

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME
(Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique -
SIMMEA (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :
Damien Magné

Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènes

Directeur(s) de Thèse :
Thierry Cabioch, Vincent Mauchamp

Soutenue le 06 octobre 2016 devant le jury

Jury :

Président	Odile Stephan	Professeur des Universités, Université Paris-Sud 11
Rapporteur	Gilles Hug	Directeur de recherche, ONERA, Châtillon
Rapporteur	Florent Boucher	Directeur de recherche, CNRS, Nantes
Membre	Thierry Cabioch	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Vincent Mauchamp	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Stéphane Célérier	Chargé de recherche CNRS, Université de Poitiers

Pour citer cette thèse :

Damien Magne. *Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènes* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2016. Disponible sur Internet
<<http://theses.univ-poitiers.fr>>



THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATERIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par

Damien MAGNE

Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènes

Directeur de thèse : **M. CABIOCH Thierry**

Co-direction : **M. MAUCHAMP Vincent**

Soutenue le 6 octobre 2016
Devant la Commission d'Examen

JURY

O. STEPHAN	Professeur - LPS, Université Paris-Sud, Orsay	Président
F. BOUCHER	Directeur de Recherche au CNRS - IMN, Nantes	Rapporteur
G. HUG	Directeur de Recherche au CNRS - LEM, ONERA, Châtillon	Rapporteur
S. CELERIER	Chargé de Recherche au CNRS - IC2MP, Université de Poitiers	Examineur
T. CABIOC'H	Professeur - Institut Pprime, Université de Poitiers	Examineur
V. MAUCHAMP	Maîtres de conférences - Institut Pprime, Université de Poitiers	Examineur

Remerciements

Avant de commencer, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse qui fût une expérience très enrichissante tant sur le plan scientifique qu'humain.

Mes premiers remerciements vont bien sûr à mes directeurs de thèse, Vincent Mauchamp et Thierry Cabioc'h, pour leur confiance ainsi que leur dévouement durant ces trois années. Je tiens surtout à les remercier pour la patience dont ils ont dû faire preuve parfois pour me faire entendre raison sur les formes et coutumes de la recherche scientifique. Enfin, malgré ma résistance acerbée, leurs critiques toujours justifiées ont permis la réalisation de ce présent manuscrit et je les en remercie.

Je remercie également Florent Boucher et Gilles Hug pour avoir accepté de rapporter ma thèse ainsi que Odille Stephan et Stéphane Célérier d'avoir accepté de l'examiner.

Ce présent travail a été rendu possible grâce à la participation de nombreuses personnes que je tiens à remercier : Frédéric Pailloux pour la formation MET, Dominique Eyidi pour la formation MEB, Philippe Guérin pour les dépôts et enfin Anne-Marie Archambault pour le PIPS.

Mes remerciements se portent également à l'ensemble des personnes du laboratoire avec qui j'ai pu passer des moments privilégiés au cours de ces trois années et qui se reconnaîtront.

J'aimerais enfin remercier l'ensemble des doctorants et en particulier l'AESM pour les nom-

Remerciements

breuses manifestations qui ont contribué à rendre cette expérience riche sur le plan humain.

Pour finir, je tiens à remercier également la région Poitou-Charentes pour le financement de cette thèse.

Table des matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
I Des phases MAX aux MXenes	7
1 Les phases MAX	7
1.1 Structure cristallographique	8
1.2 Synthèse	9
1.3 Propriétés	13
2 Les MXenes	16
2.1 Synthèse	16
2.2 Propriétés	20
3 Structure électronique des MXenes	22
3.1 L'exemple de Ti_3C_2	22
3.2 Rôle clé des groupements de surface	22
4 Conclusion	26
Références bibliographiques	28
II Structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ par TEM-EELS : étude à l'échelle du nano-objet	37
1 Méthodes	37
1.1 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)	38
1.1.1 Description générale	38
1.1.2 Dispositif TEM-EELS	39

1.1.3	Description des excitations des électrons de valence	44
1.1.4	Description des excitations des électrons de coeur	46
1.2	Méthodes numériques	47
1.2.1	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	48
1.2.2	Les codes utilisés	52
1.2.3	Paramètres de calculs	56
2	Modèle structural	59
2.1	Détermination des paramètres structuraux	59
2.2	Optimisation de la position des groupements de surface par DFT	61
3	Spectres de pertes faibles : réponse diélectrique	64
3.1	Protocoles expérimental et théorique	64
3.2	Interprétation des données expérimentales	65
3.2.1	Comparaison expériences/simulations	65
3.2.2	Origine de la structure A et impact sur les propriétés optiques .	67
3.3	Conclusion	72
4	Spectres de pertes de coeur : structure électronique projetée en site	72
4.1	Protocoles expérimental et théorique	73
4.1.1	Conditions d'acquisition	73
4.1.2	Simulation des spectres	73
4.2	Comparaison expériences/simulations	78
4.2.1	Etude du seuil C-K	78
4.2.2	Etude des seuils O-K et F-K	82
4.3	Interprétation des structures fines	84
4.3.1	Seuil C-K	84
4.3.2	Seuil F-K	85
4.4	Conclusion	88
5	Phénomènes d'irradiation	89
5.1	Problématique	89
5.2	Mise en évidence expérimentale : investigation des effets d'irradiation dans les spectres de pertes faibles	91
5.3	Pertes de coeur et irradiation	95
5.4	Conclusion	98
	Références bibliographiques	99

III Films minces de Ti_2C : synthèse du précurseur Ti_2AlC par méthodes indirectes	105
1 Introduction	105
2 Etat de l'art	106
2.1 Les méthodes indirectes de synthèse pour les phases MAX	106
2.2 Synthèse de film mince de Ti_2AlC	107
3 Protocole expérimental	108
3.1 Le bâti de dépôt magnétron : PUMA	109
3.2 MEB et sonde chimique	110
3.3 TEM et préparation des échantillons	111
3.4 Choix du substrat	112
4 Synthèse de Ti_2AlC	112
4.1 Influence de la composition chimique des couches	113
4.1.1 Modèles A et A^+ : $TiC_x/Al/TiC_x$ et $TiC_x + Al/Al/TiC_x + Al$.	113
4.1.2 Modèles B et B^+ : $Ti/AlC/Ti$ et $Ti + Al/AlC/Ti + Al$	114
4.1.3 Bilan	116
4.2 Influence de l'épaisseur et du nombre de couches déposées	116
4.3 Etude des mécanismes de formation de la phase MAX	119
4.3.1 Etude par DRX	119
4.3.2 Etude par MET	121
4.4 Application au cas de V_2AlC	125
5 Conclusion	128
Références bibliographiques	129
Conclusion générale et perspectives	133
Publications	139

Introduction générale

Les matériaux 2D représentent historiquement une part importante dans la recherche en sciences des matériaux, et ce, en raison de leurs propriétés hors du commun. La découverte du graphène en 2004, par Novoselov et Geim [1], et de ses propriétés exceptionnelles ont mis en avant l'intérêt de ces matériaux dans les problématiques de recherches actuelles. En effet, le graphène possède des propriétés exceptionnelles telles que la mobilité électronique la plus élevée connue à ce jour ($>100000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ contre $1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le Silicium) [2, 3], une conductivité thermique au moins équivalente à celle du diamant ($50 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [4] ou encore un module d'Young parmi les plus élevés rencontrés à ce jour (1 TPa) [5]. Ces propriétés hors du commun ouvrent la voie à de nombreuses applications, parmi lesquelles, les membranes électroniques flexibles [6], les matériaux de détection [7] ou comme supercondensateurs [8]. Au vu des propriétés du graphène, la recherche sur les matériaux 2D s'est considérablement accélérée ces dernières années et de nombreux nouveaux matériaux 2D ont vu le jour [9]. On peut citer par exemple les formes allotropiques de l'étain, le stanène [10], du germanium, le germanène [11] ou encore du silicium, le silicène [12]. Même si l'ensemble de ces matériaux possède des propriétés exceptionnelles pour de futures applications dans le domaine de l'électronique par exemple, le manque de flexibilité quant à la possibilité de modifier la composition chimique de coeur de ceux-ci constitue un frein à de futures tentatives de modification ou d'optimisation de ces propriétés.

Dans ce contexte, les équipes des professeurs M.W. Barsoum et Y. Gogotsi de l'université de Drexel (Philadelphie, USA) rapportent en 2011, la synthèse de nouveaux matériaux 2D, sous forme de poudres, à partir de précurseurs nano-lamellaire tridimensionnels que sont les phases MAX [13]. Cette nouvelle classe de matériaux, appelée MXene par analogie aux phases MAX et au graphène, est constituée de feuillets d'octaèdres de carbures ou de carbonitrures

de métaux de transition "fonctionnalisés" par des groupements de surface hydroxyle, oxygène ou fluor, notés en général "T". Elle possède l'avantage de disposer, en théorie, d'une flexibilité chimique importante au vu du nombre important de phases MAX existantes (>70). Les propriétés rapportées dans la littérature pour cette nouvelle classe de matériaux, et notamment pour les systèmes à base titane qui sont actuellement les plus étudiés, sont aussi très intéressantes, dans les domaines du stockage de l'énergie [13, 14], de l'optoélectronique [15] ou encore comme matériaux pour la catalyse [16]. Une grande partie des propriétés des MXenes est influencée par la nature chimique et la localisation des groupements de surface. Devant leur rôle majeur, de nombreuses études ont donc été réalisées sur ces groupements terminaux [17]. Cependant, il est difficile de trouver un consensus sur ce sujet en raison de l'utilisation de sondes macroscopiques moyennant généralement l'information sur le MXene et les impuretés inhérentes aux processus de synthèse. Par ailleurs, aucun lien expérimental entre la localisation ou la nature de T et la structure électronique du MXene n'est clairement établi. Il est donc crucial, pour la rationalisation des propriétés de ces matériaux et les futures tentatives de fonctionnalisation des MXenes, de pouvoir sonder sans ambiguïté les groupements de surface T. De ce point de vue, le manque d'échantillons modèles, tels que des monocristaux ou des films minces, constitue de fait un frein aux études des propriétés des MXenes. Il est donc indispensable, pour de futures études sur les propriétés de cette nouvelle classe de matériaux, de disposer soit de sondes locales permettant l'étude de poudres de MXenes tout en s'affranchissant des impuretés, soit d'échantillons modèles pouvant être étudiés par des sondes macroscopiques. C'est à ces deux problématiques que cette étude tentera d'apporter une réponse.

Dans ce contexte, le premier objectif de cette thèse est l'étude de la structure électronique d'empilements de feuillets de MXene. Pour cela, nous avons focalisé notre attention sur $Ti_3C_2T_2$, en raison de ses propriétés remarquables et des nombreuses études qu'il a suscitées [17]. Pour remplir cet objectif, nous avons utilisé la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope électronique en transmission, cette technique permettant de bénéficier d'une sonde nanométrique. L'interprétation des spectres obtenus par EELS a été réalisée sur la base de comparaisons avec des spectres simulés. Ces simulations ont été réalisées par calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, calculs ayant démontré leur pertinence pour l'analyse de la structure électronique des phases MAX [18, 19].

Le deuxième objectif de ce présent travail est la synthèse de films minces de phases MAX, en vue d'obtenir des films minces de MXene. Notre choix s'est porté sur la synthèse d'un film mince de phase MAX Ti_2AlC par méthodes indirectes. La méthode indirecte utilisée consiste

en un recuit de multicouches préalablement déposées à température ambiante. Cette technique à été utilisée en raison de son efficacité démontrée pour la synthèse des phases MAX, et notamment pour Ti_2AlN [20]. Hormis la difficulté connue de synthétiser Ti_2AlC à basse température, le choix de cette phase a été motivé par notre désir d'obtenir le MXene Ti_2C afin d'étudier l'influence de l'épaisseur du feuillet de MXene sur sa structure électronique par comparaison avec les résultats obtenues sur Ti_3C_2 . De plus, la synthèse d'un film mince de Ti_2C n'étant pas rapportée dans la littérature, son obtention revêt un intérêt de recherche naturel.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres. Nous avons fait le choix, pour les chapitres de résultats, d'inclure dans chacun d'eux la bibliographie, les techniques expérimentales et théoriques utilisées. Le premier chapitre a pour objectif d'introduire les phases MAX comme précurseurs d'une nouvelle classe de matériaux 2D, les MXenes. Les propriétés, la synthèse ainsi que la structure électronique de ces deux classes de matériaux sont donc présentées dans ce chapitre. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique de $Ti_3C_2T_2$. Une attention toute particulière est portée à la nature chimique ainsi que la localisation des groupements de surface. Enfin, le troisième chapitre sera dédié à la synthèse de films minces de Ti_2AlC par méthodes indirectes. L'étude des mécanismes de synthèse ainsi que des paramètres pertinents pour l'obtention d'un film texturé seront discutés. Une conclusion générale permettra de résumer l'ensemble des résultats et de proposer quelques perspectives à cette étude.

Références bibliographiques

- [1] K.S. NOVOSELOV, A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S.V. DUBONOS, I.V. GRIGORIEVA, AND A.A. FIRSOV. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666 – 669 (2004). [1](#)
- [2] K.I. BOLOTIN, K.J. SIKES, Z. JIANG, M. KLIMA, G. FUDENBERG, J. HONE, P. KIM, AND H.L. STORMER. *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications **146**(9 - 10), 351 – 355 (2008). [1](#)
- [3] X. DU, I. SKACHKO, A. BARKER, AND E.Y. ANDREI. *Suspended graphene : a bridge to the dirac point*. Nature Nanotechnology **3**, 491 (2008). [1](#)
- [4] S. GHOSH, W. BAO, D.L. NIKA, S. SUBRINA, E.P. POKATILOV, C.N. LAU, AND A.A. BALANDIN. *Dimensionnal crossover of thermal transport in few-layer graphene materials*. Nature Materials **9**, 555 – 558 (2010). [1](#)
- [5] C. LEE, X. WEI, J.W. KYSAR, AND J. HONE. *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science **321**, 385 – 388 (2008). [1](#)
- [6] E.-A. KIM AND A.H.C. NETO. *Graphene as an electronic membrane*. EPL (Europhysics Letters) **84**(5), 57007 (2008). [1](#)
- [7] F. SCHEDIN, A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, E.W. HILL, P. BLAKE, M.I. KATNELSON, AND K.S. NOVOSELOV. *Detection of individual gas molecules absorbed on graphene*. Nature Materials **6**, 652 (2009). [1](#)
- [8] M.D. STOLLER, S. PARK, Y. ZHU, J. AN, AND R.S. RUOFF. *Graphene-based ultracapacitors*. Nano Letters **8**(10), 3498–3502 (2008). [1](#)
- [9] S.Z. BUTLER, S.M. HOLLEN, L. CAO, Y. CUI, J.A. GUPTA, H.R. GUTIÉRREZ, T.F. HEINZ, S.S. HONG, J. HUANG, A.F. ISMACH, E. JOHNSTON-HALPERIN, M. KUNO, V.V. PLASHNITSA, R.D. ROBINSON, R.S. RUOFF, S. SALAHUDDIN, J. SHAN, L. SHI, M.G. SPENCER, M. TERRONES, W. WINDL, AND J.E. GOLDBERGER. *Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene*. ACS Nano **7**(4), 2898–2926 (2013). [1](#)
- [10] F.F. ZHU, W.J. CHEN, Y. XU, C.-L. GAO, D.-D. GUAN, C.-H. LIU, D. QIAN, S.-C. ZHANG, AND J.-F. JIA. *Epitaxial growth of two-dimensional stanene*. Nature materials **14**, 1020 (2015). [1](#)
- [11] M.E. DAVILA, L. XIAN, S. CAHANGIROV, A. RUBIO, AND G. LE LAY. *Germanene : a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene*. New Journal of Physics **16**(9), 095002 (2014). [1](#)
- [12] M. PELOW. *Graphene cousin silicene makes transistor debut*. Nature **518**, 17 – 18 (2015). [1](#)

-
- [13] M. NAGUIB, V. PRESSER, N. LANE, D. TALLMAN, Y. GOGOTSI, J. LU, L. HULTMAN, AND M.W. BARSOUM. *Synthesis of a new nanocrystalline titanium aluminum fluoride phase by reaction of Ti_2AlC with hydrofluoric acid*. RSC Adv. **1**, 1493–1499 (2011). [1](#), [2](#)
- [14] Y. XIE, Y. DALL AGNESE, M. NAGUIB, Y. GOGOTSI, M.W. BARSOUM, H.L. ZHUANG, AND P.R.C. KENT. *Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-Lithium-Ion batteries*. ACS Nano **8**(9), 9606–9615 (2014). [2](#)
- [15] J. HALIM, M.R. LUKATSKAYA, K.M. COOK, J. LU, C.R. SMITH, L.-Å. NÄSLUND, S.J. MAY, L. HULTMAN, Y. GOGOTSI, P. EKLUND, AND M.W. BARSOUM. *Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films*. Chemistry of Materials **26**(7), 2374–2381 (2014). [2](#)
- [16] X. XIE, S. CHEN, W. DING, Y. NIE, AND Z. WEI. *An extraordinarily stable catalyst : Pt NPs supported on two-dimensional $Ti_3C_2X_2$ ($X = OH, F$) nanosheets for oxygen reduction reaction*. Chem. Commun. **49**, 10112–10114 (2013). [2](#)
- [17] M. NAGUIB, V.N. MOCHALIN, M.W. BARSOUM, AND Y. GOGOTSI. *25th anniversary article : MXenes : A new family of two-dimensional materials*. Advanced Materials **26**(7), 992–1005 (2014). [2](#)
- [18] V. MAUCHAMP, G. HUG, M. BUGNET, T. CABIOCH, AND M. JAOUEN. *Anisotropy of Ti_2AlN dielectric response investigated by ab initio calculations and electron energy-loss spectroscopy*. Phys. Rev. B **81**, 035109 Jan (2010). [2](#)
- [19] M. BUGNET, V. MAUCHAMP, P. EKLUND, M. JAOUEN, AND T. CABIOCH. *Contribution of core-loss fine structures to the characterization of ion irradiation damages in the nanolaminated ceramic Ti_3AlC_2* . Acta Materialia **61**(19), 7348 – 7363 (2013). [2](#)
- [20] C. HÖGLUND, M. BECKERS, N. SCHELL, J.V. BORANY, J. BIRCH, AND L. HULTMAN. *Topotaxial growth of Ti_2AlN by solid state reaction in $AlN/Ti(0001)$ multilayer thin film*. Applied Physics Letters **90**(17) (2007). [3](#)

Chapitre I

Des phases MAX aux MXenes

En 2011, Naguib *et al.* [1] rapportent la découverte d'une nouvelle classe de matériaux 2D, nommée MXenes. Ces matériaux sont obtenus par élimination de l'élément A dans les phases MAX [2]. Outre l'intérêt naturel que peut susciter une nouvelle classe de matériaux, l'intérêt porté aux MXenes provient de leurs propriétés très prometteuses notamment dans le domaine du stockage de l'énergie, en tant qu'électrode de batterie lithium et non lithium et que super condensateurs par exemple [3-6]. L'objectif de ce chapitre n'est pas de constituer un recueil bibliographique complet sur les phases MAX et MXenes tant les références sont nombreuses mais d'apporter au lecteur les éléments nécessaires à la compréhension des enjeux de ce présent travail. Ce chapitre sera donc organisé comme suit : une présentation des phases MAX sera faite afin d'en justifier l'utilisation comme précurseur d'une nouvelle classe de matériaux 2D. A l'image des études ci-après, nous détaillerons particulièrement les aspects liés à la structure électronique de ces composés et à leur synthèse. Dans un deuxième temps, une présentation des MXenes ainsi que de leurs propriétés sera faite. Pour terminer, la structure électronique des MXenes sera étudiée. Enfin, une conclusion viendra résumer les éléments essentiels de ce chapitre.

1 Les phases MAX

Les phases MAX appartiennent à un groupe de matériaux découverts en 1960 par le groupe de recherche dirigé par Hans Nowotny [7]. Ce sont des carbures et nitrures ternaires dont les propriétés remarquables n'ont réellement été découvertes que trente ans plus tard, dans les années 90, par l'équipe du professeur M.W Barsoum de l'université de Drexel (Philadelphie) qui entreprit la synthèse et la caractérisation systématique d'un grand nombre de ces composés [8]. Depuis, cette thématique s'est largement développée à l'échelle internationale et porte aussi bien sur la synthèse, l'étude des propriétés, l'étude de la structure électronique, que sur la prédiction

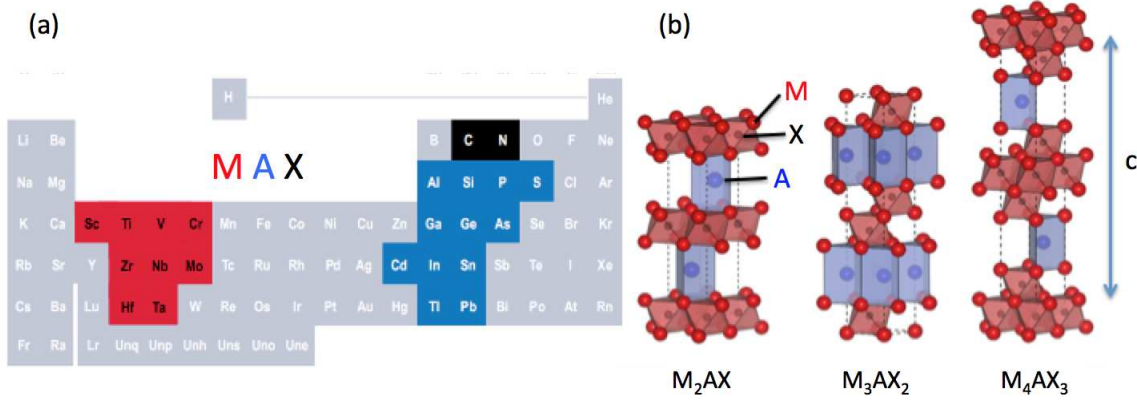


Figure I.1 – (a) Eléments M, A et X constituant les phases MAX. (b) Représentation schématique de la structure des phases MAX pour différentes séquences d’empilement ($n=1, 2$ ou 3). Adapté de [13].

théorique de nouvelles phases MAX. Cette partie sera organisée de la manière suivante : en premier lieu, une présentation de la structure cristallographique des phases MAX sera réalisée, puis, dans un second temps, les différents procédés de synthèse seront décrits avant de finir par la description de la structure électronique.

1.1 Structure cristallographique

Les phases MAX présentent une formulation chimique de type $M_{n+1}AX_n$ où M est un métal de transition, A un élément issu principalement des colonnes III.A et IV.A de la table de Mendeleïev et X représente soit le carbone soit l’azote (Figure I.1 (a)). Le nombre ‘n’ détermine, quant à lui, le nombre de couches d’octaèdres de M_6X présentes entre les plans d’éléments A, soit une couche d’octaèdres pour les phases M_2AX , deux couches pour les phases M_3AX_2 et trois pour les phases M_4AX_3 (Figure I.1 (b)). On dénombre aujourd’hui plus de 70 phases MAX de compositions différentes. De plus, de nombreuses études portent sur la synthèse de solutions solides [9], visant à en modifier les propriétés, comme par exemple, induire du magnétisme [10], modifier les propriétés de transport [11] ou modifier les coefficients de dilatation thermique [12]. Ces solutions solides sont possibles sur les trois éléments de la phase MAX et augmentent donc considérablement le nombre de phases MAX possibles.

Ces matériaux présentent une structure nanolamellaire, constituée de ‘n’ plans d’octaèdres M_6X séparés par un plan pur d’élément A et cristallisent dans le groupe d’espace $P6_3/mmc$. Les octaèdres forment une structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition définissent des sites octaédriques occupés par un atome de carbone ou d’azote. L’élément A occupe, quant à lui, un site trigonal prismatique, le prisme étant défini par les atomes de

	211	312	413
M	$4f\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_M \approx \frac{1}{12}\right)$	$4f\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_M \approx \frac{2}{16}\right)$	$4e\left(0, 0, z_{M_1} \approx \frac{3}{20}\right)$
		$2a\left(0, 0, 0\right)$	$4f\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{M_2} \approx \frac{1}{20}\right)$
A	$2d\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right)$	$2b\left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$	$2c\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$
X	$2a\left(0, 0, 0\right)$	$4f\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_X \approx \frac{1}{16}\right)$	$4f\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_{X_1} \approx \frac{2}{20}\right)$
			$2a\left(0, 0, 0\right)$

Tableau I.1 – Positions de Wyckoff des atomes des phases MAX de type 211, 312 et 413.

l'élément M. La maille cristalline est très anisotrope, le rapport c/a varie de 4 (pour les phases 211) à 8 (pour les 413). Les positions de Wickoff des atomes dans la maille pour les composés de type 211, 312 et 413 sont présentées dans le tableau I.1. On peut constater que l'augmentation de 'n' joue sur le nombre de sites inéquivalents pour chaque élément. En effet, la description de la maille pour n=2 implique deux sites inéquivalents pour M. Dans le cas où n=3, la maille est construite sur deux sites inéquivalents pour M et X.

1.2 Synthèse

Il est possible de synthétiser les phases MAX sous plusieurs formes différentes : comme matériaux massif polycristallin ou monocristallin ou sous forme de films minces. Les échantillons massifs polycristallins peuvent être obtenus par de nombreuses techniques parmi lesquelles on peut citer la technique HP pour 'Hot pressing' [14], la technique SPS pour 'Spark Plasma Sintering' [15], la technique PSHS pour 'Pressured-assisted Self-Propagating High temperature Synthesis' [16], la technique SC pour 'Slip Casting' [17] et enfin la technique HIP pour 'Hot Isostatic Pressing' [18]. Ces techniques donnent des matériaux très denses (*i.e.* avec une faible porosité) avec des tailles de grains de l'ordre du micron. La densité du matériau obtenu étant trop élevée pour pouvoir les réduire facilement en poudre par la suite, nos poudres de phases MAX, précurseur des MXenes, ont été obtenues par la technique PS pour 'Pressureless Sintering'. Cette technique consiste à effectuer un recuit d'un mélange de poudres sous vide ou sous atmosphère neutre (argon) et ne nécessite pas l'application d'une pression pendant la synthèse. Le matériau obtenu est poreux (porosité > 30 %) et donc facile à transformer en poudre. Les poudres obtenues par ce type de technique comportent généralement des impuretés (<5% dans notre cas) et sont polycristallines. Le diffractogramme des poudres de Ti_3AlC_2 obtenues est présenté sur la figure I.2. Un diffractogramme typique de poudre présente de nombreux

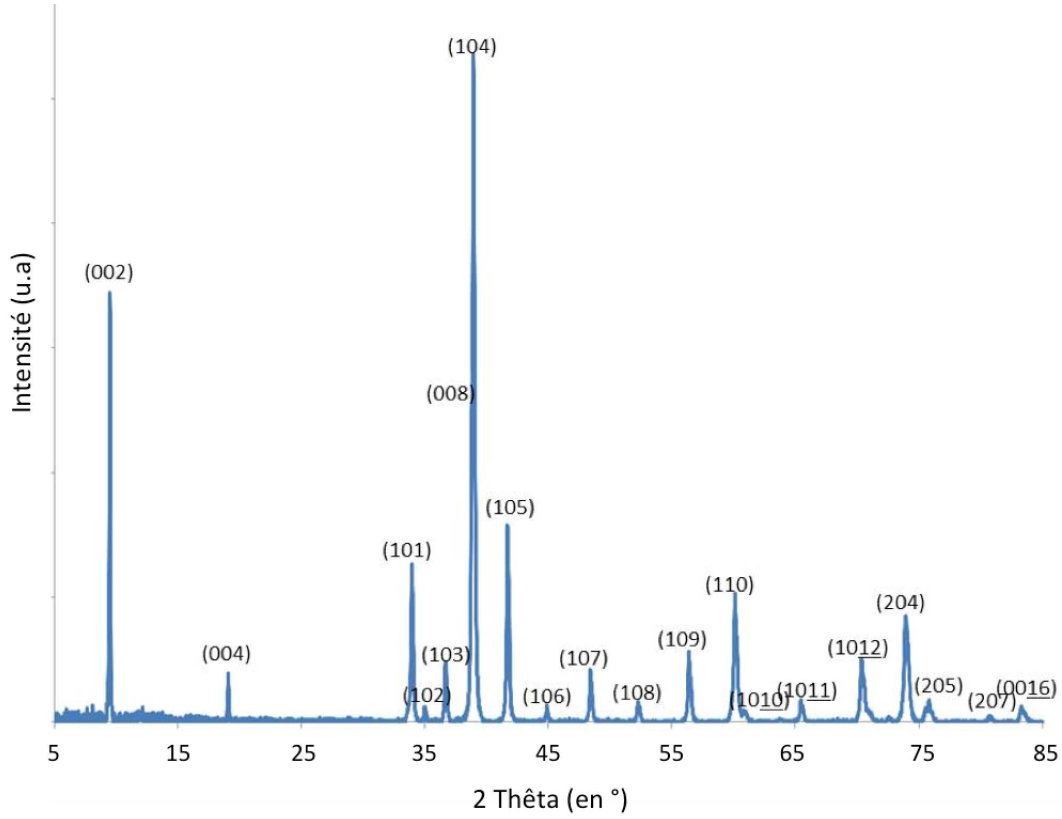


Figure I.2 – Diffractogramme indexé typique des poudres de Ti_3AlC_2 utilisées comme précurseur des MXenes Ti_3C_2 .

pics correspondant aux diverses familles de plans présentes dans l'échantillon polycristallin. La famille de plans (00l) correspond à ceux orientés selon le plan de base et nous donne donc un accès direct au paramètre de maille c (voir figure I.1). Nous ne détaillerons pas d'avantage les techniques utilisées pour la synthèse de massifs, le lecteur intéressé pourra se référer au livre de M.W. Barsoum [19].

Concernant les monocristaux, la mise en œuvre des techniques est relativement contraignante. A l'heure actuelle, la technique la plus utilisée consiste à obtenir la phase MAX en phase liquide à l'équilibre (à environ 1500 °C) avant d'effectuer un lent refroidissement (1 °C/min). Les phases Cr_2AlC [20] et V_2AlC [21] ont par exemple été obtenues par cette technique. Malgré l'intérêt suscité par les monocristaux, notamment pour l'étude des propriétés intrinsèques des phases MAX, très peu de phases MAX ont été obtenues par ce procédé du fait des difficultés techniques imposées. En effet, hormis la température et le temps de refroidissement, cette technique semble être limitée en raison de la faible solubilité de certaines espèces

chimiques, notamment le carbone. Les surfaces projetées selon le plan de base des monocristaux obtenus varient donc d'une phase à l'autre, allant de 10^{-4} cm^2 pour Ti_2SnC à quelques cm^2 pour Cr_2AlC [21].

Une alternative à l'étude de monocristaux consiste en l'étude de films minces. En effet, les films minces obtenus sont généralement épitaxiés ou fortement texturés avec une croissance pour laquelle les plans de base sont parallèles à la surface du substrat, si bien que l'étude des propriétés en fonction des différentes directions cristallographiques est possible contrairement aux matériaux massifs où la réponse est moyennée sur des grains de différentes orientations. Ces avantages font donc des films minces des échantillons de choix pour l'étude des propriétés physiques et il en est de même pour les MXenes associés. La synthèse de films minces de phase MAX peut être schématiquement divisée en deux catégories : les techniques PVD (Physical Vapor Deposition) et les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition). Les techniques CVD nécessitant des températures supérieures à 1000°C , ne sont aujourd'hui que très peu utilisées bien qu'étant les premières utilisées dans la synthèse de films minces de phases MAX [22]. Concernant les techniques PVD, la température nécessaire à l'obtention d'un film mince est moins élevée, allant généralement de 450°C à 700°C pour les phases 211 à plus de 900°C pour les phases 413 [23–25]. Les techniques PVD, qui regroupent un nombre important de méthodes, constituent donc la meilleure approche pour la synthèse de films minces. Parmi celles-ci, la technique magnétron est la plus utilisée. Pour cette technique, les carbures de phases MAX sont principalement synthétisés par co-pulvérisation de trois cibles des éléments M, A et X comme par exemple, dans les cas de Ti_2AlC [26], Ti_3AlC_2 [27] et Ti_3SiC_2 [28]. Les nitrures, quant à eux, sont obtenus par pulvérisation magnétron réactive : l'azote est introduit sous forme gazeuse (N_2) au niveau du substrat et réagit avec les espèces déposées. Jusqu'à présent, seul Ti_2AlN a été obtenu sous forme de film mince par cette technique [29]. La raison pour laquelle les dépôts de nitrures sont moins étudiés réside dans les conditions drastiques à respecter pour la pression partielle d'azote à introduire. Concernant les carbures, il est à noter qu'il est possible d'obtenir certains composés à partir d'une cible de phase MAX de même composition, synthétisée par métallurgie des poudres. C'est le cas par exemple de Ti_2AlC [30]. Bien que relativement simple, cette technique souffre parfois d'une différence de stoechiométrie entre le film et la cible. On observe par exemple un excès de 50 % de C dans les films déposés pour les cas Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 [25, 31, 32]. Enfin, il est intéressant de noter que l'approche magnétron a été utilisée avec succès pour la synthèse de solutions solides, telles que $(Ti_{1-x}Nb_x)_2AlC$ [33], obtenues à partir de 4 cibles. Un autre exemple est la synthèse de la solution solide $(Cr, Mn)_2AlC$ [9] avec pour objectif d'induire des propriétés magnétiques à la phase MAX.

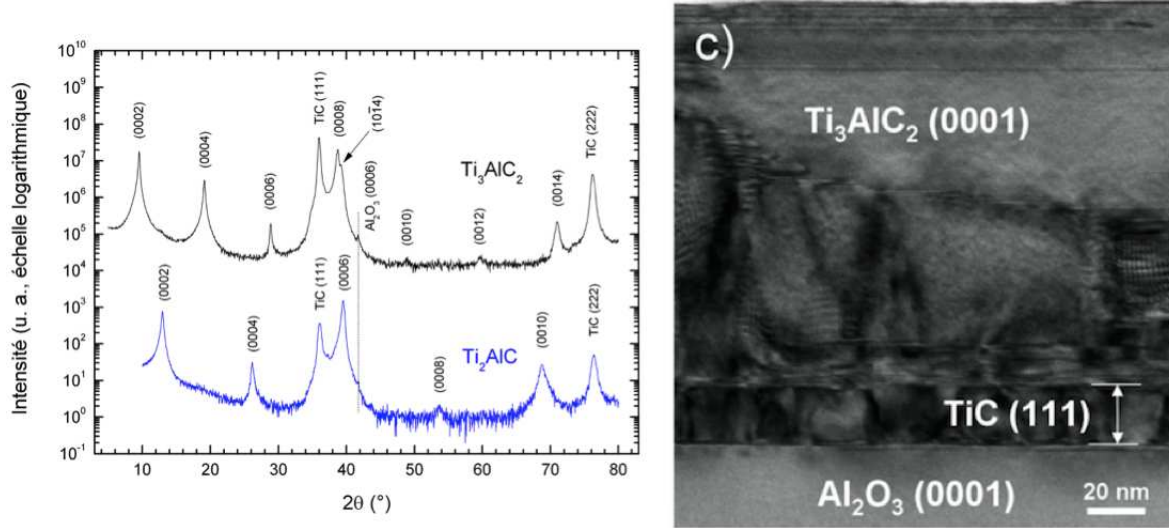


Figure I.3 – Diffractogrammes de rayons X de films minces de Ti_3AlC_2 et Ti_2AlC déposés sur substrats d'alumine Al_2O_3 (0001) avec dépôt préalable d'une couche tampon de $TiC(111)$. (b) Micrographie TEM en vue transverse du film mince de Ti_3AlC_2 . Ces données sont tirées de la thèse de M. Bugnet [13]

Des diffractogrammes typiques de films minces de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 ainsi qu'une micrographie caractéristique pour Ti_3AlC_2 sont présentés sur la figure I.3. Contrairement au matériaux massifs (figure I.2), on peut voir que seules les familles de plan (0001) (où $l=2,4,6\dots$), correspondantes aux plans de base, sont présentes. Les échantillons synthétisés par approche magnétron sont texturés (généralement selon le plan de base) et présentent généralement un taux de pureté supérieur à 99 %.

D'autres techniques PVD sont utilisées pour la synthèse de films minces de phases MAX. C'est le cas par exemple de la méthode de dépôt par arc cathodique (cathodic arc deposition) qui a été utilisée pour la synthèse de Ti_2AlC [34]. Cette technique permet d'obtenir un taux d'ionisation des espèces déposées plus élevé que les dépôts magnétron (proche de 100%) et permet donc de réduire la température des dépôts (près de $200\text{ }^{\circ}C$ pour Ti_2AlN). Enfin, une dernière technique que l'on peut mentionner est la technique de dépôt par laser pulsé (pulsed laser deposition) utilisée par Phani *et al.* [35] pour la synthèse de Ti_3SiC_2 avec trois cibles Ti-Si-C. Cette technique permet elle aussi de réduire la température de dépôts car les espèces chimiques déposées sont plus énergétiques et présentent donc une mobilité accrue. Cependant, ces deux dernières techniques restent relativement peu utilisées à l'heure actuelle. D'autres techniques PVD utilisées pour les phases MAX sont rapportées dans la littérature mais ne seront pas présentées dans ce manuscrit. Le lecteur intéressé par la synthèse de films minces de phase MAX pourra se référer à la revue de P. Eklund [36].

Avant de clore cette partie sur la synthèse de films minces, il est bon de mentionner les techniques dites indirectes. Les techniques PVD nécessitent, pour la plupart des phases MAX, des températures supérieures à 500 °C. Les dépôts à hautes températures constituent un frein aux applications industrielles, tant par le coût des dépôts en température que par l'utilisation de substrats qui n'évoluent pas en température. Les techniques indirectes consistent à déposer, à température ambiante, un film de composition ajustée puis d'effectuer un recuit *ex-situ* pour obtenir la phase MAX. Ces approches sont très prometteuses et ont été utilisées avec succès sur plusieurs phases MAX [37–39]. Nous ne discuterons pas ici de ces techniques qui seront largement exposées dans le chapitre sur la synthèse de Ti_2AlC puisqu'elles ont été utilisées pour la synthèse de nos films minces.

1.3 Propriétés

L'intérêt porté aux phases MAX provient de leurs propriétés atypiques qui sont généralement décrites comme la combinaison des meilleures propriétés des matériaux céramiques et métalliques. Ainsi, de manière générale, les phases MAX sont des matériaux réfractaires possédant une très bonne stabilité chimique, une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, des conductivités thermique et électrique élevées (0.2 à 0.7 $\mu\Omega.m$), une bonne résistance à l'usure et, fait remarquable pour un matériau céramique, une très bonne usinabilité [2, 8, 28, 40, 41]. Les propriétés des phases MAX permettent d'envisager de multiples applications pour ces matériaux, tout particulièrement sous conditions extrêmes : matériaux de structure pour des applications hautes températures, céramiques usinables, accessoires de four, matériaux de protection (corrosion et usure) [2]... De plus, il est rapporté dans la littérature une résistance à l'irradiation très intéressante faisant des phases MAX des matériaux de choix pour des applications nucléaires [42, 43]. Le problème pour l'étude des propriétés des phases MAX est l'anisotropie de ces matériaux. En effet, de par leur structure nanollamellaire, les propriétés de cette classe de matériaux sont très dépendantes de l'orientation cristallographique considérée. L'étude des propriétés doit donc être réalisée sur des monocristaux ou des films minces pour permettre la maîtrise de l'orientation cristallographique. L'anisotropie des propriétés physiques de cette classe de matériaux suscite un vif intérêt et T.Ouisse *et al.* l'ont mis en évidence dans le cas de la conductivité électrique sur différents monocristaux [44]. Cette étude menée sur un monocristal de V_2AlC démontre une anisotropie de résistivité d'environ 3 ordres de grandeurs entre le plan de base et l'axe c (figure I.4). De plus, cette étude démontre la possibilité de modéliser la surface de Fermi de certaines phases MAX à partir d'un modèle de gaz d'électrons 2D. Du point

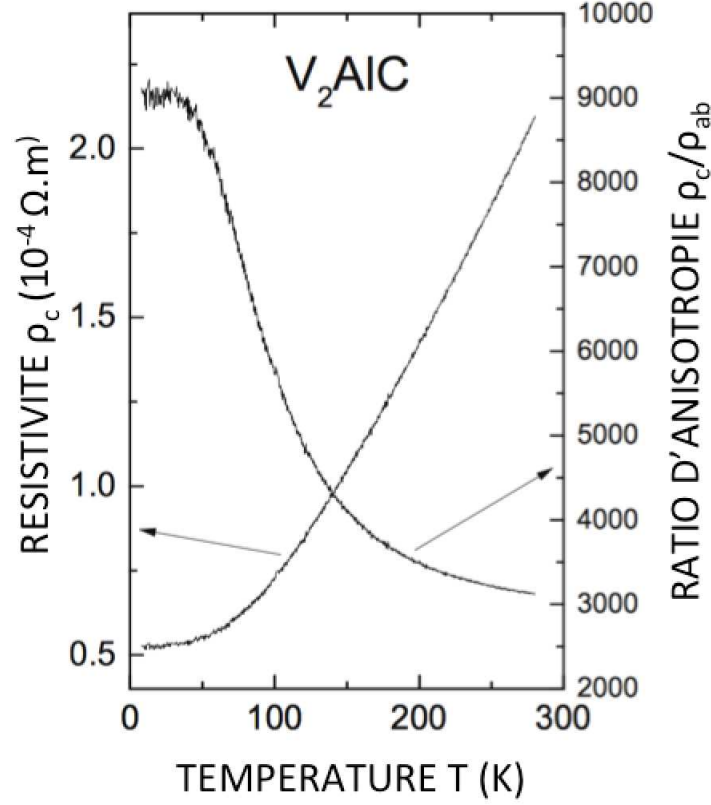


Figure I.4 – Ratio d'anisotropie et résistivité hors plan de base en fonction de la température pour V_2AlC . Données tirées de [44].

de vue des propriétés électroniques, les phases MAX présentent donc des analogies frappantes avec des systèmes 2D ou quasi 2D.

Structure électronique Les phases MAX ont une structure nanolamellaire constituée de feuillets d'octaèdres M_6X mettant en jeu des liaisons fortes de types covalentes (M-X) et métalliques (M-M). Ces feuillets d'octaèdres sont, quant à eux, séparés par un plan pur d'élément A, faiblement lié aux éléments M par les liaisons M-A. Il est donc théoriquement envisageable de casser les liaisons M-A sans détruire la structure lamellaire des octaèdres et ainsi préserver uniquement les feuillets d'octaèdres. Cette possibilité ouvre la voie à la synthèse de carbures ou carbonitrides de métaux de transition sous forme de feuillets bidimensionnels.

D'un point de vue plus quantitatif, la structure électronique des phases MAX a été abondamment étudiée par calculs *ab initio*. La figure I.5 présente la décomposition de la densité d'états électronique (DOS) de Ti_3AlC_2 calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité

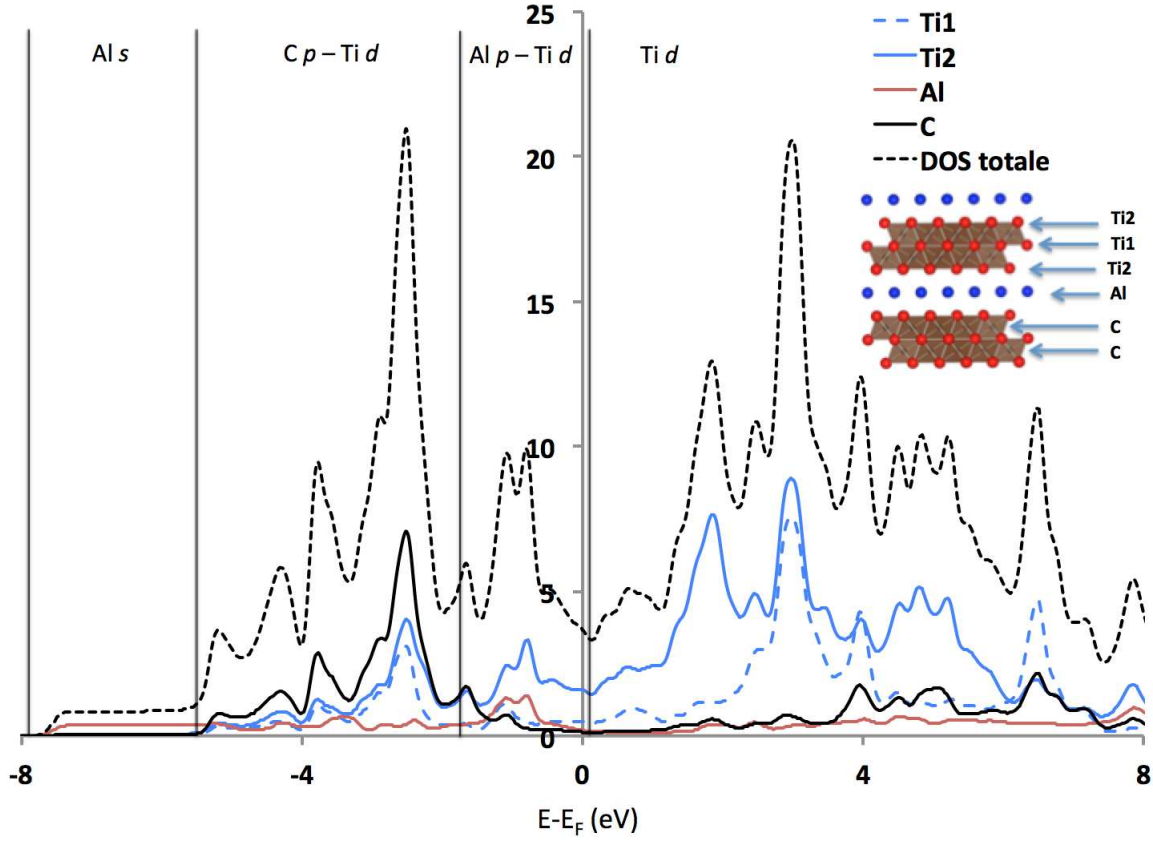


Figure I.5 – Décomposition de la densité d'états électroniques de Ti_3AlC_2 obtenue par calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

ou DFT (cette méthode sera décrite au chapitre II).

Pour une phase de type 312, il est nécessaire de faire la distinction entre les deux sites de titane, Ti_1 et Ti_2 . Au dessus du niveau de Fermi, la DOS est dominée par les états Ti_1-d et Ti_2-d , correspondant respectivement aux titanés à l'intérieur du feuillet ou à ceux directement reliés à l'élément A. Cette distinction sera également importante pour les MXenes. Ces hybridations correspondent aux liaisons métalliques $Ti-Ti$. Les hybridations entre les états $C-p$ et $Ti-d$, relatives aux liaisons covalentes $Ti-C$ des octaèdres M_6X , sont présentes entre -5 et -2 eV. Une hybridation entre les états p de l'aluminium et d du titane relative aux liaisons faibles M-A est visible entre 0 et -2 eV. Enfin, on peut noter que la DOS est dominée par les états s de l'aluminium de -8 à -5 eV.

La structure électronique des phases MAX a également été abondamment étudiée du point de vue expérimental par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) [45], par spectrométrie photoélectronique X (XPS) [46–48] ou par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) [49]. Pour ce qui concerne les études par XAS et EELS, les résultats sont souvent en

très bon accord avec les calculs DFT. On pourra noter que certaines de ces études mettent en évidence le caractère quasi-2D de la phase MAX dans le sens où les structures fines au seuil K de l'élément X sont pratiquement exclusivement liées aux plans d'octaèdres M_6X [11, 50] et que l'excitation plasmon dans le plan de base (*i.e* la résonance du gaz d'électron de valence) peut être simulée en considérant la phase MAX comme un superréseau $[MX/A]_n$ [51].

2 Les MXenes

Compte-tenu des considérations précédentes, il n'est pas étonnant de constater que les phases MAX puissent servir de précurseurs pour des systèmes 2D. C'est en 2011 que Naguib *et al.* [1] rapportent la synthèse d'un nouveau matériau 2D obtenu après l'immersion d'une poudre de Ti_3AlC_2 dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) dosée à 50%. Ce traitement chimique a pour conséquence d'éliminer l'élément A de la phase MAX tout en préservant la structure des couches MX. Le résultat est un empilement de feuillets 2D de carbures de titane (Ti_3C_2) passivés par des terminaisons de surface T résultant du traitement chimique. Ces terminaisons de surface peuvent être du type OH, O ou F. Ils baptisent cette nouvelle famille de matériaux MXene par analogie aux phases MAX et au graphène. La composition chimique générale de ces matériaux est $M_{n+1}X_nT_n$ et dans le cas du Ti_3AlC_2 , le MXene correspondant est $Ti_3C_2T_2$. Devant la richesse de la famille des phases MAX et la possibilité de changer les terminaisons de surface, cette découverte met en évidence la possibilité d'obtenir une nouvelle famille de matériaux 2D très large, disposant d'une flexibilité très importante en terme de compositions chimiques et de nanostructures (voir figure I.6). Depuis cette date, de nombreux MXenes ont été obtenus : Ti_2C , Nb_2C , V_2C , Ti_3CN et Ta_4C_3 , ainsi que des solutions solides sur le site M telles que, $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$, $(V_{0.5}, Cr_{0.5})_3C_2$, Mo_2TiC_2 , $Mo_2Ti_2C_3$ et Cr_2TiC_2 [52–54]. De nouveaux procédés de synthèse ont aussi vu le jour. L'objectif de cette partie est de présenter cette nouvelle classe de matériaux que constituent les MXenes, les principaux procédés de synthèse, et leurs propriétés.

