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 des Matériaux, Mécanique, Énergétique (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

Présentée par :
Thomas Bilyk

Caractérisation des effets de surface, de désordre et d'empilement de feuillets dans le MXène $Ti_3C_2T_x$ par microscopie électronique en transmission

Directeur(s) de Thèse :
Jérôme Pacaud, Vincent Mauchamp

Soutenue le 05 mars 2021 devant le jury

Jury :

Président	**Damien Jacob**	Professeur, UMET, Université de Lille
Rapporteur	**Philippe Moreau**	Professeur, IMN, Université de Nantes
Rapporteur	**Bénédicte Warot-Fonrose**	Directrice de recherche CNRS, CEMES, Toulouse
Membre	**Jérôme Pacaud**	Maître de conférences, Pprime, Université de Poitiers
Membre	**Vincent Mauchamp**	Professeur, Pprime, Université de Poitiers
Membre	**Thierry Ouisse**	Professeur, LMGP, Université de Grenoble Alpes

Pour citer cette thèse :
Thomas Bilyk. *Caractérisation des effets de surface, de désordre et d'empilement de feuillets dans le MXène $Ti_3C_2T_x$ par microscopie électronique en transmission* [En ligne]. Thèse Milieux Denses, Matériaux et Composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2021. 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 25 mai 2016

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX, MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATÉRIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par

Thomas BILYK

Caractérisation des effets de surface, de désordre et d'empilement de feuillets dans le MXène $Ti_3C_2T_x$ par microscopie électronique en transmission

Directeurs de thèse : **J. PACAUD, V. MAUCHAMP**

Soutenue le 5 mars 2021

Devant la Commission d'Examen

JURY

B. WAROT-FONROSE	Directrice de Recherche, CEMES, Toulouse	Rapportrice
P. MOREAU	Professeur, IMN, Université de Nantes	Rapporteur
T. OUISSE	Professeur, LMGP, Université de Grenoble Alpes	Examinateur
D. JACOB	Professeur, UMET, Université de Lille	Examinateur
V. MAUCHAMP	Professeur, Institut P', Université de Poitiers	Examinateur
J. PACAUD	Maître de conférences, Institut P', Université de Poitiers	Examinateur

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mes proches. À mes parents Pascal et Marie-Claude, envers qui je serai toujours reconnaissant pour leur affection constante, pour l'éducation qu'ils ont su me donner, et les différents traits de caractère dont j'ai pu hériter ou qu'ils ont su cultiver. Sans eux, je ne serais pas la personne que je suis devenu, que ce soit le scientifique ou le citoyen. À mon frère Aloïs, ma sœur Amélia, mon cousin Bastien avec qui j'ai grandi et partagé tant de bons moments. À Salomé, avec qui j'évolue et qui me soutient depuis mes premières années universitaires, sans qui je serais bien seul aujourd'hui. Bien sûr la liste est longue, merci à tous d'avoir toujours été là et de rester proche de moi, d'une façon ou d'une autre.

J'adresse mes remerciements et une gratitude particulière à mes encadrants et directeurs de thèse, Vincent Mauchamp et Jérôme Pacaud, pour m'avoir encadré, supporté et guidé ces dernières années. Les discussions échangées et moments partagés lors de notre collaboration furent très enrichissants pour moi, à la fois sur un plan scientifique, professionnel, mais aussi sur des plans plus transversaux. Merci à eux pour leur soutien constant, leur patience, leur sens du partage de connaissances, et merci d'avoir rendu ces dernières années si riches et agréables.

Je tiens à remercier le personnel de l'Université de Poitiers et de l'équipe éducative de la faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées qui a assuré ma formation universitaire, plus particulièrement mes enseignants de physique avec qui j'ai évolué et passé de bons moments les dernières années. Merci notamment à Patrick Chartier qui fut pour moi un exemple de pédagogie et de relations humaines, à Fabien Paumier qui en licence partageait l'enthousiasme moyen des étudiants pour résoudre les systèmes vibratoires, à Marie-Laure David pour son soutien et son implication. Bien sûr, je remercie le personnel de l'Institut P' qui m'a accueilli pendant ma thèse, dont je peux citer : les directeurs du département de recherche Jean-François Barbot et Sylvain Dubois, ainsi que Béatrice Péguin au secrétariat qui m'ont apporté de l'aide d'un point de vue administratif ; Frédéric Pailloux, pour ma formation en microscopie électronique en transmission ; Anne-Marie Archambault, pour la formation à la préparation d'échantillons et son aide dans ce domaine ; Kévin Dessioux pour ses multiples blagues, dépannages, et notamment le sauvetage d'une clé USB et d'une thèse par la même occasion ; Grégory Abadias, pour avoir supporté un mur mitoyen avec un bureau de trois énergumènes ; Fabrice Berneau pour sa patience avec ces derniers, ainsi que pour les échanges toujours intéressants que j'ai pu partager avec lui. Je remercie enfin Alicia Lecesve de l'école doctorale SIMME qui nous a toujours apporté son soutien et son aide précieuse sur le plan administratif.

Ces travaux de thèse n'auraient pu être menés sans les nombreuses collaborations auxquelles j'ai été associé. Je remercie chaleureusement Stéphane Célérier et Mohamed Benchakar de l'IC2MP pour les échantillons qu'ils nous ont confiés et pour m'avoir fait participer à leurs études. Merci à Jian-Min Zuo et à son équipe de recherche, qui m'a accueilli et avec qui j'ai pu effectuer des expériences capitales pour mes travaux. Je remercie Matthieu Bugnet de nous avoir accueillis à Lyon, pour l'initiation à la microscopie environnementale et à nouveau pour les échanges enrichissants lors de nos visites.

Je tiens particulièrement à remercier Benjamin Bertin et Florent Mignerot avec qui j'ai partagé trois années de survie intensive et toujours avec le sourire, leur soutien pour cette tâche fut très précieux. Dans le même esprit, je remercie Florian Brenet pour les pauses, les repas et soirées partagés depuis quelques années aussi. Ces dernières années auraient été radicalement différentes sans la présence des doctorants de l'AESM, je tiens donc à remercier les différents responsables de l'association qui la font vivre année après année. J'en profite pour remercier à nouveau Salomé d'avoir tant participé pour faire vivre l'association et la bonne entente entre les doctorants. Plus personnellement, merci pour son soutien et ses conseils sur les plans professionnel et relationnel tout au long de mon parcours.

Enfin, je remercie la région Poitou-Charentes/Nouvelle-Aquitaine pour le financement de mes trois années doctorales, ainsi que l'école doctorale SIMME et la bourse ANR MXENE-CAT pour la participation financière apportée pour les différentes missions auxquelles j'ai été associé.

Table des matières

Introduction générale **1**

I Une introduction aux MXènes : structure, propriétés, caractérisation **5**

1 Les Phases MAX - Cristallographie 5

2 MXènes - Synthèse et cristallographie 7

2.1 Synthèse 7

2.2 Cristallographie 9

3 MXènes synthétisés : État de l'art 12

3.1 La chimie des octaèdres 12

3.2 La chimie de surface 13

4 Architecture d'empilements de MXènes : Rôle sur les propriétés 14

4.1 Nature chimique des feuillets (**1**) 14

4.2 Chimie des terminaisons de surface (**2**) 15

4.3 Effets interfeuillets (**3**), (**4**) et (**5**) 16

4.4 Épaisseur de l'empilement (**6**) 16

4.5 Composé hybride ou composite (**7**) 16

4.6 Conclusions et applications des MXènes 16

5 Caractérisation structurale des MXènes 18

5.1 Méthodes de caractérisations usuelles 18

5.2 La caractérisation en microscopie électronique en transmission 18

5.2.1 Microscopie STEM-HAADF 19

5.2.2 Spectroscopie EELS 21

6 Conclusions 22

II Méthodes **25**

1 Spectroscopie EELS et formalismes 26

1.1 Présentation générale de la spectroscopie EELS 26

1.1.1 Spectre de pertes d'énergie dans le $Ti_3C_2T_x$ 27

1.1.2 Excitation des électrons de valence 28

1.1.3 Excitation des électrons de cœur 28

1.2 Géométrie de la diffusion inélastique et section efficace 29

1.2.1 Géométrie de la diffusion 29

1.2.2 Section efficace inélastique doublement différenciée 30
1.3 Pertes de cœur et théorie de Bethe 31
1.3.1 Excitation d'un électron de cœur dans un cristal 31
1.3.2 Effets relativistes 33
1.4 Pertes faibles et formalisme diélectrique 33
1.4.1 Le formalisme diélectrique 33
1.4.2 Effets de surface et de retard 35
1.4.3 La fonction diélectrique dans une approche quantique 36
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité 37
2.1 Éléments de théorie 37
2.1.1 Position du problème 37
2.1.2 Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité . . 38
2.1.3 Potentiels d'échange-corrélation 41
2.1.4 Interprétation des valeurs propres de KS, limites et alternatives à la DFT 42
2.2 Bases de fonctions d'onde et codes utilisés 43
2.2.1 Ondes planes augmentées - *WIEN2k* 43
2.2.2 La méthode PAW - *VASP* 45
3 Diffraction électronique en faisceau parallèle et convergent 47
3.1 Diffraction par une structure cristallographique périodique 47
3.2 Diffraction d'électrons en faisceau convergent 50
3.3 Simulation de clichés de diffraction 52
3.4 Cas à deux ondes 54
4 Considérations expérimentales 56
4.1 Les microscopes utilisés 56
4.1.1 JEOL 2200FS 56
4.1.2 FEI Titan ETEM G2 et Themis Z 57
4.2 Préparation d'échantillons 58
4.3 Effets d'irradiation sur les MXènes 59
4.3.1 L'irradiation en microscopie électronique en transmission 59
4.3.2 Effet d'irradiation en TEM sur le $Ti_3C_2T_x$ à 200 kV 61
4.3.3 Effet d'irradiation en STEM sur le $Ti_3C_2T_x$ à 200 kV 62
5 Conclusions 63

III Analyse à l'échelle du feuillet : caractérisation des effets de surface sur la structure électronique du feuillet 65

1 Structure électronique et fonctionnalisation 66
1.1 Cas du MXène Ti_2CT_x 66
1.2 Cas du MXène $Ti_3C_2T_x$ 67

1.2.1 Structure de bandes . . . 67
1.2.2 Densité d'états et propriétés électroniques . . . 68
2 Modèles structuraux et simulation de pertes de cœur . . . 70
2.1 Les modèles structuraux . . . 70
2.1.1 Traitement du désordre . . . 70
2.1.2 Rôle de la distance entre les feuillets . . . 73
2.2 Positions des terminaisons de surface . . . 75
2.2.1 Présentation des différentes positions . . . 75
2.2.2 Relaxation de structures avec la position *Bridge 1* . . . 76
2.2.3 Relaxation de structures avec la position *Bridge 2* . . . 77
2.2.4 Discussion générale sur le positionnement des groupements de surface . . . 78
2.2.5 Nature des terminaisons . . . 78
2.3 Phénomène d'excitation et simulation . . . 79
2.3.1 Durées de vie et élargissements . . . 79
2.3.2 Interaction électron-trou - Effet de trou de cœur . . . 80
2.3.3 Effets des trous de cœur dans le MXène $Ti_3C_2T_x$ . . . 81
2.3.4 Synthèse sur la simulation de spectre . . . 83
3 Caractérisation de surface de feuillets de $Ti_{n+1}C_nT_x$ . . . 85
3.1 Résultats de simulations dans le système $Ti_3C_2T_x$ . . . 85
3.1.1 Informations au seuil T-K . . . 85
3.1.2 Informations au seuil C-K . . . 86
3.1.3 Origine de la sensibilité de la structure A du C-K . . . 90
3.2 Faits expérimentaux dans le $Ti_3C_2T_x$ . . . 92
3.2.1 Mise en évidence de l'interaction MXène-impureté par STEM-EELS . . . 92
3.2.2 Influence du milieu exfoliant sur le seuil C-K . . . 94
3.2.3 Retour sur une utilisation potentielle des seuils aux groupements de surface . . . 98
3.3 Rôle de l'épaisseur élémentaire des feuillets - Cas du Ti_2CT_x . . . 99
3.3.1 Structure cristallographique du Ti_2CT_2 . . . 99
3.3.2 Évolutions des spectres au sein d'un empilement . . . 100
3.3.3 Simulation - Effet de la terminaison de surface au seuil C-K . . . 101
4 Conclusions . . . 103

IV Caractérisation de l'empilement de feuillets **105**
1 Épaisseur d'empilements de feuillets 2D en (S)TEM . . . 106
1.1 Graphène et autres composés 2D . . . 106
1.1.1 Spectres VEELS et décalage des plasmons . . . 106

1.1.2 Imagerie STEM-HAADF . . . 107
1.2 Empilements de feuillets de MXènes . . . 107
1.2.1 Mesure par STEM-HAADF . . . 107
1.2.2 Spectres VEELS et méthode *Log-Ratio* . . . 108
1.2.3 Stratégie adoptée pour la mesure du nombre de feuillets . . . 110
2 Spectroscopie et diffraction : Sensibilités et possibilités . . . 110
2.1 CBED, PACBED et PCBED . . . 110
2.1.1 Mesure d'épaisseur en CBED . . . 110
2.1.2 Contraintes expérimentales, du CBED au PACBED . . . 111
2.1.3 Simulations numériques et PCBED . . . 112
2.1.4 Sensibilité PCBED aux effets structuraux . . . 113
2.2 Spectroscopie VEELS . . . 114
2.2.1 Paramètres d'intégration de la section efficace sur l'angle solide 115
2.2.2 Effet de symétrie de la maille et de chimie de surface . . . 115
2.2.3 Effet de l'espacement entre les feuillets . . . 116
2.2.4 Effet de l'épaisseur . . . 119
2.3 Synthèse sur les sensibilités théoriques des techniques PCBED et VEELS 120
3 Épaisseur et couplage STEM-HAADF/VEELS/CBED . . . 120
3.1 Description du protocole . . . 120
3.1.1 Protocole expérimental . . . 120
3.1.2 Paramètres d'acquisition . . . 121
3.2 Première analyse HAADF . . . 121
3.2.1 Micrographies HAADF . . . 121
3.2.2 Intensités HAADF relatives des zones sondées . . . 121
3.2.3 Identification d'un saut d'intensité minimal . . . 124
3.3 Étude d'épaisseur par diffraction en faisceau convergent . . . 126
3.3.1 Clichés PACBED expérimentaux . . . 126
3.3.2 Simulations et estimations d'épaisseurs . . . 129
3.4 Mesure de faibles épaisseurs et spectroscopie VEELS . . . 130
3.4.1 Présentation des données expérimentales . . . 130
3.4.2 Comparaison aux simulations et mesure d'épaisseur . . . 132
4 Conclusions . . . 134

V Caractérisation d'un composite $Ti_3C_2T_x$/Co-LDH 135
1 Éléments de contexte . . . 135
1.1 Les MXènes pour la catalyse . . . 135
1.2 Hydroxyde double lamellaire et performances . . . 136
1.3 Synthèse des analyses macroscopiques . . . 137
2 Étude de la synergie des composés par TEM . . . 139

2.1 Arrangement du composé hybride . . . 139
2.1.1 Conservation de l'intégrité du MXène . . . 139
2.1.2 Confirmation de la nature de la phase cobalt . . . 141
2.2 Apport de la spectroscopie EELS dans les pertes de cœur . . . 142
2.2.1 Au cœur des feuillets - Seuils C-K . . . 143
2.2.2 En surface de feuillets - Seuils Ti-$L_{2,3}$ . . . 144
2.2.3 Dans la phase cobalt - Seuils C-K et Co-$L_{2,3}$ . . . 144
3 Stabilité sous le faisceau de la phase Co-LDH . . . 145
4 Conclusions . . . 147

Conclusion générale **149**

Annexes **153**

A Formalismes pour la spectroscopie EELS **155**
1 Pertes de cœur et théorie de Bethe . . . 155
2 Pertes faibles et formalisme de Hubbard . . . 157

B Calculs par DFT : Paramètres de simulation **159**
1 Paramètres convergés pour les différents calculs . . . 159
1.1 Spectroscopie avec *WIEN2k* . . . 159
1.1.1 Pertes de cœur . . . 159
1.1.2 Pertes faibles . . . 160
1.1.3 Rayons de Muffin-Tin . . . 160
1.2 Relaxation avec *VASP* . . . 161

C Mesures d'épaisseur par CBED **163**
1 Mesure d'épaisseur de la phase MAX Cr_2AlC . . . 163
1.1 Préparation d'échantillon . . . 163
1.2 Résultats expérimentaux . . . 164
1.3 Exemples de mesure d'épaisseur par CBED . . . 165
1.3.1 Première zone, relativement épaisse . . . 165
1.3.2 Seconde zone, plus fine . . . 166
1.3.3 Discussion sur l'accord avec la méthode *Log-Ratio* en VEELS . 168
2 Essais de CBED sur le MXène $Ti_3C_2T_x$ . . . 168

Références bibliographiques **171**

Introduction générale

Les matériaux bidimensionnels (2D) représentent un domaine de plus en plus important dans la recherche en physique des matériaux, depuis la première synthèse du graphène en 2004 [1]. Ce matériau aux propriétés exceptionnelles, du fait de sa nature bidimensionnelle fondamentalement nouvelle, trouve des applications potentielles dans de nombreux secteurs [2] et a ouvert la voie à la recherche d'autres composés de ce type. La première voie explorée a été la considération de formes allotropiques bidimensionnelles des éléments des groupes III, IV, V et VI du tableau périodique. De 2004 à 2020, 13 composés élémentaires bidimensionnels de ces groupes ont ainsi été synthétisés : des éléments légers, comme le borophène, aux plus lourds, comme le plumbène ou le bismuthène [3]. Les propriétés d'exception de ces matériaux permettent d'envisager des applications dans les domaines de l'énergie, de l'électronique ou de l'opto-électronique. La possibilité de produire des systèmes 2D avec des éléments lourds offre de nouvelles perspectives sur le plan des propriétés et applications. Cependant, cette opportunité est à mettre en regard avec les problématiques environnementales, sociales et stratégiques du XXI$^{\text{ème}}$ siècle, pour lesquelles la localisation, l'extraction et le recyclage des ressources sont des questionnements essentiels. Une autre voie d'optimisation pour ces matériaux réside alors dans leur fonctionnalisation, soit par la liaison en surface avec d'autres éléments, soit par l'ingénierie des défauts [4]. Le manque de flexibilité chimique apparent de ces matériaux bidimensionnels limite l'optimisation de leurs propriétés pour différentes applications.

L'enthousiasme de la communauté scientifique en sciences de la matière ne s'est pas borné à ces composés 2D élémentaires après la découverte du graphène. Des composés bidimensionnels de natures différentes ont alors été découverts, répondant en partie au défaut de flexibilité chimique des composés élémentaires. Dès 2005, K. S. Novoselov synthétise de la même façon que le graphène les composés 2D suivants : le nitrure de bore hexagonal (h-BN, de l'anglais *hexagonal boron nitride*) ; le disulfure de molybdène (MoS_2) et le disélénure de tellure ($TeSe_2$), regroupés dans la famille des dichalcogénures de métaux de transitions ; ou des oxydes complexes ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$) [5]. D'un côté, le nitrure de bore hexagonal apporte une alternative à deux éléments en conservant des feuillets d'un atome d'épaisseur. De l'autre côté, les dichalcogénures de métaux de transitions représentent une grande famille de composés et apportent ainsi de nombreux composés bidimensionnels à la chimie variable, mais dont l'épaisseur élémentaire d'un feuillet est augmentée d'un à trois plans atomiques.

Dans ce contexte, en 2011, une nouvelle famille de matériaux apparaît : les MXènes. Le procédé de synthèse de ces MXènes diffère des premiers composés 2D : quand ces derniers sont

synthétisés par une simple exfoliation mécanique, les MXènes résultent de la suppression d'un plan d'atomes dans des phases nanolamellaires appelées phases MAX, des composés ternaires découverts dans les années soixante [6]. Ces phases MAX sont organisées en couches de carbures ou de nitrures (X) de métaux de transitions (M) séparées par des plans atomiques, typiquement d'aluminium ou de silicium (A). Cette famille, non étudiée pendant des années, fut reconsidérée en 1996, après les travaux du Pr M. W. Barsoum sur le Ti_3SiC_2 [7]. Les MXènes apparaissent lorsque son équipe propose d'utiliser des phases MAX pour remplacer le graphite aux anodes des batteries au lithium [8], avec l'idée que le lithium puisse se lier aux éléments A présents dans la phase MAX. Les résultats étant peu concluants, une des pistes suivies a été d'instaurer des lacunes aux sites des éléments A pour faire de la place au lithium. Dans cette optique, l'acide fluorhydrique a été utilisé notamment pour réagir avec ces éléments A et produire ces lacunes. À la suite de l'attaque de la phase MAX Ti_2AlC, la poudre présenta un paramètre de maille c de 19.92 Å, contre 13.364 Å pour le Ti_2AlC initial [8]. En reproduisant l'expérience sur du Ti_3AlC_2, une augmentation du paramètre de maille similaire fut observée. Des analyses chimiques ont montré la perte des éléments A, la conservation du rapport Ti/C ainsi que l'insertion de fluor et d'oxygène dans le matériau. De plus, les résultats en microscopie électronique à balayage ou en transmission montrent une structure en feuillets comme l'illustre la figure 1. L'attaque à l'acide fluorhydrique, au lieu de produire des lacunes en éléments A, supprime simplement les plans de ces éléments. Il résulte alors des feuillets désolidarisés, terminés en surface par des ions présents en solution pendant la réaction, essentiellement de l'oxygène, du fluor ou des groupements hydroxyles. Ces terminaisons seront notées T par la suite.

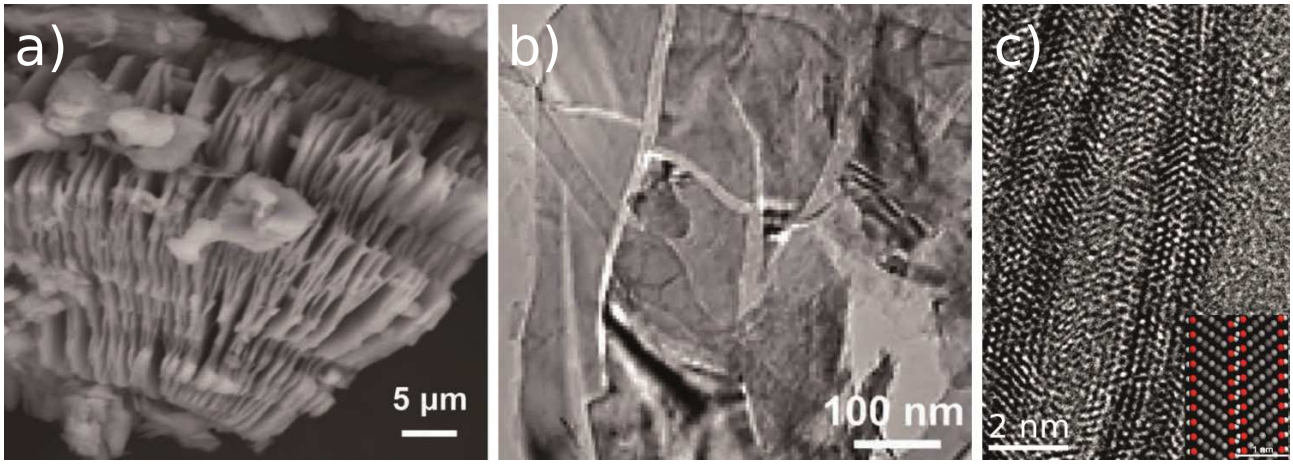


FIGURE 1 – Micrographies électroniques a) à balayage (SEM, de l'anglais *Scanning electron microscopy*) d'un échantillon de MXène $Ti_3C_2T_x$ exfolié à l'acide fluorhydrique, b) en transmission d'empilements de feuillets déposés sur une peau de carbone et c) en transmission à haute résolution de feuillets vus sur la tranche, illustrant la séparation des feuillets. Insert : maille cristallographique utilisée pour la première simulation de la structure électronique d'un MXène. Adapté de l'article rapportant la première synthèse des MXènes de M. Naguib *et al.* [9].

Le matériau résultant de l'attaque chimique fut nommé MXène en analogie au graphène. La naissante famille des MXènes est constituée de feuillets de carbures ou nitrures de métaux de transitions de quelques plans atomiques d'épaisseur. Ces matériaux jouissent d'une grande flexibilité chimique issue de celle des phases MAX. Cette flexibilité est renforcée par le choix de l'attaque chimique, qui dicte les populations en surface de leurs feuillets, la nature des ions intercalés entre les feuillets et, par voie de conséquence, la distance entre ceux-ci dans les empilements. Les MXènes présentent alors l'avantage d'être modifiables par le biais de nombreux leviers. Les travaux présentés dans ce document se focalisent sur le MXène $Ti_3C_2T_x$, qui reste le plus étudié. Il est par ailleurs souvent présenté comme une argile conductrice, un mélange de propriétés original [10]. La nature chimique des éléments M et X étant fixée, de nombreux paramètres structuraux restent accessibles pour modifier le MXène, tels que les fonctionnalisations de surface, les espèces intercalées entre les feuillets, ou bien, pour un empilement de feuillets, l'espace entre ceux-ci et l'épaisseur totale de l'empilement. Comme pour les matériaux élémentaires bidimensionnels, et comme il sera discuté dans le premier chapitre de ce document, les propriétés des MXènes sont très dépendantes de ces paramètres. Leurs caractérisations et l'analyse de leurs effets sur les propriétés des MXènes sont donc essentielles pour une optimisation rationnelle de ceux-ci en vue de répondre à diverses applications.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'établir des protocoles de caractérisation permettant d'apprécier les divers paramètres structuraux d'un empilement de feuillets de $Ti_3C_2T_x$. L'idée majeure est de sonder la structure électronique du composé et de l'utiliser comme un marqueur de l'évolution de ces paramètres, par microscopie électronique en transmission (TEM, de l'anglais *Transmission electron microscopy*). Associée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, de l'anglais *Electron energy loss spectroscopy*), la microscopie électronique en transmission permet de sonder la chimie et la structure électronique du matériau, d'une façon analogue à la spectroscopie d'absorption des rayons X. L'interprétation quantitative des spectres EELS requiert l'appui de techniques de calcul de structure électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais *Density functional theory*) se révèle alors un outil précieux, car elle permet de simuler ces spectres avec un contrôle total sur la structure de l'empilement. Il est alors possible de relier des variations de la structure électronique sondée expérimentalement à des modifications structurales. Par ailleurs, dans le domaine de la caractérisation structurale d'un matériau, la diffraction permet de déduire des informations sur sa cristallographie. Au-delà de la simple vérification de la structure hexagonale du MXène par diffraction en faisceau parallèle, la diffraction en faisceau convergent (CBED, de l'anglais *Convergent beam electron diffraction*) permet une étude plus fine et quantitative de la structure d'un échantillon. Les simulations dynamiques par la méthode des ondes de Bloch permettent l'analyse de tels clichés CBED, à nouveau dans l'optique d'utiliser les informations accessibles comme marqueurs de paramètres structuraux. La microscopie électronique en transmission associée à l'utilisation de ces techniques apporte donc une caractérisation locale des paramètres structuraux d'empilements de feuillets bidimensionnels de carbures de titane.

Le contexte de l'étude sera présenté dans un premier chapitre en introduisant le matériau, son précurseur et la pertinence de sa caractérisation par microscopie électronique en transmission. Les techniques de microscopie électronique et de simulation associées seront présentées au second chapitre. Le troisième chapitre soulignera l'appui que les calculs DFT peuvent apporter dans l'étude de données EELS dans le domaine des pertes de cœur, données qui fournissent un accès à des informations à l'échelle du feuillet isolé. La possibilité de différencier des effets en surface et au cœur des feuillets sera en particulier abordée, justifiant le couplage EELS-DFT pour l'étude de ces matériaux. À la suite de ces analyses à l'échelle du feuillet, le quatrième chapitre portera sur la caractérisation d'empilements de feuillets du MXène $Ti_3C_2T_x$. Cette caractérisation sera effectuée par une approche couplant imagerie STEM-HAADF (*Scanning TEM-High angle annular dark field*), diffraction électronique quantitative et spectroscopie de perte d'énergie des électrons dans le domaine des pertes faibles. Les résultats de ces deux derniers chapitres permettent une caractérisation à différents niveaux des empilements de MXènes. La pertinence de ces caractérisations sera alors illustrée dans le dernier chapitre avec l'étude d'un composite où le MXène $Ti_3C_2T_x$ est utilisé comme support pour un hydroxyde double lamellaire de cobalt (Co-LDH, de l'anglais *Layered double hydroxide*), un catalyseur pour la réaction de dégagement d'oxygène (OER, de l'anglais *Oxygen evolution reaction*), à partir de l'eau. Une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats de l'étude et les perspectives qui en découlent.

Chapitre I

Une introduction aux MXènes : structure, propriétés, caractérisation

Le système étudié lors de cette thèse fait partie d'une famille de matériaux à l'interface entre matériaux nanolamellaires et matériaux bidimensionnels. Une discussion sur la cristallographie de ces composés, sur l'état de l'art de leur synthèse, sur leur complexité structurale, ainsi que sur les méthodes de caractérisation usuelles appliquées est proposée dans ce premier chapitre pour comprendre les problématiques et enjeux inhérents à leur étude.

1 Les Phases MAX - Cristallographie

Les MXènes sont obtenus par l'exfoliation des plans A qui relient les plans d'octaèdres M_6X dans les phases MAX. Ces dernières cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$, leurs mailles élémentaires sont donc hexagonales. La figure I.1 représente les mailles élémentaires de trois phases MAX à base titane et illustre la structure de ces composés en feuillets de carbures de titane séparés par des plans d'aluminium. La dénomination phase MAX est issue de leur formule chimique $M_{n+1}AX_n$, où l'on retrouve **M** un métal de transition, **A** un élément du groupe A, qui correspond historiquement aux colonnes IIIA et IVA, mais ayant été étendu par la suite, **X** du carbone ou de l'azote et enfin n un entier compris entre un et trois.

Le matériau est organisé en un empilement de feuillets de n plans d'octaèdres M_6X, d'une épaisseur de quelques dixièmes à quelques nanomètres en fonction de la valeur de n, intercalés entre des plans d'éléments A. Les feuillets sont typiquement composés d'une, deux ou trois couches d'octaèdres M_6X. Les formules chimiques des composés sont alors respectivement $M_2A_{(1)}X_{(1)}$, $M_3A_{(1)}X_2$ et $M_4A_{(1)}X_3$. Ces différentes phases MAX sont alors dénommées respectivement 211, 312 et 413, tel que représenté sur la figure I.1, dans le cas de carbures de titane [11].

La maille élémentaire des phases MAX présente un caractère très anisotrope, avec un rapport c/a qui varie de 4 pour d'une phase MAX 211, à 8 pour une phase MAX 413. Les coordonnées des atomes, positions de Wyckoff, dans les mailles des phases MAX de différentes stœchiométries,

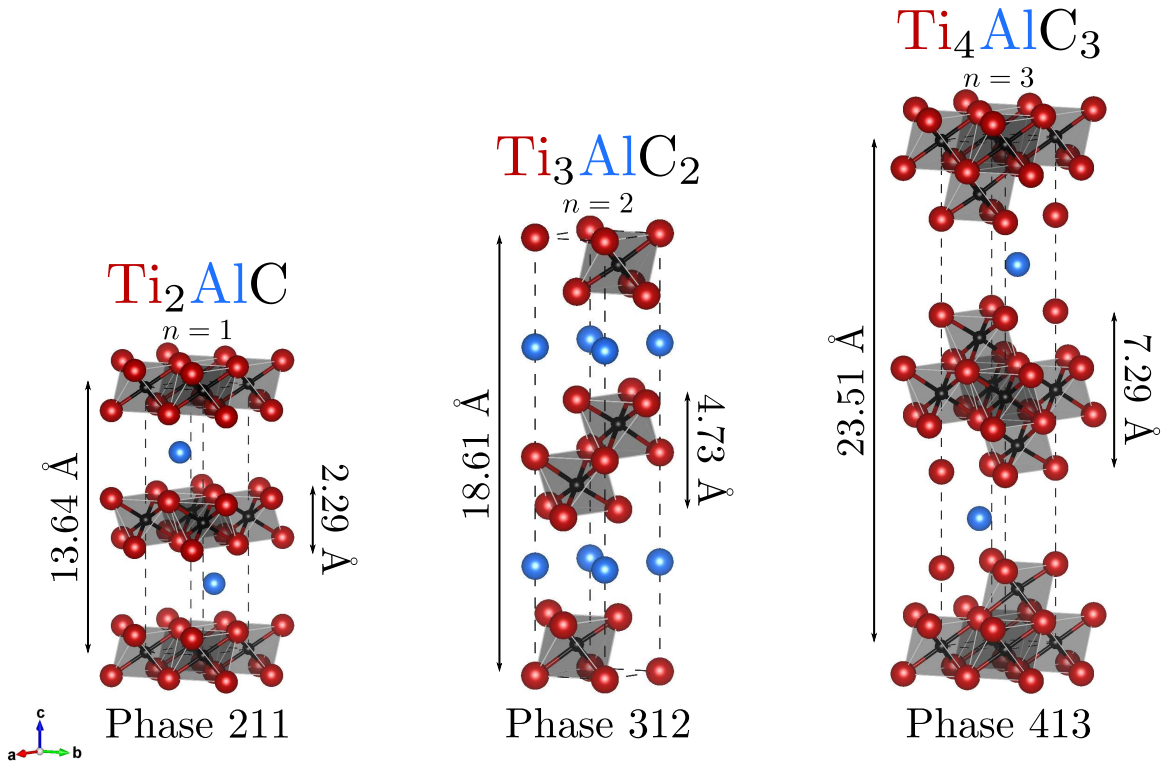


FIGURE I.1 – Représentation des structures cristallographiques des phases MAX Ti_2AlC, Ti_3AlC_2 et Ti_4AlC_3. Les mailles élémentaires sont représentées en tirets noirs. Les structures sont issues de la référence [11].

discutées au paragraphe précédent, sont présentées dans le tableau I.1. Les métaux de transition présentent un paramètre libre suivant z, *i.e.* la direction c du cristal, tout comme les éléments X dans les phases 312 et 413. Le nombre d'atomes non équivalents est donc de 3 pour une phase MAX 211, 4 pour une phase MAX 312, avec l'ajout d'un atome du métal de transition, et 5 pour une phase MAX 413, avec l'ajout d'un atome de l'élément X.

	211	312	413
M	4f $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{M_1}\right)$	4f $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_M\right)$ 2a $(0, 0, 0)$	4e $(0, 0, z_{M_1})$ 4f $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{M_2}\right)$
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 $(0, 0, 0)$	4f $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_X\right)$	4f $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_{X_1}\right)$ 2a $(0, 0, 0)$

TABLEAU I.1 – Positions de Wyckoff des éléments des phases MAX 211, 312 et 413.

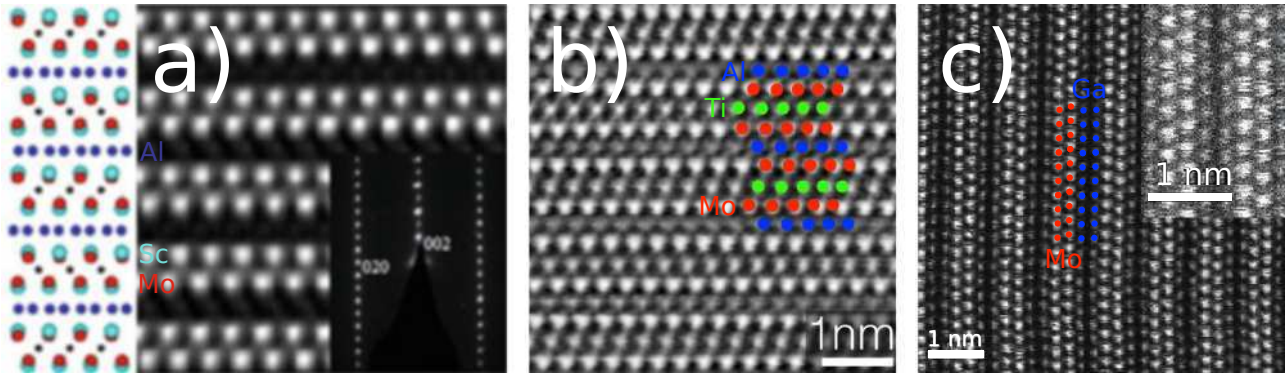


FIGURE I.2 – Micrographies STEM-HAADF en haute résolution observées suivant les directions [100] de a) la phase *i*-MAX $(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$ [12], b) la phase *o*-MAX Mo_2TiAlC_2 [13] et c) la phase Mo_2Ga_2C [14].

Afin de modifier les propriétés des phases MAX, un mélange de plusieurs éléments M aux sites des métaux de transitions, ou de plusieurs éléments A entre les feuillets ou un mélange de carbone et d'azote aux sites X peuvent être considérés. Plusieurs résultats à ces mélanges ont été répertoriés : i) Solutions solides aux sites M/A/X [15] ; ii) Solutions solides dans des plans d'éléments M, ordonnées selon l'axe *c*, la phase est dénommée *o*-MAX (de l'anglais *out of plane*) [16] ; iii) Solutions solides ordonnées dans les plans M, la phase est dénommée *i*-MAX (de l'anglais *in plane*), dont le groupe d'espace peut changer [12].

De plus, des phases cristallographiquement proches des phases MAX, avec plusieurs plans d'éléments A [14] ou bien des atomes de carbone entre les feuillets de la phase ont été synthétisées [17], élargissant la famille des composés de carbures de métaux de transitions nanolamellaires. La figure I.2 présente des micrographies en STEM-HAADF de différents composés plus complexes que les phases MAX, tels qu'abordés dans le paragraphe précédent.

2 MXènes - Synthèse et cristallographie

2.1 Synthèse

Dans les phases MAX, la liaison M-X est plus forte que la liaison M-A [18]. Ceci permet d'attaquer et de briser préférentiellement ces dernières liaisons, en conservant les feuillets d'octaèdres. Ce procédé de suppression des plans d'éléments A, qui lient initialement les feuillets d'octaèdres entre eux, est nommé « exfoliation ». Lors de l'exfoliation chimique, les ions T présents en solution, typiquement de l'oxygène, des groupements hydroxyles, du fluor ou du chlore, se lient avec les atomes M dont la liaison M-A a été rompue. Si l'exfoliation est contrôlée et ne brise que les liaisons M-A, il en résulte des feuillets d'octaèdres, terminés par des groupements T. La figure I.3 schématise le processus d'exfoliation chimique. La formule chimique résultante

des feuillets est communément écrite : $M_{n+1}X_nT_x$, avec en général, $x \approx 2$. Comme plusieurs terminaisons coexistent, une forme plus rigoureuse du terme T_x serait : $T^1_{x_1}...T^m_{x_m}$, avec T^i, les différentes terminaisons de surface et x_i leurs coefficients stoechiométriques.

Le choix du milieu exfoliant est un paramètre primordial de la synthèse. Les populations en surface, la sensibilité à l'oxydation, la facilité de « délamination », *i.e.* de séparation des feuillets, la nature des espèces chimiques et du nombre de couches d'eau intercalées ainsi que les dimensions ou la qualité cristalline des MXènes produits dépendent fortement de ce paramètre de synthèse [19]. L'acide fluorhydrique, HF, est le premier exfoliant ayant permis l'exfoliation sélective de la phase MAX Ti_3AlC_2 [9]. La dangerosité de l'acide, son impact environnemental et la formation d'un MXène difficile à délaminer et contenant des défauts a porté la recherche vers la quête d'autres exfoliants, plus doux. Dans cet objectif, une première possibilité est de considérer une concentration plus basse en HF. Dès 2014, le difluorure d'ammonium, NH_4HF_2, est considéré et permet de produire du $Ti_3C_2T_x$ [20]. Des milieux similaires comme le bifluorure de potassium, KHF_2, et de sodium, $NaHF_2$, sont proposés en 2017 [21]. Une synthèse à base de fluorure de fer et d'acide chlorhydrique, de formule FeF_3+HCl a de plus été proposée [22].

L'acide chlorhydrique mélangé au fluorure de lithium, LiF+HCl, s'est imposé comme principal concurrent à l'acide fluorhydrique. L'exfoliant, proposé par M. Ghidiu en 2014, produit

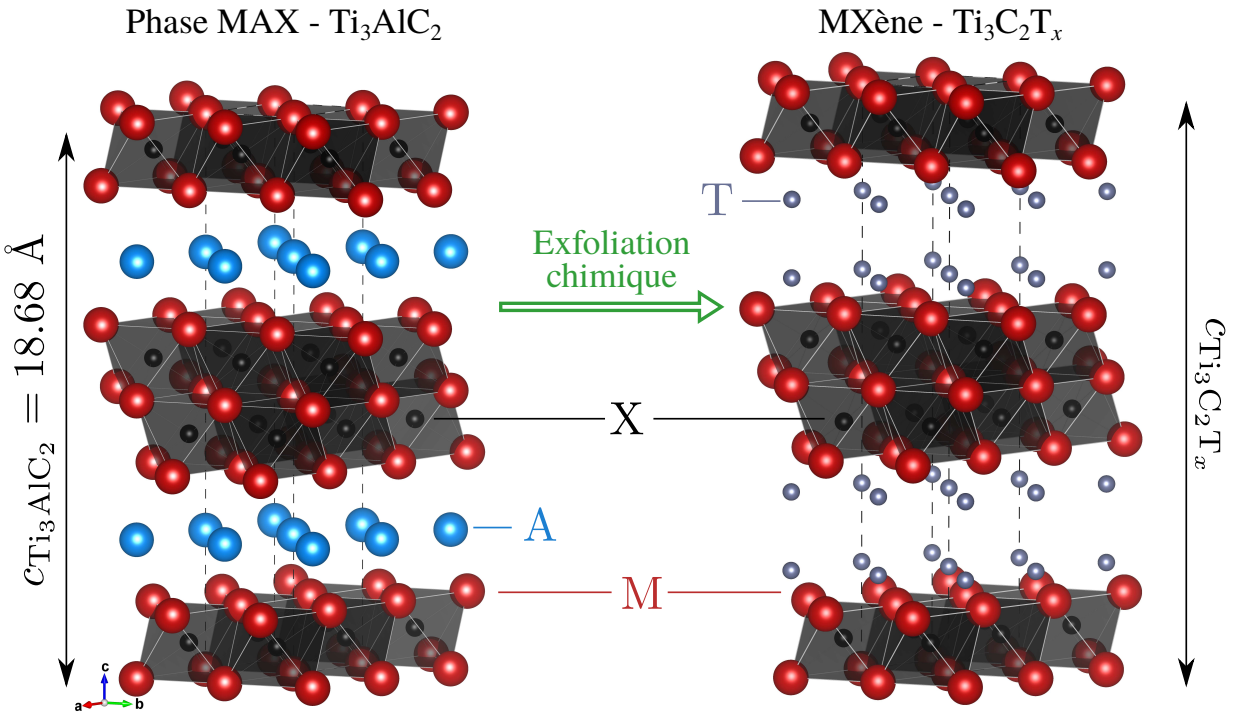


FIGURE I.3 – Représentation des mailles $2 \times 2 \times 1$ du Ti_3AlC_2 (gauche) et $Ti_3C_2T_x$ (droite) comme exemples respectivement d'une phase MAX 312 et du MXène résultant de son exfoliation. Les mailles élémentaires sont représentées en pointillés. La valeur de $c_{Ti_3C_2T_x}$ dépend des conditions d'exfoliation et varie typiquement entre 20 et 25 Å.

des feuillets plus grands du fait de conditions d'exfoliations plus douces [10]. Par ailleurs, l'intercalation d'ions Li^+ stabilise des couches d'eau entre les feuillets et rend la délamination plus simple [23]. L'exfoliation plus douce implique quelques revers comme une exfoliation non totale de la phase MAX [24]. La méthode requiert donc un processus de purification supplémentaire basé sur des centrifugations répétées et la récupération finale de la suspension (en l'anglais *slurry*) de $Ti_3C_2T_x$ en surface. À la fin de cette synthèse, le MXène peut être conservé en solution concentrée ou bien séché afin d'être conservé sous forme de films. La conservation en films limite l'oxydation qui est rapide en milieu aqueux.

Les MXènes observés au cours de cette thèse sont des carbures de titane et principalement le $Ti_3C_2T_x$. La synthèse des phases MAX Ti_3AlC_2 précurseurs fut effectuée à l'institut P' par P. Chartier. L'exfoliation de ces phases MAX avec différents exfoliants s'est effectuée à l'Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers, l'IC2MP, notamment par les doctorants M. Benchakar et L. Loupias sous la direction de S. Célérier.

2.2 Cristallographie

La figure I.4 présente des micrographies STEM-HAADF en haute résolution des MXènes résultants de l'exfoliation des phases *i*-MAX, *o*-MAX et Mo_2Ga_2C de la figure I.2. La micrographie I.4.b) est effectuée avec le faisceau électronique perpendiculaire à l'axe *c* des phases observées. Dans le cas de la figure I.4.c), la courbure en bordure de feuillet permet aussi une observation sur la tranche. Outre le contraste qui met en avant les plans ordonnés en métaux de transitions, la micrographie I.4.b) apporte des informations sur la transformation de la cristallographie de la phase MAX au MXène. L'exfoliation a pour effets : de supprimer les plans d'élément A en conservant l'organisation en couches d'octaèdres dans les feuillets ; de produire ainsi des feuillets désolidarisés, qui présentent des distances variables entre eux à la fois d'un couple de feuillets à un autre, mais aussi le long de deux feuillets voisins ; d'induire une répartition aléatoire des terminaisons aux surfaces des feuillets.

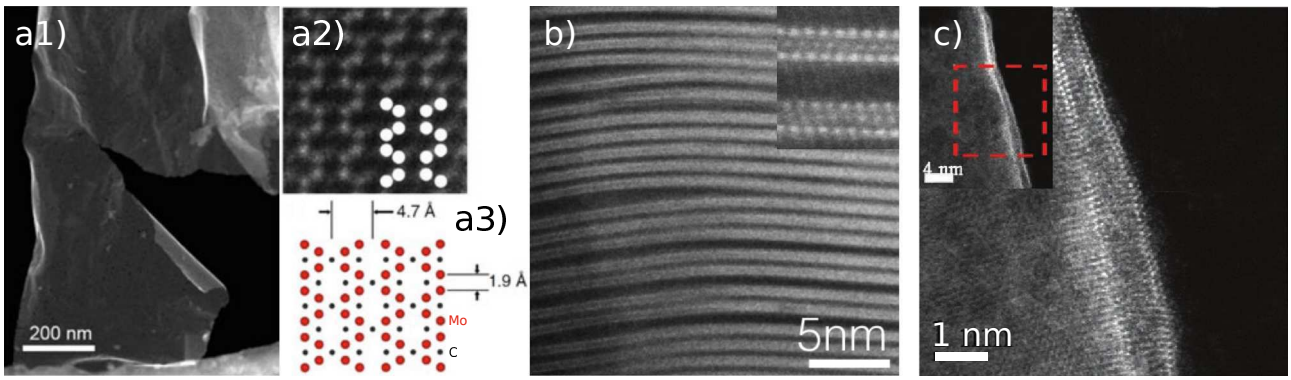


FIGURE I.4 – Micrographie STEM-HAADF en haute résolution des MXènes a) $Mo_{1.33}CT_x$ [12], b) $Mo_2TiC_2T_x$ [13] et c) $Mo_2C_2T_x$ [14].

a	b	c	α	β	γ
3.057 Å	3.058 Å	19.59 Å	91.54 °	87.63 °	119.94 °

TABLEAU I.2 – Paramètres cristallographiques du $Ti_3C_2T_x$ synthétisé par voie HF et obtenu par affinement Rietveld durant la thèse de Damien Magne [25].

En 2014, la première détermination de la structure du $Ti_3C_2T_x$ par analyse de la fonction de distribution de paire a été effectuée par diffraction des rayons X sur synchrotron par C. Shi et ses collaborateurs [26]. L'analyse a permis une description du MXène dans une structure du groupe d'espace $P6_3/mmc$, comme la phase MAX précurseur. Des travaux menés au laboratoire pendant la thèse de D. Magné ont permis de déterminer les paramètres cristallographiques présentés dans le tableau I.2 pour la phase $Ti_3C_2T_x$, par l'affinement Rietveld de diffractogrammes de rayons X [25]. La structure hexagonale des phases précurseurs est partiellement conservée et présente une légère distorsion triclinique. Des calculs de densité d'états électroniques (DOS, de l'anglais *Density of states*) ont été effectués sur cette maille triclinique, ainsi que sur une maille hexagonale du groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec des paramètres de maille similaires. Le résultat de ces calculs, présenté en figure I.5, soutient que les deux modèles structuraux sont équivalents pour la description de la structure électronique du matériau, du point de vue de

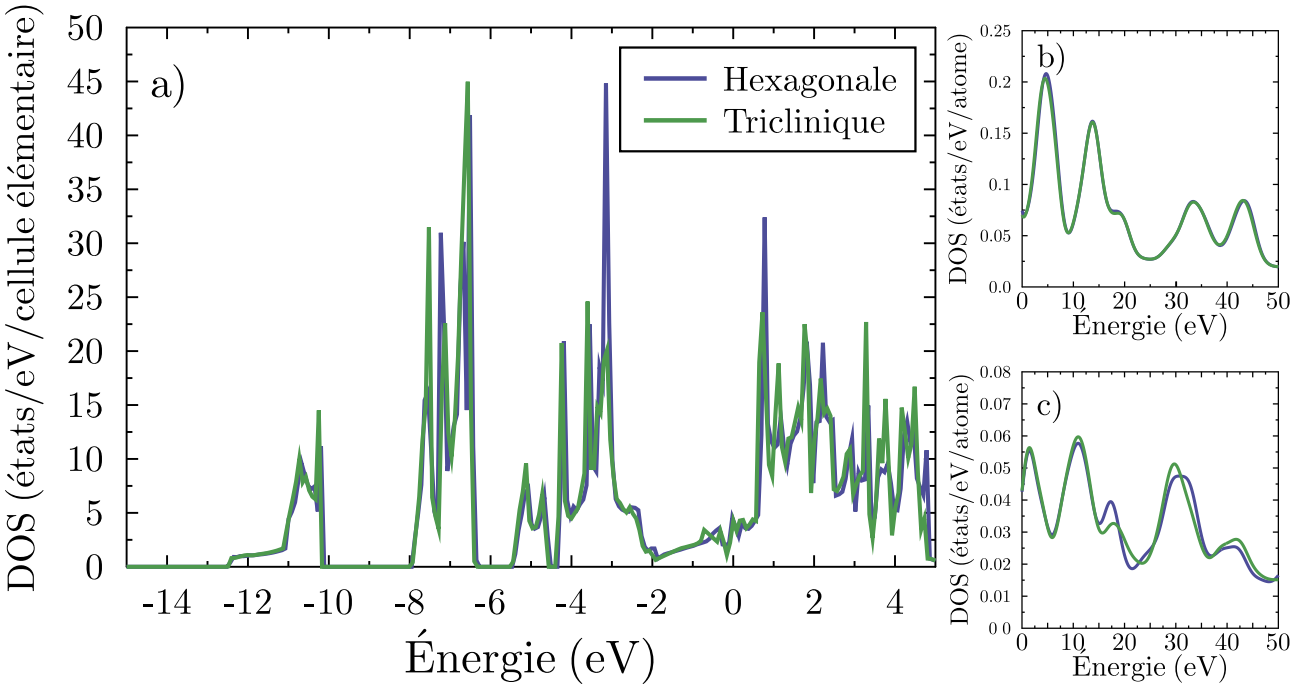


FIGURE I.5 – Densité d'états électroniques a) totale autour du niveau de Fermi et b-c) respectivement partielles correspondant aux états p du carbone et du fluor entre 0 et 50 eV au-dessus du niveau de Fermi, dans le $Ti_3C_2F_2$.

la densité d'états totale comme des densités d'états partielles. Ceci est très important pour la simulation de données EELS qui repose essentiellement sur ces DOS. Dans ce qui suit, les MXènes seront donc décrits dans une structure hexagonale, beaucoup plus symétrique et permettant un gain de temps de calcul significatif. Elle permet par exemple de diminuer de 14 à 4 le nombre d'atomes non équivalents dans la maille élémentaire.

En outre, l'attaque chimique a un effet sur les populations en surface [27], mais aussi sur les distances interfeuillets. En effet, les ions positifs présents en solution, voir la figure I.6, ont tendance à stabiliser les couches d'eau entre les feuillets. Ainsi, on constate une modification de la distance entre les feuillets, ce qui induit une variation du paramètre c, typiquement de 25 à 30 Å, pour un taux d'humidité variant de 5 à 95 %[23].

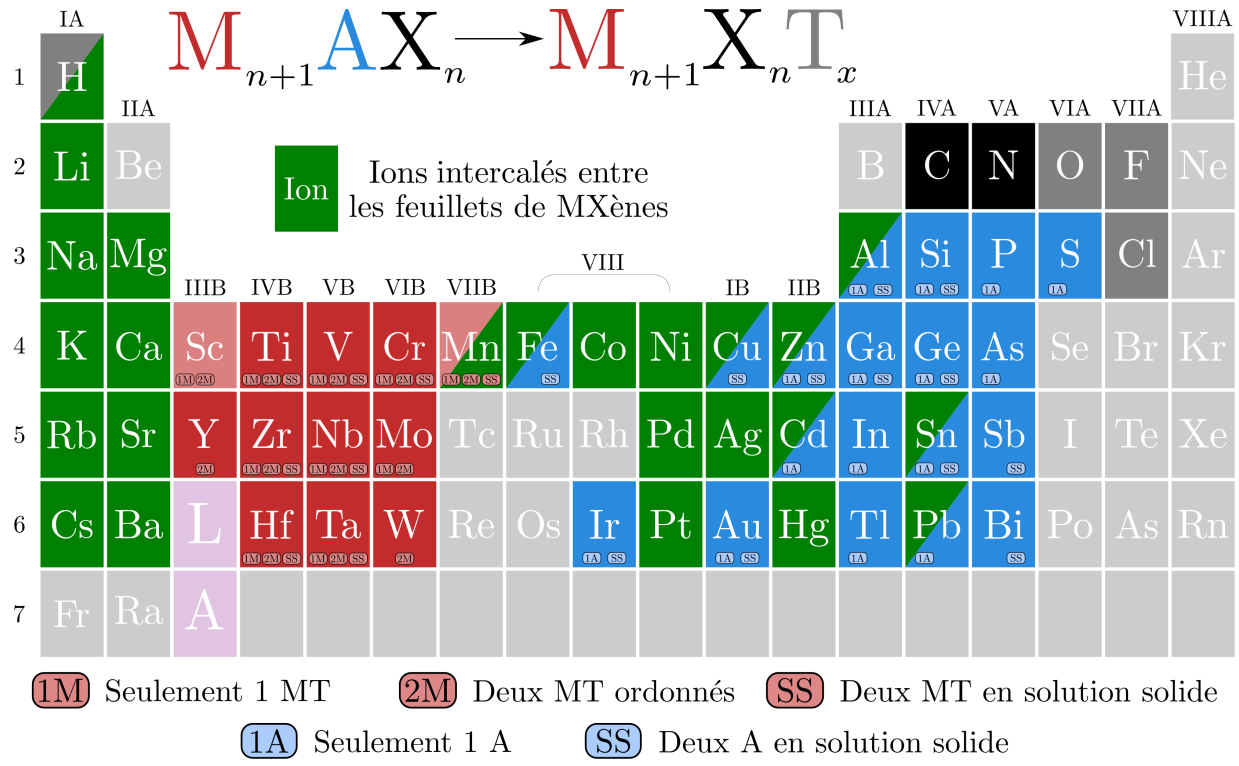


FIGURE I.6 – Tableau périodique présentant les éléments rapportés dans la synthèse de différents phases MAX et MXènes. Les métaux de transition M sont présentés en rouge, le scandium, le manganèse et le lutécium (non représenté), en rouge pâle, sont présents uniquement dans la synthèse de phases MAX. Le groupe A est représenté en bleu. Les terminaisons de surface des MXènes (typiquement F, O, OH, Cl) sont présentées en gris foncé et les ions intercalés en vert. Les indications 1M, 2M et SS montrent respectivement la possibilité de former une phase MAX avec le métal de transition comme seul élément M, en mélange ordonné ou en solution solide avec un autre métal de transition. De même, les indications 1A et SS présentent les possibilités d'avoir l'élément comme seul élément A ou en solution solide avec un autre élément A. Figure adaptée de Anasori *et al.* [8]

3 MXènes synthétisés : État de l'art

3.1 La chimie des octaèdres

Plus de 150 phases MAX ont vu le jour en l'espace d'une vingtaine d'années [29, 30]. La figure I.6 présente les différents éléments recensés dans la constitution de ces phases. Cette diversité apporte un avantage considérable aux MXènes par rapport aux autres matériaux 2D : une très large diversité chimique au cœur des feuillets modulant leurs propriétés. À ce jour, les synthèses d'une trentaine de MXènes qui diffèrent par les éléments M et X ont été rapportées [8]. La figure I.6 souligne également la diversité chimique et structurale des MXènes synthétisés à l'heure actuelle. Elle repose sur la nature des éléments M et de l'élément X, des terminaisons T aux surfaces, et des ions et molécules intercalés. La possibilité de faire varier l'épaisseur des feuillets, voir figure I.7, enrichit cette diversité structurale.

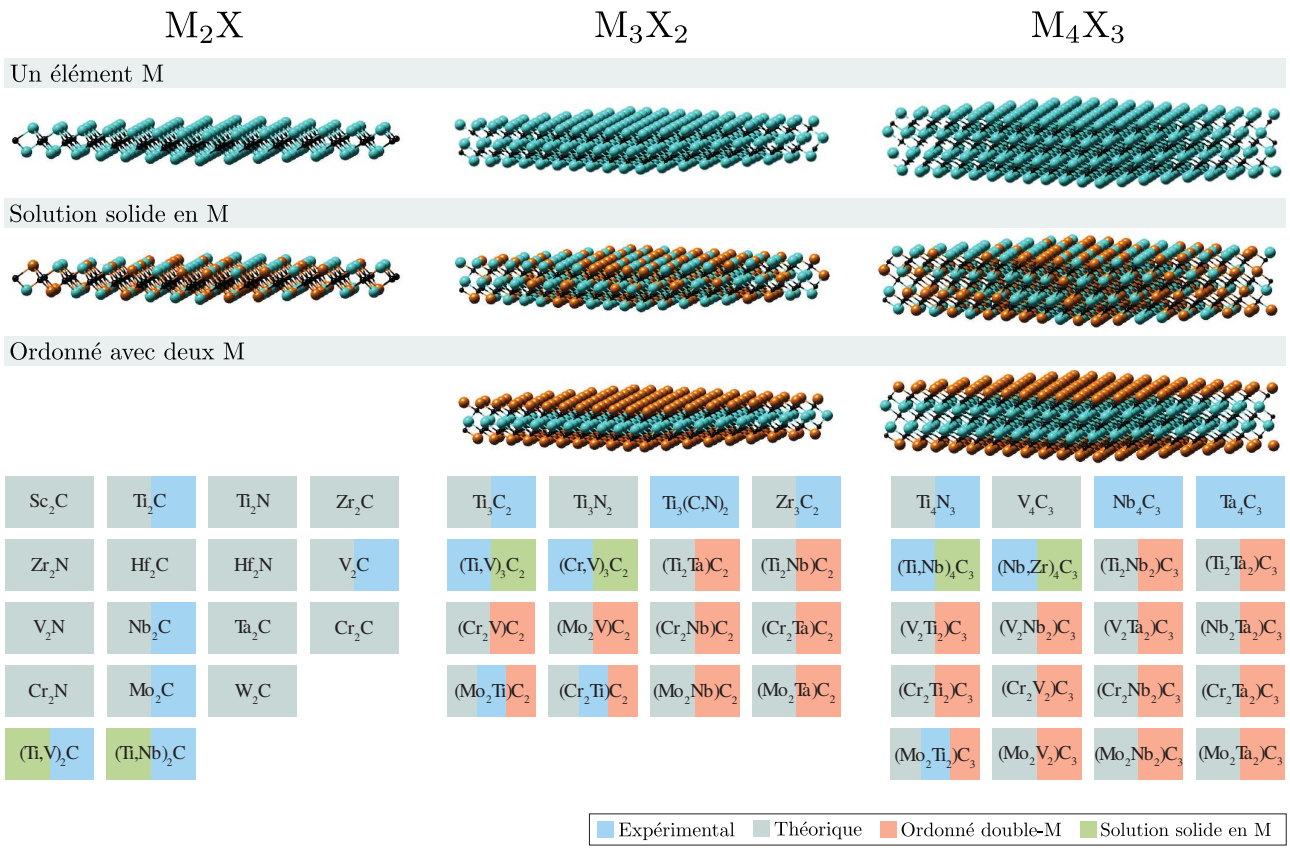


FIGURE I.7 – Figure traduite de l'article de revue d'Anasori *et.al.* [28]. Les MXènes synthétisés actuellement sont des M_2X, M_3X_2 ou M_4X_3. Des mélanges en éléments M peuvent produire des systèmes ordonnés ou des solutions solides. Les différents MXènes rapportés expérimentalement, par calcul, en systèmes ordonnés ou en solutions solides en date de la revue (2017) sont présentés en bas de la figure. Pour des raisons de clarté, seulement les empilements des couches d'octaèdres sont présentés.

Enfin, si les liaisons M_1-A d'une phase MAX présentant deux types de métaux de transition sont plus faibles que les liaisons M_2-A, une exfoliation sélective des métaux de transition des *i*-MAX, peut produire des MXènes aux lacunes ordonnées, comme le $Mo_{1.33}C$ [12, 31] obtenu à partir de la phase $(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$ et présenté en figure I.4.a), ou le $W_{1.33}C$ [32]. Ceci implique une nouvelle possibilité cristallographique modulant les propriétés du matériau. Un dernier point qui permet d'aboutir à des MXènes différents est l'exfoliation de phases nanolamellaires proches des phases MAX, comme dans le cas du Mo_2Ga_2C [14] présenté en figure I.2.c), ou de la phase $Zr_3Al_3C_5$ pour produire le MXène $Zr_3C_2T_x$ [33]. Ainsi, l'intérêt de produire de nouveaux MXènes, souvent mis en avant par DFT, amène à considérer de nouveaux précurseurs.

3.2 La chimie de surface

À cette diversité dans la chimie des octaèdres, issue du choix de la phase MAX précurseur, s'ajoute le choix de l'attaque chimique qui joue sur la chimie de surface et interfeuillet des MXènes. Comme l'illustre le tableau I.3, les proportions en groupements terminaux varient significativement entre les exfoliants HF et LiF+HCl, avec une forte augmentation du taux de fluor pour le solvant le plus concentré en HF par exemple. Par ailleurs, les feuillets sont reliés par des interactions faibles, il est donc possible d'intercaler des molécules pendant la synthèse [34], mais aussi de modifier le nombre de couches d'eau entre les feuillets en contrôlant l'humidité relative [23], ainsi que de désorber des terminaisons de surface, par recuit par exemple, afin de contrôler les populations en surface [35]. L'exemple de ces différentes possibilités, parmi d'autres, démontre la capacité de modification des propriétés d'un MXène donné après sa synthèse.

MXène	Condition	Ratio F/Al initial	Composition du MXène	Somme des T	Fraction de Ti oxydés
Ti_3C_2-HF10	douce	21	$Ti_3C_{2.08}O(i)_{0.81}O(ii)_{0.23}(OH)_{0.19}F_{0.61}$	1.85	9.8 %
Ti_3C_2-HF48	dure	98	$Ti_3C_{2.03}O(i)_{0.43}O(ii)_{0.06}(OH)_{0.30}F_{1.34}$	2.13	9.4 %
Ti_3C_2-Li-24/25	douce	12	$Ti_3C_{1.94}O(i)_{0.71}O(ii)_{0.23}(OH)_{0.17}F_{0.75}$	1.86	14.3 %
Ti_3C_2-Li-72/60	dure	12	$Ti_3C_{1.86}O(i)_{0.81}O(ii)_{0.19}(OH)_{0.16}F_{0.70}$	1.86	13.3%
Ti_3C_2-Fe-24/25	douce	12	$Ti_3C_{2.03}T_x$	nd	48.1 %
Ti_3C_2-Fe-72/60	dure	12	$Ti_3C_{1.99}T_x$	nd	46.7 %

Tableau I.3 – Résumé des conditions de synthèses et de quantifications XPS (de l'anglais *X-ray photoelectron spectrometry*) pour les MXènes synthétisés par l'IC2MP [19]. Les labels attribués aux MXènes dénotent : le pourcentage massique d'acide fluorhydrique dans le cas d'exfoliation à l'acide fluorhydrique et le temps et la température d'exfoliation pour les autres exfoliants. Ces paramètres sont de 24 h et 25 ° C pour l'exfoliation à l'acide fluorhydrique. Pour le LiF+HCl, l'exfoliant est préparé en diluant 0.8 g de LiF dans 9 M d'acide chlorhydrique. Pour le FeF_3+HCl, l'exfoliant est préparé en diluant 1.716 g de FeF_3 dans 9 M d'acide chlorhydrique. Pour les quantifications d'oxygène, les labels (i) et (ii) désignent deux positions possibles en surface pour les atomes d'oxygène. Tableau issu de [19]. (nd : non déterminé)

L'utilisation récente d'acides de Lewis sous forme de sels fondus (en anglais *Lewis acidic molten salts*) permet d'élargir la chimie de surface des MXènes en formant des MXènes aux surfaces complètement terminées en chlore [36]. En plus de ce résultat important permettant un contrôle total sur la chimie de surface des MXènes, l'utilisation de sels fondus a rendu possible l'exfoliation de phases MAX présentant du silicium, du gallium ou du zirconium en élément A [37]. L'excellent article de V. Kamysbayev et ses collaborateurs va plus loin dans l'optimisation des MXènes synthétisés par cette voie [38]. L'utilisation de solvants d'halogénures de métaux alcalins fondus permet de faire réagir les MXènes $Ti_3C_2Cl_2$ et $Ti_3C_2Br_2$ en dispersion avec différents composés. Par exemple, le $Ti_3C_2Br_2$ réagit avec le tellure de lithium (Li_2Te) dans une solution de CsBr-KBr-LiBr à son point eutectique, 236 °C, pour former le MXène Ti_3C_2Te. La méthode de synthèse par sels d'acides de Lewis fondus associée à une dissolution dans ces solvants particuliers permet un contrôle sur la chimie de surface très important.

4 Architecture d'empilements de MXènes : Rôle sur les propriétés

Les feuillets de MXènes forment des empilements à l'architecture complexe, offrant un grand nombre de paramètres structuraux ajustables pour répondre aux besoins spécifiques d'applications visées. Ces paramètres peuvent être étendus dans le cas de composites ou matériaux hybrides. La figure I.8 apporte une vision schématique de sept leviers structuraux importants et jouant un rôle sur les propriétés des MXènes. Les sept prochaines parties présentent donc ces leviers, et proposent quelques références démontrant leurs influences respectives sur les propriétés des MXènes.

4.1 Nature chimique des feuillets (1)

La nature chimique des métaux de transition et des éléments X aux sites octaédriques dans les feuillets constitue évidemment un premier paramètre majeur jouant sur les propriétés du MXène. D'une part, le choix de la phase MAX précurseur détermine cette chimie interne aux feuillets. D'autre part, la quantité de défauts et le désordre dans les feuillets sont modulés lors de l'attaque chimique, par le choix de l'exfoliant et des conditions d'exfoliation, comme la température ou la durée du processus [39, 20]. Une étude montre par exemple qu'à température ambiante, le Ti_2CT_x est plus conducteur de deux ordres de grandeur que le Nb_2CT_x [40]. À 50 kelvins, la différence monte à quatre ordres de grandeur. Une autre étude démontre une augmentation de la résistivité et une baisse de la transmittance avec la formation de défauts dans le composé [20]. Enfin, pour des MXènes de type $M_3X_2T_2$, les calculs prédisent un bon comportement métallique au $Ti_3C_2(OH)_2$, quand le $Mo_2TiC_2(OH)_2$ doit présenter une légère bande interdite au niveau de Fermi [41].

4.2 Chimie des terminaisons de surface (2)

Les groupements fonctionnels de surface jouent un rôle clé sur les propriétés des MXènes. Une étude par théorie de la fonctionnelle de la densité de M. Khazaei *et al.* de 2013 traite de la sensibilité de la structure électronique de MXènes de type M_2XT_x aux terminaisons de surface [42]. L'étude démontre l'apparition d'une bande interdite autour du niveau de Fermi lorsque les surfaces de tels MXènes sont complètement oxygénées. Le MXène Nb_2CT_2 présente une transition supraconductrice observée expérimentalement sous 10 K lorsque fonctionnalisé avec des terminaisons S, Cl ou Se, tandis que la phase Nb_2AlC précurseur et le même MXène sans terminaisons ou avec des surfaces oxygénées ne présentent pas une telle transition [38].

De la même façon que pour les propriétés de conduction, les propriétés optiques [43], plasmoniques [44], mécaniques [45, 46, 47] ou catalytiques [48] sont fortement dépendantes des populations en surface des MXènes. La caractérisation de ces effets de surface revêt donc un caractère fondamental dans l'étude des propriétés de ces matériaux.

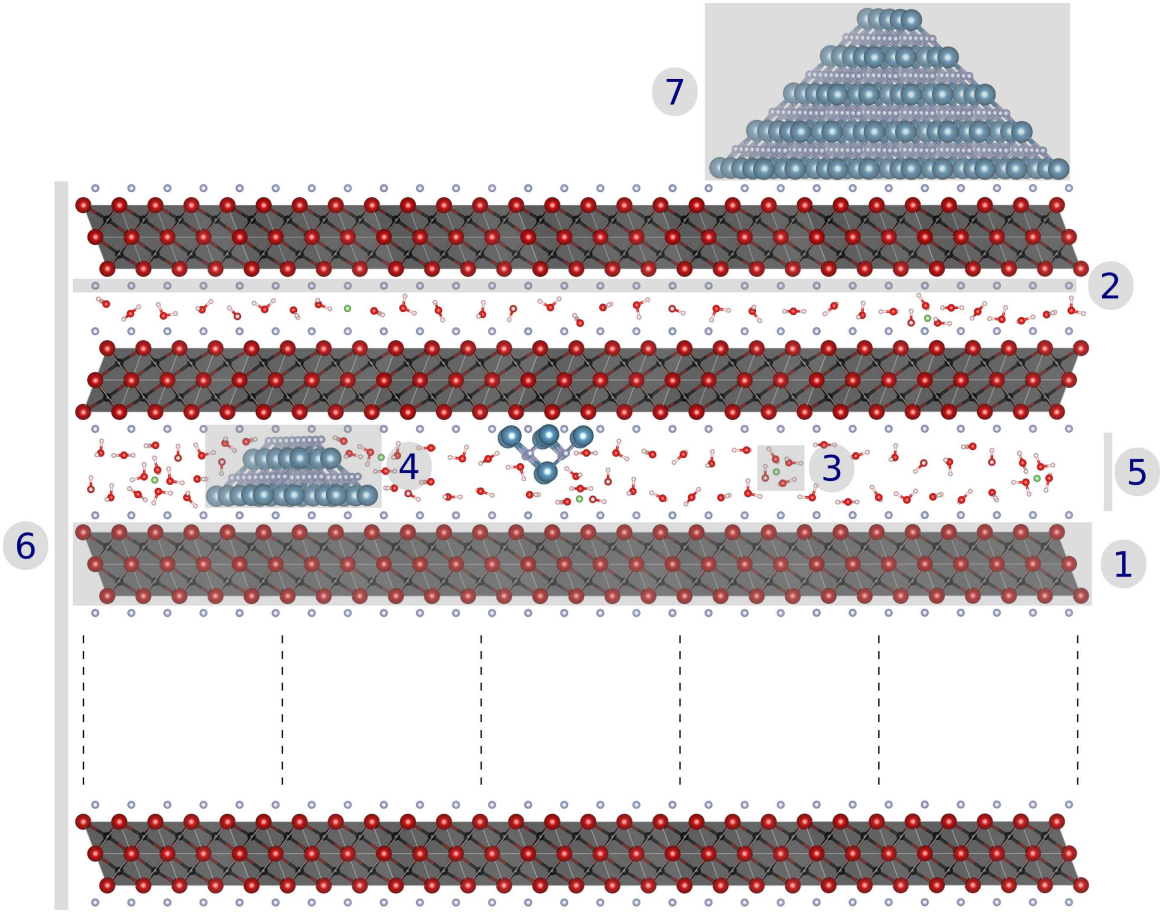


FIGURE I.8 – Visualisation de l'architecture typique d'un empilement de feuillets de $Ti_3C_2T_x$ à l'échelle atomique. Les différents paramètres influant sur ses propriétés sont mis en avant par les zones grisées, numérotés et discutés dans le texte.

4.3 Effets interfeuillets (3), (4) et (5)

En plus d'apporter des terminaisons aux surfaces des feuillets de MXènes et d'induire une potentielle formation de défauts dans ceux-ci, le processus d'exfoliation chimique peut impliquer une intercalation d'ions (**3**), de molécules (**3**) ou d'impuretés (**4**) qui désolidarise les feuillets de MXène. Ces différentes espèces intercalées peuvent produire une variation de la distance (**5**) entre les feuillets d'une exfoliation à l'autre.

Ainsi, l'utilisation de l'exfoliant LiF+HCl induit la présence d'ions Li^+ entre les feuillets. L'intercalation d'ions a tendance à stabiliser les couches d'eau entre les feuillets, ce qui a pour effet d'augmenter la distance entre ceux-ci, d'augmenter l'hydrophilie ainsi que la résistivité du composé [23, 19]. De la même manière, l'intercalation entre les feuillets de molécules permet de modifier jusqu'à 20 % la valeur de la transmittance de films minces de MXènes [34]. Un autre article démontre un effet radical de la distance entre les feuillets sur la conductivité électronique de l'empilement [49].

