-1	1-0
$\partial T/\partial t$ (K/ps)	125	25	5	1	5	25	125	125

Tableau IV.1.b) Rampe de vitesses de trempe utilisée pour cette étude.

$T.10^3$ (K)	8-6,3	6,3-5,8	5,8-5,6	5,6-5,2	5,2-4	4-3	3-2	2-0
$\partial T/\partial t$ (K/ps)	125	25	5	2	0,5	2	25	125

Pour des raisons de temps de calcul, la rampe n'a pas été optimisée en deçà de 5000 K (température pour laquelle la vitesse de trempe optimale trouvée est de 0,25 K/ps). En effet, dans la continuité de cette optimisation, une troisième rampe a aussi été testée. Celle-ci est similaire à la rampe du tableau IV.1.b, mais avec une vitesse de trempe minimum v_{min} de 0,25 K/ps entre 5200 et 4000 K. Cependant, nous avons jugé que les temps de calcul avec cette rampe étaient trop importants.

En utilisant ces différentes rampes (et plusieurs autres) dans le cas du PyC LR AP présenté dans [Leyssale 2012] (avec la même densité et la même image HRTEM), nous avons montré que les rampes 1 et 2 permettent d'atteindre la convergence structurale en termes d'atomes di-, tri- et tétra- coordonnés (alors que ce n'est pas encore tout à fait le cas pour la rampe uniforme de 5 K/ps). De plus, la rampe 2 permet de s'approcher davantage de la convergence structurale en termes de distribution de cycles et de clusters de cycles hexagonaux (voir la partie IV.4.c ci-dessous pour la définition de ces notions). Nous avons également estimé que pour vraiment atteindre cette convergence il faudrait réaliser des

simulations au moins deux fois plus longues que celle effectuée avec la rampe 2. Par exemple, avec l'utilisation de la troisième rampe (qui est $\sim 1,7$ fois plus longue que la rampe 2), le taux d'atomes hexagonaux (C_6) atteint $\sim 95\%$, au lieu de $\sim 93\%$ avec la rampe 2, $\sim 88\%$ avec la rampe 1, $\sim 80\%$ avec la rampe uniforme de 5K/ps et $\sim 55\%$ avec la rampe uniforme de 125K/ps.

Par ailleurs, nous avons également retrouvé la même optimisation de la rampe de vitesses de trempe en utilisant $k_{IM} = 4\text{eV}$, sur ce même matériau et pour un système de taille équivalente.

Par contre, en réalisant ce même type d'étude sur des modèles de $12,4 \times 12,4 \times 12,4 \text{ nm}^3$ (soit $\sim 2.10^5$ atomes) pour le même matériau, nous avons obtenu une autre optimisation de la rampe de vitesses de trempe : les températures de transition trouvées sont plus élevées, à savoir 6,8 ; 6,4 ; 5,9 et 5,6 $\cdot 10^3 \text{ K}$ au lieu de 6,3 ; 5,8 ; 5,6 et 5,2 $\cdot 10^3 \text{ K}$ pour un système de $\sim 2.10^4$ atomes. Néanmoins, dans la partie « Résultats » sur les PyCs, les reconstructions sont toutes réalisées avec la rampe 2, quelques soient leurs tailles, afin de pouvoir comparer les modèles entre eux.

IV.3.e.ii. Choix du potentiel image optimal

En comparant les profils énergétiques au cours de la trempe de simulation, pour les deux contributions à l'énergie potentielle (*i.e.* $U_{REBOII} = f(T)$ et $U_{HRTEM} = f(T)$), effectuées avec $k_{IM} = 2$ et 4 eV, Leyssale *et al.* [Leyssale 2012] avaient opté pour la valeur de 2 eV. En effet, avec cette valeur les atomes se positionnaient sur les franges de l'image 3D (forte diminution de U_{HRTEM}) dans la même gamme de température où les liaisons se formaient (forte diminution de U_{REBOII}), ce qui paraissait un avantage par rapport aux simulations effectuées avec $k_{IM} = 4 \text{ eV}$ pour lesquelles les atomes se positionnaient dans un premier temps sur les franges puis se solidifiaient dans un second temps (à plus basse température). Néanmoins, comme le montre la figure IV.18, la comparaison des images HRTEM expérimentales et simulées tendent à favoriser le choix de $k_{IM} = 4\text{eV}$ plutôt que 2 eV. Rappelons ici que les comparaisons entre les images expérimentales et simulées se font en termes de propriété d'image et non pas de pixel à pixel.

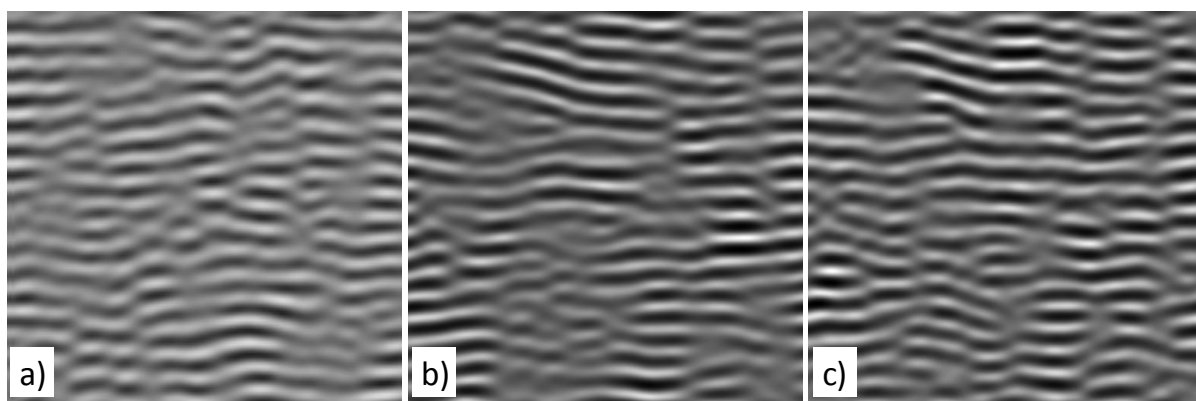


Figure IV.18. Images HRTEM expérimentale (a), et simulées avec la rampe optimisée et $k_{IM} = 2\text{ eV}$ (b) et 4 eV (c) pour un PyC LRe AP contenant environ 25000 atomes, après relaxation des contraintes à 300 K.

Sur la figure IV.18, il apparaît en effet que l'image obtenue avec $k_{IM} = 4\text{ eV}$ (c) est un peu plus proche de l'image expérimentale (a), notamment en ce qui concerne l'ondulation et la longueur des franges (l'utilisation de $k_{IM} = 2\text{ eV}$ (b) donne des franges à la fois trop « lisses » et trop longues). Cette étude montre qu'il est nécessaire d'imposer un potentiel image assez fort pour générer la nano-texture souhaitée. En outre, ce « lissage » des franges est en partie explicable par le processus IGAR lui-même. En effet, nous avons montré qu'en répétant ce processus sur une image HRTEM simulée, le modèle obtenu est légèrement plus ordonné (*i.e.* franges plus lisses et plus longues, pics des PDFs/ $S(Q)$ plus intenses, taux d'atomes trivalents plus important, ...) que le modèle obtenu à partir de l'image expérimentale. Cet effet peut être imputé à la synthèse de l'image 3D, à la taille du modèle, ou encore à la relaxation du modèle.

IV.3.e.iii. Prise en compte de l'hydrogène

Les PyCs LR et LRe tels que préparés contiennent une faible proportion d'hydrogène (respectivement 0,7 et 2,5% atomiques, tels que mesurés par SIMS et ERDA). Ces taux d'hydrogènes doivent être incorporés au sein des modèles afin de s'assurer une modélisation aussi fidèle que possible à la réalité. Or, nous ne savons pas a priori où sont localisés ces atomes d'hydrogène car les images HRTEM ne permettent pas de clairement les distinguer des atomes de carbone dans de tels matériaux.

Nous avons donc dans un premier temps effectué des simulations IGAR aux densités et compositions expérimentales. Après reconstruction, il est apparu que, à la fois pour le PyC LR AP et le PyC LRe AP, les hydrogènes peuvent se localiser en bord de plan (notés

« H_{BdP} ») mais aussi en forte proportion sur les plans basaux (notés « H_{Bas} ») comme dans le graphane. Cependant, cette dernière localisation nous paraît peu réaliste pour de tels matériaux denses carbonés ayant connus des températures supérieures à 1000°C. On s'attendrait à ce que la plupart des hydrogènes se trouvent en bord de plan. Nous avons confirmé ce point en constatant que le taux de H_{BdP} augmente significativement avec l'amélioration de la rampe de vitesse de trempe. La présence d'hydrogènes sur les plans est donc certainement due à un manque de convergence des simulations. Nous avons alors reconstruit des modèles (PyCs LR AP et LRe AP de $6,2 \times 6,2 \times 6,2 \text{ nm}^3$) contenant de 1 à 4 %_{at.} H, avec la rampe optimisée (rampe 2), afin d'étudier la répartition des H_{BdP} et des H_{Bas} (voir la figure IV.19).

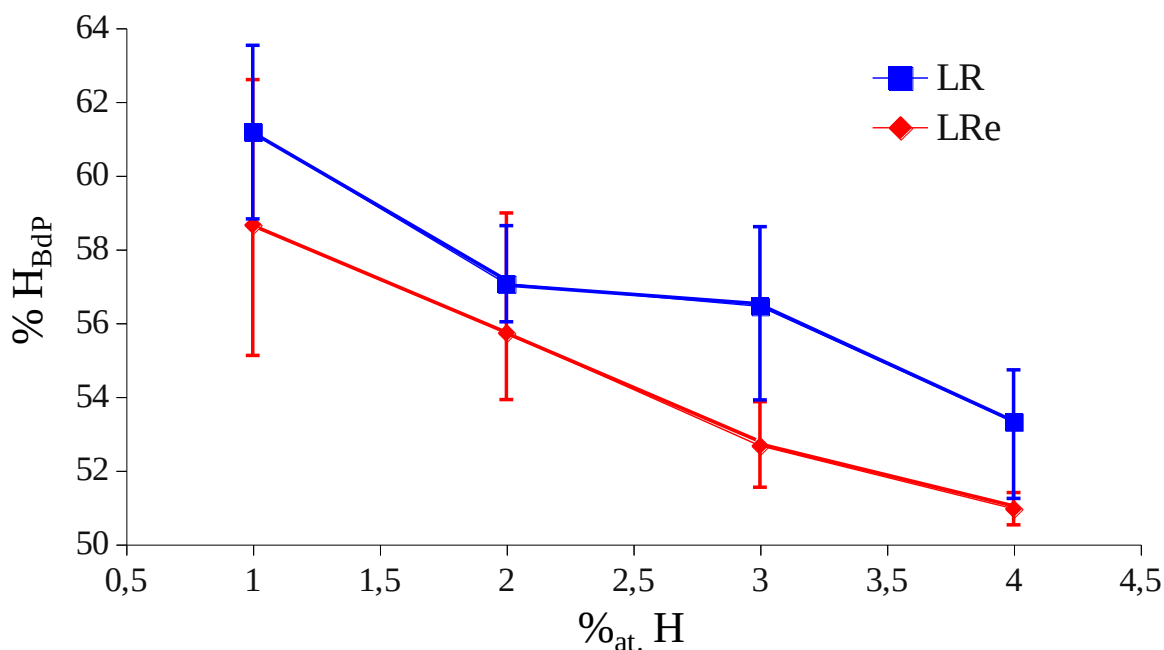


Figure IV.19. Proportion d'hydrogènes en bord de plan (H_{BdP}) en fonction du pourcentage atomique d'hydrogènes (%_{at.} H), pour des reconstructions de modèles de $6,2 \times 6,2 \times 6,2 \text{ nm}^3$ réalisées sur des PyCs LR AP (carrés bleus) et LRe AP (losanges rouges), avec la rampe optimisée et avec $k_{IM} = 2\text{eV}$ sur les atomes de carbone et d'hydrogène.

Sur la figure IV.19, on constate que plus le taux d'hydrogènes total est faible plus la proportion d'hydrogènes en bord de plan est importante, ce qui confirme le fait que cette localisation est plus favorable pour de tels matériaux. On remarque aussi que le taux de H_{BdP} est légèrement plus fort pour le PyC LR (AP) que pour le PyC LRe (AP). Pourtant, on s'attendrait à ce que la proportion de H_{BdP} soit plus forte dans des modèles qui comportent

davantage de bords de plan. Notons cependant la forte incertitude sur les résultats obtenus (moyennés sur 3 calculs).

Dans ces simulations, le paramètre k_{IM} est appliqué à la fois sur les atomes de carbone et d'hydrogène. Nous avons également étudié l'influence du potentiel image sur le placement des hydrogènes. Ainsi, nous avons réalisé des simulations en appliquant différents potentiels image ($k_{IM} = 0, 2$, et 4 eV) sur les atomes d'hydrogène. Il est apparu que plus le potentiel image appliqué sur les hydrogènes est fort, plus la proportion de H_{BdP} est importante. Cependant, bien que cette augmentation soit relativement efficace elle n'est pas suffisamment significative pour obtenir la totalité des hydrogènes en bord de plan : au mieux, on peut estimer qu'au moins 20 à 30% des hydrogènes se trouveront toujours sur les plans basaux en combinant les effets du potentiel image et de la rampe.

Dès lors, nous avons déterminé la proportion d'atomes d'hydrogène à insérer initialement dans le système pour que le pourcentage d'hydrogène en bord de plan soit proche du pourcentage d'hydrogène mesuré expérimentalement. Nous avons trouvé qu'un taux initial de 1 et 4,5 %_{at. H}, respectivement pour les PyCs LR et LRe AP, permet d'obtenir des modèles contenant respectivement 0,7 et 2,5 %_{at. H_{BdP}}. Après la trempe (avant la relaxation), les hydrogènes situés sur les plans basaux sont supprimés, de façon à ce que les matériaux aient le taux d'hydrogène et la densité voulue.

IV.3.e.iv. Compromis sur le choix des paramètres des reconstructions IGAR

Une étude systématique des effets de la rampe de vitesses de trempe et du potentiel image a été réalisée sur tous les modèles que nous avons reconstruits. Pour cela, les modèles obtenus ont été comparés aux données expérimentales à la fois en termes d'images HRTEM, de PDFs/ $S(Q)$, et de densités (et de variations des paramètres de maille) après relaxation des contraintes. D'une part, il est apparu que la rampe la plus lente donne bien les meilleurs accords expérimentaux. D'autre part, si l'utilisation de $k_{IM} = 4$ eV donne de meilleurs accords en termes de densités et d'images HRTEM (texture), l'utilisation de $k_{IM} = 2$ eV est néanmoins légèrement favorable en termes de $S(Q)$ et de PDFs (structure). Les résultats sont donc mitigés mais globalement l'utilisation du potentiel image de 4 eV (avec la rampe la plus lente) donne des accords expérimentaux qui sont légèrement meilleurs.

Les modèles ont été comparés avec les images HRTEM et avec les PDFs/ $S(Q)$ expérimentales afin d'être validés, puis ils ont été caractérisés par diverses méthodes. Pour cela, nous avons procédé comme suit.

IV.4. Validations et caractérisations des modèles

La validation la plus directe d'un modèle est la comparaison de son image HRTEM simulée avec l'image HRTEM expérimentale ayant servi d'exemple pour la synthèse du bloc 3D.

IV.4.a. Simulation des clichés HRTEM et comparaison avec les clichés expérimentaux

IV.4.a.i. Simulation des clichés HRTEM

Les images HRTEM sont simulées en utilisant la méthode de simulation multi-coupes implémentée dans le logiciel NCEMSS [Kilaas 1987]. Dans ces simulations, nous utilisons les mêmes paramètres que ceux utilisés pour produire les images expérimentales, *i.e.* un microscope CM30ST avec un faisceau électronique de 300 keV, une défocalisation de Scherzer de -58 nm, une dispersion de la défocalisation de 7 nm et une aberration sphérique (Cs) de 1,2 mm, un angle de convergence de 0,5 mrad et un rayon d'ouverture de 4 nm^{-1} .

IV.4.a.ii. Comparaisons des images HRTEM simulées et expérimentales

Les distributions de longueurs et de tortuosités des franges (L_2 et τ), et les statistiques d'orientation (donnant L_{aMOD} , L_{cMOD} et β_{MOD}) expérimentales et simulées sont comparées quantitativement en se basant sur des images HRTEM expérimentales et simulées de tailles suffisantes, ou qualitativement si les images HRTEM simulées sont trop petites pour être représentatives du matériau (voir la partie IV.1. « Analyse des images HRTEM de franges de réseau »).

IV.4.b. Calcul des PDFs et des $S(Q)$ et comparaison avec les mesures de DRX et de DN

Une deuxième validation consiste à comparer les PDFs et $S(Q)$ calculées à partir du modèle avec les PDFs et $S(Q)$ expérimentales. Cette validation est plus indirecte que la validation par les images HRTEM car la PDF n'entre pas dans le processus IGAR.

IV.4.b.i. Calcul des PDFs et des $S(Q)$

La fonction de distribution de paires (PDF), notée « $g(r)$ » est définie comme la probabilité de trouver deux atomes voisins à la distance r par rapport à un système de densité homogène (voir *e.g.* la figure II.6 pour le cas du graphène), ce qui est exprimé par l'équation IV.41 :

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_i N_j} \left\langle \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha \text{ si } i=j}}^{N_j} \delta(r - r_{\alpha\beta}) \right\rangle \quad (\text{équation IV.41})$$

où r est la distance interatomique, i et j sont les types d'atomes (C ou H), V est le volume, N est le nombre d'atomes, α et β sont les indices des atomes, r est la distance interatomique, et δ est la fonction de distribution de Dirac (*i.e.* $\delta(r - r_{ij}) = 1$ quand les atomes α et β sont distants de r et 0 autrement).

La PDF est ainsi calculée à partir de données statistiques moyennées sur une simulation MD à l'équilibre à 300 K, après la relaxation de la structure.

Lorsqu'il y a plusieurs espèces chimiques, la PDF totale $g^{total}(r)$ est calculée à partir des PDFs partielles $g(r)$ (*e.g.* g_{CC} , g_{CH} , g_{HH}) qui peuvent être obtenues *via* l'équation IV.41, et en tenant compte des longueurs de diffusion (du carbone et de l'hydrogène), tel qu'exprimé par l'équation IV.42 :

$$g^{total}(r) = \left(\sum_{i=1}^n c_i \bar{b}_i \right)^{-2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j g_{ij}(r) \quad (\text{équation IV. 42})$$

où i et j sont les types d'atomes, n est le nombre de types d'atomes, c_i est la concentration des atomes de type i , et $\bar{b}_i$ est la longueur de diffusion cohérente des atomes de type i , moyennée sur différents isotopes (avec $\bar{b}_C = 6,65$ et $\bar{b}_H = -3,74$ [Sears 1992]).

La fonction de distribution de paires réduite $G(r)$ est obtenue à partir de $g(r)$, selon l'équation IV.43 :

$$G(r) = 4\pi r \rho [g(r) - 1] \quad (\text{équation IV.43})$$

où ρ est la densité numérique du système (en atome.Å⁻³).

Le facteur de structure $S(Q)$ est calculé à partir de $G(r)$ par une transformée de Fourier selon l'équation IV.44 :

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{Q} \int_0^{r_{\max}} G(r) \sin(Qr) dr \quad (\text{équation IV.44})$$

où le vecteur de diffusion Q est définie par $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, avec λ la longueur d'onde incidente et θ le demi-angle de diffusion.

Le facteur de structure total peut aussi être décomposé en une somme de contributions partielles.

IV.4.b.ii. Correction des PDFs et des $S(Q)$ calculées

Afin de comparer quantitativement les PDFs et $S(Q)$ calculées à partir des modèles avec celles provenant des expériences sur la ligne D4 de l'ILL, il est important de prendre en compte plusieurs élargissements artificiels, en particulier pour les fonctions expérimentales. En effet, Leyssale *et al.* [Leyssale 2012] avaient observé que les premiers pics de $G(r)$ étaient considérablement plus fins dans les modèles que dans les expériences. Cette différence avait été attribuée de manière erronée à la présence d'un stress mécanique dans les modèles. Nous avons réalisé qu'en réalité cette divergence vient essentiellement de l'élargissement instrumental du diffractomètre. Aussi, les artefacts provenant de la transformée de Fourier sont une autre source importante d'élargissement. Ces artefacts sont dus aux domaines finis de Q ou de r respectivement quand $G(r)$ est calculé à partir du $S(Q)$ expérimental ou quand $S(Q)$ est calculé à partir du $G(r)$ du modèle. Ces problèmes de coupure dans la transformée de Fourier sont aussi bien connu pour créer des oscillations de troncatures artificiels. L'élargissement instrumental du diffractomètre à neutron présente une dépendance à Q avec une valeur minimum de 0,11 Å⁻¹ à $Q = 5,4$ Å⁻¹ et une valeur maximum de 0,67 Å⁻¹ à $Q = 23$ Å⁻¹. L'élargissement de $S(Q)$ des modèles dû à $r_{\max}$ ne montre aucune dépendance à Q et est proportionnel à $1/r_{\max}$; par exemple, quand il approche 0,11 Å⁻¹, la valeur minimum de l'élargissement instrumental pour $r_{\max}$ est de 3,6 nm (une valeur typique utilisée dans ce travail). Ainsi, pour prendre en compte à la fois les effets d'élargissement et de troncature, nous avons déterminé des facteurs de structure corrigés $S^c(Q)$ (équation IV.45) pour les modèles en convoluant les facteurs de structure bruts $S(Q)$ avec une fonction gaussienne dont

la déviation standard σ a été déterminée de manière à prendre en compte les divers élargissements :

$$S^c(Q) = 1 + \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{Q_{\max}} S(Q) \exp\left(-\frac{(Q - q)^2}{2\sigma^2}\right) dq \quad (\text{équation IV. 45})$$

$$\text{avec } \sigma = [(\sigma^{\text{instru}})^2 - (\sigma^{\text{max}})^2]^{1/2}$$

La PDF élargie est alors obtenue à partir du modèle par transformée de Fourier de $S^c(Q)$ du modèle avec la valeur de coupure $Q_{\max}$ de $23,5 \text{ \AA}^{-1}$.

IV.4.c. Recherche des cycles et des fragments

Les coordinences sont tout d'abord calculées en considérant que les premiers voisins sont distants de moins de $1,85 \text{ \AA}$ (*i.e.* la valeur intermédiaire entre les premiers et les deuxièmes voisins dans le graphène). A partir de là, les statistiques sur les cycles peuvent être calculées en utilisant l'algorithme de recherche d'anneaux dits de « plus courts chemins » développé par Franzblau [Franzblau 1991]. Nous avons choisi, comme dans [Leyssale 2009] et [Leyssale 2012] de ne prendre en compte que les atomes trivalents dans cette recherche (réseau « sp^2 »). Pour aller plus loin que ces simples statistiques de cycles, Leyssale *et al.* [Leyssale 2012] ont aussi développé une approche permettant de déterminer les atomes tri-coordonnés appartenant seulement à des cycles hexagonaux (appelés « atomes purement C_6 » et notés « pC_6^a »), et parmi eux, les atomes appartenant à des cycles uniquement constitués d'atomes purement C_6 (appelés « cycles purement C_6 » et notés « pC_6^r »). Par exemple, sur la figure IV.20, l'atome en orange est un atome purement C_6 et les atomes en bleu appartiennent à des cycles purement C_6 (en plus d'être des pC_6^a).

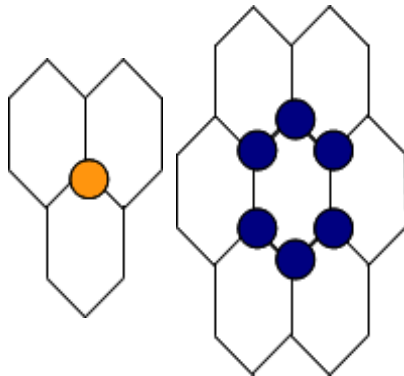


Figure IV.20. Représentation des atomes purement C_6 (pC_6^a) et des cycles purement C_6 (pC_6^r).

Finalement, les fragments, ou réseaux de cycles, sont définis tel que deux cycles purement C_6 partageant un atome appartiennent au même fragment. Cet algorithme est essentiellement le même que celui de Jain et Gubbins [Jain 2007] excepté que seuls les atomes trivalents et les cycles hexagonaux sont pris en compte.

IV.5. Extraction des propriétés physiques par simulations atomistiques

Dans un objectif à la fois de prédiction des propriétés et de compréhension de la relation structure-propriétés, nous voulons calculer les propriétés mécaniques et thermiques des divers modèles carbonés qui ont été validés et caractérisés.

IV.5.a. Calcul des propriétés mécaniques

Nous voulons calculer les propriétés mécaniques, en particulier dans le domaine élastique linéaire, incluant les modules de Young E et les coefficients de Poisson ν . Pour cela, nous effectuons des simulations de déformations uni-axiales (figure IV.21).

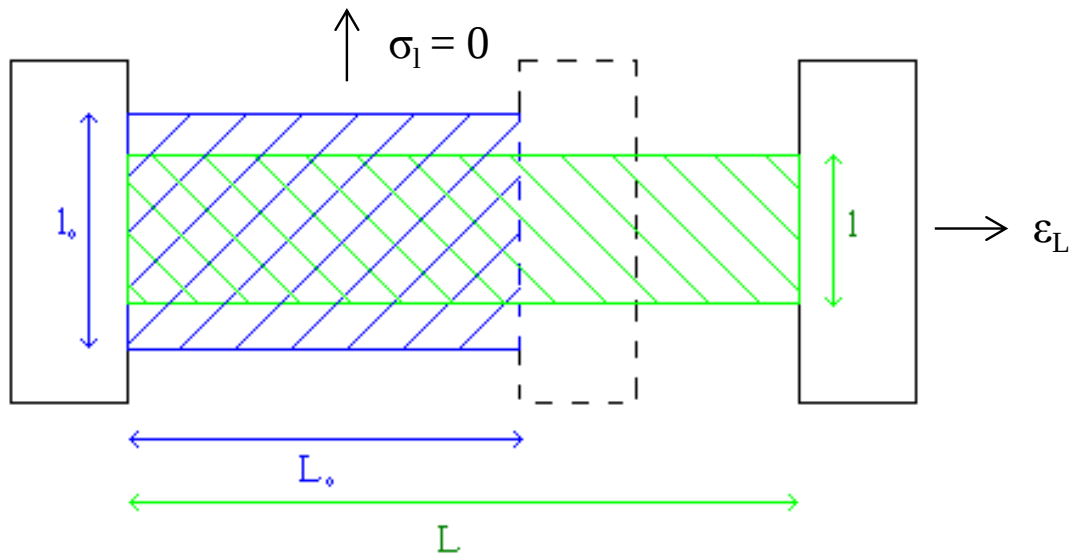


Figure IV.21. Représentation d'un essai de traction uni-axiale. L_0 et L sont les longueurs initiales et finales, l_0 et l sont les largeurs initiales et finales, ϵ_L est la déformation selon la longueur et σ_l est la contrainte selon la largeur du matériau.

La figure IV.21 montre de façon schématique un test de traction uni-axiale dans la direction de la longueur L d'un matériau. Le résultat de cette contrainte continue σ_L est un

allongement relatif ε_L et, en général, une contraction des composantes transverses (*i.e.* la hauteur et la largeur dans un matériau 3D) dont la contrainte σ_t est nulle. Il faut distinguer les déformation/contrainte technique et réelle. D'une part, la déformation technique (ou « engineering strain ») ε_e est définie comme la déformation d'un solide due à la contrainte appliquée par rapport à la longueur initiale L_0 et peut être ici exprimée comme $\varepsilon_e = \frac{L-L_0}{L_0}$. Tandis que la déformation réelle ε_t prend en compte les déformations instantanées δL . Elle donne la mesure correcte de la déformation finale quand la déformation prend place dans une série d'incréments, et prend en compte l'influence du chemin de la déformation. Elle s'écrit $\varepsilon_t = \int \frac{\delta L}{L} = \ln(1+\varepsilon_e)$. D'autre part, la contrainte technique σ_e est définie comme la force F appliquée sur l'aire de la section droite initiale A_0 et s'exprime comme $\sigma_e = F/A_0$. Tandis que la contrainte réelle σ_t est calculée à partir de l'aire réelle de la section droite à l'instant considéré et s'écrit $\sigma_t = \delta F/\delta A$. Le tenseur de la contrainte réelle (prenant en compte l'effet Poisson) est calculé à partir de l'équation du viriel et s'écrit sous forme suivante (équation IV.46) :

$$\sigma_{ij}^V = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N \left(r_i^{\beta} - r_i^{\alpha} \right) F_j^{\alpha\beta} - m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} \right] \quad (\text{équation IV.46})$$

où i et j sont les directions principales (x, y, z), V est le volume total, β varie de 1 à N voisins d'un atome α , r est la position, $F^{\alpha\beta}$ est la force sur un atome α due à un atome β , m est la masse et v est la vitesse d'excitation thermique.

Le module de Young est défini comme la pente sur le domaine élastique linéaire de la courbe de contrainte/déformation selon l'un des axes principaux : $E = \sigma / \varepsilon$, et le coefficient de Poisson est le rapport entre la déformation sans contrainte (*i.e.* dans la direction perpendiculaire à l'effort appliqué) et la déformation contrainte (*i.e.* dans la direction de l'effort appliqué) sur le domaine élastique linéaire : $\nu_{ij} = - \varepsilon_i / \varepsilon_j$.

Pour simuler ces déformations, nous utilisons le code HMC décrit précédemment permettant d'ajuster les dimensions de la cellule. Avant d'effectuer des déformations, les contraintes résiduelles des modèles sont relaxées selon les trois directions principales x, y et z (les termes de cisaillement étant très faibles). Ainsi les paramètres de mailles (et donc la densité) évoluent légèrement, de façon à ce que la pression exercée sur les systèmes s'annule. Ensuite nous avons simulé des déformations (traction et compression) uni-axiales à vitesse constante selon chacun des axes principaux, tout en prenant en compte les effets Poisson

(ajustement du modèle dans les directions non sollicitées). Pour cela, à chaque période de pas de simulation une transformation homothétique du système est effectuée dans la direction de déformation et les pas de HMC sont complétés par des pas de dilatation/compression du système dans les directions non sollicitées, afin de relaxer le terme diagonal du tenseur de contrainte dans ces directions, acceptés avec le critère usuel de MC dans l'ensemble isotherme/isobare. Toutes les simulations de déformation ont été effectuées avec des conditions périodiques aux limites, pour s'affranchir des effets de bords finis, et à une température de 300 K. En pratique, nous avons utilisé des probabilités respectives de 70% et 30% pour les essais de MD et de changement de volume (pour annuler le stress). Tous les paramètres intervenant dans ces tentatives de MC (amplitude maximale des changements de volume, nombre de pas de temps et valeur du pas de temps pour les essais de MD) sont ajustés en cours de simulations pour obtenir des taux d'acceptation d'environ 50%. Les vitesses de déformation utilisées sont respectivement de 1.10^{-2} et 1.10^{-3} fois la longueur initiale du modèle tous les 10^4 pas dans la direction de déformation pour les tractions parallèles aux feuillets et pour les autres types de déformations étudiés (*i.e.* tractions transverses et compressions parallèles et transverses). En considérant la probabilité de choisir un essai de MD (70%), la probabilité de l'accepter (en moyenne 50%) et la longueur moyenne des trajectoires de MD (environ 4,5 fs), un pas de nos simulations correspond à un temps de l'ordre de 1,6 fs, ce qui correspond à des vitesses de déformation d'environ 63 et 6,3 %/ns respectivement. Lors des tests préliminaires, nous avons déterminé le domaine de déformation dans lequel le rayon de coupure du potentiel utilisé pour les reconstructions (1,7 Å) reste valide. Pour cela, nous avons également réalisé des simulations de traction avec un rayon de coupure plus élevé, soit 1,92 Å. Nous avons obtenu qu'un rayon de coupure de 1,7 Å reste valable jusqu'à environ 12% de déformation en traction dans le plan. Nous avons aussi déterminé les domaines de linéarité des courbes de contrainte en fonction de la déformation. En traction parallèle et perpendiculaire aux feuillets le domaine de linéarité est compris respectivement entre 0 et 5% et entre 0 et 1% de déformation. En compression parallèle et perpendiculaire aux feuillets le domaine de linéarité est compris respectivement entre 0 et -0,5% et entre 0 et -1% de déformation. Notons que les domaines de linéarité restent bien identiques en utilisant des vitesses de déformation plus petites que celles choisies.

IV.5.b. Calcul des propriétés thermiques

Pour les propriétés thermiques, Leyssale *et al.* ont écrit un code utilisant la méthode de Müller-Plathe [Müller-Plathe 1997]. Il s'agit d'une technique de dynamique moléculaire hors

équilibre (NEMD) qui a été utilisée par Suarez-Martinez et Marks [Suarez-Martinez 2011] dans le cas de matériaux carbonés massifs (3D). Dans cette technique, l'évolution au cours du temps des positions et des vitesses d'un ensemble d'atomes est simulée et un flux de chaleur est créé en échangeant certaines vitesses atomiques entre les atomes les plus chauds d'une zone froide et les atomes les plus froids d'une zone chaude, créant ainsi un gradient thermique au sein du système (voir la figure IV.22).

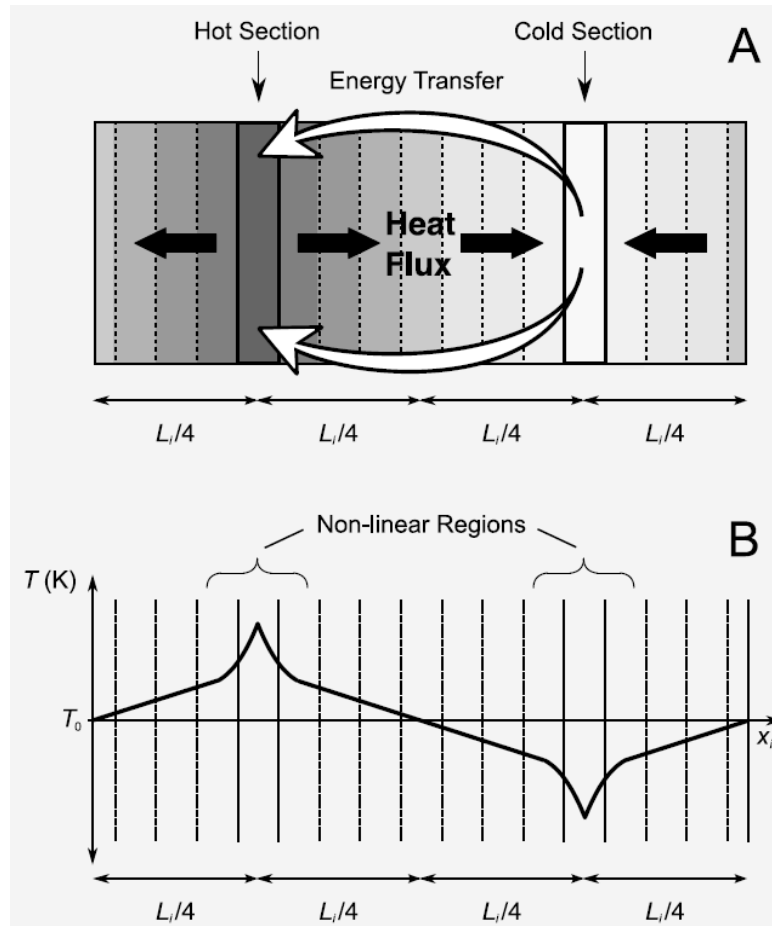


Figure IV.22. (A) Schéma de principe de la dynamique moléculaire hors équilibre et (B) profil de température résultant. (Tiré de [Stackhouse 2010]).

Comme le montre la figure IV.22.A, la cellule de simulation est divisée en sections de dimensions égales. Une à la position 0 sur l'axe sollicité est désignée comme la « section chaude », l'autre à $L/2$ est désignée comme la « section froide » et à intervalles réguliers la chaleur est transférée de la section froide vers la section chaude, par inversion des vitesses de deux atomes (le plus chaud de la zone froide avec le plus froid de la zone chaude). En pratique, la fréquence des échanges est de 6,25 fs dans les directions longitudinales et de 25 fs dans la direction transverse. Avec ces fréquences d'échanges, les gradients longitudinaux et transverses sont respectivement de l'ordre de 4 K/nm et de 30 K/nm. En effet, comme le

montre l'équation IV.47, la conductivité thermique (TC) est calculée à partir du rapport entre le flux de chaleur imposé et le gradient obtenu.

$$\kappa_x = \frac{-\sum^{\text{échanges}} \frac{1}{2} m_i (v_H^2 - v_C^2)}{2 t L_y L_z \left\langle \frac{dT}{dx} \right\rangle} \quad (\text{équation IV.47})$$

Dans ces simulations, l'inversion des vitesses (échanges) impose un flux et le gradient s'établit, en fonction de la TC. Or, comme les TC sont très différentes dans le plan et hors plan, il faut ajuster le flux pour avoir un gradient raisonnable.

Sur la figure IV.22.B, on voit que le gradient de température est non-linéaire autour des sections froide et chaude due à la nature non-Newtonienne du transfert de chaleur. Seule la portion linéaire du gradient de température est utilisée dans le calcul de la conductivité thermique (TC).

Ces simulations sont réalisées dans l'ensemble NVT avec un thermostat de Berendsen utilisant une grande constante de temps de 250 fs pour perturber le moins possible la dynamique du système et le gradient. Cela est nécessaire car pour établir le gradient il faut faire des simulations très longues, en particulier dans la direction transverse pour laquelle la TC est très faible, donc dans l'ensemble NVE l'énergie divergerait sur des temps aussi longs.

Notons que pour les petits systèmes, afin d'avoir un gradient thermique raisonnable (étalement du gradient sur au moins 6 nm), nous avons répliqué les systèmes une fois dans la direction selon laquelle s'applique le gradient.

Résultats

V. Résultats

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats sur les pyrocarbones (PyCs) hautement texturés, à savoir les PyCs laminaires rugueux (LR) et laminaires régénérés (LRe) tels que préparés (AP) et les PyCs LRe après plusieurs degrés de traitement thermique (HT). Il s'agira tout d'abord d'analyser quantitativement les images HRTEM expérimentales ainsi que les images synthétisées d'équivalents 3D (en termes de morphologies des franges et de statistiques d'orientations). Les modèles atomistiques reconstruits seront ensuite décrits et validés (en termes de nano-texture et de structure). Puis, les propriétés mécaniques et thermiques issues de ces modèles seront calculées et mises en relation avec leur nano-texture/structure.

V.1. Analyse quantitative d'images HRTEM et synthèse d'équivalents 3D

V.1.a. Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier quantitativement les images HRTEM expérimentales et synthétisées des PyCs laminaires hautement texturés tels que préparés (nommés les PyCs « LRAP » et « LReAP ») et des PyCs LRe après des traitements thermiques à 1300, 1500 et 1700°C (nommés respectivement les PyCs « LRe1300 », « LRe1500 » et « LRe1700 »). L'analyse des images expérimentales de ces matériaux, présentées à la figure III.2 (à la partie « Base de données expérimentales sur les matériaux étudiés »), se fait sur des images filtrées de $\sim 25 \times 25 \text{ nm}^2$. Les paramètres de filtrages sont une section de tore α de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ et une ouverture angulaire σ_θ de 50° . Notons que les analyses ont également été réalisées sur une image provenant d'un échantillon différent dans le cas du PyC LReAP, afin de vérifier la reproductibilité du procédé. De plus, ces analyses ont aussi été effectuées sur des images de $\sim 50 \times 50 \text{ nm}^2$ dans le cas des PyCs LRAP et LReAP afin de vérifier l'homogénéité de ces images. Nous étudierons dans un premier temps les caractéristiques morphologiques (*i.e.* les longueurs (L_2) et les tortuosités (τ) des franges), puis les statistiques d'orientation permettant notamment d'obtenir les longueurs de cohérences (L_{aMOD} et L_{cMOD}) des domaines et les angles de désorientations (β_{MOD}) entre les domaines cohérents.

V.1.b. Analyse morphologique des franges

Le suivi des franges est basé sur une étude du champ des orientations locales (les confiances associées au champ des orientations locales servant de contrainte pour le suivi des

franges). La figure V.1 représente les cartes des orientations (locales) des images HRTEM expérimentales filtrées des différents PyCs étudiés dans ce mémoire (figure III.2). La taille du tenseur de structure utilisé est de 7×7 pixels (soit $\sim 0,34 \text{ nm} \times 0,34 \text{ nm}$).

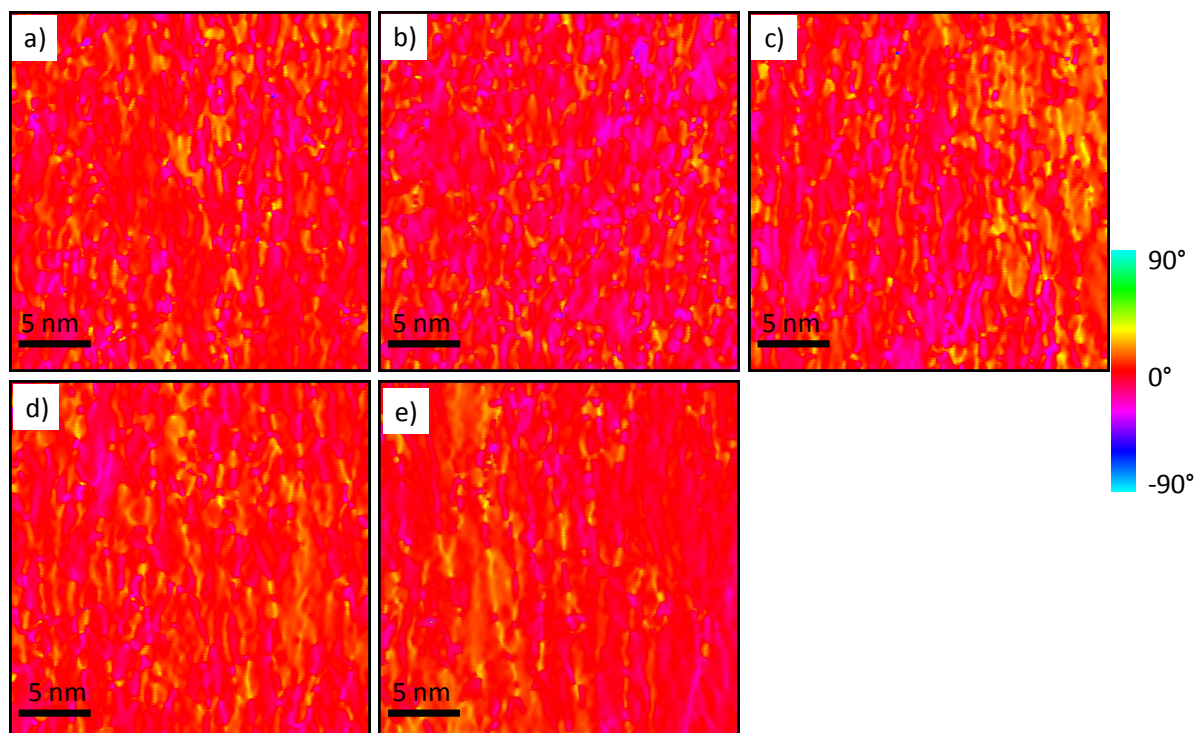


Figure V.1. Cartes d'orientation des images HRTEM expérimentales filtrées des différents PyCs étudiés : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Les orientations sont représentées à l'aide d'une palette colorée.

Sur la figure V.1, les zones en rouge correspondent aux plans 002 orientés horizontalement à environ $\pm 5^\circ$, tandis que les zones de défauts (connexions entre les domaines) sont désorientées à environ $\pm 20^\circ$ et apparaissent en mauve et jaune orangé. Ces cartes d'orientations mettent alors en évidence la forte orientation préférentielle (ou anisotropie) de ces PyCs graphitables. De plus, on observe une organisation plus ou moins colonnaire des empilements cohérents. L'anisotropie de ces PyCs semble augmenter avec le degré de texturation. Les histogrammes de ces cartes d'orientation sont reportés sur la figure V.2.

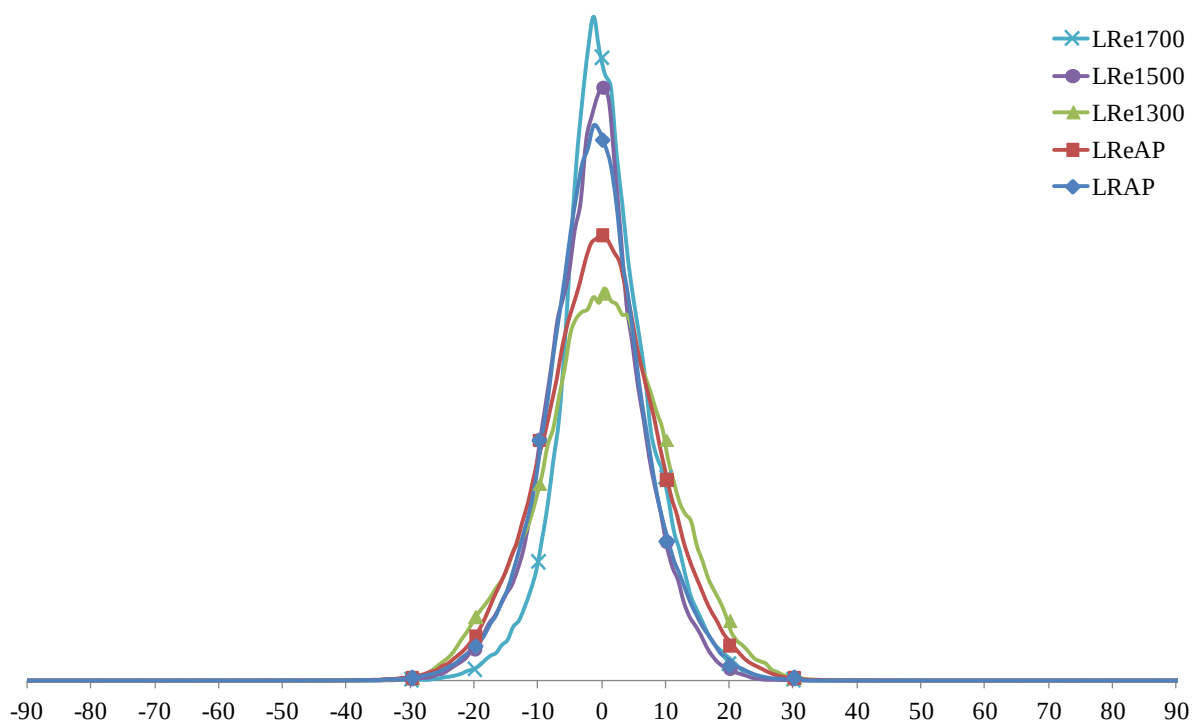


Figure V.2. Histogrammes des cartes d'orientations des images HRTEM expérimentales des différents PyCs graphitables étudiés.

Sur la figure V.2, on voit que pour ces PyCs graphitables, les orientations varient dans un domaine restreint compris entre -30° et 30° . On observe aussi que les PyCs LRe HT deviennent de plus en plus anisotropes (largeur des pics de plus en plus faibles) lorsque la température de traitement thermique passe de 1300°C (courbe verte) à 1500°C (courbe violette) puis à 1700°C (courbe cyan). Cependant, on note que le PyC LRe1300 (en vert) est moins anisotrope que le PyC LReAP (en rouge). Ceci pourrait peut-être s'expliquer par une réorganisation texturale causée par le départ des atomes d'hydrogène lors du TT à 1300°C . Une autre explication plus plausible tient à la non-stationnarité (ou non homogénéité) de l'image du PyC LRe1300 sur laquelle on distingue deux orientations préférentielles : les deux tiers en bas à gauche de l'image de la figure V.1.c montrent des défauts orientés à -20° et le tiers en haut à droite à $+20^\circ$. L'anisotropie du PyC LRAP (en bleu) est plus grande que celle du PyC LReAP. Toutes ces observations semblent conformes avec les mesures expérimentales des valeurs de OA obtenues par SAED (voir le tableau III.1), excepté que l'anisotropie du PyC LRAP est légèrement plus faible que celle du PyC LRe1500 (en violet).

Les cartes de confiances associées au champ des orientations locales sont représentées sur la figure V.3. La taille du tenseur de structure utilisé est de 7×7 pixels.

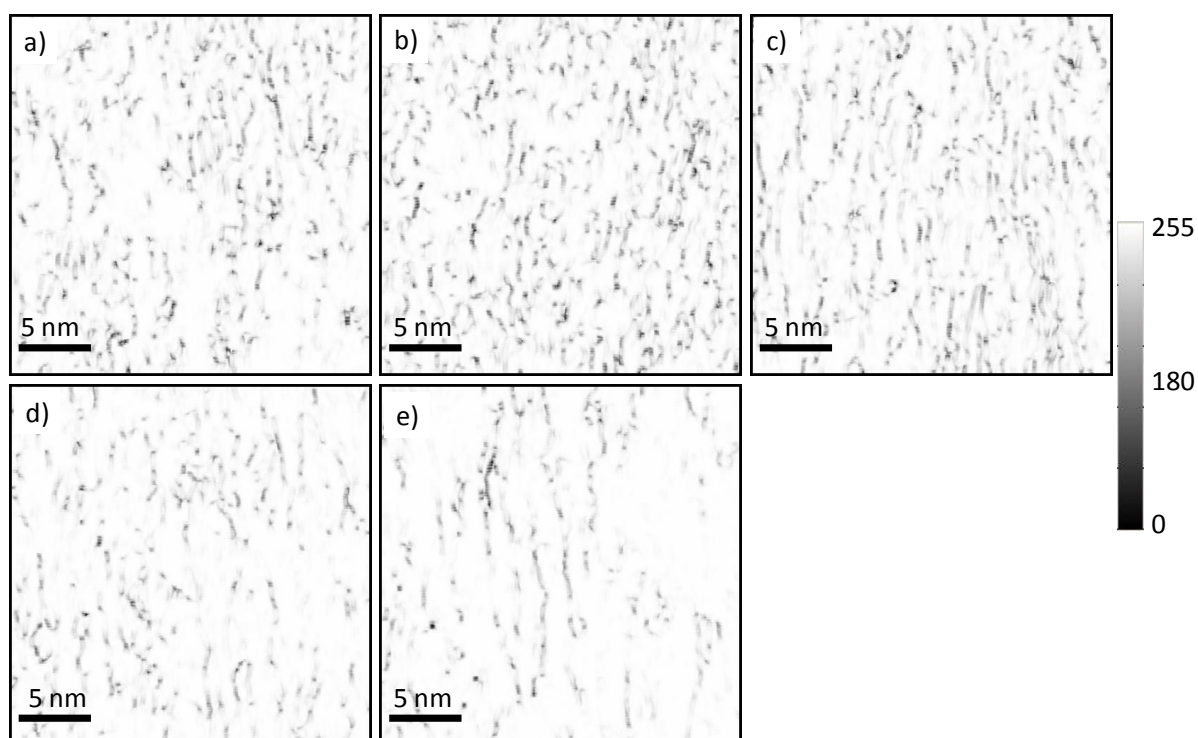


Figure V.3. Cartes de confiances associées au champ des orientations locales des images HRTEM expérimentales filtrées des PyCs étudiés : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Les confiances sont représentées à l'aide d'une palette de niveaux de gris (les zones sombres correspondant aux régions de faible confiance).

Les cartes de confiances associées au champ des orientations locales (figure V.3) mettent en évidence la répartition des zones de défauts (faibles confiances) où les franges sont trop perturbées pour permettre une bonne détermination de l'orientation, ce qui peut correspondre à des dislocations, à des recouvrements de franges, à des zones amorphes ou encore à des pores. Les régions de faible confiance, aux extrémités des « domaines », apparaissent en sombre. Elles sont principalement constituées de lignes de défauts. La quantité de ces zones de défauts semble diminuer avec le degré de texturation. Les histogrammes des niveaux de gris (affichés entre 245 et 255) de ces cartes de confiances sont représentés sur la figure V.4.

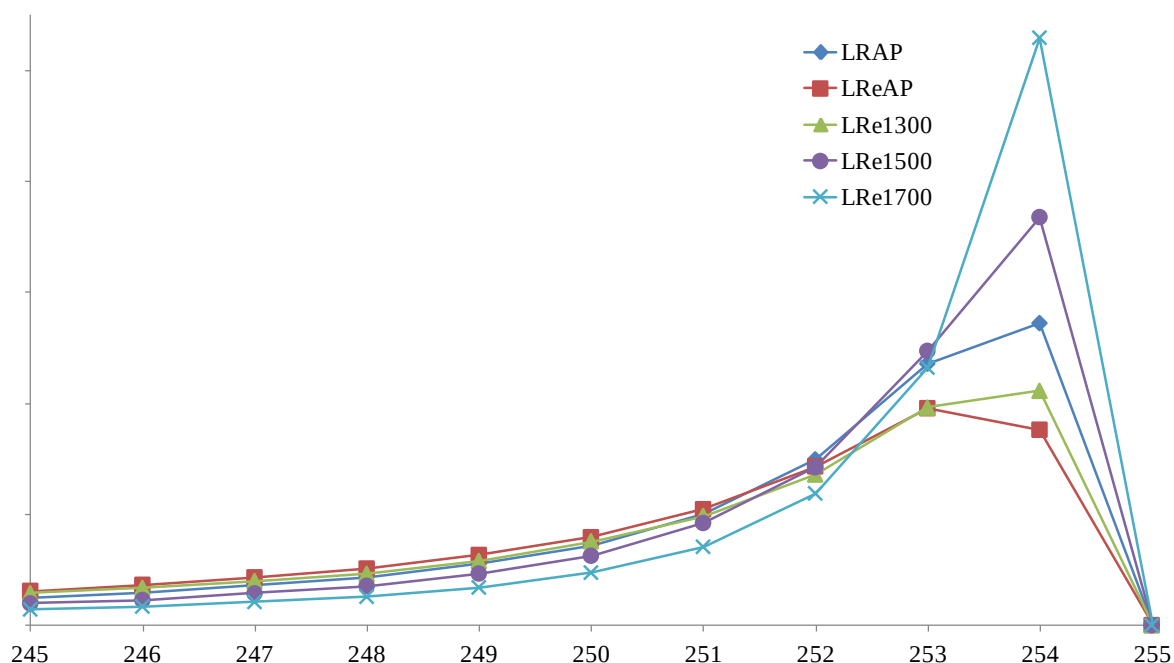


Figure V.4. Histogrammes des niveaux de gris (affichés entre 245 et 255) des cartes de confiance associées au champ des orientations locales des images HRTEM expérimentales des différents PyCs étudiés.

Sur la figure V.4, on observe tout d'abord que les régions de forte confiance (*i.e.* les domaines) correspondent majoritairement à des niveaux de gris compris entre ~ 245 et 255 , avec un pic de distribution à ~ 254 . En dessous d'un niveau de gris de 245 , il y a donc majoritairement des zones de défauts, c'est d'ailleurs la valeur de seuillage de détection qui a été choisi pour le suivi des franges de ces PyCs. On constate ensuite que le PyC LRAP (losanges bleus) a une plus grande proportion de régions de forte confiance (aires sous les distributions) que le PyC LReAP (carrés rouges). De même, pour les PyCs LRe HT, cette proportion augmente avec la température de TT (du PyC LRe1300 en triangles vert au PyC LRe1700 en étoiles cyans). La proportion de domaines du le PyC LRAP (losanges bleus) se situe entre celle du PyC LRe1300 (triangles verts) et celle du PyC LRe1500 (cercles violets).

La figure V.5 représente les images HRTEM expérimentales filtrées des PyCs graphitables avec les suivis des franges. Le seuil de confiance est de 245 .

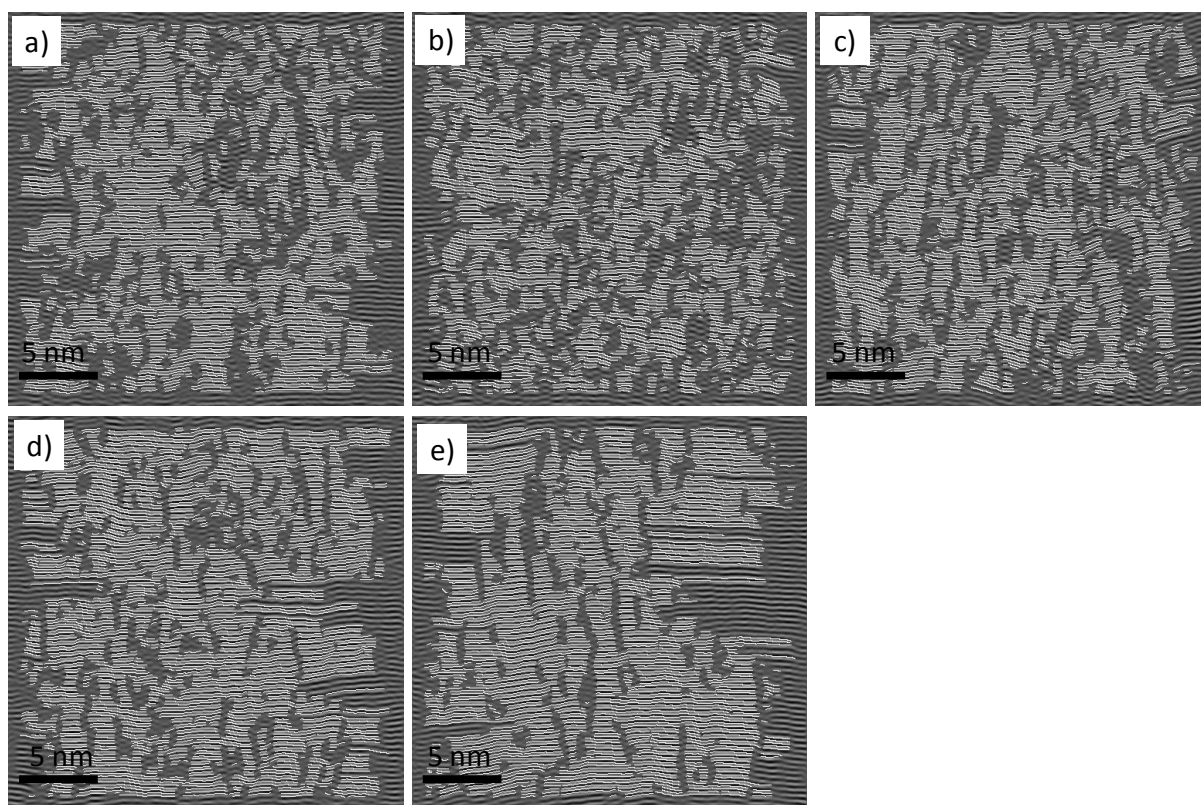


Figure V.5. Suivis des franges sur les images HRTEM expérimentales filtrées des PyCs étudiés : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700.

Sur la figure V.5, on voit notamment que les franges du PyC LRAP (figure V.5.a) sont plus longues et droites que celles du PyC LReAP (figure V.5.b) et du PyC LRe1300 (figure V.5.c). De plus, les images correspondant aux TT sur les PyCs LRe HT (figure V.5.c à V.5.e) montrent que les domaines sont de plus en plus étendus et orientés les uns par rapport aux autres au fur et à mesure que la température du TT augmente.

La figure V.6 représente les distributions des longueurs de franges. Comme ces distributions suivent une loi en exponentielle décroissante [DaCosta 2001 thèse], les logarithmes népériens de ces distributions sont aussi représentés en fonction des longueurs de franges.

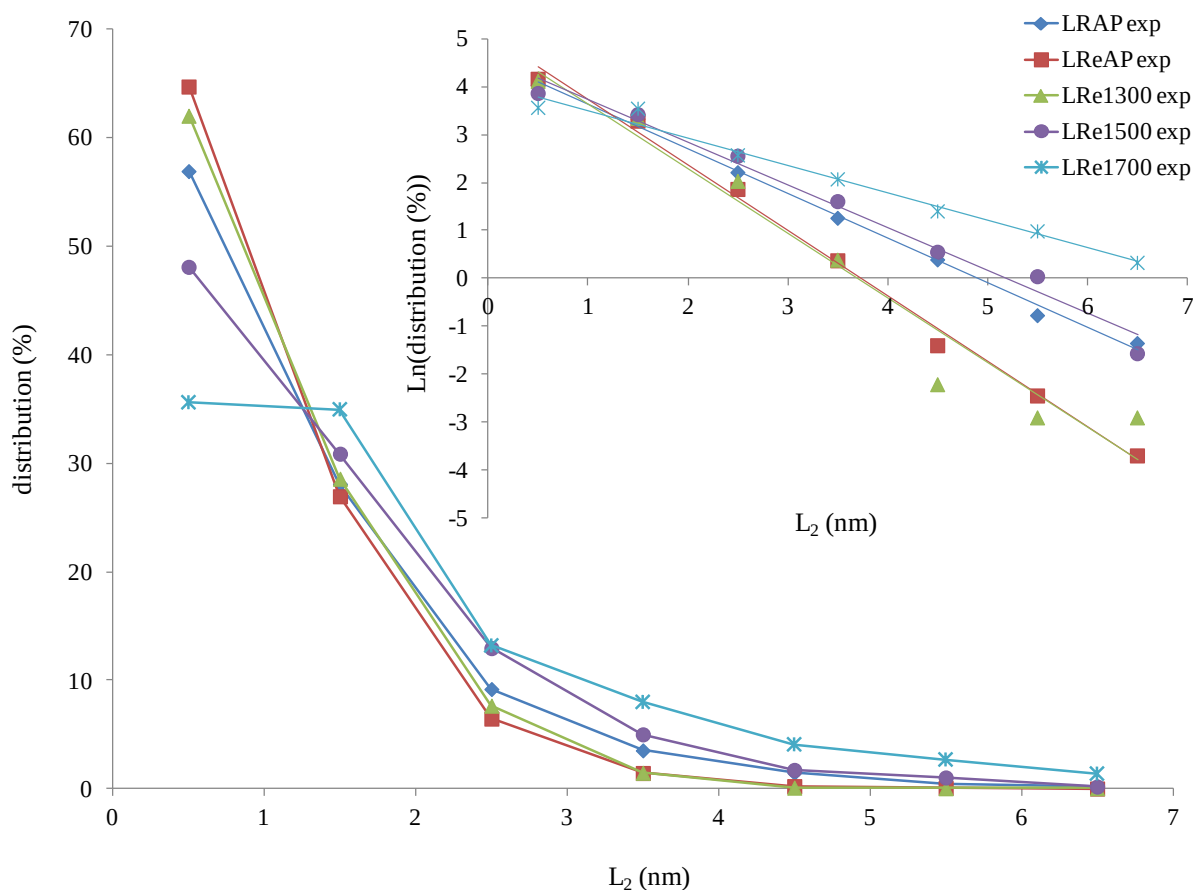


Figure V.6. Distributions des longueurs de franges et logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges (en haut à droite ; les courbes de tendance sont aussi tracées) pour les images HRTEM expérimentales des différents PyCs graphitables étudiés.

Sur la figure V.6, on voit qu'il y a, pour tous ces PyCs graphitables, une majorité de franges courtes, de tailles inférieures à $\sim 1-2$ nm (voir aussi les valeurs des médianes sur le tableau V.1 ci-après). Au-delà de ces tailles de franges il y a donc majoritairement une perte de cohérence de la texture. Ceci peut être corrélé avec la perte de cohérence observée sur les PDFs au-delà de 1,5 nm (voir les figures II.7 et A.II.a). Les longues franges sont rares et ne dépassent pas ~ 7 nm. On constate que l'évolution des longueurs de franges dépend à la fois du degré de texturation des différentes classes de PyCs et du degré de TT des PyCs LRe. Ainsi, le PyC LReAP (carrés rouges) a la plus grande proportion de franges inférieures à ~ 1 nm, suivi du PyC LRe1300 (triangles verts), du PyC LRe1500 (cercles violets) et du PyC LRe1700 (étoiles cyan), et les écarts relatifs vont croissant dans cet ordre. Le PyC LRAP (losanges bleus) se situe quant à lui entre le PyC LRe1300 (triangles verts) et le PyC LRe1500 (cercles violets). Les courbes de distributions se croisent toute entre 1 et 2 nm. Pour les plus grandes valeurs de L_2 , la distribution atteint des valeurs faibles, il est alors plus judicieux de

regarder les logarithmes népériens de ces distributions (en haut à droite de la figure V.6). On voit que pour des franges de tailles supérieures à $\sim 1-2$ nm, l'ordre d'évolution des PyCs est inversé. Par exemple, le PyC LReAP (carrés rouges) a la plus faible proportion de franges supérieures à ~ 2 nm, tandis que le PyC LRe1700 (étoiles cyans) a la plus forte proportion de longues franges. Notons que le désaccord sur l'évolution des PyCs pour les franges plus longues, par exemple entre 6 et 7 nm est probablement lié à l'incertitude sur les valeurs qui augmente à cause des faibles nombres de longues franges détectées sur les images. Il est aussi intéressant de remarquer que cette comparaison se corrèle bien avec celle des valeurs de L_a (reportées sur le tableau III.1) qui augmentent avec la température de TT pour les PyCs LRe HT.

Le tableau V.1 reporte les valeurs moyennes ainsi que les médianes des longueurs et des tortuosités des franges.

Tableau V.1. Valeurs moyennes ($\langle L_2 \rangle$ et $\langle \tau \rangle$) et médianes ($M(L_2)$ et $M(\tau)$) des longueurs et des tortuosités de franges des images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables.

PyC	$\langle L_2 \rangle$ (nm)	$M(L_2)$ (nm)	$\langle \tau \rangle$	$M(\tau)$
LRAP	1,12	0,88	1,0056	1,0040
LReAP	0,97	0,75	1,0060	1,0040
LRe1300	1,00	0,78	1,0056	1,0040
LRe1500	1,41	1,07	1,0055	1,0040
LRe1700	1,86	1,32	1,0045	1,0040

Sur le tableau V.1, on constate que les valeurs médianes de L_2 sont comprises entre 0,75 (pour le PyC LReAP) et 1,32 nm (pour le PyC LRe1700) (elles sont légèrement plus petites que les valeurs moyennes puisque les distributions sont asymétriques avec une queue de distribution à droite). Ceci confirme que la majorité des franges est de taille inférieure à $\sim 1-2$ nm, tel qu'observé sur la figure V.6. On retrouve également l'ordre d'évolution des longueurs de franges entre ces PyCs (voir la figure V.6). Pour les tortuosités, les valeurs de médianes ne permettent pas de différencier ces PyCs. On voit aussi que l'évolution des tortuosités moyennes des PyCs est, comme pour les longueurs de franges, en assez bon accord avec la sensation visuelle des images HRTEM. En particulier, pour les PyCs LRe HT, la tortuosité des franges diminue avec la température de TT. De plus, on remarque que les valeurs moyennes des tortuosités varient inversement à celles des longueurs de franges : en

moyenne, les PyCs ayant les franges les plus longues ont aussi les franges les moins tortueuses.

La seule représentation des distributions des tortuosités des franges est insuffisante pour distinguer les PyCs (*e.g.* une multitude de franges courtes et droites et désorientées les unes par rapport aux autres donnerait la même distribution de tortuosités qu'une seule frange longue et droite). Nous représentons alors les tortuosités de franges moyennées par intervalles de longueurs de franges en fonction de ces dernières (voir la figure V.7).

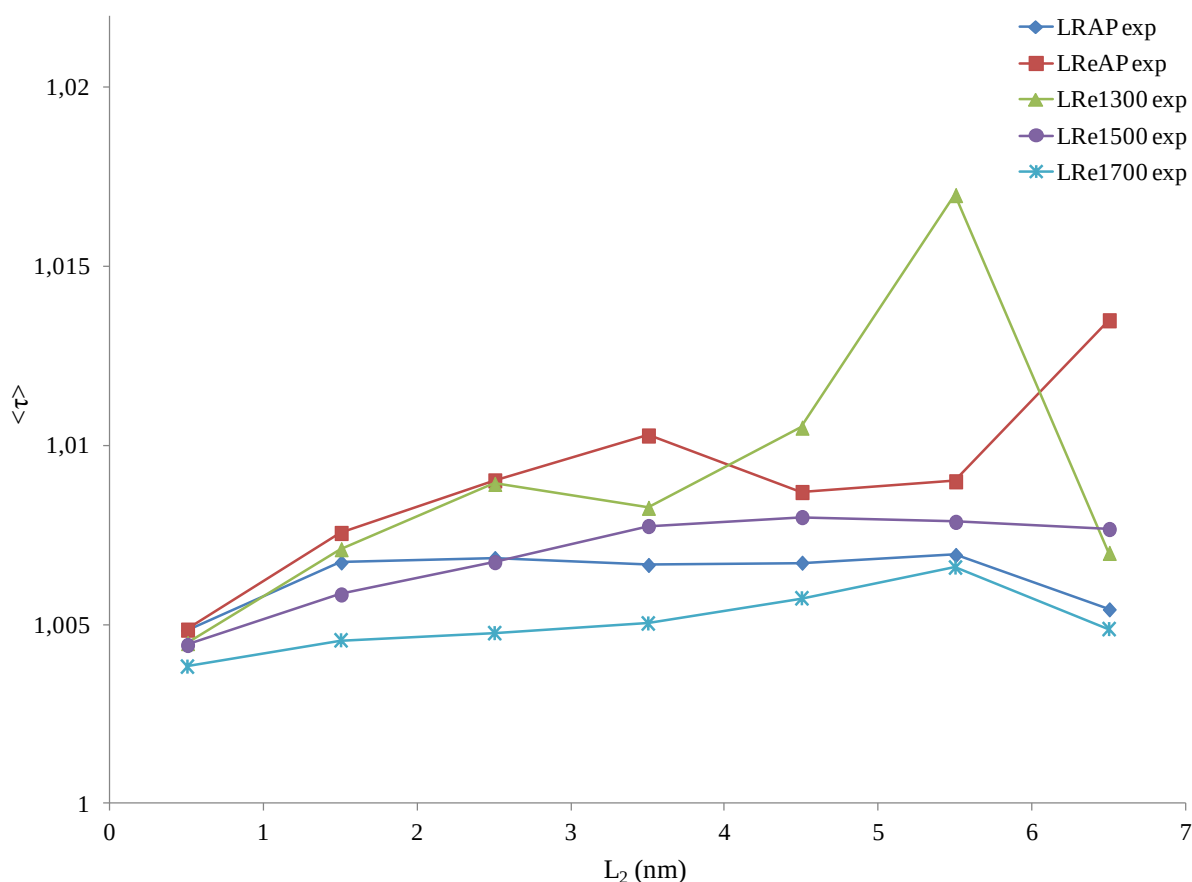


Figure V.7. Distributions des tortuosités de franges moyennées en fonction des longueurs de franges des images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables.

Sur la figure V.7, on voit que globalement la tortuosité augmente avec la température de TT dans le cas des PyCs LRe : le PyC LReAP (carrés rouges) a les franges les plus tortueuses tandis que le PyC LRe1700 (étoiles cyans) a les franges les plus droites. En outre, les tortuosités des franges du PyC LRAP (losanges bleus) semblent se situer entre celles du PyC LRe1300 (triangles verts) et du PyC LRe1700 (étoiles cyans), tout comme celles du PyC LRe1500 (cercles violets). On note que pour les très faibles longueurs de franges (*i.e.* entre ~ 0 et 1 nm), les tortuosités des franges sont assez similaires pour ces PyCs graphitables.

L'ordre d'évolution des tortuosités moyennes est beaucoup plus net pour les franges plus longues. De plus, on remarque que pour des franges de tailles supérieures à 4 nm, le PyC LRe1300 (triangles verts) semble avoir des franges plus tortueuses que celles du PyC LReAP (carrés rouges). L'évolution des tortuosités des franges du PyC LRe lors de ce TT pourrait alors s'expliquer par le départ des atomes d'hydrogène à partir de 1300°C, permettant le raccordement de domaines cristallins (de tailles initiales inférieures à ~ 4 nm de long) désorientés les uns par rapport aux autres. Ce point est difficile à confirmer compte tenu des faibles nombres de longues franges détectées sur les images. Néanmoins, la courbe de distribution obtenue sur une image du PyC LReAP provenant d'un autre échantillon montre des caractéristiques similaires y compris pour les longues franges, ce qui laisse penser que tous ces résultats sont reproductibles. Au fur et à mesure que la température du TT augmente (de 1300°C à 1500°C, puis à 1700°C), les tortuosités de toutes les franges semblent tendre vers une même valeur minimale (~ 1,004 - 1,005). Le processus impliqué lors du traitement thermique du PyC LRe pourrait alors consister à la fois (i) en un raccordement de domaines cristallins et (ii) en une réparation des défauts intra-plans menant à la diminution continue de la tortuosité de toutes les franges.

Après avoir analysé les images HRTEM expérimentales en termes de morphologies de franges, nous allons maintenant analyser ces images en termes de statistiques d'orientations.

V.1.c. Analyse des statistiques d'orientation

La figure V.8 représente les différences d'orientations moyennes (MOD) de deux pixels en fonction de leur distance (ou courbes de cohérence spatiale d'orientation) dans les directions parallèle (en bleu) et perpendiculaire (en rouge) aux franges.

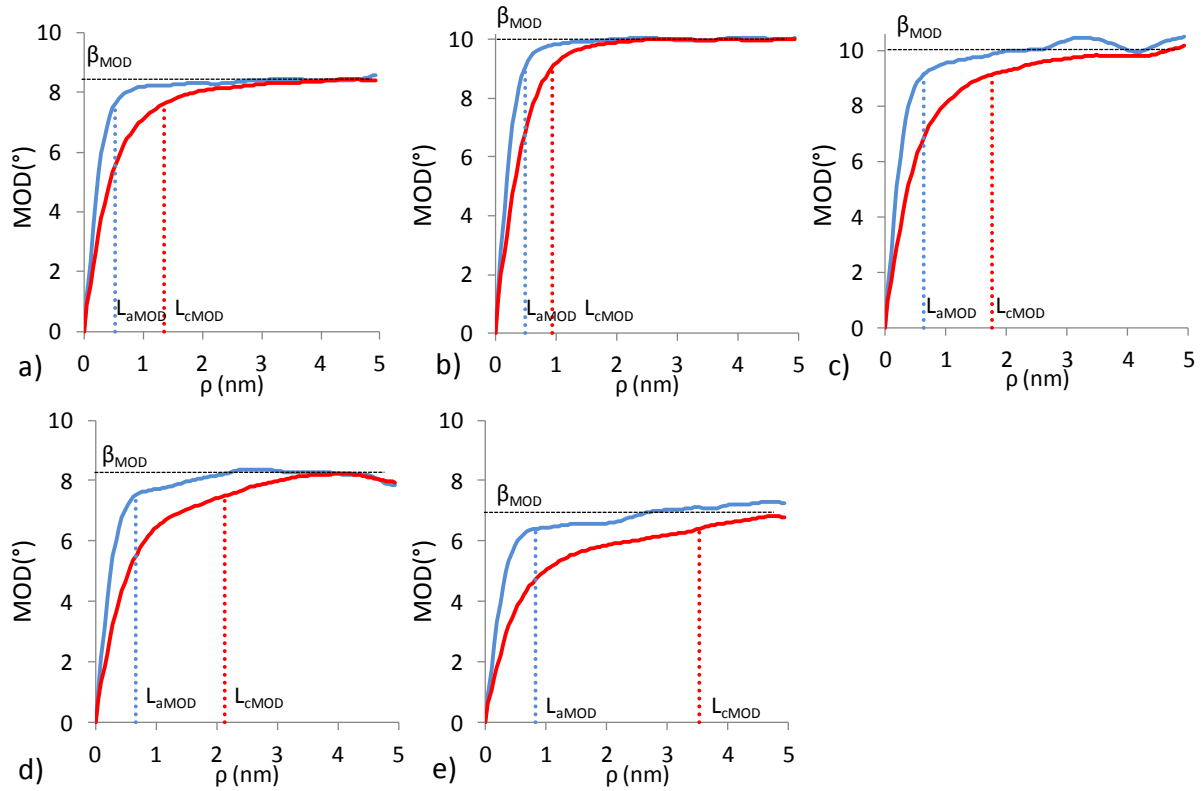


Figure V.8. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0°)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90°)$, en rouge) aux franges pour les images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables étudiés : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Sur la figure V.8, on voit que les différences spatiales d'orientation de ces PyCs graphitables sont faibles pour les très courtes distances (à l'intérieur des grains) et augmentent pour atteindre une tendance asymptotique pour les grandes distances, correspondant à l'angle de désorientation entre les grains (β_{MOD}). De plus, on observe pour tous ces PyCs, une perte de la cohérence spatiale d'orientation plus rapide dans la direction parallèle (en bleu) aux franges que dans la direction perpendiculaire (en rouge) aux franges. Ceci montre le caractère colonnaire des domaines. En outre, des différences peuvent être observées dans la vitesse de convergence à courtes distances. Par exemple, la perte de cohérence du PyC LReAP (figure V.8.b) est plus rapide que celle du PyC LRAP (figure V.8.a) et que celle des PyCs LRe HT (figures V.8.c à V.8.e). L'angle de désorientation β_{MOD} est aussi plus grand pour le PyC LReAP (figure V.8.b) que pour le PyC LRAP (figure V.8.a) ainsi que pour les PyCs LRe HT (figures V.8.c à V.8.e). Dans le cas des PyCs LRe HT, on remarque la présence d'ondulations à grande distance. De plus, pour le PyC LRe1700 (figure V.8.e), les courbes de cohérence

spatiale d'orientation dans les directions parallèle (en bleu) et perpendiculaire (en rouge) aux franges se rejoignent à des distances plus grandes que celles représentées sur la figure V.8 (après 20 nm). Ceci révèle une organisation à plus grande échelle que pour les autres PyCs, provenant sans doute de la présence de cônes de croissance de tailles supérieures à 20 nm dans ce matériau. Notons le caractère subjectif de la détermination de β_{MOD} correspondant à la valeur moyenne de $RIMOD$ au plateau, en particulier dans le cas du PyC LRe1700. Rappelons aussi que la distance à laquelle un plateau est obtenu est un bon indicateur de la taille représentative du matériau (voir la partie « Méthodes »). On voit que cette taille est plus importante pour le PyC LRAP (figure V.8.a) que pour le PyC LReAP (figure V.8.b), et dans le cas des PyCs LRe cette taille est d'autant plus grande que la température du TT est élevée (figures V.8.c à V.8.e).

Le tableau V.2 reporte les valeurs déterminées à partir de ces courbes de cohérence spatiale d'orientation : β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} .

Tableau V.2. Valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} , déterminées à partir des courbes de cohérence spatiale d'orientation pour les images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables étudiés. Les écarts types ont été estimés *via* l'analyse d'un ensemble de dix images HRTEM [DaCosta 2014]. Les valeurs expérimentales de OA obtenues par SAED (voir le tableau III.1) et de L_a et L_c obtenues par DRX (ici plus précises que celles obtenues par DN car le diffractomètre D4 a été optimisé pour des matériaux amorphes) sont également reportées.

PyC	$\beta_{MOD}(^\circ)$ $\pm 0,7$	$L_{aMOD}(\text{nm})$ $\pm 0,02$	$L_{cMOD}(\text{nm})$ $\pm 0,08$	L_{cMOD}/L_{aMOD}	OA ($^\circ$)	L_a (nm)	L_c (nm)	L_c/L_a
LRAP	8,5	0,53	1,4	2,6	22,0	4,6	5,2	1,1
LReAP	10,1	0,49	0,9	1,9	40,0	2,6	2,9	1,1
LRe1300	10,2	0,63	1,8	2,8	43,0	3,1	3,8	1,2
LRe1500	8,3	0,65	2,1	3,3	30,5	4,1	6,3	1,5
LRe1700	7,1	0,83	3,5	4,3	27,0	6,2	13,3	2,1

Sur le tableau V.2, on constate que la désorientation à grande distance (β_{MOD}) diminue avec la température du TT pour les PyCs LRe HT. Néanmoins, pour le PyC LRe1300 la valeur de β_{MOD} est similaire à celle du PyC LReAP, pour les raisons invoquées précédemment (non stationnarité de l'image ou mécanisme de réparation des défauts). En outre ces valeurs se comparent bien avec les valeurs de OA obtenues par SAED. La valeur de β_{MOD} du PyC LRAP est quant à elle similaire à celle du PyC LR1500, ce qui est en léger désaccord avec les

valeurs de OA. Pour les PyCs LRe, l'évolution des valeurs des longueurs de cohérence (L_{aMOD} et L_{cMOD}) est en bon accord avec les valeurs de L_a et L_c mesurées par diffraction. En particulier, on vérifie bien que l'anisotropie des domaines, obtenue *via* le rapport L_{cMOD} / L_{aMOD} , augmente avec la température de TT. Néanmoins, les valeurs obtenues sur les PyCs LRe HT sont sans doute surestimées en raison de l'inhomogénéité des images. Comparativement aux autres PyCs, les valeurs du PyC LRAP déterminées par ces calculs semblent sous-estimées. En effet, d'après les mesures de diffraction, les valeurs de L_a et L_c du PyC LRAP se situent entre celles du PyCLRe1300 et celles du PyC LRe1500. Par ailleurs, les valeurs absolues sont très faibles comparées à celles obtenues par diffraction (environ 5 à 9 fois plus faibles pour L_{aMOD} et 2 à 4 fois plus faibles pour L_{cMOD}). Ceci peut en partie s'expliquer par le fait que les valeurs obtenues *via* les images HRTEM et celles obtenues par diffraction (DN ou DRX) ne sont pas directement comparables. En effet, les longueurs de cohérence obtenues par diffraction sont calculées *via* la formule de Scherrer (pour L_c) et *via* les équations de Warren (pour L_a) et donnent, en fait, des longueurs de cohérence apparentes. Ainsi, la corrélation entre la taille des domaines et les données de diffraction requiert la connaissance de la distribution des tailles et de la forme des cristallites. La figure V.9 représente les distributions de longueurs de franges pour les PyCs LRAP et LReAP, avec un plus petit intervalle de classe que sur la figure V.6.