2.1 Synthèse

Le procédé utilisé à l'origine pour la synthèse de MXenes est une immersion de poudre de phase MAX dans une solution de HF concentrée pour éliminer l'élément A. Par la suite, d'autres traitements ont été utilisés afin d'améliorer la qualité des MXenes obtenus et de pallier l'utilisation de HF concentré dont la manipulation est complexe. Les échantillons obtenus sont des ensembles de feuillets, liés par des interactions faibles de type hydrogène ou Van Der Waals

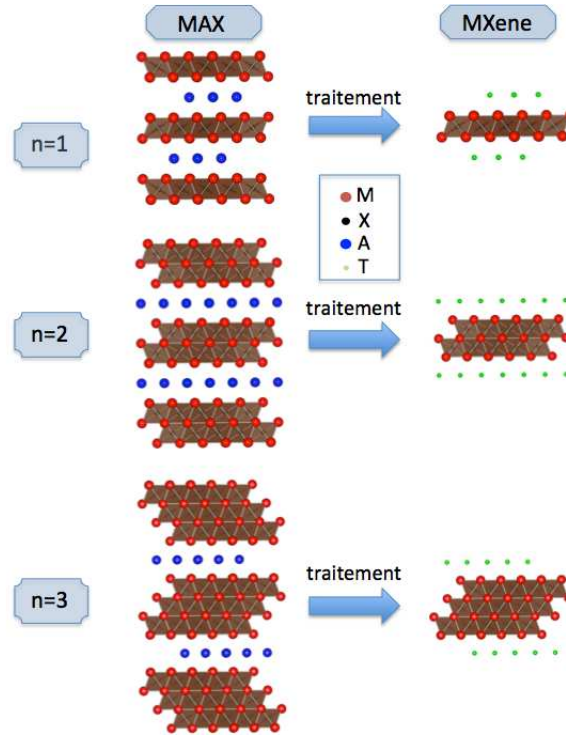


Figure I.6 – Synthèse de MXene à partir des phases MAX correspondantes : l'utilisation de phases MAX de différentes séquences d'empilement ($n=1, 2$ ou 3) permet de modifier l'épaisseur du feuillet 2D obtenu.

du fait de la présence des groupes de surface.

Les paramètres clés de la synthèse sont le temps de traitement, la concentration et la température. De plus, certains paramètres jouent un rôle très important indépendamment de la nature de la phase MAX, comme par exemple, la taille des particules. En effet, la taille des grains de poudre a une grande influence sur le temps de traitement. Il a par exemple été démontré que, dans le cas de V_2AlC , la réduction de la taille des particules permettait de réduire le temps de traitement HF de 90h à 8h [53]. Ainsi, la synthèse de MXene par HF consiste à utiliser des poudres de taille homogène et à ajuster le temps de traitement ainsi que la concentration de HF. L'ensemble des temps de traitement et des concentrations utilisées est présenté dans le tableau I.2, la taille des particules étant de l'ordre de quelques dizaines de micron et la température de synthèse de 30 à 80 °C.

Comme on peut le voir, seuls les carbures de phase MAX peuvent être traités pour obtenir des MXenes et la recherche d'un procédé de synthèse permettant l'obtention de nitrures de MXene est un sujet actif de recherche. Il est à noter cependant qu'il est possible d'obtenir des carbonitrures comme Ti_3CN . Enfin, il est intéressant de noter qu'après traitement, il est possible d'insérer certaines molécules dans la structure afin d'augmenter la distance entre les

MXene	% HF	Temps (H)
Ti_2C	10	10
Ti_3C_2	50	2
Ta_4C_3	50	72
Ti_3CN	30	18
Nb_2C	50	90
V_2C	50	90

Tableau I.2 – Conditions d’obtention de différents MXenes par traitement HF [55]

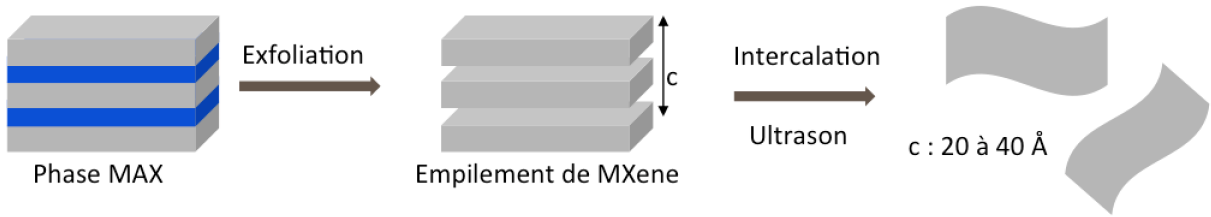


Figure I.7 – Procédé de synthèse de feuillets uniques de MXenes

feuillets (équivalent du paramètre c pour les phases MAX) puis de traiter ces feuillets ainsi obtenus par ultrasons afin de les séparer. Le résultat est souvent un empilement de quelques feuillets mais il est possible d’obtenir, par cette technique, des feuillets uniques d’une dizaine d’angström d’épaisseurs [55]. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) en insertion donne généralement de bons résultats. Le principe de synthèse peut donc être résumé comme sur la figure I.7.

L’un des problèmes du traitement HF est son caractère très agressif donnant généralement des poudres de MXene contenant des défauts tels que des trous [52] : les liaisons M-X sont attaquées avant l’élimination complète de l’élément A. Le temps de traitement est donc crucial et le procédé est souvent difficile à maîtriser. Pour pallier ce problème, d’autres traitements moins agressifs ont été utilisés. On peut citer par exemple le traitement au $LiF + HCl$ qui donne de très bons résultats sur les poudres de Ti_3AlC_2 [6]. Les échantillons ainsi produits se présentent sous la forme d’une pâte argileuse que l’on peut rouler pour obtenir un film flexible. Ce caractère argileux résulte d’une modification du caractère hydrophile de l’échantillon. La comparaison morphologique entre les échantillons obtenus par le procédé HF et LiF/HCl est présentée sur la figure I.8.

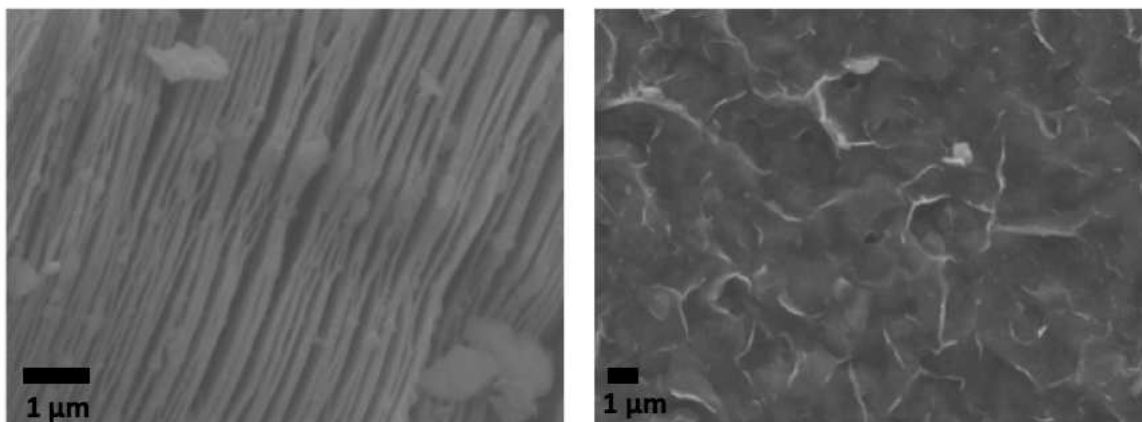


Figure I.8 – Images réalisées au MEB-FEG JEOL 7001F- TTLS à l’institut Pprime sur les échantillons de $Ti_3C_2T_2$ obtenus par traitement HF (à gauche) et LiF/HCl (à droite).

Les feuillets de MXene obtenus par voie LiF/HCl possèdent une plus large dimension latérale que les échantillons synthétisés par HF (de 500 à 1500 nm pour le LiF/HCl contre quelques dizaines à quelques centaines de nm pour le HF [6]). Il est à noter que ce traitement a été utilisé avec succès pour synthétiser le premier film mince de MXene Ti_3C_2 ce qui était impossible jusque là avec le traitement HF [56]. Devant le succès de ce nouveau traitement, d’autres procédés ont été testés. On peut citer le NH_4HF_2 [56] qui a été utilisé pour obtenir Ti_3C_2 sous forme de film mince. Les échantillons synthétisés sont plus homogènes en raison de l’attaque moins agressive et la présence de NH_4^+ et NH_3 intercalés. Enfin, on peut mentionner que d’autres traitements à base de sel de fluor ont été utilisés et donnent des résultats équivalents au procédé HF [57].

Avant de clore cette partie sur la synthèse, un diffractogramme de poudre de $Ti_3C_2T_2$ obtenu à partir d’une poudre de Ti_3AlC_2 immergée pendant 2h dans une solution de HF à 50% est présenté sur la figure I.9. La synthèse des poudres de MXenes est réalisée par S. Célérier de l’IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers). Comme on peut le voir, ce diffractogramme est typique d’une poudre et présente donc de nombreuses structures. Seuls les plans (001) sont indexés, nous reviendrons ultérieurement sur ce point. Comparé au diffractogramme de Ti_3AlC_2 , le pic de la (002) est aux plus bas angles. Ceci indique donc un plus grand paramètre c (estimé à 1,957 nm dans notre cas). La détermination du paramètre c est un point clé dans nos prochaines études visant à simuler les signatures spectrales de nos composés. Enfin, il est à mentionner que certaines impuretés sont présentes sur ce spectre comme rapporté dans la bibliographie [55].

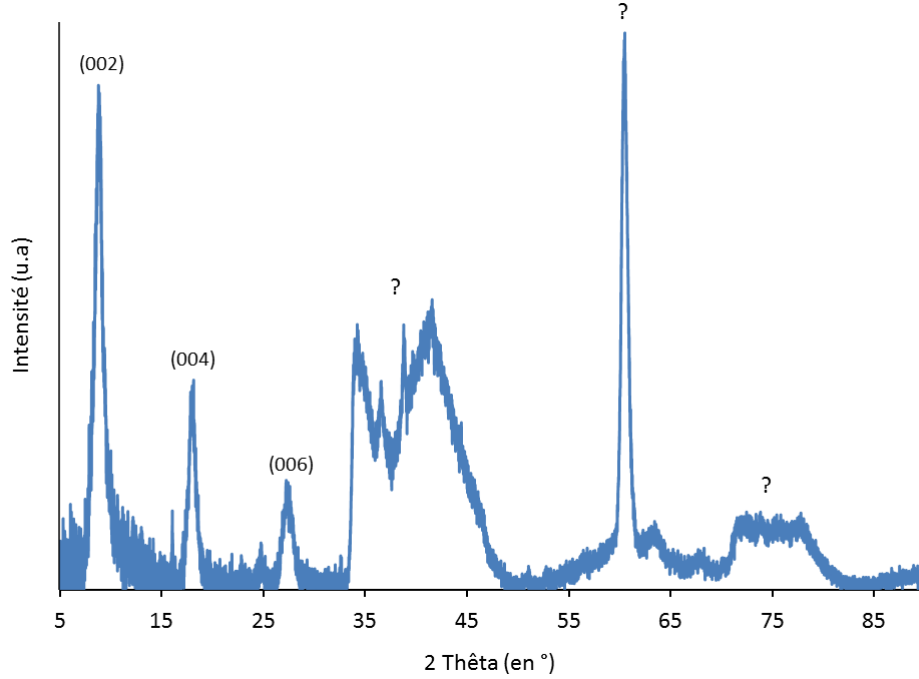


Figure I.9 – Diffractogramme du MXene obtenu après traitement de la poudre de Ti_3AlC_2 dans une solution de HF à 50% pendant 2H.

2.2 Propriétés

Un grand nombre des propriétés des MXenes ont été étudiées, notamment par calculs *ab initio*, comme par exemple les propriétés électroniques [58], diélectriques [59, 60], magnétiques [61], élastiques [62], thermoélectriques [63] ou optiques [64]. L'objectif de cette partie est donc de présenter les principales propriétés des MXenes étudiées à ce jour. Le lecteur intéressé pourra se référer aux deux articles de revue suivants [55, 57] pour de plus amples détails.

Les propriétés les plus étudiées à ce jour sont celles liées au stockage de l'énergie. En effet, les applications envisagées pour les MXenes dans ce domaine sont les batteries Li-ion (LIB), les batteries non Li-ion et les supercondensateurs. L'utilisation des MXenes pour anode LIB a été largement étudiée [1, 65]. La capacité théorique de stockage de Li du Ti_3C_2 est de 320 mAh/g et la barrière de diffusion de Li pour le MXene est plus faible que pour le graphite couramment utilisé aujourd'hui comme électrode de batterie lithium (0.07 contre 0.3 eV) [66]. Des expériences ont été réalisées sur différents MXenes et montrent que Ti_2CT_x [65], V_2CT_x et Nb_2CT_x [53] possèdent respectivement des capacités de 110, 260 et 170 mAh/g, ce qui est plus faible que le graphite. Après intercalation de DMSO puis délamination en feuillets, les capacités passent à 123.6 mAh/g contre 100 mAh/g à 1C pour $Ti_3C_2T_x$ [67] et 410 mAh/g

pour Ti_3C_2 sous forme de pâte [68] ce qui est supérieur à la prédiction théorique de 320 mAh/g.

On constate un intérêt grandissant pour les batteries non-lithium, comme par exemple les batteries aluminium et sodium [3], en raison de la limitation de la quantité de lithium présente sur le globe. Dans ce contexte, le graphite ne peut être utilisé comme anode en raison de la faible interaction entre les atomes de carbone et ces ions. Cependant, ces ions peuvent être intercalés dans les MXenes ce qui permet leur utilisation comme anode pour les NLIB [5]. Les capacités calculées pour Na^+ , K^+ , et Ca^+ sur Ti_3C_2 sont 351.8, 191.8 et 319.8 mAh/g [69] et pour Na^+ sur les MXenes de type M_2X de 190 à 288 mAh/g [70]. De plus, les calculs prédisent des capacités exceptionnellement élevées d'absorption de multicouches de Mg et Al (687 et 992 mAh/g respectivement) [3]. Ces résultats tendent à montrer que l'utilisation des MXenes comme électrodes pour les NLIB est très prometteuse. Enfin, d'autres études montrent que les électrodes de $Ti_3C_2T_x$ possèdent une incroyable capacité volumétrique supérieure à 350 F/cm^3 à 20 mV/s dans une solution de KOH sans aucune dégradation après 10000 cycles [5]. Cette exceptionnelle stabilité fait des MXenes un matériau de choix pour les supercondensateurs. Dans H_2SO_4 , cette capacité peut être très significativement augmentée à 415 F/cm^3 à 5A/g et à 900 F/cm^3 à 2 mV/s [6, 71].

Hormis le stockage de l'énergie, les MXenes possèdent des propriétés optiques très intéressantes ouvrant la voie à de possibles applications comme matériaux de détection, ou utilisables dans le domaine de l'électronique et de la photonique. En effet, Halim *et al.* [56] montrent que Ti_3C_2 sous forme de film mince transmet 90% de la lumière dans le domaine du visible et de l'infrarouge. Enfin, Mauchamp *et al.* [59] ont mis en évidence la présence d'intenses plasmons de surface dans le domaine de l'infrarouge moyen. Ce domaine est particulièrement intéressant pour les applications de capteurs.

Au-delà de ces applications très largement étudiées, d'autres propriétés prometteuses sont rapportées dans la littérature. C'est le cas, par exemple, des travaux de Xie *et al.* [72] mettant en évidence la possibilité d'utiliser les MXenes comme support de nanoparticules de platine pour des applications catalytiques. Les résultats obtenus démontrent que ces systèmes possèdent une meilleure stabilité que les systèmes Pt/C utilisés à l'heure actuelle. De plus, l'équipe de Liu *et al.* [73] démontre l'application potentielle de Ti_3C_2 pour la catalyse du stockage de l'hydrogène. Enfin, il est à noter que les MXenes semblent être prometteurs comme matériaux de filtrage [74].

3 Structure électronique des MXenes

Il est très clair que l'essentiel des propriétés discutées précédemment trouvent leur origine dans la structure électronique des MXenes. Dès lors, l'étude de cette dernière constitue un enjeu majeur, autant pour comprendre son influence sur les propriétés, que pour étudier l'impact de la composition chimique sur ces dernières. Cette partie est organisée comme suit : une première partie traitera des études réalisées sur la structure électronique. Puis, dans un second temps, nous focaliserons notre attention sur l'influence des groupements terminaux sur la structure électronique du MXene.

3.1 L'exemple de Ti_3C_2

La décomposition de la DOS de $Ti_3C_2T_2$ est représentée sur la figure I.10. Dans le cas des MXenes $M_3X_2T_2$, à l'image des phases MAX M_3AX_2 correspondantes, on doit distinguer deux types d'atomes M : le premier, le titane de coeur dans le cas de $Ti_3C_2T_x$, est au centre du feuillet et le deuxième, appelé titane de surface, délimite le feuillet. Le titane de coeur correspond au titane appelé Ti_1 pour la phase MAX alors que le titane de surface correspond au titane Ti_2 . On peut voir que le $Ti_3C_2(OH)_2$ est métallique tout comme la phase MAX (4 états/eV/cellule élémentaire). On distingue trois domaines d'énergie différents dans la DOS correspondante : un premier, en bas de la bande de valence de -7 à -4,5 eV, dominé par les états $O - p$, un second, entre -4,5 et -2 eV dominé par l'hybridation $C - p Ti - d$ et enfin, au-delà de -2 eV, la DOS est dominée par les états d du titane. En comparant cette DOS à celle obtenue pour la phase MAX correspondante (voir figure I.5), on voit que l'hybridation $Ti - d Al - p$ présente entre -2 et 0 eV a logiquement disparu tout comme les états $Al - s$ remplacés par ceux de l'oxygène.

Concernant la structure électronique, la majorité des études sont théoriques en raison du manque d'échantillons témoins notamment. Les quelques études expérimentales portent sur les terminaisons de surface et seront donc décrites dans la prochaine partie. On peut cependant citer les travaux de Lukatskaya *et al.* [75] portant sur l'étude du seuil K du titane dans Ti_3C_2 par XAS en vue d'étudier d'éventuels changements du degré d'oxydation au cours de cycles électrochimiques.

3.2 Rôle clé des groupements de surface

Une représentation d'un feuillet de MXene $Ti_3C_2T_2$ est schématisée sur la figure I.11. On retrouve la structure de la phase MAX avec un feuillet composé d'octaèdres de M_6X . La particularité par rapport à la phase MAX est donc le remplacement de la couche d'éléments

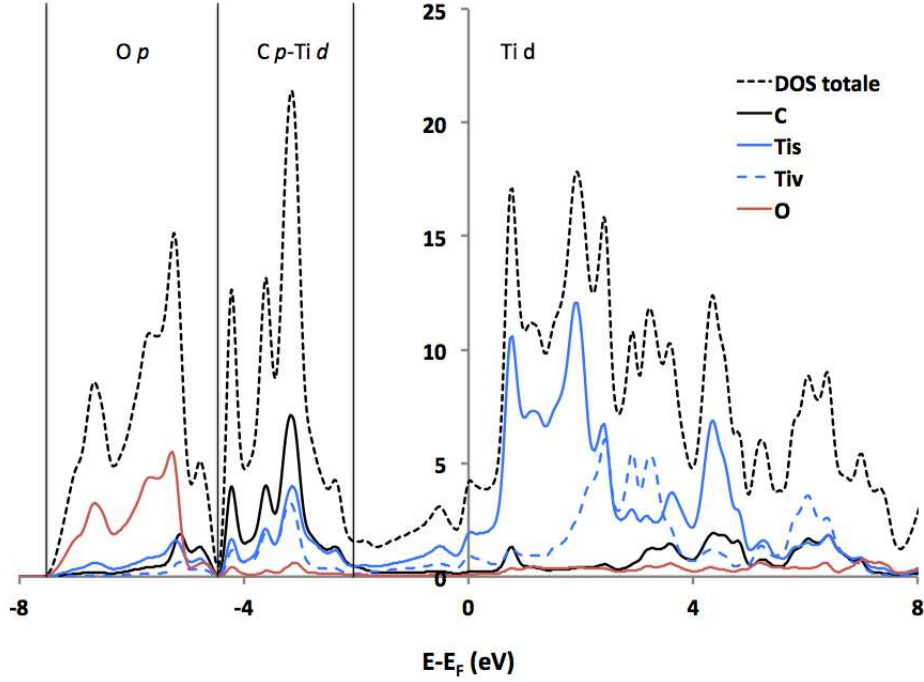


Figure I.10 – Décomposition de la DOS de $Ti_3C_2T_2$ ($T=OH$) obtenue par calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

A par des terminaisons de surface appelées T. Ces terminaisons de surface peuvent être en théorie $T=OH$, O ou F et deux localisations possibles, nommées C1 et C2 sur la figure I.11, sont rapportées dans la littérature [55]. C1 fait référence à la position en regard du titane de volume et C2 à la position en regard du carbone.

Les groupements de surface, leur nature tout comme leur position, jouent un rôle clé sur les propriétés des MXenes. En effet, la structure électronique est grandement dépendante de la nature chimique de T. Sur la Figure I.12, on peut voir à gauche en (a), (b) et (c) respectivement la DOS de Ti_2C , Ti_2CF_2 et Ti_2CO_2 . On observe que la modification de la nature chimique de T implique la modification de la DOS et notamment du nombre d'états au niveau de Fermi et donc du comportement électronique des MXenes. En effet, on peut constater que Ti_2C est métallique tout comme Ti_2CF_2 alors que Ti_2CO_2 présente un gap. On peut voir plus globalement que la nature de T modifie les hybridations (entre -8 et -6 eV pour Ti_2CF_2 et entre -6 et -5 eV pour Ti_2CO_2). De telles prédictions théoriques ont motivé des études expérimentales, comme celles présentées par Lai *et al.* [76] qui ont étudié l'influence de T sur les propriétés de transport de Ti_2C . Deux échantillons distincts ont été étudiés, le premier $Ti_2C(OH)_xF_y$ obtenu après immersion de poudre de Ti_2AlC dans une solution de HF et enfin Ti_2CO_x obtenu après recuit de $Ti_2C(OH)_xF_y$. Leur étude, présentée sur la figure I.12 (droite) où la résistivité des

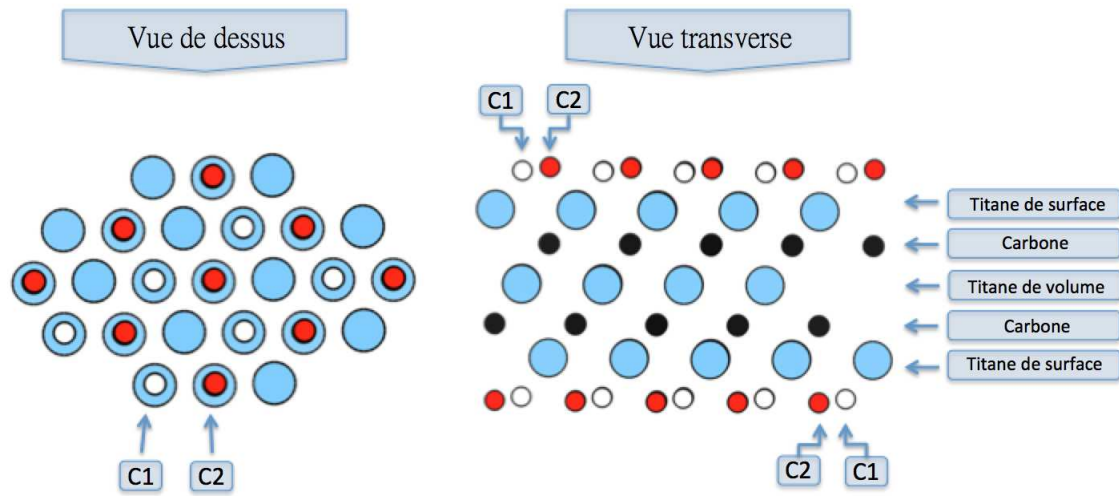


Figure I.11 – Représentation des différentes configurations de surface mentionnées dans la littérature pour un feuillet de MXene.

deux types de MXene est mesurée en fonction de la température, montre que ces MXenes se comportent comme des semi-conducteurs ayant des lois de comportement différentes : les propriétés électroniques des MXenes dépendent donc de la nature chimique de T.

La localisation de T joue aussi un rôle très important sur les propriétés du MXene. En effet, la localisation du groupement de surface influence les propriétés liées au stockage de l'énergie [3, 77]. Elle influence aussi la résonance du plasmon de surface [59] et peut éventuellement induire un gap ou du magnétisme [78].

Devant le rôle majeur joué par les groupements de surface, de nombreuses études ont été réalisées afin d'en déterminer la localisation et la nature. Du point de vue théorique, ces études démontrent que pour la plupart des MXenes et notamment pour $Ti_3C_2T_2$, la position C1 est la plus stable vis à vis de C2 [79, 80]. Du point de vue expérimental, quelques études ont montré que la configuration C1 était la plus stable, c'est notamment le cas de Shi *et al.* [81] en utilisant la technique 'atomic pair distribution' (PDF), et de Harris *et al.* [82] en utilisant la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire. Ceci étant, du fait du manque de résolution spatiale, ces techniques donnent un signal moyenné sur toutes les directions cristallographiques de l'échantillon. Pour des matériaux 2D, il est intéressant de déconvoluer le signal provenant du plan de base de celui provenant de la direction perpendiculaire à celui-ci. De plus, l'avantage d'une bonne résolution spatiale est de pouvoir s'affranchir de la contribution des impuretés en général nombreuses dans les poudres de MXenes. Le microscope électronique à transmission (TEM) remplit parfaitement cet objectif puisqu'il dispose d'une sonde nanométrique et permet donc de sonder un grain dans une orientation cristallographique maîtrisée. Une combinaison

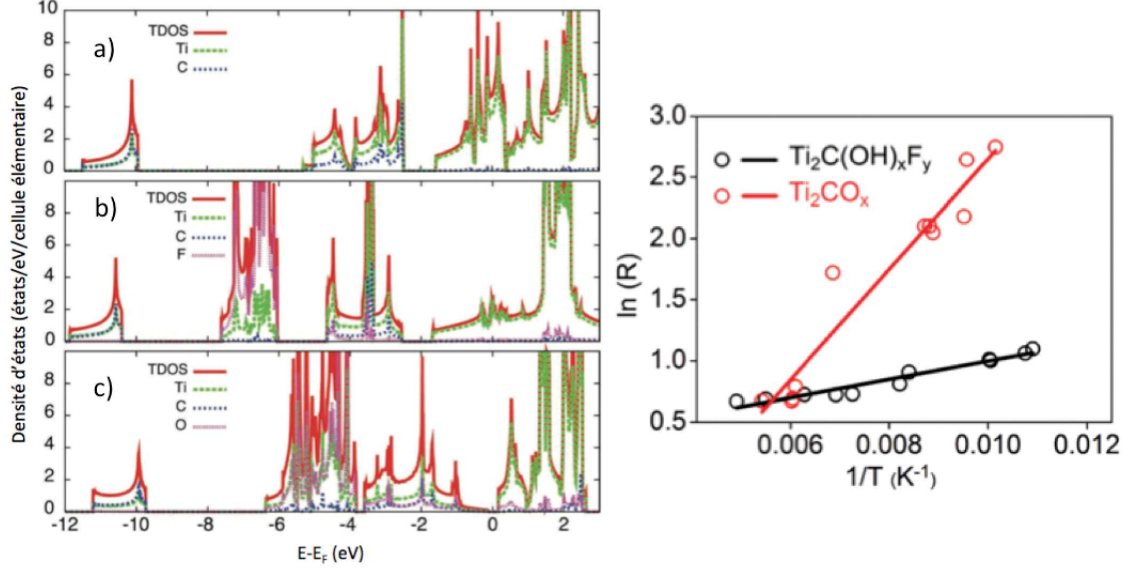


Figure I.12 – (gauche) Densités d'états électroniques projetées en sites pour Ti_2C en (a), Ti_2CF_2 en (b) et Ti_2CO_2 en (c) tiré de [78]. (Droite) Logarithme népérien de la résistance en fonction de l'inverse de la température pour $Ti_2C(OH)_x F_y$ et Ti_2CO_x tiré de [76].

de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et de TEM a donc été utilisée par Karlsson *et al.* [83] afin de déterminer la position de T et de montrer expérimentalement que, pour $Ti_3C_2T_2$, T se situe en C1.

Concernant la nature chimique de T, de nombreuses études montrent la présence des trois terminaisons prédites théoriquement, à savoir T= O, OH et F [82, 84, 85]. La difficulté de quantifier les groupements OH provient de la coexistence dans le matériau de O et OH. Cependant, pour pallier ce problème, les études discutent en général du ratio F/O. C'est le cas des études de Harris *et al.* qui démontrent, par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, que ce ratio varie de 1 à 1,5 suivant les phases [82]. Les études de Wang *et al.* confirment cette quantification, par diffraction des neutrons, et montrent que ces ratios sont dépendant des procédés de synthèse : plus la concentration de HF est importante plus la quantité de terminaisons F est importante [85]. Dans une étude très récente réalisée par XPS, Naguib *et al.* rapportent que les terminaisons OH sont minoritaires par rapport à O et que la principale contribution des OH provient en réalité de l'eau présente en insertion dans les feuillets [84]. Ces résultats sont cependant contredits par Karlsson *et al.* qui, en utilisant une combinaison de MET et d'EELS, démontrent que T=OH ou O est majoritaire alors que T=F est quasi absente (seulement quelques %) [83].

On voit clairement à travers ces études qu'il est difficile de trouver un consensus sur ce

questionnement. Une explication possible étant l'utilisation dans beaucoup de cas de sondes macroscopiques moyennant le signal sur le MXene et les impuretés. Par ailleurs, aucun lien entre la localisation de T ou sa nature et la structure électronique (et donc les propriétés) du MXene n'est clairement établi. Il est donc crucial, pour les futures tentatives de fonctionnalisation des MXenes afin d'en améliorer les propriétés, soit d'utiliser une sonde locale pour déterminer le lien entre T et la structure électronique du MXene à l'échelle atomique, soit de disposer d'échantillons modèles obtenues à partir de films minces ou monocristaux de phases MAX.

4 Conclusion

A travers ce chapitre de bibliographie sur les phases MAX et MXenes, nous avons pu montrer la richesse de cette nouvelle classe de matériaux 2D. Les MXenes possèdent des propriétés très intéressantes et les applications possibles sont très variées allant du stockage de l'énergie, à l'optronique, la catalyse et même le filtrage. La grande flexibilité de la composition chimique ainsi que la possibilité de réaliser des solutions solides sur les éléments M, A ou X tendent à montrer que le nombre de phases MAX disponibles pour la synthèse de MXene est extrêmement important. De plus, de nombreuses études ont montré que la synthèse des phases MAX est maîtrisée et qu'il est donc possible de synthétiser ces composés, sous forme de films minces ou de massif, avec des compositions très variées. Enfin, la possibilité de modifier la structure électronique et donc les propriétés des MXenes en changeant la localisation et/ou la nature de T laisse entrevoir la possibilité d'optimiser ces matériaux en fonction des propriétés désirées. Cependant, à l'heure actuelle, la compréhension de la corrélation entre la nature et la localisation de T, la structure électronique et les propriétés des MXenes n'est pas maîtrisée et constitue donc un enjeu majeur de recherche. Dans ce travail de thèse, nous avons envisagé cet enjeu sous deux aspects :

- Sonder les échantillons actuellement disponibles (*i.e.* des poudres majoritairement) par TEM-EELS afin d'obtenir une corrélation directe entre la structure des empilements et leur structure électronique tout en s'affranchissant des impuretés et en maîtrisant l'orientation cristallographique sondée. Nous nous focaliserons sur $Ti_3C_2T_2$, probablement la phase la plus étudiée à ce jour.

- Synthétiser des échantillons modèles (*i.e.* sous la forme de films minces) permettant une investigation des propriétés physiques de ces matériaux dans des conditions totalement mai-

triséés du point de vue des orientations cristallographiques sondées et en s'affranchissant des impuretés. Cette deuxième approche nécessite en réalité un gros travail sur la synthèse du précurseur Ti_2AlC .

Références bibliographiques

- [1] M. NAGUIB, M. KURTOGLU, V. PRESSER, J. LU, J. NIU, M. HEON, L. HULTMAN, Y. GOGOTSI, AND M.W. BARSOUM. *Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2* . Advanced Materials **23**, 4248 – 4253 (2011). [7](#), [16](#), [20](#)
- [2] M.W. BARSOUM. *MAX Phases : properties of machinable ternary carbides and nitrides*. Wiley, New York (2013). [7](#), [13](#)
- [3] Y. XIE, Y. DALL AGNESE, M. NAGUIB, Y. GOGOTSI, M.W. BARSOUM, H.L. ZHUANG, AND P.R.C. KENT. *Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-Lithium-Ion batteries*. ACS Nano **8**(9), 9606–9615 (2014). [7](#), [21](#), [24](#)
- [4] O. MASHTALIR, M. NAGUIB, B. DYATKIN, Y. GOGOTSI, AND M.W. BARSOUM. *Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid*. Materials Chemistry and Physics **139**(1), 147 – 152 (2013). [7](#)
- [5] M.R. LUKATSKAYA, O. MASHTALIR, C.E. REN, Y. DALL AGNESE, P. ROZIER, P.L. TABERNA, M. NAGUIB, P. SIMON, M.W. BARSOUM, AND Y. GOGOTSI. *Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide*. Science **341**(6153), 1502–1505 (2013). [7](#), [21](#)
- [6] M. GHIDIU, M. LUKATSKAYA, M.Q. ZHAO, Y. GOGOTSI, AND M.W. BARSOUM. *Conductive two-dimensional titanium carbide clay with high volumetric capacitance*. Nature **516**, 78 – 81 (2014). [7](#), [18](#), [19](#), [21](#)
- [7] H. NOWOTNY. *Strukturchemie einiger verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn*. Prog. Solid State Chem **5**, 27 (1971). [7](#)
- [8] M.W. BARSOUM. Physical properties of the MAX phases. In *Encyclopedia of Materials : Science and Technology (Second Edition)*, pages 1 – 11. Elsevier, Oxford, second edition edition (2006). [7](#), [13](#)
- [9] A. MOCKUTE, P.O.Å. PERSSON, F. MAGNUS, A.S. INGASON, S. OLAFSSON, L. HULTMAN, AND J. ROSEN. *Synthesis and characterization of arc deposited magnetic $(Cr, Mn)_2AlC$ MAX phase films*. Physica Status Solidi RRL **8** (5), 420–423 (2014). [8](#), [11](#)
- [10] Z. LIU, E. WU, J. WANG, Y. QIAN, H. XIANG, X. LI, Q. JIN, G. SUN, X. CHEN, J. WANG, AND M. LI. *Crystal structure and formation mechanism of $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ MAX phase*. Acta Materialia **73**, 186 – 193 (2014). [8](#)
- [11] W. YU, V. MAUCHAMP, T. CABIOCH, D. MAGNE, L. GENCE, L. PIRAUX, V. GAUTHIER-BRUNET, AND S. DUBOIS. *Solid solution effects in the $Ti_2Al(C_xN_y)$ MAX phases : Synthesis, microstructure, electronic structure and transport properties*. Acta Materialia **80**, 421 – 434 (2014). [8](#), [16](#)

- [12] T. CABIOCH, P. EKLUND, V. MAUCHAMP, M. JAOUEN, AND M.W. BARSOUM. *Tailoring of the thermal expansion of $Cr_2(Al_x, Ge_{1-x})C$ phases*. Journal of the European Ceramic Society **33**(4), 897–904 (2013). [8](#)
- [13] M. BUGNET. *Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2011). [8](#), [12](#)
- [14] N.V. TZENOV AND M.W. BARSOUM. *Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2* . Journal of American Ceramic Society **83**(4), 285 (2000). [9](#)
- [15] N.F. GAO, J.T. LI, D. ZHANG, AND Y. MIYAMOTO. *Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering*. Journal of the European Ceramic Society **22**(13), 2365 – 2370 (2002). [9](#)
- [16] C.C. ZHU, X.K. QIAN, X.D. HE, AND H.Z. XIAN. *Combustion synthesis and thermal stability of Ti_3AlC_2* . Rare Metal Mater Eng **38**, 86 (2009). [9](#)
- [17] Z.Q. SUN, M.S. LI, L.F. HU, X.P. LU, AND Y.C. ZHOU. *Surface chemistry, dispersion behavior and slip casting of Ti_3AlC_2 suspensions*. Journal of the American Ceramic Society **92**(8), 1695 (2009). [9](#)
- [18] X.H. WANG AND Y.C. ZHOU. *Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic*. Journal of Materials Chemistry **12**(3), 455 (2002). [9](#)
- [19] M.W. BARSOUM. *Synthesis and characterisation of a remarkable ceramic : Ti_3SiC_2* . Soc **79**, 1953 (1996). [10](#)
- [20] T. OUISSE, E. SARIGIANNIDOU, O. CHAIX-PLUCHERY, H. ROUSSEL, B. DOISNEAU, AND D. CHAUSSENDE. *High temperature solution growth and characterization of Cr_2AlC single crystals*. Journal of Crystal Growth **384**, 88 – 95 (2013). [10](#)
- [21] L. SHI, T. OUISSE, E. SARIGIANNIDOU, O. CHAIX-PLUCHERY, H. ROUSSEL, D. CHAUSSENDE, AND B. HACKENS. *Synthesis of single crystals of V_2AlC phase by high-temperature solution growth and slow cooling technique*. Acta Materialia **83**, 304 – 309 (2015). [10](#), [11](#)
- [22] J.J. NICKL, K.K. SCHWEITZER, AND P. LUXENBERG. *Gasphasenabscheidung im system $Ti-Si-C$* . Journal of the Less Common Metals **26**(3), 335–353 (1972). [11](#)
- [23] H. HÖGBERG, L. HULTMAN, J. EMMERLICH, T. JOELSSON, P. EKLUND, J.M. MOLINA-ALDAREGUIA, AND J.P. PALMQUIST. *Growth and characterization of MAX-phase thin films*. Surface and Coatings Technology **193**, 6–10 (2005). [11](#)
- [24] O. WILHELMSSON, P. EKLUND, H. HÖGBERG, L. HULTMAN, AND U. JANSSON. *Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V-Ge-C thin films*. Acta Materialia **56**(11), 2563–2569 (2008). [11](#)

Références bibliographiques

- [25] J. FRODELIUS, P. EKLUND, M. BECKERS, P.O.Å. PERSSON, H. HÖGBERG, AND L. HULTMAN. *Sputter deposition from a Ti_2AlC target : Process characterization and conditions for growth of Ti_2AlC* . Thin Solid Films **518**(6), 1621 – 1626 (2010). [11](#)
- [26] O. WILHELMSSON, J.-P. PALMQUIST, E. LEWIN, J. EMMERLICH, P. EKLUND, P.O.Å. PERSSON, H. HÖGBERG, S. LI, R. AHUJA, O. ERIKSSON, L. HULTMAN, AND U. JANS-
SON. *Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti-Al-C system by DC magnetron sputtering*. Journal of Crystal Growth **291**(1), 290 – 300 (2006). [11](#)
- [27] O. WILHELMSSON, J.-P. PALMQUIST, T. NYBERG, AND U. JANS-SON. *Deposition of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 epitaxial films by magnetron sputtering*. Applied Physics Letters **85**(6), 1066–1068 (2004). [11](#)
- [28] P. EKLUND, A. MURUGAIAH, J. EMMERLICH, ZS. CZIGÀNY, J. FRODELIUS, M.W. BARSOUM, H. HÖGBERG, AND L. HULTMAN. *Homoepitaxial growth of Ti-Si-C MAX-phase thin films on bulk Ti_3SiC_2 substrates*. Journal of Crystal Growth **304**(1), 264–269 (2007). [11](#), [13](#)
- [29] M. BECKERS, N. SCHELL, R.M.S. MARTINS, A. MUCKLICH, W. MÖLLER, AND L. HULTMAN. *Nucleation and growth of Ti_2AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering onto $MgO(111)$* . Journal of Applied Physics **102**(7), 074916 (2007). [11](#)
- [30] C. WALTER, C. MARTINEZ, T. EL-RAGHY, AND J.M. SCHNEIDER. *Towards large area MAX phase coatings on steel*. Steel Research International **76**(2-3), 225–228 (2005). [11](#)
- [31] P. EKLUND, M. BECKERS, J. FRODELIUS, H. HÖGBERG, AND L. HULTMAN. *Magnetron sputtering of Ti_3SiC_2 thin films from a compound target*. Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces and Films (2007). [11](#)
- [32] P. EKLUND. *Novel ceramic Ti-Si-C nanocomposite coatings for electrical contact applications*. Surface Engineering **23**(6), 406–411 (2007). [11](#)
- [33] T.H. SCABAROZI, C. GENNAOUI, J. ROCHE, T. FLEMMING, K. WITTENBERGER, P. HANN, B. ADAMSON, A. ROSENFELD, M.W. BARSOUM, J.D. HETTINGER, AND S.E. LOFLAND. *Combinatorial investigation of $(Ti_{1-x}Nb_x)_2AlC$* . Applied Physics Letters **95**(10), 101907 (2009). [11](#)
- [34] J. ROSEN, L. RYVES, P.O.Å PERSSON, AND M.M.M. BILEK. *Deposition of epitaxial Ti_2AlC thin films by pulsed cathodic arc*. J. App. Phys. **101**, 56101 (2007). [12](#)
- [35] A.R. PHANI, J.E. KRZANOWSKI, AND J.J. NAINAPARAMPIL. *Structural and mechanical properties of TiC and Ti-Si-C films deposited by pulsed laser deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology, A : Vacuum, Surfaces, and Films **19**, 2252 (2001). [12](#)
- [36] P. EKLUND, M. BECKERS, U. JANS-SON, H. HÖGBERG, AND L. HULTMAN. *The $M_{n+1}AX_n$ phases : Materials science and thin-film processing*. Thin Solid Films **518**(8), 1851 – 1878 (2010). [12](#)

- [37] T. ABI-TANNOUS, M. SOUEIDAN, G. FERRO, M. LAZAR, B. TOURY, M.F. BEAUFORT, J.F. BARBOT, J. PENUELAS, AND D. PLANSON. *Parametric investigation of the formation of epitaxial Ti_3SiC_2 on 4H-SiC from Al-Ti annealing*. Applied Surface Science **347**, 186 – 192 (2015). [13](#)
- [38] A. ABDULKADHIM, T. TAKAHASHI, D. MUSIC, F. MUNNIK, AND J.M. SCHNEIDER. *MAX phase formation by intercalation upon annealing of TiC_x/Al ($0.4 < x < 1$) bilayer thin films*. Acta Materialia **59**(15), 6168 – 6175 (2011). [13](#)
- [39] A. ABDULKADHIM, M.T. BABEN, T. TAKAHASHI, V. SCHNABEL, M. HANS, C. POLZER, P. POLCIK, AND J.M. SCHNEIDER. *Crystallization kinetics of amorphous Cr_2AlC thin films*. Surface and Coatings Technology **206**(4), 599 – 603 (2011). Carbon-Based Nanostructured Coatings and Composite Films. [13](#)
- [40] M. RADOVIC AND M.W. BARSOUM. *MAX phases : Bridging the gap between metals and ceramics*. American Ceramic Society Bulletin **92**(3) (2013). [13](#)
- [41] M. SUNDBERG, G. MALMQVIST, A. MAGNUSSON, AND T. EL-RAGHY. *Alumina forming high temperature silicides and carbides*. Ceramics International **30**(7), 1899 – 1904 (2004). 3rd Asian Meeting on Electroceramics. [13](#)
- [42] K.R. WHITTLE, M.G. BLACKFORD, R.D. AUGHTERSON, S. MORICCA, G.R. LUMPKIN, D.P. RILEY, AND N.J. ZALUZEC. *Radiation tolerance of $M_{n+1}AX_n$ phases, Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2* . Acta Materialia **58**(13), 4362 – 4368 (2010). [13](#)
- [43] E.N. HOFFMAN, D.W. VINSON, R.L. SINDELAR, D.J. TALLMAN, G. KOHSE, AND M.W. BARSOUM. *MAX phase carbides and nitrides : Properties for future nuclear power plant in-core applications and neutron transmutation analysis*. Nuclear Engineering and Design **244**, 17 – 24 (2012). [13](#)
- [44] T. OUISSE, L. SHI, B.A. PIOT, B. HACKENS, V. MAUCHAMP, AND D. CHAUSSENDE. *Magnetotransport properties of nearly-free electrons in two-dimensional hexagonal metals and application to the $M_{n+1}AX_n$ phases*. Phys. Rev. B **92**, 045133 Jul (2015). [13](#), [14](#)
- [45] M. MAGNUSON, M. MATTESINI, O. WILHELMSSON, J. EMMERLICH, J.-P. PALMQUIST, S. LI, R. AHUJA, L. HULTMAN, O. ERIKSSON, AND U. JANSSON. *Electronic structure and chemical bonding in Ti_4SiC_3 investigated by soft X-ray emission spectroscopy and first-principles theory*. Phys. Rev. B **74**, 205102 Nov (2006). [15](#)
- [46] E.H. KISI, J.A.A. CROSSLEY, S. MYHRA, AND M.W. BARSOUM. *Structure and crustal chemistry of Ti_3SiC_2* . Journal of Physics and Chemistry of Solids **59**(9), 1437 – 1443 (1998). [15](#)
- [47] S. MYHRA, J.A.A. CROSSLEY, AND M.W. BARSOUM. *Crystal-chemistry of the Ti_3AlC_2 and Ti_4AlN_3 layered carbide/nitride phase characterisation by XPS*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **62**(4), 811 – 817 (2001). [15](#)

Références bibliographiques

- [48] N.I. MEDVEDEVA, D.L. NOVIKOV, A.L. IVANOVSKY, M.V. KUZNETSOV, AND A.J. FREEMAN. *Electronic properties of Ti_3SiC_2 -based solid solutions*. Phys. Rev. B **58**, 16042–16050 Dec (1998). [15](#)
- [49] G. HUG, P. EKLUND, AND A. ORCHOWSKI. *Orientation dependence of electron energy loss spectra and dielectric functions of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2* . Ultramicroscopy **110**(8), 1054 – 1058 (2010). [15](#)
- [50] M. BUGNET, M. JAOUEN, V. MAUCHAMP, T. CABIOC'H, AND G. HUG. *Experimental and first-principles investigation of the electronic structure anisotropy of Cr_2AlC* . Phys. Rev. B **90**, 195116 Nov (2014). [16](#)
- [51] V. MAUCHAMP, M. BUGNET, P. CHARTIER, T. CABIOC'H, M. JAOUEN, J. VINSON, K. JORISSEN, AND J.J. REHR. *Interplay between many-body effects and charge transfers in Cr_2AlC bulk plasmon excitation*. Phys. Rev. B **86**, 125109 Sep (2012). [16](#)
- [52] M. NAGUIB, O. MASHTALIR, J. CARLE, V. PRESSER, J. LU, L. HULTMAN, Y. GOGOTSI, AND M.W. BARSOUM. *Two-dimensional transition metal carbides*. ACS Nano **6**(2), 1322–1331 (2012). PMID : 22279971. [16](#), [18](#)
- [53] M. NAGUIB, J. HALIM, J. LU, K.M. COOK, L. HULTMAN, Y. GOGOTSI, AND M.W. BARSOUM. *New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-Ion batteries*. Journal of the American Chemical Society **135**(43), 15966–15969 (2013). [16](#), [17](#), [20](#)
- [54] B. ANASORI, Y. XIE, M. BEIDAGHI, J. LU, B.C. HOSLER, L. HULTMAN, P.R.C. KENT, Y. GOGOTSI, AND M.W. BARSOUM. *Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes)*. ACS Nano **9**(10), 9507–9516 (2015). [16](#)
- [55] M. NAGUIB, V.N. MOCHALIN, M.W. BARSOUM, AND Y. GOGOTSI. *25th anniversary article : MXenes : A new family of two-dimensional materials*. Advanced Materials **26**(7), 992–1005 (2014). [18](#), [19](#), [20](#), [23](#)
- [56] J. HALIM, M.R. LUKATSKAYA, K.M. COOK, J. LU, C.R. SMITH, L.-Å. NÄSLUND, S. J. MAY, L. HULTMAN, Y. GOGOTSI, P. EKLUND, AND M.W. BARSOUM. *Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films*. Chemistry of Materials **26**(7), 2374–2381 (2014). [19](#), [21](#)
- [57] J.-C. LEI, X. ZHANG, AND Z. ZHOU. *Recent advances in MXene : Preparation, properties, and applications*. Frontiers of Physics **10**(3), 276–286 (2015). [19](#), [20](#)
- [58] A.N. ENYASHIN AND A.L. IVANOVSKII. *Two-dimensional titanium carbonitrides and their hydroxylated derivatives : Structural, electronic properties and stability of MXenes $Ti_3C_{2-x}N_x(OH)_2$ from DFTB calculations*. Journal of Solid State Chemistry **207**, 42 – 48 (2013). [20](#)