4.4 Épaisseur de l'empilement (6)

Un matériau est dit bidimensionnel si son épaisseur correspond à une couche unique d'un motif élémentaire. Pour les MXènes, le motif consiste en une superposition d'une ou de plusieurs couches d'octaèdres M_6X qui forment un feuillet. Dès lors que plusieurs feuillets se superposent, ils interagissent entre eux et les propriétés de l'empilement formé peuvent évoluer.

Le module élastique mesuré sur un empilement de deux feuillets de $Ti_3C_2T_x$ est par exemple doublé par rapport à celui d'un monofeuillet [50]. Une étude de X. Sang et collaborateurs démontre que la résistivité électrique est quadruplée, du monofeuillet à une dizaine de feuillets [39]. L'étude de V. Mauchamp et collaborateurs démontre l'effet de l'épaisseur sur les propriétés plasmoniques du $Ti_3C_2T_x$ [44]. L'épaisseur d'un film de MXène module la transmittance de ce film et donc ses propriétés optiques [34].

4.5 Composé hybride ou composite (7)

Dans l'optique de diverses applications, il est possible de former un composite du MXène avec un autre matériau, comme une phase active pour une réaction catalytique donnée [51, 52, 53]. Le second matériau peut alors s'intercaler entre les feuillets (**4**) ou utiliser le MXène comme support (**7**), afin par exemple de combiner les propriétés catalytiques d'une phase active et les propriétés de conduction du MXène. Ce point a motivé l'étude présentée au chapitre V.

4.6 Conclusions et applications des MXènes

La liste précédente soulève le fait que les propriétés des MXènes peuvent être contrôlées à au moins trois niveaux : le choix de la phase MAX précurseur ; de l'exfoliant et des conditions de

synthèse et les traitements post-synthèses. Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse se concentrent sur la caractérisation de MXènes à base titane, et particulièrement du $Ti_3C_2T_x$, à partir de méthodes de microscopie électronique en transmission. La chimie des octaèdres étant fixée, cette analyse se réduit à l'étude des paramètres structuraux **2** à **7** présentés précédemment.

Il faut remarquer que dans les divers articles cités au cours de cette section, une majorité de travaux se focalisent sur l'étude de ce dernier carbure de titane bidimensionnel. Ce MXène fut le premier synthétisé et réunit de bonnes propriétés telles que : une hydrophilie modulable par le choix du solvant pour la synthèse ; une conductivité électrique mesurée à 10 000 $S.cm^{-1}$ [54] ; une transmittance supérieure à 80 % sur tout le spectre du visible pour une épaisseur de 5 nm [34] ; un module d'Young de 330 GPa, supérieur à toutes les valeurs de modules d'Young mesurées pour des échantillons passés sous solution [50].

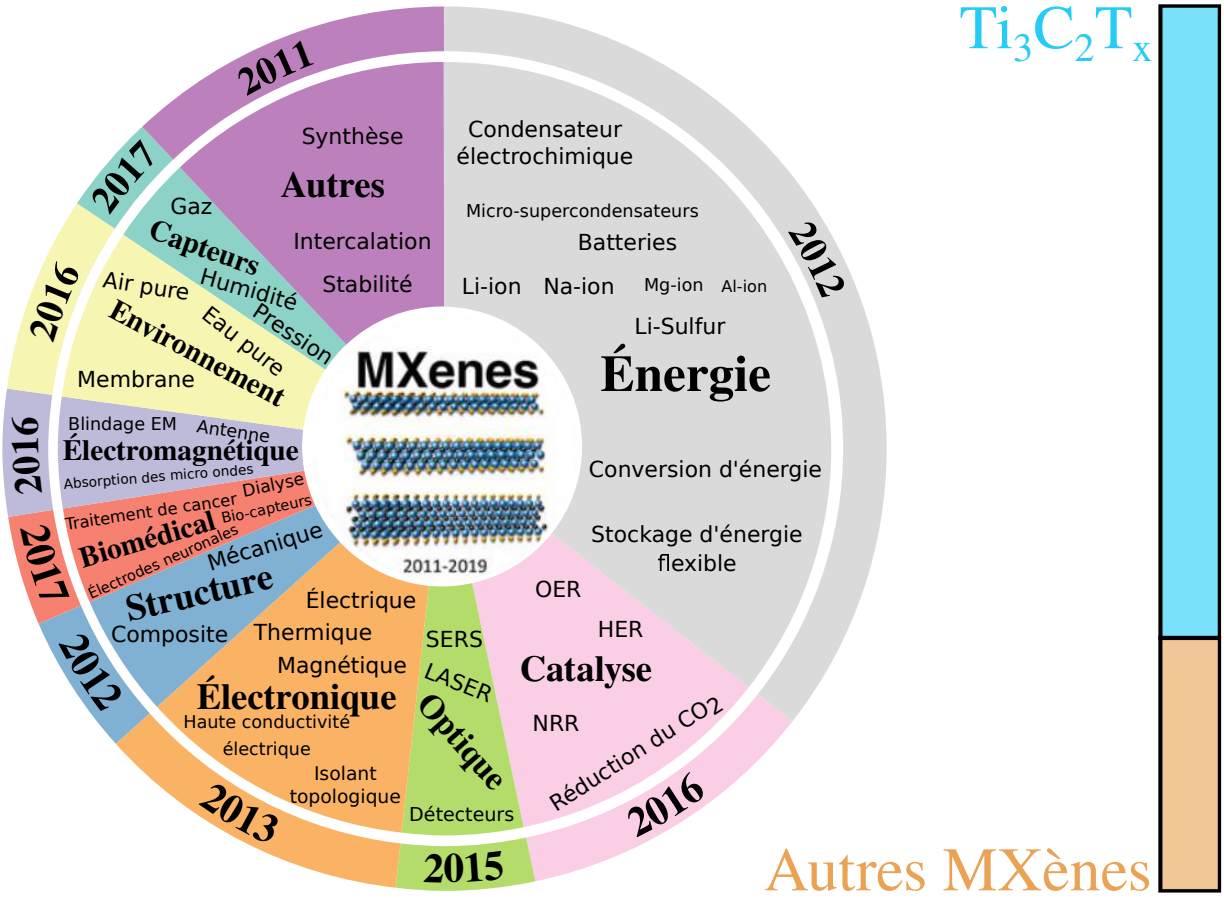


FIGURE I.9 – Applications étudiées pour les MXènes. Le découpage central correspond au ratio de publications dans le domaine d'application, précisé en gras, sur le nombre de publications total relatif aux MXènes entre 2011 et août 2019, recensé sur Web of Science. La couronne autour correspond à l'année de la première publication proposant une application dans le domaine considéré. Le découpage à droite correspond à la proportion d'articles portant sur le $Ti_3C_2T_x$ par rapport à celle portant sur d'autres MXènes. Figure adaptée et traduite de [8].

L'ensemble des propriétés des MXènes permet d'envisager des domaines d'application très variés pour cette récente famille de matériaux : le stockage de l'énergie [28] ; les films minces transparents et conducteurs [20, 55, 56] ; les supercapacités [57] ; le blindage électromagnétique [58] ou les antennes de communication [59] ; les capteurs de molécules [60] ou de contraintes, à nouveau sous forme de composite avec un autre matériau [61] ; la plasmonique [62]. La figure I.9 résume les différents domaines d'application déjà envisagés pour les MXènes, regroupés par grandes catégories [8]. Sur cette figure apparaît de plus les pourcentages d'articles portants sur le MXène $Ti_3C_2T_x$ et sur les autres MXènes. La proportion largement majoritaire d'études portant sur ce seul MXène souligne le fort potentiel d'études possibles sur cette famille de matériaux.

5 Caractérisation structurale des MXènes

5.1 Méthodes de caractérisations usuelles

Les propriétés des MXènes présentées dans la section précédente sont très sensibles aux paramètres structuraux mis en avant dans la figure I.8. Plusieurs techniques sont donc régulièrement utilisées pour l'analyse de ces matériaux, telles que : la résonance magnétique nucléaire, qui permet une quantification des terminaisons de surface [27] ; la spectrométrie photoélectronique X (XPS, de l'anglais *X-ray Photoelectron Spectrometry*) qui permet aussi une étude de la composition, spécifiquement à la surface d'un matériau [9, 63, 64, 65, 19] ; la spectroscopie Raman, dont les positions et intensités des pics vibrationnels observés permettent une évaluation qualitative des concentrations en terminaisons de surface [9, 66, 19] ; la diffraction des rayons X qui permet de vérifier l'exfoliation totale de la phase précurseur et d'estimer la distance entre les feuillets [9, 23, 19] ; la microscopie électronique à balayage qui permet d'imager l'arrangement entre les empilements de feuillets [9] ; la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie qui permet une quantification des éléments en présence dans le composé ; la microscopie électronique en transmission, qui permet des caractérisations structurales allant de l'empilement de feuillets isolé à l'échelle atomique.

5.2 La caractérisation en microscopie électronique en transmission

Au-delà des caractérisations structurales classiques visant à imager les feuillets ou vérifier leur structure hexagonale par diffraction électronique, un certain nombre d'études poussées ont démontré les potentialités de la microscopie électronique en transmission pour les problématiques abordées dans la section précédente : fonctionnalisation, étude des défauts, propriétés électroniques, *et cetera*. Un article de revue très récent aborde la diversité des études TEM effectuées sur les phases MAX et les MXènes et leur pertinence dans l'étude de ces matériaux [67].

5.2.1 Microscopie STEM-HAADF

Grâce à la quantité importante d'informations qu'elle apporte jusqu'à l'échelle atomique, la TEM est très vite apparue comme un outil indispensable pour la caractérisation des MXènes. En effet, dès la synthèse effectuée, l'imagerie haute résolution en STEM-HAADF permet de visualiser la structure et de la déterminer rigoureusement à l'aide de simulations. Le contraste observé par cette méthode est fonction du numéro atomique Z des éléments du matériau sondé et de son épaisseur t. Une étude utilise une combinaison des techniques XPS et STEM-HAADF lors d'un recuit *in situ* pour étudier le comportement sous température d'un feuillet de MXène isolé de $Ti_3C_2T_x$ [64]. La spectroscopie XPS démontre une désorption des terminaisons fluor lors du recuit, notamment au-delà de 500 °C. Cette même étude illustre la façon dont le STEM-HAADF en haute résolution peut être couplé à des simulations de micrographies afin d'apporter des informations sur la fonctionnalisation des feuillets. La figure I.10 issue de ce travail montre une micrographie STEM-HAADF en haute résolution acquise à 500 °C du MXène après un recuit d'une demi-heure à 700 °C, des agrandissements sur quatre zones et des simulations avec différentes couvertures en surface. L'étude met en avant des zones sans terminaisons ou riches en oxygène et démontre le fort potentiel de caractérisation, jusqu'à l'échelle atomique qu'apporte la microscopie électronique en transmission sur ces composés.

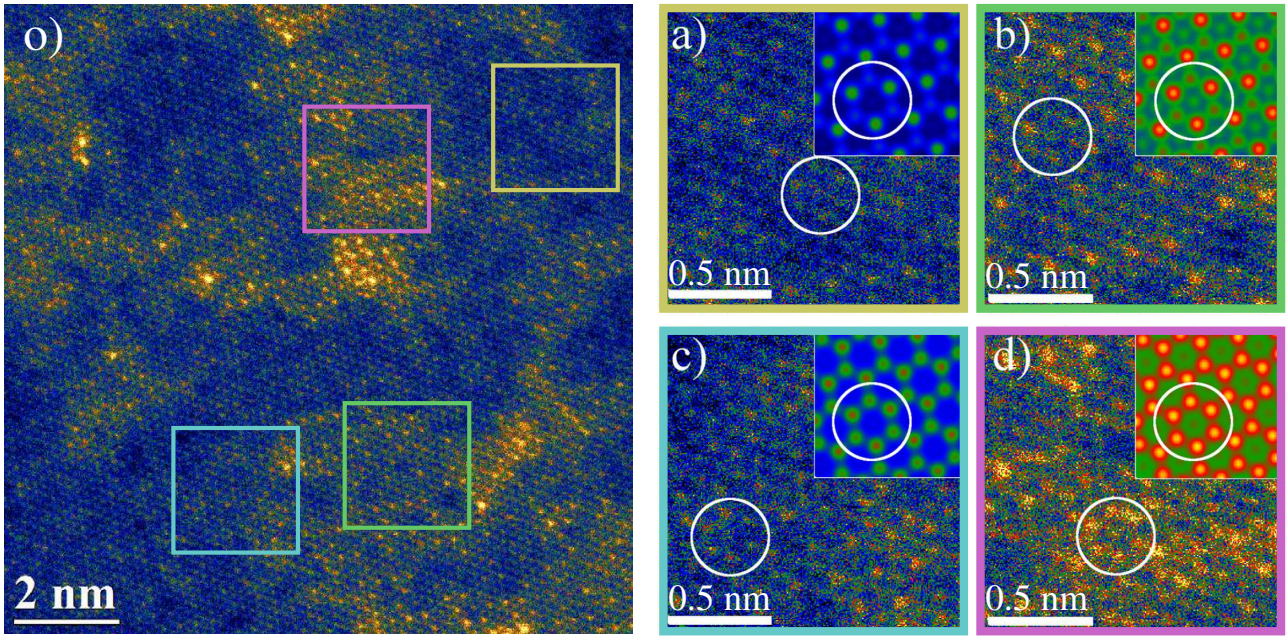


FIGURE I.10 – o) Micrographie STEM-HAADF en fausse couleur, pour faire ressortir les contrastes, du $Ti_3C_2T_x$ à 500 °C, après un recuit à 700 °C. a-d) Agrandissements sur différentes zones de cette micrographie, les figures en insert correspondent à des simulations STEM-HAADF avec le Ti_3C_2 a) sans terminaisons, b) avec des terminaisons O sous le feuillet, c) des terminaisons O sur le feuillet et d) des terminaisons O des deux côtés du feuillet. Figure issue de la référence [35].

Par ailleurs, l'étude de X. Sang *et al.*, illustrée en figure I.11, met en évidence la présence de lacunes en titane aux sites M lors d'une exfoliation à l'acide fluorhydrique, à partir du couplage de l'imagerie STEM-HAADF à résolution atomique et de simulations DFT, voir les figures I.11.a) à I.11.e) [39]. Les figures I.11.f-i), issues de la même étude, mettent de plus en évidence la corrélation entre la concentration de l'exfoliant, l'acide fluorhydrique, lors de la synthèse et la quantité de défauts finale dans le MXène. Enfin, l'étude utilise aussi la technique STEM-HAADF comme un moyen simple d'estimer l'épaisseur des empilements de feuillets sondés. Une étude de Karlsson *et al.*, aussi basée sur le STEM-HAADF, démontre un recouvrement non uniforme des terminaisons, la présence d'adatomes de titanes sur ces surfaces, ainsi que la mobilité de ces adatomes et d'autres défauts [68].

En plus de cette possibilité de détermination de la structure d'un composé, la microscopie électronique en transmission, couplée à l'imagerie en STEM-HAADF, permet une irradiation électronique *in situ* et ainsi la formation de défauts. Du fait de la sensibilité du contraste au numéro atomique, l'étude des défauts et de la réorganisation structurale autour de ceux-ci dans les matériaux 2D peut aussi être effectuée par ce biais [4, 69, 70, 71, 72]. Dans le cas des MXènes, une activation thermique couplée à l'irradiation électronique a par exemple permis la formation de Ti_4C_3 et Ti_5C_4 pendant l'observation d'un monofeuillet de Ti_3C_2 par STEM-HAADF [73].

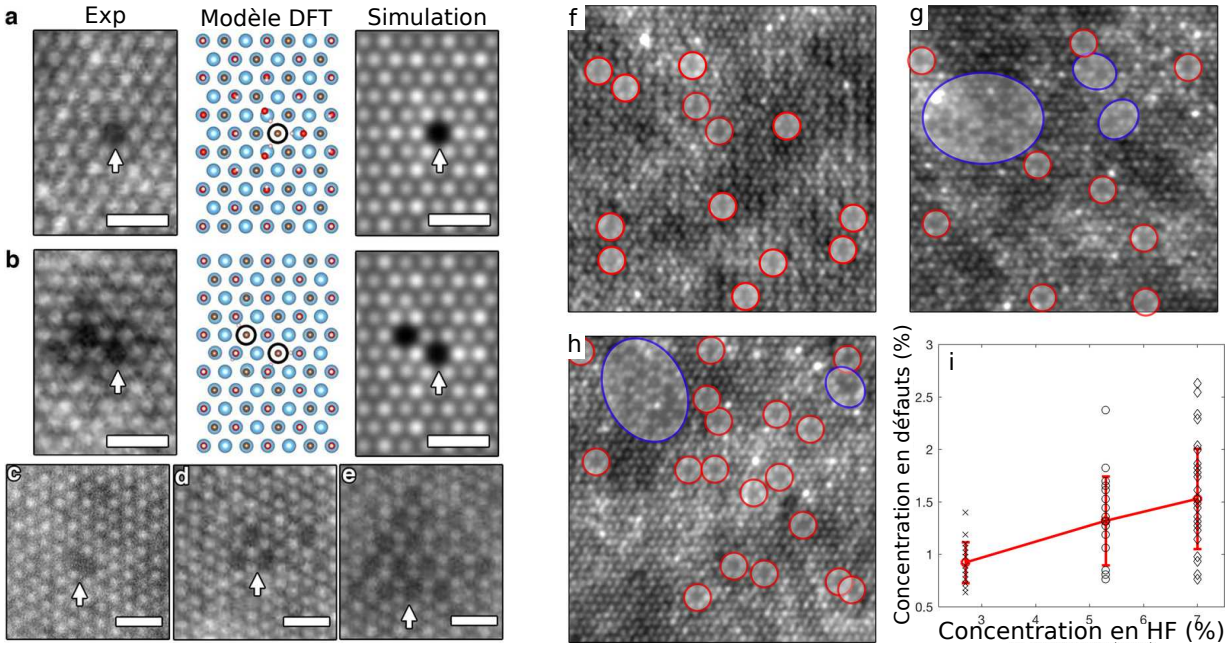


FIGURE I.11 – a) et b) Micrographies STEM-HAADF mettant en évidence la présence de lacunes en titane dans le $Ti_3C_2T_x$ synthétisé par voie HF, et simulations correspondantes. c-e) Micrographies STEM-HAADF mettant en évidence des systèmes plus complexes de lacunes de titane. f-h) Micrographies STEM-HAADF obtenues sur des MXènes synthétisés avec différentes concentrations en acide fluorhydrique. k) Évolution de la concentration de défauts en fonction de la concentration en exfoliant. Figure issue de la référence [39].

5.2.2 Spectroscopie EELS

Aux pertes faibles

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons permet de sonder la structure électronique d'un échantillon. Celle-ci peut être étudiée à l'échelle de l'objet, c'est-à-dire de l'empilement de feuillets ici, par le biais des spectres de pertes faibles. La position du plasmon de volume permet par exemple de confirmer l'observation d'un MXène et non de sa phase MAX précurseur [75]. La même étude démontre une sensibilité des transitions interbandes aux populations en surface par calcul DFT [75].

Le gaz d'électrons de valence en surface des MXènes est aussi dépendant de leurs fonctionnalisations. Une étude rapporte l'évolution des plasmons de surface du $Ti_3C_2T_x$ lors de recuits, qui désorbent les terminaisons fluor d'après les pertes de cœur [74]. La figure I.12.a) démontre la localisation des différents types de plasmons de surface et transitions interbandes, présentés en figure I.12b-d), ainsi que leurs sensibilités à la température lors du recuit.

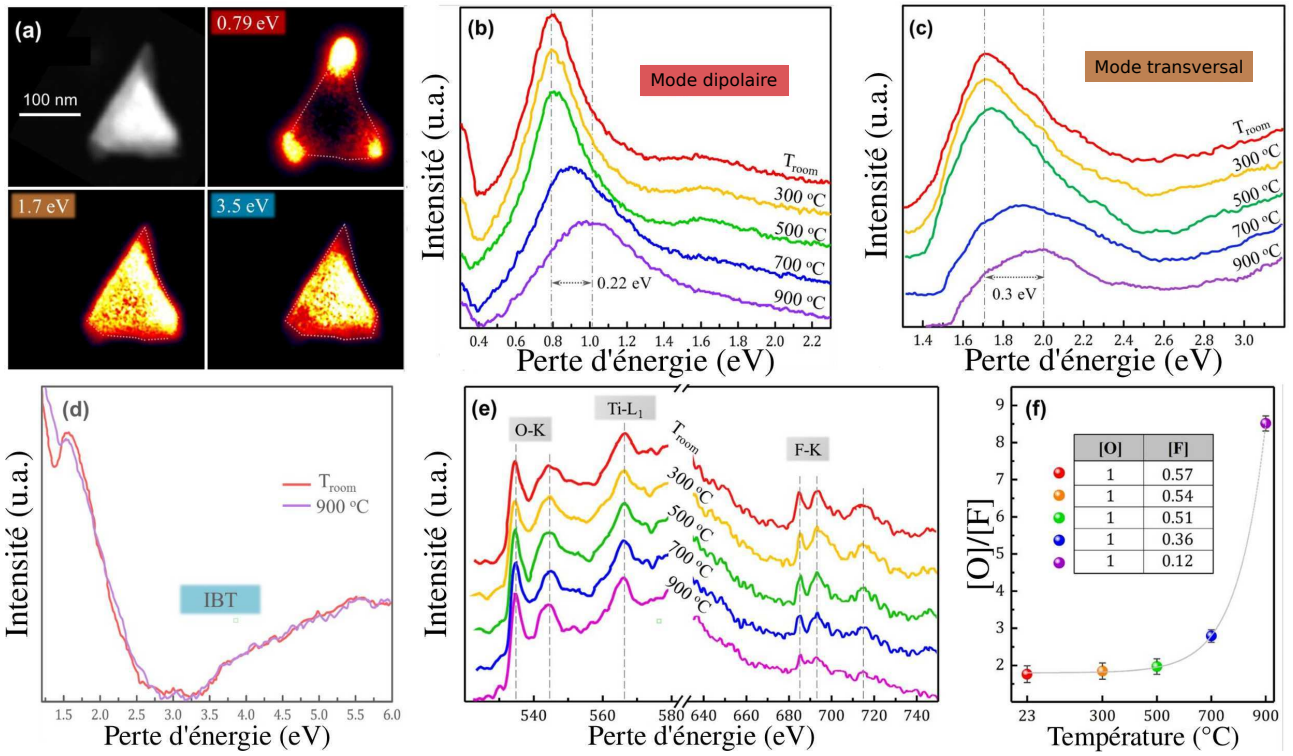


FIGURE I.12 – a) Micrographie STEM-HAADF d'un empilement triangulaire de $Ti_3C_2T_x$ et cartographies d'intensité EELS aux différents plasmons de surface et transitions interbandes. b-d) Évolution de l'intensité et de la position des plasmons de surfaces et transitions interbandes lors d'un recuit à plusieurs températures successives. e) Évolution des pertes de cœur des terminaisons de surface lors de ce recuit, marquant la conservation des terminaisons O et une désorption progressive des terminaisons F. f) Ratio de la concentration en fluor sur la concentration en oxygène lors du recuit. Figure issue de la référence [74]

Par ailleurs, une étude de V. Mauchamp et collaborateurs porte sur l'évolution des propriétés plasmoniques aux pertes faibles avec l'épaisseur d'un empilement [44]. À des épaisseurs inférieures à la quinzaine de nanomètres, le poids du plasmon de volume devient moins important que le poids du plasmon de surface et de fortes modifications sont observées aux pertes faibles. Ces variations sont signe d'une forte sensibilité de la structure électronique globale d'un empilement de feuillets à cet effet d'épaisseur. Celui-ci sera discuté plus en détail au chapitre IV.

Aux pertes de cœur

La structure électronique d'un échantillon peut être sondée à une échelle beaucoup plus locale, grâce à l'analyse de spectres de pertes de cœur, qui correspondent aux signatures spectrales relatives à l'excitation des électrons de cœur. La simple présence d'un seuil de cœur et son intensité indiquent respectivement la présence de l'élément correspondant dans le composé et donne une indication sur son abondance. Ces spectres ont par exemple été utilisés pour mettre en évidence des terminaisons chlore [76] dans le $Ti_3C_2T_x$, ou bien pour confirmer la désorption de fluor lors de recuit de ce MXène comme sur la figure I.12.e). L'augmentation de la température lors du recuit a pour effet de désorber les atomes de fluor. L'effet observé sur les signatures à basses énergies est donc à relier à cette désorption et donc à une modification de la chimie de surface. Par ailleurs, des mesures de conductivités après une désorption confirmée par EELS démontrent l'impact des terminaisons de surface sur les propriétés de conduction [77].

En plus de déceler la présence d'éléments et d'apporter une idée de leurs concentrations, l'analyse des structures dans les spectres de pertes de cœur permet de remonter à des informations sur les liaisons chimiques de ces éléments avec les atomes qui les entourent. C'est par exemple le cas de l'étude de D. Magné *et.al.* qui utilise la spectroscopie EELS aux pertes de cœur associée à la simulation de spectres par DFT pour conclure sur la position des espèces chimiques en surface [78]. Cette étude aux spectres EELS démontre de plus la possibilité d'interpréter les spectres de pertes de cœur des éléments légers dans les MXènes en termes d'hybridations avec les états des atomes autour de l'atome sondé.

La spectroscopie EELS est donc un outil pertinent pour l'étude des modifications structurales et chimiques des MXènes. Tant à l'échelle de l'empilement de feuillets qu'à l'échelle atomique, la méthode apporte des informations sur divers paramètres structuraux du MXène et démontre une sensibilité de sa structure électronique à ces paramètres.

6 Conclusions

En quelques années, la famille des MXènes s'est très rapidement élargie, ainsi que le nombre d'études portant sur leurs propriétés. Le MXène le plus étudié reste le premier synthétisé, le $Ti_3C_2T_x$. Ceci est révélateur du fort potentiel d'avancées à venir sur l'étude de cette famille de matériaux.

La structure en feuillets des MXènes et la chimie interne à ceux-ci sont complètement héritées de leurs phases précurseurs. La structure résultante de l'exfoliation de ces phases et la chimie de surface et interfeuillet sont très dépendantes du processus d'exfoliation. Les choix de la phase précurseur, de l'exfoliant et des conditions de synthèse offrent donc de nombreux leviers d'optimisation structuraux pour les MXènes, avec un rôle important sur leurs propriétés. Ceci souligne l'enjeu fondamental que représente la caractérisation locale des MXènes à diverses échelles et notamment à l'échelle du feuillet et de l'empilement de feuillets. La compréhension de ces effets de surface est importante pour le développement de diverses applications, comme les supercapacités ou bien des dispositifs d'électrocatalyse basés sur les MXènes [28].

L'objectif des travaux développés ici est donc de contribuer à cet axe de recherche en proposant une caractérisation à différents niveaux, de l'échelle du feuillet ou de l'empilement de feuillets, à partir de l'outil très polyvalent qu'est un microscope électronique en transmission. Trois techniques de microscopie électronique en transmission sont proposées pour cette caractérisation. L'imagerie, principalement en STEM-HAADF, qui permet à la fois d'imager et de déduire des informations sur l'épaisseur de l'empilement étudié. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons pour obtenir une caractérisation majoritairement à l'échelle de la liaison chimique et donc du feuillet. La diffraction électronique, essentiellement utilisée pour confirmer la qualité cristalline du matériau, peut également s'avérer précieuse pour une caractérisation de l'architecture des empilements, comme il sera abordé au chapitre IV. Ces deux dernières techniques sont présentées dans le prochain chapitre, ainsi que les méthodes de simulations qui permettent une interprétation des données expérimentales recueillies.

Chapitre II

Méthodes

La démarche expérimentale retenue pour l'étude des effets d'ordre, de désordre et de fonctionnalisation en surface des MXènes se base sur l'utilisation d'un microscope électronique en transmission (TEM). Cet instrument, utilisant les interactions entre un faisceau d'électrons monocinétique et un échantillon mince, typiquement autour de 50 nm, est très polyvalent et permet ainsi une caractérisation approfondie du matériau étudié. Un premier avantage est la sonde locale qui permet de travailler à des échelles fines, de l'empilement de feuillets isolé à la résolution atomique. À ces échelles, il est possible de s'affranchir des effets d'impuretés et d'étudier l'effet d'un paramètre de façon contrôlée. Le couplage des techniques TEM de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), de diffraction en faisceau convergent (CBED) et d'imagerie STEM-HAADF permet respectivement de sonder la structure électronique, la structure cristalline et la microstructure de l'échantillon. La combinaison de ces trois techniques donne donc accès à une caractérisation structurale et chimique relativement complète du matériau.

L'interprétation des données expérimentales nécessite une bonne connaissance du matériau, qui peut être apportée par l'expérience, par la littérature ou bien par la simulation des données recueillies grâce à un formalisme adapté. D'une part, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une technique de calcul de structure électronique, a été utilisée pour simuler puis interpréter des spectres EELS. D'autre part, la méthode de simulation par onde de Bloch a été utilisée afin d'interpréter les clichés de diffraction d'empilements de MXènes obtenus en CBED.

Une première section présentera la spectroscopie de perte d'énergie des électrons et les différents formalismes qui rendent la simulation de spectres de pertes d'énergie possible. La section suivante portera sur la DFT, utilisée majoritairement pour la simulation de spectres EELS. La quatrième section s'intéressera à la diffraction d'électrons. L'intérêt de la diffraction d'électrons en faisceau convergent sera présenté, ainsi qu'un bref retour sur les éléments nécessaires à la simulation de clichés de diffraction en tenant compte des effets dynamiques par le formalisme des ondes de Bloch. Une brève quatrième section abordera des aspects plus expérimentaux, tels que la méthode de préparation d'échantillon, les principaux protocoles expérimentaux mis en œuvre pour cette thèse et les dégâts d'irradiation sur les MXènes en TEM.

1 Spectroscopie EELS et formalismes

1.1 Présentation générale de la spectroscopie EELS

La spectroscopie EELS est une technique portant sur l'analyse des interactions inélastiques qui ont lieu entre les électrons rapides du faisceau du microscope et l'échantillon. Ces interactions traduisent essentiellement le transfert d'énergie des électrons du faisceau aux électrons du matériau, provoquant ainsi l'excitation de ces derniers vers les états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. L'analyse consiste alors en l'étude du spectre de pertes d'énergie des électrons du faisceau incident après leurs traversées de l'échantillon. La mesure de l'état de l'électron rapide diffusé par le solide permet de déduire une information physique sur le solide diffuseur.

Les spectres sont intimement liés à la structure électronique du matériau. À titre d'illustration, la figure II.1 présente la densité d'états électroniques du MXène $Ti_3C_2F_2$. Les états électroniques sont séparés en état de cœur, de semi-cœur, de valence et de conduction. Les états de valence et de conduction correspondent respectivement aux états occupés et aux états vides, en dessous et au-dessus de l'énergie de Fermi. De nature plutôt délocalisée, ils sont dépendants des liaisons chimiques entre les éléments. Au contraire, les états de cœur sont très

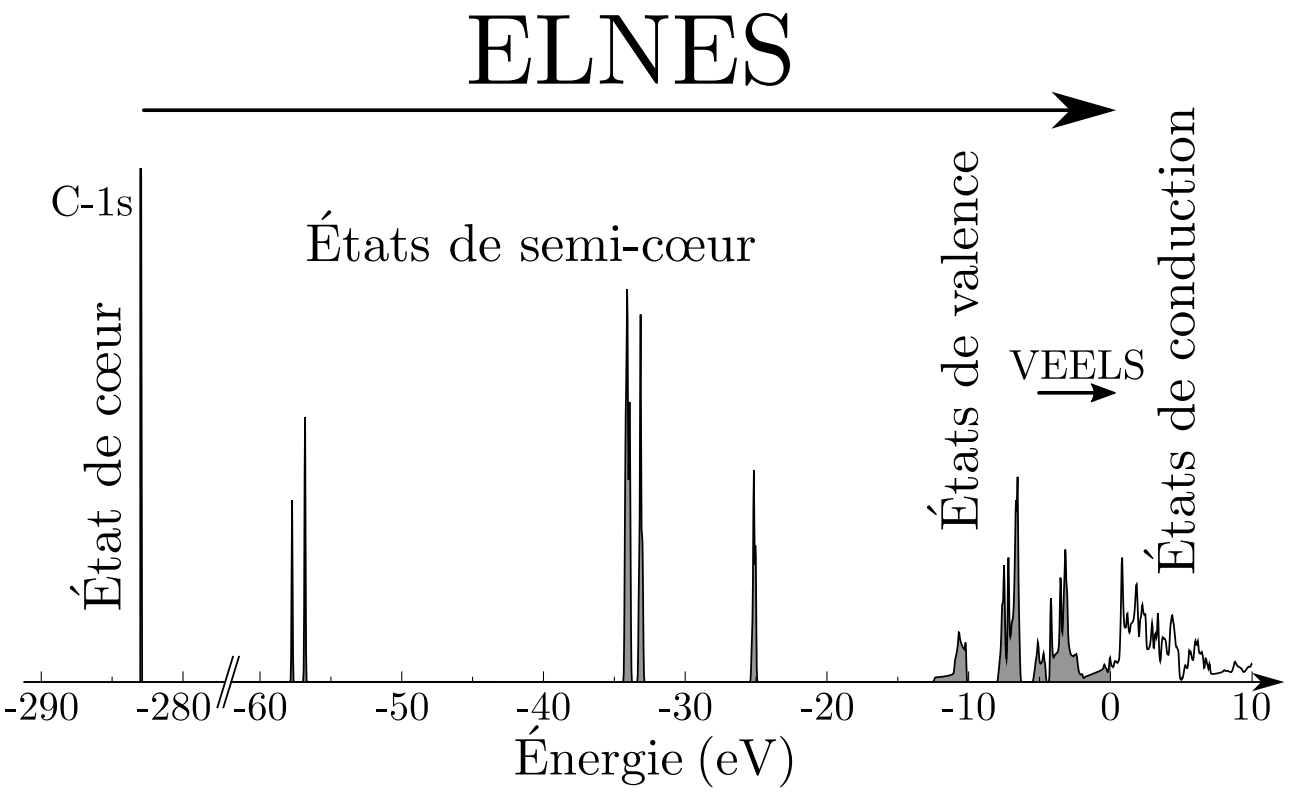


FIGURE II.1 – Densité d'états électroniques calculée du $Ti_3C_2F_2$ sur l'intervalle $[-60, 10]$ eV avec l'origine à l'énergie de Fermi. Les états électroniques occupés sont représentés en gris. Les états non occupés sont représentés en blanc.

localisés autour des atomes et ne participent pas aux liaisons chimiques. Les électrons de semi-cœur à mi-chemin sont ancrés dans des couches moins internes que les électrons de cœur, mais ne font pas partie de la valence, ils sont sensibles à l'environnement chimique de leurs atomes.

La physique de l'EELS est schématiquement scindée en deux phénomènes principaux : l'excitation d'électrons de cœur des atomes du matériau et l'excitation d'électrons de valence. Ces deux types d'excitations apportent des informations différentes et complémentaires sur la structure électronique du matériau. L'ouvrage de R. F. Egerton est la référence traitant des approches théoriques et techniques de la méthode [79].

1.1.1 Spectre de pertes d'énergie dans le $Ti_3C_2T_x$

La figure II.2 présente un spectre de pertes d'énergie typique obtenu dans le cas du MXène $Ti_3C_2T_x$. Les deux types d'excitation mentionnés précédemment donnent lieu à deux parties plus ou moins séparées dans le spectre de pertes d'énergie et représentées sur cette figure : les pertes faibles en rouge, et les pertes de cœur en vert. La décomposition du spectre EELS en deux parties distinctes n'est pas clairement définie comme le démontre la présence du seuil $M_{2,3}$ du titane dès 35 eV, qui correspond à l'excitation des niveaux de semi-cœur $3p$.

Les pertes de cœur, représentées en vert sur la figure II.2, sont constituées de seuils qui apparaissent à des énergies plus importantes dans le fond continu. Ce dernier est dû à tous les phénomènes d'excitation précédant le seuil d'intérêt, tels que les pertes faibles ou les seuils à des énergies inférieures. La présence de ce fond continu est particulièrement marquante sur les agrandissements des seuils K présentés sur la figure II.2.

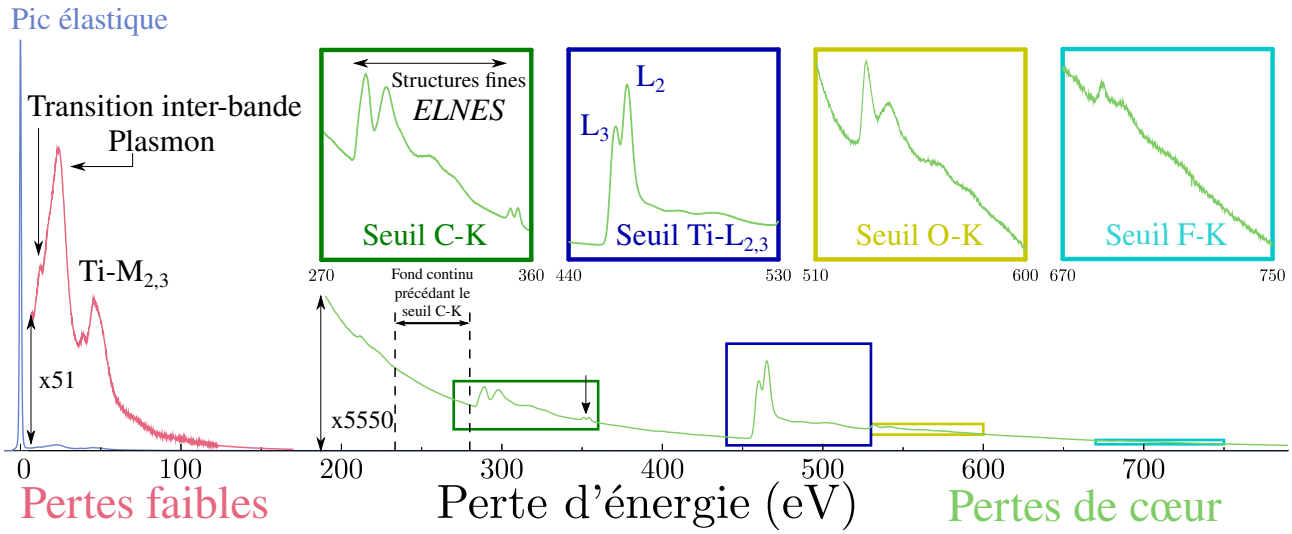


FIGURE II.2 – Spectre de pertes d'énergie typique obtenu sur du $Ti_3C_2T_x$ faisant apparaître les zones d'énergie des pertes faibles et des pertes de cœur. Dans les pertes de cœur, les seuils relatifs aux différents éléments du MXène (C, O, F, Ti) sont identifiés.

1.1.2 Excitation des électrons de valence

Les électrons de valence participent aux liaisons entre les atomes et présentent un caractère plus ou moins délocalisé. Dans les systèmes métalliques, deux excitations principales sont possibles : l'excitation d'un électron de valence depuis un niveau localisé, appelé transition interbande ; l'excitation collective du gaz d'électrons de valences, appelée plasmon [80]. Lors de sa propagation dans le solide, l'électron incident peut produire l'apparition d'un « plasmon de volume », de pulsation ω_P. De plus, le gaz d'électrons en surface du système peut aussi osciller de façon collective, on parle de « plasmon de surface ». Ces plasmons localisés aux surfaces des échantillons ont une fréquence d'excitation différente du plasmon de volume du matériau, qui correspond souvent à une énergie d'excitation de l'ordre de l'électronvolt. Dans le cas d'échantillons suffisamment fins, les excitations aux deux surfaces peuvent être couplées, donnant lieu à des modes de surface dépendant de l'épaisseur.

Les excitations de plasmons et transitions interbandes mettent en jeu des transferts en énergie allant typiquement jusqu'à 50 eV. Du fait des basses quantités d'énergie mises en jeu, cette partie du spectre d'énergie est alors nommée spectre de pertes faibles. L'étude de ces spectres est parfois aussi dénommée spectroscopie de perte d'énergie des électrons de valence, noté VEELS (de l'anglais *Valence* EELS). Aux basses énergies d'excitations auxquelles se présentent les spectres VEELS, il est également possible d'observer l'excitation d'électrons de semi-cœur : typiquement les seuils $M_{2,3}$ des métaux de transition tels que le titane dans le $Ti_3C_2T_x$, voir la figure II.2, ou le seuil K d'éléments très légers. À ces excitations s'ajoutent les potentielles excitations d'excitons, dans le cas de matériaux isolants [81], de phonons ou de transitions intrabandes, qui nécessitent cependant une résolution en énergie de l'ordre du meV pour être observées [82]. Comme il sera discuté dans les prochaines sous-sections, les pertes faibles sont intimement liées à la fonction diélectrique du matériau et permettent d'en analyser les propriétés optiques [80, 83]. Les études présentées dans le cadre de ce travail se concentrent sur l'analyse des plasmons et des transitions interbandes.

1.1.3 Excitation des électrons de cœur

Les énergies de liaisons des électrons de cœur à leurs ions sont typiquement supérieures à la centaine d'électronvolts. En pratique, les seuils accessibles en EELS se présentent souvent à des énergies inférieures au millier d'électronvolts. Pour exciter les électrons de cœur, l'électron incident doit fournir une énergie au moins égale à l'énergie de liaison de l'électron au noyau. Ces excitations produisent des sauts d'intensité à des énergies caractéristiques dans le fond continu du spectre de perte en énergie, ce qui explique la dénomination de « seuils »précédente. Les énergies de liaisons des électrons de cœur aux différents éléments sont bien connues. La simple analyse de la position de ces seuils permet de déduire une première information sur les éléments chimiques présents dans l'échantillon sondé. Les intensités relatives des seuils de perte observés permettent de plus une certaine quantification.

Les états non occupés auxquels les électrons de cœur excités peuvent accéder forment un continuum en énergie au-dessus du niveau de Fermi. Le seuil observé ne se traduit donc pas par un simple pic, mais par une distribution d'intensité étalée sur quelques dizaines d'électronvolts au-dessus de l'énergie de seuil. Les variations d'intensité collectées en fonction de l'énergie pour un seuil donné sont caractéristiques des liaisons chimiques entre l'atome sondé et ses voisins. Ces évolutions sont appelées « structures fines », ou ELNES (de l'anglais *Energy loss near edge structure*), voir le seuil C-K en figure II.2.

Le processus d'excitation d'un électron de cœur obéit à des règles de sélection. L'état qu'il part peupler doit être sur le même site atomique et de nombre quantique azimutal $l' = l \pm 1$, avec l le nombre quantique azimutal de l'état initial. Ceci constitue les règles de sélection dipolaire. Ainsi, une série de transitions d'un premier état vers un second sont possibles et donnent lieu aux différents types seuils de la figure II.2 : K (1s vers p) ; L_1 (2s vers p) ; L_2 et L_3 ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ vers s ou d) ; M_1 (3s vers p) ; M_2 et M_3 ($3p_{1/2}$ et $3p_{3/2}$ vers s ou d) ; M_4 et M_5 ($3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ vers p ou f)... Le $Ti_3C_2T_x$ contient du carbone, de l'oxygène et du fluor, qui présentent des seuils K accessibles en EELS. Le titane et le chlore, eux présentent des seuils L_2 et L_3. Dans la pratique, ces deux derniers seuils se chevauchent plus ou moins et le seuil est appelé seuil $L_{2,3}$. Une illustration de ce chevauchement est apportée en figure II.2, pour le Ti-$L_{2,3}$.

1.2 Géométrie de la diffusion inélastique et section efficace

1.2.1 Géométrie de la diffusion

La diffusion inélastique d'un électron incident d'énergie E_0 et de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ modifie sa direction de propagation et son vecteur d'onde devient $\mathbf{k}'$. L'analyse d'un spectre EELS fait donc référence à la collecte des électrons diffusés dans un angle solide $d\Omega$ autour de la direction $\mathbf{k}'$. Ce processus est caractérisé par deux quantités : l'énergie transmise E et le vecteur de diffusion inélastique $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

La figure II.3 présente la géométrie de la diffusion inélastique en EELS. Lors de la diffusion, l'électron incident perd de l'énergie : la norme k' du vecteur d'onde est inférieure à la norme k du vecteur d'onde incident. Le vecteur d'onde diffusé pointe donc sur le cercle représenté en trait plein. L'angle de diffusion inélastique θ est défini comme l'angle entre $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ et la différence des normes des vecteurs d'onde est notée $q_m = k - k'$. Dans l'hypothèse de petits angles de diffusion, la conservation de la quantité de mouvement implique [79] :

$$\begin{aligned} q^2 = |q|^2 = \mathbf{q}\cdot\mathbf{q} = (\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = (k'-k)^2 + 2kk'\left(1-\cos\left(\theta\right)\right) \\ q^2 \underset{\theta\to 0}{\sim} q_m^2 + kk'\theta^2 \simeq q_m^2 + k^2\theta^2 \end{aligned} \tag{II.1}$$

Lorsque l'angle de diffusion θ est nul, le second terme s'annule, alors $q = q_m$. L'angle caractéristique de diffusion inélastique θ_E est alors défini par : $q_m = k\theta_E$. Son expression est donnée par [79] :

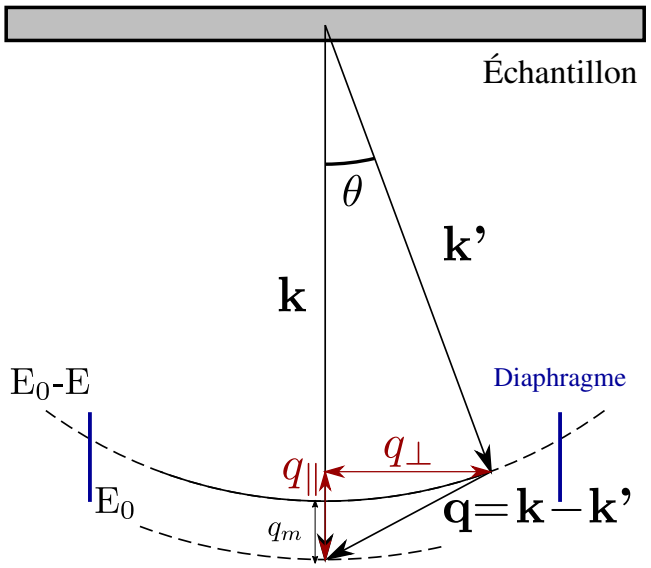


FIGURE II.3 – Schéma de principe de la diffusion inélastique par un solide d'un électron incident de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et d'énergie E_0. Dans le microscope, un diaphragme, représenté ici en bleu, donne une borne supérieure aux vecteurs d'ondes $\mathbf{k}'$ des électrons diffusés, et donc au moment transféré.

$$\theta_E \approx \frac{E}{2\gamma T} \underset{200kV}{\approx} \frac{E}{2E_0} \tag{II.2}$$

Dans cette équation, γ est le facteur relativiste et T, l'énergie cinétique non relativiste de l'électron incident. Une tension d'accélération de 200 kV implique une énergie incidente E_0 de 200 keV, le facteur $2\gamma T$ est alors égal à $1.73E_0$ et souvent arrondi à $2E_0$ en pratique.

1.2.2 Section efficace inélastique doublement différenciée

La section efficace de diffusion inélastique, notée σ, quantifie la probabilité d'interaction inélastique entre l'électron incident et un électron du solide. Sa différenciation en énergie transférée E et en angle solide Ω, ou en vecteur d'onde de diffusion $\mathbf{q}$, caractérise donc la probabilité qu'un électron incident subisse une perte d'énergie comprise entre E et $E + dE$ et soit dévié dans l'angle solide $d\Omega$, autour de la direction $\mathbf{k}'$ à la suite d'une interaction inélastique avec un électron du solide.

Une acquisition expérimentale de spectre EELS est effectuée avec un temps d'acquisition défini et implique une intégration temporelle de la quantité précédente. Un diaphragme, le diaphragme objectif du microscope dans le cadre des travaux présentés, est inséré et définit un angle de diffusion de coupure limitant la valeur de $q_\perp$, voir la figure II.3. Le spectre expérimental $\frac{\partial\sigma}{\partial E}$ correspond donc à l'intégration de la quantité $\frac{\partial^2\sigma}{\partial E\partial\Omega}$ sur l'angle solide de diffusion multiplié par le temps d'acquisition. Une expression de la section efficace différentielle en fonction de quantités simulées permet alors la simulation de spectres de pertes d'énergie.

1.3 Pertes de cœur et théorie de Bethe

1.3.1 Excitation d'un électron de cœur dans un cristal

Le cas de l'excitation d'un électron d'un atome isolé est traité dans l'annexe A. L'électron de l'atome peut être excité vers des niveaux d'énergie discrets ou être éjecté de l'atome, dans le cas d'énergies transférées supérieures à l'énergie d'ionisation. Dans un solide, les électrons de valence forment des bandes d'énergie. L'électron excité est alors promu vers un continuum en énergie. Dans le cadre de la première approximation de Born et dans une approche monoélectronique, la section efficace de diffusion inélastique différenciée en énergie et en angle solide prend la forme d'une règle d'or de Fermi. L'expression suivante est de plus démontrée dans l'annexe A de la thèse de G. Radtke [84, 85] :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2}\frac{k'}{k}\frac{1}{q^4}\sum_{f,i}\left|\langle\phi^f|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|\phi^i\rangle\right|^2\theta(\varepsilon_f - E_F)\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - E) \tag{II.3}$$

Dans cette équation, γ représente à nouveau le facteur relativiste, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ est le rayon de Bohr, $\mathbf{r}$ les coordonnées de l'électron excité. La fonction Heaviside, θ caractérise simplement le fait que l'énergie ε_f de l'état final l'état $|\phi^f\rangle$ relatif à l'électron excité est supérieure à l'énergie de Fermi E_F. Enfin, ε_i est l'énergie de l'état initial $|\phi^i\rangle$ de l'électron excité.

L'état de cœur initial $|\phi^i\rangle$ est très localisé dans l'espace dans une région centrée sur le noyau atomique. L'état final $|\phi^f\rangle$ est moins localisé et peut être décrit comme une onde de Bloch. Cet état est alors caractérisé par un indice de bande n et un vecteur de la première zone de Brillouin (FBZ, pour *First Brillouin Zone*) $\mathbf{K}$: $|\phi_f\rangle = |\psi_{n,\mathbf{K}}\rangle$. La section efficace de diffusion inélastique prend la forme suivante :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2}\frac{k'}{k}\frac{1}{q^4}\sum_{n}\sum_{\mathbf{K}\in FBZ}\sum_{i}\left|\langle\psi_{n,\mathbf{K}}|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|\phi^i\rangle\right|^2\theta(\varepsilon_n(\mathbf{K}) - E_F)\delta(\varepsilon_n(\mathbf{K}) - \varepsilon_i - E) \tag{II.4}$$

Dans la mesure où la densité d'états non occupés du solide s'écrit :

$$\rho(E) = \sum_{n}\sum_{\mathbf{K}\in FBZ}\theta(\varepsilon_n(\mathbf{K}) - E_F)\delta(\varepsilon_n(\mathbf{K}) - E) \tag{II.5}$$

la section efficace différentielle de l'équation II.4 s'interprète comme une somme sur les états électroniques de cœur de la densité d'états non occupés pondérée par l'élément de matrice des transitions atomiques $|\langle\psi_{n,\mathbf{K}}|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|\phi^i\rangle|^2$. Cet élément de matrice est une intégrale dans l'espace, limitée par la forte localité de l'état $|\phi^i\rangle$. À travers cet élément de matrice, la densité d'états $\rho\,(E)$ est projetée sur le site de l'atome sondé du fait de la nécessité d'un recouvrement suffisant entre l'état initial $|\phi^i\rangle$ et l'état final $|\psi_{n,\mathbf{K}}\rangle$. Ce point soulève l'aspect pratique de la technique, elle permet de sonder les densités d'états projetées en sites. Dans la mesure où le vecteur $\mathbf{r}$ est

faible et pour un moment transféré $\mathbf{q}$ assez faible, un développement limité de l'exponentielle donne : $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2}(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})^2 + \mathrm{o}((\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})^2)$. Les états $|\phi^i\rangle$ et $|\psi_{\mathbf{n},\mathbf{K}}\rangle$ étant orthogonaux, la contribution du premier terme est nulle dans la section efficace. Le second terme est alors prépondérant. L'approximation dipolaire consiste à arrêter le développement de l'exponentielle au terme :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2}\frac{k'}{k}\frac{1}{q^4}\sum_n \sum_{\mathbf{K}\in FBZ} \sum_i \left|\langle\psi_{n,\mathbf{K}}|\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}|\phi^i\rangle\right|^2 \theta(\varepsilon_n(\mathbf{K}) - E_F)\delta(\varepsilon_n(\mathbf{K}) - \varepsilon_i - E) \qquad \text{(II.6)}$$

Dans cette approximation, la parité de l'opérateur transition implique les règles de sélection dipolaire discutées précédemment : $\ell_f = \ell_i \pm 1$. La densité d'états sondée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons est alors non seulement projetée en site, mais aussi en symétrie. Ainsi, l'excitation d'un électron $1s$ du carbone par exemple produit une excitation vers des états plus ou moins localisés autour de cet atome, dans une symétrie p. La figure II.4 illustre la similitude entre seuil K et densité d'états projetée en site et en symétrie. Il est de plus possible d'établir une analogie avec les techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X et notamment le XANES (de l'anglais *X-ray absorption near edge structure*), pour laquelle la section efficace est très similaire en remplaçant le vecteur moment transféré $\mathbf{q}$ par le vecteur polarisation du champ électromagnétique.

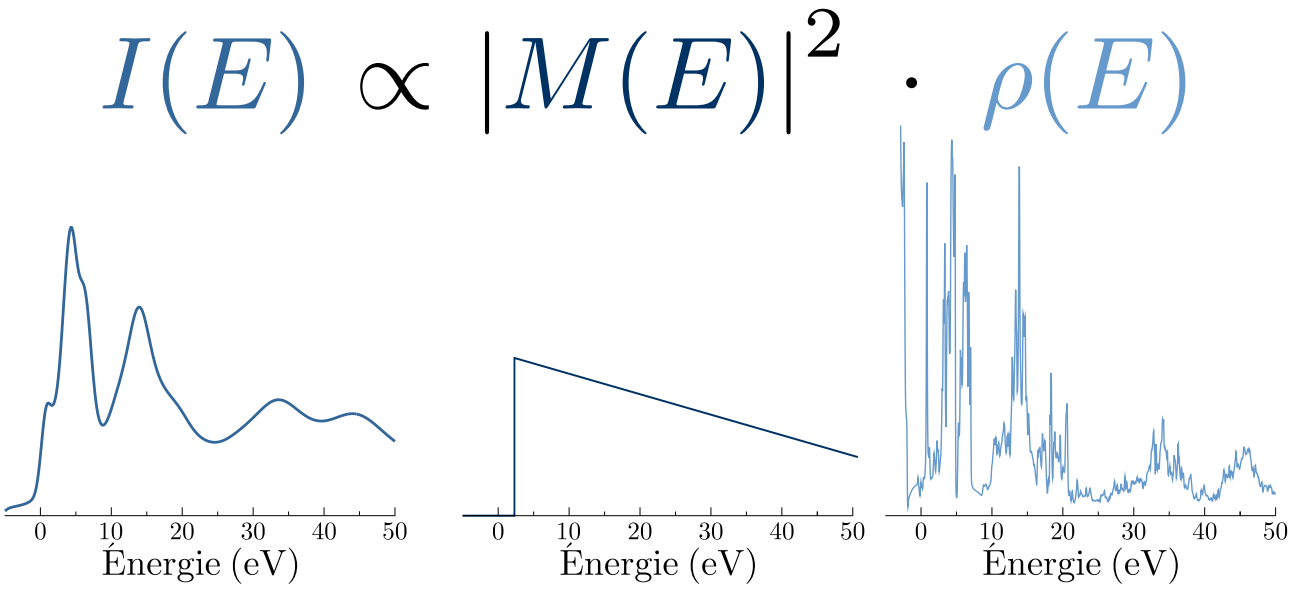


FIGURE II.4 – Vision schématique de la section efficace de diffusion inélastique donnée par l'équation II.4. Le seuil C-K dans le $Ti_3C_2F_2$, calculé ici sans trou de cœur, est donné par le produit d'un élément de matrice, relevant de la transition atomique, avec la densité d'états p projetée en site et en symétrie, relevant des liaisons atomiques dans le solide.

1.3.2 Effets relativistes

L'équation II.6 ci-dessus est issue d'un formalisme semi-relativiste pour déduire la section efficace différentielle de diffusion inélastique. Le facteur γ^2 tient uniquement compte des effets de masse relativiste de l'électron incident. Lors d'expériences de microscopie électronique en transmission, les électrons sont accélérés avec des potentiels typiquement compris entre 80 et 300 keV. Les électrons incidents ont alors des vitesses $v > 0.5c$, avec c la vitesse de la lumière. Les effets relativistes ne se limitent donc pas à l'effet de la masse relativiste de l'électron et il est nécessaire de considérer un formalisme relativiste complet pour corriger l'équation II.4. La thèse de K. Jorissen (2007) porte sur cette problématique et sur l'implémentation de la section efficace différentielle relativiste dans le code DFT *WIEN2k*, qui est utilisé dans les travaux présentés ici. La section efficace de diffusion inélastique doublement différenciée s'écrit alors dans une approche relativiste [86] :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \left[\frac{4\gamma^2 a_0^{-2}}{q^2 - \left(\frac{E}{\hbar c}\right)^2}\right]^2 \frac{k'}{k} \sum_{f,i} \left|\langle\psi_{n,\mathbf{K}}|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\left(1 - \frac{\mathbf{v_0}\cdot\mathbf{p}}{mc^2}\right)|\phi^i\rangle\right|^2 \delta\left(\varepsilon_f - \varepsilon_i - E\right) \tag{II.7}$$

Par rapport à l'équation II.4, cette équation apporte une modification de la norme q du vecteur d'onde dans ce même terme et une correction sur l'opérateur dans l'élément de matrice. Dans cette correction, $\mathbf{v_0}$ est la vitesse de l'électron incident et $\mathbf{p}$ le moment de l'électron diffuseur. La correction relativiste est notamment importante dans le cas de systèmes anisotropes [87] tels que les MXènes, qui présentent une forte anisotropie entre les directions dans les feuillets et la direction perpendiculaire à ceux-ci. La prise en compte de ces effets pour la simulation de seuils est donc d'autant plus nécessaire. En pratique, la formulation II.7 dans l'approximation dipolaire a été utilisée dans nos travaux au moyen du programme TELNES3 du logiciel *WIEN2k*. Les états $|\phi^i\rangle$ et $|\psi_{n,\mathbf{K}}\rangle$ mis en jeu ont alors été obtenus par calcul DFT à la manière décrite dans la section 2 de ce chapitre.

1.4 Pertes faibles et formalisme diélectrique

1.4.1 Le formalisme diélectrique

La théorie développée dans la sous-section précédente pour le cas de l'excitation d'électrons de cœur présente l'inconvénient de ne pas bien décrire l'interaction coulombienne à longue portée [88], comme les effets de polarisation et de conductivité électronique. Ces effets sont peu significatifs pour les électrons de cœur, leurs descriptions ne s'avèrent donc pas nécessaires. Ils sont cependant au cœur de l'excitation d'électrons de valence, ou de plasmons, qui sont par nature peu localisés dans les métaux. La simulation des spectres de pertes faibles requiert donc une autre approche, par exemple basée sur la réponse diélectrique du matériau.

La permittivité diélectrique est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu à un champ électromagnétique appliqué. Dans le cas général d'un milieu anisotrope, c'est un tenseur de rang 2. Pour une maille élémentaire hexagonale, cas des MXènes, ce tenseur est diagonal et se réduit à deux composantes : $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ et ϵ_{zz}. L'étude des vecteurs densité de courant dans la théorie diélectrique permet de définir le tenseur diélectrique complexe comme :

$$\overline{\overline{\epsilon}}(\mathbf{k},\omega) = 1 + \overline{\overline{\alpha}}(\mathbf{k},\omega) - i\frac{1}{\omega\epsilon_0}\overline{\overline{\sigma}}(\mathbf{k},\omega) \tag{II.8}$$

Avec $\overline{\overline{\alpha}}(\mathbf{k},\omega)$ et $\overline{\overline{\sigma}}(\mathbf{k},\omega)$ respectivement les tenseurs de polarisabilité et de conductivité. Le point de départ du formalisme diélectrique consiste à considérer le solide comme un milieu continu et homogène. Cette hypothèse est valable à partir du moment où les interactions sont considérées sur des distances plus grandes que les dimensions d'une maille élémentaire. Dans cette approche, le processus de perte d'énergie d'une particule incidente chargée est vu de façon continue. Cette perte d'énergie est due à une force attractive de la particule exercée par les charges induites qu'elle crée dans le matériau lors de sa propagation dans celui-ci. Soit n_a le nombre d'atomes par unité de volume, la capacité du matériau à induire une perte d'énergie $\mathrm{d}E$ pour l'électron incident sur une distance $\mathrm{d}z$ est appelée force d'arrêt et est reliée à la section efficace différentielle de diffusion comme suit [79] :

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}z} = \int\int n_a E \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E}\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E \tag{II.9}$$

Il semble que le premier à avoir considéré une approche diélectrique pour décrire des interactions à longue portée fut E. Fermi [89], afin d'étudier la perte d'énergie d'une particule chargée à la traversée d'un matériau. Différents auteurs ont alors étudié la même approche, notamment H. A. Kramers, dans le cas du pouvoir d'arrêt d'un métal sur une particule α [90]. En 1955, J. Hubbard applique cette théorie au cas de l'interaction d'un électron rapide avec un solide [88]. Un aperçu de la théorie formulée par J. Hubbard est donné en annexe A.

Dans ce cadre théorique, et en traitant le milieu comme un solide infini, la section efficace de diffusion inélastique différentiée en énergie et en angle solide est identifiée comme [79, 88] :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \frac{1}{ma_0v^2\pi^2n_a}\Im\left(-\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q},\omega)}\right)\frac{1}{\theta^2 + \left(\frac{\hbar\omega}{mv^2}\right)^2} \propto \frac{1}{q^2}\Im\left(-\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k},\omega)}\right) \tag{II.10}$$

La partie imaginaire de $-1/\epsilon(\mathbf{q},\omega)$ est appelée « fonction de perte ». En VEELS, les énergies transférées $E = \hbar\omega$ sont inférieures à 50 eV, donc très faibles par rapport à l'énergie de l'électron incident, qui est typiquement entre 80 et 300 keV. À 200 kV, l'angle caractéristique de diffusion θ_E est de l'ordre du dixième de milliradian alors que les diaphragmes objectifs autorisent un angle de diffusion allant typiquement jusqu'à 10 mrad. Ainsi, la composante perpendiculaire à la direction de propagation du vecteur d'onde transféré, $q_\perp$ est très forte de-

vant la composante parallèle, $q_{\parallel}$. Expérimentalement, les feuillets de MXènes sont déposés sur une peau de carbone et s'orientent naturellement avec les plans d'octaèdres à plat sur celle-ci. Ainsi, lors de l'observation en microscopie électronique en transmission, le faisceau d'électrons est proche de l'axe de zone [001] du MXène. La composante ϵ_{xx} du tenseur diélectrique est donc majoritairement sondée et l'utilisation de l'équation II.10, sous la forme $\frac{1}{q^2}\Im\left(-\frac{1}{\epsilon_{xx}}\right)$, permet de simuler des signaux proches de résultats expérimentaux. Ce résultat a déjà été vérifié dans les phases MAX présentant le même type d'anisotropie [91, 92], ainsi que pour le $Ti_3C_2T_x$ [75]. Dans des géométries plus complexes, il est nécessaire d'adapter le modèle précédent au cas étudié et d'intégrer les différentes contributions du tenseur diélectrique de façon adéquate [93].

1.4.2 Effets de surface et de retard

Le résultat précédent présente l'avantage d'être simple et facile à appliquer. Cependant, la région des pertes faibles d'un spectre de pertes d'énergie est gouvernée par plusieurs types d'excitation décrits plus haut. Les processus majoritaires donnant lieu à des évolutions dans le spectre sont [79, 80] : les transitions interbandes, les effets de plasmons de volume et de surface, ainsi que les effets de retards [94] pour les matériaux dont la partie réelle de la permittivité diélectrique est assez élevée. Cet effet peut produire une radiation Tcherenkov, et une perte d'énergie équivalente, si la vitesse de l'électron est supérieure à la vitesse de la lumière dans le milieu.

Le modèle précédent suppose un milieu diélectrique infini et n'inclut pas de considérations relatives aux effets de surface et de retard. L'approche s'avère donc appropriée pour étudier des échantillons épais, mais présente des lacunes pour l'étude d'échantillons plus fins. La résolution des équations de Maxwell avec un traitement rigoureux des conditions aux limites est apportée par E. Kröger en 1968 [95, 96]. La géométrie du système considéré est présentée en figure II.5. Le résultat prend en compte les plasmons de volume et de surface, ainsi que les effets de retard et de radiation. Pour un faisceau d'électrons en incidence normale, $\alpha = 0$, sur un milieu isotrope, il prend la forme suivante [95, 96, 79, 97] :

$$\begin{aligned} LL\left(E\right) \propto \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \frac{p_0^2}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2}{\pi^2\hbar^2v^2\cos\left(\alpha\right)}\Im\Bigg[&\frac{1-\epsilon\beta^2}{\epsilon\phi^2}\cdot 2a \\ &- 2\frac{\left(\epsilon-\epsilon_0\right)^2}{\phi_0^4\phi^4}\Bigg\{\left(\frac{\sin^2\left(\frac{\kappa a}{v_x}\right)}{L^+}+\frac{\cos^2\left(\frac{\kappa a}{v_x}\right)}{L^-}\right)\cdot\frac{B^2}{\epsilon\epsilon_0} \\ &- \left(\frac{\cos^2\left(\frac{\kappa a}{v_x}\right)\tanh\left(\lambda a\right)}{L^+}+\frac{\sin^2\left(\frac{\kappa a}{v_x}\right)\coth\left(\lambda a\right)}{L^-}\right)\cdot A^2\lambda\lambda_0 \\ &+ \left(\frac{1}{L^+}-\frac{1}{L^-}\right)\cdot\frac{\lambda_0}{\epsilon_0}\cdot A\cdot B\cdot\sin\left(\frac{2\kappa a}{v_x}\right)\Bigg\}\Bigg] \end{aligned} \tag{II.11}$$

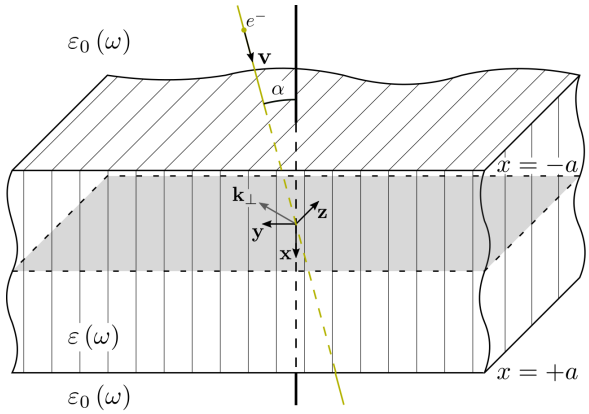


FIGURE II.5 – Représentation schématique de la géométrie du système considéré dans l'approche de Kröger [96, 97]. Un électron se propageant à une vitesse $\mathbf{v}$ dans un milieu diélectrique de fonction diélectrique $\epsilon_0(\omega)$ interagit avec un échantillon d'épaisseur $2a$ et de fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, puis ressort de celui-ci.

Avec p_0 le moment de l'électron incident, ω sa pulsation, v sa vitesse et $\beta = \frac{v}{c}$. Les quantités κ, ϕ, ϕ_0, λ, λ_0, A et B sont fonctions de ces paramètres ainsi que de la composante $q_\perp$ du vecteur d'onde transmis. Les quantités L^+ et L^- dépendent de plus de l'épaisseur a de l'échantillon. Le premier terme dans la partie imaginaire correspond aux pertes de volumes, *i.e.* à la fonction de perte, avec les effets de retard pris en compte. La dépendance de ce terme à l'épaisseur est simplement linéaire. Le premier terme dans les accolades correspond à l'excitation des plasmons de surface. Les autres termes dans cette accolade correspondent à l'effet des surfaces sur l'émission Tcherenkov [79, 94]. Ces termes qui apparaissent grâce à un traitement correct des effets de surface présentent une évolution bien plus complexe avec l'épaisseur.

Compte tenu de la géométrie d'observation des empilements 2D, la réponse diélectrique du matériau est donnée par la seule composante ϵ_{xx}. L'expression II.11 a été utilisée pour les calculs de pertes faibles dans les empilements de feuillets de MXènes au moyen d'un programme écrit par P. Moreau (Institut des Matériaux de Nantes). Cette approche donnant de très bons résultats dans l'étude des plasmons de surface de MXènes tels qu'étudiés en EELS [44].

1.4.3 La fonction diélectrique dans une approche quantique

Dans les travaux présentés au chapitre IV, la permittivité diélectrique a été obtenue dans l'approximation des particules indépendantes à partir des relations [98, 99] :

$$\overline{\overline{\epsilon}}(\mathbf{q},\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2}\chi^0_{\mathbf{0},\mathbf{0}} \tag{II.12}$$

$$\overline{\overline{\chi^0_{\mathbf{g},\mathbf{g}'}}}(\mathbf{q},\omega) \propto \frac{1}{\Omega}\sum_{i,f}(f_f - f_i)\,\frac{\langle\psi_i|e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}}|\psi_f\rangle\,\langle\psi_f|e^{+i(\mathbf{q}+\mathbf{g}')\cdot\mathbf{r}}|\psi_i\rangle}{\epsilon_i - \epsilon_f + \hbar\omega + i\eta} \tag{II.13}$$

Ω représente le volume de la maille élémentaire, les indices i et f désignent des états électroniques initiaux et finaux, f_i et f_f les valeurs de la distribution de Fermi-Dirac aux couples énergie-vecteur d'onde $(\epsilon_i, \mathbf{k})$ et $(\epsilon_f, \mathbf{k}+\mathbf{q})$ des états ψ_i et ψ_f, déterminés par DFT. Le nombre η est infinitésimal et traduit la conservation de l'énergie pendant la transition électronique [100]. Enfin, les vecteurs $\mathbf{g}$ correspondent aux vecteurs de la décomposition en série de Fourier de la fonction diélectrique, du potentiel d'excitation extérieur et de la polarisabilité χ^0.

Ce cadre théorique ignore d'une part les effets excitoniques, et d'autre part les effets de champs locaux. Dans le cas de matériaux conducteurs, ces effets sont négligeables dans les pertes faibles, l'électron délocalisé interagit peu avec le trou qu'il laisse au cœur de l'atome, qui est écranté par le gaz d'électrons de valence. Le bon comportement conducteur du $Ti_3C_2T_x$ permet d'ignorer cet effet. Les calculs de fonction diélectrique effectués dans le cadre de cette thèse se placent dans la continuité des études précédentes de notre groupe de recherche [44, 25, 101, 92, 75]. Ces études montrent le rôle négligeable des derniers effets dans la simulation de spectres de pertes faibles pour les phases MAX et MXènes lorsqu'ils sont sondés suivant un axe de zone [0001] comme ce sera le cas ici.

Ainsi, pour peu que l'on dispose d'états monoélectroniques permettant une description raisonnable des électrons dans les MXènes, les équations II.7 et II.13 permettent de simuler les spectres de perte d'énergie dans ces matériaux, à la fois dans le domaine des pertes de cœur, et dans le domaine des pertes faibles. De tels états ont été obtenus dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les travaux présentés dans cette thèse.

2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'ambition de ce document n'est pas de présenter une description détaillée du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, mais simplement rappeler le principe de la méthode. Parmi les ouvrages de référence qui détaillent ce formalisme, on peut citer les livres de R. Parr et W. Yang [102] ou bien celui de K. Burke, plus récent [103].

2.1 Éléments de théorie

2.1.1 Position du problème

Le calcul des états électroniques impliqués dans les équations II.7 et II.13 demande la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons du solide. Dans le cas stationnaire, cette relation s'écrit pour un système à N électrons [104] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \text{ , avec } \quad \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_\nu + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{\nu-\nu} \overset{B-O}{=} \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \tag{II.14}$$

Les quantités $\hat{H}$, E, $\hat{T}_e$, $\hat{T}_\nu$, $\hat{V}_{e-e}$, $\hat{V}_{\nu-\nu}$ et $\hat{V}_{ext}$ représentent respectivement l'hamiltonien du système, son énergie totale, l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, l'opérateur d'éner-

gie cinétique des noyaux, les opérateurs d'énergie potentielle d'interaction entre électrons, entre noyaux et enfin d'éventuelles contributions extérieures au système électronique, qui contiennent l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et les noyaux. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [105] (article en allemand), les noyaux sont considérés comme fixes par rapport aux électrons. De fait, $\hat{T}_\nu$ est négligé et $\hat{V}_{\nu-\nu}$ devient une constante du système. L'hamiltonien se résume aux termes électroniques et d'interaction électrons-noyaux.

L'opérateur $\hat{V}_{e-e}$ est un opérateur coulombien biélectronique et nécessite de prendre en compte différents phénomènes : le potentiel coulombien classique de répulsion entre électrons et les effets de corrélation. Une première contribution à cette corrélation est la corrélation de Fermi, ou interaction d'échange. Elle décrit la corrélation entre électrons de spins parallèles qui suivent le principe de Pauli, les empêchant d'être dans le même état, et donnant lieu à la propriété quantique d'antisymétrie de la fonction d'onde d'un système de fermions. La seconde est la corrélation de Coulomb qui décrit la corrélation spatiale instantanée entre deux électrons du fait de leur répulsion coulombienne. Une dernière contribution aux phénomènes de corrélations est rattachée à l'opérateur $\hat{T}_e$, le mouvement d'un électron étant corrélé à celui des autres électrons du système. La difficulté principale des méthodes qui approximent les solutions d'un système quantique à plusieurs corps, dans l'état stationnaire, est de tenir compte des effets d'échange et de corrélation décrits dans ce paragraphe.