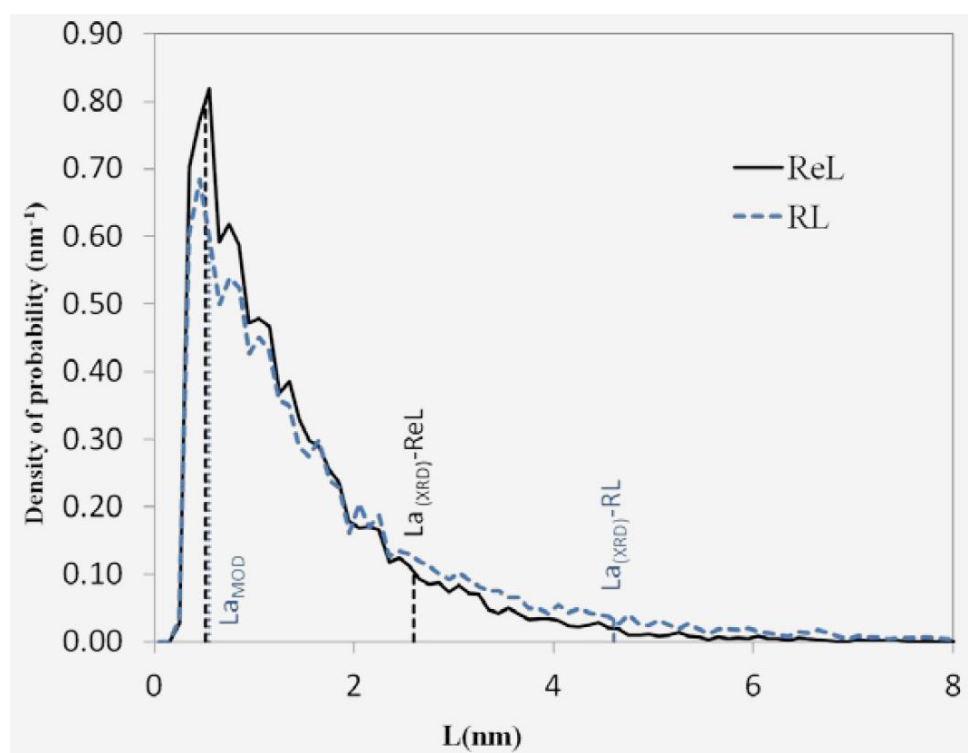


Figure V.9. Distribution des longueurs de franges pour les images HRTEM expérimentales des PyCs LRAP (ligne bleue en pointillés) et LReAP (ligne noire continue). Les longueurs de

cohérence calculées à partir des images HRTEM (L_{aMOD}) et les longueurs de cohérence expérimentales obtenues par DRX ($L_{a(XRD)}$) sont également indiquées par des tirets verticaux. (Tiré de Da Costa *et al.* [DaCosta 2014]).

Sur la figure V.9, on voit que les longueurs de cohérence L_{aMOD} sont proches du mode de distribution des longueurs de franges tandis que les valeurs des longueurs de cohérence obtenues par DRX ($L_{a(XRD)}$) sont décalées vers les grandes tailles de domaines. Ceci peut s'expliquer par le fait que les longueurs de cohérence (ou tailles de domaines) déterminées par les méthodes de diffraction sont pondérées par la surface ou par le volume des colonnes, et sont donc toujours plus grandes que les valeurs moyennes. Une autre raison est que le logiciel de DRX suppose une distribution gaussienne de tailles d'empilements alors que les distributions de tailles de domaines réelles sont habituellement des distributions log-normales. En outre, la complexité structurale des carbones turbostratiques rend leur nanostructure assez éloignée de la représentation schématique de la BSU (voir la figure IV.1) communément acceptée pour décrire les paramètres structuraux déterminés par HRTEM et DRX. En effet, comme l'ont montré Leyssale *et al.* [Leyssale 2009], [Leyssale 2012], la structure atomique de tels PyCs hautement texturés est constituée de feuillets aromatiques contenant des cycles à 5 et 7 atomes de carbone, et ces feuillets sont reliés par des dislocations vis et des atomes tétravalents (voir les figure II.13 à II.15). L'image de frange de réseau résultante est similaire à une densité projetée de la structure le long de la direction d'observation et contient plus ou moins de franges contrastées en fonction de leur orientation, de leur extension et de leur recouvrement dans l'épaisseur et de la présence de défauts. En particulier, l'épaisseur de ces échantillons (telle que mesurée par spectroscopie EELS) varie entre 30 et 50 nm. Par conséquent, les indicateurs L_{aMOD} et L_{cMOD} donnent une information moyennée entre les zones parfaitement ordonnées et les zones fautées (qui sont néanmoins pondérées par les indices de confiance) et sont donc plus petits que les longueurs de franges moyennes. De plus, d'autres effets peuvent faire diminuer les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} , comme l'endommagement des images HRTEM (lors de la préparation et/ou de l'observation).

Tandis que les courbes de cohérence spatiale d'orientation différencient les cohérences longitudinales et transverses, sur toute une gamme de distance, il est aussi intéressant de comprendre comment l'anisotropie varie en fonction de l'angle ψ , à l'intérieur des grains. La figure V.10 représente les diagrammes polaires d'iso-valeurs de MOD le long des différentes directions (ou diagrammes de cohérence spatiale d'orientation), pour les images expérimentales des PyCs graphitables étudiés.

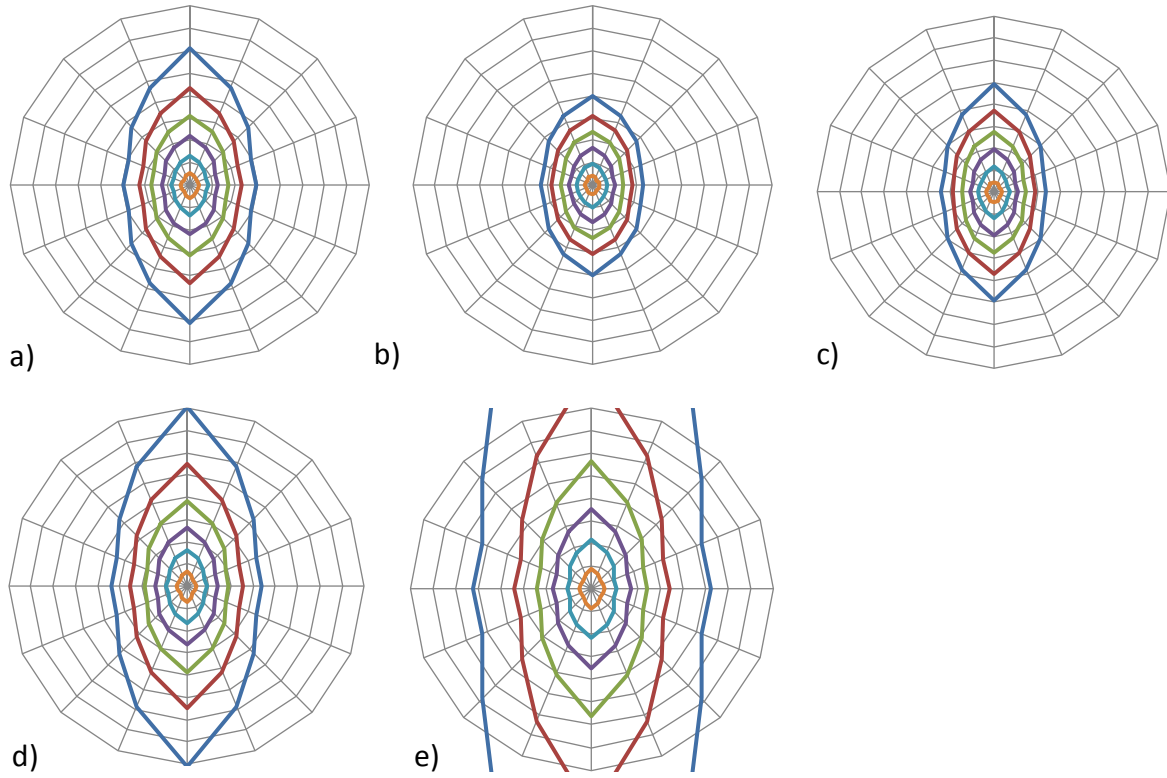


Figure V.10. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images HRTEM expérimentales des PyCs graphitables : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Sur la figure V.10, on voit que l'anisotropie de forme et l'extension spatiale des domaines cohérents sont différentes entre ces PyCs graphitables. En effet, conformément aux valeurs de L_{cMOD} / L_{aMOD} (voir le tableau V.2), les domaines des PyCs graphitables ont des cristallites fortement anisotropes. En outre, les domaines des PyCs LRe HT deviennent de plus en plus anisotropes et étendus au cours du TT (figures V.10.b à V.10.e). Conformément aux valeurs de L_{cMOD} / L_{aMOD} , on trouve aussi que l'anisotropie des domaines du PyC LRAP (figure V.10.a) est intermédiaire entre celle du PyC LReAP (figure V.10.b) et celle du PyC LRe1300 (figure V.10.c). L'extension spatiale des domaines du PyC LRAP (figure V.10.a) est quant à elle intermédiaire entre le PyC LRe1300 (figure V.10.c) et le PyC LRe1500 (figure V.10.d).

V.1.d. Synthèse et validation d'images 3D

Préalablement à la reconstruction des modèles atomistiques, des images d'équivalents HRTEM 3D ont été synthétisées à partir des images HRTEM expérimentales filtrées présentées à la figure III.2, et analysées ci-dessus. Le paramétrage de ces blocs a tout d'abord été effectué par une comparaison qualitative entre les images HRTEM expérimentales et les tranches des images synthétisées. Il a ainsi été estimé que les paramètres suivant donnent un accord visuellement acceptable : 3 échelles de décomposition ($N_{sc} = 3$), 2 filtres orientés appliqués à chaque échelle ($N_{ori} = 2$), 5 pixels de voisinage ($N_a = 5$) et 3 itérations ($N_{iter} = 3$). La figure V.11 représente une des tranches pour chacune des images HRTEM 3D synthétisées de 12,4 nm de côté. Rappelons que chaque tranche d'un bloc donné est par définition statistiquement équivalente aux autres autour de l'axe d'empilement (z) des plans.

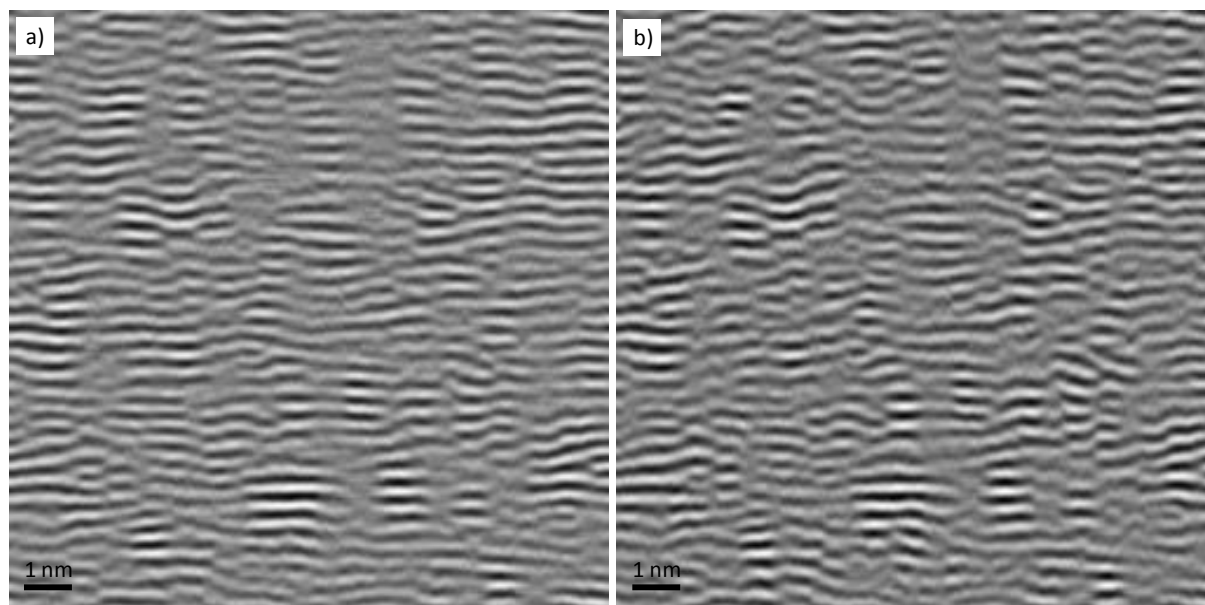


Figure V.11. Une des tranches des images HRTEM 3D synthétisées de 12,4 nm de côté : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP.

Sur la figure V.11, on peut constater que les images synthétisées de 12,4 x 12,4 x 12,4 nm³ de ces PyCs graphitables sont, d'un point de vue qualitatif, en accord satisfaisant avec les images expérimentales correspondantes. En effet, visuellement, on a par exemple bien l'impression que les franges visibles sur une tranche du bloc 3D du PyC LRAP (figure V.11.a) sont plus longues et moins tortueuses que celles visibles sur la même tranche du bloc 3D du PyC LReAP (figure V.11.b). Par ailleurs, on note que la répartition globale des domaines et des défauts au sein de ces deux tranches est similaire. Ceci s'explique par l'utilisation d'une

même graine aléatoire pour synthétiser les images 3D. De cette façon chaque tranche d'un bloc est directement comparable avec la même tranche d'un autre bloc.

Afin de comparer quantitativement les images synthétisées 3D avec les images expérimentales, les indicateurs nano-texturaux (L_2 , τ , β_{MOD} , L_{aMOD} , L_{cMOD}) ont aussi été déterminés à partir des images synthétisées. Pour cela, ces images sont tout d'abord filtrées car la FFT introduit des artéfacts qui sont dus aux hautes fréquences dans ces images.

La figure V.12 représente les distributions des longueurs de franges, pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP. Notons que, comme les images synthétisées sont périodiques, le suivi des franges se poursuit de part et d'autre de ces images.

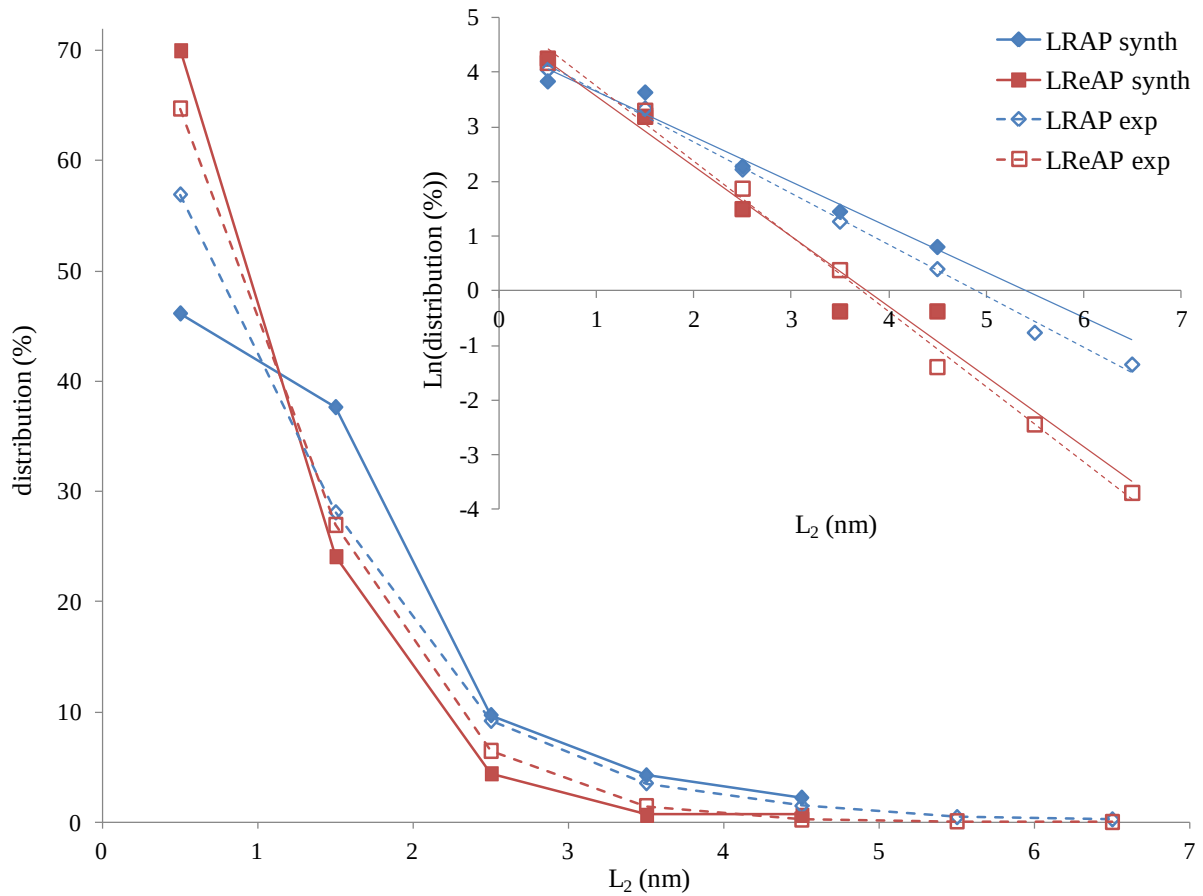


Figure V.12. Distributions des longueurs de franges pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté (symboles pleins et lignes) et pour les images expérimentales (symboles creux et tirets) des PyCs LRAP (losanges bleus) et LReAP (carrés rouges). Les logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges sont représentés en haut à droite (les courbes de tendance sont aussi tracées).

Sur la figure V.12, on vérifie bien que l'image synthétisée du PyC LRAP (losanges bleus pleins) a davantage de longues franges que celle du PyC LReAP (carrés rouges pleins). L'accord entre les distributions des images expérimentales (symboles creux) et synthétisées (symboles pleins) est bon mais il n'est pas parfait. Ce léger désaccord peut, au moins en partie, être imputé à la petite taille des images du bloc sur lesquelles sont réalisées ces statistiques. En effet, il a été montré que la dispersion des valeurs entre les tranches au sein d'un même bloc est significative.

La figure V.13 représente les distributions des tortuosités de franges moyennées par intervalles de longueurs de franges en fonction des longueurs de franges, pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP.

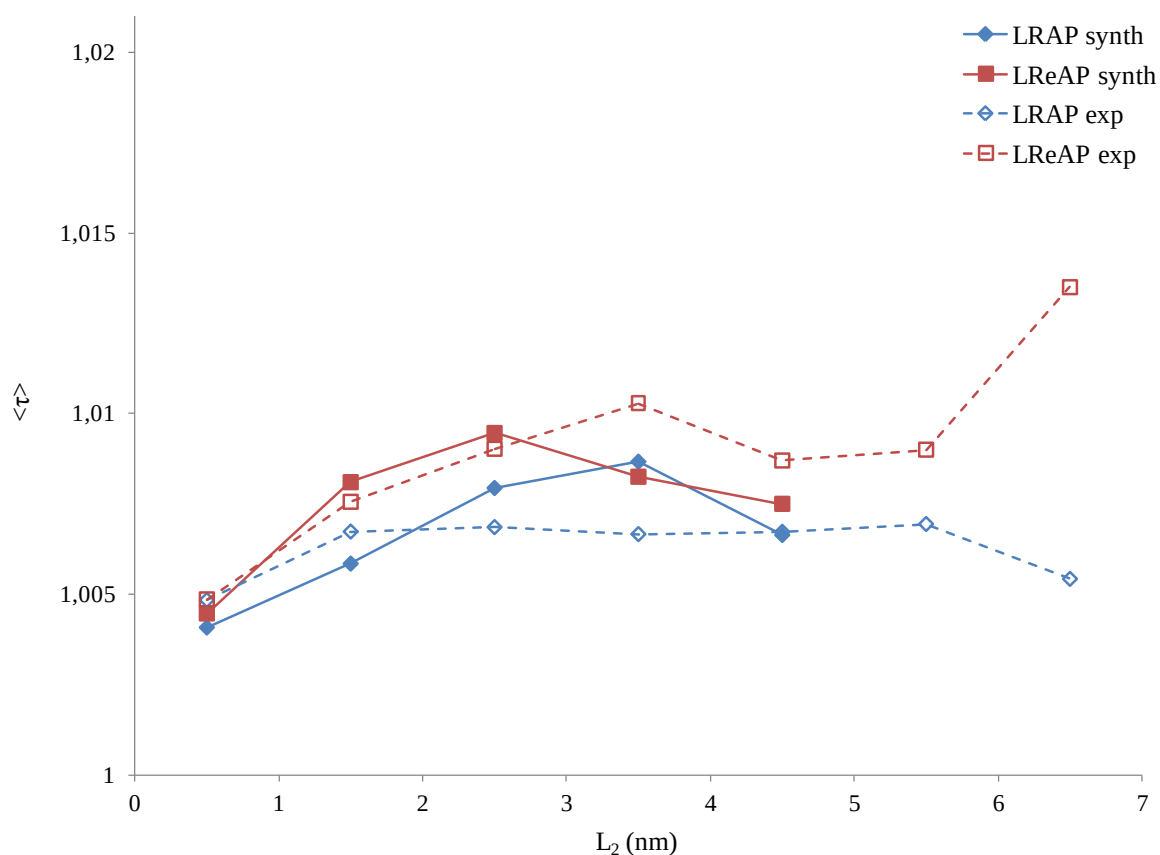


Figure V.13. Distributions des tortuosités de franges moyennées en fonction des longueurs de franges, pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté (symboles pleins et lignes) et pour les images expérimentales (symboles creux et tirets) des PyCs LRAP (losanges bleus) et LReAP (carrés rouges).

Sur la figure V.13, on vérifie que l'image synthétisée du PyC LRAP (losanges bleus pleins) a des franges moins tortueuses que celle du PyC LReAP (carrés rouges pleins). Cependant, là encore, l'accord entre les distributions des images expérimentales (symboles creux) et synthétisées (symboles pleins) n'est pas parfait, possiblement à cause de la faiblesse de l'échantillonnage.

La figure V.14 représente les courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle et perpendiculaire aux franges, pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP.

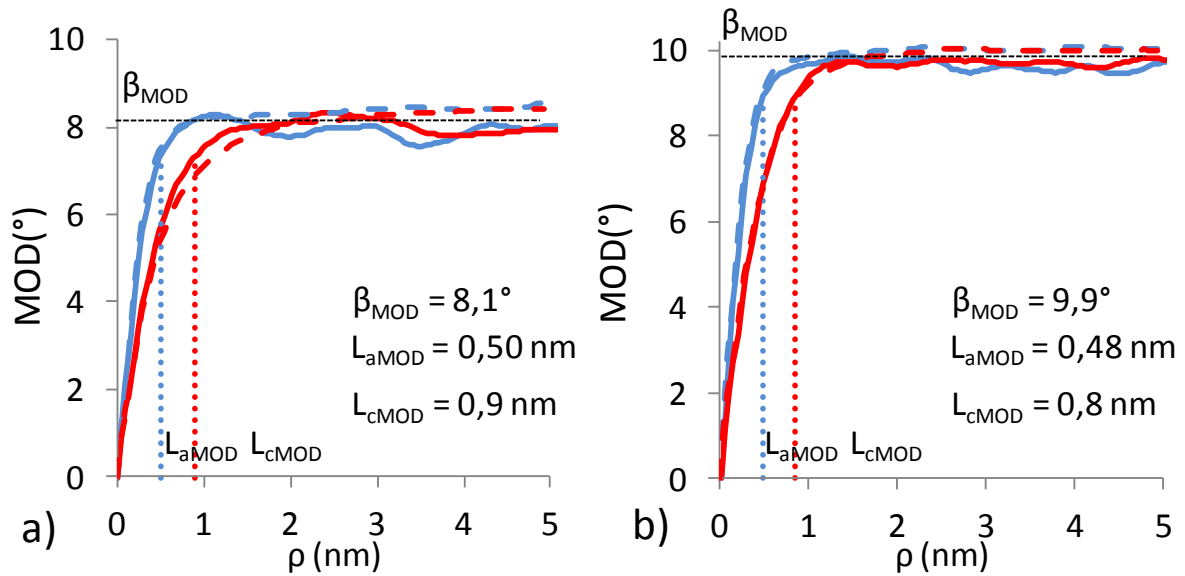


Figure V.14. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté (lignes continues) et pour les images expérimentales (tirets) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP. Pour les statistiques des images synthétisées, les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Sur la figure V.14, on voit que les courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle (en bleu) et perpendiculaire (en rouge) aux franges obtenues à partir des images synthétisées de 12,4 nm de côté (lignes continues) sont en très bon accord avec celles obtenues à partir des images expérimentales (tirets), à la fois pour le PyC LRAP (figure V.14.a) et pour le PyC LReAP (figure V.14.b). De plus, les valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} déterminées à partir de ces courbes se comparent assez bien avec celles obtenues à partir des images expérimentales (voir le tableau V.2). On note cependant un léger désaccord sur les

valeurs de L_{cMOD} pour le PyC LRAP, conformément aux différences observées sur les courbes de cohérence spatiale d'orientation dans la direction perpendiculaire aux franges (en rouges) de la figure V.14.a.

La figure V.15 représente les diagrammes de cohérence spatiale d'orientation, pour les images synthétisées de 12,4 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP.

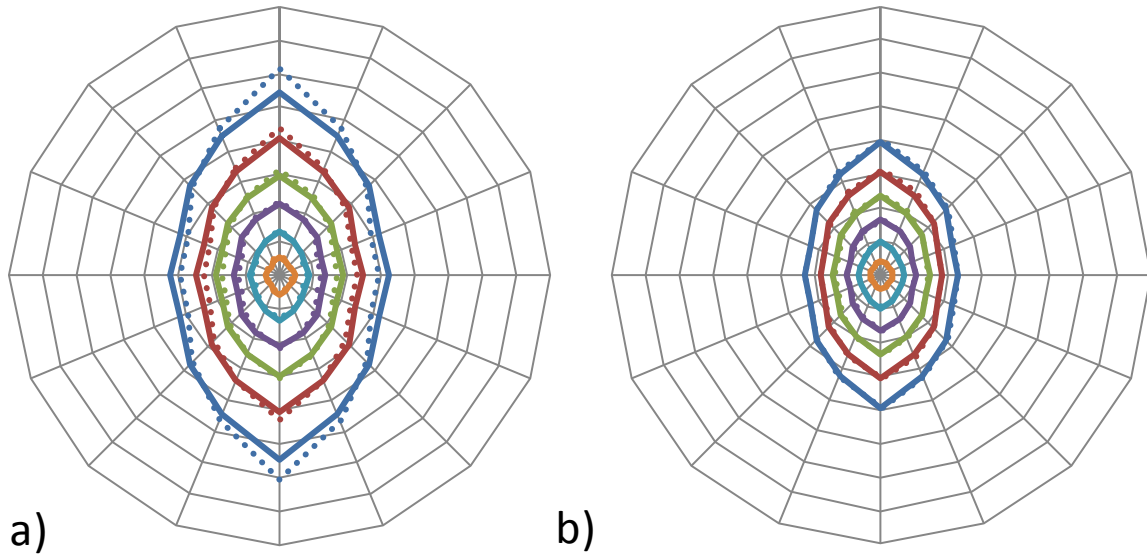


Figure V.15. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images synthétisées de 12,4 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Sur la figure V.15, on vérifie que les diagrammes de cohérence spatiale d'orientation obtenus à partir des images synthétisées de 12,4 nm de côté (lignes continues) sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des images expérimentales (pointillés), à la fois pour le PyC LRAP (figure V.15.a) et surtout pour le PyC LReAP (figure V.15.b).

La même approche, *i.e.* des comparaisons visuelles puis quantitatives, a été réalisée sur les images des PyCs graphitables de 6,2 nm de côté. La figure V.16 représente une des tranches pour chacune des images HRTEM 3D synthétisées de 6,2 nm de côté.

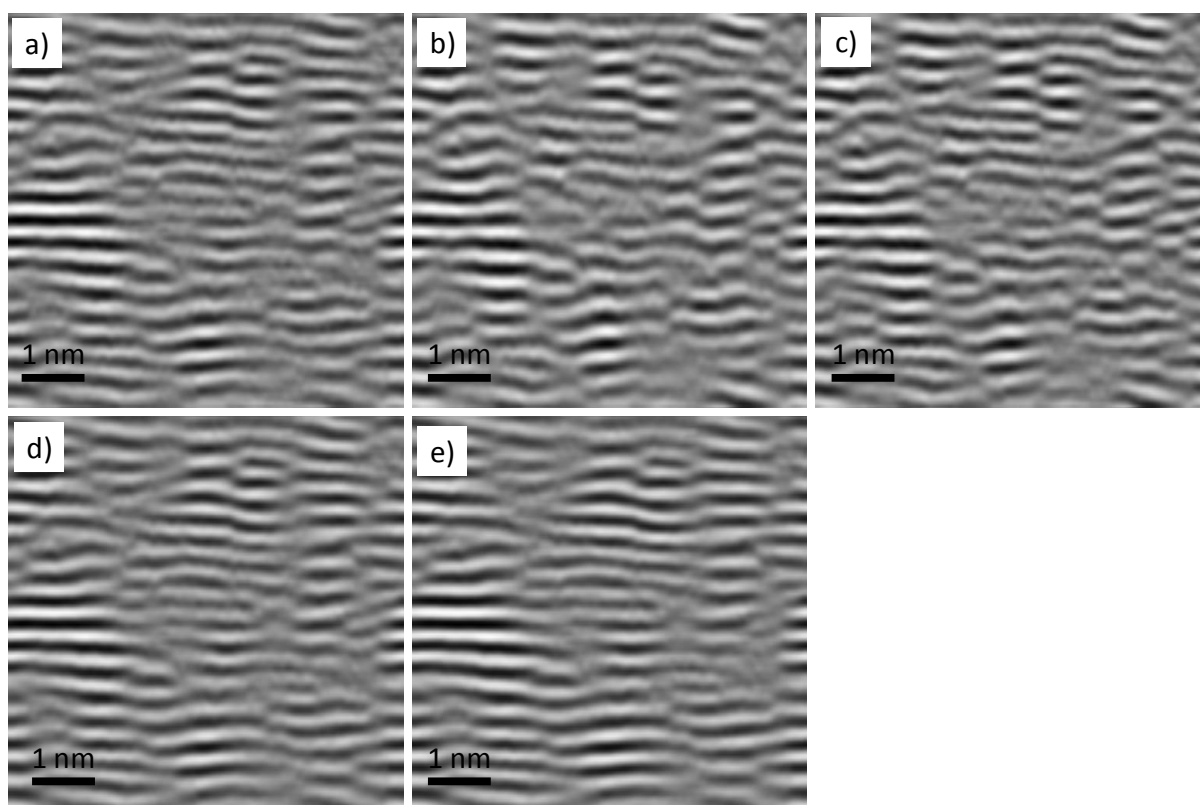


Figure V.16. Une des tranches des images HRTEM 3D synthétisées de 6,2 nm de côté : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700.

Sur la figure V.16, on constate que les images synthétisées de $6,2 \times 6,2 \times 6,2 \text{ nm}^3$ de ces PyCs graphitables sont en accord satisfaisant avec les images expérimentales correspondantes. En effet, si par exemple, on compare visuellement l'image du PyC LReAP (figure V.16.b) avec celle du PyC LRAP (figure V.16.a) ou du PyC LRe1700 (figure V.16.e), on constate que les franges de ces derniers sont à la fois plus longues et moins tortueuses. De même, on peut percevoir que le degré de texturation du PyC LRAP (figure V.16.a) est intermédiaire entre les PyCs LRe1300 (figure V.16.c) et LRe1500 (figure V.16.d).

Les images synthétisées ont ensuite été comparées de manière plus quantitative. Tout d'abord, les histogrammes des cartes d'orientation et des cartes de confiance ont été tracés, comme cela a été fait sur les images expérimentales (voir les figures V.2 et V.4). Il a été constaté que les évolutions des histogrammes des cartes d'orientation et des cartes de confiance sont en bon accord avec celles des images expérimentales, excepté une inversion entre le PyC LReAP et le PyC LRe1300 sur les histogrammes des cartes d'orientation (voir les figures A.V et A.VI en annexe). Cette dernière observation paraît contradictoire avec la non-stationnarité observée sur la carte d'orientation de l'image HRTEM expérimentale du PyC LRe1300 (figure V.1.c).

Les indicateurs nano-texturaux (L_2 , τ , β_{MOD} , L_{aMOD} , L_{cMOD}) ont ensuite été déterminés à partir des images synthétisées. La figure V.17 représente les distributions des longueurs de franges calculées sur les images expérimentales et sur les images synthétisées de 6,2 nm de côté des PyCs graphitables étudiés.

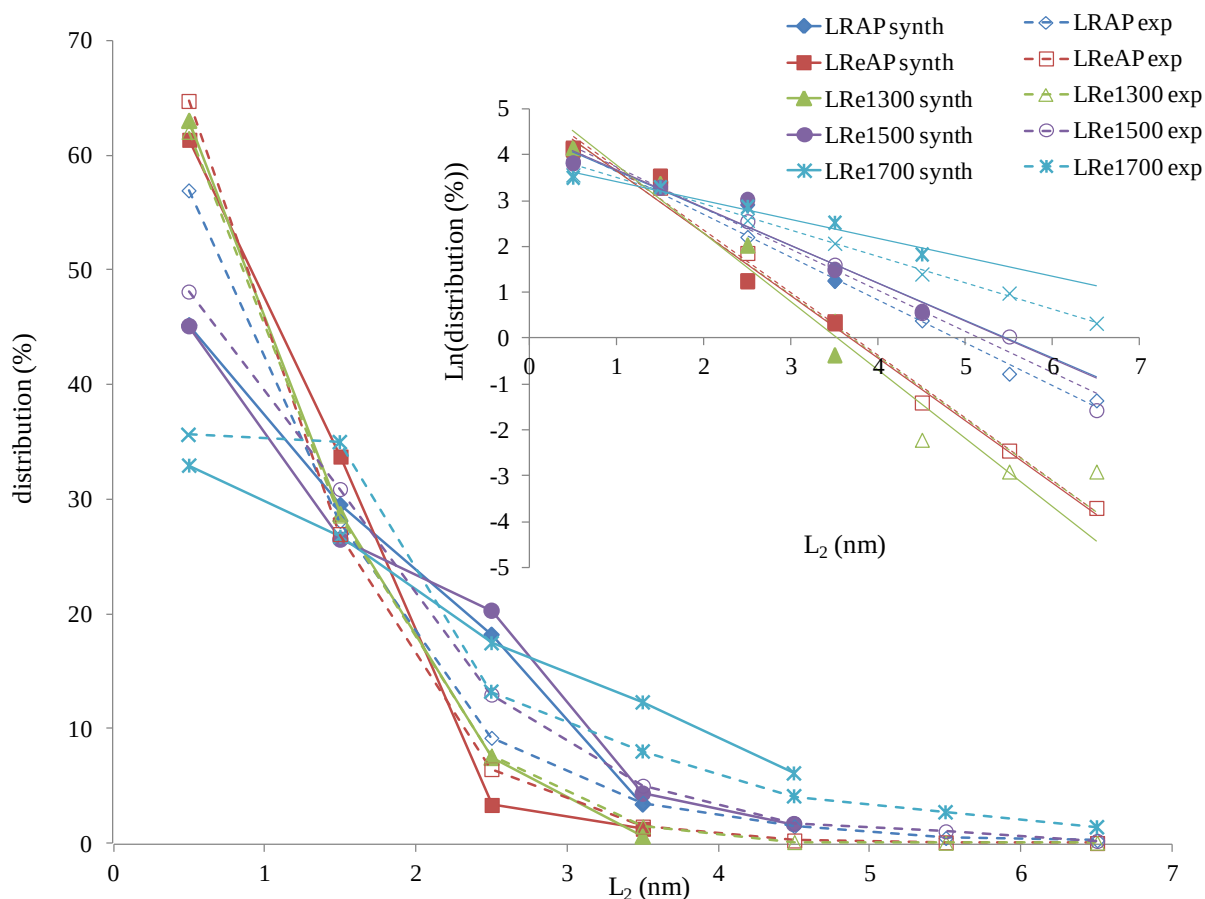


Figure V.17. Distributions des longueurs de franges sur les images expérimentales et sur les images synthétisées de 6,2 nm de côté des PyCs graphitables. Les logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges sont représentés en haut à droite (les courbes de tendance sont aussi tracées). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP, triangles verts : PyC LRe1300, cercles violets : PyC LRe1500, étoiles (expérimental) et croix (calculé) cyans : LRe1700.

Sur la figure V.17, on trouve les mêmes tendances sur les statistiques obtenues à partir des images synthétisées (symboles pleins et lignes) que celles obtenues à partir des images expérimentales (symboles creux et tirets) : globalement, les PyCs LReAP (carrés rouges) et LRe1300 (triangles verts) ont les franges les plus courtes tandis que le PyC LRe1700 (étoiles cyans) a les franges les plus longues. Les PyCs LRAP (losanges bleus) et LRe1500 (cercles

violet) ont des longueurs de franges intermédiaires. Notons que les incertitudes sur les valeurs sont assez élevées pour des images synthétisées aussi petites.

La figure V.18 représente les distributions des tortuosités de franges moyennées par intervalles de longueurs de franges en fonction des longueurs de franges, calculées sur les images expérimentales et sur les images synthétisées de 6,2 nm de côté des PyCs graphitables.

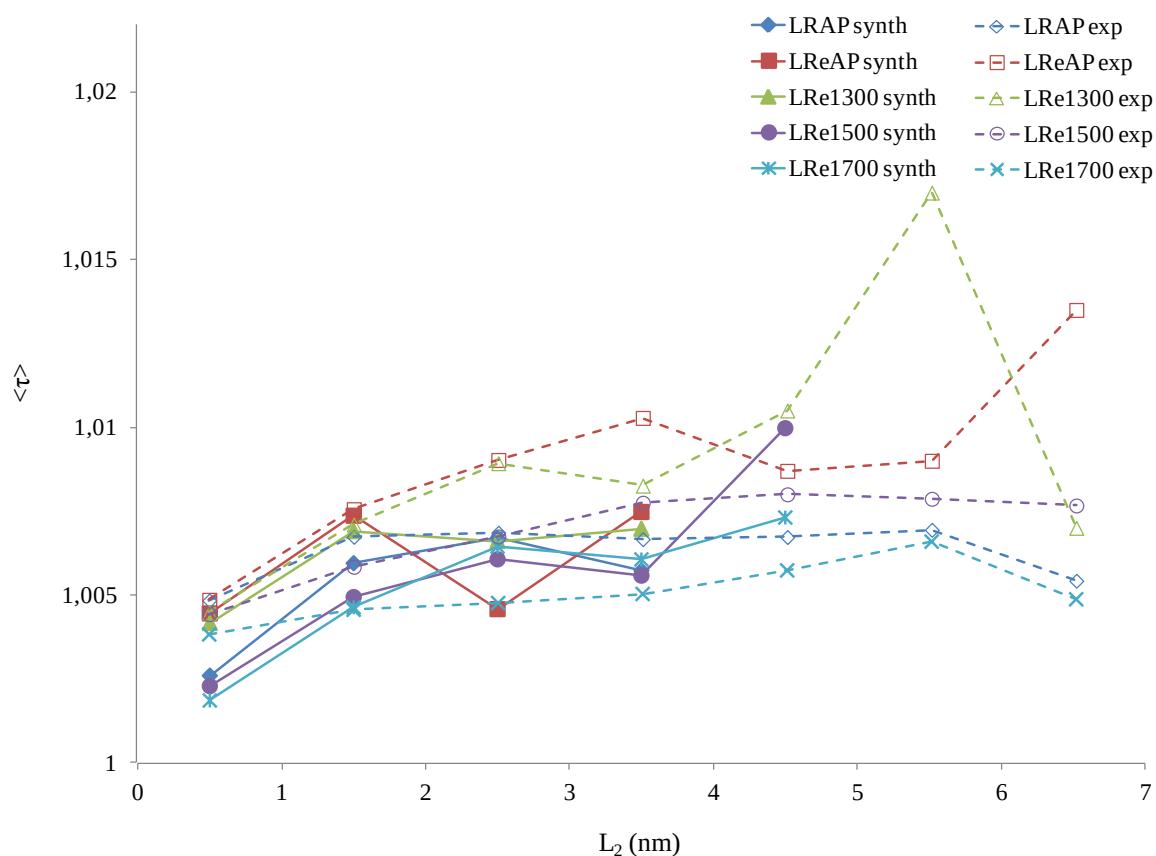


Figure V.18. Distributions des tortuosités de franges moyennées en fonction des longueurs de franges, pour les images synthétisées de 6,2 nm de côté et les images expérimentales des PyCs graphitables. Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP, triangles verts : PyC LRe1300, cercles violets : PyC LRe1500, étoiles (expérimental) et croix (calculé) cyans : LRe1700.

Sur la figure V.18, on voit que les évolutions observées entre les tortuosités des PyCs, sur les statistiques obtenues à partir des images synthétisées (symboles pleins et lignes), semblent conformes avec celles obtenues à partir des images expérimentales (symboles creux et tirets), en tout cas pour les petites valeurs de L_2 . Pour les longues franges, l'échantillonnage est probablement trop faible pour obtenir des valeurs fiables. De manière générale, on trouve

que les PyCs LReAP (carrés rouges) et LRe1300 (triangles verts) ont les franges les plus tortueuses tandis que le PyC LRe1700 (étoiles cyans) a les franges les plus droites. Les PyCs LRAP (losanges bleus) et LRe1500 (cercles violets) ont des tortuosités intermédiaires.

La figure V.19 représente les courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle et perpendiculaire aux franges, pour les images synthétisées de 6,2 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs graphitables.

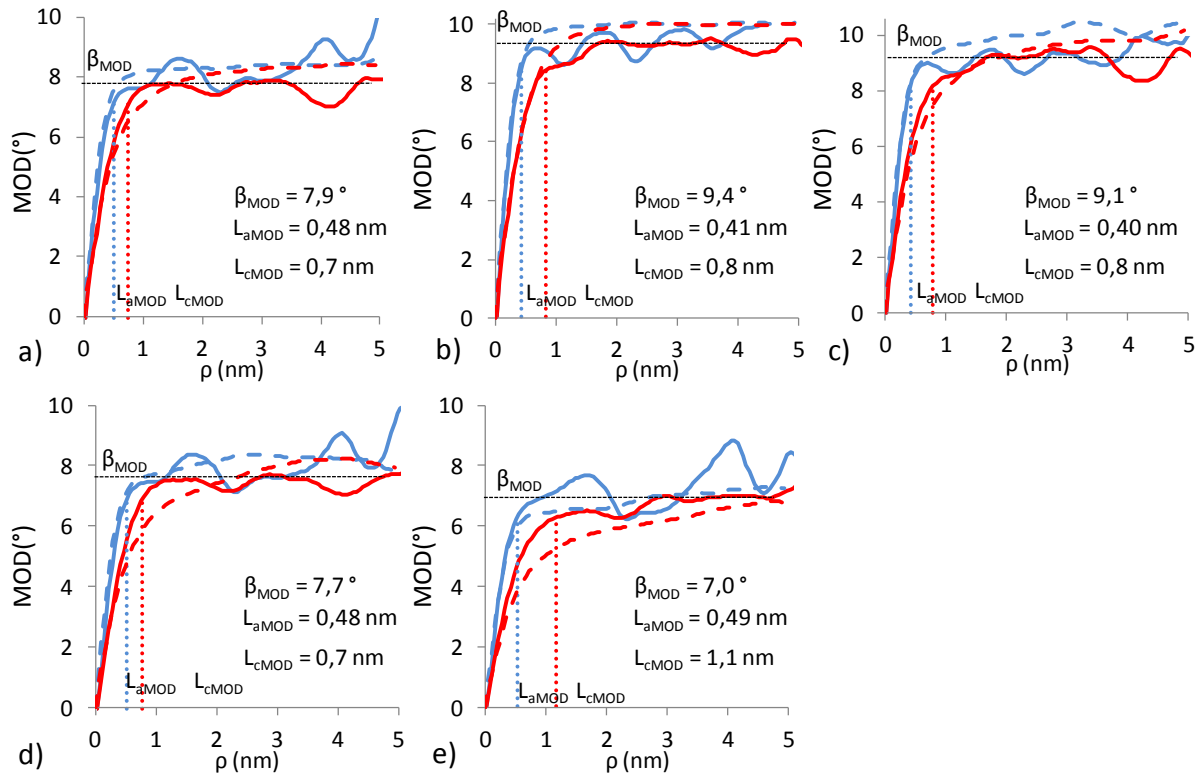


Figure V.19. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images synthétisées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et pour les images expérimentales (tirets) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Pour les statistiques des images synthétisées, les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Sur la figure V.19, on constate que l'accord entre les courbes de cohérence spatiale d'orientation obtenues à partir des images synthétisées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et celles obtenues à partir des images expérimentales (tirets) est assez bon, à la fois en terme de vitesse de perte de cohérence à courte distance et en terme d'angle de désorientation à grande distance, en particulier pour les PyCs les moins texturés comme le PyC LReAP (figure

V.19.b). Cependant, les vitesses de perte de cohérence spatiale d'orientation dans la direction perpendiculaire aux franges (en rouge) sont souvent en léger désaccord ; celles obtenues à partir des images synthétisées (lignes continues en rouge) sont alors surestimées (voir par exemple le PyC LRe1700 à la figure V.19.e). Dans ce cas les valeurs de L_{cMOD} sont donc sous-estimées. En outre, on note la présence de fortes ondulations à grande distance sur toutes les courbes de cohérences des images synthétisées de 6,2 nm de côté. Ceci s'explique par la faiblesse des échantillonnages (petite taille des images). Il s'ensuit que les déterminations des indicateurs β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} sont approximatives.

La figure V.20 représente les diagrammes de cohérence spatiale d'orientation, pour les images synthétisées de 6,2 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs graphitables.

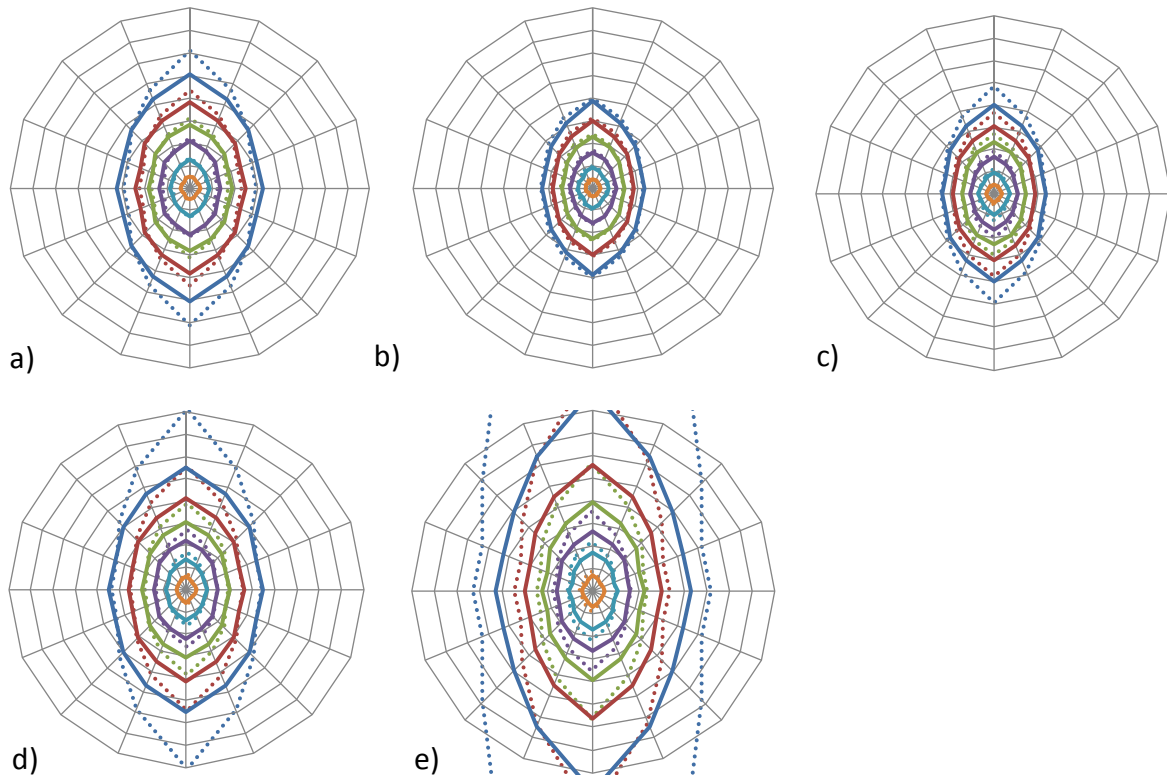


Figure V.20. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images synthétisées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Sur la figure V.20, on constate que l'accord entre les diagrammes de cohérence spatiale d'orientation des images synthétisées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) est bon pour les PyCs les moins texturés, comme le PyC LReAP (figure V.20.b). Cependant, cet accord diminue avec le degré de texturation des PyCs, comme en particulier le PyC LRe1700 (figure V.20.e). On observe que ce désaccord provient essentiellement de la mauvaise prise en compte de la cohérence spatiale d'orientation selon la direction d'empilement ($\psi = 90^\circ$) : les domaines cohérents des images synthétisées ne sont pas assez étendus selon la direction d'empilement, et cela est d'autant plus vrai que les PyCs sont fortement texturés.

V.1.e. Conclusion

Dans cette partie, nous avons tout d'abord analysé quantitativement les images HRTEM expérimentales de PyCs graphitables tels que préparés (les PyCs LRAP et LReAP) et après plusieurs traitements thermiques (les PyCs LRe1300, LRe1500 et LRe1700). Cette analyse a consisté à décrire les images en termes de morphologies de franges et de statistiques d'orientations.

L'analyse morphologique des franges a démontré qu'avec le TT, la longueur des franges des PyCs LRe HT augmente tandis que leur tortuosité diminue. Le PyC LRAP a quant à lui des longueurs et des tortuosités de franges intermédiaires entre le PyC LRe1300 et le PyC LRe1500.

L'analyse des statistiques d'orientation a montré que la désorientation inter-domaines diminue avec la température de TT des PyCs LRe HT. Le PyC LRAP a une désorientation inter-grains similaire à celle du PyC LRe1500. Cette analyse a aussi montré que les longueurs de cohérence des cristallites à la fois longitudinale et surtout transversale, et donc l'anisotropie de forme des domaines, augmentent avec la température de TT des PyCs LRe HT. Le PyC LRAP a des longueurs de cohérence longitudinale et transversale et une anisotropie de forme de domaines intermédiaires entre celles des PyCs LReAP et LRe1300.

Nous avons ensuite analysé quantitativement les images synthétisées d'équivalents 3D, qui sont utilisées dans la reconstruction de modèles, afin de les valider.

Les blocs de 12,4 nm de côté des PyCs LRAP et LReAP sont en très bon accord avec les images HRTEM expérimentales. Le bloc de 6,2 nm de côté du PyC LReAP est également en bon accord avec l'image expérimentale. Par contre, le bloc de 6,2 nm de côté du PyC

LRAP est en moins bon accord avec l'image expérimentale, en particulier en ce qui concerne la cohérence spatiale d'orientation dans la direction d'empilement. Ainsi, les images de 6,2 nm de côté semblent trop petites pour traduire toute la diversité de la nano-texture du PyC LRAP. De même, pour les PyCs LRe HT, les longueurs de cohérences transversales sont d'autant plus sous-estimées que la température de TT est élevée (et en particulier le PyC LRe1700). Néanmoins, tous les autres indicateurs nano-texturaux obtenus à partir de ces images synthétisées semblent (aux incertitudes près) assez bon.

Nous allons maintenant présenter les résultats sur les modèles reconstruits à partir des images synthétisées 3D.

V.2. Reconstructions, analyses et validations de modèles atomistiques

V.2.a. Introduction

Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter différents modèles atomistiques des PyCs graphitables, tels que préparés et traités thermiquement, reconstruits par la méthode IGAR à partir d'images HRTEM expérimentales (figure III.2) et des densités et $\%_{at. H}$ mesurés (tableau III.1). Ces modèles seront décrits en détail (distributions des coordinences, distributions des cycles et des domaines graphéniques, ...). Ils seront ensuite validés par comparaison des images simulées et expérimentales, puis par comparaison des données de diffractions simulées avec les PDFs et $S(Q)$ expérimentaux.

V.2.b. Description des modèles

Les modèles présentés ci-après ont été reconstruits *via* la méthode IGAR en utilisant les paramètres $k_{IM} = 4$ eV et la rampe optimisée décrite dans le tableau IV.1.b (à la partie IV.3.e.i). Ces modèles sont basés sur les images HRTEM expérimentales de la figure III.2 (les images synthétisées 3D ont été présentées à la partie V.1.d), et sur les densités et les taux d'hydrogènes mesurés, reportés dans le tableau III.1.

Des modèles (cubiques) d'environ 12,4 nm de côté ($\sim 2.10^5$ atomes) ont été reconstruits pour les PyCs LRAP et LReAP. Ces « grands » modèles sont notés « LRAP^L » et « LReAP^L » (L pour « Large »). Cependant, pour des raisons de temps de calcul, des modèles de cette taille n'ont pas pu être reconstruits pour les PyCs LRe HT durant cette thèse. Des modèles d'environ 6,2 nm de côté (~ 25000 atomes) ont néanmoins été reconstruits pour l'ensemble des PyCs étudiés. Ces « petits » modèles sont notés « LRAP^S », « LReAP^S », « LRe1300^S », « LRe1500^S » et « LRe1700^S » (S pour « Small »). Remarquons que la taille de ces modèles a été choisie de façon à être un multiple proche de d_{002} pour l'ensemble des PyCs étudiés. De plus, ils sont légèrement plus volumineux que ceux obtenus dans [Leyssale 2012]. Les modèles de PyCs AP doivent contenir des hydrogènes, conformément aux données expérimentales. Néanmoins, des modèles de PyCs LRAP et LReAP de 6,2 nm de côtés sans hydrogène ont aussi été reconstruits pour comparaison. Ils sont notés « LRAP^{S*} » et « LReAP^{S*} ». Il faut aussi noter que, compte tenu des tailles de domaines cohérents des matériaux étudiés (voir les valeurs de L_a et L_c dans le tableau III.1), certains de ces modèles de 6,2 nm de côtés sont certainement de trop petite taille pour reproduire l'ensemble de l'information nano-structurale/-texturale de ces matériaux (en particulier les plus texturés,

comme les PyCs LRAP, LRe1500 et surtout le PyC LRe1700, pour lesquels L_a et L_c sont proches voire nettement supérieurs à 6,2 nm). Des modèles dans des boîtes non cubiques ont aussi été reconstruits afin d'étudier les effets de taille (mais uniquement pour le PyC LRAP). Ils sont notés « LReAP^{VS} » (VS pour « Very Small »), « LReAP^{VL} » (VL pour « Very Long ») et « LReAP^{VH} » (VH pour « Very High »). Les tailles sont notées « $X \times Y \times Z$ », où X et Y sont les dimensions dans le plan (avec $X = Y$) et Z est la dimension d'empilement. Le tableau V.3 liste les paramètres (dimensions, nombre d'atomes, taux d'hydrogènes, densité) utilisés pour les reconstructions des différents modèles. Notons que les nombres d'atomes et les densités indiqués sont ceux obtenus après avoir enlevé les atomes d'hydrogène localisés entre les plans de graphène (*i.e.* après la trempe simulée), puisque seuls les hydrogènes en bords de plan H_{BdP} sont gardés.

Tableau V.3. Paramètres utilisés pour les reconstructions des différents modèles : dimensions dans le plan (X et Y), dimension d'empilement (Z), nombre d'atomes (N), densité (ρ) et taux d'hydrogènes en bords de plan ($\%_{at.} H_{BdP}$).

PyC	$X=Y$ (nm)	Z (nm)	N	ρ (g/cm ³)	$\%_{at.} H_{BdP}$
LRAP ^L	12,39	12,39	203482	2,12	0,7
LReAP ^L	12,39	12,39	205763	2,11	2,4
LRAP ^S	6,19	6,19	25436	2,12	0,7
LReAP ^S	6,19	6,19	25740	2,11	2,5
LRe1300 ^S	6,19	6,19	25392	2,13	0
LRe1500 ^S	6,19	6,19	25750	2,16	0
LRe1700 ^S	6,19	6,19	25750	2,16	0
LRAP ^{S*}	6,19	6,19	25272	2,12	0
LReAP ^{S*}	6,19	6,19	25154	2,11	0
LReAP ^{VS}	3,10	6,19	6436	2,11	2,5
LReAP ^{VL}	12,39	6,19	102961	2,11	2,5
LReAP ^{VH}	6,19	24,77	100403	2,11	2,5

Après la trempe simulée, les dimensions de la boîte de simulation sont relaxées, de sorte que les modèles sont considérés comme étant à l'équilibre mécanique. Ceci est confirmé par les valeurs individuelles des tenseurs de contraintes à la fin des simulations de relaxation. En effet, de très faibles contraintes résiduelles de 1-100 MPa (*i.e.* trois ordres de grandeurs en dessous de la contrainte de rupture du graphène) ont été obtenues à la fois pour les

composantes diagonales (relaxées) et de cisaillement (non relaxées) (à comparer aussi avec les écarts types des composantes de la contrainte du viriel instantanée de ~ 10 -150 MPa). Après cette relaxation, les valeurs des dimensions et des densités sont légèrement différentes. Ces valeurs sont reportées dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Valeurs des dimensions des boîtes de simulation, dans le plan (X_{relax} , Y_{relax}) et dans le sens d'empilement des plans (Z_{relax}), et des densités (ρ_{relax}), après relaxation des dimensions de la boîte. Les variations relatives des dimensions dans le plan $\langle \Delta_{relax}XY \rangle$ et hors plan $\Delta_{relax}Z$ ainsi que celles des densités $\Delta_{relax}\rho$ sont aussi reportées.

PyC	X_{relax} (nm)	Y_{relax} (nm)	Z_{relax} (nm)	$\langle \Delta_{relax}XY \rangle$ (%)	$\Delta_{relax}Z$ (%)	ρ_{relax}	$\Delta_{relax}\rho$ (%)
LRAP ^L	12,30	12,30	12,48	-0,7	1,3	2,12	0,2
LReAP ^L	12,36	12,37	12,69	-0,2	2,5	2,07	-2,1
LRAP ^S	6,14	6,16	6,25	-0,7	1,0	2,13	0,5
LReAP ^S	6,19	6,18	6,38	-0,1	3,1	2,05	-2,7
LRe1300 ^S	6,15	6,15	6,21	-0,6	0,2	2,15	1,0
LRe1500 ^S	6,16	6,17	6,23	-0,6	0,4	2,17	0,3
LRe1700 ^S	6,17	6,18	6,25	-0,3	0,9	2,16	-0,2
LRAP ^{S*}	6,15	6,14	6,21	-0,7	0,3	2,15	1,2
LReAP ^{S*}	6,17	6,19	6,09	-0,2	-1,6	2,16	2,1
LReAP ^{VS}	3,09	3,09	6,33	-0,3	2,3	2,08	-1,6
LReAP ^{VL}	12,36	12,35	6,37	-0,2	2,8	2,06	-2,2
LReAP ^{VH}	6,17	6,17	25,52	-0,3	3,0	2,06	-2,3

Sur le tableau V.4, on voit que lors de la relaxation des modèles, les feuillets ont souvent tendance à s'écarter dans le sens de l'empilement des plans (axe z) et à se contracter très légèrement dans le plan (xy), comme l'indiquent les valeurs de $\langle \Delta_{relax}XY \rangle$ (négatives) et de $\Delta_{relax}Z$ (positives). Sur les modèles purement carbonés, on constate que Z_{relax} augmente d'autant plus que le degré de texturation augmente : du PyC LReAP^{S*} (6,09 nm) au PyC LRe1700^S (6,25 nm) en passant par le PyC LRe1500^{S*} (6,23 nm). Ceci a également été vérifié sur un modèle de graphite. Cet effet provient vraisemblablement du potentiel utilisé lors de la relaxation. Une autre cause des variations des dimensions de la boîte de simulation est la présence des atomes d'hydrogène dans les modèles. En effet, on remarque que Z_{relax} augmente fortement avec la quantité d'hydrogène (e.g. $\Delta_{relax}Z(\text{LReAP}^{S*}) = -1,6 \%$ et

$\Delta_{relax}Z(LReAP^S) = 3,1\%$). En outre, cette existence de contraintes mécaniques résiduelles sur les modèles avant la relaxation peut être imputée à la fois à une trempe trop rapide, à la nano-texture imposée (l'image HRTEM 3D), et à la contrainte de périodicité de la boîte de simulation induisant un nombre entier de franges et ne permettant pas assez de liberté pour la relaxation. La rampe utilisée a été optimisée, si bien qu'une rampe plus lente ne devrait apporter que peu d'amélioration. Par contre, les images synthétisées n'ont été pas validées complètement et en particulier en ce qui concerne la cohérence dans la direction d'empilement, surtout pour les PyCs les plus nano-texturés (voir la partie V.1.d). De plus, un meilleur accord devrait aussi être obtenu en travaillant sur des modèles plus grands. Au total, ces contraintes mécaniques semblent raisonnables puisque les variations relatives des paramètres de maille (et des densités) qu'elles induisent sont de l'ordre du pourcent ($\sim 3\%$ dans le pire des cas, *i.e.* pour le $LReAP^S$). On constate que les variations des paramètres de mailles dans le plan sont faibles et semblent peu dépendantes de la taille des modèles. La boîte de simulation varie davantage dans le sens d'empilement des plans. De plus, il semblerait que les variations de Z_{relax} diminuent légèrement à la fois lorsque le système est plus large et lorsqu'il est plus haut (*e.g.* comparer les PyCs $LReAP^S$, $LReAP^{VH}$, $LReAP^{VL}$ et $LReAP^L$), ce qui est cohérent avec un effet des conditions périodiques. En général, la densité est d'autant plus proche (légèrement) de la valeur initiale que les systèmes sont volumineux. Conformément aux expériences, on constate que les modèles hydrogénés du PyC $LReAP$ ($\sim 2,07 \text{ g/cm}^3$) sont moins denses que ceux du PyC $LReAP$ ($\sim 2,12 \text{ g/cm}^3$). Il est intéressant de noter que c'est probablement la présence des atomes d'hydrogène qui fait diminuer la densité du PyC $LReAP$: la densité du PyC $LReAP^S$ ($2,05 \text{ g/cm}^3$) est clairement plus faible que celle du PyC $LReAP^{S*}$ ($2,16 \text{ g/cm}^3$). Alors que la densité des modèles de PyCs est généralement en excellent accord avec la densité expérimentale, celle des modèles hydrogénés du PyC $LReAP$ (*e.g.* $LReAP^L$) est légèrement sous-estimée. Ce désaccord s'explique peut-être par la présence d'atomes d'hydrogène entre les plans après la trempe (le taux d'hydrogène initial de ces modèles étant de 4,5%). On vérifie également que, conformément aux données expérimentales, la densité des PyCs LRe HT augmente après le départ des hydrogènes ($2,05 \text{ g/cm}^3$ pour $LReAP^S$ et $2,15 \text{ g/cm}^3$ pour $LRe1300^S$) et avec la température de TT ($2,17 \text{ g/cm}^3$ pour $LRe1500^S$).

Ces modèles ont été analysés en termes de taux de coordinence (comprenant les atomes d'hydrogène), et de distributions de cycles et de domaines graphéniques (en ne prenant en compte que les atomes de carbone trivalents dans la recherche des cycles). Le

tableau V.5 reporte les valeurs de ces indicateurs structuraux pour les modèles de PyCs étudiés.

Tableau V.5. Valeurs des indicateurs structuraux des modèles de PyCs (en %). La notation « sp , sp^2 , sp^3 » désigne les pourcentages d'atomes de carbone respectivement di- tri- et tétra-coordonnés (parmi tous les atomes), « C_5 , C_6 , C_7 , C_8 » sont les pourcentages de cycles à 5, 6, 7 et 8 atomes parmi les atomes de carbone trivalents (en ne prenant cette fois en compte que les carbones), et « pC_6^a , pC_6^r » sont les pourcentages d'atomes trivalents appartenant seulement à des cycles hexagonaux ainsi que les pourcentages d'atomes appartenant à des cycles formés exclusivement de pC_6^a . Les barres d'erreur ont été calculées comme l'écart type sur trois modèles de PyCs LRAP hydrogénés de ~ 25000 atomes construits à partir de trois images 3D (synthétisées avec des graines aléatoires différentes).

PyC	sp ±0,02 (%)	sp^2 ±0,07 (%)	sp^3 ±0,07 (%)	C_5 ±0,26 (%)	C_6 ±0,54 (%)	C_7 ±0,29 (%)	C_8 ±0,03 (%)	pC_6^a ±1,4 (%)	pC_6^r ±1,8 (%)
LRAP ^L	0,4	97,9	1,7	3,7	92,1	4,0	0,1	81,3	77,4
LReAP ^L	0,7	97,4	1,9	4,1	91,0	4,6	0,2	77,8	71,4
LRAP ^S	0,4	97,9	1,7	3,8	91,8	4,2	0,3	80,8	76,6
LReAP ^S	0,7	97,4	2,0	4,8	89,7	5,1	0,3	75,8	68,6
LRe1300 ^S	0,8	96,4	2,8	4,8	89,4	5,5	0,2	76,1	69,5
LRe1500 ^S	0,5	97,2	2,3	3,8	91,8	4,1	0,2	81,0	76,3
LRe1700 ^S	0,6	97,4	2,0	3,8	92,2	3,9	0,1	81,9	78,4
LRAP ^{S*}	0,6	97,5	1,9	4,1	91,3	4,5	0,1	80,0	76,0
LReAP ^{S*}	0,6	96,4	3,1	4,1	90,7	4,8	0,3	78,4	72,2
LReAP ^{VS}	0,5	97,6	1,9	4,1	91,6	4,2	0,1	79,2	72,8
LReAP ^{VL}	0,6	97,5	1,9	4,1	90,9	4,8	0,2	77,6	71,0
LReAP ^{VH}	0,5	97,7	1,8	3,7	91,9	4,2	0,2	79,3	73,3

Dans le tableau V.5, on voit que ces modèles sont essentiellement constitués d'atomes de carbone trivalents (96,4-97,9%). Les coordinences restantes sont de 1,7-3,1% d'atomes tétravalents et moins de 1% d'atomes divalents. Les atomes de carbone trivalents sont en majorité dans des cycles hexagonaux (89,4-92,2%). Les cycles non-hexagonaux sont presque tous des cycles pentagonaux et heptagonaux, en quantité similaires, les taux de pentagones étant légèrement inférieurs aux taux d'heptagones.

Nous discutons maintenant plus en détail des structures des grands modèles de PyCs. Les figures V.21 et V.22 représentent des captures d'écran de ces modèles. Comme la visualisation de modèles aussi grands est assez difficile, nous montrons des tranches horizontales et verticales sur la figure V.21, et de petites parties sont représentées sur la figure V.22.

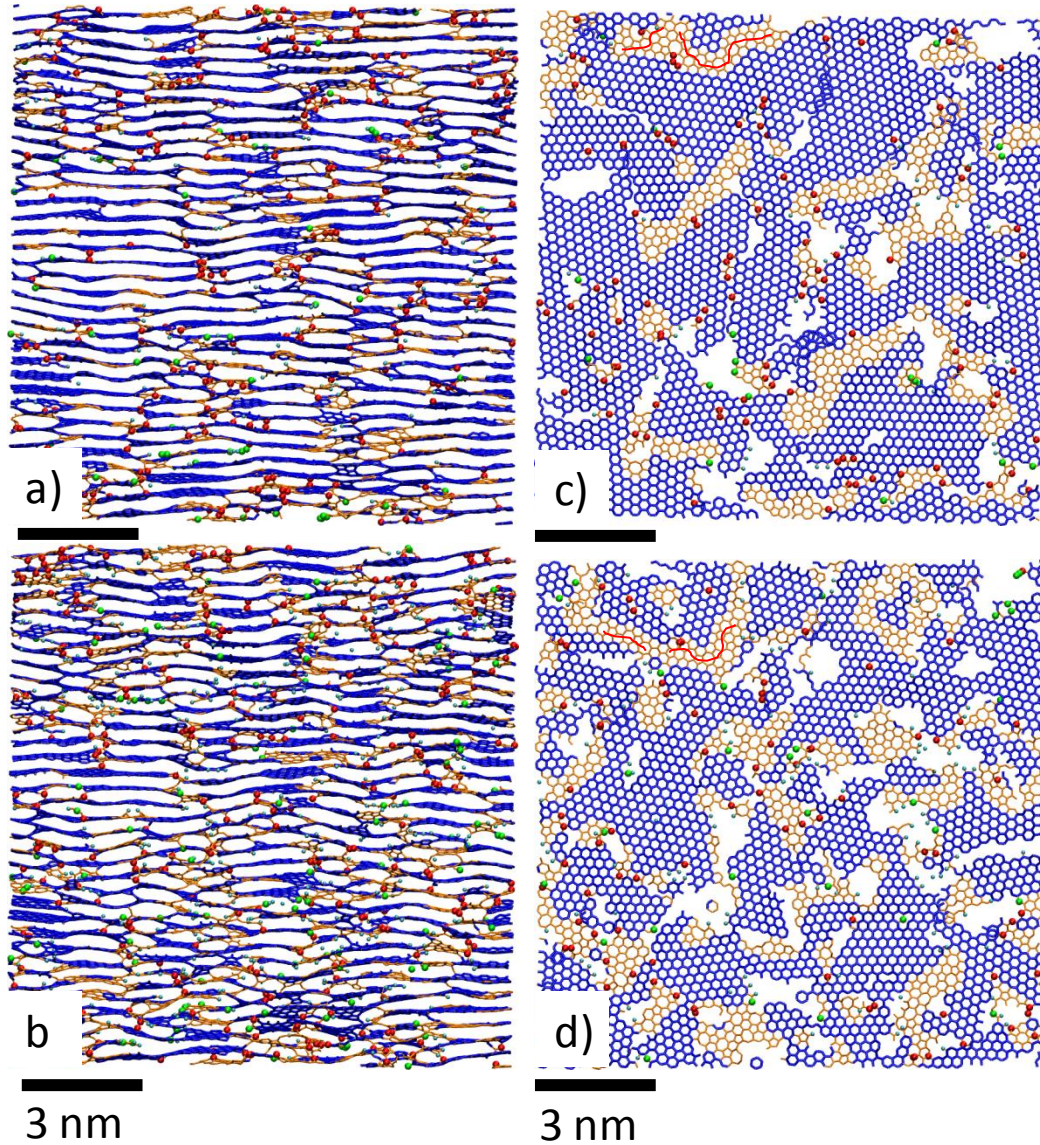


Figure V.21. Captures d'écran des grands modèles ($\sim 2 \cdot 10^5$ atomes) de PyCs AP. a et c) PyC LRAP^L, b et d) PyC LReAP^L. a et b) Tranches verticales de 1 nm d'épaisseur, c et d) Tranches horizontales de 0,35 nm d'épaisseur. Les liaisons entre les atomes pC_6^r sont en bleu, tandis que les autres liaisons sont en orange. Les atomes de carbone di- et tétra-coordonnés sont représentés respectivement par des sphères vertes et rouges, et les atomes d'hydrogène sont en cyan. Quelques lignes de défauts C_5/C_7 sont aussi dessinées en rouge (en haut à gauche des feuillets).

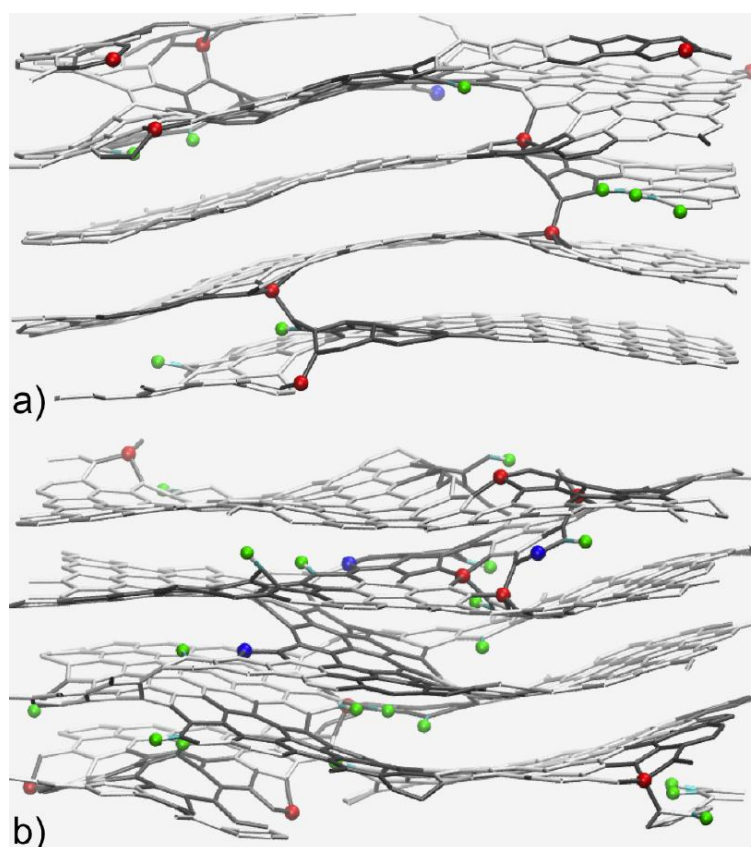


Figure V.22. Parties de $3,2 \times 1,6 \times 1,6 \text{ nm}^3$ des grands modèles de PyCs a) LRAP^L et b) LReAP^L. Les liaisons dans les domaines graphéniques purement hexagonaux sont en blanc, tandis que les autres liaisons sont en noir. Les atomes de carbone di- et tétra- coordonnés sont représentés respectivement par des sphères bleues et rouges, et les atomes d'hydrogène sont en vert. (Tiré de [Farbos 2014].)

Sur la figure V.21, on voit, en accord avec les observations reportées dans [Leyssale 2012], que les modèles sont constitués de petits domaines graphéniques hexagonaux de quelques nanomètres seulement. Ces domaines sont connectés dans les plans par des joints de grain constitués de paires de pentagones/heptagones, comme cela a également été observé récemment dans des graphènes CVD [Huang 2011]. On constate que les domaines graphéniques sont plus grands dans le PyC LRAP que dans le PyC LReAP, et que les joints de grain semblent mieux ordonnés (voir les figures V.21.c et d). Ces observations sont totalement cohérentes avec les données reportées dans le tableau V.5. En effet, les distributions des coordinences et les distributions de cycles sont très similaires pour ces deux modèles, même si elles montrent un degré de graphitisation légèrement plus prononcé pour le PyC LRAP que pour le PyC LReAP. Cependant, les indicateurs pC_6^a et pC_6^r , qui sont liés à l'arrangement des cycles hexagonaux dans les domaines graphénique, montrent une différence significative entre les deux modèles (*e.g.* les taux d'atomes pC_6^r sont

respectivement de 77,4 et 71,4 % pour les modèles de PyCs LRAP^L et LReAP^L). Comme on peut le voir sur les figures V.21 a et b, les feuillets de graphène sont fortement interconnectés dans la direction d'empilement (voir aussi les trous observés sur les figures V.21. c et d). En comparant les PyCs LRAP et LReAP, on peut voir que le PyC LReAP montre une plus grande densité de connexions inter-plans, qui sont constitués d'atomes tétravalents (sp^3) et de dislocations vis, tandis que le PyC LRAP montre un plus haut degré de parallélisme dans l'empilement des feuillets. Bien entendu, davantage d'hydrogènes sont observés dans le PyC LReAP (figures V.21 b et d) que dans le PyC LRAP (figures V.21 a et c). Les représentations agrandies de ces modèles données dans la figure V.22 permettent d'avoir une meilleure visualisation des structures de liaisons dans ces matériaux. En particulier, elles permettent de localiser plus précisément des atomes d'hydrogène et les atomes de carbones di- et tétravalents. Par construction, les atomes d'hydrogène sont gardés uniquement lorsqu'ils sont liés à des atomes di- et trivalents. Sur la figure V.22, on peut voir qu'ils résident principalement sur les bords de plans des domaines graphéniques. Le tableau V.6 reporte les données quantitatives de la répartition des atomes d'hydrogène dans les différents types de groupements fonctionnels.

Tableau V.6. Distribution des atomes d'hydrogène dans les différents types de groupements fonctionnels (pour les grands et les petits modèles de PyCs AP). « $H-Csp$, $H-Csp^2$ et $2H-Csp^2$ » désignent les pourcentages d'hydrogènes liés à des carbones di- et trivalents (respectivement Csp et Csp^2), tels que les carbones sont liés soit à un seul hydrogène ($H-Csp$, $H-Csp^2$), soit à deux hydrogènes ($2H-Csp^2$).

PyC	H-Csp (%)	H-Csp ² (%)	2H-Csp ² (%)
LRAP ^L	0,4	99,5	0,1
LReAP ^L	0,8	97,4	1,8
LRAP ^S	0,6	98,3	1,1
LReAP ^S	0,8	97,4	1,9

Le tableau V.6 montre que ~97-99 % d'atomes d'hydrogène sont liés à des bords de plan graphéniques (groupements $H-Csp^2$). Il est aussi intéressant de noter que ces bords, à cause de la présence de joints de grain et de connexions inter-feuillets, sont plutôt rares, et que la plupart des bords comptent seulement trois atomes d'hydrogène ou moins. On peut voir également que les quelques atomes divalents subsistant dans les modèles correspondent le plus souvent à des bords insaturés plutôt qu'à de vrais atomes de carbone sp . En outre, presque tous les atomes tétravalents sont dans des connexions inter-feuillets. Finalement, la

figure V.22 permet aussi de mieux visualiser les réseaux de dislocation vis responsables de l'arrangement en forme de « rampes d'accès de parkings sous-terrain » présentés dans [Leyssale 2012], en particulier dans le cas du PyC LReAP (figure V.21.b).

Nous nous intéressons maintenant aux petits modèles de PyCs. La figure V.23 est le pendant de la figure V.21 pour les petits modèles : LRAP^S, LReAP^S, LRe1300^S, LRe1500^S et LRe1700^S. Des captures d'écran des modèles de PyCs AP purement carbonés, LRAP^{S*} et LReAP^{S*}, sont aussi données en annexe (figure A.VII).