- [59] V. MAUCHAMP, M. BUGNET, E.P. BELLIDO, G.A. BOTTON, P. MOREAU, D. MAGNE, M. NAGUIB, T. CABIOC'H, AND M.W. BARSOUM. *Enhanced and tunable surface plasmons in two-dimensional Ti_3C_2 stacks : Electronic structure versus boundary effects*. Phys. Rev. B **89**, 235428 Jun (2014). [20](#), [21](#), [24](#)
- [60] D. MAGNE, V. MAUCHAMP, S. CÉLÉRIER, P. CHARTIER, AND T. CABIOC'H. *Spectroscopic evidence in the visible-ultraviolet energy range of surface functionalization sites in the multilayer Ti_3C_2 MXene*. Phys. Rev. B **91**, 201409 May (2015). [20](#)
- [61] F. WU, K. LUO, C. HUANG, W. WU, P. MENG, Y. LIU, AND E. KAN. *Theoretical understanding of magnetic and electronic structures of Ti_3C_2 monolayer and its derivatives*. Solid State Communications **222**, 9 – 13 (2015). [20](#)
- [62] S. WANG, J.X. LI, Y.L. DU, AND C. CUI. *First-principles study on structural electronic and elastic properties of graphene-like hexagonal Ti_2C monolayer*. Comput. Mater. Sci. **83**(290) (2014). [20](#)
- [63] M. KHAZAEI, M. ARAI, T. SASAKI, M. ESTILI, AND Y. SAKKA. *Two-dimensional molybdenum carbides : potential thermoelectric materials of the MXene family*. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 7841–7849 (2014). [20](#)
- [64] H. LASHGARI, M.R. ABOLHASSANI, A. BOOCHANI, S.M. ELAHI, AND J. KHODADADI. *Electronic and optical properties of 2D graphene-like compounds titanium carbides and nitrides : DFT calculations*. Solid State Communications **195**, 61 – 69 (2014). [20](#)
- [65] M. NAGUIB, J. COME, B. DYATKIN, V. PRESSER, P.-L. TABERNA, P. SIMON, M.W. BARSOUM, AND Y. GOGOTSI. *MXene : a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries*. Electrochemistry Communications **16**(1), 61 – 64 (2012). [20](#)
- [66] Q. TANG, Z. ZHOU, AND P. SHEN. *Are MXenes promising anode materials for Li Ion batteries ? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ ($X = F, OH$) monolayer*. Journal of the American Chemical Society **134**(40), 16909–16916 (2012). [20](#)
- [67] D. SUN, M. WANG, Z. LI, G. FAN, L.-Z. FAN, AND A. ZHOU. *Two-dimensional Ti_3C_2 as anode material for Li-ion batteries*. Electrochemistry Communications **47**, 80 – 83 (2014). [20](#)
- [68] O. MASHTALIR, M. NAGUIB, V.N. MOCHALIN, Y. DALL'AGNESE, M. HEON, M.W. BARSOUM, AND Y. GOGOTSI. *Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides*. Nature Communications **4**, 1716 (2013). [21](#)
- [69] D. ER, J. LI, M. NAGUIB, Y. GOGOTSI, AND V.B. SHENOY. *Ti_3C_2 MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces **6**(14), 11173–11179 (2014). [21](#)

Références bibliographiques

- [70] E. YANG, H. JI, J. KIM, H. KIM, AND Y. JUNG. *Exploring the possibilities of two-dimensional transition metal carbides as anode materials for sodium batteries*. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 5000–5005 (2015). [21](#)
- [71] Y. DALL’AGNESE, M.R. LUKATSKAYA, K.M. COOK, P.-L. TABERNA, Y. GOGOTSI, AND P. SIMON. *High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte*. Electrochemistry Communications **48**, 118 – 122 (2014). [21](#)
- [72] X. XIE, S. CHEN, W. DING, Y. NIE, AND Z. WEI. *An extraordinarily stable catalyst : Pt NPs supported on two-dimensional $Ti_3C_2X_2$ ($X = OH, F$) nanosheets for oxygen reduction reaction*. Chem. Commun. **49**, 10112–10114 (2013). [21](#)
- [73] Y. LIU, H. DU, X. ZHANG, Y. YANG, M. GAOA, AND H. PAN. *Superior catalytic activity derived from a two-dimensional Ti_3C_2 precursor towards the hydrogen storage reaction of magnesium hydride*. ChemComm (2015). [21](#)
- [74] C.E. REN, K.B. HATZELL, M. ALHABED, Z. LING, K.A. MAHMOUD, AND Y. GOGOTSI. *Charge- and size-selective ion sieving through $Ti_3C_2T_x$ MXene membranes*. Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 4026–4031 (2015). [21](#)
- [75] M.R. LUKATSKAYA, S.M. BAK, X. YU, X.Q. YANG, M.W. BARSOUM, AND Y. GOGOTSI. *Probing the mechanism of high capacitance in 2D titanium carbide using in situ X-ray absorption spectroscopy*. Advanced Energy Materials **5** (2015). [22](#)
- [76] S. LAI, J. JEON, S.K. JANG, J. XU, Y.J. CHOI, J.-H. PARK, E. HWANG, AND S. LEE. *Surface group modification and carrier transport property of layered transition metal carbides (Ti_2CT_x , $T : -OH, -F$ and $-O$)*. Nanoscale **7**, 19390 – 19396 (2015). [23](#), [25](#)
- [77] Y. XIE, M. NAGUIB, V.N. MOCHALIN, M.W. BARSOUM, Y. GOGOTSI, X. YU, K.-W. NAM, X.-Q. YANG, A.I. KOLESNIKOV, AND P.R.C. KENT. *Role of surface structure on Li-Ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides*. Journal of the American Chemical Society **136**(17), 6385–6394 (2014). [24](#)
- [78] M. KHAZAEI, M. ARAI, T. SASAKI, C.-Y. CHUNG, N.S. VENKATARAMANAN, M. ESTILI, Y. SAKKA, AND Y. KAWAZOE. *Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides*. Advanced Functional Materials **23**(17), 2185–2192 (2013). [24](#), [25](#)
- [79] A.N. ENYASHIN AND A.L. IVANOVSKII. *Atomic structure, comparative stability and electronic properties of hydroxylated Ti_2C and Ti_3C_2 nanotubes*. Computational and Theoretical Chemistry **989**, 27 – 32 (2012). [24](#)
- [80] Y. XIE AND P.R.C KENT. *Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $Ti_{n+1}X_n$ ($X=C, N$) monolayers*. Phys. Rev. B **87**, 235441 Jun (2013). [24](#)

- [81] C. SHI, M. BEIDAGHI, M. NAGUIB, O. MASHTALIR, Y. GOGOTSI, AND S.J.L. BILLINGE. *Structure of nanocrystalline Ti_3C_2 MXene using atomic pair distribution function*. Phys. Rev. Lett. **112**, 125501 Mar (2014). [24](#)
- [82] J.K. HARRIS, M. BUGNET, M. NAGUIB, M.W. BARSOUM, AND G.R. GOWARD. *Direct measurement of surface termination groups and their connectivity in the 2D MXene V_2CT_x using NMR spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C **119**(24), 13713–13720 (2015). [24](#), [25](#)
- [83] L.H. KARLSSON, J. BIRCH, J. HALIM, M.W. BARSOUM, AND P.O.Å. PERSSON. *Atomically resolved structural and chemical investigation of single MXene sheets*. Nano Letters **15**(8), 4955–4960 (2015). [25](#)
- [84] J. HALIM, K.M. COOK, M. NAGUIB, P. EKLUND, Y. GOGOTSI, J. ROSEN, AND M.W. BARSOUM. *X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes)*. Applied Surface Science **362**, 406 – 417 (2016). [25](#)
- [85] H.-W. WANG, M. NAGUIB, K. PAGE, D.J. WESOŁOWSKI, AND Y. GOGOTSI. *Resolving the structure of $Ti_3C_2T_x$ MXenes through multilevel structural modeling of the atomic pair distribution function*. Chemistry of Materials **28**(1), 349–359 (2016). [25](#)

Références bibliographiques

Chapitre II

Structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ par TEM-EELS : étude à l'échelle du nano-objet

En l'absence d'échantillon modèle, une première approche pour l'étude quantitative de la structure électronique des MXenes est l'utilisation d'une sonde locale, le faisceau d'un microscope électronique dans notre cas. L'utilisation d'une sonde locale permet d'étudier des zones dépourvues d'impuretés et de maîtriser les problématiques d'anisotropie. Cette approche est nécessaire pour pouvoir comparer les études expérimentales aux calculs *ab initio*. Cette partie sera organisée de la manière suivante : en premier lieu, une description des méthodes expérimentales ainsi que du formalisme de simulation sera présentée. Dans un second temps, l'étude des pertes faibles ainsi que des pertes de coeur sera réalisée. Enfin, nous finirons par nous intéresser aux phénomènes d'irradiation présents dans nos échantillons lors de l'utilisation du microscope électronique en transmission (TEM).

1 Méthodes

Ce chapitre aborde les aspects expérimentaux et le cadre théorique de ce travail. Une brève présentation de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et du dispositif expérimental sera faite dans un premier temps, suivie d'une discussion sur les processus physiques d'excitation mis en jeu. Enfin, dans une deuxième partie, nous poserons le cadre théorique de cette étude en introduisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les codes utilisés pour cette étude.

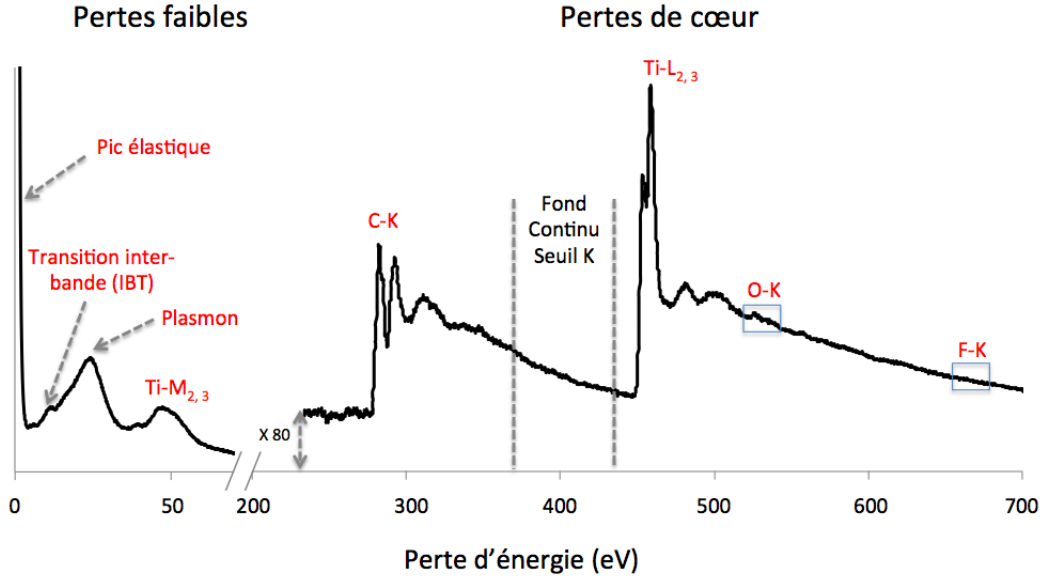


Figure II.1 – Spectre EELS obtenu sur un empilement de feuillets de $Ti_3C_2T_2$. L'intensité du signal dans les pertes de coeur est multipliée par 80 pour plus de clarté.

1.1 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

1.1.1 Description générale

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons ou EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) dans un TEM consiste en l'analyse de la perte d'énergie subie par les électrons du microscope lors de leur traversée de l'échantillon, ces pertes résultant d'interactions inélastiques avec les électrons du matériau sondé. Un spectre EELS typique du MXene $Ti_3C_2T_2$ est présenté sur la figure II.1. De manière générale, un tel spectre peut être divisé en deux régions distinctes. Une première, dite région des pertes faibles pour les pertes d'énergie inférieures à 100 eV, et une deuxième appelée région des pertes de coeur pour celles supérieures à 100 eV. La séparation entre ces deux régions est arbitraire et les informations qu'elles apportent sont complémentaires. La région des pertes faibles contient (i) le pic élastique, correspondant aux électrons du faisceau du microscope n'ayant subi aucune perte inélastique lors de leur traversée de l'échantillon, (ii) les excitations des électrons de valence, principalement les plasmons de volume ou de surface dans le cas des métaux et les transitions interbandes entre des états de la bande de valence et la bande de conduction. Cette région peut aussi contenir les excitations des états de semi-coeur (seuil $M_{2,3}$ du titane dans notre cas). Les informations apportées par l'étude de cette région du spectre sont très nombreuses car le signal est directement relié à la fonction diélectrique du matériau (voir section I.I.3).

La région des pertes de coeur contient les seuils d'excitation relatifs aux électrons de coeur des différents éléments constitutifs de l'échantillon. La position des pics est donc caractéristique d'un l'élément (numéro atomique Z) mais également de la couche électronique sondée. Les structures fines au voisinage immédiat du seuil (ELNES : Energy Loss Near Edge Structures) permettent de sonder les liaisons chimiques de l'élément considéré. Les structures fines au-delà de 30 eV du seuil sont quant à elles reliées à la structure cristallographique autour de l'élément. Enfin, cette région permet de remonter également à la composition chimique de l'échantillon. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, les résultats obtenus pour des seuils à haute énergie en EELS sont très proches de ceux obtenus par spectroscopie d'absorption X (XAS : X-Ray Absorption Spectroscopy). Ces deux techniques sont très complémentaires de part les domaines énergétiques exploitables : basses énergies pour l'EELS et hautes énergies pour le XAS. L'avantage de l'EELS est de profiter de la résolution du TEM permettant d'accéder à une résolution de l'ordre du nanomètre ou moins. Dans le cas du spectre présenté sur la figure II.1, la région des pertes de coeur fait ainsi apparaître les seuils relatifs au carbone, au titane et à l'oxygène (le fluor n'est pas visible à cette échelle).

Les deux régions du spectre sont complémentaires, la région des pertes faibles sonde le nuage d'électrons de valence et donc les propriétés globales du matériau alors que la région des pertes de coeur sonde les électrons de coeur et nous apporte des informations sur les liaisons chimiques autour d'un élément. Deux formalismes distincts peuvent donc être développés pour simuler ces deux régions. Avant de discuter de ces deux formalismes, une brève présentation du dispositif expérimental est donnée dans la partie suivante.

1.1.2 Dispositif TEM-EELS

L'objectif de cette partie n'est pas de décrire les spécificités techniques de l'EELS mais de présenter les méthodes expérimentales utilisées ainsi que les caractéristiques du microscope utilisé. Pour de plus amples informations sur l'EELS dans un TEM, le lecteur pourra se référer aux ouvrages de R.F. Egerton [1] et D.W. Williams et B. Carter [2]. Après une brève présentation du microscope ainsi que des effets d'angle de collecte, les méthodes de préparation des échantillons seront décrites. Enfin, les différentes méthodes utilisées pour le traitement des spectres bruts seront présentées.

Microscope Les spectres étudiés durant cette thèse ont été enregistrés avec un (S)TEM JEOL 2200FS équipé d'un canon à émission de champ (Shottky FEG pour 'Shottky Field Emission Gun') fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Un filtre en énergie est

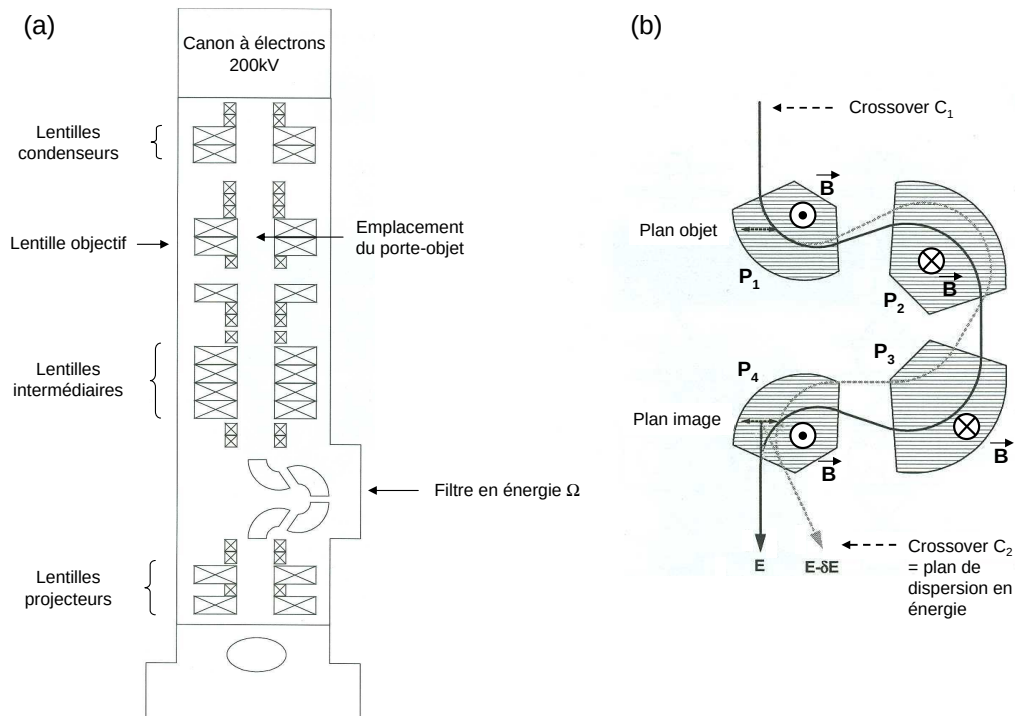


Figure II.2 – Représentation schématique (a) de la colonne du microscope JEOL 2200FS et (b) du filtre en énergie Ω (b) [3].

présent entre les lentilles intermédiaires et les lentilles projecteurs (Figure II.2). Il permet, lors de l'acquisition d'images ou de clichés de diffraction, de s'affranchir des effets de diffusion inélastique en ne sélectionnant que les électrons transmis sans perte d'énergie. Il est constitué de quatre secteurs magnétiques (notés P1 à P4) où règne un champ magnétique constant et perpendiculaire à la direction de propagation des électrons. La trajectoire des électrons dans le champ magnétique étant fonction de leur vitesse, le premier secteur va disperser les électrons en fonction de leur vitesse et donc de l'énergie. Les trois secteurs restants ont pour but de rétablir l'alignement vertical du faisceau le long de l'axe optique. Les déviations subies par les électrons ayant perdu de l'énergie s'additionnent et un spectre de perte d'énergie des électrons peut être obtenu dans le plan focal arrière de la lentille C2 (voir figure II.2). Ce crossover est couplé à une caméra CCD (Charge Coupled Device) enregistrant, pour chaque perte d'énergie δE , le nombre d'électrons correspondant. Cet enregistrement donne le spectre de la figure II.1.

Géométrie de diffusion et conditions d'acquisition Les transferts d'énergie entre l'électron du microscope et ceux de l'échantillon sont associés à un vecteur de diffusion $\vec{q}$ défini par : $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ où $\vec{k}_i$ ($\vec{k}_f$) est le vecteur d'onde avant (après) interaction associé à l'électron du microscope décrit comme une onde plane (voir la figure II.3). Ce vecteur, et notamment son orientation par rapport aux directions cristallographiques de l'échantillon, joue un rôle analogue au vecteur polarisation du champ électrique dans les expériences utilisant des photons. Dans un microscope électronique en transmission, les conditions d'illumination sont données, indépendamment de la tension du faisceau, par les angles de convergence α et de collecte β (voir figure II.3). Ces conditions ont une influence sur le signal obtenu en EELS, notamment pour les mailles très anisotropes telles que celles des MXenes : en mode image tel que nous l'avons utilisé, et en illumination parallèle, l'angle de collecte fini du microscope fixe la proportion des composantes perpendiculaires et parallèles de $\vec{q}$ au faisceau d'électrons. Un calcul relativement simple montre qu'à très basse énergie (typiquement dans la région des pertes faibles), la composante de $\vec{q}$ perpendiculaire au faisceau est très largement majoritaire [4, 5]. Pour les pertes de coeur, la prise en compte des deux contributions ($q_{\parallel}$ et $q_{\perp}$ voir figure II.3) est nécessaire pour pouvoir comparer les spectres simulés aux données expérimentales. Dans un système hexagonal, le poids des composantes parallèle et perpendiculaire aux plans de base peut être obtenu analytiquement. La figure II.4, basée sur les travaux de J.C. Le Bossé [6], illustre l'évolution du poids de ces deux composantes en fonction de l'angle de collecte et de l'axe de zone pour le seuil K du carbone dans une phase MAX. Ainsi, en considérant une illumination parallèle, l'angle de collecte expérimental de 7 mRad, en supposant que les symétries locales autour des atomes de carbone dans le MXene sont peu différentes de ce qu'elles sont dans la phase MAX,

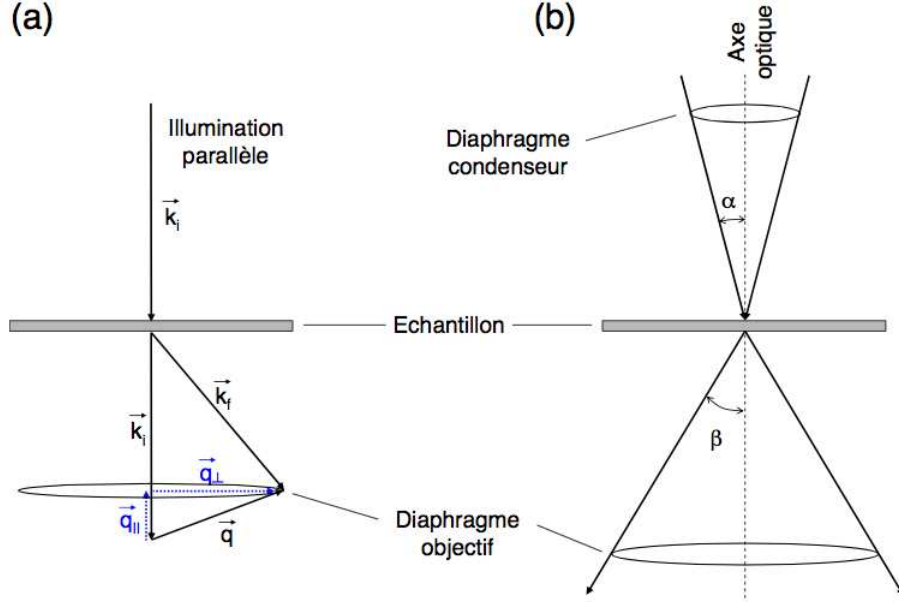


Figure II.3 – (a) Représentation schématique du processus de diffusion inélastique d'un électron rapide de vecteur d'onde initial $\vec{k}_i$. $\vec{k}_f$ représente son vecteur d'onde final et $\vec{q}$ est le vecteur de diffusion. (b) Angles de convergence α et de collecte β en mode image. Image tirée de la thèse de M. Bugnet [3].

et en considérant que le faisceau électronique est orienté perpendiculairement aux feuillets de MXene (l'équivalent de l'axe de zone [0001] dans un système hexagonal), le signal associé au seuil K du carbone provient à 85% de la section efficace projetée dans les plans des feuillets et à 15% des contributions perpendiculaires aux plans. Ces corrections ont été apportées aux spectres simulés afin de pouvoir les comparer avec ceux obtenus expérimentalement.

Préparation des échantillons Les échantillons utilisés pour cette étude étant des poudres, la préparation de ces derniers est relativement simple. Une petite quantité de poudre est placée au fond d'un pilulier, puis avec une poire projetant de l'air, l'échantillon est vaporisé pour se déposer sur les parois du pilulier. La poudre est alors recueillie avec une grille à peau de carbone perforée en la frottant aux parois du pilulier. Cette technique est très simple, ne demande que très peu de temps et nous permet surtout de nous affranchir de tous les problèmes de contamination dûs à l'utilisation d'un solvant qui resterait inévitablement piégé dans le MXene.

Traitement des spectres L'interprétation des spectres EELS nécessite de corriger les données brutes d'artefacts liés au système d'acquisition ainsi qu'à divers processus d'excitations

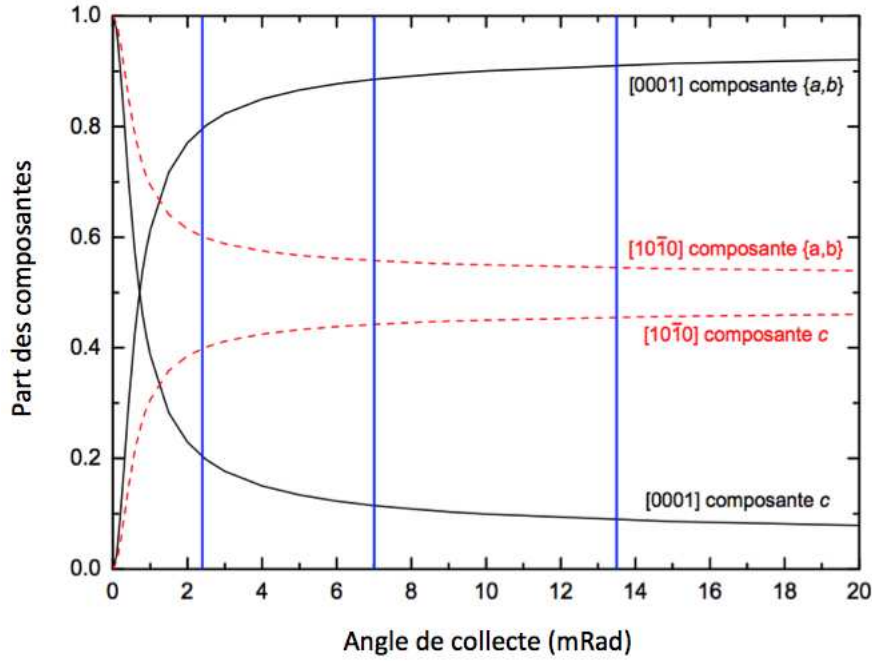


Figure II.4 – Influence de l'angle de collecte sur les composantes relatives au plan de base $\{a,b\}$ et à la direction c sondés lors d'expériences EELS au seuil C-K dans les axes de zones $[0001]$ et $[10-10]$ pour une phase MAX. Les traits verticaux indiquent les angles de collecte accessibles dans le microscope utilisé. Données tirées de [3].

inhérents à l'expérience et masquant le signal recherché. En effet, le signal enregistré peut se décomposer comme suit :

$$S(E) = B(E) + S_c(E) * L(E) * A(E) \quad (\text{II.1})$$

où $B(E)$ est le fond continu (uniquement pour les pertes de coeur), S_c est le spectre recherché (perte de coeur ou perte faibles), $L(E)$ est un terme de diffusion multiples et enfin, $A(E)$ est la fonction d'appareil. Le traitement des spectres enregistrés doit donc être réalisé afin de pouvoir extraire le seuil d'intérêt, $S_c(E)$, et ainsi le comparer aux calculs *ab initio*. Les traitements des spectres ont été réalisés grâce au logiciel GATAN DIGITAL MICROGRAPHTM. Le bruit de fond généré par la camera CCD a été soustrait. Cette opération est automatiquement réalisée par DIGITAL MICROGRAPHTM. Ensuite, le fond continu, c'est-à-dire le signal provenant des excitations électroniques de plus basse énergie que le seuil considéré (voir figure II.1 pour le seuil $L_{2,3}$ du titane), doit être soustrait au spectre brut. Plusieurs modélisations du fond continu sont possibles et cette étape revêt une importance cruciale. En effet, une mauvaise extraction change les intensités relatives des structures juste après le seuil et peut fausser les interprétations. Le fond continu associé aux seuils K est correctement modélisé par une loi

Chapitre II. Structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ par TEM-EELS : étude à l'échelle du nano-objet

puissance ($B(E) \propto XE^{-r}$ où E est l'énergie, X et r sont des paramètres ajustables). Cependant, le fond continu associé aux seuils de plus grands moments orbitaux n'est pas modélisable par une fonction simple, c'est le cas dans notre étude pour l'extraction du seuil O-K qui nécessite la modélisation délicate du fond continu du seuil $L_{2,3}$ du Ti (voir figure II.1). Ce point sera discuté dans la partie II.4. Une fois le fond continu extrait, le signal doit être déconvolué des pertes associées à la diffusion multiple. En effet, lors de la traversée de l'échantillon, l'électron incident peut subir plusieurs diffusions inélastiques, d'où le terme de "pertes multiples". Les pertes multiples ont pour conséquence de modifier la forme du spectre de pertes faibles et de pertes de coeur. Pour limiter ces effets, l'épaisseur relative t/λ (t étant l'épaisseur de l'échantillon et λ le libre parcours moyen inélastique des électrons dans l'échantillon) des spectres présentés dans cette thèse est inférieure à 0,5. Une fois ces traitements effectués, les spectres peuvent être comparés aux simulations afin d'interpréter les différentes structures. Dans la prochaine partie, le formalisme théorique permettant de décrire les excitations élémentaires relatives aux différentes parties du spectre est discuté.

1.1.3 Description des excitations des électrons de valence

La section efficace de diffusion inélastique doublement différencié par rapport à l'énergie E et l'angle solide Ω pour un électron incident rapide à travers un matériau, s'exprime de la manière suivante [1] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} \propto \frac{1}{q^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon_M(\vec{q}, \omega)} \right] \quad (\text{II.2})$$

Le signal obtenu en EELS est donc lié à la fonction diélectrique macroscopique $\epsilon_M(\vec{q}, \omega)$ du matériau. Le facteur $\text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon_M(\vec{q}, \omega)} \right]$ est appelé fonction de perte d'énergie et constitue le coeur de l'approche diélectrique puisque les simulations de pertes faibles sont réalisées en déterminant cette expression. La fonction de perte d'énergie est calculée en fonction des parties réelles et imaginaires de la réponse diélectrique :

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon_M(\vec{q}, E)} \right] = \frac{\text{Im} [\epsilon_M(\vec{q}, \omega)]}{\text{Re} [\epsilon_M(\vec{q}, \omega)]^2 + \text{Im} [\epsilon_M(\vec{q}, \omega)]^2} \quad (\text{II.3})$$

Dans le formalisme utilisé pour les simulations, la fonction diélectrique macroscopique est obtenue à partir de la matrice diélectrique $\epsilon_{G'G}(\vec{q}, \omega)$ dont le calcul est réalisé dans l'espace de Fourier du fait de la périodicité du potentiel cristallin associé à l'échantillon. La matrice diélectrique $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}$ est une matrice dont chaque composante est une fonction complexe de la fréquence du champ excitateur, du moment transféré et de $\vec{G}$ et $\vec{G}'$, des vecteurs du réseau

récioproque.

La fonction diélectrique macroscopique du matériau est obtenue en considérant la composante $(\vec{G}, \vec{G}') = (0, 0)$ de l'inverse de la matrice diélectrique [7–9] :

$$\epsilon_M(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\epsilon_{00}^{-1}(\vec{q}, \omega)} \quad (\text{II.4})$$

Le calcul de la matrice diélectrique, quant à lui, est déterminé par le calcul de polarisabilité du matériau χ [8, 10] :

$$\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'} = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{(\vec{q} + \vec{G})^2 \tau} \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0 \quad (\text{II.5})$$

où τ est le volume de la maille élémentaire du système et $\chi_{\vec{G}\vec{G}'}$ traduit la variation de la densité électronique induite du fait du potentiel associé à l'électron du faisceau incident : $\delta\rho^{ind} = \chi\delta V^{ext}$. Dans l'approximation des particules indépendantes (IPA : Independent Particle Approximation), $\chi_{\vec{G}\vec{G}'}$, notée $\chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0$, s'obtient à partir de l'évaluation des transitions des états monoélectroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. Son expression est la suivante [10] :

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0(\vec{q}, \omega) = 2 \sum_{i,f} (f_f - f_i) \frac{\langle \Psi_i | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | e^{i(\vec{q}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \Psi_i \rangle}{E_i - E_f + \hbar\omega + i\eta} \quad (\text{II.6})$$

où i et f désignent respectivement les états initiaux et finaux, f_i et f_f désignent leur occupation, Ψ_i et Ψ_f les fonctions d'ondes associées et E_i et E_f les valeurs propres correspondantes. Enfin, η tient compte du couplage adiabatique de l'électron avec le matériau [11]. Le calcul de la fonction diélectrique nécessite donc le calcul préalable d'états monoélectroniques Ψ_i et Ψ_f . Ce calcul est réalisé grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tous les calculs de cette étude ont été réalisés dans le cadre de l'approximation dipolaire, $\vec{q} \approx \vec{0}$. Cette approche donne généralement de bons résultats [1, 11]. L'approche des particules indépendantes est l'approche la plus simple mais peut être insuffisante. Des approches plus complexes ont été développées afin de rendre compte des phénomènes physiques présents lors de l'interaction de l'électron incident avec le matériau. L'approche RPA [12], pour Random Phase Approximation, permet la prise en compte des effets de champs locaux (LFE pour Local Field Effects). La polarisabilité $\chi_{\vec{G}\vec{G}'}$ s'exprime alors en fonction de la polarisabilité de particules indépendantes de la manière suivante :

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'} = \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0 (\chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0 - \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0 \nu \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0)^{-1} \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0 \quad (\text{II.7})$$

Chapitre II. Structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ par TEM-EELS : étude à l'échelle du nano-objet

Le terme $\chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0 \nu \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0$ correspond à la partie microscopique de l'interaction coulombienne. Il décrit les effets de champs locaux provenant de la polarisation du nuage électronique au passage de l'électron. Ces champs varient sur des distances interatomiques et apparaissent sous la forme de termes non diagonaux dans la matrice $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega)$. L'influence des champs locaux sur les signaux EELS est variable mais est essentiellement liée aux inhomogénéités de la densité électronique et peut donc être importante pour nos composés. Des approches plus évoluées permettent d'aller au delà de l'approche monoélectronique pour la description des effets excitoniques notamment. Celles-ci sont basées soit sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps [11] soit sur la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter [11] permettant le traitement explicite des paires électron-trou. Ces approches, et particulièrement la dernière, sont extrêmement demandeuses en ressources de calcul.

Nos systèmes d'intérêt étant métalliques, il est raisonnable de négliger les effets excitoniques. Concernant les effets de champs locaux, les spectres EELS ayant été enregistrés dans un axe de zone [001], la réponse diélectrique sondée est celle provenant des plans associés aux feuillets de MXenes. Dans ces plans, la densité électronique est relativement homogène et les effets de champs locaux associés faibles, ce qui ne serait probablement pas le cas dans la direction orthogonale aux feuillets. Ainsi, comme déjà démontré dans les phases MAX [4, 5] et dans d'autres systèmes lamellaires tels que le graphite [13, 14], il est raisonnable d'ignorer les LFE dans la simulation des spectres de pertes faibles présentés dans ce travail. Hormis les simplifications d'ordre numériques, la validité de telles approximations permet d'associer directement les structures observées dans le spectre expérimental à la structure électronique dans l'état fondamental et ainsi remonter à des informations sur la liaison chimique des MXenes.

Pour finir, il est à noter que la fonction diélectrique $\epsilon_M(\vec{q}, \omega)$ est un tenseur qui, dans le cas d'une maille quasi-hexagonale telle que celle des MXenes, pourra se réduire à deux composantes correspondant à la réponse diélectrique dans les feuillets $\epsilon_{xx}(0, \omega)$ et orthogonal aux feuillets $\epsilon_{zz}(0, \omega)$.

1.1.4 Description des excitations des électrons de coeur

L'approche utilisée pour décrire les spectres de pertes de coeur est différente du fait de la nature différente des électrons impliqués dans le processus physique d'excitation. Il est en effet plus commode, lorsque l'on s'intéresse aux excitations des électrons de coeur, de raisonner en termes de probabilité de transitions d'un état de coeur Ψ_i vers un état de la bande de conduction Ψ_f du fait d'une perturbation $W(\vec{r})$ (on reste ici dans le cadre d'une approche monoélectronique, valable pour les seuils K). Dans ce cadre, la probabilité de transition est

alors donnée par la règle d'or de Fermi [15] :

$$\Gamma_i = \sum_f |\langle \Psi_i | W(\vec{r}) | \Psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (\text{II.8})$$

et la section efficace de diffusion inélastique doublement différenciée s'exprime [6] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \propto \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \frac{1}{q^{*4}} \sum_f |\langle \Psi_i | e^{i\vec{q}^* \cdot \vec{r}} | \Psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (\text{II.9})$$

avec k_i et k_f les normes des vecteurs d'onde de l'électron incident avant et après diffusion et $\vec{q}^* = \frac{\vec{q} + (v^2/c^2)\theta_E \vec{k}_0}{1 - (v^2/c^2)(\vec{q} \cdot \vec{k}_i)^2}$ le vecteur de diffusion corrigé des effets relativistes dus à la vitesse des électrons du faisceau incident [6]. $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ est le moment transféré tel que décrit dans la figure II.3, v la vitesse de l'électron incident, $\theta_E = \frac{E}{\gamma m v^2}$ l'angle caractéristique de diffusion inélastique et enfin $\vec{\hat{q}}$ et $\vec{\hat{k}}_i$ les vecteurs unitaires de $\vec{q}$ et $\vec{k}_i$. Enfin, dans le cadre de l'approximation dipolaire, c'est à dire pour de faibles moments transférés, un développement de Taylor au premier ordre de $e^{i\vec{q}^* \cdot \vec{r}}$ nous donne :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \propto \sum_f |\langle \Psi_i | \vec{q}^* \cdot \vec{r} | \Psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas où l'élément de matrice $|M| = |\langle \Psi_i | \vec{q}^* \cdot \vec{r} | \Psi_f \rangle|^2$ varie peu en fonction de l'état f considéré, le signal obtenu en EELS peut être considéré comme le produit de cet élément de matrice avec une densité d'états inoccupés $\rho(E) = \sum_f \delta(E_f - E_i - E)$. $\vec{q}^* \cdot \vec{r}$ étant un opérateur impair, M est non nul uniquement pour les transitions telles que $\Delta l = \pm 1$ (où Δl est la différence de moment orbital entre Ψ_i et Ψ_f). Le signal obtenu est donc proche d'une densité d'états inoccupés projetée en site et en symétrie (voir figure II.5), les seuils K étant associés aux DOS de symétrie p . Le signal EELS étant lié à la densité d'états projetés sur l'atome excité, il apporte des informations sur la liaison chimique.

Dans le cadre de cette thèse, les états monoélectroniques entrant dans les équations II-6 et II-10 sont obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.2 Méthodes numériques

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'EELS est une technique permettant de sonder l'environnement chimique local ainsi que les propriétés diélectriques des matériaux. L'interprétation des diverses structures d'un spectre EELS est donc essentielle et d'après ce qui précède, celle-ci peut être réalisée à partir de sections efficaces mettant en jeu des états

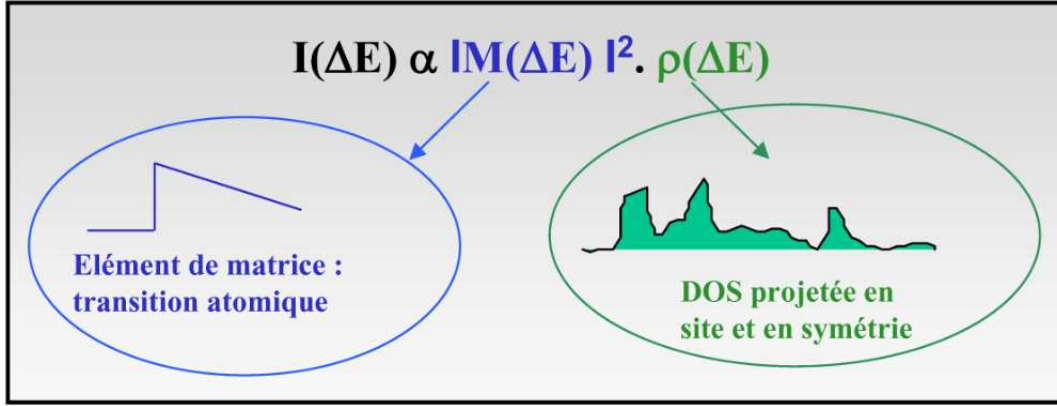


Figure II.5 – Interprétation de la section efficace de diffusion pour un spectre de pertes de coeur de type K [16].

monoélectroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de tels calculs de façon relativement précise. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé deux codes basés sur cette théorie : WIEN2k et VASP. Cette partie a pour but premier d'introduire les concepts de la théorie de la fonctionnelle de la densité et, dans un deuxième temps, de présenter les deux codes utilisés afin d'en justifier l'utilisation dans le cadre de cette étude.

1.2.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La description de systèmes à l'échelle atomique impose de se placer dans le cadre de la mécanique quantique. Dans ce cadre théorique, les notions de positions et de trajectoires sont abandonnées au profit d'une quantité clé, la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n)$ où les variables $\vec{r}_i$ réfèrent aux électrons du système et $\vec{R}_i$ aux noyaux du système. Cette fonction, dont le carré de la norme est interprété comme une densité de probabilité de présence, contient à elle seule les informations sur le système. La fonction d'onde, pour des états stationnaires, est alors déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) \quad (\text{II.11})$$

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n)$ dépendant de beaucoup de paramètres, cette équation n'est résoluble que dans des cas très simples. Dans le cas d'un matériau, résoudre cette équation n'est donc pas envisageable. De nombreuses approximations sont nécessaires pour palier ce problème, la première étant l'approximation de Born-Oppenheimer dans laquelle les noyaux

sont considérés comme figés. L'hamiltonien se résume alors à ses contributions électroniques :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.12})$$

où $\hat{T}_e$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, $\hat{V}_{e-e}$ représente le potentiel d'interaction entre électrons et $\hat{V}_{ext}$ est le potentiel d'interaction entre électrons et noyaux, ou potentiel extérieur. Malgré ces approximations, la résolution de l'équation de Schrödinger reste impossible pour les matériaux. En partant des travaux initiaux de Thomas-Fermi, P. Hohenberg et W. Kohn proposent de ne plus placer la fonction d'onde comme quantité clé du problème mais plutôt la densité électronique $\rho(\vec{r})$, cette quantité étant beaucoup plus simple à manipuler. Cette considération s'appuie sur deux théorèmes. Le premier [17] stipule que le potentiel extérieur au système électronique est déterminé, à une constante près, par la densité électronique. De ce fait, l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (\text{II.13})$$

où $F[\rho] = T_e[\rho] + E_{e-e}[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique dans le sens où elle s'exprime de façon identique quel que soit le système considéré.

Le deuxième théorème stipule que l'énergie $E[\rho]$ obéit à un principe variationnel analogue à celui rencontré dans les méthodes basées sur le calcul de la fonction d'onde. En ce sens, la densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale. Ceci étant dit, il n'existe cependant aucune formulation exacte de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn permettant de traiter un système à N corps en interaction : W. Kohn et L. Sham (K-S) ont donc proposé de traiter le problème du point de vue d'un gaz d'électrons indépendants ayant strictement la même densité électronique dans l'état fondamental que le système réel [18]. Ainsi, la fonctionnelle universelle de H-K peut être réexprimée sous la forme de la fonctionnelle de K-S :

$$F_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.14})$$

où $T_{KS}[\rho]$ représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons indépendants, $E_H[\rho]$ est l'énergie associée à la partie classique de l'interaction coulombienne entre électrons et $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation. Ce dernier terme provient de la nécessaire correction à apporter au schéma du gaz d'électrons indépendants : il comporte la prise en compte des effets d'échange et de corrélations électroniques oubliés, à la fois dans l'énergie coulombienne $E_H[\rho]$ et dans l'énergie cinétique de particules indépendantes T_{KS} . Cette énergie d'échange-corrélation s'exprime

donc sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_{KS}[\rho] + E_{e-e}[\rho] - E_H[\rho] \quad (II.15)$$

A partir de ce schéma de particules indépendantes, dans lequel chaque 'électron' est décrit par une orbitale $\Psi_i^{KS}(\vec{r})$, on définit la densité électronique correspondante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \alpha_i |\Psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (II.16)$$

En appliquant le principe variationnel associé à $\rho(\vec{r})$, on peut alors, à la manière des approches de type Hartree-Fock, réexprimer la résolution de l'équation de Schrödinger pour la fonction d'ondes à N particules en termes de N équations de Schrödinger relatives à chacune des N orbitales de K-S :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) \right) \Psi_i^{KS}(\vec{r}) = E_i^{KS} \Psi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (II.17)$$

avec $V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho]$, où $V_{xc}[\rho]$ est le potentiel d'échange-corrélation associé à l'énergie $E_{xc}[\rho]$ définie précédemment.

Les équations II.16 et II.17 constituent le coeur de l'approche DFT : $\rho(\vec{r})$ détermine entièrement $V_{eff}(\vec{r})$, quantité qui permet de déterminer les orbitales Ψ_i^{KS} conduisant elles mêmes à $\rho(\vec{r})$. La résolution de l'équation II.17 doit donc être réalisée de manière auto-cohérente.

Le terme d'échange-corrélation n'ayant à ce jour aucune formulation exacte, plusieurs approximations existent. La plus connue est l'approche LDA, pour Local Density Approximation, dans laquelle l'énergie d'échange corrélacion au point $\vec{r}$ où siège une densité électronique ρ est obtenue à partir de la densité d'énergie d'échange corrélacion d'un gaz d'électrons homogène (voir figure II.6), $\epsilon^{xc}(\rho)$, paramétrisée sur les résultats de calculs Monte Carlo quantiques [19].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon^{xc}[\rho] d\vec{r} \quad (II.18)$$

Cette approche, bien que donnant de bons résultats, surestime la force des liaisons chimiques dans les solides. Une variante consiste en l'approche GGA, pour Generalized Gradient Approximation, où un développement du terme $\epsilon_{xc}[\rho]$ au second ordre permet de prendre en compte les inhomogénéités de la densité électronique (on parle d'approche semi-locale) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon[\rho, \vec{\nabla}\rho] d\vec{r} \quad (II.19)$$

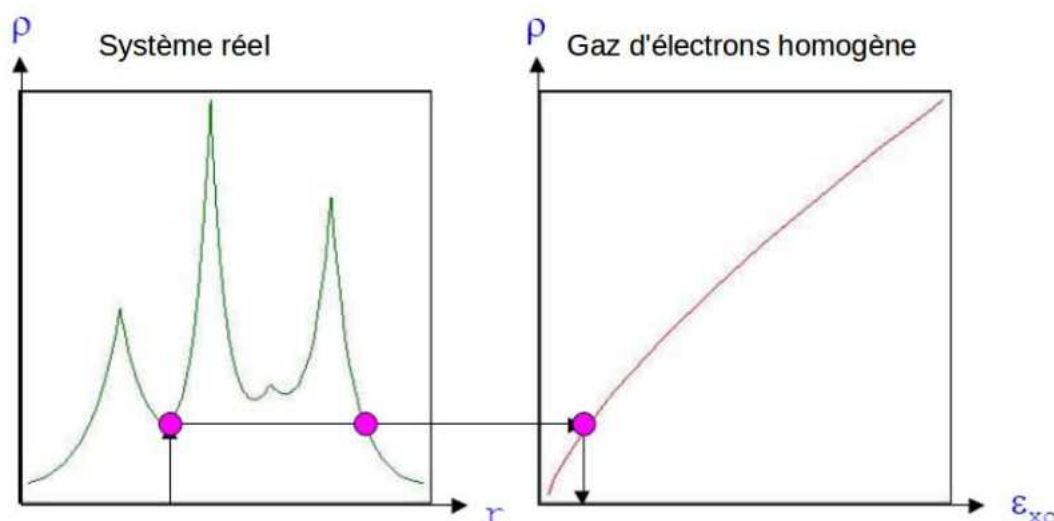


Figure II.6 – Représentation schématique de l'idée d'approximation de la densité locale

Plusieurs fonctionnelles GGA existent. Dans le cadre de cette thèse, les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [20]. Cette fonctionnelle donne généralement de bons résultats pour traiter les liaisons ioniques, métalliques et covalentes. Cependant, le traitement des liaisons faibles comme les liaisons hydrogènes ou Van der Waals, nécessite l'utilisation de fonctionnelles adaptées. La raison principale expliquant l'impossibilité de traiter ce type d'interaction par des fonctionnelles standards résulte dans le fait que ces liaisons faibles sont intrinsèquement non locales : elles résultent d'interactions de types dipôle-dipôle [21]. Les approches de type GGA ne permettent donc pas ce type de traitement mais décrivent bien la physique des effets à courte portée. Ainsi, pour ce qui concerne la détermination de structures cristallographiques, les résultats obtenus sur les positions atomiques sont très bons puisque les effets dispersifs ne sont significatifs qu'à longue portée [22]. Cependant, le calcul des paramètres de maille dans les structures VdW n'est quant à lui pas optimal. Afin de s'affranchir de ces problèmes, une solution consiste à fixer les paramètres de maille sur les valeurs expérimentales, et d'effectuer une relaxation uniquement sur les positions atomiques. C'est cette approche qui a été utilisée dans le cadre de cette étude. Pour de plus amples informations sur le traitement des liaisons dites 'faibles', nous renvoyons le lecteur à la très bonne revue de Klimes [21].