La prise en compte de ces effets par des méthodes reposant sur le calcul de la fonction d'onde du système, telles que les méthodes Hartree-Fock ou post-Hartree-Fock, s'avère extrêmement complexe, voire impossible, pour des systèmes avec un grand nombre d'électrons. L'idée de la théorie de la fonctionnelle de la densité apparaît dans ce contexte et consiste à ne plus considérer la fonction d'onde, mais la densité électronique comme quantité clé pour décrire l'état du système. Cette idée a été originellement développée dans le modèle de Thomas-Fermi, présenté en 1927 [106], trop approximatif jusqu'alors [107].

2.1.2 Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur deux théorèmes fondamentaux. Le premier stipule que le potentiel externe $v(\mathbf{r})$ est déterminé à une constante près par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [108]. De fait, l'hamiltonien du système, et donc son état fondamental, sont des fonctionnelles de la densité électronique. L'énergie du système s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\, v(\mathbf{r})\, d(\mathbf{r}) + F_{HK}[\rho] \tag{II.15}$$

L'énergie totale correspond donc à la somme de la contribution du potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$, avec la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]$. Cette fonctionnelle est universelle, c'est-à-dire valide pour n'importe quel nombre d'électrons et quel que soit le potentiel extérieur [108].

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que *l'énergie obéit à un principe variationnel de la densité électronique*. En d'autres termes, la densité électronique dans l'état fondamental du système est celle qui minimise l'énergie totale $E[\rho]$. À partir des deux théorèmes précédents, le calcul de la structure électronique d'un système à N électrons est possible en connaissant la densité électronique du système $\rho(\mathbf{r})$ et la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho]$. Si cette fonctionnelle était connue, le calcul de l'état fondamental, de son énergie et de sa densité serait rigoureusement possible. La complexité du calcul se tourne alors vers la détermination de cette fonctionnelle.

Équations de Kohn et Sham

Dans l'idée de simplifier les opérateurs $\hat{T}_e$ et $\hat{V}_{e-e}$ qui contiennent les effets d'échange et de corrélation inconnus, Kohn et Sham proposent d'approximer le système d'électrons en interaction à un système d'électrons fictifs indépendants [109]. Une condition imposée sur ce système fictif est de donner rigoureusement la même densité électronique que le système réel en interaction. D'après l'équation II.15, le système fictif doit alors amener à la détermination de l'énergie totale du système réel. Les fonctionnelles d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction entre les électrons sont approximées à des fonctionnelles sans les effets d'échange-corrélation : $T_e[\rho]$ devient $T_s[\rho]$ et $V_{e-e}[\rho]$ devient $J[\rho]$, l'opérateur coulombien classique. Les effets d'échange et de corrélation sont inclus dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Une nouvelle fonctionnelle, dite de Kohn et Sham $F_{KS}[\rho]$, est alors définie comme la somme des fonctionnelles $T_s[\rho]$, $J[\rho]$ et $E_{xc}[\rho]$. Celle-ci doit être égale a la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn et permet de définir la fonctionnelle d'échange corrélation, $E_{xc}[\rho]$:

$$\left.\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ F_{KS}[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned}\right\} \quad E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \tag{II.16}$$

Dans la fonctionnelle $F_{KS}[\rho]$, les termes $J[\rho]$ et $T_s[\rho]$ sont connus, il reste seulement la fonctionnelle d'échange-corrélation à déterminer. La complexité du calcul de structure électronique est donc transférée au calcul de l'énergie d'échange-corrélation.

L'application du principe variationnel sur la densité électronique à l'hamiltonien du système aboutit alors aux équations de Kohn et Sham. Ces équations forment un système à N équations sur les orbitales monoélectroniques ψ_i de valeur propre ϵ_i :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}\right]\psi_i = \epsilon_i \psi_i \tag{II.17}$$

Ces quantités ψ_i et ϵ_i sont utilisées pour le calcul de section efficace en EELS et définissent la densité électronique $\rho = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i|^2$. Le potentiel effectif, $v_{eff}[\rho]$, est défini par :

$$v_{eff} = v_H[\rho] + v_{xc}[\rho] + v[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] + v[\rho] \tag{II.18}$$

Avec $v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$. Le potentiel effectif est fonctionnel de la densité électronique, qui est déterminée par les fonctions d'ondes monoélectroniques. Ceci permet de définir une méthode auto-cohérente de résolution du problème telle que schématisée en figure II.6. À partir d'une densité d'essai (**1**), par exemple la somme de densités atomiques, les potentiels sont calculés (**2**), ce qui permet le calcul des vecteurs propres, des fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i, et des valeurs propres des équations de Kohn-Sham II.17 (**3**). Une nouvelle densité électronique peut être calculée à partir des fonctions d'ondes précédentes (**4**). Le calcul de l'énergie totale à chaque itération permet de définir un critère d'arrêt arbitraire (**5**), souvent sur l'énergie du système. Le critère d'arrêt peut aussi être défini sur les forces ou la densité électronique elle-même. Si celui-ci n'est pas satisfait, la densité électronique trouvée est réutilisée pour reconstruire une nouvelle densité d'essai (**6**) permettant de recalculer de nouvelles fonctions d'ondes plus proches de la

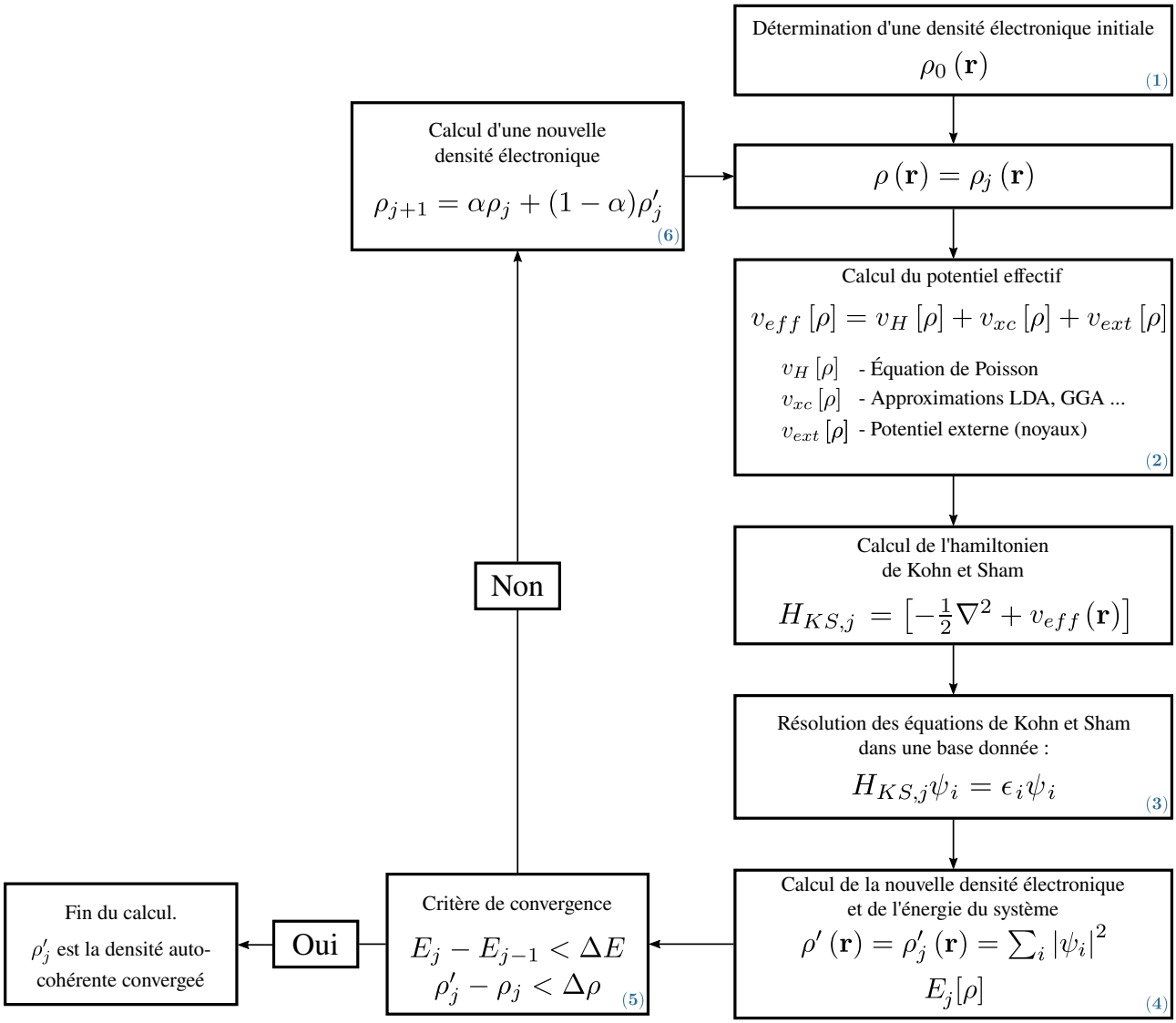


FIGURE II.6 – Algorithme d'un calcul auto-cohérent en théorie de la fonctionnelle de la densité.

solution finale. Pour permettre ce cycle auto-cohérent, il faut encore déterminer les potentiels d'échange-corrélation et la base de fonctions d'onde monoélectroniques choisie pour résoudre les équations de Kohn et Sham.

2.1.3 Potentiels d'échange-corrélation

Le potentiel effectif contient le potentiel d'échange-corrélation, vers lequel s'est tournée toute la complexité de l'approche. Ce dernier est défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation. La détermination de cette fonctionnelle est donc nécessaire pour le calcul itératif décrit ci-dessus et représenté sur la figure ci-dessous. La paramétrisation de fonctionnelles d'échange corrélation constitue une thématique de recherche à part entière. Dans le cas où la densité électronique varie de façon suffisamment lente, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie d'échange-corrélation pouvait s'écrire [108, 109] :

$$E_{xc}\left[\rho\right] = \int \rho\left(\mathbf{r}\right) \epsilon_{xc}\left[\rho\left(\mathbf{r}\right)\right] d\mathbf{r} \tag{II.19}$$

Avec $\epsilon_{xc}\left[\rho\left(\mathbf{r}\right)\right]$ l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène de densité électronique $\rho\left(\mathbf{r}\right)$. Cette approximation est appelée approximation de la densité locale (LDA, de l'anglais *Local density approximation*). L'idée simple derrière cette approximation est schématisée en figure II.7. De façon générale, l'approche donne de bonnes performances dans le calcul de la densité électronique, mais surestime les énergies d'ionisation et les liaisons, impliquant des distances interatomiques trop courtes. Elle montre des limites dans la description

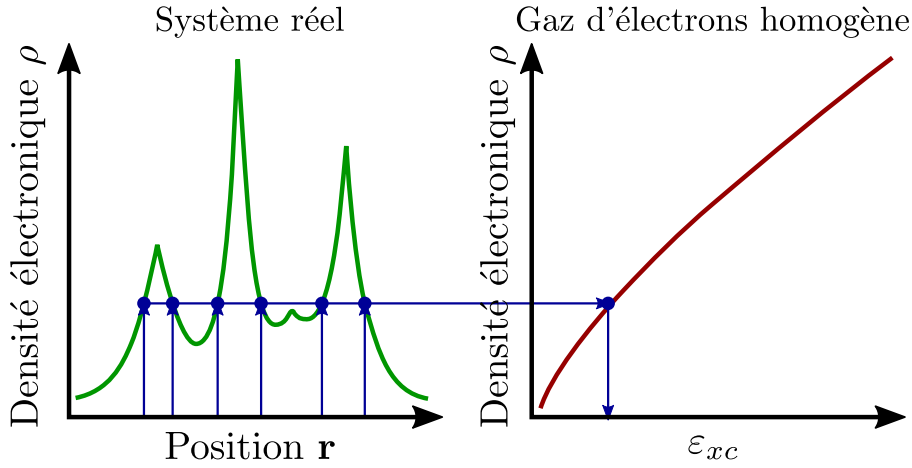


FIGURE II.7 – Représentation schématique du fonctionnement de l'approximation de la densité locale. À chaque point de l'espace règne une certaine valeur de la densité électronique. La LDA approxime l'énergie d'échange-corrélation par électron en ces points à l'énergie d'échange-corrélation par électron du gaz d'électron homogène présentant la même densité électronique. Figure adaptée de la référence [25].

d'interactions non locales comme les interactions de van der Waals, dans le calcul des bandes interdites des isolants, de propriétés de magnétisme ou bien pour les systèmes fortement corrélés.

Une limite de la LDA est notamment une mauvaise description du trou d'échange-corrélation. Ce trou est dû au fait que les effets d'échange-corrélation ont tendance à séparer les électrons les uns des autres. Une zone interdite existe autour d'un électron, d'où l'appellation de « trou ». Pour améliorer la description de ce trou, l'approximation du gradient généralisé (GGA, de l'anglais *Generalized gradient approximation*) a été proposée. Elle se propose de modifier la formule précédente pour tenir compte du gradient de la densité dans le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Ainsi, les différents points de l'espace représentés en figure II.7 sont associés à des énergies ε_{xc} différentes. La formule générique de E_{xc} dans cette approche est la suivante :

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r})\, \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]\, d\mathbf{r} \tag{II.20}$$

Dans ces deux approximations, il est nécessaire d'apporter les énergies d'échange ϵ_x et de corrélation ϵ_c du gaz d'électrons homogène. Celles-ci peuvent être obtenues par simulation Monte-Carlo quantique par exemple [110]. Dans le cadre de cette thèse, les calculs ont été effectués dans l'approche GGA avec la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof [111]. Les approches GGA décrivent mieux les propriétés des atomes, molécules et solides. La GGA adoucit les liaisons, mais n'améliore pas la description des potentiels d'ionisation et des interactions de van der Waals. Pour les MXènes, ces interactions sont importantes entre les feuillets. Ces distances interfeuillets ont donc été fixées aux paramètres expérimentaux et les positions atomiques ont été relaxées. Dans ce contexte, la GGA donne de très bonnes distances interatomiques internes aux feuillets [112]. Le lecteur intéressé par le traitement des interactions non locales de type van der Waals en DFT peut se référer à la revue de J. Klimeš [113].

2.1.4 Interprétation des valeurs propres de KS, limites et alternatives à la DFT

Les valeurs propres ϵ_i et vecteurs propres ψ_i des équations de Kohn et Sham sont des outils mathématiques qui permettent de représenter la même densité électronique que le système réel. D'un point de vue général, la DFT, basée sur la LDA et la GGA, donne de bons résultats, notamment pour l'étude des métaux. Ainsi, ces outils mathématiques se révèlent une bonne approximation des énergies et fonctions d'onde électroniques. Par ailleurs, la DFT est une théorie de l'état fondamental, elle n'est donc pas censée pouvoir décrire les états excités d'un solide. L'utilisation de ces quantités dans les équations II.13 et II.7 qui permettent la simulation des spectres de pertes faibles et de cœur respectivement est donc *a priori* limitée. Cependant, la technique permet de reproduire de façon fidèle ces différents types de spectres dans un grand nombre de cas, notamment pour les phases MAX et MXènes [101, 92, 44, 75, 25, 78].

Les simulations des spectres présentés dans cette thèse ont donc été réalisées dans l'approximation GGA et sans recourir à des théories plus complexes de l'état excité telles que la méthode GW [114], la TD-DFT ou des approches de type Bethe-Salpeter [100].

2.2 Bases de fonctions d'onde et codes utilisés

Les codes utilisés dans les travaux présentés sont *WIEN2k* [1] et *VASP* [2]. Les paramètres de simulation utilisés pour les divers calculs effectués avec ces codes sont présentés dans l'annexe B.

2.2.1 Ondes planes augmentées - *WIEN2k*

Le code *WIEN2k* est le code principalement utilisé lors de cette thèse. La base de fonctions d'ondes considérée est formée d'ondes planes augmentées (APW, de l'anglais *Augmented plane waves*) [115]. Le guide de l'utilisateur de *WIEN2k* [116] présente succinctement les méthodes APW, LAPW et APW+lo. Le document de Stefaan Cottenier [117] offre une présentation plus en détail de ces différentes bases et une discussion sur celles-ci. Les paragraphes suivants en sont fortement inspirés. L'article de revue très récent de P. Blaha et collaborateurs apporte la vision la plus récente des possibilités qu'offre *WIEN2k* dans le calcul des propriétés des solides [118].

Dans cette approche, l'espace est découpé en deux parties : les sphères de Muffin-Tin, de rayon R_{MT}^{α}, centrées sur les atomes α et l'espace interstitiel, noté I, entre ces sphères. La figure II.8 illustre ce découpage de l'espace dans le formalisme APW [118]. Dans l'espace interstitiel, une base d'ondes planes est utilisée et un vecteur d'onde de coupure K_{max}, à converger, donne à cette base une taille finie. Cette base d'ondes planes est « augmentée » par une base de fonctions particulières à l'intérieur des sphères de Muffin-Tin. Ces fonctions se présentent comme le produit d'harmoniques sphériques, $Y_m^l(\mathbf{r})$, avec des fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger, $u_l^{\alpha}(r', \varepsilon)$, à la valeur propre ε. Ces fonctions sont plus appropriées pour la description des fonctions d'ondes près du noyau. Une onde plane augmentée s'exprime alors de la façon suivante :

$$\phi_{\mathbf{K},\mathbf{k}}^{APW}(\mathbf{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}, \ \mathbf{r} \in I \\ \displaystyle\sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^{\alpha}(r', \varepsilon) Y_m^l\left(\hat{r'}\right), \ |\mathbf{r}'| < R_{MT}^{\alpha} \end{cases} \tag{II.21}$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,\mathbf{K}+\mathbf{k}}$ sont déterminés de façon à avoir une continuité de $\phi_{\mathbf{K},\mathbf{k}}^{APW}$, au niveau du rayon de Muffin-Tin et $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}$, avec $\mathbf{r}_{\alpha}$, la position de l'atome α. La quantité $\hat{r'}$ désigne les coordonnées sphériques de $\mathbf{r}'$. Le problème avec l'approche APW est qu'elle nécessite de connaître l'énergie ε pour obtenir $u_l^{\alpha}(r', \varepsilon)$. Cette énergie étant inconnue, il faut supposer une valeur propre initiale et diagonaliser l'hamiltonien de Kohn et Sham pour obtenir une nouvelle valeur propre, de façon itérative à nouveau. Afin de calculer le coefficient $u_l^{\alpha}(r', \varepsilon)$ à partir de quantités connues, O. K. Andersen propose un développement au premier ordre de cette

1. `http://susi.theochem.tuwien.ac.at/`
2. `https://www.vasp.at/`

quantité autour d'une énergie de linéarisation ε_l [119] :

$$u_l^\alpha\left(r',\varepsilon\right)=u_l^\alpha\left(r',\varepsilon_l\right)+\left(\varepsilon_l-\varepsilon\right)\left.\frac{\partial u_l^\alpha\left(r',E\right)}{\partial E}\right|_{E=\varepsilon_l}+O\left(\varepsilon_l-\varepsilon\right)^2 \tag{II.22}$$

Ce développement permet d'obtenir les valeurs propres en une seule diagonalisation et donne naissance à la base APW linéarisée (LAPW de l'anglais *Linearized* APW). L'onde plane augmentée s'écrit alors :

$$\phi_{\mathbf{K},\mathbf{k}}^{LAPW}\left(\mathbf{r},\varepsilon\right)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}},\ \mathbf{r}\in I\\ \displaystyle\sum_{l,m}\left(A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}u_l^\alpha\left(r',\varepsilon_{1,l}^\alpha\right)+B_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}\dot{u}_l^\alpha\left(r',\varepsilon_{1,l}^\alpha\right)\right)Y_m^l\left(\hat{r'}\right),\ |\mathbf{r'}|<R_{MT}^\alpha\end{cases} \tag{II.23}$$

Afin de déterminer les coefficients $A_{lm}^{\alpha,\mathbf{K}+\mathbf{k}}$ et les coefficients $B_{lm}^{\alpha,\mathbf{K}+\mathbf{k}}$, la continuité des fonctions et de leurs dérivées est imposée au niveau de la surface des sphères de Muffin-Tin. Une solution alternative à la méthode LAPW pour obtenir les valeurs propres en une seule diagonalisation est de considérer une base dite APW+lo. Dans cette base, deux types de fonctions sont considérées. Les premières sont des fonctions APW vues plus haut avec une énergie fixe ε_l^α. La base est alors augmentée par des orbitales dites locales du fait qu'elles soient nulles dans l'espace interstitiel, notées « lo » :

$$\phi_{\alpha,lm}^{lo}\left(\mathbf{r},\varepsilon\right)=\begin{cases}0,\ \mathbf{r}\in I\\ \left(A_{l,m}^{\alpha,lo}u_l^\alpha\left(r',\varepsilon_{1,l}^\alpha\right)+B_{l,m}^{\alpha,lo}\dot{u}_l^\alpha\left(r',\varepsilon_{1,l}^\alpha\right)\right)Y_m^l\left(\hat{r'}\right),\ |\mathbf{r'}|<R_{MT}^\alpha\end{cases} \tag{II.24}$$

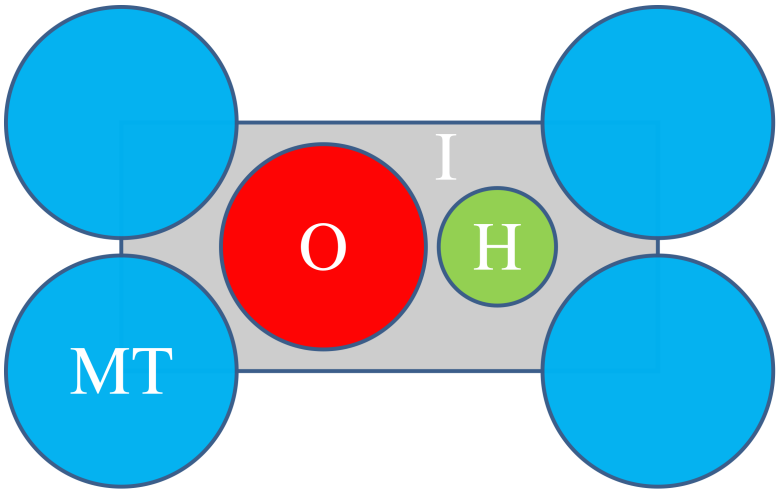


FIGURE II.8 – Représentation schématique de la séparation de l'espace en sphères autour des atomes et en espace interstitiel (I), dans une cellule élémentaire contenant un métal de transition, de l'oxygène et de l'hydrogène. Figure issue de la référence [118].

Les fonctions de base définies dans les paragraphes précédents sont particulièrement adaptées pour la description des états de valence. En effet, il n'est pas nécessaire de calculer les états de cœur très liés à leurs noyaux par le formalisme (L)APW. Ces états sont donc traités comme dans le cas de l'atome libre, mais sujet au potentiel créé par les états de valence.

Pour les états de semi-cœur, à cheval entre les états de cœur et de valence, la situation peut être plus complexe du fait de la présence potentielle d'états de valence possédant le même nombre quantique ℓ, mais un nombre n supérieur. Le choix de l'énergie $\varepsilon_{1,l}^{\alpha}$ n'est alors pas clairement défini. L'ajout d'orbitales locales légèrement différentes des orbitales *lo* précédentes, répond à cette problématique, pour un coût numérique peu important [117], en proposant une contribution de la fonction radiale aux énergies de linéarisation des deux états, $\varepsilon_{1,l}^{\alpha}$ et $\varepsilon_{2,l}^{\alpha}$. Ces orbitales locales (LO) s'écrivent [118] :

$$\phi_{\alpha,lm}^{LO}(\mathbf{r},\varepsilon) = \begin{cases} 0,\ \mathbf{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}\left(r',\varepsilon_{1,l}^{\alpha}\right) + C_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}\left(r',\varepsilon_{2,l}^{\alpha}\right)\right) Y_m^l\left(\hat{r'}\right),\ |\mathbf{r'}| < R_{MT}^{\alpha} \end{cases} \tag{II.25}$$

D'un point de vue général, aucune approximation n'est effectuée sur le potentiel pour les calculs de structure électronique avec *WIEN2k*. On parle de code à potentiel complet, *WIEN2k* est souvent présenté comme utilisant une méthode FLAPW (de l'anglais *Full potential*). De plus, les fonctions d'onde des électrons de valence comme des électrons de cœur sont calculées, on parle donc de méthode tous-électrons. La méthode des ondes planes augmentée est très précise pour le calcul de la structure électronique des solides. Ainsi, cette méthode fut utilisée afin de simuler de façon la plus fidèle possible les spectres de pertes d'énergie des électrons à partir des équations développées dans la section spectroscopie de ce chapitre. Pour les pertes de cœur, l'ajout d'orbitales locales (LO) dans la base de fonctions d'ondes pour l'atome sondé permet une meilleure description du spectre à haute énergie et fut donc effectuée [117, 120].

2.2.2 La méthode PAW - *VASP*

En 1994, P. Blöchl présente une approche de calcul de structure électronique à mi-chemin entre les méthodes LAPW et pseudo-potentielle [121]. Cette dernière repose sur l'utilisation d'ondes planes comme fonction de base et permet des calculs de structure électronique avec un coût numérique moins important que les méthodes LAPW, au prix d'une description approximative des interactions électron-noyaux et des fonctions d'ondes électroniques dans une région proche du noyau. Les électrons de cœur n'ayant pas de rôle sur les propriétés du système ne sont pas non plus traités dans cette approche. La méthode PAW, de l'anglais *Projector augmented-waves*, permet de garder la précision de la méthode LAPW tout en présentant la simplicité de la méthode pseudo-potentielle. Le code *VASP* est basé sur ce formalisme. La méthode repose sur la reconstruction de fonctions d'onde tous électrons, notées $|\psi^{AE}\rangle$, à partir de pseudo-fonctions d'onde, notées $|\tilde{\psi}\rangle$, au moyen d'une transformation linéaire τ. La forme de celle-ci proposée par

Blöchl est :

$$\tau = 1 + \sum_R \tau_R \tag{II.26}$$

Les fonctions d'ondes $|\tilde{\psi}\rangle$ et $|\psi^{AE}\rangle$ diffèrent dans des « régions d'augmentation », Ω_R, centrées sur les atomes. En dehors de ces régions, $|\tilde{\psi}\rangle$ et $|\psi^{AE}\rangle$ sont identiques. Ceci est illustré en figure II.9. Dans les régions d'augmentation, les pseudo-fonctions d'onde $|\tilde{\psi_R}\rangle$ et fonctions d'onde tous électrons $|\psi_R^{AE}\rangle$ sont définies à partir d'ondes partielles :

$$|\tilde{\psi_R}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi_i}\rangle \tag{II.27}$$

$$|\psi_R^{AE}\rangle = \tau |\tilde{\psi_R}\rangle = \sum_i c_i |\phi_i^{AE}\rangle \tag{II.28}$$

Une option naturelle pour le choix des ondes partielles tous électrons consiste à prendre

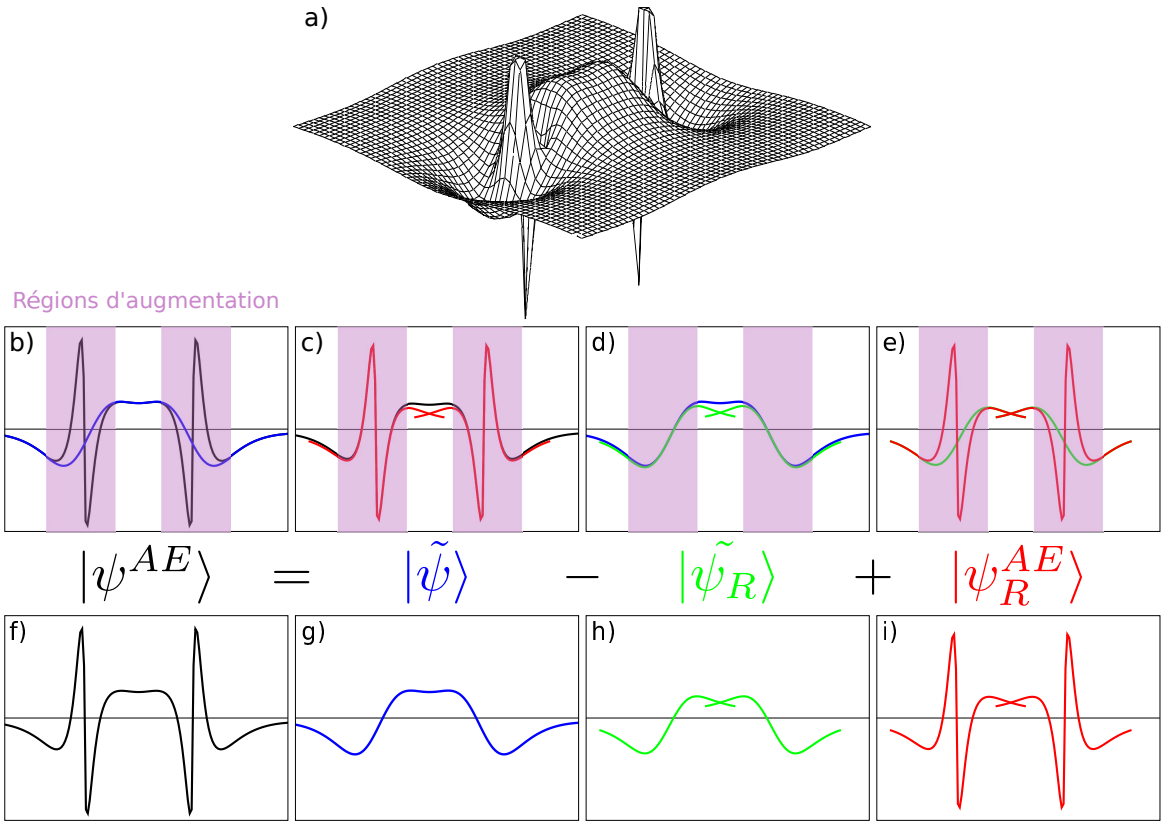


FIGURE II.9 – a) Représentation à trois dimensions de l'orbitale liante $p-\sigma$ de la molécule de Cl_2. La fonction d'onde $3p$ est comparée entre b) fonction d'onde tous électrons $|\Psi^{AE}\rangle$ (noir) et pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\Psi}\rangle$ (bleu), c) $|\Psi^{AE}\rangle$ et ondes partielles tous électrons $\sum_i c_i |\phi_i^{AE}\rangle$ (rouge), d) $|\tilde{\Psi}\rangle$ et pseudo-ondes partielles $\sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle$ (vert) et e) $\sum_i c_i |\phi_i^{AE}\rangle$ et $\sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle$. f-i) Illustration de l'équation II.29. Les zones d'augmentation sont représentées en violet sur les figures b-e). Figure adaptée de la référence [122]

les solutions de l'équation radiale de Schrödinger pour l'atome isolé, multipliées par des harmoniques sphériques. Les indices i des ondes partielles représentent les sites atomiques R, les nombres quantiques (l, m) et n. La fonction d'onde tous électrons dans tout l'espace, représentée en noir sur la figure II.9, est alors la pseudo-fonction d'onde totale, représentée en bleu, à laquelle les pseudo-ondes partielles, représentées en vert, sont soustraites et remplacées par les ondes partielles tous électrons, représentées en rouge, dans la région d'augmentation :

$$|\psi^{AE}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - |\tilde{\psi_R}\rangle + |\psi_R^{AE}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i c_i \, |\tilde{\phi}_i\rangle + \sum_i c_i \, |\phi_i^{AE}\rangle \tag{II.29}$$

Les coefficients c_i sont définis à partir de projecteurs $\langle \tilde{p}_i|$ par $c_i = \langle \tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle$. La forme des projecteurs est discutée dans l'article de Blöchl [121]. Ces projecteurs sont connus et l'équation II.29 permet d'exprimer la fonction d'onde tous-électrons $|\psi^{AE}\rangle$ et donc la transformation linéaire τ en fonction des quantités clés de la méthode que sont les ondes partielles et les projecteurs :

$$|\psi^{AE}\rangle = \tau \, |\tilde{\psi}\rangle = \left[1 + \sum_i \left(|\phi_i^{AE}\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle\right) \langle \tilde{p}_i|\right] |\tilde{\psi}\rangle \implies \tau = 1 + \sum_i \left(|\phi_i^{AE}\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle\right) \langle \tilde{p}_i| \tag{II.30}$$

Cette formulation de la fonction d'onde tous électrons illustre le principe de la méthode. La pseudo-fonction d'onde est calculée et corrigée à l'intérieur des sphères d'augmentation par une contribution « tous électrons ». La démarche est illustrée sur la figure II.9 pour le calcul de la fonction d'onde $3p$ de la molécule de Cl_2. Une approche similaire est effectuée pour les états électroniques de cœur, sans projecteurs, les coefficients c_i sont égaux à 1 [121] :

$$|\psi_C^{AE}\rangle = |\tilde{\psi_C}\rangle + |\phi_C^{AE}\rangle - |\tilde{\phi_C}\rangle \tag{II.31}$$

Dans le calcul de ces états, les ondes partielles sont obtenues par un calcul atomique. On parle alors d'approximation du cœur gelé. La méthode n'est donc pas rigoureusement une méthode tous-électrons. Du fait d'un coût numérique moindre en comparaison aux méthodes LAPW, les calculs VASP ont été utilisés pour relaxer, c'est-à-dire trouver les positions atomiques stables, les structures complexes telles que les MXènes avec du désordre en surface des feuillets.

3 Diffraction électronique en faisceau parallèle et convergent

3.1 Diffraction par une structure cristallographique périodique

La diffraction est un phénomène ondulatoire d'interférences à ondes multiples, qui intervient lorsqu'une onde rencontre un obstacle dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que sa longueur d'onde. Cette condition est vérifiée dans le cas d'un électron incident sur un atome. L'électron peut alors être diffusé élastiquement par celui-ci. Dans un solide cristallin,

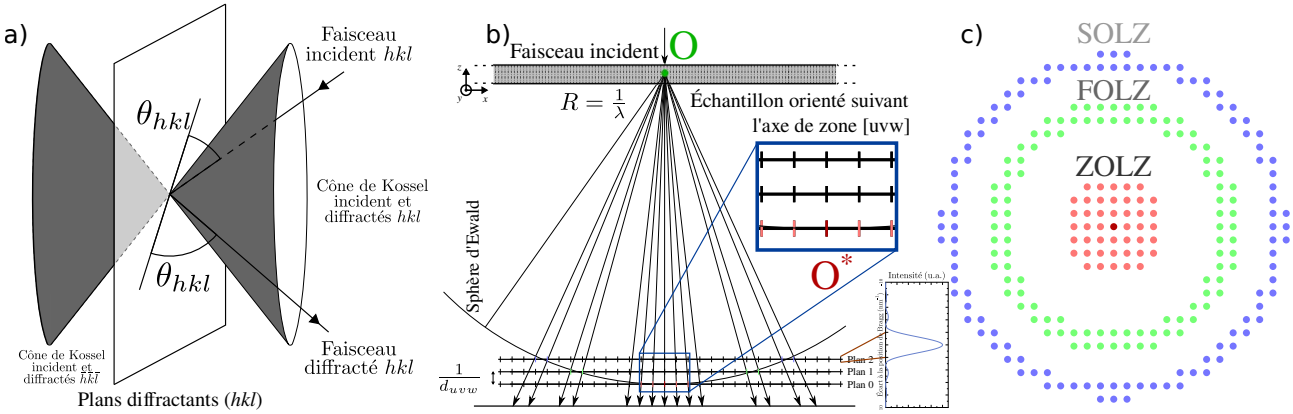


FIGURE II.10 – a) Représentation schématique des cônes de Kossel formés par une famille de plans (hkl). Le cône de Kossel transmis hkl se superpose aux cônes de Kossel incident et diffracté de la famille de plan $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, et inversement.b) Construction d'Ewald dans un cas proche de la diffraction électronique en TEM traditionnelle. c) Cliché de diffraction correspondant à la construction de la figure b). Figure adaptée de la référence [123].

l'organisation des atomes sur des familles de plans donne lieu à des interférences constructives et destructives suivant les différentes directions de diffusion. Seulement quelques angles produisent une réflexion par une famille de plans (hkl). Ces angles répondent à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\left(\theta_{hkl}\right) \tag{II.32}$$

Avec n l'ordre d'interférence, λ la longueur d'onde de l'onde incidente et d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans (hkl). À trois dimensions, les orientations vérifiant la loi de Bragg pour une famille de plans (hkl), et un ordre d'interférence n, sont disposées sur le cône de Kossel qui forme un angle θ_{hkl} avec ces plans, tel que représenté en figure II.10.a). Ainsi, à un faisceau incident sur le cône de Kossel correspondra un faisceau diffracté à l'intersection du cône et du plan d'incidence. En TEM, les angles θ_{hkl} sont très petits, les cônes sont donc très plats.

Une autre façon d'aborder la loi de Bragg est la construction de la sphère d'Ewald, présentée en figure II.10.b). La diffusion est élastique, ainsi les vecteurs d'onde diffusés $\mathbf{k}'$ possibles sont sur la sphère d'Ewald, voir figure II.10.b). Les nœuds du réseau réciproque, qui sont associés à des plans de réflexion, localisés précisément sur cette sphère vérifient la loi de Bragg et sont de fait en condition de diffraction. La diffraction électronique est formée dans le plan focal image de la lentille objectif et correspond donc à la diffraction à l'infini. L'amplitude diffractée est alors proportionnelle à la transformée de Fourier de l'objet diffractant. Chaque nœud du réseau réciproque sera convolué par le facteur de forme de l'échantillon. L'influence de ce facteur de forme sur l'intensité s'écrit alors :

$$I\left(\mathbf{k}'\right) = \left|\psi\right|^2 \propto \left|\mathrm{sinc}\left(2\pi a_x s_x\right) \times \mathrm{sinc}\left(2\pi a_y s_y\right) \times \mathrm{sinc}\left(2\pi a_z s_z\right)\right|^2 \tag{II.33}$$

Avec $\mathbf{s} = \mathbf{k}' - \mathbf{k_B} = s_x\mathbf{x}^* + s_y\mathbf{y}^* + s_z\mathbf{z}^*$, l'écart à la position de Bragg $\mathbf{k_B}$ la plus proche de $\mathbf{k}'$, dans le réseau réciproque $(O^*x^*y^*z^*)$. Il faut noter que dans la communauté cristallographique, les vecteurs d'ondes et normes d'ondes sont définis d'une façon différente de la définition précédente. En cristallographie, une onde s'écrit $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{2i\pi(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \nu t)}$. La norme d'onde est alors $k = |\mathbf{k}| = 1/\lambda$, au lieu de $k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$. Les termes a_i définissent la dimension de l'échantillon dans la direction i. Lors d'expériences de TEM, ces dimensions sont supérieures au micromètre dans les directions latérales au faisceau électronique et au maximum de l'ordre de la centaine de nanomètres dans la direction du faisceau. L'intensité diffractée est donc étalée suivant la direction (O^*z^*), mais pas suivant les directions transverses. Ceci explique la représentation sous forme de bâtonnets dans la représentation de la sphère d'Ewald de la figure II.10.

Un nœud du réseau réciproque n'a donc pas besoin d'être parfaitement sur la sphère d'Ewald pour induire une intensité diffractée non nulle. La distance s_z entre le nœud (hkl) et l'intersection entre la sphère d'Ewald et le bâtonnet (hkl) est appelée écart à la position de Bragg, ou erreur d'excitation, de la réflexion et notée s_B^{hkl}, l'équation précédente devient :

$$I\left(s_B^{hkl}\right) = |\psi|^2 \propto \left|\mathrm{sinc}\left(2\pi a s_B^{hkl}\right)\right|^2 \tag{II.34}$$

Avec a l'épaisseur de l'échantillon. Si le faisceau est orienté le long d'un axe de zone de l'échantillon, les nœuds les plus proches de l'origine du réseau réciproque présentent une valeur de s_B^{hkl} faible et produisent une intensité diffractée mesurable. Ces nœuds forment la zone de Laue d'ordre zéro (ZOLZ, de l'anglais *Zero order Laue zone*). En s'éloignant de l'origine du réseau réciproque, l'écart s_B^{hkl} des nœuds du plan 0 de la figure II.10.b) augmente du fait de la courbure de la sphère d'Ewald. De fait, l'intensité diffractée décroît jusqu'à devenir indétectable. Plus loin, les nœuds du réseau réciproque les plus proches des directions $\mathbf{k}'$ définies par la sphère d'Ewald sont sur le plan 1 de la figure II.10.c), puis sur les plans supérieurs. Ces nœuds (hkl) présentant des directions $\mathbf{k}'$ avec des écarts s_B^{hkl} assez faibles produisent des intensités mesurables qui donnent lieu aux zones de Laue d'ordres supérieurs (HOLZ, de l'anglais *High* OLZ : par exemple les FOLZ et SOLZ, de l'anglais *first* et *second*), comme illustré en figure II.10.c).

Des clichés de diffraction acquis suivant différentes orientations permettent de déterminer la structure cristallographique du matériau. Les échantillons considérés pendant la thèse sont des empilements de feuillets de MXènes observés en axe de zone [001]. L'information recherchée par la diffraction en faisceau parallèle concerne la qualité cristalline de l'empilement des feuillets. Le cliché présenté en figure II.11.a) indique par exemple un empilement de qualité des feuillets, quand le cliché de la figure II.11.b) souligne des rotations entre les feuillets.

La diffraction d'électrons en faisceau parallèle permet donc d'évaluer rapidement la qualité cristalline d'un empilement. La méthode est particulièrement pratique, car elle permet d'étudier une zone précise choisie en mode image. D'un point de vue quantitatif, elle permet une mesure des paramètres de maille moins précise que la diffraction des rayons X. Les mesures précises d'épaisseur dans ce cadre se heurtent à deux problèmes. D'une part, la théorie cinématique

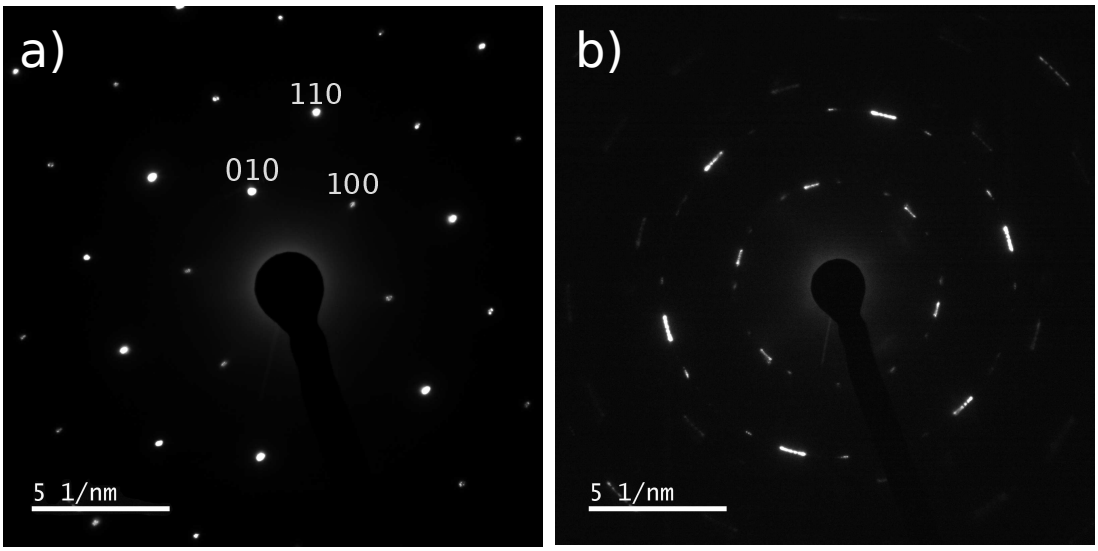


FIGURE II.11 – Clichés de diffraction typiques obtenus sur des échantillons de $Ti_3C_2T_x$. a) Empilement sans rotation des feuillets. b) Dans certains cas, une rotation limitée des feuillets entre eux conduits à une texture de fibre limitée.

ne rend pas correctement compte de l'intensité diffractée par les électrons du fait de la forte interaction de ceux-ci avec le potentiel cristallin. Ceci augmente la probabilité de diffusion multiple et doit être traité dans le cadre de la théorie dynamique. D'autre part, la géométrie en faisceau parallèle ne permet pas la séparation des effets d'épaisseurs et des effets d'erreur d'excitation. Pour séparer ces effets, il est possible de cartographier l'intensité en fonction de l'erreur d'excitation par la technique de diffraction en faisceau convergent.

3.2 Diffraction d'électrons en faisceau convergent

Historiquement, les premiers clichés de diffraction furent obtenus en faisceau convergent. Depuis, la méthode s'est révélée utile pour diverses applications [123] : l'identification des groupes ponctuels de symétrie d'un cristal ; la détermination du groupe d'espace d'un cristal ; une mesure correcte des paramètres de maille ; une mesure de l'épaisseur d'un cristal ; l'étude de défauts dans un cristal...

La figure II.12.a) présente un schéma de principe en trois dimensions de la CBED. La sonde électronique est composée d'un éventail continu d'orientations légèrement différentes. Chaque orientation P du faisceau incident produit son propre cliché de diffraction P', avec un décalage constant des tâches de diffraction par rapport à la direction incidente directe. La superposition de toutes ces tâches de diffraction produit alors des disques de diffraction. Comme chaque point des disques correspond à une orientation de la sphère d'Ewald différente, ces disques contiennent une cartographie de l'intensité en fonction de l'erreur d'excitation. Ceci permet le découplage des informations d'épaisseur et d'orientation.

En reprenant la construction d'Ewald, il est possible de comprendre les contrastes observés dans les disques de diffraction. À chaque orientation correspond une sphère d'Ewald relative à son orientation par rapport à l'échantillon. Les orientations qui se retrouvent en position de Bragg exacte pour une réflexion donnée (hkl) sont réparties suivant une ligne perpendiculaire au vecteur de diffraction. Ces orientations ont un écart à la position de Bragg nul. Une ligne d'orientations parallèles à cette position est composée d'orientations possédant un écart à la position de Bragg non nul identique. Ainsi, s'écarter de la ligne rigoureusement en position de Bragg, correspond à considérer des lignes dont l'écart à la position de Bragg augmente.

La figure II.12.b) présente un cliché CBED expérimental obtenu sur une phase MAX. La distribution en intensité peut être étudiée le long de lignes choisies dans le cliché de diffraction. Ces lignes d'orientations à s_B constant forment donc un contraste en franges. Les positions et l'intensité de ces franges ainsi que leur nombre sont très sensibles à la cristallographie de l'échantillon, aux défauts, à l'épaisseur... Cependant, du fait de la géométrie convergente de la méthode, la taille de la sonde électronique en faisceau convergent peut atteindre des dimensions de l'ordre du dixième de nanomètre, offrant une sonde la plus locale possible. Celle-ci permet une approximation légitime de régularité sur la surface et le volume sondés.

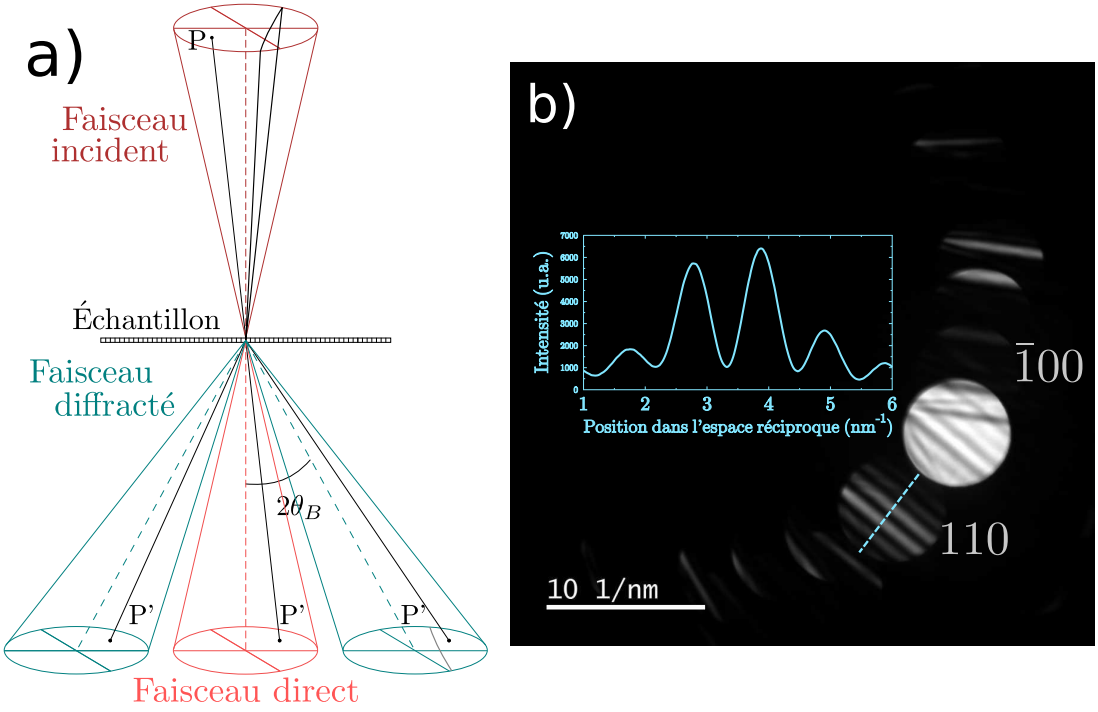


FIGURE II.12 – a) Schéma de principe de la diffraction électronique en faisceau convergent. Le point P représente une orientation du faisceau incident et P' les orientations transmises donnant lieu au cliché de diffraction correspondant à cette orientation. Les lignes noires correspondent à l'intersection du faisceau convergent avec le cône de Kossel des plans (hlk). b) Clichés CBED expérimentaux obtenus sur une phase MAX Cr_2AlC. En insert, le profil de la réflexion [110], représenté en pointillé, est donné.

La diffraction en faisceau convergent permet donc de séparer les effets d'épaisseur et d'erreur d'excitation dans les clichés de diffraction. La seconde difficulté citée plus haut provient de la forte interaction des électrons avec le potentiel électrostatique du cristal qui conduit à une forte probabilité de diffraction multiple. Ceci conduit à une expression de l'intensité en fonction de l'épaisseur et de l'erreur d'excitation plus complexe que l'équation II.34. Afin de comparer les intensités mesurées avec celles calculées, il est donc nécessaire d'avoir recours à la théorie dynamique de la diffraction électronique.

3.3 Simulation de clichés de diffraction

Dans les éléments de théorie de la diffraction donnés précédemment, un électron est supposé interagir une fois avec un plan de réflexion puis sortir du cristal, on parle de théorie cinématique. Dans le cas de l'interaction coulombienne qui est très forte, un électron diffracté une première fois a une probabilité importante d'être diffracté à nouveau par une autre famille de plans. Ce phénomène de diffraction multiple peut donc apparaître et il est nécessaire de faire appel à une théorie dynamique de la diffraction. Plusieurs théories, qui ont abouti à des méthodes de simulations de micrographies et figures de diffraction en TEM, incluent ces effets de diffraction multiples [124].

La méthode de Bethe (1928) par onde de Bloch utilise la symétrie de translation du système cristallin pour calculer l'onde électronique en sortie du matériau [125]. La méthode de Cowley-Moodie (1957), découpe le cristal en plusieurs tranches et lui vaut le nom de méthode « *multi-slice* » [126]. La méthode d'Howie-Whelan (1961) a été mise au point particulièrement pour l'étude de défauts (dislocations, défauts plans...) [127]. La méthode de Van Dycke (1980) utilise une approximation colonnaire atomique ou encore approximation de canalisation électronique et déduit l'onde électronique en sortie de l'échantillon dans l'espace direct [128].

Avant de s'intéresser à la perte d'énergie qu'une particule subit par interaction avec un atome ou un cristal, le travail de thèse de H. Bethe, sous la direction de A. Sommerfeld, portait sur l'explication des premières observations de diffraction électronique dans les cristaux. Le chapitre 5 du livre de J. M. Zuo et J. C. H. Spence traite la théorie dynamique de la diffraction électronique dans le cadre de la théorie de Bethe en incluant les effets des HOLZ, de cristal acentrique, d'absorption et de conditions aux limites inclinées [129]. Ce chapitre sert de référence pour les prochains paragraphes. Le système étudié considère un faisceau d'électrons incident, de masse m, de charge $-e$ et de fonction d'onde incidente $\varphi_0 = e^{2i\pi\mathbf{k_0}\cdot\mathbf{r}}$. Ce faisceau d'électrons interagit avec un cristal, décrit par un potentiel $V(\mathbf{r})$. Le problème porte sur la résolution de l'équation de Schrödinger, indépendante du temps, pour trouver la fonction d'onde du faisceau d'électrons $\varphi(\mathbf{r})$ dans l'échantillon. L'équation de Schrödinger à laquelle est soumis l'électron s'écrit [129] :

$$\frac{1}{4\pi^2}\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\,\varphi(\mathbf{r}) + k_0^2\varphi(\mathbf{r}) = 0 \qquad \text{(II.35)}$$

Avec φ la fonction d'onde de l'électron dans le solide et $U(\mathbf{r}) = \frac{2me}{h^2}V(\mathbf{r})$. Le système cristallin possède une symétrie de translation, ainsi le potentiel $U(\mathbf{r})$ est périodique et peut être décomposé en série de Fourier, de même que la fonction d'onde de l'électron dans le solide :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} e^{2i\pi(\mathbf{g}\cdot\mathbf{r})} \qquad ; \qquad \varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} e^{2i\pi(\mathbf{g}\cdot\mathbf{r})} \tag{II.36}$$

Avec $\mathbf{g}$ un vecteur du réseau réciproque du cristal périodique. Le nombre d'ondes de Bloch solutions de l'équation II.35 est égal au nombre de coefficients de Fourier inclus dans la décomposition en série de Fourier du potentiel d'interaction $U(\mathbf{r})$. De fait, φ peut s'écrire :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{i} c_i e^{2i\pi\mathbf{k_i}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} C^i_{\mathbf{g}} e^{2i\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \tag{II.37}$$

La variable i différencie les ondes de Bloch solutions de l'équation II.35. Les coefficients c_i, qui représentent l'intensité de l'excitation de l'onde de Bloch i, dépendent de la cristallographie de l'échantillon, son orientation, ses conditions aux limites [130, 131]... En omettant l'indice i par souci de clarté et en substituant la décomposition en série de Fourier du potentiel U et en ondes de Bloch de la fonction d'onde φ dans l'équation II.35, pour une onde de Bloch, il vient :

$$\left[K^2 - (\mathbf{k}+\mathbf{g})^2\right] C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{h}} U_{\mathbf{gh}} C_{\mathbf{h}} = 0 \quad ; \quad U_{\mathbf{gh}} = U_{\mathbf{g-h}} \tag{II.38}$$

Dans cette équation, $K^2 = k_0^2 + U_0$ est le nombre d'onde de l'électron incident dans le cristal. Comme $V_{\mathbf{0}}$ est positif, K est plus grand dans le solide que dans le vide, de fait, l'électron se déplace plus vite dans le cristal. L'équation II.38 et son équivalent dans le vide, où $U_{\mathbf{00}} = 0$, relient la norme du vecteur d'onde de l'électron incident à son énergie. Il s'agit donc de la relation de dispersion dans le cas de la diffraction d'électrons à haute énergie.

Comme en DFT, l'approche consiste à faire évoluer l'équation précédente vers une équation aux valeurs propres. Afin de satisfaire les conditions aux limites, les composantes tangentielles de $\mathbf{K}$, $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k_0}$ doivent être égales aux surfaces. Soit $\mathbf{n}$, la normale à la surface, en définissant un paramètre γ de la manière suivante, $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \gamma\mathbf{n}$, l'équation de dispersion II.38 devient [129] :

$$\left[2KS_{\mathbf{g}} - 2(\mathbf{K}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{n}\gamma - \gamma^2\right] C_g + \sum_{\mathbf{h}} U_{\mathbf{gh}} C_{\mathbf{g}} = 0 \tag{II.39}$$

Avec $S_{\mathbf{g}} = \frac{K^2 - (\mathbf{K}+\mathbf{g})^2}{2K}$ l'erreur d'excitation au nœud $\mathbf{g}$. L'équation précédente tient compte des phénomènes de diffusion par transmission, mais aussi de rétrodiffusion des électrons. La CBED résulte du premier phénomène, dans lequel $\gamma \ll \mathbf{K}\cdot\mathbf{n} = K_n$. Négliger le terme en γ^2 implique :

$$2KS_{\mathbf{g}}C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{h}} U_{\mathbf{gh}} C_{\mathbf{h}} = 2K_n\left(1 + \frac{g_n}{K_n}\right)\gamma C_{\mathbf{g}} \tag{II.40}$$

Si la normale à la surface est antiparallèle au faisceau, $K_n \gg g_n = \mathbf{g} \cdot \mathbf{n}$, il est possible de négliger le terme en $\frac{g_n}{K_n}$, ce qui approxime les effets des HOLZ, et :

$$2KS_{\mathbf{g}}C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{h}} U_{\mathbf{gh}}C_{\mathbf{h}} = 2K_n\gamma C_{\mathbf{g}} \qquad \Longrightarrow \qquad AC = 2K_n\gamma C \tag{II.41}$$

L'équation s'écrit sous forme matricielle. La matrice A est appelée « matrice de structure ». Ses coefficients diagonaux et non diagonaux sont respectivement les termes $2KS_{\mathbf{g}}$, et $U_{\mathbf{gh}}$. C est un vecteur sous une forme colonne. Si m faisceaux diffractés $\mathbf{g}$ sont considérés, A est une matrice $m \times m$ et la résolution de II.40 donne m vecteurs et valeurs propres. Il y a donc m vecteurs d'onde excités dans le cristal au lieu d'un seul dans la théorie cinématique. Chacun de ces vecteurs d'ondes donne lieu à un ensemble de m ondes planes, d'après la décomposition en série de Fourier. Il y a donc $m \times m$ ondes considérées dans le calcul de la fonction d'onde φ.

En adoptant la notation $\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \varphi_{\mathbf{g}} e^{2i\pi(\mathbf{K}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}}$, avec $\varphi_{\mathbf{g}}(t) = \sum_j c_j C_{\mathbf{g}}^j e^{2i\pi\gamma^j t}$, t étant la distance à la normale de la surface d'entrée, le système peut être vu comme m ondes planes se propageant dans le cristal avec des amplitudes φ_g. Cette représentation est appelée « représentation de Darwin » [129]. Les amplitudes $\varphi_{\mathbf{g}}$ peuvent s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \varphi_{\mathbf{0}}(t) \\ \varphi_{\mathbf{g}}(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{\mathbf{0}}^1 & \dots & C_{\mathbf{0}}^m \\ C_{\mathbf{g}}^1 & \dots & C_{\mathbf{g}}^m \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{2i\pi\gamma^j t} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & e^{2i\pi\gamma^m t} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} \tag{II.42}$$

Sous forme condensée, $\{\varphi_g(t)\} = C\left\{e^{2i\pi\gamma^j t}\right\}\{c_j\}$. Les conditions à la surface d'entrée relient les amplitudes $\varphi_g(0)$ aux coefficients c_j. Ceci permet d'exprimer les amplitudes $\varphi_g(t)$: $\{\varphi_g(t)\} = C\left\{e^{2i\pi\gamma^j t}\right\}C^{-1}\{\varphi_{\mathbf{g}}(0)\} = S\{\varphi_{\mathbf{g}}(0)\}$. La matrice S relie l'amplitude diffusée après une distance t dans le cristal à l'amplitude incidente, elle est donc appelée matrice de diffusion. La valeur de l'intensité diffractée par une réflexion de Bragg $\mathbf{g}$ est alors accessible.

3.4 Cas à deux ondes

Le cas à deux ondes en CBED suppose un unique disque diffracté à forte intensité dans le cliché de diffraction. L'étude de ce cas permet une compréhension géométrique et physique des précédentes équations et des paramètres instaurés. En négligeant l'absorption et en utilisant les approximations $\cos(\theta) \approx 1$, $U_{\mathbf{0}} \approx 0$ et $K_n \approx K \approx k_0 = 1/\lambda$, l'équation II.40 devient :

$$\begin{pmatrix} -2K\gamma & U_{-\mathbf{g}} \\ U_{\mathbf{g}} & 2KS_{\mathbf{g}} - 2K\gamma \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{\mathbf{0}} \\ C_{\mathbf{g}} \end{pmatrix} = 0 \tag{II.43}$$

Les valeurs possibles de γ sont déterminées en posant le déterminant de la matrice de structure à 0 : $\gamma_{\pm} = \left[S_{\mathbf{g}} \pm \sqrt{S_{\mathbf{g}}^2 + |U_{\mathbf{g}}/K|^2}\right]/2$. Deux valeurs de γ sont donc possibles, ce qui

implique deux valeurs de $C_{\mathbf{0}}$ et de $C_{\mathbf{g}}$ d'après la dernière équation matricielle. Poser $\omega = S_{\mathbf{g}}\xi_{\mathbf{g}} = S_{\mathbf{g}}K/|U_{\mathbf{g}}|$, avec $\xi_{\mathbf{g}}$ la distance d'extinction, permet d'établir le ratio de $C_{\mathbf{g}}$ sur $C_{\mathbf{0}}$, ce qui permet de calculer la matrice $\begin{pmatrix} C_{\mathbf{0}}^1 & C_{\mathbf{0}}^2 \\ C_{\mathbf{g}}^1 & C_{\mathbf{g}}^2 \end{pmatrix}$ et sa matrice inverse.

Ces deux matrices avec la matrice $\left\{e^{2i\pi\gamma^j t}\right\}$ définissent la matrice de diffusion, qui rend possible le calcul de l'amplitude diffractée par les plans de réflexion associés au vecteur $\mathbf{g}$, et donc l'intensité mesurée [129] :

$$I_{\mathbf{g}}(t) = |\varphi_{\mathbf{g}}(t)|^2 = \frac{1}{1+S_{\mathbf{g}}^2\xi_{\mathbf{g}}^2}\sin^2\left[\frac{\pi t}{\xi_{\mathbf{g}}}\sqrt{1+S_{\mathbf{g}}^2\xi_{\mathbf{g}}^2}\right] \tag{II.44}$$

Cette dernière équation traduit la dépendance en orientation de l'intensité diffractée par la famille de plan diffractant associée au vecteur $\mathbf{g}$ du réseau réciproque, ainsi que sa dépendance à l'épaisseur. À une orientation fixée, les courbes représentant le profil d'intensité en franges fonction de l'épaisseur sont nommées « Pendellosung ». La période du sinus carré en fonction de l'erreur d'excitation $S_{\mathbf{g}}$, qui pour rappel correspond à la position dans le disque diffracté, est d'autant plus faible que l'épaisseur est élevée. La mesure d'épaisseur est donc accessible soit en mesurant la période des franges dans les disques diffractés, soit en mesurant les intensités diffractées en position de Bragg, *i.e.* $S_{\mathbf{g}} = 0$, pour différentes réflexions dont on connaît les distances d'extinction $\xi_{\mathbf{g}}$.

À deux ondes, cette dernière possibilité est représentée en figure II.13. La figure illustre les évolutions des intensités dans le disque direct I_0 et dans le disque diffracté $I_{\mathbf{g}}$ en fonction de l'épaisseur, pour une erreur d'excitation $S_{\mathbf{g}}$ donnée. La connaissance de ce Pendellosung permet d'identifier les épaisseurs possibles d'un échantillon. À plus de deux faisceaux, les Pendellosung sont plus complexes et la connaissance des différentes distances d'extinction permet de déduire précisément l'épaisseur de l'échantillon.

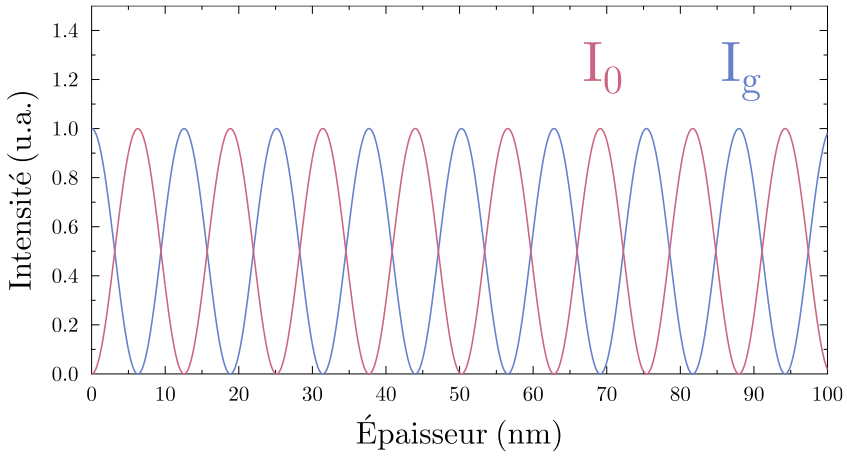


FIGURE II.13 – Représentation idéale d'un Pendellosung à deux ondes. Pour une erreur d'excitation $S_{\mathbf{g}}$ fixe, le signal possède la périodicité en t de l'équation II.44.

4 Considérations expérimentales

Les techniques expérimentales utilisées sont des techniques de microscopie électronique en transmission. Parmi les nombreux ouvrages qui traitent de la théorie et des aspects techniques de cet outil, celui de D. B. Williams et C. B. Carter fait souvent office de référence [131].

4.1 Les microscopes utilisés

4.1.1 JEOL 2200FS

Le JEOL 2200FS de l'Institut P' est l'outil principal sur lequel les MXènes et composés synthétisés ont été analysés. Une représentation schématique de la coupe du microscope est présentée en figure II.14.a). Le (S)TEM JEOL 2200FS est équipé d'un canon à émission de type Shottky qui travaille à une tension d'accélération de 200 kV. Le filtre en énergie est situé dans la colonne, entre les lentilles intermédiaires et projecteurs, voir la figure II.14.a). Cette position permet de disperser les électrons en fonction de leur énergie et ainsi d'acquérir des spectres EELS sur le système d'acquisition, une caméra CCD dans notre cas. Il permet également de sélectionner les électrons transmis en fonction de leur énergie, afin d'effectuer de l'imagerie et de la diffraction filtrées en énergie. La diffraction filtrée en énergie permet d'atténuer le fond continu dans le cliché de diffraction, issu des phénomènes de diffusion inélastique. L'imagerie filtrée en énergie permet d'augmenter les contrastes, mais aussi d'obtenir une information chimique en imposant un filtre sur le seuil d'un élément donné.

Une représentation schématique du filtre est donnée en figure II.14.b). Il est constitué de quatre secteurs magnétiques, notés P1 à P4, dans lesquels règne un champ magnétique constant, homogène et perpendiculaire à la direction de propagation des électrons. Dans ces secteurs, la trajectoire des électrons est modifiée par la force de Lorentz et présente une courbure. Un secteur magnétique permet donc de trier les électrons du faisceau sur une ligne en fonction de leurs vitesses et donc de l'énergie qu'ils ont apportée à l'échantillon. La déflexion du faisceau est généralement supérieure à 90°, ainsi le second secteur magnétique permet de rediriger le faisceau élastique dans la direction de propagation initiale. Les deux derniers secteurs magnétiques disposés symétriquement aux premiers permettent de rediriger ce faisceau le long de l'axe optique du microscope et par la même occasion de corriger certaines aberrations. La forme du filtre issue de ces quatre secteurs magnétiques lui vaut son nom de filtre Ω. Les *crossovers* C_1 et C_2 représentés sur la figure sont respectivement couplés au plan focal image de la dernière lentille intermédiaire et au plan focal objet de la première lentille projecteur.

Les spectres EELS présentés dans ce document et obtenus avec le JEOL 2200FS ont été acquis en mode image en TEM. Des essais en STEM-EELS ont été menés afin de travailler avec une sonde plus locale, mais induisent des dégâts d'irradiation dans les échantillons de MXène comme discuté ci-après. Le semi-angle de collecte a été mesuré à 5 mrad. La résolution en énergie

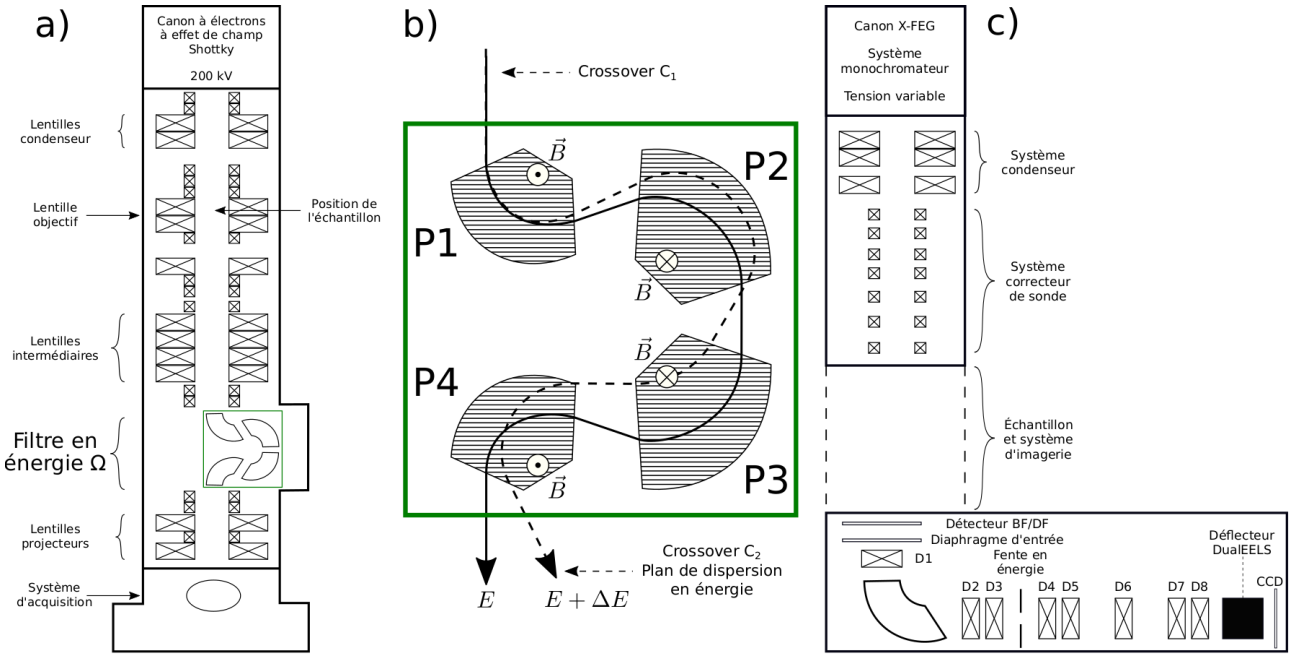


FIGURE II.14 – a) Représentation schématique de la colonne du microscope électronique JEOL 2200FS et b) du filtre en énergie Ω de ce microscope [101]. c) Représentation schématique du système d'illumination du FEI Themis Z [132] et d'un système GIF classique pour la dispersion en énergie des électrons en fin de colonne [133].

du faisceau électronique (largeur à mi-hauteur) est autour de 1 eV. Les zones sondées ont un rayon moyen voisin de 100 nm. Les temps d'acquisition dépendent quelque peu de l'épaisseur de l'échantillon, mais sont en général de 20×0.1 s pour les pertes faibles et de 20×10 secondes pour les pertes de cœur. Le faisceau est totalement défocalisé pour l'acquisition de pertes faibles et focalisé jusqu'aux limites du diaphragme d'entrée dans le spectromètre, qui définit la zone d'observation, dans le cas des pertes de cœur.

Les spectres EELS nécessitent un traitement pour leur interprétation. La suppression du fond continu a été effectuée à l'aide du logiciel d'acquisition, *Digital Micrograph*, en le modélisant par une loi puissance décroissante de la forme $F(E) = AE^{-r}$. Ce fond continu est très marqué sur tous les seuils de cœur, voir la figure II.2. Par ailleurs, un électron peut être diffusé inélastiquement plusieurs fois pendant sa traversée de l'échantillon, si celui-ci est assez épais. Une déconvolution des pertes multiples peut donc être effectuée par la méthode *Fourier-log* pour les pertes faibles et *Fourier-ratio* en ce qui concerne les pertes de cœur [79].

4.1.2 FEI Titan ETEM G2 et Themis Z

Des observations de microscopie électronique en transmission ont été effectuées sur deux autres microscopes que le 2200FS. Dans le cadre d'une collaboration avec M. Bugnet (INSA Lyon), le FEI Titan ETEM G2 du consortium Lyon-St-Etienne de microscopie (CLYM) opérant

à 300 kV a été utilisé pour effectuer des observations en mode environnemental sous atmosphère d'éthanol. Les résultats obtenus ne seront que très brièvement décrits ici, dans la mesure où ils correspondent à des expériences préliminaires réalisées dans le but de solliciter du temps de faisceau dans le cadre du réseau METSA (Microscopie électronique en transmission et sonde atomique). Du fait de différents impondérables techniques et de la crise sanitaire liée à la Covid-19, les expériences METSA n'ont pu être réalisées qu'en septembre 2020, ce qui n'a pas permis leur exploitation complète pour ce document.

Une collaboration avec J.-M. Zuo (University of Illinois) a permis l'utilisation du (S)TEM FEI Themis Z du laboratoire de recherche en physique des matériaux de l'Université de l'Illinois aux États-Unis d'Amérique. De même que le Titan du CLYM, un dispositif est ajouté en sortie de colonne pour le tri des électrons. La figure II.14.c) montre une représentation schématique du système d'illumination corrigé en aberration du Themis Z et d'un GIF (de l'anglais *Gatan Imaging Filter*), dispositif typique de sélection des électrons en fonction de leurs énergies. Ce microscope fut utilisé du fait de la possibilité de travailler à des tensions d'accélération allant de 60 à 300 kV, limitant l'irradiation du MXène. De plus, le microscope équipé d'une caméra GIF Quantum K2 permet une acquisition rapide de clichés en ultra haute définition, qui s'avérait nécessaire pour les acquisitions de clichés CBED. Outre ces dernières possibilités, le microscope possède un monochromateur, permettant une résolution en énergie inférieure à la centaine de milliélectronvolts. Le canon X-FEG permet une haute stabilité sur plusieurs jours et le microscope est corrigé en aberrations. L'appareil permet donc une acquisition rapide de données de haute qualité, un accès facilité à la résolution atomique et à une analyse de données quantitatives. L'utilisation de celui-ci s'est alors révélée indispensable pour l'étude du chapitre IV de cette thèse.