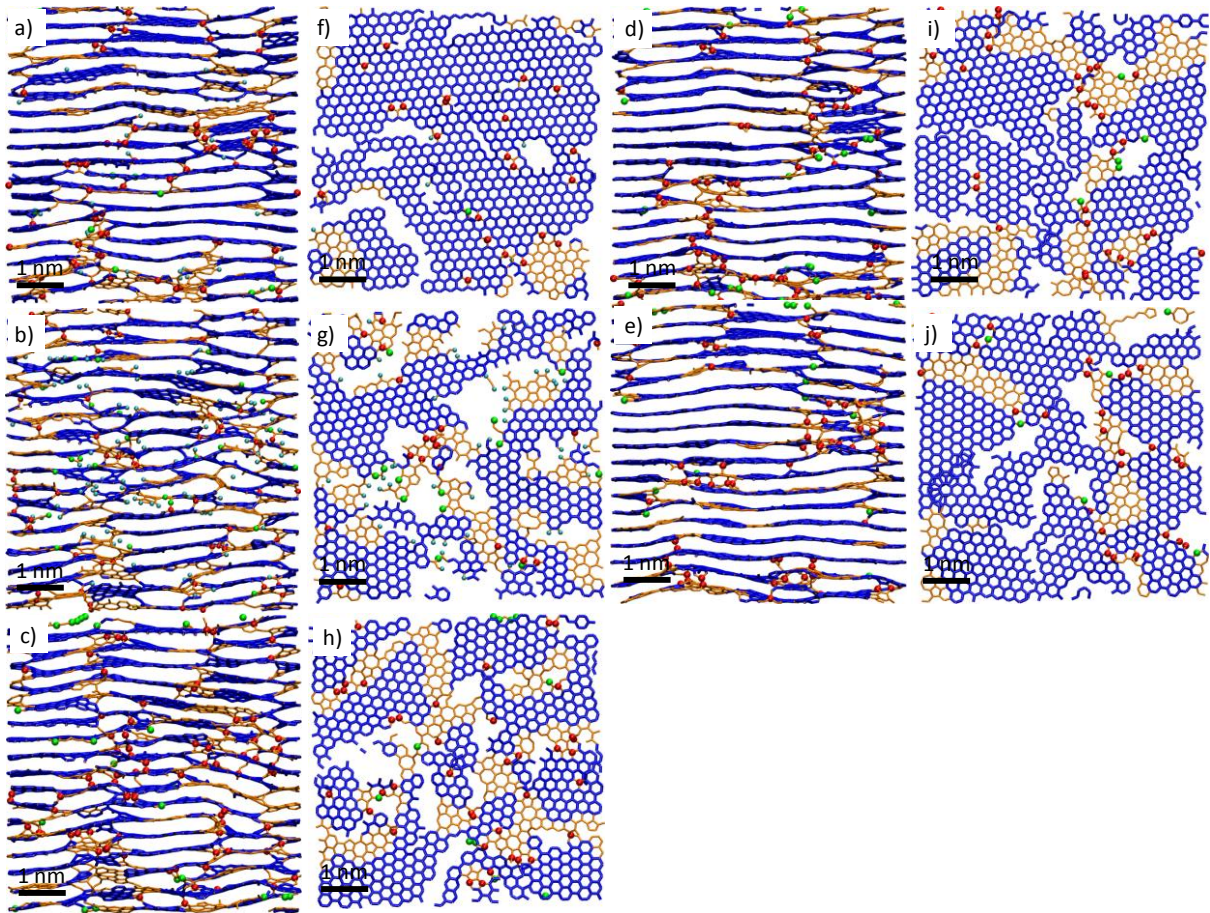


Figure V.23. Captures d'écran des petits modèles (~ 25000 atomes) de PyCs. a et f) LRAP^S, b et g) LReAP^S, c et h) LRe1300^S, d et i) LRe1500^S, e et j) LRe1700^S. a à e) Tranches verticales de 1 nm d'épaisseur, f à j) Tranches horizontales de 0,35 nm d'épaisseur. Les liaisons entre les atomes pC_6^r sont en bleu, tandis que les autres liaisons sont en orange. Les atomes de carbone di- et tétra- coordonnés sont représentés respectivement par des sphères vertes et rouges, et les atomes d'hydrogène sont en cyan.

Rappelons que la taille de ces modèles, une boîte périodique de 6,2 nm de côtés, est proche des tailles de cristallites L_a et L_c (tableaux III.1 et V.2) telles que mesurées par

diffraction (DRX ou DN), et même plus petite dans le cas du PyC LRe1700^S. Les résultats obtenus sur ces modèles, et en particulier ceux des matériaux fortement texturés (possiblement les PyCs LRAP^S et LRe1500^S, et certainement le PyC LRe1700^S), doivent être considérés avec prudence, en particulier concernant les données quantitatives extraites à partir de ces modèles. Ce problème peut être observé par exemple en comparant un feuillet (choisi de manière aléatoire) du modèle LRAP^S (figure V.23.f) avec un feuillet du modèle LRAP^L (figure V.21.c). En effet, dans le grand modèle, l'arrangement de petits feuillets de graphène désorientés connectés ensemble par des joints de grain et des dislocations vis hors plan (*i.e.* la nano-texture du matériau) est clairement visible (figure V.21.c), tandis que dans le petit modèle, un quasi-unique feuillet de graphène occupe la totalité de la largeur du modèle (figure V.23.f) (à noter que cette sensation visuelle est certainement due au choix de ce feuillet particulier).

Les données quantitatives concernant les coordinences (tableau V.5) pour les petits modèles de PyCs LRAP et LReAP sont identiques à celles des grands modèles correspondants. Les données sur les analyses de cycles montrent des effets de taille, bien qu'ils soient plutôt faibles. En effet, les taux de C_5 et C_7 semblent être plus élevés dans les petits modèles que dans les grands. Au contraire, les taux de C_6 , pC_6^a et pC_6^r sont légèrement plus faibles dans les petits modèles (alors que le processus de trempe de DM favorise à priori la convergence structurale des systèmes les moins volumineux). Ces effets de taille semblent être plus importants pour le PyC LReAP que pour le PyC LRAP, avec par exemple une différence de seulement 0,3% dans les taux de C_6 entre les modèles de PyCs LRAP^L et LRAP^S contre 1,3% entre les PyCs LReAP^L et LReAP^S. Pour le PyC LReAP, cet effet de taille est aussi confirmé par l'analyse des modèles non cubiques LReAP^{VL} et LReAP^{VH}. Ce résultat est difficile à expliquer car on s'attendrait à ce que le PyC LRAP, dont les valeurs de L_a et L_c sont plus grandes, soit davantage sujet aux effets de taille. Il est intéressant de noter que, parmi les modèles générés, le PyC LReAP^L est l'un de ceux dont la densité a le plus changé durant la relaxation (voir le tableau V.4), indiquant un haut niveau de contrainte (compression) dans ce modèle, probablement dû à la présence des atomes d'hydrogène sur les plans basaux, avant la relaxation.

Nous discutons maintenant de l'évolution des modèles du PyC LReAP après TT jusqu'à 1700°C. Comme on peut le voir sur les figures V.23.c et h, aucune différence texturale notable ne peut être perçue entre les modèles des PyCs LRe1300^S et LReAP^S (voir les figures V.23.b et g), exceptée la perte d'hydrogène. Les deux modèles semblent très

similaires en termes de tailles de domaines hexagonaux, de densité de connexions inter-feuillets et de courbure et de parallélisme des feuillets. Cette observation est confortée par les données reportées dans le tableau V.5, montrant que des deux modèles ont des statistiques de cycle et de pC_6^a et pC_6^r très similaires (respectivement ~ 76 et 69 % pour ces derniers). Les statistiques des coordinences sont légèrement différentes, car la perte d'hydrogène s'accompagne d'une augmentation significative du taux d'atomes tétravalents ($2,8\%$ pour le LRe1300^S contre $2,0$ % pour le LRe^S) et d'une nette augmentation de la densité ($2,15$ contre $2,05$ g/cm³). Ceci est conforté par les données du tableau V.5 et les captures d'écran (en annexe A.VII) du modèle purement carboné (LReAP^{S*}) généré en utilisant exactement la même image synthétisée 3D que celle utilisée pour produire le modèle du PyC LReAP^S. Comme on peut le voir, le PyC LReAP^{S*} a même un taux d'atomes tétravalents ($3,1\%$) et une densité ($2,16$ g/cm³) qui sont légèrement plus grands que le PyC LRe1300^S.

Comme le montre la figure V.23, la texture du PyC LReAP augmente de façon significative avec le TT à 1500°C , puis évolue légèrement à 1700°C (rappelons encore que la taille utilisée ici ne permet pas de rendre compte correctement du PyC LRe1700). Visuellement, les textures observées pour les PyCs LRe1500^S (figures V.23.d et i) et LRe1700^S (figures V.23.e et j) sont similaires à celle observée pour le PyC LReAP^S (figures V.23.a et f). Ces observations sont aussi en bon accord avec les données reportées dans le tableau V.5. En effet, ce tableau indique que la structure du PyC LRe évolue lentement vers celle du graphite, à partir du PyC LReAP jusqu'au PyC LRe1700, au fur et à mesure que la température de TT augmente : les taux d'atomes di- et tétravalents diminuent tandis que les taux d'atomes trivalents augmentent ; les taux de C_5 et de C_7 diminuent tandis que les taux de C_6 , de pC_6^a et de pC_6^r augmentent. De plus, en accord avec l'observation des captures d'écran, les distributions de cycles des PyCs LRe1500^S et LReAP^S sont proches. Le taux d'atomes tétravalents et la densité (voir le tableau V.4), du PyC LRe1500^S sont légèrement plus forts que ceux du PyC LReAP^S, probablement à cause de l'absence (respectivement de la présence) d'hydrogènes. Cependant, sur ces données, un assez bon accord est obtenu entre les modèles LRe1500^S et LReAP^{S*} (*i.e.* purement carboné).

Dans cette partie nous venons de présenter des modèles structuraux, obtenus avec la méthode IGAR, des PyCs LReAP, LReAP et LRe HT à 1300 , 1500 et 1700°C . Ces modèles proposent une vision assez unique de ce type de matériaux et semblent permettre de mettre en évidence de manière assez claire des similarités et différences entre ces matériaux carbonés, ainsi que de proposer leur classification par degré d'ordre (ou de désordre structural). Avant

d'aller plus loin et d'utiliser ces modèles pour investiguer les propriétés de ces matériaux nous allons dans la suite de ce chapitre essayer de valider ces modèles, par confrontation avec l'expérience, de leurs images HRTEM (simulées avec le logiciel NCEMSS [NCEMSS]) et de leur données de diffraction (calculées par DM).

V.2.c. Validation nano-texturale

Les modèles atomistiques présentés dans ce travail ont été reconstruit en utilisant des données statistiques obtenues à partir d'images expérimentales (les statistiques de niveaux de gris). Il est donc attendu que les images HRTEM simulées à partir des modèles soient cohérentes avec leurs contreparties expérimentales. La figure V.24 montre les images HRTEM expérimentales (des parties) et simulées pour les grands modèles de 12,4 nm de côté. Les images simulées présentées ci-après correspondent à la vue perpendiculaire au plan (100).

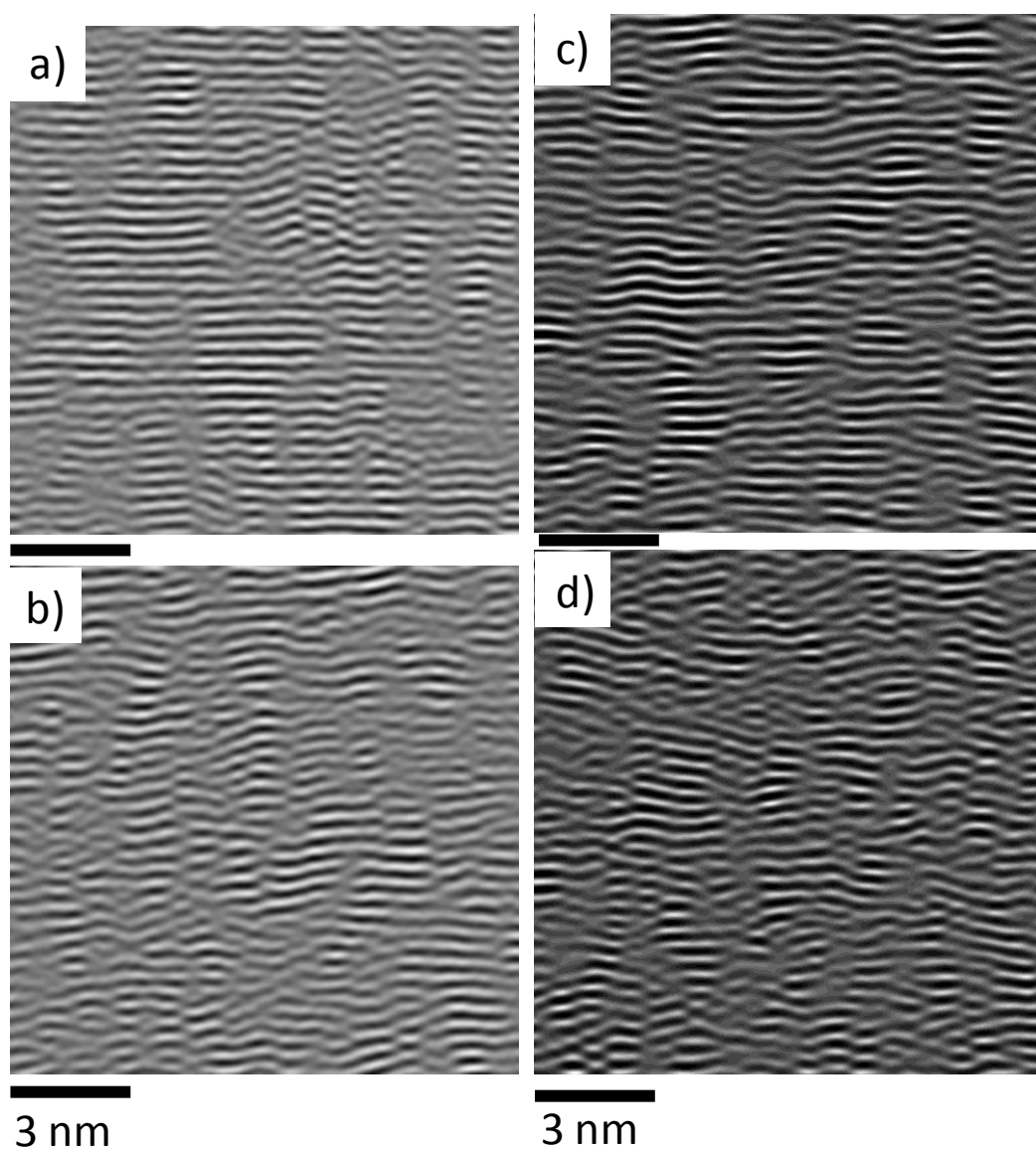


Figure V.24. Comparaison des images HRTEM, a et b) expérimentales (des parties), et c et d) simulées à partir des grands modèles de 12,4 nm de côté. PyCs a et c) LRAP, b et d) LReAP.

En comparant les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP (voir les figures V.24.a et b), on voit que, comme d'habitude, le PyC LRAP montre un plus haut degré de texturation, avec des franges plus droites, et possiblement plus étendues, que le PyC LReAP. Comme on peut aussi le voir sur cette figure, les images HRTEM simulées montrent un peu plus de désordre que leurs contreparties expérimentales, en particulier concernant l'empilement des feuillets. Néanmoins, une nette différence peut aussi être observée dans les images simulées, en termes de longueur de franges, d'ondulation et d'empilement, entre les grands modèles de PyCs LRAP et LReAP (voir les figures V.24.c et d).

Il est intéressant de constater que, visuellement, une image HRTEM de 12,4 nm de côté semble bien appropriée pour rendre compte de la nano-texture des deux PyCs AP. En effet, sur les quatre images affichées sur la figure V.24, on peut voir des empilements de feuillets cohérents, de taille finie, ce qui se corrèle bien avec les données de diffraction donnant des tailles de cristallites comprises entre 2 et 5 nm pour ces matériaux.

La figure V.25 montre les images HRTEM expérimentales (des parties) et simulées pour les petits modèles de 6,2 nm de côté.

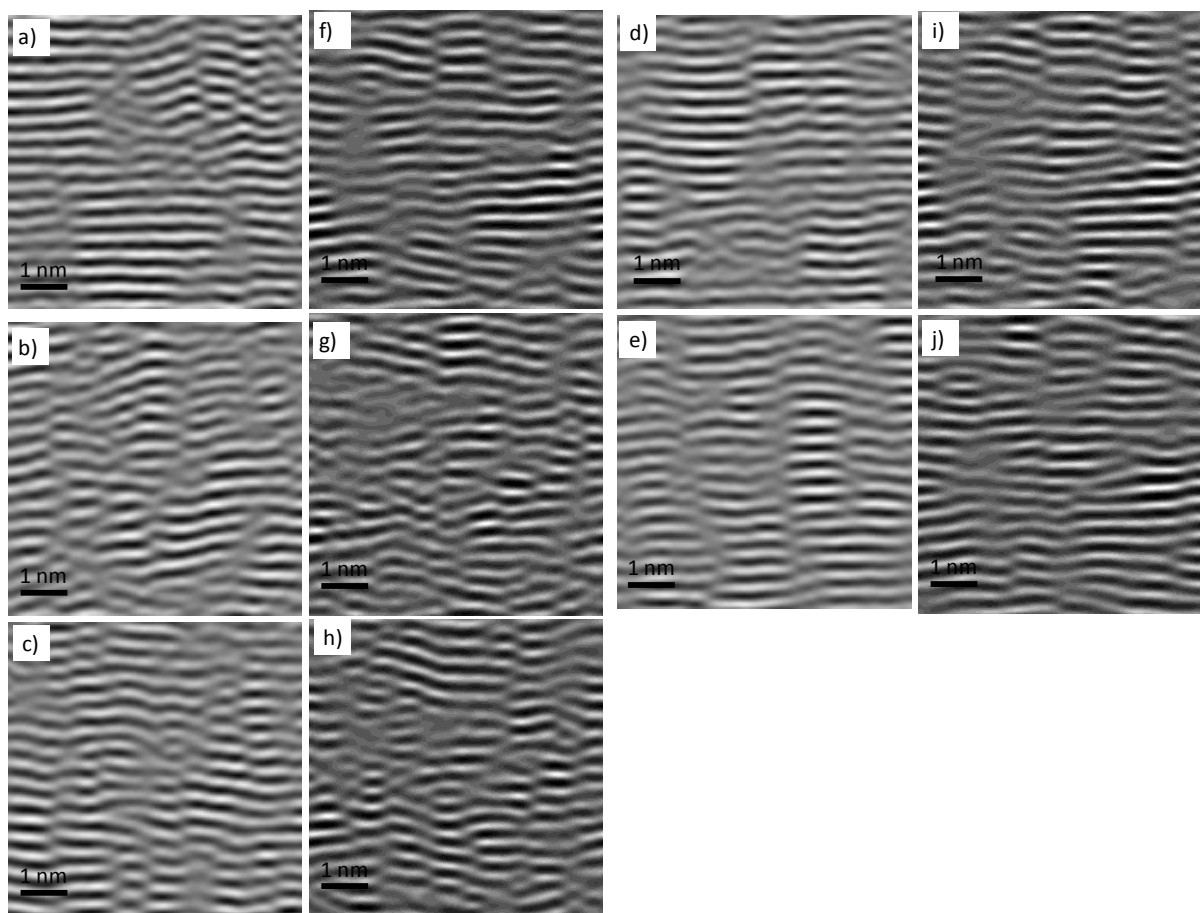


Figure V.25. Comparaison des images HRTEM, a à e) expérimentales (des parties), et f à j) simulées à partir des petits modèles de 6,2 nm de côté. PyCs a et f) LReAP, b et g) LReAP, c et h) LRe1300, d et i) LRe1500, e et j) LRe1700.

Sur la figure V.25, on voit que contrairement aux observations faites sur les grandes images, lorsque l'on regarde les petites images de 6,2 nm de côté, excepté peut-être pour le PyC LReAP, il est particulièrement difficile de percevoir visuellement la forme des cristallites (en d'autres termes, la nano-texture), car, en particulier pour les systèmes les plus fortement texturés (LReAP, LRe1500 et LRe1700), on a la sensation de ne voir qu'un unique cristallite. Ces considérations doivent être gardées à l'esprit car nous donnons dans ce qui suit plusieurs descripteurs quantitatifs des franges et des orientations locales. Les résultats qui seront présentés pour les petites images simulées doivent être considérés avec prudence, pour les raisons mentionnées ci-dessus. Un dernier commentaire qualitatif qui peut être fait avant l'analyse quantitative des images est que, excepté pour le modèle LRe1700^S, qui est clairement trop petit pour reproduire les caractéristiques du matériau correspondant, les images HRTEM simulées à partir des petits modèles semblent reproduire relativement bien l'augmentation du degré de texturation (en termes de longueur de franges, d'ondulation, ...) du PyC LRe avec l'augmentation de la température de TT. A partir de la visualisation de ces

petites images HRTEM, le PyC LRe1500 semble être relativement proche du PyC LRAP. Enfin, les images HRTEM simulées des modèles LRAP^{S*} et LReAP^{S*} (*i.e.* purement carbonés) sont aussi reportées en annexe A.VIII. On note que la présence des hydrogènes ne semble pas beaucoup influencer la texture des images.

Nous allons maintenant comparer quantitativement les images simulées et les leurs contreparties expérimentales, en termes de morphologies de franges (L_2 , τ) et de statistiques d'orientations (β_{MOD} , L_{aMOD} , L_{cMOD}). Toutes les statistiques correspondantes, présentées ci-après, ont été obtenues par cumulation des statistiques à partir des deux images HRTEM simulées selon les vues perpendiculaires aux plans (100) et (010).

La figure V.26 représente les distributions des longueurs de franges calculées sur les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP et sur les images simulées à partir des grands modèles LRAP^L et LReAP^L. On note que les images HRTEM simulées sont périodiques. On choisit alors de poursuivre le suivi des franges d'un bord à l'autre de ces images.

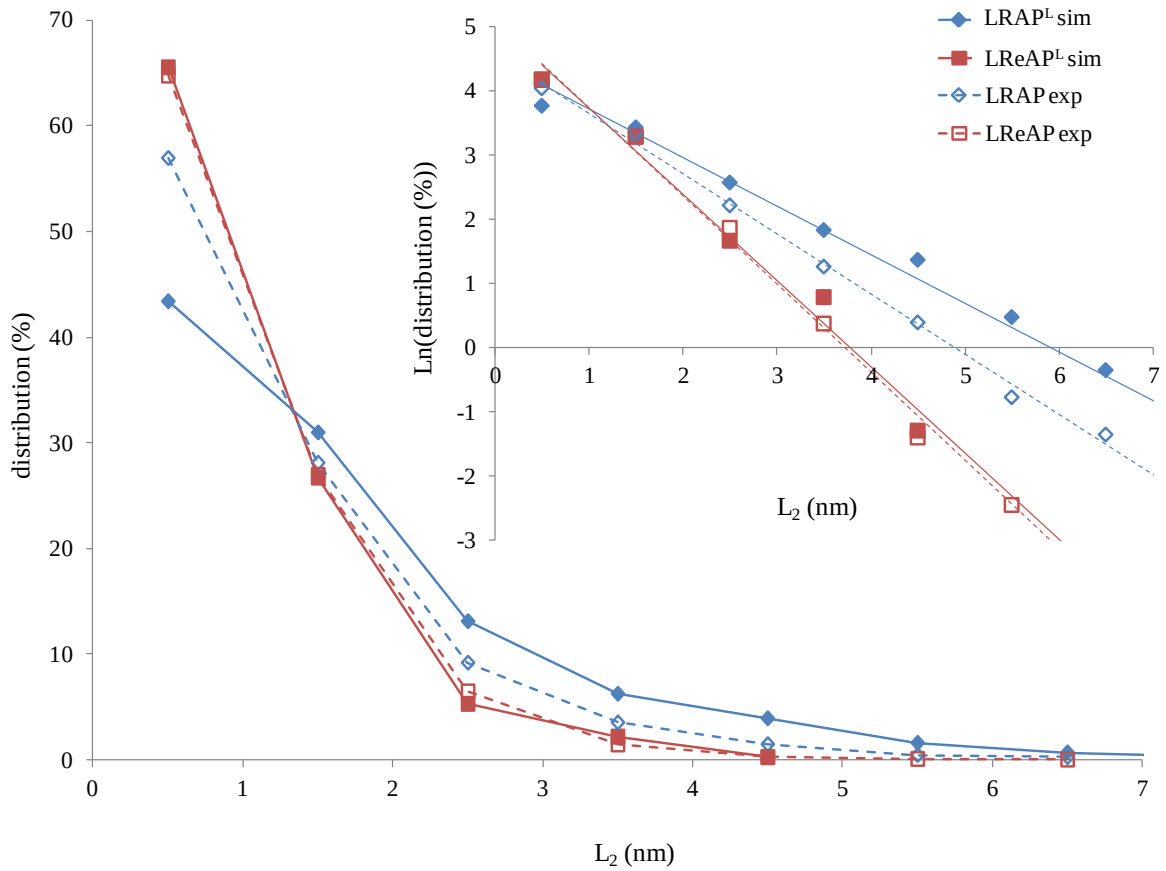


Figure V.26. Distributions des longueurs de franges calculées sur les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP et sur les images simulées à partir des modèles LRAP^L et LReAP^L

de 12,4 nm de côté. Les logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges sont représentés en haut à droite (les courbes de tendance sont aussi tracées). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP.

Les distributions reportées sur la figure V.26 montrent une diminution des proportions des franges en fonction de leur longueur, les plus grandes proportions étant trouvées entre 0 et 1 nm. Comme attendu, les plus fortes (respectivement faibles) proportions de longues (respectivement courtes) franges sont trouvées pour le PyC LRAP par rapport au PyC LReAP, l'inversion se situant entre 1 et 2 nm pour les deux matériaux. On peut voir que la distribution de L_2 disparaît quasi-totalement au-dessus de 5 nm ($\sim 2 L_a$) pour le PyC LReAP, tandis que des franges de 7 nm de long ($\sim 1,5 L_a$) sont trouvées pour le PyC LRAP. On constate que les distributions liées aux images simulées sont en excellent accord avec celles obtenues pour les images expérimentales correspondantes. Cet accord est presque parfait pour le PyC LReAP, tandis que les images simulées du PyC LRAP montrent une légère surestimation (respectivement sous-estimation) de la proportion de longues (respectivement courtes) franges. Notons cependant que toutes ces statistiques sont sensibles aux techniques d'imageries utilisées : le microscope et le filtre passe-bande pour les images expérimentales, et logiciel de simulation pour les images simulées. Il est aussi intéressant de constater que dans les images simulées à partir des modèles on retrouve une loi en exponentielle décroissante, comme dans les images expérimentales.

La figure V.27 représente les distributions de longueurs de franges calculées sur les images expérimentales des PyCs graphitables étudiés et sur des images simulées à partir des petits modèles : LRAP^S, LReAP^S, LRe1300^S, LRe1500^S, LRe1700^S.

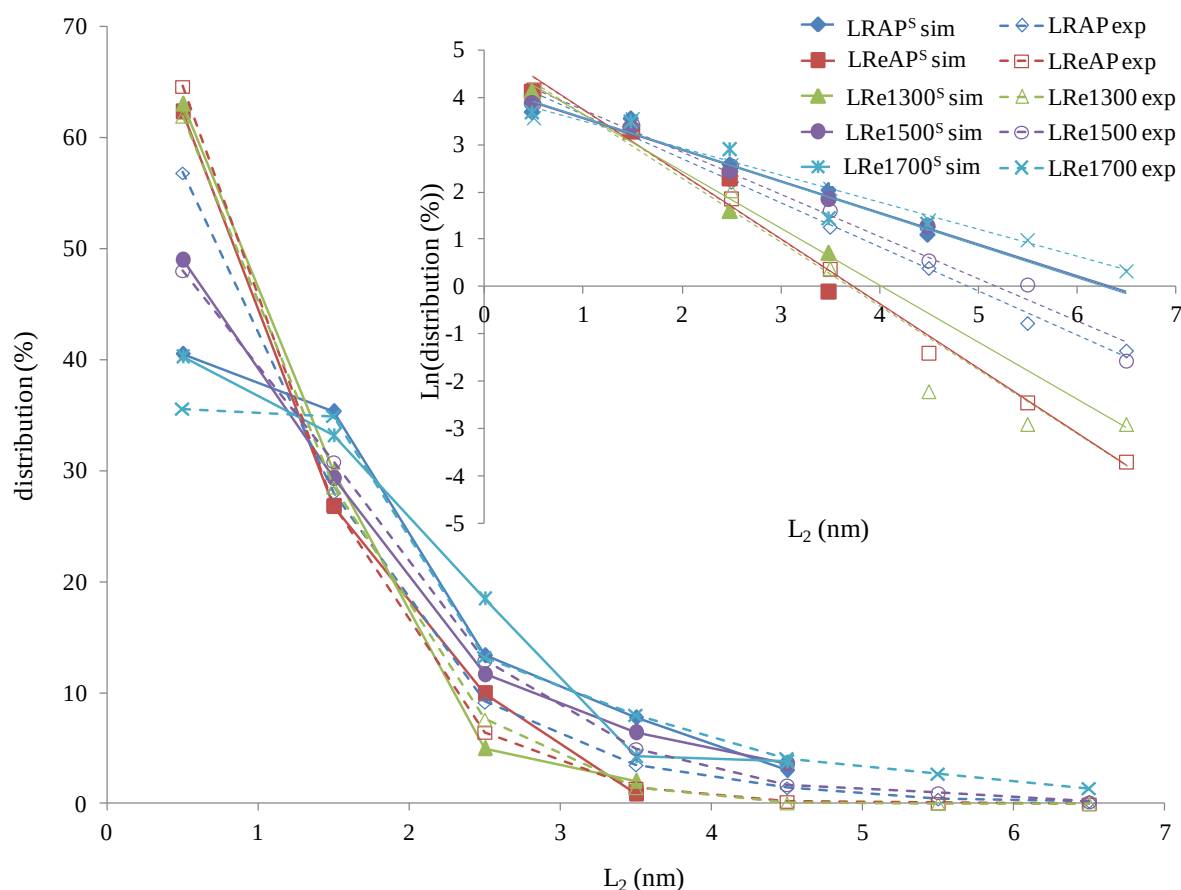


Figure V.27. Distributions des longueurs de franges calculées sur les images expérimentales des PyCs graphitables étudiés et sur les images simulées à partir des modèles LRAP^S, LReAP^S, LRe1300^S, LRe1500^S et LRe1700^S de 6,2 nm de côté. Les logarithmes népériens de ces distributions en fonction des longueurs de franges sont représentés en haut à droite (les courbes de tendance sont aussi tracées). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP, triangles verts : PyC LRe1300, cercles violets : PyC LRe1500, étoiles (expérimental) et croix (calculé) cyans : LRe1700.

Sur la figure V.27, on peut voir que la proportion de franges courtes ($L_2 < 1$ nm) décroît continuellement avec la température de TT, tandis que la proportion de franges longues augmente. En termes de longueurs de franges, à partir des données expérimentales, le PyC LRAP semble proche du PyC LRe1500, en particulier quand on regarde la proportion de longues franges (> 3 nm), bien qu'il semble être intermédiaire entre les PyCs LRe1300 et LRe1500 lorsque l'on regarde les franges les plus courtes. En comparant les distributions de longueurs de franges des images simulées à partir des petits modèles et des images expérimentales on voit, une fois encore, que les modèles reproduisent bien les propriétés dans le plan des différents PyCs étudiés dans ce travail. En effet, les distributions des longueurs de

franges sont bien reproduites jusqu'à 5 nm. On trouve encore que le PyC LRAP a des franges plus longues que les PyCs LReAP et LRe1300 et, comme pour les grands modèles, la proportion de franges plus longues que 1 nm est légèrement surestimée pour le petit modèle de PyC LRAP. Il est difficile de comparer les longueurs de franges des trois matériaux les plus fortement texturés (*i.e.* les PyC LRAP, LRe1500 et LRe1700) à partir des petits modèles car des franges plus longues que 5 nm traversent la longueur totale de l'image périodique et ne sont pas prisent en compte dans ces statistiques. Aussi, il faut garder à l'esprit la petite taille des images HRTEM simulées à partir des petits modèles. Par conséquent, les données extraites à partir de ces images peuvent avoir une signification statistique assez pauvre.

Le tableau V.7 reporte les valeurs moyennes des longueurs ($\langle L_2 \rangle$) et des tortuosités ($\langle \tau \rangle$) des franges pour toutes les images étudiées, à la fois expérimentales et simulées.

Tableau V.7. Valeurs moyennes des longueurs ($\langle L_2 \rangle$) et des tortuosités ($\langle \tau \rangle$) des franges des images HRTEM expérimentales (exp) et simulées (sim) des PyCs graphitables.

PyC sim	$\langle L_2 \rangle_{sim}$ (nm)	$\langle \tau \rangle_{sim}$ (nm)	PyC exp	$\langle L_2 \rangle_{exp}$ (nm)	$\langle \tau \rangle_{exp}$ (nm)
LRAP ^L	1,59	1,0070			
LReAP ^L	0,98	1,0100			
LRAP ^S	1,47	1,0084	LRAP	1,12	1,0056
LReAP ^S	1,02	1,0100	LReAP	0,97	1,0060
LRe1300 ^S	1,00	1,0098	LRe1300	1,00	1,0056
LRe1500 ^S	1,41	1,0075	LRe1500	1,41	1,0055
LRe1700 ^S	1,50	1,0062	LRe1700	1,86	1,0045
LRAP ^{S*}	1,40	1,0076			
LReAP ^{S*}	1,03	1,0118			
LReAP ^{VS}	0,92	1,0110			
LReAP ^{VL}	0,92	1,0110			
LReAP ^{VH}	0,95	1,0080			

Sur le tableau V.4, on voit que les valeurs moyennes des longueurs et des tortuosités de franges obtenues à partir des images simulées sont assez cohérentes avec les valeurs déterminées à partir des images expérimentales. En effet, on peut distinguer deux groupes : les PyCs LRAP, LReAP1500 et LRe1700 qui sont fortement texturés (avec les plus forts $\langle L_2 \rangle$ et les plus faibles $\langle \tau \rangle$) et les PyCs LReAP et LRe1300 qui sont plus faiblement texturés (avec les plus faibles $\langle L_2 \rangle$ et les plus forts $\langle \tau \rangle$). Néanmoins, on constate que les

modèles du PyC LRAP sont trop texturés par rapport au matériau correspondant. De plus, les valeurs des longueurs de franges moyennes sont très proches des valeurs expérimentales, tandis que les tortuosités moyennes sont légèrement surestimées. Enfin, la taille des modèles a un effet sur la morphologie des franges. Pour le PyC LReAP, la longueur moyenne des franges varie peu en fonction de la taille des modèles (comparer LReAP^S, LReAP^L et LReAP^{VH}), tandis que la tortuosité moyenne des franges est plus petite lorsque la hauteur du modèle est grande (LReAP^{VH}). Pour le PyC LRAP, dont les tailles de cristallites sont plus grandes que celles du PyC LReAP, cet effet de taille est plus marqué (comparer LRAP^S et LRAP^L). En règle générale, il semblerait que les modèles plus larges ont des franges plus courtes et tortueuses, tandis que les modèles plus hauts ont des franges plus longues et lisses. Ce résultat peut provenir à la fois d'un effet de projection (les images HRTEM étant similaires à des densités atomiques projetées), qui est d'autant plus fort que les modèles sont plus épais, et d'un effet lié à la représentativité des modèles, qui est d'autant plus fort que la taille des domaines cohérents est grande.

Les figures V.28 et V.29 représentent les évolutions des tortuosités moyennes des franges ($\langle \tau \rangle$) en fonction de leurs longueurs (L_2), pour les images expérimentales et pour les images simulées à partir des grands (figure V.28) et des petits (figure V.29) modèles.

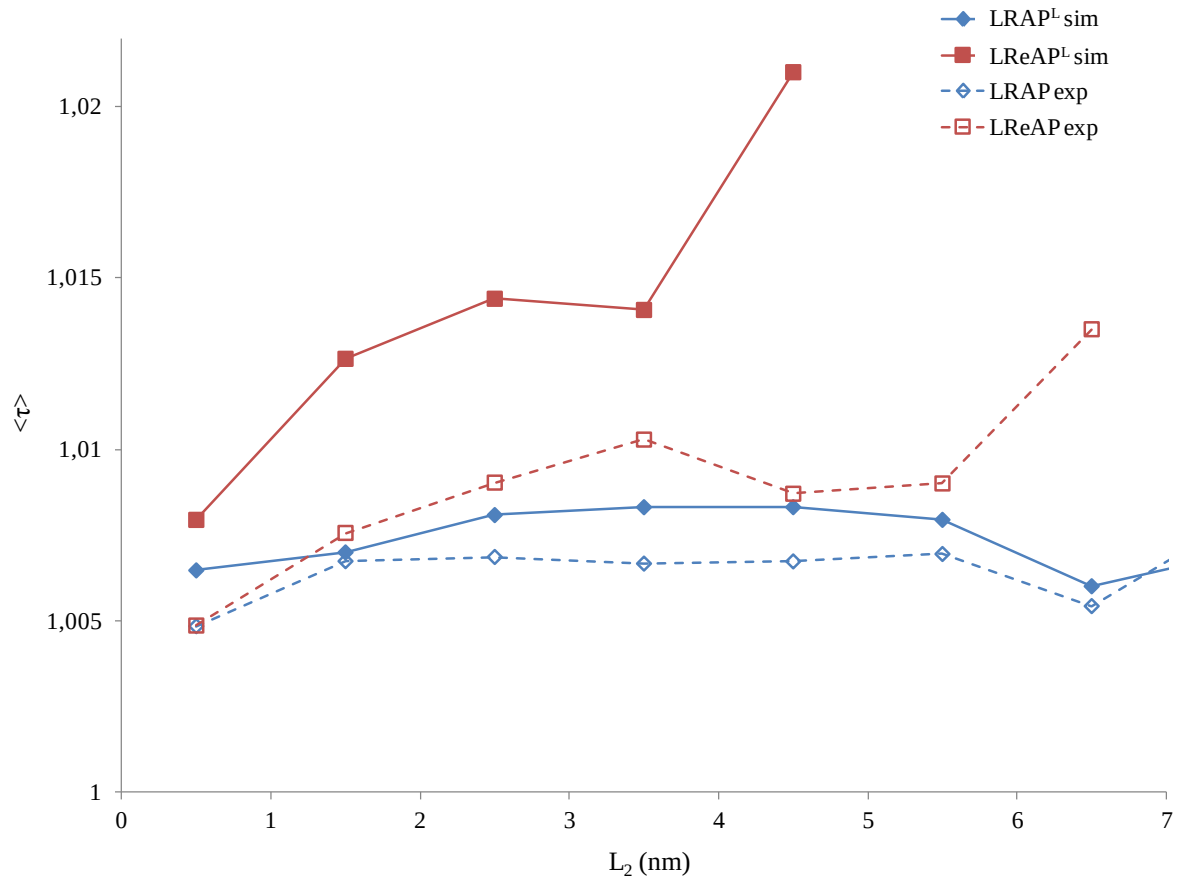


Figure V.28. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges, pour les images simulées à partir des modèles de 12,4 nm de côté (symboles pleins et lignes) et pour les images expérimentales (symboles creux et tirets) des PyCs LRAP (losanges bleus) et LReAP (carrés rouges).

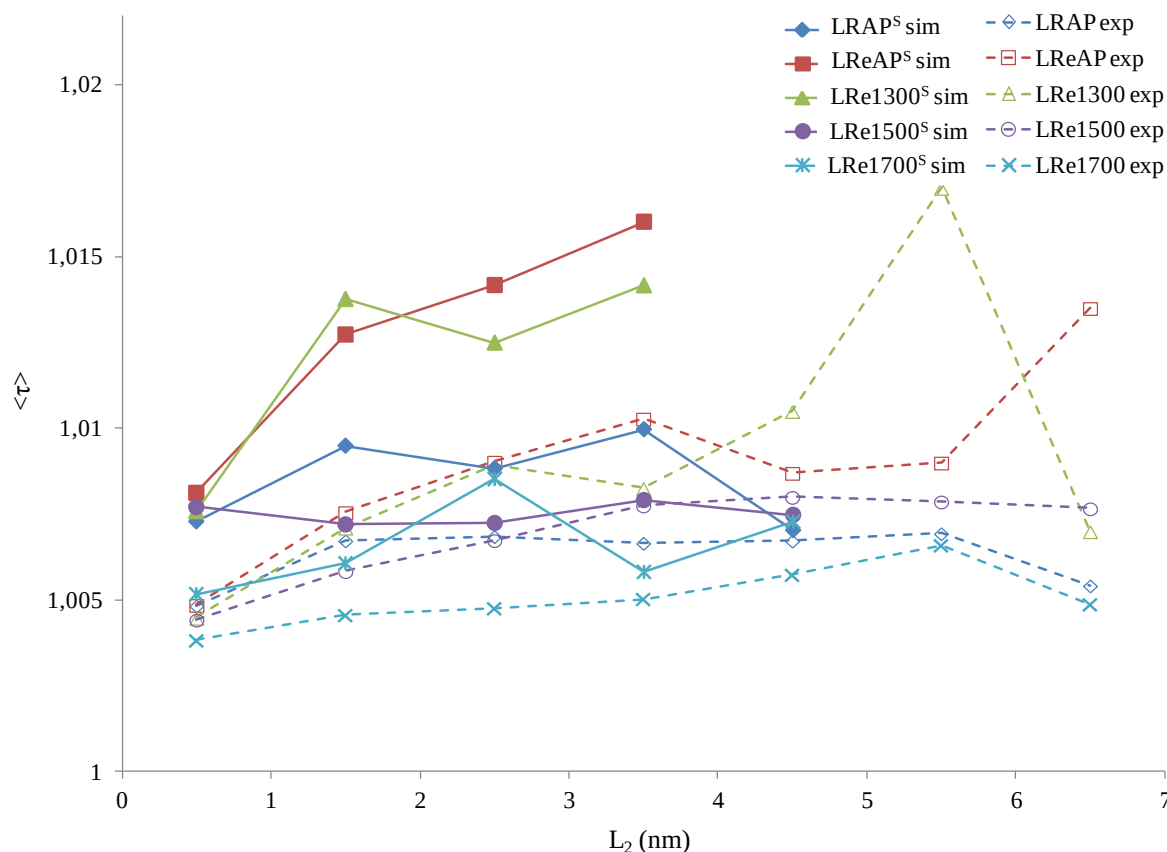


Figure V.29. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges, pour les images simulées à partir des modèles de 6,2 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs graphitables. Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Losanges bleus : PyC LRAP, carrés rouges : PyC LReAP, triangles verts : PyC LRe1300, cercles violets : PyC LRe1500, étoiles (expérimental) et croix (calculé) cyans : LRe1700.

Comme attendu, dans les matériaux carbonés hautement texturés, la tortuosité est légèrement plus grande que 1. En comparant les images expérimentales des PyCs LRe, on voit que la tortuosité des franges diminue avec le degré de HT (le PyC LRe1700 ayant les franges les moins tortueuses). Les valeurs de tortuosités des franges du PyC LRAP (losanges bleus) sont proches de celles du PyC LRe1500 (cercles violets). De plus, on note que la tortuosité des franges des PyCs LReAP (carrés rouges) et LRe1300 (triangles verts) augmente de manière significative avec L_2 , indiquant des ondulations et des courbures de franges avec une longueur caractéristique au moins supérieure à 3-4 nm. Il est difficile de savoir si le comportement non monotone de ces courbes à grand L_2 est physique ou bien résulte simplement de statistiques pauvres, le nombre de longues franges dans les images étant rare. En regardant les autres PyCs (LRe1500, LRe1700 et LRAP), on voit que l'augmentation de la

tortuosité des franges avec L_2 est davantage limitée ; les valeurs étant même presque constantes (voir les PyCs LRAP et LRe1700) pour les franges plus longues que 2 nm. Ceci montre un plus faible degré d'ondulation des longues franges dans ces matériaux par rapport aux autres PyCs. En comparant les courbes obtenues à partir des modèles (symboles pleins et lignes) à leurs contreparties expérimentales (symboles creux et tirets), on voit que la tortuosité des franges est légèrement plus importante dans les images expérimentales : regarder par exemple les valeurs de tortuosité dans le domaine [1,005 : 1,0085] pour les franges les plus courtes des images simulées contre [1,0025 : 1,005] pour les images expérimentales. Excepté ce décalage de $\sim 0,0025$, qui pourrait provenir de la technique d'imagerie (microscope et filtre passe-bande pour les images expérimentales, logiciel de simulation pour les images simulées), l'accord est bon et les conclusions tirées précédemment à partir des images expérimentales sont aussi valables pour les images simulées.

Nous terminons cette section en présentant les résultats des analyses des orientations locales des images HRTEM simulées. La figure V.30 représente les différences d'orientations moyennes (MOD) de deux pixels en fonction de leur distance (ou courbes de cohérence spatiale d'orientation) dans les directions parallèle et perpendiculaire aux franges, pour les images simulées de 12,4 nm de côté ainsi que pour les images expérimentales des PyCs LRAP et LReAP.

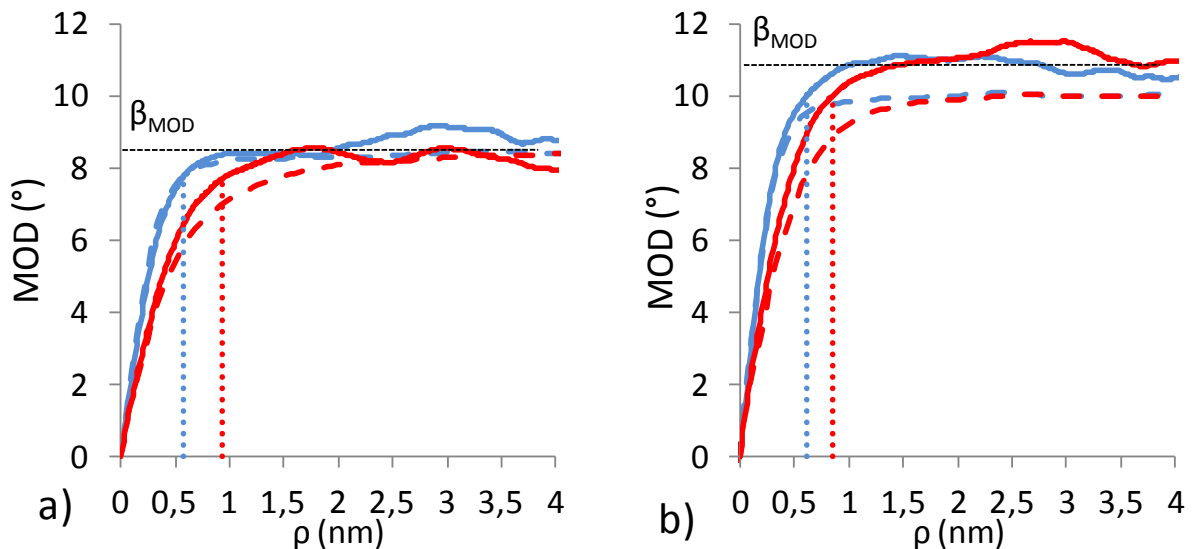


Figure V.30. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images simulées de 12,4 nm de côté (lignes continues) et pour les images expérimentales (tirets) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP. Pour les statistiques des images simulées, les valeurs

de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Comme on peut le voir sur la figure V.30, la différence d'orientation moyenne (MOD) des PyCs LRAP et LReAP augmente très rapidement à faible distance ($< 1\text{ nm}$), avec une vitesse plus faible dans la direction c (courbes rouges) que dans la direction a (courbes bleues), indiquant un plus haut degré de corrélation dans l'empilement des plans que dans les plans, à faible distance (intra-grain). A grande distance ($> 2-3\text{ nm}$), les deux courbes atteignent un plateau à une distance typique des longueurs de cohérences. Les statistiques des images simulées sont en bon accord avec leurs contreparties expérimentales, concernant la cohérence d'orientation à courte distance dans le plan (courbes bleues), mais elles sous-estiment la cohérence hors-plan (courbes rouges). La désorientation inter-grain (β_{MOD}) est bien reproduite pour le PyC LRAP (figure V.30.a), tandis qu'elle est un peu surestimée pour le PyC LReAP.

La figure V.31 représente les courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle et perpendiculaire aux franges, pour les images simulées de 6,2 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs graphitables étudiés.

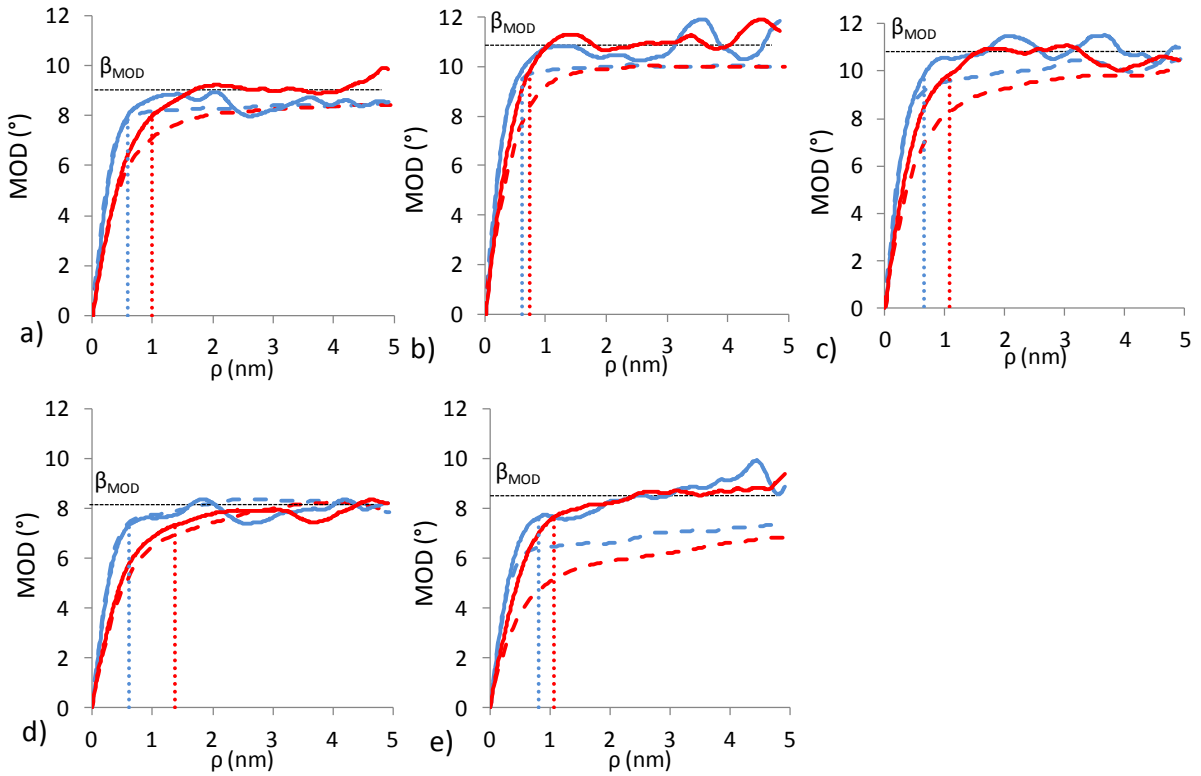


Figure V.31. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les

images simulées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et pour les images expérimentales (tirets) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Pour les statistiques des images simulées, les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Sur la figure V.31, on voit que lorsque la température de TT du PyCs LRe augmente (figures V.31.b à e), la cohérence intra-grain augmente (la vitesse de convergence diminue) tandis que la désorientation inter-grains (β_{MOD}) diminue. Encore une fois, le PyC LRAP (figure V.31.a) est semblable au PyC LRe1500 (figure V.31.d). Les statistiques provenant des images simulées (lignes continues) sont en accord acceptable avec celles provenant des images expérimentales (tirets). Cependant, on voit que la cohérence hors-plan (courbes rouges) est systématiquement sous-estimée, et ce d'autant plus que le matériau est texturé. Cet effet est particulièrement net pour le PyC LR1700 (figure V.31.e), dont le modèle est trop petit pour être représentatif de ce matériau. On constate que les plateaux sont mal définis (ondulations à grande distance) à cause de la faiblesse de l'échantillonnage sur ces petites images simulées de 6,2 nm de côté. L'incertitude sur les valeurs de β_{MOD} et par suite, de L_{aMOD} et L_{cMOD} est donc significative. Rappelons cependant que β_{MOD} est une valeur moyennée sur une plage de distance au niveau du plateau et sur l'ensemble des directions ψ prisent en compte entre 0 et 90°.

Le tableau V.8 reporte les valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} déterminées à partir des courbes de cohérence spatiale d'orientation, pour tous les PyCs graphitables étudiés.

Tableau V.8. Valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} , déterminées à partir des courbes de cohérence spatiale d'orientation des images HRTEM expérimentales (exp) et simulées (sim) des PyCs graphitables étudiés dans ce mémoire.

PyC sim	$\beta_{MOD\ sim}$ (°)	$L_{aMOD\ sim}$ (nm)	$L_{cMOD\ sim}$ (nm)	PyC exp	$\beta_{MOD\ exp}$ (°)	$L_{aMOD\ exp}$ (nm)	$L_{cMOD\ exp}$ (nm)
LRAP ^L	8,57	0,57	0,94				
LReAP ^L	11,10	0,61	0,85				
LRAP ^S	8,90	0,57	0,98	LRAP	8,5	0,53	1,4
LReAP ^S	10,97	0,60	0,73	LReAP	10,1	0,49	0,9
LRe1300 ^S	11,00	0,64	1,05	LRe1300	10,2	0,63	1,8
LRe1500 ^S	8,11	0,60	1,37	LRe1500	8,3	0,65	2,1
LRe1700 ^S	8,46	0,80	1,04	LRe1700	7,1	0,83	3,5
LRAP ^{S*}	9,19	0,67	0,83				
LReAP ^{S*}	9,40	0,45	1,64				
LReAP ^{VS}	17,78	0,86	0,89				
LReAP ^{VL}	10,12	0,47	0,73				
LReAP ^{VH}	10,52	0,63	0,88				

Sur le tableau V.8, on constate les indicateurs β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} trouvés à partir des images simulées sont en accord raisonnable, aux incertitudes près, avec ceux obtenus via les images expérimentales. En particulier, les valeurs des longueurs de cohérence des grains dans les plans (L_{aMOD}) sont similaires, de même que les valeurs des désorientations inter-grains (β_{MOD}). Cependant, les longueurs de cohérence des grains hors-plan (L_{cMOD}) sont systématiquement sous-estimées. Malgré cela, l'évolution de ces paramètres est correcte (excepté pour le PyC LRe1700). Les images simulées à partir des modèles reproduisent le fait que lorsque la température de TT du PyC LRe augmente, β_{MOD} diminue, tandis que L_{aMOD} et L_{cMOD} augmentent. Le PyC LReAP possède des cristallites plus petits que le PyC LRAP (voir les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD}), et en même temps ces domaines sont plus fortement désorientés entre eux dans le PyC LReAP que dans le PyC LRAP (voir les valeurs de β_{MOD}). Enfin, le PyC LRAP est proche du PyC LRe1500 pour les valeurs de β_{MOD} et L_{aMOD} et du PyC LRe1300 pour la valeur de L_{cMOD} . Enfin, les modèles plus volumineux donnent des résultats qui sont en meilleur accord avec les images expérimentales (comparer *e.g.* LReAP^S avec LReAP^{VH}).

Les caractéristiques à faible distance des courbes de cohérence spatiale d'orientation dans plusieurs directions permettent d'observer la texture intra-grain de ces matériaux (alors que L_{aMOD} et L_{cMOD} représentent davantage les dimensions caractéristiques des grains). La figure V.32 représente les diagrammes polaires d'iso-valeurs de MOD le long des différentes directions (ou diagrammes de cohérence spatiale d'orientation), pour les images simulées de 12,4 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs AP graphitables.

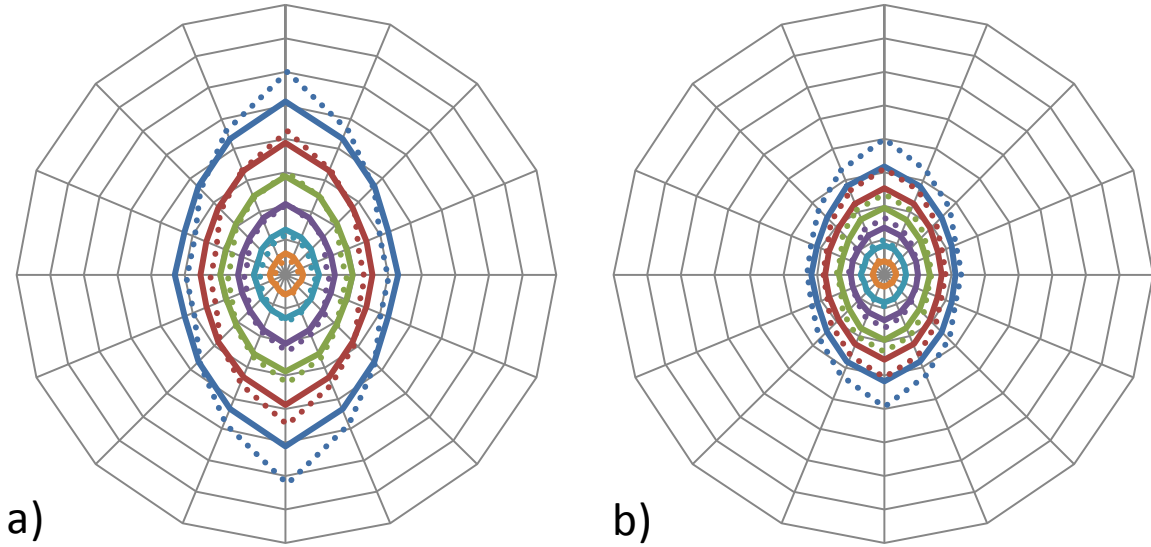


Figure V.32. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images simulées de 12,4 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Comme on peut le voir sur la figure V.32, les modèles de PyCs LRAP^L (figure V.32.a) et LReAP^L (figure V.32.b), respectivement surestime et sous-estime très légèrement la texture dans le plan par rapport au matériau réel. La texture hors-plan est aussi légèrement sous-estimée par ces modèles.

La figure V.33 représente les diagrammes de cohérence spatiale d'orientation, pour les images simulées de 6,2 nm de côté et pour les images expérimentales des PyCs graphitables.

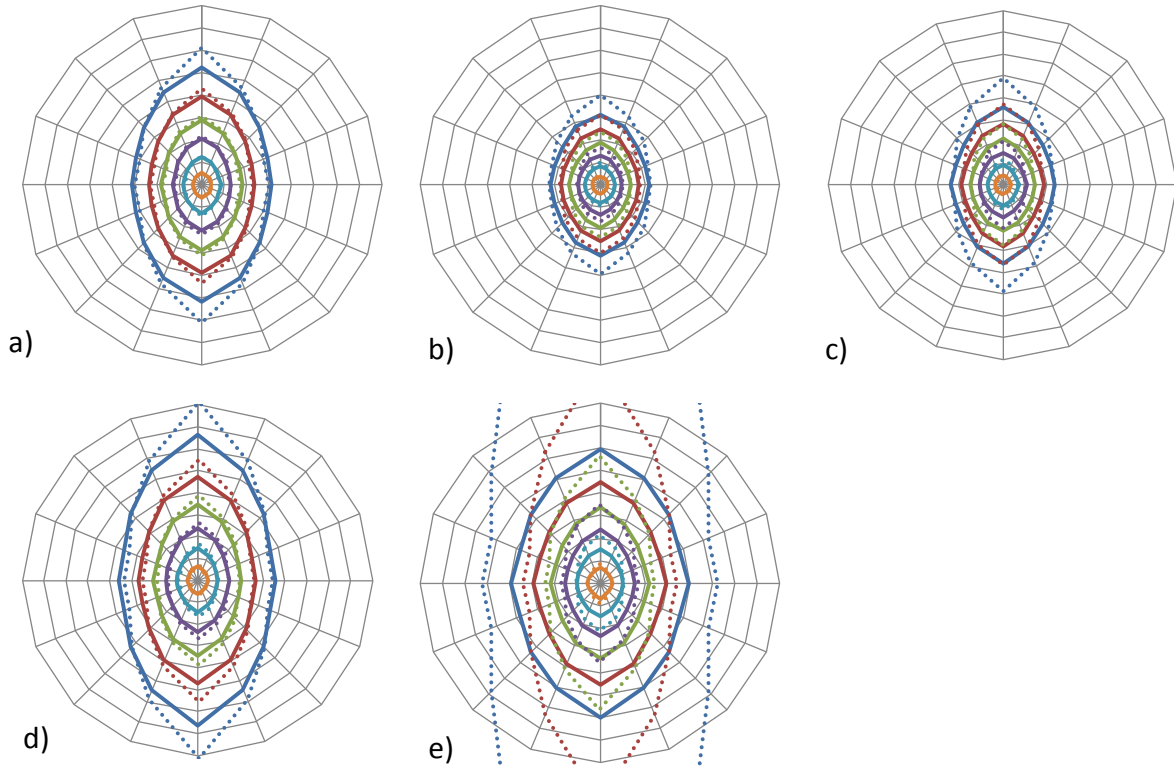


Figure V.33. Diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) des images simulées de 6,2 nm de côté (lignes continues) et des images expérimentales (pointillés) : a) PyC LRAP, b) PyC LReAP, c) PyC LRe1300, d) PyC LRe1500, e) PyC LRe1700. Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle il y a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Sur la figure V.33, on voit que l'accord textural de ces petits modèles avec les images expérimentales est assez bon, excepté pour le PyC LRe1300^S (figures V.33.c) qui sous-estime de façon significative la corrélation des orientations, et pour le PyC LRe1700^S (figures V.33.e), dont les caractéristiques à la fois dans le plan mais surtout hors-plan sont fortement sous-estimées, un modèle de 6,2 nm de côté ne pouvant pas représenter la texture d'un matériau ayant une valeur de L_c de ~ 12 nm. Malgré les imperfections de ces modèles, l'évolution texturale des PyCs est à peu près respectée. En effet, le PyC LRe1300^S est un peu plus texturé que le le PyC LReAP^S (même si il ne l'est pas suffisamment) (figures V.33.c et b) et les PyCs LRe HT sont de plus en plus texturés avec la température de TT pour les modèles LRe1300^S et LRe1500^S (figures V.33.c et d). Cependant, le PyC LRe1700^S ne respecte pas cette évolution car il est moins texturé que le PyC LRe1500^S selon la direction d'empilement (figures V.33.e et d). Enfin, on constate bien que la nano-texture du PyC LRe1500^S est la plus proche de celle du PyC LRAP^S (figures V.33.d et a).

Dans cette partie nous avons validé les modèles des PyCs graphitables AP et HT, d'un point de vue nano-textural, par confrontation des images HRTEM expérimentales et des images simulées à partir des modèles. Les accords sont globalement bons sur tous les modèles, excepté le PyC LRe1700^S qui est beaucoup trop petit pour rendre compte de la texture du matériau et, dans une moindre mesure, le PyC LRe1300^S qui ne semble pas suffisamment texturé. Cependant, un problème majeur de tous ces modèles est la sous-estimation systématique de l'ordre d'empilement des plans. Nous allons maintenant essayer de valider ces modèles d'un point de vue nano-structural, par confrontation des données de diffraction mesurées (par DRX et DN) et calculées (par DM).

V.2.d. Validation nano-structurale

Dans la partie précédente nous avons vérifié que les modèles générés par la méthode IGAR sont bien cohérents avec les données utilisées pour les produire (*i.e.* les images HRTEM). Afin de compléter leur validation, nous allons maintenant les confronter à des données non utilisées dans leur génération, à savoir des données de diffraction des rayons X (d_{002} , L_a et L_c) et des neutrons (PDFs et $S(Q)$). Notons que les poudres, utilisées pour les mesures de diffraction, sont issues du même cycle d'élaboration que pour les images HRTEM dont sont issus les modèles [Weisbecker 2012], [Weisbecker 2012 b].

La figure V.34 compare les fonctions de distributions de paires réduites ($G(r)$) expérimentales (mesurées par DN sur la ligne D4 de l'ILL) et calculées par simulation (après application de l'élargissement expérimental) des PyCs graphitables étudiés. Notons que les oscillations haute fréquence observables sur ces courbes sont des artéfacts dus à la transformée de Fourier.

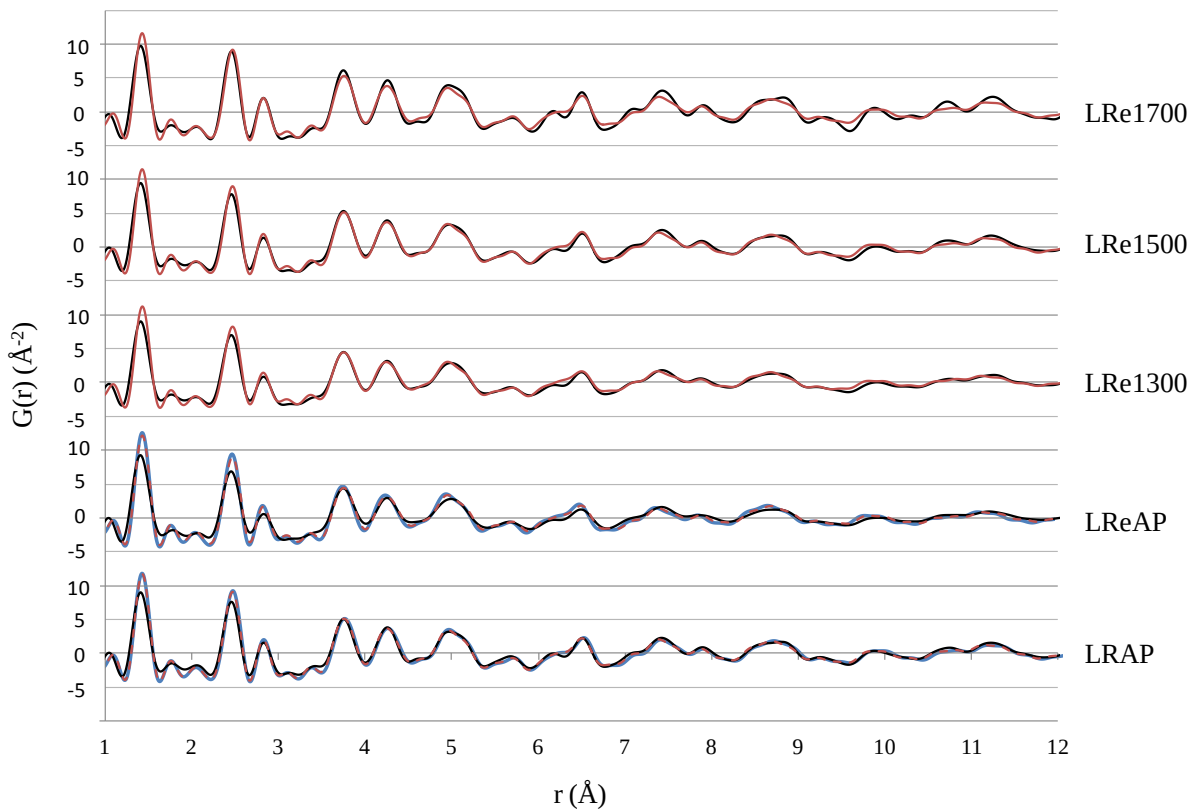


Figure V.34. Courbes de distributions de paires réduites totales $G(r)$ des PyCs hautement texturés. En noir : expérimentales ; en bleu : grands modèles ; en rouge : petits modèles.

Sur la figure V.34, on voit que les $G(r)$ des modèles sont en très bon accord avec les données expérimentales. Néanmoins les $G(r)$ calculées sont un peu plus intenses aux courtes distances, comme on peut le constater sur les deux (ou trois) premiers pics. Ceci pourrait s'expliquer par plusieurs raisons. (i) Une possible sous-estimation de l'élargissement expérimental. (ii) Une possible sous-estimation de la quantité de défauts (modèles trop ordonnés à courte distance). (iii) Un effet du potentiel utilisé, qui est peut-être légèrement trop rigide au voisinage du puit de potentiel. Ce dernier effet est en fait tout à fait probable car, comme l'ont montré Leyssale *et al.* [Leyssale 2014 b (non publié)], le pic correspondant à la vibration CC dans la densité d'états vibrationnels (VDOS) du graphite ou des PyCs est centré vers 1700 cm^{-1} contre 1600 cm^{-1} pour la bande G en Raman. On voit aussi une autre différence entre les $G(r)$ expérimentales et calculées par simulation : il s'agit d'un plus faible degré de séparation des deux pics qui sont dans le domaine de distances interatomiques [6 : 7 Å]. Encore une fois, la plus grande différence est observée sur le modèle LRe1700^S, qui est trop petit pour capturer la structure du matériau : cela mène à une sous-estimation de l'ordre à longue portée.

Comme cela a été reporté dans [Weisbecker 2012], [Leyssale 2012], la comparaison de la nanostructure des différents PyCs en utilisant $G(r)$ est difficile. Sur la figure V.34, on peut néanmoins percevoir quelques différences, la principale étant l'augmentation de l'intensité des pics pour les grandes valeurs de r , en allant du PyC LReAP au PyC LRe1700. De ce point de vue, le LRe1500 serait le plus proche du PyC LRAP.

Comme l'ont montré *et al.* [Weisbecker 2012], les fonctions $r^2G(r)$ permettent de mieux discriminer les différents PyCs que $G(r)$. La figure V.35 représente les courbes de $r^2G(r)$ expérimentales et calculées par simulation (à partir des modèles) des PyCs graphitables étudiés.

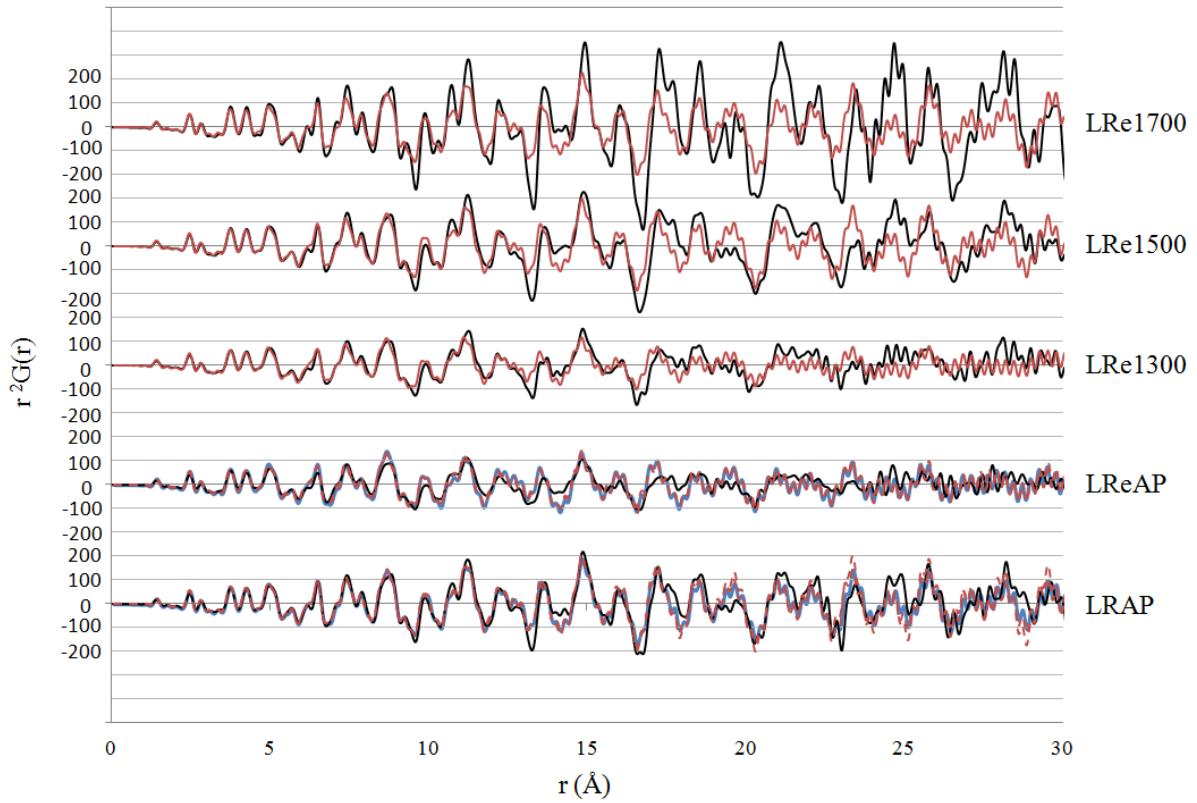


Figure V.35. Courbes de $r^2G(r)$ des PyCs hautement texturés. En noir : expérimentales ; en bleu : grands modèles ; en rouge : petits modèles.

La figure V.35 montre que les $r^2G(r)$ expérimentales sont bien reproduites par les modèles, excepté le LRe1700^S (et dans une moindre mesure le LRe1500^S), pour lesquels, comme attendu pour des modèles de 6,2 nm de côté, les caractéristiques structurales aux grandes distances interatomiques (> 1 nm) sont sous-estimées. Aussi, tel qu'attendu pour les PyCs hautement texturés [Weisbecker 2012], l'intensité des pics des fonctions $r^2G(r)$ augmente jusqu'à $\sim 1,5$ nm, puis décroît légèrement. Cette vitesse de décroissance est plus rapide pour le PyC LReAP que pour les PyCs LRe HT (elle semble même quasi-nulle pour le PyC LRe1700). De ce point de vue, le PyC LRe1500 (ou le PyC LRe1300) est à nouveau le PyC LRe le plus proche du PyC LRAP. Notons que les PDFs des modèles LRAP^{S*} et LReAP^{S*} (non représentées ici) sont très similaires à celles des modèles LRAP^S et LReAP^S.

La figure V.36 représente les facteurs de structure mesurés (par DN) et calculés par simulation (après application de l'élargissement expérimental) pour les PyCs graphitables étudiés.

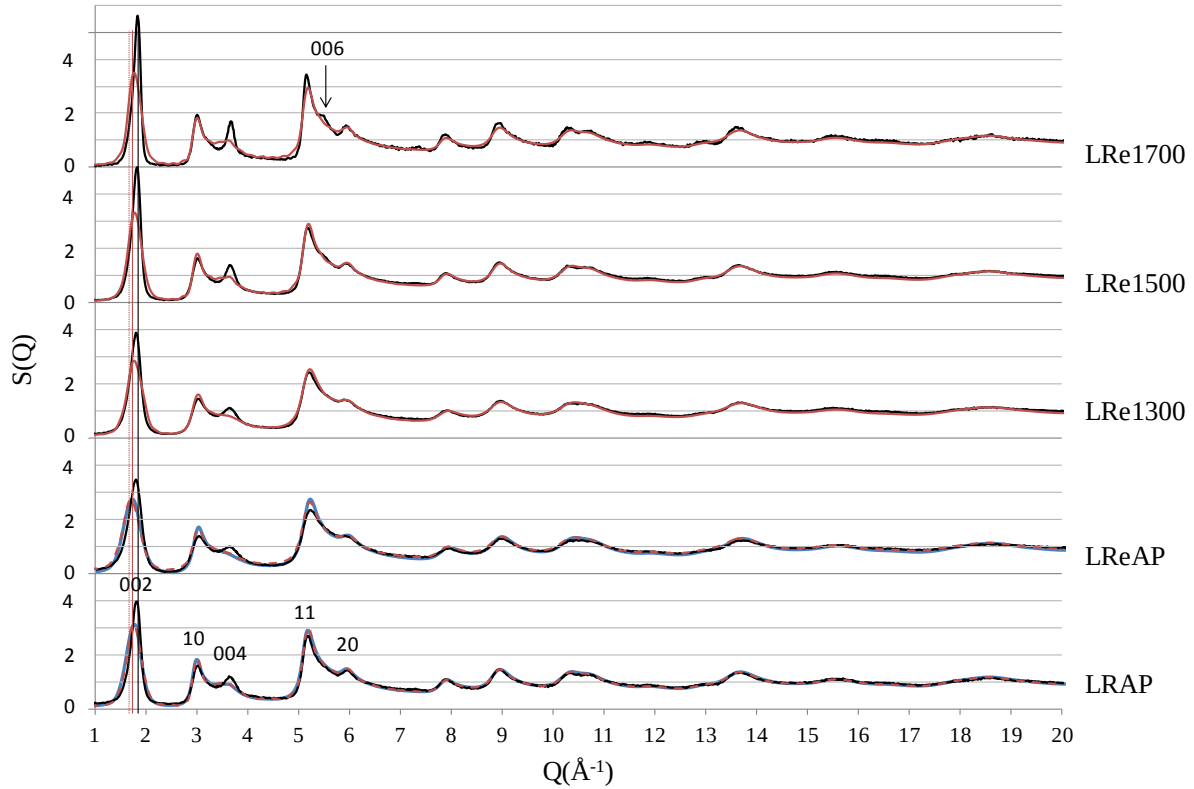


Figure V.36. Courbes facteurs de structure $S(Q)$ des PyCs hautement texturés. En noir : expérimentales ; en bleu : grands modèles ; en rouge : petits modèles. Les valeurs de Q au maximum du pic 002 sont indiquées par des lignes verticales (la ligne rouge en pointillés correspond au PyC LReAP^S).

Sur la figure V.36, on voit que les modèles reproduisent bien les données y compris pour les grandes valeurs de Q . Cela est particulièrement le cas pour les caractéristiques dans le plan (bandes 2D). En effet, les modèles prennent très bien en compte le turbostratisme et l'organisation dans le plan, comme en attestent la forte asymétrie (vers les grandes valeurs de Q) [Warren 1966] et la largeur (qui donne la valeur de L_a) des bandes 10 et 11. Cependant, l'ordre d'empilement est sous-estimé dans les modèles, comme on peut le voir par les intensités des pics 002 et 004, qui sont caractéristiques de l'empilement de plans d_{002} et de la dispersion des distances d_{002} . Néanmoins, l'évolution des intensités de pics entre les PyCs est respectée par rapport aux données expérimentales. On observe aussi que les pics 002 simulés à partir des modèles sont décalés vers les faibles valeurs de Q , ce qui signifie que les distances d_{002} sont surestimées. Ce décalage est le plus grand dans le cas du modèle LReAP^S (hydrogéné). En comparant les facteurs de structure des différents PyCs, on peut voir que la cristallinité du PyC LRe augmente progressivement avec le HT, ce qui est caractérisé par l'amincissement des différentes caractéristiques. En regardant les intensités des différentes

bandes et pics, on peut voir, en accord avec les observations faites précédemment sur les modèles, que la structure du PyC LRe1300 (ou LRe1500) semble être proche de celle du PyC LRAP (regarder les intensités et les formes des pics 002 et 004 et des bandes 10 et 20). En particulier, les comparaisons des pics 002 sont en bon accord avec les valeurs de L_c (reportées dans le tableau III.1). Un autre fait intéressant est l'apparition du pic 006 (à $\sim 6 \text{ \AA}^{-1}$) pour le PyC LRe1700.

Le tableau V.9 reporte les valeurs de d_{002} , L_{a10} et L_{c002} obtenues à partir des largeurs à mi-hauteur des bandes 10 et des pics 002 des $S(Q)$ (formules de Scherrer et Warren).

Tableau V.9. Paramètres cristallographiques (d_{002} , L_{a10} et L_{c002}) déterminés à partir des $S(Q)$ expérimentaux (DRX) et simulés pour les PyCs graphitables étudiés.

PyC sim	$d_{002} \pm 0,03$ (Å)	$L_a \pm 0,3$ (nm)	$L_c \pm 0,1$ (nm)	PyC exp	d_{002} (Å)	L_a (nm)	L_c (nm)
LRAP ^L	3,51	4,4	1,8				
LReAP ^L	3,60	3,3	1,6				
LRAP ^S	3,55	4,9	2,0	LRAP	3,45	4,6	5,2
LReAP ^S	3,66	3,3	1,7	LReAP	3,46	2,6	2,9
LRe1300 ^S	3,53	3,7	1,8	LRe1300	3,47	3,1	3,8
LRe1500 ^S	3,53	4,7	2,3	LRe1500	3,45	4,1	6,3
LRe1700 ^S	3,57	4,7	2,5	LRe1700	3,43	6,2	13,3
LRAP ^{S*}	3,56	4,1	2,2				
LReAP ^{S*}	3,54	3,8	1,7				
LReAP ^{VS}	3,63	3,3	3,1				
LReAP ^{VL}	3,64	3,7	1,7				
LReAP ^{VH}	3,60	3,3	1,7				

Comme on peut le constater dans le tableau V.9, les paramètres cristallographiques obtenus à partir des modèles surestiment de manière significative la distance inter-feuillets d_{002} : de 1,7% pour le modèle LRe1300^S à 5,6% pour le modèle LReAP^S. Ce résultat était attendu car le potentiel interatomique utilisé surestime aussi le d_{002} du graphite de $\sim 1,5\%$ (0,340 nm au lieu de 0,335 nm). En accord avec l'observation des pics 3D sur les $S(Q)$ des modèles, on peut voir que L_c est fortement sous-estimé avec par exemple des valeurs de 1,8 et 1,6 nm pour les grands modèles LRAP^L et LReAP^L contre 5,2 nm (4,2 nm en DN) et 2,9 nm (2,6 nm en DN) pour les valeurs expérimentales. Cette divergence n'est pas facile à expliquer

bien qu'une plus grande dispersion des d_{002} pourrait être une partie de la réponse. Notons que nous n'attendions pas que les valeurs de L_c soient reproduites pour les modèles LRe1500^S et LRe1700^S puisque les L_c expérimentaux de ces matériaux sont plus grands que la taille de la cellule de simulation. Néanmoins, les valeurs de L_c suivent bien l'évolution observée expérimentalement. En regardant la longueur de cohérence dans le plan (L_a), on voit que les modèles reproduisent bien (mais surestiment légèrement) les données expérimentales.

V.2.e. Conclusion

Nous venons donc de présenter des représentations atomiques, construites par la méthode IGAR à partir d'images HRTEM des PyCs LR, LRe (tels que préparés) et LRe traité à des températures de 1300, 1500 et 1700 °C. Des reconstructions de 6,2 x 6,2 x 6,2 nm³ ont été obtenues pour tous les matériaux et des reconstructions de 12,4 x 12,4 x 12,4 nm³ ont été effectuées pour les deux PyCs tels que préparés. De plus, pour des raisons de comparaisons, des modèles de 6,2 x 6,2 x 6,2 nm³ des PyCs LR et LRe tels que préparés ont été préparés sans hydrogène.