Pour les simulations réalisées dans la suite de cette étude, les états monoélectroniques et énergies associées entrant dans les sections efficaces relatives à l'EELS, sont les orbitales et énergies propres de K-S. La DFT est une théorie de l'état fondamental et n'est donc pas censée pouvoir décrire les états excités d'un solide. Cependant dans de nombreux cas, et tout particu-

lièrement pour les métaux, il est possible de simuler correctement les données spectroscopiques par cette approche [4].

Le cadre de la DFT étant maintenant connu du lecteur, la prochaine partie est consacrée à la présentation des codes de calculs utilisés pour effectuer cette étude. Le lecteur intéressé par de plus amples détails sur la DFT pourra se référer à l'ouvrage de R.G. Parr et W. Yang par exemple [23].

1.2.2 Les codes utilisés

La description des fonctions d'onde nécessite l'utilisation de bases appropriées pour décrire leur comportement dans tout l'espace. Loin du noyau, la fonction d'onde présente des variations relativement faibles pouvant facilement être décrites sur une base d'ondes planes. Cependant, proche du noyau, la fonction d'onde présente des oscillations très importantes empêchant toute description dans ce type de base. Plusieurs bases existent dans la littérature pour la description des fonctions d'ondes, il existe donc plusieurs codes de calcul, chacun utilisant une base qui lui est propre. Durant cette thèse, deux codes de calculs ont été utilisés : VASP et WIEN2k. La différence entre ces deux codes résulte, entre autre, dans la base utilisée pour développer les orbitales de Kohn et Sham. L'objectif de cette partie est donc de présenter les différentes bases et les spécificités de ces deux codes afin d'en justifier l'utilisation. Le lecteur intéressé pourra se référer aux publications suivantes [24, 25].

WIEN2k Le code WIEN2k [26] est un code tous électrons et potentiel complet, il est donc très précis puisque tous les électrons sont explicitement traités et qu'aucune approximation n'est faite sur le potentiel. La description des électrons de valence est basée sur des approches dérivées de la méthode APW (Augmented Plane Wave), qui consiste à diviser en deux régions l'espace pour traiter les orbitales de Kohn et Sham de manière appropriée. La première région (région I) est constituée de sphères de rayons R_{MT} (rayon de Muffin-Tin) centrées sur les sites atomiques et la deuxième région est l'espace interstitiel (II) entre les régions I (voir figure II.7).

Dans la région interstitielle, les fonctions d'onde des électrons de valence présentant peu de variations spatiales, elles sont décrites sur une base d'ondes planes. Cependant, à l'intérieur des sphères, les fonctions d'ondes sont développées sur une base constituée de fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques. Les fonctions

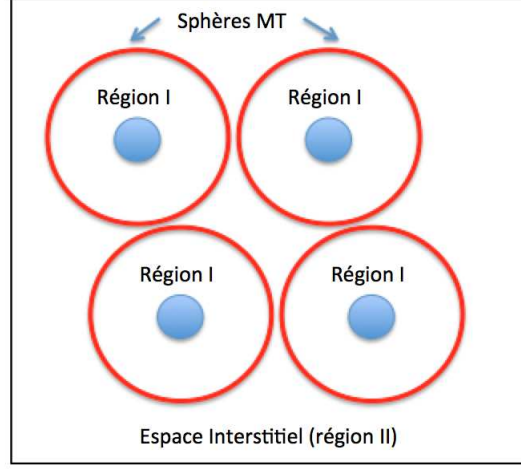


Figure II.7 – Décomposition de l'espace pour WIEN2k.

de base pour une approche APW sont donc définies de la manière suivante :

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E_l^\alpha) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} & \text{si } \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \text{si } \vec{r}' \in R_{MT}^\alpha \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Où $\vec{k}$ et $\vec{G}$ désignent respectivement un point de la zone de Brillouin et un vecteur du réseau réciproque. V désigne le volume de la cellule unitaire, R_{MT}^α le rayon de Muffin-Tin de l'atome α et $Y_m^l(\hat{r}')$ une harmonique sphérique. Le coefficient $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$ est obtenu par continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère de Muffin-Tin. $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$, où $\vec{r}_\alpha$ est la position de l'atome α , $\hat{r}'$ désigne les coordonnées sphériques de $\vec{r}'$. Enfin, $u_l^\alpha(r', E_l^\alpha)$ est la solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'énergie E_l^α . Le problème inhérent de la méthode APW est la nécessité de connaître les énergies E_l^α , qui ne sont pas connues a priori. Plusieurs développements permettent de réduire la dépendance en énergie des fonctions de base. Une première méthode, appelée LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) consiste à prendre le premier terme d'un développement de Taylor de $u_l^\alpha(r', E_l^\alpha)$ autour de l'énergie de linéarisation E_l^α . Ainsi, les fonctions de base associées à la méthode LAPW sont définies de la manière suivante :

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} & \text{si } \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \text{si } \vec{r}' \in R_{MT}^\alpha \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

où $\dot{u}_l^\alpha = \left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_l^\alpha}$. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$ sont obtenus par continuité

Chapitre II. Structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ par TEM-EELS : étude à l'échelle du nano-objet

de la fonction d'onde et de sa dérivée première à la surface de la sphère de Muffin-Tin. Une autre méthode, appelée APW + *lo*, consiste à augmenter les fonctions de base avec des orbitales locales *lo* confinées dans la sphère et définies par :

$$\phi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{r} \in II \\ \left(A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \text{si } \vec{r}' \in R_{MT}^\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha)$ et $B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)$ sont obtenus par normalisation et en imposant une valeur nulle de l'orbitale locale à la surface de la sphère de Muffin-Tin. Ces deux méthodes constituent la méthode (L)APW+*lo* utilisée par WIEN2k.

Du fait de sa précision, le code WIEN2k a été utilisé comme référence pour le calcul de structure électronique dans ce présent travail. Nous nous sommes focalisés sur les quantités clés : la densité d'états électroniques, le tenseur diélectrique dans l'approximation des particules indépendantes calculé à l'aide du module OPTIC [7] donnant l'équation (II.6) dans le formalisme (L)APW + *lo* et le calcul de structures fines en EELS grâce au module TELNES donnant l'équation (II.9) dans le formalisme (L)APW + *lo*. Le code WIEN2k souffre cependant d'un inconvénient important pour le traitement de systèmes complexes tels que les MXenes : du fait de la complexité de la base, les calculs sont longs et ne sont pas optimisés pour les relaxations de structure. Ainsi, nous nous sommes tourné vers le code VASP pour palier ces inconvénients.

VASP Le code VASP [27, 28] est basé sur le formalisme PAW (Projector Augmented Waves) [24] développé par P. Blöchl. Il s'agit, dans cette approche, de combiner la précision d'un code tous électrons avec l'efficacité numérique d'une approche basée sur une base d'ondes planes, ce type d'approche étant en général associé à l'utilisation de pseudo-potentiel. L'approche pseudo-potentiel repose sur le principe que les électrons de coeur, de part leur localisation, ne jouent qu'un rôle très faible en terme de structure électronique, contrairement aux électrons de valence qui sont impliqués dans les liaisons chimiques. Cette approche consiste donc, pour gagner en efficacité de calcul, à ne pas traiter les électrons de coeur mais à inclure leur influence sur les électrons de valence qui ne sont traités de manière exacte (dans le cadre de la DFT) que dans une zone éloignée du noyau. Dans une zone proche du noyau, les fonctions d'ondes des électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'ondes présentant des variations moins brutales dans l'espace. L'originalité de l'approche PAW repose sur l'utilisation d'un opérateur linéaire $\mathcal{T}$ permettant de reconstruire la fonction d'onde tous électrons Ψ à partir d'une pseudo-

fonction d'onde $\tilde{\Psi}$, plus lisse et qui rend le traitement numérique plus aisé.

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle \quad (\text{II.23})$$

Cette reconstruction s'opère dans une région, appelé région d'augmentation et centrée sur les atomes, qui est l'équivalent de la sphère atomique des méthodes (L)APW. L'opérateur linéaire $\mathcal{T}$ s'exprime alors en fonction des fonctions et pseudo-fonctions d'onde atomiques $|\phi\rangle$ et $|\tilde{\phi}\rangle$, également appelées ondes partielles, et de projecteur $\langle\tilde{p}_j|$.

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_j (|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle)\langle\tilde{p}_j| \quad (\text{II.24})$$

L'espace est donc divisé en deux régions, comme pour WIEN2k : une région centrée sur les sites atomiques (région I), et une région interstitielle (région II), région entre les sphères. Dans l'espace interstitiel, les fonctions d'ondes $|\Psi\rangle$ et $|\tilde{\Psi}\rangle$ sont égales et sont développées sur une base d'ondes planes. Dans la région I, centrée sur les sites atomiques, les fonctions d'ondes et pseudo fonction d'ondes atomiques sont utilisées pour reconstruire la fonction d'onde tous électrons. A chaque pseudo-fonction d'onde atomique $\tilde{\phi}$ est associée une fonction d'onde atomique vraie ϕ . Ces deux grandeurs sont formellement identiques dans l'espace interstitiel. La fonction d'onde tous électrons est donc obtenue par l'expression suivante :

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_j |\phi_j\rangle c_j - \sum_j |\tilde{\phi}_j\rangle c_j \quad (\text{II.25})$$

Cette équation constitue l'équation maîtresse de la méthode PAW. A l'extérieur des sphères, les contributions des fonctions et pseudo fonction d'ondes atomiques s'annulent et la fonction d'onde tous électrons est égale à la pseudo fonction d'onde. A l'intérieur des sphères PAW, la fonction d'onde réelle est égale à la pseudo fonction d'onde à laquelle s'ajoute une correction locale. L'idée de cette équation peut être représentée comme sur la figure II.8. La fonction d'onde réelle est décomposée en la somme de la pseudo-fonction d'onde et des ondes partielles à l'intérieur des sphères.

Le formalisme PAW donne généralement de meilleurs résultats que les calculs basés sur l'approche pseudo-potentiel. Néanmoins, l'approche PAW se différencie d'une méthode tous électrons puisqu'elle repose notamment sur l'approximation du coeur gelé. Les résultats obtenus avec cette approche sont donc moins transférables que ceux donnés par une approche tous électrons puisqu'ils peuvent être dépendants du choix de la répartition entre électrons de coeur et ceux de valence. Ceci est notamment important pour des atomes présentant des niveaux de semi-coeur comme les métaux de transition. Ce code a notamment été utilisé, dans le cadre

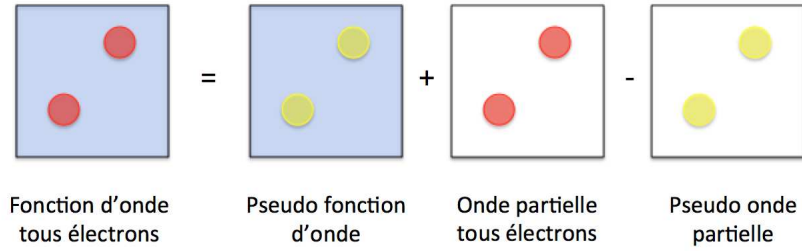


Figure II.8 – Représentation schématique de l'équation II.25.

de cette étude, pour les optimisations de géométrie beaucoup moins demandeuses en temps de calcul qu'avec WIEN2k. Le code VASP, après validation des potentiels par comparaison avec WIEN2k, a également été utilisé pour le calcul de DOS.

1.2.3 Paramètres de calculs

Afin de clarifier les propos pour l'étude de la structure électronique, l'ensemble des paramètres de simulation est présenté dans cette partie. Dans un premier temps nous présenterons les paramètres utilisés pour le code WIEN2k puis nous terminerons avec les paramètres de simulation utilisés pour VASP.

WIEN2k Les paramètres de simulation sont principalement liés à l'expansion de la base d'onde plane ($R_{MT}^{min}G_{max}$) ainsi qu'à la grille de points k utilisée. L'ensemble des paramètres des simulations est présenté respectivement dans les tableaux II.1 et II.2 pour les MXenes fonctionnalisés par des groupements F et II.3 et II.4 par des groupements OH.

WIEN2k	SCF	DOS	Spectre de pertes faibles	Spectre de pertes de coeur
$R_{MT}^{min}G_{max}$	7,5	7,5	7,5	7,5
Points k	16 * 16 * 2	20 * 20 * 2	26 * 26 * 3	21 * 21 * 2

Tableau II.1 – Paramètres de simulation utilisés pour les calculs WIEN2k pour T=F. Le maillage en points k est réalisé avec le schéma Monkhorst-Pack et la grille est Γ centrée avec un shift. $R_{MT}^{min}G_{max}$ est le rayon de muffin-tin minimum utilisé multiplié par la composante du plus grand vecteur du réseau réciproque.

VASP Comme présenté dans la partie précédente, le code VASP est un code PAW. Les paramètres de simulation utilisés sont donc liés à l'expansion de la base d'ondes planes utilisée (ENCUT), à la grille de points K (KPOINTS) ainsi qu'aux états de valence considérés dans le potentiel. L'optimisation de géométrie nécessite elle aussi des paramètres liés aux critères de

WIEN2k	R_{MT}
Ti	1,74
C	2,07
F	1,97

Tableau II.2 – Rayons de Muffin-tin utilisés (en Bohr) pour chaque espèce chimique pour les MXenes fonctionnalisés avec des groupements de surface F.

WIEN2k	SCF	DOS	Spectre de pertes faibles	Spectre de pertes de coeur
$R_{MT}^{min}G_{max}$	3,5	3,5	3,5	3,5
Points k	14 * 14 * 2	16 * 16 * 2	19 * 19 * 2	17 * 17 * 2

Tableau II.3 – Paramètres de simulation utilisés pour les calculs WIEN2k pour T=OH. Le maillage en points k est réalisé avec le schéma Monkhorst-Pack et la grille est Γ centrée avec un shift. $R_{MT}^{min}G_{max}$ est le rayon de muffin-tin minimum utilisé multiplié par la composante du plus grand vecteur du réseau réciproque.

WIEN2k	R_{MT}
Ti	1,72
C	2,10
O	1,18
H	0,64

Tableau II.4 – Rayons de Muffin-tin utilisés (en Bohr) pour chaque espèce chimique pour les MXenes fonctionnalisés avec des groupements de surface OH.

convergence sur l'énergie (EDIFF) et sur les forces (EDIFFG). L'ensemble de ces paramètres est présenté dans les tableaux II.5 et II.6 pour les MXenes fonctionnalisés par des groupements F et OH respectivement. Les états de valence considérés dans les potentiels relatifs aux différents éléments constitutifs des MXenes sont quant à eux présentés dans le tableau II.7. Le choix de ces potentiels a été validé par comparaison de la DOS obtenue avec VASP avec celle obtenue avec WIEN2k (figure II.9). Comme on peut le voir sur la figure, les DOS obtenues par VASP avec ces potentiels sont très proches de WIEN2k, les potentiels sont donc validés pour notre étude. Enfin, il est bon de mentionner que les critères de convergence sont différents entre WIEN2k et VASP, notamment pour ce qui concerne le nombre de points k utilisés. En effet, nous avons utilisé WIEN2k pour l'étude de la structure électronique alors que VASP a été utilisé pour les calculs de spectre incluant un élargissement expérimental de 1,2 eV. les critères de convergence sont donc plus stricts pour WIEN2k que pour VASP.

Chapitre II. Structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ par TEM-EELS : étude à l'échelle du nano-objet

VASP	Optimisation de géométrie	DOS	Spectre de pertes faibles
ENCUT (eV)	700	700	700
KPOINTS	$10 * 10 * 2$	$10 * 10 * 2$	$22 * 22 * 3$
EDIFF (eV)	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
EDIFFG ($eV.\text{\AA}^{-1}$)	-0.01	X	X

Tableau II.5 – Paramètres de simulation utilisés pour les calculs VASP pour T=F. Le maillage en points k est réalisé avec le schéma Monkhorst-Pack et la grille est Γ centrée avec un shift.

VASP	Optimisation de géométrie	DOS	Spectre de pertes faibles
ENCUT (eV)	750	750	750
KPOINTS	$10 * 10 * 2$	$10 * 10 * 2$	$22 * 22 * 3$
EDIFF (eV)	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
EDIFFG ($eV.\text{\AA}^{-1}$)	-0.01	X	X

Tableau II.6 – Paramètres de simulation utilisés pour les calculs VASP pour T=OH. Le maillage en points k est réalisé avec le schéma Monkhorst-Pack et la grille est Γ centrée avec un shift.

VASP	Etats de valence
Ti	$3p^6 3d^2 4s^2$
C	$2s^2 2p^2$
O	$2s^2 2p^4$
H	$1s^1$
F	$2s^2 2p^5$

Tableau II.7 – Etats de valence des potentiels utilisés (GGA)

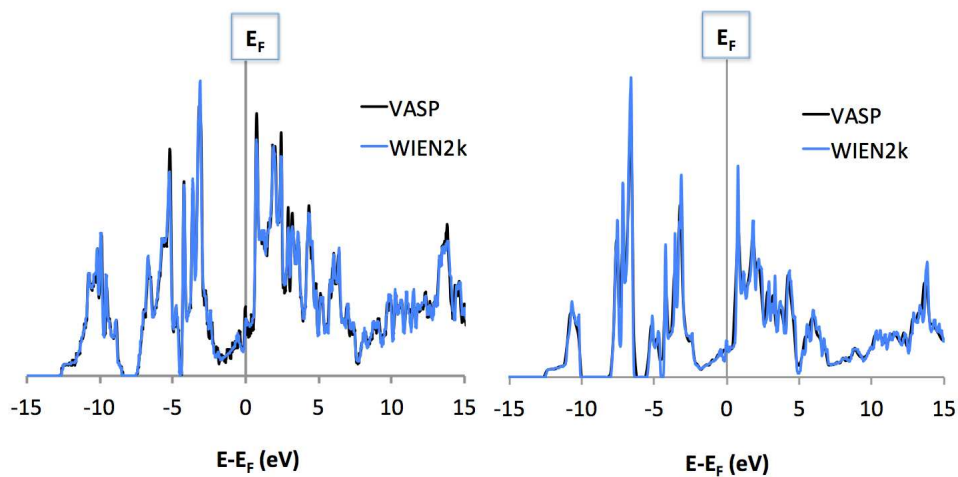


Figure II.9 – Comparaison des densités d'états électroniques totales obtenues avec VASP et WIEN2k pour $Ti_3C_2(OH)_2$ (gauche) et $Ti_3C_2F_2$ (droite).

2 Modèle structural

L'objectif de ce travail est de caractériser le lien entre la cristallographie (notamment la localisation des groupements de surface) et la structure électronique de $Ti_3C_2T_2$. Pour ce faire, une combinaison de calculs basés sur la DFT et d'EELS a été utilisée. Cependant, aucun modèle structural n'est disponible dans la littérature pour ce composé : il nous faut donc, en premier lieu, construire la maille du MXene pour pouvoir en étudier la structure électronique. La DFT est un outil très puissant qui permet en général, par optimisation de géométrie c'est-à-dire minimisation des forces s'exerçant sur les atomes, de déterminer les positions ainsi que les paramètres de maille des matériaux. Le problème concernant les MXenes, et plus généralement les matériaux comportant des liaisons faibles, est que ceux-ci sont très mal décrits par les approches standards de type GGA ou LDA. Nous avons donc choisi de fixer les paramètres de maille sur les valeurs expérimentales puis d'optimiser uniquement les positions atomiques, domaine où la GGA donne de bons résultats puisque les effets dispersifs ne sont problématiques qu'à longue portée (voir section I.2.I) [21, 22]. Cette partie est donc organisée comme suit : en premier lieu, la détermination des paramètres de maille par Diffraction des Rayons X (DRX) est présentée, puis dans un second temps, les différentes optimisations de géométrie réalisées par DFT pour obtenir les positions atomiques sont discutées.

2.1 Détermination des paramètres structuraux

La détermination des paramètres cristallographiques a été réalisée par DRX sur des poudres synthétisées à l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers) par S. Célérier. Le protocole suivi pour la synthèse des poudres est similaire à celui rapporté dans la littérature [29, 30]. Ces poudres, une fois obtenues, sont placées dans un creuset en prenant soin de ne pas favoriser l'apparition d'orientation préférentielle, puis sont analysées en DRX. Enfin, les paramètres cristallographiques sont déterminés par affinement Rietveld. L'affinement final est présenté sur la figure II.10 et les résultats obtenus dans le tableau II.8.

Les résultats de l'affinement Rietveld montrent des paramètres de mérite très bons, ce qui, malgré le nombre important de paramètres à ajuster, témoigne de la fiabilité des résultats obtenus. L'écart visible entre l'affinement et le diffractogramme pour le pic (002) à bas angles est dû à un problème de géométrie du faisceau. En effet, aux bas angles le faisceau est plus grand que la taille de l'échantillon en raison de son inclinaison. La simulation prévoit donc une intensité plus grande (que l'on aurait avec un échantillon plus grand). Les résultats montrent que la maille élémentaire du MXene est constituée de l'empilement de deux feuillets ($c=1,9599$

a	0.3057(8) nm
b	0.3058(5) nm
c	1.957(6) nm
α	91.54(4) °
β	87.63(2) °
γ	119.94(2) °

Tableau II.8 – Paramètres cristallographiques obtenus par affinement Rietveld sur une poudre de $Ti_3C_2T_X$.

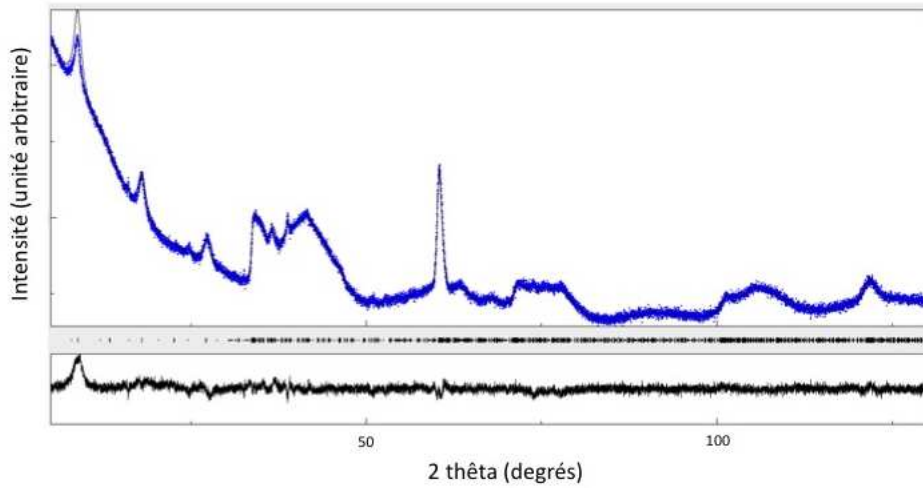


Figure II.10 – Affinement Rietveld obtenu pour la poudre de $Ti_3C_2T_2$. La simulation Rietveld est tracée en trait plein noir et le spectre obtenu en DRX en trait pointillé bleu. Le résidu entre la simulation et l'expérience est donné sous la figure.

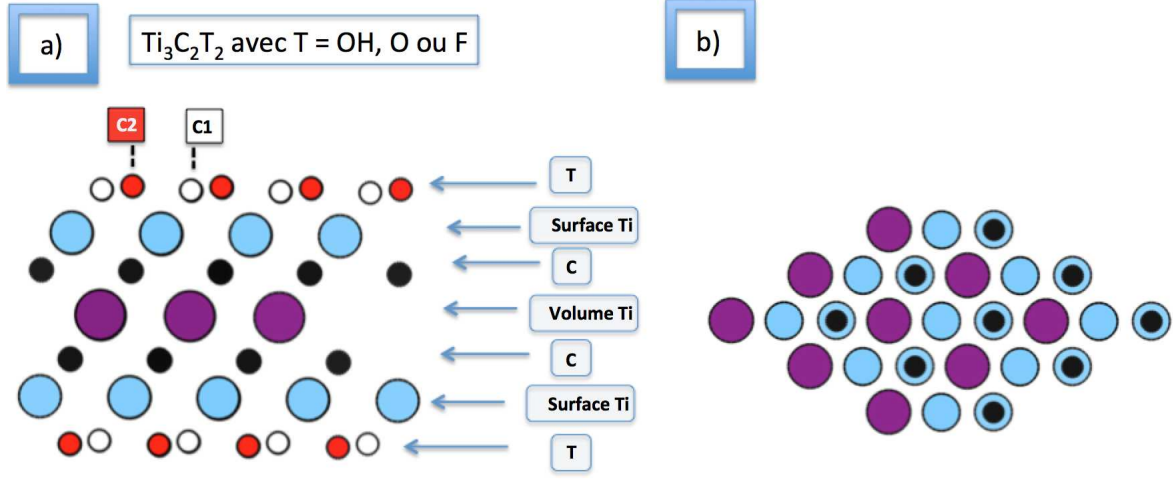


Figure II.11 – (a) Vue de coté d’un feuillet de $Ti_3C_2T_2$. Les atomes de titane de surface, titane de volume et carbone sont respectivement représentés en bleu, violet et noir. Les configurations pour les atomes de surface, notées C1 et C2, sont représentées en blanc et rouge respectivement. (b) Vue de dessus d’un feuillet de Ti_3C_2 sans les terminaisons de surface.

nm : voir la figure II.13), les paramètres a et b étant relativement proches de ceux de la phase MAX. L’autre résultat important est la réduction de symétrie du groupe d’espace $P6_3/mmc$ à une maille triclinique. En effet, α et β ne sont plus égaux à 90° et γ est différent de 120° , montrant une légère distorsion des feuillets d’octaèdres par rapport à la phase MAX. Les paramètres cristallins dans le plan de base ont par ailleurs été confirmés par TEM à l’échelle d’un empilement de feuillet. La maille élémentaire est donc triclinique. Les paramètres de maille déterminés, les positions atomiques ont été relaxées par DFT.

2.2 Optimisation de la position des groupements de surface par DFT

D’après la littérature, les groupements de surface T peuvent être localisés sur deux sites distincts (figure II.11). Le premier, appelé C1, est situé en regard du titane de volume alors que le site C2 est situé en regard d’un atome de carbone. Cependant, en vue de dessus (figure II.11), au moins un autre site apparaît : il est situé en regard du titane de surface.

A notre connaissance, aucune étude n’a clairement démontré que seuls les sites C1 et C2 étaient des sites stables pour T. Il est donc envisageable que d’autres localisations de T soient possibles. La cartographie de paysage énergétique en DFT est une technique couramment utilisée pour déterminer les sites d’adsorption d’espèces chimiques sur une surface [31]. Cette technique peut donc être utilisée dans notre cas pour déterminer les positions stables pour T. Le principe de ce type de calcul consiste à mailler finement une surface (200 points à l’échelle de

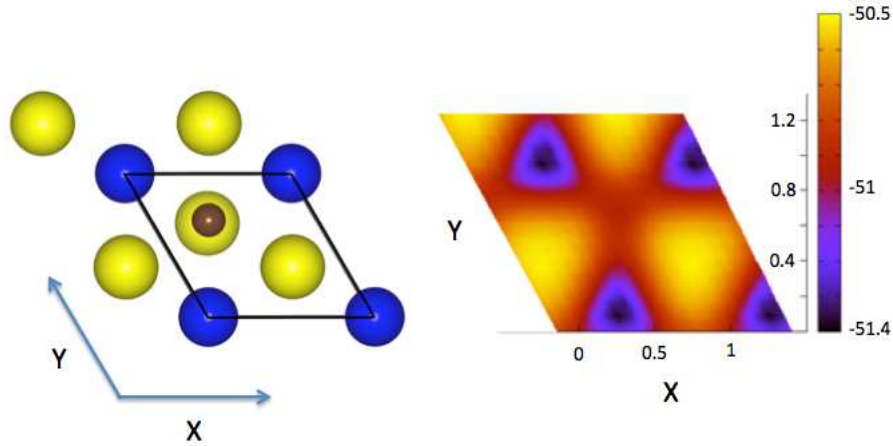


Figure II.12 – Représentation d'un feuillet de Ti_3C_2 à gauche et de la cartographie de paysage énergétique à droite. Pour plus de clarté, les atomes de titane de surface, titane de volume et carbone sont respectivement représentés en jaune, bleu et rouge. Ce code couleur correspond à celui utilisé pour la cartographie où les basses énergies sont en bleu et les hautes énergies en jaune. Les axes X et Y sont en coordonnées fractionnaires et les énergies sont données en eV.

la maille représenté sur la figure II.12), puis en chaque point du maillage, à réaliser la relaxation de la distance à la surface du MXene de l'espèce chimique à adsorber (les paramètres X et Y étant fixes). La relaxation de géométrie terminée, l'énergie totale E du système est obtenue. Les coordonnées X et Y étant des paramètres, on obtient une carte $E=f(X,Y)$. La cartographie de paysage énergétique nous donne une cartographie des sites stables pour une espèce chimique donnée sur une surface. Cette technique a donc été utilisée pour déterminer les différents sites stables sur un feuillet de Ti_3C_2 . Les simulations ont été réalisées sur $Ti_3C_2T_2$ pour T=OH et F. Les résultats sont présentés sur la figure II.12 pour T=F.

La cartographie montre trois sites distincts : un site stable en bleu, un site métastable en rouge et enfin un site instable en jaune. Nous confirmons donc ici les deux sites potentiellement stables rapportés dans la littérature. Il est à noter que l'influence d'un groupement de surface présent sur l'autre face du feuillet a été étudié et ne change pas la position des sites précédemment identifiés. Sur la figure II.12 est représenté un feuillet de Ti_3C_2 sans T et en vue de dessus. En observant la cartographie et la représentation du feuillet, on peut conclure que le site stable est celui en regard du titane de volume et le site métastable est celui en regard du carbone. Le site stable correspond donc au site C1 et le site métastable au site C2. La présence de deux sites stables étant confirmée par DFT, la construction de la maille du MXene peut être réalisée. Comme démontré par DRX, la maille élémentaire du MXene est constituée de deux feuillets et donc quatre types de terminaisons sont possibles à l'échelle d'une maille

Configuration	Energy(eV)	$ \Delta E $ vs C1
<i>C1</i>	-140,666	0
<i>C2</i>	-139,701	0,965
<i>C3₁</i>	-140,591	0,075
<i>C3₂</i>	-140,256	0,41
<i>C3₃</i>	-140,254	0,412
<i>C3₄</i>	-140,206	0,460
<i>C3₅</i>	-140,09	0,576

Tableau II.9 – Energies obtenues en DFT pour les différentes configurations avec T=OH et comparaison avec la configuration la plus stable à savoir C1.

Configuration	Energy(eV)	$ \Delta E $ vs C1
<i>C1</i>	-117,097	0
<i>C2</i>	-115,446	1,651
<i>C3₁</i>	-116,785	0,312
<i>C3₂</i>	-116,436	0,661
<i>C3₃</i>	-116,383	0,714
<i>C3₄</i>	-116,321	0,776
<i>C3₅</i>	-116,001	1,096

Tableau II.10 – Energies obtenues en DFT pour les différentes configurations avec T=F et comparaison avec la configuration la plus stable à savoir C1.

si l'on exclue le peuplement d'une même surface par plusieurs types de terminaisons. De tels calculs requièreraient l'utilisation de super mailles qui, compte tenu de l'absence de symétrie dans le système, donneraient lieu à des calculs très longs. Dans ces conditions, il existe sept combinaisons possibles pour placer les deux types de groupements de surface dans ce modèle structural. En effet, il est possible de placer quatre groupements en *C1* ou quatre groupements en *C2* mais il existe aussi cinq combinaisons mélangeant les configurations *C1* et *C2* sur les différentes surfaces des deux feuillets d'une même maille. La maille constituée entièrement de groupements de surface situés en *C1* sera appelée *C1*, celle constituée entièrement de *C2* sera appelée *C2* et enfin les combinaisons de *C1* et *C2* seront appelées *C3_X* où X=1-5. La stabilité relative des différentes configurations a été étudiée par DFT en comparant les énergies totales des systèmes après optimisation de géométrie des différentes configurations : les énergies sont présentées dans les tableaux II.9 pour T=OH et II.10 pour T=F.

Pour T=F, la configuration *C1* est la plus stable. Pour T=OH, l'écart entre la configuration *C1* et *C3₁* n'est pas suffisamment significatif pour exclure l'une de ces deux configurations. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons donc aux configurations *C1* et *C2* pour T=F et *C1*, *C2* et *C3₁* pour T=OH. Les mailles utilisées pour les configurations *C1*, *C2* et *C3₁*

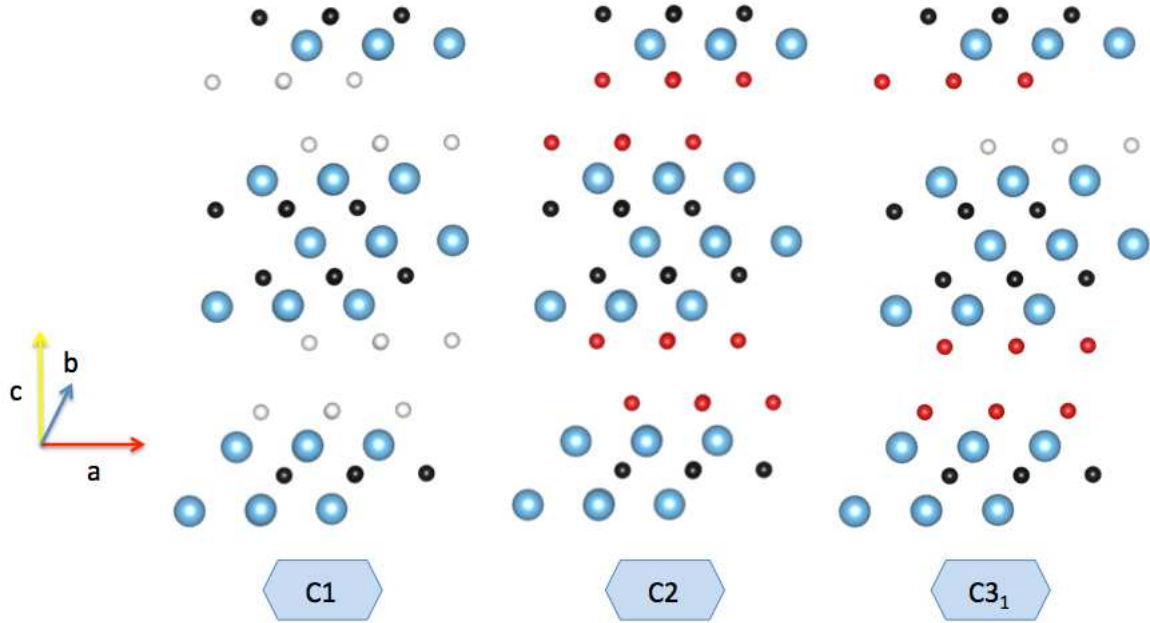


Figure II.13 – Représentation des mailles utilisées pour les configurations $C1$, $C2$ et $C3_1$. Les atomes de titane sont représentés en bleu, les atomes de carbone en noir et enfin les terminaisons de surface sont représentées en blanc pour la position $C1$ et en rouge pour la position $C2$. Pour plus de clarté, une supercell $2 * 2 * 1$ est représentée.

sont représentées sur la figure II.13, elles seront utilisées pour réaliser la simulation *ab initio* des spectres expérimentaux obtenus sur les échantillons de $Ti_3C_2T_2$.

3 Spectres de pertes faibles : réponse diélectrique

Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement à la partie des pertes faibles du spectre de perte d'énergie. Cette partie correspond au signal relatif aux excitations collectives des électrons de valence ainsi que des transitions interbandes et apporte des informations sur les propriétés diélectriques du matériau (voir section I.I.3). Cette partie sera présentée de la manière suivante : en premier lieu, nous discuterons des conditions d'acquisitions utilisées, puis, dans un second temps, nous nous intéresserons aux simulations des différentes configurations décrites précédemment. Enfin, une analyse approfondie des spectres viendra clore cette partie.

3.1 Protocoles expérimental et théorique

Les spectres expérimentaux ont été enregistrés en mode image. La résolution en énergie, déterminée par la largeur à mi-hauteur du pic zéro (pic sans perte d'énergie), est de 0,8 eV. Les

zones de l'échantillon sélectionnées pour l'étude ont une épaisseur de 0,3 fois le libre parcours moyen inélastique pour minimiser les phénomènes de diffusions multiples liés aux échantillons trop épais et les effets de surface pouvant masquer le signal à basse énergie pour les échantillons minces [32]. Pour minimiser tout phénomène d'irradiation, les acquisitions ont été réalisées en illumination parallèle sur un temps cumulé n'excédant pas 1s. La dose reçue par l'échantillon dans ces conditions se situe autour de 5000 électrons / nm² (voir le chapitre irradiation). L'angle de collecte utilisé est de 7 mRad. Dans ces conditions, et pour un faisceau orienté perpendiculairement aux feuillets (comme c'est très majoritairement le cas pour des systèmes 2D), le spectre EELS est dominé par la contribution dans le plan de base du tenseur diélectrique. En utilisant ces conditions, aucun changement sur le spectre n'a été observé dans le temps comme rapporté sur des échantillons sensibles [33, 34].

Les spectres théoriques ont été obtenus par DFT à l'aide du module OPTIC du code WIEN2k. Les simulations ont été réalisées pour chaque configuration stable rapportée dans la partie précédente, en calculant la contribution basale de la fonction diélectrique $\epsilon_{xx}(0, \omega)$ dans l'approximation des particules indépendantes. Un élargissement Lorentzien de 1,2 eV, correspondant à l'élargissement expérimental, est appliqué. Enfin, pour prendre en compte la contribution liée à l'épaisseur de l'échantillon, le spectre EELS est simulé en utilisant la section efficace de Kröger [35], afin d'obtenir le bon ratio entre les contributions de surface (aux basses énergies) et les contributions de volume (aux plus hautes énergies).

3.2 Interprétation des données expérimentales

3.2.1 Comparaison expériences/simulations

La comparaison des spectres expérimentaux obtenus sur $Ti_3C_2T_2$, la phase MAX parente Ti_3AlC_2 et TiC est présentée sur la figure II.14.

On peut distinguer quatre structures sur le spectre expérimental du MXene, nommées A, B, C et BP pour Bulk Plasmon (plasmon de volume). La comparaison entre les spectres expérimentaux de TiC et de $Ti_3C_2T_2$ montre une très grande similitude quant au comportement de leurs gaz d'électrons de valence. En effet, les énergies des structures B, C et BP pour ces deux spectres sont très similaires contrairement à Ti_3AlC_2 . Cette similitude dans les excitations du gaz d'électrons de valence implique une similitude potentielle des propriétés de ces deux matériaux. Par exemple, en considérant la corrélation entre la valeur de l'énergie du BP et les propriétés mécaniques obtenues par Oleshko *et al.* sur un grand nombre de matériaux [36], ces résultats vont dans le sens des calculs *ab initio* prédisant un module d'Young similaire entre

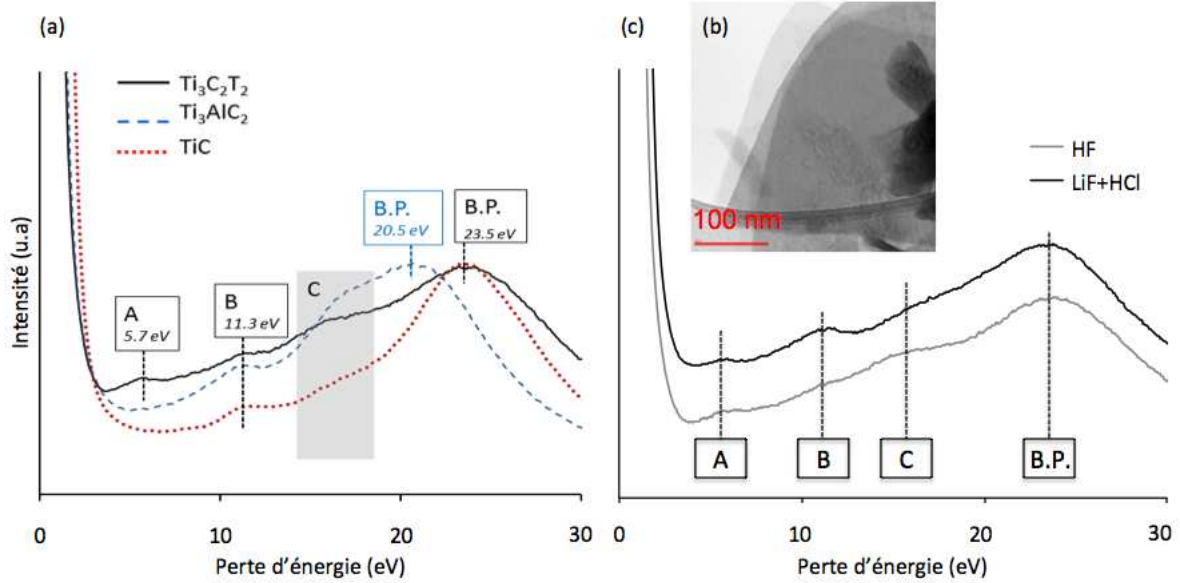


Figure II.14 – (a) Comparaison des spectres expérimentaux de pertes faibles de Ti_3AlC_2 , TiC et $Ti_3C_2T_2$, respectivement représentés en traits pointillés bleus, en pointillés rouges et en trait plein noir. (b) Image MET d'un empilement de feuillets de $Ti_3C_2T_2$. (c) Comparaison entre les spectres expérimentaux de pertes faibles enregistrés sur des échantillons de $Ti_3C_2T_2$ synthétisés avec HF et LiF+HCl.

Ti_3C_2 et TiC et supérieur à celui de Ti_3AlC_2 [29]. Cependant, la comparaison entre ces trois spectres met en évidence une différence importante : la structure A n'est présente que pour le spectre expérimental du MXene. Elle est donc caractéristique de la structure électronique de ce matériau. Notons que les spectres obtenus sur $Ti_3C_2T_2$ sont indépendants du milieu exfoliant utilisé, comme en témoigne la figure II.14-b où sont comparés les spectres enregistrés sur deux échantillons de $Ti_3C_2T_2$ synthétisés en utilisant HF ou LiF/HCl comme solvants. Les quatre structures sont obtenues à des positions et avec des intensités relatives très similaires. Pour aller plus en avant dans l'interprétation des spectres, il est désormais nécessaire de recourir à la simulation.

Les comparaisons des spectres théoriques pour $C1$, $C2$ et $C3_1$ pour $T=OH$ ainsi que pour les configurations $C1$ et $C2$ pour $T=F$ sont présentées sur la figure II.15. Les spectres simulés reproduisent correctement l'expérience pour $T=OH$: l'écart entre les valeurs d'énergies théoriques et expérimentales pour les structures A, B, C et BP est inférieur à 0,5 eV. La comparaison entre les spectres des différentes configurations ne montre aucune différence excepté pour la structure A. Cette structure, caractéristique du MXene, est présente pour les configurations $C1$ et $C3_1$ mais pas pour la configuration $C2$. Un élargissement de la zone d'intérêt pour $T=OH$ est représenté sur la partie (b) de la figure II.15. On voit clairement une structure pour la configuration $C1$ et non pour la structure $C2$. Le fait que cette structure soit présente pour $C3_1$ est compréhensible

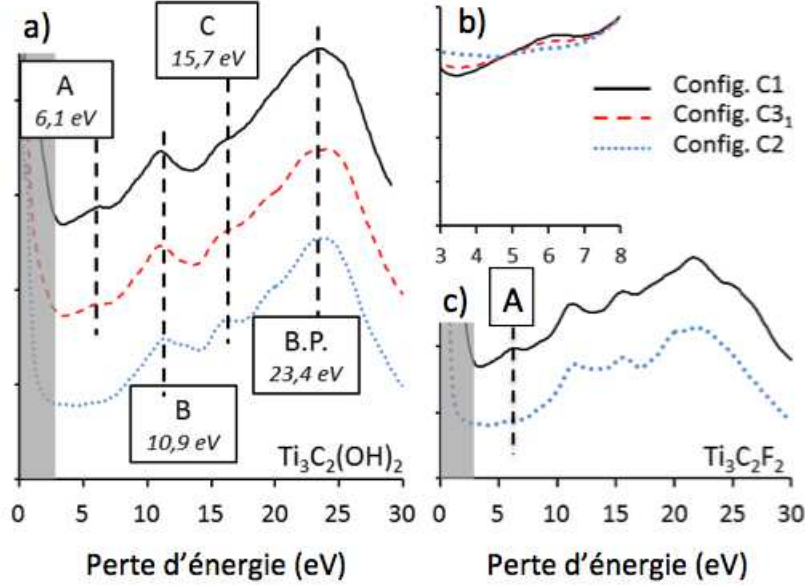


Figure II.15 – (a) Comparaison des spectres simulés pour les configurations $C1$ en noir, $C2$ en pointillés bleus et $C3_1$ en tirets rouges pour $T=\text{OH}$. (b) Elargissement de la zone correspondant au pic A. (c) Comparaison des spectres simulés pour les configurations $C1$ en noir, $C2$ en pointillés bleus pour $T=\text{F}$.

étant donné que cette configuration est la combinaison de trois terminaisons de surface en positions $C1$ et d'une seule en position $C2$. Concernant $T=\text{F}$, les spectres simulés ne sont pas en accord avec l'expérience, les valeurs des structures diffèrent de celles trouvées pour le spectre expérimental. Cependant, on peut observer que seule la configuration $C1$ possède la structure A. On peut donc conclure de ces résultats que la structure A est caractéristique de la position de T quelle que soit sa nature chimique alors que l'intensité relative du pic plasmon comparée à la structure B ainsi que la forme du spectre sont indépendants de la localisation de T mais très dépendants de sa nature chimique. On peut ainsi, au vu de ces résultats, affirmer que la configuration de surface $C1$ est nettement majoritaire en comparaison de la configuration $C2$ étant donné la présence de la signature spectroscopique correspondante et que les terminaisons de type F sont probablement minoritaires. Nous nous attacherons, pour la suite, à déterminer l'origine de la structure A.

3.2.2 Origine de la structure A et impact sur les propriétés optiques

Comme il a été décrit dans la partie théorique sur l'EELS, le spectre de pertes faibles est directement relié à la fonction diélectrique du matériau. L'analyse de cette partie du spectre consiste donc à décomposer la fonction diélectrique en sa partie réelle, relative aux phénomènes

Chapitre II. Structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ par TEM-EELS : étude à l'échelle du nano-objet

de polarisation du matériau, et sa partie imaginaire, relative aux phénomènes d'absorption. Les structures présentes dans le spectre d'absorption sont engendrées par des transitions interbandes entre la bande de valence et la bande de conduction. L'origine de la structure A pourra donc être caractérisée en terme de transitions interbandes (IBT) entre les orbitales de Kohn-Sham. Cette décomposition, pour $T=OH$ dans les configurations $C1$ et $C2$, est présentée sur la figure II.16.

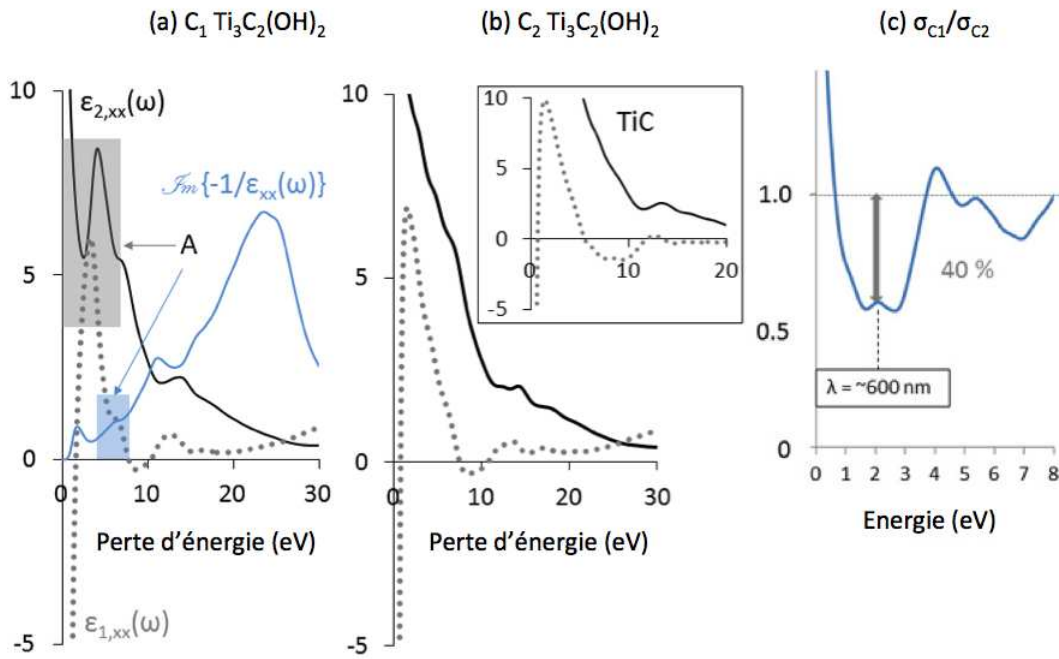


Figure II.16 – Décomposition de la fonction diélectrique en sa partie réelle (pointillés gris) et sa partie imaginaire (trait noir) pour les configurations $C1$ (a) et $C2$ (b) de $Ti_3C_2T_2$. La décomposition de la fonction diélectrique de TiC est donnée dans l'encadré de (b). En (c) est représenté le rapport de la conductivité optique de la configuration $C1$ sur celle de $C2$.