4.2 Préparation d'échantillons

Les échantillons de $Ti_3C_2T_x$ étudiés résultent de la collaboration de l'Institut P' et de l'IC2MP. Les phases MAX sont synthétisées par Patrick Chartier à l'Institut P' par métallurgie des poudres. Ensuite, l'équipe de Stéphane Célérier à l'IC2MP exfolie ces phases MAX en appliquant les méthodes de synthèses présentées dans la section 2 du chapitre précédent. Des échantillons issus de synthèses à l'acide fluorhydrique ou bien à partir d'un mélange d'acide chlorhydrique et de fluorure de lithium ont été observés en microscopie électronique. En fonction du type de milieu exfoliant utilisé, ces échantillons se présentent sous forme de poudre (HF) ou de films obtenus après séchage (LiF+fHCl). Comme il sera présenté dans le chapitre V, des composites issus d'une préparation plus complexe ont aussi été étudiés.

La technique de préparation d'échantillons pour la microscopie électronique en transmission consiste alors simplement à diluer une petite fraction de ces échantillons dans de l'eau ultra-pure. Les films dont la synthèse est assez récente se diluent au contact de l'eau. Avec le temps, il est probable qu'une couche d'oxyde de titane se forme dans les zones en surface des films,

en contact avec l'air ambiant. Les films furent stockés sous vide dans un dessiccateur après la synthèse afin de limiter cette oxydation.

Dans le cas d'un échantillon plus ancien, la mise en solution nécessite une agitation manuelle ou par ultrasons. La seconde et dernière étape de préparation consiste à déposer une goutte de ce mélange sur une grille de microscopie recouverte d'une peau de carbone, à l'aide d'une pipette. Les empilements de feuillets de $Ti_3C_2T_x$ se déposent alors parallèlement à la peau de carbone. Les feuillets sont donc directement orientés pour une observation suivant l'axe de zone [001]. La goutte fut en général absorbée avec un papier de nettoyage optique. La grille de microscopie est alors déposée sur le porte-échantillon et placée dans une cuve à vide quelques heures, typiquement la nuit avant l'observation en TEM.

4.3 Effets d'irradiation sur les MXènes

4.3.1 L'irradiation en microscopie électronique en transmission

Les effets d'irradiation par le faisceau électronique sur des échantillons sensibles sont discutés par plusieurs auteurs et peuvent prendre trois formes principales [131, 134, 135, 136] :

- **Les effets de radiolyse** : rupture des liaisons chimiques de certains matériaux (polymères, halogénures métalliques) ;
- **Le déplacement d'atomes ou la pulvérisation** : dans le cas d'éléments légers et d'une énergie incidente est assez élevée, les atomes peuvent être éjectés de leurs sites ;
- **L'échauffement** : produit par l'excitation des phonons et par la diffraction électronique. Le processus peut endommager l'échantillon dans le cas de polymères ou de tissus biologiques, *i.e.* des échantillons non conducteurs.

De manière générale, les effets de radiolyse sont moins marqués lorsque l'énergie augmente alors que le phénomène de déplacement d'atome augmente avec l'énergie [131]. Ce dernier point est illustré sur la figure II.15 issue du livre de D. B. Williams et C. B. Carter [131], adaptée de l'ouvrage de J. M. Cowley [134]. L'énergie de déplacement d'un atome E_d correspond à l'énergie nécessaire pour le sortir de son site. Le seuil de déplacement E_t présenté correspond

Liaison	Principe de liaison	Énergie de liaison
Van der Waals	Interaction dipôle-dipôle permanent ou induit	0.1 - 1 eV
Métallique	Délocalisation des électrons de conduction	1 - 3 eV
Covalente	Transfert d'électron direct ou partiel	4 - 8 eV
Ionique	Électrostatique	8 - 200 eV

Tableau II.1 – Énergie de liaison par atome pour différents types de liaisons, traduit de [134].

à l'énergie cinétique nécessaire à l'électron incident pour produire le déplacement, c'est-à-dire pour fournir à l'atome l'énergie E_d. Le déplacement est alors possible si l'énergie incidente de l'électron est supérieure à ce seuil. À titre d'exemple, un atome de titane fortement lié à sa matrice et nécessitant une énergie de déplacement de 45 eV pour s'extraire de sa position stable requiert un électron accéléré avec une tension de 600 kV pour produire le déplacement.

Il est nécessaire de perturber les liaisons chimiques pour produire un déplacement. L'énergie de déplacement est donc reliée aux énergies de liaisons. Le tableau II.1 donne leurs ordres de grandeur pour les différentes liaisons interatomiques. Le carbone présente une énergie de déplacement d'environ 30 eV dans le graphite et 80 eV dans le diamant [134]. Un faisceau d'électrons accéléré à 200 kV risque donc fortement d'irradier le graphite et très peu le diamant.

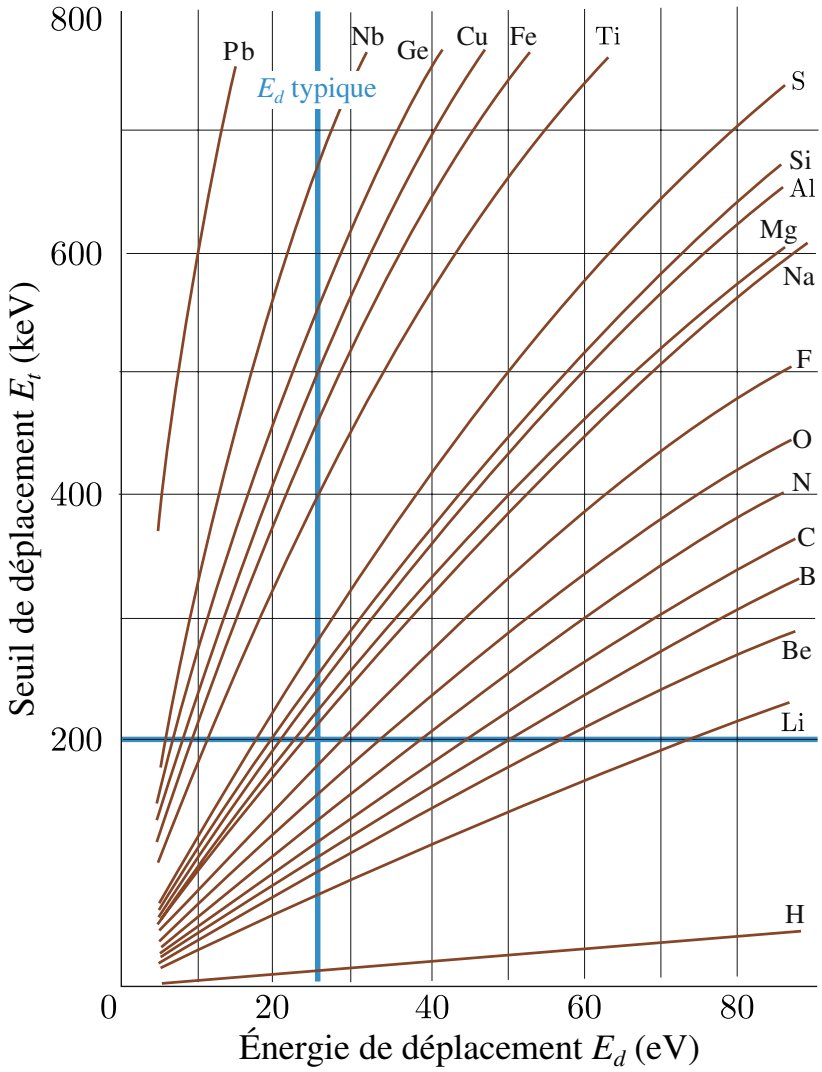


FIGURE II.15 – Énergie cinétique seuil de l'électron incident E_t en fonction de l'énergie E_d nécessaire à fournir à un atome du solide pour produire son déplacement. Les atomes lourds nécessitent une énergie cinétique incidente plus importante pour impliquer un déplacement. Figure adaptée de [131, 134].

4.3.2 Effet d'irradiation en TEM sur le $Ti_3C_2T_x$ à 200 kV

Les travaux de thèse de D. Magné [25] comportent une étude sur le comportement sous irradiation électronique du $Ti_3C_2T_x$ aux pertes faibles. L'étude souligne la disparition d'une structure à très basse énergie qui pourrait correspondre à une désorption d'hydrogène lors de l'irradiation électronique.

Afin d'étudier les effets d'irradiation par déplacement d'atomes ou pulvérisation des éléments légers, des séries d'acquisitions à leurs seuils de cœur respectifs ont été effectuées. Des modifications de structures fines dans ces seuils pourraient indiquer une modification de l'environnement chimique et donc un déplacement des atomes ou une modification de leur environnement local par le déplacement d'atomes environnants. Une pulvérisation pourrait être mise en évidence si une baisse progressive de l'intensité était observée.

Plusieurs séries d'acquisitions ont été effectuées sur différents empilements pour étudier l'effet de l'irradiation sur chaque seuil à partir d'un empilement vierge. Avec les conditions standards d'illumination et d'acquisition utilisées, les seuils acquis sur une même zone au cours de l'irradiation se superposent parfaitement, une moyenne de ceux-ci fut donc effectuée en début, milieu et fin d'irradiation. Les seuils moyennés sont présentés en figure II.16. Les seuils présentés démontrent la présence de chlore en terminaison de surface, ce qui est typique des synthèses avec l'exfoliant LiF+HCl. La seule modification observée dans ces seuils se trouve au seuil K de l'oxygène et est due à l'extraction difficile de ce seuil qui se trouve juste derrière les dernières structures du seuil $L_{2,3}$ du titane. Ceci démontre qu'en TEM, il est possible de définir des paramètres d'acquisition limitant l'irradiation de façon à ce que la seule possibilité de pulvérisation soit celle des atomes d'hydrogène démontrée aux pertes faibles par D. Magné [25].

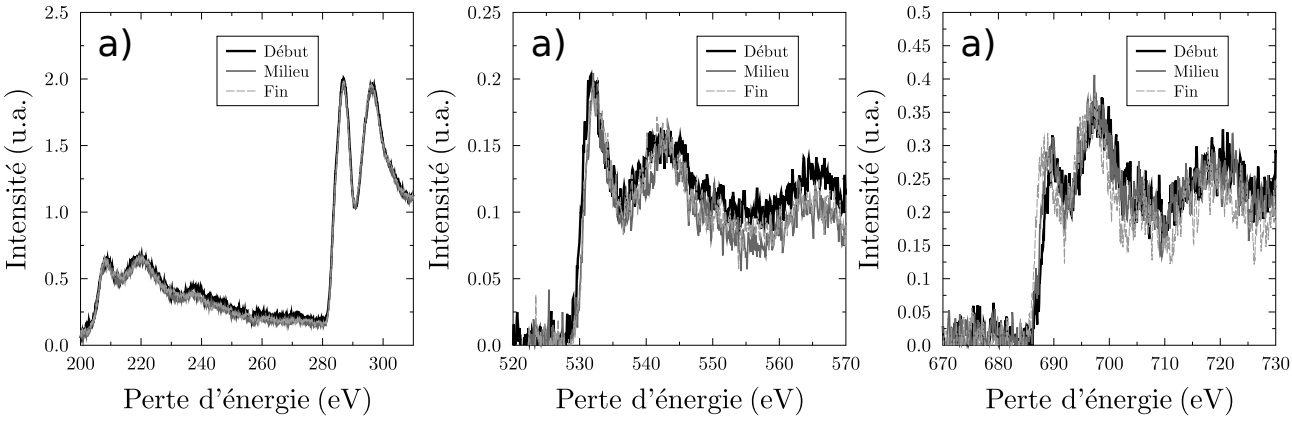


FIGURE II.16 – Seuils a) Cl-$L_{2,3}$ et C-K, b) O-K et c) F-K acquis sur trois empilements de $Ti_3C_2T_x$ synthétisés au LiF+HCl. Sur chaque graphique, trois spectres sont présentés et correspondent à la moyenne des 5 premiers spectres, des 5 spectres au milieu de l'irradiation et des 5 derniers spectres. Le temps total d'acquisition par spectre correspond à 20 s, une valeur typique dans les conditions d'illumination utilisées.

4.3.3 Effet d'irradiation en STEM sur le $Ti_3C_2T_x$ à 200 kV

Une seconde étude d'irradiation a été effectuée en STEM-EELS afin de savoir si le JEOL 2200 FS permettait l'observation du $Ti_3C_2T_x$ sans atteindre à son intégrité. Les figures II.17.a) et II.17.b) présentent des micrographies STEM-HAADF respectivement avant et après acquisition de seuils C-K suivant une ligne. Une ligne sombre, marquée par un rectangle rouge en figure II.17.b), est retrouvée sur la micrographie après l'acquisition, signe d'une dégradation de l'échantillon. Malgré la dégradation de l'échantillon, les seuils C-K sont très bruités et nécessitent une moyenne pour étudier l'effet de l'irradiation. Les moyennes des spectres acquis en début et en fin d'acquisition sont présentées en figure II.17.c). Une forte modification de la première structure est observée, sans modification de l'intensité du seuil, signe d'une modification de l'environnement chimique.

Le travail à 200 kV tel qu'imposé sur le JEOL 2200FS de l'Institut P' ne permet donc pas le travail en STEM-EELS sur les MXènes sans les dégrader. Les études en mode STEM ont donc été réalisées soit à 300 kV sur un Titan ETEM, dans le cadre de la collaboration avec M. Bugnet de l'INSA Lyon pour les pertes de cœur, soit à 80 kV sur un Titan THEMIS Z, dans le cadre de la collaboration avec J.-M. Zuo de l'Université d'Illinois à Urbana-Champaign, pour les acquisitions CBED et VEELS.

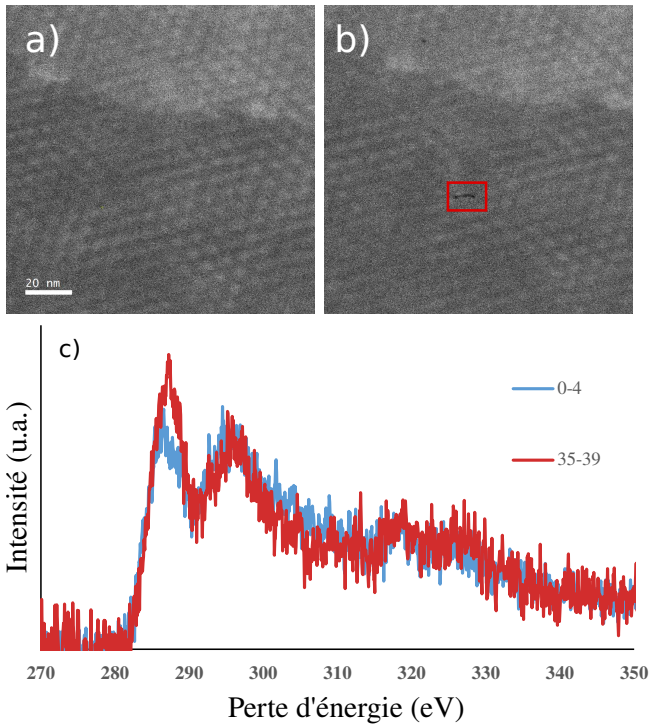


FIGURE II.17 – a-b) Micrographies STEM-HAADF des zones irradiées pendant l'acquisition de spectres STEM-EELS suivant une ligne, avant irradiation (a) et après (b). c) Moyenne sur cinq seuils C-K acquis au début (bleu) et à la fin de l'acquisition STEM-EELS suivant la ligne.

5 Conclusions

Dans ce chapitre ont été présentées les différentes approches utilisées pour caractériser les empilements de feuillets de $Ti_3C_2T_x$ par microscopie électronique en transmission. Au-delà des techniques d'imagerie, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons à la fois dans la gamme d'excitation des électrons de cœur (pertes de cœur) et dans celle des électrons de valence (pertes faibles) a été utilisée. Ces deux parties du spectre sont très complémentaires. Les pertes de cœur renseignent sur la structure électronique projetée en site et en symétrie et offrent une information locale, typiquement à l'échelle des liaisons atomiques, donc interne aux feuillets. À l'inverse, les pertes faibles offrent une information plus globale sur le gaz d'électrons de valence et ses excitations caractéristiques, comme les plasmons, avec une sensibilité à l'échelle de l'empilement dans son ensemble.

Enfin, la diffraction en faisceau parallèle permet une estimation rapide de la qualité cristalline d'un échantillon. Le passage en faisceau convergent permet une étude de la dépendance en erreur d'excitation et rend la méthode quantitative, très locale avec des sondes de l'ordre du nanomètre, et très sensible aux moindres défauts ponctuels comme à l'épaisseur ou l'orientation de l'échantillon.

L'approche couplée des techniques d'imagerie, de diffraction et de spectroscopie permet d'étudier de façon très complémentaire la microstructure, la cristallographie, la chimie et la structure électronique d'un échantillon. La microscopie électronique en transmission regroupant toutes ces techniques est donc l'outil idéal pour les études présentées dans les prochains chapitres. L'association de cet outil avec les méthodes de simulations adéquates présentées dans ce chapitre permet d'étudier en profondeur l'effet des paramètres structuraux mis en évidence au chapitre I.

Chapitre III

Analyse à l'échelle du feuillet : caractérisation des effets de surface sur la structure électronique du feuillet

Une caractéristique fondamentale des matériaux 2D est une forte sensibilité des propriétés à la chimie de surface. Les propriétés mécaniques (module d'Young ou résistance à la traction), électroniques (mobilité des porteurs de charge, conductivité ou présence d'une bande interdite) et biologiques (cytotoxicité, résistance bactérienne) du graphène sont par exemple fortement impactées par les effets de surface [137]. Des études récentes démontrent que ces effets restent un des leviers majeurs de modification de leurs propriétés, que ce soit pour des composés élémentaires [138], des composés hybrides BC_6N [139], des dichalcogénures de métaux de transitions [140, 141] ou bien des MXènes [142].

L'article marquant la découverte du $Ti_3C_2T_x$ prédit une majorité de terminaisons de surface hydroxyle et fluor [9]. Les calculs de structure de bandes présentés indiquent une forte modification de celle-ci d'une terminaison à l'autre. Une modification des terminaisons de surface implique une modification des liaisons entre les atomes. Les pertes de cœur, marqueurs très locaux de la structure électronique, sont donc pertinentes pour l'étude de ces modifications. Ce chapitre étudie les possibilités de caractérisation offertes par la spectroscopie EELS aux pertes de cœur sur la problématique des effets de surface. Certains résultats présentés dans ce chapitre ont notamment été publiés et peuvent être retrouvés en références [19, 143, 144].

Une première partie d'introduction discutera de l'effet des terminaisons de surface sur la structure électronique des MXènes, en prenant toujours pour exemple les MXènes à base titane Ti_2CT_x et $Ti_3C_2T_x$. Le protocole de simulation sera ensuite abordé, avec une discussion sur les modèles structuraux, les différentes approches considérées et les effets de trou de cœur. La partie suivante portera sur l'étude par DFT des effets de mélange en surface sur les pertes de cœur, illustrant l'intérêt que l'on peut trouver au seuil K du carbone comme sonde d'une modification de l'état de surface des feuillets. Des illustrations expérimentales de ces effets seront discutées en fin de chapitre.

1 Structure électronique et fonctionnalisation

1.1 Cas du MXène Ti_2CT_x

Les simulations DFT prévoient le caractère conducteur de plusieurs MXènes de type M_2C. Des populations fluorées en surface conservent cette propriété conductrice tandis que des surfaces oxygénées produisent une bande interdite [145]. La figure III.1 illustre l'effet de la modification de ces terminaisons sur la structure de bandes dans le cas du Ti_2CT_x. Sans terminaisons, figure III.1.a), le groupe de bandes entre -6 et -2 eV correspond aux hybridations des états p des atomes de carbone (C-p) et des états d des atomes de titane (Ti-d). Les états Ti-d dominent ensuite autour du niveau de Fermi, au-dessus de -2 eV.

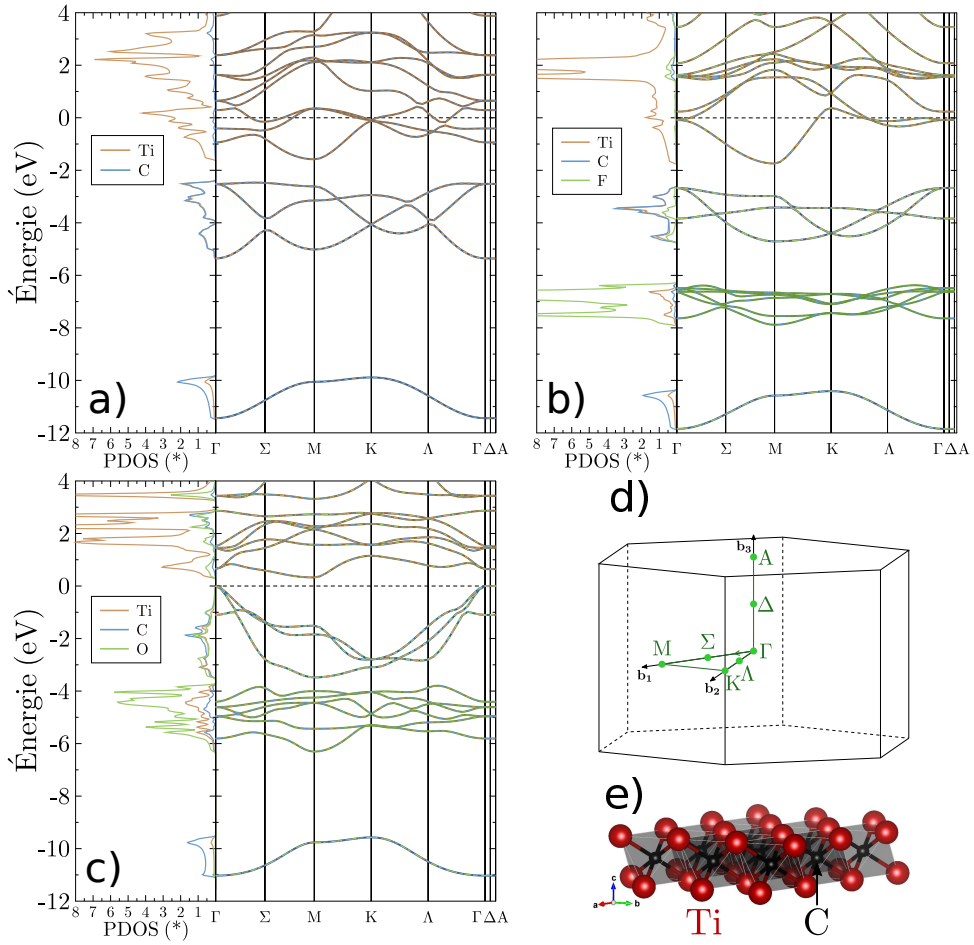


FIGURE III.1 – a-c) Densités d'états partielles correspondant aux différents sites (PDOS) et structure de bandes, calculées dans l'approche GGA, de monofeuillets de Ti_2C, Ti_2CF_2 et Ti_2CO_2 respectivement. Les PDOS sont en états par eV par atome (*). Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. d) Chemin hexagonal pour le calcul de structure de bandes. La zone de Brillouin ne correspond pas à celle du Ti_2CT_x, pour laquelle le vecteur $\mathbf{b_3}$ est beaucoup plus petit que les autres. e) Modèle structural du Ti_2C.

La présence de fluor en surface ajoute des bandes associées à ses états p entre -6 et -8 eV avec un impact modéré sur les bandes d'hybridation C-p/Ti-d à plus haute énergie, voir figure III.1.b). L'apport d'oxygène en surface, figure III.1.c), implique aussi de nouvelles bandes dans la structure électronique qui se retrouvent cette fois-ci aux énergies des bandes d'hybridation C-p/Ti-d et les impactent plus fortement avec à la fois une modification des dispersions et leurs positionnements en énergie. Ce décalage provoque un déplacement de la bande interdite entre les bandes d'hybridation C-p/Ti-d et les bandes Ti-d de la bande de conduction, au niveau de l'énergie de Fermi. Ainsi, les simulations par DFT-GGA prédisent le Ti_2C et le Ti_2CF_2 métalliques, alors que le Ti_2CO_2 présente une bande interdite au niveau de Fermi.

L'étude de structure électronique précédente démontre l'effet radical des terminaisons de surface sur la structure de bandes, et donc sur les propriétés électroniques du Ti_2CT_x. Cet effet est encore exacerbé dans des phases de type Nb_2CT_x, où le contrôle total sur la surface peut amener à un état supraconducteur [38].

1.2 Cas du MXène $Ti_3C_2T_x$

1.2.1 Structure de bandes

Les structures de bandes du Ti_3C_2, du $Ti_3C_2F_2$ et du $Ti_3C_2O_2$, projetées sur les différents atomes de chaque système, sont comparées en figure III.2. Bien que les mailles considérées pour ces calculs de structure de bandes représentent des empilements de feuillets, et non des monofeuillets comme dans le cas du Ti_2CT_2 précédent, la décomposition en site que propose cette figure montre un certain nombre de similitudes entre les comportements des deux composés.

Sans terminaisons de surface, un mélange d'états p des atomes de carbone et d des atomes de titane forme un groupe de bandes d'hybridation sur l'intervalle $[-6, -2]$ eV. Au-dessus, à l'instar du Ti_2C, les états Ti-d dominent avec une prédominance des états de titane de surface Ti_s, voir le modèle structural, autour du niveau de Fermi. Les surfaces fluorées ajoutent une série de bandes sous les bandes C-p/Ti-d, qui correspondent aux états $2p$ du fluor. Dans le $Ti_3C_2O_2$, les bandes O-p, plus hautes en énergie que les bandes F-p du $Ti_3C_2F_2$ se mêlent aux bandes d'hybridation C-p/Ti-d sous le niveau de Fermi. Comparativement au Ti_2C, le nombre plus conséquent de bandes, dû à un nombre plus important de couches d'octaèdres et donc d'atomes dans les feuillets, permet de ne pas retrouver de bande interdite au niveau de Fermi.

L'impact de la population de surface apparaît notamment à partir des bandes p des terminaisons de surface. Elles provoquent une réorganisation des bandes d'hybridation C-p/Ti-d des feuillets de Ti_3C_2, et donc une modification des hybridations au sein du matériau, particulièrement forte autour du niveau de Fermi. Sur l'intervalle $[0, 5]$ eV, les états p du carbone sont majoritairement mélangés avec les états d des atomes de titane de surface, directement liés aux groupements terminaux. Ces états C-p sont ceux sondés en EELS, à travers le seuil C-K, une forte sensibilité à la nature des groupements fonctionnels y est donc attendue.

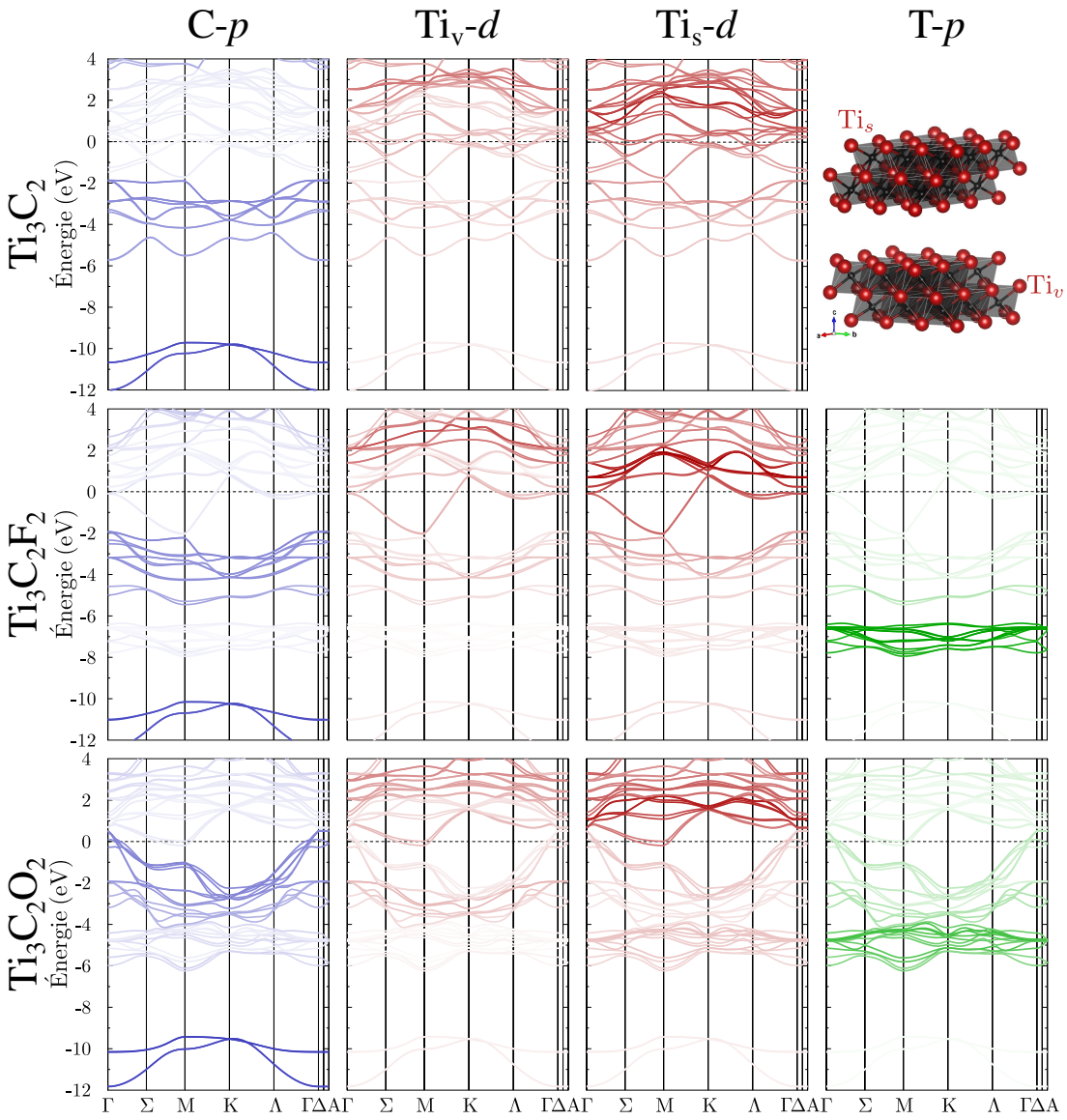


FIGURE III.2 – Structures de bandes, calculées dans l'approche GGA, du Ti_3C_2 (haut), du $Ti_3C_2F_2$ (milieu) et du $Ti_3C_2O_2$ (bas) décomposées en sites, de gauche à droite : atomes de carbone, titane de volume, titane de surface et terminaison (F/O). Plus le poids de la décomposition est fort, plus le contraste de la bande est fort, les bandes très claires correspondent donc à des bandes où le site considéré ne contribue pas. Le modèle structural du Ti_3C_2 est présenté en haut à droite.

1.2.2 Densité d'états et propriétés électroniques

Même si à l'inverse du système Ti_2CT_x, la fonctionnalisation de Ti_3C_2 avec de l'oxygène n'ouvre pas de bande interdite autour du niveau de Fermi, les groupements fonctionnels jouent un rôle important sur les densités d'états électroniques (DOS, de l'anglais *Density of states*) du matériau et sur les propriétés associées. La figure III.3 présente ainsi la DOS totale, figure III.3.a), et les DOS partielles (PDOS, de l'anglais *Partial DOS*) en sites de titane, de surface en figure III.3.b) et de volume en figure III.3.c).

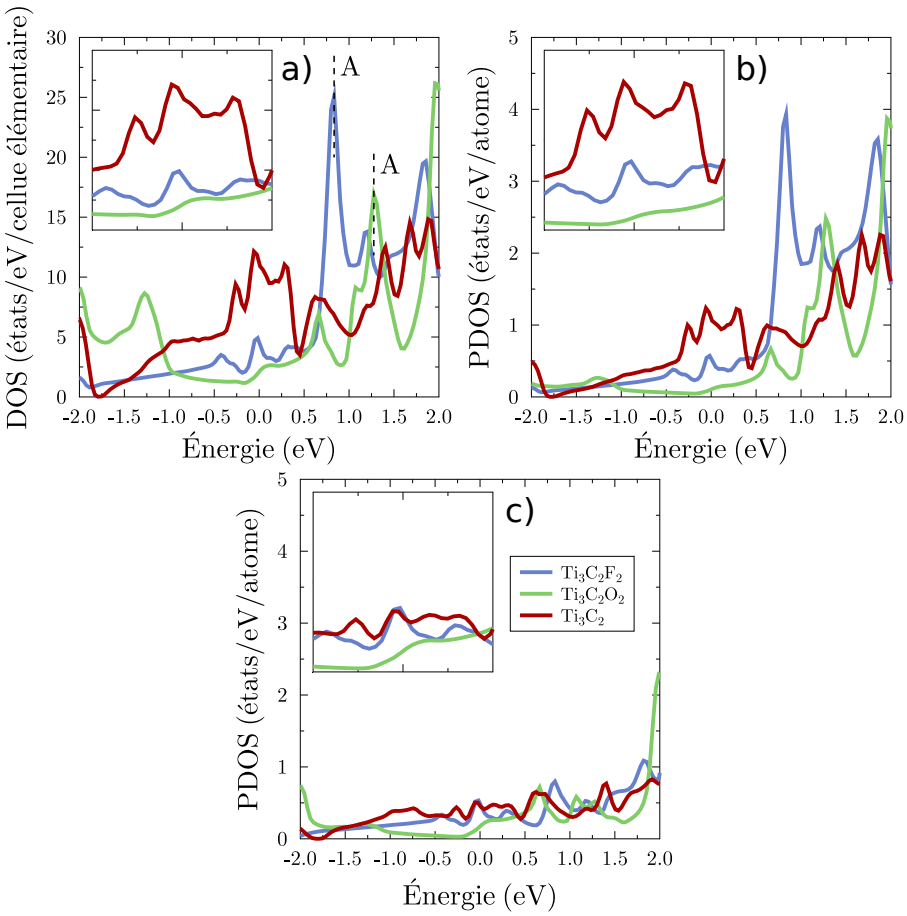


FIGURE III.3 – a) DOS totales autour du niveau de Fermi calculées dans les systèmes $Ti_3C_2F_2$ en bleu, $Ti_3C_2O_2$ en vert, et Ti_3C_2 en rouge. b-c) Densités d'états partielles correspondant aux états d des atomes de titane de surface et de volume dans les mêmes systèmes. Inserts : Agrandissement sur l'intervalle $[-0.2, 0.2]$ eV.

Dans la cellule élémentaire se présentent quatre atomes Ti_s et deux atomes Ti_v. La comparaison des DOS et PDOS de la figure III.3 montre que la densité d'états autour de l'énergie de Fermi est dominée par la contribution des états électronique des atomes de titane et tout particulièrement des atomes de titane en surface. La DOS au niveau de Fermi donne une idée du nombre de porteurs accessibles à 0 K dans le matériau et donc des propriétés de conduction de celui-ci. La figure III.3.a) souligne une chute drastique (61 %) de cette DOS au niveau de Fermi du Ti_3C_2 au $Ti_3C_2F_2$, puis une seconde chute (44 %) du $Ti_3C_2F_2$ au $Ti_3C_2O_2$. Cette décroissance s'accompagne de modifications des pics de la DOS. En particulier, le pic A à 0.8 eV dans le $Ti_3C_2F_2$ se déplace à 1.3 eV dans le $Ti_3C_2O_2$. Ce dernier est impliqué dans une transition interbande impactant profondément la conductivité optique du MXène dans le spectre visible et joue un rôle important sur ses propriétés optiques [75]. Les propriétés de conduction et optiques sont donc fortement impactées par les terminaisons de surface, ce qui justifie d'autant plus leur caractérisation.

L'objectif de chapitre est donc d'affiner la description structurale des MXènes en mélangeant différents groupements de surface, là où l'essentiel des calculs présentés dans la littérature s'intéressent aux systèmes modèles $Ti_3C_2T_2$. En effet, les résultats d'analyses XPS suggèrent une coexistence de groupes terminaux de natures chimiques différentes, voir le tableau I.3 du chapitre I. L'effet des terminaisons de surface et du désordre en surface sur les spectres de cœur en EELS est donc abordé. Cette étude nécessite de construire des modèles structuraux plus complexes, comme décrits dans la section suivante.

2 Modèles structuraux et simulation de pertes de cœur

Dans cette section, une première partie portera sur les différents modèles structuraux utilisés. Cette partie sera suivie d'une discussion sur la position des groupements terminaux en surface des feuillets. Enfin, la manière de traiter le phénomène d'excitation sera abordée dans une troisième partie avec la présentation de quelques résultats de simulations.

2.1 Les modèles structuraux

2.1.1 Traitement du désordre

Modèle hexagonal $P6_3/mmc$

Les MXènes conservent une symétrie quasiment hexagonale proche de celle de leurs phases précurseurs. Ainsi, l'approximation est faite de considérer le groupe d'espace $P6_3/mmc$ et la maille hexagonale du $Ti_3C_2T_x$ présentée à gauche de la figure III.4. Celle-ci contient 14 atomes. Ceux-ci se regroupent en quatre groupes d'atomes équivalents, qui correspondent à quatre positions de Wyckoff du groupe d'espace $P6_3/mmc$:

- Atomes de carbone en 4f $(1/3, 2/3, z_C)$;
- Atomes de titane de volume (Ti_v) en 2a $(0, 0, 0)$;
- Atomes de titane de surface (Ti_s) en 4f $(1/3, 2/3, z_{Ti_s})$;
- Terminaisons de surface en 4e $(0, 0, z_T)$.

Ainsi décrites, les terminaisons de surface sont placées sur les positions calculées les plus stables, dites FCC, et démontrées comme étant majoritaires par spectroscopie EELS [25]. Celles-ci se présentent à l'aplomb des atomes de titane de volume, voir à gauche de la figure III.4. Certains articles récents supposent la présence de terminaisons oxygène sur d'autres sites [65], possibilité abordée dans la prochaine sous-section. La maille élémentaire est alors composée de deux feuillets de $Ti_3C_2T_2$ empilés. Les symétries du système permettent ainsi de considérer 4 atomes au lieu de 14 pour effectuer des calculs de structure de bandes sur la maille élémentaire, diminuant le nombre d'électrons à considérer pour le calcul de structure électronique. Pour chaque modification cristallographique de la maille élémentaire (chimie de surface et paramètres de maille), les positions atomiques furent relaxées en restant dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$.

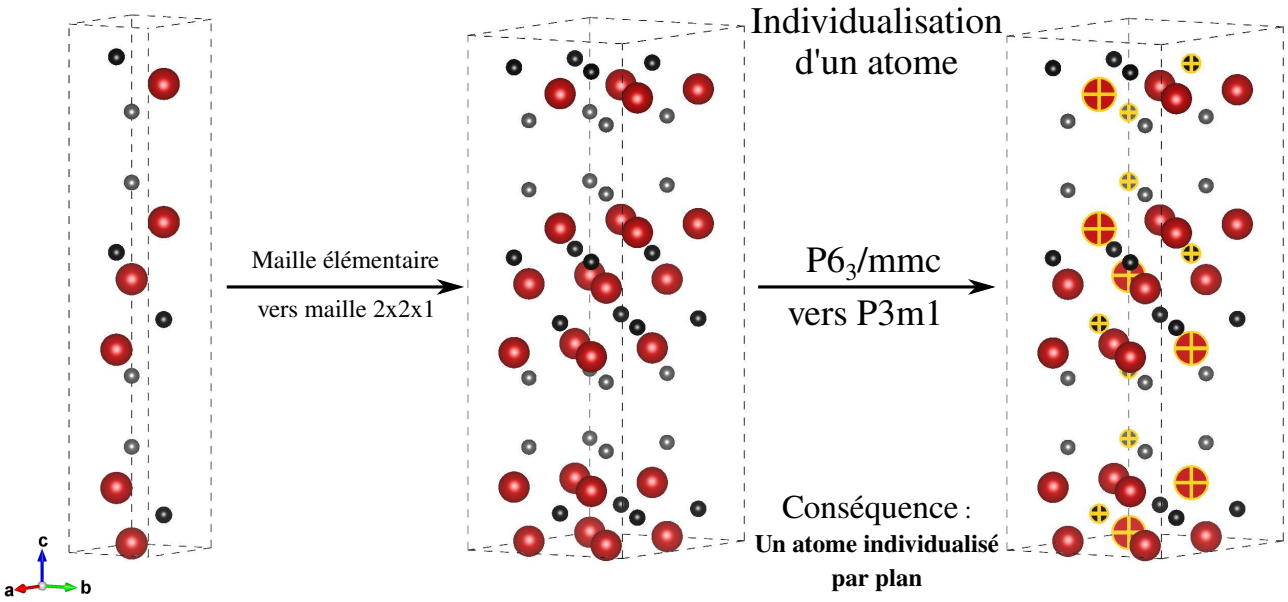


FIGURE III.4 – Symétries des mailles considérées pour les différents calculs DFT incluant différents groupements de surface. Gauche : Maille $P6_3/mmc$. Milieu : Dédoublement de la maille suivant **a** et **b**, chaque plan contient 4 atomes équivalents. Droite : Maille P3m1 après l'individualisation d'un atome, chaque plan contient alors trois atomes équivalents et un atome individualisé, marqués par une croix jaune, permettant de mélanger les groupements de surface dans des proportions $(1/4, 3/4)$.

Multiplication de la maille élémentaire : Structure P3m1

Comme le montre la structure de gauche de la figure III.4, une description avec la maille élémentaire ne permet pas de considérer différents groupements terminaux. Il devient donc nécessaire de considérer une supercellule pour offrir plus de possibilités, au prix d'un temps de calcul augmenté. La supercellule $2 \times 2 \times 1$, voir la structure au centre de la figure III.4, présente quatre atomes équivalents par surface. L'individualisation d'un atome sur une surface produit une rupture de symétrie et la maille $2 \times 2 \times 1$ appartient au groupe d'espace P3m1, voir à droite de la figure III.4.

À l'issue de la rupture de symétrie, chaque plan parallèle aux feuillets de MXène comporte deux sites en proportion $1/4$ et $3/4$. Il est alors possible de traiter des systèmes possédant des surfaces aux compositions $T^1_{0.5}T^2_{1.5}$ ou $T^1_{0.0}T^2_{2.0}$. La première fut utilisée pour étudier l'effet de désordre en terminaison. En suivant cette composition sur les deux surfaces d'un feuillet, il est possible de construire des feuillets de $Ti_3C_2T^1_{0.5}T^2_{1.5}$, $Ti_3C_2T^1_{1.5}T^2_{0.5}$ et $Ti_3C_2T^1T^2$. Ces compositions sont proches des compositions présentées au tableau I.3 [19]. Les surfaces $T^1_{0.5}T^2_{1.5}$ sont notées $1T^13T^2$. Dans ces notations, les T^i peuvent être des atomes de fluor (F), d'oxygène (O), ou bien des lacunes (x). Une surface 1F3O contient par exemple une terminaison fluor et trois terminaisons oxygène.

Traitement du désordre à partir de l'approximation du cristal virtuel

Un ordre arbitraire est induit par la façon de traiter les terminaisons de surface décrites ci-dessus. L'étude de l'effet de cet ordre nécessite d'effectuer des calculs avec des configurations différentes afin de comparer les structures électroniques obtenues et de vérifier la robustesse des résultats par rapport aux détails du modèle structural choisi. Ceci implique autant de calculs auto-cohérents avec un coût numérique potentiellement élevé. L'approximation du cristal virtuel permet, sous certaines conditions, de traiter du désordre en utilisant la maille élémentaire et en considérant un mélange tout à fait homogène de terminaisons de surface.

Une première approche proposant d'approximer un alliage à un cristal virtuel assimile celui-ci à un solide périodique virtuel dans lequel le potentiel en chaque point de l'espace est la moyenne du potentiel des différents composants, pondérée par leurs concentrations atomiques respectives. Cette approximation s'avère particulièrement adaptée pour le cas de substitution d'éléments appartenant à la même colonne du tableau périodique [146].

En 1969, J. M. Schoen présente une seconde approximation du cristal virtuel (VCA, de l'anglais *Virtual crystal approximation*), en discutant sur la pertinence de la précédente approche et en la renommant « modèle du cristal virtuel ». (VCM, de l'anglais *Virtual crystal model*) [147]. La VCA consiste à remplacer les atomes du solide, sur lesquels il est souhaité de modéliser le désordre, par des atomes virtuels représentant la charge nucléaire et électronique moyenne du site qu'ils peuplent. L'approximation est alors particulièrement adaptée pour des atomes voisins sur le tableau périodique et qui ont des structures électroniques similaires [148]. L'approximation du cristal virtuel proposée est adaptée pour la méthode APW. En 1997, cette approche permet une étude sur les propriétés électroniques d'alliages cuivre-nickel [149]. En 2003, elle est utilisée sur les mêmes composés pour l'étude du seuil Cu-L_3 [148] et plus tard pour la simulation de spectres EELS dans des systèmes TiC_xN_y [150].

Concrètement, pour la description d'un mélange de terminaisons fluor et oxygène en surface des feuillets de MXène, l'approximation consiste à considérer un atome présentant un numéro atomique Z_T entre celui des deux atomes, en respectant la composition voulue. Pour un mélange à 50 % de fluor et 50 % d'oxygène, la structure simulée est de formule chimique $Ti_3C_2T_2$ avec Z_T à 8.5, voir la structure de $Ti_3C_2T_2$ présentée en insert de la figure III.5. Le lecteur intéressé par l'approche peut retrouver une description de sa mise en œuvre dans les archives de *WIEN2k* [1].

Pour juger la validité de cette approche, d'une part un calcul de densité d'états dans l'approche fut effectué avec le système du paragraphe précédent. D'autre part, un calcul équivalent fut effectué sur une maille $2 \times 2 \times 1$ avec les mêmes proportions en fluor et en oxygène, *i.e.* en considérant une surface 3F1O et la seconde 1F3O. La figure III.5 présente ces systèmes ainsi que la comparaison des densités d'états issues de ces simulations. L'accord est très bon sur la gamme d'énergie étudiée, à l'exception de l'intervalle $[-3, -7.5]$ eV, qui correspond à la position des niveaux T-p. Il n'est pas surprenant que dans cette zone les deux approches diffèrent.

1. `https://www.mail-archive.com/wien@zeus.theochem.tuwien.ac.at/msg09734.html`

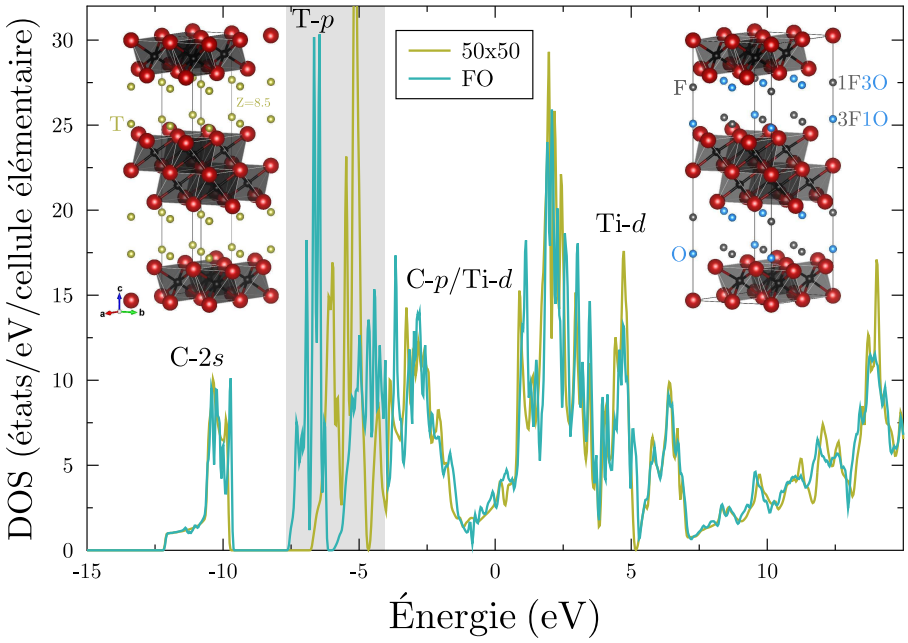


FIGURE III.5 – Comparaison des densités d'états calculées dans l'approximation du cristal virtuel et pour un mélange ordonné de terminaisons fluor et oxygène en surface, dans une maille $2 \times 2 \times 1$ de Ti_3C_2OF. Inserts : Modèles structuraux utilisés dans l'approximation du cristal virtuel, à gauche, et pour le mélange de terminaisons de surfaces ordonné, à droite.

Ces figures démontrent la limite de l'approche sur la description artificielle des états de surface, autour de -5 eV. En revanche, la superposition des densités d'états autour et au-dessus de l'énergie de Fermi démontre la pertinence de l'approche pour décrire la structure électronique du solide. Les états *d* des atomes de titane sont reproduits fidèlement, ce qui implique une simulation équivalente des états C-*p* et donc du seuil C-K, reposant sur l'hybridation avec ces états Ti-*d*. La comparaison donnée en figure III.5 démontre que les éventuels effets d'ordre associés à une approche de type supercellule jouent un rôle mineur sur la description des états du carbone et du titane. Ils confortent donc l'approche utilisée ici pour le traitement du désordre. L'approche VCA n'a en revanche, pas été utilisée pour les calculs des seuils O-K et F-K.

2.1.2 Rôle de la distance entre les feuillets

Les micrographies présentées en figure I.4 du chapitre I montrent qu'expérimentalement la distance entre les feuillets varie localement [13]. De plus, cette distance peut varier en fonction du milieu utilisé pour l'exfoliation [143], de l'humidité [23], *et cetera*. Il est donc nécessaire d'identifier l'effet de ce paramètre sur les seuils simulés.

L'influence de ce paramètre structural sur les seuils K du carbone, de l'oxygène et du fluor a donc été étudiée sur le système en supercellule, composé de feuillets avec une surface 3F1O et une surface 1F3O. Deux systèmes sont donc considérés : des supercellules construites avec un paramètre *c* de 19.59 Å, avec deux feuillets par cellule et des supercellules construites en

augmentant la distance entre les feuillets à 20 Å, afin de pouvoir négliger les interactions entre ceux-ci. Des calculs de seuils C-K, O-K et F-K ont alors été effectués sur ces deux systèmes. Ces spectres simulés sont présentés en figure III.6. D'une manière générale dans ce chapitre, les énergies dans les seuils simulés correspondent aux énergies de l'état excité en prenant pour origine l'énergie de Fermi, c'est-à-dire aux énergies au-dessus du seuil.

Le seuil C-K présenté donne la moyenne sur tous les atomes de carbone dans la maille considérée. Pour chaque atome de carbone possédant une position équivalente dans l'empilement et dans le monofeuillet, les seuils se superposent. De fait, le spectre moyenné sur tous ces seuils donne des seuils équivalents entre la moyenne des seuils C-K dans l'empilement et dans le monofeuillet. En ce qui concerne les seuils T-K, la comparaison démontre quelques différences entre les spectres simulés dans l'empilement et dans le monofeuillet. Le rapport signal sur bruit expérimental rend cependant cette différence difficilement détectable expérimentalement. L'effet de la distance entre les feuillets est donc jugé limité dans les systèmes présentant un mélange de terminaisons.

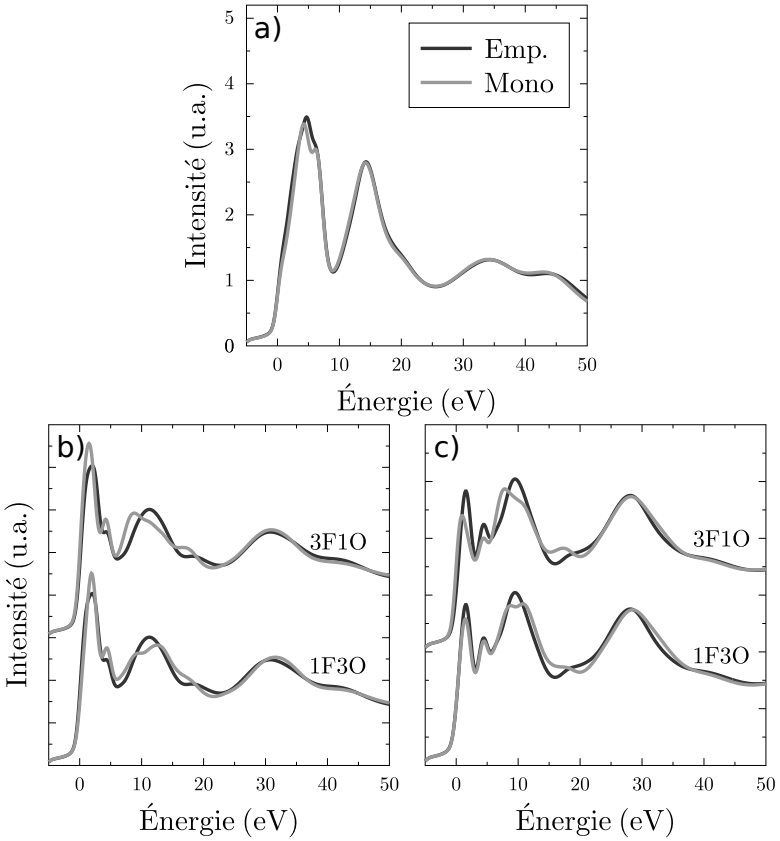


FIGURE III.6 – Comparaison des seuils a) C-K, b) O-K et c) F-K calculés dans un empilement de feuillets, en noir, et sur des feuillets isolés, en gris, de Ti_3C_2OF, présentant une surface 3F1O et une surface 1F3O. Les seuils C-K présentés correspondent à une moyenne sur les seuils calculés sur tous les atomes de carbone de la maille.

2.2 Positions des terminaisons de surface

2.2.1 Présentation des différentes positions

La question de la position des terminaisons aux surfaces des MXènes est une première étape dans l'étude de l'effet de ces populations sur la structure électronique du matériau. Plusieurs possibilités ont été énoncées et leurs stabilités ont été étudiées ici par le biais de calculs DFT. La figure III.7 représente les différentes positions des terminaisons de surface qui seront abordées dans cette partie :

- Position A : dite position FCC, au-dessus des atomes de titane de volume, c'est la position la plus stable d'après la thèse de D. Magné [25] ;
- Position B : dite position HCP, au-dessus des atomes de carbone ;
- Position *Top* : au-dessus des atomes de titane de surface, elle correspond à une position instable toujours d'après la thèse de D. Magné ;
- Position *Bridge 1* : entre la position A et la position B, elle est au-dessus de la liaison C-Ti_v. C'est la position dite *Bridge*, de l'anglais pour « pont », telle que décrite dans l'article de T. Schultz *et al.* [65] ;
- Position *Bridge 2* : entre la position B et la position Top, elle est au-dessus de la liaison C-Ti_s.

Les positions A, B et *Top* sont les positions des terminaisons de surface type considérées. Lors de sa thèse, D. Magné a démontré que sur les surfaces du Ti_3C_2, seules les positions A sont stables [25]. L'idée récente d'une position *Bridge (1)* stable en surface pour les atomes d'oxygène vient de la nécessité d'expliquer la contribution d'un pic dans le spectre 1s de l'oxygène dans des expériences de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) [65]. Les quantifications rapportées au tableau I.3 sur différents MXènes $Ti_3C_2T_x$ séparent donc la contribution d'atomes d'oxygène placés en position A et en position supposée *Bridge* [19].

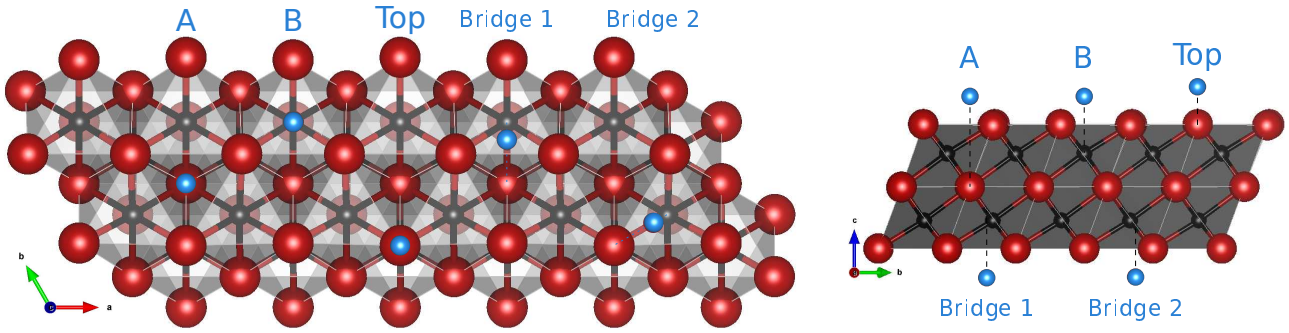


FIGURE III.7 – Illustration des différents sites d'absorption des terminaisons de surface sur le Ti_3C_2. Gauche : vue de dessus. Droite : vue suivant la direction a de la maille hexagonale.

2.2.2 Relaxation de structures avec la position *Bridge 1*

Dans les calculs généralement présentés dans la littérature, les terminaisons de surface sont toutes positionnées sur un même site (A, B, Top, *Bridge 1*...). La cartographie en énergie présentée dans la thèse de D. Magné démontre que, dans ce contexte, seule la configuration avec des terminaisons en position A est stable. Cette partie propose d'étudier la stabilité possible de la position *Bridge 1* pour l'oxygène en considérant différentes configurations de surface pour les groupements T alentour.

Pour ce faire, plusieurs populations en surface, avec la position *Bridge 1*, ont été étudiées. La figure III.8 présente les configurations de différents feuillets, avant et après relaxation de structure avec VASP. Dans la première configuration, des atomes de fluor occupent les sites A et une lacune est laissée à un de ces sites. Il est possible de déposer un atome d'oxygène à plusieurs endroits correspondant à une position *Bridge 1*, mais non équivalents. Le choix a été fait de déposer l'atome d'oxygène sur la position *Bridge 1* proche de la lacune en fluor. L'effet de la relaxation sur cette configuration est de remplir la lacune à la position A par l'atome d'oxygène initialement en position *Bridge 1*. Cette position apparaît donc instable dans la première configuration.

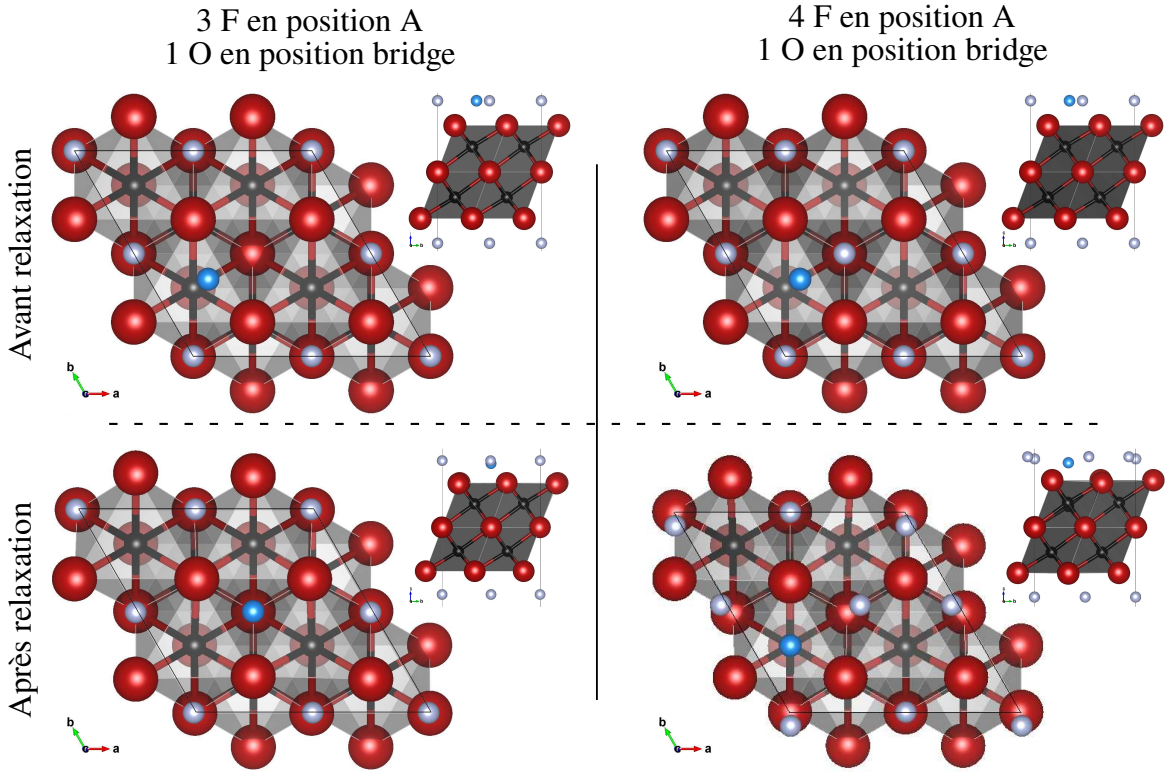


FIGURE III.8 – Représentation (vue de dessus et suivant la direction **a**) d'un feuillet de $Ti_3C_2T_x$ avant et après relaxation pour deux configurations en surface présentant un atome d'oxygène en position *Bridge 1*.

L'article de T. Schultz et collaborateurs suppose que lors d'un recuit la proportion des atomes en position pontée décroît avec la désorption du fluor. Ainsi, une seconde configuration tente d'étudier la stabilité de la position *Bridge 1* lorsque la surface est saturée en fluor. Avec une telle couverture, toutes les positions *Bridge 1* sont équivalentes et l'atome d'oxygène est déposé sur une de celles-ci. La relaxation déplace alors l'atome d'oxygène dans une position B et produit un déplacement significatif des atomes de fluor de leurs positions A stables.

Les deux configurations ont été reproduites avec des atomes de fluor aux sites B et avec un atome d'oxygène en position *Bridge 1*. Celle-ci apparaît à nouveau instable. Bien que cette étude sur la position *Bridge 1* pourrait être complétée en étudiant quantité d'autres configurations, une tendance se dessine sur le fait que la position *Bridge 1* n'est pas stable.

2.2.3 Relaxation de structures avec la position *Bridge 2*

Le même type de relaxation a été effectué avec la position *Bridge 2*. La figure III.9 présente les feuillets simulés avant et après relaxation pour des configurations différentes. Sur les deux premières configurations, la couverture en fluor est identique au premier cas de la figure III.8 : les atomes de fluor sont en position A et une lacune de surface est présente. Dans le premier cas, à gauche, l'atome d'oxygène est déposé dans la position stable A, afin de voir si une évolution peu probable vers une autre position apparaît. Dans le second, l'atome d'oxygène est placé en position *Bridge 2* proche de la lacune. Le résultat de la relaxation sur ces deux configurations est identique, l'atome d'oxygène siège dans la position A, stable.

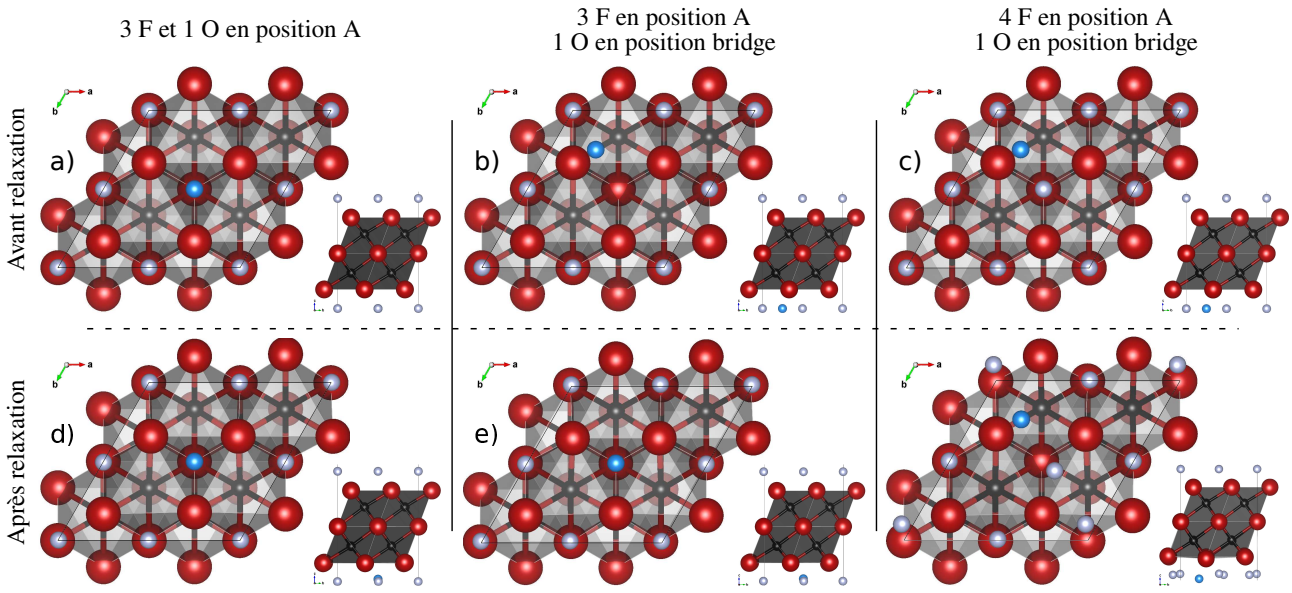


FIGURE III.9 – Représentation (vue de dessus et suivant la direction **a**) d'un feuillet de $Ti_3C_2T_x$ avant et après relaxation pour deux configurations en surface présentant un atome d'oxygène en position *Bridge 2*.

Le dernier cas, à droite sur la figure III.9, consiste en une couverture totale aux sites A par des atomes de fluor et le positionnement d'un atome d'oxygène sur le site *Bridge 2*, au-dessus de la liaison C-Ti_s. La relaxation montre un faible déplacement de l'atome d'oxygène vers la position B, au-dessus de l'atome de carbone, mais en restant sur une position *Bridge 2*. Les deux atomes de fluor les plus proches de l'atome d'oxygène ajouté en surface subissent un léger déplacement vers les positions *Bridge 1*, c'est-à-dire au-dessus des liaisons C-Ti_v.

2.2.4 Discussion générale sur le positionnement des groupements de surface

Les dernières relaxations soulignent une difficulté de maintenir les atomes d'oxygène en position *Bridge 1* à partir d'une surface où les atomes de fluor occupent les positions stables A. Dans la dernière configuration, les atomes de fluor migrent légèrement des positions A vers une position *Bridge 1* lorsqu'un atome d'oxygène est déposé aux positions *Bridge 2*. Une possibilité serait de relaxer le système inverse, avec des surfaces couvertes en oxygène aux positions A et un atome de fluor en position *Bridge 2*. De la même manière, la relaxation pourrait pousser les atomes d'oxygène vers des positions *Bridge 1*. Lors de la désorption des atomes de fluor, les atomes d'oxygène retourneraient alors vers les positions stables A. Cependant, ceci réfuterait l'hypothèse initiale que les atomes de fluor soient aux sites A [65].

Une autre hypothèse serait que les atomes d'oxygène soient effectivement en position *Bridge 2* avec les atomes de fluor proche des positions stables A. Dans tous les cas, les dernières relaxations démontrent que des terminaisons se déplacent vers des positions pontées seulement si les surfaces sont sursaturées. De plus, des calculs non présentés ont été effectués en supposant une couverture initiale avec un mélange de fluor et d'oxygène ou bien uniquement d'oxygène aux positions A et B. Aucune position pontée n'a été stabilisée et la formation d'une « terminaison dioxygène » a même été observée lorsque l'atome d'oxygène est déposé à une position pontée proche d'une terminaison oxygène.

En conclusion de cette partie, et compte tenu du fait que les quantifications XPS ne montrent pas de sursaturation en groupements T et que le seuil K de l'oxygène, observé en EELS, n'évolue pas significativement lors de la désorption de fluor [74], les calculs présentés sont effectués avec l'hypothèse que les groupements terminaux se situent aux sites A, les plus stables.

2.2.5 Nature des terminaisons

Le tableau I.3 du premier chapitre souligne la présence de groupements hydroxyles, de fluor et d'oxygène en surface des feuillets. Bien qu'ils ne soient pas comptabilisés dans ce tableau, des terminaisons chlore minoritaires sont retrouvées en surface lors de la synthèse avec l'exfoliant LiF+HCl. Dans ce tableau, les quantifications XPS rapportent un ratio titane/terminaison de 3/2. Ainsi, les surfaces ne sont pas sursaturées en terminaisons. Les travaux antérieurs de D. Magné démontrent que le seuil C-K est similaire dans le cas de surfaces terminées par des groupements hydroxyles et par des atomes de fluor [25].

Les modèles structuraux utilisés ici se borneront donc à la considération de terminaisons oxygène et fluor placées aux sites A, avec de potentielles lacunes. Les stœchiométries rapportées dans le tableau I.3 démontrent des pourcentages O/F en surface proches de 50/50 (avec OH≡F) et de 25/75, pour la synthèse à l'acide fluorhydrique la plus concentrée. La maille $2 \times 2 \times 1$, présentée à droite dans la figure III.4 permet donc de retrouver les compositions de surface expérimentales.

2.3 Phénomène d'excitation et simulation

Le processus d'excitation responsable de l'observation de spectres de pertes de cœur est expliqué dans le chapitre II et consiste en l'excitation d'un électron de cœur vers un état non occupé de la bande de conduction. Cette excitation produit le manque d'un électron dans les niveaux de cœur de l'atome excité, appelé « trou de cœur ». Une paire **électron excité-trou de cœur** (électron-trou) est alors créée. Cette paire donne lieu à des phénomènes tels que la relaxation de l'état excité, la relaxation du trou de cœur ou des interactions entre l'électron et le trou. Ces différents phénomènes ont un potentiel impact sur les spectres expérimentaux. Il est alors nécessaire de les prendre en compte pour approcher au mieux les paramètres de simulation des conditions expérimentales.

2.3.1 Durées de vie et élargissements

État initial et trou de cœur

Le trou de cœur créé possède une durée de vie τ_h limitée du fait de différents processus de désexcitation. À travers la relation d'incertitude de Heisenberg, cette durée de vie peut être vue comme une incertitude sur l'énergie de l'état initial, produisant un élargissement de celle-ci $\Gamma_i \tau_h \approx \hbar$ [151]. La vitesse du processus de désexcitation fixe alors la valeur de cet élargissement, fortement dépendante de l'énergie du seuil considéré, comme le démontre la figure III.10.a) issue des travaux d'Egerton [151, 79]. Pour les seuils d'intérêt ici, d'énergie inférieure à 700 eV, cet élargissement est typiquement inférieur à 0.3 eV. À l'issue du programme TELNES de *WIEN2k*, le seuil subit alors cette première convolution.

État excité - Durée de vie et relaxation

De la même façon, l'électron excité a une certaine durée de vie dans la bande de conduction. Lors de son excitation, l'électron de masse m au repos s'éloigne du cœur de l'atome à une vitesse v et possède une énergie cinétique $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$. Cette énergie est perdue lors d'interactions inélastiques, le libre parcours moyen inélastique de l'électron λ fixe alors la durée de vie de cet état final $\tau_f = \frac{\lambda}{v}$. Cette durée de vie implique un élargissement en énergie de l'état final Γ_f :

$$\Gamma_f \approx \frac{\hbar}{\tau_f} = \frac{\hbar v}{\lambda} = \frac{\hbar}{\lambda}\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \tag{III.1}$$

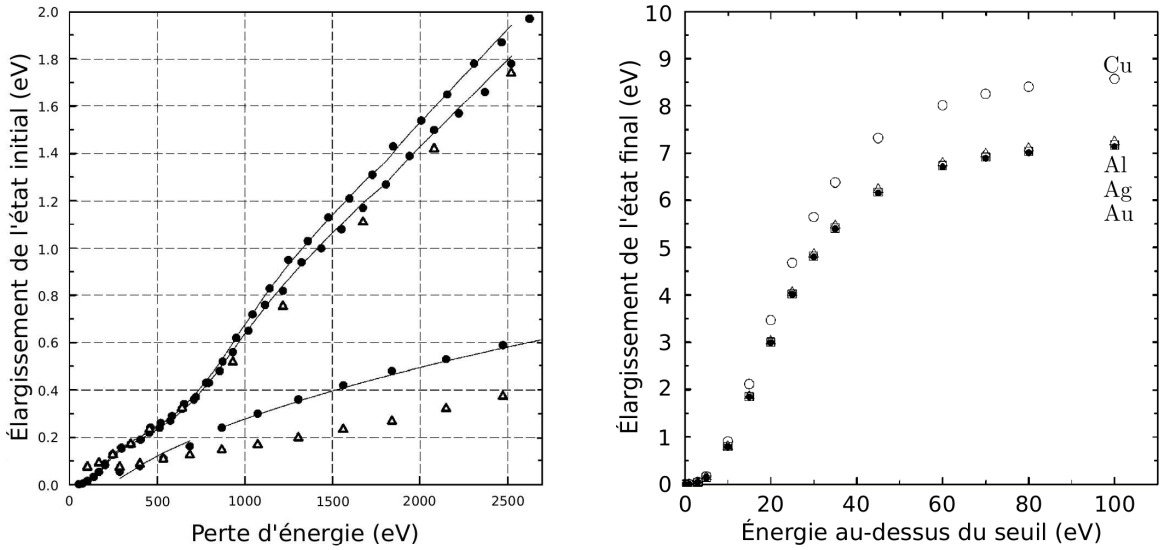


FIGURE III.10 – a) Effet de l'énergie de seuil sur l'élargissement de l'état initial pour les seuils K, L_2 et L_3. Les cercles et triangles correspondent à deux études différentes [151]. b) Effet de l'énergie de l'état excité sur son élargissement. Figure adaptée de [151, 79].