Ces modèles suggèrent que ces matériaux sont dans l'ensemble très similaires : ils sont formés de carbones sp^2 formant des domaines purement hexagonaux de quelques nanomètres au maximum ; ces domaines sont joints entre eux par des lignes de défauts constitués de paires C_5/C_7 dans le plan et par de nombreuses dislocations vis dans la direction d'empilement qui s'étendent sur plusieurs couches. Cependant, l'analyse structurale de ces modèles a permis de caractériser, de manière assez nette, certaines différences dans l'extension des domaines hexagonaux et dans le degré d'interconnexion des plans. Par exemple, l'analyse des modèles de grande taille des PyCs LR et LRe AP, nous a permis de visualiser que le PyC LRAP semble posséder des domaines graphéniques plus étendus et un plus faible taux d'interconnexions entre les plans que le PyCs LReAP. Ceci peut-être quantifié indirectement à l'aide des taux d'atomes de carbones appartenant à des cycles purement hexagonaux (pC_6') pour l'extension des domaines, et du taux d'atomes tétravalents (sp^3) pour les dislocations. Notons en outre que les valeurs obtenues sur les taux d'atomes sp^3 sont en bon accord avec celle mesurée sur un PyC LRe AP en RMN (~ 1,4 %) par Freitas *et al.* [Freitas 2013].

En raison des temps de calculs très élevés nécessaires à la reconstruction de tels modèles, nous avons dû réaliser des modèles de taille plus petite (cube de 6,2 nm de côté au lieu de 12,4 nm) pour le PyC LRe traité thermiquement à plusieurs températures.

La comparaison des résultats pour les PyCs LR et LRe AP montre que les modèles de 6,2 nm de côté sont légèrement moins bien organisés que ceux de 12,4 nm de côté. Néanmoins les résultats obtenus sur les PyCs LRe traités thermiquement semblent cohérents. En effet, on constate (i) l'augmentation de l'ordre dans le plan (mais aussi hors plan) avec le TT ; (ii) un accord relativement bon avec les longueurs et les tortuosités de franges (L_2 , τ), avec les désorientations inter-grains (β) et avec les diagrammes de cohérence spatiale d'orientation (DCSO) ainsi qu'avec les données de diffraction (PDF et $S(Q)$) ; (iii) en accord avec l'expérience, le PyC LRe1500 est le plus proche du PyC LRAP.

Cependant, deux désaccords sont à signaler. Premièrement, les propriétés du PyC LRe1700 à longue distance ($> 1-2$ nm) sont mal reproduites, à savoir les longueurs de cohérence dans le plan et hors-plan (L_a et L_c), la courbe de $r^2G(r)$ au delà de 1,5 nm, le DSCO au delà de 4° , Ceci était attendu pour un matériau ayant des longueurs de cohérence expérimentales ($L_a \sim 5$ nm et $L_c \sim 12$ nm) plus grandes que la largeur des modèles (6,2 nm). Deuxièmement le modèle de LRe1300^S semble beaucoup moins structuré et texturé que son correspondant expérimental (voir même que le modèle LReAP^S). L'explication se trouve certainement au niveau de l'image HRTEM utilisée dans l'étape d'analyse synthèse. Comme on le voit sur la Figure V.2, montrant les distributions d'orientation des images HRTEM expérimentales, le PyC LRe1300 présente la distribution la plus large de tous les PyCs hautement texturés. Ceci peut sembler illogique tant les analyses de franges et de corrélation d'orientation des images expérimentales montrent bien que le PyC LRe1300 est légèrement plus texturé que le PyC LReAP. L'explication peut certainement être trouvée en regardant la carte d'orientation (Fig. V.1.c) qui montre la coexistence de deux orientations sur l'image expérimentale du PyC LRe1300. En effet, sur à peu près les deux tiers de l'image (bas-gauche) on peut voir que les défauts ont des orientations centrées sur -20° alors que pour la partie restante (haut-droite) ils sont plutôt centrés sur $+20^\circ$. La synthèse d'image 3D supposant l'homogénéité de l'image expérimentale source on peut imaginer que cela explique que l'image 3D du PyC LRe1300 soit de moins bonne qualité que les autres.

Au vu de ces résultats il apparaît que le PyC LRe suit le mécanisme de graphitisation suivant : lors d'un TT à 1300°C , l'apport d'énergie entraîne le départ des atomes d'hydrogène situés sur les bords des plans, et donc la création de connexions inter-feuillets (Csp^3 et cycles non hexagonaux). En élevant la température à 1500°C puis à 1700°C on observe une réorganisation structurale progressive s'accompagnant conjointement de la réparation des défauts intra-plan et de la réorientation relative des domaines graphéniques ainsi que de la

réparation des défauts de dislocation « vis ». Le PyC LRAP est similaire au PyC LRe1500, mais il est un peu plus organisé en 2D et un peu moins en 3D. Par conséquent, lors d'un TT, s'il évolue en suivant le même mécanisme que le PyC LRe, ses caractéristiques nanostructurales devraient faire de même. On peut constater sur le tableau III.1 que c'est bien le cas, puisque les valeurs de L_a et L_c du PyC LR1700 (5,6 et 7,8 nm) sont respectivement plus grande et plus petite que celles du PyC LRe1700 (4,6 et 11,9 nm).

In fine, nous avons produit dans ce chapitre des représentations atomistiques réalistes des différents PyCs hautement texturés étudiés dans cette thèse (mis à part peut-être pour le PyC LRe après TT à 1300 et 1700°C pour les raisons évoquées ci-dessus). Dans le chapitre suivant nous utilisons ces modèles afin de déterminer leurs propriétés mécaniques dans le domaine élastique et leurs conductivités thermiques dues aux phonons dans la limite classique.

V.3. Propriétés mécaniques et thermiques

V.3.a. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons des résultats concernant les propriétés mécaniques (dans le domaine élastique) et les conductivités thermiques dues aux phonons (dans la limite classique) calculées à partir des modèles atomiques présentés au chapitre précédent. Des simulations sont également effectuées sur un modèle de graphite de 27000 atomes pour comparaison. Les paramètres de maille de ce modèle après relaxation sont respectivement de $\sim 6,39$ nm, $6,15$ nm et $6,11$ nm dans les directions « chaise » (x), « zigzag » (y) et d'empilement (z), et sa densité ρ est alors de $\sim 2,24$ g/cm³.

V.3.b. Propriétés mécaniques

V.3.b.i. Généralités

Selon la loi de Hooke généralisée, le tenseur des constantes élastiques $\underline{\underline{C}}$ est donné à partir du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ et du tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ par la relation : $\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\varepsilon}}$. Dans le cas d'un matériau isotrope transverse seules cinq constantes élastiques sont indépendantes. Le tenseur d'élasticité d'un tel matériau s'écrit alors (en notation de Voigt) :

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ & c_{11} & c_{12} & & & 0 \\ & & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ // & & & & c_{44} & \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{bmatrix}$$

où 1 et 2 sont les directions longitudinales et 3 est la direction transverse.

On note que seules les 6 composantes diagonales $c_{\alpha\alpha}$ et 6 des composantes non diagonales $c_{\alpha\beta}$ (α représente la composante de sollicitation et β une autre composante^{*}) ne sont pas nulles.

^{*} Les notations pour α, β sont :

1 = xx, 2 = yy, 3 = zz (tractions) 4 = yz, 5 = xz, 6 = xy (cisaillements).

Ces constantes élastiques ne sont pas déterminées directement dans notre approche, mais plutôt à partir des différents modules d'élasticité, d'utilisation plus courante. En effet, un module de Young E_α est obtenu par une déformation unidirectionnelle en laissant les deux autres directions relaxer et un coefficient de Poisson $\nu_{\alpha\alpha\beta\beta}$ mesure cette relaxation relative lors de la déformation en question. Ces déterminations peuvent être faites sur la base de tests réels effectués à la machine d'essais. Par contre, une constante élastique diagonale $c_{\alpha\alpha}$ est obtenue par une déformation unidirectionnelle sans permettre de relaxation transverse, ce qui ne correspond pas à un test mécanique faisable dans la pratique expérimentale.

Les modules de Young E_α et les coefficients de Poisson $\nu_{\alpha\alpha\beta\beta}$ ont été calculés à l'aide de simulations HMC de traction et compression uni-axiales (voir la partie IV.5.a) selon les trois directions de l'espace cartésien x , y et z . Comme précédemment, x et y représentent les deux directions parallèles aux plans de graphène et z la direction d'empilement des plans. Il n'a cependant pas été possible de caractériser le cisaillement, car celui-ci change trop la symétrie de la boîte de simulation, ce qui rend les calculs difficiles à mener. Néanmoins, à partir des modules de Young et des coefficients de Poisson, on peut déterminer 4 des 5 constantes d'élasticité indépendantes pour chacun des matériaux isotropes transverses étudiés, en inversant les 4 premières relations du Tableau V.10.

Tableau V.10. Expression fonctionnelles pour les modules de Young (E_α), les coefficients de Poisson ($\nu_{\alpha\alpha\beta\beta}$), les modules de cisaillement ($G_{\alpha\beta}$) et les modules de compressibilité ($K_{\alpha\beta}$) dans un matériau isotrope transverse. Les modules sont en unités de pression et les coefficients de Poisson sont sans dimension.

$E_1 = E_2$	E_3	$\nu_{12} = \nu_{21}$	$\nu_{13} = \nu_{23}$	$G_{13} = G_{23}$
$\frac{c(c_{11} - c_{12})}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}$	$\frac{c}{c_{11} + c_{12}}$	$\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \frac{c(c_{11} - c_{12})}{d(c_{11}c_{33} - c_{13}^2)}$	$\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \frac{c}{d(c_{11} + c_{12})}$	c_{44}

où $c = c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2$, et $d = c_{11} + c_{12} + 2c_{13} + \frac{c_{33}}{2}$

On peut également obtenir d'autres grandeurs usuelles, comme le module de cisaillement G_{12} et les modules de compressibilité partiels $K_{\alpha\beta}$, comme indiqué ci-dessous :

$K_{12} = K_{21}$	$K_{13} = K_{23}$	$G_{12} = G_{21}$
$\frac{E_1}{3(1 - 2\nu_{12})}$	$\frac{E_3}{3(1 - 2\nu_{13})}$	$\frac{E_1}{2(1 + \nu_{12})}$

La seule composante que l'on ne peut pas obtenir actuellement est c_{44} , caractérisant le module de cisaillement G_{13} ($= G_{23}$).

A titre d'exemple, la figure V.37 représente l'évolution des paramètres de maille au cours d'une traction selon l'axe x du modèle LRAP^S.

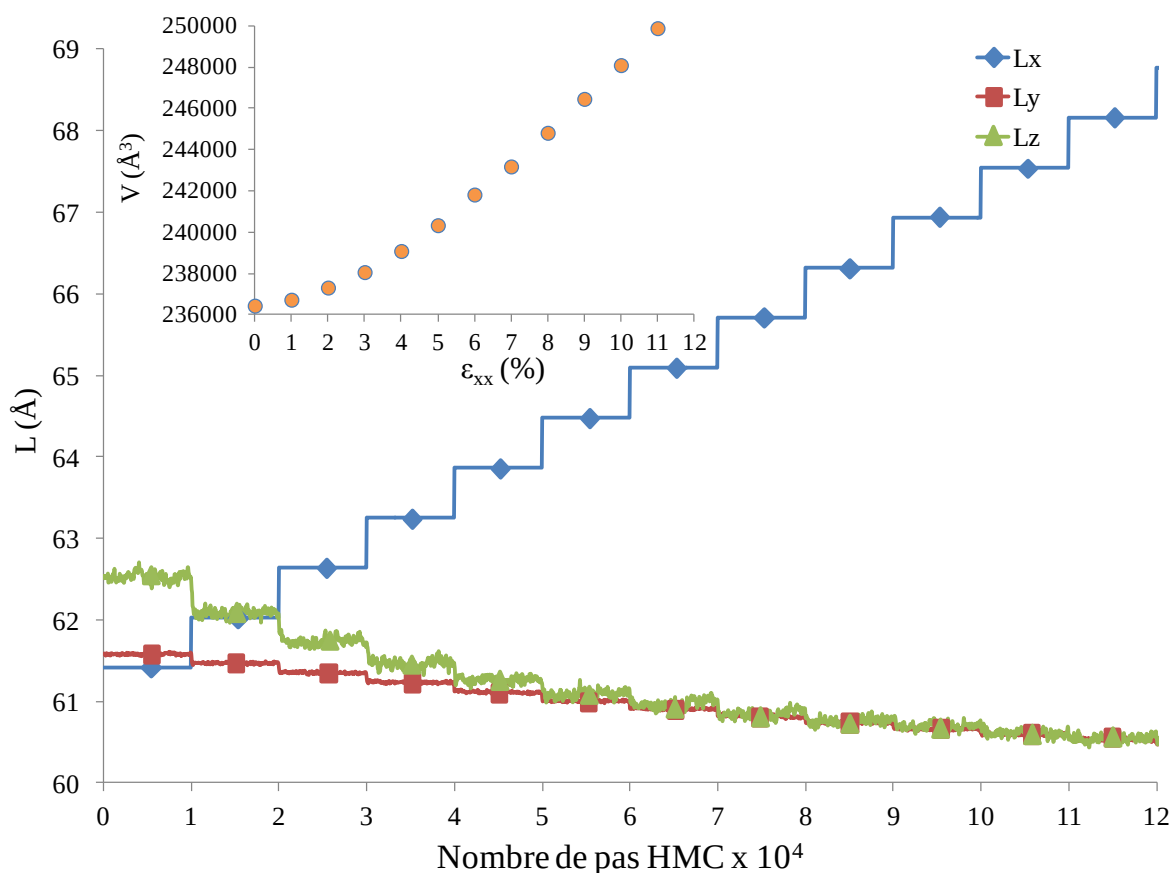


Figure V.37. Evolution des paramètres de maille (L_x , L_y , L_z) au cours d'une traction selon l'axe x sur le modèle LRAP^S. L'évolution du volume est aussi représentée en haut à gauche. Note : 1% de déformation correspond à 10^4 pas de simulation HMC.

Sur la figure V.37, on constate une diminution concomitante des paramètres de maille selon les axes y et z lors de la traction du modèle selon l'axe x , ce qui correspond au comportement d'un matériau conventionnel (non auxétique, *i.e.* $\nu < 0$). De plus, le volume augmente, ce qui correspond au comportement le plus fréquent des matériaux en traction. Cette augmentation du volume est faible au début de la traction puis devient quasi-linéaire après 5% de déformation. Cette non-linéarité est due au comportement suivant l'axe z (direction d'empilement des feuillets) : au début, il y a une réduction importante, puis celle-ci diminue nettement. Cette évolution peut probablement s'expliquer par l'effet des forces de type van der Waals au cours de la traction : dans un premier temps le rapprochement entre les

feuillets est facile car ils sont écartés au-delà de la distance à l'équilibre dans le graphite parfait (voir les valeurs de d_{002} dans le tableau V.9), puis dans un second temps il y a davantage de répulsion inter-feuillets.

On obtient les coefficients de Poisson en faisant le rapport entre les déformations perpendiculairement à la direction de sollicitation et la déformation dans la direction de l'effort appliqué ($\nu_{\alpha\alpha\beta\beta} = -\frac{\varepsilon_{\beta\beta}}{\varepsilon_{\alpha\alpha}}$). Dans la suite, les coefficients de Poisson dont la valeur est dépendante du taux de déformation (*i.e.* évolution non-linéaire, comme ν_{xxzz}) seront pris à 1% de déformation.

La figure V.38 représente des courbes de tractions et de compressions uni-axiales selon l'axe x (contrainte-déformation longitudinale) et selon l'axe z (contrainte-déformation transverse), sur ce même modèle (LRAP^S).

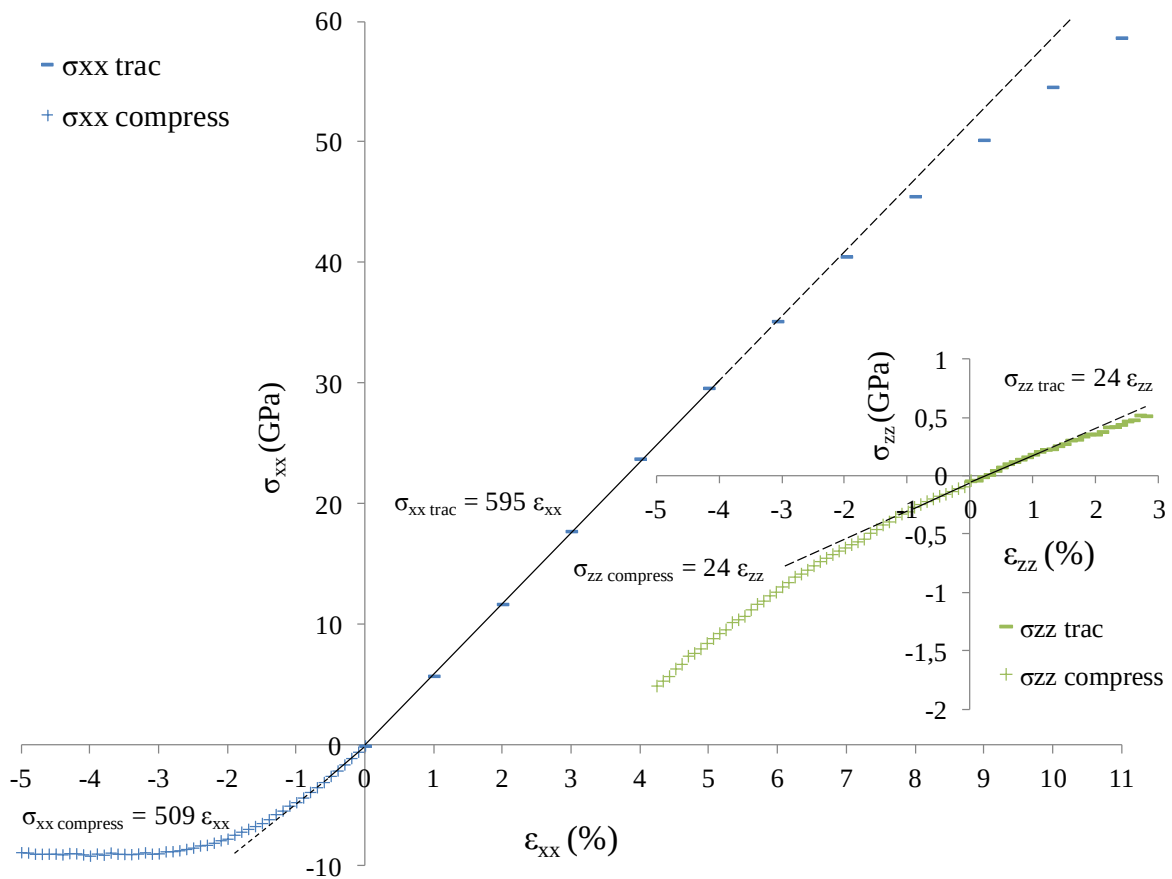


Figure V.38. Courbes de tractions et de compressions sur le modèle LRAP^S. En bleu : longitudinale, en vert : transverse ; tirets : traction, croix : compression ; lignes noires pleines : domaines linéaires, lignes noires en tirets : domaines non linéaires.

Sur la figure V.38, on observe que la contrainte σ_{xx} (tirets bleus) suit une évolution linéaire (de pente 595 GPa) en début de traction, pour un allongement relatif ε_{xx} compris entre 0 et 5%. L'explication de la linéarité se trouve dans la forme parabolique du potentiel interatomique autour de la distance d'équilibre (la force étant la dérivée de l'énergie potentielle) en traction comme en torsion sur les liaisons fortes C-C, et au fait que la contribution énergétique des liaisons hors plan est extrêmement faible. Au-delà de 5% de déformation, on voit que l'évolution de la contrainte devient non linéaire, du fait de l'anharmonicité du potentiel. Un défaut bien connu du potentiel REBO est la fonction d'amortissement utilisée afin de progressivement éteindre les interactions entre deux atomes pour des distances comprises entre 1,7 Å (interactions non amorties) et 2,0 Å (interactions nulles). Cette fonction d'amortissement perturbe fortement le comportement mécanique au delà d'environ 10 % de déformation, comme nous avons pu le vérifier en augmentant la distance à laquelle débute l'amortissement à une valeur proche de 2 Å (1,92 Å). Certains auteurs ont proposé de supprimer cette fonction d'amortissement et de simplement couper abruptement les interactions autour de 2 Å [Grantab 2010], [Kotakoski 2012]. D'autres potentiels, basés sur REBO, ont également été développés afin de corriger cette limitation, comme par exemple le potentiel SED-REBO (Screened Environment-Dependent Reactive Empirical Bond-Order) [Perriot 2013]. Cependant, dans cette thèse, nous nous intéressons exclusivement aux faibles déformations : nous avons donc utilisé le potentiel REBOII+LJ non modifié.

Comme on peut le voir sur la figure V.38, nos simulations ont montré que les domaines de linéarité (lignes pleines) sont respectivement ~ 5 et 1 % pour les tractions dans le plan (tirets bleus) et hors plan (tirets verts) et $\sim 0,5$ et 1 % pour les compressions dans le plan (croix bleues) et hors-plan (croix vertes). Nous avons donc utilisé des pas de déformation de 1 % pour les tractions longitudinales et de $0,1$ % pour les tractions transverses et les compressions longitudinales et transverses.

On obtient les modules de Young en calculant la pente initiale (*i.e.* sur le domaine linéaire) des courbes de contrainte-déformation selon un des axes principaux ($E_\alpha = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\varepsilon_{\alpha\alpha}}$). Notons qu'ils seront distincts en traction et en compression.

Nous étudions tout d'abord le comportement élastique en traction.

V.3.b.ii. Comportement élastique en traction

Les figures V.39 et V.40 représentent respectivement les modules de Young longitudinaux, notés « E_1 » (figure V.39) et transverses, notés « E_3 » (figure V.40) obtenus lors des simulations de tractions uni-axiales.

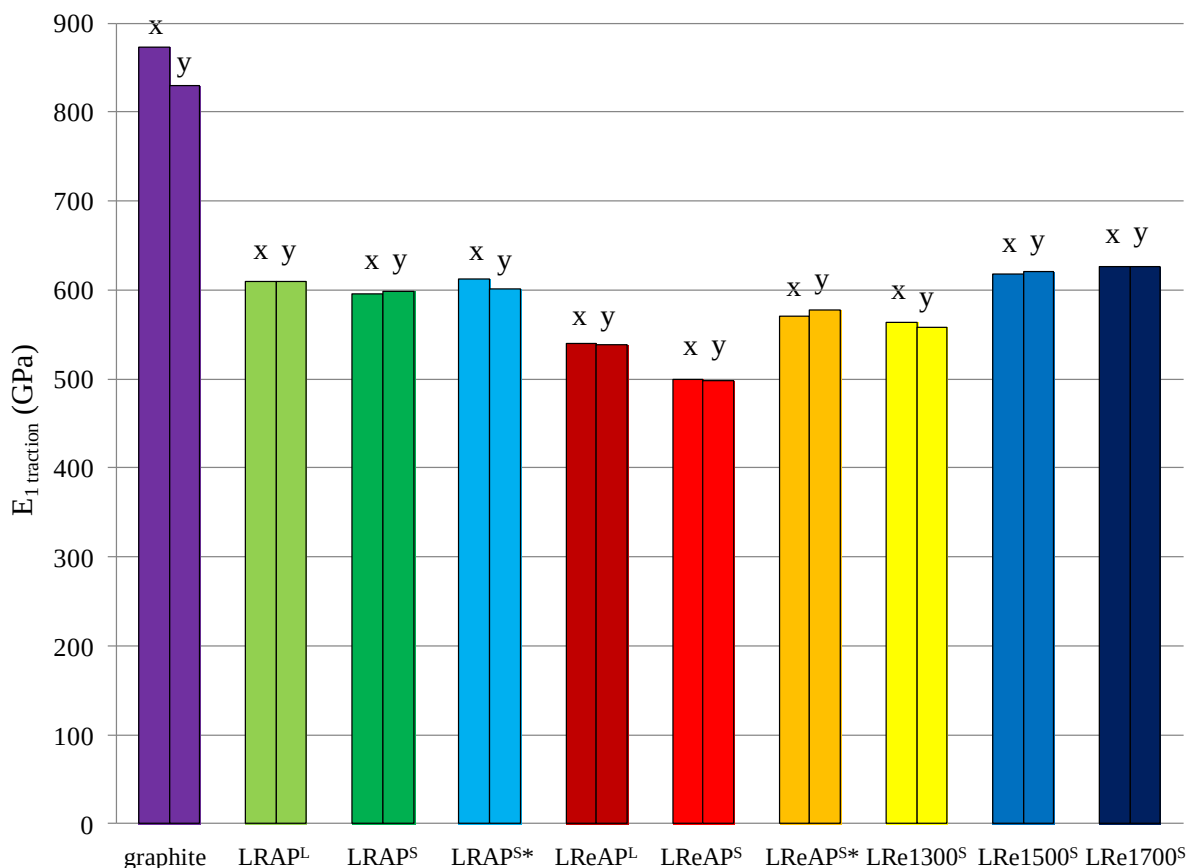


Figure V.39. Modules de Young longitudinaux en traction, pour les modèles de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^s (en vert), LRAP^{s*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^s (en rouge), LReAP^{s*} (en orange), LRe1300^s (en jaune), LRe1500^s (en bleu) et LRe1700^s (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y , correspondant à E_1 et E_2) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une traction selon (parallèlement à) une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Sur la figure V.39, on remarque tout d'abord que les modules augmentent avec le degré de texturation/structuration des matériaux, de ~ 500 GPa pour le PyC LReAP^s (en rouge) jusqu'à ~ 625 GPa pour le PyC LRe1700^s (en bleu foncé). De plus, rappelons ici que le modèle LRe1700^s sous-estime fortement l'ordre structural/textural (L_a , β) dans le plan (voir la partie V.2).

On observe ensuite que les modèles de plus grande taille ont des modules légèrement plus élevés que leurs équivalents de plus petite taille (d'environ 15 GPa pour le LRAP^L et 40 GPa pour le LReAP^L). Ces résultats peuvent paraître surprenants car, au vu des tailles représentatives de ces matériaux, on pourrait s'attendre à ce que les modules dans le plan diminuent quand les modèles sont plus grands : les plans traversant les petits modèles devraient faire artificiellement augmenter la valeur du module en raison des conditions périodiques aux limites. Par contre, ceci se corrèle bien avec les résultats trouvés en termes de structure, les modèles plus volumineux étant plus ordonnés (voir le tableau V.5 et notamment la valeur des taux de C_6).

On constate aussi que la prise en compte de l'hydrogène dans les modèles de matériaux tels que préparés entraîne une diminution du module (d'environ 10 GPa pour le PyC LRAP^S et 75 GPa pour le PyC LReAP^S). Ces derniers résultats sont assez logiques, les hydrogènes créant des bords de plan, de rigidité nulle, dans le matériau. On note également que la diminution du module dans les deux matériaux hydrogénés semble à peu près proportionnelle à la quantité d'hydrogène (les taux d'hydrogène entre le PyC LReAP^S et le PyC LRAP^S varient dans un rapport $\sim 3,5$).

Finalement, en accord avec les observations structurales et texturales faites dans les chapitres précédents, on remarque que le module du PyC LRe1500^S (en bleu) est le plus proche de celui du PyC LRAP^S (en vert).

On voit également que pour l'ensemble des PyCs les valeurs des modules E_1 et E_2 sont relativement proches, ce qui permet de vérifier que ces modèles sont bien orthotropes, comme cela avait déjà été observé lors de l'étude structurale (équivalence des résultats d'analyse d'images simulées dans les directions 100 et 010). A l'inverse, le graphite (en violet) présente des modules assez différents selon la direction de sollicitation : le module est plus fort quand les liaisons C-C sont orientées majoritairement dans l'axe de traction. Ainsi, des valeurs de ~ 873 et 830 GPa sont obtenues pour les directions chaise et zigzag respectivement. Notons que pour cette dernière valeur, le module a été calculé entre 0 et 1% (et non 5%) de déformation car au delà le système sort du domaine linéaire. Ces valeurs, obtenues avec le potentiel REBOII+LJ, sont inférieures au module expérimental du graphite (≈ 1 TPa [Blakslee 1970], [Simmons 1975], [Kelly 1981], [Sengupta 2011]) mais conformes aux valeurs obtenues par simulation sur le graphène avec les potentiels REBOII ($E_{chaise} = 857$ GPa, $E_{zigzag} = 766$ GPa) et AIREBO ($E_{chaise} = 939$ GPa, $E_{zigzag} = 835$ GPa) (voir le chapitre VI).

En considérant le module moyen du graphite ($\langle E \rangle = (E_{chaise} + E_{zigzag}) / 2 \approx 852$ GPa), on constate que les modèles de PyCs, bien que caractérisant des matériaux faiblement cristallins (L_a de quelques nanomètres seulement), possèdent des rigidités relativement proches de celle du graphite (respectivement ~ 59 % et 74 % pour les modèles LReAP^S et LRe1700^S). Ces résultats sont en forte contradiction avec les données expérimentales (voir le tableau II.1) obtenues par Sauder *et al.* [Sauder 2005] à l'aide de tests de traction sur micro-composites (une fibre recouverte de PyC). En effet ces auteurs obtenaient des modules de respectivement 115 et 205 GPa pour les PyCs LR et LRe tels que préparés. Même s'il est délicat de comparer des mesures faites à une échelle macroscopique à des calculs faits sur des modèles de quelques nanomètres, les résultats présentés ici permettent de jeter un doute sur la validité des mesures de Sauder, en tout cas en tant que propriétés intrinsèques des PyCs. C'est d'autant plus le cas que leurs valeurs semblent suivre une tendance inverse à celle attendue, le PyC LReAP ayant d'après eux un module en traction deux fois plus élevé que celui du PyC LRAP, pourtant mieux organisé. Ce désaccord pourrait s'expliquer de deux manières. Tout d'abord, leurs mesures sont supposées tester la matrice de PyC à une échelle macroscopique. Cette dernière est constituée de nombreux cônes de croissances et l'on peut imaginer des décohésions entre ces derniers, voire des macro-pores. D'autre part, il est également possible qu'il existe des décohésions entre fibre et matrice, qui fausseraient l'interprétation des résultats et l'extraction des propriétés effectives de la matrice. Enfin, la technique faisant appel à la connaissance de la rigidité de la fibre support, une faible variation du diamètre de celle-ci peut apporter une incertitude dans les résultats. Par ailleurs, d'autres auteurs [Gebert 2010], [Gross 2011] ont effectués des mesures de modules longitudinaux à la fois par des tests de traction et par ultrasons sur des PyCs LRAP déposés par CVD. Les valeurs reportées sont de ~ 30 GPa, ce qui est environ 20 fois plus faible que les valeurs trouvées sur nos modèles. Ces mesures montrent qu'il y a probablement un phénomène d'échelle important dans ces matériaux (présence de défauts de structure/texture non pris en compte dans nos modèles, comme des cônes de croissances, des joints de domaines, ...).

La figure V.40 représente les modules de Young transverses obtenus lors des simulations de tractions uni-axiales.

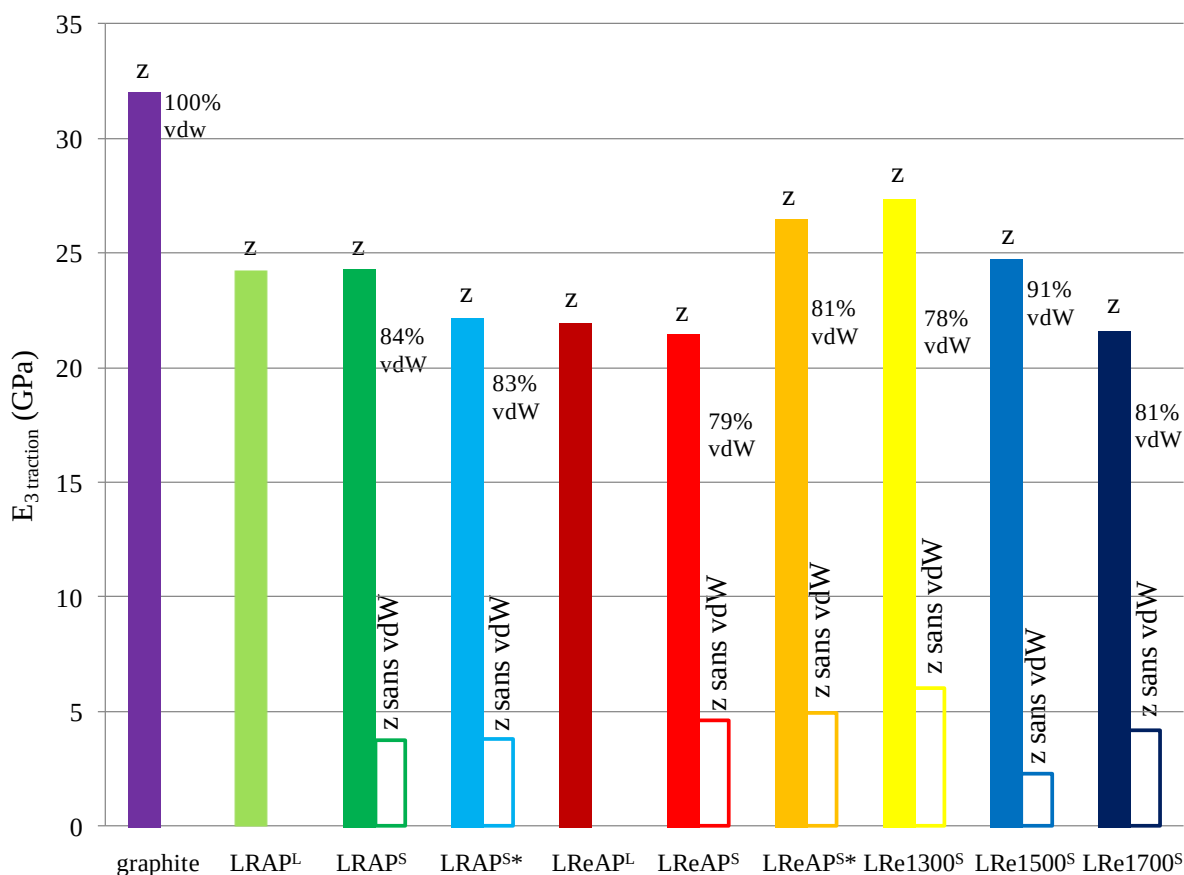


Figure V.40. Modules de Young en traction transverse, pour le graphite (en violet) et pour les modèles de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^s (en vert), LRAP^{s*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^s (en rouge), LReAP^{s*} (en orange), LRe1300^s (en jaune), LRe1500^s (en bleu) et LRe1700^s (en bleu foncé). Les modules ne prenant pas en compte les interactions de type van der Waals sont représentées par des barres non remplies et ont été calculés uniquement pour les modèles de PyCs de 6,2 nm de côté. Les contributions des interactions de type van der Waals sont alors indiquées (en pourcents).

Dans le sens de l'empilement des plans (voir la figure V.40), on constate que les modules transverses sont beaucoup plus faibles (~ 25 fois) que les modules calculés dans le plan (voir la figure V.39). Ceci provient notamment de la forte différence des deux types d'énergies en présence. En effet, les liaisons covalentes intra-plans ont une énergie de l'ordre de 524 kJ.mol⁻¹ (cas des liaisons C≡C) tandis que les liaisons inter-feuillets de type van der Waals ont une énergie d'environ 7 kJ.mol⁻¹.

On constate que le module de Young transverse (E_3) du graphite (en violet) est plus fort que celui des PyCs. Ceci pourrait s'expliquer par la forte contribution des interactions de van der Waals qui est due à l'empilement plus compact des atomes (d_{002} plus faible).

On observe ensuite que le module transverse augmente entre le PyC LReAP^S (en rouge) et le PyC LRe1300^S (en jaune). Ceci pourrait s'expliquer en partie par la création de connexions inter-feuillets (*i.e.* des réseaux de dislocations et des carbones tétravalents) lors de la déshydrogénation du matériau. Cependant, cette hypothèse est à considérer avec précaution car il faut rappeler ici que le modèle LRe1300^S surestime fortement le désordre structural/textural du matériau (voir la partie V.2), et donc possiblement la quantité de connexions inter-feuillets.

On observe également que E_3 diminue successivement entre les PyCs LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé), ce qui coïncide avec une diminution à la fois de la densité de dislocations, tel que cela a été observé sur les modèles et sur les images HRTEM (voir les figures V.23 et V.25), et des carbones tétravalents (voir le tableau V.5). De plus, rappelons que le modèle LRe1700^S surestime très fortement le désordre structural/textural du matériau (voir la partie V.2).

De nouveau, la valeur du module de Young dans le sens de l'empilement des plans pour le PyC LRAP^S (en vert) est proche de celle du PyC LRe1500^S (en bleu).

Enfin, les modèles des PyCs LRAP^L (en vert clair) et LReAP^L (en rouge foncé) de 12,4 nm de côté ont des modules très similaires à ceux des modèles de 6,2 nm de côté correspondants.

Afin de s'affranchir des contributions de type van der Waals et de ne prendre en compte que les contributions provenant des connexions inter-plans, les modèles ont été relaxés puis étirés sans prendre en compte le potentiel de Lennard-Jones dans les calculs. Les modules ainsi obtenus sont représentés avec des barres vides dans la Figure V.40. On observe que les contributions de type van der Waals constituent une très large part du module transverse pour les PyCs, soit entre ~ 78 % pour le LRe1300^S (en jaune) et 91 % pour le LRe1500^S (en bleu). On constate que les contributions aux modules transverses restantes traduisent bien les densités de connexions inter-feuillets observées dans ces matériaux. Compte tenu de l'évolution du module transverse entre ces différents PyCs, il semblerait que les différences des propriétés mécaniques transverses des PyCs soient gouvernées par les connexions inter-feuillets. Par exemple, les PyCs LRe1300^S (en jaune) et LRe1500^S (en bleu) ont à peu près la même contribution provenant des interactions de type van der Waals (~ 22 GPa) mais des contributions provenant des connexions inter-feuillets significativement différentes (~ 6 et 2 GPa respectivement). Par ailleurs, la présence d'hydrogène semble faire

diminuer la contribution de van der Waals de manière significative tandis qu'elle influe peu sur la contribution liée aux connexions inter-feuillets (comparer le module du PyC LReAP^S à celui du PyC LReAP^{S*}). Ceci pourrait s'expliquer par les différences constatées entre les distances inter-feuillets (voir le tableau V.9).

Notons que l'effet de la taille des modèles sur ces modules en traction a également été étudié plus en détail dans le cas du PyC LReAP. Ces résultats sont présentés sur le tableau V.11.

Tableau V.11. Modules en traction longitudinale et transverse pour les modèles de PyCs LReAP de différentes tailles.

PyC	$E_1 \text{ traction (GPa)}$	$E_2 \text{ traction (GPa)}$	$E_3 \text{ traction (GPa)}$
LReAP ^{VS}	499	533	19
LReAP ^S	500	497	21
LReAP ^{VL}	518	509	21
LReAP ^{VH}	531	525	22
LReAP ^L	540	538	22

Sur le tableau V.11, on peut voir que, pour des tailles variant dans le sens des plans ou/et dans le sens d'empilement des plans, entre ~ 6 et 25 nm pour chacun des côtés de la boîte, les valeurs des modules (longitudinaux et transverses) ne sont pas très sensibles à l'effet de taille (variations d'environ 40 GPa et 1 GPa respectivement).

Afin de vérifier que ces différences sont significatives, nous avons aussi reproduit les mêmes tests sur des séries de modèles de 6,2 nm de côté reconstruits dans des conditions de trempe de DM différentes, *i.e.* avec une trempe plus rapide ($v_{min} = 2\text{K/ps}$) ou un potentiel image plus faible ($k_{IM} = 2 \text{ eV}$). Les mêmes tendances générales ont bien été retrouvées : seules les valeurs absolues des modules sont légèrement plus ou moins élevées (d'environ 20 GPa en traction longitudinale et 5 GPa en traction transverse), les modèles étant respectivement plus ou moins ordonnés. Notons que ces tests ont aussi été effectués en compression et ont validé les tendances observées (voir ci-après).

Nous avons également quantifié l'influence sur les modules de Young de la graine aléatoire utilisée pour générer les images 3D. L'écart entre les valeurs trouvées pour différentes graines aléatoires utilisées est d'environ 20 GPa en traction longitudinale (valeur obtenue sur des séries de modèles dont les images 3D ont été générées avec 3 graines

aléatoires différentes). Cette valeur est significative par rapport aux différences obtenues entre des matériaux (PyCs) différents. Une manière de contrer partiellement cette incertitude statistique est de comparer des modèles de différents matériaux dont les images 3D ont été générées avec la même graine aléatoire.

Les coefficients de Poisson des PyCs et du graphite ont aussi été calculés. La figure V.41 représente les coefficients de Poisson ν_{xxyy} et ν_{yyxx} (notés « ν_{12} ») donnant les réponses en déformation (contractions) dans le plan pour une traction selon l'autre axe du plan.

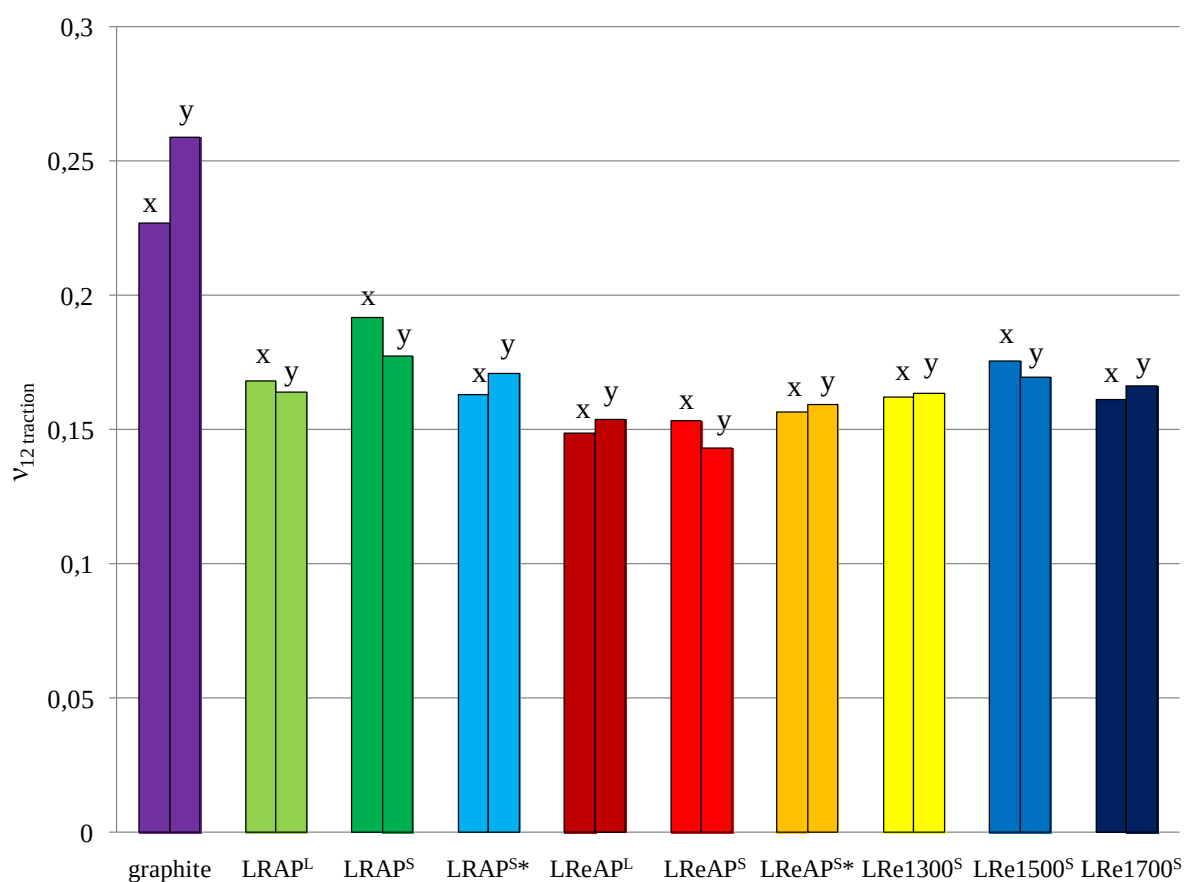


Figure V.41. Coefficients de Poisson avec les tractions dans le plan et les réponses en déformation selon l'autre axe du plan, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^s (en vert), LRAP^{s*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^s (en rouge), LReAP^{s*} (en orange), LRe1300^s (en jaune), LRe1500^s (en bleu) et LRe1700^s (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y, correspondant à ν_{12} et ν_{21}) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une traction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Sur la figure V.41, on constate à nouveau que les propriétés des PyCs sont bien orthotropes. Par contre, dans le cas du graphite (en violet), on observe que la réponse en déformation est moins grande lorsque l'on tire dans la direction des bords de plan qui sont en conformation chaise (axe x) (liaison C-C majoritairement dans l'axe de déformation) que lors d'une traction dans la direction des bords de plan qui sont en conformation zigzag (axe y). De plus, la valeur moyenne calculée à partir du modèle est surestimée par rapport à celle obtenue expérimentalement ($\nu_{\text{graphite}} = 0,16$ [Blakslee 1970]), ce qui est cohérent avec le fait que le module de Young calculé à partir du modèle soit sous-estimé. Les valeurs des coefficients de Poisson ($\nu < 0,5$) sont néanmoins cohérentes avec une augmentation du volume en traction et une diminution du volume en compression. Ces valeurs sont très faibles et caractéristiques de matériaux dans lesquels la coordinence des atomes est faible (contrairement aux métaux par exemple).

On peut voir que les valeurs de ν_{12} calculées sur les modèles de PyCs ont tendance à légèrement augmenter avec le degré de texturation/structuration des matériaux : de $\sim 0,15$ pour le PyC LReAP^S (en rouge) à $\sim 0,17$ pour le PyC LRe1500^S (en bleu). Ce dernier est encore une fois le plus proche du PyC LRAP^S (en vert). On peut d'ailleurs remarquer que l'évolution des valeurs est assez similaire à celle observée sur les modules de Young longitudinaux en traction (voir la figure V.39). Ceci pourrait s'interpréter comme un transfert significatif de la force appliquée selon un des axes longitudinaux vers l'autre axe longitudinal.

Ces résultats sont en très bon accord avec la valeur obtenue expérimentalement par Gross *et al.* [Gross 2011] lors d'un test en traction longitudinale sur un PyC LRAP : ils trouvent $\nu_{12} = 0,16 \pm 0,03$. Ils sont aussi en assez bon accord avec la valeur obtenue expérimentalement par Zaitsev *et al.* [Zaitsev 1977] sur le coefficient de Poisson longitudinal d'un PyC graphitable, dont la valeur ν_{12} est de 0,21 tel que préparé, ce qui assez est proche de la valeur du modèle LRAP^S (0,18) ou même du LReAP^S (0,15). Cependant, l'évolution observée sur nos modèles de PyCs LRe avec le TT est en forte contradiction avec celle recensée par Zaitsev *et al.* Leurs mesures montrent en effet que pour ce PyC graphitable ν_{12} diminue avec la température de traitement thermique et devient même négatif dès 1600°C ($\nu_{12} = -0,05$). En outre, ces mesures semblent confirmer celles de Gebhardt *et al.* [Gebhardt 1964] où des valeurs de ν_{12} négatives sont également reportées pour des graphites pyrolytiques. Ces derniers auteurs interprètent ce caractère auxétique comme la résultante probable de l'aplanissement des ondulations au sein des feuillettes. Dans un tel cas, la réponse à une traction dans le plan est alors une augmentation dans l'autre direction du plan et une diminution dans

la dimension d'empilement des plans. Néanmoins, cet effet n'explique pas pourquoi le coefficient de Poisson longitudinal est positif avant TT et devient de plus en plus négatif avec le TT au-delà de 1600°C [Zaitsev 1977]. Il est en effet peu probable que les PyCs HT ayant subi le plus fort traitement thermique soient ceux qui comportent le plus d'ondulations. Au contraire, dans ce cas les défauts de structure intra-plans devraient être les moins nombreux (voir les valeurs de FWHM_D dans le tableau III.1 ou sur la figure III.3). Leurs résultats sont donc difficiles à interpréter.

La figure V.42 représente les coefficients de Poisson ν_{xxzz} et ν_{yyzz} (notés « ν_{13} ») donnant les réponses en déformation hors-plan pour une traction parallèle aux feuillets, sur les différents modèles de PyCs.

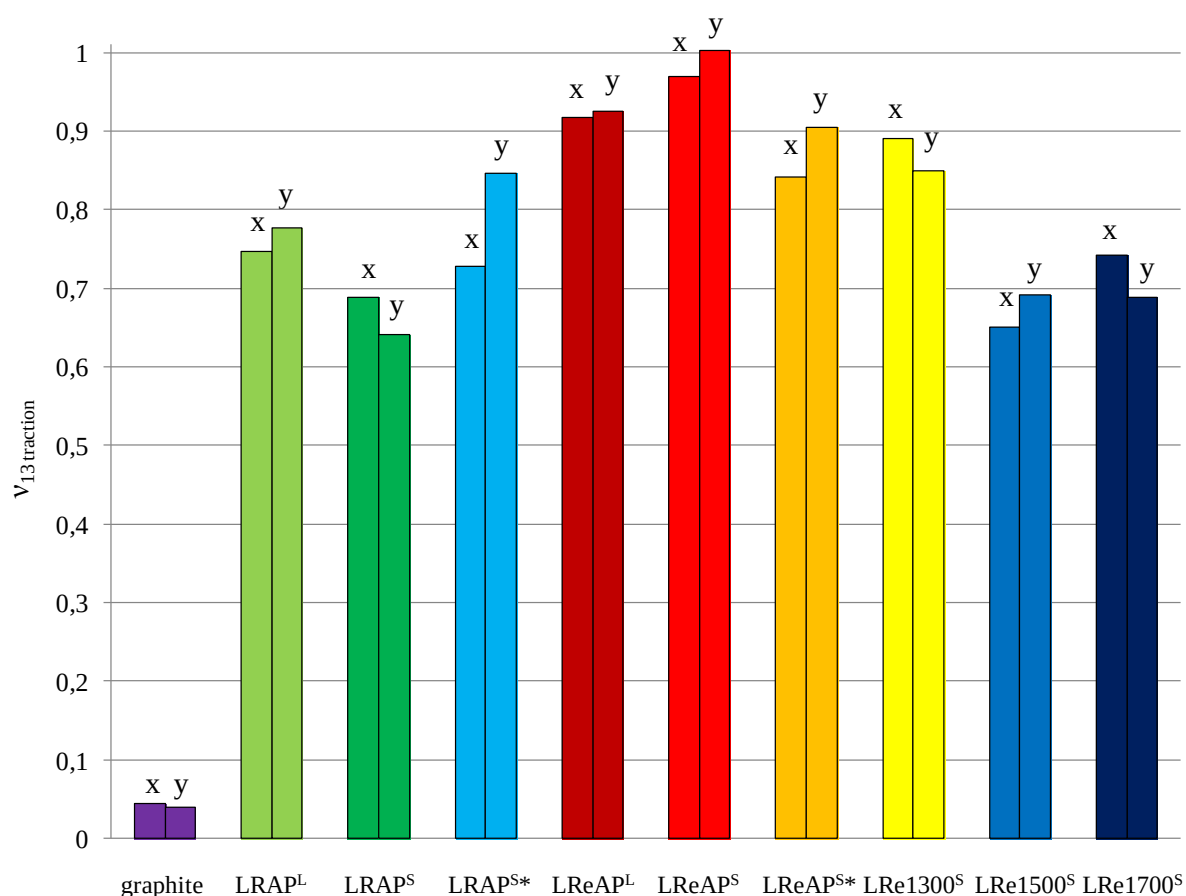


Figure V.42. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de traction dans le plan et les réponses en déformation transverses, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^s (en vert), LRAP^{s*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^s (en rouge), LReAP^{s*} (en orange), LRe1300^s (en jaune), LRe1500^s (en bleu) et LRe1700^s (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y , correspondant à ν_{13} et ν_{23}) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour

le graphite (en violet), la barre de gauche représente une traction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Sur la figure V.42, on constate que la réponse en déformation (contraction) transverse suite à une traction dans le plan (ν_{13}) est d'autant plus importante que la densité de connexions inter-feuillets est grande. Ainsi, ν_{13} diminue avec la température de TT du PyC LReAP^S (en rouge) au PyC LRe1500^S (en bleu), et ce dernier est le plus proche du PyC LRAP^S (en vert). Cet effet peut se traduire par une transmission importante des efforts *via* les connexions inter-feuillets. On peut voir que l'évolution des valeurs de ν_{13} est semblable à celle des modules de Young transverses en traction (voir la figure V.40). Il y a cependant deux exceptions. Premièrement, contrairement à ce qui est observé sur les valeurs de E_3 , la présence d'hydrogène semble faire augmenter la valeur de ν_{13} (comparer le module du PyC LReAP^S à celui du PyC LReAP^{S*}). Ceci peut probablement s'expliquer par le fait que la distance inter-feuillet du PyC LReAP^S (en rouge) est plus grande que celle du PyC LReAP^{S*} (en orange). Deuxièmement, le coefficient de Poisson transverse du graphite (en violet) est très faible, alors que son module transverse est plus grand que celui des PyCs. Ceci s'explique sans doute par l'absence de couplage *via* des points d'attache entre les feuillets et par la forte compacité du graphite (faible d_{002}).

Les valeurs des coefficients de Poisson transverses des PyCs sont beaucoup plus grandes (environ quatre, pour le PyC LRe1500^S, à sept fois pour le PyC LReAP^S) que celles observées en déformation latérale, tandis que c'est à peu près l'inverse qui est observé pour le graphite (voir la figure V.41). En effet, les valeurs de ν_{13} sont comprises entre $\sim 0,6$ et 1 pour les PyCs et sont presque nulles ($\sim 0,05$) pour le graphite. Ceci révèle que les connexions inter-feuillets présentes au sein des PyCs permettent de coupler très efficacement les efforts transverses. Malgré le caractère hautement anisotrope des PyCs, il y a donc une plus forte dépendance des directions de sollicitation que pour le graphite. Cette dépendance est étroitement liée à la densité de connexions inter-feuillets.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Gross *et al.* [Gross 2011] : ils reportent une valeur de $\nu_{13} = 0,97 \pm 0,04$. Cependant, nos valeurs de ν_{13} , prises à 1% de déformation, sont à prendre avec précaution. En effet, elles sont possiblement sous-estimées du fait de la non-linéarité observée (voir la figure V.37), mais elles peuvent aussi être inexactes puisque nous n'avons pas observé de domaine linéaire dans ces simulations (les vitesses de déformation que nous avons utilisées sont trop rapides). Par contre, il y a à nouveau une forte contradiction entre nos résultats et les valeurs obtenues expérimentalement

par Zaitsev *et al.* [Zaitsev 1977]. Leurs mesures montrent en effet que le coefficient de Poisson transverse d'un PyC graphitable, dont la valeur ν_{13} est de 0,19 tel que préparé, augmente avec la température de TT pour des températures comprises entre 2000 et 2250°C ($\nu_{13} = 0,62$ et 0,77 respectivement). Ces résultats semblent cohérents avec leurs mesures de ν_{12} . Il paraît aussi possible que le PyC qu'ils ont étudié ne soit pas réellement un PyC graphitable.

Les résultats sur les coefficients de Poisson avec les tractions transverses et les réponses en déformation dans le plan sont présentés seulement en annexe (figures A.IX et A.X). En effet, compte tenu de la faiblesse de ces valeurs, celles-ci sont entachées de trop d'incertitude ce qui empêche de dégager une tendance vraiment nette. Cependant, dans le cas des matériaux isotropes transverses, on peut retrouver les coefficients de Poissons mineurs ν_{31} et ν_{32} à partir de la connaissance des coefficients de Poisson majeurs ν_{13} et ν_{23} et des modules de Young grâce aux relations suivantes : $\frac{E_3}{\nu_{31}} = \frac{E_1}{\nu_{13}}$ et $\frac{E_3}{\nu_{32}} = \frac{E_2}{\nu_{23}}$. Notons que selon ces relations, le rapport des modules sur le rapport des coefficients de Poisson doit être égal à 1. Or d'après les résultats de nos simulations, ce rapport est compris entre $\sim 0,5$ et 1, ce qui montre que la barre d'erreur est significative sur ces valeurs. Rappelons aussi que les valeurs de ν_{13} sont possiblement sous-estimées, comme cela a été évoqué ci-dessus. Les figures représentant les coefficients de Poisson mineurs « ν_{31} » (résultats « bruts » et « théoriques ») donnant les réponses en déformation dans le plan pour une traction perpendiculaire aux feuillets, sur les différents modèles de PyCs, sont présentées en annexes A.IX et A.X. Les évolutions observées sur ces figures sont les similaires à celles correspondant à la réponse en déformation transverse suite à une traction dans le plan (voir la figure V.42). En outre, les valeurs des coefficients de Poisson mineurs ν_{31} des PyCs sont de l'ordre de 0,03-0,04, soit environ 20-25 fois moins grandes que celles des coefficients de Poisson majeurs. Ce rapport est similaire à celui observé entre les modules longitudinaux et transverses.

Considérons maintenant le module de cisaillement G_{12} , calculé à partir des modules de Young E_1 et des coefficients de Poisson ν_{12} , tel qu'exprimé dans le tableau V.10. La figure V.43 représente ce module du cisaillement longitudinal pour les différents modèles de PyCs.

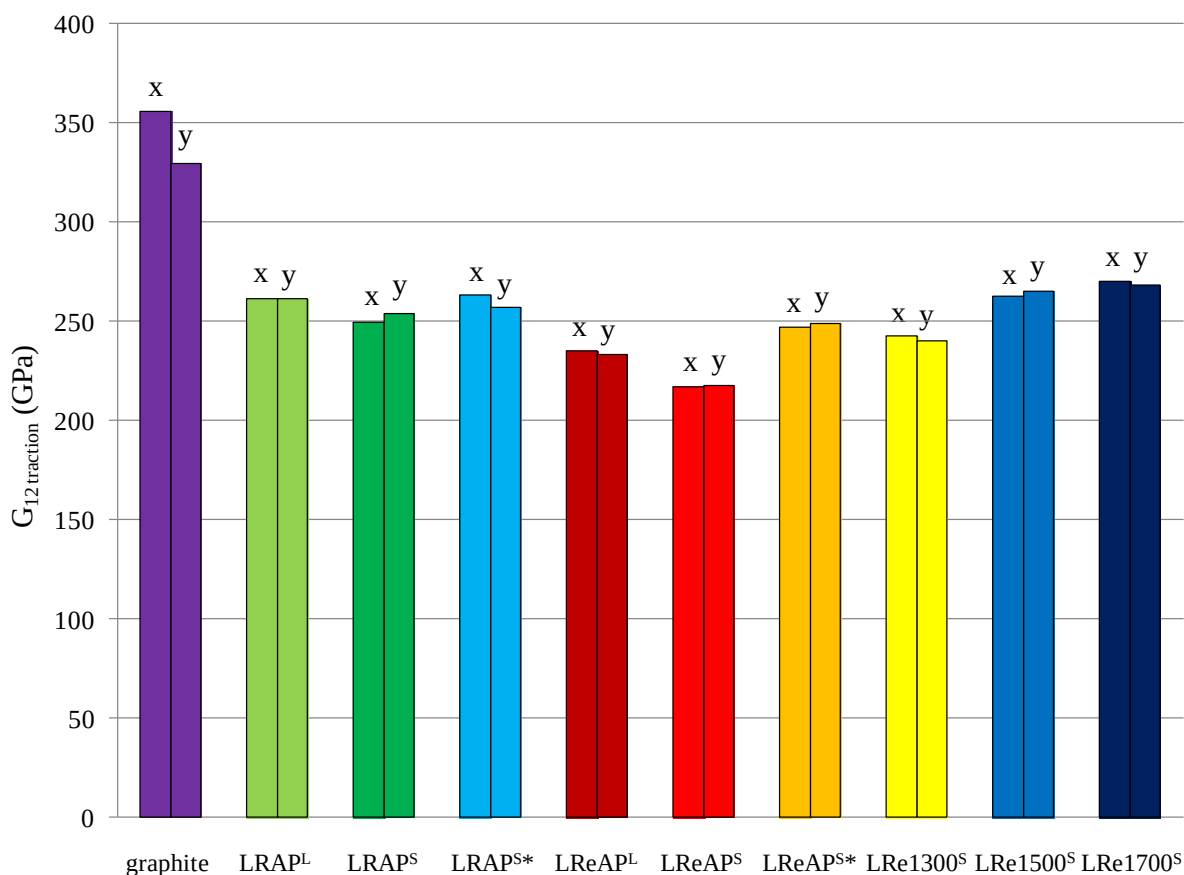


Figure V.43. Modules de cisaillement longitudinaux, calculés partir des modules de Young et des coefficients de Poisson, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y, correspondant à G_{12} et G_{21}) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une traction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Sur la figure V.43, on peut constater que les modules de cisaillement longitudinaux évoluent de façon identique aux modules de Young longitudinaux en traction (voir la figure V.39), c'est-à-dire qu'ils augmentent en même temps que la cohérence dans les plans de graphène. La différence principale est la plus faible valeur des modules de cisaillement (dans un rapport $\sim 2,5$), ce qui est le cas de la majorité des matériaux. On note aussi que le graphite a encore des valeurs sous-estimées par rapport à l'expérience ($G_{12} = 440$ GPa [Blakslee 1970]), dans un même rapport.

Nous étudions maintenant le comportement élastique en compression.

V.3.b.iii. Comportement élastique en compression

Les propriétés élastiques ont également été calculées en compression. Les figures V.44 et V.45 représentent respectivement les modules de Young parallèles et perpendiculaires aux feuillets pour les différents modèles de PyCs de 6,2 nm de côté.

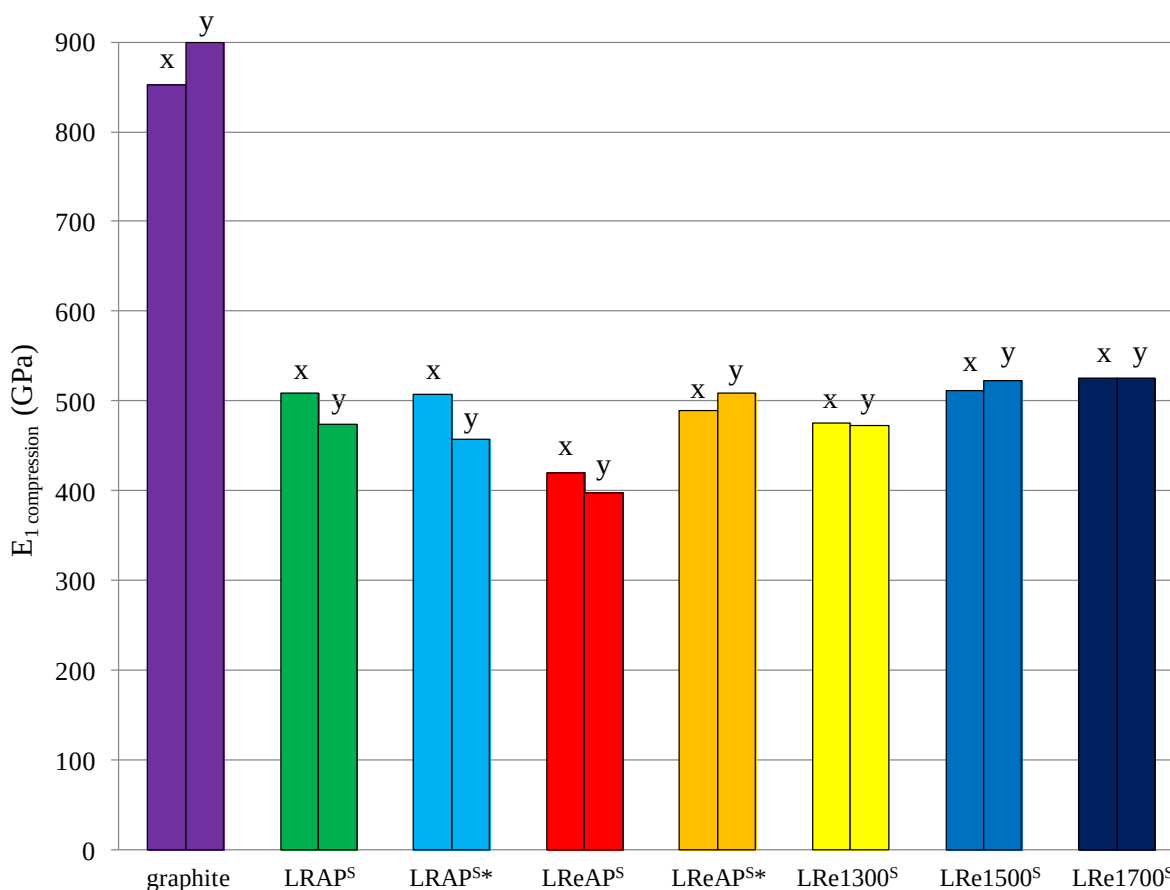


Figure V.44. Modules de Young longitudinaux en compression, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y , correspondant à E_1 et E_2) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une compression selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

Sur la figure V.44, on remarque que les différences en compression longitudinale entre ces PyCs sont similaires à celles observées en traction (voir la figure V.39). D'autre part, on voit qu'à l'exception du graphite (en violet), les valeurs des modules longitudinaux sont plus faibles (d'environ 100 GPa) en compression par rapport aux valeurs en traction. Ceci signifie

probablement qu'il est plus facile de « flamber » (*i.e.* plisser) les structures les plus désordonnées. Par exemple, en compression il est facile de faire se plisser des plans ondulés, alors qu'en traction ils se défroissent. Il est aussi possible que les dislocations, qui sont présentes dans les PyCs et absentes dans le graphite, soient plus faciles à comprimer qu'à étirer dans le sens des plans. Dans le graphite (en violet), l'empilement des plans est plus compact que dans les PyCs, le plissement des feuillets est alors plus difficile. Comme la répulsion interatomique à courte portée est très forte, cela pourrait expliquer l'augmentation du module en compression par rapport à celui en traction.

La valeur expérimentale du module longitudinal en compression trouvée par Gross *et al.* [Gross 2011] sur un PyC LRAP déposé par CVD est de ~ 19 GPa, ce qui est ~ 25 fois plus faible que les valeurs trouvées sur nos modèles. Néanmoins, il y a une cohérence avec nos calculs sur le fait que le module en compression est plus faible que le module en traction.

La figure V.45 représente les modules de Young transverses obtenus lors des simulations de compression uni-axiale sur les différents modèles de PyCs de 6,2 nm de côté.

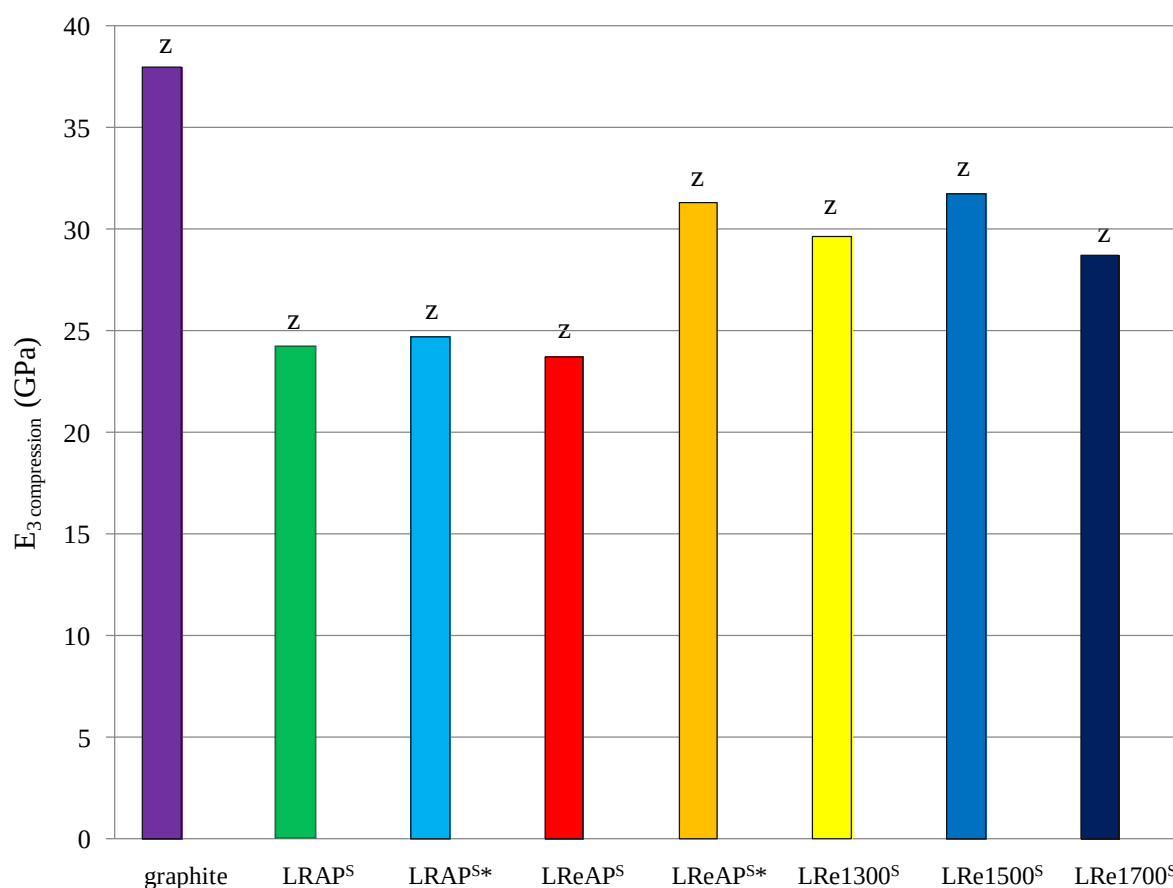


Figure V.45. Modules de Young transverses en compression, pour les modèles de PyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange),

LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé), et pour le graphite (en violet).

Sur la figure V.45, on voit que les valeurs des modules sont un peu plus élevées (de quelques GPa) en compression qu'en traction transverse (voir la figure V.40), à la fois pour les PyCs et pour le graphite (en violet). Cet effet est certainement dû à l'anharmonicité de l'énergie de van der Waals (potentiel de Lennard-Jones) qui augmente plus rapidement en compression qu'en traction. En outre, les différences en compression entre ces PyCs semblent similaires à celles observées en traction (figure V.40), à l'exception du PyC LRe1500^S (en bleu) dont la valeur est ici plus élevée qu'attendu.

On remarque que le modèle de graphite de référence (en violet) a un module transverse (~ 37 GPa) proche de la valeur expérimentale ($E_{transverse\ exp.} \approx 36-39$ GPa [Gebhardt 1964], [Simmons 1975], [Zaitsev 1977], [Kelly 1981]). Par contre, on constate que les valeurs obtenues à partir des modèles LRAP^S et LReAP^S (~ 24 GPa) sont environ deux fois plus grandes que celles des modules de nano-indentation transverse mesurés sur ces types de PyCs déposés par CVD ($\sim 9-13$ et 16 GPa respectivement) [Guellali 2008], [Gebert 2010]. De plus, des tests de compression transverse réalisés par Gross *et al.* [Gross 2011] sur un PyC LRAP déposé par CVD donnent une valeur ~ 5 fois plus faible (~ 5 GPa) que celle trouvée sur notre modèle. D'autre part, on peut essayer de comparer nos résultats avec ceux obtenus expérimentalement par nano-indentation longitudinale. En effet, la valeur du module de nano-indentation longitudinal obtenu sur un PyC LR ($\sim 9,5-14$ GPa) [Ozcan 2005], [Ozcan 2009b] est similaire au module de nano-indentation transverse. En regardant les mesures de nano-indentation longitudinales réalisées par S. Jouannigot dans le cadre du projet PyroMaN (figure III.5), on constate que le seul désaccord drastique observé entre les résultats expérimentaux et les calculs effectués sur les modèles est sur le PyC LReAP qui a le plus fort module d'après les mesures (~ 50 GPa) et le plus faible module selon les calculs (~ 24 GPa). En réalité, les essais de nano-indentation, réalisés dans la direction parallèle aux plans graphéniques, impliquent un repliement potentiel des feuillets proches de la pointe et une diminution des distances inter-plans pour les feuillets plus éloignés de la pointe (voir la figure III.4). Ces mesures ne donnent donc pas le module transverse en compression. Il peut y avoir à la fois des contributions dans la direction de l'empilement des plans et des contributions dues aux cisaillements : le module d'indentation est probablement proche de la composante c_{33} ou du module de cisaillement G_{13} (c_{44}). De plus, là encore les mesures sont effectuées à

une échelle macroscopique tandis que les calculs sont faits sur des modèles de quelques nanomètres.

Les coefficients de Poisson avec les compressions parallèles et perpendiculaires aux feuillets sont présentés seulement en annexe (figures A.XI à A.XIII) car les incertitudes sont grandes sur ces résultats, possiblement à cause du caractère instable de ces déformations (réponse en « flambage » en compression), ce qui empêche de dégager des tendances entre les modèles de PyCs. On peut en effet constater que les coefficients de Poisson ν_{12} , ν_{13} et ν_{31} de ces PyCs obtenus en compression sont globalement beaucoup plus dispersés sur le domaine linéaire (grandes barres d'erreur) que ceux trouvés en traction. On peut néanmoins donner les valeurs moyennes et les écart-types de ν_{12} , ν_{13} et ν_{31} en compression pour les modèles de PyCs : $\nu_{12} = 0,13 \pm 0,10$, $\nu_{13} = 1,04 \pm 0,34$ et $\nu_{31} = 0,05 \pm 0,08$. Ces valeurs sont à comparer avec celles obtenues par Gross *et al.* [Gross 2011] par des tests de compression sur un PyC LRAP déposé par CVD : ils trouvent $\nu_{12} = 0,22 \pm 0,01$ et $\nu_{31} = 0,35 \pm 0,007$. Si la première valeur est en assez bon accord avec nos calculs, la deuxième valeur est par contre drastiquement différente.

On peut aussi calculer les modules de compressibilité longitudinaux et transverses, à partir des modules de Young et des coefficients de Poisson en compression, comme cela est exprimé dans le tableau V.10. Les figures représentant ces modules de compressibilité pour les différents modèles de PyCs sont reportées en annexe A.XIV et A.XV.

Les conductivités thermiques dues aux phonons (dans la limite classique) ont également été calculées à partir de ces modèles.

V.3.c. Conductivités thermiques

Les conductivités thermiques des modèles ont été calculées *via* la technique de dynamique moléculaire hors équilibre de Müller-Plathe [Müller-Plathe 1997] (voir la partie IV.5.b). Les conductivités thermiques longitudinale (notée « κ_1 ») et transverse (notée « κ_3 ») sont reportées sur les figures V.46 et V.47 respectivement.

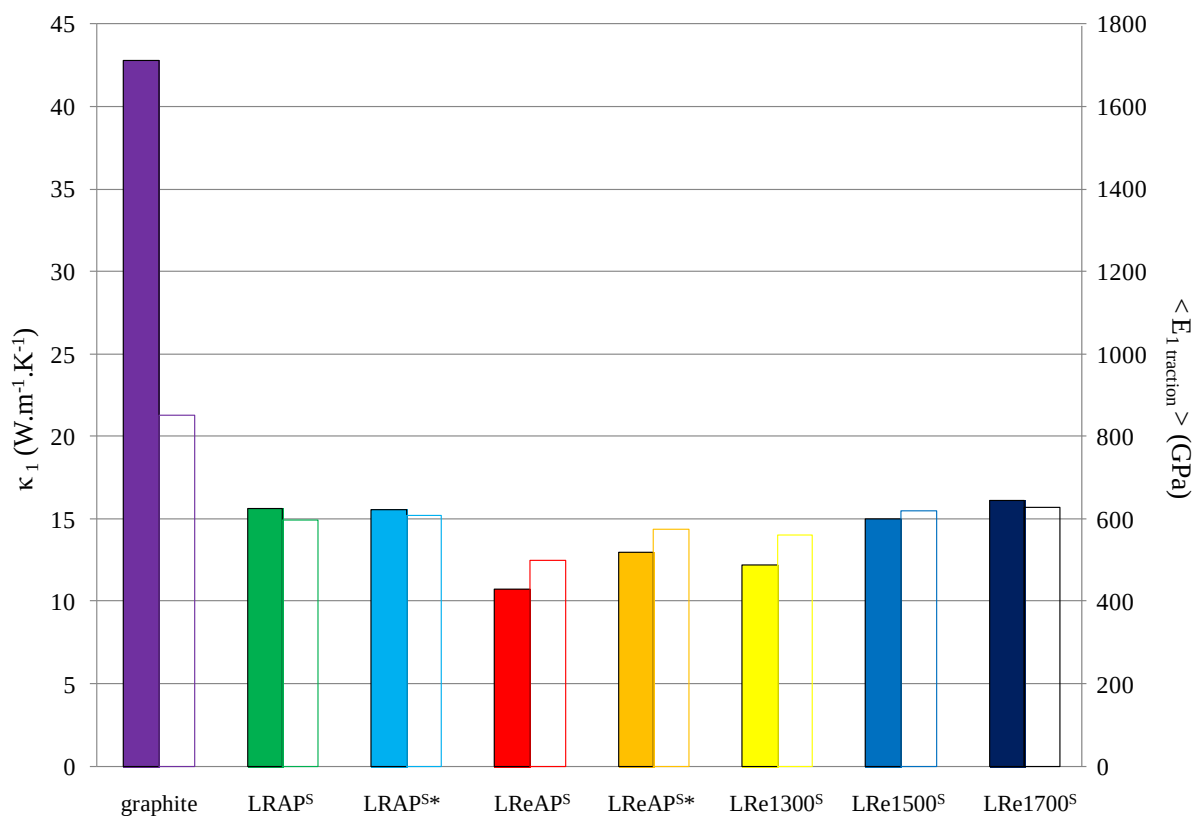


Figure V.46. Conductivités thermiques classiques parallèles aux feuillets de graphène pour les modèles des pyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé), et du graphite (violet). Les modules de Young longitudinaux moyens en traction sont aussi indiqués par des barres vides.

Sur la figure V.46, on voit que la conductivité thermique longitudinale des modèles augmente avec le degré de texturation/structuration des matériaux, de $\sim 11 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le PyC LReAP^S (en rouge) jusqu'à $\sim 16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le PyC LRe1700^S (en bleu foncé). Son évolution est donc similaire à celle observée sur le module de Young longitudinal (barres vides). De plus, l'évolution de ces valeurs semble confirmée par les valeurs de diffusivités thermiques ($\kappa = D.\rho.C_p$) obtenues expérimentalement par Jumel *et al.* [Jumel 2003] (voir le tableau II.1) : le PyC LR a une plus forte diffusivité thermique longitudinale que le PyC LRe, et celle-ci augmente lors d'un traitement thermique. Cependant, on remarque que les valeurs de conductivités thermiques expérimentales sont plus hautes que celles calculées à partir des modèles. Par exemple, la valeur que nous trouvons pour un modèle de graphite (en violet) est de $\sim 40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, alors que la valeur expérimentale est de $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [Sengupta 2011]. De plus, les valeurs obtenues expérimentalement sur des PyCs hautement texturés sont de $\sim 90 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des PyCs AP, $\sim 500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des PyCs HT à température moyenne

et $\sim 1500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des PyCs HT à très haute température [Pappis 1961], [Tombrel 1965], [Jumel 2003], [Pradère 2009]. Ceci s'explique par plusieurs raisons. Les simulations de dynamique moléculaire présentées ici ne prennent pas en compte les effets des porteurs de charges (électrons ou trous), *i.e.* la contribution électronique κ_e . De plus, elles sont totalement classiques, donc elles ne prennent pas en compte les effets quantiques des vibrations atomiques menant aux relations de Debye-Einstein donnant la capacité calorifique C_V en fonction de la température. En effet, à une température faible vis-à-vis de la température de Debye (associée à la fréquence de vibration la plus élevée possible dans le cristal), la capacité calorifique phonique est beaucoup plus faible que la prédiction classique de Dulong & Petit (*i.e.* $C_V = 3R$). La contribution phonique κ_{ph} est donc fortement surestimée pour un calcul à 300 K, d'un facteur à peu près 3 pour les PyCs, comme on a pu l'observer à partir de la densité d'états vibrationnels (VDOS) (résultat connu expérimentalement également pour le graphite [Nemanich 1979]). La principale cause de cette forte sous-estimation par rapport à l'expérience est en fait certainement liée à la taille des systèmes. Par exemple, Xu *et al.* [Xu 2014] ont récemment montré que la conductivité du graphène calculée par MD augmente fortement avec la taille du système et ce jusqu'à plusieurs microns.