Dans le cas de la configuration $C1$, la structure A est directement liée à un pic dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique vers 4 eV (zone grisée sur la partie (a) de la figure II.16). Cette structure dans le spectre d'absorption montre donc que la structure A est due à une transition interbande. Le fait que cette structure soit présente à une valeur en énergie inférieure à celle du spectre EELS est dû aux effets d'écrantage de la partie imaginaire de ϵ du fait du dénominateur dans l'expression de la fonction de perte (voir partie EELS) [37]. Cette structure sur le spectre d'absorption est présente pour la configuration $C1$ mais pas pour la configuration $C2$, ce qui explique l'absence pour $C2$ du pic correspondant dans le spectre de pertes faibles. L'analyse de la décomposition de la fonction diélectrique relative à la configuration $C2$ montre

II.3 Spectres de pertes faibles : réponse diélectrique

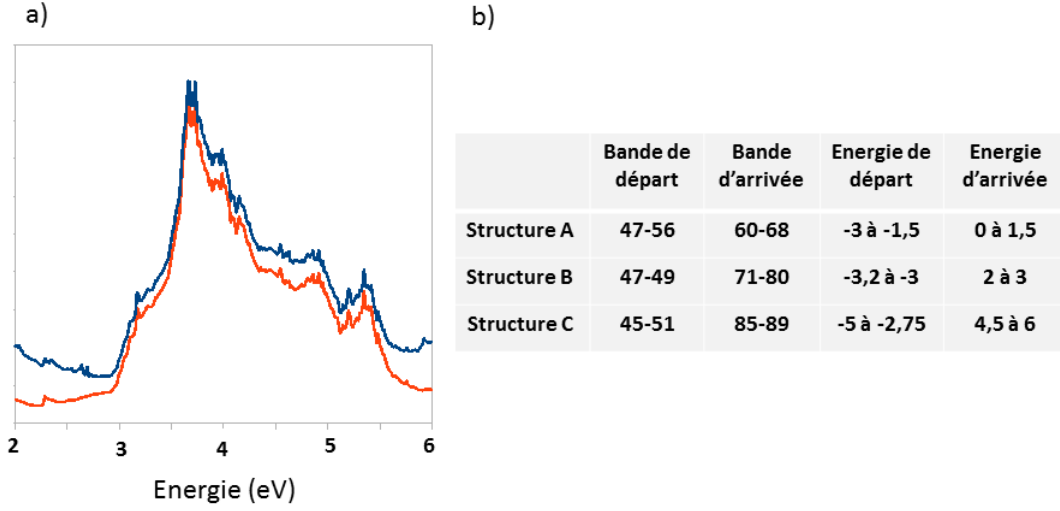


Figure II.17 – (a) Comparaison entre la partie imaginaire de la fonction diélectrique (bleu) de la configuration C1 de $Ti_3C_2T_2$ pour T=OH et la somme des contributions des bandes 49 à 56 de la partie imaginaire de la fonction diélectrique (rouge). Le pas en énergie utilisé dans ce calcul est de 0,05 eV. (b) Bandes et énergies correspondantes aux transitions interbandes responsables des structures dans le spectre de pertes faibles. Les énergies de départ et d'arrivée dans le tableau correspondent respectivement aux énergies des niveaux de départ et d'arrivé par rapport au niveau de Fermi et sont exprimées en eV.

une similitude importante avec celle de TiC (voir figure II.16 (b)). On peut enfin noter que $\epsilon_2(0, \omega)$ présente, pour les configurations C1 et C2, deux structures aux environs de 5,5 eV et de 11 eV qui correspondent aux structures B et C pour le spectre de pertes faibles. Les structures B et C sont donc présentes sur les spectres de pertes faibles pour C1 et pour C2. Au-delà de l'analyse de l'origine de la structure A, la différence de localisation du groupement de surface implique un changement dans les propriétés optiques du matériaux. En effet, les propriétés optiques des matériaux sont reliées à la fonction diélectrique : la conductivité optique est par exemple définie par $\sigma(\vec{q}, \omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon_2(\vec{q}, \omega)$. Le rapport des conductivités optiques du MXene pour les configurations C1 et C2 est tracé sur la partie (c) de la figure II.16. On peut observer une chute de ce rapport vers 2,1 eV, soit à une longueur d'ondes de 600 nm (*i.e.* au milieu du visible). Ce résultat montre l'influence de la localisation de la terminaison de surface sur les propriétés optiques du MXene.

Dans l'approximation des particules indépendantes, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est une quantité additive sur les éléments de matrice mettant en jeu différentes orbitales de Kohn et Sham des bandes de valence et de conduction (voir partie II.1.1.3). Il est donc possible de remonter aux bandes à l'origine de la structure A en décomposant $\epsilon_2(0, \omega)$ sur cette somme. Le code de calcul WIEN2k offre une telle possibilité. Ainsi, on obtient pour chaque orbitale de la bande de valence l'ensemble des transitions permises : cette technique

Chapitre II. Structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ par TEM-EELS : étude à l'échelle du nano-objet

permet d'identifier chaque bande responsable d'une structure dans $\epsilon_2(0, \omega)$. La comparaison des contributions, dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique, des bandes 49 à 56 avec la partie imaginaire totale est représentée sur la figure II.17. D'après la figure II.17, les bandes 49 à 56 déterminent complètement la structure aux environs de 4 eV dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Connaissant les états de la bande de valence mis en jeu dans cette transition, on peut déterminer les états de la bande de conduction associés en identifiant ceux qui n'ont pas de contribution nulle aux environs de 4 eV. On obtient ainsi les bandes impliquées dans cette transition interbande. L'ensemble des résultats est présenté sur la partie (b) de la figure II.17. On peut conclure que la structure correspondant à la structure A résulte d'une transition entre les bandes 49 à 56, situées entre -3 et -1,5 eV, et les bandes 60 à 68, situées entre 0 et 1,5 eV. La nature de ces bandes peut être déterminée à partir des DOS dont la projection sur les différents atomes est présentée sur la figure II.18 pour les configurations C1 et C2 de $Ti_3C_2(OH)_2$.

Les DOS pour les configurations C1 et C2 sont très similaires. La bande de valence est constituée de deux régions distinctes, une première entre -7 et -4,5 eV, principalement composée des états p de l'oxygène et une deuxième partie, située entre -4,5 et -2 eV principalement constituée de l'hybridation des états p du carbone et d du titane. Dans la bande de conduction, la densité d'états est principalement dominée par les états d du titane. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la structure A est engendrée par une transition entre des bandes situées de -3 à -1,5 eV et des bandes situées de 0 à 1,5 eV. Ces deux zones sont grisées sur la figure II.18. La différence majeure entre les deux configurations se situe au niveau des états d'arrivée (notés A' sur le spectre). En effet, pour la configuration C1, un pic marqué est présent vers 1 eV alors que ce pic est absent pour la configuration C2. Comme on peut le voir sur la figure II.18, ce pic correspond à une hybridation entre les états d_{z^2} du titane de surface et le carbone. La modification des propriétés optiques du MXene en fonction de la position de T résulte donc d'une reconstruction des orbitales d du titane de surface dans les feuillets de TiC. En effet, le changement de position de T implique un changement de géométrie entre les octaèdres de TiC et les terminaisons de surface, ce qui a pour conséquence de changer l'environnement autour des atomes de titane de surface. L'origine précise de cette reconstruction est compliquée à déterminer mais on peut noter que la liaison C-O est 25% plus courte pour T en configuration C2 que C1 et, au vu de l'électronégativité de l'oxygène, on peut penser que la réduction de la liaison C-O implique un transfert de charge plus important vers les atomes d'oxygène au détriment de la liaison Ti-C. Ce transfert de charge entraîne donc un affaiblissement du pic correspondant à l'hybridation Ti-C dans la DOS. Notons enfin que l'origine des structures B et C peut être déterminée de la même manière connaissant les énergies des bandes impliquées dans

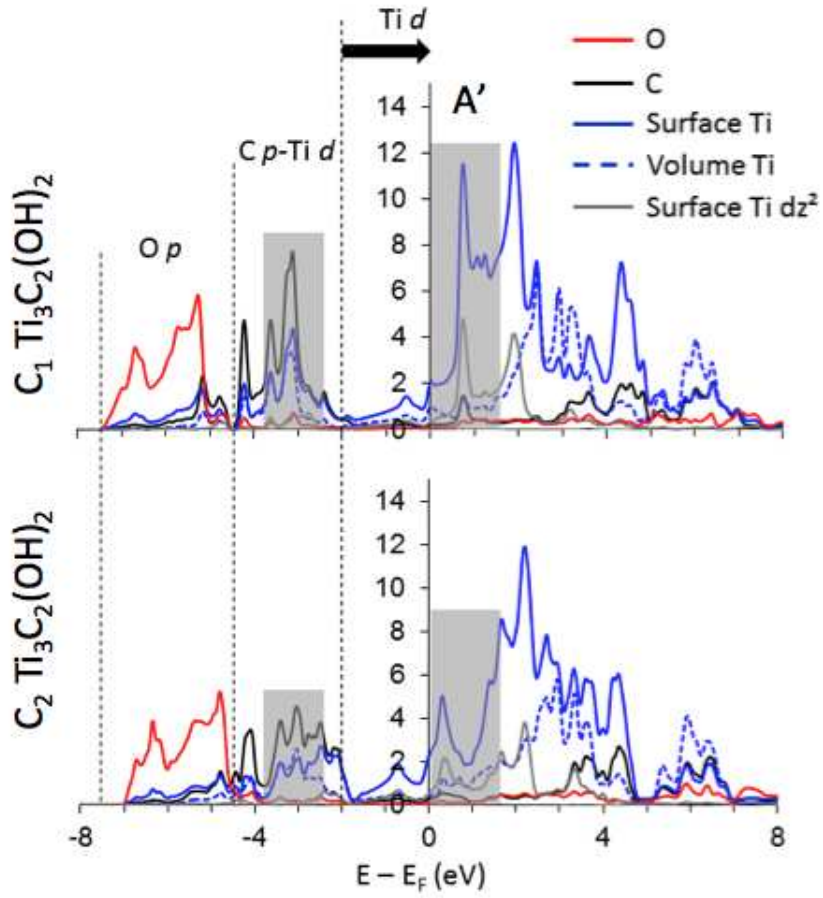


Figure II.18 – Décomposition de la densité d'états électroniques (DOS) pour les configurations $C1$ (haut) et $C2$ (bas) pour $T=OH$. La DOS projetée sur O , C , les Ti de surface et de volume et les $Ti - d_{z^2}$ de surface sont respectivement représentés en trait plein rouge, trait plein noir, trait bleu, trait pointillé bleu et enfin très plein noir.

la transition. En observant la densité d'états, on peut conclure que les états impliqués dans les transitions interbandes responsables de ces structures sont $C - p\ Ti - d$ et $Ti - d$ de surface. Les structures B et C sont donc liées aux octaèdres de TiC . Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux précédents. En effet, la comparaison des spectres expérimentaux pour $Ti_3C_2T_2$, Ti_3AlC_2 et TiC montre la présence de ces deux structures pour l'ensemble des spectres.

3.3 Conclusion

La comparaison des spectres expérimentaux de $Ti_3C_2T_2$, de la phase MAX parente Ti_3AlC_2 et de TiC a mis en évidence une similitude du comportement des électrons de valence dans TiC et $Ti_3C_2T_2$, pouvant par exemple impliquer une similitude des propriétés mécaniques de ces matériaux. Cette comparaison a également permis de mettre en lumière une signature spectrale liée au MXene appelée structure A. L'étude de la fonction diélectrique du MXene nous a permis de montrer que cette structure est caractéristique de la configuration de surface C1. Au-delà de la détermination de la localisation de T, l'étude de la fonction diélectrique, combinée à l'étude de la densité d'états du MXene, nous a permis de montrer que la structure A était engendrée par une transition interbande entre les états $C - p\ Ti - d$ et les états $Ti - d_{z^2}$ de surface. La présence de la structure A dans la configuration C1 et non dans la configuration C2 est due à un changement des orbitales d_{z^2} des atomes de titane de surface probablement associé à un changement de longueur de liaison C-O. Enfin, nous avons mis en évidence l'influence du changement de localisation des groupements de surface sur les propriétés optiques, influence qui pourrait être mise à profit pour des applications de type senseur dans le visible.

4 Spectres de pertes de coeur : structure électronique projetée en site

L'étude des pertes faibles apporte des informations intrinsèquement délocalisées (à l'échelle de plusieurs mailles élémentaires), ce qui nous a amené à poursuivre l'étude de la structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ du point de vue complémentaire des pertes de coeur. Les informations apportées par cette partie du spectre sont en pratique locales ($\approx 10\ \text{\AA}$). Comme énoncé dans la partie méthodes expérimentales, les pertes de coeur apportent des informations sur les liaisons chimiques formées par l'élément sondé. Cette partie sera organisée comme suit : premièrement nous décrirons le protocole d'étude utilisé, puis dans une deuxième partie, les seuils K du C, F

et O seront étudiés. Enfin, dans un dernier temps, l'interprétation quantitative des structures fines sera réalisée.

4.1 Protocoles expérimental et théorique

Cette partie a pour but de présenter le protocole d'étude utilisé pour les pertes de coeur. Même si les outils nécessaires à cette étude sont identiques à ceux utilisés pour les pertes faibles, les conditions d'acquisition des spectres ainsi que les simulations réalisées présentent des différences. Nous débuterons donc par la présentation des conditions d'acquisition utilisées pour le TEM et finirons par un paragraphe sur le protocole utilisé pour la simulation des spectres.

4.1.1 Conditions d'acquisition

Contrairement aux spectres de pertes faibles, où le signal est intense, l'acquisition des spectres de pertes de coeur nécessite des temps de pose plus longs. De plus, ces temps de pose ne sont pas rigoureusement identiques pour les différents éléments présents dans l'échantillon. En effet, la section efficace de diffusion inélastique a tendance, pour un type de seuil donné, à diminuer avec l'énergie. Le temps de pose pour le seuil K du carbone (285 eV) est donc plus court que pour celui de l'oxygène (532 eV). De plus, le signal est intimement lié à la quantité d'éléments présents dans l'échantillon, les seuils C-K et Ti-L_{2,3} sont donc plus intenses que les seuils O-K et F-K. Afin de réduire le temps de pose tout en gardant de l'intensité, les spectres de pertes de coeur ont été enregistrés en faisceau convergent. Les diaphragmes utilisés sont identiques à ceux utilisés pour les pertes faibles. L'ensemble des temps de pose utilisés pour les différents éléments sont présentés dans le tableau II.11.

Seuil	Temps de pose(s)* Nombre de spectres enregistrés
C-K	10 * 5
Ti-L _{2,3}	10 * 5
O-K	60 * 10
F-K	60 * 10

Tableau II.11 – Conditions d'acquisition des différents seuils de coeur

4.1.2 Simulation des spectres

Dans une approche monoélectronique, la simulation rigoureuse des spectres de coeur nécessite l'utilisation d'un code tous électrons (WIEN2k) avec un traitement réel du trou de coeur :

un électron est retiré de l'orbitale de coeur de l'atome sondé (orbitale 1s pour un seuil K) et introduit dans les premiers niveaux inoccupés pour maintenir la neutralité du système. La densité électronique est ensuite recalculée de manière auto-cohérente avant le calcul de la section efficace à l'aide des orbitales de Kohn et Sham ainsi obtenues, ce calcul étant réalisé par le module TELNES. Ce type de calcul nécessite en outre la construction d'une supercellule pour éviter les interactions entre deux atomes 'excités' voisins. Cette technique est très consommatrice en temps de calcul et en ressources, notamment pour des matériaux de basse symétrie comme les MXenes. Une alternative, pour la simulation des spectres de coeur, est de simplement calculer la densité d'états inoccupés p pour l'atome sondé. En effet, l'influence de l'élément de matrice est souvent négligeable puisqu'il régit la forme globale du spectre mais assez peu les structures fines. La possibilité de négliger cet élément de matrice est un gain substantiel d'un point de vue numérique. D'autres solutions sont possibles pour rendre les calculs moins gourmands en temps de calcul, comme par exemple de passer d'un code tous électrons à un code PAW. Ce type de traitement ne permet cependant pas de traiter le trou de coeur de manière réelle mais seulement dans l'approche Z+1, qui consiste à remplacer l'atome sondé par celui directement après dans la table périodique afin de simuler la perte d'une charge négative dans l'écrantage local du noyau. Cette approche est utilisée avec succès dans la littérature mais donne généralement de moins bon résultats que l'approche trou de coeur réel. L'influence des approches Z+1 et PAW doivent donc être testées afin de potentiellement réduire le temps de calcul nécessaire à la simulation de nos spectres de pertes de coeur. L'ensemble de ces approximations est schématisé sur la figure II.19. La comparaison des différents degrés d'approximation est présentée sur la figure II.20.

Comme l'illustre la figure II.20, seul l'élément de matrice a une influence notable sur le calcul du spectre. La comparaison entre le spectre calculé par WIEN2k dans l'approche trou de coeur réel avec le module TELNES et le calcul sans le module TELNES montre une légère sur-estimation de l'intensité en début de seuil. Il est tout de même à noter qu'aucune structure n'apparaît ou ne disparaît et donc que l'ensemble des structures présentes est correctement traité en omettant le calcul de l'élément de matrice. L'approche Z+1 ainsi que l'approche PAW n'ont, quant à elles, aucune influence sur le spectre. La figure II.20 partie (d) résume bien ces propos. Hormis une légère surestimation de l'intensité en début de seuil, la DOS calculée par VASP dans l'approximation Z+1 nous permet d'interpréter correctement les spectres de pertes de coeur. Dans la suite de cette étude, l'ensemble des simulations sera donc réalisé avec cette approche.

Concernant la supercellule utilisée, des tests de convergence ont été réalisés afin de déterminer la taille optimale de celle-ci. Nous avons divisé la caractérisation de la supercellule en deux parties : une première permettant de caractériser l'influence d'une augmentation du

II.4 Spectres de pertes de coeur : structure électronique projetée en site

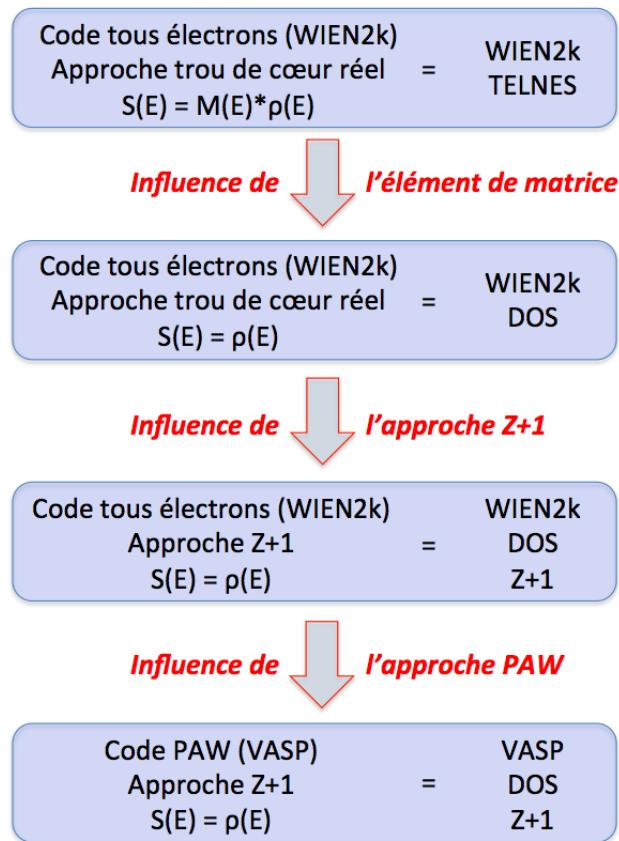


Figure II.19 – Représentation schématique des différentes approximations permettant la réduction du temps de calcul des spectres de pertes de coeur. Les différents paramètres de simulation sont précisés à gauche des encadrés alors qu'à droite sont notés les noms donnés aux différents calculs réalisés représentant différents degrés d'approximations.

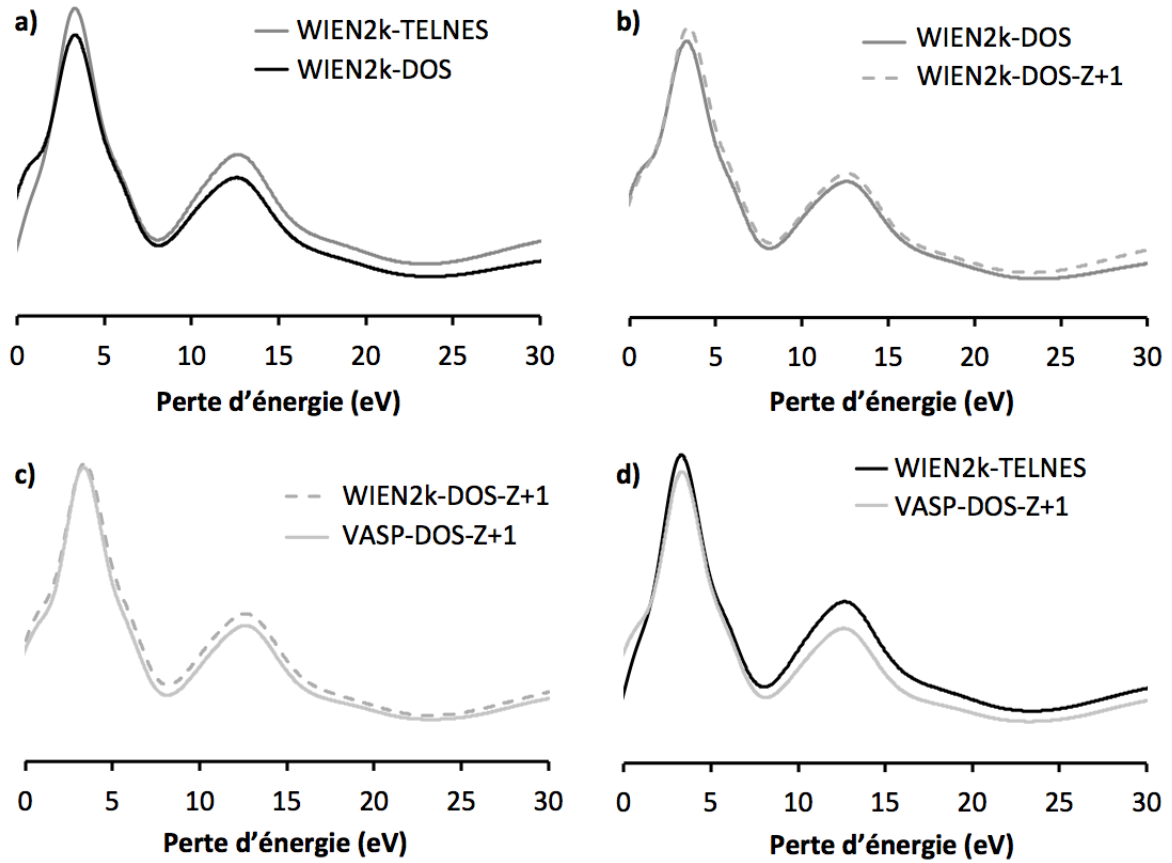


Figure II.20 – Simulation du seuil K du carbone dans $Ti_3C_2F_2$ en configuration C1 par les différentes méthodes détaillées en figure II.19. (a) Comparaison d'un spectre obtenu avec le module TELNES et d'une DOS calculée dans l'approche trou de coeur réel avec WIEN2k. (b) Comparaison entre une DOS calculée par l'approche trou de coeur réel et une DOS calculée avec l'approche Z+1 avec le code WIEN2k. (c) Comparaison entre une DOS calculée dans l'approche Z+1 par le code WIEN2k et une DOS calculée dans l'approche Z+1 par le code VASP. (d) Comparaison entre un spectre calculé par le module TELNES de WIEN2k dans l'approche trou de coeur réel et une DOS calculée par VASP dans l'approche Z+1. Les énergies sont rapportées au niveau de Fermi.

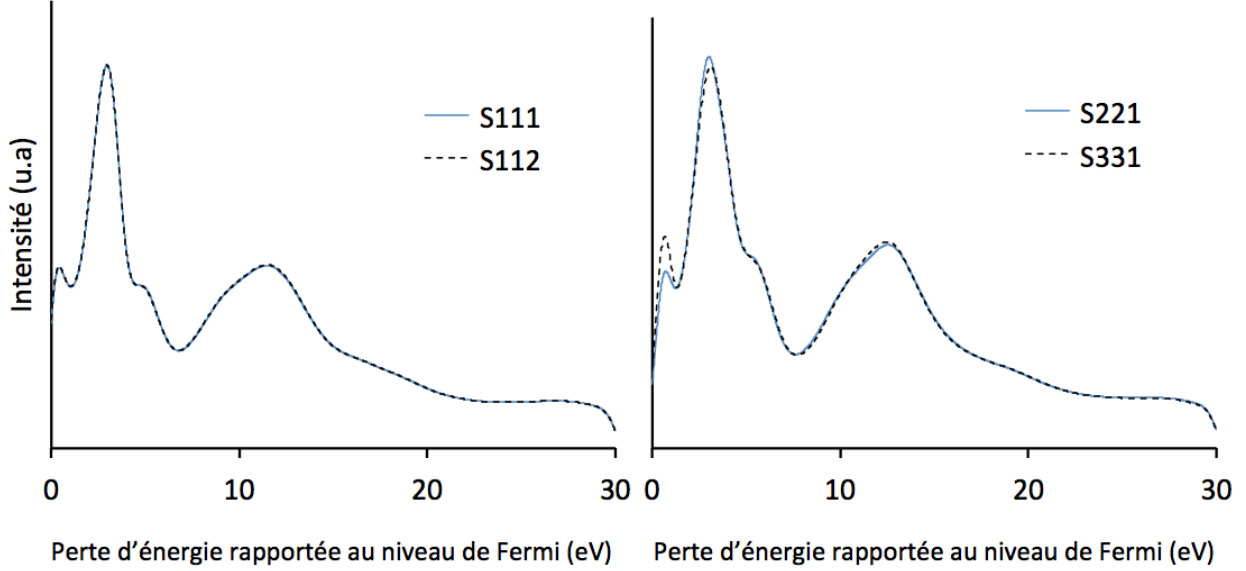


Figure II.21 – Simulation du seuil K du carbone dans $Ti_3C_2F_2$ en configuration C1 pour différentes tailles de supercellule. L'élargissement choisi (0,8 eV) est celui obtenu par la détermination de la largeur à mi-hauteur du pic élastique. (gauche) Comparaison des spectres obtenus pour une supercellule 111 et 112. (droite) Comparaison des spectres obtenus pour une supercellule 221 et 331.

nombre de mailles selon la direction c (orthogonale aux feuillets) et une deuxième permettant de caractériser l'influence d'une augmentation du nombre de mailles dans le plan des feuillets (selon les vecteurs de bases a et b). Ces tests sont présentés sur la figure II.21. Le graphique de gauche représente la comparaison des spectres obtenus pour une supercellule 111 (maille non-augmentée) et une supercellule 112 (une maille dans les directions a et b et 2 mailles dans la direction c) alors que le graphique de droite représente la comparaison des spectres obtenus pour une supercellule 221 et une supercellule 331 (deux ou trois mailles dans les directions a et b respectivement et une maille dans la direction c). Comme on peut le voir sur le graphique de gauche de la figure II.21, l'augmentation du paramètre c n'a pas d'influence sur le traitement du trou de coeur. Ceci est cohérent avec les très faibles interactions attendues dans ce genre de système entre les feuillets. En revanche, l'augmentation des paramètres a et b joue un rôle déterminant (figure de droite II.21). Malgré la légère différence d'intensité sur le premier pic entre le calcul réalisé avec une supercellule 331 par rapport à une supercellule 221, nous avons décidé d'utiliser une supercellule 221 pour le reste de cette étude. La différence entre les deux supercellules étant relativement faible en comparaison de l'augmentation des ressources de calculs nécessaires.

L'élargissement utilisé sur les spectres simulés, afin de reproduire les spectres expérimentaux, est un élargissement proportionnel à l'énergie qui suit la loi suivante : $B(E) = 0.1 * E$ où $B(E)$ est

l'élargissement, E est l'énergie d'après seuil [38]. A cet élargissement est rajouté l'élargissement expérimental, 1,2 eV dans notre cas. Cet élargissement proportionnel à l'énergie d'après seuil traduit le fait que la durée de vie du photoélectron est dépendante de l'énergie de l'état inoccupé considéré : c'est une façon simple de tenir compte de l'énergie propre du photoélectron.

Enfin, avant de clore cette partie, il est bon de mentionner que pour la comparaison à l'expérience, les simulations ont été réalisées en sommant les spectres des quatre atomes de carbone, oxygène ou fluor, inéquivalents dans la maille élémentaire. Cette sommation n'a pas nécessité d'approche type ΔSCF [39] pour recaler les spectres d'un élément donné les uns par rapport aux autres avant sommation du fait de la similitude des différents sites, même non rigoureusement équivalents.

4.2 Comparaison expériences/simulations

Cette partie a pour objectif de présenter d'une part, les spectres de pertes de coeur expérimentaux obtenus et d'autre part, les simulations réalisées pour ces différents spectres. Cette partie sera organisée en deux sous-parties : une première, traitant des éléments présents dans le feuillet, à savoir le carbone (le traitement du titane nécessite de prendre en compte les effets multiplets), et une deuxième traitant des groupements de surface, à savoir, les seuils de l'oxygène et du fluor. En plus de l'étude de la structure électronique, nous nous attacherons également à étudier l'influence du solvant sur les systèmes obtenus.

4.2.1 Etude du seuil C-K

La comparaison du seuil C-K expérimental obtenu pour une poudre traitée au HF et traitée par LiF/HCl est présentée sur la figure II.22. On peut immédiatement voir qu'aucune différence n'est à noter entre ces deux spectres. La structure électronique des octaèdres de TiC n'est donc a priori pas impactée par le traitement choisi pour la synthèse des MXenes. Ces spectres présentent quatre structures principales nommées B, C, E, F ainsi que trois structures de plus faibles intensités appelées A, B' et D. Ces spectres sont très similaires à ceux rapportés dans la littérature par Karlsson *et al.* [40] pour un échantillon obtenu en utilisant du NH_4HF_2 comme agent exfoliant. Ce résultat confirme encore la faible influence du solvant sur la structure électronique du feuillet d'octaèdres. La comparaison entre le spectre expérimental et les spectres simulés pour les configurations C1 et C2 est présentée sur la figure II.23. Le spectre simulé de la configuration $C3_1$ n'est pas présenté étant donné sa très grande similarité avec le spectre de la configuration C1. D'une façon générale, les simulations sont en bon accord avec l'expérience, puisque l'on voit que les structures B, B', C et D sont présentes. On observe tout de même que

II.4 Spectres de pertes de coeur : structure électronique projetée en site

le spectre de la configuration C1 présente un meilleur accord avec le spectre expérimental que celui de C2. Premièrement, les énergies des différentes structures sont mieux reproduites pour le spectre C1, ceci est notamment vrai pour l'écart entre les structures B et C. Deuxièmement, la structure A est présente uniquement sur le spectre de la configuration C1. Cette structure est donc caractéristique de la localisation du groupement de surface et tend à démontrer que la configuration C1 est celle observée expérimentalement. Ce résultat confirme les observations réalisées sur les pertes faibles dans la partie précédente. On peut noter que les ratios d'intensités entre les différentes structures ne sont pas correctement reproduits : ceci est notamment vrai dans le cas des structures B et C où le calcul tend à sur-estimer l'intensité de la structure B. Parmi les diverses raisons possibles pouvant expliquer cette sur-estimation, l'utilisation de l'approche Z+1 (et plus généralement l'approximation de l'état final) est une possibilité. Cette observation est d'ailleurs rapportée dans le cas de l'étude du seuil K du carbone dans le cas du graphite où la prise en compte de la dynamique de l'interaction électron-trou est nécessaire pour reproduire correctement le ratio d'intensité entre les structures π^* et σ^* [41]. Un autre résultat intéressant à mentionner est la similitude entre le seuil K du carbone simulé pour un feuillet unique et celui simulé pour un empilement de feuillets (encadré de la figure II.23) : ce résultat illustre la faible interaction entre les feuillets.

La figure II.24 montre la comparaison entre le seuil K du carbone expérimental et les simulations réalisées en configuration C1 pour T=OH, F et O. On peut immédiatement noter que les spectres pour T=OH et F donnent des résultats très similaires, laissant conclure que ces deux terminaisons jouent le même rôle du point de vue de la structure électronique à l'intérieur du feuillet d'octaèdre. Au contraire, le spectre simulé pour T=O est très différent et n'est pas en accord avec le spectre expérimental. Aucune des structures présentes sur le spectre expérimental ne se situe aux bonnes énergies dans cette simulation. Ce résultat est très important puisqu'il démontre que pour les trois traitements chimiques, HF, LiF/HCl et NH_4HF_2 , les terminaisons de surface sont majoritairement OH ou F. Cette conclusion est en accord avec celle de Wang *et al.* obtenue sur des échantillons similaires [42]. Elle est également en accord avec les résultats publiés par Lai *et al.* qui ont montré que, dans le cas de Ti_2CT_x , T est principalement de type OH et F [43]. De plus, le changement de structure électronique au passage de T=OH à T=O est également en accord avec les résultats de Lai *et al.* qui ont montré un changement du comportement de la résistivité en fonction de la température pour T=O par rapport à T=OH. L'étude du seuil C-K étant maintenant achevée, nous nous attacherons dans la suite à l'étude des groupements de surface au travers des seuils K de l'oxygène et du fluor.

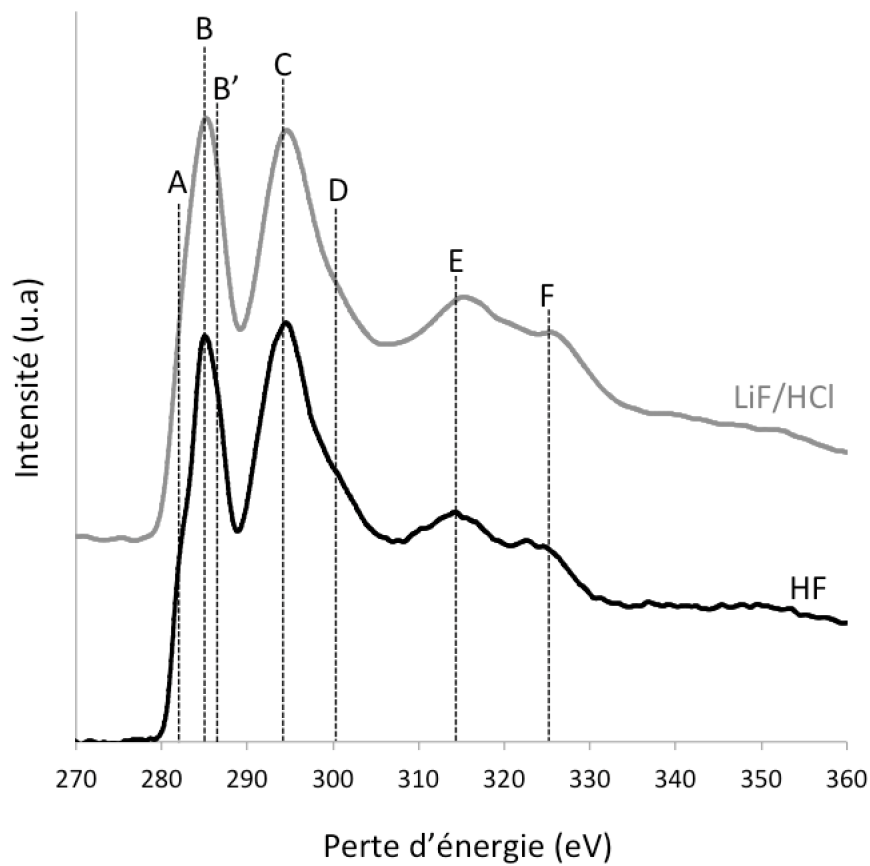


Figure II.22 – Comparaison entre le seuil C-K expérimental obtenu sur des poudres préparées au HF (trait noir) et au LiF/HCl (trait gris). Pour la comparaison, les deux spectres ont été normalisés loin du seuil ($E > 340\text{eV}$) et le spectre du LiF/HCl est décalé vers le haut.

II.4 Spectres de pertes de coeur : structure électronique projetée en site

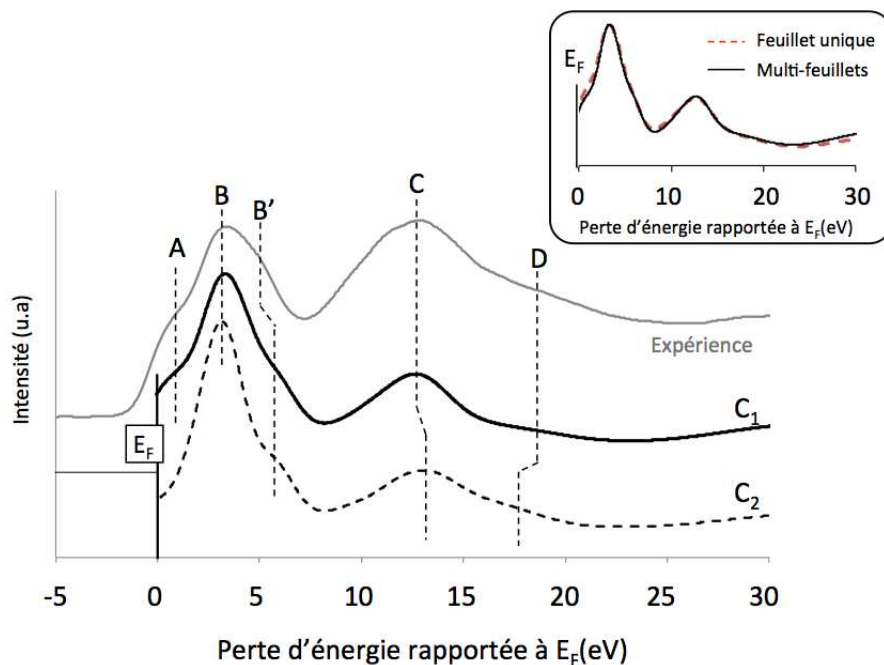


Figure II.23 – Comparaison entre le spectre expérimental C-K (HF) et les simulations réalisées pour T=OH en configurations C1 et C2. La comparaison entre le spectre simulé pour un feuillet unique et un empilement de feuillets est présenté dans l’encadré en haut à droite. Le spectre expérimental a été aligné par rapport aux spectres simulés en prenant la structure B comme référence.

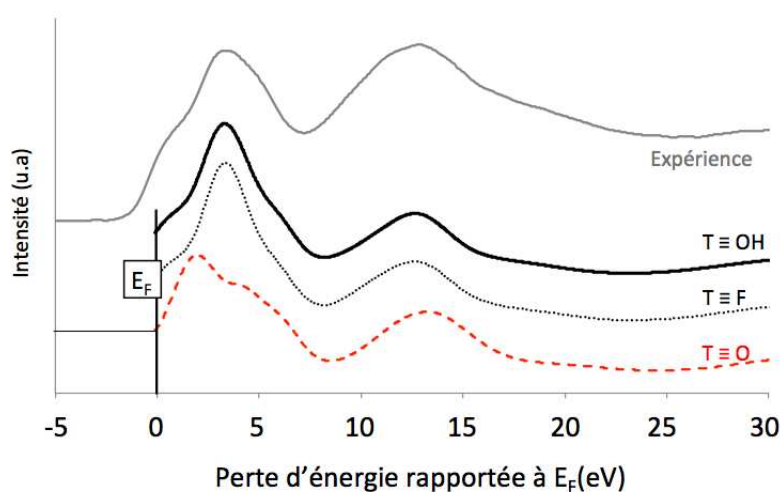


Figure II.24 – Comparaison du spectre expérimental avec les spectres simulés en configuration C1 pour T=OH, F et O.

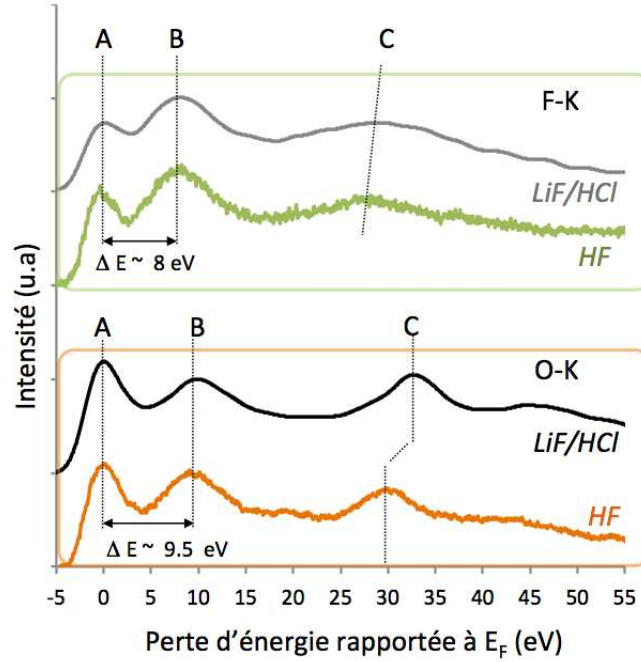


Figure II.25 – Comparaison des spectres expérimentaux obtenus sur des poudres traitées au HF et LiF/HCl pour le seuil F-K en haut et le seuil O-K en bas

4.2.2 Etude des seuils O-K et F-K

Les comparaisons des seuils expérimentaux O-K et F-K en fonction du traitement chimique sont présentées sur la figure II.25. Pour effectuer la comparaison, les spectres ont été normalisés sur l'intensité de la structure A. Comme on peut le voir, les seuils O-K et F-K présentent d'importantes similitudes. Trois structures, nommée A, B et C, sont présentes. Cependant ces spectres diffèrent sur quelques points. Premièrement, l'écart entre les structures A et B varie : 8 eV pour F-K et 9,5 eV pour O-K. Deuxièmement, le ratio d'intensité de la structure A sur la structure B est plus important pour le spectre O-K. Enfin, la position en énergie de la structure C diffère à la fois entre les seuils O-K et F-K et en fonction du traitement chimique appliqué. On peut toutefois noter une variation de la position en énergie de la structure C plus importante pour le seuil K de l'oxygène par rapport à celui du fluor. En comparaison du seuil K du carbone, le traitement chimique semble donc affecter les groupements de surface du point de vue des structure fines aux seuils du fluor et de l'oxygène. Au-delà de la caractérisation des structures fines, il est possible de réaliser des quantifications chimiques en EELS. En effet, l'aire sous le seuil est directement corrélée à la quantité d'atomes dans l'échantillon. D'autres paramètres entrent en compte tels que la section efficace de l'élément, les angles de convergence et de collecte et la tension d'accélération du microscope. Le logiciel Digital Micrograph,

II.4 Spectres de pertes de coeur : structure électronique projetée en site

permettant de traiter les spectres, possède une routine automatisant la quantification des éléments. Les quantifications ont été réalisées sur plusieurs zones de l'échantillon, relativement larges (typiquement 100 nm^2). Les résultats obtenus montrent une différence importante du ratio O/F en fonction du traitement chimique, allant d'environ 1,4 pour le traitement HF à 3,5 pour le traitement au LiF/HCl. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Wang *et al.* dans le cas d'échantillons préparés au HF [42]. Même si ces résultats sont à prendre avec précaution au vu de l'extraction compliquée du seuil O-K superposé au seuil $Ti - L_{2,3}$, cette différence confirme l'influence du traitement chimique choisi sur la nature de T. En effet, il est admis que l'extraction du seuil de K l'oxygène en présence de titane revêt une difficulté particulière [44]. La modélisation du fond continu précédant le seuil K de l'oxygène n'est pas modélisable en théorie par une loi puissance comme décrit dans la partie II.1.1.2. Dans notre cas, deux méthodes d'extraction ont été étudiées : l'extraction du fond continu par soustraction au spectre EELS du MXene d'un seuil de Ti enregistré sur TiC ou simplement la modélisation par une loi puissance. Aucune différence entre ces deux méthodes n'a été observée, nous avons donc, pour la suite de cette étude, décider de modéliser le fond continu par une loi puissance.

Afin de poursuivre l'étude et interpréter les structures expérimentales, la simulation des seuils a été réalisée. Cependant, pour des raisons de sensibilité probable du seuil O-K au faisceau d'électrons, nous nous focaliserons pour la suite de notre étude sur le seuil F-K. En effet, les composés contenant des terminaisons OH sont très sensibles à l'irradiation et une pulvérisation de H est souvent rapportée [45]. Nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante.

La comparaison entre le seuil F-K expérimental et les simulations pour les configurations C1 et C2 est présentée sur la figure II.26. D'un point de vue général, les simulations reproduisent correctement le spectre expérimental, on observe bien les structures A, B et C. De plus, une quatrième structure, nommée D, est présente dans les simulations. Cette structure n'est pas présente sur le spectre expérimental, on peut penser que la résolution en énergie ainsi que le faible ratio signal sur bruit ne nous permettent pas de l'observer. La comparaison des deux simulations montre des différences importantes. Tout d'abord, l'écart en énergie entre la structure A et la structure B est de 5,9 eV pour la configuration C2 alors qu'il est compris entre 6,3 et 8,7 eV pour la configuration C1 (la position de la structure B n'étant pas définie clairement dans cette simulation). L'écart entre ces deux structures est en meilleur accord avec l'expérience pour la configuration C1. Une autre différence réside dans le ratio d'intensité des structures A et B. En effet, on peut observer que ce ratio est en meilleur accord avec l'expérience pour la configuration C1. Ces résultats confirment donc les conclusions présentées sur les pertes faibles ainsi que sur le seuil C-K, à savoir que la configuration observée expérimentalement est probablement la configuration C1.

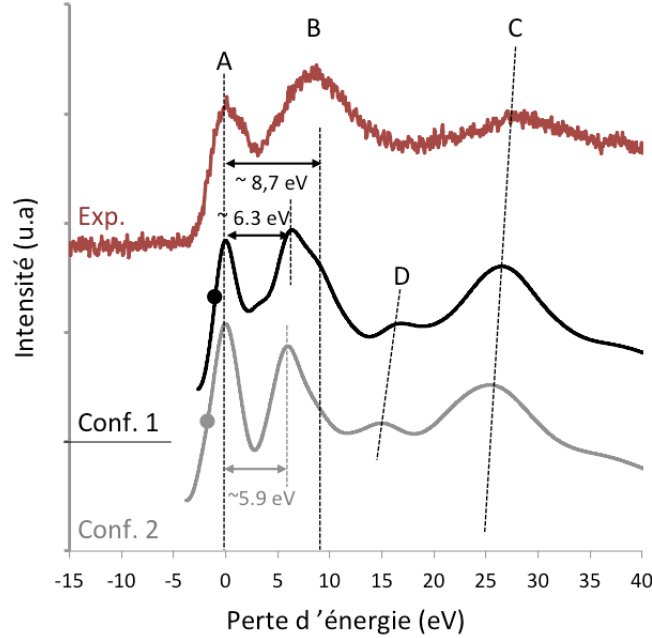


Figure II.26 – Comparaison entre le spectre expérimental F-K et les simulations réalisées pour T=F en configurations C1 et C2.

4.3 Interprétation des structures fines

L'interprétation des spectres de pertes de coeur nécessite, comme l'interprétation des spectres de pertes faibles, d'identifier les structures présentes. Cette tâche est plus aisée pour les spectres de coeur puisque le signal est directement relié à la densité d'états inoccupés projetées sur l'élément sondé. L'étude des spectres ayant été réalisée en deux parties distinctes, l'une traitant des éléments du feuillet d'octaèdre et l'autre des terminaisons de surface, l'interprétation sera réalisée de la même manière.