Cet élargissement est dépendant de l'énergie de l'état excité, ainsi les structures finies sont de plus en plus élargies à mesure que l'énergie augmente dans le seuil. Parmi les paramétrisations apportées par M. P. Seah et W. A. Dench [152], la paramétrisation pour des matériaux inorganiques est retenue par R. F. Egerton. La figure III.10.b) présente un exemple de la dépendance en énergie de l'élargissement de l'état final déduite pour plusieurs éléments. Dans les simulations présentées, l'effet du choix du type d'élargissement ayant peu d'impact sur les résultats, l'élargissement par défaut proposé par *WIEN2k*, de la forme $\gamma = {}^{E}/_{10}$ avec E la perte d'énergie, fut utilisé.

2.3.2 Interaction électron-trou - Effet de trou de cœur

Dans le processus responsable des spectres de pertes de cœur en EELS, l'électron excité reste dans le voisinage du trou qu'il vient de créer, contrairement au cas de la spectroscopie XPS. L'atome sondé subit la perte d'un électron et une charge positive centrée sur cet atome est créée. Celle-ci produit une réorganisation des états électroniques autour de l'atome et donc une réorganisation des états non occupés que l'électron excité part peupler. La simulation des pertes de cœur est donc complexifiée par la prise en compte de ce phénomène.

Dans ce contexte, la simulation de l'effet du trou de cœur sur le seuil d'un élément donné nécessite d'individualiser un atome de la maille pour lui retirer un électron de cœur et permettre à la structure électronique de se réorganiser au cours du calcul auto-cohérent. L'atome excité est traité comme une impureté et il est alors nécessaire de considérer des supercellules pour éviter l'interaction entre l'atome excité et son image répétée.

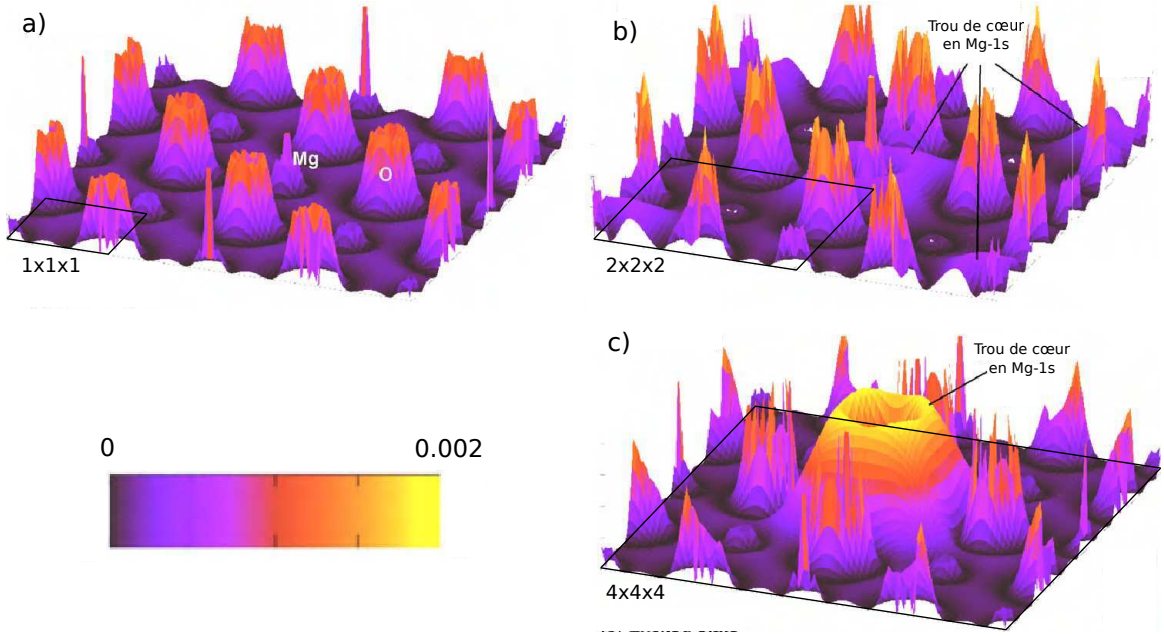


FIGURE III.11 – Carré de la fonction d'onde au bas de la bande de conduction dans le plan MgO(001) dans a) l'état fondamental (sans trou de cœur) et dans b-c) l'état excité en considérant respectivement des mailles $2 \times 2 \times 2$ et $4 \times 4 \times 4$. Figure adaptée de [153].

La figure III.11, issue des travaux de T. Mizoguchi [153] sur des oxydes de manganèse, présente le carré de la fonction d'onde au bas de la bande de conduction dans le plan (001). Cette figure illustre la forte réorganisation des états électroniques non occupés autour d'un trou de cœur (b et c) par rapport au cas sans trou de cœur (a). De plus, la comparaison entre les figures III.11.b) et III.11.c) démontre que lorsque la maille n'est pas assez grande, l'interaction du trou de cœur avec celui de la maille voisine provoque une décroissance de cette relocalisation des états électroniques autour du trou de cœur.

D'après les travaux de thèse de D. Magné, une supercellule $2 \times 2 \times 1$ est suffisante pour éviter les interactions entre trous de cœur dans le système $Ti_3C_2T_x$. Dans la mesure où les structures présentées en figure III.4 permettent de particulariser un atome par plan atomique, que ce soit pour les terminaisons ou pour un atome de carbone, elles ont également été utilisées pour simuler les seuils C-K et T-K dans nos systèmes, tout en minimisant le temps de calcul.

2.3.3 Effets des trous de cœur dans le MXène $Ti_3C_2T_x$

Au seuil C-K

L'étude présentée dans ce chapitre se focalise sur l'étude des systèmes $Ti_3C_2O_xF_y$. L'effet du trou de cœur sur le seuil C-K dans la supercellule $2 \times 2 \times 1$, où les surfaces sont de type 3F1O et 1F3O, est donc présenté en figure III.12. La figure présente la moyenne de cet effet sous les deux types de surfaces rencontrés dans la supercellule utilisée.

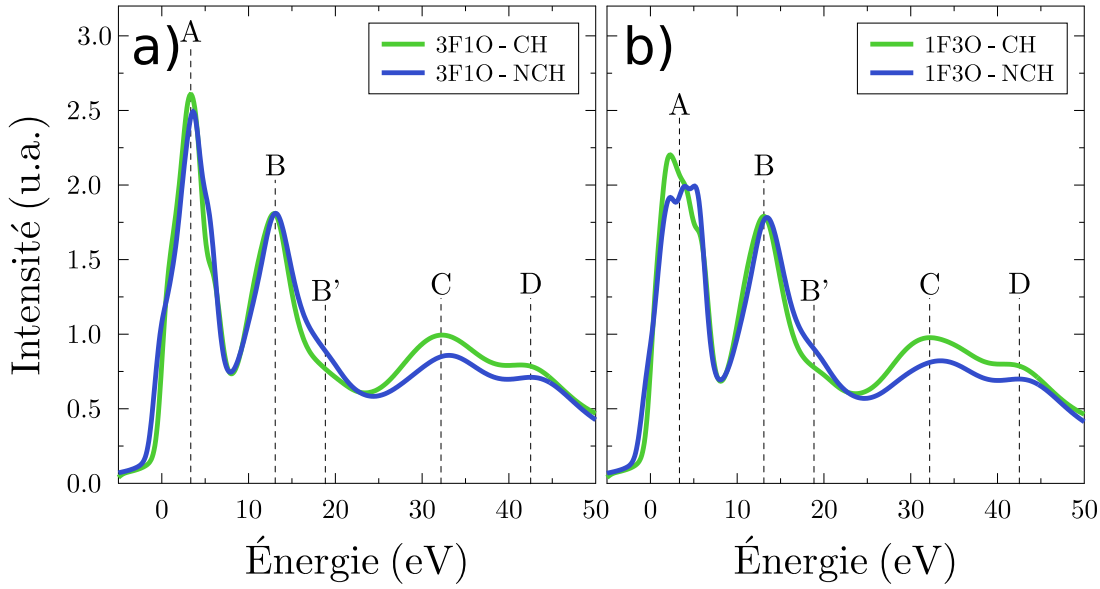


FIGURE III.12 – Comparaison de la moyenne des seuils C-K simulés avec (CH) et sans (NCH) trou de cœur avec un mélange de terminaisons fluor et oxygène, sous des surfaces a) 3F1O et b) 1F3O.

Que ce soit sous la surface 3F1O, figure III.12.a), ou sous la surface 1F3O, figure III.12.b), l'effet du trou de cœur est donc limité, avec de faibles variations d'intensité des structures. Cette faible sensibilité du seuil C-K au trou de cœur se comprend intuitivement en remarquant que le cœur des feuillets est un carbure de titane et présente donc un caractère métallique fort, qui permet un écrantage efficace du trou de cœur.

Les résultats présentés en figure III.12 et de manière générale dans ce chapitre ont été calculés dans des structures présentant du désordre, comme la structure présentée à droite dans la figure III.5. Dans ces composés, qui présentent un désordre en surface avec plusieurs types de terminaisons, les effets de trou de cœur sont donc limités. Il faut alors noter que dans les composés idéaux $Ti_3C_2F_2$ ou $Ti_3C_2O_2$, cet effet est plus marqué sur la structure A du seuil C-K, de même que l'effet de la distance entre les feuillets discuté plus haut. La réorganisation des états électroniques dans le cœur des feuillets est donc moins dépendante des effets de surface lorsqu'un mélange de terminaisons oxygène et fluor est considéré.

Aux seuils T-K

L'effet du trou de cœur sur les seuils T-K a été étudié sur les composés modèles. Cet effet est présenté en figure III.13 pour les terminaisons fluor et oxygène. La prise en compte du trou de cœur modifie les énergies et intensités relatives des structures observées au seuil F-K et, dans une nettement moindre mesure, au seuil O-K. Les atomes sondés sont cette fois-ci en surface et sont demandeurs en électrons. Il est donc plus difficile pour le gaz d'électrons de valence d'écranter le trou de cœur.

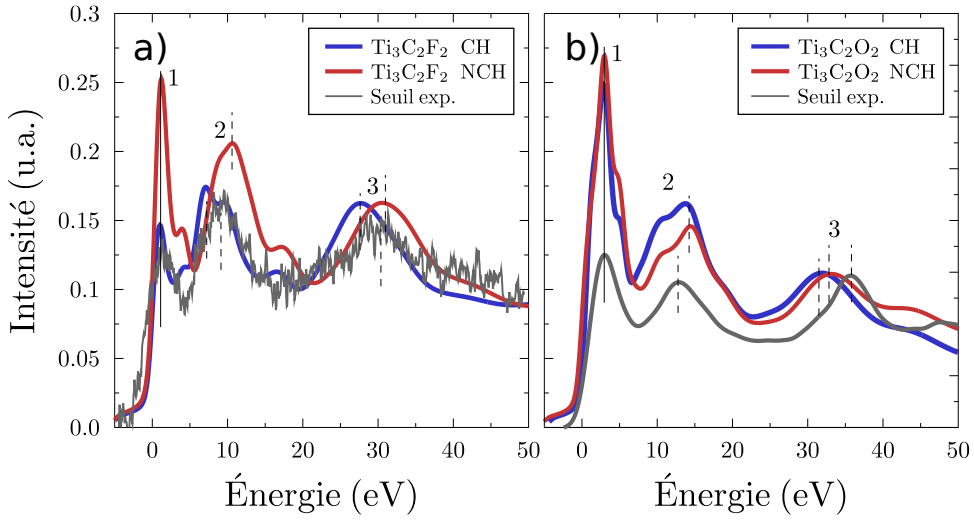


FIGURE III.13 – Comparaison des seuils a) F-K et b) O-K simulés avec (CH) et sans (NCH) trou de cœur et du seuil expérimental acquis sur un $Ti_3C_2T_x$ synthétisé par voie LiF+HCl.

En se focalisant sur le seuil F-K, la figure III.13 montre qu'il est nécessaire d'inclure un trou de cœur pour bien décrire l'intensité de la première structure (1). Cependant, décroître l'intensité de ce trou de cœur permet de mieux décrire les positions des structures à hautes énergies (3). Un demi-trou de cœur peut être appliqué pour mieux décrire la seconde structure, l'utilisation d'un demi-trou de cœur s'est déjà révélée nécessaire pour la simulation du seuil L_3 du cuivre [148]. La nécessité de considérer un trou de cœur d'intensité variable est aussi discutée par P. Moreau et ses collaborateurs en 2006 pour les seuils K du bore, du carbone et de l'azote [120].

2.3.4 Synthèse sur la simulation de spectre

Le seuil C-K présente une forte sensibilité à la nature des groupements de surface, avec une intensité très importante à la structure A lorsque les surfaces sont complètement fluorées et une intensité proche de l'intensité de la structure B lorsque les surfaces sont oxygénées, comme l'illustre la figure III.12. L'analyse des données expérimentales requiert alors la prise en compte d'une distribution en atomes d'oxygène et de fluor dans les bonnes proportions. Cette distribution peut être étudiée à travers différentes approches. Une première possibilité est de travailler avec des supercellules, incluant un certain ordre en surface. L'approximation du cristal virtuel permet de s'affranchir de l'effet d'ordre induit. Ces deux approches donnent des résultats très similaires en termes de structure électronique.

Dans le même temps, les effets d'empilement et de trou de cœur sont démontrés négligeables au seuil C-K dans les supercellules. Les figures III.14.a), III.14.b) et III.14.c) offrent une comparaison entre un seuil expérimental obtenu sur un échantillon LiF+HCl, impliquant 50 % d'oxygène et 50 % de fluor en surface, et trois seuils simulés à partir de l'approche par super-

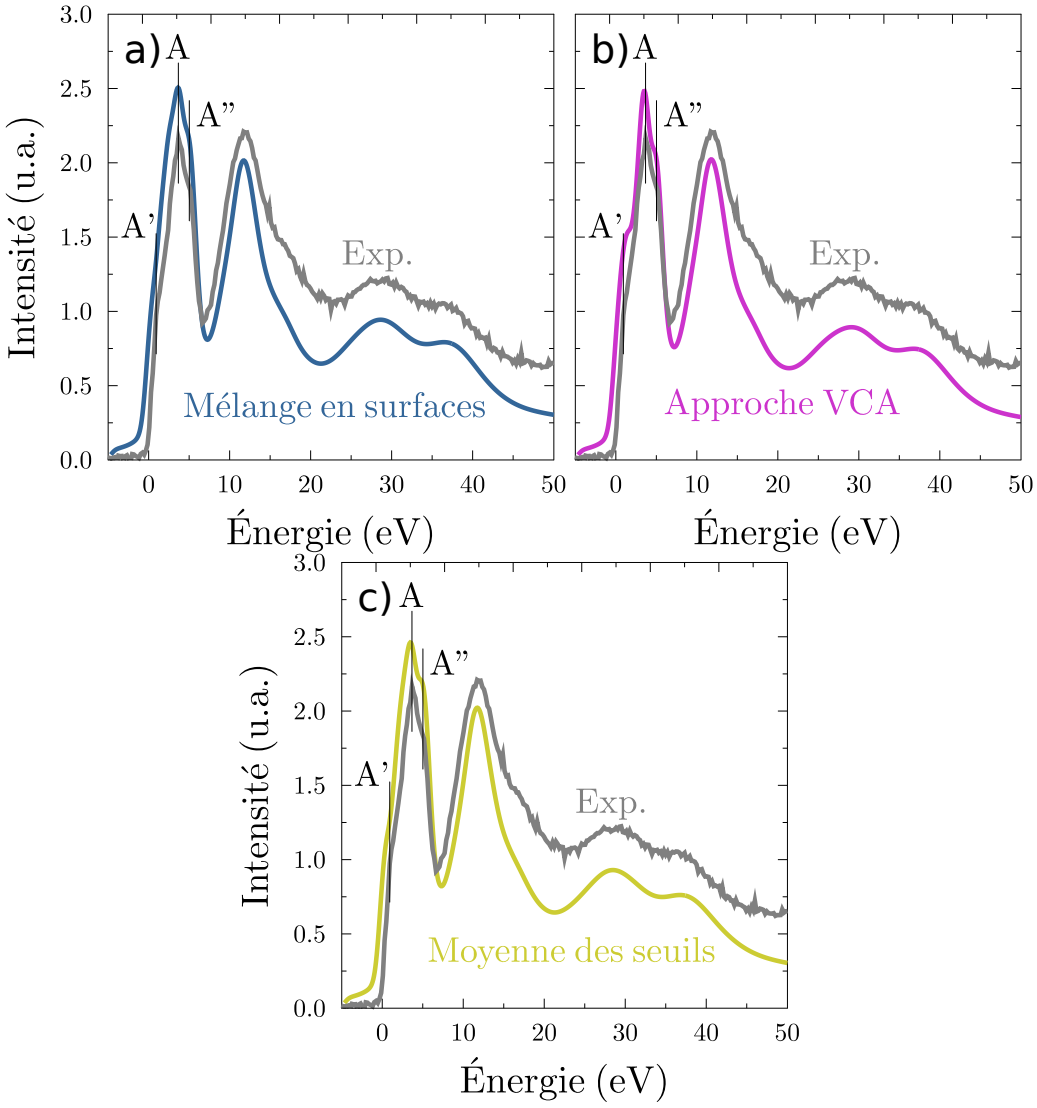


FIGURE III.14 – Comparaison d'un seuil C-K expérimental avec les seuils simulés, sans trou de cœur, dans les approches a) du mélange en terminaisons, b) VCA et c) de la moyenne des seuils simulés dans le $Ti_3C_2O_2$ et dans le $Ti_3C_2F_2$. Le spectre expérimental a été obtenu par E. Gautron sur le microscope Nant'Themis, avec une résolution en énergie inférieure à 100 meV.

cellule, de l'approche VCA ou par une simple moyenne des spectres obtenus sur le $Ti_3C_2F_2$ et le $Ti_3C_2O_2$. L'accord entre les données expérimentales et les spectres simulés par les différentes approches est très bon, avec notamment une très bonne reproduction des trois structures A', A et A" dans le premier pic. La résolution expérimentale de ces trois structures a été possible grâce à l'utilisation du microscope corrigé et monochromaté Nant'Themis. Le spectre a été obtenu par E. Gautron de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN).

Ces trois approches de simulation, qui traitent différemment l'ordre en surface des feuillets, donnent des résultats quasiment superposables. Ceci indique que l'effet d'ordre est négligeable sur le seuil C-K. Seul le pourcentage relatif des terminaisons semble jouer un rôle sur ce spectre.

3 Caractérisation de surface de feuillets de $Ti_{n+1}C_nT_x$

3.1 Résultats de simulations dans le système $Ti_3C_2T_x$

3.1.1 Informations au seuil T-K

Dans l'idée de caractériser par la spectroscopie EELS les effets de désordre en surface des feuillets, tels que le mélange de terminaisons par exemple, il paraît assez naturel de s'intéresser aux seuils K de ces terminaisons dans un premier temps.

Les figures III.15.a) et III.15.b) présentent l'effet du mélange de terminaisons de surface, traité par une alternance de surface 3F1O et 1F3O, sur les seuils T-K. Ces figures montrent une très légère sensibilité de la première et de la seconde structure au T-K à l'environnement de la terminaison. Compte tenu de la qualité cristalline des MXènes souvent loin de l'idéal, les feuillets contiennent usuellement de nombreux défauts dus au processus d'exfoliation. Par

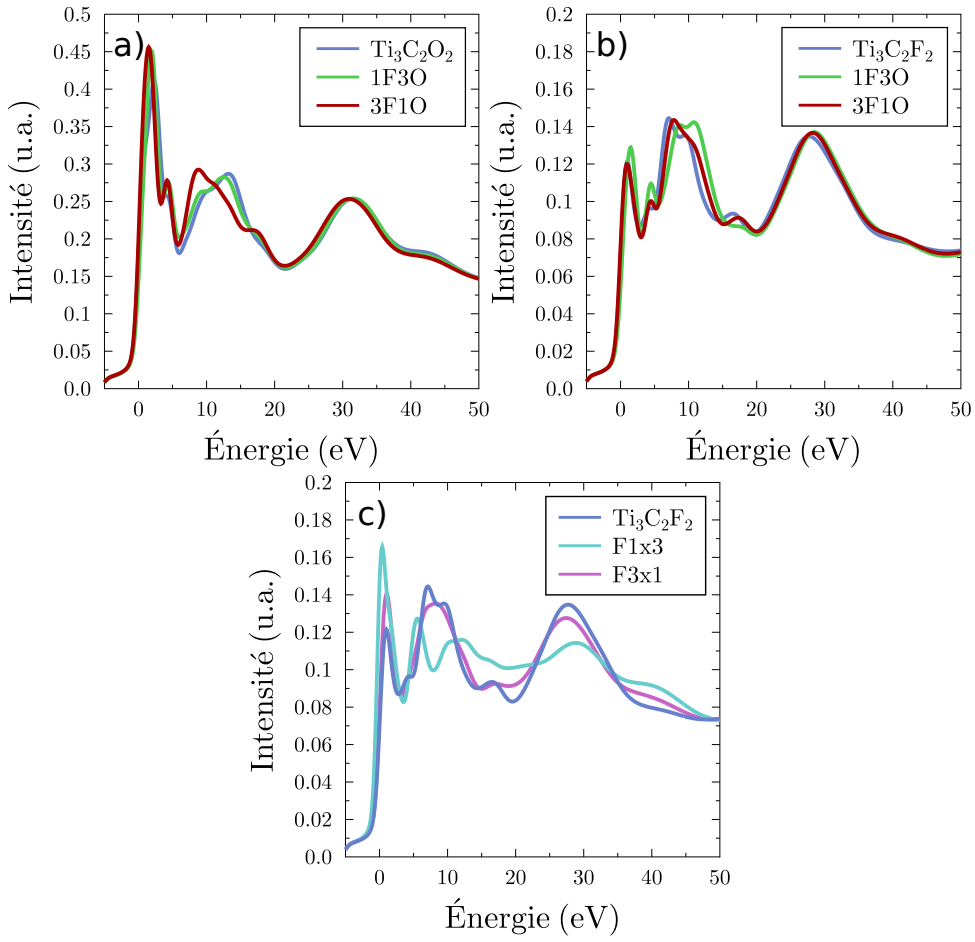


FIGURE III.15 – Comparaison des seuils a) O-K et b) F-K calculés sur des surfaces avec différentes concentrations en fluor et en oxygène. c) Comparaison des seuils F-K calculés sur des surfaces fluorées avec une concentration en lacune variable.

ailleurs, compte tenu de la résolution énergétique de l'ordre de l'électronvolt pour le JEOL 2200 FS, il ne paraît pas raisonnable d'utiliser les seuils O-K et F-K comme sondes du désordre en surface des feuillets. L'étude des structures aux seuils T-K n'apporte donc pas un moyen d'estimer les populations de surface et de juger l'effet de la chimie de surface sur la structure électronique du MXène. Ces seuils sont peu sensibles à leur environnement chimique, que ce soit sur la surface à laquelle ils appartiennent, mais aussi sur la surface opposée dans leur feuillet ou même sur la surface en regard.

L'effet des lacunes en terminaisons de surface sur des surfaces complètement fluorées ou oxygénées a également été étudié. Les résultats obtenus dans les deux cas sont similaires et la figure III.15.c) présente les seuils F-K simulés sur des feuillets isolés présentant deux surfaces avec trois atomes de fluor, notées 3F1x, ou un seul, notées 1F3x. Ces seuils sont comparés au seuil simulé sur une surface complètement recouverte en fluor. Afin d'observer une modification notable du seuil T-K, il faut atteindre une concentration en lacune de 75 %. Ainsi, les seuils T-K pourraient présenter une certaine sensibilité à la concentration de lacune, si celle-ci est suffisamment importante.

Ces résultats de simulations sont en très bon accord avec une étude de 2018 qui présente les spectres EELS acquis lors d'un recuit *in situ* du MXène $Ti_3C_2T_x$ [74]. Jusqu'à 700 °C, le signal du fluor, en désorption, est assez intense pour affirmer qu'aucune évolution n'est observée dans les positions et intensités relatives des structures fines au seuil F-K. La quantité d'oxygène ne semble pas varier jusqu'à 900 °C et peu d'évolutions sont visibles au seuil O-K. D'après les données XPS, la position de ces atomes est cependant censée évoluer au cours de la désorption des atomes de fluor. Ceci démontre la faible sensibilité de ces seuils aux effets de surface.

3.1.2 Informations au seuil C-K

Cas du système Ti_3C_2OF

La maille considérée est à nouveau la maille contenant des surfaces 3F1O et 1F3O successives, présentée en figure III.16.a). Sous chacune de ces surfaces, les atomes de carbone sont séparés en deux groupes d'atomes équivalents entre eux : un groupe de trois atomes, noté 3 sur le modèle structural, et un atome isolé, noté 1. Pour calculer le seuil C-K qui serait obtenu expérimentalement dans cette configuration, il est nécessaire de moyenner les seuils K correspondant à chaque groupe d'atome de carbone, en tenant compte de leurs multiplicités.

La figure III.16.a) présente les seuils C-K simulés aux quatre sites de la configuration précédente. La figure montre une forte dépendance aux populations en surface sur la structure A du seuil K du carbone, tout en laissant le reste du spectre identique, *i.e.* les structures B, C et D. Au sein d'une même surface, 1F3O par exemple, l'intensité de la première structure est par ailleurs largement modifiée d'un atome de carbone sous trois atomes de fluor (1) à un atome de carbone sous deux atomes de fluor et un atome d'oxygène (3), démontrant une sensibilité importante aux terminaisons les plus proches.

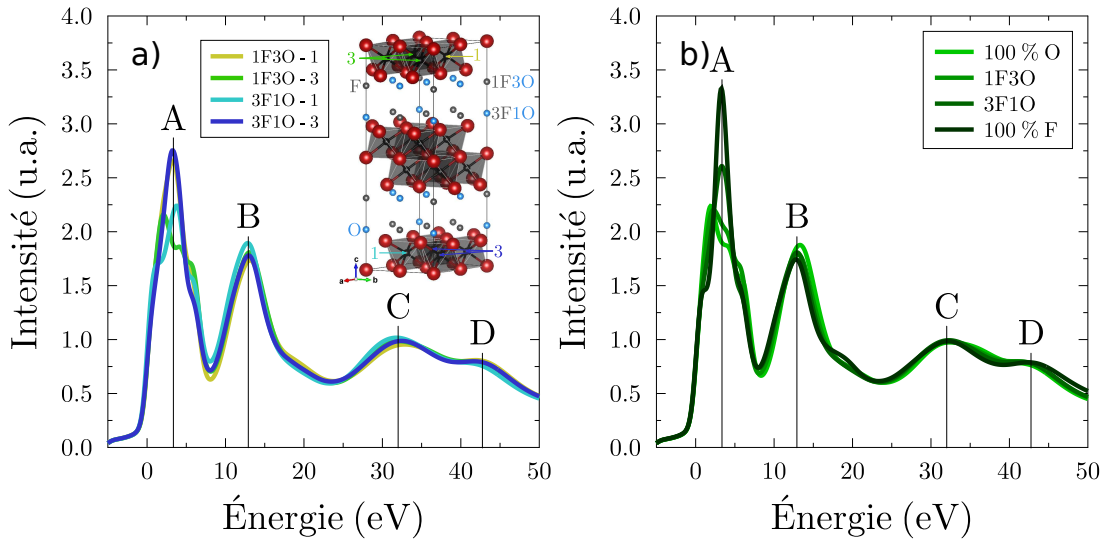


FIGURE III.16 – a) Seuils K du carbone calculés aux différents sites dans l'empilement de Ti_3C_2OF. Insert : maille $2 \times 2 \times 1$ utilisée pour les calculs présentés. b) Moyennes de ces seuils par surface comparées aux seuils calculés dans le $Ti_3C_2F_2$ et dans le $Ti_3C_2O_2$.

Sur la figure III.16.b) les moyennes des seuils sous chaque surface sont comparées avec les cas idéaux de surfaces complètement fluorées et oxygénées. Les concentrations intermédiaires donnent des intensités entre ces cas limites. Par ailleurs, la forme générale du pic A pour les atomes de carbone sous la surface 1F3O est assez proche du calcul pour $Ti_3C_2O_2$. De la même façon, le spectre correspondant aux atomes de carbone sous la surface 3F1O se rapproche du seuil dans le $Ti_3C_2F_2$. Il faut toutefois noter que l'intensité sous la surface 3F1O, qui présente 75 % de fluor, se retrouve presque à mi-chemin des cas limites et non au quart. Ces calculs confirment la forte sensibilité de la structure A aux modifications en surface des feuillets, là où les structures B, C et D restent globalement inchangées.

Effet de la seconde surface du feuillet

Des calculs ont été effectués sur les feuillets isolés présentés en figure III.17.a), afin d'étudier l'effet de la chimie de la surface la plus éloignée des atomes de carbone sur leur seuil K. Ainsi, les spectres 1 et 2 de la figure III.17.b) correspondent à la moyenne des seuils C-K acquis sous deux surfaces 3F1O. Les feuillets correspondant à ces deux seuils diffèrent alors par la chimie de la seconde surface du feuillet, dans le premier cas, la surface est une surface 3F1O, dans le second, il s'agit d'une surface 1F3O.

Bien qu'une légère modification de la structure A soit observée, l'effet de la nature chimique de la couverture de la seconde surface est négligeable sur les seuils observés. Le seuil C-K, et plus particulièrement sa structure A, est donc majoritairement dépendant de la nature chimique des terminaisons de surfaces qui sont les plus proches de l'atome de carbone sondé, *i.e.* sur la surface qui est la plus proche.

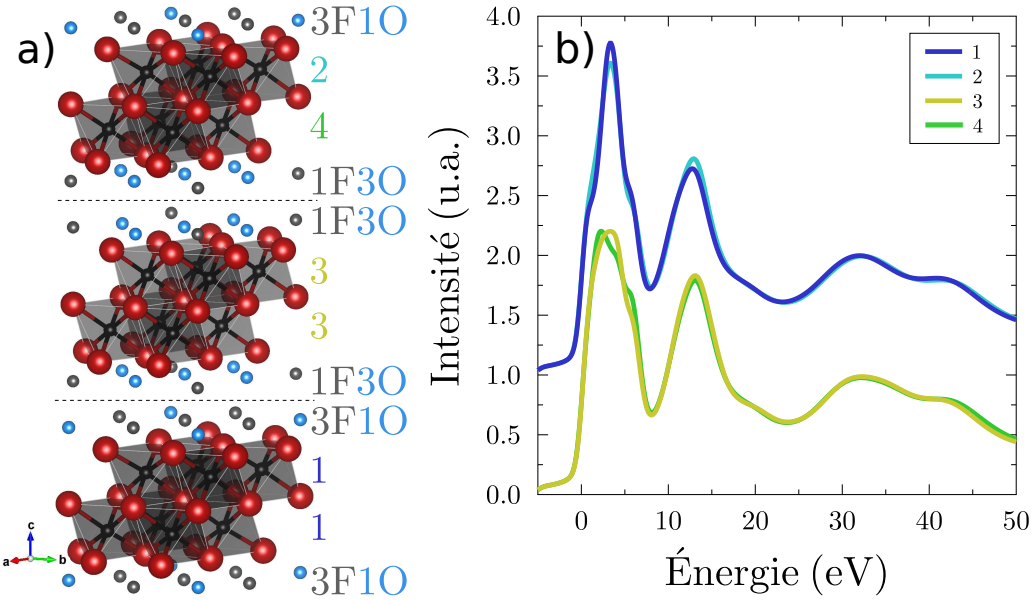


FIGURE III.17 – a) Structures des feuillets utilisées pour le calcul des spectres. b) Comparaison de la moyenne des seuils C-K calculés aux sites du carbone sous des surfaces 3F1O et 1F3O dans des feuillets présentant des populations chimiques différentes à la seconde surface.

Effets de lacunes sur les seuils C-K

De la même façon que dans le cas des mélanges de terminaisons F et O en surface, l'ajout de lacunes en surface dans les composés idéaux de $Ti_3C_2F_2$ et $Ti_3C_2O_2$ a été étudié. Une maille $2 \times 2 \times 1$ comportant deux feuillets aux remplissages de surface suivants a été considérée : un feuillet contient 4 terminaisons sur une surface et 0 sur la seconde, le second feuillet en contient 3 sur une surface et 1 sur la dernière. Ces mailles sont représentées sur la figure III.18.

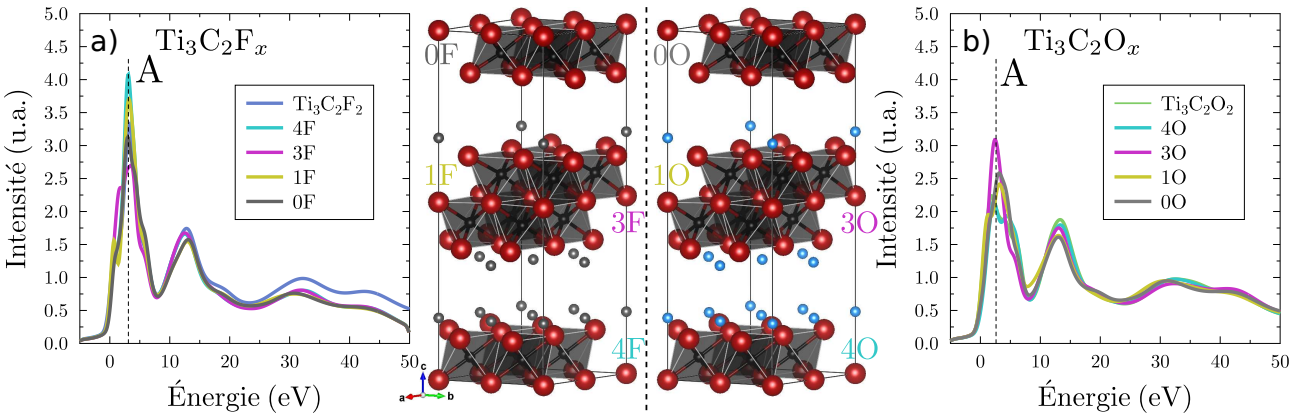


FIGURE III.18 – Seuils C-K calculés sous différents types de surfaces a) du $Ti_3C_2F_x$ et b) du $Ti_3C_2O_x$. Les mailles considérées sont représentées à côté des graphiques. Les notations nF et nO indiquent le nombre n de terminaisons en surface. Les calculs de la figure a) ont été effectués sans orbitales locales à haute énergie, expliquant la baisse d'intensité des structures.

L'objectif de ces calculs est à nouveau d'étudier l'effet de modifications de la chimie de surface sur le seuil C-K. Pour gagner du temps de calcul, seuls les seuils C-K aux atomes de carbone de multiplicité 1 ont été calculés. Les calculs avec des surfaces partiellement fluorées ou oxygénées apportent la même information que précédemment : l'intensité et la forme de la structure A sont modifiées par l'introduction de lacunes en surfaces, quand le reste du spectre reste peu sensible à ces modifications de surface.

Conclusion de l'analyse au seuil C-K

Des feuillets à la chimie de surface mono élémentaire, aux feuillets partiellement remplis ou présentant plusieurs terminaisons en surface, les conclusions sont très similaires. La structure A du seuil C-K apparaît très sensible aux effets de surface quand le reste du spectre est très peu modifié par ceux-ci. Dans le $Ti_3C_2T_x$, le seuil K du carbone apparaît alors comme un marqueur d'intérêt : il permet de mettre en évidence le rôle de perturbations en surface des feuillets sur la structure électronique au cœur de celui-ci.

La figure III.19 souligne une dernière fois la mise en évidence par les simulations de l'effet des populations de surface sur le seuil C-K. Que ce soit par l'approche d'un mélange de terminaisons de surface ou par l'approximation du cristal virtuel, le constat est le même : le seuil est sensible à cet effet seulement à la structure A. Cette structure, et plus particulièrement son intensité, évolue de façon continue en décroissant des terminaisons fluor aux terminaisons oxygène.

Enfin, la comparaison des figures III.19.a) et III.19.b) démontre que l'intensité de la structure A augmente moins vite, avec la concentration en fluor, dans l'approche considérant un désordre dans les supercellules (a) que dans l'approche VCA (b). Cette observation est à relier à des effets de trou de cœur qui diffèrent dans les deux approches.

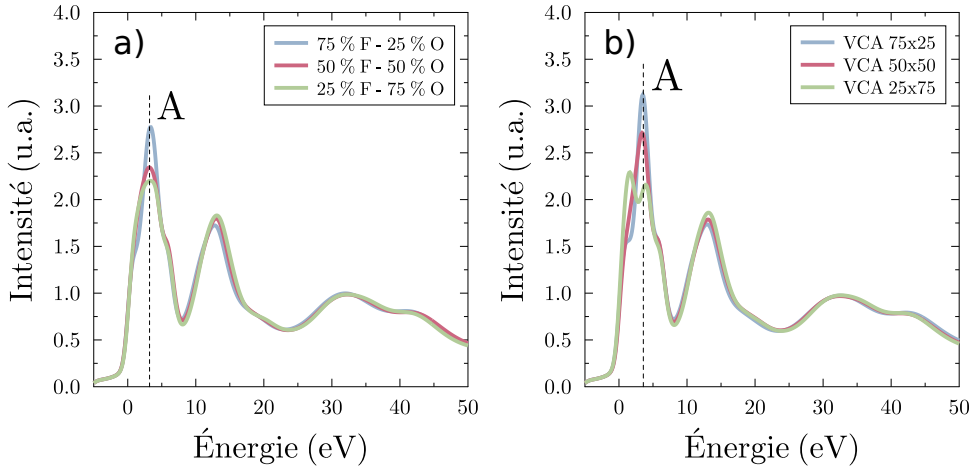


FIGURE III.19 – Comparaison des seuils K du carbone simulé a) en considérant différents mélanges de surfaces 3F1O et 1F3O pour produire les stoechiométries représentées et b) en considérant l'approche VCA avec un Z effectif permettant de reproduire les mêmes stoechiométries.

3.1.3 Origine de la sensibilité de la structure A du C-K

La décroissance continue de l'intensité de la structure A au seuil C-K en passant de surfaces totalement fluorées vers des surfaces totalement oxygénées peut être comprise à partir de l'évolution des distances interatomiques dans les feuillets pour différentes terminaisons de surface. La figure III.20 présente l'évolution des distances Ti_s-T, Ti_s-C et Ti_v-C pour les mailles relaxées dans l'approximation VCA, simulant des mélanges à 25, 50 et 75 pour cent de fluor et respectivement 75, 50 et 25 pour cent d'oxygène en surface. Ces distances sont comparées aux valeurs moyennes obtenues pour le même type de liaison dans l'approche en supercellules aux compositions identiques. À l'inverse de l'approche VCA, qui permet de travailler dans une maille élémentaire, dans les supercellules plusieurs liaisons Ti_s-C, Ti_v-C et Ti_s-T existent.

L'accord entre les deux méthodes est encore une fois très bon. Il faut toutefois noter que dans le cas des liaisons Ti_s-T, l'approche VCA a tendance à sous-estimer ces liaisons, notamment pour de fortes concentrations en oxygène en surface. Ceci est cohérent avec le fait que les hybridations Ti_s-T sont mal reproduites dans l'approximation du cristal virtuel, voir les densités d'états présentées en figure III.5. Au-delà de cette légère différence, dans les deux approches considérées, les distances évoluent de façon monotone entre les composés de référence $Ti_3C_2O_2$ et $Ti_3C_2F_2$. La distance d_{Ti_s-T} est augmentée de 8.3 % des terminaisons oxygène à fluor, ce qui est cohérent avec une hybridation plus importante des états Ti_s-d avec les états O-p qu'avec les états F-p. La distance d_{Ti_s-C} est réduite de 6.5 %, la plus faible hybridation du Ti_s avec

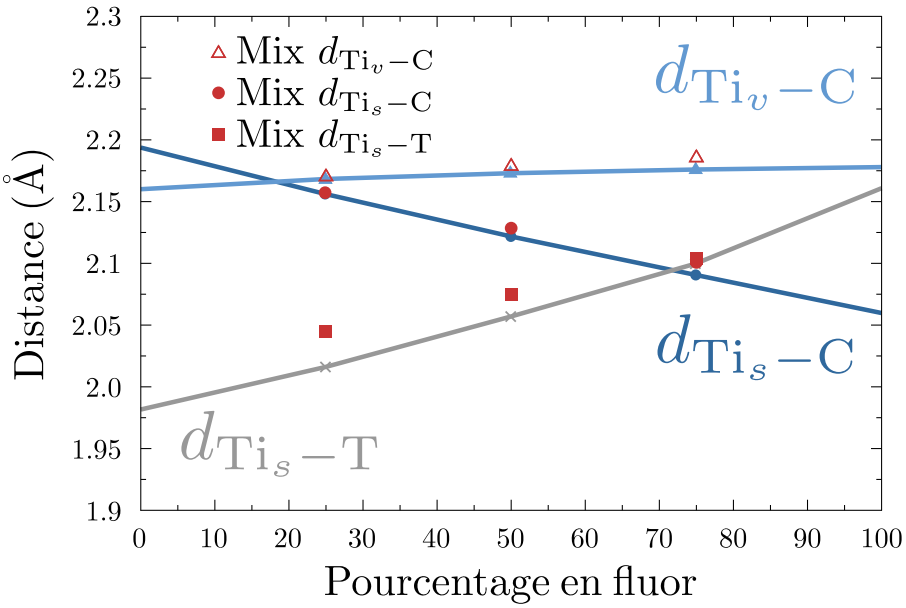


FIGURE III.20 – Évolution des distances interatomiques dans le feuillet avec le pourcentage de fluor en surface, suivant l'approche VCA. Les valeurs moyennes de ces mêmes distances mesurées dans les supercellules sont également rapportées en rouge avec les symboles discrets de la légende en haut à gauche.

les états F-p est compensée par une plus forte hybridation avec les états p du carbone. Enfin, la distance d_{Ti_v-C} demeure presque constante avec une croissance de 0.8 % du $Ti_3C_2O_2$ au $Ti_3C_2F_2$. Les terminaisons oxygène tendent à attirer les atomes de titane en surface vers celle-ci. La modification d'une terminaison à l'autre s'accompagne donc d'une forte réorganisation des distances premiers voisins pour le titane de surface et de très peu de modifications autour de celles du titane de volume.

Ces modifications ont évidemment un rôle sur les densités d'états associées. La figure III.21 présente les densités d'états partielles correspondant aux états p des atomes de carbone, ainsi qu'aux états d des atomes de titane. Ces densités d'états ont été calculées sans trou de cœur et correspondent à la somme des diverses contributions de chaque symétrie p_x, p_y et p_z des états C-p. De fait, bien que ces densités d'états soient proches des seuils C-K, l'identification aux spectres simulés précédemment n'est pas directe.

L'étude de la figure III.21.a) montre que le pic A dans la DOS C-p du $Ti_3C_2F_2$, à l'origine de la structure A du seuil K du carbone, correspond majoritairement à l'hybridation des états C-p avec les états Ti_s-d. En remplaçant le fluor par de l'oxygène, cette hybridation décroît, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la distance Ti_s-C, au profit de l'hybridation avec les états Ti_v-d. Les états C-p impliqués dans la structure A sont donc redistribués, dans le $Ti_3C_2O_2$, entre les nouvelles structures A' et A", qui correspondent à des maxima d'intensité de la DOS Ti_v-d. Le poids spectral de la structure A est alors redistribué sur une gamme en énergie plus

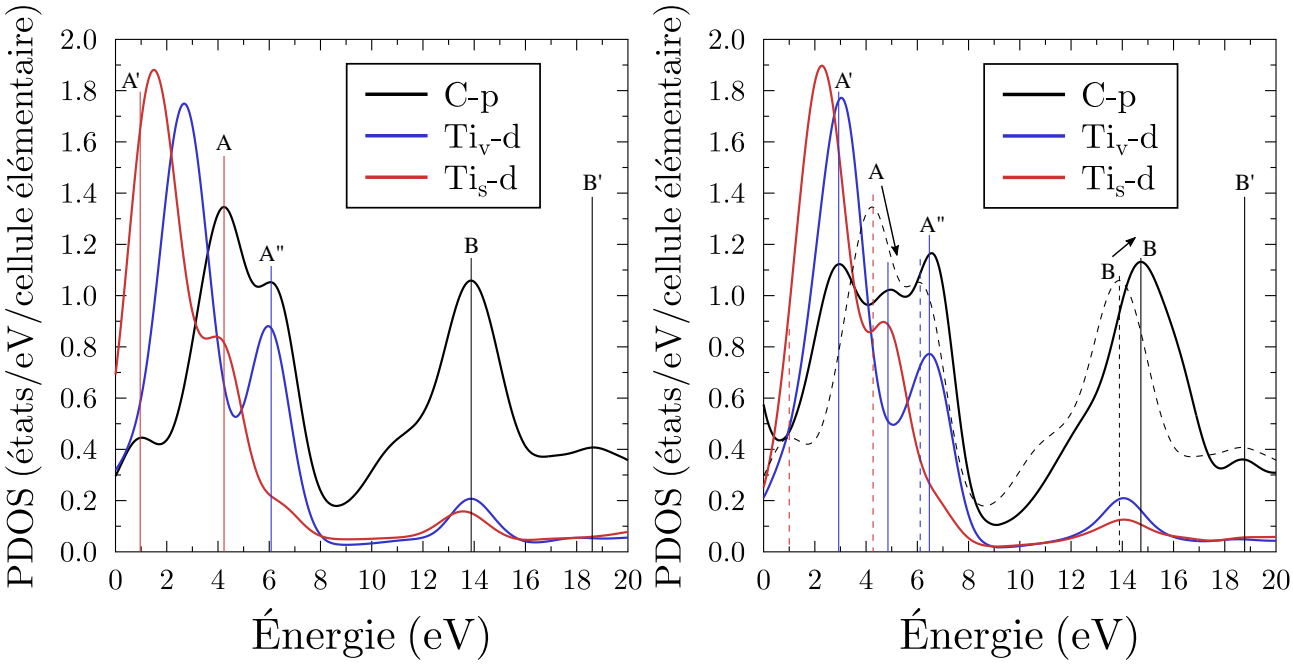


FIGURE III.21 – Densités d'états partielles (PDOS) correspondants aux états C-p, Ti_s-d, Ti_v-d et T-p dans a) le $Ti_3C_2F_2$ et b) le $Ti_3C_2O_2$. Les pointillés dans (b) correspondent à la PDOS C-p dans le $Ti_3C_2F_2$. Les densités d'états ont été convoluées avec une lorentzienne de 0.05 Ry.

large et son intensité est réduite par rapport au $Ti_3C_2F_2$. Dans le même temps, l'intensité de la structure B est augmentée dans le $Ti_3C_2O_2$, ainsi le rapport d'intensité entre les structures A et B est proche de l'unité. Ceci explique pourquoi une baisse d'intensité de la structure A par rapport à la structure B est observée au seuil C-K lors du passage des terminaisons F aux terminaisons O. L'intensité relative entre les structures A et B du seuil C-K est caractéristique de l'hybridation entre les états C-p et les états d des atomes Ti_s ou Ti_v, qui évoluent avec la configuration de surface du MXène. À plus haute énergie, peu de modifications apparaissent et celles-ci sont lissées lors des simulations de spectres par la convolution dépendante en énergie.

Compte tenu des modifications de structure électronique conséquentes entre le $Ti_3C_2O_2$ et le $Ti_3C_2F_2$ discutées dans la première section de ce chapitre, des modifications de l'intensité de la structure A au seuil K du carbone sont sans doute révélatrices de modifications notables des propriétés électroniques des feuillets.

3.2 Faits expérimentaux dans le $Ti_3C_2T_x$

Les calculs DFT présentés dans les sections précédentes permettent de déduire quelles informations sont accessibles dans les pertes de cœur pour l'étude de phénomènes de surface dans le $Ti_3C_2T_x$. Les seuils K des terminaisons de surface sont très peu dépendants de la population en surface, ainsi que des effets d'empilements. De fait, ils n'apportent que bien peu d'informations sur d'éventuels effets de surface. Ce résultat est confirmé expérimentalement, la désorption du fluor supposée modifier le site stable de l'oxygène [65], s'accompagne d'une simple décroissance d'intensité au seuil F-K et d'aucune modification de structure au seuil O-K [74].

En revanche, il est démontré que bien que le carbone soit dans les feuillets, son seuil K se présente comme un outil pratique pour distinguer les perturbations de surfaces, à travers la structure A du seuil, et de volume dans les feuillets. Il ne nous est cependant pas paru envisageable d'utiliser l'intensité de cette dernière structure comme un moyen de déterminer quantitativement la composition aux terminaisons de surface. En revanche, ce marqueur a permis d'identifier la modification locale de structure électronique induite dans un empilement de feuillets par une impureté.

3.2.1 Mise en évidence de l'interaction MXène-impureté par STEM-EELS

Les résultats présentés dans cette section ont été acquis dans le microscope EtTEM FEI Titan du consortium Lyon-St-Etienne de microscopie (CLYM), en collaboration avec M. Bugnet. Ces expériences avaient pour but d'étudier le comportement du MXène sous atmosphère d'éthanol. Les résultats présentés ici ont été obtenus en mode haut vide. Des résultats des expériences environnementales seront abordés par la suite. Les acquisitions présentées ont été effectuées en STEM-EELS à une tension d'accélération de 300 kV. Malgré cette haute tension d'accélération, aucun dommage ne fut observé sur l'échantillon, permettant ainsi des études à l'échelle locale.

La figure III.22.a) présente une micrographie ADF d'une zone de l'échantillon observé lors de la séance de microscopie environnementale. Les contrastes inhomogènes mettent en évidence différents types d'impuretés à la surface de l'échantillon. Sur la zone identifiée en turquoise, une image spectrale a été acquise et est présentée en figure III.22.b). Chaque pixel sur cette figure contient un spectre de pertes de cœur allant de 120 à 730 eV. L'intensité correspond au signal intégré sur cet intervalle. Sur quelques pixels de cette image spectrale, une surintensité est notée, notamment pour la zone magenta. Enfin, les seuils C-K acquis dans les zones identifiées en magenta et vert de l'image spectrale de la figure III.22.b) sont présentés à la figure III.22.c).

Les spectres qui correspondent aux pixels les plus intenses présentent un double pic après le seuil C-K, identifié comme le seuil $L_{2,3}$ du calcium. Il faut toutefois noter que la différence en intensité dans les images spectrales de la figure III.22.b) est due à une augmentation du fond continu et pas simplement à la présence du seuil Ca-$L_{2,3}$ observé dans la figure III.22.c). Cette surintensité traduit donc la présence d'une impureté riche en calcium à la surface de l'empilement de feuillets. Les seuils O-K et F-K, normalisés au seuil Ti-$L_{2,3}$, moyennés sur la zone présentant du calcium et sur l'image spectrale entière sont présentés en figure III.23. Aucune évolution n'est observée au seuil O-K, alors que l'intensité au seuil F-K augmente. Dans la mesure où la composition globale de l'échantillon, telle que sondée en EELS, à cet endroit reste constante à l'exception du taux de calcium, voir la figure III.22.c) et du taux de fluor, voir la figure III.23, cette impureté est probablement un fluorure de calcium (CaF_x).

La comparaison des seuils K du carbone moyennés dans les pixels de la zone riche en calcium, d'une zone vierge, identifiée en vert sur la figure III.22.b), et sur l'ensemble de l'image spectrale est donnée en figure III.22.c). Les trois seuils C-K sont tout à fait superposés à l'exception du pic A dont l'intensité décroît significativement, d'environ 15 % dans la zone où le seuil Ca-$L_{2,3}$ apparaît. Au-delà de confirmer les résultats de simulations démontrant cette

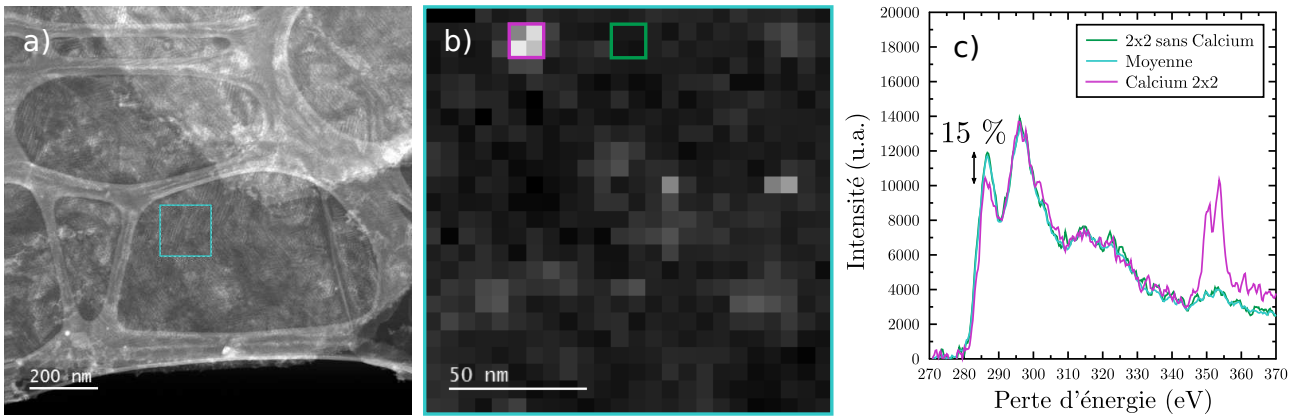


FIGURE III.22 – a) Micrographie STEM-ADF de l'empilement sondé et présentation de la zone sondée en STEM-EELS en turquoise, b) Image spectrale obtenue sur la zone précédente et c) spectres obtenus sur les différentes zones identifiées à la figure b), comparés à la moyenne sur l'image spectrale. Les échantillons ont été synthétisés avec l'exfoliant LiF+HCl.

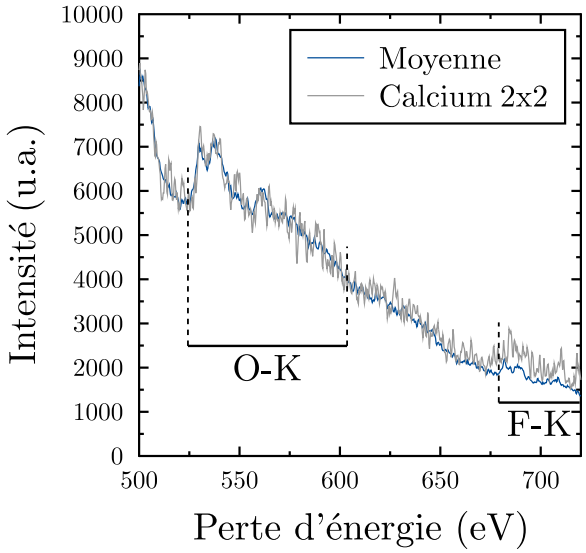


FIGURE III.23 – Comparaison des seuils K de l'oxygène et du fluor acquis sur les zones riches en calcium (gris) et sans calcium (bleu). Le spectre est normalisé au seuil Ti-$L_{2,3}$.

structure comme un marqueur net des perturbations en surface des feuillets, quand le reste du spectre y est insensible, cette observation montre comment l'interaction du feuillet avec une impureté nanométrique peut très localement perturber la structure électronique de ce dernier et donc affecter ses propriétés. Il est cependant *a priori* difficile de quantifier l'ampleur de cette perturbation. Pour ce faire, une étude des évolutions au seuil C-K sur des échantillons obtenus par différentes méthodes d'exfoliation fut effectuée, le milieu exfoliant étant connu pour affecter en profondeur la qualité cristalline des feuillets et leurs chimies de surface.

3.2.2 Influence du milieu exfoliant sur le seuil C-K

Synthèse avec l'exfoliant « HF-pyridine »

La figure III.24 compare les seuils C-K et les spectres de pertes faibles acquis lors de l'observation de MXènes synthétisés avec différents exfoliants classiques (HF, LiF+HCl, FeF_3+HCl), décrits au premier chapitre et dans la référence [22]. L'effet d'un dernier exfoliant, « HF-pyridine », sur les spectres présentés est de plus rapporté. Les seuils K du carbone acquis sur les échantillons synthétisés par voies HF, LiF+HCl ou FeF_3+HCl sont similaires. Une légère variation d'intensité de la structure A est visible, attribuable à une variation de la stoechiométrie en surface fonction du processus d'exfoliation. De plus, un léger élargissement de la structure B' est observé pour la synthèse à l'acide fluorhydrique. D'après les résultats de simulations, cette évolution peut être reliée à une perturbation dans le volume plus qu'en surface. Ceci est cohérent avec les observations SEM et TEM de l'étude de M. Benchakar *et al.*, où les feuillets issus de la synthèse à l'acide fluorhydrique sont plus petits et contiennent une quantité de défauts plus importante que ceux produits avec l'exfoliant LiF+HCl [19].

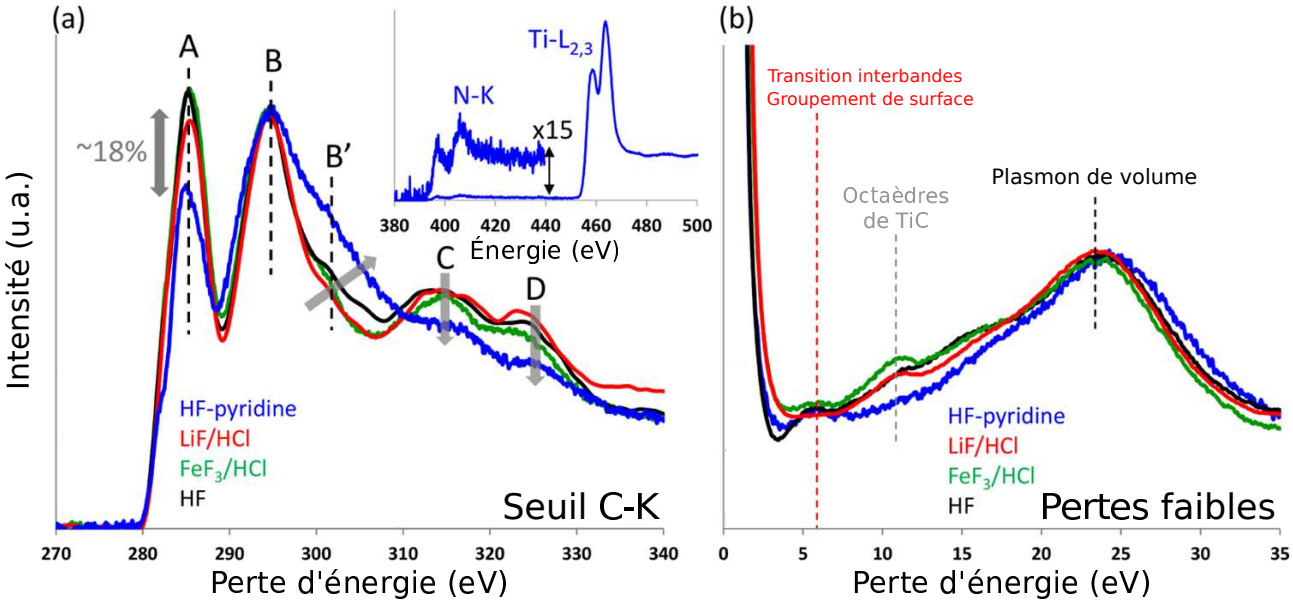


FIGURE III.24 – a) Comparaison entre les seuils C-K acquis sur des empilements de MXènes résultants d'exfoliations avec diverses solutions. L'exfoliant « HF-pyridine » (courbe bleue) produit des empilements très endommagés. En insert, la présence d'azote dans les empilements est mise en évidence. b) Comparaison des spectres de pertes faibles acquis sur des MXènes résultants des mêmes exfoliations. Figure issue de la référence [144].

Les feuillets issus de l'exfoliation avec la solution HF-pyridine se présentent comme fortement endommagés sur les micrographies effectuées. Les seuils acquis sur ces feuillets présentent de fortes évolutions sur l'ensemble du seuil C-K par rapport aux spectres précédents. Les structures fines sont modifiées sur l'ensemble du spectre avec une décroissance de 18 % de l'intensité de la structure A, un élargissement significatif de la structure B/B' et une perte d'intensité remarquable sur les structures C et D. Ces dernières modifications révèlent une altération profonde du squelette Ti_3C_2 des feuillets sondés par rapport aux autres synthèses. Celle-ci est confirmée à l'observation des spectres de pertes faibles de la figure III.24.b). Le pic caractéristique des octaèdres de carbures de titane, indiqué en gris, est réduit de façon significative pointant une dégradation de ces octaèdres.

L'utilisation de l'exfoliant HF-pyridine produit donc une perturbation jusqu'au cœur de la structure des feuillets. Cette dégradation est associée à une chute de 18 % de l'intensité de la structure A. La chute d'intensité de 15 % observée lorsqu'une impureté de calcium est détectée dans l'empilement, comme discuté précédemment, est donc significative et démontre que celle-ci altère sans doute de façon notable la structure électronique des feuillets.

Rôle du milieu exfoliant sur la quantité de défauts

Les observations précédentes sur la sensibilité différenciée du seuil C-K du carbone aux désordres en surface ou en volume dans les feuillets ont été mises à profit pour aider à caractériser

le rôle du milieu exfoliant sur la qualité cristalline des feuillets obtenus dans le cadre de notre collaboration avec S. Célérier, de l'IC2MP. La figure III.25 présente plusieurs zones observées en TEM, les clichés de diffractions acquis, et les seuils K du carbone enregistrés sur des empilements résultants de l'exfoliation de la phase MAX Ti_3AlC_2 avec la solution LiF+HCl, en conditions dures. Pour rappel, ces conditions impliquent une exfoliation de 72 heures à une température de 60 ° C [19], des durée et température supérieures à celles utilisées dans des conditions classiques.

La figure démontre que l'attaque chimique des feuillets n'est pas uniforme pendant cette exfoliation. Les contrastes observés sur les deux premières zones et les clichés de diffraction associés font état d'empilements endommagés et désorganisés dans la mesure où un système d'anneaux se forme dans les clichés de diffraction. La troisième zone présente un contraste plutôt uniforme et un parfait hexagone est retrouvé dans le cliché de diffraction, sans trace d'anneaux, démontrant une organisation des feuillets préservée dans l'empilement. Ces résultats sont confirmés par l'analyse des seuils K du carbone dans chacune de ces zones. De l'empilement en bon état vers les autres plus endommagés, une diminution de la structure A est observée ainsi qu'un élargissement des structures B/B', C et D. D'après les analyses précédentes, une telle modification globale du seuil C-K dans les zones 1 et 2 confirme, au-delà de la désorganisation des empilements, un endommagement structural plus important au sein même des feuillets.

Bien que les empilements soient issus de la même synthèse, la bonne conservation de l'empilement de la zone 3 souligne que l'exfoliation diffère d'un empilement à un autre. Toutefois, la vaste majorité des zones sondées étaient proches des zones 1 et 2, confirmant un désordre structural moyen de l'échantillon plus important pour les conditions dures.

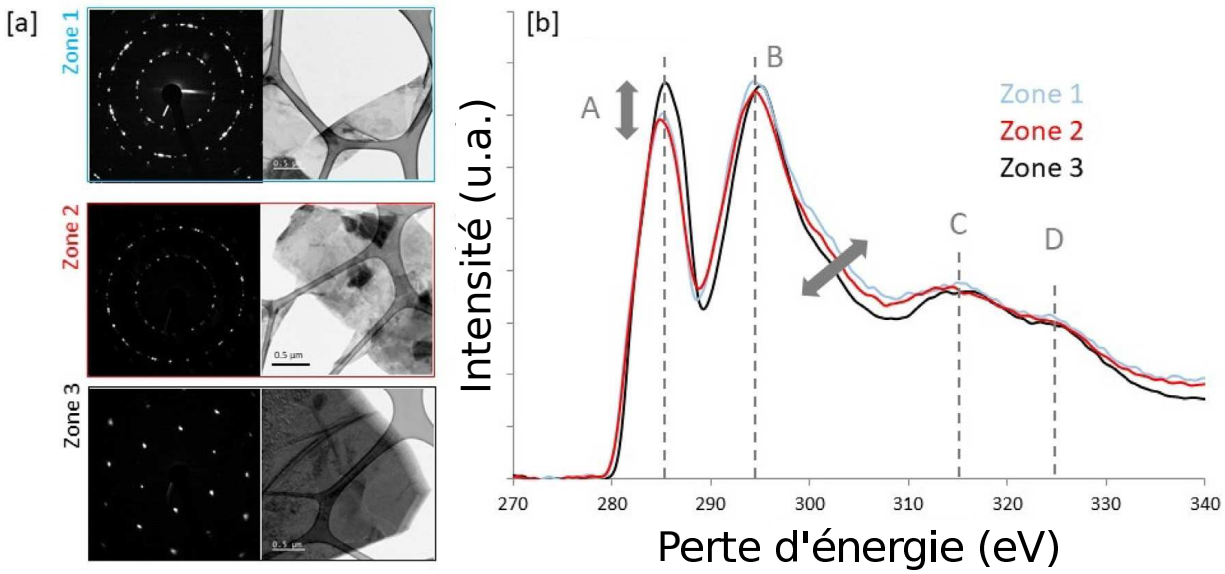


FIGURE III.25 – a) Clichés de diffraction et micrographies en champ clair d'empilements de feuillets résultants d'une synthèse avec l'exfoliant LiF+HCl en conditions dures. b) Seuils C-K acquis sur les zones présentées en (a). Figure issue de la référence [19].

Conclusions sur les informations accessibles au C-K dans le $Ti_3C_2T_x$

Plusieurs seuils K du carbone ont été obtenus dans des empilements de $Ti_3C_2T_x$ après une exfoliation par voie HF, LiF+HCl en conditions douces et dures, ainsi que HF-pyridine. Dans chacune des observations, les spectres acquis sur divers empilements pour une même synthèse donnent des résultats similaires. Ainsi, les spectres typiques obtenus à l'issue de ces synthèses sont présentés en figure III.26.

Sur cette figure, de la synthèse au LiF+HCl en conditions douces à la synthèse au HF-pyridine, le degré d'élargissement des structures B/B', C et D est corrélé au caractère agressif du milieu exfoliant et à la concentration en défauts que celui-ci implique dans la structure interne des feuillets. En revanche, l'évolution du pic A n'est pas nécessairement corrélée à la structure des octaèdres Ti_6C dans la mesure où son intensité augmente pour HF-48 % alors qu'il y a plus de défauts dans celui-ci que dans le LiF+HCl en conditions douces. L'intensité plus forte de la structure A est cohérente avec les calculs, qui prédisent un pic A plus intense pour des feuillets riches en fluor comme c'est le cas pour les exfoliations à l'acide fluorhydrique. Ces dernières remarques confirment la sensibilité majoritaire de la structure A aux effets de surface et la sensibilité du reste du spectre à la structure interne des octaèdres Ti_6C des feuillets.

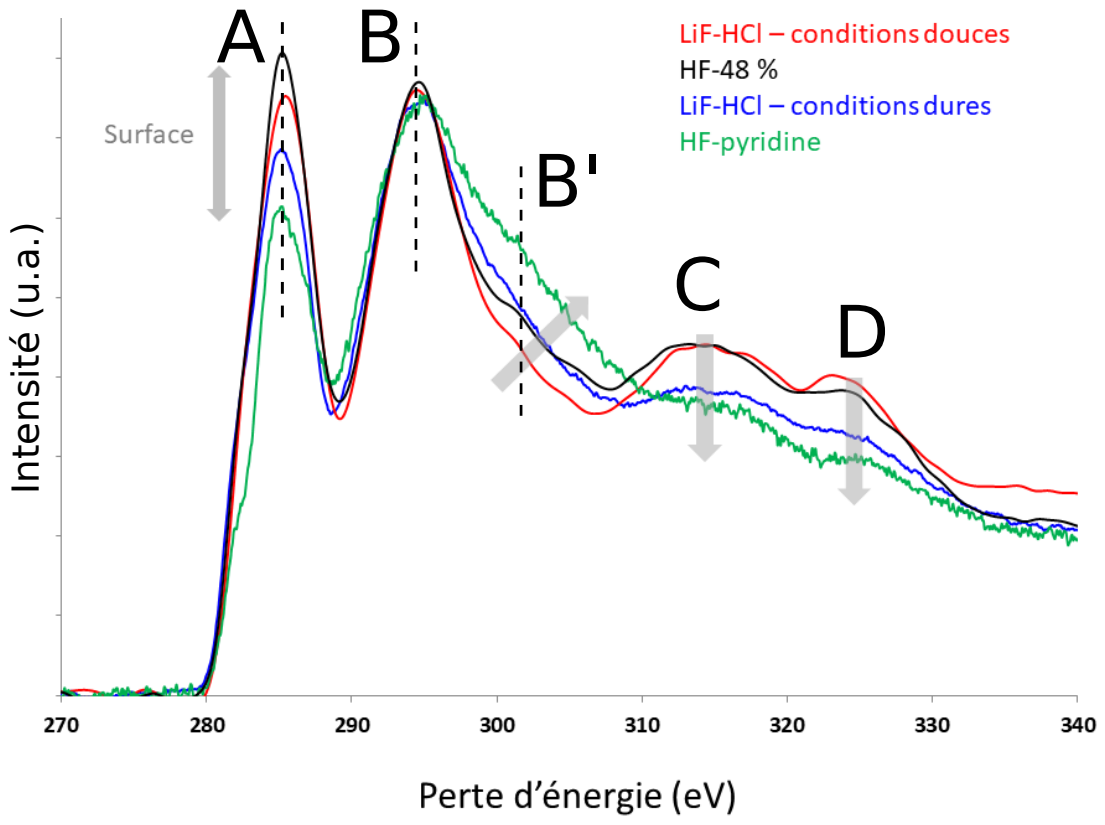


FIGURE III.26 – Seuils C-K typiques obtenus sur des empilements de $Ti_3C_2T_x$ résultants de la synthèse avec différents exfoliants qui impliquent des concentrations en défauts variables et des états de surface différents.

3.2.3 Retour sur une utilisation potentielle des seuils aux groupements de surface

Comme il a été discuté au début de cette section, les seuils K des groupements terminaux oxygène et fluor en surface des feuillets sont *a priori* moins propices à l'étude du désordre en surface des feuillets que ne l'est le seuil K du carbone. En revanche, les expériences préliminaires décrites ci-après témoignent de leur utilisation potentielle comme marqueurs de molécules de gaz adsorbées en surface des feuillets. Ce résultat présente un intérêt potentiel pour l'étude de ces matériaux, lorsqu'utilisés comme capteurs de gaz, par exemple de composés organiques volatils [138]. Les expériences présentées ont été réalisées en collaboration avec M. Bugnet, de l'INSA Lyon, sur le microscope environnemental EtTEM FEI Titan.

Des acquisitions de pertes de cœur ont été effectuées sur les feuillets avant, pendant et après l'insertion de vapeur d'éthanol dans la colonne du microscope, jusqu'à une pression de 5.10^{-2} mbar. Les seuils Cl-$L_{2,3}$ présents dans ces spectres sont donnés en figure III.27.a). Après retour sous vide, une acquisition a été effectuée sur un feuillet vierge des effets d'irradiation électronique pendant la présence de l'atmosphère en éthanol. Ce feuillet sert alors d'échantillon témoin.

Dans la mesure où l'éthanol contient à la fois du carbone et de l'oxygène, l'analyse des modifications de structures fines à ces seuils s'est révélée complexe. L'étude se focalise donc sur

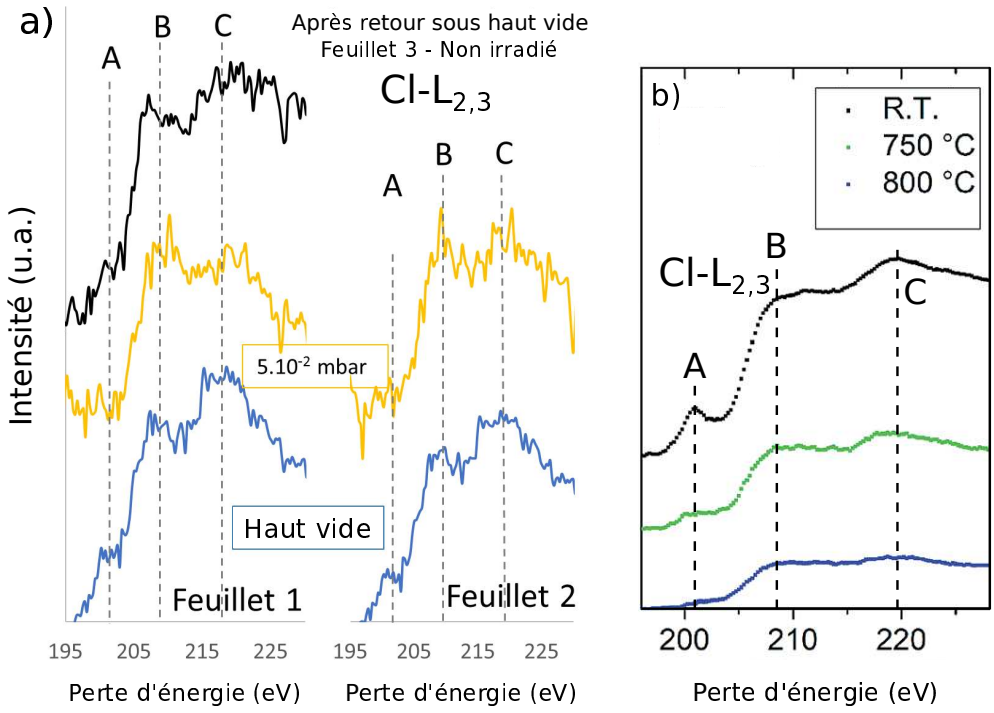


FIGURE III.27 – Seuils Cl-$L_{2,3}$ acquis a) sur trois feuillets de la séance de microscopie sous éthanol, avant, pendant et après la présence d'une atmosphère d'éthanol et b) lors d'un recuit d'un échantillon de MXène $Ti_3C_2Cl_2$ dans le cadre de l'étude [76].

le seuil Cl-$L_{2,3}$, le rapport signal sur bruit au niveau du seuil F-K ne permettant pas d'étudier des modifications de structures fines. Ce seuil $L_{2,3}$ est propre aux MXènes synthétisés par voie LiF+HCl, signe de la présence de chlore dans le composé. Les seuils Cl-$L_{2,3}$ enregistrés sur deux empilements de feuillets similaires à celui présenté en figure III.23.a) avant l'introduction d'éthanol, en mode environnemental sous vapeur d'éthanol et après retour en haut vide sont présentés en figure III.27.a). Cette figure contient également un seuil Cl-$L_{2,3}$ après retour sous vide sur un feuillet vierge de toute observation préliminaire. En figure III.27.b) sont reportés les seuils Cl-$L_{2,3}$ obtenus par J. Lu *et al.* sur des échantillons totalement chlorés, *i.e.* $Ti_3C_2Cl_2$. La similitude des structures fines entre les seuils dans $Ti_3C_2Cl_2$ et ceux de la figure III.27.a) en mode haut vide, avec trois structures A, B et C aux mêmes énergies et avec des intensités relatives comparables, confirme que le chlore détecté est bien en surface des feuillets.