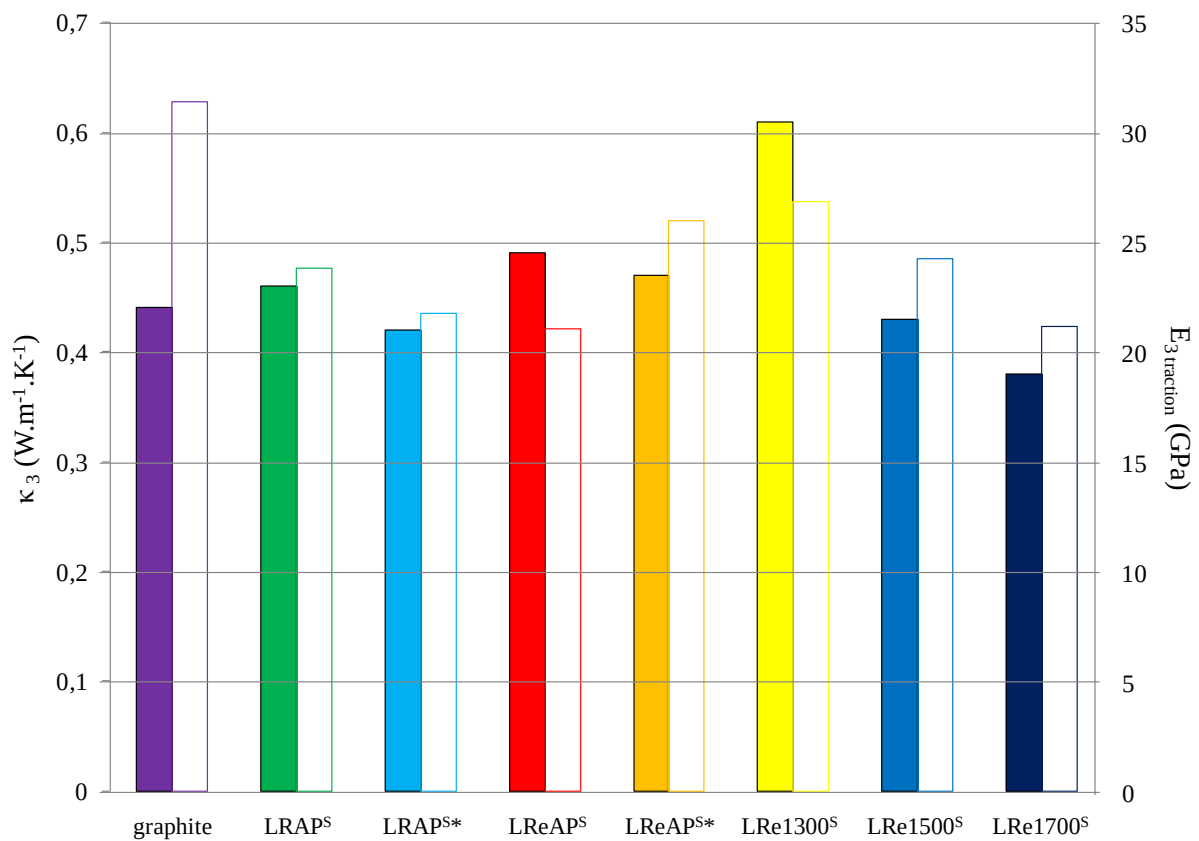


Figure V.47. Conductivités thermiques classiques perpendiculaires aux feuillets de graphène pour les modèles des pyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge),

LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé), et du graphite (violet). Les modules de Young transverses en traction sont aussi indiqués par des barres vides.

Sur la figure V.47, on voit que la conductivité thermique transverse des modèles augmente entre le PyC LReAP^S (en rouge) et le PyC LRe1300^S (en jaune) puis diminue lorsque la température de TT augmente à 1500°C (LRe1500^S, en bleu) puis à 1700°C (LRe1700^S, en bleu foncé). Enfin, le PyC LRAP^S (en vert) est proche du PyC LRe1500^S (en bleu). De ce point de vue, l'évolution de la conductivité thermique transverse est assez similaire à celle du module de Young transverse (barres vides). Par contre, le PyC LReAP^{S*} (en orange) a une conductivité thermique similaire (et non supérieure) au PyC LReAP^S (en rouge). De plus, la conductivité thermique du graphite a une valeur intermédiaire alors que son module de Young transverse est le plus élevé. La valeur de la conductivité thermique transverse mesurée sur le graphite est de 6 W.m⁻¹.K⁻¹ [Sengupta 2011] et elle varie de ~ 3-5 W.m⁻¹.K⁻¹ pour des PyCs tel que préparés à ~ 30 W.m⁻¹.K⁻¹ pour des PyCs traités thermiquement à très haute température [Pappis 1961], [Jumel 2003]. Les valeurs calculées à partir des modèles sont donc à nouveau fortement sous-estimées.

Nous allons maintenant mettre en relation ces propriétés mécaniques et thermiques calculées à partir des modèles avec leurs nano-textures/-structures qui ont été étudiées en détail au chapitre V.2.

V.3.d. Mise en relation des structures/textures avec les propriétés

Les résultats obtenus sur les propriétés mécaniques et thermiques des modèles de PyCs hautement texturés laissent penser que ces propriétés sont gouvernées à la fois par les domaines graphéniques cohérents et par les connexions inter-feuillets présentes dans les PyCs.

Afin de donner un caractère davantage quantitatif à ces observations, on peut comparer des grandeurs caractéristiques des propriétés mécaniques et thermiques (comme E_1 , E_3 ; ν_{12} , ν_{13} ; G_{12} ; K_{12} , K_{13} ; κ_1 , κ_3) avec les différents indicateurs nano-structuraux/texturaux (*i.e.* sp , sp^2 , sp^3 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , pC_6^a , pC_6^r ; L_2 , τ ; β_{MOD} , L_{aMOD} , L_{cMOD} ; d_{002} , L_a , L_c) obtenus à partir des modèles.

En particulier, concernant les propriétés intra-plans, il est intéressant de comparer les modules (en traction) et les conductivités longitudinales avec les longueurs de cohérences

longitudinales L_a obtenues à partir des facteurs de structures $S(Q)$ calculés par simulation. Pour les propriétés inter-feuillets, il est pertinent de tracer les modules (en traction) et les conductivités transverses en fonction des longueurs de cohérences transverses L_c et des distances inter-feuillets (d_{002}) obtenues à partir de ces mêmes $S(Q)$ (revoir les figures V.39, V.40, V.46 et V.47 et le tableau V.9).

La figure V.48 montre l'évolution du module de Young longitudinal moyen $\langle E_1 \rangle$ en traction et de la conductivité thermique longitudinale κ_1 en fonction de la longueur de cohérence longitudinale L_a .

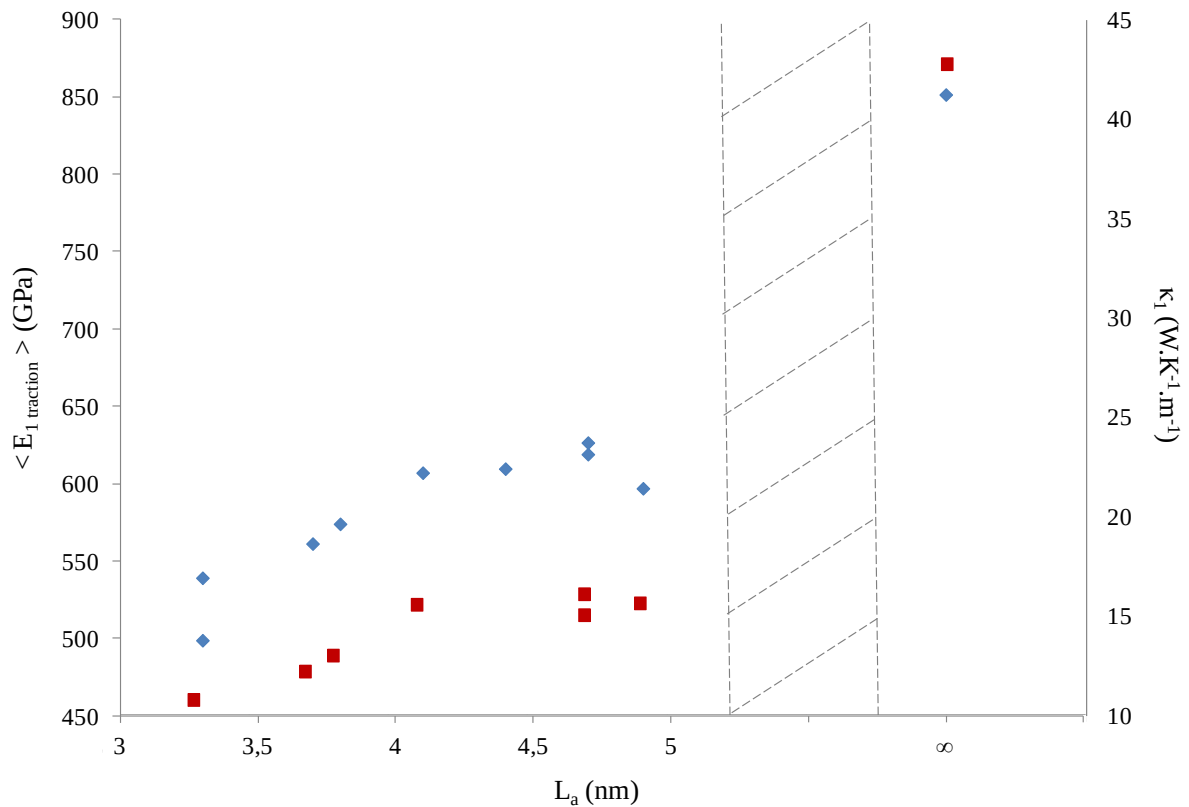


Figure V.48. Module de Young longitudinal moyen en traction (losanges bleus) et conductivité thermique longitudinale (carrés rouges) en fonction de la longueur de cohérence longitudinale. Les valeurs pour L_a infiniment grande correspondent au graphite.

Sur la figure V.48, on observe qu'à la fois le module de Young en traction parallèle aux feuillets (losanges bleus) et la conductivité thermique dans les plans graphéniques (carrés rouges) augmentent avec la longueur des domaines cohérents. Les propriétés mécaniques et thermiques intra-plans sont donc amoindries par la présence de défauts qui font diminuer la cohérence dans les plans tels que des joints de grains, des trous (dislocations) ou des hétéroatomes (hydrogène).

Dans la même idée, on peut noter que le module de Young longitudinal moyen en traction et la conductivité thermique longitudinale augmentent avec le taux d'atomes de carbones appartenant à des cycles purement hexagonaux (pC_6^r). En particulier, il est intéressant de constater que la valeur de ce module par rapport au graphite varie de façon similaire aux taux d'atomes pC_6^r (voir le tableau V.5). Tous les défauts qui font diminuer ce taux (comme les joints de grains) font alors diminuer la rigidité du matériau dans la même proportion (*e.g.* $pC_6^r(LRAP^L) = 77,4\%$ et $E_1(LRAPL)/\langle E_1(graphite) \rangle = 71,6\%$).

Il est aussi intéressant de faire remarquer que la désorientation relative entre les grains, caractérisée par β_{MOD} (voir le tableau V.8), fait diminuer le module de Young longitudinal moyen en traction et la conductivité thermique longitudinale.

La figure V.49 représente l'évolution de la contribution covalente au module de Young transverse E_3 en traction (calculs effectués sans prendre en compte les interactions de van der Waals) et de la conductivité thermique transverse κ_3 en fonction de la longueur de cohérence transverse L_c .

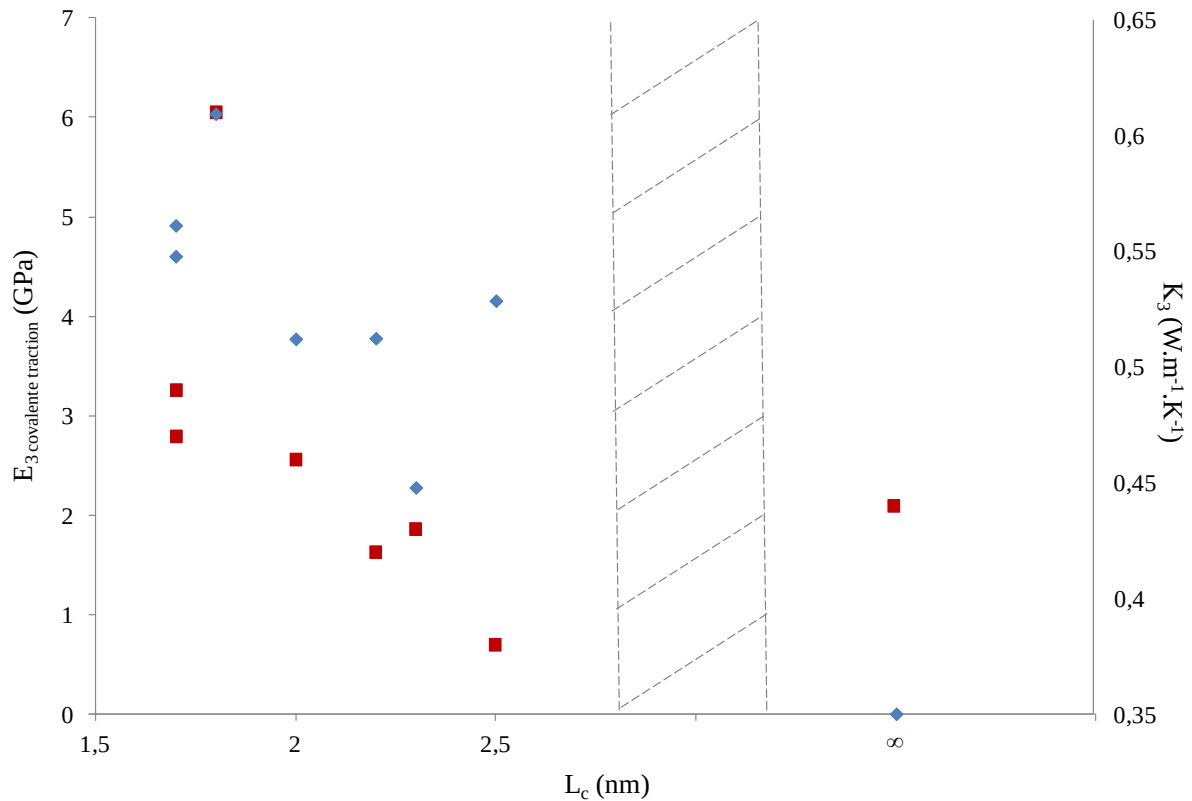


Figure V.49. Contribution covalente au module de Young transverse E_3 en traction (losanges bleus) et conductivité thermique transverse (carrés rouges) en fonction de la longueur de cohérence transverse. Les valeurs pour L_c infiniment grande correspondent au graphite.

Sur la figure V.49, on voit qu'à la fois la contribution purement covalente (REBO) du module de Young en traction perpendiculaire aux feuillets et la conductivité thermique entre les plans (carrés rouges) diminuent avec la cohérence d'empilement des plans. Les propriétés mécaniques et thermiques inter-plans sont donc améliorées par la présence de défauts qui connectent les plans entre eux tels que des dislocations vis ou des atomes de carbones tétravalents.

La figure V.50 représente l'évolution de la contribution de van der Waals au module de Young transverse E_3 en traction et de la conductivité thermique transverse κ_3 en fonction de la distance inter-feuillets d_{002} .

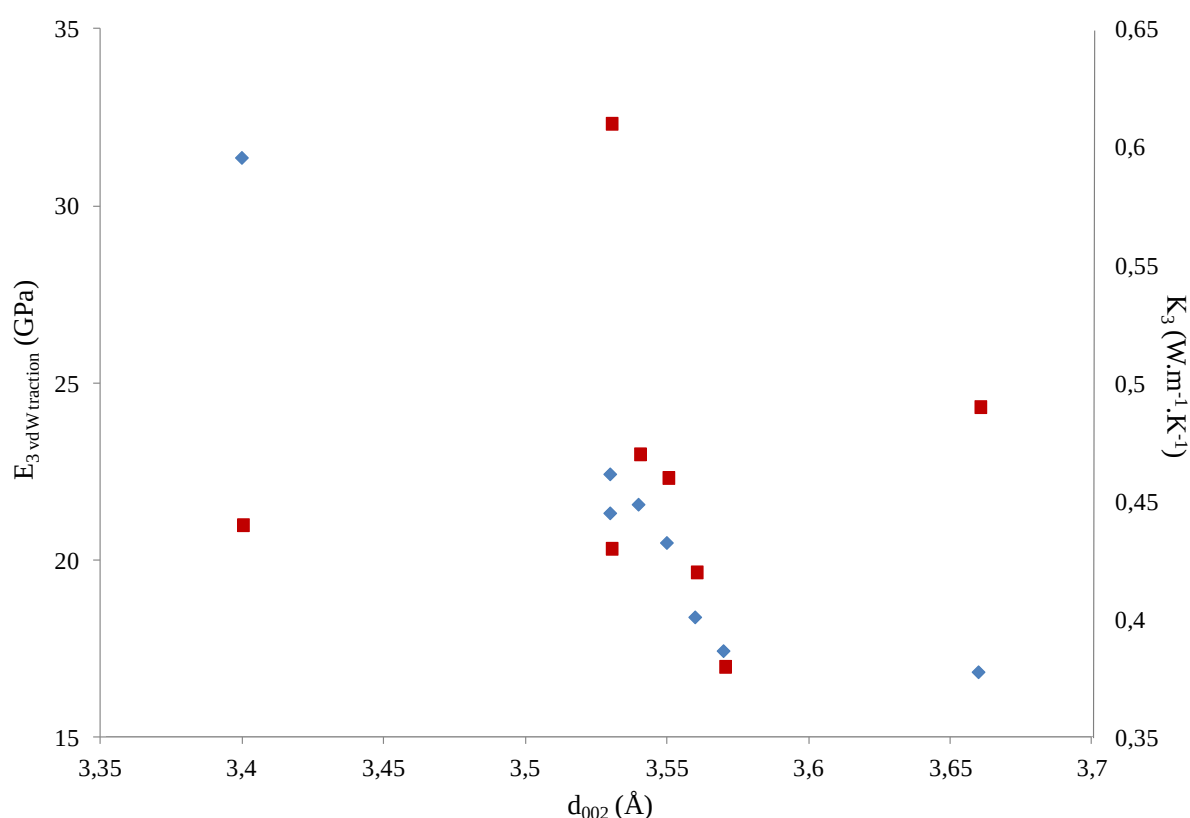


Figure V.50. Contribution du module de Young transverse E_3 en traction ne prenant en compte que les interactions de type van der Waals (losanges bleus) et conductivité thermique transverse (carrés rouges) en fonction de la distance inter-feuillets.

Sur la figure V.50, on constate que la contribution non-covalente (van der Waals) au module de Young en traction perpendiculaire aux feuillets (losanges bleus) diminue lorsque la distance inter-feuillets augmente : les plans s'écartent d'autant plus facilement qu'ils sont éloignés au départ. Il est possible que les connexions inter-feuillets agissent comme des espaceurs obligeant les plans à être écartés mais ils ne semblent pas en être la seule cause.

Par contre, la conductivité thermique entre les plans (carrés rouges) ne semble pas majoritairement reliée à la distance inter-feuillets : le transfert d'énergie thermique se fait plutôt à travers des liaisons covalentes. Cependant, pour vérifier ce point, il faudrait calculer la contribution non-covalente à la conductivité thermique.

V.3.e. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons calculé les propriétés mécaniques (modules de Young, coefficients de Poisson) et thermiques (conductivités) des différents modèles de pyrocarbones présentés au chapitre V.2. Nous les avons également comparés aux propriétés obtenues pour le graphite dans les mêmes conditions de simulations. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés mécaniques et thermiques des PyCs hautement texturés sont gouvernées à la fois par la cohérence à l'intérieur des feuillets graphéniques et par la densité de connexions inter-feuillets.

Par exemple le module de Young longitudinal en traction est d'autant plus grand que la cohérence dans les plans (pC_6^r , L_2 , L_a , β) est grande. Donc tous les défauts qui font diminuer cette cohérence (comme les joints de grains et les trous) font diminuer la rigidité du matériau. Par ailleurs, la conductivité thermique longitudinale varie de manière similaire à ce module, montrant probablement une origine commune et donc une dépendance entre les deux.

D'autre part, les propriétés transverses sont principalement dépendantes de la densité de connexions inter-feuillets (réseaux de dislocations et carbones tétravalents) et de la distance inter-feuillets (d_{002}). Les connexions permettraient à la fois une transmission des efforts mécaniques et de l'énergie thermique à travers les feuillets. En particulier, si la densité de connexions diminue, alors le module doit diminuer aussi. Cependant, en l'absence de connexions inter-feuillets, la distance inter-plans est minimale (cas du graphite), ce qui a pour effet de faire augmenter le module de Young transverse. Il est en fait possible que les connexions inter-plans amènent à écarter les feuillets. En traitant des PyCs graphitables à très hautes températures, il est probable que la distance inter-plans diminue et fasse ainsi ré-augmenter le module. Par ailleurs, cet écartement ne semble pas ou peu influencer sur la conductivité thermique.

Dans les deux chapitres suivants, nous allons étudier d'autres matériaux carbonés lamellaires tels que les graphènes polycristallins (GPCs) et les graphites nucléaires irradiés par des électrons (GNIs).

VI. Etude des graphènes polycristallins (GPCs)

VI.1. Introduction

Après avoir étudié des PyCs hautement texturés, on s'intéresse maintenant au cas de graphènes polycristallins (GPCs). Les objectifs sont doubles : i) étudier d'autres matériaux carbonés dont les intérêts à la fois fondamentaux et appliqués sont majeurs et ii) étudier des matériaux bidimensionnels dont la structure se rapproche de celle observée dans les feuillets des PyCs. En effet, le graphène, qui a été isolé pour la première fois en 2004 par A. Geim et K. Novoselov [Novoselov 2004] possède, de par son réseau de liaisons de type sp^2 , des propriétés mécaniques, thermiques et électroniques exceptionnelles. Son module de Young d'environ 1 TPa [Lee 2008], est l'un des plus élevés des matériaux existants, à égalité avec le diamant et avec certains nanotubes de carbones. Sa résistance à la rupture est de 42 GPa [Lee 2008] soit 100 à 300 fois supérieure à celle de l'acier alors qu'il est 6 fois plus léger que ce dernier. Sa conductivité thermique d'environ 3000 à 5000 W/m/K [Baladin 2008] est supérieure d'un ordre de grandeur à celle du cuivre (400 W/m/K). Il possède aussi une mobilité électronique de 1.10^5 à 2.10^5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [Novoselov 2004], [Bolotin 2008], ce qui en fait l'un des matériaux les plus conducteurs d'électricité avec les nanotubes de carbones et les rubans de graphène. Les électrons se déplacent à travers le graphène à une vitesse de saturation de 1000 km/s, soit presque 150 fois plus vite que dans le silicium.

Si la méthode d'exfoliation mécanique, proposée par Geim et Novoselov [Novoselov 2004] a l'avantage d'être simple, peu coûteuse, et permet d'obtenir du graphène exempt de défauts, elle ne permet cependant d'obtenir que de très faibles quantités de matériau, ce qui rend impossible un développement industriel. Une méthode alternative pour l'obtention de graphène en grande quantité est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [Yu 2008], [Li 2009], qui consiste à réaliser un dépôt de graphène solide sur un substrat métallique (un métal de transition). Le précurseur chimique utilisé est un gaz carboné (*e.g.* CH_4 , C_2H_4). Ce gaz est « craqué » à haute température : les atomes de carbone et d'hydrogène se dissocient. Les atomes de carbone restent en surface ou bien sont incorporés dans le film métallique selon le type substrat utilisé (*e.g.* Cu, Ni). Dans ce dernier cas, il faut faire varier la température pour que la solubilité du carbone dans le substrat diminue. Enfin, les atomes de carbone interagissent pour former une couche de graphène en surface. En général, les feuillets obtenus par un mécanisme de décomposition et de croissance en surface (*e.g.* substrat de Cu) sont de meilleure qualité que ceux obtenus par un processus de ségrégation (*e.g.* substrat de Ni)

[Zhang 2013]. Cependant, les graphènes obtenus sont loin d'être aussi parfaits que ceux obtenus par exfoliation (voir la figure VI.1).

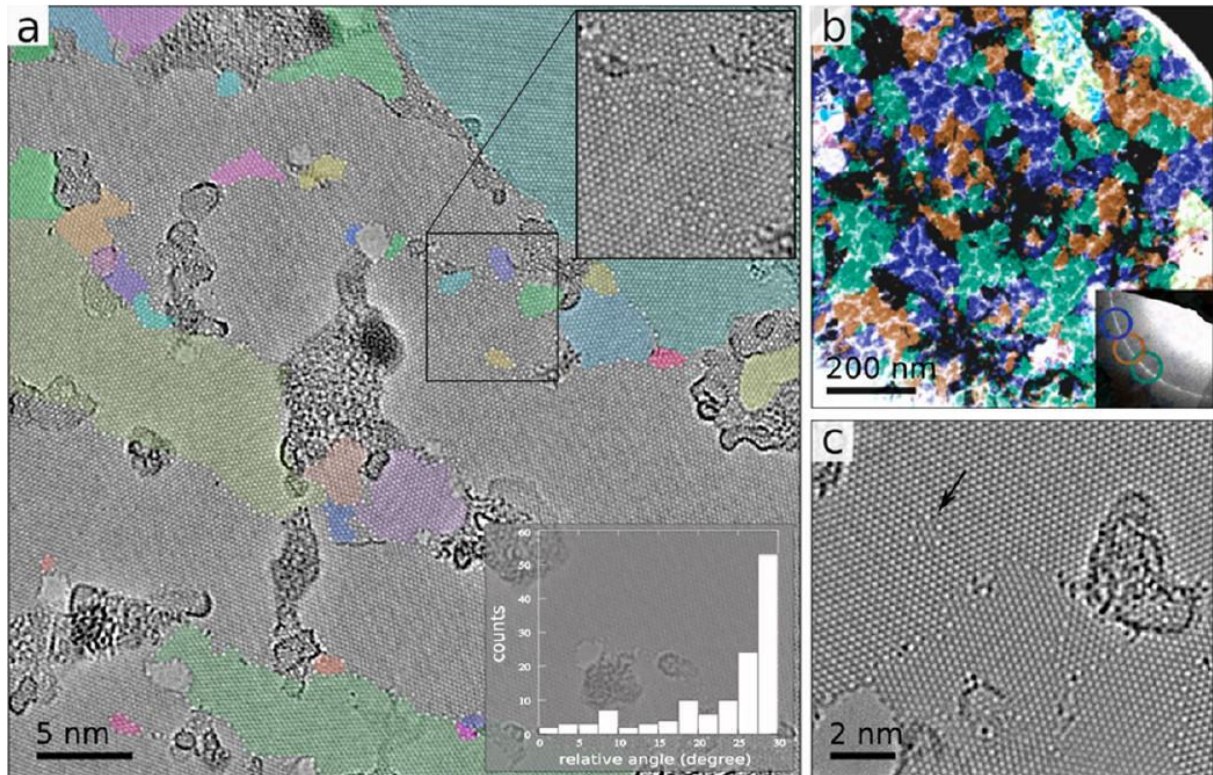


Figure VI.1. Echantillon de graphène ex-CVD (substrat de Cu). (a) Image HRTEM avec des grains individuels coloriés. En haut à droite : agrandissement de la zone encadrée sur l'image, et en bas à droite : distribution des angles de désorientation entre grains adjacents. (b) Image en champ sombre en fausses couleurs provenant d'une vue plus large de l'échantillon. Les couleurs correspondent aux différentes orientations indiquées sur le cliché de diffraction (en bas à droite). (c) Agrandissement de l'image HRTEM montrant plusieurs joints de grains et un petit grain en forme de fleur (flèche) à l'intérieur d'un grain plus large. (Tiré de Kurasch *et al.* [Kurasch 2012]).

En effet, comme le montre la figure VI.1, on obtient généralement des GPCs constitués de grains nanométriques, désorientés les uns par rapport aux autres (voir la distribution des angles de désorientation sur la figure VI.1.a), et reliés entre eux par des joints de grains (nettement visibles sur la figure VI.1.c). Ces GPCs peuvent également contenir des défauts isolés (*e.g.* celui indiqué par une flèche sur la figure VI.1.c) et parfois même des pores (*e.g.* en bas à gauche sur la figure VI.1.c) [Kurasch 2012], [Huang 2011], [Kim 2011]. En particulier, il est intéressant de constater, par exemple en regardant les clichés de la figure

VI.1.c, qu'il y a une assez forte similitude entre ces feuillets de GPCs et les feuillets présents dans les modèles de PyCs hautement texturés (voir les figures V.21 et V.23).

Les propriétés des GPCs mesurées sont plus ou moins éloignées de celles du graphène idéal, avec des résultats parfois même contradictoires, compte tenue de la difficulté à mesurer expérimentalement la structure et les propriétés de tels matériaux [Rasool 2013], [Hwangbo 2014], [Ruiz-Vargas 2011], [Lee 2013]. Arriver à comprendre comment la nanostructure des GPCs influence leurs propriétés constitue donc un défi scientifique. Or, les simulations atomistiques sont un outil bien adapté à ce type d'étude. En outre, pour quelques applications, les défauts présents dans le réseau du graphène sont un avantage, par exemple pour réaliser des batteries ou certains matériaux composites [Huang 2012]. On peut aussi mentionner les membranes de graphène contenant des nano-pores, qui peuvent être utilisées pour dessaler l'eau de mer [Cohen-Tanugi 2012] ou encore pour le séquençage de l'ADN [Shan 2013]. Notons également que le graphène fait l'objet de nombreuses recherches et des avancées très récentes ont ouvert la voie à la synthèse de graphène parfait en quantité industrialisable [Lee 2014], [Paton 2014].

Plusieurs études utilisant des simulations atomistiques afin de corréler les propriétés mécaniques des GPCs à leur nanostructure ont été publiées récemment. Parmi ces études, certaines se sont intéressées au rôle de la quantité de défauts ponctuels comme les défauts de Stone-Wales ou les lacunes [Mortazavi 2013], [Xu 2013], ou encore à celui de l'orientation des joints de grain. Il a notamment été montré que non seulement la quantité de défauts joue un rôle important mais aussi leur localisation et leur orientation précise [Grantab 2010], [Wei 2012], [Han 2014]. Kotakoski *et al.* [Kotakoski 2012] ont également proposé une approche intéressante, basée sur l'ensemencement et la croissance, jusqu'à coalescence, de grains de graphène d'orientations aléatoires. Les modèles obtenus ont été une étape importante vers la génération de modèles réalistes de GPCs. En utilisant cette approche, ces auteurs ont étudiés les propriétés mécaniques de divers modèles de tailles de grain variables et ils ont notamment montré que le module de Young de ces modèles évolue de ~ 460 à 560 GPa pour des grains allant respectivement de 5 à 20 nm de diamètre apparent. Cependant, ces modèles sont composés de grains plutôt compacts et isotropes avec une distribution de taille étroite, tandis que les images expérimentales sur des GPCs montrent des grains de tailles diverses et de formes complexes (voir la figure VI.1.a). Du point de vue des joints de grain, ces modèles de GPCs ont des taux de cycles octogonaux et de nano-trous (cycles à plus de 8 atomes) assez

élevés, alors que les études expérimentales reportent uniquement la présence de cycles à 5 et à 7 atomes dans les joints de grain. Ces modèles peuvent donc certainement être améliorés.

Compte tenu des similarités observées entre les images HRTEM de GPCs et les feuillets des modèles de PyCs obtenus par l'approche IGAR, cette dernière a alors été utilisée afin de générer des modèles de GPCs. Le but de la présente étude est de comprendre le rôle des divers types de défauts (joints de grains, défauts isolés et pores) ainsi que l'effet de l'organisation des défauts et des grains sur les propriétés mécaniques (dans le domaine élastique) de GPCs similaires à ceux obtenus expérimentalement par CVD. Il s'agit par ailleurs de suivre l'évolution de ces matériaux après un recuit afin d'étudier la cinétique de réparation des défauts et les mécanismes associés.

Dans ce qui suit, nous allons tout d'abord expliquer comment les modèles de GPCs ont été reconstruits. Nous allons ensuite décrire la structure de ces modèles. Puis, nous allons étudier leur évolution structurale après un recuit. Enfin, nous présenterons les résultats sur les propriétés mécaniques de modèles à la fois « tels que reconstruits » et après un recuit.

VI.2. Génération des modèles

Plusieurs modèles de feuillets de GPCs purement carbonés de $\sim 10^4$ atomes ont été générés en utilisant la méthode IGAR. Ces modèles sont inclus dans des boîtes orthorhombiques avec des conditions périodiques aux limites dans les trois directions cartésiennes. Les dimensions de chaque boîte sont de $\sim 16 \times 16 \text{ nm}^2$ dans le plan du feuillet (xy) et de $\sim 10 \text{ nm}$ selon la hauteur (z). Dans ces simulations, le potentiel extérieur (ou potentiel image) analytique suivant est utilisé :

$$U_{\text{ext}} (\text{eV}) = \cos\left(\frac{2\pi}{3,35}z - \pi\right) + 1 \quad \text{si } |z| < \frac{3,35}{2}$$
$$= 2 \quad \text{autrement} \quad (\text{équation VI.1})$$

où z est la position (en Å) d'un atome selon l'axe z . Il permet d'imposer au système d'adopter une texture plane centrée sur $z = 0$.

Les rampes de vitesses de trempe utilisées sont similaires à celle utilisée par Leyssale *et al.* [Leyssale 2012] (voir le tableau IV.1.a), sauf que la vitesse de trempe minimale comprise entre 5000 et 4000 K (notée « v_{min} » sur le tableau VI.I) varie d'un modèle à un autre.

Afin de moduler la nanostructure des GPCs, il suffit de faire varier les vitesses de trempe de la rampe utilisée (et en particulier la vitesse de trempe minimale v_{min}) et/ou le nombre d'atomes (N) de la configuration initiale. Le taux de lacunes (x_v) est défini comme $x_v = 1 - N/N_0$, où N_0 est le nombre d'atomes correspondant à la densité surfacique (ρ_s) du graphène parfait ($\rho_s = 38,2$ atomes/nm² [Stoller 2008]). Un GPC sera ainsi d'autant plus ordonné que la rampe de vitesses de trempe sera lente et que le taux de lacunes sera faible.

Parmi les simulations effectuées, nous avons sélectionnés 15 modèles dont les vitesses de trempe minimales et les taux de lacunes sont indiqués dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1. Modèles de GPCs étudiés dans ce mémoire, avec leurs conditions de simulation : vitesses de trempe minimales (v_{min}) et taux de lacunes (x_v).

GPC (numéro)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
v_{min} (K/ps)	2	2	2	2	2	5	5	5	5	5	25	25	25	25	25
x_v (%)	0	2,5	5	7,5	10	0	2,5	5	7,5	10	0	2,5	5	7,5	10

A la fin de la trempe simulée, il peut arriver que quelques (rares) atomes ne soient pas inclus au sein du feuillet de GPC (*i.e.* des atomes non liés ou des chaînes). Ils sont alors supprimés de la boîte de simulation.

Chaque trempe est suivie d'une relaxation HMC avec un potentiel REBOII à 300 K et à pression nulle afin d'ajuster les dimensions de la boîte de simulation (la hauteur est fixée à 2000 nm afin d'éviter toute interaction inter-feuillets). On assiste alors à une contraction des feuillets (jusqu'à $\sim 15,5 \times 15,5$ nm²), qui est d'autant plus importante que le taux de lacune est grand (et qui n'est pas ou peu dépendante de la vitesse de trempe) ainsi qu'au développement de déformations des feuillets hors des plans.

La figure VI.2 représente quelques défauts observés sur un de ces modèles (GPC1).

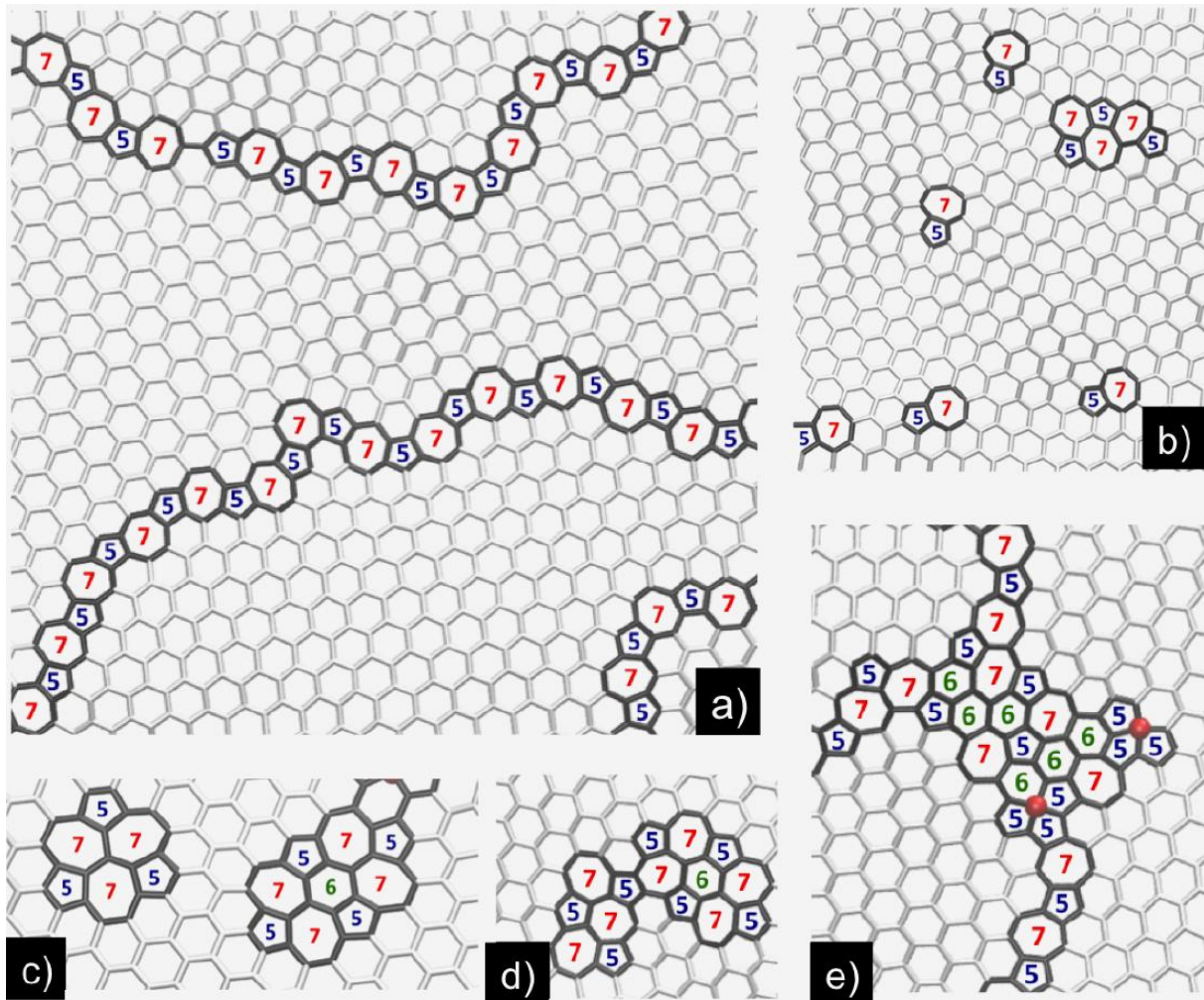


Figure VI.2. Illustration de quelques types de défauts présents dans un modèle de GPC (GPC1). Les liaisons appartenant aux domaines purement hexagonaux sont en blanc tandis que les autres sont en noir. Les atomes « tétravalents » sont représentés par des sphères rouges.

Sur la figure VI.2.a, on voit des joints de grain constitués de lignes de paires de cycles à 5 et 7 membres (notés « 5 » et « 7 »). Sur cette figure, on peut également voir des dislocations basales isolées : paires 5-7 (figure VI.2.b), et des reconstructions de lacunes doubles : 555-777 (figure VI.2.c et d) et 5555-6-7777 (figure VI.2.c et d). Sur la figure VI.2.e, on peut constater l'existence de quelques rares atomes « tétravalents » (sphères rouges), il s'agit en fait d'une reconstruction de lacune simple 55-66 sur-stabilisée par le potentiel REBOII [Krashennnikov 2002], [Leyssale 2014].

Quinze des modèles générés sont présentés sur la figure VI.3.

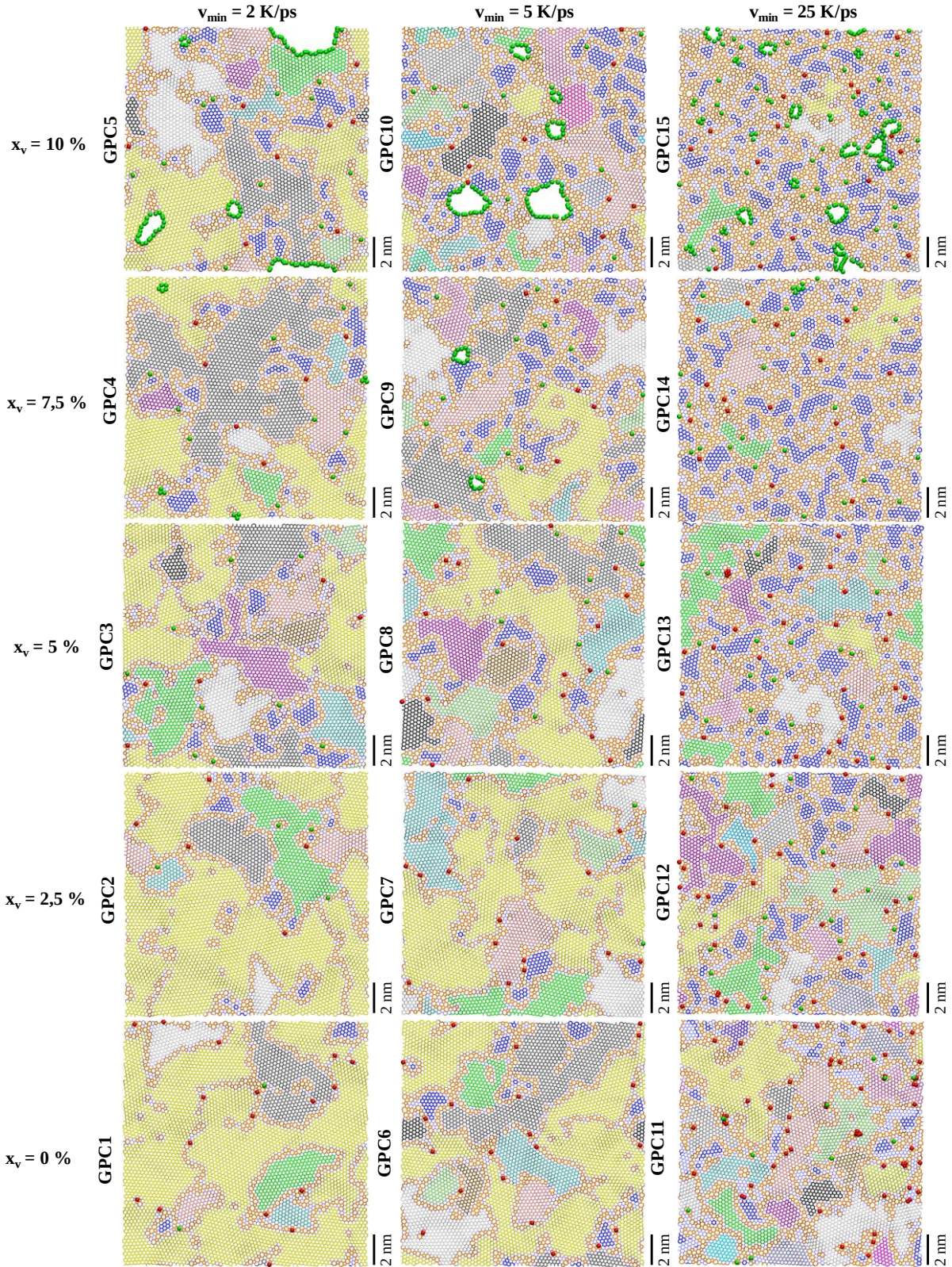


Figure VI.3. Modèles de feuillets de GPCs ($\sim 10^4$ atomes et ~ 16 nm de côté) à 300 K pour différents taux de lacunes (x_v) et vitesses de trempe minimales (v_{min}). Les atomes di- et tétravalents sont représentés respectivement par des sphères vertes et rouges, les défauts (constitués d'atomes qui ne sont pas pC_6^a) sont dessinés en orange, les fragments (constitués d'atomes pC_6^r) sont en bleu (pour ceux de moins 100 atomes) et en autres couleurs (pour ceux

de plus de 100 atomes). Les lignes bleues plus fines sont les liaisons entre des atomes pC_6^a (ceux qui sont dans les « grains » mais pas dans les fragments) ou bien entre des atomes pC_6^r et les défauts.

Sur la figure VI.3, on voit que les GPCs contiennent plus ou moins de fragments, de tailles diverses, désorientés les uns par rapports aux autres, et connectés par différents types de défauts (essentiellement des lignes de paires de cycles C_5/C_7). Par exemple, le GPC1 contient relativement peu de fragment (celui en jaune occupe même plus de la moitié de sa surface), quelques joints de grains très fins (constitués majoritairement de lignes de paires C_5/C_7 et de quelques cycles C_8), et aucun pore. Au contraire, le GPC5 possède de nombreux fragments, des zones de défauts nombreuses et relativement larges, et des pores de tailles comparables aux dimensions des fragments. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la présence de pores ne devient nettement visible qu'à partir d'un taux de lacune de 7,5% (comparer par exemple le GPC4 et le GPC5). On constate ainsi que la méthode IGAR est à la fois simple et bien adaptée pour générer des modèles de GPCs avec des tailles de grains variables et des joints de grains bien définis, à l'inverse de certaines approches qui ont été utilisées précédemment. Nous pouvons en effet observer que les modèles présentés ici ont des joints de grains bien plus réalistes que les modèles obtenus par Kotakoski *et al.* [Kotakoski 2012] décrits plus hauts et dont les joints de grains comprennent des proportions assez élevées de cycles octogonaux et de nano-trous (cycles à plus de 8 atomes). De plus, en accord avec les observations expérimentales, on remarque la présence de défauts isolés (Stone-Wales, dislocations, lacunes simples ou doubles) [Banhart 2011], qui peuvent modifier l'orientation des cycles à l'intérieur des grains. Un inconvénient de la méthode IGAR, telle qu'elle est utilisée ici, est le faible contrôle sur les caractéristiques structurales des modèles obtenus. En effet, les distributions des tailles, des morphologies et des orientations des grains ainsi que la répartition des défauts ne sont pas prédéfinies. Néanmoins, il est possible de prédire certains de ces indicateurs structuraux en fonctions des paramètres de trempe de DM utilisés (*i.e.* taux de lacunes et vitesses de trempe). En effet, on peut constater l'effet de ces paramètres sur la structure en comparant les modèles de la figure VI.3 : une vitesse de trempe plus lente génère des modèles avec à la fois des grains et des pores plus gros et moins nombreux (comparer les GPCs 5, 10 et 15), tandis qu'un taux de lacune plus faible entraîne essentiellement une diminution du taux de pores (comparer les GPCs 8, 9 et 10). De plus, on observe une diminution de l'épaisseur des lignes de défauts et/ou du taux de défauts conjointement à la diminution de la vitesse de trempe et/ou du taux de lacune (comparer les GPCs 5, 10 et 15).

En outre, la répartition, la forme et l'orientation des défauts et des domaines semblent assez homogènes indépendamment des paramètres de trempe utilisés.

VI.3. Structure des modèles

La nanostructure des modèles a été quantifiée *via* des analyses de coordinences, de cycles et de fragments (voir la partie IV.4.c). Notons que les statistiques de cycles sont ici effectuées sur tous les atomes et non sur les seuls atomes trivalents (comme c'était le cas pour les modèles tridimensionnels de PyC). Par ailleurs, le diamètre apparent moyen des grains ($\langle D_{\text{grain}} \rangle$) a aussi été calculé. Il s'agit du diamètre moyen des domaines graphéniques circulaires contenus dans les modèles. Pour l'obtenir, on calcule tout d'abord la moyenne des distances d_{min} entre chacun des atomes appartenant à des fragments graphéniques et leur atome défectueux le plus proche. La loi reliant $\langle D_{\text{grain}} \rangle$ à $\langle d_{\text{min}} \rangle$ a été calculée sur des disques de graphène de diamètres croissants (les atomes de bords de plans étant considérés comme les défauts). Il a été trouvé la relation linéaire suivante : $\langle D_{\text{grain}} \rangle \text{ (nm)} \approx 0,61 \langle d_{\text{min}} \rangle - 0,139$. En outre, nous avons défini des indicateurs qualitatifs pour la porosité, à savoir (i) le nombre de pores ($\#pore$) : A (absence), F (faible, *i.e.* 1-4) et G (grand, *i.e.* ≥ 5) et (ii) leur taille médiane (T_{pore}) : n (nulle), p (petite, *i.e.* $< 0,5 \text{ nm}$), m (moyenne, *i.e.* $0,5\text{-}1,5 \text{ nm}$) et g (grande, *i.e.* $\geq 1,5 \text{ nm}$).

Tableau VI.2. Analyses structurales des GPCs et du graphène à 300 K après relaxation HMC des paramètres de maille. La notation « sp , sp^2 , sp^3 » désigne les pourcentages d'atomes de carbone respectivement di- tri- et tétra- coordonnés, « C_5 , C_6 , C_7 , C_8 » sont les pourcentages de cycles à 5, 6, 7 et 8 atomes parmi tous les atomes de carbone et « pC_6^a , pC_6^r » sont les pourcentages d'atomes appartenant seulement à des cycles hexagonaux ainsi que les pourcentages d'atomes appartenant à des cycles formés exclusivement de pC_6^a . « $\#frag$ » est le nombre de fragments, ou réseaux de cycles, qui sont définis tel que deux cycles purement C_6 partageant un atome appartiennent au même fragment. « $\langle D_{\text{grain}} \rangle$ » est le diamètre apparent moyen des grains. « $\#pore$ » et « T_{pore} », sont des indicateurs qualitatifs pour la porosité, à savoir (i) le nombre de pores ($\#pore$) : A (absence), F (faible, *i.e.* 1-4) et G (grand, *i.e.* ≥ 5) et (ii) leur taille médiane (T_{pore}) : n (nulle), p (petite, *i.e.* $< 0,5 \text{ nm}$), m (moyenne, *i.e.* $0,5\text{-}1,5 \text{ nm}$) et g (grande, *i.e.* $\geq 1,5 \text{ nm}$).

GPC n°	sp (%)	sp^2 (%)	sp^3 (%)	C_5 (%)	C_6 (%)	C_7 (%)	C_8 (%)	pC_6^a (%)	pC_6^r (%)	# <i>frag</i>	$\langle D_{grain} \rangle$ (nm)	# <i>pore</i>	T_{pore} (nm)
1	0,0	99,8	0,2	6,0	88,7	5,3	0,1	76,8	75,7	8	3,3	A	n
2	0,0	99,9	0,1	6,6	87,0	6,3	0,1	73,8	71,8	17	3,1	A	n
3	0,1	99,9	0	8,4	83,4	7,7	0,4	66,7	63,9	21	2,5	A	n
4	0,3	99,7	0	8,5	83,3	7,4	0,7	67,1	64,2	22	2,6	F	p
5	1,1	98,8	0,1	9,8	81,1	8,2	0,7	63,2	59,7	31	2,3	G	g
6	0,0	99,8	0,2	7,4	85,9	6,6	0,1	71,2	69,1	20	2,6	A	n
7	0,0	99,8	0,2	7,2	86,3	6,3	0,2	71,9	69,7	15	2,8	A	n
8	0,1	99,7	0,2	9,2	82,1	8,0	0,5	64,7	61,5	25	2,4	A	n
9	0,4	99,6	0	11,3	77,6	10,2	0,6	56,7	52,0	47	2,0	F	m
10	1,1	98,8	0,1	13,1	74,6	11,5	0,6	50,8	44,4	56	1,7	G	g
11	0,1	99,5	0,4	11,5	78,1	9,7	0,5	57,1	52,0	46	1,8	A	n
12	0,2	99,4	0,4	11,8	77,6	9,6	0,7	56,3	52,0	48	1,8	A	n
13	0,2	99,5	0,3	14,0	72,8	11,8	1,0	47,5	40,4	75	1,5	A	n
14	0,3	99,5	0,2	16,7	67,8	13,6	1,4	39,2	31,3	83	1,3	F	p
15	2,1	97,7	0,2	18,3	64,7	14,7	1,8	35,1	25,4	104	1,1	G	m
Graphène	0	100	0	0	100	0	0	100	100	1	∞	A	n

Dans le tableau VI.2, on constate qu'à la fois les taux d'atomes divalents (sp , dont la large majorité constitue les bords des pores), les nombres de pores ($\#pore$) et les tailles de pores (T_{pores}) augmentent fortement entre 7,5 et 10% de lacunes (comparer par exemple les GPCs 4 et 5). On vérifie sur la figure VI.3, que ce sont pour ces valeurs que les pores commencent à devenir nettement visibles.

Ensuite, on vérifie aussi que les taux de C_6 , pC_6^a , pC_6^r et les diamètres apparents moyens des grains $\langle D_{grain} \rangle$ (ainsi que les nombres de fragments) sont d'autant plus grands (respectivement plus petits) que les rampes sont lentes (comparer par exemple les GPCs 1 et 11) et que les taux de lacunes sont faibles (comparer par exemple les GPCs 1 et 5).

Les taux de C_5 et de C_7 varient entre ~ 5 % (GPC1) et 18 % (GPC15) et sont dans des proportions similaires (le taux de C_5 est légèrement supérieur au taux de C_7). En comparaison, les taux de C_8 sont faibles (entre $\sim 0,1$ et 1,8 %, respectivement pour le GPC1 et le GPC15) et les taux de C_3 , C_4 , C_9 , C_{10} sont nuls ou proche de zéro (la somme est entre $\sim 0,1$ et 0,5 %, respectivement pour le GPC1 et le GPC15), ce qui tend à confirmer la qualité des joints de grain dans ces modèles.

Notons que les fragments (et *a fortiori* les grains associés) qui sont coloriés en différentes couleurs sur la figure VI.3, contiennent plus de 100 atomes et ont par conséquent des diamètres apparents supérieurs à 1,8 nm (comme on peut le constater visuellement), ce qui correspond à peu près aux valeurs trouvées pour les GPCs 10, 11 et 12.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution nano-structurale de ces modèles de GPCs après traitement thermique.

VI.4. Evolution structurale après traitement thermique

Afin d'observer la cinétique de réparation des défauts des GPCs à haute température et de comprendre les mécanismes associés, nous avons effectué des simulations à différentes températures (2000, 3000, 3500 et 4000 K) et à volume constant (la dilatation thermique étant alors supposée comme négligeable) sur plusieurs modèles de GPCs. Des configurations ont été sauvegardées à intervalle régulier au cours de ces simulations de recuit (toutes les 0,5 ns). Ces dernières ont ensuite été trempées rapidement par DM à volume constant jusqu'à très basse température (1 K) afin d'être analysées (à haute températures les distances interatomiques correspondant aux premiers et seconds voisins se recouvrent, perturbant fortement le calcul des coordinations et des distributions de cycles).

Nous étudions tout d'abord l'influence de la température sur la cinétique de réparation des défauts. La figure VI.4 représente l'évolution structurale d'un GPC (GPC3) pour différentes températures et jusqu'à un temps de simulation suffisamment long afin d'observer des évolutions structurales.

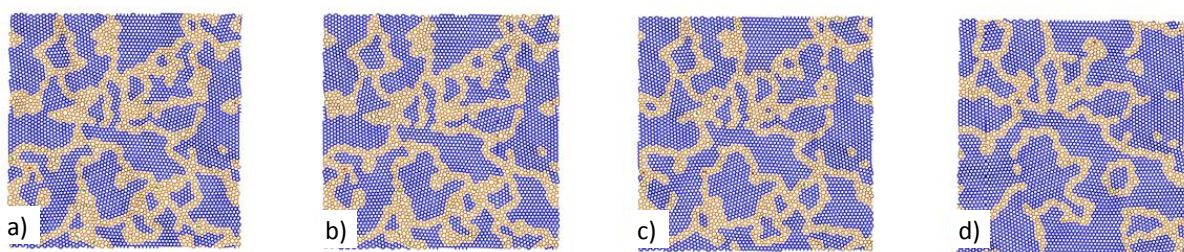


Figure VI.4. Évolution structurale du modèle GPC3, (a) à 300 K, et après un recuit à (b) 2000 K, (c) 3000 K et (d) 3500 K pendant 8 ns.

Sur la figure VI.4, on voit qu'à 2000 (b) et 3000 K (c), il n'y a pas ou peu de changement structural par rapport au modèle à température ambiante (a), au moins jusqu'à un temps de simulation de 8 ns. Par contre à 3500 K (figure VI.4.d), des changements

significatifs dus à la réparation de certains défauts, commencent à apparaître dès les premières nanosecondes et la structure continue d'évoluer au cours de la simulation (évolution non représentée ici mais l'étude de la cinétique est détaillée ci-après).

Afin d'étudier l'influence de la structure sur la réparation des défauts, nous avons réalisé les mêmes simulations sur d'autres modèles de GPCs à 3500 K (voir la figure VI.5).

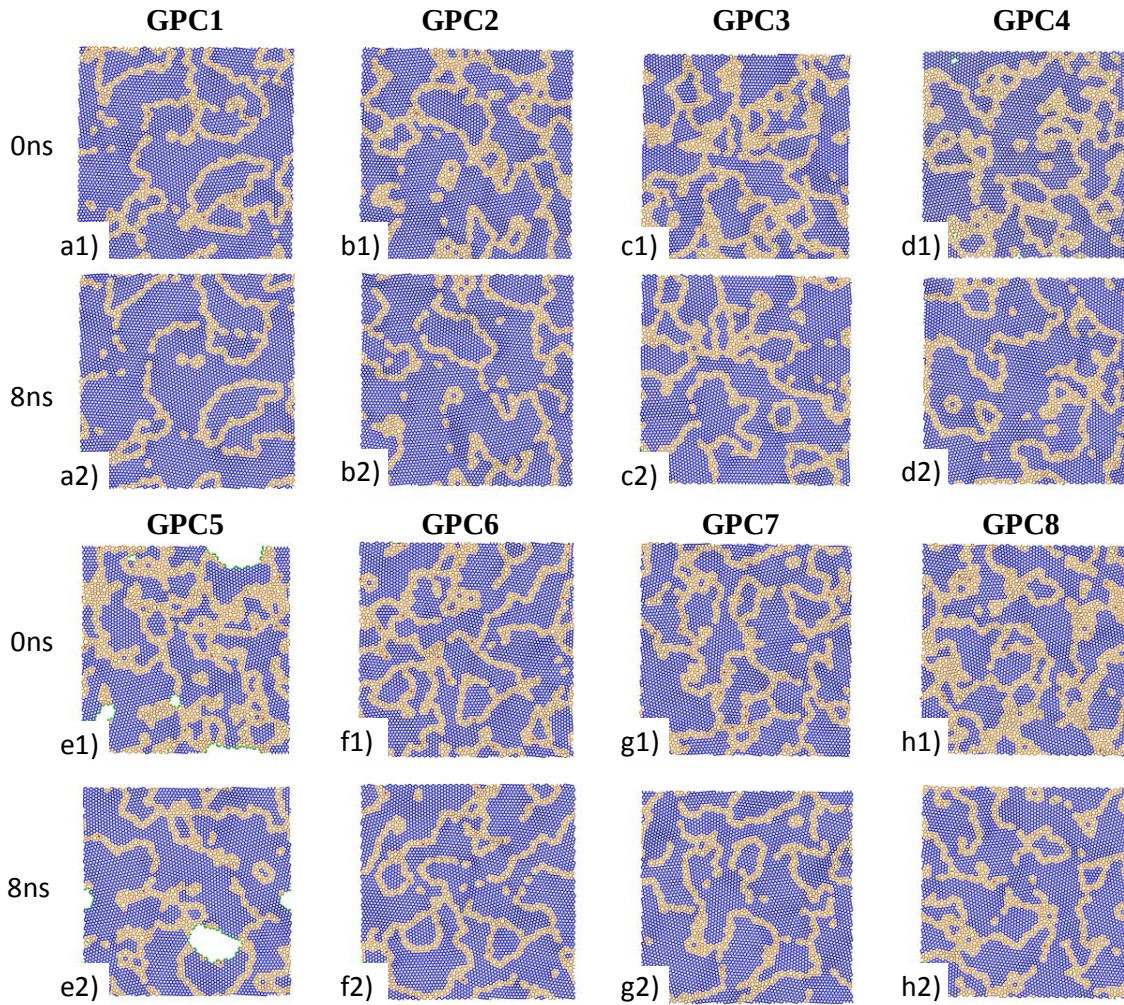


Figure VI.5. Évolution structurale de modèles de GPCs (de GPC1 à GPC8), après un recuit à 3500 K pendant 8 ns.

Sur la figure VI.5, on constate que la réparation des défauts se fait préférentiellement sur certains types de défauts. Il en résulte (i) une disparition de certains groupements de défauts d'aspect globulaire et de taille pouvant être relativement grande (comparer par exemple h1 et h2), tandis que (ii) certains défauts de petites taille persistent, (iii) une prédominance des lignes de paires C_5/C_7 qui deviennent de plus en plus fines, ainsi que (iv) une diminution de la taille des trous voire même la disparition des plus petits (comparer e1 et

e2). Cette diminution de la taille des pores et plus généralement des défauts, qui a lieu bien que les distances entre atomes fautés soient plus grandes que les distances entre les atomes dans les grains, peut probablement s'expliquer par un aplanissement du feuillet (car les dimensions des feuillets sont constantes). Ceci semble confirmé par la contraction des feuillets lors de la relaxation de leurs paramètres de maille après un recuit. Pour ce temps de simulation (8 ns), cette réorganisation structurale apparaît d'autant plus importante, et donc plus rapide, que les taux des lacunes (x_v) et de défauts sont grands (comparer par exemple le GPC1 et le GPC5). Cette cinétique de réparation pourrait alors être liée à une possibilité de déplacement atomique plus importante et/ou à l'instabilité causée par des défauts.

Afin d'observer des changements structuraux encore plus importants, le suivi de l'évolution de la structure au cours du temps a été réalisé sur des temps plus longs (~ 25 ns) et pour des températures d'au moins 3500 K, sur les modèles GPC1 et GPC5 (figure VI.6).

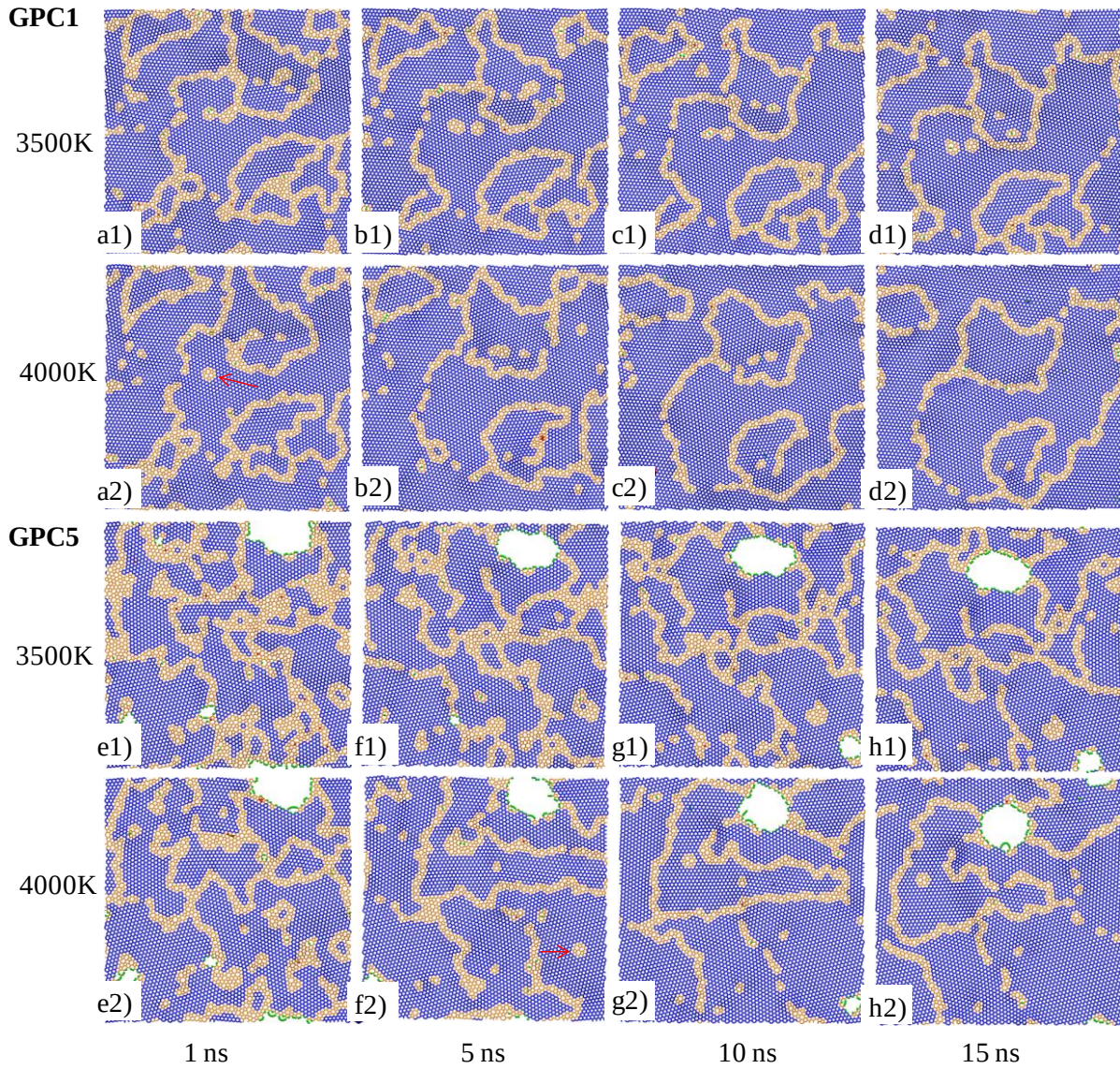


Figure VI.6. Évolution structurale au cours du temps, des modèles GPC1 et GPC5, après un recuit à 3500 et à 4000 K pendant 15 ns.

Sur la figure VI.6, on observe une réparation des défauts dès les premières nanosecondes lorsque les températures sont supérieures ou égales à 3500 K (comparer les modèles à 1 ns et à 5 ns). On voit que les lignes de défauts deviennent de plus en plus fines quand le temps de simulation augmente, jusqu'à atteindre leur épaisseur minimale (celle d'un cycle). Tel que discuté plus haut, certains types ou groupes de défauts se réparent plus vite que d'autres (sans doute en fonction de leur stabilité). Ainsi, certains défauts isolés sont clairement révélés après la réparation des défauts les entourant et peuvent perdurer. De même, les défauts constituant les pourtours des lignes de défauts disparaissent rapidement tandis que les lignes de paires C_5/C_7 demeurent. On constate que la réparation des défauts est bien plus rapide à 4000 K qu'à 3500 K (e.g. à 4000 K des changements significatifs apparaissent dès la

première nanoseconde) et on observe la disparition de certains types de défauts isolés qui persistaient à 3500 K, pour ces temps de simulation. Par exemple, on voit la disparition d'une lacune double (555-777, indiquée par une flèche rouge) sur le GPC1 à 4000 K entre 1 ns et 5 ns (au milieu des figures VI.6.a2 et b2), ou encore sur le GPC5 à 4000 K entre 5 ns et 10 ns (en bas à droite des figures VI.6.f2 et g2), alors qu'elles subsistent à 3500 K. D'autre part, les lignes de défauts semblent devenir moins tortueuses et de formes plus régulières au cours du temps (voir les modèles à 4000 K). Enfin, il semblerait que la structure des systèmes converge vers une structure plus ordonnée, mais non parfaitement graphénique, après quelques dizaines de nanosecondes à 4000 K. Ceci semble confirmé par la figure VI.7 qui montre la structure des modèles GPC1 et GPC5 après un recuit à 4000 K pendant 25 ns (voir les figures VI.7.b et d). De plus, cette convergence apparaît d'autant plus rapide que la température est élevée et que le taux de lacunes est grand.

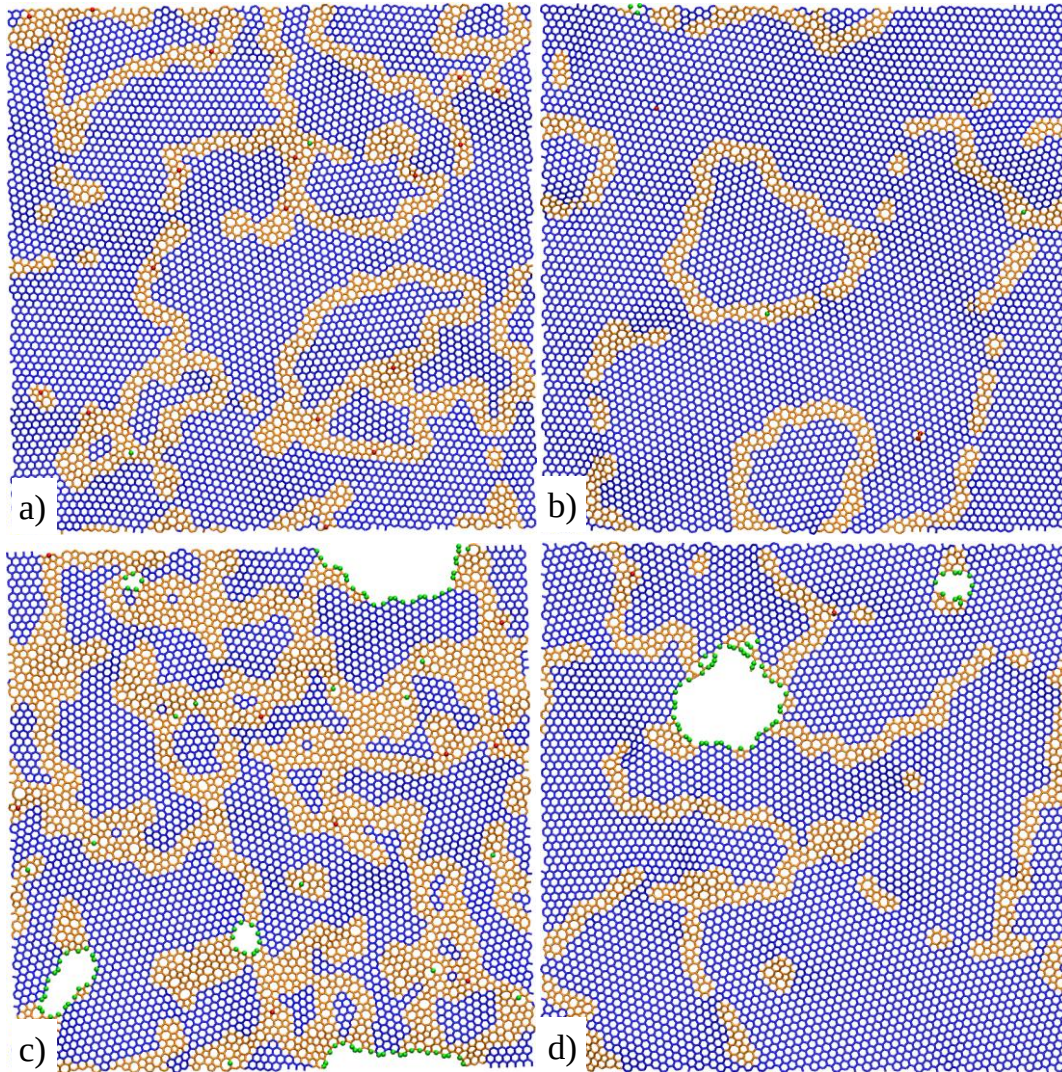


Figure VI.7. a et c) Modèles GPC1 et GPC5 à 300 K, et b et d) après un recuit à 4000 K pendant 25 ns.

Sur la figure VI.7, on voit qu'à 300 K le modèle GPC5 (c) est bien plus désordonné que le modèle GPC1 (a). Puis, à 4000 K et après 25 ns de chauffe, le modèle GPC5 (d) a une proportion de défauts (excepté les nano-pores) qui semble à peu près similaire à celle du GPC1 à 4000 K (b).

Afin de vérifier la convergence de la structure à 4000 K et de quantifier la vitesse de réparation des défauts, nous avons analysé la structure de ces deux GPCs en fonction du temps de simulation (voir le tableau VI.3 et la figure VI.8).

Tableau VI.3. Analyses structurales des modèles GPC1 et GPC5 à 300 K, et après 25 ns à 4000K puis trempe jusqu'à 300 K. La notation est la même que celle du tableau VI.2.

GPC n°	sp (%)	sp^2 (%)	sp^3 (%)	C_5 (%)	C_6 (%)	C_7 (%)	C_8 (%)	pC_6^a (%)	pC_6^r (%)	# <i>frag</i>	$\langle D_{grain} \rangle$ (nm)	# <i>pore</i>	T_{pore} (nm)
1 (300 K)	0,0	99,8	0,2	6,0	88,7	5,3	0,1	76,8	75,7	8	3,3	A	n
1(4000K _{25ns})	0,1	99,9	0	2,9	94,1	2,9	0,1	87,7	87,3	3	5,1	A	n
5 (300 K)	1,1	98,8	0,1	9,8	81,1	8,2	0,7	63,2	59,7	31	2,3	G	g
5(4000K _{25ns})	0,7	99,2	0	3,5	93,1	3,4	0	85,3	84,3	1	4,6	F	g
Graphène	0	100	0	0	100	0	0	100	100	1	∞	A	n

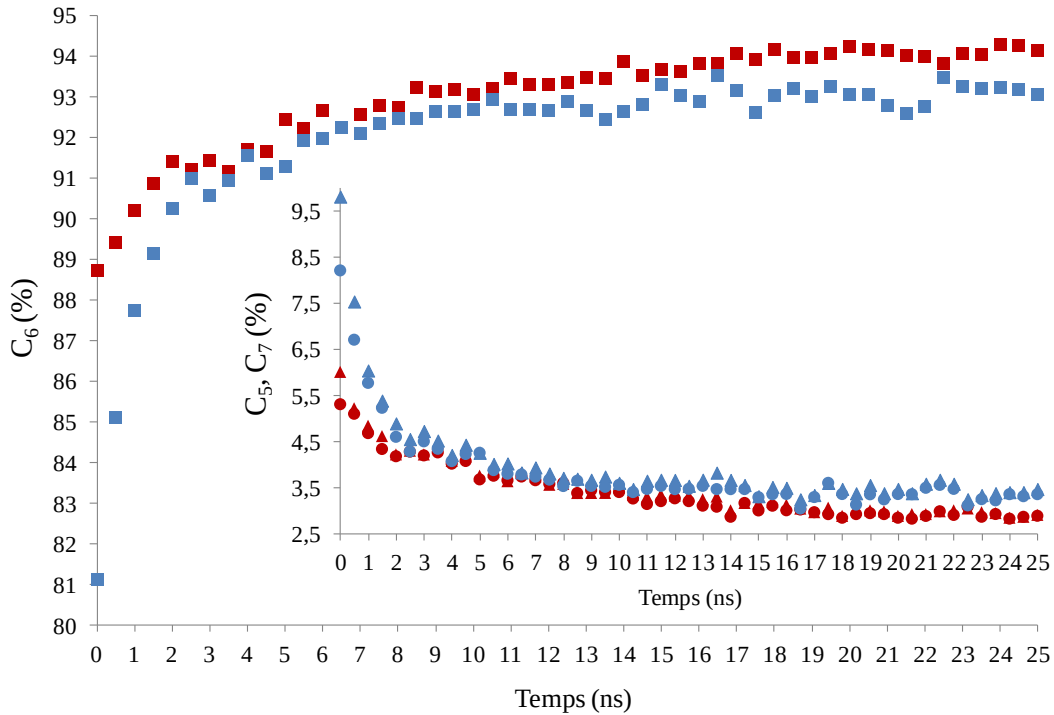


Figure VI.8. Evolution temporelle des taux de C_6 , C_5 et C_7 pour les modèles GPC1 et GPC5, au cours d'un recuit à 4000 K. En rouge : GPC1, en bleu : GPC5 ; carrés : C_6 , triangles : C_5 , cercles : C_7 .

Sur la figure VI.8, on voit que les deux GPCs ont probablement atteint la convergence de leur structure (en termes de cycles hexagonaux) avant ~ 20 ns (début du plateau). Notons que des tendances similaires sont également observées en termes d'évolution sur les taux de pC_6^a et de pC_6^r . Il est intéressant de noter que malgré la présence de nano-pores au sein du feuillet du modèle GPC5, le processus de réparation des défauts semble presque terminé. On peut aussi constater que, même si le GPC1 reste un peu plus ordonné que le GPC5 (valeurs respectives des taux de C_6 au plateau d'environ 94 et 93 % après ~ 20 ns), la réparation des défauts est plus bien rapide dans le cas du GPC5 ($\Delta_{\text{plateau-initial}} C_6 = 12,0$ % après ~ 20 ns) par rapport au GPC1 ($\Delta_{\text{plateau-initial}} C_6 = 5,4$ %). En outre, de façon concomitante à l'augmentation des taux de C_6 , les taux de C_5 et de C_7 diminuent au cours du temps (plus vite pour le GPC5 que pour le GPC1) tout en restant identiques entre eux, la somme des atomes C_6 , C_5 et C_7 étant proche de 100%. Les taux de C_8 sont de l'ordre de $0,1 \pm 0,1\%$ et fluctuent au cours du temps de même que les cycles restants (qui représentent un total de moins de 0,2%). Ainsi, globalement, des pentagones et des heptagones disparaissent au profit de la formation d'hexagones et quelques rares défauts contenant des cycles octogonaux disparaissent ou se créent au cours du temps de chauffe. Notons que les analyses structurales en termes de $\langle D_{\text{grain}} \rangle$ donnent des évolutions temporelles similaires à celles des taux de C_6 . Cependant, la dilatation thermique n'étant pas prise en compte (simulations à volume constant) les valeurs de $\langle D_{\text{grain}} \rangle$ sont probablement un peu plus approximatives. Par ailleurs, il est possible que le fait de travailler à volume constant influence (voire limite) la réparation des défauts.

Nous étudions maintenant plus en détail l'évolution des différents défauts au cours du temps (voir la figure VI.9). Pour cela nous avons réalisé un film sur le GPC1 et sur le GPC5 dont les images se succèdent avec un pas de 0,5 ns entre 0 et 25 ns.

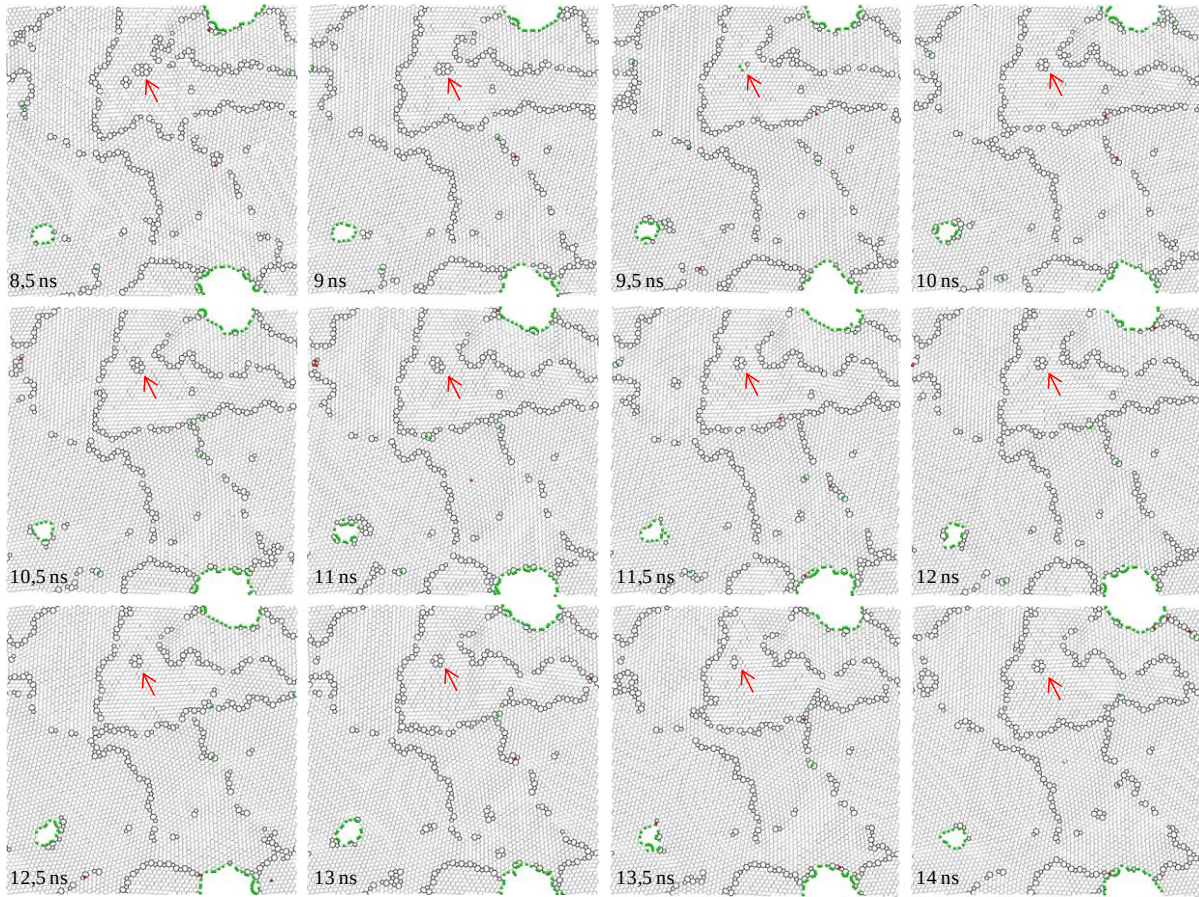


Figure VI.9. Illustration de l'évolution de défauts au cours du temps (entre 8,5 et 14 ns) sur le modèle GPC5 au cours d'un recuit à 4000 K (chaque configuration a été trempée à 1 K avant analyse). Les atomes appartenant à des grains et à des défauts sont représentés respectivement par des liaisons en blanc et en noir, tandis que les atomes di- et tétravalents sont représentés par des sphères respectivement vertes et rouges.