4.3.1 Seuil C-K

La décomposition de la DOS inoccupés de $Ti_3C_2(OH)_2$ en configuration C1 pour le seuil C-K est présentée sur la figure II.27. Sur la partie du haut de cette figure, on distingue trois régions distinctes dans la DOS : une première (de 0 à 2,5 eV) dominée par les états d du titane de surface, une deuxième (de 2,5 eV à 7 eV) dominée par les états du titane de surface et de volume, et enfin, une troisième au delà de 7 eV, où tous les états contribuent à la DOS de manière équivalente. Pour interpréter les différentes structures présentes sur le spectre C-K, une décomposition de la DOS p du carbone excité (*i.e.* celui traité dans l'approximation

II.4 Spectres de pertes de coeur : structure électronique projetée en site

Z+1) est présentée en bas de la figure II.27. Les structures associées aux pics A à C observés expérimentalement sont indexées et les états de la DOS correspondant sont représentés en rouge sur la figure. Comme on peut le voir, la structure A, caractéristique du groupement de surface en position C1, provient d'une hybridation entre les états p_z du carbone et les états d , majoritairement de symétrie d_{z^2} , du titane de surface. Ces états ne sont cependant pas présents sur la décomposition de la DOS en configuration C2 (encadré de la figure II.27). L'absence de ces états pour C2 explique l'absence de la structure A au seuil K du carbone correspondant. Ces résultats sont tout à fait similaire à ceux obtenus sur les pertes faibles où la structure A des pertes faibles, caractéristique du groupement de surface en position C1, provenait du même type d'hybridation $C-p_z Ti-d_{z^2}$. La densité d'états d du titane proches du niveau de Fermi est donc directement reliée à la localisation du groupement de surface. Au-delà de la localisation de T, cette signature spectroscopique apporte des informations sur les états d du métal de transition proches du niveau de Fermi ce qui peut s'avérer important pour de nombreuses applications telles que la modification du comportement électrique ou magnétique des MXenes [46]. Concernant les structures B à C, les hybridations impliquées avec le carbone sont composées d'une part importante de titane de volume. De plus, les états p sont composés à parts égales des trois composantes p_x , p_y et p_z . Ces hybridations sont compatibles avec un environnement octaédrique. On peut donc conclure que les structures B et C sont caractéristiques des feuillets d'octaèdres Ti_6C , ceci explique la similitude des seuils simulés pour les configurations C1 et C2 dans la gamme spectrale correspondante.

4.3.2 Seuil F-K

La comparaison des spectres simulés pour les configurations C1 et C2 a révélé deux différences majeures (voir figure II.26) : la première est la présence d'une double structure pour le pic B dans la configuration C1 impliquant un écart différent entre les structures A et B par rapport à la configuration C2. La deuxième réside dans la différence du ratio d'intensité des structures A et B. Pour comprendre l'origine de ces deux différences, la comparaison entre le spectre F-K simulé en configuration C1 et la DOS p inoccupée du fluor excité est présentée sur la figure II.28-a).

On peut voir que la structure B est composée de deux hybridations distinctes : la première, implique les états p_x et p_y de F^* alors que la seconde implique majoritairement les états p_z . L'absence de la deuxième composante dans la configuration C2 s'explique donc par un changement des états p_z du fluor. Cette observation est compréhensible puisque les orbitales p_z sont les plus concernées par le changement de localisation du groupement de surface. La structure

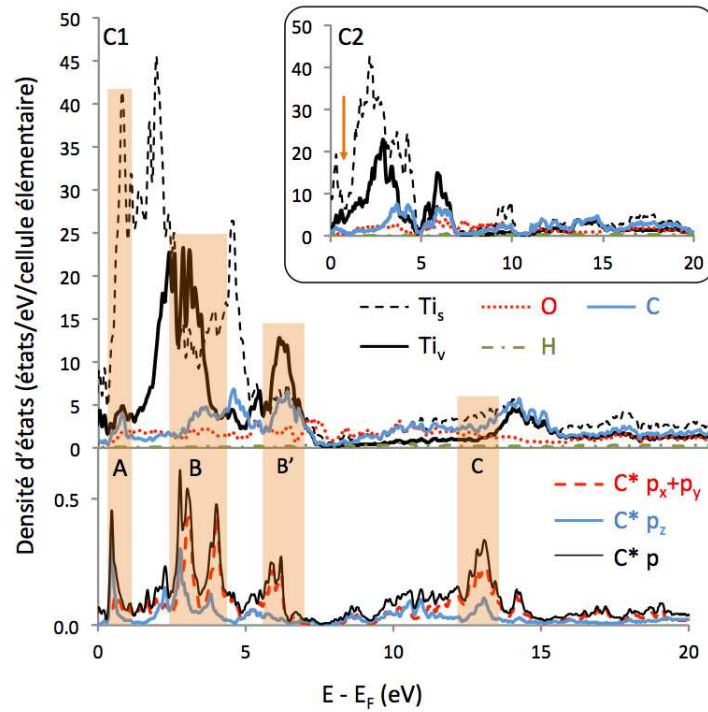


Figure II.27 – Haut : DOS projetée sur les différents atomes de $Ti_3C_2(OH)_2$ en configuration C1. Bas : décomposition de la DOS p du carbone excité. Insert. : DOS projetée sur les différents sites atomiques de $Ti_3C_2(OH)_2$ en configuration C2. Ti_s et Ti_v font respectivement référence au titane de surface et de volume.

II.4 Spectres de pertes de coeur : structure électronique projetée en site

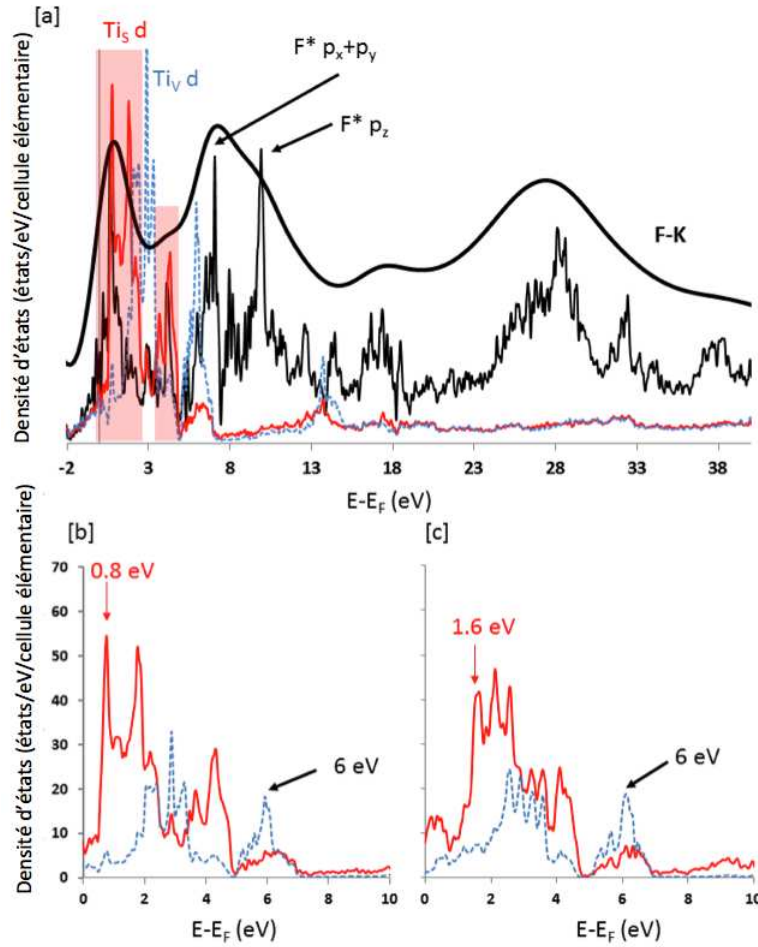


Figure II.28 – [a] Comparaison entre le spectre simulé F-K en configuration C1 (trait large noir), la DOS p inoccupés de l'atome de fluor excité, notée F^* (trait fin noir), la DOS d du titane de surface (trait rouge) et enfin, la DOS d du titane de volume (trait pointillé bleu). Les DOS d du titane de volume et de surface ont été divisées par des facteurs 250 et 500 respectivement pour faciliter la représentation. Les DOS d des atomes de titane de surface (rouge) et de volume (bleu) sont données en [b] et [c] respectivement pour les configurations C1 et C2.

A, quant à elle, a une origine différente. On peut voir sur la DOS, qu'elle provient d'une hybridation entre les états p du fluor et les états d du titane de surface proches du niveau de Fermi (région en rouge sur la figure). Cette structure est donc importante pour l'étude de l'influence du groupement de surface sur les bandes d du titane proches du niveau de Fermi. Cette influence est illustrée sur les parties [b] et [c] de la figure II.28. Comme on peut le voir, l'emplacement du groupement de surface joue sur la position en énergie du maximum de DOS d du titane au dessus du niveau de Fermi (représenté par des flèche sur les figures II.28 [b] et [c]). L'écart relatif entre les structures A et B au seuil K du fluor est donc une sonde indirecte de ces états pouvant s'avérer intéressante dans l'étude de l'influence des groupements de surface ou d'effets de solution solide dans la structure électronique du MXene autour du niveau de Fermi.

4.4 Conclusion

Les spectres de coeur C-K, F-K et O-K nous ont permis de caractériser d'une part l'influence de T sur la structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ et d'autre part l'influence du traitement chimique sur la structure électronique de $Ti_3C_3T_2$. Les spectres C-K et F-K ont été étudiés et montrent clairement la localisation de T en C1. Ce résultat confirme celui obtenu sur les pertes faibles. De plus, l'étude du seuil K du carbone a montré la grande sensibilité de ce seuil à la nature chimique de T et nous a permis de conclure que le changement de T, de OH/F en O, avait une influence sur la structure électronique du MXene. Ce résultat est en accord avec Lai *et al.* montrant un changement du comportement de la résistivité en fonction de la température au passage de OH à O [43]. Nous pouvons donc conclure, au vu de ce résultat, que $Ti_3C_2T_2$ est principalement composé de T=OH/F. Au-delà de l'étude de T, la caractérisation des seuils K du carbone et du fluor a montré la possibilité, à travers l'étude des structures fines, de pouvoir caractériser les bandes d du titane proches du niveau de Fermi. Ce résultat est très intéressant du fait de l'implication de ces états dans de nombreuses propriétés des MXenes, comme les propriétés magnétiques ou optiques [46].

Concernant le traitement chimique, l'étude des seuils K du carbone, de l'oxygène et du fluor a montré une légère influence de ce dernier sur la structure électronique du MXene. Son influence sur le ratio O/F a de même été clairement démontrée. Etant donné le rôle crucial joué par les groupements de surface, on peut penser qu'il est possible d'aller vers le pilotage de certaines propriétés des MXenes en choisissant un traitement chimique approprié : ceci a notamment clairement été démontré par Naguib *et al.* concernant le caractère hydrophile/hydrophobe des échantillons obtenus par voie HF ou LiF/HCl [47].

5 Phénomènes d'irradiation

L'utilisation du microscope électronique en transmission, notamment à une tension d'accélération de 200 kV, peut induire des phénomènes d'irradiation dans le matériau sondé. Ceci est d'autant plus vrai en EELS pour les pertes de coeur en raison du temps de pose qui peut être relativement long. Les matériaux 2D, ainsi que ceux composés d'éléments légers tels que dans les groupements OH sont particulièrement sensibles à ces phénomènes d'irradiation [34]. Nous nous sommes donc interrogés sur l'impact de tel phénomènes sur l'étude de la structure électronique de nos matériaux. Cette partie sera donc organisée comme suit : dans un premier temps, nous décrirons la problématique de l'étude de la structure électronique de nos matériaux, dans un second temps, nous mettrons en évidence les phénomènes d'irradiation présents pour nos échantillons et enfin nous étudierons la possibilité d'interpréter les spectres de pertes de coeur.

5.1 Problématique

Le faisceau électronique dans un TEM peut induire des changements temporaires ou permanents dans le matériau sondé [48]. Les effets d'irradiation, ainsi que la sensibilité à ces phénomènes, sont variables en fonction du matériau. Pour les matériaux cristallins, ces effets peuvent avoir plusieurs conséquences, comme par exemple (voir figure II.29) : une perte de la cohérence cristallographique pouvant être observée en diffraction. Une perte d'ordre à une échelle plus locale, peut se manifester par la perte de structures dans les spectres EELS. Enfin, les effets d'irradiation peuvent aussi se manifester sous la forme de perte de masse, notamment pour les matériaux composés d'éléments légers (N, H ou O) [48, 49]. Des phénomènes d'irradiation sont régulièrement rapportés pour les matériaux 2D comme pour le graphène [50, 51], $Mg(OH)_2$ [52] ou MoS_2 [53] par exemple. Ces études font principalement état de défauts structuraux dus à des déplacement d'atomes (Knock-on). Dans le cas de nos matériaux, majoritairement composés d'octaèdre de TiC, il est raisonnable de penser que le risque d'éventuels phénomènes d'irradiation concerne d'avantage les groupements hydroxiles. En effet, de nombreuses études sur la sensibilité de ces groupements sont rapportées dans la littérature et font état d'un arrachement d'atomes d'hydrogène et d'un dégagement de dioxygène dus au faisceau incident [34, 54].

En ce sens, l'impossibilité d'interpréter le seuil O-K expérimental à partir de calculs réalisés sur les modèles structuraux décrit précédemment, et ce contrairement au seuil F-K enregistré dans les mêmes conditions, peut laisser présager la présence de tels phénomènes. Comme on peut le voir sur la figure II.30, les différentes structures ne sont pas aux bonnes énergies et les

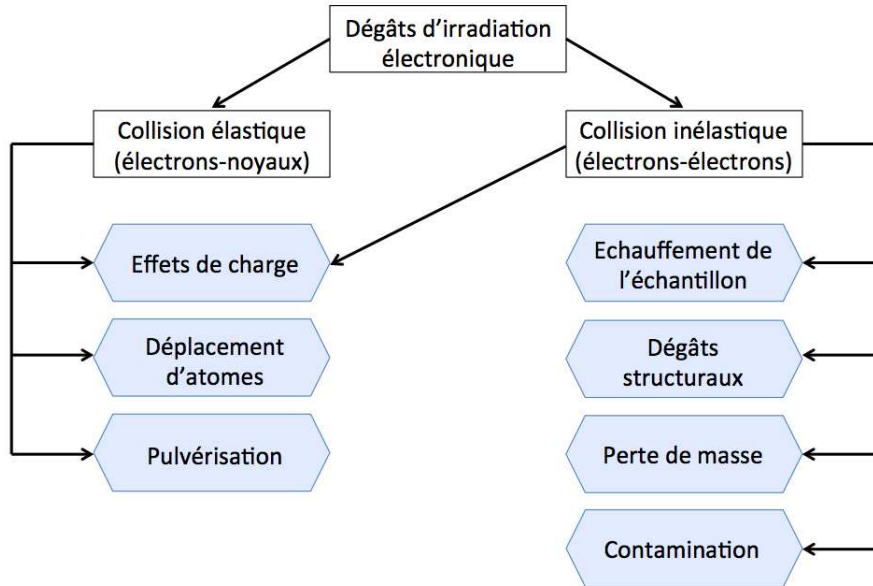


Figure II.29 – Représentation schématique des dégâts d'irradiation possibles induits dans un TEM. Adapté de [48].

Condition d'acquisition	Pertes faibles	Pertes de coeur
Dose (<i>électrons/cm²/s</i>)	1.10^{17}	$> 1.10^{21}$

Tableau II.12 – Doses reçues par l'échantillon dans les conditions d'acquisition pour les deux régions du spectre.

ratios d'intensité entre celles-ci sont mal reproduits comparativement au spectre expérimental. D'après les résultats décrits précédemment, la structure A présente dans le spectre de pertes faibles et caractéristique des groupements de surface, peut permettre de suivre les éventuelles modifications de ces groupements induites par le faisceau. Dans les conditions d'acquisition choisies précédemment, le spectre de pertes faibles ne présente que très peu de risque d'irradiation au vu de la dose reçue par l'échantillon (voir tableau II.12). Afin de caractériser d'éventuels phénomènes d'irradiation pour l'enregistrement du seuil O-K, nous avons enregistré le spectre de pertes faibles dans les mêmes conditions d'illumination que les seuils de coeur et observé si d'éventuels changements se produisent au niveau la structure A.

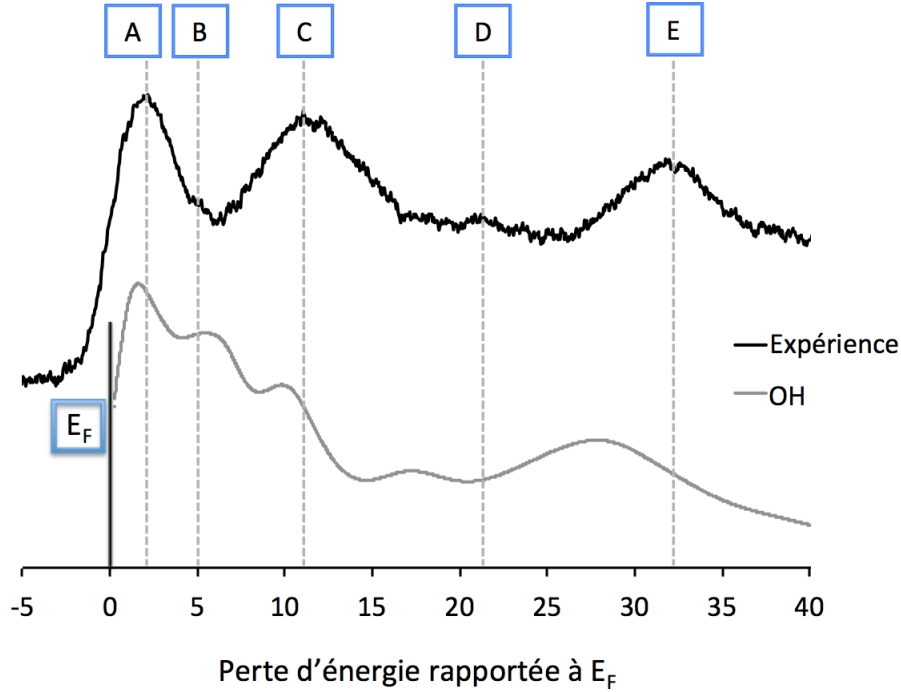


Figure II.30 — Comparaison entre le seuil K de l'oxygène enregistré sur $Ti_3C_2T_2$ et la simulation correspondante réalisée pour $T=OH$.

5.2 Mise en évidence expérimentale : investigation des effets d'irradiation dans les spectres de pertes faibles

Pour caractériser les phénomènes d'irradiation dans les pertes faibles, les enregistrements ont été réalisés en faisceau convergent (conditions utilisées pour les pertes de coeur) pour différents temps d'exposition. Dans ces conditions, la dose reçue par l'échantillon est très nettement supérieure à celle reçue dans les conditions utilisées pour les pertes faibles (voir tableau II.12). L'ensemble des résultats est présenté sur la figure II.31. On observe sur la partie (a) de la figure II.31 une perte progressive de l'intensité de la structure à 6 eV en fonction du temps, conduisant à sa quasi-disparition au bout de 30 minutes. Une observation similaire est rapportée dans la littérature dans le cas de $Al(OH)_3$, où le spectre de pertes faibles est enregistré en fonction du temps d'exposition [34], et met en évidence la disparition d'une structure présente initialement aux environs de 9 eV (la disparition totale est obtenue vers 500s). Cette observation est interprétée comme une disparition progressive d'atomes d'hydrogènes. Il est intéressant de noter que, dans le cas de l'étude de Jiang *et al.* [34] menée sur $Al(OH)_3$, la disparition d'hydrogène s'accompagne de modifications structurales profondes mises en évidence notamment par un changement de l'énergie de plasmon de volume de 1,5 eV, ce qui n'est pas observé dans notre

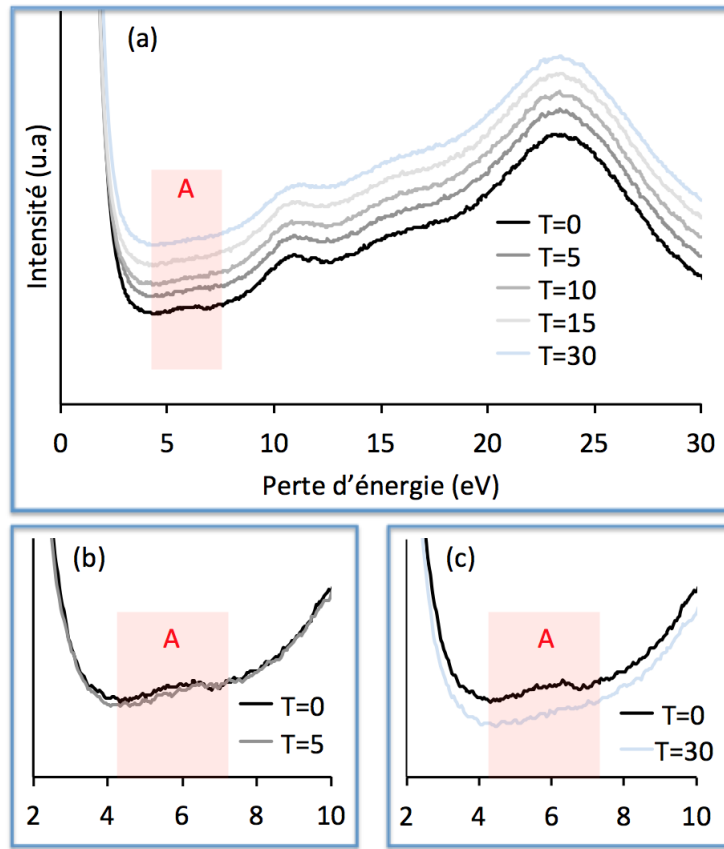


Figure II.31 – (a) Spectres expérimentaux de pertes faibles enregistrés en fonction du temps d'exposition cumulé au faisceau incident (le temps est exprimé en minutes). (b) Comparaison entre le spectre initial et le spectre après cinq minutes d'irradiation. (c) Comparaison entre le spectre initial et le spectre final (30 minutes). Les spectres ont été normalisés sur le plasmon de volume.

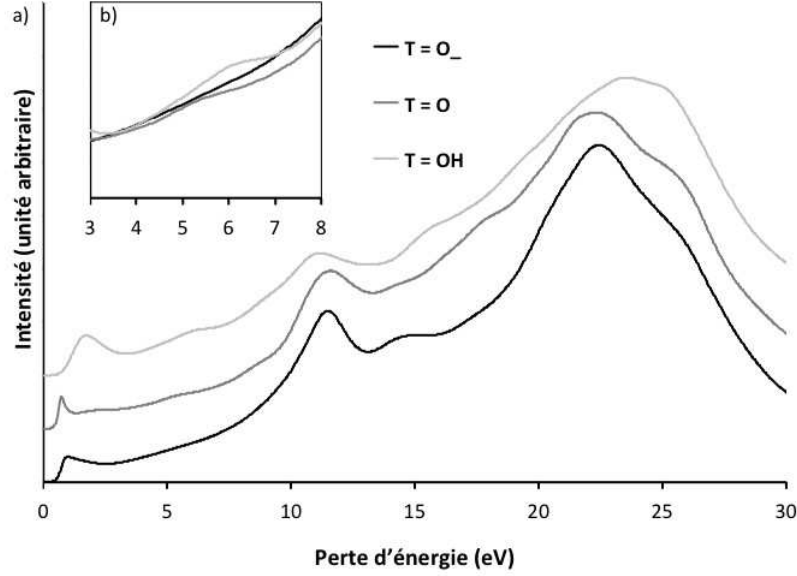


Figure II.32 – (a) Simulations de spectres de pertes faibles réalisées pour $T=OH$, O et O_- . (b) Elargissement de la zone correspondant à la structure A présente à 6 eV.

cas. Par ailleurs, dans nos conditions d'illumination, la structure A n'est pas affectée au bout de cinq minutes (voir partie (b) de la figure II.31) : ceci laisse supposer que les groupements de surface ne sont pas affectés après ce laps de temps. Le seuil C-K étant enregistré en moins de cinq minutes (voir partie II.4.4.1), on peut donc penser que ce seuil n'est pas affecté par les phénomènes d'irradiation. A l'inverse, le seuil O-K étant, dans notre procédure, enregistré après les seuils du C-K et $Ti-L_{2,3}$ et avec un temps d'acquisition de dix minutes, l'est possiblement.

Afin de vérifier l'hypothèse d'une perte d'hydrogène, nous avons simulé les spectres de pertes faibles pour $T=OH$, O et O_- . La configuration $T=O_-$ correspond à la configuration $T=OH$ pour laquelle les atomes d'hydrogène sont retirés sans relaxation de structure, comme dans l'étude de Jiang *et al.* [34]. Contrairement à $T=O$, la configuration $T=O_-$ possède donc les mêmes distances $Ti-O$ et $Ti-C$ que la configuration $T=OH$. Les résultats sont présentés sur la figure II.32. Comme on peut le voir, la comparaison des simulations des pertes faibles fait apparaître la dépendance de la structure à 6 eV (structure A caractéristique du groupement de surface) à la présence de H. Le spectre de la configuration $T=OH$ présente une structure marquée, alors qu'elle l'est nettement moins pour la configuration $T=O$ et disparaît pour $T=O_-$. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats de la figure II.31. Les simulations montrent également un décalage en énergie de la valeur du BP en fonction des configurations, ce qui n'est pas observé expérimentalement. La structure A étant liée à une transition interbande,

c'est une signature locale alors que le BP traduit un comportement collectif du gaz d'électrons de valence délocalisé au delà de la sonde. Ainsi, il n'est pas anormal de constater que si la structure A disparaît sous le faisceau (dans la figure II.31), le BP est beaucoup moins sensible car beaucoup moins affecté par la perte locale d'atomes d'hydrogènes à l'échelle de quelques nm². Les simulations quant à elles sont réalisées sur des échantillons modèles où l'ensemble des H a disparu ce qui explique la forte modification du plasmon de volume.

Au vu de nos résultats et des simulations réalisées, il semble donc raisonnable d'affirmer que le spectre de pertes faibles présente au bout de quelques minutes d'exposition au faisceau du microscope une perte d'hydrogène résultant de l'irradiation subie dans les conditions d'acquisition utilisées pour les pertes de coeur. Ce résultat dénote plusieurs points intéressants : premièrement, on peut affirmer que nos composés sont majoritairement composés de groupement T=OH et non T=O comme il a pu être mentionné dans la littérature [29]. Deuxièmement, les phénomènes d'irradiation ne sont pas présents pour les pertes faibles et enfin, l'incapacité avérée d'interpréter le seuil O-K dans nos composés provient probablement d'une perte de liaisons OH. Il est par ailleurs intéressant de noter que ces phénomènes d'irradiation sont également présent en STEM à basse tension (60 keV) dans les expériences de Karlsson *et al.* [40] dont les seuils K de l'oxygène sont très similaires à ceux présentés dans ce travail.

Afin de caractériser les modifications de la structure électronique du MXene pendant le processus d'irradiation, les DOS de $Ti_3C_2(OH)_2$, $Ti_3C_2O_2H_1$, $Ti_3C_2(O_)_2$ et $Ti_3C_2O_2$ sont représentées sur la figure II.33. Le MXene $Ti_3C_2O_2H_1$ correspond au MXene ayant perdu un atome d'hydrogène pendant le processus d'irradiation, $Ti_3C_2(O_)_2$ correspond au MXene ayant perdu l'ensemble de ces atomes d'hydrogène et enfin $Ti_3C_2O_2$ correspond au MXene $Ti_3C_2(O_)_2$ ayant subi une relaxation de structure.

Si l'on observe les DOS projetées pour $Ti_3C_2O_2H_1$, les structures liées aux hybridations entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène, notées $(O-H)_1$ et $(O-H)_2$ sur la DOS de $Ti_3C_2(OH)_2$, présentent d'importantes modifications. La première structure, notée $(O-H)_1$, disparaît au profit d'un pic très marqué aux environs de -8 eV. La seconde structure, notée $(O-H)_2$, présente un important décalage vers les hautes énergies. Enfin, de -4 à -1 eV, on observe une structure liée à la DOS p de l'oxygène non impliquée dans une hybridation avec l'hydrogène. Concernant la DOS d du titane de surface au dessus du niveau de Fermi, et notamment les structures A, on observe également un décalage vers les plus hautes énergies. Si l'on s'intéresse maintenant aux DOS projetées pour $Ti_3C_2(O_)_2$, on observe encore une fois un décalage des DOS $O-p$ et Ti_s-d vers les plus hautes énergies. Le pic présent à 8 eV dans la DOS de $Ti_3C_2O_2H_1$ a quant à lui disparu tout comme la structure A dans la bande d du titane de surface, ce qui explique la perte du pic correspondant dans le spectre de pertes faibles. Enfin, après relaxation de la

structure (DOS $Ti_3C_2O_2$), on note un décalage vers les basses énergie des structures $O - p$ et $Ti_s - d$ par rapport aux deux configurations précédentes. Cependant, en comparant cette DOS à celle obtenue pour $Ti_3C_2(OH)_2$, ces deux structures sont décalées vers les plus hautes énergies. Il est enfin intéressant de noter l'absence d'influence du processus d'irradiation sur les Ti de volume. En effet, la DOS $Ti_v - d$ n'est que très peu changée pour $Ti_3C_2O_2H_1$ et $Ti_3C_2(O_-)_2$. Un changement de ces DOS est cependant observable pour $Ti_3C_2O_2$ dû à la reconstruction de structure.

Au vu de ces résultats, on peut affirmer que la disparition de la structure A dans le spectre de pertes faibles est due au décalage des DOS $Ti_s - d$ du titane vers les plus hautes énergies. Ainsi, la structure A est confondue avec le fond continu croissant du spectre, en raison de ce décalage. La preuve de la présence de phénomènes d'irradiation ainsi que l'étude des changements dans la structure électronique étant maintenant réalisées, nous nous attacherons par la suite à étudier l'influence de ces phénomènes dans les pertes de coeur.

5.3 Pertes de coeur et irradiation

La comparaison entre le spectre expérimental O-K et les simulations pour $T=O$ et O_- est présentée sur la figure II.34. On observe pour $T=O$ et $T=O_-$ un bien meilleur accord entre simulations et expérience que pour la figure II.30. En effet, les deux structures présentes à 2 et 12 eV au dessus de l'énergie de seuil dans le spectre expérimental sont correctement représentées. Ce résultat montre que pour le seuil O-K, l'accord entre la théorie et l'expérience est meilleur en retirant les atomes d'hydrogènes. On peut donc affirmer à ce stade, que des phénomènes d'irradiation sont présents lors de l'enregistrement de ce seuil. La preuve de phénomènes d'irradiation dans le seuil O-K étant apportée, nous avons également étudié la possibilité de tels phénomènes pour le seuil C-K.

La comparaison entre le spectre expérimental C-K et les simulations réalisées pour $T=OH$, O , O_- est présentée sur la figure II.35. Contrairement au seuil O-K, les configurations $T=O$ ainsi que $T=O_-$ sont en nettement moins bon accord avec l'expérience comparativement à la configuration $T=OH$. La structure A n'est présente que pour $T=OH$ et les ratios d'intensités des différentes structures sont en désaccord pour $T=O$ ainsi que $T=O_-$. Ce résultat confirme donc que les phénomènes d'irradiation ne sont pas présents pour l'étude du seuil C-K. Ceci est bien en accord avec l'observation réalisée sur la figure II.31 (b) montrant l'absence d'irradiation après cinq minutes d'exposition, ce temps étant supérieur à celui de l'acquisition du seuil C-K.

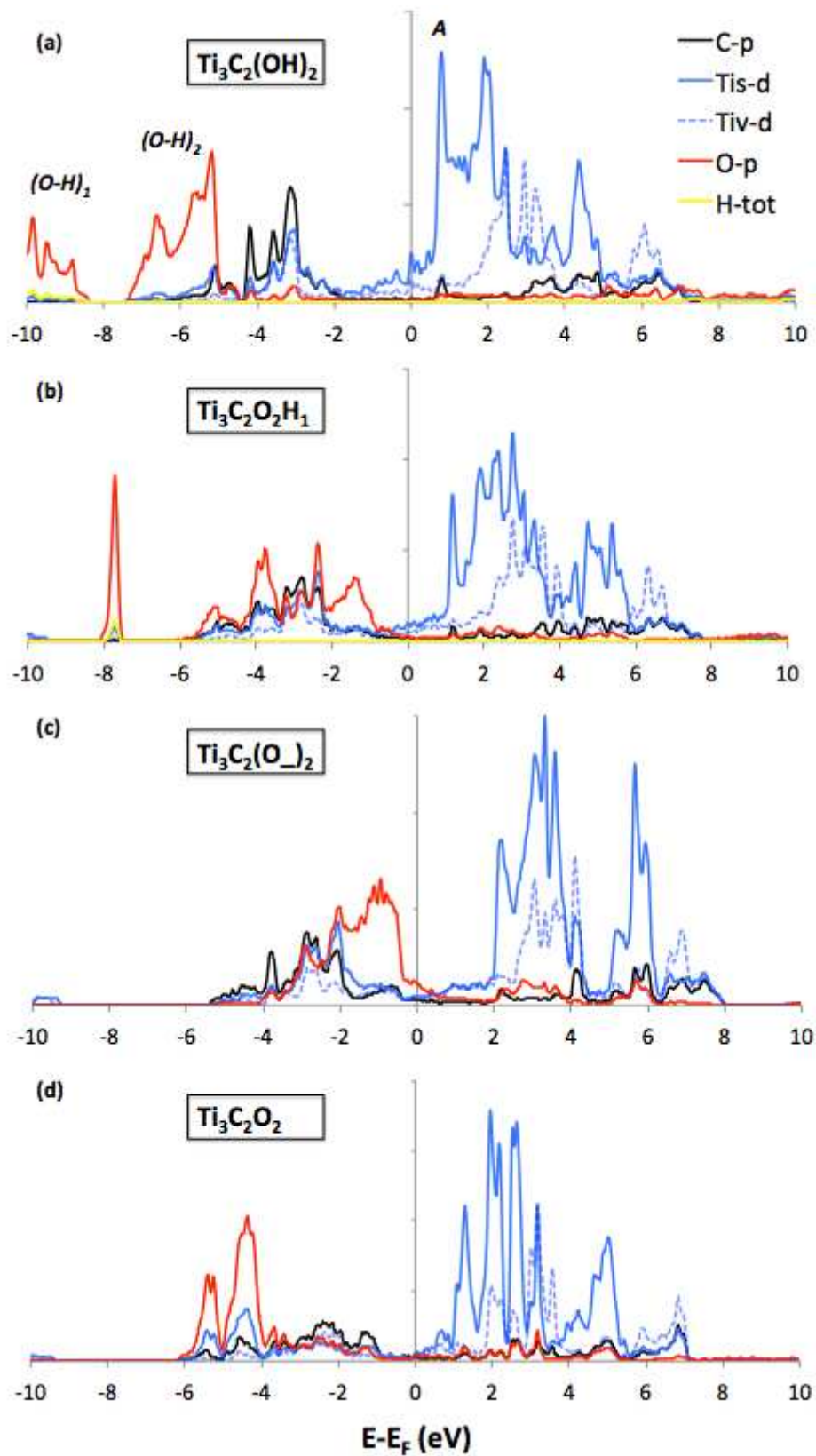


Figure II.33 – DOS projetées pour $Ti_3C_2(OH)_2$ en (a), $Ti_3C_2O_2H_1$ en (b), $Ti_3C_2(O_-)_2$ en (c) et $Ti_3C_2O_2$ en (d).

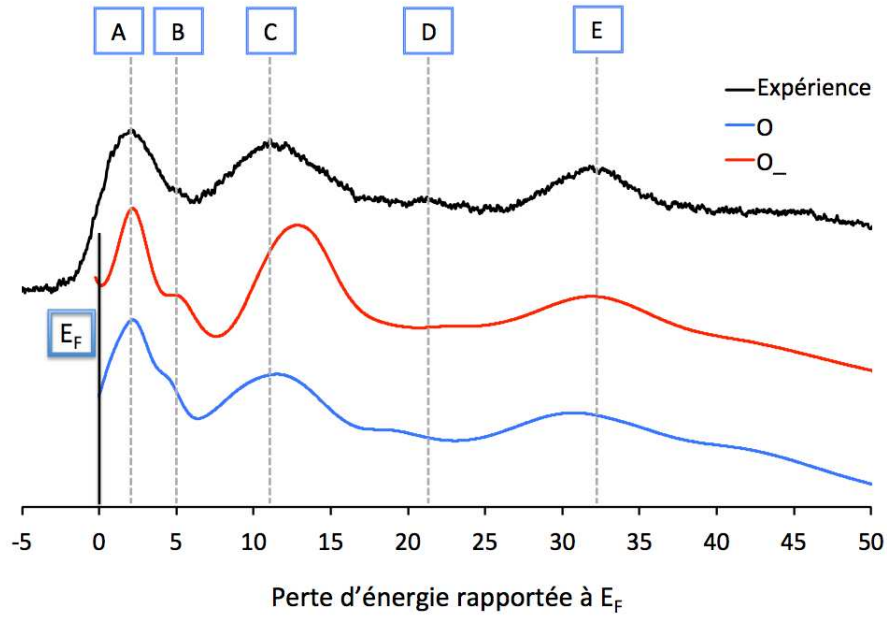


Figure II.34 – Comparaison entre le seuil K de l'oxygène expérimental et les simulations réalisées pour $T=O$ et O_- . Les spectres ont été repositionnés en énergies par rapport à la première structure.

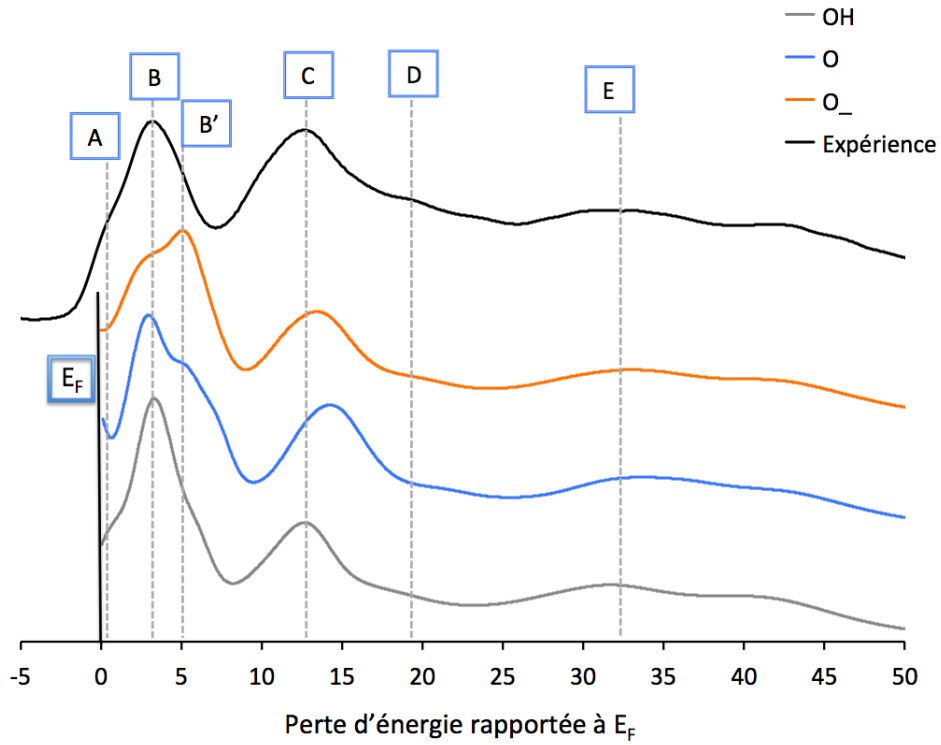


Figure II.35 – Comparaison entre le spectre expérimental C-K et les simulations réalisées pour $T = OH, O, O_-$. Les spectres ont été repositionnés en énergies par rapport à la structure B.

5.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons caractérisé les phénomènes d'irradiation présents lors de l'acquisition de spectres EELS dans nos échantillons. Nous avons pu montrer, à travers l'étude expérimentale des spectres de pertes faibles enregistrés dans les mêmes conditions que les spectres de pertes de coeur, que des phénomènes d'irradiation sont présents dans nos échantillons et entraînent la disparition de la signature caractéristique des groupements de surface. La comparaison du spectre irradié avec les simulations montre que la disparition de la structure A est due à la perte d'atomes d'hydrogène. L'étude des DOS des différentes configurations irradiées nous a permis de mettre en évidence l'origine de la perte de la structure A, à savoir, le décalage des bandes du titane de surface impliquées dans l'hybridation responsable de cette structure. Enfin, la comparaison des seuils O-K et C-K avec les simulations nous a permis de montrer que les phénomènes d'irradiation sont uniquement présents dans le seuil O-K en raison du temps d'acquisition relativement long.

L'étude de la structure électronique du MXene Ti_3C_2 étant réalisée, le prochain chapitre abordera la synthèse d'un film mince de Ti_2AlC précurseur du MXene Ti_2C .

Références bibliographiques

- [1] R.F. EGERTON. *Electron Energy-Loss in the Electron Microscope*. Plenum Press - New York (1996). [39](#), [44](#), [45](#)
- [2] D.B. WILLIAMS AND C.B. CARTER. *Transmission Electron Microscopy (I à IV)*. Springer (2009). [39](#)
- [3] M. BUGNET. *Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2011). [40](#), [42](#), [43](#)
- [4] V. MAUCHAMP, G. HUG, M. BUGNET, T. CABIOCH, AND M. JAOUEN. *Anisotropy of Ti_2AlN dielectric response investigated by ab initio calculations and electron energy-loss spectroscopy*. Phys. Rev. B **81**, 035109 Jan (2010). [41](#), [46](#), [52](#)
- [5] V. MAUCHAMP, M. BUGNET, P. CHARTIER, T. CABIOC'H, M. JAOUEN, J. VINSON, K. JORISSEN, AND J.J. REHR. *Interplay between many-body effects and charge transfers in Cr_2AlC bulk plasmon excitation*. Phys. Rev. B **86**, 125109 Sep (2012). [41](#), [46](#)
- [6] J.C. LE BOSSE, T. EPICIER, AND B. JOUFFREY. *Polarization dependence in ELNES : Influence of probe convergence, collector aperture and electron beam incidence angle*. Ultramicroscopy **106**(6), 449 – 460 (2006). [41](#), [47](#)
- [7] C. AMBROSCH-DRAXL AND J.O. SOFO. *Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented plane-wave method*. Computer Physics Communications **175**(1), 1 – 14 (2006). [45](#), [54](#)
- [8] N. WISER. *Dielectric constant with local field effects included*. Phys. Rev. **129**, 62–69 Jan (1963). [45](#)
- [9] M. GAJDOŠ, K. HUMMER, G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, AND F. BECHSTEDT. *Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology*. Phys. Rev. B **73**, 045112 Jan (2006). [45](#)
- [10] S.L. ADLER. *Quantum theory of the dielectric constant in real solids*. Phys. Rev. **126**, 413–420 Apr (1962). [45](#)
- [11] G. ONIDA, L. REINING, AND A. RUBIO. *Electronic excitations : density-functional versus many-body green's-function approaches*. Rev. Mod. Phys. **74**, 601–659 Jun (2002). [45](#), [46](#)
- [12] P. NOZIÈRES AND D. PINES. *Electron Interaction in Solids. General Formulation*. Phys. Rev. **109**, 741–761 Feb (1958). [45](#)
- [13] P.E. TREVISANUTTO, M. HOLZMANN, M. CÔTÉ, AND V. OLEVANO. *Ab initio high-energy excitonic effects in graphite and graphene*. Phys. Rev. B **81**, 121405 Mar (2010). [46](#)

Références bibliographiques

- [14] A.G. MARINOPOULOS, L. REINING, A. RUBIO, AND V. OLEVANO. *Ab initio study of the optical absorption and wave-vector-dependent dielectric response of graphite*. Phys. Rev. B **69**, 245419 Jun (2004). [46](#)
- [15] C. COHEN-TANNNOUDJI, B. DIU, AND F. LALOE. *Mecanique Quantique II*. Collection Enseignement des Sciences, Hermann (1977). [47](#)
- [16] V. SERIN AND L. CALMELS. *EELS - EFTEM tutorials*. Lausanne (2004). [48](#)
- [17] P. HOHENBERG AND W. KOHN. *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. **136(3B)**, B864–B871 (1964). [49](#)
- [18] W. KOHN AND L. J. SHAM. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. **140(4A)**, A1133–A1138 (1965). [49](#)
- [19] D.M. CEPERLEY AND B.J. ALDER. *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical Review Letters (1980). [50](#)
- [20] J.P. PERDEW, K. BURKE, AND M. ERNZERHOF. *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 Oct (1996). [51](#)
- [21] J. KLIMES AND A. MICHAELIDES. *Perspective : Advances and challenges in treating Van der Waals dispersion forces in density functional theory*. The Journal of Chemical Physics **137(12)**, 120901 (2012). [51](#), [59](#)
- [22] J. BINNS, M.R. HEALY, S. PARSONS, AND C.A. MORRISON. *Assessing the performance of density functional theory in optimizing molecular crystal structure parameters*. Acta Crystallographica B **70**, 259 – 267 (2014). [51](#), [59](#)
- [23] R.G. PARR AND W. YANG. *Density Functional Theory for atoms and molecules*. Oxford Science Publication (1989). [52](#)
- [24] P.E. BLÖCHL. *Projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B **50(24)**, 17953–17979 (1994). [52](#), [54](#)
- [25] S. COTTENIER. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium (2013). [52](#)
- [26] P. BLAHA, K. SCHWARZ, G.K.H. MADSEN, D. KVANISCKA, AND J. LUITZ. *WIEN2k, An Augmented PLane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Technische Universitat WIEN, Austria (2001). [52](#)
- [27] G. KRESSE AND J. FURTHMÜLLER. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B **54**, 11169–11186 Oct (1996). [54](#)

- [28] G. KRESSE AND J. HAFNER. *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium*. Phys. Rev. B **49**, 14251–14269 May (1994). [54](#)
- [29] M. NAGUIB, V.N. MOCHALIN, M.W. BARSOUM, AND Y. GOGOTSI. *25th anniversary article : MXenes : A new family of two-dimensional materials*. Advanced Materials **26**(7), 992–1005 (2014). [59](#), [66](#), [94](#)
- [30] M. NAGUIB, O. MASHTALIR, J. CARLE, V. PRESSER, J. LU, L. HULTMAN, Y. GOGOTSI, AND M.W. BARSOUM. *Two-dimensional transition metal carbides*. ACS Nano **6**(2), 1322–1331 (2012). [59](#)
- [31] C. THOLANDER, B. ALLING, F. TASNÁDI, J.E. GREENE, AND L. HULTMAN. *Effect of Al substitution on Ti, Al, and N adatom dynamics on TiN(001), (011), and (111) surfaces*. Surface Science **630**, 28 – 40 (2014). [61](#)
- [32] V. MAUCHAMP, M. BUGNET, E.P. BELLIDO, A.G. BOTTON, P. MOREAU, D. MAGNE, M. NAGUIB, T. CABIOC'H, AND M.W. BARSOUM. *Enhanced and tunable surface plasmons in two-dimensional Ti_3C_2 stacks : Electronic structure versus boundary effects*. Phys. Rev. B **89**, 235428 Jun (2014). [65](#)
- [33] R.F. EGERTON, S. LAZAR, AND M. LIBERA. *Delocalized radiation damage in polymers*. Micron **43**(1), 2 – 7 (2012). [65](#)
- [34] N. JIANG AND J.C.H. SPENCE. *In situ EELS study of dehydration of $Al(OH)_3$ by electron beam irradiation*. Ultramicroscopy **111**(7), 860 – 864 (2011). Special Issue : J. Spence's 65th birthday. [65](#), [89](#), [91](#), [93](#)
- [35] E. KRÖGER. Z. Phys. **235**, 403 (1970). [65](#)
- [36] V.P. OLESHKO, M. MITSUHIRO, AND J.M. HOWE. *Use of plasmon spectroscopy to evaluate the mechanical properties of materials at the nanoscale*. Microsc. Microanal. **8**, 350 –364 (2002). [65](#)
- [37] A. ALKAUSKAS, S.D. SCHNEIDER, C. HÉBERT, S. SAGMEISTER, AND C. DRAXL. *Dynamic structure factors of Cu, Ag, and Au : Comparative study from first principles*. Phys. Rev. B **88**, 195124 Nov (2013). [68](#)
- [38] P.J.W. WEIJS, M.T. CZYŻYK, J.F. VAN ACKER, W. SPEIER, J.B. GOEDKOOP, H. VAN LEUKEN, H.J.M. HENDRIX, R.A. DE GROOT, G. VAN DER LAAN, K.H.J. BUSCHOW, G. WIECH, AND J.C. FUGGLE. *Core-hole effects in the x-ray-absorption spectra of transition-metal silicides*. Phys. Rev. B **41**, 11899–11910 Jun (1990). [78](#)
- [39] A.R. WILLIAMS, R.A. DEGROOT, AND C.B. SOMMERS. *Generalization of slaters transition state concept*. The Journal of Chemical Physics **63**(2), 628–631 (1975). [78](#)

Références bibliographiques

- [40] L.H. KARLSSON, J. BIRCH, J. HALIM, M.W. BARSOUM, AND P.O.Å. PERSSON. *Atomically resolved structural and chemical investigation of single MXene sheets*. Nano Letters **15**(8), 4955–4960 (2015). [78](#), [94](#)
- [41] O. WESSELY, M.I. KATSNELSON, AND O. ERIKSSON. *Ab Initio Theory of Dynamical Core-Hole Screening in Graphite from X-Ray Absorption Spectra*. Phys. Rev. Lett. **94**, 167401 Apr (2005). [79](#)
- [42] H.-W. WANG, M. NAGUIB, K. PAGE, D.J. WESOLOWSKI, AND Y. GOGOTSI. *Resolving the structure of $Ti_3C_2T_x$ MXenes through multilevel structural modeling of the atomic pair distribution function*. Chemistry of Materials **28**(1), 349–359 (2016). [79](#), [83](#)
- [43] S. LAI, J. JEON, S.K. JANG, J. XU, Y.J. CHOI, J.-H. PARK, E. HWANG, AND S. LEE. *Surface group modification and carrier transport properties of layered transition metal carbides (Ti_2CT_x T : -OH, -F and -O)*. Nanoscale **7**, 19390–19396 (2015). [79](#), [88](#)
- [44] J. ZHANG, A. VISINOIU, F. HEYROTH, F. SYROWATKA, M. ALEXE, D. HESSE, AND H.S. LEIPNER. *High-resolution electron energy-loss spectroscopy of $BaTiO_3$ / $CrTiO_3$ multilayers*. Phys. Rev. B **71**, 064108 Feb (2005). [83](#)
- [45] S.-Y. CHEN, A. GLOTER, A. ZOBELLI, L. WANG, C.-H. CHEN, AND C. COLLIEX. *Electron energy loss spectroscopy and ab initio investigation of iron oxide nanomaterials grown by a hydrothermal process*. Phys. Rev. B **79**, 104103 Mar (2009). [83](#)
- [46] C. SI, J. ZHOU, AND Z. SUN. *Half-metallic ferromagnetism and surface functionalization-induced metal/insulator transition in graphene-like two-dimensional Cr_2C Crystals*. ACS Applied Materials & Interfaces **7**(31), 17510–17515 (2015). [85](#), [88](#)
- [47] M. GHIDIU, M. LUKATSKAYA, M.Q. ZHAO, Y. GOGOTSI, AND M. BARSOUM. *Conductive two-dimensional titanium carbide clay with high volumetric capacitance*. Nature **516**, 78 – 81 (2014). [88](#)
- [48] R.F. EGERTON, P. LI, AND M. MALAC. *Radiation damage in the TEM and SEM*. Micron **35**(6), 399 – 409 (2004). International Wuhan Symposium on Advanced Electron Microscopy. [89](#), [90](#)
- [49] P. LI AND R.F. EGERTON. *Radiation damage in coronene, rubrene and p-terphenyl, measured for incident electrons of kinetic energy between 100 and 200 keV*. Ultramicroscopy **101**(2 à 4), 161 – 172 (2004). [89](#)
- [50] J.C. MEYER, F. EDER, S. KURASCH, V. SKAKALOVA, J. KOTAKOSKI, H.J. PARK, S. ROTH, A. CHUVILIN, S. EYHUSEN, G. BENNER, A.V. KRASHENINNIKOV, AND U. KAISER. *Accurate measurement of electron beam induced displacement cross sections for single-layer graphene*. Phys. Rev. Lett. **108**, 196102 May (2012). [89](#)

- [51] A. SANTANA, A. ZOBELLI, J. KOTAKOSKI, A. CHUVILIN, AND E. BICHOUTSKAIA. *Inclusion of radiation damage dynamics in high-resolution transmission electron microscopy image simulations : The example of graphene*. Phys. Rev. B **87**, 094110 Mar (2013). [89](#)
- [52] P.A. VAN AKEN, Z.Y. WU, F. LANGENHORST, AND F. SEIFERT. *ELNES spectroscopy and XANES calculations of the O K edge : Orientation dependence and effects of protons in Mg(OH)₂*. Phys. Rev. B **60**, 3815–3820 Aug (1999). [89](#)
- [53] A. GARCIA, A.M. RAYA, M.M. MARISCAL, R. ESPARZA, M. HERRERA, S.I. MOLINA, G. SCAVELLO, P.L. GALINDO, M. JOSE-YACAMAN, AND A. PONCE. *Analysis of electron beam damage of exfoliated MoS₂ sheets and quantitative HAADF-STEM imaging*. Ultramicroscopy **146**, 33 – 38 (2014). [89](#)
- [54] B. WINKLER, M. AVALOS-BORJA, V. MILMAN, A. PERLOV, C.J. PICKARD, AND J.R. YATES. *Oxygen K-edge electron energy loss spectra of hydrous and anhydrous compounds*. Journal of Physics : condensed matter **25**, 486401 (2013). [89](#)

Références bibliographiques

Chapitre III

Films minces de Ti_2C : synthèse du précurseur Ti_2AlC par méthodes indirectes

1 Introduction

L'objectif de ce travail est d'élaborer un film mince de phase MAX qui servira de précurseur à la synthèse d'un film mince de MXene. En effet, Halim *et al.* ont démontré la possibilité d'obtenir, à partir de films minces de phases MAX Ti_3AlC_2 , un film mince de MXene Ti_3C_2 [1]. Dès lors, notre choix s'est porté sur la phase MAX (211) Ti_2AlC pour obtenir le MXene Ti_2C . Rappelons que la structure électronique des MXenes a été caractérisée à travers Ti_3C_2 dans la précédente partie, l'étude de la structure électronique de Ti_2C devrait donc nous permettre de caractériser l'influence de l'épaisseur du feuillet de MXene sur sa structure électronique. Au-delà des MXenes, la recherche d'un procédé de synthèse de films minces de phase MAX permettant de s'affranchir de la contrainte des dépôts en température est un sujet de recherche très actif. En effet, la température nécessaire à l'obtention d'un film mince de phase MAX (généralement supérieure à 500 °C et supérieure à 850 °C pour Ti_2AlC) est un frein aux potentielles applications industrielles. Le but de ce travail est donc de synthétiser un film mince de Ti_2AlC par voie indirecte et donc de s'affranchir des contraintes liées aux dépôts en température. Ce chapitre sera organisé de la manière suivante : une partie bibliographique portant sur les méthodes indirectes appliquées pour la synthèse des films minces de phases MAX et de Ti_2AlC en particulier sera présentée. Nous décrirons ensuite le protocole expérimental ainsi que les machines utilisés pour cette étude. Enfin, les résultats sur la synthèse de Ti_2AlC seront exposés.