En se focalisant sur les feuillets 1 et 2, il apparaît que l'entrée d'éthanol produit une perte de l'épaulement A et une augmentation de l'intensité de la structure B jusqu'à produire un plateau avec la structure C. Ces modifications observées sur les deux feuillets étudiés sont *a priori* réversibles. En effet, un retour en mode haut vide permet de retrouver les structures fines initiales, d'après le spectre enregistré sur le feuillet de référence en noir sur la figure III.27.a). Les modifications témoignent d'un rôle important des groupements de surface dans l'interaction des feuillets avec des molécules de gaz. Elles vont également dans le sens d'une perturbation de toutes les surfaces des feuillets, et non pas seulement des surfaces externes de l'empilement, liée à une insertion de molécules d'éthanol entre les feuillets. Aucune trace de contamination n'est observée en STEM après le passage en mode environnemental. Ceci supporte donc l'insertion d'éthanol suivie d'une lente désorption. Les seuils des terminaisons de surface présentent une sensibilité à l'effet d'intercalation de molécules entre les feuillets et constituent donc une sonde très intéressante pour l'étude des mécanismes d'adsorption de molécules sur ces feuillets.

C'est dans l'objectif de pousser plus loin cette analyse qu'une demande METSA a été effectuée. Comme il a déjà été discuté, la combinaison d'impondérables a repoussé cette expérience, ne permettant pas d'inclure ses résultats dans ce document.

3.3 Rôle de l'épaisseur élémentaire des feuillets - Cas du Ti_2CT_x

3.3.1 Structure cristallographique du Ti_2CT_2

La structure du Ti_2CT_x n'a pas été déterminée expérimentalement par affinement de Rietveld comme dans le cas du $Ti_3C_2T_x$. Il fut donc nécessaire de trouver la structure cristallographique de ce composé dans la littérature. L'article de 2014 de Y. Xie et P. R. C. Kent rapporte les paramètres structuraux de feuillets isolés de MXènes à base titane, déterminés par théorie de la fonctionnelle de la densité [11]. Ainsi, les mailles de Ti_2CO_2, $Ti_2C(OH)_2$ et Ti_2CF_2 sont issues de cet article. Une relaxation des positions atomiques fut toutefois effectuée avec *WIEN2k*, afin de confirmer la minimisation des forces exercées sur les atomes du composé.

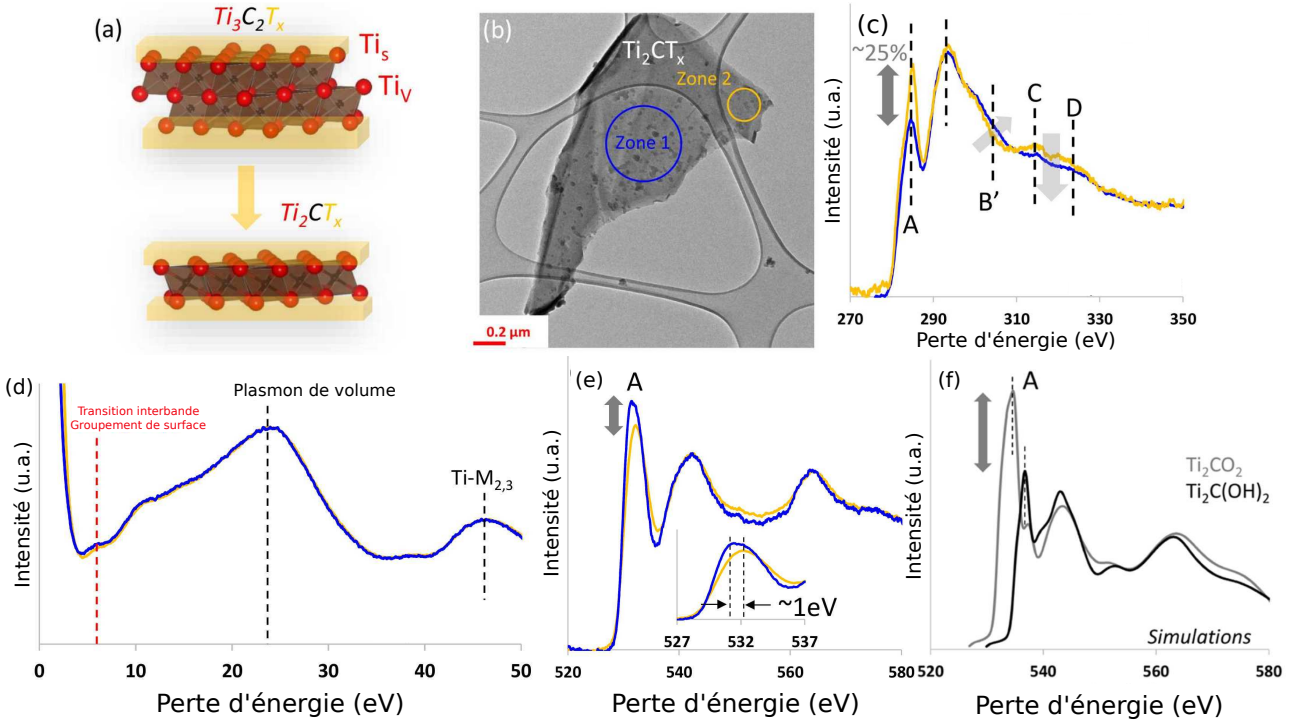


FIGURE III.28 – a) Comparaison d'un feuillet de $Ti_3C_2T_x$ à un feuillet de Ti_2CT_x, b) micrographie champ clair d'un feuillet de Ti_2CT_x. c) Seuil C-K, d) pertes faibles et e) seuil O-K acquis sur les deux zones présentées sur cette micrographie. f) Seuils O-K simulés dans des feuillets de Ti_2CO_2 et $Ti_2C(OH)_2$. Figure issue de la référence [144].

La figure III.28.a) présente l'évolution structurale d'un feuillet de $Ti_3C_2T_x$ à un feuillet de Ti_2CT_x : la perte d'un atome de titane ancré dans le volume. Comme le feuillet est composé d'une seule couche d'octaèdres, tous les atomes de titane sont présents en surface des feuillets. Les effets de surface sont alors attendus beaucoup plus importants que précédemment, car aucun métal de transition n'est présent au cœur du feuillet pour balancer les modifications de structure électronique en surface.

3.3.2 Évolutions des spectres au sein d'un empilement

La micrographie de la figure III.28.b) présente un empilement de feuillets de Ti_2CT_x obtenu par exfoliation de la phase Ti_2AlC avec le milieu FeF_3+HCl. Le contraste inhomogène observé sur ces empilements de feuillets témoigne sans doute d'une altération de leur qualité cristalline ou de la présence d'impuretés en surface. Au sein de ce même empilement, des acquisitions de spectres EELS ont donc été effectuées sur deux zones et sont présentées en figure III.28.c-e). Les seuils C-K acquis sur le même feuillet présentent alors de fortes modifications sur l'ensemble du spectre, contrairement au cas du $Ti_3C_2T_x$ à la figure III.22. Une variation de l'intensité du premier pic de l'ordre de 25 % est notamment mesurée, ce qui est très important au regard des observations précédentes sur le MXène $Ti_3C_2T_x$.

Sur les deux zones, les spectres de pertes faibles, en figure III.28.d) se superposent parfaitement, signe d'une structure électronique équivalente et d'une intégrité des couches d'octaèdres similaire. Une légère différence est toutefois observée au niveau de la transition interbande relative aux groupements de surface à basse énergie. Cette différence va de pair avec une légère variation du seuil O-K de la première à la seconde zone, figure III.28.e), avec une baisse d'intensité de la structure A et un décalage du maximum de l'ordre de 1 eV. Ces évolutions sont cohérentes avec les modifications attendues à ce seuil lors d'un passage de groupements -O à -OH, voir figure III.28.f) [144]. Le décalage en énergie de 2.2 eV entre ces deux seuils a été fixé à partir de données XPS [65], un calcul ΔSCF donnant un décalage de l'ordre de 3 eV.

L'inhomogénéité des feuillets, constatée à la fois sur la micrographie en champ clair et sur les spectres EELS, s'accompagne donc de modifications très importantes du seuil K du carbone, à la fois sur la structure A, mais également sur les structures B', C et D. Ceci témoigne de la sensibilité plus importante du cœur des octaèdres à ces paramètres dans le MXène Ti_2CT_x.

3.3.3 Simulation - Effet de la terminaison de surface au seuil C-K

Comme le suggère la figure III.29, les effets de surface sur le seuil C-K sont bien plus importants dans le Ti_2CT_x que dans le $Ti_3C_2T_x$. Ceci est confirmé par les simulations réalisées sur des systèmes Ti_2CO_2, Ti_2CF_2 et Ti_2C et présentés en figure III.29. À nouveau, l'intensité et la forme de la première structure sont largement influencées par les terminaisons de surface. Les terminaisons O produisent même un second pic très intense à basse énergie. Les structures à hautes énergies sont aussi modifiées par les variations de la chimie de surface. La décomposition du seuil C-K en deux parties, une sensible aux effets de surface et l'autre non, n'est plus possible

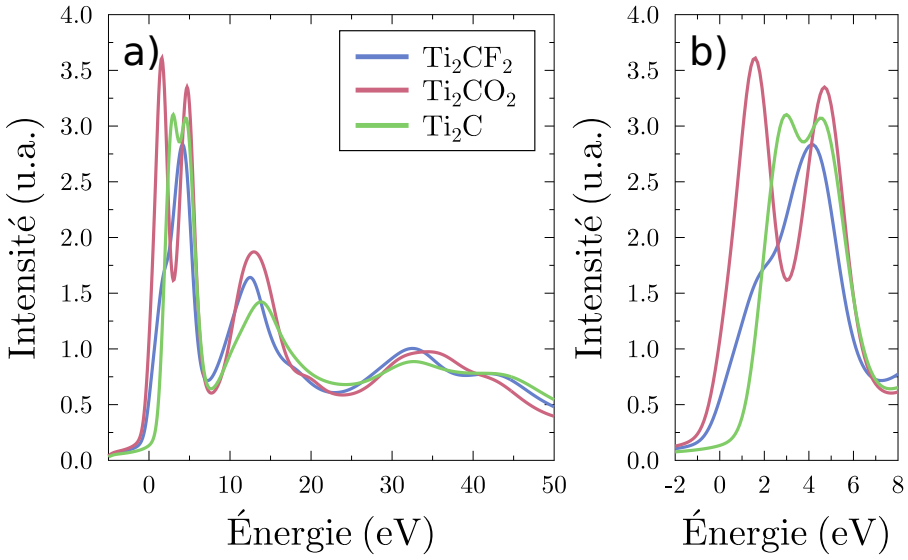


FIGURE III.29 – a-b) Comparaison des seuils C-K calculés dans le Ti_2CT_x avec différentes terminaisons de surface. La figure b) présente un agrandissement sur la structure A du seuil.

dans le cas du Ti_2CT_x. Le seuil C-K perd alors sa qualité de marqueur de modifications de la chimie de surface en passant d'un MXène composé de deux couches d'octaèdres à un MXène composé d'une unique couche.

Ces résultats de simulation permettent de comprendre les résultats expérimentaux précédents : pour un même feuillet, bien que la qualité de celui-ci soit constante, il est possible d'observer de grandes modifications du seuil C-K simplement par un simple effet de modification de chimie de surface. La comparaison aux données expérimentales, de la figure III.28, souligne une forte surestimation de l'intensité du premier pic par rapport au reste du spectre dans les simulations. L'origine de cette surestimation a été étudiée en s'intéressant à divers facteurs, qu'ils soient structuraux, comme les effets de surface, ou issus des paramètres de simulations. Que ce soit sur les systèmes cristallographiques idéaux Ti_2CT_2, de même que sur les phases MAX Cr_2AlC ou Ti_2AlC, cette surestimation de la structure A est retrouvée, potentiellement signe d'une difficulté de simulation sur ces systèmes. Comme dans le cas du $Ti_3C_2T_x$, afin de se rapprocher du cas expérimental, un mélange aux surfaces et un calcul de cristal virtuel ont même été effectués et ne permettent pas une meilleure description de ce seuil C-K et particulièrement de sa première structure. Ces résultats de simulations démontrent la nécessité de prendre en compte des contributions plus complexes de surface et interfeuillets pour une description fidèle de la structure électronique dans les systèmes Ti_2CT_x.

À l'inverse du seuil C-K, qui présente des différences notables entre le $Ti_3C_2T_x$ et le Ti_2CT_x, le seuil F-K est lui très similaire entre ces deux composés, que ce soit du point de vue expérimental ou théorique, comme en témoigne la figure III.30. Les seuils T-K sont donc peu sensibles à l'épaisseur du feuillet en plus d'être insensibles aux effets de désordre en surface.

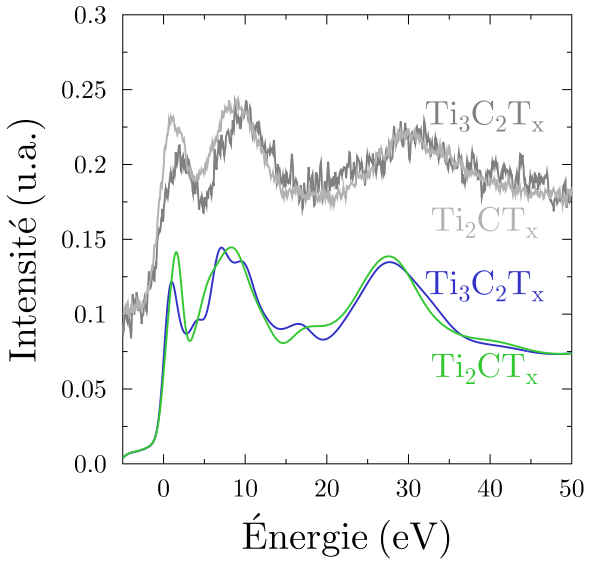


FIGURE III.30 – Comparaison des seuils F-K expérimentaux (en gris) et simulés (en couleur) d'un feuillet de $Ti_3C_2T_x$ à un feuillet de Ti_2CT_x.

4 Conclusions

Ce chapitre avait pour objectif de déterminer les possibilités offertes par la spectroscopie EELS dans le domaine des pertes de cœur, en termes de caractérisation du rôle du désordre de surface et dans le cœur des feuillets sur leur structure électronique, à partir d'un couplage de simulations DFT et de spectres expérimentaux. Les résultats de simulations démontrent, de manière un peu paradoxale que les seuils des éléments de surface, comme les seuils O-K et F-K n'offrent pas une sensibilité clairement interprétable sur ces effets de désordre. À l'inverse, le seuil K du carbone démontre une sensibilité différenciée aux événements en surface des feuillets, affectant seulement la première structure du seuil, et au désordre dans le volume des feuillets, affectant tout le seuil.

Cette sensibilité, qui témoigne de modifications de la structure électronique des feuillets, a permis de mettre en évidence l'interaction entre une impureté et l'empilement de feuillets sur lequel elle est déposée, altérant localement la structure électronique du MXène. Ce seuil a également été utilisé comme marqueur des désordres structuraux induits par différents milieux exfoliants dans les feuillets.

Bien que les résultats de simulation démontrent une faible sensibilité des seuils des groupements de surface aux effets de désordre, l'étude effectuée sous atmosphère d'éthanol, dans le cadre de mesures environnementales, présente une utilisation potentielle de ce signal. En effet, le seuil Cl-$L_{2,3}$ s'est démontré sensible à l'insertion de molécules d'éthanol entre les feuillets des MXènes. Les seuils des groupements terminaux pourraient donc être potentiellement mis à profit pour l'étude des effets interfeuillets, tels que l'intercalation de molécules gazeuses.

Enfin, en comparaison du système $Ti_3C_2T_x$, le cœur des feuillets de Ti_2CT_x comme sondé au moyen du seuil K du carbone démontre une sensibilité accrue aux inhomogénéités de surface, cohérente avec une épaisseur intrinsèque des feuillets plus faibles.

Les signatures EELS aux différents seuils étudiés, C-K et T-K, sont insensibles aux effets de superposition de feuillets. Les pertes de cœur offrent donc une information à l'échelle du feuillet et les spectres collectés sur un empilement représentent en première approximation la somme des contributions de chaque feuillet. L'objectif du prochain chapitre est donc l'étude de l'architecture d'empilements de feuillets au moyen de techniques de microscopie électronique en transmission. La micrographie STEM-HAADF, la diffraction électronique, particulièrement en faisceau convergent et la spectroscopie EELS dans le domaine des pertes faibles sont des techniques sensibles aux paramètres structuraux définissant l'architecture d'un empilement et seront donc utilisées.

Chapitre IV

Caractérisation de l'empilement de feuillets

Plusieurs paramètres influent sur la structure électronique d'un matériau bidimensionnel, ou plus généralement de l'empilement de feuillets bidimensionnels. La figure IV.1, déjà présentée au premier chapitre, illustre les différents éléments structuraux caractérisant un empilement de feuillets de MXènes. Les MXènes étudiés sont des carbures de titane, de fait, le paramètre (**1**) de cette figure est fixé. Le chapitre précédent s'est attaché à étudier les informations accessibles dans les spectres de pertes de cœur sur les effets de surfaces, c'est-à-dire les paramètres étiquetés (**2**), (**3**) et (**4**/**7**). Ce chapitre propose alors de compléter l'étude du matériau en abordant la question de la mesure du nombre de feuillets dans un empilement donné, *i.e.* son épaisseur (**6**), et une estimation des distances entre les feuillets (**5**).

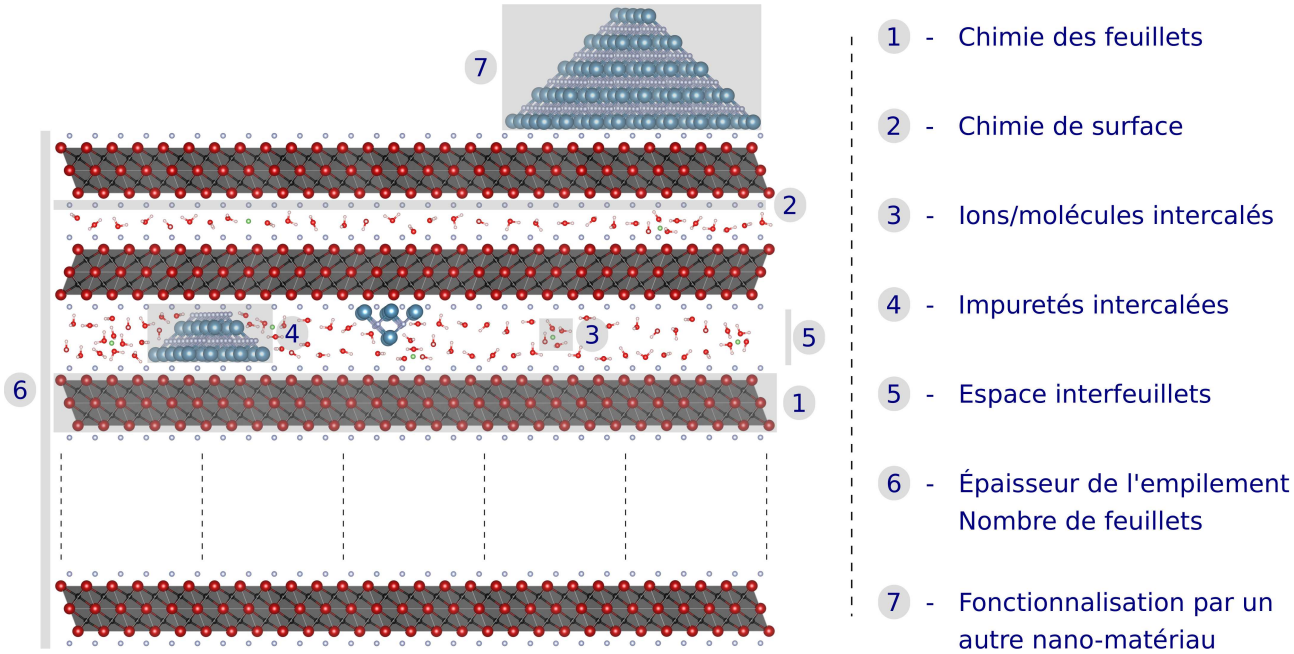


FIGURE IV.1 – Visualisation de l'architecture typique d'un empilement de MXènes à l'échelle atomique. Les différents paramètres structuraux influant sur sa structure électronique et ses propriétés sont mis en avant par les zones grisées.

1 Épaisseur d'empilements de feuillets 2D en (S)TEM

1.1 Graphène et autres composés 2D

1.1.1 Spectres VEELS et décalage des plasmons

Lorsque l'épaisseur d'un empilement de feuillets de graphène diminue, un décalage vers le rouge de l'énergie des plasmons est observé en VEELS [154]. Tel qu'illustré en figure IV.2.a), le premier plasmon correspond à une excitation des orbitales π vers les orbitales π^* [154]. Le second est associé à une excitation des orbitales $\pi + \sigma$ vers les états excités $\pi - \sigma^*$ ou $\sigma - \sigma^*$. Des études numériques démontrent qu'un comportement similaire est attendu pour les dichalcogénures de métaux de transition, ainsi que pour le nitrure de bore hexagonal [155]. Ce phénomène est illustré pour deux dichalcogénures de métaux de transition et pour le nitrure de bore en figure IV.2.b-d) [155].

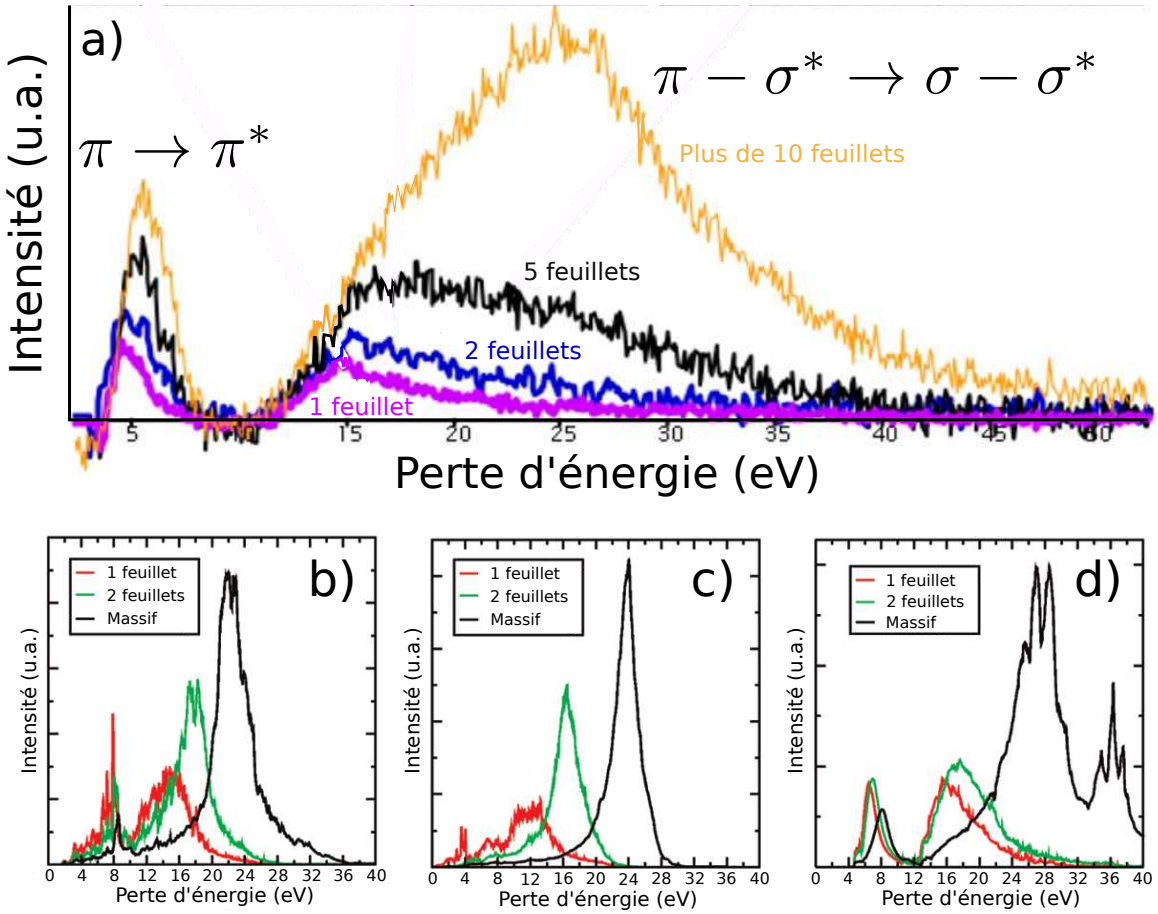


FIGURE IV.2 – Spectres de pertes faibles en EELS calculés pour différentes épaisseurs de : a) graphène, b) MoS_2, c) $NiTe_2$ et d) nitrure de bore hexagonal. Figures traduites et adaptées de [154, 155].

La sensibilité des plasmons, et donc de la structure électronique du matériau, à l'épaisseur rend les pertes faibles utiles pour mesurer précisément l'épaisseur des empilements. La méthode est par ailleurs utilisée en 2012 pour mettre en évidence la synthèse de larges monofeuillets de nitrure de bore hexagonal [156], ainsi que pour démontrer la présence d'impuretés par leurs impacts sur les structures plasmoniques. Cette méthode de mesure d'épaisseur très précise pour mettre en évidence un monofeuillet permet donc de calibrer une mesure d'épaisseur à partir des intensités mesurées en STEM-HAADF.

1.1.2 Imagerie STEM-HAADF

Une seconde opportunité de mesure d'épaisseur est apportée par la technique d'imagerie STEM-HAADF. Cette technique d'imagerie discutée au premier chapitre repose sur la détection, dans un détecteur annulaire, d'électrons diffusés à des angles typiquement supérieurs à 50 mrad. Les électrons incohérents recueillis sont majoritairement issus d'une diffusion Rutherford par les noyaux atomiques du matériau. Les électrons recueillis pour former une image sont les électrons fortement déviés, les autres, majoritaires, peuvent donc être utilisés par exemple pour produire un spectre EELS ou un cliché de diffraction. Le contraste en STEM-HAADF est approximativement proportionnel au carré du numéro atomique du noyau diffuseur, ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon.

L'imagerie STEM-HAADF apparaît donc adaptée pour une estimation rapide de l'épaisseur d'un échantillon. Cette méthode nécessite cependant une calibration afin de déterminer l'intensité relative correspondant à un monofeuillet. Une étude de 2008 montre une relation linéaire entre l'épaisseur d'un empilement de feuillets de graphène et l'intensité diffusée par celui-ci [157]. Dans cette étude, la calibration est apportée par les évolutions observées aux plasmons, comme discuté au paragraphe précédent. Une seconde étude de 2010 confirme la dépendance linéaire de l'intensité HAADF au nombre de feuillets de graphène, avec une légère surestimation par le modèle au-delà de 50 feuillets de graphène [158].

1.2 Empilements de feuillets de MXènes

1.2.1 Mesure par STEM-HAADF

Pour les MXènes, l'imagerie STEM-HAADF représente aussi une première opportunité simple de mesurer l'épaisseur d'un empilement. Une étude citée plusieurs fois dans ce manuscrit, qui porte sur les défauts atomiques dans le $Ti_3C_2T_x$ [39], utilise par exemple cette méthode de mesure d'épaisseur. Les auteurs y supposent que leur synthèse produit exclusivement des monofeuillets qui se déposent les uns sur les autres lors de la préparation d'échantillons pour la microscopie électronique en transmission. La calibration de l'intensité HAADF est obtenue en mesurant simplement l'intensité récoltée sur un monofeuillet. Cette méthode s'avère pratique et particulièrement adaptée dans le cadre des MXènes produits par la synthèse précédente.

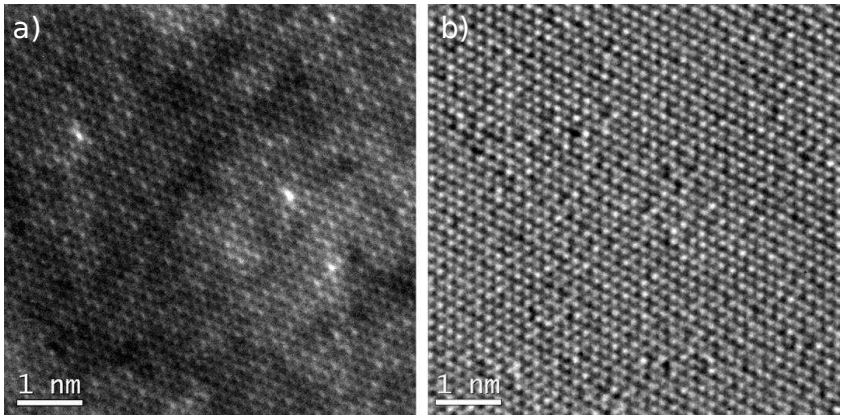


FIGURE IV.3 – Comparaison du contraste obtenu sur des micrographies a) STEM-HAADF et b) HRTEM enregistrées sur le même feuillet de $Ti_3C_2T_x$. Figure issue de la référence [35].

Cependant, dans une majorité de cas, l'exfoliation des phases MAX produit des empilements composés d'un nombre plus important de feuillets. Il peut alors être laborieux de trouver un monofeuillet, puis de prouver qu'il s'agisse bien d'un monofeuillet. À cette dernière difficulté s'ajoute une sensibilité importante du contraste HAADF à la chimie de surface et aux défauts dans les empilements, à l'échelle atomique [68, 31, 39]. La proportion de ces derniers peut être importante, du fait du protocole de synthèse. À titre d'exemple, la figure IV.3 présente la différence de contraste en haute résolution obtenu sur le même feuillet avec les techniques d'imagerie STEM-HAADF et HRTEM [31]. Le contraste obtenu en STEM-HAADF est bien plus riche, ce type d'imagerie apporte des informations sur l'épaisseur, la chimie et donc sur la fonctionnalisation et les lacunes.

1.2.2 Spectres VEELS et méthode *Log-Ratio*

Comme il sera discuté plus bas, pour les MXènes l'évolution des plasmons avec l'épaisseur est plus complexe que la vision en orbitales observée dans le graphène. Ainsi, une première possibilité d'estimation d'épaisseur peut être apportée par la méthode dite *Log-Ratio* [79]. Cette méthode nécessite un spectre de pertes faibles du matériau sondé, contenant le pic élastique. Celui-ci est extrait et une mesure de l'épaisseur t de l'échantillon, relative au libre parcours moyen de l'électron incident dans le matériau λ, est donnée par [79] :

$$\frac{t}{\lambda} = \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \ln\left(\frac{\int S(E)\mathrm{d}E}{\int ZL(E)\mathrm{d}E}\right) \tag{IV.1}$$

Avec $S(E)$ le spectre de pertes faibles et $ZL(E)$ le pic élastique, les intensités I_t et I_0 correspondent alors à l'intégration de ces quantités sur le spectre de pertes faibles. La méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Cet avantage est dans un premier temps compensé par un inconvénient de taille : la nécessité d'estimer le libre parcours moyen inélastique

de l'électron incident dans le matériau. En supposant que l'épaisseur de l'échantillon n'influe pas sur cette quantité et que les échantillons sont relativement identiques à chaque synthèse, ce qui représente une hypothèse forte, une détermination précise de l'épaisseur d'un échantillon par une méthode tierce permettrait de calibrer cette quantité et ainsi d'obtenir un étalon.

Un tel effort se justifie si la méthode apporte une mesure précise. Pour le graphène, les mesures réalisées en STEM-HAADF et en spectroscopie VEELS présentent un très bon accord [157], la précision de la mesure étant de l'ordre de 10 %. Les excitations des modes de surfaces peuvent cependant apporter une surestimation de l'épaisseur, telle que déduite de l'équation IV.1, lorsque celle-ci est très faible [79]. C'est particulièrement le cas pour des empilements de feuillets de $Ti_3C_2T_x$.

La figure IV.4 présente les spectres VEELS acquis et simulés, à partir de la formule de Kröger II.11, sur des empilements de feuillets de $Ti_3C_2T_x$ d'épaisseurs différentes [44]. L'épaisseur élémentaire du feuillet de MXène et sa structure électronique, plus complexe que celle des

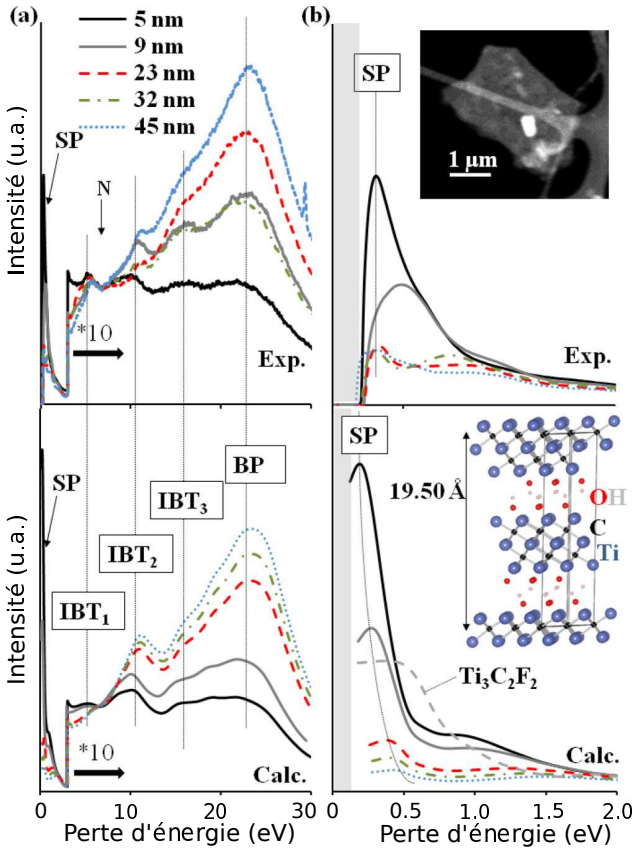


FIGURE IV.4 – Comparaison entre spectres de pertes faibles expérimentaux (haut) et simulés (bas) sur un intervalle en énergie a) $[0, 30]$ eV et b) $[0, 2]$ eV. Plusieurs épaisseurs d'empilements sont considérées. Une micrographie STEM-HAADF typique d'un échantillon analysé est présentée en insert, ainsi qu'une représentation de la cellule élémentaire de $Ti_3C_2(OH)_2$ utilisée pour les simulations. Figure traduite de [44].

matériaux 2D précédents, ne permettent pas de décomposer le spectre de pertes faibles en l'excitation de deux orbitales moléculaires. Les épaisseurs sont donc estimées à l'aide de la méthode *Log-Ratio*. L'étude démontre un comportement différent des autres matériaux 2D mentionnés précédemment : aucun décalage du plasmon de volume (BP, de l'anglais *Bulk Plasmon*) n'est observé, l'évolution consiste essentiellement en une décroissance du poids de ce plasmon par rapport à celui du plasmon de surface (SP, de l'anglais *Surface plasmon*) qui croît lors d'une diminution de l'épaisseur. Ce phénomène est particulièrement marqué vers les basses épaisseurs et très bien reproduit par les simulations, de même que les évolutions des transitions interbandes (IBT, de l'anglais *Interband transition*).

1.2.3 Stratégie adoptée pour la mesure du nombre de feuillets

Malgré l'échec de la méthode *Log-Ratio* pour la mesure au feuillet près de faibles épaisseurs, les spectres VEELS sont très sensibles à celles-ci, comme l'illustre la figure IV.4. Un objectif de ce chapitre est donc d'utiliser cette sensibilité comme un moyen efficace de mesurer ces faibles épaisseurs. La méthode considérée consiste à comparer ces spectres expérimentaux à des simulations à l'image de la figure IV.4 et non pas à utiliser la formule IV.1. Comme discuté au chapitre II, la diffraction d'électrons en faisceau convergent (CBED) est une des méthodes de mesure d'épaisseur les plus précises en TEM et sera donc utilisée de façon complémentaire à la spectroscopie VEELS et à l'imagerie STEM-HAADF pour apporter une estimation du nombre de feuillets dans un empilement donné.

2 Spectroscopie et diffraction : Sensibilités et possibilités

Beaucoup de paramètres structuraux influencent les résultats d'acquisition de spectres VEELS ou de clichés CBED, tels que l'espacement entre les feuillets, les fonctionnalisations de surface ou bien l'épaisseur même de l'empilement. La section suivante se concentre sur la détermination des sensibilités des techniques de spectroscopie et de diffraction utilisées à ces paramètres structuraux, afin notamment de juger de leur complémentarité potentielle pour des mesures d'épaisseur. Par ailleurs, ces sensibilités peuvent représenter un moyen d'estimer les paramètres structuraux révélateurs de l'architecture de l'empilement.

2.1 CBED, PACBED et PCBED

2.1.1 Mesure d'épaisseur en CBED

L'article de 1975 de P. Kelly *et al.* revient sur les méthodes de mesure d'épaisseur par diffraction en TEM, apportant une précision de l'ordre de 10 %. En outre, une méthode de mesure d'épaisseur, précise à 2 %, basée sur l'étude des franges observées dans des disques de

diffraction lors d'expériences en faisceau convergent est présentée [159]. La mesure d'épaisseur se base sur deux équations simples :

$$s_i = \frac{\lambda}{d^2}\left(\frac{\Delta\theta_i}{2\theta_d}\right) \tag{IV.2}$$

$$\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2 + \left(\frac{1}{n_i^2}\right)\cdot\left(\frac{1}{\xi_g^2}\right) = \frac{1}{t^2} \tag{IV.3}$$

L'épaisseur t est donc donnée en fonction de : s_i, l'écart à la position de Bragg de la frange sombre n_i ; $\Delta\theta_i$, la distance entre le centre du profil diffracté et cette frange ; $2\theta_d$, la distance entre les centres du disque direct et diffracté ; λ, la longueur d'onde du faisceau incident ; d, la distance interréticulaire du plan de réflexion ; et ξ_g, la distance d'extinction.

Les études de S. Allen *et al.* [160, 161] soulignent quelques sources de perturbations dans la précision de la mesure, comme les interactions multiples entre les faisceaux diffractés. Pour minimiser ces effets, il est alors recommandé de travailler avec de grands vecteurs de diffraction et d'éviter de travailler avec des éléments lourds (typiquement l'or). En 1984, F. Castro-Fernandez et ses collaborateurs soulignent que pour utiliser l'équation précédente, il est nécessaire de connaître la distance d'extinction ξ_g qui est inconnue pour une majorité de matériaux. Ils proposent alors de comparer les profils d'intensité expérimentaux à des profils calculés et concluent sur une méthode précise à 5 % et permettant de s'affranchir de l'évaluation préalable de ξ_g [162]. Une illustration de cette méthode est donnée sur la phase MAX Cr_2AlC dans l'annexe C. Malgré une quantité de défauts importante dans l'échantillon, la technique s'est avérée très fiable dans une première approche, avec une incertitude sur l'épaisseur de l'ordre de l'épaisseur d'une couche d'octaèdres Cr_6C de Cr_2AlC pour des échantillons relativement épais (autour de 50 nm).

Plus récemment, une procédure itérative en deux ondes a été décrite [163]. L'objectif à chaque étape est d'ajuster l'épaisseur et la distance d'extinction pour se rapprocher du profil expérimental. Les valeurs de ces quantités sont alors trouvées avec des précisions respectives de 0.5 à 1 % et de 5 %.

2.1.2 Contraintes expérimentales, du CBED au PACBED

La figure C.5 de l'annexe C présente les clichés de diffraction en faisceau convergent obtenus sur le $Ti_3C_2T_x$ dans plusieurs conditions. Avec des paramètres d'acquisition standards, le cliché CBED acquis sur le MXène présente des mouchetis et n'est pas exploitable. Les problèmes d'irradiation du MXène rencontrés sur le JEOL 2200FS, même à la température de l'azote liquide, ont montré la nécessité d'un microscope minimisant les effets d'irradiation. Un déplacement fut effectué dans le groupe de recherche du Pr Jian-Min Zuo de l'Université de l'Illinois à Urbana-Champaign pour réaliser des expériences sur leur microscope FEI Themis Z. Celui-ci permet de travailler à de faibles tensions d'accélération et de réduire les temps d'acquisition, notamment grâce à une caméra à très hautes performances.

Avec son expertise en diffraction électronique, le Pr Jian-Min Zuo a proposé d'enregistrer des clichés CBED moyennés en position (PACBED, de l'anglais *Position averaged CBED*). L'empilement de feuillets de MXène démontre alors une certaine distribution d'orientations autour d'une orientation moyenne du fait, par exemple, du lien faible entre les feuillets superposés, induisant des désorientations relatives entre ceux-ci, comme illustré dans la figure I.4 du chapitre I. L'effet de la moyenne en position se traduit donc par une intégration sur l'erreur d'excitation de l'intensité de chaque disque. La mesure d'épaisseur s'est alors réorientée de l'étude des franges dans les clichés CBED vers l'étude des intensités relatives dans les disques diffractés en PACBED.

2.1.3 Simulations numériques et PCBED

Les clichés de diffraction en faisceau convergent ont été simulés dans le formalisme des ondes de Bloch, présenté dans le chapitre II. Comme dans l'exemple donné sur le Cr_2AlC dans l'annexe C, le logiciel *JEMS*[1] a été utilisé pour ces simulations. Le logiciel offre par ailleurs la possibilité d'inclure une option de précession dans ces simulations de clichés.

La précession peut s'avérer utile pour sommer le signal CBED sur différentes orientations du faisceau par rapport à l'échantillon fixe, on parle alors de clichés PCBED (de l'anglais *Precession* CBED). Si le PCBED intègre comme le PACBED l'intensité dans le bâtonnet du réseau réciproque, la géométrie de cette intégration est néanmoins différente, comme l'illustre la figure IV.5. Pour le PCBED, ces directions sont réparties avec un poids uniforme sur un cône d'angle constant, tandis que pour le PACBED ces directions sont réparties avec un poids aléatoire, dépendant de la forme et des aspérités de l'échantillon, dans une forme géométrique plus complexe que le simple cône précédent.

1. `https://www.jems-swiss.ch/`

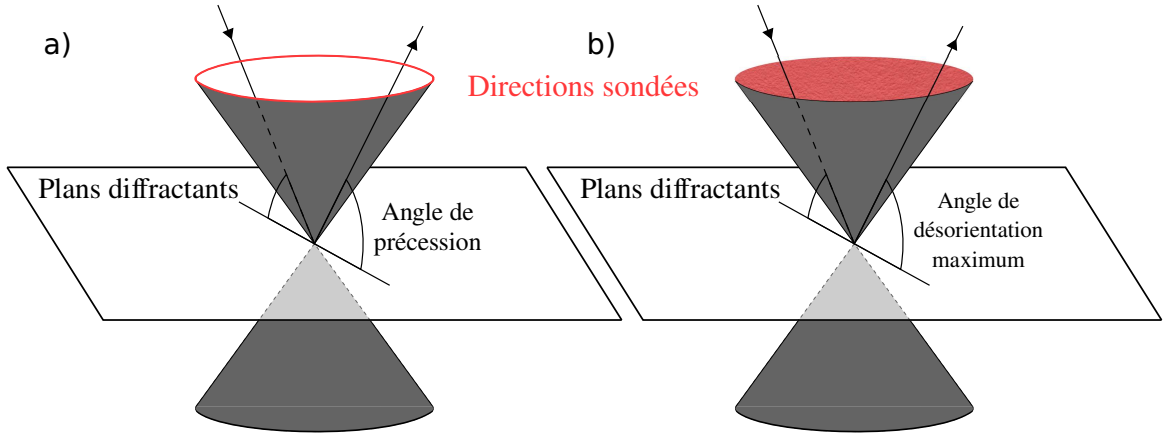


FIGURE IV.5 – Repésentation schématique de la distribution des directions sondées par le faisceau incident (rouge) dans le cas a) du PCBED et b) du PACBED.

Les épaisseurs des échantillons sont typiquement voisines de 10 nm, ce qui conduit à un bâtonnet très étiré dans la direction des électrons. Le résultat de l'intégration sera de ce fait peu influencé par la géométrie de celle-ci.

2.1.4 Sensibilité PCBED aux effets structuraux

Simulations typiques de clichés PCBED

La figure IV.6 présente les clichés PCBED typiques simulés en utilisant le logiciel *JEMS*. Les intensités diffractées à basses épaisseurs sont très faibles. Sous 5 nm d'épaisseur, *i.e.* cinq feuillets, il faut s'attendre à une difficulté expérimentale de séparer les disques diffractés du bruit. Jusqu'à 20 nm, épaisseur à partir de laquelle l'effet de l'empilement sur la structure électronique devient moins important, les seules réflexions présentant des intensités exploitables sont les réflexions {100} et {110}.

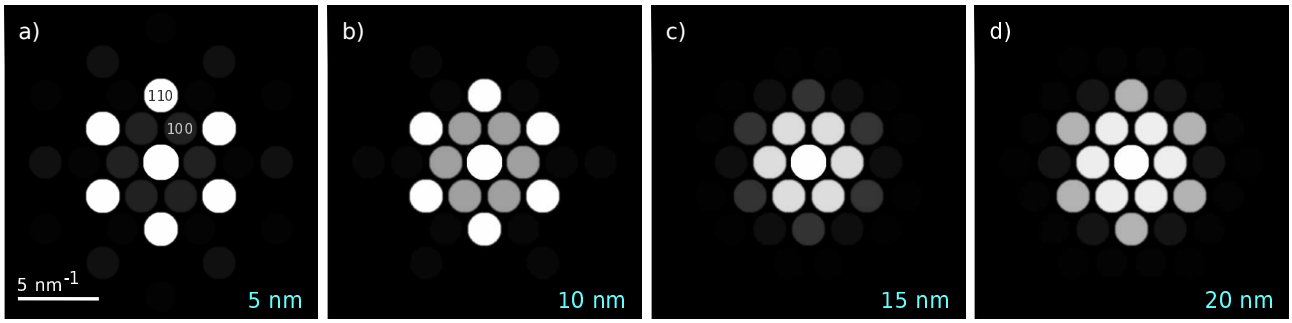


FIGURE IV.6 – Clichés PCBED simulés pour une structure de $Ti_3C_2F_2$ possédant un paramètre de maille c de 20 Å et d'épaisseur de a) 5 nm, soit 5 feuillets, b) 10 nm, c) 15 nm et d) 20 nm.

La mesure d'épaisseur par comparaison de clichés PCBED simulés aux clichés PACBED expérimentaux repose donc sur l'étude des intensités relatives mesurées dans ces disques. L'effet de l'épaisseur sur les familles de disques {100} et {110} est assez notable sur la gamme d'épaisseur considérée et peut donc se révéler être un bon marqueur pour la mesure d'épaisseur par diffraction en faisceau convergent.

Effet de la chimie de surface et des distances interfeuillet

Des cellules élémentaires de $Ti_3C_2T_2$ avec des terminaisons de surface différentes, ainsi que des paramètres de maille c différents, ont été considérées pour l'étude des effets de ces paramètres sur les intensités dans les disques {100} et {110}. La figure IV.7 présente les intensités dans ces disques, relatives à l'intensité dans le disque direct, en fonction de l'épaisseur de l'empilement (*Pendellosung*), ainsi que le ratio $I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$, pour différents systèmes.

L'intensité dans les disques diffractés dépend peu de la chimie des terminaisons de surface, ce qui est attendu du fait des numéros atomiques voisins aux sites T. Dans le cas de surfaces remplies par des atomes de fluor ou d'oxygène, les intensités diffractées se superposent jusqu'à des épaisseurs de 25 nm. À plus hautes épaisseurs, une légère différence est notable dans les

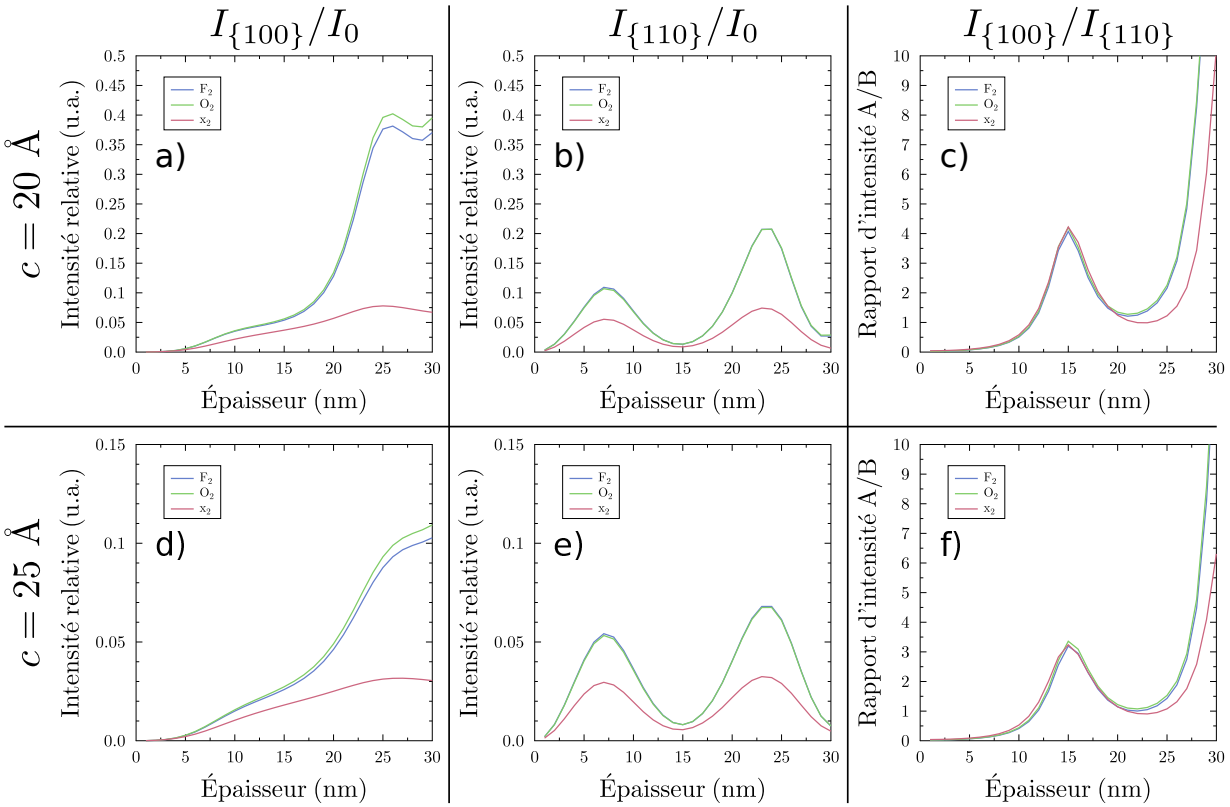


FIGURE IV.7 – Dépendance à l'épaisseur de l'empilement de l'intensité simulée relative à l'intensité dans le disque direct pour les disques diffractés $\{100\}$ = A (a et d) et $\{110\}$ = B (b et e). c) et f) Évolution du rapport d'intensité $I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$ avec l'épaisseur. Les simulations ont été effectuées sur des mailles de $Ti_3C_2T_2$ avec du fluor (F), de l'oxygène (O) ou des lacunes (x) en surface. Deux paramètres c ont été considérés, a-c) 20 Å et d-f) 25 Å.

disques $\{100\}$, voir les figures IV.7.a) et IV.7.d). Une forte chute d'intensité est observée lorsqu'aucune terminaison n'est considérée en surface, ce qui est aussi attendu : moins d'atomes sont présents pour produire la diffraction.

L'étude des figures IV.7.c) et IV.7.f) démontre que sous 7 nm la pente du ratio $I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$ en fonction de l'épaisseur est trop faible pour une mesure d'épaisseur précise. Entre 7 et 22 nm, le pic de la courbe correspondant à la distance d'extinction ξ_{110} rend le rapport très sensible à l'épaisseur et une mesure d'épaisseur apparaît envisageable. Au-delà de 22 nm, la robustesse du signal par rapport aux effets de terminaisons et de distances interfeuillet n'est plus aussi bonne et rend la mesure plus incertaine. Le rapport d'intensité $I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$ fournit donc un moyen simple et robuste d'estimer des épaisseurs sur l'intervalle $[7, 22]$ nm.

2.2 Spectroscopie VEELS

La figure IV.4 démontre la sensibilité à l'épaisseur des spectres de pertes faibles pour le $Ti_3C_2T_x$. Cette sous-section propose une étude théorique de la sensibilité du signal VEELS aux différents paramètres structuraux du $Ti_3C_2T_x$.

2.2.1 Paramètres d'intégration de la section efficace sur l'angle solide

Tout comme pour la figure IV.4, les simulations de spectres présentées utilisent l'équation II.11 du chapitre II. Dans cette équation, la fonction diélectrique est calculée par théorie de la fonctionnelle de la densité, avec les paramètres de simulation précisés dans l'annexe B. Les mailles utilisées sont des mailles de $Ti_3C_2T_2$, avec différentes terminaisons T et paramètres c, qui impliquent des distances entre les feuillets différentes.

L'intégration de la section efficace de diffusion inélastique de l'électron incident par l'échantillon a été effectuée avec le programme écrit et fourni par P. Moreau de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). Effectuer cette intégration nécessite de préciser quelques paramètres expérimentaux utilisés pour les expériences réalisées à Urbana-Champaign : une tension d'accélération de 80 keV ; un angle de convergence α nul, car les spectres ont été acquis en faisceau parallèle ; un semi-angle de collecte estimé à 6 mrad.

2.2.2 Effet de symétrie de la maille et de chimie de surface

Symétrie de la maille

L'approximation hexagonale, présentée au premier chapitre, est utilisée dans le cadre de cette thèse, car elle reproduit de façon fidèle la densité d'états électronique du système triclinique, en principe plus proche du système expérimental. L'effet de cette approximation sur les données simulées est alors identifié en premier lieu. Si celui-ci se révèle important, il devient nécessaire d'effectuer les calculs de pertes faibles avec une maille triclinique, comme c'est le cas dans l'étude de la figure IV.4. La figure IV.8.a) compare donc les spectres simulés en considérant des mailles triclinique et hexagonale du $Ti_3C_2F_2$ pour une épaisseur de 30 feuillets, qui correspond à un spectre convergé en épaisseur. Les deux spectres se superposent, confirmant les résultats obtenus sur les densités d'états.

Chimie de surface et choix du système pour les simulations

Comme le démontre la figure IV.8.b), l'influence de la chimie de surface est limitée si les systèmes considérés contiennent uniquement du fluor ou de l'oxygène en surface. Le spectre évolue cependant de façon notable lorsque les populations en surface sont supprimées. La suppression des terminaisons de surface en conservant le paramètre de maille c constant implique une modification de la distance entre les feuillets. L'effet de ce dernier paramètre sera par ailleurs abordé dans la partie suivante. Une modification tout aussi notable que la suppression des terminaisons est observée entre des MXènes terminés par du fluor ou de l'oxygène et des MXènes avec des groupements hydroxyles. À nouveau, plusieurs phénomènes se superposent dans ces comparaisons : la maille est nécessairement triclinique avec des groupements hydroxyles ; ainsi les feuillets peuvent être rapprochés en conservant des distances H-H raisonnables ; les positions des atomes d'hydrogène impliquent un arrangement particulier des feuillets et une distance interfeuillet très faible, laissant peu de place pour les espèces intercalées.

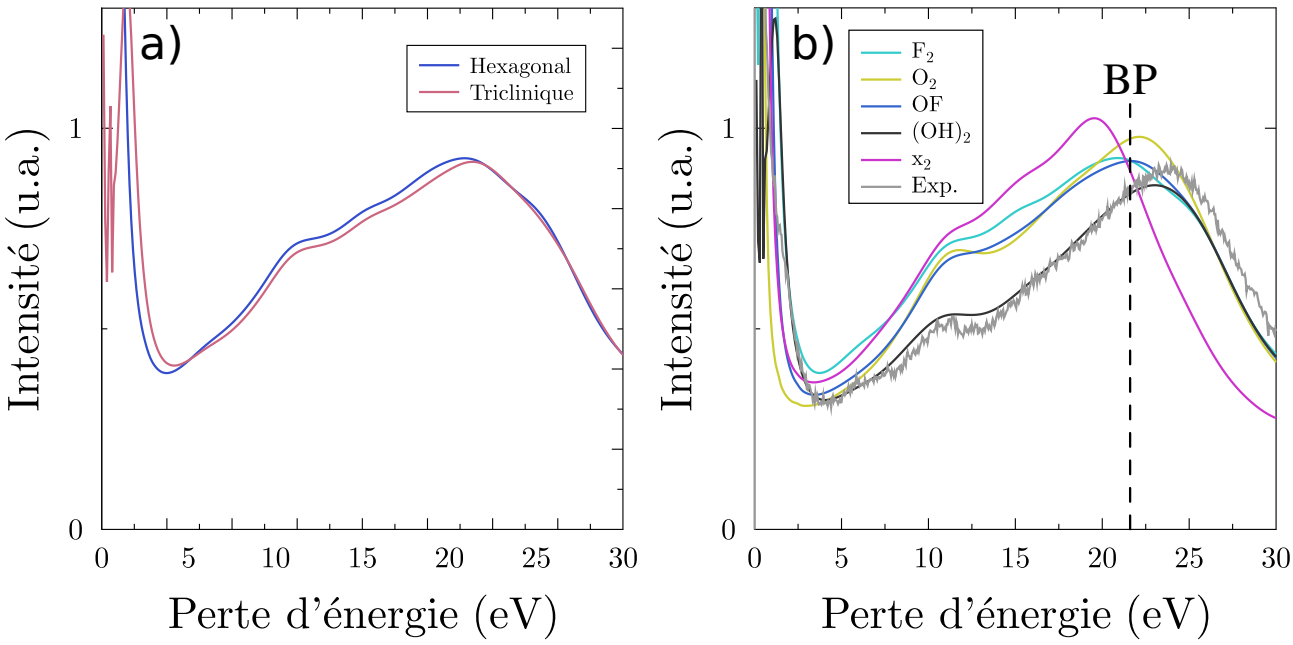


FIGURE IV.8 – a) Comparaison des spectres de pertes faibles simulées pour un empilement de 30 feuillets de $Ti_3C_2F_2$ avec une maille hexagonale et une maille triclinique. b) Comparaison du spectre de pertes faibles expérimental (en gris) obtenu sur la zone la plus épaisse et les spectres simulés avec des mailles hexagonales terminées en surface par de l'oxygène (O_2), du fluor (F_2), aucune terminaison (x_2), un mélange de terminaisons F et O, et groupements hydroxyles ($(OH)_2$, triclinique).

Que ce soit en termes de positions ou d'intensités des différentes contributions dans le spectre, la population en surface qui apporte le meilleur accord avec l'expérience est la terminaison en groupements hydroxyles. Pour les autres terminaisons, l'intensité autour de la structure à 10 eV est largement surestimée et la position du plasmon de volume (BP) est sous-estimée. Ainsi, bien que la chimie en surface soit majoritairement composée d'oxygène et de fluor, la maille triclinique de $Ti_3C_2(OH)_2$, qui donne un meilleur accord avec le spectre expérimental, a été adoptée pour la comparaison avec les résultats expérimentaux.

2.2.3 Effet de l'espacement entre les feuillets

Des calculs de fonctions de pertes ont été effectués sur les mailles de $Ti_3C_2F_2$, $Ti_3C_2O_2$ et Ti_3C_2 en faisant varier la distance entre les feuillets. Les résultats de ces séries de calculs sont présentés en figure IV.9, où la distance entre les feuillets est traduite en termes de distance entre les atomes de titane de surface en regard. Un résultat identique est retrouvé pour chacune des populations en surface, *i.e.* sur les figures IV.9.a-c) : l'augmentation du paramètre c, et donc de la distance entre les feuillets, se traduit par un décalage de l'énergie du plasmon de volume vers les basses énergies. Ce décalage en énergie évolue de façon globalement linéaire lorsque la distance entre les feuillets augmente. De 20 à 25 Å, il est autour de 1.5 eV, quelle que

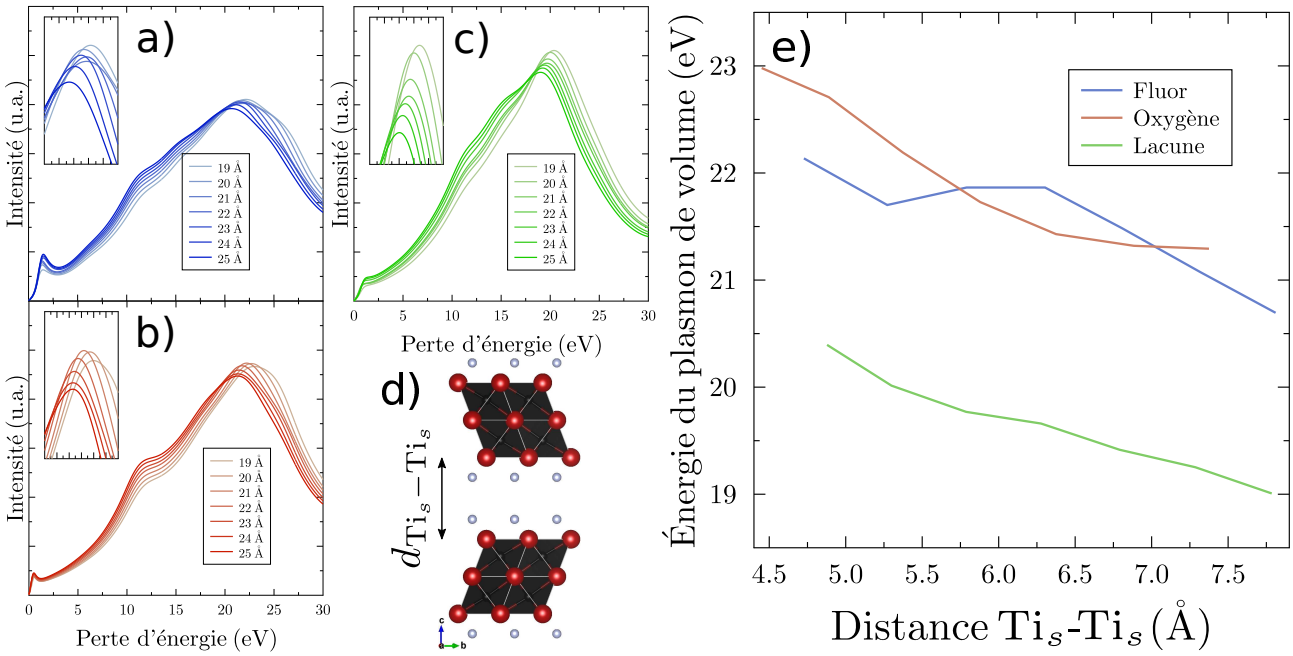


FIGURE IV.9 – Fonction de perte calculée en variant le paramètre c avec des terminaisons a) fluor, b) oxygène et c) sans terminaisons. d) Illustration de la distance Ti_s-Ti_s sur un empilement de $Ti_3C_2F_2$. Les énergies de plasmons de volume en fonction de ce dernier paramètre sont représentées en e). L'évolution du paramètre $c/2$ est de 0.5 Å entre chaque point.

soit la terminaison considérée. Ceci est assez significatif pour être observé expérimentalement. La figure IV.9.e) montre que cet effet de distance entre les feuillets se superpose à l'effet des terminaisons de surface sur l'évolution du plasmon de volume. Pour des expériences sur le même échantillon ou sur une même série d'échantillons aux populations en surface probablement assez uniforme d'un feuillet à l'autre, ce marqueur peut être utilisé pour étudier les variations de distance entre les feuillets.

L'article de S. Célérier et collaborateurs traitant de l'hydratation des empilements de feuillets de MXène démontre que pour le $Ti_3C_2T_x$, l'ajout d'une couche de molécules d'eau entre les feuillets se traduit par une augmentation de la distance entre ces derniers de 3.5 Å [23]. D'après la figure IV.9, la position du plasmon de volume évolue de façon significative avec une telle variation. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons pourrait permettre d'étudier de tels phénomènes. Cette technique s'avère donc complémentaire de la diffraction électronique en apportant une information sur la distance moyenne entre les feuillets.

Pour le Ti_3C_2, le décalage du plasmon peut être interprété à l'aide de l'approche des milieux effectifs [164], qui s'est déjà révélée adaptée dans le cas de l'étude de la phase MAX Cr_2AlC [92]. Dans cette approche, l'empilement de Ti_3C_2 est vu comme un empilement de couches de TiC et de vide, d'épaisseurs respectives $c/2 - d$ et d, avec d la distance entre les feuillets. Dans le

cas du Ti_3C_2, à la symétrie hexagonale, la fonction diélectrique est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \epsilon_{a,b}(\omega) &= \frac{d}{c/2}\epsilon_{TiC}(\omega) + \frac{c/2-d}{c/2}\epsilon_{Vide}(\omega) \\ \frac{1}{\epsilon_c(\omega)} &= \frac{d}{c/2}\frac{1}{\epsilon_{TiC}(\omega)} + \frac{c/2-d}{c/2}\frac{1}{\epsilon_{Vide}(\omega)} \end{aligned} \tag{IV.4}$$

La fonction diélectrique dans le vide est fixée à 1. Le calcul de la fonction diélectrique du TiC a été effectué par DFT, de façon analogue aux calculs effectués sur les MXènes. La comparaison des fonctions de pertes déduites de l'expression de $\epsilon_{a,b}$ de la formule IV.4 avec les simulations DFT précédente est donnée en figure IV.9.c) pour différentes valeurs de c.

L'approximation des milieux effectifs offre un accord qualitatif raisonnable avec le calcul DFT, que ce soit sur le décalage du plasmon de volume ou sur l'élargissement progressif de cette structure. Le décalage du plasmon de volume vers les basses énergies peut donc être interprété comme étant dû à l'augmentation de la part de « vide » dans la structure. Les différences observées entre les spectres de pertes faibles calculés pour diverses populations de surface sur la figure IV.8.b) s'interprètent à la lumière des dernières conclusions. L'énergie du plasmon de volume dans le Ti_3C_2 est très basse en comparaison de l'énergie mesurée dans le $Ti_3C_2F_2$ ou le $Ti_3C_2O_2$, pour des paramètres de maille c identiques. Ceci va dans le sens d'une distance entre les feuillets plus importante. De même, pour le $Ti_3C_2(OH)_2$, un plasmon de volume à plus haute énergie est cohérent avec une distance interfeuillet moins importante.

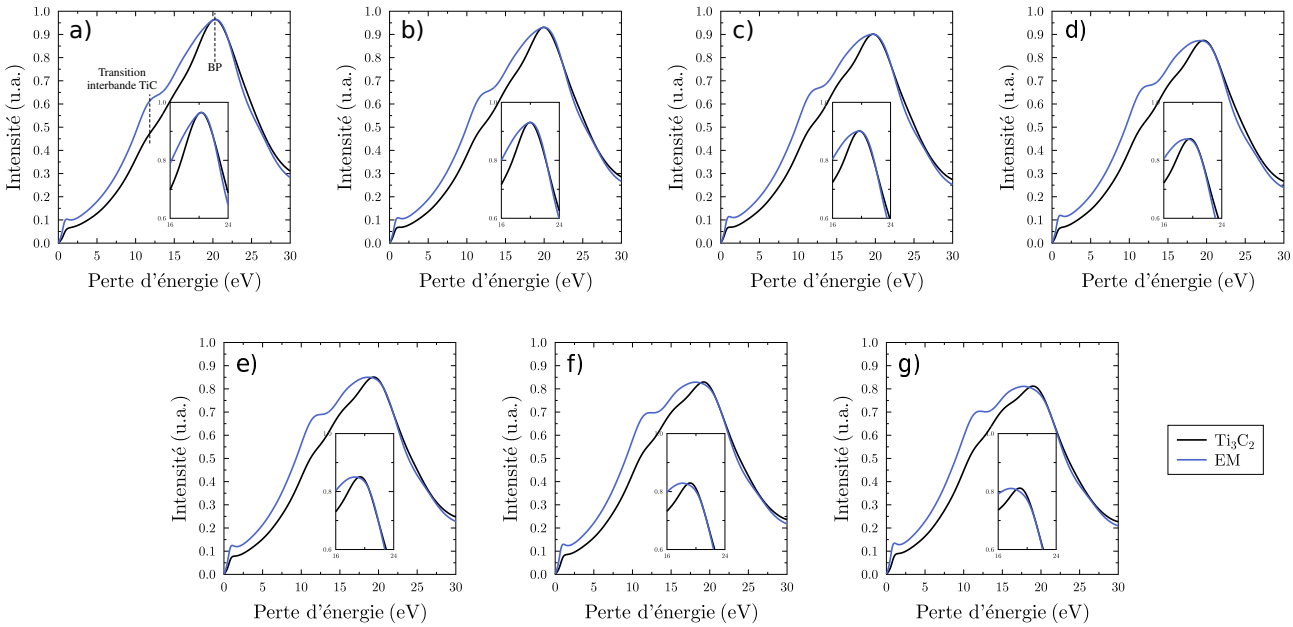


FIGURE IV.10 – Comparaison de la fonction de perte calculée à partir de la composante $\epsilon_{a,b}$ du tenseur diélectrique, en considérant une maille de Ti_3C_2 et l'approche des milieux effectifs (EM) pour un paramètre de maille c allant de a) 19 Å à g) 25 Å.

Cette approche est adaptée dans le cas de simulations avec un faisceau d'électrons en axe de zone [001], qui expérimente une alternance de couches de TiC et de vide consécutives. En revanche, pour ce qui concerne la composante ϵ_c, les résultats sont beaucoup moins satisfaisants. La description en couches consécutives sous le faisceau n'est pas adaptée suivant la direction cristallographique [100].

2.2.4 Effet de l'épaisseur

L'effet de l'épaisseur sur les spectres de pertes faibles, déjà présenté en figure IV.4, est très important en se rapprochant du monofeuillet. La figure IV.11.a) montre à nouveau la sensibilité à l'épaisseur des spectres de pertes faibles calculés, pour le MXène $Ti_3C_2(OH)_2$. À basse épaisseur, le poids spectral du plasmon de surface (SP) est important et domine sur celui du plasmon de volume (BP). Lorsque l'épaisseur augmente, le poids spectral du SP perd de l'importance face à celui du BP. C'est l'utilisation de ce basculement qui est envisagée pour déduire expérimentalement des épaisseurs.

L'ajustement par un segment de droite sur l'intervalle $[12, 22]$ eV des spectres de la figure IV.11.a) a été réalisé pour chaque épaisseur. La figure IV.11.b) présente cette pente en fonction de l'épaisseur de l'empilement. La courbe démontre que la pente est d'autant plus sensible à l'épaisseur lorsque celle-ci est faible. Ainsi, les spectres de pertes faibles sont très sensibles aux variations du nombre de feuillets dans un empilement donné pour des épaisseurs inférieures à une dizaine de nanomètres. Au-delà de cette limite, la distinction de la pente pour deux épaisseurs consécutives devient plus complexe.

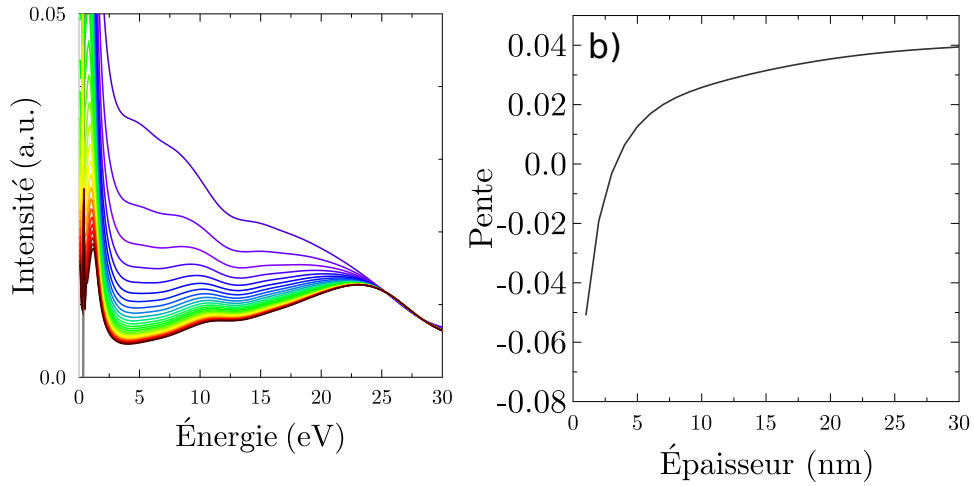


FIGURE IV.11 – a) Effet de l'épaisseur sur le spectre de pertes faibles simulé à partir de la section efficace de diffusion de Kröger, pour une maille de $Ti_3C_2(OH)_2$ et un semi-angle de collecte de 6 mrad. Les courbes en couleur correspondent à une épaisseur allant de 1 nm (violet) à 30 nm (rouge foncé). Les spectres sont normalisés sur l'intervalle $[24, 29]$ eV. b) Pente moyenne calculée sur l'intervalle $[12, 22]$ eV.