Sur la figure VI.9, on peut voir que certains défauts isolés disparaissent au cours du temps tandis que d'autres persistent et/ou permutent en d'autres défauts. En particulier on retrouve, en haut au milieu (flèche rouge) de chacune des images, les différentes possibilités de reconstruction d'un défaut de type lacune double soit successivement (5555-6-7777) à 10,5 et 11 ns, puis (555-777) de 11,5 à 13 ns (avec une inversion entre 12 et 12,5 ns) et (5-8-5) à 13,5 ns, qui peuvent être obtenues par de simples rotations autour de liaisons comme cela a été reporté par Banhart *et al.* [Banhart 2011]. On note aussi la configuration « 5-db₂ » à 9,5 ns, qui est une reconstruction partielle de lacune double 5-8-5. De plus, on constate que des configurations disparaissent et réapparaissent, ce qui semble faire se mouvoir la lacune double par des rotations successives de cette dernière (*e.g.* à 8,5 ns et à 10,5 ns). Nous ne pouvons pas montrer ici le film dans son ensemble pour des raisons de place ; notons cependant que cette lacune double finit par disparaître à partir de 16,5 ns. A côté de cette lacune double, on

trouve également un défaut de Stone-Wales (55-77), formé par rotation d'une liaison à 90° , à 8,5 ns ou encore à 11,5 ns. La durée de vie de ce type de défaut est ici relativement faible. On remarque aussi que des paires C_5/C_7 isolées ont tendance à s'aligner entre elles au cours du temps, comme si elles étaient guidées par les ondulations du feuillet (*e.g.* au milieu à gauche ou encore en bas à droite, ...). Les observations semblables ont également été faites sur le GPC1.

Les propriétés mécaniques à 300 K ont été calculées sur les 15 modèles de GPCs ainsi que sur les modèles GPC1 et GPC5 après un recuit à 4000 K pendant 25 ns. Pour cela, les dimensions de ces deux derniers modèles ont également été relaxées à 300 K.

VI.5. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des modèles de GPCs et d'un modèle de graphène de taille équivalente (10032 atomes) ont été obtenues en collaboration avec G. Gardère (stage de licence). Nous avons simulé des essais de traction uni-axiale sur les modèles tout en tenant compte des effets de Poisson (ajustement de chaque feuillet dans la direction non sollicitée). Le mode opératoire est similaire à celui utilisé pour les PyCs mis-à-part qu'une déformation infinitésimale (10^{-7}) est appliquée après chaque pas de calcul ce qui correspond à une vitesse de déformation d'environ 5 %/ns.

Pour chaque système, les modules ont été obtenus après avoir déterminé le domaine de linéarité de la courbe de contrainte-déformation. Dans le cas du graphène nous avons choisi le domaine [0 : 1 %] car au delà des effets non linéaires apparaissent dans la direction zigzag (y). La détermination des modules de Young pour les GPCs est plus complexe. Comme on peut le voir sur la figure VI.10 pour le modèle GPC4, la courbe de contrainte-déformation n'est pas linéaire en début de traction.

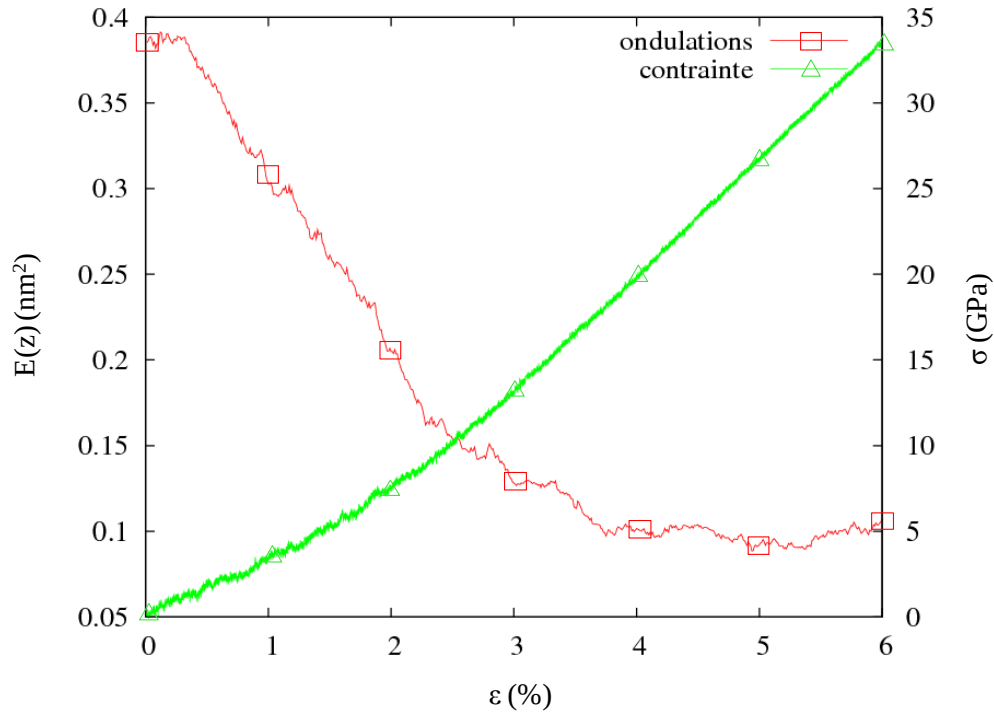


Figure VI.10. Courbe de contrainte-déformation (en vert) et espérance mathématique des positions atomiques verticales en fonction de la déformation (en rouge) au cours de la traction du modèle GPC4.

Cet effet s'explique en regardant l'évolution de l'espérance mathématique des positions atomiques verticales ($E(z) = \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle$), en fonction de la déformation (ε) pour le même modèle. En effet, on voit ainsi clairement que durant les premiers pourcents de déformation l'effet de traction dans le plan se couple fortement avec un effet d'aplanissement (ou de défripement des plans), associé à un faible module. Le domaine linéaire n'est obtenu qu'à partir de 3 % de déformation, lorsque $E(z)$ atteint son plateau.

Les modules reportés dans le tableau VI.4 correspondent à la partie linéaire, généralement entre 3 et 6 %. Pour chaque modèle nous avons considéré une épaisseur de 0,335 nm, la distance 002 du graphite, afin de déterminer le module de Young en unité de pression.

Tableau VI.4. Modules de Young obtenus lors des tractions selon les axes x et y pour les modèles de GPCs. $\langle E_{xy} \rangle$ représente la moyenne de ces modules. Note : les valeurs de E_y n'ont été calculées que sur les huit premiers modèles (pour le graphène x et y correspondent aux directions chaise et zigzag respectivement).

GPC n°	E_x (GPa)	E_y (GPa)	$\langle E_{xy} \rangle$ (GPa)
1	695	714	705
2	679	708	694
3	685	688	687
4	678	685	682
5	596	571	584
6	684	686	685
7	680	666	673
8	685	682	684
9	677	-	-
10	603	-	-
11	668	-	-
12	660	-	-
13	638	-	-
14	587	-	-
15	538	-	-
1 (HT _{25ns})	695	-	-
5 (HT _{25ns})	614	-	-
Graphène	859	802	830

La première chose à remarquer sur le tableau VI.4 est que les valeurs obtenues pour le graphène, 859 (chaise) et 802 (zigzag) GPa, sont très différentes des valeurs usuellement admises, autour du TPa d'après l'expérience ou les calculs *ab initio* [Lee 2008, Kudin 2001, Lier 2000]. Comme l'ont montré Reddy *et al.* [Reddy 2006], ceci est dû au potentiel REBO qui a été mal paramétré pour ces propriétés. Il est donc important de comparer les propriétés des GPCs aux propriétés du graphène calculées avec le même potentiel.

Sur le tableau VI.4, on constate aussi que les modules de Young des modèles sont légèrement différents selon les deux axes de traction, jusqu'à 29 GPa de différence pour le GPC2. On peut ainsi estimer grossièrement la barre d'erreur sur ces calculs à ± 15 GPa.

Les modules des différents GPCs varient d'environ 540 GPa pour le GPC15 à environ 700 GPa pour le GPC1 c'est-à-dire respectivement 65 à 85 % du module du graphène (en prenant la moyenne des directions chaise et zigzag). On constate également que E semble augmenter avec la structuration des modèles (*i.e.* avec la diminution de x_v et de v_{min}). La présence de nano-pores fait fortement chuter la valeur des modules de Young (comparer *e.g.* GPC1 et GPC5). En comparant les valeurs obtenues sur les GPC1 et GPC5 avant et après traitement thermique, on s'aperçoit que les modules semblent être relativement peu influencés par un recuit à 4000 K malgré la réorganisation structurale observée (comparer les modèles GPC1 et GPC1 4000K_{25ns} d'une part et les modèles GPC5 et GPC5 4000K_{25ns} d'autre part), en tout cas pour ces modèles, comptant déjà parmi les moins fautés avant traitement thermique. Tout se passe comme si les défauts les plus stables (ce qui persistent au cours du recuit) déterminaient la rigidité de ces modèles. Pour observer l'évolution du module de Young en fonction de l'ordre au sein des feuillets, nous traçons les valeurs du module de Young en fonction du taux d'atomes de pC_6^r (figure VI.11).

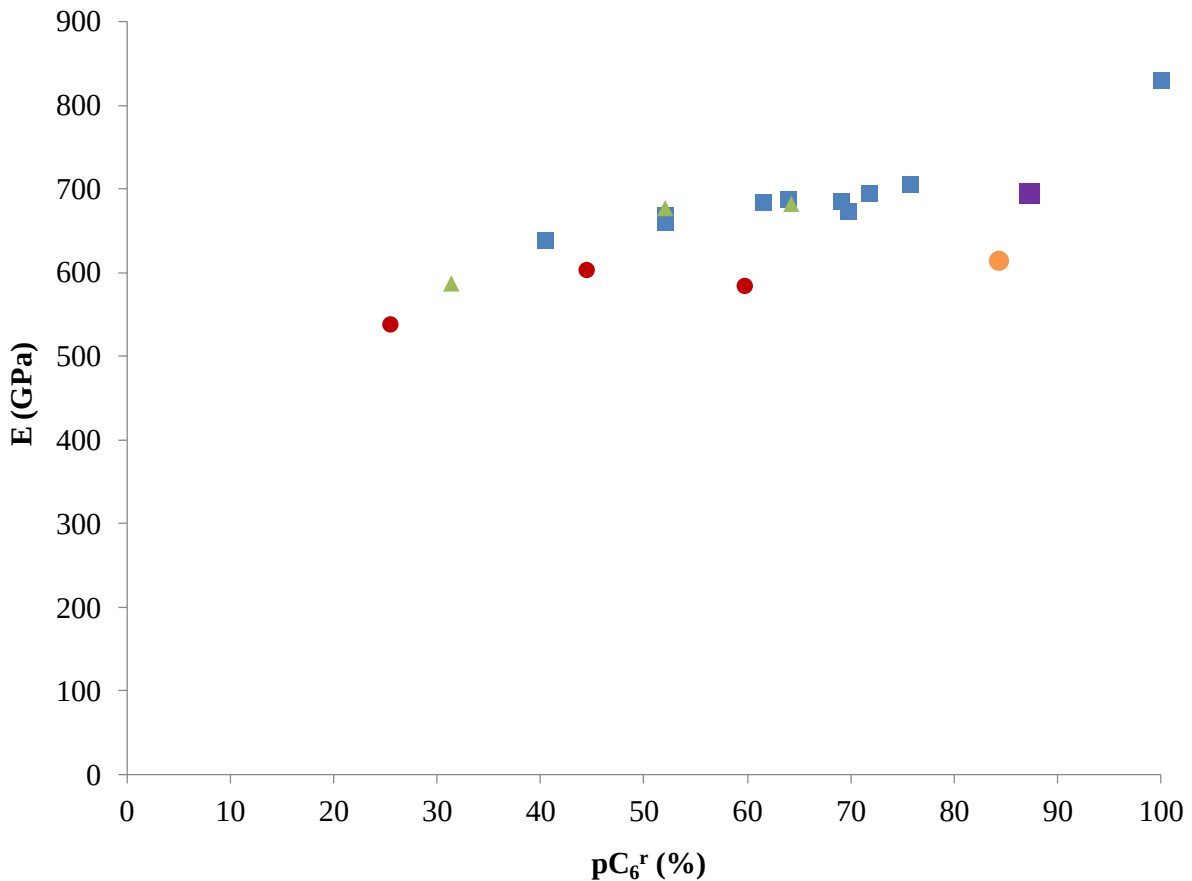


Figure VI.11. Evolution des modules de Young des GPCs et du graphène en fonction du pourcentage d'atomes de pC_6^r . En bleu, en vert et en rouge : à 300 K, en violet et en orange : à

4000 K après 25 ns ; carrés : non poreux, triangles : faiblement poreux ($x_v = 7,5 \%$), cercles : davantage poreux ($x_v = 10 \%$).

Sur la figure VI.11, on observe que les modules ont tendance à augmenter avec le taux d'atomes appartenant à des grains. Cependant, il ne semble pas exister une relation unique entre ces derniers. En effet, il semble se dégager deux tendances : une pour les modèles non ou faiblement poreux ($0 \leq x_v \leq 5 \%$ et $x_v = 7,5 \%$, représentés par des carrés et des triangles respectivement), et une autre pour les GPCs davantage poreux ($x_v = 10 \%$, représentés par des cercles). Cela peut sans doute s'expliquer en partie par le fait que les différents types de défauts (joints de grain, lacunes isolées et pores) ont des effets différents sur les valeurs des modules. Or les forces de traction se concentrent sur les zones de défauts. Par exemple, les modèles de GPCs les plus nano-poreux (cercles en rouge et en orange) ont des valeurs de modules plus faibles que les autres modèles, ce qui montre que les nano-pores sont des zones de forte fragilité. D'autre part, d'autres paramètres structuraux doivent influencer sur les valeurs des modules, comme l'organisation des défauts, et en particulier la forme et la longueur des défauts. Par exemple, une ligne de défaut (voire un pore) traversant un GPC devrait faire fortement diminuer le module. C'est possiblement l'effet que l'on observe sur les modèles de Kotakoski *et al.* [Kotakoski 2012] dans lesquels les modules ($E \sim 450$ GPa) sont bien plus faibles que dans nos modèles alors que les taux de grains ($\%C_6 \sim 94 \%$) sont bien plus importants mais où de longues lignes de défauts nano-poreuses traversent les modèles. De manière générale, les seules proportions de grains et de défauts sont donc certainement loin d'être suffisantes pour expliquer les valeurs de modules. Néanmoins, comme nos modèles sont assez homogènes, cet effet devrait être minime dans notre cas. Pour s'en convaincre, considérons que les modules de Young des GPCs non poreux peuvent être décrits comme un mixte de deux composantes : une composante où les sous-ensembles qui constituent grains et les défauts sont alignés selon la direction de déformation (équation VI.1), et une composante où ils sont alignés dans la direction perpendiculaire à la direction de déformation (équation VI.2). Si les GPCs se comportaient comme un composite unidirectionnel (*e.g.* un matériau composite de type fibres continues unidirectionnelles), alors la première composante devrait être la moyenne pondérée des modules des grains et des défauts (déformations identiques et contraintes pondérées par chaque sous-ensembles), tandis que la deuxième composante devrait être l'inverse de la somme des taux de chacun des sous-ensembles divisés par leur module respectif (contraintes identiques et déformations pondérées par chaque sous-ensembles), ce qui peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{//} = f_{\text{grain}} \cdot E_{\text{grain}} + (1 - f_{\text{grain}}) \cdot E_{\text{défaut}} \quad (\text{équation VI.1})$$

$$E_{\perp} = \frac{1}{\frac{f_{\text{grain}}}{E_{\text{grain}}} + \frac{(1-f_{\text{grain}})}{E_{\text{défaut}}}} \quad (\text{équation VI.2})$$

où f_{grain} et $f_{\text{défauts}}$ sont respectivement les fractions surfaciques des grains et des défauts dans les modèles de GPCs.

Or, l'application de ce raisonnement à nos modèles de GPCs non poreux conduit à un module de joint de grain de l'ordre de 50 GPa, soit environ un ordre de grandeur en dessous du module de la haeckelite, un allotrope du graphène basé sur la répétition de cycles à 5, 6 et 7 atomes. En réalité, le module est donc plus complexe et probablement fortement dépendant de l'organisation structurale.

Par ailleurs, nous cherchons aussi à faire un lien entre les GPCs et les PyCs étudiés au chapitre V. La comparaison entre les structures et les propriétés mécaniques des GPCs et des PyCs laisse penser que les propriétés bidimensionnelles des PyCs hautement texturés peuvent être principalement considérées comme similaires à celles de feuillets de nos modèles de GPCs nano-poreux (*i.e.* les GPCs 5, 10 et 15). En effet, on constate en particulier que les modules de Young des modèles de GPCs nano-poreux, compris entre environ 538 et 614 GPa, sont proches de ceux des PyCs laminaires (purements carbonés) fortement texturés (~ 560-630 GPa). De plus, en comparant ces GPCs poreux (voir les figure VI.3 et VI.7) avec des feuillets de PyCs (voir les figures V.21 et V.23) on voit des similitudes sur les tailles de grains et sur les joints de grains. Un modèle simple de description des PyCs serait alors l'assemblage entre des plans de GPCs et un réseau de dislocations tridimensionnel, les nano-pores correspondant à la jonction entre les feuillets. Le cas limite serait le graphite, dont les modules dans le plan sont proches de ceux du graphène, et dont le module hors-plan ne dépend que des forces de type van der Waals (pas de connexion inter-feuillets). Il faut néanmoins nuancer cette hypothèse. En effet, en comparant les GPCs nano-poreux avec les feuillets de PyCs, on peut noter des différences structurales significatives. Il existe notamment de fortes différences sur la distribution des tailles de pores : celle-ci est beaucoup plus homogène dans les PyCs. En outre, les taux de carbones hexagonaux sont beaucoup plus forts dans les PyCs (~ 89-92 %) que dans les GPCs nano-poreux à 300 K (~ 65-81 %). Néanmoins, après un recuit à 4000 K, ces taux sont très similaires (~ 93 %). De plus, l'évolution du module du GPC5 après un recuit (~ 584-614 GPa) est aussi très similaire à celle PyC LRe (purements carboné) après un traitement thermique (~ 574-627 GPa). Il est donc également possible qu'il y ait des

similitudes entre les évolutions structurales bidimensionnelles de ces deux types de matériaux et peut être même entre les processus de réparation des défauts.

VI.6. Conclusion

Nous avons vu que la méthode IGAR est simple et bien adaptée pour la reconstruction de GPCs réalistes, c'est-à-dire dont la structure est similaire à celle observée sur des GPCs obtenus par CVD. Cependant, les grains observés par HRTEM peuvent être plus grands que les modèles étudiés, ce qui nécessite la reconstruction de modèles plus grands. De plus, cette approche ne permet pas un contrôle de tous les paramètres structuraux (comme l'angle de désorientation inter-grains ou la forme des grains), ce qui limite la reproduction des matériaux réels. La cinétique de réparation des défauts au sein de ces modèles de GPCs a été étudiée en détail. On a pu constater que celle-ci est fortement dépendante de la température. Ainsi, nous n'avons pu observer des changements significatifs dus à la réparation de certains défauts qu'à partir d'une température de 3500 K. Cette cinétique est aussi dépendante de la nanostructure des GPCs, de sorte que les GPCs les plus fautés se réparent les plus vite, probablement du fait de la réparation d'un plus grand nombre de défauts peu stables. Ensuite, on a vu que certains types de défauts sont relativement stables même à 4000 K (*e.g.* les lignes de paires C_5/C_7) tandis que d'autres sont réparés en l'espace de quelques nanosecondes (*e.g.* Stone Wales). Ensuite, lors de la traction de modèles de GPCs, un défripement a pu être observé aux plus faibles déformations. Nous avons ensuite constaté que les modules de Young des GPCs augmentent avec le taux de grains et diminuent avec le taux de pores mais qu'ils sont aussi probablement fortement dépendants de l'organisation des défauts. Enfin, il est apparu que les propriétés bidimensionnelles des PyCs hautement texturés peuvent être considérées comme similaires à celles de feuillets de GPCs nano-poreux.

VII. Endommagement d'un graphite nucléaire sous irradiation électronique

VII.1. Introduction

Après avoir étudié des PyCs hautement texturés et des GPCs, on s'intéresse maintenant au cas des graphites nucléaires (GNs) en cours d'irradiation par les électrons. Un premier intérêt de cette étude est de comparer les PyCs étudiés précédemment (chapitre V) avec des matériaux tridimensionnels semblables. En effet l'irradiation de matériaux graphitiques est un bon moyen de générer des structures présentant toute une gamme de défauts allant du graphite quasi-cristallin à un carbone très amorphe mais toujours dense. Un deuxième objectif est d'étudier des matériaux carbonés d'intérêt technologique. En effet, ces matériaux sont utilisés comme modérateur de neutrons dans différents types de réacteurs nucléaires tels que les réacteurs à Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) (en cours de démantèlement) et les réacteurs de grande puissance à tube de force (RBMK) (toujours en activité). Le graphite est aussi un composant important pour la conception de futurs réacteurs nucléaires (de génération IV) à très haute température (VHTR). En effet, plusieurs de ces réacteurs utilisent également le graphite comme modérateur et/ou réflecteur de neutrons [Marsden 2005]. L'avantage du graphite est sa faible probabilité d'absorption aux neutrons et sa grande résistance aux hautes températures [Kelly 1962]. Cependant, durant l'irradiation, les propriétés thermomécaniques (fluage, durcissement, fragilisation, ...) et les dimensions du matériau (gonflement du matériau selon l'axe d'empilement, contraction dans les plans basaux) peuvent changer en fonction de la dose d'irradiation et de la température. Des gradients de dose et de température peuvent ainsi mener à des stress mécaniques et à des distorsions sur les composants en graphite. Ces derniers peuvent alors provoquer la fissuration de composants [Kelly 2000], [Burchell 2007], [Wen 2008]. La compréhension de ces phénomènes limitant la durée de vie du matériau (actuellement d'environ 40 ans) est très importante pour le développement de nouveaux GNs, voire la prolongation des réacteurs en cours d'utilisation. La compréhension actuelle du mécanisme impliqué par l'irradiation est que le déplacement balistique d'atomes de carbone causé par l'irradiation résulte dans la diffusion et l'accumulation d'atomes interstitiels entre les plans, laissant ainsi des lacunes dans les plans basaux qui vont alors s'effondrer ou se contracter. Ces groupements d'atomes interstitiels peuvent éventuellement se réarranger pour former de nouveaux plans entraînant alors l'expansion le long de l'axe d'empilement [Burchell 1993]. Plusieurs théories ont été développées sur les mécanismes d'endommagement de matériaux graphitiques irradiés par des particules [Gallego 2011]. Par exemple, Wallace *et al.* [Wallace 1966] ont proposé un

mécanisme, permettant d'expliquer l'effet Wigner (*i.e.* la montée rapide en température due à un réarrangement de la structure cristalline des atomes de carbone). Dans ce mécanisme, des atomes interstitiels pourraient faciliter les liaisons sp^3 entre les plans basaux. Jenkins *et al.* [Jenkins 1973] ont aussi invoqués la formation de liaisons sp^3 pour expliquer l'augmentation du module de cisaillement (c_{44}) et l'expansion de l'axe c lors de l'endommagement. Telling et Heggie [Telling 2007] ont fortement appuyé cette position sur la base de simulations *ab initio* des mécanismes d'endommagement dans le graphite. Leurs simulations ont montré comment des défauts « spiro-interstitiels » connectent les plans entre eux. La première observation expérimentale de telles paires de défauts interstitiels avec un caractère sp^3 partiel entre des plans graphitiques a été récemment reportée par Urita *et al.* [Urita 2005] dans l'étude de nanotubes de carbones double parois (DWNTs). En outre, des doubles lacunes pourraient mener à la formation de pentagones et d'heptagones dans les plans basaux, causant les courbures des feuillets de graphène et le gonflement de l'axe c observés [Koike 1994], [Tanabe 1996], [Banhart 1999]. L'expansion de l'axe c prédite *via* ce mécanisme est en bon accord avec les changements dimensionnels observés dans le HOPG. Ouseph *et al.* [Ouseph 1998] ont observé des boucles de dislocations dans un HOPG irradié en utilisant un microscope à effet tunnel (STM). Jenkins *et al.* [Jenkins 1969], [Jenkins 1973] ont aussi discuté de la formation et de la croissance dans le graphite, de boucles de dislocations selon l'axe c *via* la migration de défauts interstitiels. Bien que la réponse du matériau ne soit pas forcément la même selon la nature des particules irradiantes (neutrons, ions, électrons), l'irradiation ionique ou électronique, beaucoup plus simple à mettre en œuvre que l'irradiation neutronique, est souvent utilisée afin d'investiguer les mécanismes d'irradiation. En particulier, l'irradiation électronique dans un TEM permet de visualiser *in situ* la formation des défauts dans le graphite à l'échelle nanométrique. Les travaux présentés ici sont issus d'une collaboration avec le groupe d'Andrew Scott de l'Université de Leeds, qui ont effectué ce type d'expérience sur des échantillons de graphite nucléaire.

Dans cette étude, il s'agit tout d'abord d'appliquer les techniques d'analyse d'image sur des images HRTEM de GNs irradiés par des électrons. Puis, il s'agit de reconstruire des modèles à partir de ces images, *via* une version modifiée de la méthode IGAR, prenant en compte l'évolution au cours de l'irradiation d'une même zone de matériau, afin d'observer l'apparition des défauts dans ces matériaux et de suivre leur propagation au cours de l'irradiation. Ces modèles seront décrits en termes de nanostructure et comparés avec les PyCs hautement texturés. Enfin, ils seront validés en comparant les images HRTEM simulées à partir des modèles et les images HRTEM expérimentales.

VII.2 Analyse des images HRTEM

Les images HRTEM du GN à différents temps d'irradiation (le temps évoluant de manière proportionnelle à la dose reçue) sont données sur la figure VII.1. Ces images ont été obtenues avec un microscope CM200, opérant à 200 keV avec une défocalisation de Scherzer de $-698 \text{ \AA}$ et un rayon d'ouverture de $0,4 \text{ \AA}^{-1}$. Les clichés sont obtenus en un temps d'exposition de 0,931 s. L'échantillon, dont l'épaisseur a été estimée à $\sim 200 \text{ nm}$, a été exposé aux irradiations électroniques pendant 13 minutes, ce qui correspond à une dose d'irradiation totale de $0,2 \pm 0,15 \text{ dpa}$ (déplacement par atome). La résolution des images est de $0,04 \text{ nm/pixel}$.

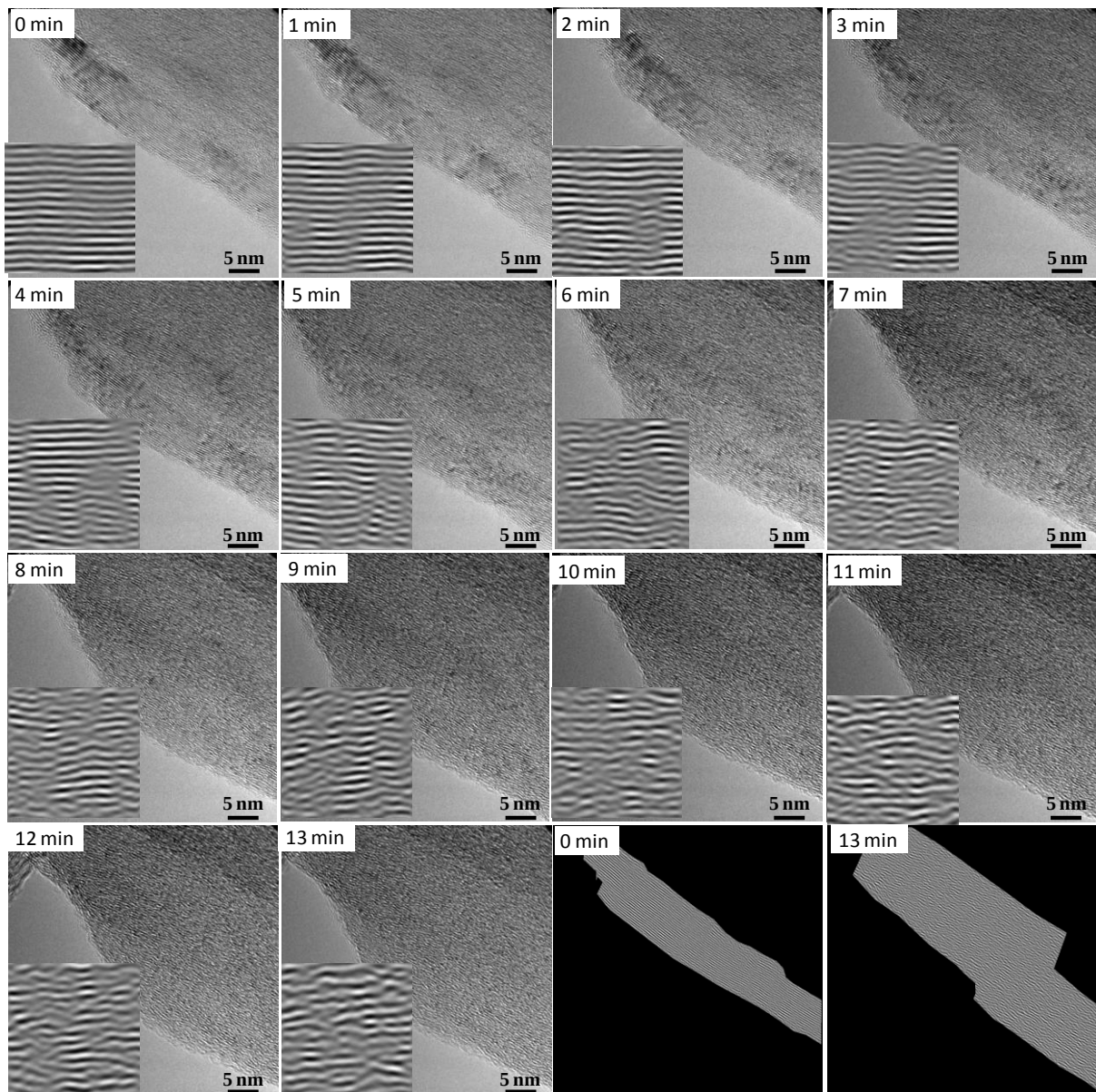


Figure VII.1. Images HRTEM d'un GN irradié par des électrons pour des temps d'irradiation allant de 0 à 13 minutes. Les petites images filtrées en bas à gauche de chacun des clichés

représentent des agrandissements de ~ 5 nm de côté. Les deux dernières images sont des exemples de détourages sur les images (filtrées) à 0 et à 13 minutes.

Les images de la figure VII.1 montrent que ce GN évolue au cours de l'irradiation d'un graphite presque parfait (à $t_{irr} = 0$ min) à des structures très désordonnées (à $t_{irr} = 13$ min). Au cours de l'irradiation, on observe en particulier le gonflement du matériau selon l'axe d'empilement, ainsi que la perte de cohérence de la structure.

Afin d'être analysées, les images sont préalablement filtrées puis détourées manuellement (*i.e.* une partie de l'image est sélectionnée grâce à un masque). Le masque appliqué n'est pas identique sur toutes les images afin d'assurer l'homogénéité des images étudiées (notamment à cause du gonflement du matériau) mais les parties sélectionnées se situent principalement le long du bord du GN (voir les deux dernières images de la figure VII.1). Les analyses morphologiques des franges et les statistiques d'orientation sont ensuite effectuées à l'intérieur du masque. Les figures VII.2 à VII.5 représentent les résultats des analyses obtenus sur ces images. Regardons d'abord les statistiques des longueurs de franges (figure VII.2).

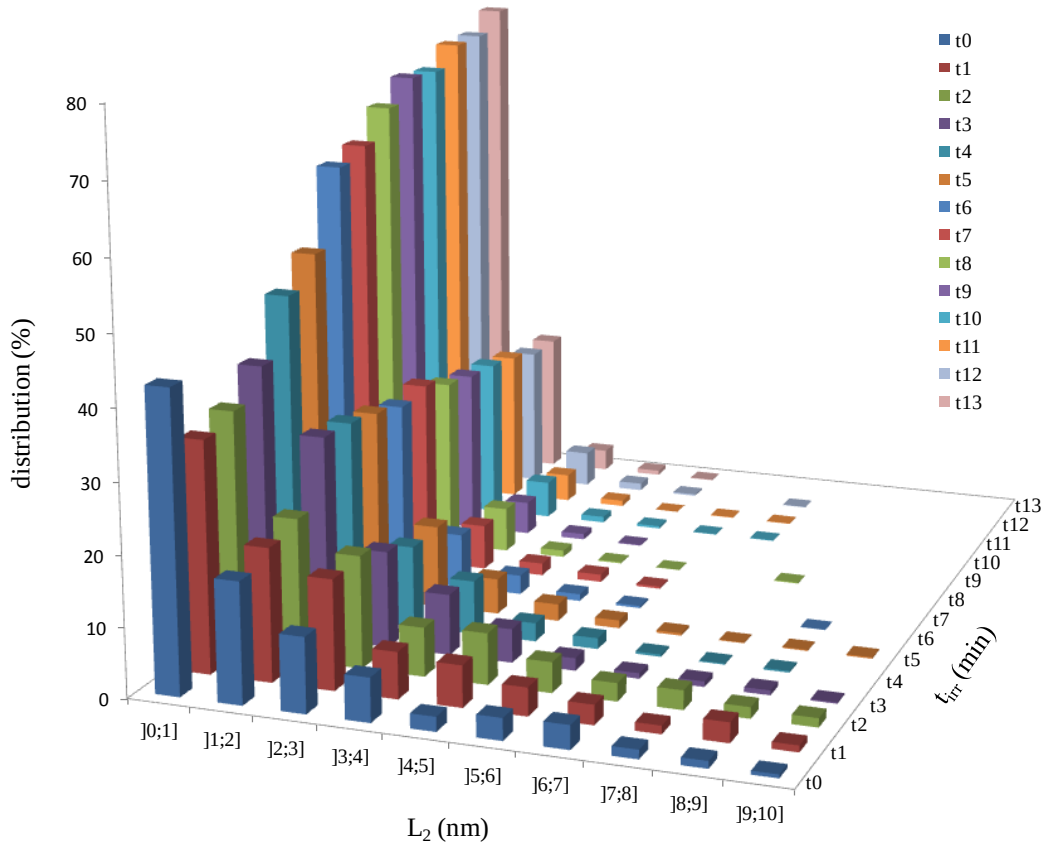


Figure VII.2. Distribution des longueurs de franges du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes).

Sur la figure VII.2, on constate globalement une perte de cohérence de la nanostructure du GN le long des plans au cours de son irradiation. En effet, au cours du temps on observe notamment une augmentation de la proportion de très courtes franges (entre 0 et 1 nm) ainsi qu'une diminution de la proportion de longues franges. Notons que pour des raisons de visibilité du graphe, l'axe des longueurs a été coupé à 10 nm mais qu'en réalité, on recense quelques franges ayant des longueurs allant jusqu'à 35, 32 et 17 nm respectivement pour t_0 , t_1 et t_2 . Regardons maintenant les distributions au cours du temps pour un intervalle de longueur de franges donné. On voit qu'au cours de l'irradiation la proportion de franges de 0 à 1 nm augmente continument, tandis que la proportion de franges de longueurs supérieures à 1 nm semble évoluer selon une loi normale avec un maximum à t_2 ou t_3 . Intéressons nous maintenant aux tortuosités des franges dans ce matériau (figure VII.3).

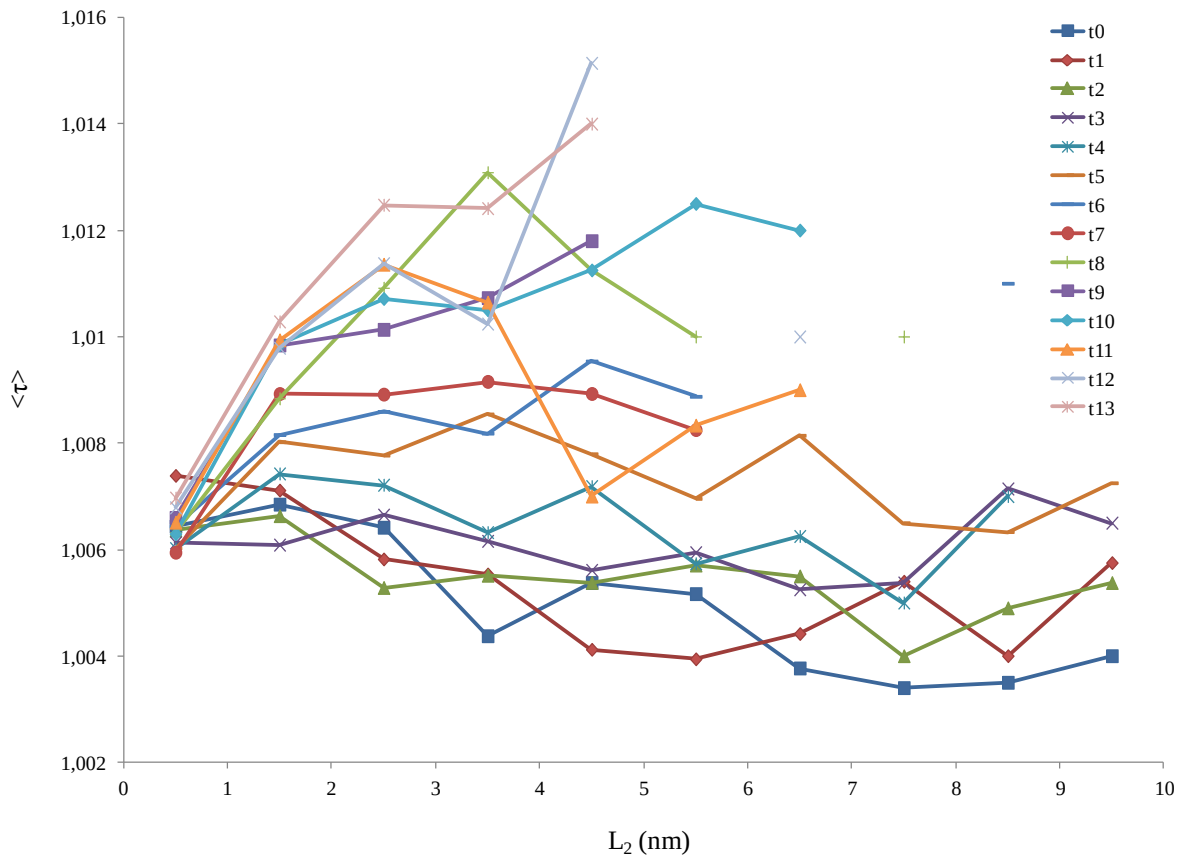


Figure VII.3. Distributions des tortuosités de franges moyennes en fonction des longueurs de franges du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes).

Sur la figure VII.3, on voit qu'à t_0 le GN a des franges relativement droites (quelque soit leur longueur) et qu'au cours de l'irradiation les franges deviennent de plus en plus tortueuses.

Ces résultats d'analyses morphologiques des franges montrent donc clairement une diminution de la longueur des franges ainsi qu'une augmentation de la tortuosité au cours de l'irradiation, ce qui est cohérent avec l'apparition de nombreux défauts dans le matériau.

Nous passons maintenant aux analyses des statistiques d'orientation (figures VII.4 et VII.5).

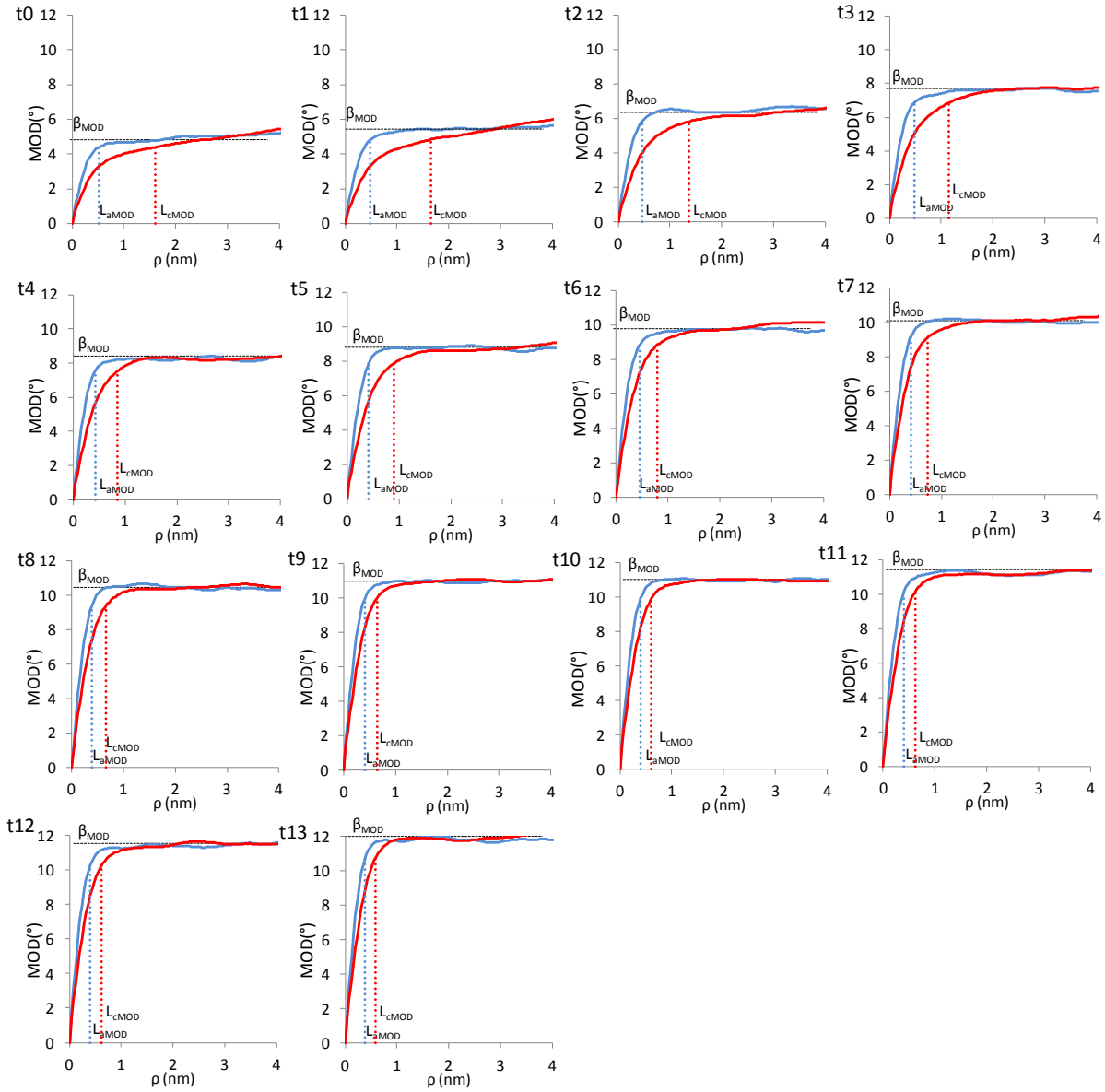


Figure VII.4. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges pour les images HRTEM expérimentales du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes). Les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en tirets.

Sur la figure VII.4, on voit que la perte de cohérence spatiale d'orientation est à la fois plus rapide et plus intense au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente. Ceci se traduit par des domaines cohérents de plus en plus petits (L_{aMOD} et L_{cMOD}) et de plus en plus désorientés les uns par rapport aux autres (β_{MOD}). Le tableau VII.1 reporte les valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} déterminées à partir de ces courbes de cohérence spatiale d'orientation.

Tableau VII.1. Valeurs de β_{MOD} , L_{aMOD} et L_{cMOD} , déterminées à partir des courbes de cohérence spatiale d'orientation, pour les images HRTEM expérimentales du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes).

t_{irr} (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
β_{MOD} (°)	4,9	5,4	6,5	7,6	8,3	8,7	9,8	10,1	10,5	11,1	11,0	11,3	11,4	11,9
L_{aMOD} (nm)	0,52	0,48	0,47	0,49	0,42	0,41	0,45	0,40	0,39	0,41	0,40	0,40	0,40	0,38
L_{cMOD} (nm)	1,6	1,7	1,4	1,2	0,9	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
L_{cMOD}/L_{aMOD}	3,1	3,4	3,0	2,4	2,0	2,2	1,8	1,8	1,7	1,6	1,5	1,5	1,6	1,5

Sur le tableau VII.1, on peut voir que la désorientation inter-grains (β_{MOD}) augmente fortement en début d'irradiation puis semble converger vers un angle de $\sim 11-12^\circ$ au bout d'une dizaine de minutes. La taille des grains diminue durant l'irradiation électronique mais elle est plus fortement impactée selon la direction d'empilement (L_{cMOD}) que selon la direction parallèle aux franges (L_{aMOD}), comme le montre l'évolution de l'anisotropie des grains (L_{cMOD}/L_{aMOD}). La taille des grains diminue fortement en début d'irradiation puis converge vers une valeur d'environ 0,4 nm de long par 0,6 nm de hauteur au bout d'une dizaine de minutes également (comme pour β_{MOD}). La diminution conjointe de L_{aMOD} et L_{cMOD} avec l'augmentation de β_{MOD} paraît cohérente avec un plissement des feuillets (augmentation de la tortuosité) impliquant un (fort) gonflement selon l'axe c et une contraction (plus faible) selon l'axe a . Observons maintenant comment l'anisotropie de forme et l'extension spatiale des domaines cohérents varient en fonction de l'angle ψ à l'intérieur des grains (figure VII.5).

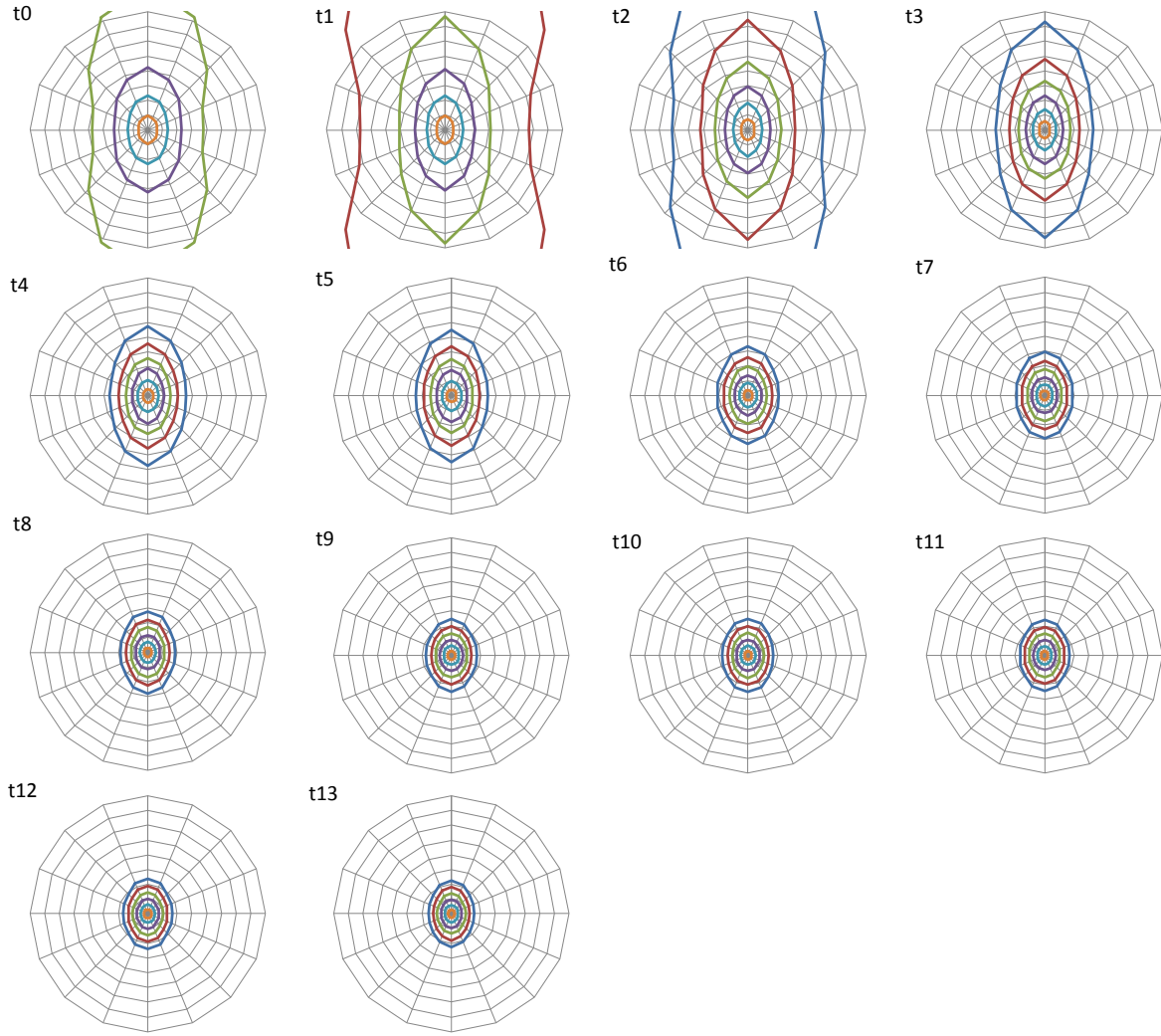


Figure VII.5. Diagrammes de corrélation spatiale d'orientation (DCSO) du GN au cours de l'irradiation (de 0 à 13 minutes). Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle on a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Sur la figure VII.5, on voit que l'extension spatiale de la cohérence des orientations diminue au cours de l'irradiation (les distances moyennes auxquelles on a une différence d'orientation donnée sont de plus en plus petites), à la fois dans l'axe des plans et surtout selon l'axe d'empilement des plans. Ces diminutions sont très fortes au début de l'irradiation, puis s'atténuent et ne sont presque plus visibles à cette échelle à partir de ~ 9 minutes d'irradiation (t_9). D'autre part, l'anisotropie de forme des domaines cristallins du GN diminue également au cours de l'irradiation. On voit aussi que pour les premiers temps d'irradiation l'anisotropie varie fortement en fonction des différences d'orientations. Notons qu'à une plus grande échelle que celle représentée sur la figure, le rapport L_c/L_a peut même s'inverser. Par

exemple à t_0 , la distance moyenne à laquelle on a une différence d'orientation de 6° est de 16,7 nm dans le plan et de 4,8 nm selon l'axe d'empilement.

Les analyses des images HRTEM du GN irradié peuvent être comparées avec celles des PyCs étudiés dans ce mémoire (voir les figures V.6, V.7, V.8 et V10). Ces comparaisons sont résumées dans le tableau VII.2.

Tableau VII.2. Comparaisons entre le GN aux différents temps d'irradiations (entre 2 et 8 minutes) et les PyCs hautement texturés, en termes d'analyses d'images HRTEM.

GN	L_2 (nm)	τ	DCSO	β_{MOD} ($^\circ$)	L_{aMOD} (nm)	L_{cMOD} (nm)
t_2		LRe1700	LRe1700			LRAP
$[t_2;t_3]$	LRe1700			LRe1700		
t_3		LRe1500	LRe1500		LReAP	
$[t_3;t_4]$		LRAP	LRAP			
t_4			LRe1300	LRe1500		LReAP
$[t_4;t_5]$	LRe1500			LRAP		
t_5						
$[t_5;t_6]$		LReAP LRe1300	LReAP			
t_6	LRAP					
$[t_6;t_7]$	LRe1300					
t_7				LReAP LRe1300		
$[t_7;t_8]$						
t_8	LReAP					

Sur le tableau VII.2, on voit que les PyCs hautement texturés que nous avons étudiés au chapitre V peuvent être comparés aux GNs irradiés pendant 2 à 8 minutes. Par exemple, le PyC LRe1700 est similaire au GN irradié pendant 2 minutes (t_2) en termes de distributions de longueurs de franges (L_2) et de tortuosités (τ) ainsi que pour les corrélations spatiales d'orientation intra-grains (DCSO) et les angles de désorientations inter-grains (β_{MOD}). On note que les analyses sur les tortuosités des franges et sur les corrélations spatiales d'orientation intra-grains sont généralement bien corrélées (excepté le PyC LRe1300 qui est relativement tortueux). En revanche, les franges sont plus courtes et les domaines sont davantage désorientés les uns par rapport aux autres dans les PyCs, par rapport aux GNs de tortuosité et

de DCSO similaires, et ce d'autant plus que le PyC est désordonné (*e.g.* le PyC LReAP). En outre, les tailles de domaines cohérents (L_{aMOD} et L_{cMOD}) sont généralement bien plus grandes dans les PyCs que celles correspondant au GNI à t_2 (ils ne sont donc pas dans ce tableau).

Nous allons maintenant présenter des modèles de ce GN irradié, qui ont été reconstruits à partir des images HRTEM expérimentales.

VII.3 Reconstructions atomistiques

VII.3.a. Méthode de reconstruction

Dans cette partie nous décrivons la méthode de reconstruction atomistique, dérivée de la méthode IGAR, utilisée afin de modéliser l'évolution structurale d'un GN au cours de son irradiation par les électrons. Cette approche est illustrée sur la figure VII.6.

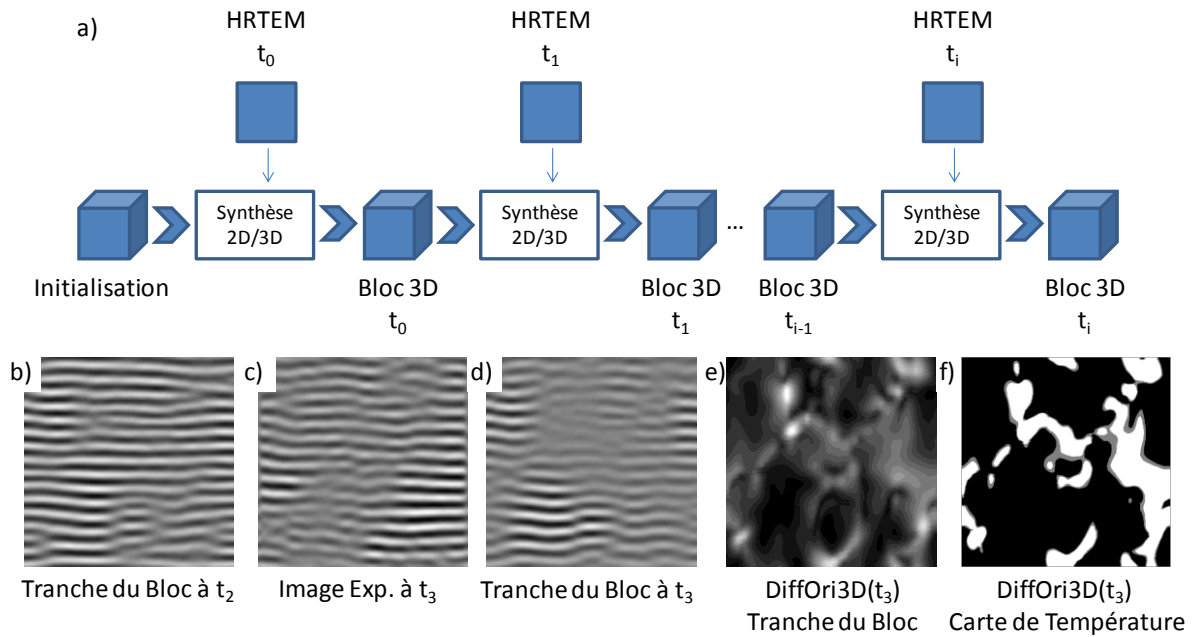


Figure VII.6. Processus IGAR adapté au suivi local en fonction du temps. a : Synthèses des blocs 3D aux temps t_i successifs ; d : bloc 3D (tranche) au temps t_3 obtenu à partir du bloc 3D (tranche) au temps t_2 (b) et de l'image expérimentale 2D au temps t_3 (c) ; e : bloc 3D (tranche) des différences d'orientations locales entre le bloc (tranche) au temps t_3 (d) et celui au temps t_2 (b) ; f : carte des températures correspondant à l'image e) avec en noir $T = 300$ K, en blanc $T = 10000$ K, et en gris une zone de transition de température.

La modélisation se déroule en deux étapes :

Tout d'abord une reconstruction IGAR est effectuée à partir d'une image HRTEM à un temps t_0 permettant de générer un bloc image 3D et une configuration atomique à t_0 . Pour cela, comme lors de la reconstruction des modèles de PyCs (chapitre V), le bloc image et la configuration atomique sont initialisés de manière aléatoire avant respectivement la synthèse de l'image 3D et la trempe guidée image.

Deuxièmement, afin de modéliser à l'échelle atomique l'évolution structurale du matériau au cours de l'irradiation, nous procédons de la manière suivante :

Le bloc image au temps t_i ($i > 0$) est synthétisé à l'aide de statistiques collectées sur l'image expérimentale 2D (filtrée) au temps t_i en partant du bloc image correspondant au temps t_{i-1} (voir la figure VII.6.a) L'algorithme de synthèse 3D étant basé sur un minimiseur local il permet de générer le bloc perturbant le moins possible celui de l'étape $i-1$, tout en satisfaisant les statistiques mesurées à l'étape i (voir les figures VII.6.b à d)

Afin de générer des configurations atomistiques successives au cours de l'irradiation, nous effectuons des trempes guidées images où la configuration initiale au temps t_i ($i > 0$) est donnée par la configuration obtenue au temps t_{i-1} . Dans ces simulations la trempe n'est pas faite de manière uniforme dans la totalité de la boîte de simulation comme dans le cas des simulations IGAR effectuées sur les PyCs. En fait, nous avons déterminé une température initiale en chaque point de l'espace en nous basant sur un bloc 3D des différences d'orientations locales entre le bloc image au temps t_i et celui au temps t_{i-1} . Une tranche 2D d'un tel bloc est montrée sur la figure VII.6.e. Ainsi, aux zones pour lesquelles les valeurs des différences d'orientations $DiffOri3D(t_i) = Ori3D(t_i) - Ori3D(t_{i-1})$ sont inférieures à un certain seuil plancher (85 sur 255 pour la figure VII.6.f), *i.e.* très faiblement modifiées entre t_i et t_{i-1} (zones les plus sombres sur la figure VII.6.e), est affectée une faible température initiale (300 K, en noir sur la figure VII.6.f), permettant de conserver la structure atomique au cours de la trempe. Au contraire, une très haute température initiale (10000 K, en blanc sur la figure VII.6.f) est affectée aux zones pour lesquelles $DiffOri3D(t_i)$ est supérieure à un seuil plafond (95 sur la figure VII.6.f). Entre les deux (en gris sur la figure VII.6.f), la température initiale T_{init} est donnée par une loi sinusoïdale de la forme :

$$T_{init} = \frac{T_{plafond} + T_{plancher}}{2} + \frac{T_{plafond} - T_{plancher}}{2} \cos\left(\pi \frac{DiffOri3D(t_i) - I_{plancher}}{I_{plafond} - I_{plancher}} + \pi\right) \quad (VII.1)$$

où $I_{plafond}$ et $I_{plancher}$ sont les valeurs plafond et plancher de la différence d'orientation.

La trempe est ensuite effectuée avec une vitesse de trempe uniforme rapide (de l'ordre de 5 à 125 K/ps) jusqu'à ce que la température cible soit de 300 K dans l'ensemble du système. Cette approche permet la création successive de défauts dans les zones où des changements significatifs d'orientation ont été décelés, c'est-à-dire où la nature des franges a changé dans les images HRTEM. Les modèles sont ensuite relaxés à 300 K et à volume constant avec le potentiel REBOII+LJ. Les résultats ainsi obtenus sont présentés ci-après.

VII.3.b. Analyses qualitatives des modèles

Pour des raisons pratiques de temps de calcul nous nous sommes limités à des calculs sur des boîtes cubiques de 5,025 nm de côté. A cette échelle nous ne pouvons pas raisonnablement étudier les images expérimentales (voir la figure VII.1) à moins de minutes d'irradiation, sur lesquelles nous avons mesuré des franges de plusieurs dizaines de nanomètres. Le premier état des simulations correspond donc au temps t_2 expérimental (dont les caractéristiques nano-texturales de l'image sont proches de celles du PyC LRe1700). Le nombre d'atomes de carbones ($N = 14009$ atomes) insérés dans la boîte de simulation correspond à une densité de $2,20 \text{ g/cm}^3$ (supposée constante au cours de l'irradiation).

Les images HRTEM expérimentales utilisées pour synthétiser des blocs (qui sont utilisés lors des reconstructions) sont les images filtrées qui ont été présentées sur la figure VII.1 en bas à gauche de chacun des clichés. Ces images ont été sélectionnées sur des zones correspondant à peu près à la même zone d'irradiation. Notons cependant que cette opération est approximative car l'échantillon change de volume au cours de l'irradiation.

Afin de synthétiser les blocs 3D qui sont le plus en accord avec les images expérimentales plusieurs séries d'essais (entre t_{init} et t_{13}) ont été réalisées. Les paramètres qui ont donné le meilleur accord visuel avec les images HRTEM sont les suivants : 3 échelles de décomposition (N_{sc}), 4 filtres orientés appliqués à chaque échelle (N_{ori}), 5 pixels de voisinage (N_a) et 20 itérations (N_{iter}).

La trempe IGAR initiale est faite avec une rampe de vitesse similaire à celle utilisée pour les PyCs excepté que la vitesse de trempe minimale utilisée ici est de 0,25 K/ps au lieu de 0,5 K/ps (voir le tableau IV.1.b) et avec $k_{IM} = 4 \text{ eV}$. Pour les étapes suivantes, plusieurs paramétrages des valeurs seuils des différences d'orientations (entre 80 et 109) et des températures initiales (entre 300 et 20000 K) ainsi que de la vitesse de trempe (entre 5 et 125 K/ps) et du potentiel image (entre 2 et 4 eV) ont été essayés. Par comparaison visuelle des

images HRTEM simulées et expérimentales, il nous est apparu que le meilleur choix était le suivant : $T_{\text{plancher}} = 300\text{K}$, $T_{\text{plafond}} = 10000\text{ K}$, $I_{\text{plancher}} = 85$, $I_{\text{plafond}} = 95$ (comme sur la figure VII.6), $k_{\text{IM}} = 4\text{ eV}$ et une vitesse de trempe de 125 K/ps .

La figure VII.7 présente quelques-unes des images HRTEM expérimentales de $\sim 5\text{ nm}$ de côté, utilisées pour synthétiser des blocs 3D, avec des tranches de ces blocs, ainsi qu'avec des tranches des modèles reconstruits à partir de ces mêmes blocs et avec leurs images HRTEM simulées (selon la vue perpendiculaire au plan (100)).

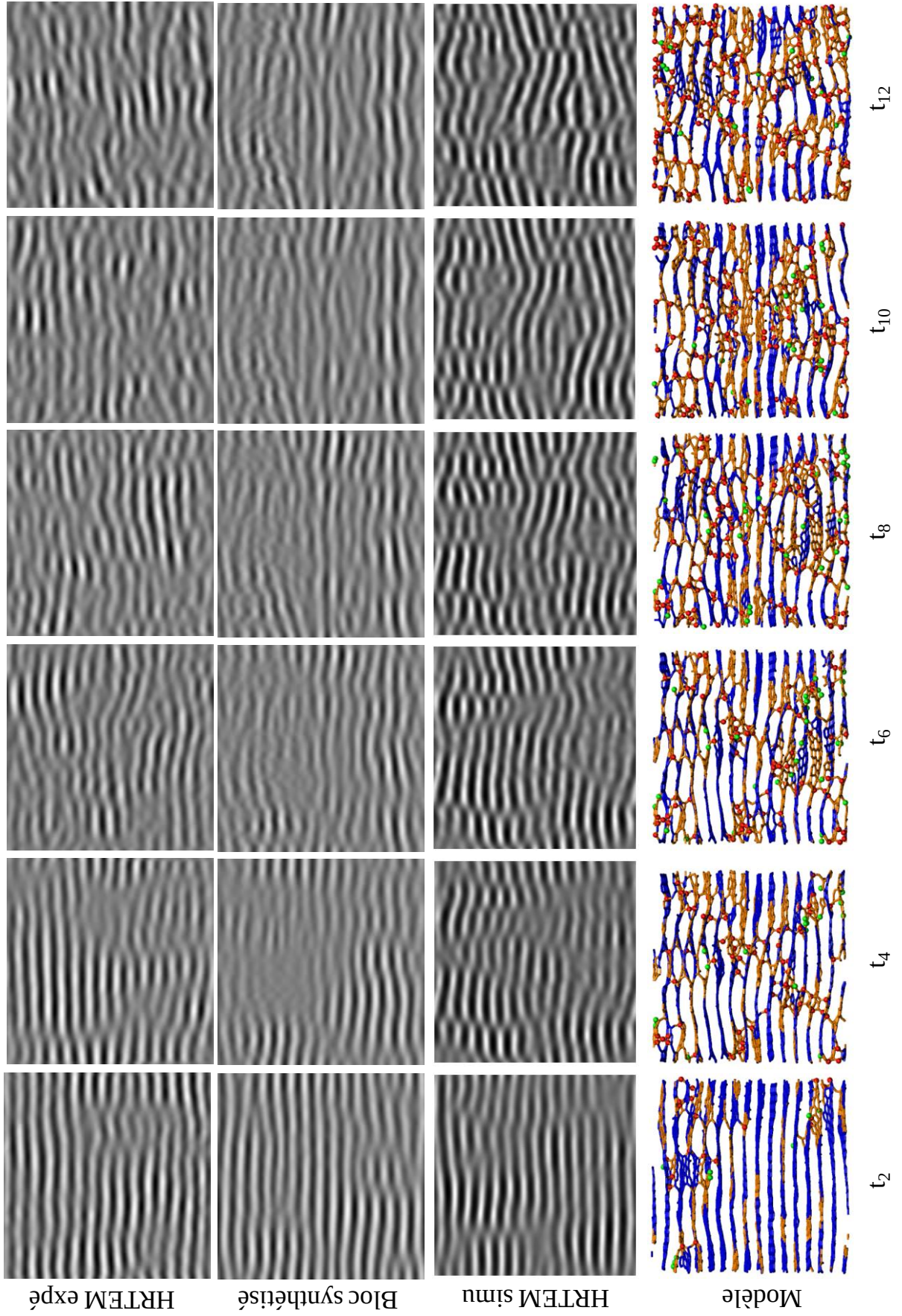


Figure VII.7. Évolution de quelques-uns (intervalle de temps de 2 minutes) des modèles atomistiques (tranches de 1 nm d'épaisseur) du GN, et de leurs images HRTEM

expérimentales, synthétisées 3D (tranches) et simulées au cours de l'irradiation. Sur les tranches des modèles, les liaisons en bleu correspondent à des domaines purement hexagonaux et les liaisons en orange aux autres liaisons C-C ; les sphères rouges et vertes correspondent respectivement aux atomes di- et tétravalents.

Sur la figure VII.7, on peut voir que les caractéristiques nano-texturales des blocs synthétisés sont en bon accord avec celles des images expérimentales, en termes de longueurs et de tortuosités de franges et de quantités de défauts. De plus, comme dans leur contrepartie expérimentale, le nombre de franges empilées dans les tranches des blocs diminue de 15 (à t_2) à 12 ou 13 franges (à t_{13}) (dû au gonflement du matériau). Sur les images simulées, on peut voir que le nombre de franges empilées dans les modèles diminue de 15 franges à t_2 à 13 ou 14 franges à t_{13} , *i.e.* à peu près comme dans les images HRTEM expérimentales et dans les images des blocs 3D. De plus, les quantités de défauts présents dans les images simulées à 4eV semblent en assez bon accord avec les images expérimentales, surtout pour les temps plus longs. Sur les modèles, on constate que le GN évolue d'un matériau plutôt cristallisé (à t_2) contenant une majorité de domaines purement hexagonaux (liaisons en bleu) à un matériau très désordonné (à t_{12}) avec beaucoup de connexions inter-feuillets (dislocations et d'atomes tétravalents, en sphères rouges) et de cycles non-hexagonaux (liaisons en orange), tout en restant très anisotropes. Le suivi local (voir la figure VII.8) permet de voir que les défauts, et en particulier ceux constitués par des atomes tétravalents connectant les feuillets, semblent se créer préférentiellement au voisinage de défauts déjà présents aux temps précédents : par exemple, sur l'image correspondant à 3 minutes d'irradiation (t_3) (*e.g.* en bas à gauche), des carbones tétravalents se créent proches des cycles non-hexagonaux préexistants à t_2 , et ainsi de suite jusqu'à t_{13} . De la même façon, le (petit) réseau de dislocation en haut au milieu de l'image à t_2 semble se prolonger aux temps suivants et finit peut être même par traverser l'image de haut en bas. Au contraire, certaines zones de l'image à t_2 , probablement les plus ordonnées, semblent rester exemptes de défaut pendant plusieurs minutes d'irradiation. En outre, les différents types de défauts (dislocations, atomes tétravalent et cycles non-hexagonaux) créés à un temps t semblent persister pendant quelques minutes au cours de l'irradiation, puis se déplacer ou/et disparaître : suivre par exemple, le défaut interstitiel disposé en quinconce qui est présent entre t_5 et t_9 en haut à gauche de ces images.

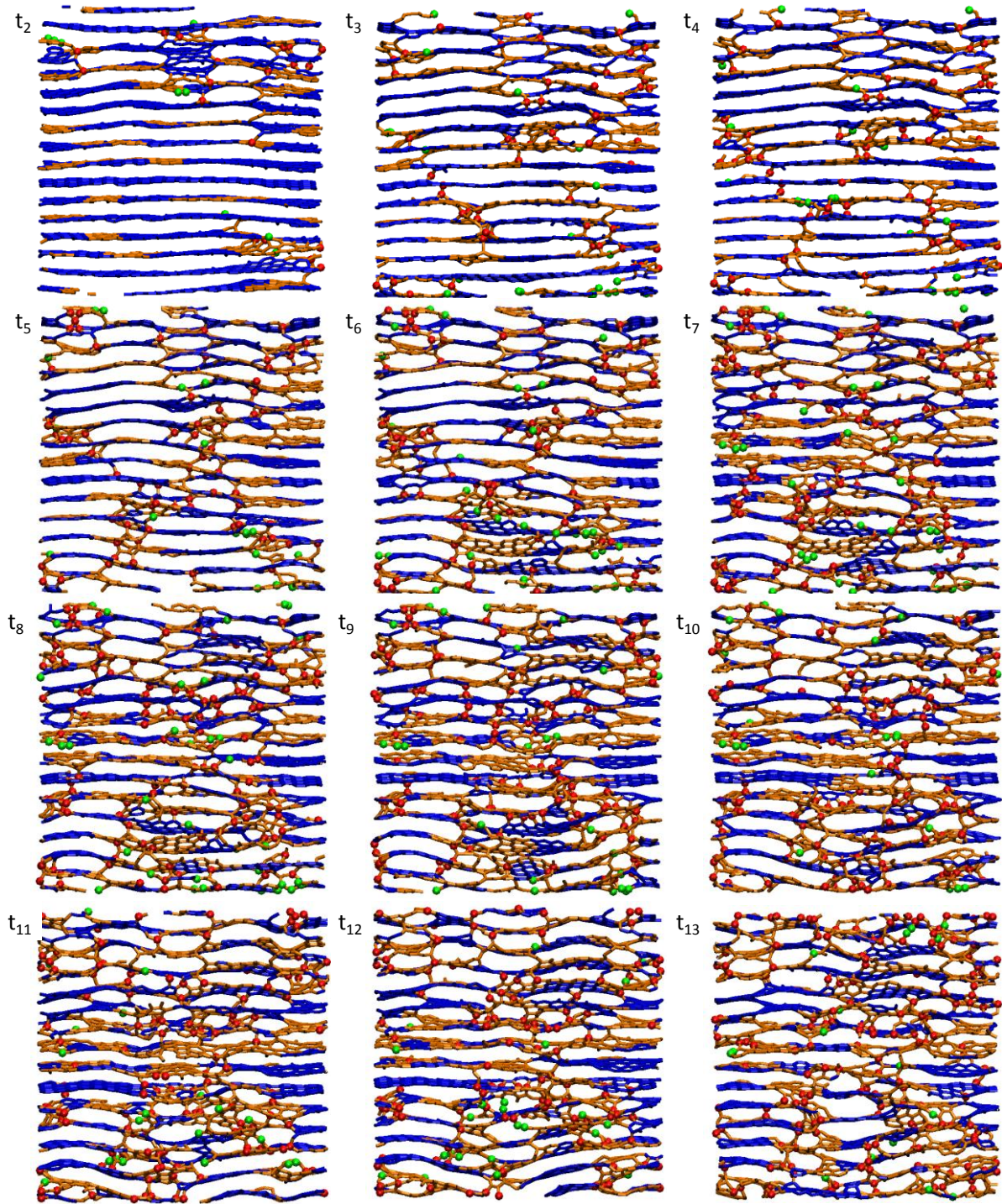


Figure VII.8. Évolution des modèles atomistiques (tranches de 1 nm d'épaisseur) du GN au cours de l'irradiation, entre 2 et 13 minutes. Les liaisons en bleu correspondent à des domaines purement hexagonaux (pC_6') et les liaisons en orange aux autres liaisons C-C ; les sphères rouges et vertes correspondent respectivement aux atomes di- et tétravalents.

Nous allons maintenant présenter les résultats d'analyses nano-structurales obtenues sur ces modèles.

VII.3.c Analyses structurales des modèles

Les analyses structurales de ce modèle de GN au cours de l'irradiation par les électrons sont reportées sur le tableau VII.3.

Tableau VII.3. Analyses structurales des modèles d'un GN irradié au cours du temps. La notation « sp , sp^2 , sp^3 » désigne les pourcentages d'atomes respectivement di- tri- et tétra-coordonnés, « C_5 , C_6 , C_7 , C_8 » sont les pourcentages de cycles à 5, 6, 7 et 8 atomes parmi les atomes de carbone trivalents et « pC_6^a , pC_6^r » sont les pourcentages d'atomes trivalents appartenant seulement à des cycles hexagonaux ainsi que les pourcentages d'atomes appartenant à des cycles formés exclusivement de pC_6^a .

t (min)	sp (%)	sp^2 (%)	sp^3 (%)	C_5 (%)	C_6 (%)	C_7 (%)	C_8 (%)	pC_6^a (%)	pC_6^r (%)
2	0,7	98,4	0,9	4,1	91,7	4,0	0,1	81,8	79,8
3	0,9	97,2	1,8	5,1	89,3	5,2	0,3	76,5	72,1
4	1,0	97,1	1,9	5,2	89,3	5,1	0,2	76,7	72,4
5	1,1	96,7	2,2	5,6	88,2	5,4	0,4	74,4	68,9
6	1,1	96,2	2,6	6,2	87,1	5,9	0,4	72,6	66,3
7	1,2	94,9	3,8	6,6	86,0	6,5	0,4	70,6	61,4
8	1,2	95,0	3,8	6,4	85,9	6,4	0,8	70,6	61,9
9	1,3	94,2	4,5	6,8	85,3	6,7	0,6	70,3	60,2
10	0,9	94,7	4,4	6,5	85,5	7,1	0,5	70,6	60,5
11	0,7	94,6	4,7	6,9	84,8	7,5	0,6	69,5	59,0
12	0,8	94,3	4,9	6,9	84,6	7,5	0,8	69,2	57,9
13	0,6	93,3	6,1	6,1	85,2	7,6	0,6	70,3	56,6

Sur le tableau VII.3, on constate que la quantité de carbones trivalents diminue au cours de l'irradiation tandis que les taux de carbones tétravalents augmentent. De plus, le taux de cycles hexagonaux diminue tandis que le taux de cycles non-hexagonaux augmente. Enfin, ces évolutions nano-structurales semblent se faire rapidement en début d'irradiation, puis se stabiliser à partir de ~ 9 minutes d'irradiation. Remarquons que ces résultats sont en accord qualitatif avec des résultats préliminaires de spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS) obtenus par nos collègues de Leeds. En effet, ces derniers observent une légère augmentation du taux de sp^3 , toutefois insuffisante pour rendre compte d'une forte diminution du signal caractéristique du graphite, cette dernière pourrait s'expliquer par une perte de qualité du réseau sp^2 , formation de cycles non-hexagonaux, courbures, ...

Les figures VII.9 et VII.10 montrent l'évolution des PDFs et $S(Q)$ pour ces modèles de GNs au cours de l'irradiation ainsi que pour les modèles de $\sim 6,2$ nm de côté de PyCs LRe tel

que préparé et après plusieurs traitements thermiques (également relaxés à 300 K et à volume constant avec le potentiel REBOII+LJ).

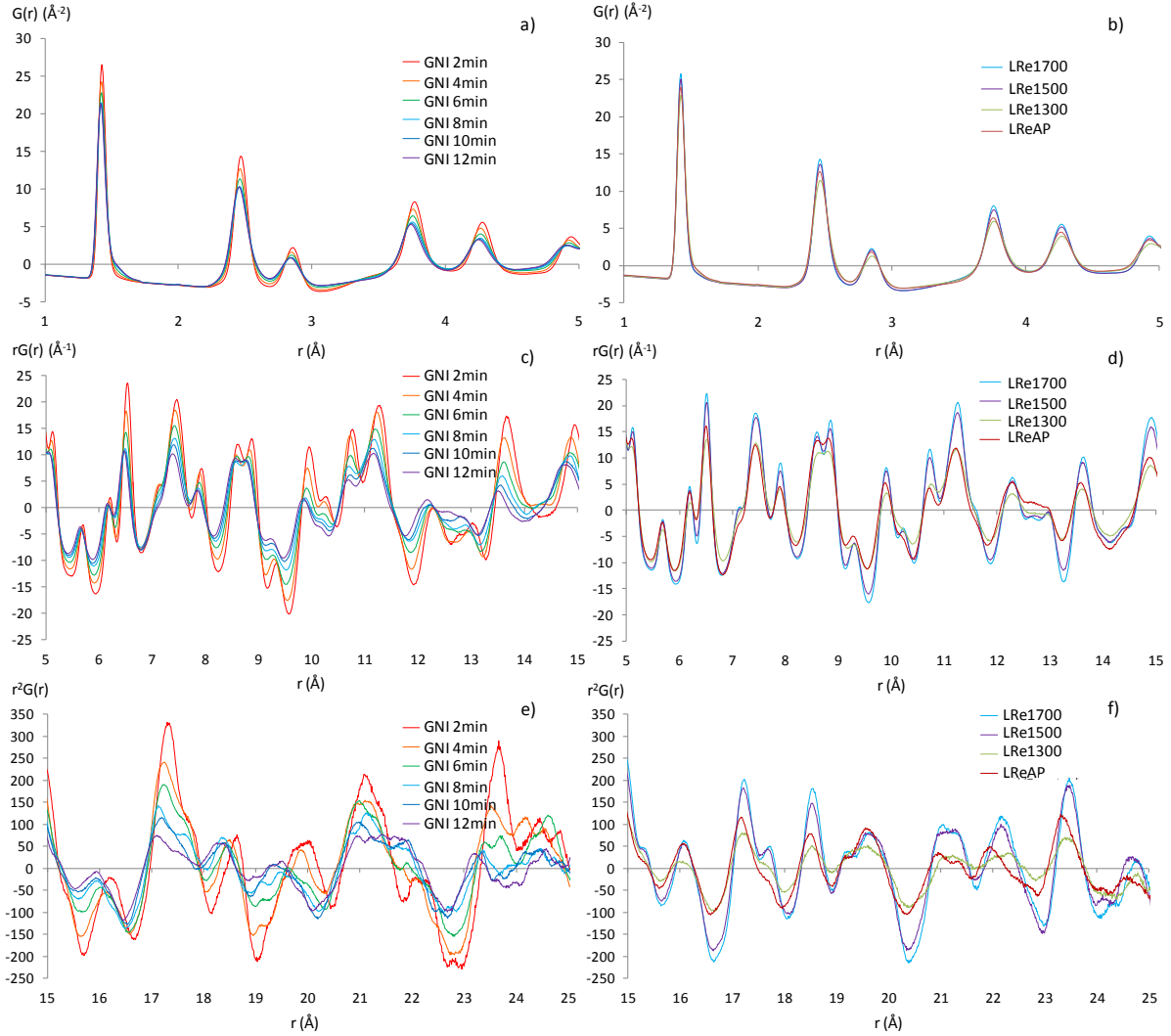


Figure VII.9. Évolutions des PDFs (non corrigées), à gauche : pour les modèles de GNs au cours de l'irradiation (entre 2 et 12 minutes), et à droite : pour les modèles de PyCs LRe tel que préparé et après plusieurs traitements thermiques (entre 1300 et 1700°C). De haut en bas : fonctions $G(r)$, $rG(r)$ et $r^2G(r)$.