2 Etat de l'art

Les films minces épitaxiés de Ti_2AlC réalisés à ce jour par des méthodes directes nécessitent des températures supérieures à $850\text{ }^{\circ}C$. Outre le fait que ces températures constituent un frein aux applications industrielles, ce domaine de température reste difficile à atteindre dans les machines de dépôt présentes dans les laboratoires de recherche ($750\text{ }^{\circ}C$ pour la machine de dépôt PUMA utilisée pour cette étude). Dès lors, un des objectifs est la détermination de procédés de synthèse permettant des dépôts à plus basse température. Les méthodes dites indirectes, qui consistent à effectuer un dépôt à température ambiante suivi d'un traitement thermique *ex-situ*, constituent un choix prometteur. Cette partie a donc pour but de présenter les différentes méthodes indirectes utilisées pour la synthèse de films minces de phases MAX ainsi que de présenter les travaux réalisés sur la synthèse de Ti_2AlC .

2.1 Les méthodes indirectes de synthèse pour les phases MAX

Les méthodes indirectes regroupent l'ensemble des techniques qui consistent à effectuer un traitement thermique en dehors de la chambre de dépôt sur un film préalablement déposé à basse température. On peut citer trois méthodes utilisées avec succès pour les films minces de phases MAX : la cristallisation de films amorphes ou nanocristallisés, la réaction à l'état solide entre un film mince déposé et le substrat et enfin la réaction à l'état solide au sein de systèmes multicouches.

La cristallisation de films amorphes ou nanocristallisés est très simple puisqu'elle consiste à déposer un film à température ambiante avec la composition voulue puis à effectuer un recuit *ex-situ* qui permettra la cristallisation du film. Cette méthode a été utilisée avec succès pour les synthèses de Cr_2AlC et V_2AlC [2–4], obtenus respectivement à $600\text{ }^{\circ}C$ et $750\text{ }^{\circ}C$. Ces températures sont proches de celles utilisées pour les méthodes dites directes ($450\text{ }^{\circ}C$ - $850\text{ }^{\circ}C$). Il est intéressant de noter la formation d'une phase intermédiaire $(Cr, Al)_2C_x$ avant l'obtention de la phase recherchée Cr_2AlC . Au contraire, pour la synthèse de V_2AlC , aucune phase intermédiaire n'est observée.

La réaction à l'état solide entre un film mince et le substrat, comme son nom l'indique, consiste à effectuer un traitement thermique ayant pour but de faire interagir le film et son substrat. Des phénomènes d'interdiffusion entre les espèces chimiques du substrat et celles du film déposé apparaissent à haute température et permettent l'obtention de la phase MAX dési-

rée. Cette méthode est utilisée notamment dans le cas de la synthèse de Ti_3SiC_2 qui est obtenu après recuit à $1000\text{ }^{\circ}C$ d'un film mince de TiAl déposé sur un substrat de SiC-4H ou SiC-6H [5–10]. Il est intéressant de noter dans ces études que l'ajout d'aluminium favorise la synthèse de la phase MAX. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène sont beaucoup discutés mais peu compris à l'heure d'aujourd'hui. Cette méthode est très utilisée pour les contacts ohmiques sur SiC. Concernant les contacts ohmiques, on peut aussi mentionner les dépôts de Ti sur GaN avec la même approche que Ti_3SiC_2 . Le résultat obtenu est la formation de la phase MAX Ti_2GaN [11]. Cette méthode est très intéressante et permet d'obtenir des films minces épitaxiés. Pour la synthèse de Ti_2AlC , cette technique a été utilisée avec un substrat d' Al_2O_3 donnant naissance à une solution solide $Ti_2Al(C, O)$ après le recuit de TiC_x déposé sur un substrat d'alumine Al_2O_3 [12].

Enfin, la réaction à l'état solide au sein de multicouches consiste à déposer une séquence de couches et d'effectuer un recuit afin qu'elles réagissent entre elles et forment la phase MAX. Comme pour la réaction à l'état solide entre le film et le substrat, le traitement thermique permet aux espèces chimiques des différentes couches déposées de diffuser et ainsi de former la phase désirée. Deux séquences sont principalement utilisées pour la synthèse des phases MAX : la séquence MX/A et AX/M. Le principe de cette méthode est schématisé sur la figure III.1. Celle-ci est très intéressante car elle permet de jouer sur plusieurs paramètres pour obtenir la phase MAX. Il est possible de changer la séquence de dépôt et la composition chimique des couches mais aussi l'épaisseur ainsi que le nombre de couches. Cette méthode a été utilisée pour la synthèse de Ti_2AlN qui a été obtenu après dépôt de la séquence Ti/AlN [13–17]. Les études réalisées sur Ti_2AlN montrent la formation d'une phase intermédiaire vers $500\text{ }^{\circ}C$ suivie de celle de la phase MAX autour de $600\text{ }^{\circ}C$. Il est également intéressant de noter que la phase MAX disparaît autour de $800\text{ }^{\circ}C$ en raison de l'évaporation complète de l'aluminium. La synthèse du Ti_3SiC_2 par cette méthode est aussi rapportée dans la littérature [18], le procédé consistant à recuire à $650^{\circ}C$ des multicouches de Ti-Si-C.

2.2 Synthèse de film mince de Ti_2AlC

La bibliographie sur la synthèse de Ti_2AlC par méthodes directes est relativement riche et le procédé est bien maîtrisé [19–22]. Un film mince épitaxié est obtenu aux alentours de $850\text{ }^{\circ}C$ par dépôt magnétron ou par arc cathodique des trois espèces Ti-Al-C sur substrat d' Al_2O_3 (001) ou de MgO (111). La seule tentative par voie indirecte rapportée dans la littérature est celle de Abdulkadhim *et al.* [23]. Le procédé de synthèse utilisé par ces auteurs est schématisé

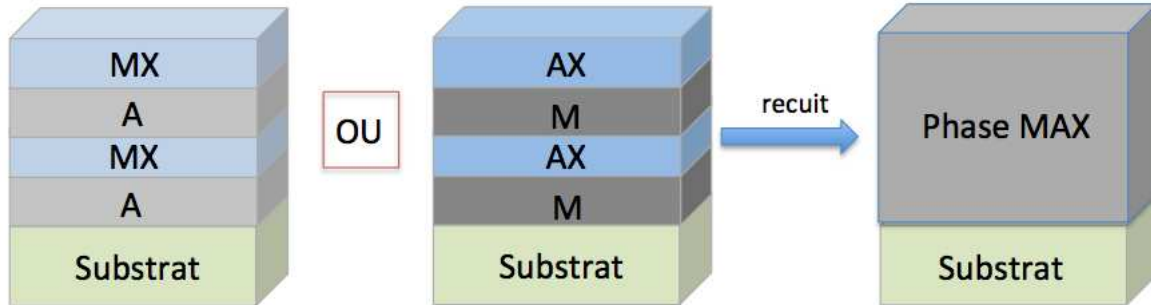


Figure III.1 – Procédé de synthèse par approche multi-couches.

sur la figure III.2. Le principe consiste à déposer des plots de TiC_x , avec x variant de 0,4 à 1, sur une couche d'aluminium préalablement déposée sur un substrat d'alumine Al_2O_3 . Les dépôts sont relativement épais, un des objectifs étant de disposer d'une quantité d'aluminium suffisante à faire diffuser dans les couches de TiC_x . Après le dépôt, l'échantillon est recuit de 300 °C à 1000 °C. L'évolution structurale de chacun des plots est suivie par DRX après chaque température de traitement thermique. Pour les plots où x est compris entre 0,4 et 0,7, le diagramme de DRX contient les pics caractéristiques des composés Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 à partir de 700 °C. Cependant, ces analyses montrent la présence de phases secondaires telles que TiC et $TiAl$. De plus, la phase MAX ne présente pas d'orientation préférentielle. Malgré tout, cette étude démontre la possibilité d'utiliser une méthode indirecte pour synthétiser un film mince de Ti_2AlC . L'idée pour la suite de ce travail est de combiner l'approche multicouches utilisée pour la synthèse de Ti_2AlN et celle utilisée par Abdulkadhim *et al.* Dans la prochaine partie, nous allons présenter, le protocole expérimental ainsi que les instruments utilisés pour notre étude.

3 Protocole expérimental

Le protocole suivi pour la synthèse de nos échantillons est relativement simple. Dans un premier temps, nous avons déposé nos séquences de multicouches dans un bâti de dépôt magnétron à température ambiante. Afin de nous assurer de la bonne stœchiométrie du film, les échantillons ont été caractérisés dans un Microscope Electronique à Balayage (MEB) équipé d'un spectromètre de dispersion des rayons X en énergie (EDS) et en longueur d'onde (WDS). Concernant la stœchiométrie des films à déposer, il a été proposé pour les matériaux massifs que seule une sous-stœchiométrie en carbone permette d'obtenir un échantillon monophasé [24]. Il

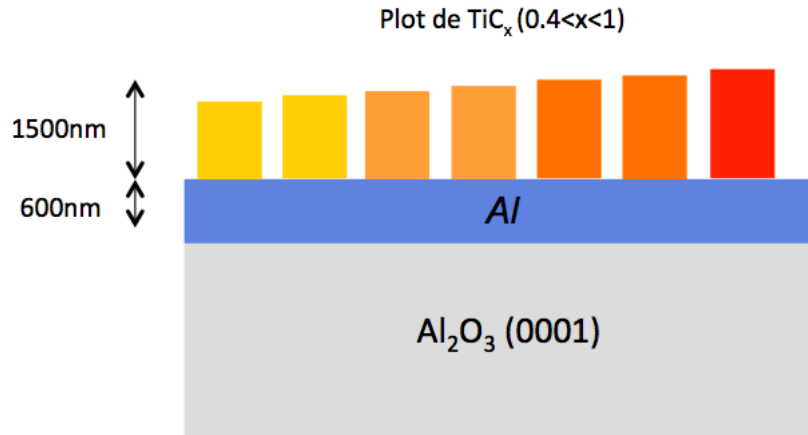


Figure III.2 – Description du procédé utilisé par Abdulkadhim *et al.* [23] pour la synthèse de Ti_2AlC .

est difficile d'affirmer que la situation est identique pour les films minces. En effet, les auteurs ne précisent généralement pas la stœchiométrie mais simplement qu'un film monophasé est obtenu. Les mesures réalisées par WDS sur des films minces de Ti_2AlC , obtenus par dépôts magnétron à $800\text{ }^{\circ}C$, donnent une composition chimique proche de $Ti_2AlC_{0.9}$ [25]. Dans ces conditions, il paraît logique que la recherche de bonnes conditions de synthèse passe par la réalisation de nombreux échantillons avec des stœchiométries légèrement différentes. Après nous être assurés de la stœchiométrie visée de nos films, ceux-ci ont été caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX) après différentes températures de recuit. Ces derniers ont été réalisés dans un four à canne avec un vide inférieur à 10^{-6} mbar pendant une heure à différentes températures. Enfin, pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse, les échantillons ont été caractérisés par MET.

3.1 Le bâti de dépôt magnétron : PUMA

La pulvérisation désigne l'un des effets du bombardement d'une cible solide par des ions. Dans le cas du bâti utilisé pour cette étude, le bâti PUMA (PULvérisation MAgnetron), des ions Ar^+ sont utilisés et permettent d'éjecter les atomes cibles par collision. Les particules éjectées vont se condenser sur les parois de l'enceinte ainsi que sur le substrat. Le dispositif PUMA est basé sur le principe de la pulvérisation cathodique où la pulvérisation est assurée par la création d'un plasma soumis à une différence de potentiel élevée. Ce bâti est schématisé sur la figure III.3. Dans une enceinte sous vide (pression inférieure à 10^{-6} mbar) l'argon est introduit au voisinage d'une cible (cathode) sur laquelle un potentiel négatif important est

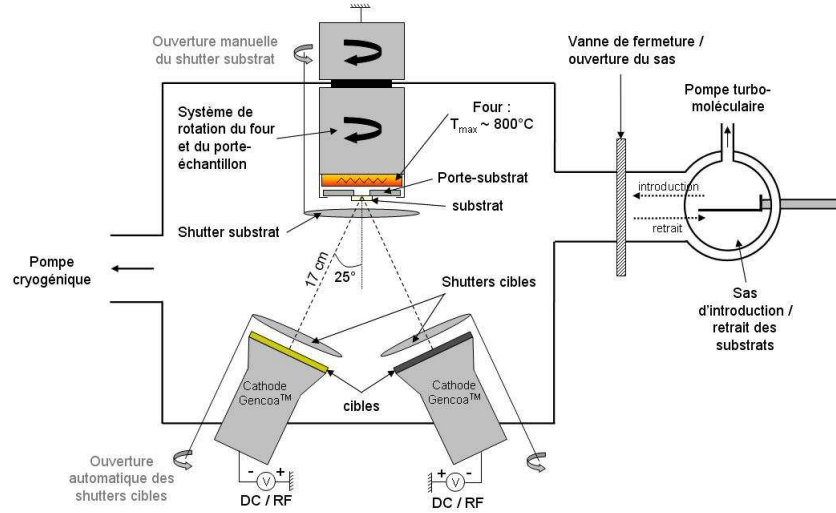


Figure III.3 – Représentation schématique de l'enceinte de dépôt par pulvérisation magnétron, tirée de [26]

appliqué (quelques centaines de volts). Si la tension appliquée à la cathode et la pression partielle d'argon sont suffisamment importantes, des atomes du gaz sont ionisés et engendrent la formation d'un plasma au voisinage de la cible. La particularité du dispositif magnétron est la présence de deux aimants situés derrière la cible. Ces aimants ont pour but de confiner les électrons issus du processus d'ionisation au sein du plasma et ainsi d'entretenir le processus de neutralisation/ionisation du gaz. Le plasma est auto-entretenu par la production d'électrons secondaires issus du processus de pulvérisation. Ce plasma est alors plus dense que dans le cas d'une pulvérisation cathodique classique et le taux de pulvérisation est ainsi plus élevé. Le bâti de dépôt PUMA dispose de trois cibles de 2,5 pouces qui peuvent être pulvérisées simultanément. Ces cathodes sont alimentées par des générateurs continus DC ou RF (continu ou radiofréquence). Le substrat est quant à lui placé au potentiel flottant dans notre cas. La stoechiométrie du film est maîtrisée en ajustant les puissances sur les différentes cibles à pulvériser, ce qui permet de gouverner la vitesse de pulvérisation et donc la quantité d'espèces déposées.

3.2 MEB et sonde chimique

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de cette thèse est un MEB 7001F-TTLS dont la colonne est schématisée sur la figure III.4. Ce MEB possède un canon à émission de champ de type Schottky. Il peut fonctionner entre 30 kV et 0.2 kV et possède une résolution de

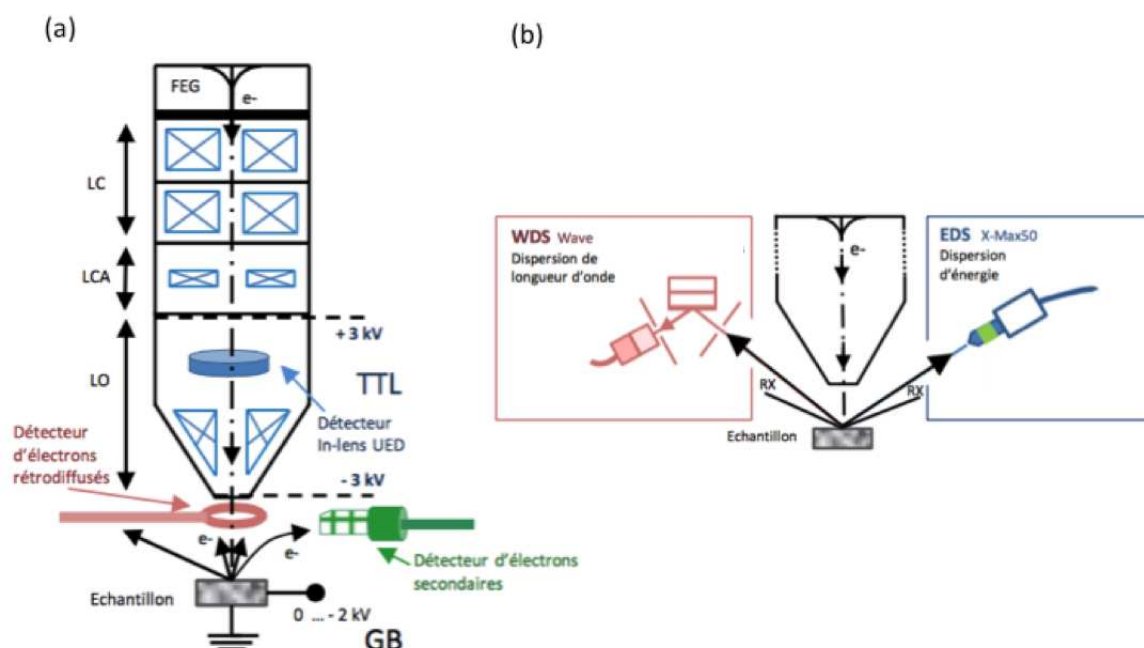


Figure III.4 – (a) Schéma de la colonne du MEB-FEG avec les différents détecteurs pour l'imagerie électronique (b) Schéma des spectromètres EDS et WDS disposés autour de la colonne

1.2 nm à 30 kV. L'intérêt de ce MEB est qu'il dispose de deux sondes d'analyses chimiques : une sonde EDS (spectrométrie des rayons X par dispersion d'énergie) et WDS (spectrométrie des rayons X par dispersion de longueur d'onde). Ces deux types d'analyses chimiques permettent d'obtenir la composition chimique de nos films et sont très complémentaires. L'EDS permet le dosage des éléments pour $Z > 10$ avec une précision de 0.1 %. Cette précision diminue pour les espèces légères comme le carbone. Cependant, la simplicité et la rapidité de l'analyse EDS fait de celle-ci une technique intéressante. Le WDS permet quant à lui de quantifier des espèces chimiques légères présentes même sous forme de trace mais est cependant plus long à mettre en oeuvre. Ces deux techniques ont donc été utilisées sur nos films minces afin d'ajuster les puissances de dépôt sur chaque cible et ainsi d'obtenir la stœchiométrie désirée.

3.3 TEM et préparation des échantillons

L'utilisation du TEM pour observer des films minces requiert une préparation spécifique contrairement à l'observation de poudre comme réalisée dans le chapitre II. En effet, la zone d'observation doit être suffisamment mince pour être transparente aux électrons (typiquement < 100 nm). Le protocole suivi est présenté sur la figure III.5. L'observation de nos échantillons a été réalisée en vue transverse ce qui implique de coller deux morceaux de l'échantillon face

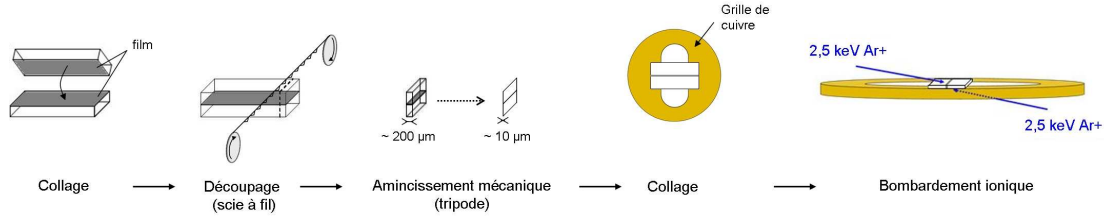


Figure III.5 – Préparation de la lame mince pour la Microscopie Electronique en Transmission. Image tirée de [26]

contre face. L'amincissement mécanique a été effectué avec un tripode et des disques diamantés à rugosité décroissante (de 15 à 1 μm) jusqu'à atteindre une épaisseur de l'échantillon de 10 μm . Ensuite, l'échantillon est placé dans un PIPS (Precision Ion Polishing System) de la marque GATAN possédant deux faisceaux d'ions Ar^+ de 2,5 keV focalisés sur l'échantillon avec un angle d'approximativement 8°. La préparation est achevée lorsqu'un trou apparaît au centre de la lame.

3.4 Choix du substrat

Le choix du substrat est déterminant pour la synthèse de nos films de phases MAX. En effet, le désaccord paramétrique entre le substrat et le film doit être le plus faible possible afin d'obtenir un film epitaxié. Les substrats les plus utilisés dans la littérature pour la synthèse de Ti_2AlC sont l' Al_2O_3 (001) et le MgO (111). On peut noter que le $SiC - 4H$ (0001) possède le meilleur accord paramétrique avec Ti_2AlC (environ 1% pour le $SiC-4H$ (0001) 2% pour le MgO (111) et 5% pour le saphir [27]). Cependant, le coût relativement élevé de ce substrat constitue un obstacle à son utilisation. Nous avons donc entrepris la synthèse de nos échantillons sur Al_2O_3 (001) pour les analyses DRX et utilisé un substrat de $SiC - 4H$ uniquement pour les échantillons observés en coupe transverse au TEM. Notons par ailleurs que les diffractogrammes de rayons X ont été réalisés en géométrie Bragg-Brentano ($\Theta-2\Theta$) avec un offset de 0,4° pour éviter la contribution du substrat (plans 006 à $2\Theta = 41,72^\circ$). Les dépôts ont aussi été réalisés sur Si afin d'éviter la contribution de l'aluminium du substrat pour les dosages EDS et WDS réalisés avec le MEB.

4 Synthèse de Ti_2AlC

L'idée pour la suite de cette étude va être de combiner l'approche multicouches utilisée pour la synthèse de Ti_2AlN et l'approche utilisée par Abdulkadhim *et al.* qui ont obtenu un film

partiellement composé de Ti_2AlC . L'approche multicouches, comme expliqué plus haut, permet d'avoir plusieurs paramètres ajustables afin d'obtenir le film mince désiré. En effet, hormis la stoechiométrie, l'épaisseur et le nombre de couches peuvent jouer un rôle essentiel. La séquence d'empilement de multicouches peut elle aussi avoir une importance cruciale puisqu'elle régit les phénomènes de diffusion lors du traitement thermique. L'ensemble de ces paramètres doit donc être testé en vue d'obtenir un film de Ti_2AlC épitaxié. Cette partie sera donc décomposée de la manière suivante : en premier lieu, l'influence de la composition chimique des couches sera discutée, puis dans un second temps, nous nous intéresserons à l'influence du nombre de couches et leurs épaisseurs, et enfin, nous tenterons d'expliquer les phénomènes mis en jeu lors de la synthèse de nos échantillons.

4.1 Influence de la composition chimique des couches

L'ajustement de la composition chimique des couches déposées constitue le coeur de l'approche multicouches puisqu'elle gouverne les phénomènes de diffusion pendant le traitement thermique. Comme il a été expliqué précédemment, deux modèles sont principalement utilisés pour la synthèse de phases MAX. Le premier consiste en l'empilement de séquences MX/A et le second en l'empilement de séquences M/AX. Dans notre cas, nous avons réalisé des tricouches MX/A/MX et M/AX/M afin d'éviter l'évaporation et l'oxydation de l'élément A. Ceux qui correspondent dans notre cas aux tricouches $TiC_x/Al/TiC_x$ et $Ti/AlC/Ti$ respectivement appelés par la suite modèles A et B.

Rappelons que pour la synthèse des phases MAX à base Ti, il a été démontré que l'ajout d'aluminium au sein des couches de Ti favorisait la formation de la phase MAX [5]. Afin de caractériser l'influence de cet ajout, nous avons également réalisé des tricouches $TiC_x + Al/Al/TiC_x + Al$ et $Ti + Al/AlC/Ti + Al$, respectivement appelé par la suite modèles A^+ et B^+ .

Enfin pour évaluer l'intérêt de l'approche multicouches, un échantillon témoin, composé de tous les éléments déposés en même temps, a été réalisé.

4.1.1 Modèles A et A^+ : $TiC_x/Al/TiC_x$ et $TiC_x + Al/Al/TiC_x + Al$

Les modèles A et A^+ sont schématisés sur la figure III.6 et les diffractogrammes correspondant aux échantillons présentant les pics caractéristiques de la phase MAX les plus intenses obtenus après recuit des échantillons à $700^\circ C$ pendant 1h sur la figure III.7. Rappelons que dans la configuration utilisée, les pics observés sont engendrés par la diffraction des plans parallèles à la surface.

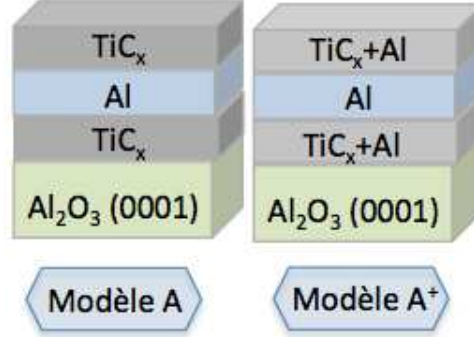


Figure III.6 – Représentation schématique des modèles A et A^+

La phase MAX obtenue pour les modèles A et A^+ présente une orientation préférentielle puisque seuls les pics (002) et (006) sont présents. La phase MAX est donc orientée avec les plans de base parallèles à la surface. Le deuxième point intéressant de cette étude est que le modèle A^+ donne de meilleurs résultats que le modèle A . En effet, on observe que le ratio du pic de la phase secondaire TiC (111) sur le pic (006) de la phase MAX est plus faible pour le modèle A^+ . De plus, pour le modèle A , on constate que l'intensité du pic (002) de la phase MAX est faible (en théorie $I(002) > I(006)$), synonyme de désordre cristallin. En effet, M. Bugnet *et al.* [26] ont montré, dans le cas du Ti_2AlC que la création de défauts dans la structure contribuait fortement à diminuer l'intensité du pic de diffraction (002) mais n'affectait que très peu celle du pic (006). On peut donc proposer que l'apport d'aluminium favorise la formation de la phase MAX mais aussi la qualité cristalline du film obtenu.

Cependant, les diffractogrammes des modèles A et A^+ montrent la présence d'une phase secondaire, le TiC (111), et ceci malgré tous nos efforts pour synthétiser différents échantillons en modifiant la stoechiométrie et la température de recuit. Cette observation a déjà été réalisée dans le cas de dépôts de $TiN/TiAl$ pour former du Ti_2AlN où le TiN n'est pas complètement éliminé [17]. La séquence TiX/Al dans les multicouches n'apparaît donc pas comme favorable pour une transformation complète en phase MAX, ceci étant probablement dû à la stabilité connue des carbures et nitrures de titane et à la très grande solubilité de l'aluminium dans ces phases. Un autre modèle ne contenant pas de TiC a donc été testé.

4.1.2 Modèles B et B^+ : $Ti/AlC/Ti$ et $Ti + Al/AlC/Ti + Al$

Dans cette partie, nous avons expérimenté les modèles $Ti/AlC/Ti$ et $Ti + Al/AlC/Ti + Al$ respectivement appelés B et B^+ . De nouveau, nous évaluerons l'influence de l'ajout d'aluminium dans les couches de titane en comparant les résultats obtenus pour ces deux modèles. Le

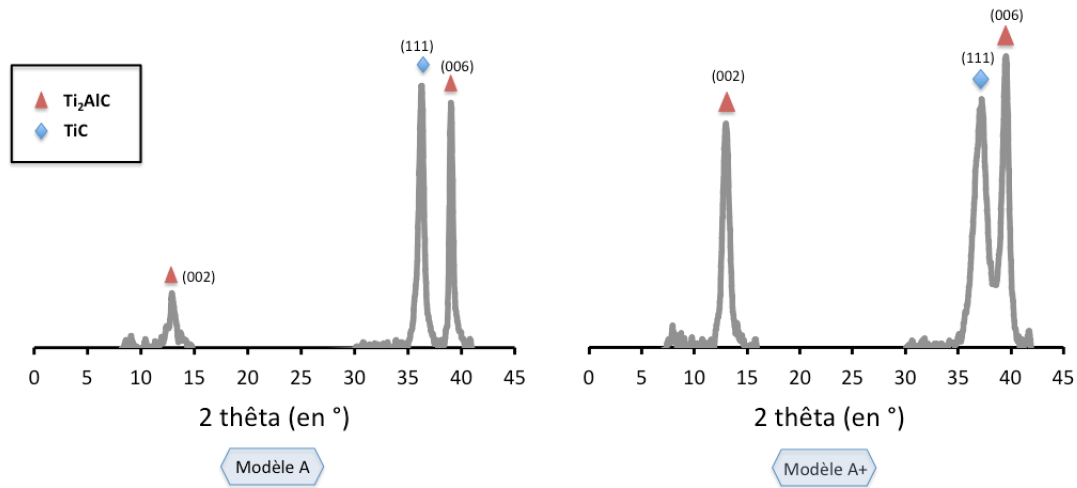


Figure III.7 – Diffractogrammes obtenus pour les meilleurs échantillons du modèle A , à gauche et A^+ , à droite. Les pics attribués à la phase MAX sont indexés par un triangle rouge et les pics attribués au TiC sont indexés avec un losange bleu.

schéma de ces modèles est présenté sur la figure III.8. Le protocole expérimental ainsi que le substrat utilisé sont identiques aux modèles A et A^+ . De nouveau, seuls les diffractogrammes des échantillons présentant les meilleurs résultats sont présentés sur la figure III.9.

Nous pouvons observer une nette amélioration des résultats en comparaison aux modèles A et A^+ . En effet, l'intensité du pic de la phase secondaire, ici $TiAl$ au lieu de TiC , est moins importante par rapport au pic de la phase MAX (006) pour ces deux échantillons. Encore une fois, les résultats tendent à montrer que l'apport d'aluminium dans les couches de titane est bénéfique pour la synthèse de la phase MAX. En effet, pour le modèle B^+ , le pic de Ti_2AlC (002) est bien plus intense alors que le pic de la phase secondaire $TiAl$ est moins marqué.

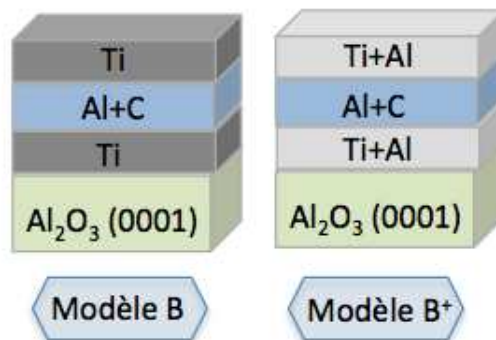


Figure III.8 – Représentation schématique des modèles B et B^+ .

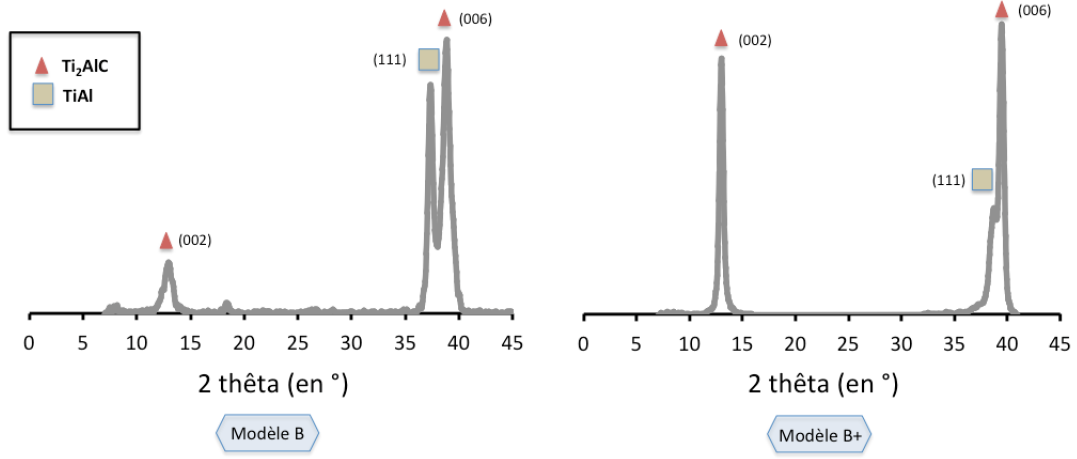


Figure III.9 – Diffractogrammes obtenus pour les meilleurs échantillons du modèle B , à gauche et B^+ , à droite. Les pics attribués à la phase MAX sont indexés par un triangle rouge et les pics attribués au $TiAl$ sont indexés avec un carré beige.

Cependant, on observe encore la présence d'une phase secondaire, les échantillons synthétisés avec des stoechiométries différentes ne permettent pas l'obtention d'un film mince de Ti_2AlC monophasé.

4.1.3 Bilan

Ces premières expériences démontrent le potentiel de l'approche multicouches pour synthétiser la phase MAX Ti_2AlC par recuit à 700 °C. Ce potentiel est confirmé par le fait que le modèle témoin (co-déposition de tous les éléments) ne permet pas d'obtenir la phase MAX après recuit. De plus l'apport d'aluminium dans les couches de titane apparaît comme bénéfique pour l'obtention de la phase MAX quelque soit le modèle choisi. Cependant, aucun des modèles envisagés ne nous a permis d'obtenir un film mince de Ti_2AlC monophasé. Notons toutefois que les modèles B et B^+ donnent de meilleurs résultats que les modèles A et A^+ . L'empilement Ti/AlC apparaît donc plus favorable pour la synthèse de Ti_2AlC que l'empilement TiC/Al . L'influence de la composition chimique des couches ayant été caractérisée, il convient ensuite d'optimiser les deux autres paramètres clés : l'épaisseur et le nombre de couches.

4.2 Influence de l'épaisseur et du nombre de couches déposées

Pour cette étude, nous nous sommes inspirés du modèle présentant les meilleurs résultats, à savoir le modèle $Ti + Al/AlC/Ti + Al$ appelé modèle B^+ . Afin de caractériser l'influence du

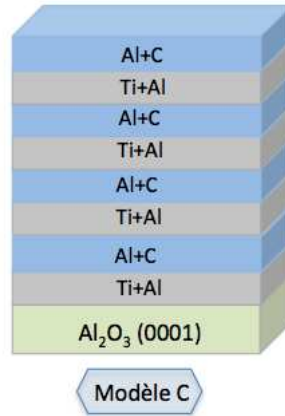


Figure III.10 – Représentation schématique du modèle C

nombre de couches, un empilement de n séquences $Ti + Al/AlC$ où n est le nombre de bicouches a été testé. Pour simplifier les notations, ce modèle sera appelé le modèle C. Un schéma de ce modèle est présenté sur la figure III.10. Pour caractériser l'influence de l'épaisseur et du nombre de couches, trois échantillons ont été élaborés. Ces échantillons seront appelés C1, C2 et C3 et l'ensemble des conditions de dépôt est présenté dans le tableau III.1

Echantillon	C1	C2	C3
Nombre de bicouches	5	10	10
Temps de dépôt par bicouche (s)	100	100	300
Epaisseur par bicouche (nm)	10	10	30
W(Ti)/W(Al)/W(C)	240/80/200	240/80/200	240/80/200

Tableau III.1 – Conditions de synthèse des échantillons du modèle C. W représente la puissance, en Watt, appliquée à la cible lors du dépôt.

L'échantillon C1 est composé de cinq bicouches $Ti + Al/AlC$ déposées chacune 100s (50s par couche) ce qui correspond à une épaisseur de bicouches d'environ 10 nm. Les puissances sont ajustées afin que chaque bicouche possède la stoechiométrie désirée $Ti_2AlC_{0.9}$. L'échantillon C2 est identique à C1 excepté qu'il est composé de dix bicouches au lieu de cinq. L'échantillon C2 va donc nous permettre de caractériser l'influence du nombre de couches déposées. Les conditions de dépôts utilisées pour C3 sont identiques à celles de l'échantillon C2 excepté pour le temps de dépôt par couches qui a été multiplié par trois. La comparaison des échantillons C2 et C3 va donc nous permettre de caractériser l'influence de l'épaisseur de la couche. Les diffractogrammes obtenus pour C1, C2 et C3 après 1h de recuit à $700\text{ }^{\circ}C$ sont présentés sur la figure III.11.

On constate immédiatement que, pour l'échantillon C1, un film mince de Ti_2AlC mono-

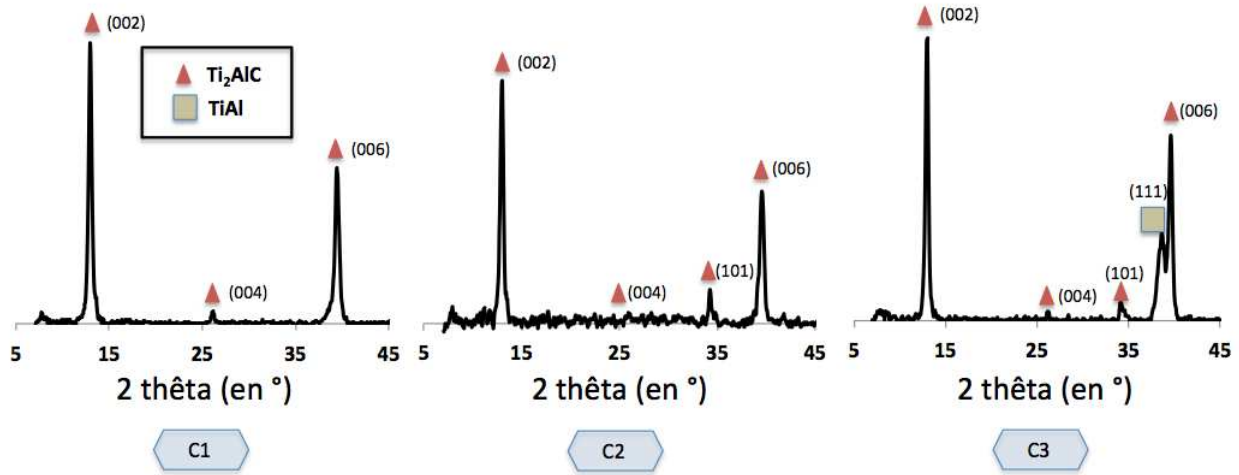


Figure III.11 – Diffractogramme obtenu pour les échantillons C1 à gauche, C2 au centre et C3 à droite. Les pics attribués à la phase MAX sont indexés par un triangle rouge et les pics attribués au TiAl sont indexés avec un carré beige.

phasé et présentant une orientation préférentielle selon le plan de base est obtenu : seuls les pics (002), (004) et (006) du Ti_2AlC , correspondant à la famille de plans (00l), sont présents. Concernant l'échantillon C2, la situation est légèrement différente. On peut observer de nouveau les pics (00l) de Ti_2AlC mais aussi un pic correspondant à l'orientation (101). On observe donc l'apparition d'une désorientation dans le film. On peut proposer que les couches les plus éloignées du substrat puissent posséder un autre mode de croissance et qu'une désorientation du film intervienne. Concernant l'échantillon C3, on observe de nouveau une orientation préférentielle selon les plans (00l), une faible désorientation (101) mais surtout l'apparition d'une phase secondaire, $TiAl$. Ce résultat montre donc que l'augmentation de l'épaisseur de la couche engendre la présence d'une phase secondaire.

Pour conclure, l'optimisation des conditions de dépôts permet l'obtention d'un film mince monophasé de Ti_2AlC présentant une orientation préférentielle marquée. Il apparaît que l'épaisseur des couches doit rester limitée. Une épaisseur trop importante ne permet pas une interdiffusion totale entre les couches. Concernant le nombre de couches, une désorientation est observée quand celui-ci est trop important. Sur la base de cette observation, il est cependant difficile de conclure sur l'origine de cette désorientation qui apparaît dans les couches les plus éloignées du substrat. Parmi les scénarios possibles, on peut par exemple proposer que les contraintes présentes aux interfaces entre les couches favorisent une désorganisation du film et permettent à des grains de croître avec des orientations ne correspondant plus à celles imposées par le substrat. Une autre explication repose d'avantage sur la texture initiale des couches déposées à

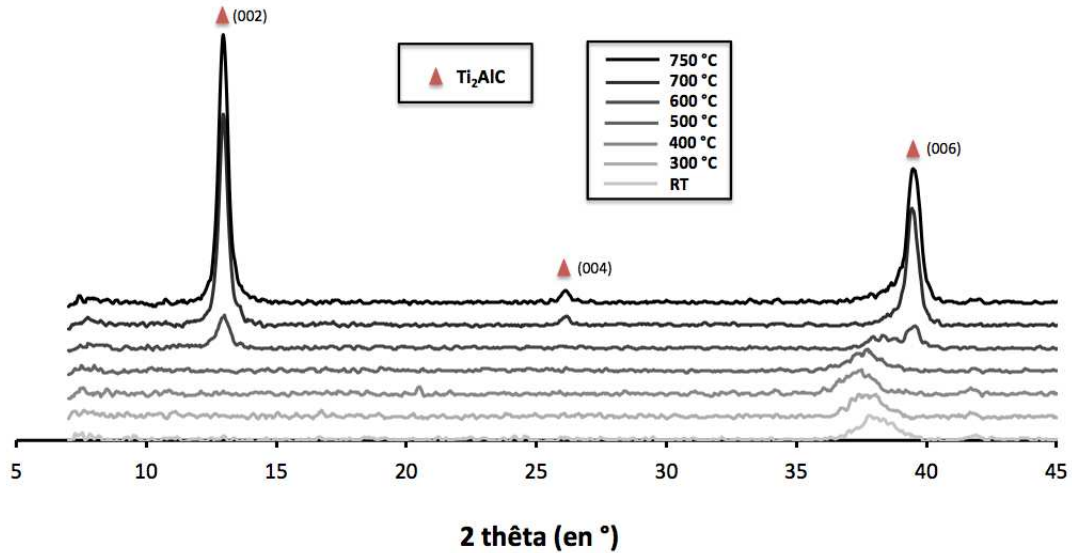


Figure III.12 – Diffractogrammes obtenus pour l'échantillon C1 à différentes températures de recuit. Les pics attribués à la phase MAX sont indexés par un triangle rouge.

température ambiante. Il est en effet probable, qu'une orientation préférentielle existante près du substrat disparaisse lors de l'augmentation de l'épaisseur totale de la multicouche.

L'importance des différents paramètres expérimentaux de notre approche étant maintenant mieux comprise, les différents mécanismes mis en jeu lors de la synthèse de la phase MAX peuvent être caractérisés.

4.3 Etude des mécanismes de formation de la phase MAX

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du traitement thermique, nous avons caractérisé par DRX et TEM des échantillons après recuits à différentes températures.

4.3.1 Etude par DRX

L'échantillon C1 a été recuit pendant 1h dans un four à canne à différentes températures. Les diffractogrammes obtenus après chacun de ces traitements sont présentés sur la figure III.12.