2.3 Synthèse sur les sensibilités théoriques des techniques PCBED et VEELS

La mesure d'épaisseur par CBED n'est pas particulièrement adaptée pour l'étude menée, d'une part du fait des faibles épaisseurs considérées, d'autre part à cause de la sensibilité du MXène au faisceau électronique. D'un point de vue expérimental, il est préférable de moyenner en positions les clichés CBED acquis sur un même feuillet et de s'intéresser aux intensités relatives dans les disques {100} et {110}. Le rapport d'intensités $I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$ est peu sensible aux effets de population en surface ou de distance entre les feuillets. Une sensibilité notable à l'épaisseur est observée au-delà de 7 nm, sous cette épaisseur la mesure précise au feuillet près s'avère complexe. La comparaison des rapports d'intensités expérimentaux et simulés fournit donc *a priori* une mesure d'épaisseur précise et robuste, à partir d'empilements de feuillets possédant aux moins 7 feuillets.

La spectroscopie VEELS démontre une sensibilité plus importante aux effets de chimie de surface et de distance interfeuillet. Ce dernier point peut être mis à profit pour estimer ou mettre en évidence des variations de l'espace entre les feuillets dans un empilement donné. De ce point de vue, la spectroscopie EELS apporte une information structurale tout à fait complémentaire à la diffraction qui, pour l'axe de zone utilisé, renseigne essentiellement sur la cristallographie dans le plan des feuillets. De même, la forte sensibilité à l'épaisseur sous 10 nm démontre la complémentarité de la technique avec l'utilisation de la diffraction en faisceau convergent.

3 Épaisseur et couplage STEM-HAADF/VEELS/CBED

3.1 Description du protocole

3.1.1 Protocole expérimental

La méthode de synthèse des échantillons emportés aux États-Unis d'Amérique est la méthode dite *slurry*, discutée dans le chapitre II. Les échantillons ont été synthétisés deux semaines avant le départ. Quatre parties des films de $Ti_3C_2T_x$ synthétisés furent stockés dans 4 flacons différents remplis d'argon. Le premier flacon fut ouvert à l'Institut P' afin de vérifier la qualité de la synthèse avant le départ. Un second flacon fut stocké dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon à nouveau. Les deux derniers flacons furent stockés avec le tube de Schlenk dans une enceinte en verre sous vide. La préparation d'échantillon fut la même que pour les observations au JEOL 2200 FS de l'Institut P' : une dilution d'un bout de film dans de l'eau pure suivie d'une agitation manuelle et du dépôt d'une goutte de la solution colloïdale sur une grille de microscopie en cuivre quadrillée, recouverte par une peau de carbone. L'observation préliminaire au JEOL 2200 FS révélait un MXène de très bonne qualité et présentant des empilements très fins, cas idéal pour l'étude.

Les acquisitions HAADF, CBED et EELS effectuées pour cette étude ont été effectuées sur un FEI Themis Z, à une tension d'accélération de 80 kV pour limiter l'endommagement des échantillons de $Ti_3C_2T_x$. L'utilisation d'une caméra à acquisition très rapide a permis de limiter le temps d'exposition, dans le même objectif de conservation de l'intégrité des feuillets.

3.1.2 Paramètres d'acquisition

Un semi-angle de convergence de 2.81 mrad fut utilisé pour l'acquisition des clichés PACBED. Trois clichés furent acquis sur chaque zone avec des orientations proches de l'axe de zone [001]. L'acquisition des spectres TEM-EELS fut effectuée avec monochromateur. La résolution prise comme la largeur à mi-hauteur du pic élastique est alors de 15 meV. Chaque acquisition est composée de 100 spectres acquis sur une durée de 0.2 s avec une dispersion de 0.01 eV par canal. La taille des zones sondées est typiquement de l'ordre de la centaine de nanomètres. La valeur du semi-angle de collecte fut estimée à 6 mrad.

3.2 Première analyse HAADF

3.2.1 Micrographies HAADF

L'acquisition des micrographies HAADF dans le cadre de cette étude fut effectuée avant les acquisitions de spectres VEELS et de clichés CBED, dans l'objectif de contrôler la taille des zones sondées. La figure IV.12 présente des micrographies HAADF des cinq zones où des acquisitions de clichés CBED et spectres VEELS furent effectuées. Les micrographies HAADF permettent de vérifier l'état général du matériau : le contraste homogène sur les feuillets indique une faible proportion d'impuretés et les bords nets des empilements une oxydation limitée des empilements de feuillets de MXène sondés.

Le contraste entre la première zone (figure IV.12.a)) et le vide est faible, comparé aux autres empilements de la figure. Ceci indique donc *a priori* une faible épaisseur. Il ne s'agit cependant pas d'un monofeuillet comme l'indique la zone 0, en bas à gauche de la micrographie, plus fine que la zone sondée. Le contraste est plus fort entre les empilements des autres micrographies et le vide, indiquant des empilements plus épais.

3.2.2 Intensités HAADF relatives des zones sondées

Les micrographies HAADF présentées en figure IV.12 ont été acquises à la suite les unes des autres, sans modifier les paramètres d'acquisition, tels que la taille de sonde ou l'angle de convergence. Dans la série d'acquisitions présentée, seulement le grandissement diffère et celui-ci n'est pas censé modifier l'intensité diffusée à grands-angles. Comme le démontre cependant le début du tableau IV.1, les intensités mesurées dans le vide et diffusées par la peau de carbone sont plus basses dans les deux dernières micrographies que dans les trois premières. Cette diminution de l'intensité résulte ici de la modification du gain et du contraste du système

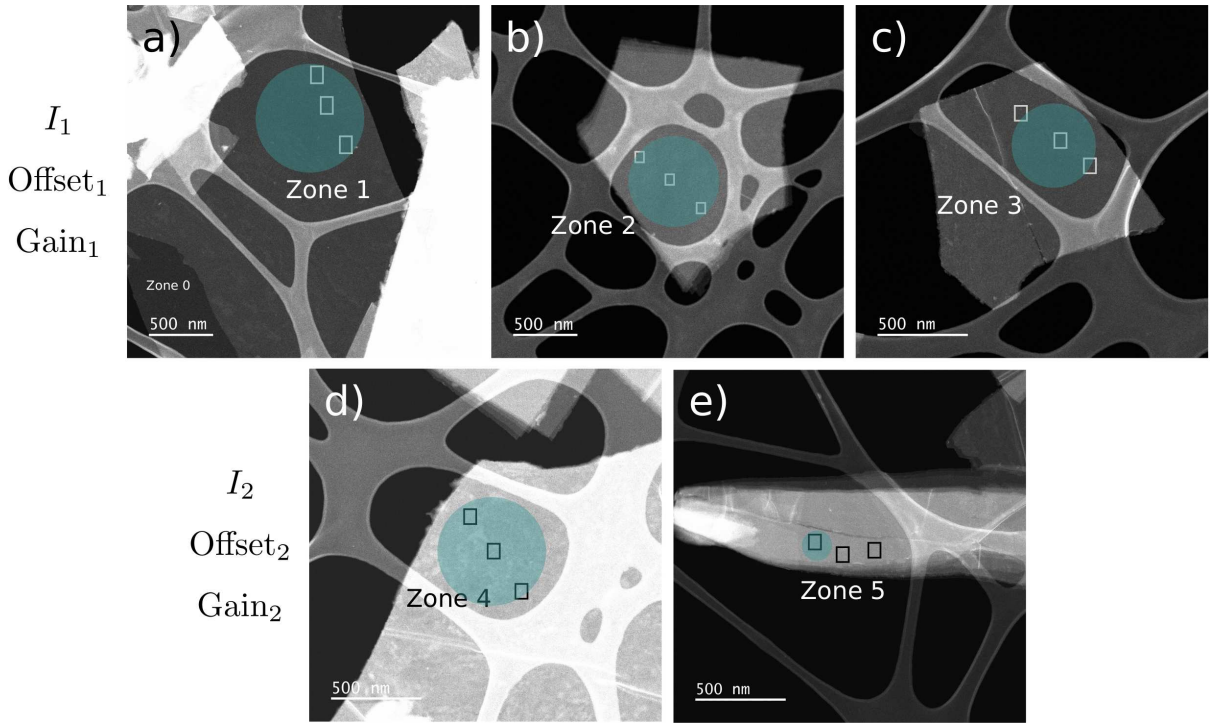


FIGURE IV.12 – Micrographies STEM-HAADF, acquises sur un Themis FEI Z, des cinq zones sondées par EELS et CBED. Les rectangles gris/noirs pointent les zones où les clichés PACBED ont été effectués. Les zones sur lesquelles les spectres EELS furent acquis sont représentées en turquoise.

d'acquisition afin d'éviter de saturer le détecteur pour les échantillons plus épais. L'objectif initial de l'acquisition des micrographies présentées était une simple mise en image des zones observées et non une mesure d'épaisseur précise.

Le signal HAADF est acquis sur un détecteur annulaire à grand-angle. L'intensité I du signal HAADF dans chaque pixel est liée au nombre d'électrons N_{e^-} diffusés dans ce détecteur par la zone de l'échantillon sous le faisceau convergent par la formule simple suivante :

$$I = \text{Offset} + \text{Gain} \times N_{e^-} \tag{IV.5}$$

Le paramètre Offset, ou « décalage du zéro », correspond au signal enregistré dans le vide à cause de l'agitation thermique dans le détecteur HAADF, créant des paires électron-trou. Le Gain, correspond à la sensibilité du détecteur. Les quatrième et cinquième colonnes du tableau IV.1 soulèvent le fait que deux jeux de Gain-Offset ont été utilisés. Dans le premier jeu (trois premières zones), les intensités moyennes mesurées dans le vide et dans la peau de carbone sont respectivement $I_{V,1} = 1730$ et $I_{PC,1} = 3300$ coups. Pour le second jeu, ces valeurs sont de $I_{V,2} = 1680$ et $I_{PC,2} = 2874$ coups.

Afin de comparer les intensités dans ces deux jeux de paramètres, il est nécessaire de déterminer les intensités qui seraient diffusées par les empilements de MXènes $I_{MX,1}$ des zones 4 et

Zone	Condition d'acquisition	$I_{MX,i}$	$I_{V,i}$	$I_{PC,i}$	$I_{MX,1}$	$I_{MX,1} - \overline{I_{V,1}}$	t (nb. feuillets)
1	1	2656	1735	3323	2656	926	x
2	1	13970	1724	3252	3970	2240	$2.42 \times x$
3	1	3526	1731	3325	3526	1796	$1.94 \times x$
4	2	4151	1680	2848	4752	3022	$3.26 \times x$
5	2	7348	1679	2900	10205	8476	$9.15 \times x$

Tableau IV.1 – Intensités HAADF moyennes mesurées dans les zones présentées sur la figure IV.12, ainsi que dans le vide et dans les peaux de carbone de ces micrographies. L'indice i est égal à 1 pour les zones 1, 2 et 3 et il est égal à 2 pour les zones 4 et 5. Pour ces dernières zones, l'intensité est recalibrée en supposant le couple Gain-Offset utilisé pour les trois premières zones. Enfin, à cette intensité recalibrée est soustrait le décalage du zéro et les épaisseurs relatives à l'épaisseur de la zone 1 sont présentées.

5, si les mêmes conditions du premier jeu étaient appliquées. C'est l'objet du système suivant :

$$\begin{cases} I_{PC,1} = \text{Offset}_1 + \text{Gain}_1 \times N_{e^-,PC} \\ I_{PC,2} = \text{Offset}_2 + \text{Gain}_2 \times N_{e^-,PC} \\ I_{MX,1} = \text{Offset}_1 + \text{Gain}_1 \times N_{e^-,MX} \\ I_{MX,2} = \text{Offset}_2 + \text{Gain}_2 \times N_{e^-,MX} \end{cases} \tag{IV.6}$$

$N_{e^-,PC}$ et $N_{e^-,MX}$ sont respectivement les nombres d'électrons diffusés par la peau de carbone et par l'empilement de MXène. Les paramètres Offset_i sont connus et correspondent à $I_{V,i}$, l'intensité mesurée dans le vide avec les conditions d'acquisition i. Le gain Gain_i dans ces conditions d'acquisition est lui inconnu et plus compliqué à déterminer.

Dans le cas présent, à partir de l'intensité diffusée par un empilement de MXènes dans des conditions d'acquisition 2 ($I_{MX,2}$), il est nécessaire de déterminer l'intensité qu'il aurait diffusée dans les conditions 1 ($I_{MX,1}$). Les micrographies en conditions 1 et 2 permettent de mesurer les intensités suivantes : $I_{PC,1}$, $I_{PC,2}$, $I_{V,1} = \text{Offset}_1$, $I_{V,2} = \text{Offset}_2$ et $I_{MX,2}$. Ainsi, le système précédent est un système de quatre équations à 5 inconnues. Il n'est donc pas possible de le résoudre complètement et de déduire la valeur de chacune des variables présentes dans le système, et donc le nombre d'électrons diffusés en chaque zone d'une image. La démarche suivante se focalise donc sur la détermination de l'intensité $I_{MX,1}$. Pour ce faire, des soustractions et divisions des lignes du système précédent donnent :

$$\begin{cases} I_{PC,1} - I_{MX,1} = \text{Gain}_1 \times (N_{e^-,PC} - N_{e^-,MX}) \\ I_{PC,2} - I_{MX,2} = \text{Gain}_2 \times (N_{e^-,PC} - N_{e^-,MX}) \\ \dfrac{\text{Gain}_1}{\text{Gain}_2} = \dfrac{I_{PC,1} - \text{Offset}_1}{I_{PC,2} - \text{Offset}_2} = \dfrac{I_{MX,1} - \text{Offset}_1}{I_{MX,2} - \text{Offset}_2} \\ \dfrac{N_{e^-,PC}}{N_{e^-,MX}} = \dfrac{I_{PC,1} - \text{Offset}_1}{I_{MX,1} - \text{Offset}_1} = \dfrac{I_{PC,2} - \text{Offset}_2}{I_{MX,2} - \text{Offset}_2} \end{cases} \tag{IV.7}$$

En exprimant le Gain_2 en fonction du Gain_1, la première équation devient :

$$\begin{aligned} I_{PC,1} - I_{MX,1} &= \frac{I_{PC,1} - \text{Offset}_1}{I_{PC,2} - \text{Offset}_2}\text{Gain}_2 \times (N_{e^-,PC} - N_{e^-,MX}) \\ &= \frac{I_{PC,1} - I_{V,1}}{I_{PC,2} - I_{V,2}} \times (I_{PC,2} - I_{MX,2}) \\ \Longrightarrow I_{MX,1} &= I_{PC,1} - (I_{PC,2} - I_{MX,2}) \times \left[\frac{I_{PC,1} - I_{V,1}}{I_{PC_2} - I_{V,2}}\right] \end{aligned} \tag{IV.8}$$

Ainsi, pour les micrographies IV.12.d) et IV.12.e), il est possible de déduire les intensités diffusées $I_{MX,1}$ par les empilements considérés en conditions d'illumination équivalentes aux acquisitions des trois premières zones. Ces intensités diffusées en conditions équivalentes pour les cinq zones observées sont présentées au milieu du tableau IV.1.

Les intensités des différentes zones, soustraites du décalage du zéro permettent de déterminer des relations de proportionnalité entre leurs épaisseurs respectives. Ces relations sont présentées dans la dernière colonne du tableau IV.1. Elles sont données relativement à l'épaisseur de la zone 1, celle-ci étant la plus fine des zones sondées d'après l'étude des intensités HAADF. Comme il a été précisé plus haut, deux acquisitions HAADF ont été effectuées respectivement avant les acquisitions EELS et avant les acquisitions PACBED. La même étude sur ces secondes donne les mêmes ratios d'épaisseur entre les différents empilements.

3.2.3 Identification d'un saut d'intensité minimal

Différents empilements de la figure IV.12 présentent des marches d'intensité à leurs bords. Leur étude permet d'évaluer la marche minimale observée sur ces différentes micrographies. La figure IV.13 présente donc à nouveau les micrographies STEM-HAADF de deux zones, le tracé des profils effectués en bordure de ces zones et les profils correspondants sont représentés. Les marches observées dans les profils des micrographies IV.13.a) et IV.13.b) sont peu bruitées. La décomposition du contraste est plutôt bonne, et une certaine statistique finit par se dessiner sur les sauts d'intensité produisant les contrastes observés. Le tableau IV.2 donne les valeurs des intensités relevées sur ces marches, corrigées à l'aide de l'équation IV.8. Ces valeurs quantitatives permettent de repérer un saut d'intensité ΔI minimum récurrent autour de 400 coups. L'étude des différentes marches d'intensité sur toutes les micrographies soulève la présence de quelques sauts d'intensités plus faibles de 250 à 300 coups. Le saut d'intensité minimal mesuré est de 250 coups et un bon nombre de sauts avoisinent les 400 coups. Une moyenne de 300 coups est donc retenue pour les sauts d'intensité. À partir de cette observation, il est donc *a priori* possible de décrire les épaisseurs des zones sondées proportionnellement à un quantum d'épaisseur n.

L'intensité mesurée dans la zone 1, qui ne correspond pas à un monofeuillet, est de 926 coups. Ainsi, il est possible de proposer plusieurs épaisseurs de l'empilement : $x = 5$ feuillets, si le saut d'intensité minimal est pris à 200 coups ; $x = 4$ feuillets, si le saut d'intensité minimal

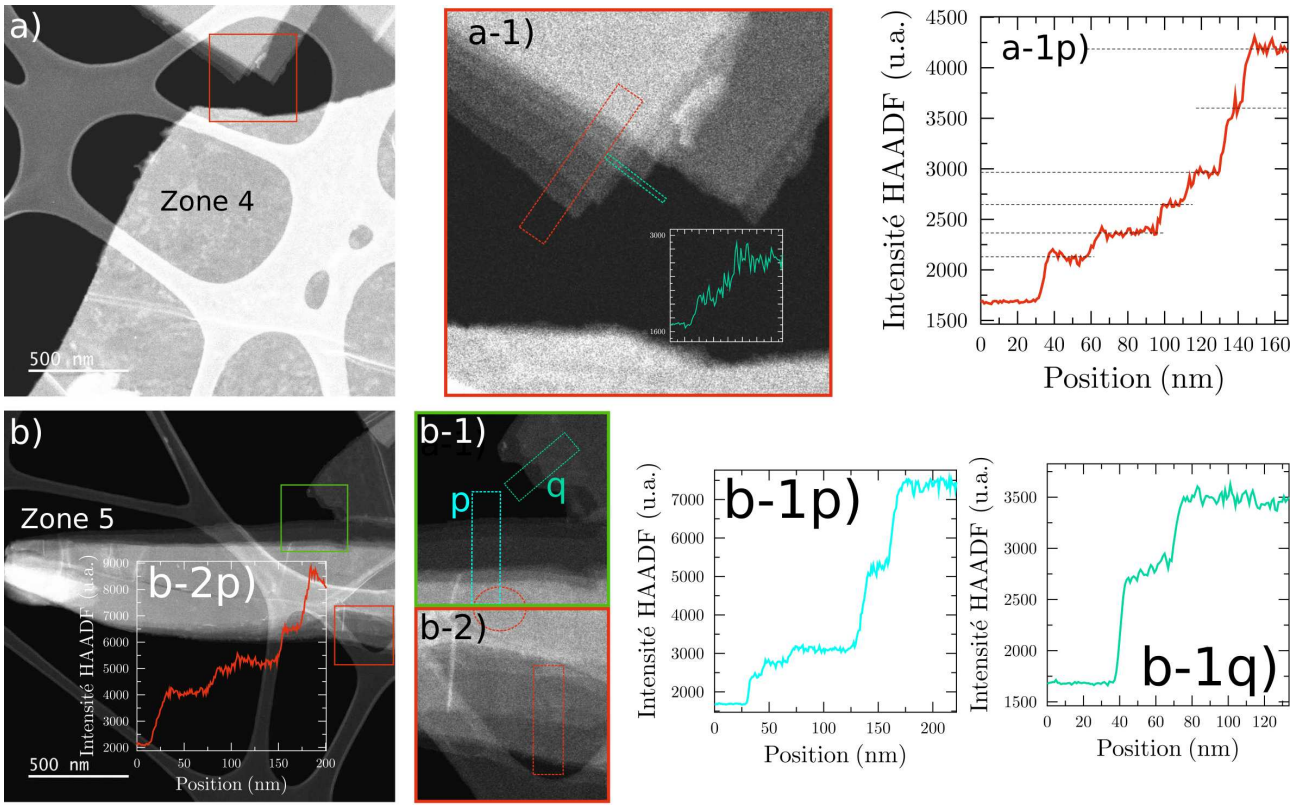


FIGURE IV.13 – a-b) Micrographies STEM-HAADF des zones présentant des marches en bords d'empilements. Les micrographies STEM-HAADF a-1), b-1) et b-2) sont des agrandissements des zones mises en avant sur les micrographies principales notées a) et b). Sur ces agrandissements, le tracé des profils présentés est indiqué.

est pris à 250 coups ; $x = 3$ feuillets, si celui-ci est pris à 300 coups ; $x = 2.5$ feuillets, s'il est pris à 400 coups. Considérer que l'ajout d'un monofeuillet produit un saut de 500 coups ou plus est exclu du fait de l'observation régulière de sauts de 300 à 400 coups. La zone 1 ne correspond donc pas non plus à un bifeuillet. L'étude HAADF permet donc de retenir deux hypothèses principales pour la mesure des épaisseurs des zones sondées :

- **Si** $x = 3$: Les épaisseurs des zones 1 à 5 sont respectivement de 3, 7 (7.26), 6 (5.82), 10 (9.78) et 27 (27.45) feuillets.
- **Si** $x = 4$: Les épaisseurs des zones 1 à 5 sont respectivement de 4, 10 (9.68), 8 (7.76), 13 (13.04) et 37 (36.6) feuillets.

La précision sur ces mesures est fortement entachée par plusieurs phénomènes : le choix de prendre la zone 1 comme référence, une zone fine où l'effet de l'écart-type sur la mesure est plus important qu'à haute épaisseur ; le choix de la valeur du saut d'intensité qui y est lié ; la précision initiale de la mesure, effectuée afin de contrôler la zone sondée uniquement ; la précision intrinsèque à la mesure HAADF. Ces différents effets peuvent expliquer le fait que les relations sur les épaisseurs de la section précédente (tableau IV.1) ne permettent pas de retrouver des valeurs entières pour toutes les zones sondées.

Micrographie	Profil	Intensités (u.a)						
a	1	1750	2300	2700	3100	3500	4150	5100
	Insert	1750	2300	3100				
b	1p	1750	2750	3100	3550	6300	9050	
	1q	1750	3100	3950				
	2	1750	2300	4850	5850	6250	7150	

TABLEAU IV.2 – Intensités des profils des micrographes HAADF de la Figure IV.13 I_{MX_1}, recalculées avec l'équation IV.8.

3.3 Étude d'épaisseur par diffraction en faisceau convergent

3.3.1 Clichés PACBED expérimentaux

La figure IV.14 présente les clichés PACBED acquis sur les cinq zones sondées. Trois clichés ont été acquis par zone, avec le faisceau électronique le plus proche possible de l'axe de zone [001], et sont rapportés sur cette figure. Ligne après ligne, l'intensité diffractée est de plus en plus forte, synonyme d'une augmentation de l'épaisseur en passant de l'empilement correspondant à la zone 1 à l'empilement de la zone 5. Les contrastes ont été adaptés sur les clichés des figures IV.14.4) et IV.14.5).

Afin d'effectuer l'analyse nécessaire pour déduire l'épaisseur des empilements, un choix sur les clichés étudiés a dû être fait. Avec un axe de zone [001] parfait, le cliché CBED doit être le plus symétrique possible, simplifiant la simulation des clichés. Ainsi, les clichés 1c), 2a), 3c), 4b) et 5c) de la figure IV.14 furent considérés pour une étude plus en profondeur, afin de déduire l'épaisseur des empilements correspondants. Il faut remarquer toutefois que les clichés des zones 4 et 5 sont moins symétriques.

Lors de l'analyse, une bande de saturation verticale a été observée, ainsi qu'un étalement du disque direct, lié au *blanking* du faisceau. Les disques impactés par ces effets ne furent pas pris en compte dans le calcul de l'intensité diffusée par la famille $\{hkl\}$. Cet effet est particulièrement marqué sur les échantillons fins. L'analyse a de plus démontré qu'un fond continu non négligeable est présent entre les disques diffractés et impacte fortement l'intensité mesurée dans la famille de disques {100}. La figure IV.15 illustre ces différents effets pour le cliché PACBED IV.14.3c). La bande de saturation ainsi que l'étalement du disque direct sont bien visibles sur les clichés PACBED IV.15.a) et IV.15.d) respectivement. Le fond, représenté en figure IV.15.b) a été moyenné, en dehors des disques, et ajusté par une fonction double lorentzienne. Les profils enregistrés suivant les directions 1 et 2 avant et après suppression du fond sont présentés sur la figure IV.15.c). Le cliché sans le fond est finalement représenté en figure IV.15.d). Ce traitement permet la séparation des disques {100} et du pied du disque direct. Le fond continu a donc été supprimé de cette façon pour les cinq clichés PACBED.

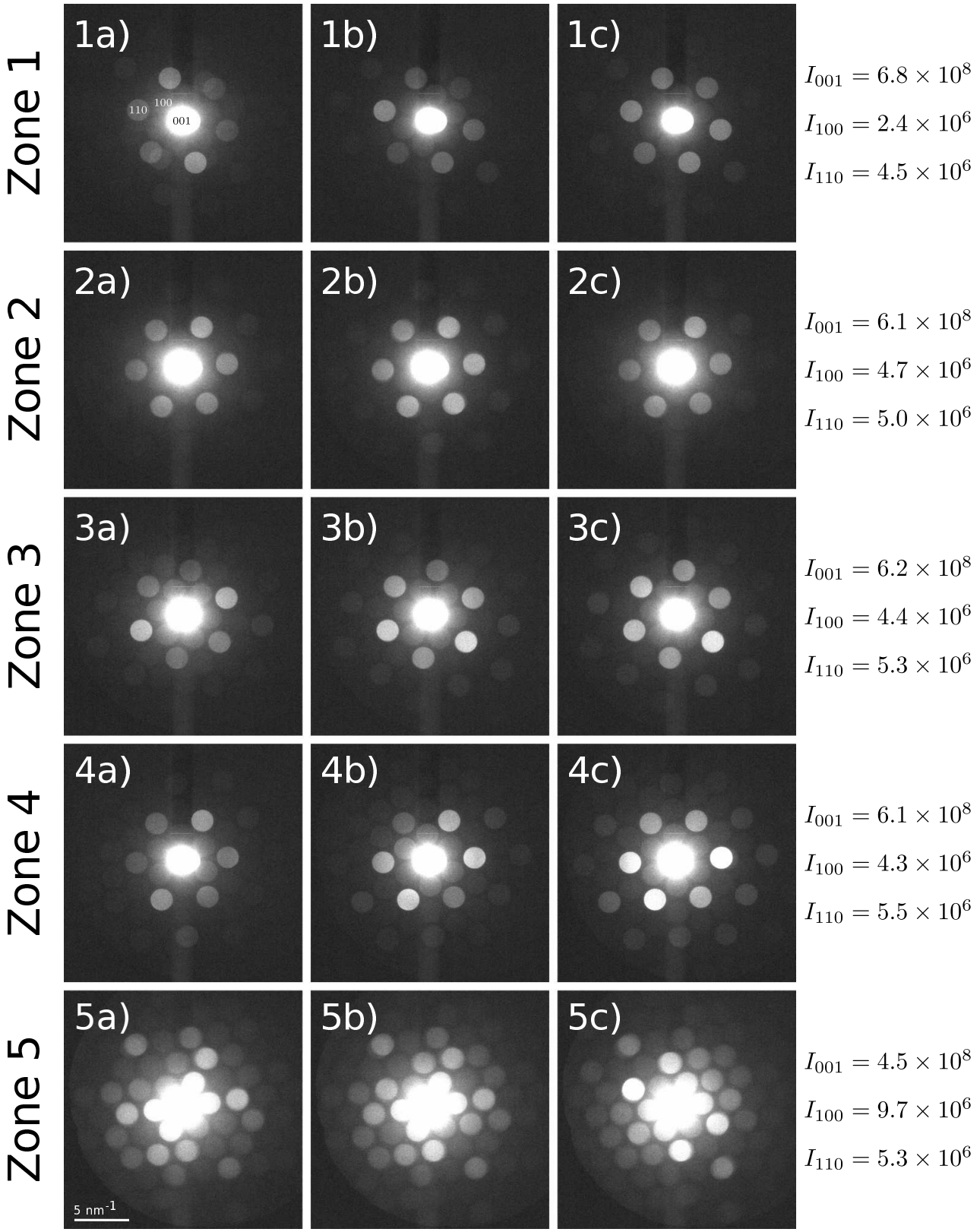


FIGURE IV.14 – Clichés PACBED bruts acquis sur les différentes zones présentées en figure IV.12. L'échelle est présentée sur le cliché 5a). Les intensités moyennes calculées dans les disques direct, {100} et {110} sont présentées à droite et vont dans le sens d'échantillons de plus en plus épais de la zone 1 à la zone 5.

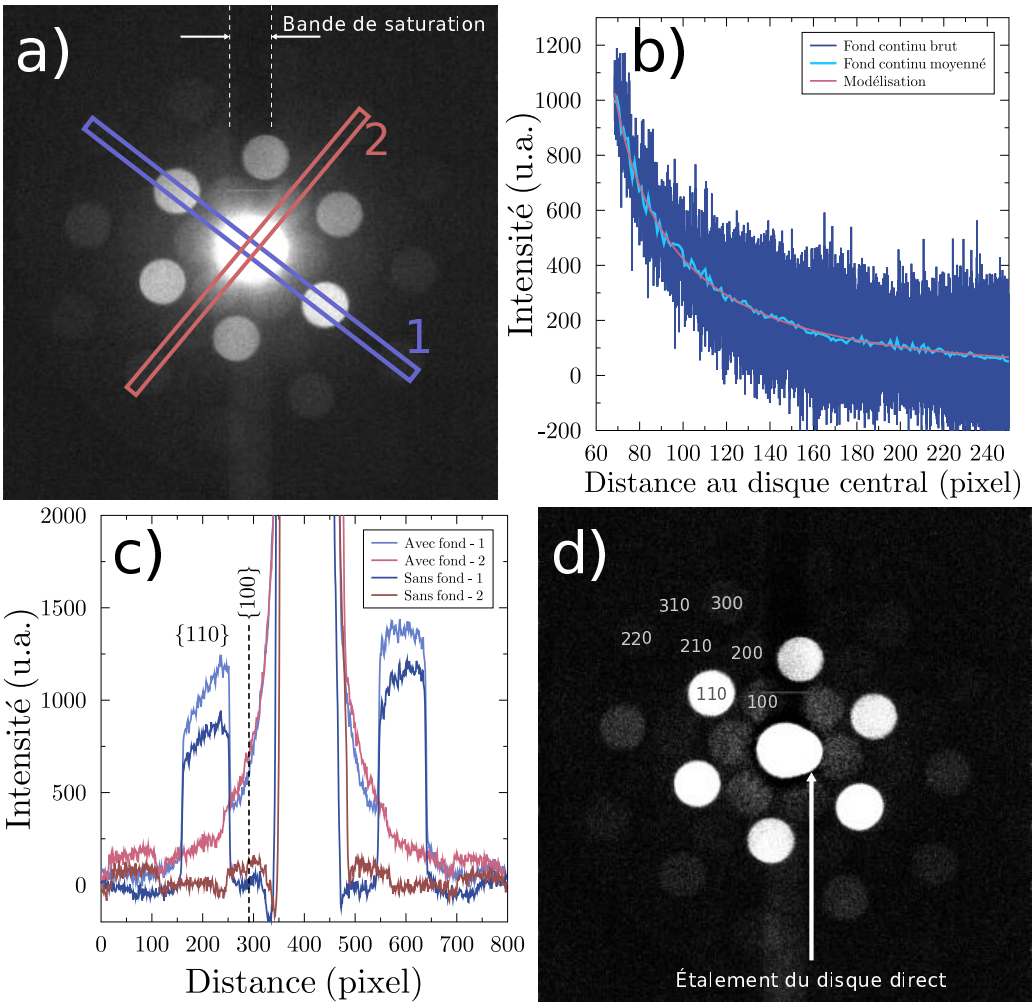


FIGURE IV.15 – a) Cliché PACBED 3c) de la figure IV.14, avec la mise en évidence de la bande de saturation du système d'acquisition et les profils correspondant au graphique c). b) Intensité en dehors des disques en fonction de la distance au spot central sur le cliché (a). c) Profils d'intensité avant et après suppression du fond suivant les directions représentées sur le cliché a). d) Cliché PACBED après suppression du fond inélastique.

Cette séparation apparaît comme nécessaire, car comme le montrent les deux précédentes figures, les intensités dans les disques diffractés sont très faibles, du fait de la faible épaisseur des échantillons sondés. Bien que les familles de disques aux vecteurs de diffraction élevés se distinguent du fond continu, seules les familles de disques {100} et {110} ont une intensité significative et peuvent être différenciées du bruit.

Les rapports expérimentaux $I_{\{100\}}/I_{\{110\}} = \mathrm{A/B}$, furent calculés sur les clichés choisis après soustraction du fond et en omettant les disques impactés par la saturation du système d'acquisition. Les ratios mesurés sont présentés dans le tableau IV.3. Les quatre premières zones présentent des ratios compris entre 0.12 et 0.18. Le rapport mesuré pour la cinquième est de 0.73. Ces valeurs de $I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$ peuvent être interprétées à partir de l'étude théorique précédente sur les clichés PCBED.

Zone	1	2	3	4	5
$I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$	0.12	0.14	0.15	0.18	0.73

TABLEAU IV.3 – Rapports d'intensités expérimentaux $I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$ mesurés dans les clichés CBED enregistrés sur les cinq zones sondées.

3.3.2 Simulations et estimations d'épaisseurs

Les empilements des zones 4 et 5 sont les plus épais, ils sont donc potentiellement les plus adaptés pour effectuer la mesure d'épaisseur. Cette épaisseur s'est malheureusement traduite par une difficulté plus importante à orienter exactement le faisceau en axe de zone [001]. Ainsi, sur la base des cinq zones observées, seulement les trois premières sont retenues pour la comparaison avec des clichés simulés, bien qu'elles correspondent probablement à des échantillons d'une épaisseur inférieure à 10 nm d'après l'étude effectuée en STEM-HAADF.

Les rapports d'intensité A/B mesurés pour ces trois zones sont compris entre 0.12 et 0.15. L'incertitude sur ces rapports est estimée à 0.05. La figure IV.16 reprend les résultats des figures IV.7.c) et IV.7.f). La zone violette horizontale présente l'intervalle auquel correspondent

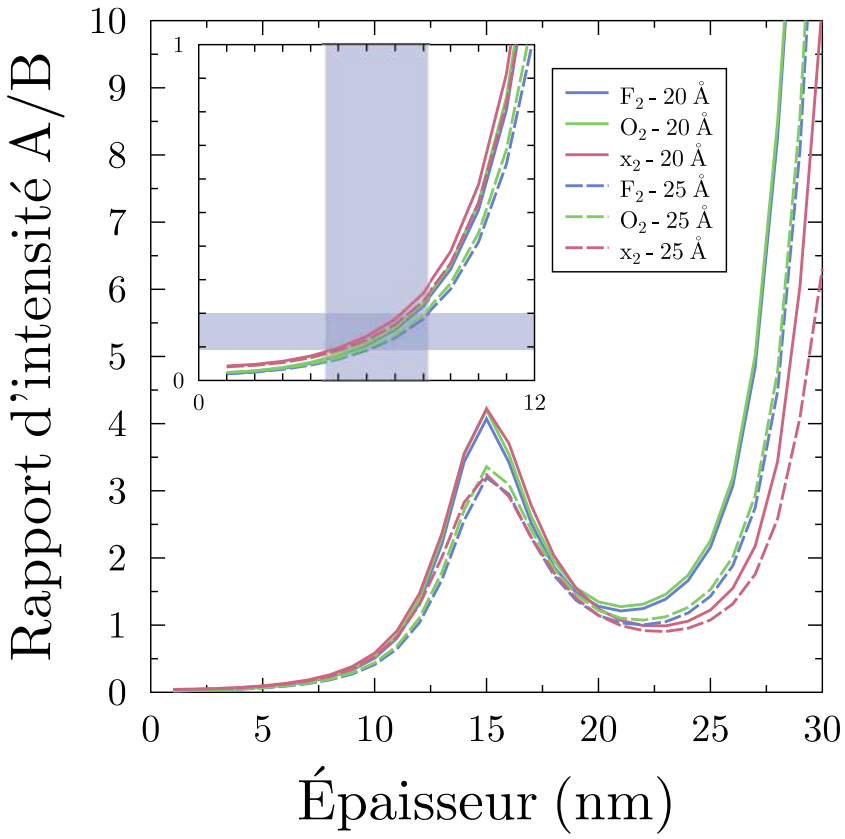


FIGURE IV.16 – Évolution du rapport A/B avec l'épaisseur pour des terminaisons de surface et des distances interfeuillets différentes. Insert : Agrandissement sur l'intervalle $[0, 12]$ nm.

les rapports expérimentaux précédents, en tenant compte de l'incertitude sur ceux-ci. Cet intervalle donne des épaisseurs comprises entre 4.5 et 9.5 nm. Deux cas sont alors possibles :

- Soit la zone 1 est dans cet intervalle, les épaisseurs des zones 2 et 3 doivent alors se situer entre 12 et 22 nm d'après les intensités HAADF. L'analyse théorique précédente place ces dernières zones dans un intervalle très sensible à l'épaisseur de la figure IV.16, avec des ratios $I_{\{100\}}/I_{\{110\}}$ proche de 1. Il devrait donc être facile de distinguer les clichés CBED des zones 1, 2 et 3, en termes d'épaisseur, ce qui n'est pas le cas ici.
- Ainsi, l'hypothèse la plus réaliste consiste à considérer que les épaisseurs des zones 2 et 3 sont dans l'intervalle $[4.5, 9.5]$ nm, donc autour de 7 nm. D'après l'analyse HAADF, l'épaisseur de la zone 1 est alors autour de 3-4 nm.

Cette hypothèse est cohérente avec l'analyse STEM-HAADF. L'analyse combinée de résultats PACBED et STEM-HAADF permet donc d'estimer des épaisseurs sous les 10 nm avec un niveau de confiance acceptable. Ce résultat est d'autant plus surprenant du fait qu'il a été obtenu sur des empilements de feuillets de MXènes, pour lesquels l'arrangement entre ceux-ci, loin d'être idéal, complexifiant l'obtention de signaux satisfaisants. La mesure d'épaisseur par couplage STEM-HAADF et CBED apporte donc des épaisseurs autour de 3 nm pour la zone 1 et de 7 nm pour les zones 2 et 3. Les orientations dans les clichés des zones 4 et 5 rendent difficile l'extraction d'une épaisseur, mais donnent une épaisseur un peu plus importante pour la zone 4 et une épaisseur soit autour de 11 soit de 20-25 nm pour la zone 5, d'après les ratios donnés en figure IV.16. Ce second intervalle semble plus probable au vu de l'analyse STEM-HAADF.

3.4 Mesure de faibles épaisseurs et spectroscopie VEELS

La PACBED apporte une première confirmation des résultats HAADF sur le fait qu'une augmentation d'intensité HAADF de 250 à 300 coups puisse correspondre à l'ajout d'un feuillet de MXène. L'objectif ici est de compléter ces études grâce à la spectroscopie VEELS.

3.4.1 Présentation des données expérimentales

Les acquisitions de micrographies HAADF et de clichés PACBED furent systématiquement complétées par l'enregistrement de spectres VEELS. Ces spectres, acquis dans des conditions identiques, sont présentés en figure IV.17. Une première estimation des épaisseurs des empilements sondés est possible en appliquant la méthode *Log-ratio*, à l'aide du logiciel *GMS3* [2] qui apporte des épaisseurs relatives au libre parcours moyen inélastique de : 0.1, 0.12, 0.1, 0.15 et 0.48 pour les zones 1 à 5 respectivement.

Les épaisseurs des différentes zones relatives à la zone 1 peuvent alors paraître surprenantes au regard des données du tableau IV.1, car elles donnent des épaisseurs très similaires pour les zones 1, 2, 3, voire même 4, ce qui est exclu d'après les contrastes HAADF. Il faut alors noter que

2. https://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software

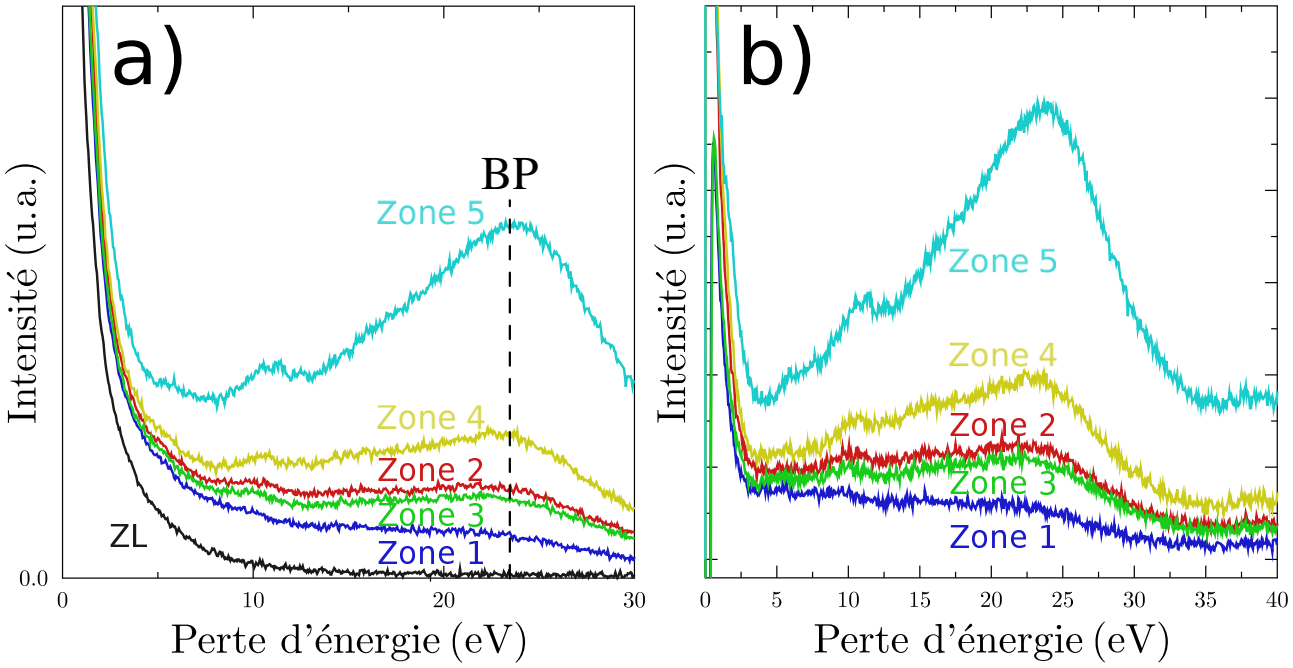


FIGURE IV.17 – a) Spectres de pertes faibles expérimentaux acquis dans les mêmes conditions sur les cinq zones présentées en figure IV.12 et pic élastique acquis dans le vide (ZL, de l'anglais *Zero loss*). b) Les mêmes spectres de pertes faibles après suppression du pic élastique présenté en (a).

le spectre expérimental est coupé à -10 eV et que le plasmon de surface est compris dans le pic élastique, pour le matériau étudié. Ces deux points peuvent influencer grandement l'estimation apportée par la méthode *Log-Ratio*, comme discuté en début de chapitre. Par ailleurs, la mesure d'épaisseur relative est très dépendante de l'extraction du pic élastique (ZL). En retravaillant cette extraction, des valeurs de $^t/_\lambda$ de : 0.04, 0.12, 0.08, 0.15 et 0.25, ont pu être obtenues pour les zones 1 à 5 respectivement. Bien que les résultats soient plus satisfaisants, l'extraction du pic élastique reste un problème, à cause du plasmon de surface. De plus, la valeur du libre parcours moyen λ n'est pas connue et une mesure d'épaisseur absolue n'est pas accessible.

Sur la base de la discussion de la figure IV.4, l'évolution des différentes structures dans les spectres de pertes faibles de la figure IV.17 est cohérente avec l'évolution d'épaisseur attendue. Le poids du plasmon de volume (BP) augmente continuellement des zones 1 à 5 avec les zones 2 et 3 donnant des spectres très similaires. L'invariance de la position du plasmon de volume avec l'épaisseur de l'empilement est par ailleurs confirmée. La sensibilité des intensités dans les spectres de pertes faibles à l'épaisseur apparaît donc très intéressante pour la mesure d'épaisseur de ces échantillons. En effet, cette sensibilité est particulièrement importante pour des empilements composés de peu de feuillets. Une mesure d'épaisseur basée sur cette sensibilité permettrait donc d'identifier aisément des monofeuillets et de les différencier d'empilements composés de plusieurs feuillets.

3.4.2 Comparaison aux simulations et mesure d'épaisseur

Des spectres ont été simulés pour différentes épaisseurs au moyen de l'équation II.11. La figure IV.18.a) rappelle la sensibilité de la pente moyenne du spectre dans l'intervalle [12, 22] eV et sa forte sensibilité à l'épaisseur sous les 10 nm. La comparaison de ces spectres simulés et expérimentaux est présentée figure IV.18.b). Tous les spectres ont été normalisés sur l'intervalle [24, 29] eV. Le seuil Ti-$M_{2,3}$, autour de 40 eV, offre usuellement un bon moyen de normaliser les spectres expérimentaux. Celui-ci est cependant mal décrit dans les simulations, les effets de champs locaux étant négligés [91]. Ce seuil n'est donc pas représenté sur la figure. L'accord entre les spectres expérimentaux et simulés est très bon. En effet, les structures sont reproduites aux bonnes énergies, à l'exception de la structure à 5 eV identifiée comme étant une transition interbande relative aux terminaisons de surface [25, 75] et de la position du plasmon de volume dans le cas de l'échantillon le plus épais, indiquant des feuillets plus rapprochés d'après l'étude théorique de ce chapitre.

La qualité de l'accord entre les spectres expérimentaux et théoriques permet d'estimer graphiquement les épaisseurs des zones 1 à 5 autour de 3, 7, 7, 12 et à plus de 30 nm respectivement. L'augmentation de l'épaisseur se traduit par des spectres simulés plus proches entre et donc plus difficiles à discerner les uns des autres. L'incertitude sur les mesures d'épaisseur grandit donc lorsque l'épaisseur des empilements augmente. L'épaisseur d'un monofeuillet étant proche du nanomètre, les épaisseurs en nombre de feuillets sont en très bon accord avec celles mesurées par l'analyse couplée des micrographies HAADF et des clichés PACBED.

Afin de rendre la mesure plus quantitative, les erreurs quadratiques moyennes entre chaque spectre expérimental et les spectres simulés pour des épaisseurs allant jusqu'à 100 nm ont été calculés. Cette erreur en fonction du nombre de feuillets est présentée en figure IV.18.c). L'épaisseur des empilements est simplement donnée par la valeur du nombre de feuillets minimisant l'erreur. Pour les faibles épaisseurs, le minimum de la courbe est étroit et la mesure d'épaisseur est précise, comme dans le cas de la zone 1. À plus hautes épaisseurs, la sensibilité est amoindrie, plusieurs épaisseurs apportent des spectres proches du spectre expérimental et le minimum s'étale. La précision de la mesure dépend donc fortement de l'épaisseur.

Pour les quatre premières zones, la méthode « EELS-Kröger » quantitative permet à nouveau de déduire des épaisseurs de 3, 7, 7 et 12 feuillets. Dans le cas de la dernière zone, l'écart avec les spectres simulés est trop important, l'énergie du plasmon de volume étant mal décrite. L'accord entre les valeurs trouvées pour des épaisseurs inférieures à 10 nm, et celles déduites des intensités HAADF (3, 7 et 6 nm pour les zones 1 à 3) est alors assez remarquable. Les différentes techniques de microscopie électronique en transmission s'accordent donc pour les mesures d'épaisseur effectuées. L'approche consistant à comparer de façon quantitative les spectres EELS avec des simulations semble ainsi très pertinente pour une détermination quantitative du nombre de feuillets dans un empilement d'épaisseur faible. Cette méthode est par ailleurs très simple à mettre en œuvre une fois le calcul de fonction diélectrique obtenu.

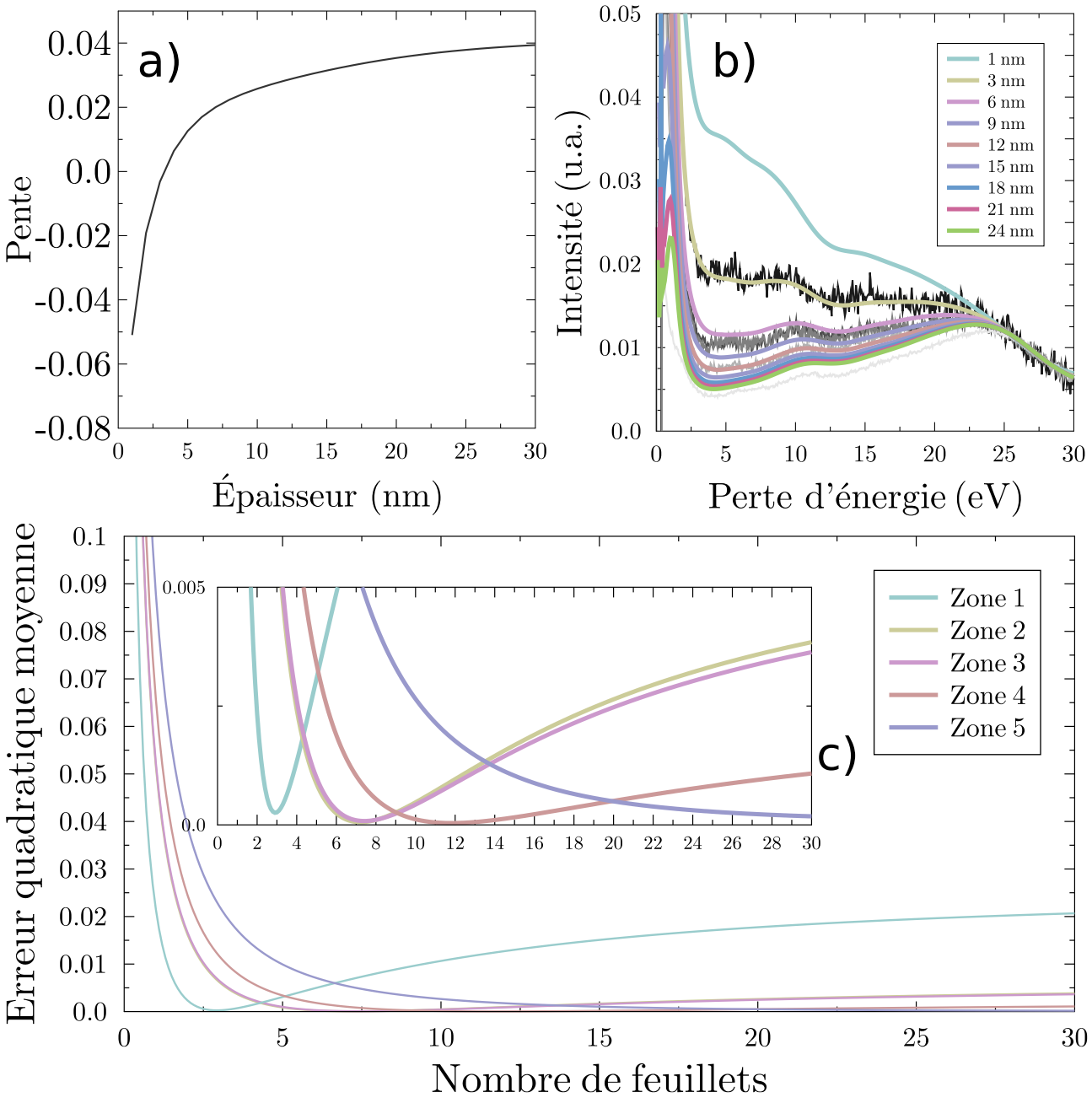


FIGURE IV.18 – a) Pente moyenne des spectres de pertes faibles simulés avec des terminaisons (OH) sur l'intervalle $[12, 22]$ eV. b) Comparaison des spectres simulés (couleurs) avec les spectres expérimentaux dont le pic élastique a été soustrait (dégradé du noir au gris clair de la zone 1 à la zone 5). Les spectres sont normalisés sur l'intervalle $[24, 29]$ eV. c) Erreur quadratique moyenne mesurée entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés pour différentes épaisseurs. L'épaisseur est ici donnée en nombre de feuillets plutôt qu'en nanomètres. Insert : agrandissement sur l'intervalle $[0, 30]$ eV.

4 Conclusions

Dans ce chapitre, les possibilités de caractérisation d'empilements de feuillets de MXène $Ti_3C_2T_x$ ont été abordées par une combinaison de techniques de microscopie électronique en transmission associant STEM-HAADF, PACBED et spectroscopie EELS dans les pertes faibles. Il s'agissait de proposer des approches permettant la détermination du nombre de feuillets dans un empilement et d'analyser d'éventuelles modifications de la distance moyenne entre les feuillets. Ces questionnements s'avèrent complémentaires des informations obtenues plus classiquement en diffraction électronique qui permettent de caractériser les désorientations entre feuillets, l'oxydation de ceux-ci ou bien la présence d'autres phases.

Les simulations de clichés PACBED et de spectres VEELS ont montré la grande complémentarité entre ces deux approches. La première, peu sensible à la fonctionnalisation des feuillets et à la distance moyenne entre les feuillets, permet une mesure robuste d'épaisseur d'empilements au-delà de 7 nm, *i.e.* de 7 feuillets. La seconde, plus sensible à la fonctionnalisation de surface, est appropriée à la détermination d'épaisseurs d'empilements inférieures à 10 nm. Par ailleurs, la position en énergie du plasmon de volume est également sensible à la distance moyenne entre feuillets dans un empilement, offrant une information très complémentaire à celle obtenue en diffraction. Ces deux techniques ont pu être utilisées pour valider l'analyse des variations d'intensité STEM-HAADF en termes du nombre de feuillets sondés, offrant une mesure d'épaisseur rapide. Par ailleurs, si l'approche PACBED nécessite un grand soin dans l'acquisition des données, celle proposant une comparaison entre spectres VEELS et simulations associées est relativement simple à mettre en œuvre, une fois la réponse diélectrique du système calculée, par DFT dans le cas présent.

Le dernier chapitre de ce manuscrit aborde la caractérisation d'un composite complexe, formé du MXène $Ti_3C_2T_x$ comme support pour un catalyseur. Pour celle-ci, certaines conclusions des deux chapitres précédents ont pu être reprises. En plus de répondre à l'objectif d'étude de matériau, le dernier chapitre apporte donc une illustration des caractérisations apportées dans le manuscrit.

Chapitre V

Caractérisation d'un composite $Ti_3C_2T_x$/Co-LDH

Ce dernier chapitre aborde une étude effectuée en collaboration avec l'institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers, l'IC2MP [143]. À travers l'exemple du couplage du MXène $Ti_3C_2T_x$ avec un composé hydroxyde double lamellaire à base cobalt, cette étude illustre l'utilisation qui peut être faite du marqueur apporté par le seuil K du carbone discuté au chapitre III, ainsi que la complémentarité des techniques de caractérisation en TEM.

1 Éléments de contexte

1.1 Les MXènes pour la catalyse

Dans le domaine de l'électrocatalyse, les MXènes présentent des propriétés prometteuses pour des applications du type pile à combustible, électrolyseurs ou bien des batteries métal-air [165]. Ils ont donc été envisagés pour la catalyse de réactions de dégagement de l'hydrogène [48, 51, 166, 167, 168, 169, 170] ou de photocatalyse [171] par exemple. Un article de revue récent apporte une vision d'actualité sur la possibilité d'utilisation de plusieurs MXènes en tant que phase active pour des réactions appliquées à la production d'énergie [172]. La production de tels catalyseurs représente un intérêt impératif pour démocratiser des énergies propres et renouvelables dans la future grille énergétique [173].

Bien qu'ils présentent de bonnes propriétés catalytiques pour certaines réactions, les MXènes seuls sont généralement pas ou peu actif pour la réaction de dégagement de l'oxygène. Néanmoins, la nature bidimensionnelle du matériau et les nombreux points d'ancrage apportés par les groupements terminaux lui confèrent respectivement une grande surface spécifique et la possibilité d'une bonne dispersion de la phase active sur le MXène. Ces propriétés démontrent l'intérêt que le matériau apporte en tant que support d'espèces électroactives. La synthèse du MXène ayant lieu en solution, son mélange avec la phase active est simplifié.

À nouveau, le MXène $Ti_3C_2T_x$ reste le plus étudié pour ces applications. Sa bonne conduc-

tivité électronique implique un transfert de charge facilité qui n'entrave pas la cinétique de la réaction. Son caractère 2D et la présence des groupements terminaux discutés au paragraphe précédent s'ajoutent à cette bonne conductivité et justifient l'engouement de cette phase en tant que support pour des phases actives. Pour la réaction de dégagement de l'oxygène (OER), ce MXène a par exemple été étudié comme support pour différentes phases actives : MOF (de l'anglais *Metal-organic framework*) [174] ; NiCoS [175] ; CoP [176] ; Co/N-CNT [177] ; borures de cobalt [178] ; boîtes quantiques [179, 180] ; hydroxyde double lamellaire de ferrures de nickel [181]... L'association des MXènes avec des phases actives pour la catalyse constitue une thématique de recherche très dynamique dans le domaine des MXènes. À titre d'exemple, une revue très récente présente les différentes phases actives qui ont été mélangées avec le $Ti_3C_2T_x$ pour la production d'hydrogène pour laquelle l'OER est impliquée [182]. L'objectif est d'utiliser des éléments plus abondants afin de remplacer les oxydes de métaux nobles, typiquement le ruthénium et l'indium, qui sont utilisés à l'heure actuelle comme catalyseurs de la réaction de production d'oxygène.

1.2 Hydroxyde double lamellaire et performances

Pour des applications en lien avec l'électrolyse de l'eau, le consortium Institut P'/IC2MP s'est intéressé à la préparation d'un composite, constitué du MXène $Ti_3C_2T_x$ et d'une phase active à base cobalt, afin de former un catalyseur pour cette réaction de dégagement de l'oxygène. Comme il sera abordé dans la sous-section suivante, cette phase a été identifiée comme un hydroxyde double lamellaire de cobalt (Co-LDH, de l'anglais *Layered double hydroxide*). La structure cristalline générale des hydroxydes doubles lamellaires est représentée en figure V.1 [183].

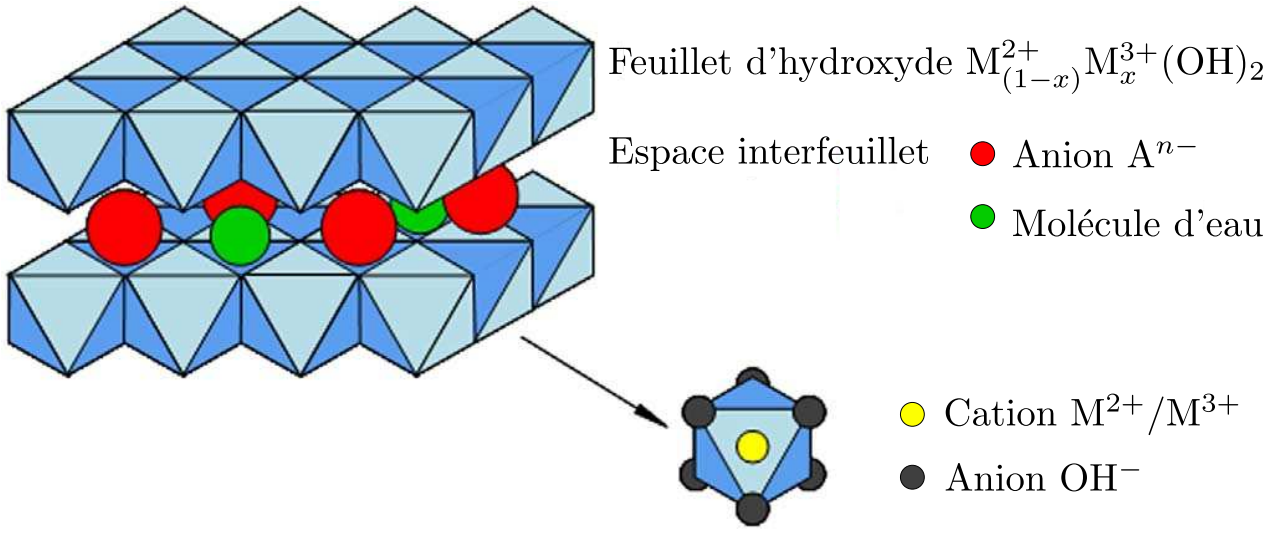


FIGURE V.1 – Représentation schématique de la structure d'un hydroxyde double lamellaire. Figure issue de la référence [183].

La possibilité de modifier les anions dans cette structure, la flexibilité sur la composition ou la biocompatibilité rendent les hydroxydes doubles lamellaires intéressants pour diverses applications telles que la catalyse, le médical ou dans le domaine de l'environnement [184]. Le lecteur particulièrement intéressé par ces composés peut se référer à des articles de revue plus récents ou plus complets, tel que l'article de J. Yue [185].

1.3 Synthèse des analyses macroscopiques

Les LDH sont des phases actives connues pour être efficaces dans la réaction de dégagement de l'oxygène [186, 187, 188, 189]. Le Co-LDH étant peu, voire pas conducteur, l'associer avec le $Ti_3C_2T_x$ permet d'optimiser ses propriétés catalytiques pour l'OER via l'augmentation du transfert de charge grâce à la conductivité électronique du MXène. Un composé hybride avec ces deux dernières phases a donc été synthétisé à l'IC2MP. Les synthèses du MXène $Ti_3C_2T_x$ isolé, de la phase cobalt isolée et du composé hybride Ti_3C2T_x@Co-LDH, ainsi que les analyses par microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction des rayons X, spectroscopie XPS ou Raman, sont détaillées dans la référence [143]. Ces analyses, brièvement abordées ici, associées aux caractérisations des propriétés électrochimiques du composé, ont notamment permis :

- d'identifier une phase Co-LDH formée en présence de MXène ;
- de mettre en évidence un fort recouvrement du MXène par le catalyseur ;
- de démontrer les bonnes performances du composite pour la catalyse de la réaction de dégagement de l'oxygène.

Les figures V.2.a-b) présentent les diffractogrammes acquis sur la phase MAX Ti_3AlC_2, sur le MXène issu de son exfoliation et sur le composé cobalt synthétisé avec et sans présence du MXène. L'analyse de ces diffractogrammes souligne l'exfoliation totale de la phase MAX. Le MXène semble bien conservé lors de la synthèse de la phase cobalt et aucune phase secondaire indiquant une oxydation partielle du MXène n'apparaît. De plus, la présence du MXène lors de la synthèse du composé cobalt par voie polyol semble favoriser la formation de la phase Co-LDH. Le diffractogramme (2) de la figure V.2.b) démontre la coexistence de cette dernière et du MXène dans le composite.

Les micrographies SEM du $Ti_3C_2T_x$ avec et sans le composé cobalt sont présentées sur les figures V.2.c-h). Les micrographies V.2.c) et V.2.d) du $Ti_3C_2T_x$ sans la phase active montrent la morphologie 2D du MXène avec la microstructure attendue après une synthèse avec l'exfoliant LiF+HCl. Les micrographies suivantes présentent le composé hybride à plusieurs grandissements. À faible grandissement (e), l'empilement de feuillets de MXène est enveloppé dans une matrice du composé cobalt réparti en agrégats poreux en sa surface. Ces agrégats de phase cobalt sont en contact les uns aux autres, et forment un réseau. La couverture de cette phase sur les surfaces du MXène est presque totale. Les micrographies à grandissement plus élevé apportent des informations sur la microstructure de la phase cobalt, qui apparaît constituée

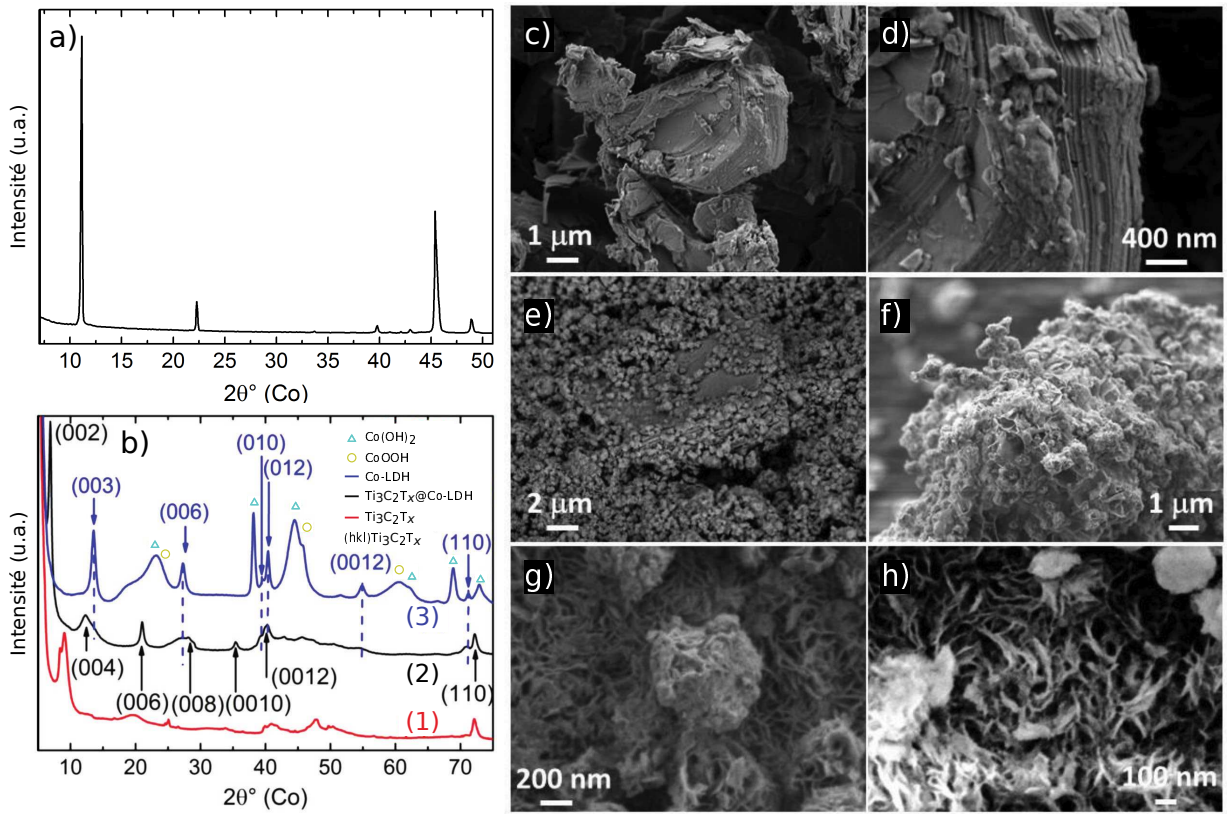


FIGURE V.2 – Diffractogrammes a) de la phase Ti_3AlC_2 et b) des phases $Ti_3C_2T_x$, cobalt et hybride $Ti_3C_2T_x$-Co acquis avec une source à radiation Co-K_α. Micrographies SEM c-d) du $Ti_3C_2T_x$ et e-h) du composé hybride $Ti_3C_2T_x$@Co-LDH pour divers grandissements.

de petites sphères poreuses et sous forme de feuillets. L'analyse chimique disponible en SEM a de plus permis de mettre en évidence la répartition du titane et du cobalt, sous-tendant une couverture assez uniforme du MXène par le Co-LDH.

Les dernières techniques de caractérisation apportent des analyses sur de grandes échelles, mais moyennées sur plusieurs empilements. La connaissance à des échelles plus fines de l'état de surface du MXène et de son oxydation est peu abordée dans l'étude de composés hybrides, bien que ces paramètres structuraux jouent un rôle fondamental sur ses propriétés. Dans ce contexte, la microscopie électronique en transmission permet d'une part de travailler à l'échelle de l'empilement de feuillets isolé jusqu'au monofeuillet et sur une résolution spatiale très fine, et d'autre part de caractériser ces effets structuraux. De plus, bien que les techniques à plus grandes échelles permettent de confirmer la conservation du MXène et la formation d'un composé cobalt, elles apportent peu d'informations sur les interactions entre le MXène et ce dernier. Un objectif majeur des observations TEM fut donc l'étude de l'interaction entre les deux composés à une échelle plus fine que celle des techniques précédentes. Enfin l'utilisation d'un microscope électronique en transmission permet de confirmer la nature de la phase cobalt supposée par les précédentes méthodes de caractérisation.

2 Étude de la synergie des composés par TEM

2.1 Arrangement du composé hybride

Les techniques de diffraction d'électrons en faisceau parallèle et de spectroscopie VEELS permettent de sonder la cristallographie et la structure électronique du composé, sur une échelle globale. Les conclusions générales obtenues suite aux analyses mentionnées précédemment peuvent donc être étayées par l'étude des signaux acquis avec ces méthodes, en s'intéressant ici à l'échelle du feuillet ou de l'empilement de feuillets individuel.

2.1.1 Conservation de l'intégrité du MXène

Une première observation fondamentale a consisté à vérifier la conservation de l'intégrité du MXène lors de la synthèse de la phase cobalt. La figure V.3 revient donc sur ce point et présente des micrographies de différentes zones de l'échantillon, les clichés de diffraction acquis sur ces zones, ainsi que les pertes faibles enregistrées sur celles-ci. Les trois zones présentées correspondent au MXène proche de la phase Co-LDH, à la phase Co-LDH seule et au MXène seul. Ce dernier présente cependant des contrastes plus complexes que l'empilement de feuillets de la zone 1, signe d'une perturbation plus importante.

Les micrographies V.3.a), V.3.c) et V.3.e) montrent que plusieurs phases coexistent bien après la synthèse de la phase cobalt, attestant la formation d'un matériau composite. L'empilement de feuillets présenté sur la micrographie a), en zone 1, possède des bords nets et un contraste homogène. L'empilement sondé présente donc *a priori* une bonne qualité cristalline, ceci est confirmé par le cliché de diffraction parfaitement hexagonal et sans dédoublement de tâches de diffraction de la figure V.3.b). De plus, sur ce cliché de diffraction, aucun anneau de diffraction attribuable au TiO_2, signe de l'oxydation du $Ti_3C_2T_x$, n'est constaté, ce qui confirme donc l'absence d'oxydation du MXène.

La micrographie de la seconde zone, figure V.3.c), présente une structure filamenteuse, et est identifiée à la phase Co-LDH. Le cliché de diffraction correspondant, figure V.3.d) présente des anneaux de diffraction non attribuables au MXène. Il faut noter une évolution de la structure de l'échantillon lors de l'observation à la fois en imagerie et en diffraction, notamment constatée après l'acquisition de pertes de cœur, qui augmente de façon drastique la dose électronique.

La troisième zone est identifiée comme un empilement de feuillets de MXènes. Les irrégularités en bords d'empilement et le contraste sur celui-ci, observés en figure V.3.e), indiquent une moins bonne qualité cristalline que l'empilement de la zone 1. Cette observation est confirmée par la diffraction électronique. L'échantillon présente un anneau de diffraction continu avec certaines tâches plus intenses, *i.e.* une texture de fibre. Une orientation [001] est commune entre les feuillets, mais différentes rotations existent entre ceux-ci à des échelles très locales. La structure cristalline est donc plus perturbée que sur la première zone.

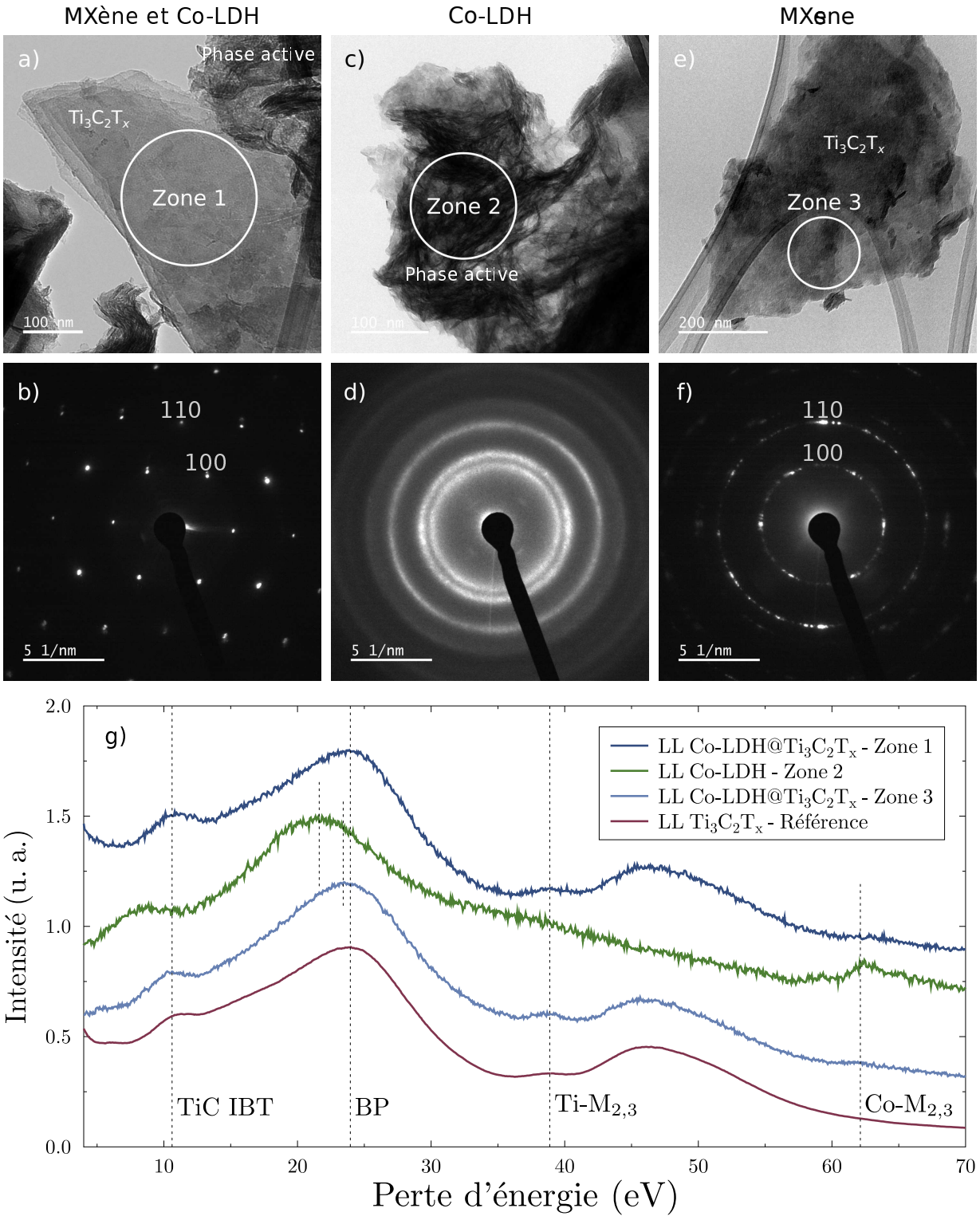


FIGURE V.3 – a), c) et e) micrographies TEM de différentes zones observées du composé Co-LDH@$Ti_3C_2T_x$. b), d et f) clichés de diffractions filtrés en énergie acquis sur les zones présentées au-dessus de chacun des clichés. g) Pertes faibles enregistrées sur ces différentes zones comparées aux pertes faibles mesurées sur un échantillon de $Ti_3C_2T_x$ de référence.