Sur les figures VII.9 a, c et e, on constate que les intensités des PDFs diminuent continuellement au cours de l'irradiation du GN. De plus, sur figures VII.9 a et c, on voit que les intensités des GNs irradiés entre 2 et 8 minutes sont comparables avec celles des modèles de PyCs LRe à courte et moyenne portée (jusqu'à ~ 10 $\text{\AA}$) (voir les figures VII.9 b et d, respectivement), les GNs faiblement irradiés ($t_{irr} = 2-4$ min) correspondants au PyC LRe traité à plus haute température (THT = 1700°C) et les GNs plus fortement irradiés ($t_{irr} \sim 8-12$ min) au PyC LRe tel que préparé. Ceci semble conforme avec les similitudes relevées

précédemment (voir le tableau VII.2). Cependant, au-delà de 15 Å, les intensités et les formes des pics deviennent très différentes (voir les figures VII.9 e et f). Par ailleurs, on observe un décalage des pics vers les petites distances au cours de l'irradiation. Ceci pourrait s'expliquer par la contraction du matériau dans le plan, conjointement à sa dilatation dans le sens d'empilement dans plans (d'autant plus que nous avons fixé sa densité). Cependant, il peut tout aussi bien s'agir d'une mise en compression, car ici les dimensions des modèles ne sont pas relaxés.

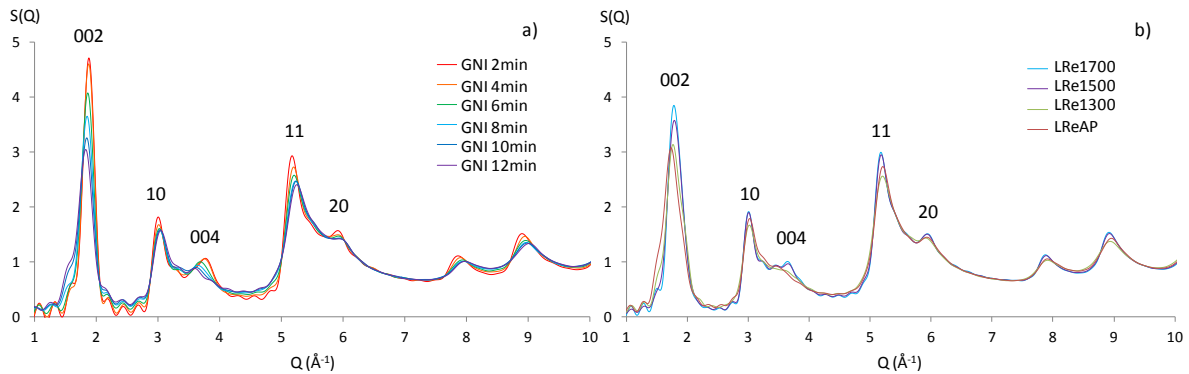


Figure VII.10. Évolutions des $S(Q)$ (non corrigés), à gauche : pour les modèles de GNs au cours de l'irradiation (entre 2 et 12 minutes), et à droite : pour les modèles de PyCs LRe tel que préparé et après plusieurs traitements thermiques (entre 1300 et 1700°C).

Sur la figure VII.10.a, on constate que les intensités des $S(Q)$ diminuent continuellement au cours de l'irradiation du GN. En outre, on voit que jusqu'à ~ 4 minutes d'irradiation les pics 002 (et 004) sont nettement plus intenses pour les GNs (figure VII.10.a) que pour les PyCs (figure VII.10.b), ce qui signifie que l'ordre d'empilement des plans y est plus important. On remarque aussi un décalage de ces pics vers les faibles Q durant l'irradiation ce qui correspond à une augmentation des distances interfranges (dilatation du matériau selon la direction c).

Pour confirmer la validation des modèles de GNIs entamée à la partie VII.3.b ci-dessus, une analyse plus quantitative des images HRTEM simulées est présentée ci-après.

VII.3.d. Analyses des images HRTEM simulées

Les analyses morphologiques des images HRTEM simulées sont reportées sur les figures VII.11 à VII.12.

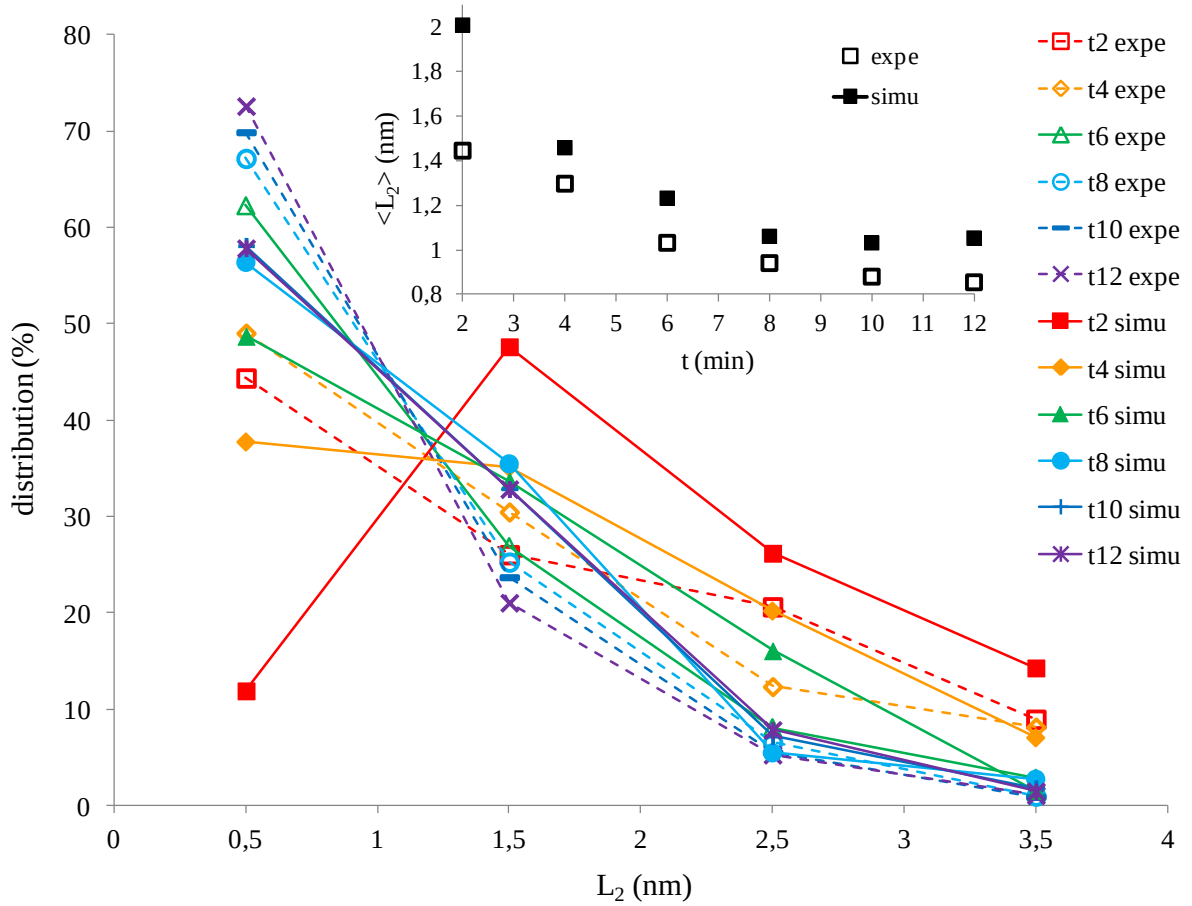


Figure VII.11. Distributions des longueurs de franges calculées sur les images expérimentales et simulées des GNs à différents temps d'irradiation (de 2 à 12 minutes). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Carrés rouges : t_2 , losanges oranges : t_4 , triangles verts : t_6 , cercles bleus clairs : t_8 , moins (expérimental) et plus (calculé) bleus : t_{10} , étoiles (expérimental) et multipliés (calculé) violets : t_{12} . Les longueurs de franges moyennes sont aussi représentées en carrés noirs en encart.

Sur la figure VII.11, on voit que les distributions de longueurs de franges simulées (symboles pleins et lignes) sont en bon accord avec les données expérimentales (symboles creux et tirets) : avec le taux d'irradiation, il y a une diminution significative et continue de la proportion de longues franges et une augmentation de la proportion de franges courtes. De même, l'accord sur les longueurs de franges moyennes (carrés noirs en encart) est très bon.

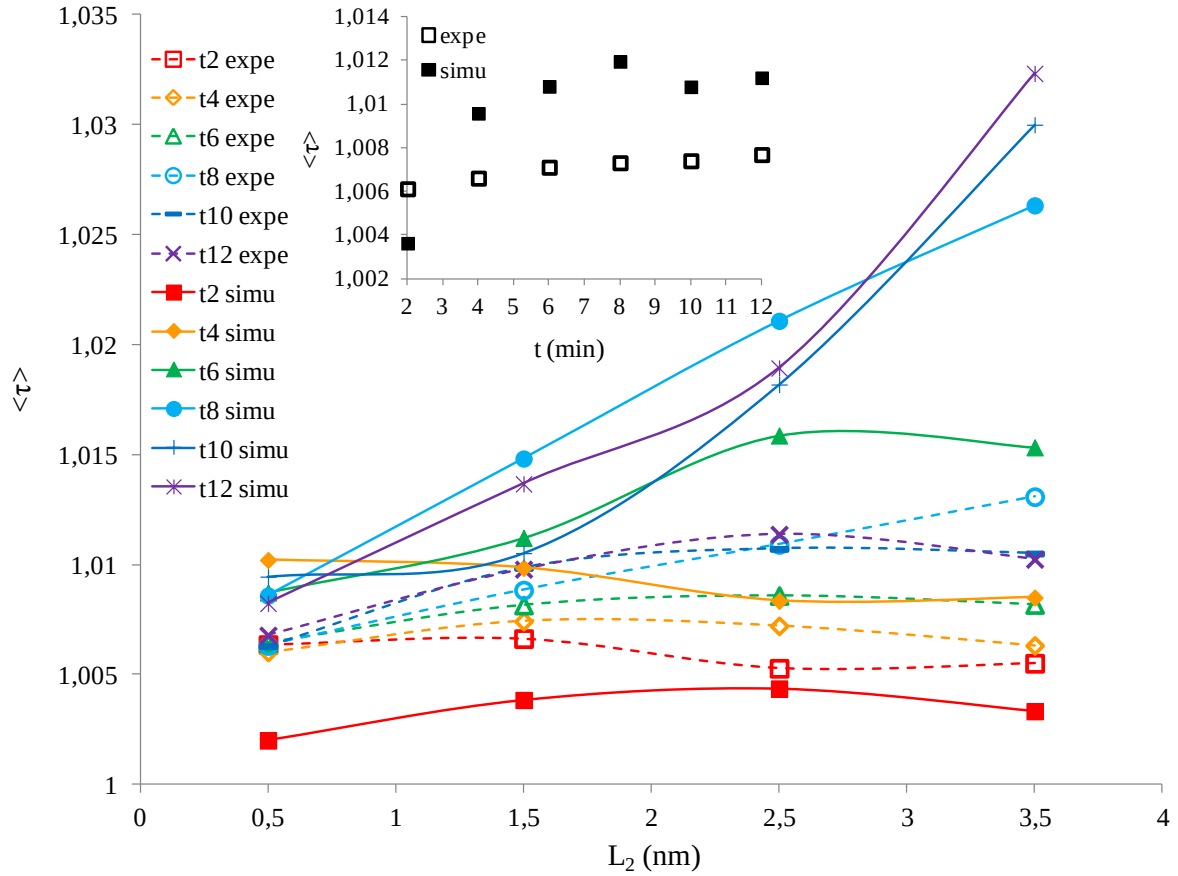


Figure VII.12. Tortuosité moyenne en fonction de la longueur de frange calculée sur les images expérimentales et simulées des GNs au cours de l'irradiation (de 2 à 12 minutes). Symboles creux et tirets : expérimental ; symboles pleins et lignes : calculé. Carrés rouges : t_2 , losanges oranges : t_4 , triangles verts : t_6 , cercles bleus clairs : t_8 , moins (expérimental) et plus (calculé) bleus : t_{10} , étoiles (expérimental) et multipliés (calculé) violets : t_{12} . Les tortuosités de franges moyennes sont aussi représentées en carrés noirs en encart.

Sur la figure VII.12, on voit tout d'abord que, comme dans le cas des PyCs (voir la figure V.29), les tortuosités des images simulées (symboles pleins et lignes) sont plus importantes que celles des images expérimentales (symboles creux et tirets). Néanmoins, on retrouve bien l'augmentation de la tortuosité moyenne (carrés noirs en encart) avec la dose d'irradiation ainsi qu'une augmentation de la tortuosité avec la longueur des franges (même si cette dernière est fortement surestimée dans les images simulées).

Les analyses de statistiques d'orientation sur les images HRTEM simulées sont reportées sur les figures VII.13 à VII.14.

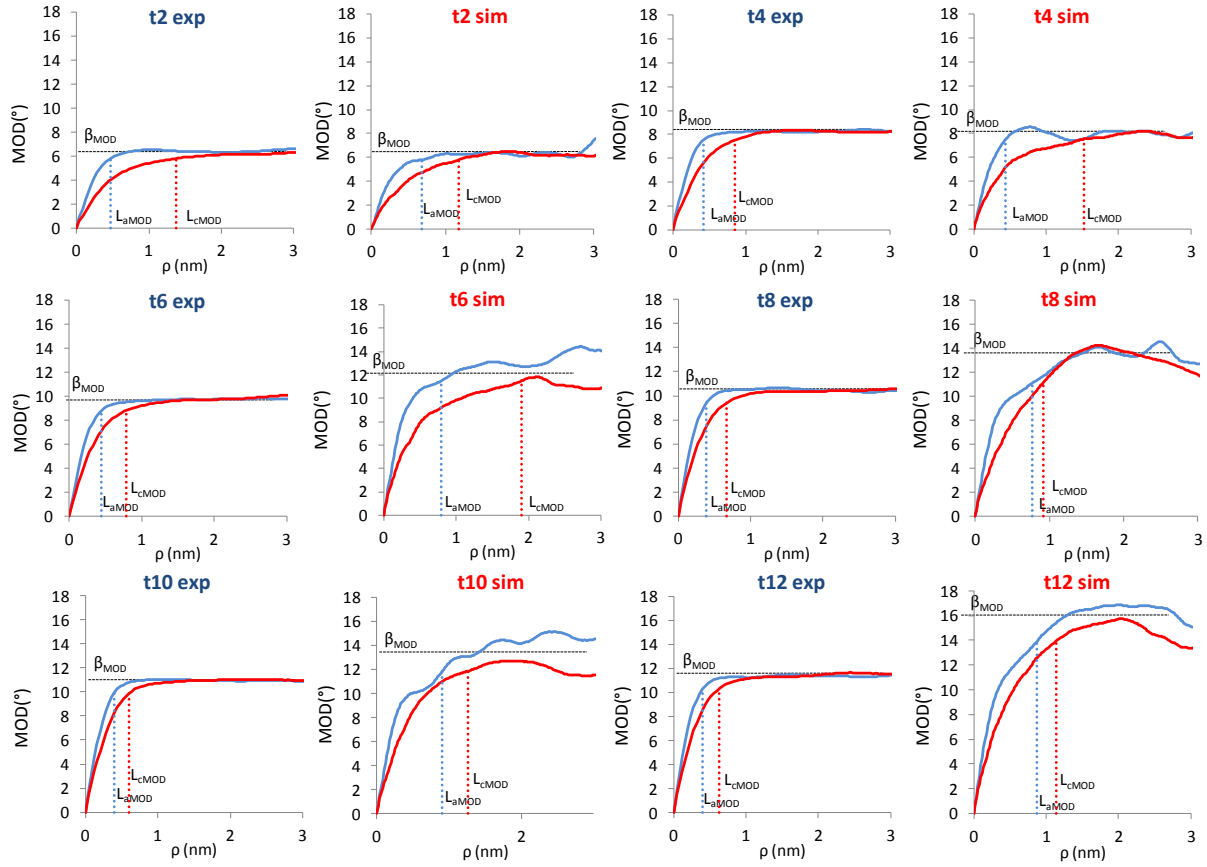


Figure VII.13. Courbes de cohérence spatiale d'orientation dans les directions parallèle ($RIMOD(\rho, 0^\circ)$, en bleu) et perpendiculaire ($RIMOD(\rho, 90^\circ)$, en rouge) aux franges, pour les images expérimentales et simulées du GN irradié pendant 2 à 12 minutes. Les valeurs de L_{aMOD} et L_{cMOD} sont indiquées par des lignes verticales en pointillés respectivement bleues et rouges et la valeur de β_{MOD} est indiquée par une ligne horizontale noire en pointillés.

Sur la figure VII.13, on voit que d'après les analyses des images simulées, la désorientation inter-grain (β_{MOD}) augmente au cours de l'irradiation du GN, de $\sim 6^\circ$ à t_2 jusqu'à $\sim 16^\circ$ à t_{12} . Cet angle de désorientation est bien reproduit par l'image simulée pour les faibles temps d'irradiations, mais il est de plus en plus surestimé au cours de l'irradiation. Les plateaux des courbes obtenues à partir des images simulées sont mal déterminés du fait de la faiblesse de l'échantillonnage statistique (images trop petites). Par conséquent les valeurs des longueurs de cohérence L_{aMOD} et L_{cMOD} sont entachées d'une très grande incertitude et ne sont pas interprétables.

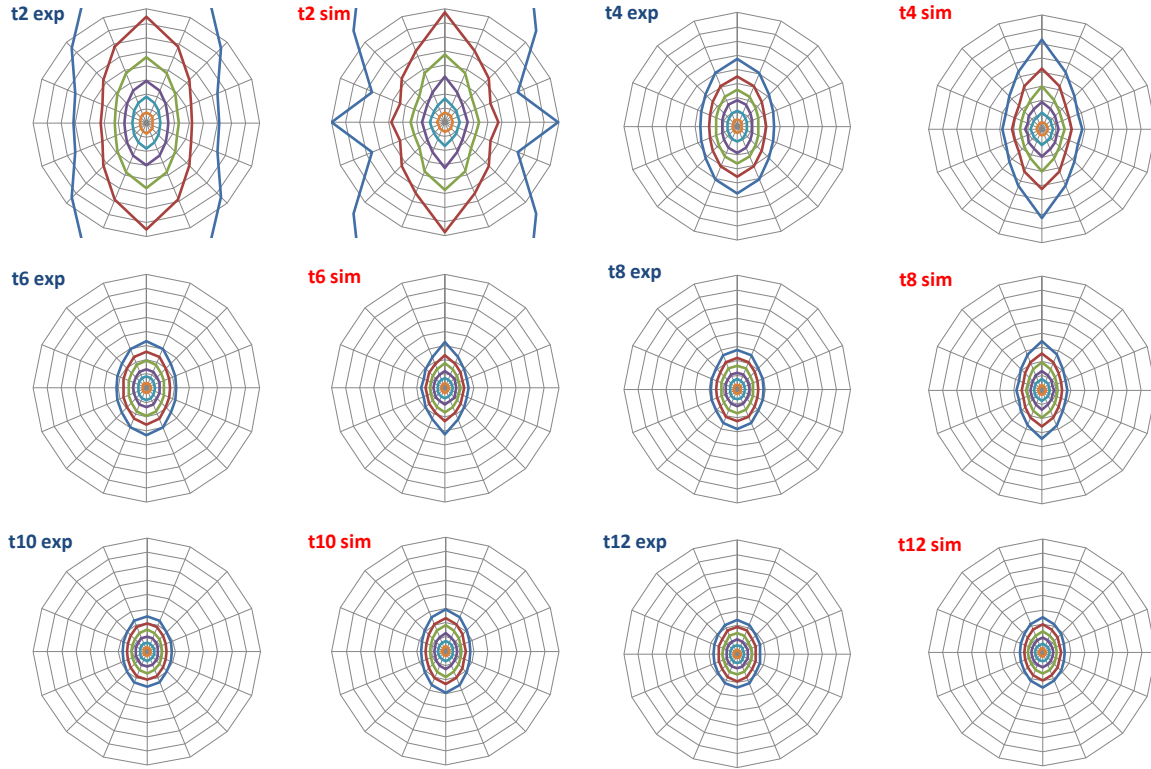


Figure VII.14. Diagrammes de corrélation spatiale d'orientation (DCSO) des images expérimentales et simulées du GN au cours de l'irradiation (entre 2 à 12 minutes). Dans chaque direction ψ , est représentée la distance moyenne, graduée de 0,1 à 0,8 nm, à laquelle on a une différence d'orientation (MOD) comprise entre 1° (en orange) et 6° (en bleu).

Sur la figure VII.14, on constate un excellent accord entre les analyses des statistiques d'orientation des images expérimentales et simulées. En effet, on observe qu'à l'intérieur des grains, à la fois l'anisotropie et l'extension spatiale de la cohérence des orientations du GN diminuent bien au cours de l'irradiation. On peut cependant noter une légère surestimation de la corrélation spatiale d'orientation dans l'axe c pour les images simulées.

Dans tous les cas les tendances expérimentales et simulées sont les mêmes au cours de l'irradiation du GN, *i.e.* une diminution des longueurs de franges, une augmentation des tortuosités, une augmentation de la désorientation entre les grains et une diminution de l'anisotropie de forme des domaines cristallins et de l'extension spatiale de la cohérence des orientations.

VII.4. Conclusion

Nous avons réalisé l'étude spatio-temporelle d'un graphite nucléaire irradié par des électrons. Pour cela nous avons préalablement dû adapter la méthode IGAR à ce type d'étude. Nous avons trouvé qu'au cours de l'irradiation, la nano-texture/-structure du GN est fortement endommagée : les longueurs des franges diminuent, les tortuosités augmentent, la désorientation inter-grains augmente, et l'anisotropie de forme des domaines cristallins et l'extension spatiale de la cohérence des orientations diminuent. Des cycles non hexagonaux, des dislocations vis et des défauts constitués d'atomes tétravalents se créent au cours de l'irradiation. Ces derniers semblent apparaître sur les zones de défauts (atomes non hexagonaux) préexistants. Nous avons aussi comparés les modèles de GNs irradiés à ceux des PyCs LRe étudiés au chapitre V et observé une certaine proximité entre les matériaux faiblement (respectivement fortement) irradiés et les pyrocarbones traités à haute température (respectivement tels que préparés). Cette étude semble suggérer que les réorganisations nano-structurales observées lors du traitement thermique des PyCs suivent le mécanisme inverse de celui observé lors de l'endommagement par irradiation.

Bien qu'intéressante, cette étude reste pour l'instant de nature relativement qualitative et nécessiterait à l'avenir quelques améliorations. Il faudrait tout d'abord reconstruire des modèles plus volumineux afin de mieux prendre en compte la nano-texture/structure de ces matériaux, en particulier pour les faibles temps d'irradiation. Afin de réaliser une étape supplémentaire, il faudrait également disposer des densités expérimentales et être capables de mesurer les changements de dimensions dans les plans basaux et dans la direction c afin de pouvoir rendre compte de ces effets dans les simulations.

Conclusion générale et perspectives

VIII. Conclusion générale et perspectives

Cette dernière partie fait le bilan de l'ensemble des résultats obtenus. D'une part, en termes de physique (description nano-texturale/-structurale, propriétés mécaniques et thermiques, mécanismes de réparation et d'endommagement) sur les carbones denses étudiés, *i.e.* les pyrocarbones (PyCs), les graphènes poly-cristallins (GPCs) et les graphites nucléaires (GNIs). D'autre part, en termes de méthodes (analyses/synthèses d'images et reconstructions atomistiques).

Commençons par rappeler les principaux résultats sur le travail qui a été effectué.

VIII.1. Conclusion

Nous avons tout d'abord analysé quantitativement les images HRTEM expérimentales de PyCs graphitables tels que préparés (les PyCs LRAP et LReAP) et après plusieurs traitements thermiques (les PyCs LRe1300, LRe1500 et LRe1700). Cette analyse a consisté à décrire les images en termes de morphologies de franges et de cohérence spatiale des orientations.

Des blocs HRTEM 3D ont été générés pour les différents matériaux avec deux tailles : 12,4 nm de côté pour les PyCs LR et LRe et 6,2 nm pour l'ensemble des matériaux. Ces blocs ont été validés par rapport aux images expérimentales par comparaison des statistiques morphologiques (L_2 , τ) et de corrélation spatiale des orientations.

Ces blocs ont été ensuite utilisés pour générer des modèles atomiques des différents matériaux par la méthode IGAR.

Ces modèles suggèrent que ces matériaux sont dans l'ensemble très similaires : ils sont formés de carbones trivalents (sp^2) formant des domaines purement hexagonaux de quelques nanomètres au maximum ; ces domaines sont joints entre eux par des lignes de défauts constituées de paires C_5/C_7 dans le plan et par de nombreuses dislocations vis dans la direction d'empilement qui s'étendent sur plusieurs couches. Cependant, l'analyse structurale de ces modèles a permis de caractériser, de manière assez nette, certaines différences dans l'extension des domaines hexagonaux et dans le degré d'interconnexion des plans. Par exemple, l'analyse des modèles de grande taille des PyCs LR et LRe AP, nous a permis de visualiser que le PyC LRAP semble posséder des domaines graphéniques plus étendus et un plus faible taux d'interconnexions entre les plans que le PyCs LReAP. Ceci peut-être quantifié

indirectement à l'aide des taux d'atomes de carbones appartenant à des cycles purement hexagonaux (pC_6^r) pour l'extension des domaines, et du taux d'atomes tétravalents (sp^3) pour les dislocations. Notons en outre que les valeurs obtenues sur les taux d'atomes tétravalents sont en bon accord avec celle mesurée sur un PyC LRe AP en RMN ($\sim 1,4 \%$) par Freitas *et al.* [Freitas 2013].

Les résultats obtenus sur les PyCs LRe traités thermiquement, malgré l'utilisation de modèles de taille plus réduite pour des raisons de temps de calcul, semblent cohérents avec l'expérience. En effet, on constate (i) l'augmentation de l'ordre dans le plan (mais aussi hors plan) avec le TT ; (ii) un accord relativement bon avec les longueurs et les tortuosités de franges (L_2 , τ), avec les désorientations inter-grains (β) et avec les diagrammes de cohérence spatiale des orientations (DCSO) ainsi qu'avec les données de diffraction (PDF et $S(Q)$) ; (iii) en accord avec l'expérience, le PyC LRe1500 est le plus proche du PyC LRAP.

Cependant, deux désaccords sont à signaler. Premièrement, les propriétés du PyC LRe1700 à longue distance ($> 1-2$ nm) sont mal reproduites, à savoir les longueurs de cohérence dans le plan et hors-plan (L_a et L_c), la courbe de $r^2G(r)$ au delà de 1,5 nm, le DSCO au delà de 4° , Ceci était attendu pour un matériau ayant des longueurs de cohérence expérimentales ($L_a \sim 5$ nm et $L_c \sim 12$ nm) similaires ou supérieures à la largeur des modèles (6,2 nm). Deuxièmement le modèle de LRe1300^S semble beaucoup moins structuré et texturé que son correspondant expérimental (voir même que le modèle LReAP^S). Nous avons montré que ce problème s'explique certainement par la non-homogénéité de l'image expérimentale utilisée lors de la phase d'analyse/synthèse d'image préliminaire à la reconstruction IGAR.

Nous avons ensuite calculé les propriétés mécaniques (modules de Young, coefficients de Poisson) et thermiques (conductivités) des différents modèles de PyCs. Nous les avons également comparées aux propriétés obtenues pour le graphite dans les mêmes conditions de simulations et aux quelques mesures expérimentales reportées pour ces matériaux dans la littérature. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés mécaniques et thermiques des PyCs hautement texturés sont gouvernées à la fois par la cohérence à l'intérieur des feuillets graphéniques et par la densité de connexions inter-feuillets.

Par exemple le module de Young longitudinal en traction est d'autant plus grand que la cohérence dans les plans (pC_6^r , L_2 , L_a , β) est grande. Tous les défauts qui font diminuer cette cohérence (comme les joints de grains et les trous) font diminuer la rigidité du matériau. Par ailleurs, la conductivité thermique longitudinale varie de manière similaire à ce module,

montrant probablement une origine commune et donc une dépendance entre ces deux propriétés.

D'autre part, les propriétés transverses sont principalement dépendantes de la densité de connexions inter-feuillets (réseaux de dislocations et carbones tétravalents) et de la distance inter-feuillets (d_{002}). Les connexions permettraient à la fois une transmission des efforts mécaniques et de l'énergie thermique à travers les feuillets. En particulier, si la densité de connexions diminue, alors le module doit diminuer aussi. Cependant, en l'absence de connexions inter-feuillets, la distance inter-plans est minimale (cas du graphite), ce qui a pour effet de faire augmenter le module de Young transverse. Il est en fait possible que les connexions inter-plans amènent à écarter les feuillets. Par ailleurs, cet écartement ne semble pas ou peu influencer sur la conductivité thermique.

Les propriétés calculées sont par contre très différentes des valeurs expérimentales disponibles. En particulier les modules de Young longitudinaux calculés sont très supérieurs aux valeurs expérimentales alors que les conductivités sont fortement sous-estimées. La sous-estimation de la conductivité était attendue car (i) nos calculs ne prennent en compte que la partie phonique de la conductivité et surtout (ii), il a été montré dans la littérature, par des calculs sur du graphène que la conductivité phonique augmente fortement avec la taille du modèle jusqu'à plusieurs microns. En ce qui concerne les propriétés élastiques, il convient de rappeler que les modèles de PyCs étudiés font quelques nanomètres de côté et sont réalisés à partir d'images qui sont homogènes sur quelques dizaines de nanomètres. Il est donc délicat de comparer les calculs faits sur ces modèles avec des mesures effectuées à une échelle macroscopique. En effet, la matrice de PyC est constituée de nombreux cônes de croissances et l'on peut imaginer des décohésions entre ces derniers, voire des macro-pores (phénomène d'échelle). D'autre part, lorsque les mesures sont réalisées sur des micro-composites (une fibre recouverte de PyC), il est possible qu'il existe des décohésions entre fibre et matrice, qui fausseraient l'interprétation des résultats et l'extraction des propriétés effectives de la matrice. De plus, ces expériences sont complexes à réaliser donc il se pose la question de leur reproductibilité sur plusieurs fibres.

Nous avons enfin étudié d'autres matériaux carbonés lamellaires tels que des graphènes polycristallins (GPCs) et des graphites nucléaires irradiés par des électrons (GNIs).

L'application de la méthode IGAR avec une frange plane unique dans le potentiel extérieur nous a dans un premier temps permis de générer une série de modèles de graphène

polycristallins (GPCs) ayant des tailles moyennes de grains allant de 1 à 5 nm, nano-poreux ou non (en jouant sur la densité et la vitesse de trempe). Les modules de Young calculés sur ces modèles, proches des modules longitudinaux des PyCs étudiés précédemment, nous ont permis de mieux comprendre la relation structure/propriété de ces derniers.

Les mécanismes de réparation des défauts au sein de ces modèles de GPCs ont été étudiés en détail par simulation à haute température. On a vu que certains types de défauts sont relativement stables même à 4000 K (*e.g.* les lignes de paires C_5/C_7) tandis que d'autres sont réparés en l'espace de quelques nanosecondes (*e.g.* Stone-Wales). Il semble en fait qu'à très haute température les structures évoluent jusqu'à des états contenant le moins possible d'hétérocycles nécessaires à l'accommodation des désorientations entre les grains hexagonaux.

Nous avons ensuite adapté la méthode IGAR afin de pouvoir étudier l'évolution structurale d'un graphite au cours d'un processus d'irradiation par les électrons. Au cours de l'irradiation, la nano-texture/-structure du GN est fortement endommagée : les longueurs des franges diminuent, les tortuosités augmentent, la désorientation inter-grains augmente, et l'anisotropie de forme des domaines cristallins et l'extension spatiale de la cohérence des orientations diminuent. Des cycles non hexagonaux, des dislocations vis et des défauts constitués d'atomes tétravalents se créent au cours de l'irradiation. Ces derniers semblent apparaître sur les zones de défauts (atomes non hexagonaux) préexistants. Nous avons aussi comparés les modèles de GNs irradiés à ceux des PyCs LRe étudiés et observé une certaine proximité entre les matériaux faiblement (respectivement fortement) irradiés et les PyCs traités à haute température (respectivement tels que préparés). Cette étude semble suggérer que les réorganisations nano-structurales observées lors du traitement thermique des PyCs suivent le mécanisme inverse de celui observé lors de l'endommagement par irradiation.

Faisons maintenant le bilan sur les méthodes utilisées.

Les méthodes d'analyse d'images utilisées dans cette thèse sont (i) l'analyse morphologique des franges et (ii) l'analyse des cohérences spatiales des orientations. L'analyse morphologique des franges des images HRTEM est une approche assez classique. Elle permet l'obtention d'indicateurs nano-texturaux tels que la distribution de longueurs et de tortuosités de franges (L_2 et τ). En revanche, l'analyse des cohérences spatiales des orientations présente un aspect novateur important. Elle permet l'obtention de la longueur moyenne de cohérence des domaines (ou USB) parallèlement et perpendiculairement aux franges (L_{aMOD} et L_{cMOD}) et de l'angle de désorientation moyenne inter-grains (β_{MOD}). Notons

que ce dernier est en fait relié au terme β , défini par Oberlin *et al.* [Oberlin 1984 b] il y a 30 ans, comme l'angle de désorientation moyen entre des cristallites voisins dans des carbones graphitables, et à notre connaissance il n'a jamais été mesuré jusqu'à cette présente étude, au moins de manière aussi systématique et quantitative. Une analyse plus minutieuse des courbes de différence d'orientation moyenne (MOD) peuvent aussi donner d'autres informations comme la texture des USB et la corrélation des orientations à grande distance.

VIII.2. Perspectives

Tout d'abord, pour des raisons de temps de calcul, nous avons dû étudier le traitement thermique du PyC LRe avec des modèles de petite taille (6,2 nm de côté), limitant considérablement la capacité de ces modèles à reproduire de manière précise la nanostructure de ces matériaux. Il serait donc intéressant de reconstruire des modèles de plus grande taille, au moins de 12,4 nm de côté comme cela a été fait pour les matériaux tels que préparés.

Toujours dans la même optique de mieux comprendre les réorganisations structurales se produisant lors du traitement thermique, il pourrait être intéressant de laisser évoluer les modèles de PyCs dans des simulations de DM à haute (voir très haute) température pendant plusieurs nanosecondes afin d'observer d'éventuels changements structuraux et d'étudier leurs mécanismes et cinétiques comme cela a été effectué dans le cas des graphènes polycristallins.

Ensuite, il faudrait étendre les calculs des propriétés mécaniques au domaine non élastiques (fracture, propagation de fissures, ...). En effet, il est pertinent d'étudier les mécanismes de ruptures, et notamment de regarder sur quels types de défauts se font les ruptures. Cette étude nécessite l'utilisation d'un potentiel adapté à la rupture, comme le potentiel SED-REBO, récemment implémenté au laboratoire par A. Gamboa (post-doctorant au LCTS).

Ensuite, l'influence des réseaux de dislocations sur les propriétés mécaniques et thermiques nécessiterait une étude approfondie (rôle de la nature, de la densité et de la répartition des dislocations). Pour cela, il est possible de reconstruire des modèles *ad hoc* de réseaux de dislocations afin de mieux comprendre et quantifier leur effet sur ces propriétés.

Les modèles de graphène polycristallins présentés dans ce travail sont très réalistes, en particulier si on les compare avec d'autres publiés dans la littérature. On peut toutefois leur trouver une trop faible taille de grains par rapport aux matériaux expérimentaux. Pour progresser vers le réalisme de ces modèles il faudrait certainement travailler avec des

systèmes de plus grande taille et mieux contrôler la distribution de taille des grains. Ce dernier point pourrait être atteint en couplant la trempe IGAR avec une méthode d'ensemencement, proche de celle utilisée dans la littérature.

Une étude des propriétés mécaniques de fracture sur les modèles générés dans cette thèse est en cours (réalisée par A. Gamboa, post-doctorant au LCTS).

L'étude sur les GNIs présentée dans ce mémoire est un premier essai qui semble prometteur et donne des résultats très satisfaisant, en tout cas d'un point de vue qualitatif. Afin d'en améliorer la portée, il faudrait tout d'abord reconstruire des modèles plus volumineux afin de mieux prendre en compte la nano-texture/-structure de ces matériaux, en particulier pour les faibles temps d'irradiation. Il serait également intéressant d'augmenter la fréquence d'acquisition des images HRTEM au cours de l'irradiation. Enfin, afin de réaliser une étape supplémentaire en terme de réalisme des modèles, il faudrait également disposer des densités expérimentales et être capables de mesurer les changements de dimensions dans les plans basaux (contraction) et dans la direction d'empilement (élongation) afin de pouvoir rendre compte de ces effets dans les simulations.

Comme nous l'avons vu, lors de cette thèse nous avons apporté un nouvel éclairage sur la nanostructure et la nano-texture de matériaux carbonés denses et anisotropes. Par contre les méthodes utilisées ne permettent pas à l'heure actuelle d'étudier des matériaux plus désordonnés du point de vue de la texture. Dans la suite, nous donnons quelques réflexions concernant l'extension de ces méthodes à ce type de matériaux et qui pourraient ouvrir la voie à l'étude de divers matériaux carbonés couvrant différents champs d'application comme les fibres de carbone, les pyrocarbones laminaires lisses, les suies ou noirs de carbones, les carbones activés, ...

Un point essentiel dans cette direction serait de mieux comprendre quelle est la relation entre une image HRTEM et la structure des modèles. On peut se rendre compte assez facilement qu'il y a une forte similitude entre les différentes visualisations des tranches des modèles présentées dans ce mémoire et les images simulées correspondantes. De plus, si l'on superpose une visualisation d'un modèle entier à son image simulée, on constate que la structure du modèle et l'image se superposent parfaitement. Comme on peut le voir sur la figure VIII.1, il semblerait qu'il y ait une correspondance entre les images HRTEM simulées et la densité atomique projetée des modèles (une simple projection ne donnerait pas de nuances de gris).

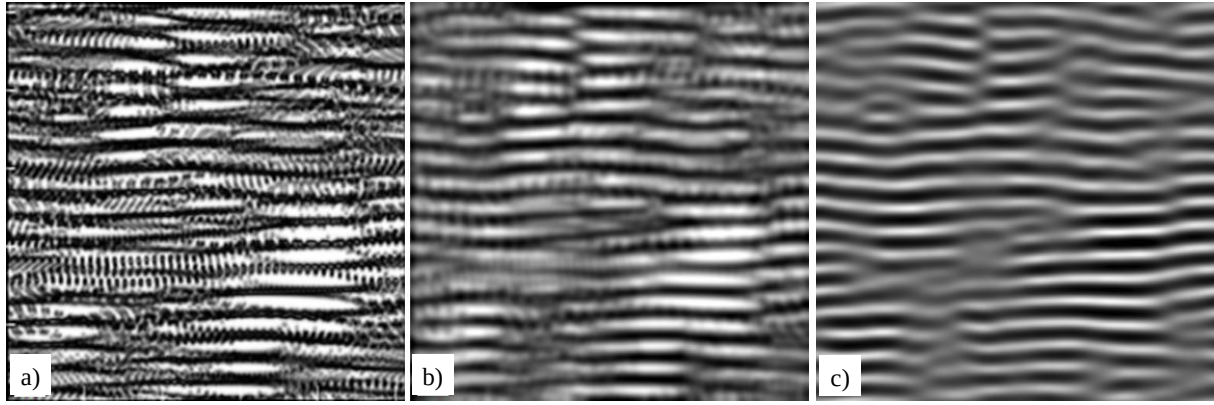


Figure VIII.1. Densité atomique projetée, a) avant et b) après filtrage passe-bande, moyennée à partir d'une simulation de DM à 2000 K, et c) image HRTEM simulée, à partir du modèle de PyC LRAP^S. Noir : forte densité ; blanc : densité nulle. (Adapté de [Farbos 2012]).

En particulier, en isolant une partie du modèle correspondant à ce que nous avons supposé comme étant une dislocation vis sur une image HRTEM simulée, on vérifie bien que cette partie du modèle est une dislocation vis (voir la figure VIII.2).

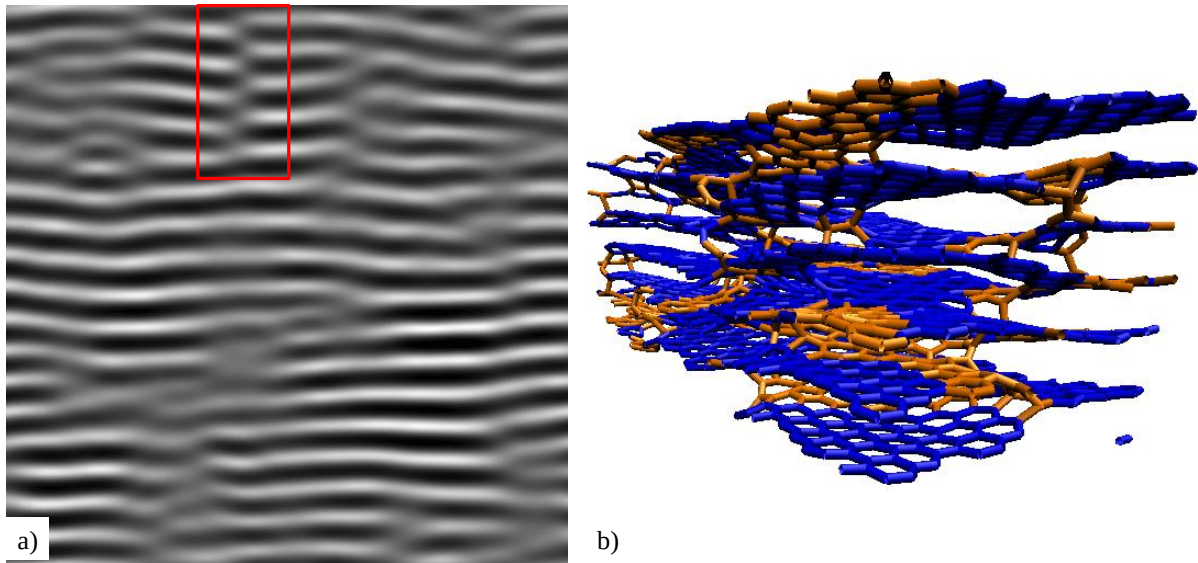


Figure VIII.2. a) Image HRTEM simulée à partir du modèle LRAP^S et b) partie du modèle atomique correspondant à la zone de l'image encadrée en rouge.

Afin de vérifier cette hypothèse de la correspondance entre les images HRTEM et la densité atomique projetée, nous avons reconstruit des modèles *ad hoc* de carbones lamellaires avec différentes épaisseurs, différents angles d'inclinaison, différentes topologies (des ondulations d'amplitudes et de fréquences diverses, des dislocations vis et des croisements), avec ou sans nano-pore, et en utilisant différents paramètres de simulation HRTEM (tension,

focale, rayon d'ouverture). *In fine*, nous avons trouvé que cette relation fonctionne bien pour les différentes topologies considérées. Cependant, (i) elle ne fonctionne que dans certaines conditions qui dépendent de l'épaisseur des échantillons et des paramètres de simulation HRTEM, et (ii) elle ne fonctionne plus parfaitement lorsqu'il y a des nano-pores car les zones de l'image HRTEM simulée correspondantes à ces nano-pores sont grises et non blanches (absence d'atome). Ces travaux mériteraient certainement d'être étendus.

Pour aller plus loin, une meilleure reconnaissance des zones amorphes, des pores, et des images de plans de réseaux perpendiculaires au faisceau électronique semble nécessaire afin d'étendre la méthode à des images plus complexes telles que des images HRTEM de suies ou des carbones activés. Il serait également intéressant de pouvoir déterminer des descripteurs texturaux fiables tels que L_{aMOD} et L_{cMOD} sur ces carbones moins ordonnés. Ces données pourraient servir à la construction d'images 3D basées sur des pavages 3D de texture contrôlée, et dans lesquels on peut facilement introduire des pores ... Par exemple, *via* cette approche nous avons reconstruit un modèle hautement texturé dont les propriétés nano-texturales sont proches de celles du PyC LReAP. Les modèles obtenus ont bien des caractéristiques nano-texturales/-structurales qui sont proches du PyC LRe AP. On pourrait alors de la même façon reconstruire des PyCs moins structurés (PyC LL) ou mêmes des suies, ... On pourrait également reconstruire des modèles avec des paramètres nano-texturaux bien définis et calculer leurs propriétés afin de dresser une base de données claire et complète reliant les caractéristiques nano-texturales/structurales aux propriétés, ...

Enfin une dernière perspective importante à mentionner est le changement d'échelle, qui semble absolument nécessaire afin de modéliser correctement les propriétés macroscopiques des matériaux (voir les résultats sur les propriétés élastiques). On peut imaginer pour cela une première étape à l'échelle mésoscopique où la représentation atomique serait substituée une représentation « gros grain » dans laquelle les domaines hexagonaux nanométriques seraient la brique de base.

Références

Références :

Sources bibliographiques

A :

[Abell 1985] G. C. Abell, Empirical Chemical Pseudopotential Theory of Molecular and Metallic Bonding, Physical Review B, 31 (10), 6184-6196, 1985.

[Acharya 1999] M. Acharya, M. S. Strano, J. P. Mathews, S. J. L. Billinge, V. Petkov, S. Subramoney, Simulation of Nanoporous Carbons: A Chemically Constrained Structure, Philosophical Magazine B, 79 (10), 1499-1518, 1999.

[Allen 1987] M. P. Allen, D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, 1987.

[Allinger 1989] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, Molecular Mechanics, The MM3 Force Field for Hydrocarbons.1, Journal of the American Chemical Society, 111 (23), 8551-9556, 1989.

[Allinger 1996] N. L. Allinger, K. Chen, J. H. Lii, An Improved Force Field (MM4) for Saturated Hydrocarbons, Journal of Computational Chemistry, 17 (5-6), 642-668, 1996.

[Ammar 2012] M. R. Ammar, J. N. Rouzaud, How to Obtain a Reliable Structural Characterization of Polished Graphitized Carbons by Raman Microspectroscopy, Journal of Raman Spectroscopy, 43 (2), 207-211, 2012.

[Andersen 1980] H. C. Andersen, Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, Journal of Chemical Physics, 72 (4), 2384-2393, 1980.

[Awasthi 1988] S. Awasthi, J. L. Wood, Carbon/Carbon Composites Materials for Aircraft Brakes, Advanced Ceramic Materials, 3 (5), 449-451, 1988.

B :

[Baladin 2008] A. A. Baladin, S. Ghosh; W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, Nano Letters, 8 (3), 902-907, 2008.

- [Banhart 1999] F. Bhanart, “Irradiation effects in carbon nanostructures”, Rep. Prog. Phys., 62, 1181–1221, 1999.
- [Banhart 2011] F. Bhanart, J. Kotakoski, A. V. Krashennnikov, Structural Defects in Graphene, American Chemical Society, 5 (1), 26-41, 2011.
- [Berendsen 1984] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath, Journal of Chemical Physics, 81 (8), 3684–3690, 1984.
- [Blakslee 1970] O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Selden, Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite, Journal of Applied Physics, 41 (8), 3373-3382, 1970.
- [Bokros 1977] J. C. Bokros, Carbon Biomedical Devices, Carbon, 15 (6), 355-371, 1977.
- [Bolotin 2008] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene, Solid State Communications, 146 (9), 351-355, 2008.
- [Bosak 2007] A. Bosak, M. Krisch, Elasticity of Single-Crystalline Graphite: Inelastic X-Ray Scattering Study, Physical Review B, 75 (15), 153408-1-153408-4, 2007.
- [Bourrat 1987 thèse] X. Bourrat, Contribution à l’Etude de la Croissance du Carbone en Phase Vapeur, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l’Adour, France, 1987.
- [Bourrat 2001] X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais, R. Naslain, The Role of Pentagons in The Growth of Laminar Pyrocarbon, Carbon, 39 (15), 2369 –2386, 2001.
- [Bourrat 2002] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé, Regenerative laminar pyrocarbon, Carbon, 40 (15), 2931-2945, 2002.
- [Bourrat 2006] X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, G. L. Vignoles, Low Temperature Pyrocarbons: a Review, Journal of the Brazilian Chemical Society, 17 (6), 1090-1095, 2006.
- [Bourrat 2006 b] X. Bourrat, J. M. Vallerot, F. Langlais, G. L. Vignoles, La Croissance des Pyrocarbones, L’Actualité Chimique n°295-296, 57-61, 2006.
- [Bourrat 2009] X. Bourrat, Pyrocarbon Performances and Characterization, Proceed. Carbon’09, World Conf on Carbon, Biarritz June 14-19, 2009, T11, ID 792.

- [Bouville 2014] F. Bouville, E. Maire, S. Meille, B. Van de Moortèle, A. J. Stevenson, S. Deville, Strong, Tough and Stiff Bioinspired Ceramics from Brittle Constituents, *Nature Materials* 13 (5), 508–514, 2014.
- [Brenner 1989] D.W. Brenner, Tersoff-type Potentials for Carbon, Hydrogen and Oxygen, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 141, 59-64, 1989.
- [Brenner 1990] D. W. Brenner, Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating The Chemical Vapor Deposition of Diamond Films, *Physical Review B*, 42 (15), 9458- 947, 1990.
- [Brenner 1992] D. W. Brenner, Erratum: Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films, *Physical Review B* 46 (3), 1948, 1992.
- [Brenner 2000] D. W. Brenner, The Art and Science of an Analytic Potential, *Physica Status Solidi B*, 217 (1), 23-40, 2000.
- [Brenner 2002] Brenner DW, Shenderova OA, Harrison JA, Stuart SJ, Ni B, Sinnott SB, A Second-Generation Reactive Empirical Bond Order (REBO) Potential Energy Expression for Hydrocarbons, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (4), 783–802, 2002.
- [Burchell 1993] T.D. Burchell, W.P. Eatherly, and J.P. Strizak, “The Effect of Neutron Irradiation on the Structure and Properties of Carbon-Carbon Composite Materials”, *Effects of Radiation on Materials: 16th International Symposium*, ASTM STP 1175, eds. K.S. Arvid, D.S. Gelles, and R.K. Nanstad, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993.
- [Burchell 2007] Burchell, T.D., Snead, L.L., The Effect of Neutron Irradiation Damage on the Properties of Grade NBG-10 Graphite. *J. Nucl. Mater.* 371, (1–3), 18–27, 2007.
- [Butyrin 2012] G. M. Butyrin, V. V. Konokotin, Porous Structure and Gas Permeability of Carbon-Carbon Base Composite Gravimol in Production Process High-Temperature Stages, *Refractories and Industrial Ceramics*, 53 (3) 175-180, 2012.

C :

[Cancado 2006] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta, General Equation for the Determination of the Crystallite Size L_a of Nanographite by Raman Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (16), 163106, 2006.

[Cavalier 2006] J. C. Cavalier, I. Berdoyes, E. Bouillon, Composites in Aerospace Industry, *Advances in Science and Technology*, 50, 153-162, 2006.

[CEA 2010] CLEFS CEA - N° 59 - ÉTÉ 2010.

[Chen 2010] J. Chen, B. Wang, High Quality Solid Texture Synthesis Using Position and Index Histogram Matching, *The Visual Computer*, 26, 253-262, 2010.

[Chollon 2014] G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, Chemical Vapour Infiltration and Mechanical Properties of Carbon Open-Cell Foams, *Carbon*, 66 (1), 18-30, 2014.

[Choury 1976] J. J. Choury, Carbon-Carbon Materials for Nozzles of Solid Propellant Rocket Motors, in *Proceedings of the AIAA/SAE 12th Propulsion Conference*, Palo Alto, CA 1976, AIAA Papers ref. 76-609, 1976.

[Christin 2002] F. Christin, Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites, *Adv. Eng. Mater.*, 4 (12), 903-912, 2002.

[Cohen-Tanugi 2012] D. Cohen-Tanugi, J. C. Grossman, Water Desalination across Nanoporous Graphene, *Nano Letters*, 2012.

[Cook 1999] S. D. Cook, R. D. Beckenbaugh, J. Redondo, L. S. Popich, J. J. Klawitter, R. L. Linscheid, Long-Term Follow-Up of Pyrolytic Carbon Metacarpophalangeal Implants, *Journal of Bone and Joint Surgery A*, 81 (5), 635-648, 1999.

[Cornell 1995] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5179-5197, 1995.

[Couzi 1998] J. Couzi, J. de Winne, B. Leroy, Improvements in Ablation Predictions for Reentry Vehicle Nostip, Proceedings of the Third Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles, 493-499 in ESA Conferences. Proceedings vol. SP-426, ESA, Noordwijk, The Netherlands, 1998.

D :

[DaCosta 2000 a] J. P. Da Costa, C. Germain, P. Baylou, Level Curve Tracking Algorithm for Textural Feature Extraction. In: Proceedings of the International Conference on Pattern Recognition, 921-924, Barcelona, Spain, September 2000.

[DaCosta 2000 b] J. P. Da Costa, O. Lavialle, C. Germain, P. Baylou, Bias Introduced by Mean Orientation Estimation Methods. In: Proceedings of EUSIPCO, Tampere, Finland, September 2000.

[DaCosta 2001 thèse] J. P. Da Costa. Analyse statistique de textures directionnelles. Application à la caractérisation de matériaux composites. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1, 2001.

[DaCosta 2001] J. P. Da Costa, C. Germain, P. Baylou, A Curvilinear Approach for Textural Feature Extraction: Application to the Characterization of Composite Material Images, in: Proc. of Quality Control and Artificial Vision (QCAV'2001), Le Creusot, France.

[DaCosta 2002] J. P. Da Costa, C. Germain, P. Baylou, Orientation difference statistics for texture description. In: Proceedings of the 16th International Conference on Pattern Recognition, Quebec, Canada, 1, 652-5, 2002.

[DaCosta 2004] J. P. Da Costa, C. Germain, P. Baylou, M. Cataldi, An Image Analysis Approach for the Structural Characterization of Pyrocarbons, in: Proceedings of Composite Testing (CompTest 2004), United Kingdom.

[DaCosta 2009] Synthèse de Textures Volumiques Anisotropes par Inference 2D/3D, J.-P. Da Costa, C. Germain, Journées Annuelles du Groupe d'Etudes du Traitement du Signal et des Images (GRETSI 2009), Dijon, 8-11 Septembre 2009.

[DaCosta 2010] J. P. Da Costa, C. Germain. Synthesis of Solid Textures Based on a 2D Example: Application to the Synthesis of 3D Carbon Structures Observed by Transmission

Electronic Microscopy, Proc. of SPIE, vol. 7538, Image Processing: Machine Vision Applications III, 10, 2010.

[DaCosta 2014] J. P. Da Costa, P. Weisbecker, B. Farbos, J. M. Leyssale, G. Vignoles, C. Germain, Investigating Carbon Materials Nanostructure Using Image Orientation Statistics, Carbon, 84, 160-173, 2015.

[Delhaès 2002] P. Delhaès, Chemical Vapor Deposition and Infiltration Processes of Carbon Materials, Carbon, 40 (5), 641-657, 2002.

[Dodson 1987] B.W. Dodson, Development of a Many-Body Tersoff-Type Potential for Silicon, Phys. Rev. B, 35, 2795, 1987.

[Dolton 1968] T. A. Dolton, H. E. Goldstein, R. E. Maurer, Thermodynamic Performance of Carbon in Hyperthermal Environments, Third AIAA Thermophysics Conference, Los Angeles, California, June 1968.

[Doux 1994] F. Doux. La Microscopie Electronique en Transmission au Service des Matériaux Carbonés, Analysis magazine, 22 (1), 31, 1994.

[Duffy 2010] D. M. Duffy, Fusion Power Materials, Advanced Materials and Processes 168 (7), 15-18, 2010.

[Dupel 1995] P. Dupel, X. Bourrat, R. Pailler, Structure of Pyrocarbon Infiltrated by Pulse-CVI, Carbon, 33 (9), 1193-1204, 1995.

E :

[Egami 2003] T. Egami, S.J.L. Billinge, Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials, Pergamon Press, Elsevier, Oxford, England, 2003.

F :

[Farbos 2012] B. Farbos, J.-M. Leyssale, J.-P. Da costa, G. L. Vignoles, Atomistic Models of Pyrolytic Carbons Obtained with the IGAR Method, Carbon 2012, Cracow, Poland, 20-25 June 2012.

[Farbos 2014] Farbos B, Weisbecker P, Fischer HE, Da Costa JP, Lalanne M, Chollon G, Germain C, Vignoles GL, Leyssale JM., Nanoscale Structure and Texture of Highly

Anisotropic Pyrocarbons Revisited with Transmission Electron Microscopy, Image Processing, Neutron Diffraction and Atomistic Modelling, Carbon, 80, 472-489, 2014.

[Faulon 1993] Faulon, J.-L., Carlson, G. A., Hatcher, P. G., Statistical Model for Bituminous Coal: A Three- Dimensional Evaluation of Structural and Physical Properties Based on Computer-Generated Structures, Energy Fuels, 7, 1062-1072 1993.

[Faulon 1994] Faulon, J.-L., Mathews, J. P., Carlson, G. A., Hatcher, P. G., Correlation Between Microporosity and Fractal Dimension of Bituminous Coal Based on Computer-Generated Models, Energy Fuels, 8, 408-414, 1994.

[Fernandez-Alos 2011] Fernandez-Alos V, Watson JK, vander Wal R, Mathews JP. Soot and Char Molecular Representations Generated Directly from HRTEM Lattice Fringe Images Using Fringe3D, Combustion and Flame, 158 (9), 1807-1813, 2011.

[Ferrari 2000] Ferrari A. C., Robertson J., Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon, Phys. Rev. B, 61 (20), 14095, 2000.

[Fillion 2000 thèse] A Fillion, Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques, Thèse N°2168 Université Bordeaux 1, 2000.

[Fitzer 1971] E. Fitzer, K. Mueller, W. Schaffer, Chapitre 5 : The Chemistry of the Pyrolytic Conversion of Organic Compounds to Carbon, dans P. L. Walker, Chemistry and Physics of carbon, M. Dekker inc., New-York, 7, 237-383, 1971.

[Franklin 1950] Franklin RE. The Interpretation of Diffuse X-Ray Diagrams of Carbon. Acta Crystallogr., 3 (2), 107–21, 1950.

[Franklin 1951] R. E. Franklin, Crystallite Growth in Graphitizing and Nongraphitizing Carbons, Proc. Roy. Soc. A209, 196, 1951.

[Franzblau 1991] Franzblau DS, Computation of Ring Statistics for Network Models of Solids. Phys Rev B., 44 (10), 4925, 1991.

[Freitas 2013] Freitas J., Communication au II French-Brazilian Carbon Workshop (Rio, July 2013).

G :

[Gallego 2011] N. Gallego, A Review of Stored Energy Release of Irradiated Graphite, Materials Science and Technology Division, ORNL/TM-2011/378, 2011.

[Gamboa 2014] « Fracture of Polycrystalline Graphene Simulated with an Accurate Interatomic Potential », A. Gamboa, B. Farbos, G. Vignoles, J.-M. Leyssale, Journées du Groupe Français d'Etude des Carbones (GFEC 2014), Nouan-le-Fuzelier, 12-15 Mai 2014.

[Gebert 2010] Gebert, J. M., Reznik, B., Piat, R., Viering, B., Weidenmann, K., Wanner, A., Deutschmann, O., Elastic constants of high-texture pyrolytic carbon measured by ultrasound phase spectroscopy, Carbon, 48 (12), 3647–3650, 2010.

[Gebhardt 1964] J. J. Gebhardt, J. M. Berry, Mechanical Properties of Pyrolytic Graphite, Rapport technique AD 437 144 ref. R64SDZ6, Space Sciences Laboratory, General Electric Missile & Space Division, 1964.

[Germain 2003] Germain C, Da Costa JP, Lavialle O, Baylou P. Multiscale Estimation of Vector Field Anisotropy Application to Texture Characterization. Signal Process, 83 (7), 1487-1503, 2003.

[Ghiringhelli 2005] L. M. Ghiringhelli, J. H. Los, A. Fasolino, E. J. Meijer, Improved Long-Range Reactive Bond-Order Potential for Carbon. II. Molecular Simulation of Liquid Carbon, Phys. Rev., B 72, 214103, 2005.

[Golecki 1997] Golecki Ilan, Rapid Vapor-Phase Densification of Refractory Composites, Materials Science & Engineering Reports R20, 37-124, 1997.

[Goma 1986] Goma J, Oberlin A., Characterization of Low Temperature Pyrocarbons Obtained by Densification of Porous Substrates, Carbon, 24 (2), 135-42, 1986.

[Gott 2003] Gott V. L., Alejo D. E., Cameron D. E., Mechanical Heart Valves: 50 Years of Evolution, Annals of Thoracic Surgery 76 (6), S2230-S2239, 2003.

[Granoff 1973] B. Granoff, H. O. Pierson, D. M. Schuster, The Effect of Chemical-Vapor-Deposition Conditions on the Properties of Carbon-Carbon Composites, Carbon, 11 (3), 177, 1973.

[Grantab 2010] R. Grantab, V. B. Shenoy, and R. S. Ruoff, Anomalous Strength Characteristics of Tilt Grain Boundaries in Graphene, *Science* 330, 946-948, 2010.

[Gross 2011] Gross T. S., Nguyen K., Buck M., Timoshchuk N., Tsukrov I. I., Reznik B., Piat R., Böhlke, T., Tension-compression anisotropy of in-plane elastic modulus for pyrolytic carbon, *Carbon* 49 (6), 2145–2147, 2011.

[Guellali 2008] Guellali M., Oberacker R., Hoffmann M. J., Influence of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Highly Textured Pyrocarbons Deposited During CVD at about 1100°C and above 2000°C, *Composites Science and Technology*, 68 (5), 1122-1130, 2008.

H :

[Halgren 1996] T. A. Halgren, Merck Molecular Force Field. I. Basis, Form, Scope, Parameterization, and Performance of MMFF94, *J. Comput. Chem.*, 17, 490-519, 1996.

[Han 2014] J. Han, S. Ryu, D. Sohn, and S. Im, Mechanical strength characteristics of asymmetric tilt grain boundaries in graphene, *Carbon* 68, 250-257, 2014.

[Harris 1999] P. J F Harris, On Charcoal, *Interdisciplinary Science Reviews*, 24 (4), 301-306, 1999.

[Hathcock 2000] Hathcock Joseph D., Metter Robert H., Winsek Peter M. – High Purity Carbon/Carbon Composite Useful as a Crucible Susceptor, brevets EP 1007225 A4 (2000), US 5858486 A (1999), WO 1998055238 A1 (1998).

[Hélary 2008] D. Hélary, O. Dugne, X. Bourrat, Advanced Characterization Techniques for SiC and PyC Coatings on High-Temperature Reactor Fuel Particles, *J. Nucl. Mater.*, 373, 150, 2008.

[Hench 1998] Hench L. L., Bioceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (7), 1705-1727, 1998.

[Hu 2003] Z.J. Hu, W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, B. Reznik, D. Gerthsen, Influence of Pressure, Temperature and Surface Area / Volume Ratio on the Texture of Pyrolytic Carbon Deposited from Methane, *Carbon*, 41, 749-758, 2003.

[Huang 2011] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, D. A. Muller, Grains and Grain Boundaries in Single-Layer Graphene Atomic Patchwork Quilts, *Nature*, 469, 389-393, 09718, 2011.

[Huang 2012] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, Graphene-Based Composites, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 666–686, 2012.

[Hwangbo 2014] Y. Hwangbo, C.-K. Lee, S.-M. Kim, J.-H. Kim, K.-S. Kim, B. Jang, H.-J. Lee, S.-K. Lee, S.-S. Kim, J.-H. Ahn, Fracture Characteristics of Monolayer CVD-Graphene, *Sci. Rep.*, 4, 4439, 2014.

I :

[Ito 2012] A. Ito, S. Okamoto, Mechanical Properties of Vacancy-Containing Graphene and Graphite Using Molecular Dynamics Simulations, *Proc. of the international MultiConference of Engineers and Computer Scientists vol. I, IMECS*, 2012.

[IUPAC PyC] IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997) 1995, 67, 502 ; PAC, 1995, 67, 473 (Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)) on page 502.

J :

[Jain 2006] Jain SK, Pellenq RJM, Pikunic JP, Gubbins KE, Molecular Modeling of Porous Carbons Using the Hybrid Reverse Monte Carlo Method, *Langmuir*, 22 (24), 9942-9948, 2006.

[Jain 2007] Jain SK, Gubbins KE, Ring Connectivity: Measuring Network Connectivity in Network Covalent Solids, *Langmuir*, 23 (3), 1123-30, 2007.

[Jenkins 1969] G. M. Jenkins, “Basal Plane Distortion in Pyrolytic Carbon”, *Carbon*, 7, 9–14, 1969.

[Jenkins 1973] G. M. Jenkins, “Deformation Mechanisms in Carbon”, *Chem. Phys., Carbon* 11, 189-242, 1973.

[Jorgensen 1984] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, C. J. Swenson, Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc. 106, 6638-6646, 1984.

[Jorgensen 1996] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, J. Am. Chem. Soc. 118 (45), 11225-11236, 1996.

[Jumel 2003] J. Jumel, M. Cataldi, J. P. Roger, G. Neuer, F. Lepoutre, F. Enguehart, Microscopic Thermal Characterization of Composites, Review of Scientific Instruments, 74 (1), 537, 2003.

K :

[Kelly 1962] B.T. Kelly, Physics of Graphite, Academic Press, New York and London, 1962.

[Kelly 1981] B.T. Kelly, Physics of Graphite, Applied Science Press, London, 1981.

[Kelly 2000] B.T. Kelly, B.J. Marsden, K. Hall, Irradiation Damage in Graphite due to Fast Neutrons in Fission and Fusion Systems, TECDOC-1154, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 2000.

[Kilaas 1987] R. Kilaas, Interactive Software for Simulation of High Resolution TEM Images. In: Geiss RH, editor. Proceedings of the 22nd Annual Conference of the Microbeam Analysis Society, 293-300, 1987.

[Kilaas 1998] R. Kilaas, Optimal and Near-Optimal Filters in High-Resolution Electron Microscopy, J. Microscopy, 190 (1-2), 45-51, 1998.

[Kim 2011] K. Kim, Z. Lee, W. Regan, C. Kisielowski, M. F. Crommie, A. Zettl, Grain Boundary Mapping in Polycrystalline Graphene, 5 (3), 2142–2146, 2011.

[Knight 1989] D. Knight, W. White, Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy, J. Mater. Res., 4 (2), 385-393, 1989.

[Knut 1973] Knut D., The Art of Computer Programming, (2nd edn). Addison-Wesley, Reading, MA. 1973.

[Kocbach 2009] L. Kocbach, S. Lubbad, Reactive Interatomic Potentials and their Geometrical Features, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2009.

[Koike 1994] J. Koike and D. F. Pedraza, “Dimensional Changes in Highly Oriented Pyrolytic Graphite Due to Electron-Irradiation”, J. Mater. Res. 9, 1899–1907, 1994.

[Kopf 2007] J. Kopf, C.W. Fu, D. Cohen-Or, O. Deussenn, D. Lischinski, T.T. Wong, Solid Texture Synthesis from 2D Exemplars, ACM SIGGRAPH, TOG, 26 (3), 2007.

[Kotakoski 2011] J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, U. Kaiser, J. C. Meyer, From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon, Phys. Rev. Lett., 106, 105505, 2011.

[Kotakoski 2012] J. Kotakoski, J. C. Meyer, Mechanical Properties of Polycrystalline Graphene Based on a Realistic Atomistic Model, Phys Rev B 85, 195447, 2012.

[Krasheninnikov 2002] Krasheninnikov, A. V.; Nordlund, K.; Keinonen, J. Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation, Phys. Rev. B, 65, 165423, 2002.

[Kudin 2001] Kudin, K. N.; Scuseria, G. E.; Yakobson, B. I. C₂F, BN, C Nanoshell Elasticity from Ab Initio Computations., Phys. Rev. B, 64, 235406, 2001.

[Kurasch 2012] S. Kurasch, J. Katokoski, O. Lehtinen, V. Skakalova, J.H. Smet, C.E. Krill, A.V. Krasheninnikov, V. Arkady, U. Kaiser, Atom-by-Atom Observation of Grain Boundary Migration in Graphene, Nano Lett., 12, 3168-3173, 2012.

[Kwatra 2005] V. Kwatra, I. Essa, A. Bobick and N. Kwatra. Texture Optimization for Example Based Synthesis, ACM Transactions on Graphics 24, 3 (Proc. SIGGRAPH), 795-802, 2005.

L :

[Latham 2008] C D Latham, M I Heggie, J A Gámez, I Suárez-Martínez, C P Ewels and P R Briddon, The Di-interstitial in Graphite, J. Phys. Condens., Matter, 20, 395220, 2008.

[Lavenac 2001] Lavenac J, Langlais F, Bourrat X, Naslain R., Deposition Process of Laminar Pyrocarbon from Propane, J Phys IV, 11 (Pr3), 1013-21, 2001.

[Lee 2008] Lee C.; Wei X.; Kysar J. W.; Hone J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, Science, 321, 385-388, 2008.

- [Lee 2013] G. H. Lee, R. C. Cooper, S. J. An, S. Lee, A. van der Zande, N. Petrone, A. G. Hammerberg, C. Lee, B. Crawford, W. Oliver, High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries, *Science*, 340 (6136), 1073, 2013.
- [Lee 2014] J. H. Lee, Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium, *Science* 344, 286, 1252268, 2014.
- [Legendre] Le matériau carbone : des céramiques noires aux fibres de carbone. André Legendre. Paris : Eyrolles, 1992.
- [LePoche 2003 thèse] H. Lepoche, Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse, Université Bordeaux1, PhD thesis, 2003.
- [Leyssale 2009] Leyssale JM, Da Costa JP, Germain C, Weisbecker P, Vignoles GL. An Image Guided Atomistic Reconstruction of Pyrolytic Carbons, *App Phys Lett*, 95 (23), 231912-1–3, 2009.
- [Leyssale 2012] Leyssale JM, Da Costa JP, Germain C, Weisbecker P, Vignoles GL. Structural Features of Pyrocarbon Atomistic Models Constructed From Transmission Electron Microscopy Images, *Carbon*, 50, 12, 4388-4400, 2012.
- [Leyssale 2014] J. M. Leyssale, G. L. Vignoles, A Large-Scale Molecular Dynamics Study of the Divacancy Defect in Graphene, *J. Phys. Chem. C*, 118, 8200-8216, 2014.
- [Leyssale 2014 b] (non publié)
- [Li 2008] A. Li, K. Norinaga, W. Zhang, O. Deutschmann, Modeling and Simulation of Materials Synthesis: Chemical Vapor Deposition and Infiltration of Pyrolytic Carbon, *Composites Science and Technology*, 68 (5), 1097-1104, 2008.
- [Li 2009] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, 324, 1312-1314, 2009.
- [Lieberman 1974] Lieberman ML, Pierson HO. Effect of Gas Phase Conditions on Resultant Matrix Pyrocarbons in Carbon/Carbon Composites, *Carbon*, 12 (3), 233-41, 1974.

[Lieberman 1975] M. L. Lieberman, H. O. Pierson, The Chemical Deposition of Carbon on Carbon Fibers, Carbon, 13, 159, 1975.

[Lier 2000] Lier, G. V.; Alsenoy, C. V.; Doren, V. V.; Greeblings, P. Ab initio Study of the Elastic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene. Chem. Phys. Lett., 326, 181, 2000.

[Lipson 1942] H. Lipson, A. R. Stokes, The Structure of Graphite, Proceedings of the Royal Society London A, 181 (A984), 101-105, 1942.

[Los 2003] J. H. Los, A. Fasolino, Intrinsic Long-Range Bond-Order Potential for Carbon: Performance in Monte Carlo Simulations of Graphitization, Phys. Rev. B, 68, 024107, 2003.

[Los 2005] J. H. Los, L. M. Ghiringhelli, E. J. Meijer, A. Fasolino, Improved Long-Range Reactive Bond-Order Potential for Carbon. I. Construction, Phys. Rev. B, 72, 214102, 2005.

M :

[Mallet-Ladeira 2014] Mallet-Ladeira P., Puech P., Weisbecker P., Vignoles G. L., Monthieux M., Behavior of Raman D Band for Pyrocarbons with Crystallite Size in the 2–5 nm Range, Applied Physics A, 114 (3), 759-763, 2014.

[Manocha 1998] Manocha L. M., Fitzer E., Carbon Reinforcements and C/C Composites 1st ed. Berlin: Springer; 1998.

[Mardia 2000] Mardia K. V., Jupp P. E., Directional Statistics. Chichester, UK:Wiley, 2000.

[Marsden 2005] B.J. Marsden, Li H. Fok, Irradiation Behavior and Structural Analysis of HTR/VHTR Graphite Core Components, in: 18th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 18), China, Beijing, August 7–12, 2005. SMiRT18-A01-7.

[Maslova 2012] Maslova O. A., Ammar M. R., Guimbretière G., Rouzaud J. N., Simon P. Determination of Crystallite Size in Polished Graphitized Carbon by Raman Spectroscopy, Phys. Rev. B 86, 134205, 2012.

[Marks 1996] Marks NA, McKenzie DR, Pailthorpe BA, Bernasconi M, Parrinello M. Microscopic Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon. Phys Rev Lett., 76, 768-771, 1996.

- [Marks 1997] Marks NA, Evidence for Subpicosecond Thermal Spikes in the Formation of Tetrahedral Amorphous Carbon, *Phys Rev B.*, 56 (5), 2441-2446, 1997.
- [Marks 2001] Marks NA, Generalizing the Environment-Dependent Interaction Potential for Carbon, *Phys Rev B.*, 63 (3), 035401–1–7, 2001.
- [Marks 2002] Marks NA, Cooper NC, McKenzie DR, McCulloch DG, Bath P, Russo SP, A Comparison of Density Functional, Tight-Binding and Empirical Methods for the Simulation of Amorphous Carbon, *Phys Rev B.*, 65, 075411, 2002.
- [Martin 1998] M. G. Martin, J. I. Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2569-2577, 1998.
- [McGreevy 1988] McGreevy RL, Pusztai L. Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures, *Mol Sim.*, 1, 359-367, 1988.
- [Mehlig 1992] B. Mehlig, D. J. Heermann, Hybrid-Monte-Carlo Method for Condensed-Matter systems B. Forrest, *Phys. Rev. B* 45, 679, 1992.
- [Metropolis 1953] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087-1092, 1953.
- [Meyer 2012] J. C. Meyer, F. Eder, S. Kurasch, V. Skakalova, J. Kotakoski, H. J. Park, S. Roth, A. Chuvilin, A. V. Krashenninnikov, U. Kaiser, Accurate Measurement of Electron Beam Induced Displacement Cross Sections for Single-Layer Graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 108, 196102, 2012.
- [Monthioux 1997] M. Monthioux, Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 137-182, 1997.
- [Mortazavi 2013] B. Mortazavi, S. Ahzi, Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: A molecular dynamics study, *Carbon* 63, 460-470, 2013.
- [Mrovec 2007] M. Mrovec, M. Moseler, C. Elsasserand, P.Gumbsch, Atomistic Modeling of Hydrocarbon Systems Using Analytic Bond-Order Potentials, *Progress in Materials Science*, 52, 230-254, 2007.

[Müller-Plathe 1997] Müller-Plathe F., A Simple Nonequilibrium Molecular Dynamics Method For Calculating The Thermal Conductivity, J Chem Phys, 106, 6082-6085, 1997.

N :

[Naslain 2004] Naslain R., Design, Preparation and Properties of Non-Oxide CMCs for Application in Engines and Nuclear Reactors: An overview. Compos Sci Technol., 64 (2), 155-70, 2004.

[Nath 1998] S. K. Nath, F. A. Escobedo, J. J. de Pablo, On the Simulation of Vapor–Liquid Equilibria for Alkanes, J. Chem. Phys. 108, 9905, 1998.

[Nemanich 1979] R. J. Nemanich, S. A. Solin, First- and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite, Phys. Rev. B, 20, 392, 1979.

[Novoselov 2004] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306, 666-669, 2004.

[Nguyen 2006] Nguyen, T.X; Bhatia, S. K. ; Jain, S. K.; Gubbins, K. E., Structure of Saccharose-Based Carbon and Transport of Confined Fluids: Hybrid Reverse Monte Carlo Reconstruction and Simulation Studies, Mol. Simul., 32, 567-577, 2006.

[Nguyen 2008] Nguyen T. X., Cohaut N., Bae J. S., Bhatia S. K., New Method for Atomistic Modelling of the Microstructure of Activated Carbons Using Hybrid Reverse Monte Carlo Simulation, Langmuir, 24 (15), 7912-7922, 2008.

O :

[Oberlin 1984] A. Oberlin, Carbonization and Graphitization, Carbon, 22 (6), 521-541, 1984.

[Oberlin 1984 b] Oberlin A., Goma J., Rouzaud J. N., Techniques for Studying Structures and Textures (Microtextures) of Carbon Materials, J Chim Phys, 81 (11-12), 701-10, 1984.

[Oberlin 1989] A. Oberlin. High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization, Chemistry and Physics of Carbon, Ed. Peter A. Thrower. Thrower, M. Dekker, New York, 22, 1-143, 1989.

[Oberlin 2002] Oberlin A., Pyrocarbons, Carbon, 40 (1) 7-24, 2002.

[O'Malley 1998] O'Malley B, Snook I. Reverse Monte Carlo Analysis of the Structure of Glassy Carbon Using Electron-Microscopy Data, *Phys Rev B*, 57 (22), 14148-14157, 1998.

[Opletal 2005] Opletal G, Petersen TC, McCulloch DG, Snook IK, Yarovsky I. The Structure of Disordered Carbon Solids Studied Using a Hybrid Reverse Monte Carlo Algorithm. *J Phys: Condens Matter*, 17 (17), 2605–2616, 2005.

[Ouseph 1998] P. J. Ouseph, “Observation of Prismatic Dislocation Loops in Graphite”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 169, 25–32, 1998.

[Ozcan 2005] Ozcan S., Krkoska M., Filip P., Frictional Performance and Local Properties of C/C Composites, in *Developments in Advanced Ceramics and Composites: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 26(8), Manuel E. Brito, Peter Filip, Charles Lewinsohn, Ali Sayir, Mark Opeka, William M. Mullins éditeurs, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. ISBN: 9781574982619, 127-138, 2008.

[Ozcan 2009] Ozcan S., Tezcan J., Filip P., Microstructure and Elastic Properties of Individual Components of C/C Composites, *Carbon*, 47 (15), 3403-3414, 2009.

[Ozcan 2009b] Ozcan S., Tezcan J., Howe J. Y., Filip P., Study on elasto-plastic behavior of different carbons types in carbon/carbon composites, in *Mechanical Properties and Processing of Ceramic Binary, Ternary, and Composite Systems: Ceramic Engineering and Science Proceedings* 29(2), Manuel E. Brito, Peter Filip, Charles Lewinsohn, Ali Sayir, Mark Opeka, William M. Mullins éditeurs, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. ISBN: 978-1-57498-261-9, pp.141 – 149, 2009.

P :

[Paget 1998] R. Paget, I. Longstaff, Texture Synthesis via a Noncausal Nonparametric Multiscale Markov Random Field, In *IEEE Transactions on Image Processing*, 7, 6, 925-931, 1998.

[Palmer 2009] Palmer JC, Brennan K, Hurley MM, Balboa A, Gubbins KE, Detailed Structural Models for Activated Carbons from Molecular Simulation, *Carbon*, 47 (12), 2904-2913, 2009.