On observe, sur le diffractogramme de l'échantillon non recuit, un pic très large autour de $2\theta = 38^\circ$ attribuable à la diffraction des plans (002) de la phase titane. Notons que ceci confirme qu'il existe, avant tout traitement, une orientation préférentielle des plans de base parallèlement à la surface. Après une heure à 300 puis 400 °C, ce pic se décale vers la gauche correspondant aux plus bas angles, ce qui peut être attribué à une augmentation du paramètre de maille

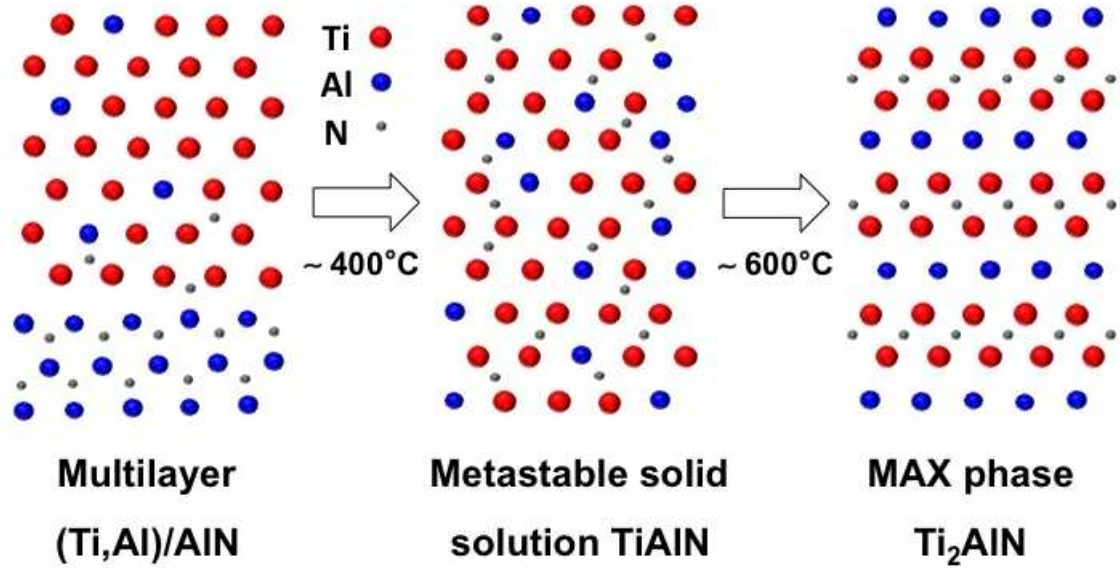


Figure III.13 – Explication du procédé de synthèse par multicouches du Ti_2AlN donnée par Cabioch *et al.* [28].

c de la phase hexagonale du titane. A $500^\circ C$, au contraire, on observe un faible décalage de ce pic vers les plus grands angles. Sur la base de cette étude par DRX, on ne peut pas discuter de la nature de la phase présente à $500^\circ C$. A $600^\circ C$, deux pics apparaissent (aux environs $2\theta = 13$ et 40°) correspondant aux pics (002) et (006) de Ti_2AlC au détriment du pic initialement présent. En augmentant de nouveau la température, les pics correspondant à la phase MAX croissent. Notons qu'au-delà de 750° une décomposition de la phase MAX intervient (évaporation de l'aluminium).

L'évolution du pic de diffraction entre 300 et $500^\circ C$ laisse donc présumer de la formation d'une phase intermédiaire. La présence d'une telle phase a déjà été rapportée dans la synthèse de Ti_2AlN par approche multicouches. En effet, Cabioch *et al.* [28] rapportent un comportement similaire au cours du traitement thermique de multicouches $Ti + Al/AlN$. Les phénomènes d'interdiffusion induisent vers $400^\circ C$ la formation d'une phase intermédiaire correspondant à une solution solide $TiAlN$ possédant la structure hexagonale du titane. Puis aux environs de $550 - 600^\circ C$, cette phase se transforme en Ti_2AlN (voir figure III.13). Il apparaît comme vraisemblable que des phénomènes similaires se produisent dans le système $Ti + Al/AlC$.

4.3.2 Etude par MET

Afin de confirmer les hypothèses émises lors de l'étude par DRX, nous avons décidé de réaliser des observations en coupe transverse de l'échantillon C1 déposé sur un substrat de SiC, pour trois températures de recuit différentes : un premier non recuit, un deuxième recuit à 500 °C pour caractériser l'éventuelle formation d'une phase intermédiaire, et enfin un dernier recuit à 700 °C.

Les micrographies en mode champ clair et HAADF (High Angle Annular Dark Field) de l'échantillon non recuit sont présentées sur la figure III.14. La micrographie en champ clair montre que l'épaisseur de la couche de $Ti + Al$ est différente de celle de la couche de AlC . Les couches de $Ti + Al$ apparaissent en sombre et les couches de AlC en clair. L'image HAADF, où le contraste est principalement d'origine chimique, rappelle clairement la structure en multicouches. Le cliché de diffraction confirme la présence d'une orientation préférentielle des couches de titane déposées. En effet, on observe un renforcement de l'anneau, créé par la diffraction des plans (002) du titane.

Les micrographies en mode champ clair et HAADF de l'échantillon recuit à 500 °C sont présentées sur la figure III.15. On constate sur l'observation en champ clair que la structure en multicouches n'est plus présente et montre une unique phase dont les plans de base sont orientés parallèlement à la surface. Cependant, le mode HAADF démontre que la structure en multicouches n'a pas complètement disparu. En effet, deux contrastes (d'origine chimique) sont encore présents et possèdent une périodicité correspondant à la multicouche. On peut donc conclure que le procédé d'interdiffusion n'est pas achevé. On observe de nouveau l'orientation préférentielle du film sur le cliché de diffraction.

Les micrographie en mode champ clair et HAADF de l'échantillon recuit à 700 °C sont présentées sur la figure III.16. On observe sur la micrographie haute résolution un contraste typique de la structure nanolamellaire de la phase MAX. On constate également que les grains possèdent une orientation préférentielle très marquée. Les grains proches de l'interface avec le substrat sont d'ailleurs vraisemblablement en épitaxie puisqu'ils présentent une résolution atomique. L'image HAADF rappelle la structure nanolamellaire ainsi que l'orientation préférentielle du film. Ces résultats sont confirmés par le cliché de diffraction où l'on n'observe plus un anneau de diffraction avec renforcement mais bien des spots de diffraction typiques d'un film quasi-épitaxié. A travers cette étude, nous avons montré par microscopie que le procédé de synthèse par approche multicouches permettait d'obtenir un film mince de Ti_2AlC . Devant le succès de cette approche, nous avons décidé d'appliquer cette méthode à une autre phase MAX 211 : V_2AlC .

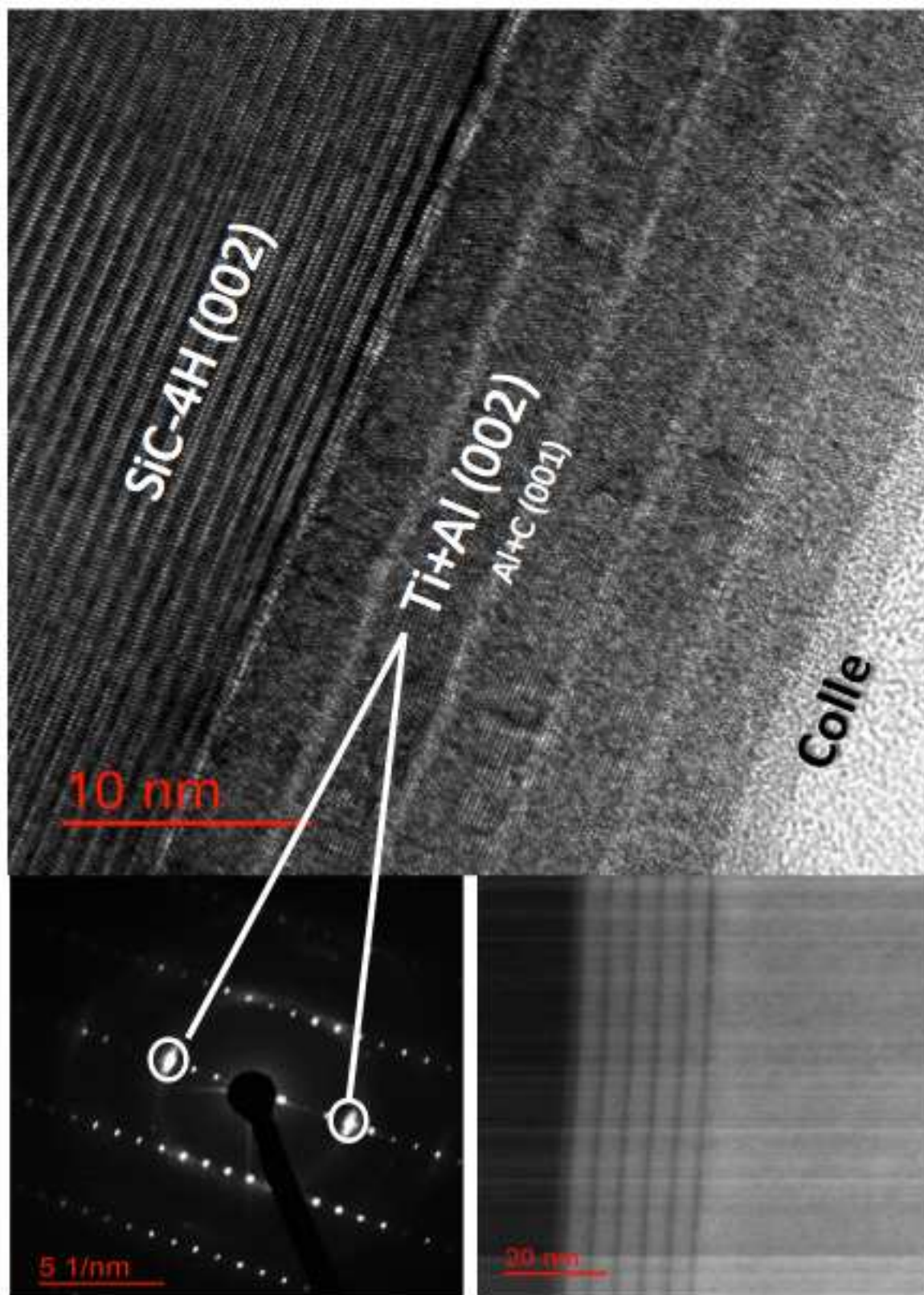


Figure III.14 – Image TEM réalisée sur l'échantillon C1 avant recuit. En haut, l'image est enregistrée en mode champ clair, alors qu'en bas à droite, l'image est enregistrée en mode HAADF. Le cliché de diffraction est visible en bas à gauche. Image réalisée par F. Pailloux.

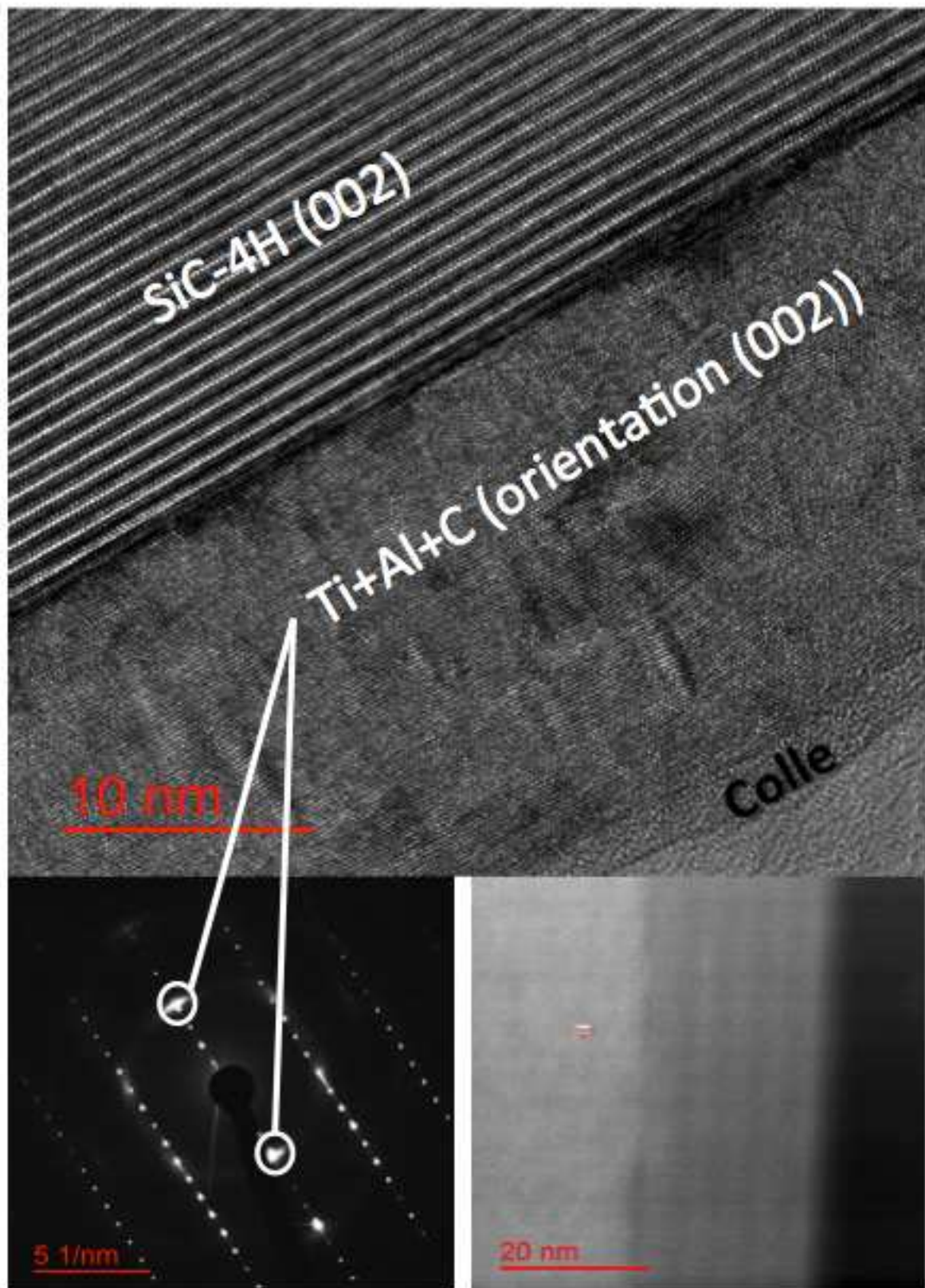


Figure III.15 – Image TEM réalisée sur l'échantillon C1 après un recuit à $500^{\circ}C$ pendant 1h. En haut, l'image est enregistrée en mode champ clair, alors qu'en bas à droite, l'image est enregistrée en mode HAADF. Le cliché de diffraction est visible en bas à gauche. Image réalisée par F. Pailloux.

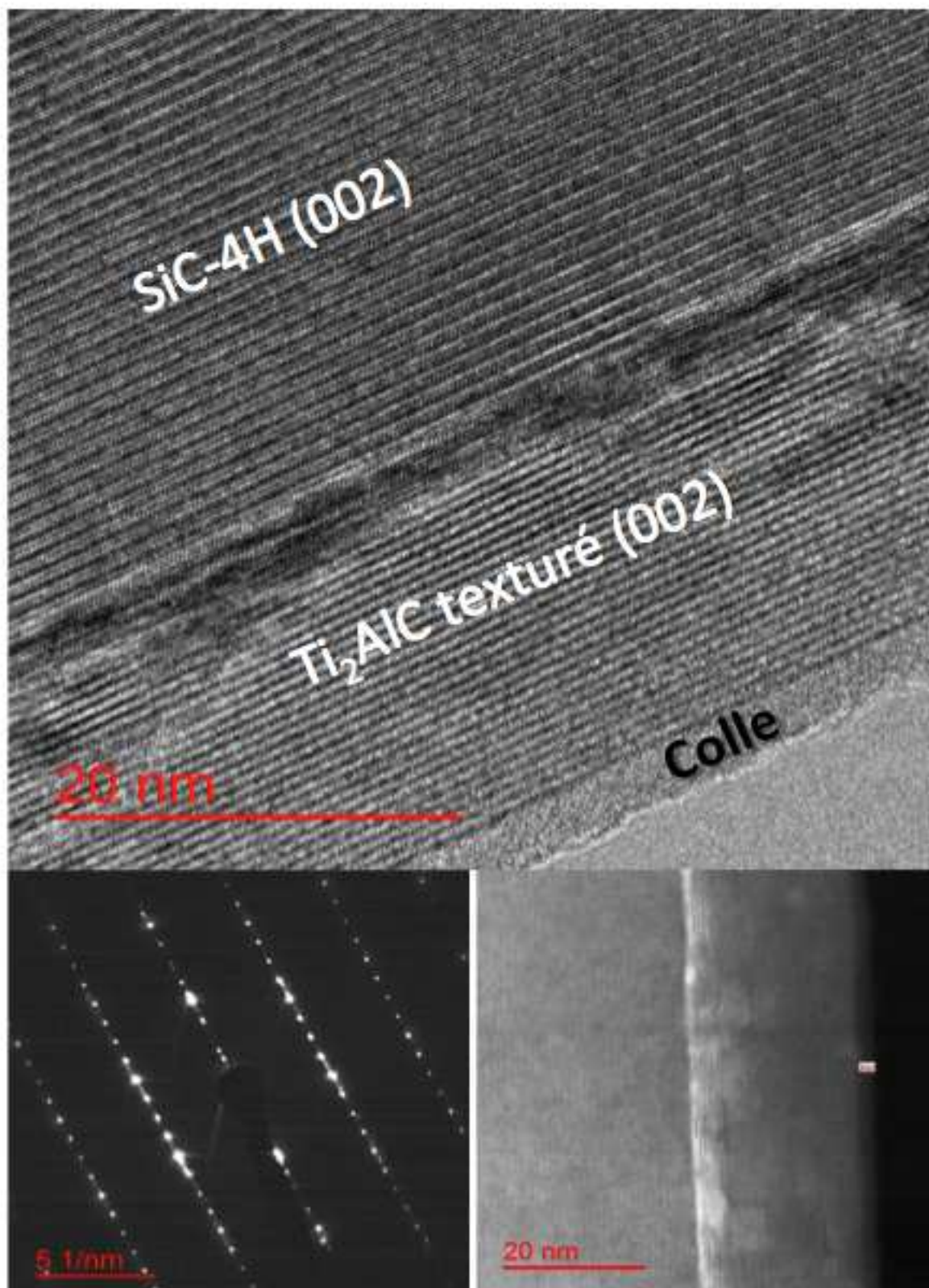


Figure III.16 – Image TEM réalisée sur l'échantillon C1 après un recuit à $700^{\circ}C$ pendant 1h. En haut, l'image est enregistrée en mode champ clair, alors qu'en bas à droite, l'image est enregistrée en mode HAADF. Le cliché de diffraction est visible en bas à gauche. Image réalisée par F. Pailloux.

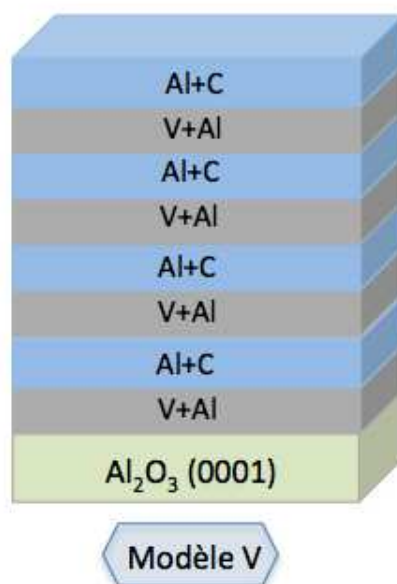


Figure III.17 – Représentation schématique du modèle de dépôt V.

4.4 Application au cas de V_2AlC

Pour réaliser cette étude, le modèle C a été repris en remplaçant le titane par du vanadium. Le modèle correspondant, appelé modèle V, est présenté sur la figure III.17 et montre l'empilement de 5 bicouches de $V + Al/AlC$. L'échantillon a été recuit à différentes températures pendant une heure puis étudié en DRX. Les diffractogrammes ainsi obtenus sont présentés sur la figure III.18.

On peut observer qu'avant recuit un pic large et très peu intense est présent aux environs de 42° , il correspond aux plans (110) de la phase cubique centrée du vanadium. Contrairement à l'étude précédente, l'orientation préférentielle du vanadium est ici très peu marquée. Concernant l'évolution en température, on observe le même phénomène que pour la synthèse de Ti_2AlC , à savoir, le déplacement du pic initial vers les bas angles jusqu'à $500^\circ C$. Puis à $600^\circ C$, les pics de la phase MAX apparaissent et croissent jusqu'à $700^\circ C$. Contrairement au cas du Ti_2AlC , on observe la diffraction de plusieurs familles de plans ((00l), (101), (103)). La synthèse de plusieurs échantillons avec des stœchiométries et des épaisseurs différentes n'a jamais permis d'obtenir des films minces avec une seule orientation préférentielle. En dépit de ces résultats, nous pouvons tout de même affirmer que les processus intervenant dans la formation de V_2AlC sont sans doute identiques à ceux de Ti_2AlC et Ti_2AlN . Cependant, le fait que le vanadium ne possède pas une symétrie hexagonale ne favorise pas l'obtention d'une croissance selon une seule orientation. Contrairement au cas du titane, où la symétrie hexagonale est conservée tout

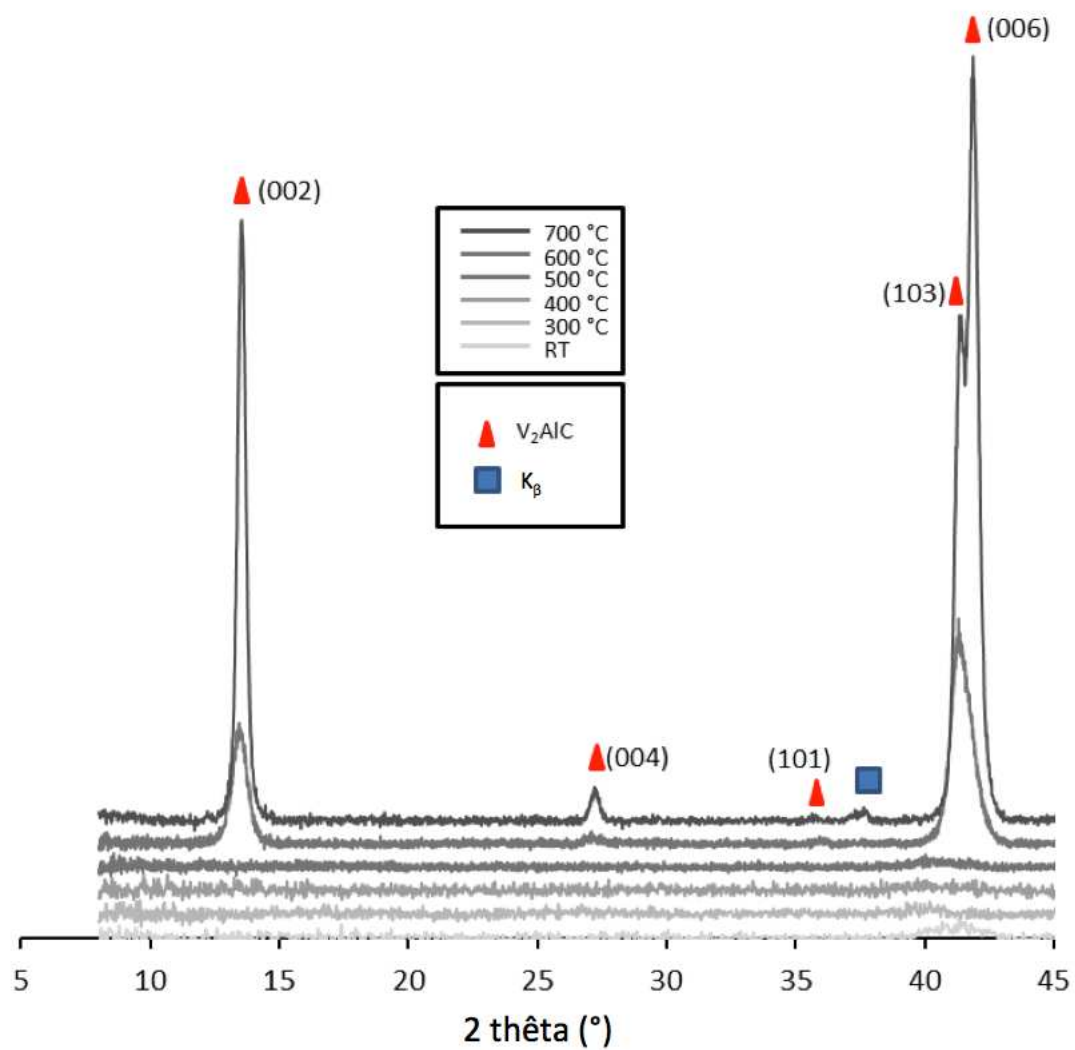


Figure III.18 – Diffractogrammes obtenus pour l'échantillon V à différentes températures. Les pics attribués à la phase MAX sont indexés par un triangle rouge.

au long du recuit, il existe ici une transformation d'une phase cubique en une phase hexagonale. Cette transformation ne permet pas d'obtenir un film mince de phase MAX fortement texturé comme précédemment.

5 Conclusion

Le résultat principal de ce chapitre consiste en l'obtention un film mince de Ti_2AlC très texturé par une approche multicouches. Nous avons aussi mis en évidence l'importance de certains paramètres tels que l'incorporation d'aluminium dans les couches de titane, l'influence du nombre de couches déposées ainsi que l'influence de l'épaisseur de ces couches. Nous avons également démontré la formation d'une phase intermédiaire et proposé que les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse de Ti_2AlC soient très similaires à ceux déjà proposés pour la formation de Ti_2AlN . L'approche utilisée pour la synthèse de Ti_2AlC nous a également permis de synthétiser un film mince monophasé de V_2AlC et de proposer que les mécanismes mis en jeu soient très similaires à ceux identifiés pour les phases MAX 211 à base titane. L'approche utilisée dans cette étude semble prometteuse et permet d'envisager la synthèse d'un grand nombre de phases MAX permettant la synthèse ultérieure de films de MXenes.

Références bibliographiques

- [1] J. HALIM, M.R. LUKATSKAYA, K.M. COOK, J. LU, C.R. SMITH, L.-ÅKE NÄSLUND, S. J. MAY, L. HULTMAN, Y. GOGOTSI, P. EKLUND, AND M.W. BARSOUM. *Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films*. Chemistry of Materials **26**(7), 2374–2381 (2014). [105](#)
- [2] A. ABDULKADHIM, M.T. BABEN, T. TAKAHASHI, V. SCHNABEL, M. HANS, C. POLZER, P. POLCIK, AND J.M. SCHNEIDER. *Crystallization kinetics of amorphous Cr_2AlC thin films*. Surface and Coatings Technology **206**(4), 599 – 603 (2011). Carbon-Based Nanostructured Coatings and Composite Films. [106](#)
- [3] A. ABDULKADHIM, M.T. BABEN, V. SCHNABEL, M. HANS, N. THIEME, C. POLZER, P. POLCIK, AND J.M. SCHNEIDER. *Crystallization kinetics of V_2AlC* . Thin Solid Films **520**(6), 1930 – 1933 (2012). [106](#)
- [4] V. VISHNYAKOV, O. CRISAN, P. DOBROSZ, AND J.S. COLLIGON. *Ion sputter-deposition and in-air crystallisation of Cr_2AlC films*. Vacuum **100**, 61 – 65 (2014). Celebrating volume 100. [106](#)
- [5] S. TSUKIMOTO, T. SAKAI, AND M. MURAKAMI. *Electrical properties and microstructure of ternary $Ge/Ti/Al$ contacts to p -type $4H$ - SiC* . Journal of Applied Physics **96**(9), 4976–4981 (2004). [107](#), [113](#)
- [6] A. DREVIN-BAZIN, J.F. BARBOT, M. ALKAZAZ, T. CABIOCH, AND M.F. BEAUFORT. *Epitaxial growth of Ti_3SiC_2 thin films with basal planes parallel or orthogonal to the surface on α - SiC* . Applied Physics Letters **101**(2), 021606 (2012). [107](#)
- [7] B. PÈCZ, L. TOTH, M.A. DI FORTE-POISSON, AND J. VACAS. *Ti_3SiC_2 formed in annealed Al/Ti contacts to p -type SiC* . Applied Surface Science **206**(1 - 4), 8 – 11 (2003). [107](#)
- [8] Z. WANG, S. TSUKIMOTO, M. SAITO, AND Y. IKUHARA. *SiC / Ti_3SiC_2 interface : Atomic structure, energetics, and bonding*. Phys. Rev. B **79**, 045318 Jan (2009). [107](#)
- [9] M. GAO, S. TSUKIMOTO, S.H. GOSS, S.P. TUMAKHA, T. ONISHI, M. MURAKAMI, AND L.J. BRILLSON. *Role of interface layers and localized states in $TiAl$ -based ohmic contacts to p -type $4H$ - SiC* . Journal of Electronic Materials **36**(4), 277–284 (2007). [107](#)
- [10] T. ABI-TANNOUS, M. SOUEIDAN, G. FERRO, M. LAZAR, B. TOURY, M.F. BEAUFORT, J.F. BARBOT, J. PENUELAS, AND D. PLANSON. *Parametric investigation of the formation of epitaxial Ti_3SiC_2 on $4H$ - SiC from Al - Ti annealing*. Applied Surface Science **347**, 186 – 192 (2015). [107](#)
- [11] C.J. LU, A.V. DAVYDOV, D. JOSELL, AND L.A. BENDERSKY. *Interfacial reactions of Ti/n - GaN contacts at elevated temperature*. Journal of Applied Physics **94**, 245 (2003). [107](#)

Références bibliographiques

- [12] P.O.Å. PERSSON, J. ROSEN, D.R. MCKENZIE, M.M.M. BILEK, AND C. HÖGLUND. *A solid phase reaction between TiC_x thin films and Al_2O_3 substrates*. Journal of Applied Physics **103**(6) (2008). [107](#)
- [13] C. HÖGLUND, M. BECKERS, N. SCHELL, J.V. BORANY, J. BIRCH, AND L. HULTMAN. *Topotaxial growth of Ti_2AlN by solid state reaction in $AlN/Ti(0001)$ multilayer thin film*. Applied Physics Letters **90**(17) (2007). [107](#)
- [14] M. BECKERS, F. ERIKSSON, J. LAURIDSEN, C. BAEHTZ, J. JENSEN, AND L. HULTMAN. *Formation of basal plane fiber-textured Ti_2AlN films on amorphous substrates*. Physica Status Solidi Rapid Research Letters **4**(5-6), 121–123 (2010). [107](#)
- [15] R. GRIESELER, T. KUPS, M. WILKE, M. HOPFELD, AND P. SCHAAF. *Formation of Ti_2AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing*. Materials Letters **82**, 74 – 77 (2012). [107](#)
- [16] V. DOLIQUE, M. JAOUEN, T. CABIOCH, F. PAILLOUX, P. GUÉRIN, AND V. PÉLOSIN. *Formation of $(Ti, Al)N/Ti_2AlN$ multilayers after annealing of $TiN/TiAl(N)$ multilayers deposited by ion beam sputtering*. Journal of Applied Physics **103**(8), 083527 (2008). [107](#)
- [17] V. DOLIQUE. *Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti_2AlN* . Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2007). [107](#), [114](#)
- [18] V. VISHNYAKOV, J. LU, P. EKLUND, L. HULTMAN, AND J. COLLIGON. *Ti_3SiC_2 -formation during Ti - C - Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 C*. Vacuum **93**, 56 – 59 (2013). [107](#)
- [19] O. WILHELMSSON, J.-P. PALMQUIST, T. NYBERG, AND U. JANSSON. *Deposition of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 epitaxial films by magnetron sputtering*. Applied Physics Letters **85**(6), 1066–1068 (2004). [107](#)
- [20] O. WILHELMSSON, J.-P. PALMQUIST, E. LEWIN, J. EMMERLICH, P. EKLUND, P.O.Å. PERSSON, H. HÖGBERG, S. LI, R. AHUJA, O. ERIKSSON, L. HULTMAN, AND U. JANSSON. *Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti - Al - C system with DC magnetron*. Journal of Crystal Growth **291**(1), 290 – 300 (2006). [107](#)
- [21] Z. FENG, P. KE, AND A. WANG. *Preparation of Ti_2AlC MAX phase coating by DC magnetron sputtering deposition and vacuum heat treatment*. Journal of Materials Science & Technology **31**(12), 1193 – 1197 (2015). [107](#)
- [22] J. FRODELIUS, P. EKLUND, M. BECKERS, P.O.Å. PERSSON, H. HÖGBERG, AND L. HULTMAN. *Sputter deposition from a Ti_2AlC target : Process characterization and conditions for growth of Ti_2AlC* . Thin Solid Films **518**(6), 1621 – 1626 (2010). [107](#)
- [23] A. ABDULKADHIM, T. TAKAHASHI, D. MUSIC, F. MUNNIK, AND J.M. SCHNEIDER. *MAX phase formation by intercalation upon annealing of TiC_x/Al ($0.4 < x < 1$) bilayer thin films*. Acta Materialia **59**(15), 6168 – 6175 (2011). [107](#), [109](#)

- [24] W. YU, V. GAUTHIER-BRUNET, T. CABIOCH, AND S. DUBOIS. *Synthesis and microstructural characterization of substoichiometric $Ti_2Al(C_xN_y)$ solid solutions and related Ti_2AlC_x and Ti_2AlN end-Members*. Journal of the American Ceramic Society **97**, 2308 – 2313 (2014). [108](#)
- [25] W. YU, V. MAUCHAMP, T. CABIOCH, D. MAGNE, L. GENCE, L. PIRAUX, V. GAUTHIER-BRUNET, AND S. DUBOIS. *Solid solution effects in the $Ti_2Al(C_xN_y)$ MAX phases : Synthesis, microstructure, electronic structure and transport properties*. Acta Materialia **80**, 421 – 434 (2014). [109](#)
- [26] M. BUGNET. *Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2011). [110](#), [112](#), [114](#)
- [27] A.S. INGASON, A. PETRUHINS, AND J. ROSEN. *Toward structural optimization of MAX phases as epitaxial thin films*. Materials Research Letters (2016). [112](#)
- [28] T. CABIOCH, M. ALKAZAZ, M.F. BEAUFORT, J. NICOLAI, D. EYIDI, AND P. EKLUND. *Ti_2AlN thin films synthesized by annealing of $(Ti+Al)/AlN$ multilayers*. Materials Research Bulletin **80**, 58 – 63 (2016). [120](#)

Références bibliographiques

Conclusion générale et perspectives

Le principal objectif de cette thèse était de caractériser la structure électronique d'empilements de feuillets de carbures de titane bidimensionnels de composition $Ti_3C_2T_2$ ou Ti_2CT_2 avec T=OH, O ou F. Cet objectif était double : premièrement, déterminer la localisation et la nature chimique des groupements de surface T puis d'étudier leur influence sur la structure électronique des feuillets. Pour ce faire, nous avons, par manque d'échantillons modèles, réalisé notre étude sur des poudres de $Ti_3C_2T_2$ synthétisées par S. Célérier de l'IC2MP (Institut de Chimie des Matériaux et Milieux de Poitiers). L'étude a été réalisée par une combinaison de spectroscopie de perte d'énergie des électrons dans un microscope électronique en transmission et de simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le deuxième objectif de cette thèse était de synthétiser un film mince de MXene afin de disposer d'échantillons modèles permettant d'étudier, par des techniques non-locales (*i.e.* mesures de transport électroniques par exemple), le lien entre la structure électronique du MXene et ses propriétés. Pour cet objectif, la synthèse préalable d'un film mince de phase MAX était nécessaire. Notre choix s'est porté sur Ti_2AlC afin de disposer d'un MXene à base titane permettant l'étude de l'influence de l'épaisseur du feuillet de MXene sur sa structure électronique. La synthèse de films minces de Ti_2AlC a été réalisée par dépôt magnétron en utilisant une approche indirecte consistant en un recuit de multicouches. L'étude des mécanismes de synthèse a, quant à elle, été réalisée par une combinaison de diffraction des rayons X, de microscopie électronique à balayage et enfin de microscopie électronique en transmission.

Un préalable à l'étude de la structure électronique de $Ti_3C_2T_2$ (notamment pour la réalisation de calculs de structure électronique) a été la détermination des paramètres cristallographiques de ce système. Celle-ci a été réalisée en combinant la diffraction des rayons X et les simulations *ab initio*. Du fait de la difficulté d'obtenir des paramètres de maille fiables dans des structures présentant des interactions Van der Waals par DFT, les paramètres de maille ont été

obtenus par affinement Rietveld de diffractogrammes de rayons X enregistrés sur des poudres. Les positions atomiques ont ensuite été obtenues par simulations *ab initio*. Les résultats de diffraction ont montré la cohérence de l'échantillon à l'échelle de deux feuillets et les simulations nous ont permis de construire la maille cristallographique de $Ti_3C_2T_2$. Nous avons, en particulier, pu déterminer les sites d'absorption possibles pour les groupements de surface par la technique dite de 'cartographie de paysage énergétique'. Deux sites ont été mis en évidence, appelés C1 et C2, en accord avec la littérature. La stabilité des différentes structures a pu être étudiée par simulations montrant que la configuration C1 était la plus stable en théorie pour les deux types de groupement de surface étudiés T=OH ou F. A partir des modèles structuraux déterminés, l'étude de la structure électronique a pu être réalisée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons en couplant l'étude de réponse diélectrique obtenue dans la zone des pertes faibles avec les densités d'états électroniques projetées en site et en symétrie sondées grâce aux pertes de coeur.

Les spectres de pertes faibles nous ont permis de mettre en évidence une signature spectroscopique, notée A, caractéristique des groupements de surface. Sur la base de simulations réalisées pour les différentes configurations, nous avons pu montrer que cette structure était caractéristique de groupements de surface en position C1, indépendamment de la nature chimique de ces groupements. Du fait de la sensibilité de l'aspect général des spectres, notamment des intensités relatives des différentes structures présentes, nous avons pu montrer que nos échantillons contenaient une majorité de groupement de surface de type OH. L'étude des densités d'états nous a permis de déterminer l'origine de la structure A, qui se trouve être engendrée par une transition interbande impliquant une hybridation $Ti - d_{z^2} C - p_z$, présente uniquement pour la configuration C1. Au-delà de l'étude de la position et de la nature chimique des groupements de surface, l'étude de la réponse diélectrique du MXene nous a permis de mettre en évidence la sensibilité de ses propriétés optiques à la position des groupements de surface. Ainsi, la conductivité optique dans le visible présente des variations de l'ordre de 40% entre les deux configurations, laissant présager une éventuelle application comme détecteur optique.

L'étude des spectres de coeur nous a permis de confirmer la présence des groupements de surface en configuration C1 grâce à la présence d'une signature spectroscopique au seuil K du carbone, impliquant elle aussi une hybridation $Ti - d_{z^2} C - p_z$. Ce résultat a été corroboré par les structures fines au seuil K du fluor. L'étude du seuil O-K n'est pas pertinente en raison de l'impossibilité de simuler correctement le spectre expérimental en considérant les configurations utilisées jusqu'alors. Ce problème a mis en évidence l'éventualité de phénomènes d'irradiation

dans nos échantillons lors de l'étude par microscopie électronique en transmission. Enfin, l'étude des différents seuils de coeur nous a permis de caractériser l'influence de la nature du traitement chimique utilisé pour l'exfoliation de la phase MAX précurseur, sur la nature des groupements de surface. Les quantifications réalisées à partir des spectres EELS ont montré que le ratio O/F évolue de 1,4 pour le traitement au HF à 3,5 pour le traitement au LiF/HCl, une telle variation pouvant expliquer les changements dans le caractère hydrophile/hydrophobe répertorié dans la littérature pour ces échantillons.

Au vu de l'incapacité à interpréter le spectre expérimental O-K, nous avons caractérisé les phénomènes d'irradiation éventuellement présents dans nos échantillons lors de l'acquisition des spectres de coeur. Pour cela, nous avons enregistré des spectres de pertes faibles pour des temps d'exposition croissants, dans les conditions d'acquisition utilisées pour les spectres de coeur. Cette étude a révélé la sensibilité de nos échantillons dans ces conditions avec pour conséquence la destruction des liaisons OH et la perte d'atomes d'hydrogène. Les changements sur la structure électronique, dus à l'irradiation, ont quant à eux été caractérisés par l'étude des densités d'états électroniques. La perte d'hydrogène entraîne un décalage global des densité d'états projetées sur le site du titane et de l'oxygène vers les plus hautes énergies. Ce décalage entraîne la disparition de la structure A dans le spectre de pertes faibles et modifie le spectre O-K. On peut noter que ce type de phénomène, non discuté dans la littérature des MXenes à notre connaissance, est probablement également présent à faible tension d'accélération.

En guise de perspectives immédiates à ce travail, il nous semblerait important d'étudier l'influence de solutions solides sur le site T, notamment d'un point de vue théorique. En effet, nous avons pu montrer, à travers l'étude de pertes faibles, que notre échantillon était majoritairement constitué de groupements de surface OH. Cependant, les spectres de coeur, et notamment le seuil K du fluor, montrent clairement la présence de groupements de surface F. La situation reste donc floue à ce stade quant à la composition exacte du MXene. Par extension, une étude plus approfondie de l'influence du solvant sur la nature chimique des groupements de surface devra être réalisée. Enfin, l'étude de la structure électronique d'autres composés MXene devra être réalisée pour comprendre par exemple, l'influence du métal de transition ou de l'élément X ainsi que de l'épaisseur du feuillet sur la structure électronique de ces matériaux. A ce titre, des expériences préliminaires réalisées sur des poudres de Ti_2C semblent confirmer la présence de la structure A dans les pertes faibles. En outre, il serait très intéressant, à partir de ces mêmes échantillons, de confirmer la transition vers un état semi-conducteur, prédite par calculs *ab initio*, lors de la transformation des groupements OH en O en utilisant le faisceau électronique pour arracher les atomes d'hydrogène.

Concernant le second objectif de cette thèse, à savoir la synthèse d'un film mince de phase MAX Ti_2AlC , plusieurs paramètres importants ont pu être mis en évidence au-delà de l'obtention du film mince. Premièrement, le choix de la séquence déposée conditionne grandement la qualité du film obtenu. L'empilement donnant les meilleurs résultats s'est avéré être $Ti + Al/AlC$. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance de l'incorporation d'aluminium dans nos couches. A ce stade, le rôle joué par l'aluminium dans la synthèse des phases MAX à base titane est incompris mais semble important. Dans un second temps, nous avons pu mettre en évidence le rôle joué par l'épaisseur et le nombre de couches, le premier gouvernant les phénomènes de diffusion et le second l'orientation préférentielle du film. Enfin, l'étude des mécanismes de synthèse par diffraction des rayons X et microscopie électronique a permis de mieux comprendre les mécanismes conduisant à la formation de films minces de Ti_2AlC fortement texturés lors des recuits. Une interdiffusion entre les couches de $Ti+Al$ et d' AlC intervient tout d'abord conduisant à la formation d'une solution solide, dont la structure est proche de celle de la phase MAX (même groupe d'espace), et conserve la même orientation préférentielle (002) déjà observé après le dépôt. Vers $600^\circ C$, cette solution solide adopte la structure de la phase MAX en conservant cette même orientation préférentielle. L'augmentation de la température jusqu'à 700 ou $750^\circ C$ permet ensuite d'obtenir une texturation encore plus marquée, les films minces obtenus possèdent alors une structure proche de celles de films minces épitaxiés. Devant le succès de la méthode de dépôt par recuit de multicouches $M + Al/AlX$ pour la synthèse des phases MAX 211, nous avons entrepris avec succès la synthèse d'un film mince monophasé de V_2AlC . Cependant, la très faible cristallinité de la phase initiale et/ou la structure cubique centré du vanadium ne permettent pas d'obtenir un film mince texturé.

Malgré l'obtention d'un film mince de phase MAX Ti_2AlC , nous n'avons pas réussi, à ce jour, à obtenir un film mince de MXene. Les conditions de synthèse étant radicalement différentes pour une poudre et pour un film mince. Le principal objectif après ce travail est donc d'élaborer un protocole de synthèse permettant l'obtention d'un film mince de Ti_2C en collaboration avec S. Célérier. Concernant les films minces de phases MAX, une caractérisation de la phase intermédiaire, ainsi que des mécanismes élémentaires de synthèse, tels que le rôle joué par l'incorporation d'aluminium, devront être entrepris afin de pouvoir par la suite améliorer la qualité cristalline du film obtenu. Enfin, la possibilité de réaliser la synthèse de films minces d'un grand nombre de phase MAX (et donc de MXenes) à l'aide de l'approche multicouches devra être confirmé. Une telle étude permettrait également de confirmer le possible rôle de l'orientation préférentielle des couches après dépôt à température ambiante sur celles des films

minces de phase MAX après recuit.

Publications

Site-projected electronic structure of $Ti_3C_2T_x$ MXene resolved at the nanometer scale from core-loss spectroscopy and ab initio calculations, D. Magne, V. Mauchamp, S. Célérier, P. Chartier et T. Cabioch, En cours.

New etching environment (FeF_3/HCl) for the synthesis of two dimensional Ti_3C_2 MXene from Ti_3AlC_2 , G. Rochard, S. Célérier, X. Wang, V. Mauchamp, D. Magne, S. Morisset, P. Chartier, T. Cabioch et C. Coutanceau, En cours.

Spectroscopic evidence in the visible-ultraviolet energy range of surface functionalization sites in the multilayer Ti_3C_2 MXene, D. Magne, V. Mauchamp, S. Célérier, P. Chartier et T. Cabioch, Phys. Rev. B 91, 201409(R) (2015).

Enhanced and tunable surface plasmons in two-dimensional Ti_3C_2 stacks : Electronic structure versus boundary effects, V. Mauchamp, M. Bugnet, E.P. Bellido, G.A. Botton, P. Moreau, D. Magne, M. Naguib, T. Cabioch and M.W. Barsoum, Phys. Rev. B 89,235428 (2014).

Solid solution effects in the $Ti_2Al(C_xN_y)$ MAX phases : synthesis, microstructure, electronic structure and transport properties, W. Yu, V. Mauchamp, T. Cabioch, D. Magne, L. Gence, L. Piroux, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, Acta Materialia 80, 421-434 (2014).

Les objectifs de ce travail sont d'une part d'étudier la structure électronique de carbures de titane bidimensionnels appartenant à la famille des MXènes, et d'autre part de synthétiser des films minces pour caractériser certaines de leurs propriétés. L'étude de la structure électronique a été réalisée sur le système $Ti_3C_2T_2$ avec une attention particulière portée aux groupements de surface T (T=OH, F ou O) en comparant les résultats obtenus par spectroscopie de perte d'énergie des électrons à ceux des calculs *ab initio*. Cette étude, portée à la fois sur les excitations du gaz d'électrons de valence et des électrons de coeur, a permis de mettre en évidence la localisation des groupements de surface, ainsi que leur influence sur la structure électronique du MXène. La comparaison des simulations et des spectres expérimentaux a également permis de caractériser la nature chimique des groupements de surface. Enfin, la limite d'une telle étude est discutée en considérant les phénomènes d'irradiation responsables de la perte d'atomes d'hydrogène. La synthèse d'échantillons modèles nécessite la synthèse préalable d'un film mince de phase MAX précurseur pour le MXène : nous avons choisi la phase Ti_2AlC , précurseur de Ti_2C . La synthèse de Ti_2AlC a été réalisée par recuit *ex-situ* de systèmes multicouches déposés à température ambiante. Les films ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission. Au-delà de l'obtention d'un film mince de Ti_2AlC texturé, cette étude a permis de montrer que la phase recherchée était obtenue via des mécanismes d'interdiffusions induisant la formation d'une solution solide métastable vers 400°C qui se transforme en phase MAX vers 600°C. Enfin, l'application de ce procédé à la phase V_2AlC a permis de montrer l'importance de l'orientation de la phase initiale pour l'obtention d'un film mince texturé.

Mots clés : MXène, Matériaux 2D, spectroscopie de perte d'énergie des électrons, calculs *ab initio*, structure électronique, plasmon, fonction diélectrique, théorie de la fonctionnelle de la densité, microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X, phase MAX, matériau céramique, film mince, pulvérisation magnétron.

The aim of this work is at first to study the electronic structure of bidimensional titanium carbide systems, belonging to the MXene family and also to synthesize thin films of such new materials to characterize their properties. The study of the electronic structure has been performed for the $Ti_3C_2T_2$ MXene with a special attention to the T surface groups by using a combination of electron energy loss spectroscopy and *ab initio* calculations. This study, focused on both valence and core electrons excitations, enabled the identification of the surface group localization, their influence on the MXene electronic structure as well as their chemical nature. The limits of our TEM-based study is also discussed in view of irradiation phenomena which induce the loss of hydrogen atoms. The synthesis of a MXene thin film requires, beforehand, that of a MAX phase thin film : we opted for Ti_2AlC , the precursor for the Ti_2C MXene. The MAX phase thin film synthesis was carried out by *ex-situ* annealing of a multilayer layers. X-ray diffraction experiments and cross-sectional transmission electron microscopy observations show that a highly textured Ti_2AlC thin film is obtained above 600°C after the formation, at 400°C, of a metastable solid solution. Finally, by using the same process for V_2AlC , we demonstrate that the initial phase orientation plays a key role for the texture of the thin film so obtained.

Keywords : MXene, 2D materials, electron energy loss spectroscopy, *ab initio* calculation, electronic structure, plasmon, dielectric function, density functional theory, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, MAX phase, ceramic material, thin film, magnetron sputtering.