- [Palmer 2010] Palmer JC, Llobet A, Yeon SH, Fischer JE, Shi Y, Gogotsi Y, Modeling the Structural Evolution of Carbide-Derived Carbons Using Quenched Molecular Dynamics, *Carbon*, 48 (4), 1116–1123, 2010.
- [Palotás 1996] Palotás AB, Rainey LC, Feldermann CJ, Sarofim AF, Vander Sande JB., Soot Morphology: An Application of Image Analysis in High-Resolution Transmission Electron Microscopy, *Microsc Res Tech*, 33 (3), 266-278, 1996.
- [Pappis 1961] J. Pappis, S. L. Blum, Properties of Pyrolytic Graphite, *Journal of the American Ceramic Society*, 44 (12), 592-597, 1961.
- [Paton 2014] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. Mendoza Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, *Nature Materials*, 13, 624–630, 2014.
- [Pei 2010] Q. X. Pei, Y. W. Zhang, V. B. Shenoy, A Molecular Dynamics Study of the Mechanical Properties on Hydrogen Functionalized Graphene, *Carbon*, 48, 898, 2010.
- [Perriot 2013] R. Perriot, X. Gu, Y. Lin, V. V. Zhakhovsky, I. I. Oleynik, Screened Environment-Dependent Reactive Empirical Bond-Order Potential for Atomistic Simulations of Carbon Materials, *PhysRevB*, 88, 064101, 2013.
- [Petersen 2003] Petersen TC, Yarovsky I, Snook IK, McCulloch DG, Opletal G., Structural Analysis of Carbonaceous Solids Using an Adapted Reverse Monte Carlo Algorithm, *Carbon*, 41 (12), 2403–2411, 2003.
- [Petersen 2004] Petersen TC, Yarovsky I, Snook IK, McCulloch DG, Opletal G., Microstructure of an Industrial Char by Diffraction Techniques and Reverse Monte Carlo Modelling, *Carbon*, 42, (12-13), 2457-2469, 2004.
- [Petersen 2007] Petersen TC, Snook IK, Yarovsky I, McCulloch DG, O'Malley B, Curved-Surface Atomic Modeling of Nanoporous Carbon, *J Phys Chem C*, 111 (2), 802-812, 2007.
- [Petkov 1999] Petkov V, DiFrancesco RG, Billinge SJL, Acharya M, Foley HC, Local Structure of Nanoporous Carbons, *Phil Mag B*, 79 (10), 1519-1530, 1999.

- [Pettifor 1999] D. G. Pettifor, I. I. Oleinik, Analytic Bond-Order Potentials beyond Tersoff-Brenner. I. Theory, Phys Rev B, 59, 8487, 1999.
- [Pierson 1993] H. O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes Properties, Processing and Applications, Park Ridge, USA: Noyes, 45, 1993.
- [Pierson 1999] Pierson H. O., Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications, 2nd Edition, Noyes/William Andrew (Elsevier), ISBN: 978-0-8155-1432-9, 1999.
- [Pikunic 2003] Pikunic J, Clinard C, Cohaut N, Gubbins KE, Guet JM, Pellenq RJM, Structural Modeling of Porous Carbons: Constrained Reverse Monte Carlo Method, Langmuir, 19 (20), 8565-8582, 2003.
- [Pompidou 2007] Pompidou S., Lamon J., Delayed Failure of Hi-Nicalon and Hi-Nicalon S Multifilament Tows and Single Filaments at Intermediate Temperatures (500-800°C), Composites Sci. Technol, 67 (10), 2052-2060, 2007.
- [Portilla 2000] Portilla J, Simoncelli EP. A Parametric Texture Model Based on Joint Statistics of Complex Wavelet Coefficients, Int J Comput Vis, 40 (1), 49, 2000.
- [Pradère 2009] Pradere C., Thermal properties of carbon fibers at very high temperature, Carbon, 47 (3), 737-743, 2009.
- [Pré 2013] P. Pré, G. Huchet, D. Jeulin, J. N. Rouzaud, M. Sennour, A. Thorel, A New Approach to Characterize the Nanostructure of Activated Carbons from Mathematical Morphology Applied to High Resolution Transmission Electron Microscopy Images, Carbon, 52, 239-258, 2013.
- [Prel 1999] Y. Prel, Structures composites pour le lanceur Ariane [AM5646] Matériaux à propriétés mécaniques, 1999.
- [Proffen 1997] Proffen T, Neder RB. DISCUS: a Program for Diffuse Scattering and Defect-Structure Simulation, J Appl Crystallogr, 30, 171-5, 1997.

Q :

[Quentrec 1975] B. Quentrec, C. Brot, New Method for Searching for Neighbors in Molecular Dynamics Computations, J. Comput. Phys., 13, 430-2, 1975.

R :

[Rasool 2013] Rasool, H. I., Ophus, C., Klug, W. S., Zettl, a, & Gimzewski, J. K. (2013). Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene, Nature communications, 4, 2811, 2013.

[Raynal 2009] P. I. Raynal, M. Monthieux, Multi-Scale Quantitative Analysis of Carbon Texture and Structure: II. Dark-Field Electron Imaging Analysis. Proc. World Carbon Conference, Carbon'09, June 14-19, Biarritz (France).

[Raynal 2010] Raynal P. I., Monthieux M., Da Costa J. P., Dugne O., Multi-Scale Quantitative Analysis of Carbon Structure and Texture: III. Lattice Fringe Imaging Analysis. Proceedings of Carbon 2010 Conference, Clemson, SC, USA, 11-16 July 2010, M. Thies ed.; 2010, ref. 627.

[Reddy 2006] Reddy C. D.; Rajendran S.; Liew K. M., Equilibrium Configuration and Elastic Properties of Finite Graphene, Nanotechnology, 17, 864-870, 2006.

[Reznik 2001] B. Reznik, D. Gerthsen, K. J. Hüttinger, Micro- and Nanostructure of the Carbon Matrix of Infiltrated Carbon Fiber Felts, Carbon, 39, 215-229, 2001.

[Reznik 2002] Reznik B, Hüttinger KJ., On the Terminology for Pyrolytic Carbon, Carbon, 40 (4), 617-36, 2002.

[Richter 2000] A. Richter, R. Ries, R. Smith, M. Henkel, B. Wolf, Diamond and Related Materials, 9, 2000. file-import-09-04-23.

[Rollin 2009] Rollin M., Jouannigot S., Lamon J., Pailler R., Characterization of Fibre/Matrix Interfaces in Carbon/Carbon Composites, Composites Science and Technology, 69 (9), 1442-1446, 2009.

[Roussel 2007] Roussel T, Didion A, Pellenq RJM, Gadiou R, Bichara C, Vix-Guterl C. Experimental and Atomistic Simulation Study of the Structural and Adsorption Properties of

Faujasite Zeolite-Templated Nanostructured Carbon Materialst, J Phys Chem C, 111 (43), 15863-15876, 2007.

[Rouzaud 1983] J.N. Rouzaud, A. Oberlin, C. Beny-Bassez, Carbon Films: Structure and Microtexture (Optical and Electron Microscopy, Raman Spectroscopy), Thin Solid Films, 105, 75-96, 1983.

[Rouzaud 1989] J. N. Rouzaud, A.Oberlin, Structure, Microtexture, and Optical Properties of Anthracene and Saccharose-Based Carbons, Carbon, 27 (4), 517-29, 1989.

[Rouzaud 2002] J. N. Rouzaud, C. Clinard, Quantitative High-Resolution Transmission Electron Microscopy: a Promising Tool for Carbon Materials Characterization. Fuel Process Technol, 77-78, 229-235, 2002.

[Ruiz-Vargas 2011] C. S. Ruiz-Vargas, H. L. Zhuang, P. Y. Huang, A. M. van der Zande, S. Garg, P. L. McEuen, D. A. Muller, R. C. H. anf J. Park, Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes, Science, 11, 2259, 2011.

S :

[Sauder 2001 thèse] C. Sauder, Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone. thèse N°2477 Université Bordeaux 1, 2001.

[Sauder 2005] C. Sauder, J. Lamon, R. Pailler, The tensile properties of carbon matrices at temperatures up to 2200°C, Carbon, 43 (10), 2054-2065, 2005.

[Sears 1992] V. F. Sears, Neutron Scattering Lengths and Cross Sections, Neutron News, 3 (3), 26-37, 1992.

[Sengupta 2011] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, Progress in Polymer Science, 36, 638–670, 2011.

[Shan 2013] Y. P. Shan, P. B. Tiwari, P. Krishnakumar, I. Vlassiuk, W. Z. Li, X. W. Wang, Y. Darici, S. M. Lindsay, H. D. Wang, S. Smirnov, J. He, Surface Modification of Graphene Nanopores for Protein Translocation, Nanotechnology, 24, 495102, 2013.

- [Shi 2008] Shi Y., A Mimetic Porous Carbon Model by Quench Molecular Dynamics Simulation, J Chem Phys, 128 (23), 234707, 2008.
- [Shim 2000] Shim HS, Hurt RH, Yang NYC, A Methodology for Analysis of 002 Lattice Fringe Images and its Application to Combustion-Derived Carbons, Carbon, 38 (1), 29-45, 2000.
- [Simmons 1975] Simmons M. G., Wang H., Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties, MIT Press, 1975.
- [Sinnott 1997] Sinnott, S. B. ; Colton, R. J.; White, C. T.; Shendeova, O. A.; Brenner, D. W.; Harrison, J. A., Atomistic Simulations of the Nanometer-Scale Indentation of Amorphous Carbon Thin Films, J Vac Sci Technol A, 15, 936, 1997.
- [Smith 2004] Smith MA, Foley HC, Lobo RF. A Simple Model Describes the PDF of a Non-Graphitizing Carbon, Carbon, 42 (10), 2041-2048, 2004.
- [Stackhouse 2010] S. Stackhouse, L. Stixrude, Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals, Rev. Miner. Geochem, 71, 253-269, 2010.
- [STAMP] Parallel Molecular Dynamics Code Developed at CEA (France).
- [Stillinger-Weber 1985] F. Stillinger, T. A. Weber, Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon, Phys. Rev. B, 31, 5262, 1985.
- [Stoller 2008] Stoller, M. D.; Park, S. J.; Zhu, Y. W.; An, J. H.; Ruoff, R. S., Graphene-Based Ultracapacitors, Nano Lett., 8 (10), 3498-3502, 2008.
- [Stone 1986] A. J. Stone, D. J. Wales, Theoretical Studies of Icosahedral C₆₀ and Some Related Species, Chemical Physics Letters, 128 (5-6), 501-503, 1986.
- [Stuart 2000] S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, A Reactive Potential for Hydrocarbons with Intermolecular Interactions, J. Chem. Phys., 112 (14), 6472-6486, 2000.
- [Suarez-Martinez 2011] I. Suarez-Martinez, N. A. Marks, Effect of microstructure on the thermal conductivity of disordered carbon, Applied Physics Letters, 99, 033101, 2011.

[Sun 1998] H. Sun, An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications - Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J. Phys. Chem. B*, 102 (38), 7338-7364, 1998.

[Swope 1982] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters, *J. Chem. Phys.*, 76 (1), 637-649, 1982.

T :

[Tanabe 1986] T. Tanabe, Radiation Damage of Graphite - Degradation of Material Parameters and Defect Structures *Physica Scripta T*, 64, 7-16, 1996.

[Tanabe 1996] T. Tanabe, “Radiation Damage of Graphite-Degradation of Material Parameters and Defect Structures”, *Physica Scripta*, T64, 7–16, 1996.

[Telling 2003] R H. Telling, C P. Ewels, A A. El-barbary and M I. Heggie, Wigner Defects Bridge the Graphite Gap, *Nature*, 2, 333-337, 2003

[Telling 2007] R. H. Telling and M. I. Heggie, “Radiation defects in graphite”, *Philosoph. Magazine*, 87, 4797–4846, 2007.

[Tersoff 1986] J. Tersoff, New Empirical Model for the Structural Properties of Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 632, 1986.

[Tersoff 1988] J. Tersoff, Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2879, 1988.

[Thomson 2000] K. T. Thomson, K. E. Gubbins, Modeling Structural Morphology Of Microporous Carbons by Reverse Monte Carlo, *Langmuir*, 16 (13), 5761-5773, 2000.

[Tombrel 1965] F. Tombrel, J. Rappeneau, Préparation et structure des pyrocarbones, Chap. XXV: 783-836 in *Les Carbones*, Adolphe Pacault (éd.), Masson 1965.

[Toth 2012] P. Toth, A. B. Palotás, J. Lighty, C. A. Echavarria, Quantitative Differentiation of Poorly Ordered Soot Nanostructures: a Semi-Empirical Approach, *Fuel*, 99, 1-8, 2012.

[Toth 2013] P. Toth, A. B. Palotas, E. G. Eddings, R. T. Whitaker, J. A. Lighty, A Novel Framework for the Quantitative Analysis of High Resolution Transmission Electron Micrographs of Soot II. Robust Multiscale Nanostructure Quantification, *Combust Flame*, 160 (5), 920-32, 2013.

[Tuinstra 1970] F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys*, 53 (3), 1126-1130, 1970.

U :

[Urita 2005] K. Urita, K. Suenaga, T. Sugai, H. Shinohara, and S. Iijima, “In Situ Observation of Thermal Relaxation of Interstitial-Vacancy Pair Defects in a Graphite Gap”, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 155502, 2005.

[Urs 2010] R. Urs, J. -P. Da Costa, J. -M. Leyssale, G. Vignoles, C. Germain, A Non Parametric Approach for 3D Texture Synthesis. 3D-IMS 2010 - 2nd Conference on 3D-Imaging of Materials and Systems 2010, Carcans-Maubuisson, France, D. Bernard ed., Sept 2010.

[Urs 2011] R. Urs, J. P. Da Costa, J. M. Leyssale, G. Vignoles et C. Germain, Algorithmes Non Paramétriques pour la Synthèse de Textures Volumiques à partir d’un Exemple 2D. XXIIIe Colloque GRETSI - Traitement du Signal et des Images, Bordeaux, Septembre 2011.

[Urs 2012] R. Urs, J. P. Da Costa, J. M. Leyssale, G. Vignoles, C. Germain, Nonparametric Synthesis of Laminar Volumetric Textures from a 2D Sample, In *Proceedings of British Machine Vision Conference*, 54. 1-54, 11, 2012.

[Urs 2013 thèse] R. D. Urs, Non-Parametric Synthesis of Volumetric Textures from a 2D Sample, Université Bordeaux1, PhD thesis, 2013.

V :

[Vallerot 2004 thèse] J. M. Vallerot, Matrice de Pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique, Université Bordeaux1, PhD thesis, 2004.

[Vallerot 2006] J. M. Vallerot, X. Bourrat, G. Chollon, A. Mouchon, Quantitative Structural and Textural Assessment of Laminar Pyrocarbons Through Raman Spectroscopy, Electron Diffraction and Few Other Techniques, *Carbon*, 44 (9), 1833-1844, 2006.

[VanderWal 2004] R. W. Vander Wal, A. J. Tomasek, M. I. Pamphlet, C. D. Taylor, W. K. Thompson, Analysis of HRTEM Images for Carbon Nanostructure Quantification, J Nanoparticle Research, 6, 555-568, 2004.

[vanDuin 2001] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard, J. Phys. Chem. A, ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, 105 (41), 9396-9409, 2001.

[vanDuin 2003] A. C. T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu, W. A. Goddard III, ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems, J. Phys. Chem. A, 107 (19), 3803-3811, 2003.

[Vaughan 1997] G. Vaughan, Chapitre 6 : Structures et liaisons du carbone dans ses états solides, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 209-247, 1997.

[Verlet 1967] L. Verlet, Computer 'Experiments' on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, Phys. Rev, 159, 98-103, 1967.

[Vignoles 2012] G. L. Vignoles, R. Paillet, F. Teyssandier, The Control of Interphases in Carbon and Ceramic Matrix Composites, in Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials and Systems VI (APMT6), T. Ohji and M. Singh, eds.; M. Halbig and S. Mathur, vol. eds., Ceram. Eng. Sci. Procs. 33 (8), 11-23, 2012.

[Vignoles 2014] G. L. Vignoles, P. Weisbecker, J. M. Leyssale, S. Jouannigot, G. Chollon, Les carbones pyrolytiques, Technical Engineering, NM3150, 2014, à paraître.

[Vitti 2009] Synthesizing 3D Image Representations of Dense Pre-Graphitic Carbons from HRTEM Images, R. Vitti, J. P. Da Costa, C. Germain, G. Vignoles, P. Weisbecker, J. M. Leyssale, Carbon 2009, Biarritz, 14-19 Juin 2009, in Carbon 2009 Proceedings, M. Monthieux ed., 2009, ref. 10.

W :

[Wallace 1966] P. R. Wallace, "Configuration of interstitial atoms in irradiated graphite", Solid State Commun., 4, 521-524, 1966.

[Warren 1941] B. E. Warren, X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices, Phys. Rev, 59 (9), 693-8, 1941.

[Warren 1966] Warren P. M., Crystal physics of interaction processes, New York, Academic Press, 1966.

[Wei 2000] L. Y. Wei, M. Levoy, Fast Texture Synthesis Using Tree-Structured Vector Quantization. In: SIGGRAPH '00: Proceedings of the 27th annual conference on computer graphics and interactive techniques, 479-488, 2000.

[Wei 2003] L. Y. Wei, M. Levoy, Texture Synthesis from Multiple Sources, Proceedings of ACM SIGGRAPH Sketches & Applications, New York, 2003.

[Wei 2012] Y. Wei, J. Wu, H. Yin, X. Shi, R. Yang, M. Dresselhaus, The nature of strength enhancement and weakening by pentagon–heptagon defects in graphene, Nat. Mater., 11, 759-763, 2012.

[Weisbecker 2012] P. Weisbecker, J. M. Leyssale, H. E. Fischer, V. Honkimäki, M. Lalanne, G. L. Vignoles, Microstructure of Pyrocarbons from Pair Distribution Function Analysis Using Neutron Diffraction, Carbon, 50, 1562-73, 2012.

[Weisbecker 2012 b] P. Weisbecker, M. Lalanne, B. Farbos, G. Chollon, J. M. Leyssale, G. L. Vignoles, H. E. Fischer, A Pair Distribution Function Approach to Pyrocarbon Structure Using Neutron Diffraction. Procs. Carbon 2012 Conference, S. Blazewicz & E. Frackowiak eds., ref. 430, 2012.

[Wen 2008] K. Wen, J. Marrow, B. Marsden, Microcracks in Nuclear Graphite and Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG), J. Nucl. Mater, 381, 199-203, 2008.

[Wood 1968] W. W. Wood, Monte Carlo Calculations for Hard Disks in the Isothermal-Isobaric Ensemble, J. Chem. Phys., 48, 415, 1968.

X :

[Xia 1999] Y. Xia, Y. Ma, Y. Xing, C. Tan, L. Mei, Growth and Defect Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes, Phys Rev B, 61 (16), 11088, 1999.

[Xu 2009] Xu, Z. Graphene Nano-Ribbons under Tension, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6, 1-3, 2009.

[Xu 2013] L. Xu, N. Wei, Y. Zheng, Mechanical properties of highly defective graphene: from brittle rupture to ductile fracture, *Nanotechnology*, 24 (50), 505703, 2013.

[Xu 2014] X. Xu, L. F.C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. T. Bui, R. Xie, J. T.L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li, B. Ozyilmaz, Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene, *Nature Communications*, 5, 3689, 1-6, 2014.

Y :

[Yamaguchi 1998] Y. Yamaguchi, S. Maruyama, A Molecular Dynamics Simulation of the Fullerene Formation Process, *Chem Phys Lett*, 286, 336-342, 1998.

[Yu 2008] Yu, Q. K. ; Lian, J. ; Siriponglert, S. ; Li, H. ; Chen, Y. P.; Pei, S. S., Graphene Segregated on Ni Surfaces and Transferred to Insulators, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 113103, 2008.

Z :

[Zaitsev 1977] G. G. Zaitsev, V. N. Barabanov, Elastic Constants of Pyrolytic Graphite, *Strength of Materials*, 9 (12), 1510-1511, 1977.

[Zhang 2013] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications, *Account of Chemical Research*, 46 (10), 2329–2339, 2013.

[Zetterström 2005] P. Zetterström, S. Urbonaite, F. Lindberg, R. G. Delaplane, J. Leis, G. Svensson, Reverse Monte Carlo Studies of Nanoporous Carbon from TiC. *J Phys: Condens Matter*, 17, 3509-3524, 2005.

[Zhang 2003] W. G. Zhang, K. J. Hüttinger, Densification of a 2D Carbon Fiber Preform by Isothermal, Isobaric CVI: Kinetics and Carbon Microstructure, *Carbon*, 41 (12), 2325–2337, 2003.

Sites internet

[Herakles] Sté HERAKLES, <http://www.herakles.com/espace>

[Herakles plaquette 2013] <http://www.herakles.com/IMG/pdf/HERAKLES-12p-fr.pdf>
(consulté le 28 Août 2013).

[Mersen 2014] Sté MERSEN, <http://www.mersen.com/produits/solutions-et-materiauxavances-pour-hautes-temperatures/produits-en-composite-carbone-carbone.html>
(consultée le 16 Mai 2014).

[PyroMaN projet] Projet PyroMaN, <http://www.pyroman.cnrs.fr>

[Wade 2014] WADE Mark (17 November 2011)
<http://www.astronautix.com/engines/rl10b2.htm> (consultée le 16 Mai 2014).

Outils logiciels

[NCEMSS] Kilaas, Roar, & O'Keefe, Michael A. **NCEMSS** (version Unix/X11), Univ. California, Berkeley, CA, USA.

Liste des publications / communications et projets de publications

Liste des publications / communications et projets de publications

E C R I T

Articles parus dans une revue internationale à comité de lecture : 2

2. « Investigating carbon materials nanostructure using image orientation statistics », J.P. DA COSTA, P. WEISBECKER, B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, G. VIGNOLES, C. GERMAIN, Carbon (2015), vol. 84, pp. 160-173.

1. « Nanoscale structure and texture of highly anisotropic pyrocarbons revisited with transmission electron microscopy, image processing, neutron diffraction and atomistic modeling », B. FARBOS, P. WEISBECKER, H. E. FISCHER, J.-P. DA COSTA, M. LALANNE, G. CHOLLON, C. GERMAIN, G. L. VIGNOLES, J.-M. LEYSSALE, Carbon (2014), vol. 80, pp. 472-489.

Articles en préparation :

D'autres publications basées sur les résultats de cette thèse devraient voir le jour dans les prochains mois. Elles concerneront :

1- Les propriétés mécaniques et thermiques calculées à partir des modèles atomiques (Chapitre V).

2- La relation structure/propriétés élastiques dans les graphènes polycristallins (Chapitre VI).

3- L'évolution structurale et texturale du graphite au cours de l'irradiation par les électrons (Chapitre VII).

Proceedings d'actes de conférences internationales : 3

3. « Analysis and molecular modeling of pyrolytic carbons nanotextures », J.-M. LEYSSALE, B. FARBOS, J.-P. DA COSTA, P. WEISBECKER, G. CHOLLON, G. L. VIGNOLES, Procs. HT-CMC8, Xi'An, Chine, 22-26 Septembre 2013, LT Zhang and DL Jiang eds., Ceram. Trans. (2014) vol. 248, pp. 42-50.

2. « A computational study of defects and their mobility in bulk and nano-carbons », J.-M. LEYSSALE, B. FARBOS, P. WEISBECKER, J.-P. DA COSTA, C. GERMAIN, G.

VIGNOLES, Carbon 2013, Rio de Janeiro, Brésil, 14-19 Juillet 2013, L. Depine de Castro ed., n° 593 (2013).

1. « HRTEM and Neutron diffraction: complementary tools for the production and validation of atomistic structural models of pyrocarbons », P. WEISBECKER, B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, G. VIGNOLES, H. E. FISCHER, Carbon 2013, Rio de Janeiro, Brésil, 14-19 Juillet 2013, L. Depine de Castro ed., n° 111 (2013).

O R A L

(La personne soulignée a fait la présentation)

Conférences internationales : 9

9. « Nanotexture of Pyrolytic Carbon Matrices: a review of characterization and modeling studies », G. L. VIGNOLES, J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, M. MONTHIOUX, P. WEISBECKER, P. PUECH, H. E. FISCHER, S. JOUANNIGOT, P. MALLET-LADEIRA, B. FARBOS, R. D. URS, M. LALANNE, A. GAMBOA, G. CHOLLON, Carbon 2014, Jeju, Corée, Juillet 2014.

8. « From images to property computations in Carbon-Carbon composites at various scales », G. L. VIGNOLES, J.-M. LEYSSALE, B. FARBOS, P. WEISBECKER, J.-P. DA COSTA, O. CATY, G. COUEGNAT, M. CHARRON, P. ENGERAND, CIMTEC 2014 – 13th International Congress on Ceramics, Montecatini Terme, Italie, 8-13 Juin 2014.

7. « Analysis and molecular modeling of pyrolytic carbons nanotextures », J.-M. LEYSSALE, B. FARBOS, J.-P. DA COSTA, P. WEISBECKER, G. CHOLLON, G. L. VIGNOLES, HT-CMC8, Xi'An, Chine, 22-27 Septembre 2013.

6. « A computational study of defects and their mobility in bulk and nano-carbons », J.-M. LEYSSALE, B. FARBOS, P. WEISBECKER, J.-P. DA COSTA, C. GERMAIN, G. VIGNOLES, Carbon 2013, Rio de Janeiro, Brésil, 14-19 Juillet 2013.

5. « HRTEM and Neutron diffraction: complementary tools for the production and validation of atomistic structural models of pyrocarbons », P. WEISBECKER, B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, G. VIGNOLES, H. E. FISCHER, Carbon 2013, Rio de Janeiro, Brésil, 14-19 Juillet 2013.

4. « A Pair Distribution Function approach to pyrocarbon structure using neutron diffraction », P. WEISBECKER, M. LALANNE, B. FARBOS, G. CHOLLON, J.-M. LEYSSALE, G. VIGNOLES, H. E. FISCHER, Carbon 2012, Cracow, 20-25 Juin 2012.

3. « Nanostructure of laminar pyrocarbons from experiments and atomistic modeling », J.-M. LEYSSALE, P. WEISBECKER, M. LALANNE, B. FARBOS, J.-P. DA COSTA, C. GERMAIN, G. CHOLLON, H. E. FISCHER, G. L. VIGNOLES, Carbon 2012 spinoff workshop on « Order/disorder in Bulk Carbons », AGH Cracovie, Pologne, 15-16 Juin 2012.

2. « Comparison between atomistic models of pyrolytic carbons and HRTEM images », B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, P. WEISBECKER, C. GERMAIN, G. VIGNOLES, Carbon 2012 spinoff workshop on « Order/disorder in Bulk Carbons », AGH Cracovie, Pologne, 15-16 Juin 2012.

1. « Atomistic reconstruction of pyrocarbons: from imaging to property computation », J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, B. FARBOS, C. GERMAIN, G. L. VIGNOLES, 36th International Conference on Advanced Ceramics & Composites – ICACC’12, Daytona Beach, FL, January 22-27, 2012

Poster en conférence internationale : 2

2. « Properties of a regenerative pyrocarbon before and after heat treatments using atomistic simulations », B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, P. WEISBECKER, C. GERMAIN, G. V., ECSSC14, Bordeaux, France, 7-10 Juillet 2013.

1. « Atomistic models of pyrolytic carbons obtained with the IGAR method », B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, G. L. VIGNOLES, Carbon 2012, Cracow, Poland, 20-25 June 2012.

Conférences nationales : 5

5. « Fracture of polycrystalline graphene simulated with an accurate interatomic potential », A. GAMBOA, B. FARBOS, G. VIGNOLES, J.-M. LEYSSALE, Journées du Groupe Français d’Etude des Carbones (GFEC 2014), Nouan-le-Fuzelier, 12-15 Mai 2014.

4. « Nanotexture et propriétés mécaniques des pyrocarbones : caractérisations et modélisations », G. L. VIGNOLES, J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, P. WEISBECKER,

S. JOUANNIGOT, B. FARBOS, M. LALANNE, A. GAMBOA, G. CHOLLON, Journées du Groupe Français d'Etude des Carbones (GFEC 2014), Nouan-le-Fuzelier, 12-15 Mai 2014.

3. « Analyse texturale des pyrocarbones laminaires par corrélation d'orientations sur clichés HRTEM », J.-P. DA COSTA, P. WEISBECKER, B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, C. GERMAIN, G. L. VIGNOLES, Colloque du Groupe Français d'Etudes des Carbones (GFEC), Voreppe, 13-16 Mai 2013.

2. « Modèles atomistiques de carbones pyrolytiques obtenus par la méthode IGAR », B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, P. WEISBECKER, C. GERMAIN, G. VIGNOLES, Réunion SIMADES V, CINaM Marseille, 12-13 Décembre 2012.

1. « Modèles atomistiques de carbones pyrolytiques obtenus par la méthode IGAR », B. FARBOS, J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, P. WEISBECKER, C. GERMAIN, G. L. VIGNOLES Journées du Groupe Français d'Etudes des Carbones (GFEC 2012), Houffalize (Belgique), 1-4 Octobre 2012.

Annexes

Liste des annexes :

A.I. Microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) des PyCs laminaires (LR, LRe, LL et LS).

A.II. Images TEM en modes champ sombre (DF) des trois principaux PyCs de basse température (LR, LL et LRe).

A.III. Fonctions de distribution de paires ($r^2G(r)$) et facteurs de structure ($S(Q)$) des PyCs LR, LL et LRe tels que préparés (AP) et traités thermiquement (HT).

A.IV. Spectres Raman des différents PyCs LR et LRe étudiés dans ce mémoire.

A.V. Histogrammes normalisés des cartes d'orientations des différents PyCs étudiés, obtenus à partir des images synthétisées 3D.

A.VI. Histogrammes normalisés des niveaux de gris (affichées entre 245 et 255) des cartes de confiances associées au champ des orientations locales des différents PyCs étudiés, obtenus à partir des images synthétisées 3D.

A.VII. Captures d'écran des petits modèles (~25000 atomes) de PyCs AP purement carbonés.

A.VIII. Comparaison des images HRTEM, a et b) expérimentales, et c et d) simulées à partir des petits modèles purement carbonés.

A.IX. Coefficients de Poisson « bruts » obtenus lors des simulations de traction hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite et de PyCs.

A.X. Coefficients de Poisson « théoriques » obtenus lors des simulations de traction hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite et de PyCs.

A.XI. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression dans le plan et les réponses en déformation selon l'autre axe du plan, pour les modèles de graphite et de PyCs.

A.XII. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression dans le plan et les réponses en déformation transverses, pour les modèles de graphite et de PyCs.

A.XIII. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite et de PyCs.

A.XIV. Modules de compressibilité longitudinaux « théoriques » pour les modèles de graphite et de PyCs.

A.XV. Modules de compressibilité transverses « théoriques » pour les modèles de graphite et de PyCs.

Annexes :

A.I. Microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) des PyCs laminaires (LR, LRe, LL et LS).

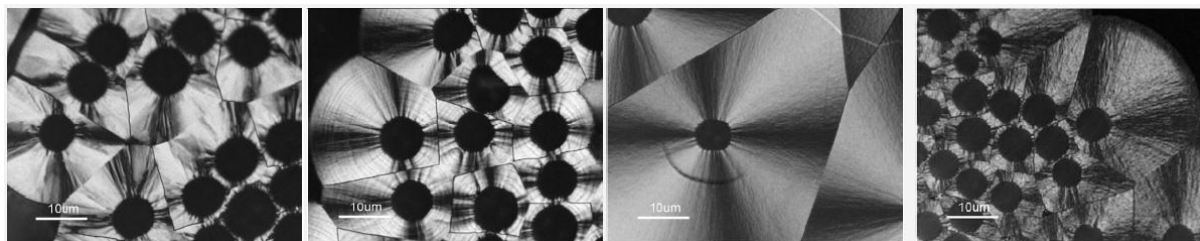


Figure A.I. PyCs laminaires rugueux (LR), régénéré (LRe), lisse (LL) et sombre (LS) en MOLP polariseur et analyseur croisés. (Tiré de [Vignole 2014]).

A.II. Images TEM en modes champ sombre (DF) des trois principaux PyCs de basse température (LR, LL et LRe).

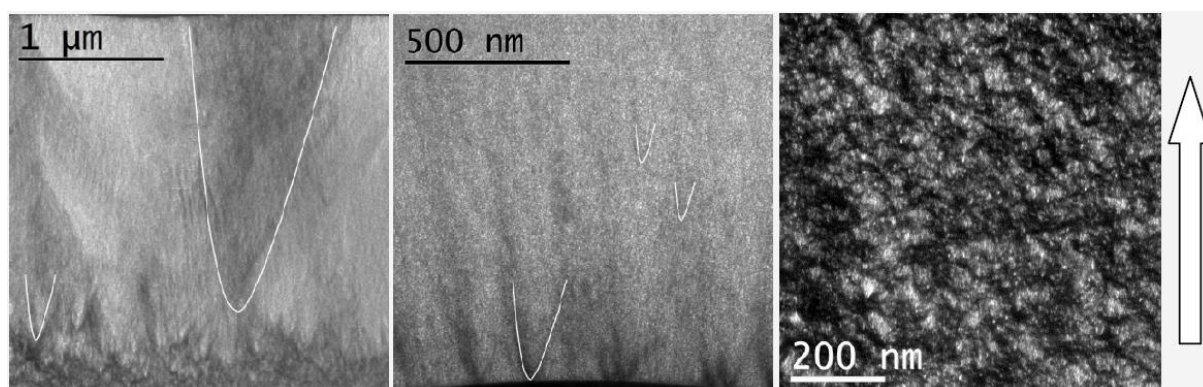


Figure A.II. Images TEM en fond noir des PyC LR, LRe et LL. La flèche indique la direction de croissance des dépôts. (Tiré de [Vignole 2014]).

A.III. Fonctions de distribution de paires ($r^2G(r)$) et facteurs de structure ($S(Q)$) des PyCs LR, LL et LRe tels que préparés (AP) et traités thermiquement (HT).

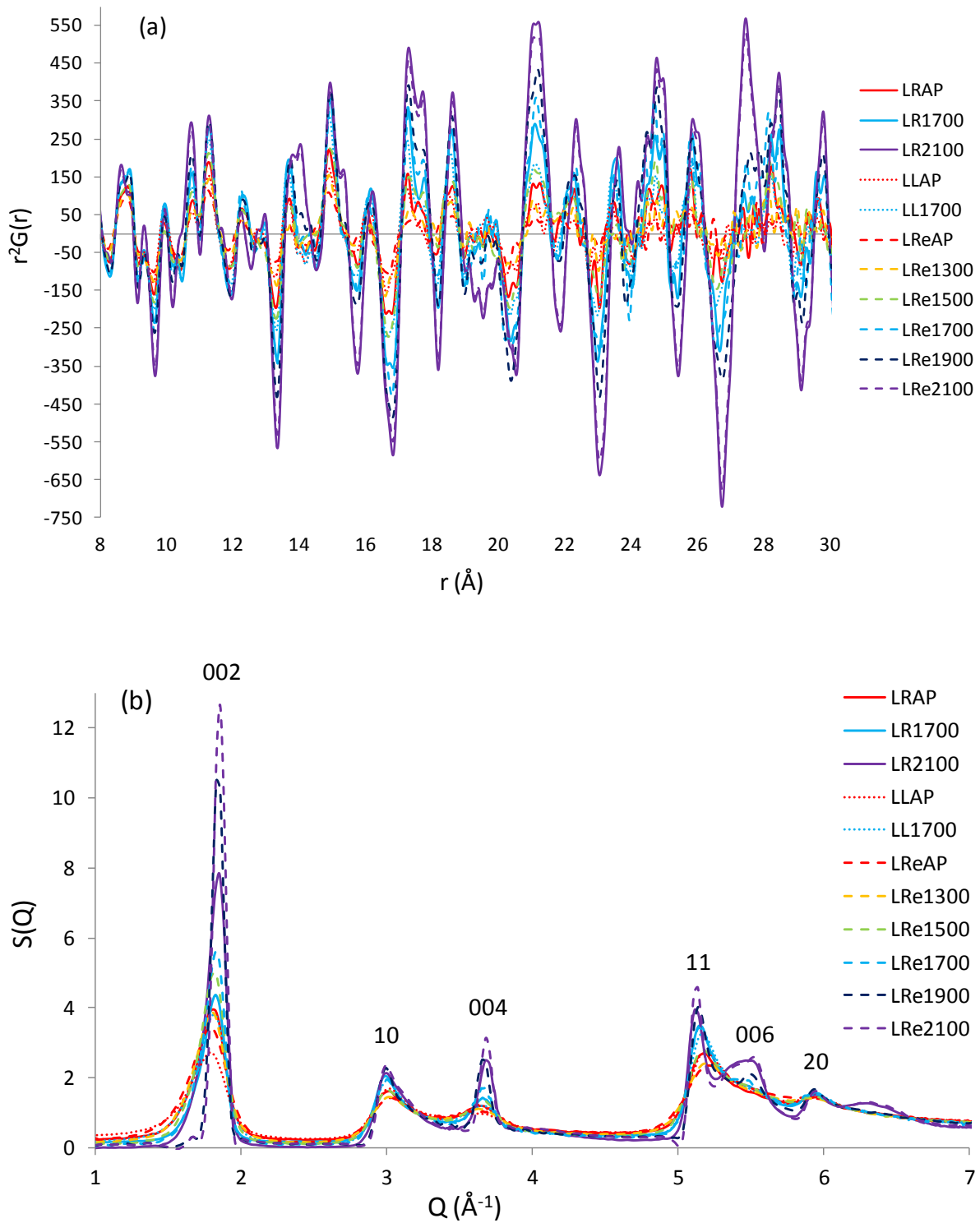


Figure A.III. Courbes de (a) $r^2G(r)$ et (b) $S(Q)$ obtenues par diffraction des neutrons (DN) pour les PyCs LR, LL et LRe tels que préparés (AP) et traités thermiquement (HT) entre 1300 et 2100°C. Les PyC LR, LL et LRe sont respectivement en traits pleins, en tirets et en

pointillés. Les PyCs AP et les PyCs HT sont représentés respectivement avec des couleurs allant du rouge au violet. (Obtenues par Weisbecker *et al.* (non publié)).

A.IV. Spectres Raman des différents PyCs LR et LRe étudiés dans ce mémoire.

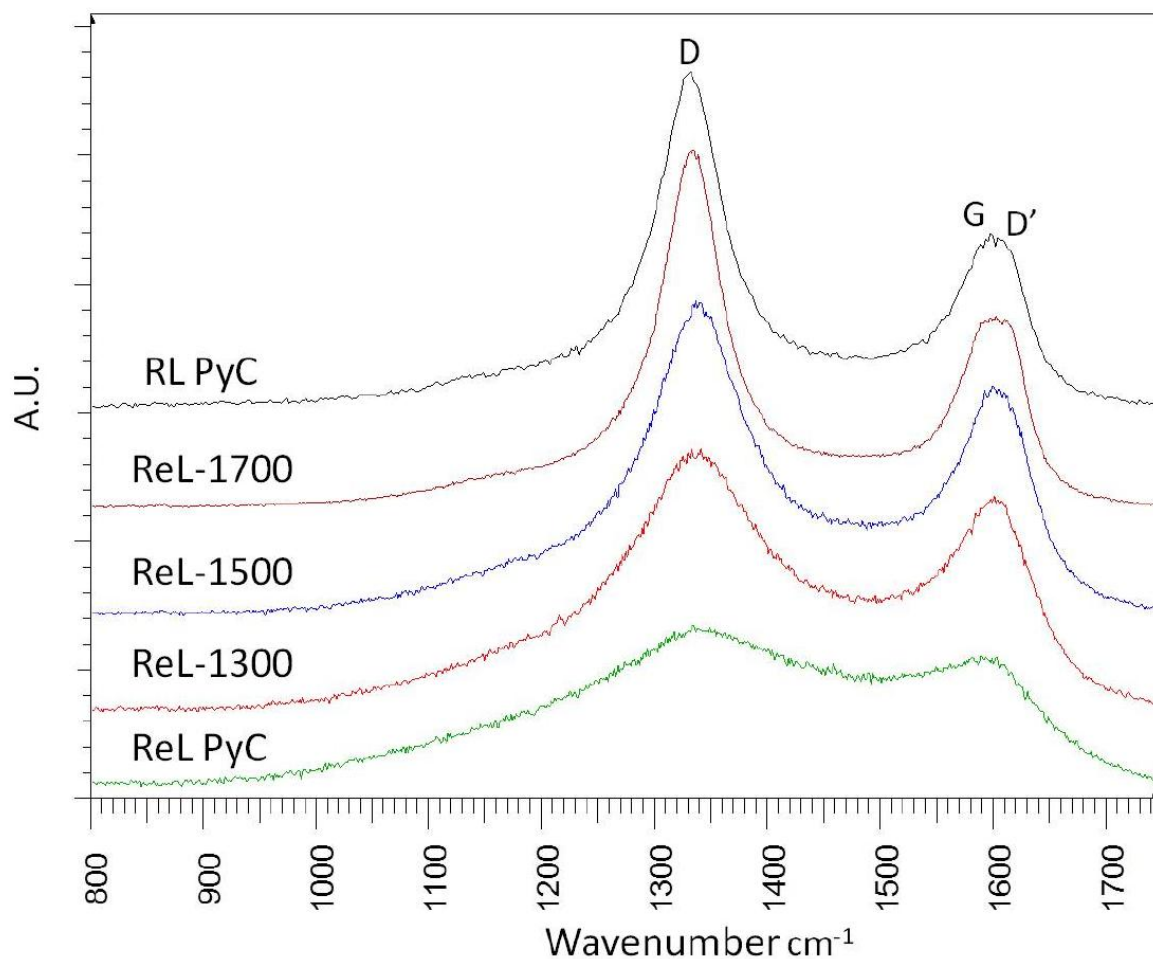


Figure A.IV. Spectres Raman (et assignation des bandes) des différents PyCs LR et LRe étudiés dans ce mémoire. (Tiré de Farbos *et al.* [Farbos 2014]).

A.V. Histogrammes normalisés des cartes d'orientations des différents PyCs étudiés, obtenus à partir des images synthétisées 3D.

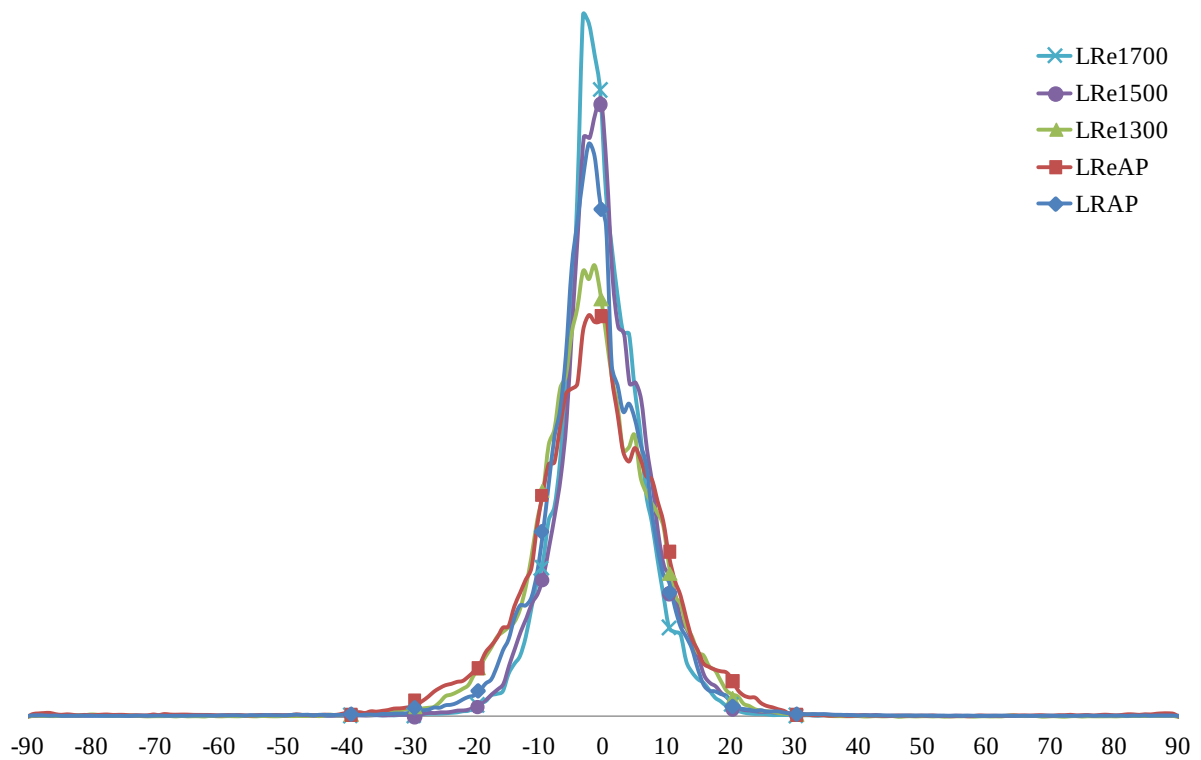


Figure A.V. Histogrammes normalisés des cartes d'orientations des différents PyCs étudiés, obtenus à partir des images synthétisées 3D.

A.VI. Histogrammes normalisés des niveaux de gris (affichées entre 245 et 255) des cartes de confiance associées au champ des orientations locales des différents PyCs étudiés, obtenus à partir des images synthétisées 3D.

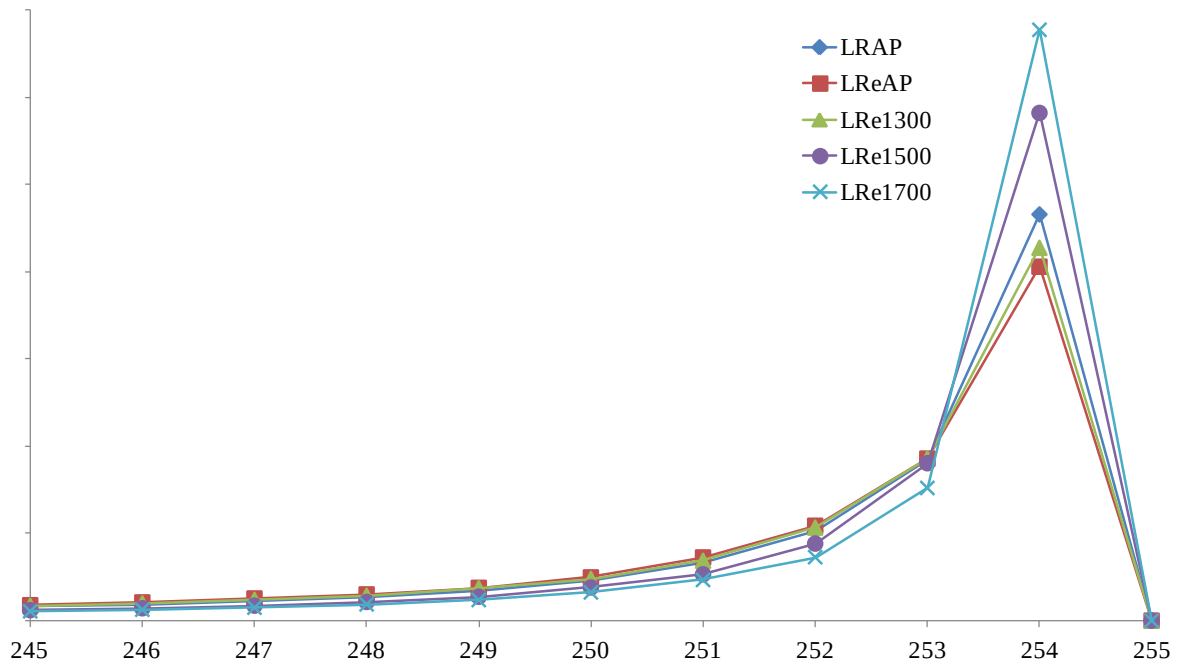


Figure A.VI. Histogrammes normalisés des niveaux de gris (affichées entre 245 et 255) des cartes de confiance associées au champ des orientations locales des différents PyCs étudiés, obtenus à partir des images synthétisées 3D.

A.VII. Captures d'écran des petits modèles (~ 25000 atomes) de PyCs AP purement carbonés.

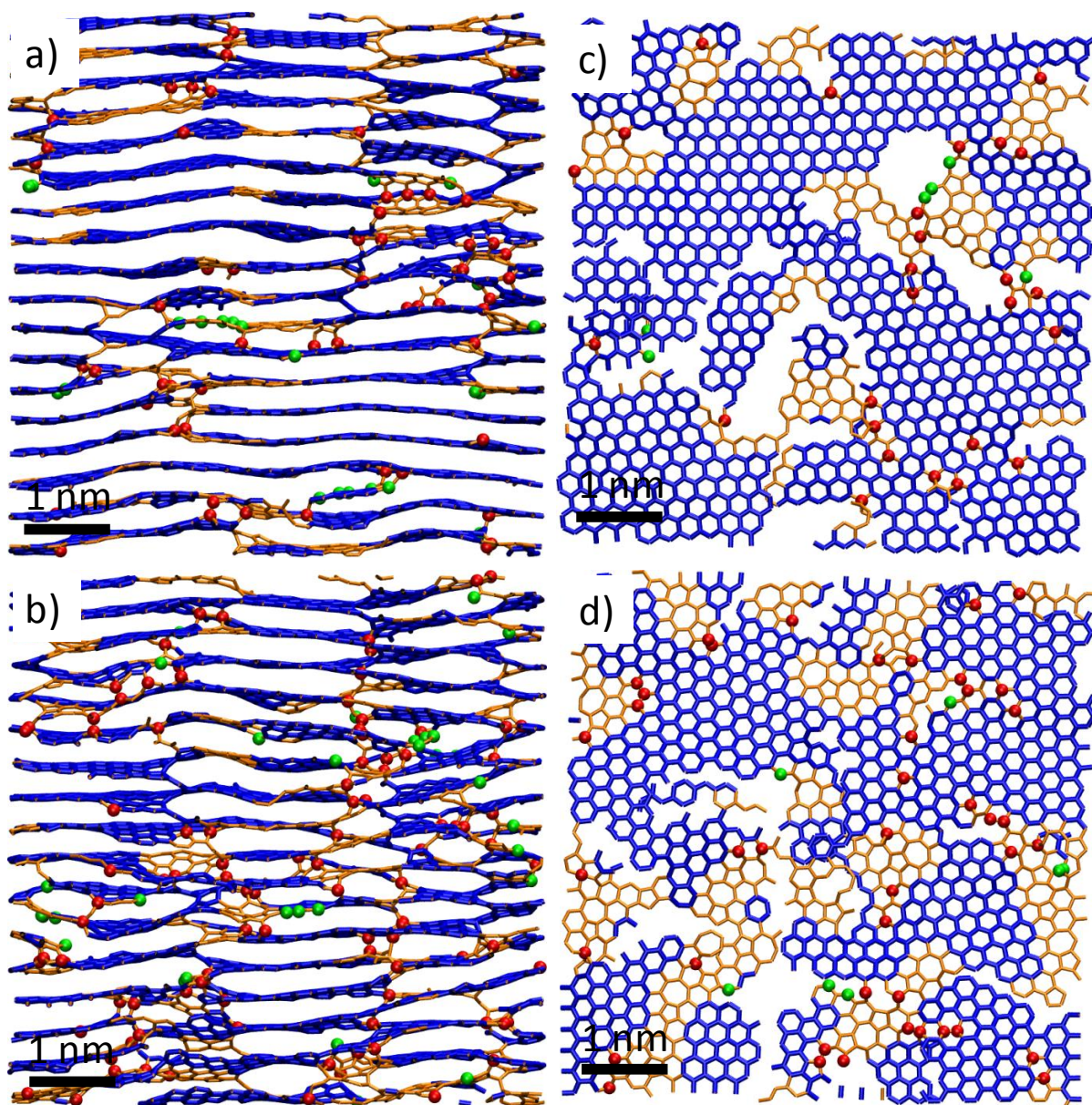


Figure A.VII. Captures d'écran des petits modèles (~ 25000 atomes) de PyCs AP purement carbonés. a et c) LRAP^{S*}, b et d) LReAP^{S*}. a et b) Tranches verticales de 1 nm d'épaisseur, c et d) Tranches verticales de 0,35 nm d'épaisseur. Les liaisons entre les atomes *pC6r* sont en bleu, tandis que les autres liaisons sont en orange. Les atomes de carbone di- et tétra-coordonnés sont représentés respectivement par des sphères vertes et rouges, et les atomes d'hydrogène sont en cyan.

A.VIII. Comparaison des images HRTEM, a et b) expérimentales, et c et d) simulées à partir des petits modèles purement carbonés.

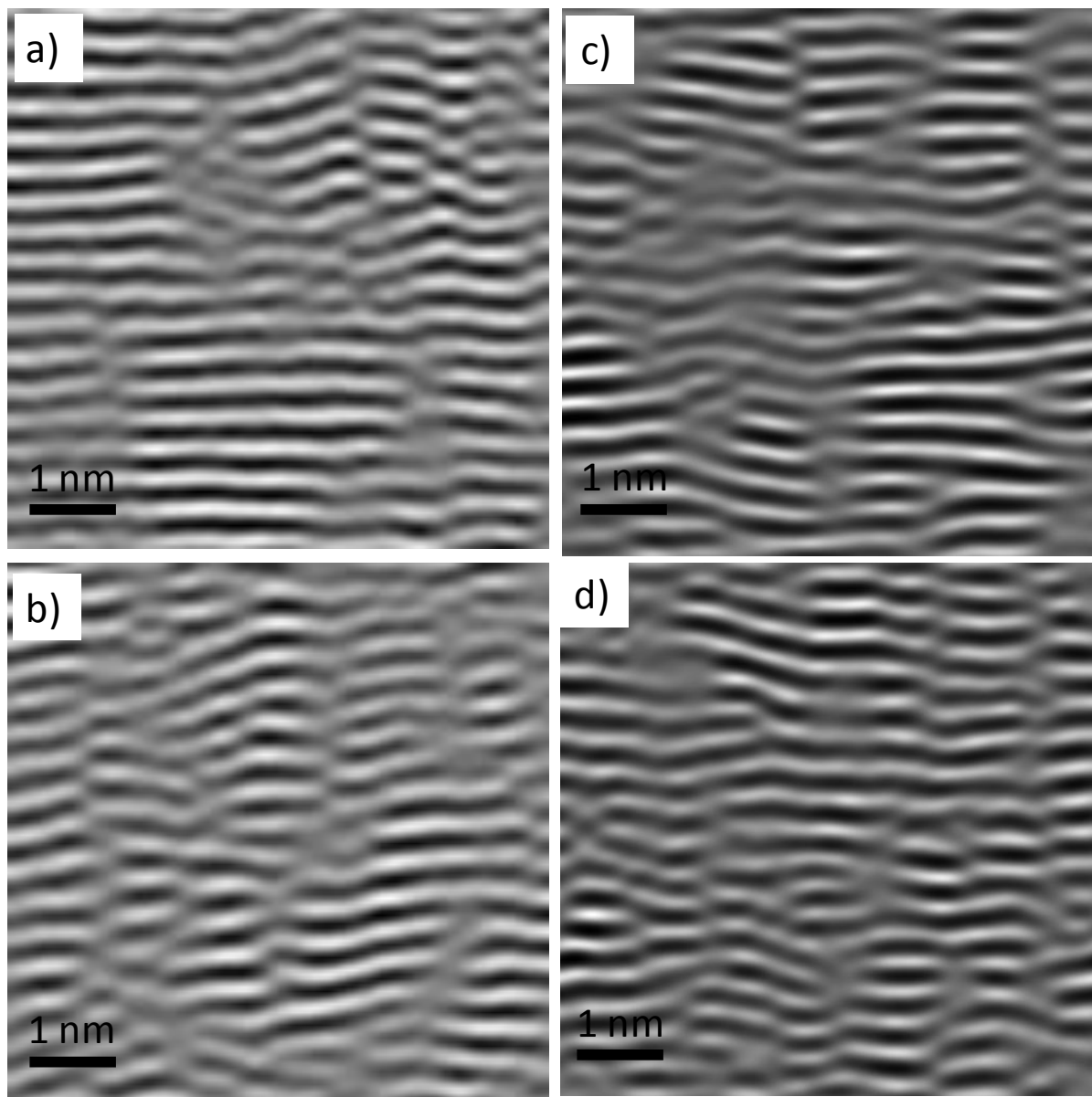


Figure A.VIII. Comparaison des images HRTEM, a et b) expérimentales, et c et d) simulées à partir des petits modèles purement carbonés. PyCs a et c) LRAP, b et d) LReAP.

A.IX. Coefficients de Poisson « bruts » obtenus lors des simulations de traction hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite et de PyCs.

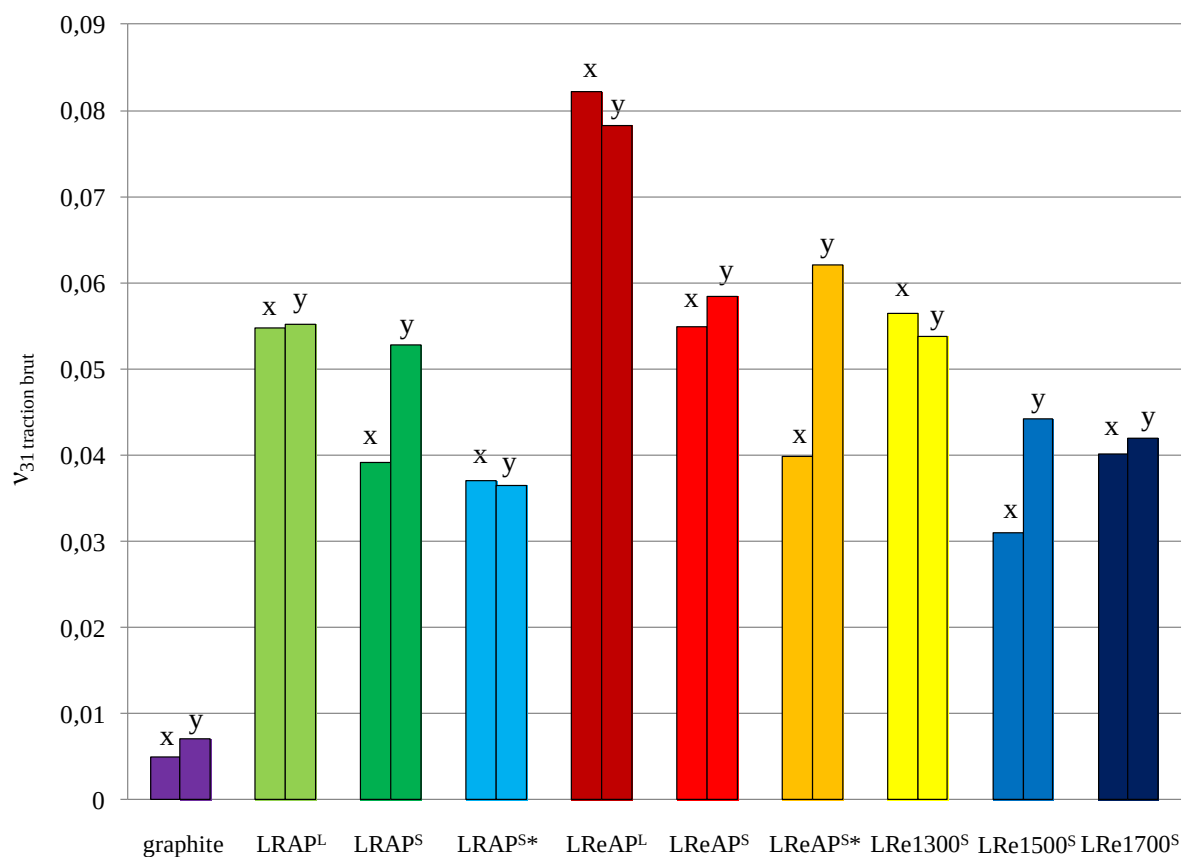


Figure A.IX. Coefficients de Poisson « bruts » obtenus lors des simulations de traction hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon les axes (x et y) perpendiculaires à l'axe de sollicitation (z) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une contraction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

A.X. Coefficients de Poisson « théoriques » obtenus lors des simulations de traction hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite et de PyCs.

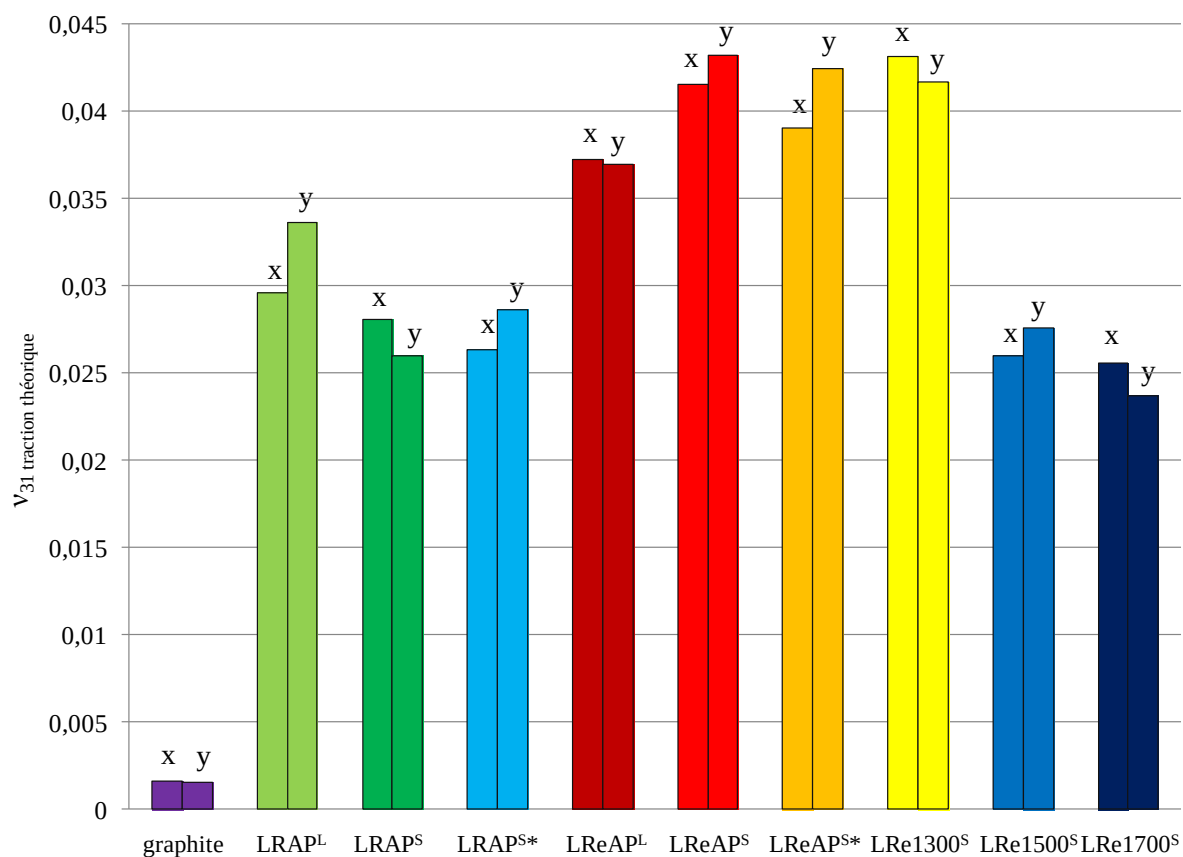


Figure A.X. Coefficients de Poisson « théoriques » obtenus lors des simulations de traction hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon les axes (x et y) perpendiculaires à l'axe de sollicitation (z) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une contraction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

A.XI. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression dans le plan et les réponses en déformation selon l'autre axe du plan, pour les modèles de graphite et de PyCs.

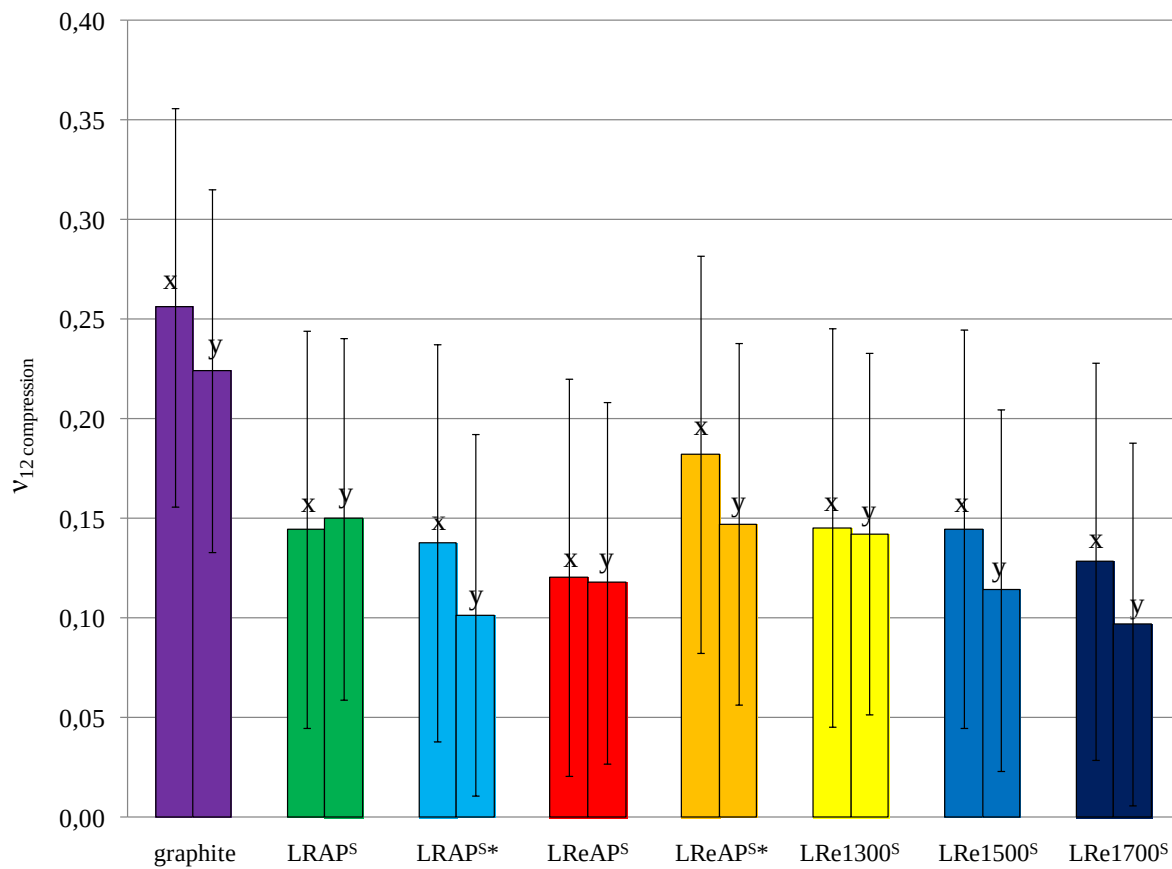


Figure A.XI. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression dans le plan et les réponses en déformation selon l'autre axe du plan, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon les axes (x et y) perpendiculaires à l'axe de sollicitation (z) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une contraction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag. Les barres d'erreurs représentent les écart-types moyens calculés sur l'ensemble des modèles selon les axes x et y.

A.XII. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression dans le plan et les réponses en déformation transverses, pour les modèles de graphite et de PyCs.

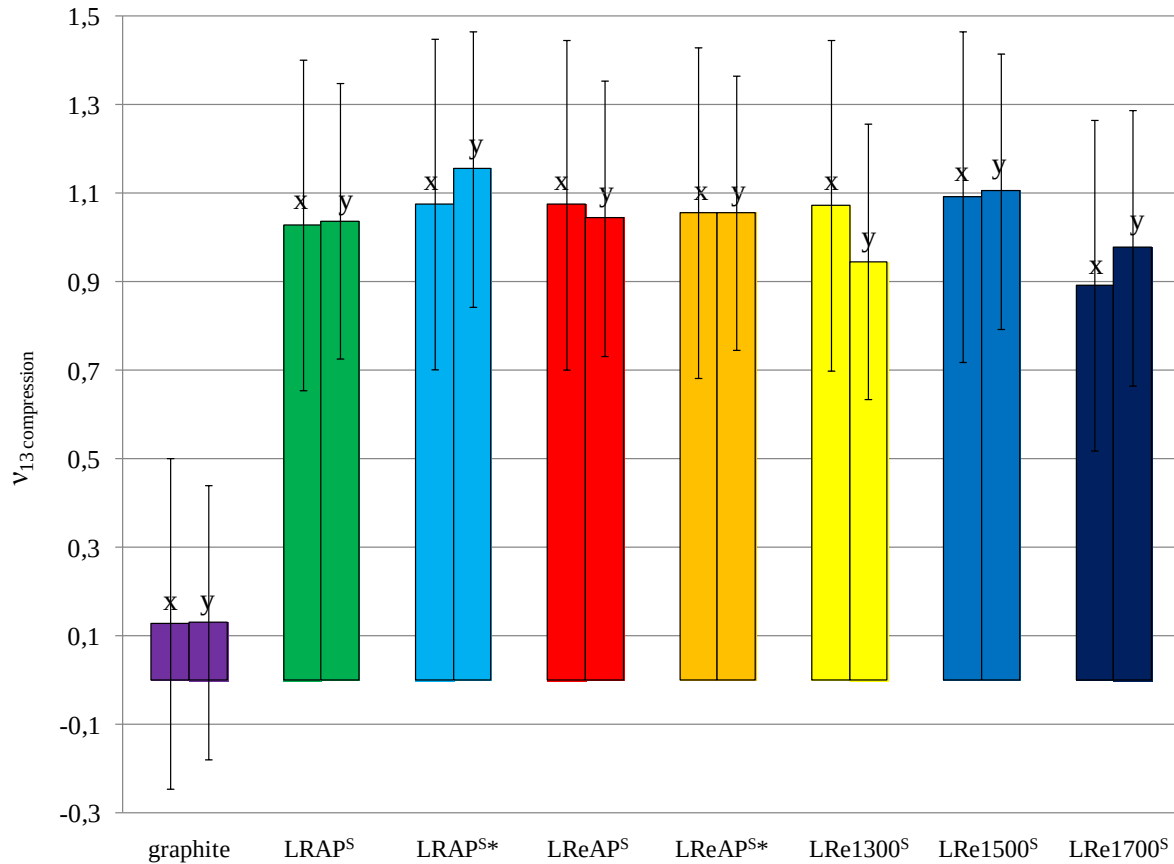


Figure A.XII. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression dans le plan et les réponses en déformation transverses, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon les axes (x et y) perpendiculaires à l'axe de sollicitation (z) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une contraction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag. Les barres d'erreurs représentent les écart-types moyens calculés sur l'ensemble des modèles selon les axes x et y .

A.XIII. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite et de PyCs.

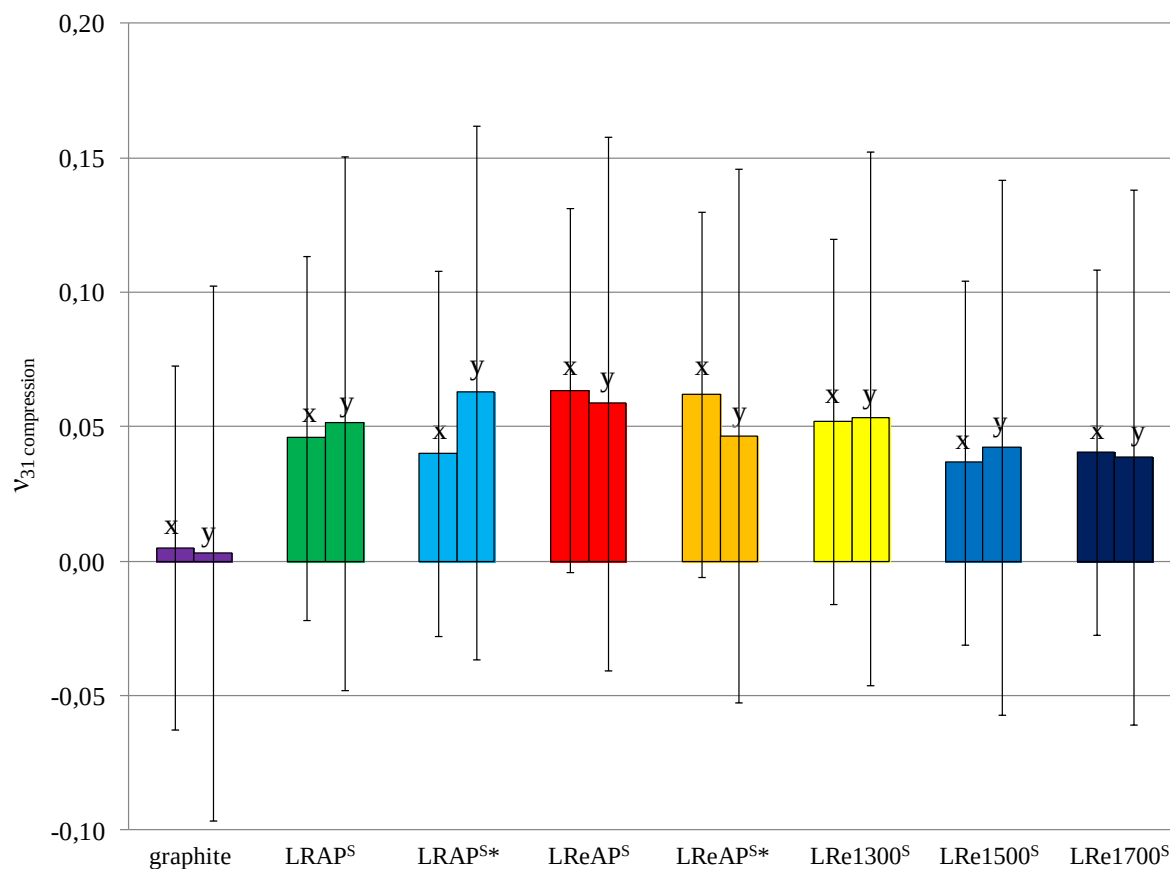


Figure A.XIII. Coefficients de Poisson obtenus lors des simulations de compression hors-plan et les réponses en déformation longitudinales, pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon les axes (x et y) perpendiculaires à l'axe de sollicitation (z) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une contraction selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag. Les barres d'erreurs représentent les écart-types moyens calculés sur l'ensemble des modèles selon les axes x et y.

A.XIV. Modules de compressibilité longitudinaux « théoriques » pour les modèles de graphite et de PyCs.

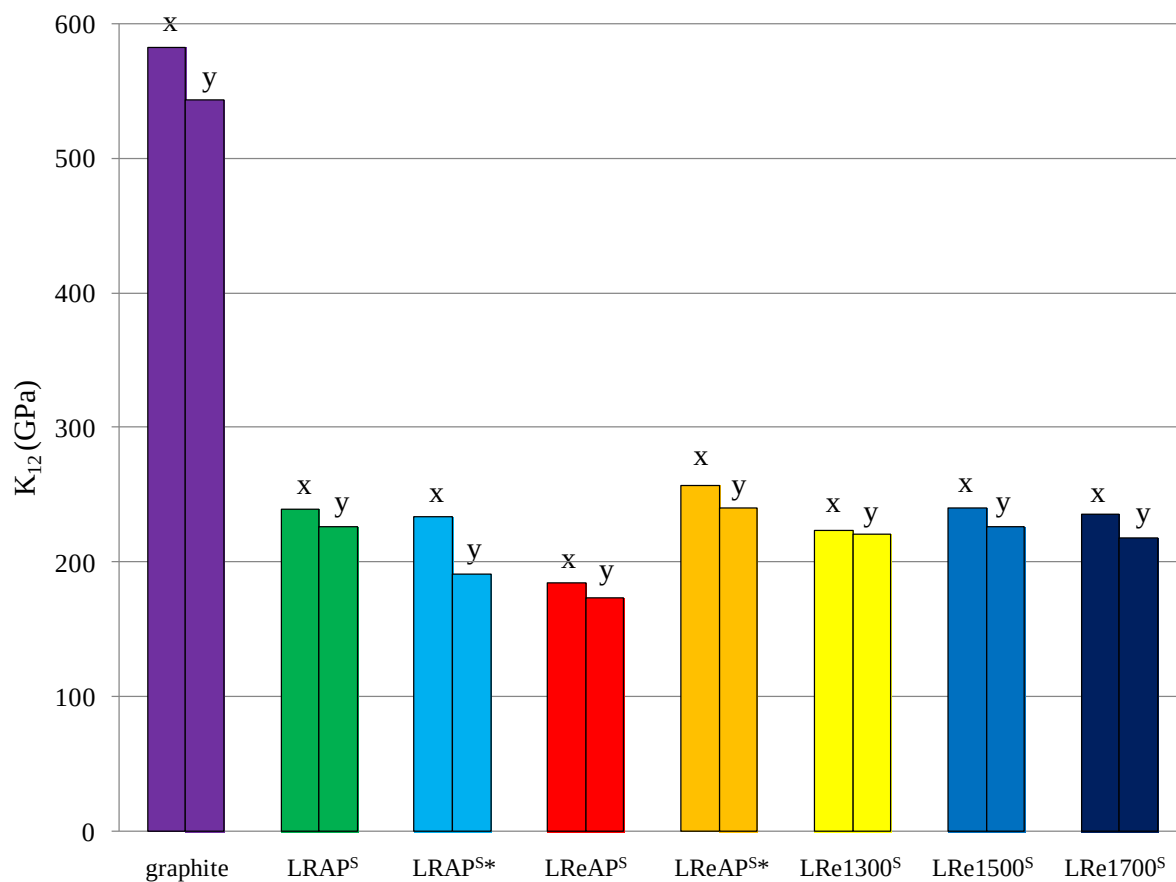


Figure A.XIV. Modules de compressibilité longitudinaux « théoriques », pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une compression selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.

A.XV. Modules de compressibilité transverses « théoriques » pour les modèles de graphite et de PyCs.

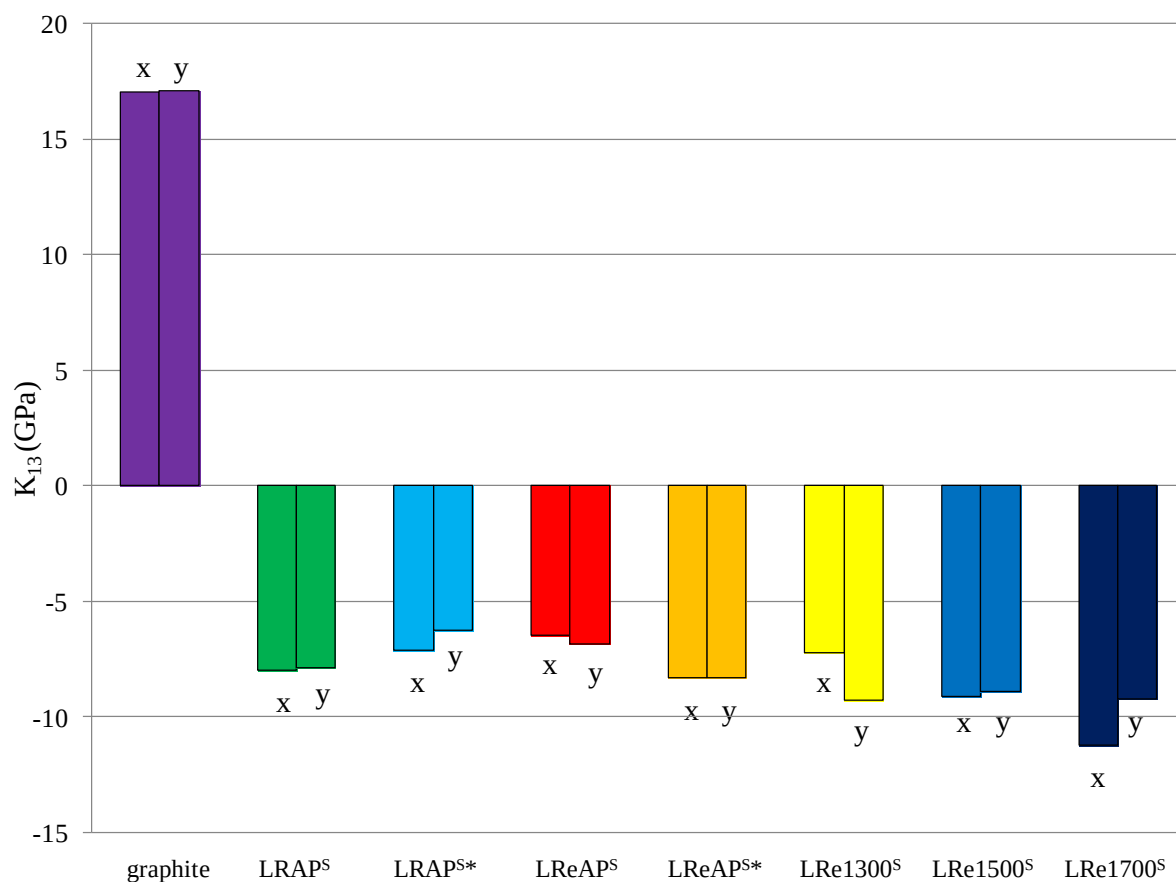


Figure A.XV. Modules de compressibilité transverses « théoriques », pour les modèles de graphite (en violet) et de PyCs : LRAP^L (en vert clair), LRAP^S (en vert), LRAP^{S*} (en bleu clair), LReAP^L (en rouge foncé), LReAP^S (en rouge), LReAP^{S*} (en orange), LRe1300^S (en jaune), LRe1500^S (en bleu) et LRe1700^S (en bleu foncé). Les valeurs selon l'axe de sollicitation (x et y) sont représentées côte à côte respectivement à gauche et à droite l'une de l'autre. Pour le graphite (en violet), la barre de gauche représente une compression selon une direction chaise et celle de droite selon une direction zigzag.