Les spectres de pertes faibles des différentes zones sont comparés à un spectre de référence de $Ti_3C_2T_x$, synthétisé par voie LiF+HCl, sur la figure V.3.g). Cette figure démontre que les zones 1 et 3 sont bien identifiables au MXène $Ti_3C_2T_x$ du point de vue de la structure électronique. De plus, l'observation du spectre VEELS enregistré sur la zone 2 montre l'absence du seuil Ti-$M_{2,3}$, autour de 45 eV, et donc l'absence de titane et la présence de cobalt, avec le seuil Co-$M_{2,3}$ entre 60 et 65 eV. Ce seuil, bien qu'assez faible est aussi observé sur les spectres VEELS des zones 1 et 3, ce qui atteste la présence d'atomes de cobalt dans ces zones, soit sous forme d'ions intercalés, soit sous forme de Co-LDH en surface. Notons de ce point de vue que le léger décalage du plasmon de la zone 3, qui contient plus de cobalt que la zone 1, est cohérent d'après les résultats du chapitre IV, avec un accroissement local de l'espacement interfeuillet, probablement dû à l'intercalation d'ions cobalt.

L'absence de seuil Ti-$M_{2,3}$ sur le spectre VEELS de la phase Co-LDH confirme que ce composé n'est pas supporté par un empilement de feuillets de MXène. Ceci amène la question de l'interaction des feuillets de MXène avec le composé. Celle-ci est non-uniforme après la synthèse, qui peut produire des zones singulières riches en chacune des phases. Les feuillets en cœur de la microstructure observée en SEM ne sont probablement pas en contact avec le Co-LDH et peuvent présenter un enrichissement limité en cobalt apporté majoritairement par des ions lors de la synthèse. La concentration en ions et l'interaction avec la phase Co-LDH peuvent alors s'intensifier pour les feuillets les plus proches des surfaces de cette structure.

Les échantillons TEM sont obtenus en broyant les échantillons observés par SEM, puis en les dispersant sur une grille de microscopie. Les échantillons déposés sur cette grille sont donc composés d'un mélange continu entre les feuillets en cœur de la structure des empilements et les feuillets proches des surfaces, ainsi que de Co-LDH, toujours en surface des MXènes ou bien désolidarisés par la préparation d'échantillon pour la microscopie en transmission. Ces remarques justifient l'observation de composés si divers sur la grille de microscopie.

2.1.2 Confirmation de la nature de la phase cobalt

Une analyse des anneaux de diffraction a été menée sur la phase cobalt, sur une zone similaire à la seconde zone de la section précédente, présentée en figure V.3.c). Des effets d'irradiation électroniques ayant été constatés lors de cette précédente observation, une nouvelle zone fut choisie en contrôlant l'irradiation électronique. Les conditions d'observation furent donc limitées aux conditions d'acquisition de micrographies à faible grandissement, de clichés de diffraction et de spectres VEELS.

La micrographie de la figure V.4.a) montre la même structure en feuillets que la zone 2 de la figure V.3.c). Le cliché de diffraction, figure V.4.b), avant l'irradiation par l'acquisition de seuils à haute énergie, présente cependant moins d'anneaux et des anneaux plus diffus que le cliché de diffraction de la figure V.3.b). Ce résultat confirme l'irradiation électronique constatée lors des observations précédentes. Le profil de la figure V.4.b), présenté en figure V.4.c), permet de

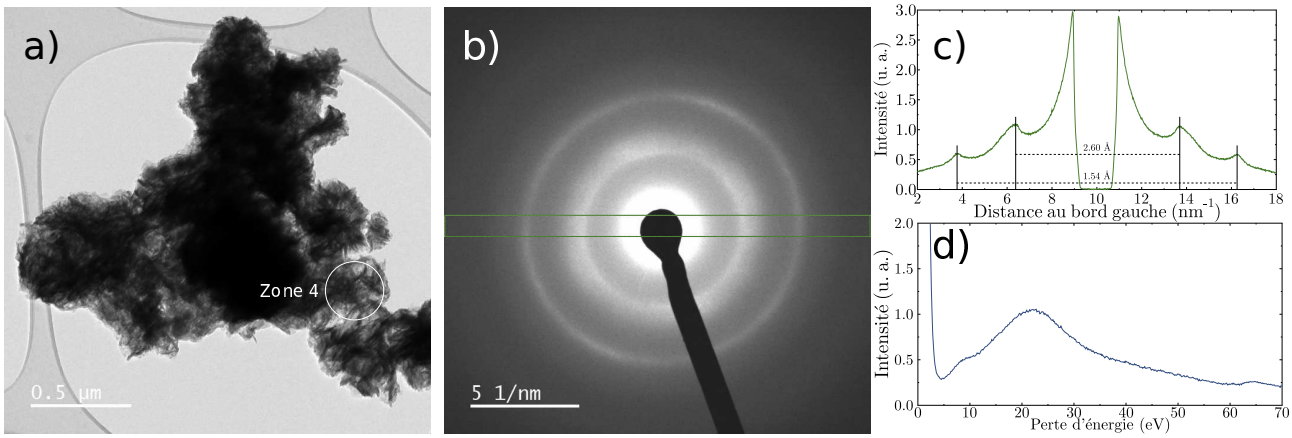


FIGURE V.4 – a) Micrographie de la phase cobalt, b) cliché de diffraction filtré en énergie acquis sur la zone 4, c) profil du cliché de diffraction correspondant au profil tracé sur en (b) et d) spectre VEELS enregistré sur la même zone 4.

mesurer des distances interréticulaires caractéristiques de la phase cobalt avant irradiation, et donc correspondant à la phase sondée par les différentes techniques de caractérisation utilisées à l'IC2MP. Les deux distances interréticulaires calculées sont de 2.67 Å et 1.57 Å. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées sur une étude TEM similaire d'une phase Co-LDH [188]. De plus, elles correspondent aux distances interréticulaires des familles de plans [012] et [110] mesurées par DRX dans l'étude présentée ici : $d_{012}^{\mathrm{LDH}} = 2.60$ Å et $d_{110}^{\mathrm{LDH}} = 1.54$ Å. L'analyse du cliché de diffraction permet donc à nouveau de confirmer la nature d'hydroxyde double lamellaire du composé cobalt.

Le spectre de pertes faibles obtenu sur la même zone est présenté en figure V.4.d). Ses structures diffèrent des structures observées pour la phase cobalt en figure V.3. La première à 10 eV est plus proche du plasmon et moins intense, de la même façon, le seuil Co-$M_{2,3}$ est moins marqué lorsque la phase n'a pas encore subi d'irradiation électronique. L'analyse de la structure électronique supporte les conclusions de l'analyse par diffraction : les structures cristallographique et électronique du composé cobalt sont modifiées par l'irradiation électronique. La dernière section de ce chapitre abordera la question de l'irradiation.

2.2 Apport de la spectroscopie EELS dans les pertes de cœur

L'analyse des clichés de diffraction a permis de confirmer la nature du composé cobalt. Avec la spectroscopie VEELS, il est montré que ce composé est sensible au faisceau d'électrons et évolue vers la phase présentée dans la zone 2 de la figure V.3. Ces dernières remarques poussent vers l'étude des pertes de cœur pour étudier la structure électronique à l'échelle de la liaison chimique dans les composés étudiés. Celle-ci sera donc abordée dans l'observation du composé Co-LDH@$Ti_3C_2T_x$ dans un premier temps, puis das le cas du composé Co-LDH isolé à la fin de cette sous-section.

2.2.1 Au cœur des feuillets - Seuils C-K

Les seuils K du carbone obtenus sur les trois zones sont présentés sur la figure V.5.a). La comparaison du seuil de la zone 1 avec la référence montre que les différentes structures, nommée A à D, au C-K sont retrouvées, ce qui est prévisible du fait de la qualité cristalline du MXène. Il faut toutefois notifier la différence d'intensité et de forme de la première structure, A. D'après l'étude du troisième chapitre de cette thèse, une telle modification est révélatrice de modifications de la chimie en surface. Une légère modification de ce marqueur est cohérente avec l'hypothèse d'une insertion d'ions cobalt entre les feuillets. Cette modification est suffisamment douce pour laisser les structures à hautes énergies intactes. Ainsi, dans le composite formé, la structure électronique du MXène est modifiée du fait de l'interaction avec les cations de cobalt issus du processus de synthèse. Cette synergie entre les deux phases a été proposée comme un élément clé expliquant le bon comportement électrochimique du composite.

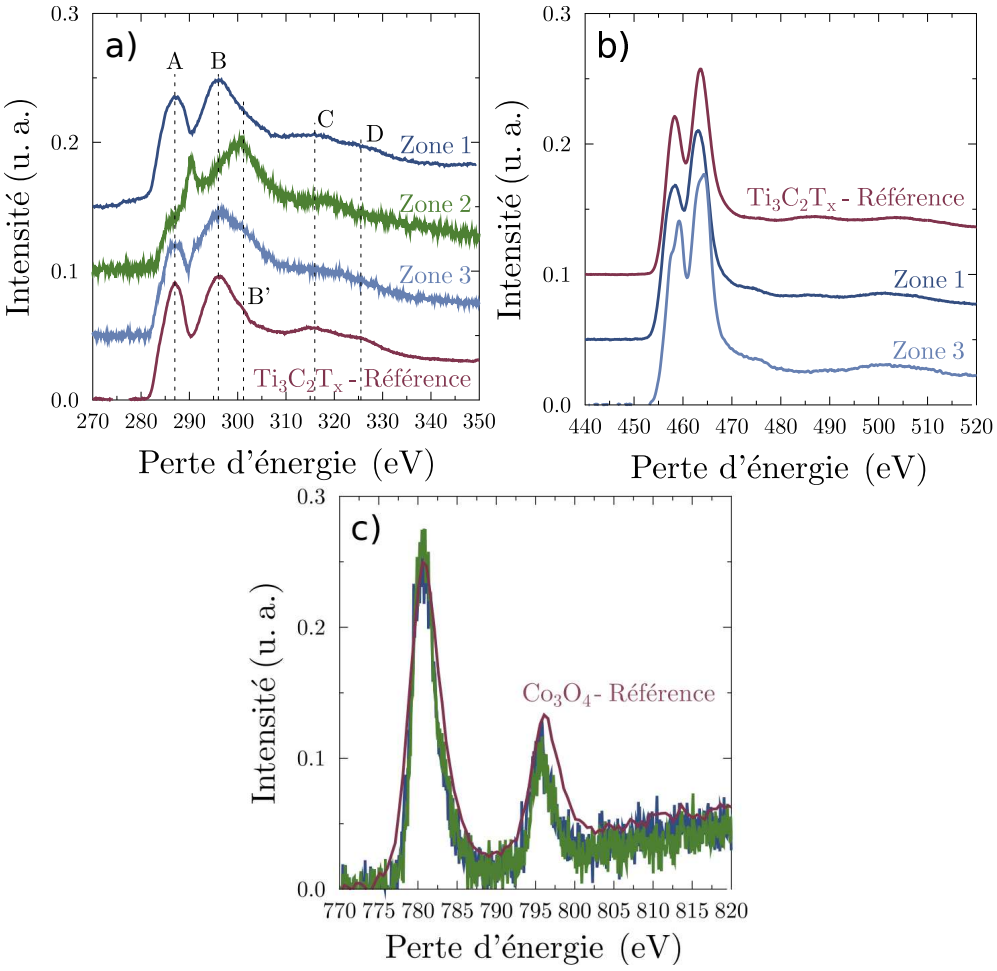


FIGURE V.5 – Seuils a) C-K, b) Ti-$L_{2,3}$ et c) Co-$L_{2,3}$ enregistrés sur les différentes zones de la figure V.3. Ces seuils sont comparés à des seuils de référence du MXène $Ti_3C_2T_x$ pour les deux premiers et du Co_3O_4 [190] pour le seuil $L_{2,3}$ du cobalt.

Le seuil C-K correspondant à la zone 3 démontre une modification plus importante de la cristallographie à l'échelle du feuillet. Une décroissance plus importante de la structure A est observée, mais s'accompagne cette fois-ci d'un élargissement et d'une déstructuration des pics à plus hautes énergies, identifiés comme étant garant de l'intégrité dans le volume du feuillet de MXène. Notons par ailleurs que ces modifications au seuil C-K n'apportent pas une profonde perturbation de la structure électronique de l'empilement sondé, comme en attestent les pertes faibles présentées en figure V.3.g). Le léger décalage vers les basses énergies observé au plasmon de volume pour cette troisième zone est de plus cohérent avec l'expansion locale de l'espace interfeuillet, comme discuté au chapitre IV, dû à l'insertion d'ions cobalt. Cette zone qui contient donc une quantité de cobalt plus importante que la première démontre une modification plus importante de la structure cristalline, ce qui est cohérent avec les observations effectuées en diffraction électronique.

2.2.2 En surface de feuillets - Seuils Ti-$L_{2,3}$

Deux atomes de titane sur trois sont en surface des feuillets dans le $Ti_3C_2T_x$, voir par exemple le modèle structural de la figure III.4 du chapitre III ainsi que sa description. De fait, l'étude des seuils Ti-$L_{2,3}$ apporte une part d'information sur la chimie en surface de feuillets individuels. Comme pour le seuil $M_{2,3}$ dans les pertes faibles, aucun seuil $L_{2,3}$ du titane n'est observé dans le composé cobalt, *i.e.* dans la zone 2 de la figure V.3, ce qui confirme à nouveau que celui-ci est autoporté sur la peau de carbone. Les seuils enregistrés sur les zones 1 et 3 sont donc présentés en figure V.5.b).

Le seuil Ti-$L_{2,3}$ acquis sur la zone 1 est proche du seuil de référence, malgré un élargissement notable des raies L_2 et L_3. Pour la seconde zone, un dédoublement des structures L_2 et L_3 est observé, révélateur d'une modification de la structure électronique du MXène. À nouveau, cette modification va dans le sens des résultats obtenus par diffraction électronique et en spectroscopie VEELS et au seuil C-K. Ces différentes observations soutiennent le fait qu'une modification de la structure électronique a lieu. Les spectres VEELS et la diffraction ont démontré que cette modification n'est pas due à une oxydation du MXène. La modification de la structure électronique observée est donc bien révélatrice de modifications de liaisons chimiques dans le composite $Ti_3C_2T_x$@Co-LDH.

2.2.3 Dans la phase cobalt - Seuils C-K et Co-$L_{2,3}$

Le seuil K du carbone acquis sur la zone 2 est très différent d'un seuil typique acquis sur un empilement de feuillets de $Ti_3C_2T_x$. La première structure est très étroite, ce qui est cohérent avec des niveaux électroniques de types moléculaires [191]. Cette identification du carbone comme composé d'une molécule dans la phase Co-LDH renforce les analyses XPS précédentes, qui proposent qu'un acétate soit la charge négative qui compense la charge positive dans l'hydroxyde double lamellaire de cobalt.

La figure V.5.c) compare les seuils $L_{2,3}$ du cobalt acquis sur les zones 2 et 3 au seuil obtenu dans une phase Co_3O_4 [190]. D'après ces derniers seuils, il est probable que la structure sondée présente des atomes de cobalt dans un état d'oxydation proche de ce qui est trouvé dans le Co_3O_4, *i.e.* de $^8/_3$. Cet état d'oxydation n'est pas celui attendu dans du Co-LDH, qui serait plus proche du Co^{2+} au repos. Les seuils présentés ont cependant été enregistrés après l'acquisition de spectres de pertes faibles et de cœur. Comme il a été discuté sur les spectres VEELS, un effet important d'irradiation au faisceau électronique sur la structure du composé cobalt est donc attendu. La section suivante aborde donc cette question de l'effet d'irradiation électronique sur le Co-LDH isolé.

3 Stabilité sous le faisceau de la phase Co-LDH

La stabilité du composé cobalt sous le faisceau électronique a été étudiée à travers l'acquisition de seuils Co-$L_{2,3}$ successifs. Une première série d'acquisitions d'une micrographie, d'un cliché de diffraction et d'un spectre VEELS a été effectuée. En utilisant les mêmes conditions d'acquisition, un seuil Co-$L_{2,3}$ a été enregistré. Une augmentation progressive de la focalisation du faisceau a alors été effectuée pour se rapprocher des conditions d'illumination utilisées pour l'acquisition des spectres de cœur présentés précédemment. Une seconde série d'acquisition avec micrographie, cliché de diffraction et spectre VEELS fut effectuée après les seuils Co-$L_{2,3}$. Enfin, la zone sondée a été irradiée à nouveau dans les conditions d'acquisition de cœur sur une durée prolongée avant d'enregistrer une dernière série. La figure V.6 présente les évolutions des différents signaux au cours de l'irradiation électronique.

Modification de microstructure

L'observation des micrographies V.6.a) et V.6.b) démontre une forte modification de la structure du composé. Celle-ci évolue d'une structure filamenteuse à une structure en petits composés aux dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette modification de la microstructure fut observée dans le cas de la zone 2 de la figure V.3 et à plusieurs reprises durant les observations en TEM sur ces échantillons.

Évolution au seuil Co-$L_{2,3}$

L'observation de l'évolution de la microstructure ne suffit pas pour interpréter la modification de phase en termes de cristallographie et de structure électronique. La spectroscopie permet de s'intéresser aux effets de la modification de phase sur la structure électronique. L'environnement chimique des atomes de cobalt est différent dans la phase Co-LDH de la phase Co_3O_4. Le seuil Co-$L_{2,3}$ doit donc évoluer au cours de l'irradiation, c'est cette évolution qui est illustrée en figure V.6.c). Tous les spectres présentés correspondent à une acquisition de trente secondes. Le seul paramètre modifié est la focalisation du faisceau : des conditions d'illumination pour

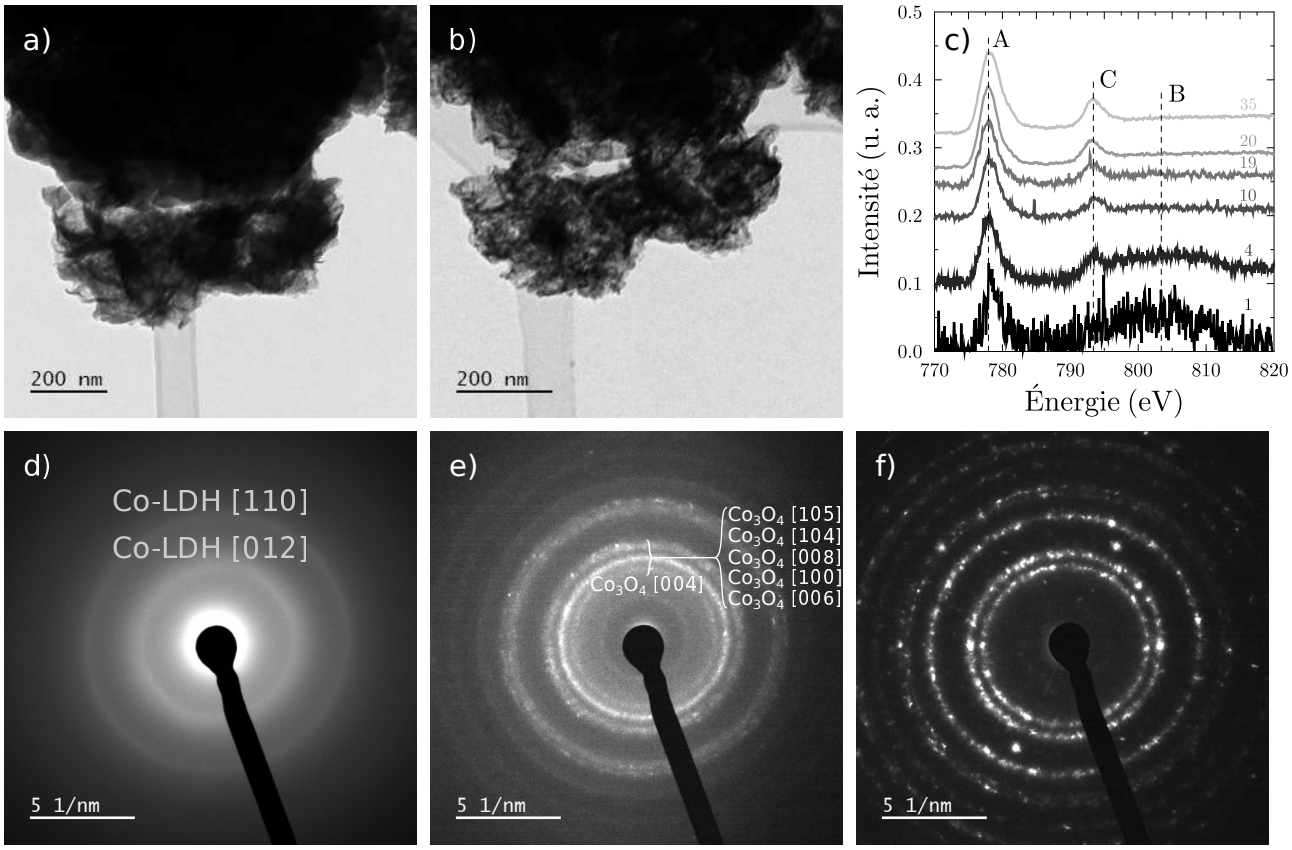


FIGURE V.6 – a-b) Micrographies TEM démontrant l'évolution de la structure du composé avant et après irradiation. c) Seuils Co-$L_{2,3}$ acquis au cours de l'irradiation du composé, par ces mêmes acquisitions. Les chiffres correspondent aux numéros d'acquisition de chaque spectre. d-f) Évolution du cliché de diffraction acquis sur la zone présentée en a) lors de l'irradiation électronique.

les micrographies, clichés de diffraction et spectres VEELS pour le spectre 1 à un faisceau en bordure de diaphragme d'entrée du spectromètre pour les dernières acquisitions.

Le premier spectre présente un rapport signal sur bruit non suffisant pour une étude précise de ses structures fines. Cependant, la structure A apparaît clairement, ainsi qu'une seconde B très large est centrée autour de 804 eV. La structure C, autour de 792 eV dans les spectres de Co-$L_{2,3}$ présentés précédemment, n'apparaît pas sur ce premier spectre. Le faisceau fut faiblement focalisé pour l'acquisition des trois prochains seuils, dont le dernier (4) est représenté. Une évolution continue du premier au quatrième seuil est observée, indiquant une transformation de phase continue. Sur ce second seuil représenté, la structure C à 792 eV apparaît et l'intensité de la structure B diminue.

Pour les acquisitions 10 à 19, le faisceau fut presque totalement focalisé pour étudier l'effet d'une forte irradiation. La structure C se précise et la structure B tend à disparaître. Enfin, les dernières acquisitions furent effectuées avec un faisceau focalisé jusqu'à la zone sondée. Les seuils Co-$L_{2,3}$ rejoignent alors les seuils présentés dans la section précédente, potentiellement identifiables à une phase proche de la phase Co_3O_4.

Évolution de la structure cristalline

Cette dernière possibilité est confirmée par la diffraction d'électrons, qui permet d'étudier les modifications de cristallographie. Comme l'attestent les clichés présentés en figure V.6.a) à V.6.c), il y a bien une modification cristalline du composé observé sous le faisceau. Les deux anneaux diffus initiaux se scindent en plusieurs anneaux distincts et des anneaux moins intenses apparaissent à plus bas et plus hauts vecteurs d'ondes diffusés.

La prolongation de la durée d'irradiation produit une intensification des tâches de diffraction et affaiblit le contraste en anneau : la phase cristallise sous le faisceau. La nature filamenteuse et désordonnée de la phase initiale ne permet cependant pas une cristallisation homogène et les orientations préférentielles de la nouvelle phase se retrouvent tout de même sur un anneau de diffraction. Plusieurs tentatives d'identification du composé ont été effectuées à l'aide du logiciel *JEMS*. La phase qui présente le meilleur accord avec les clichés de diffraction en anneaux expérimentaux est à nouveau le Co_3O_4. Cette observation, associée au fait que les seuils Co-$L_{2,3}$ soient proches de ceux enregistrés dans cette phase supportent l'idée que l'irradiation de la phase Co-LDH produit la formation de la phase Co_3O_4.

4 Conclusions

Dans l'étude présentée, l'apport de la microscopie électronique en transition a permis dans un premier temps de confirmer les observations réalisées à plus grande échelle. La conservation de la structure du MXène dans le composite est confirmée par l'analyse TEM. Cette confirmation est toutefois nuancée par l'étude du marqueur développé dans le chapitre III. Deux types d'empilements de MXènes présentent des contrastes différents sur les micrographies, et une qualité cristalline variable est révélée par la spectroscopie et la diffraction. Une possibilité est que ces empilements correspondent à des empilements plus ou moins proches de la surface de la structure observée en SEM. Les défauts structuraux ne sont pas le fait d'un phénomène d'oxydation et permettent d'agir comme points d'ancrage pour la phase active de la catalyse. Ils renforcent donc l'activité catalytique du composé. Par ailleurs, ces résultats montrent que même pour des feuillets peu endommagés, la chimie de surface est affectée du fait de l'interaction avec certains éléments de la phase active. L'étude démontre donc une utilisation concrète que peut apporter le seuil C-K en tant que marqueur dans l'étude des MXènes.

En plus de confirmer la conservation du MXène et d'apporter des éléments sur l'origine de la synergie entre les deux phases, l'analyse a permis de confirmer la nature de la phase cobalt. Bien que l'irradiation la dégrade rapidement, des conditions d'acquisition contrôlées ont permis d'une part de mettre en évidence ce phénomène d'irradiation et d'autre part d'identifier la phase Co-LDH, à nouveau grâce à une combinaison des techniques de diffraction et de spectroscopie EELS. Le seuil C-K acquis sur la phase cobalt confirme de plus la présence d'une molécule carbonée dans la phase, ce qui renforce l'hypothèse d'ions acétate dans la structure.

Conclusion générale

Les empilements de feuillets de MXènes sont des systèmes complexes qui jouissent d'une grande diversité du fait de paramètres structuraux ajustables, que ce soit : à l'échelle du feuillet avec la chimie des octaèdres, leur épaisseur intrinsèque ou la chimie en surface des feuillets et entre ceux-ci ; ou à l'échelle de l'empilement de feuillets avec la distance entre ceux-ci et le nombre de feuillets constituant l'empilement. Ces paramètres structuraux peuvent être modifiés par le choix de la phase précurseur au MXène, des conditions d'exfoliation, ainsi qu'à travers des traitements post-synthèses. Les effets de ces paramètres sur les propriétés des MXènes sont importants, leur caractérisation est donc fondamentale dans l'étude de ces composés.

Le travail présenté se focalise sur la caractérisation de ces paramètres structuraux dans des MXènes à base de carbures de titane, majoritairement dans le $Ti_3C_2T_x$, par microscopie électronique en transmission. Cette technique présente en effet plusieurs avantages. Elle permet tout d'abord de choisir visuellement l'empilement de feuillets que l'on va étudier et donc de choisir sa morphologie et son épaisseur estimée. De plus l'ensemble des informations sur la structure cristalline et la structure électronique sont accessibles par diverses techniques dans un microscope électronique. Bien qu'usuellement la diffraction soit utilisée pour obtenir des informations globales sur un échantillon, telles que son orientation ou son état d'oxydation, les méthodes quantitatives permettent de remonter à des paramètres structuraux très fins. À sa façon, la technique de spectroscopie EELS fournit aussi des informations collectives sur l'échantillon, à travers les pertes faibles, et permet en même temps une étude à l'échelle de la liaison chimique, dans les pertes de cœur. L'objectif fondamental du travail présenté fut donc de coupler ces techniques avec des simulations pour apporter des éléments permettant la caractérisation d'empilements de feuillets.

La spectroscopie EELS dans le domaine des pertes de cœur, couplée aux simulations DFT s'est avérée particulièrement pertinente pour des études à l'échelle du feuillet au sein d'un empilement donné. En particulier, il a été possible de montrer que le seuil K du carbone se présente comme un indicateur intéressant, qui permet de découpler les perturbations en surface des feuillets qui affectent principalement le premier pic à ce seuil, des perturbations dans le volume du feuillet qui affectent la totalité du seuil. Ces résultats ont été utilisés pour mettre en évidence la perturbation de la structure électronique de feuillets de $Ti_3C_2T_x$ induite par une impureté adsorbée en surface. Ils ont par ailleurs été mis en pratique pour caractériser le rôle de divers milieux exfoliants sur la quantité de défauts induite au sein des feuillets. De façon un peu paradoxale, les seuils associés aux éléments en surface des feuillets se sont révélés être

des sondes moins directes de tels effets. En revanche, des expériences environnementales ont permis de montrer leur intérêt potentiel dans l'étude de phénomènes d'absorption de molécules en surface des feuillets. Par ailleurs, l'étude des mêmes seuils K dans le Ti_2CT_x démontre une sensibilité accrue aux effets de surface du seuil K du carbone. Les divers résultats présentés convergent sur l'observation que le seuil K de l'élément X est porteur d'informations multiples. Ceci peut être relié à sa position, à la fois dans les couches d'octaèdres et proche des surfaces.

D'une façon complémentaire aux phénomènes locaux discutés précédemment, une caractérisation à l'échelle de l'empilement de feuillets a été menée. Un tel objectif requiert l'utilisation de techniques sensibles à des effets d'épaisseur tels que la microscopie STEM-HAADF, la diffraction électronique en faisceau convergent ou la spectroscopie EELS dans le domaine des pertes faibles. Sur la base de simulations, il a été possible de mettre en évidence la complémentarité entre la CBED et la spectroscopie EELS pour de telles analyses. Ainsi, le signal CBED est très peu sensible aux effets de surface et de distance entre les feuillets. La mesure d'épaisseur étant théoriquement possible à partir de 7 nm, la diffraction en faisceau convergent apparaît comme très robuste pour cette mesure. Par ailleurs, la spectroscopie VEELS est plus sensible aux effets de population en surface et de distances entre les feuillets. En particulier, le décalage du plasmon de volume peut être utilisé pour analyser des variations locales d'espacement interfeuillets au seuil d'un empilement. Cette information s'avère très complémentaire à celle obtenue en diffraction. En outre, la spectroscopie VEELS s'avère très sensible à l'épaisseur pour des empilements constitués de moins d'une dizaine de feuillets. Pour peu qu'un calcul de réponse diélectrique satisfaisant pour la description du matériau soit disponible, il devient alors possible de déterminer une telle épaisseur de façon raisonnable. La spectroscopie VEELS et la CBED ont ainsi été utilisées pour corroborer les informations déduites d'intensités HAADF, cette technique étant sans doute la plus simple à mettre en œuvre. L'utilisation couplée de ces trois méthodes permet donc de déterminer dans son ensemble l'architecture d'un empilement : un cliché de diffraction révèle la désorientation entre les feuillets ; la distance entre les feuillets peut être étudiée à partir de l'énergie du plasmon de volume ; l'utilisation couplée de l'imagerie STEM-HAADF avec les techniques de diffraction en faisceau convergent ou de spectroscopie VEELS permettent de déduire une mesure simple de l'épaisseur.

Enfin, une partie des résultats précédents a été réinvestie dans l'étude d'un système complexe, un composite Ti_3C_2@Co-LDH à visée applicative dans le domaine de la catalyse de la réaction de dégagement d'oxygène. Au-delà de l'analyse du catalyseur en lui-même et de sa nature, qui ont nécessité de s'intéresser à des problématiques d'irradiation électronique, le seuil K du carbone du MXène a pu être utilisé comme marqueur d'une altération de la surface de certains feuillets dans le composite. Il a également été possible de mettre en évidence des feuillets présentant des défauts dans leur volume par ce même marqueur. Ces signaux ont été proposés comme des éléments clés permettant d'expliquer la synergie entre le catalyseur et le MXène support soit du fait d'interactions de surface soit par le biais de défauts dans les feuillets servant de points d'ancrage aux sites catalytiques.

Les travaux de thèse présentés mêlent résultats expérimentaux et analyses par simulations. Les simulations de structure électronique, et de spectres EELS qui en découlent, ont négligé les forces intermoléculaires, de type van der Waals par exemple. La prise en compte de ces phénomènes est en principe nécessaire pour obtenir une bonne description des effets d'interaction entre les feuillets. Dans l'optique d'une description structurale la plus précise possible, il devrait de plus être envisagé d'ajouter diverses espèces chimiques entre les feuillets telles que des molécules d'eau, des ions ou bien des molécules plus complexes. Ne serait-ce que pour l'eau, la prise en compte de ces forces intermoléculaires est indispensable pour atteindre une reproduction fidèle du système expérimental. Une perspective dans la poursuite de ces travaux sur les questions de structure cristalline, de structure électronique et de spectroscopie EELS serait donc d'inclure ces interactions dispersives pour étudier de tels effets. La prise en compte de celles-ci pourrait par exemple s'avérer indispensable, au même titre que la prise en compte de la chimie interfeuillets, pour une meilleure description des spectres de pertes de cœur dans le système Ti_2CT_x.

Une seconde perspective concerne les opportunités qu'offre l'EELS en mode environnementale pour l'étude des phénomènes d'absorption en surface des feuillets comme l'a montré l'étude présentée sous atmosphère d'éthanol effectuée dans le cadre de cette thèse. L'analyse de ces données a mis en évidence une sensibilité de la structure électronique, sondée au voisinage de certaines terminaisons de surface, à l'insertion de molécules. La compréhension de tels mécanismes pourrait s'avérer très intéressante dans l'analyse des potentialités du MXène en tant que capteur de gaz. Par ailleurs, des marqueurs identifiés dans cette thèse pourraient être réutilisés. Premièrement, un décalage du plasmon observé dans les pertes faibles pourrait être interprété comme une augmentation de la distance entre les feuillets du fait de l'insertion de molécules. Deuxièmement, l'insertion de molécules non carbonées permettant d'utiliser le seuil K du carbone pour la détection de perturbations de surface induites par la présence d'une espèce chimique intercalée. Enfin, l'insertion de molécules non oxygénées ou non fluorées pourrait être mise en évidence par une analyse aux seuils de ces terminaisons de surface.

Enfin, une motivation majeure du travail présenté fut l'étude des populations en surface des feuillets, un domaine très important et incontournable dans l'étude des matériaux bidimensionnels. Dans le cas particulier des MXènes, ces groupements terminaux se répartissent aux surfaces lors de la synthèse en solution. Le contrôle de ceux-ci est alors complexe et requiert des traitements postérieurs à la synthèse, tels que des recuits par exemple, qui donnent en général un mélange de groupements en surfaces. La synthèse récente de MXènes par l'utilisation d'acide de Lewis ouvre de nouvelles portes pour la caractérisation de ces composés en donnant un accès à des systèmes modèles présentant une population de surface unique. L'étude de tels systèmes serait sans doute intéressante pour asseoir le rôle précis de chaque type de terminaison sur la structure électronique des feuillets.

Annexes

Annexe A

Formalismes pour la spectroscopie EELS

1 Pertes de cœur et théorie de Bethe

L'approche de H. Bethe [192, 85] considère la diffusion d'une particule incidente par un atome cible de masse M, de numéro atomique Z et dans un état initial $|\Psi_i\rangle = |\phi_1^i \dots \phi_p^i \dots \phi_Z^i\rangle$, supposé dans son état fondamental. Dans le cas de l'excitation d'un électron de cœur en EELS, la particule incidente est un électron de masse au repos m et de charge e. Un échange d'énergie E produit la transition d'un état électronique de l'atome cible $|\phi_p^i\rangle$ vers un état excité à plus haute énergie $|\phi_p^f\rangle$. L'état final de l'atome est alors noté $|\Psi_f\rangle = |\phi_1^i \dots \phi_p^f \dots \phi_Z^i\rangle$.

L'électron de vitesse v, est supposé assez rapide par rapport aux électrons de l'atome diffuseur, pour pouvoir se placer dans l'approximation de Born au premier ordre, tout en restant assez basse pour ne pas tenir compte des effets relativistes. L'approximation de Born est détaillée dans la théorie quantique de la diffusion par un potentiel stationnaire, traitée dans le livre *Mécanique Quantique II* de C. Cohen-Tanoudji et de ses collaborateurs [193].

Cette approximation revient à considérer que l'électron incident ne produit qu'une seule excitation d'un électron de l'atome sondé. Dans ces conditions, la section efficace de diffusion inélastique, différenciée en angle solide, par le potentiel V entre l'électron incident et l'atome s'exprime sous la forme suivante [85] :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{m^{*2}}{4\pi^2\hbar^4}\frac{k'}{k}\left|\int_\Sigma e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Psi_f^*\left(\mathbf{r_1},...,\mathbf{r_Z}\right)V\Psi_i\left(\mathbf{r_1},...,\mathbf{r_Z}\right)\mathrm{d}\mathbf{r_1}...\mathrm{d}\mathbf{r_Z}\mathrm{d}\mathbf{r}\right|^2 \tag{A.1}$$

Avec $m^* = \frac{mM}{m+M} \approx m$, la masse réduite du système à deux corps électron-atome ; les normes des vecteurs d'onde incident et diffusé k et k' ; le vecteur de diffusion inélastique $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ comme défini au chapitre II, voir figure II.3. Les états Ψ_i et Ψ_f sont fonction des coordonnées $\mathbf{r_j}$ des électrons de l'atome. La position de l'électron incident est donnée par la variable $\mathbf{r}$. L'intégrale multiple porte sur les positions de ces électrons dans tout l'espace. L'interaction entre l'électron incident et l'atome cible étant coulombienne, le potentiel V s'écrit dans le

référentiel du centre de masse :

$$V = \sum_{j=1}^{Z} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left|\mathbf{r} - \mathbf{r_j}\right|} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}} \tag{A.2}$$

Le premier terme correspond à l'interaction coulombienne entre l'électron incident et les électrons de l'atome, avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Le second terme tient compte de l'interaction coulombienne entre l'électron incident et le noyau atomique : ce terme est indépendant des $\mathbf{r_j}$, l'intégrale sur celui-ci se décompose en un produit d'une intégrale sur $\mathbf{r}$ et l'intégrale :

$$\int \Psi_f^* \left(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}\right) \Psi_i \left(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}\right) \mathrm{d}\mathbf{r_1} ... \mathrm{d}\mathbf{r_N} = \langle \Psi_f | \Psi_i \rangle = \langle \phi_1^i \dots \phi_p^f \dots \phi_Z^i | \phi_1^i \dots \phi_p^i \dots \phi_Z^i \rangle \tag{A.3}$$

Puisque $|\phi_p^i\rangle$ et $|\phi_p^f\rangle$ sont orthogonaux, ce second terme est nul. Le calcul intégral se réduit alors au premier terme du potentiel V, qui correspond à l'intégrale de Bethe non relativiste [192] :

$$\int_\Sigma \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{\left|\mathbf{r_j} - \mathbf{r}\right|} \mathrm{d}\mathbf{r} = \frac{4\pi}{\mathbf{q}^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r_j}} \tag{A.4}$$

À partir de cette relation, l'équation A.1 devient en notation de Dirac [85] :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\sigma}{d\Omega} &= 4 \left(\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\right)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{q^4} \sum_{j=1}^{Z} \left|\langle \Psi_f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r_j}} | \Psi_i \rangle\right|^2 \\ &= \frac{4}{a_0^2} \frac{k'}{k} \frac{1}{q^4} \sum_{j=1}^{Z} \left|\langle \phi_1^i \dots \phi_j^i \dots \phi_p^f \dots \phi_Z^i | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r_j}} | \phi_1^i \dots \phi_j^i \dots \phi_p^i \dots \phi_Z^i \rangle\right|^2 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Avec $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$, le rayon de Bohr. Dans la somme précédente, tous les $j \neq p$ produisent les termes $\langle \phi_p^i | \phi_p^f \rangle$ qui s'annulent. De fait, cette somme se réduit au seul terme $j = p$, pour lequel les termes $\langle \phi_l^i | \phi_l^f \rangle$ donnent à nouveau un. La section efficace de diffusion inélastique différenciée en angle solide correspondant à la probabilité d'exciter un électron de l'atome sondé s'écrit alors :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{d\Omega} = \frac{4}{a_0^2} \frac{k'}{k} \frac{1}{q^4} \left|\langle \phi_p^f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r_p}} | \phi_p^i \rangle\right|^2 \tag{A.6}$$

À partir de cette section efficace et d'une base de fonctions d'onde électroniques atomiques, il est donc possible de simuler le spectre d'excitation d'un atome isolé. Afin de pouvoir comparer les spectres expérimentaux recueillis sur des échantillons solides, il est nécessaire d'élargir cette approche au cas de l'excitation d'électrons de cœur d'atomes dans des composés solides.

2 Pertes faibles et formalisme de Hubbard

Si un champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{k},\omega)$ est appliqué dans le milieu diélectrique, le tenseur diélectrique relie le champ d'excitation électrique $\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega)$ à celui-ci : $\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) = \epsilon_0\overline{\overline{\epsilon}}(\mathbf{k},\omega)\mathbf{E}(\mathbf{k},\omega)$. En négligeant les faibles interactions magnétiques, J. Hubbard décompose ces champs suivant le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}$. De cette façon, il vient [88] :

$$\hat{\mathbf{k}}\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) = D(\mathbf{k},\omega) = \hat{\mathbf{k}}\overline{\overline{\epsilon}}(\mathbf{k},\omega)\hat{\mathbf{k}}E(\mathbf{k},\omega) = \epsilon(\mathbf{k},\omega)E(\mathbf{k},\omega) \tag{A.7}$$

Dans cette équation, le terme scalaire $\epsilon(\mathbf{k},\omega) = 1 + \alpha(\mathbf{k},\omega) - i\frac{1}{\omega\epsilon_0}\sigma(\mathbf{k},\omega)$ correspond à la constante diélectrique dans la direction du champ électrique appliqué. Dans son approche semi-classique dans l'espace de Fourier, J. Hubbard traite le problème d'un électron rapide diffusé à petit angle par un solide. Cet électron est représenté par une distribution de charge $\rho(\mathbf{r},t)$ et le champ $\mathbf{E}(\mathbf{k},\omega)$ qu'il produit est vu comme une perturbation extérieure. Celle-ci est susceptible d'induire une transition d'un état occupé vers un état non occupé. Cette transition s'accompagne d'un transfert d'énergie $\hbar\omega$ et de quantité de mouvement $\hbar\mathbf{q}$ de l'électron incident vers l'électron excité. L'objectif de l'approche est alors de déterminer la probabilité d'absorption $P(\mathbf{q},\omega)$ correspondant à cet échange par unité de volume dans l'espace réciproque, de pulsation, ainsi que de distance parcourue par l'électron incident dans le diélectrique. L'électron incident est donc représenté par la distribution de charge suivante [88] :

$$\rho(\mathbf{r},t) = -e\delta(\mathbf{r}-\mathbf{v}t) \qquad \overset{TF}{\Rightarrow} \qquad \rho(\mathbf{q},\omega) = -e\delta\left(\omega + vq_{\parallel}\right) \tag{A.8}$$

Avec $\mathbf{v}$ la vitesse de l'électron, $q_{\parallel}$ la composante du vecteur d'onde transféré $\mathbf{q}$ parallèle à v. Le champ électrique $\mathbf{E}$ produit par cette distribution de charge dérive d'un potentiel φ, $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$. De plus, l'équation de Poisson relie l'excitation électrique à la distribution de charge du système, $\nabla\cdot\mathbf{D} = \rho$. Ainsi, il vient :

$$\epsilon(\mathbf{q},\omega)\nabla^2\varphi(\mathbf{r},t) = -\frac{\rho(\mathbf{r},t)}{\epsilon_0} \quad \overset{TF}{\Rightarrow} \quad \varphi(\mathbf{q},\omega) = -\frac{e}{q^2\epsilon_0\epsilon(\mathbf{q},\omega)}\delta\left(\omega + vq_{\parallel}\right) \tag{A.9}$$

Avec $q = \sqrt{q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2}$ le module du vecteur $\mathbf{q}$, $q_{\parallel}$ et $q_{\perp}$ sont respectivement ses composantes parallèles et perpendiculaires à la direction de propagation de l'électron incident, voir la figure II.3. À partir du calcul du taux de perte d'énergie $R = \int \overline{\mathbf{J}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r},t)}\mathrm{d}\mathbf{r}$, $\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ étant le courant induit dans le diélectrique par le champ, J. Hubbard démontre que la probabilité de transition discutée plus haut est donnée par [88] :

$$P(\mathbf{q},\omega) = \frac{2q^2\sigma(\mathbf{q},\omega)}{\hbar\omega}|\varphi(\mathbf{q},\omega)|^2 = \frac{2e^2}{\hbar\omega q^2\epsilon_0^2}\frac{\sigma(\mathbf{q},\omega)}{|\epsilon(\mathbf{q},\omega)|^2}\delta\left(\omega + vq_{\parallel}\right) \tag{A.10}$$

En remarquant que $\sigma(\mathbf{q},\omega) = -\omega\epsilon_0\epsilon_i(\mathbf{q},\omega)$, avec $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$, cette probabilité devient :

$$P(\mathbf{q},\omega) = \frac{2e^2}{\hbar\omega q^2\epsilon_0^2}\frac{-\omega\epsilon_0\epsilon_i(\mathbf{q},\omega)}{(\epsilon_r^2(\mathbf{q},\omega)+\epsilon_i^2(\mathbf{q},\omega))}\delta\left(\omega + vq_{\parallel}\right) \tag{A.11}$$

$$= \frac{2e^2}{\hbar q^2\epsilon_0}\Im\left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q},\omega)}\right)\delta\left(\omega + vq_{\parallel}\right) \tag{A.12}$$

L'angle de diffusion de l'électron incident est donné par $\theta = \frac{\hbar q_\perp}{mv}$. La probabilité, par unité de distance parcourue par cet électron dans le milieu diélectrique, que l'électron soit diffusé dans un angle compris entre θ et $\theta+\mathrm{d}\theta$ en transférant une énergie comprise entre $\hbar\omega$ et $\hbar\omega+\hbar\mathrm{d}\omega$ à un électron du solide est alors apportée par l'intégration de la probabilité précédente sur $q_{\parallel}$ [88] :

$$P(q_\perp,\omega) = \frac{2\pi q_\perp \mathrm{d}q_\perp}{v(2\pi)^3}\int P(\mathbf{q},\omega)\mathrm{d}q_{\parallel} = \frac{2\hbar}{ma_0v^2\pi^2}\frac{\theta}{\theta^2+\theta_E^2}\Im\left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q},\omega)}\right)\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\omega \tag{A.13}$$

Avec $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ le rayon de Bohr. En multipliant cette quantité par $E = \hbar\omega$, elle devient l'énergie absorbée par unité de distance parcourue, de pulsation ω et d'angle de diffusion θ. L'intégration sur ces deux dernières variables donne donc la quantité d'énergie absorbée par unité de distance parcourue, *i.e.* l'opposé de la force d'arrêt du matériau, définie plus haut. Cette force s'exprime donc :

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}z} = -\int\int\frac{2\hbar^2}{ma_0v^2\pi}\omega\Im\left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q},\omega)}\right)\frac{\theta}{\theta^2+\theta_E^2}\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\omega = \int\int n_aE\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E \tag{A.14}$$

En remarquant que $E = \hbar\omega$ et $\mathrm{d}\Omega \approx 2\pi\mathrm{d}\theta$, la section efficace de diffusion inélastique différentiée en énergie et en angle solide est finalement donnée par [79, 88] :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \frac{1}{ma_0v^2\pi^2n_a}\Im\left(-\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q},\omega)}\right)\frac{1}{\theta^2+\left(\frac{\hbar\omega}{mv^2}\right)^2} \propto \frac{1}{q^2}\Im\left(-\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k},\omega)}\right) \tag{A.15}$$

Annexe B

Calculs par DFT : Paramètres de simulation

La fonctionnelle GGA-PBE a été utilisée pour tous les calculs présentés que ce soit avec *WIEN2k* ou *VASP* [111]. Dans la pratique, deux paramètres principaux apparaissent dans toutes les approches et doivent être convergés pour les calculs auto-cohérents : le maillage de la première zone de Brillouin et la précision de la base utilisée pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Cette annexe apporte donc une description des différents paramètres de simulations majeurs utilisés pour les divers calculs de structure électronique.

1 Paramètres convergés pour les différents calculs

1.1 Spectroscopie avec *WIEN2k*

Dans *WIEN2k*, la convergence sur la base d'ondes planes est paramétrée par le produit de la plus petite sphère de Muffin-Tin du cristal, R_{MT}^{min}, avec le vecteur d'onde de coupure, K_{max}. Le paramètre G_{max} du code correspond au plus grand vecteur de la décomposition de Fourier de la densité de charge. Les valeurs utilisées pour ces différents paramètres, ainsi que le nombre de points **k** dans la FBZ, sont résumées dans le tableau B.2.

1.1.1 Pertes de cœur

À l'issue du calcul auto-cohérent, les calculs des seuils K des atomes de carbone, de fluor et d'oxygène du matériau ont été effectués à l'aide du programme *TELNES* implémenté dans *WIEN2k* [194, 116]. Ce programme utilise l'équation II.7 avec les fonctions d'ondes et énergies de Kohn et Sham.

Comme discuté dans le chapitre III, le processus d'excitation en EELS implique la création d'un trou de cœur, *i.e.* la transition d'un électron de cœur sur un niveau excité. Les électrons de valence se réorganisent afin d'écranter ce trou. D'un point de vue numérique, cette réorganisa-

tion est prise en compte en déplaçant l'électron de cœur de l'atome excité dans la valence pour le calcul auto-cohérent du potentiel. Les potentiels sont ainsi calculés en prenant en compte l'absence d'un électron de cœur sur l'atome excité. Les fonctions d'ondes monoélectroniques de Kohn et Sham et leurs valeurs propres peuvent alors être utilisées pour calculer la section efficace doublement différenciée de diffusion inélastique de l'équation II.7 en utilisant le programme *TELNES*.

Ce programme permet de prendre en compte plusieurs effets tels que la géométrie expérimentale de la diffusion, l'axe de zone, les règles de sélection, la tension d'accélération du faisceau, *et cetera*. À la suite du calcul de section efficace, le programme *BROADENING* permet d'ajouter un élargissement correspondant à l'élargissement expérimental. Un second élargissement dépendant de l'énergie peut être ajouté, correspondant physiquement au temps de relaxation variable de l'état excité. Les différents types d'élargissement proposés par le programme ont été testés et l'élargissement par défaut fut utilisé pour les différents spectres de pertes de cœur présentés.

1.1.2 Pertes faibles

Le calcul des pertes faibles est effectué en calculant la fonction diélectrique à partir de la formule de la fonction de polarisabilité χ de l'équation II.13, nécessitant bien entendu une structure électronique convergée. La méthode appliquée au cas d'une base LAPW est discutée en profondeur dans l'article de C. Ambrosch-Draxl [99]. Le programme *OPTIC* aussi implémenté dans *WIEN2k* découple les contributions interbandes et intrabandes à la fonction diélectrique. La fonction diélectrique intrabande est décrite à partir d'un modèle de Drude, pour lequel la pulsation plasma est obtenue à partir de la densité d'états au niveau de Fermi. La bonne estimation de cette pulsation plasma apporte une meilleure description des premiers électronvolts du spectre de pertes faibles et requiert une augmentation drastique du nombre de points **k**.

Le temps de relaxation, qui implique une énergie d'élargissement, est lui une donnée entrée par l'utilisateur : une valeur typique de 0.5 eV pour les métaux a été utilisée, tout en vérifiant qu'une modification raisonnable influe peu sur les résultats. Les contributions interbandes sont obtenues par le calcul des éléments de matrice associés donnant la partie imaginaire de ϵ. La partie réelle est obtenue par une transformation de Kramers-Kronig [99].

1.1.3 Rayons de Muffin-Tin

L'initialisation d'un calcul sous *WIEN2k* propose les rayons de Muffin-Tin optimaux pour la structure précisée. D'une population en surface à une autre, les positions atomiques dans les feuillets évoluent, et de fait les rayons de Muffin-Tin optimaux diffèrent lorsque les terminaisons de surface sont modifiées. Le tableau B.1 résume les différents rayons de Muffin-Tin utilisés pour les calculs effectués.

	$Ti_3C_2F_2$	$Ti_3C_2O_2$	Ti_3C_2	$Ti_3C_2(OH)_2$	Ti_3C_2OF	Ti_2CF_2	Ti_2CO_2	Ti_2C	$Ti_2C(OH)_2$	Ti_2COF
R_{MT}^{Ti}	2.08	1.95	2.12	2.14	1.95	2.06	1.95	2.17	2.15	1.95
R_{MT}^{C}	1.74	1.83	1.73	1.75	1.76	1.75	1.85	1.77	1.79	1.76
R_{MT}^{O}		1.77		1.19	1.77		1.77		1.19	1.77
R_{MT}^{F}	1.98				1.94	1.96				1.95
R_{MT}^{H}				0.64					0.64	

Tableau B.1 – Rayons de Muffin-Tin pour les différents éléments des simulations présentées.

1.2 Relaxation avec *VASP*

VASP a été utilisé dans le cadre de cette thèse pour effectuer des calculs lourds de relaxation de structure. La convergence en force a été vérifiée avec *WIEN2k*, avant de simuler les spectres d'intérêt avec ce code tous électrons.

Dans *VASP*, le critère sur la base d'ondes planes est une énergie de coupure, **ENCUT**. Le nombre de bandes, **NBANDS** influe aussi sur la structure électronique. Le paramètre **EDIFF** fixe le critère d'arrêt en énergie du calcul auto-cohérent. À l'issue d'un calcul auto-cohérent, les forces exercées sont calculées et la maille est relaxée. Diverses manières d'effectuer cette relaxation sont proposées à travers les paramètres **ISIF** et **IBRION**[1]. La nouvelle maille est alors utilisée pour un nouveau calcul auto-cohérent, l'énergie du système et les forces exercées sont calculées de façon itérative jusqu'à ce que les forces soient considérées nulles et l'énergie du système convergée. Cette convergence est contrôlée par le paramètre **EDIFFG**. Les valeurs des différents paramètres utilisés sont présentées dans le tableau B.2.

1. https ://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html

	Paramètres	$R_{MT}^{min}K_{max}$	Points **k**	G_{max}	Convergence en force	
WIEN2k	SCF et Relaxation	8 (3)	$22 \times 22 \times 3$	14 (20)	1 mRy/bohr	
	Pertes de cœur	8 (3)	$22 \times 22 \times 3$	14 (20)		
	Fonction diélectrique	8 (3)	$72 \times 72 \times 9$	14 (20)		
VASP	Paramètres	ENCUT	Points **k**	NBANDS	EDIFF	EDIFFG
	Relaxation	700	$22 \times 22 \times 3$	300	10^{-4}	-0.01

Tableau B.2 – Paramètres de simulation utilisés pour *WIEN2k* et *VASP* pour une maille élémentaire de $Ti_3C_2T_x$ présentant un paramètre c voisin de 20 Å. Les valeurs entre parenthèses sont celles utilisées sur la maille triclinique aux terminaisons hydroxyle. Les unités des paramètres ENCUT et EDIFF sont des électronvolts. La valeur négative de EDIFFG indique que la maille est considérée convergée si toutes les forces s'exerçant sur les atomes sont inférieures à 0.01 eV/Å. Pour *WIEN2k*, le nombre de points **k** est donné dans la FBZ. Pour *VASP*, le maillage est réalisé avec le schéma Monkhorst-Pack, la grille est centrée sur Γ et présente un shift. Les paramètres utilisés pour le Ti_2CT_x sont similaires à l'exception du maillage en point **k**, car les calculs sont effectués sur des feuillets isolés.

Annexe C

Mesures d'épaisseur par CBED

Cette annexe propose de mettre en évidence la grande précision accessible sur une mesure d'épaisseur par CBED et la difficulté d'appliquer celle-ci pour l'étude des MXènes.

1 Mesure d'épaisseur de la phase MAX Cr_2AlC

1.1 Préparation d'échantillon

Les échantillons utilisés pour cette étude sont des monocristaux de Cr_2AlC, synthétisés par l'équipe de T. Ouisse [195], du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble. La méthode de synthèse aboutit à des cristaux sous forme de plaquettes de moins d'un millimètre d'épaisseur pour quelques centimètres de large, tels que présentés en figure C.1.a) [196]. Une lamelle de Cr_2AlC a été découpée à la scie à fil pour produire des échantillons possédant une forme rectangulaire d'environ 10 mm × 2.4 mm. Ceux-ci ont alors été découpés pour produire des échantillons carrés de 2.4 mm × 2.4 mm. Lors de la découpe, des lamelles de Cr_2AlC se séparent naturellement et plusieurs échantillons sont produits. Une discussion avec T. Ouisse nous a appris que les plaquettes sont probablement sous tension et que la découpe peut produire une libération de ces tensions.

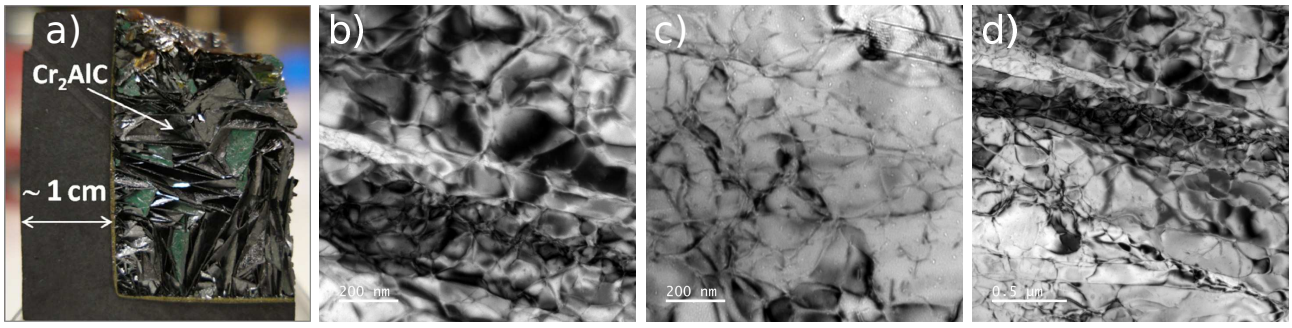


FIGURE C.1 – a) Photographie des plaquettes de Cr_2AlC synthétisées par l'équipe de T. Ouisse [195]. b-d) Micrographies TEM en champ clair typiques de l'échantillon de Cr_2AlC.

Un échantillon épais d'environ 300 à 400 µm a été choisi pour préparer des biseaux pour l'observation au TEM. La forme en biseau permet d'obtenir des épaisseurs variables et donc d'illustrer la qualité de la mesure d'épaisseur par CBED. Le polissage a été effectué avec des disques de grains allant de 15 µm à 1 µm. La forme en biseau n'étant pas parfaite, des trous sont apparus lors du polissage avec les derniers disques. Un dernier polissage a été effectué à la silice colloïdale, l'échantillon a été nettoyé, rincé et un dernier polissage ionique a été effectué pour obtenir des zones assez fines pour la microscopie électronique en transmission.

1.2 Résultats expérimentaux

Des micrographies en champ clair de l'échantillon observé sont présentées en figure C.1. Ces micrographies présentent un contraste d'échantillon fortement écroui qui ne correspond guère au résultat attendu pour un monocristal. Ceci n'a pas été observé dans le cas de préparations pour d'autres méthodes de caractérisation et est donc attribué à la méthode spécifique de préparation de l'échantillon pour la microscopie. Le choix d'une scie à fil plus fine est notamment une bonne piste d'amélioration de préparation d'échantillon.

Une zone relativement uniforme sur l'échelle de quelques dizaines de nanomètres a été considérée pour l'acquisition d'un spectre de pertes faibles et d'un cliché CBED. La zone considérée est présentée en figure C.2.a). L'avantage de sonde locale qu'offre la diffraction en faisceau convergent est mis à profit et permet d'obtenir un cliché propre, avec des franges bien définies, tel que celui présenté en figure C.2.b). Ceci est signe d'une quantité modérée de défauts dans la colonne de l'échantillon sondée. Le spectre de pertes faible représenté en figure C.2.c) est similaire au spectre de pertes faibles de Cr_2AlC observé suivant l'axe de zone [001] présenté dans la thèse de M. Bugnet [101]. Ceci confirme la nature de l'échantillon et apporte une estimation de son orientation relative au faisceau, point utile pour la simulation des clichés CBED.

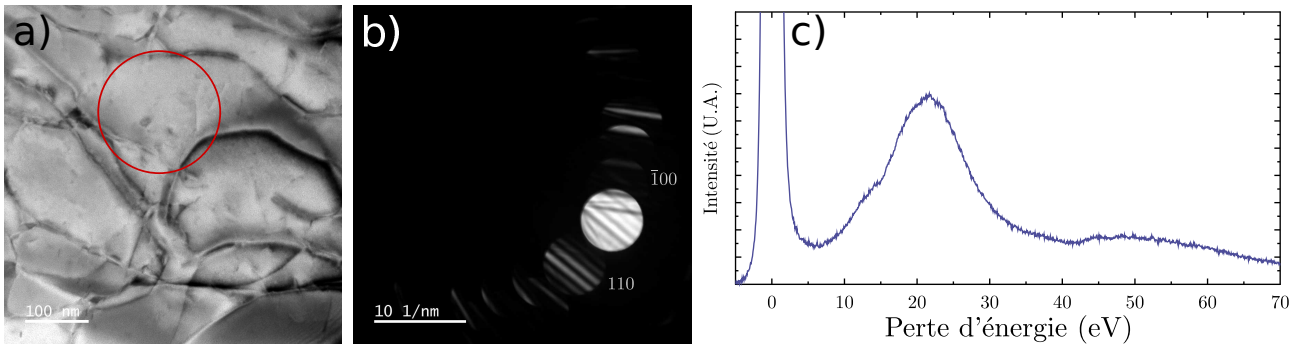


FIGURE C.2 – a) Micrographies TEM en champ clair de la zone sondée, b) cliché de diffraction en faisceau convergent enregistré avec une sonde très locale dans celle-ci et c) spectres EELS acquis sur la zone définie par le cercle rouge.

1.3 Exemples de mesure d'épaisseur par CBED

1.3.1 Première zone, relativement épaisse

L'approche considérée pour la mesure d'épaisseur repose sur la simulation de cliché CBED à partir de la méthode des ondes de Bloch. Le Cr_2AlC cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. La maille présente des paramètres de maille $a = 2.86$ Å et $c = 12.82$ Å. Le seul paramètre atomique ajustable dans une phase MAX 211 est le paramètre z du métal de transition, voir le tableau I.1. Ici, la valeur de z_{Cr} est de 0.0859.

Afin de bien reproduire les clichés CBED expérimentaux, il est nécessaire d'estimer plusieurs paramètres expérimentaux pour la simulation. Ainsi, l'angle de semi-convergence utilisé pour les calculs effectués sur *JEMS* [1] est de 9.731 mrad et reproduit le chevauchement des disques de diffraction. Un second paramètre à estimer est l'orientation exacte du faisceau par rapport à l'échantillon. Les contrastes des clichés expérimentaux ont été augmentés afin de faire apparaître les lignes de Kikuchi du matériau, qui correspondent aux réflexions de Bragg d'électrons inélastiquement diffusés par l'agitation thermique des atomes, afin de s'orienter. Une fois l'orientation trouvée, le dernier paramètre à faire converger est l'épaisseur de l'échantillon.

La figure C.3.a) présente un agrandissement du cliché de diffraction expérimental de la figure C.3.b) et la simulation la plus proche obtenue. Le disque en bas à gauche du disque direct est identifié comme correspondant aux plans de réflexion (110). Celui-ci présente plusieurs franges, la plus intense n'évoluant pas avec l'épaisseur. Ce disque illustre les propos de la partie diffraction du chapitre II sur l'évolution des franges dans les disques avec l'épaisseur et l'erreur d'excitation. Afin de rendre la comparaison et la mesure d'épaisseur quantitative, des profils d'intensité perpendiculaires à ces franges ont été tracés. Ceci revient à étudier la dépendance en écart à la position de Bragg $S_{\mathbf{g}}$ de l'intensité diffractée $I_{\mathbf{g}}$, comme dans l'équation II.44.

1. `https://www.jems-swiss.ch/`

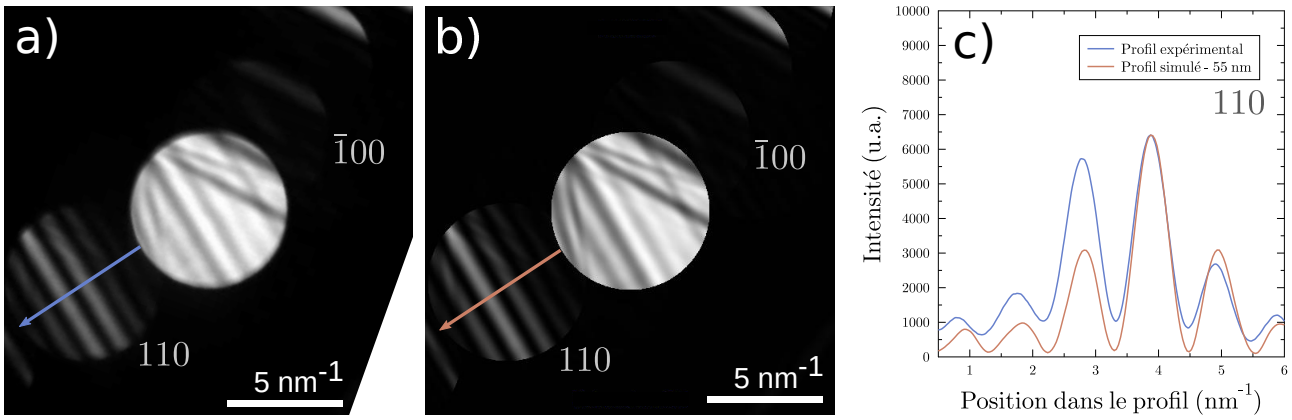


FIGURE C.3 – Clichés CBED a) expérimental de Cr_2AlC et b) simulé avec une épaisseur de 55 nm. c) Comparaison des profils d'intensité mesurés dans le disque [110].

Des différences d'intensité importantes dans le disque (110) sont observées entre profils expérimentaux et simulés, comme le montre la figure C.3.c). Une étape finale de polissage ionique fut effectuée sur l'échantillon, ce qui peut produire des couches riches en ions implantés aux surfaces. De plus, la figure C.1 indique de forts contrastes de déformation. Les contraintes dues au polissage ionique ainsi qu'à un fléchissement de la lame peuvent être à l'origine de l'asymétrie observée autour de la position de Bragg dans les disques diffractés [197, 198]. De fait, utiliser une différence entre profil expérimental et simulé sur l'ensemble des positions dans le profil comme critère de mesure d'épaisseur n'apparaît pas approprié.

Ainsi, le critère retenu pour juger la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre théorique est la position des minima d'intensité. Le tableau C.1 présente cette différence mise au carré en fonction de l'épaisseur simulée. L'épaisseur de l'échantillon qui apporte le meilleur accord entre les spectres simulés et le spectre expérimental est autour de 55 nm. La diffraction d'électrons en faisceau convergent apporte donc une mesure d'épaisseur précise au nanomètre près dans un échantillon fortement écroui. Dans de meilleures conditions, cette mesure peut être encore améliorée. L'épaisseur retenue pour la première zone est donc de 55 nm.

De légers décalages sont observés entre profils expérimentaux et simulés pour des écarts à la position de Bragg élevés. Ils peuvent être attribués à une orientation du faisceau pas parfaitement identique entre simulations et expériences. Ce paramètre, avec le semi-angle de convergence du faisceau ont été ajustés à plusieurs reprises pour se rapprocher un maximum du cliché expérimental. La mesure d'épaisseur par étude des franges dans les clichés CBED démontre une précision à l'échelle voulue, c'est-à-dire à l'échelle d'un feuillet de phases MAX de Cr_2AlC.

Épaisseur (nm)	50	51	52	53	54	**55**	56	57	58	59
Différence	0.232	0.088	0.055	0.040	0.040	**0.017**	0.032	0.047	0.058	0.090

Tableau C.1 – Somme des différences au carré des positions des minimas d'intensité du disque $[\bar{1}\bar{1}0]$ entre le cliché expérimental et cliché simulé.

1.3.2 Seconde zone, plus fine

Une seconde zone, plus fine d'après la spectroscopie, comme il sera abordé plus bas, a été observée. Un cliché de diffraction en faisceau convergent de qualité satisfaisante a été acquis sur cette zone. Malheureusement, aucune acquisition de micrographie n'y a été enregistrée. Une étude similaire à l'étude précédente a alors été réalisée sur le cliché de diffraction expérimental présenté en figure C.4.a). La figure C.4.b) montre le même cliché avec les contrastes exacerbés pour voir apparaître les disques $[\bar{1}00]$, $[\bar{2}00]$ et $[\bar{3}00]$. Dans le cas précédent, l'épaisseur de l'échantillon implique des clichés CBED riches en informations. Pour des zones plus fines, les figures C.4.a) et C.4.b) présentent des disques avec peu d'informations dans les disques. Ceci

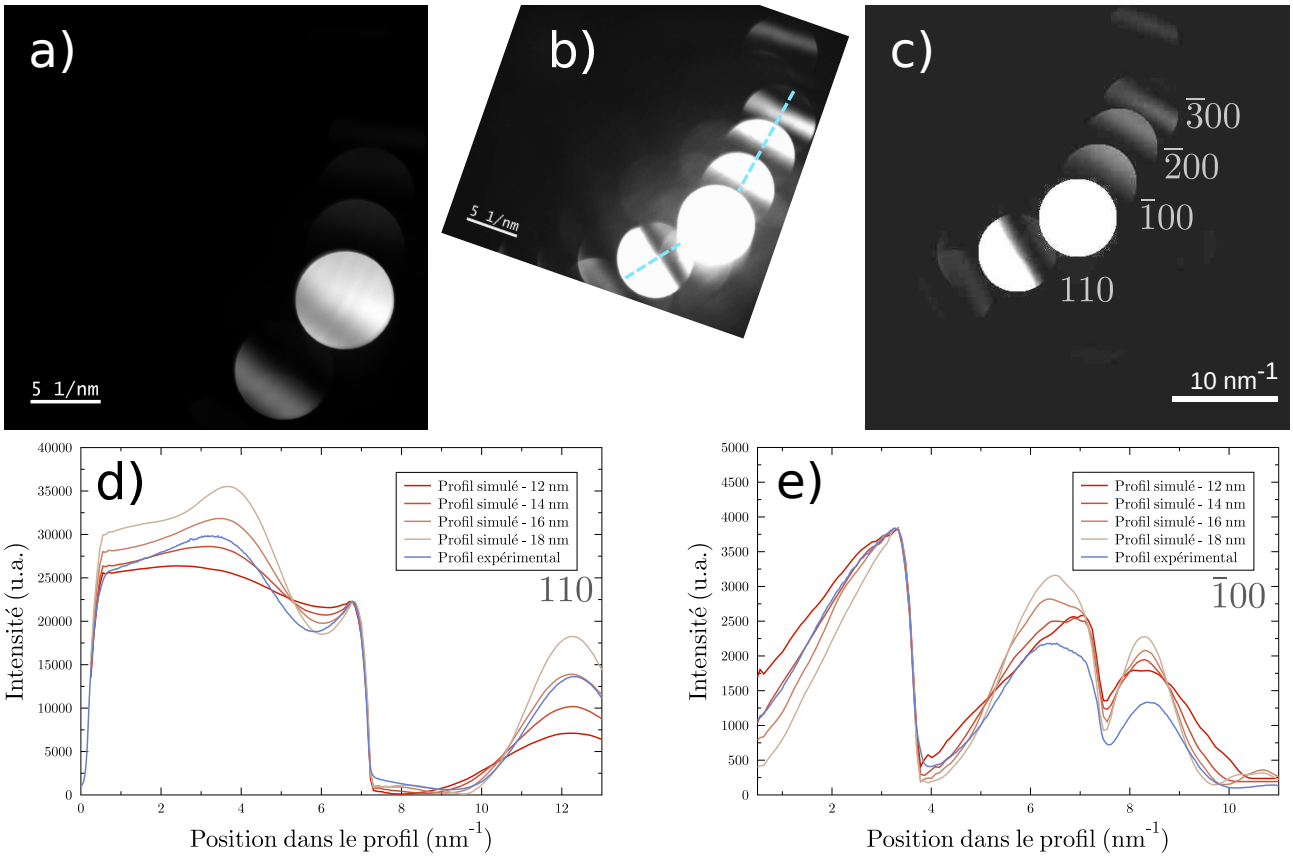


FIGURE C.4 – a) Cliché CBED expérimental de Cr_2AlC. b) Cliché identique avec les contrastes tirés, pour faire apparaître plus d'information, et réorienté pour correspondre aux simulations. c) Cliché CBED simulé pour une épaisseur 16 nm. Superposition des profils expérimentaux et simulés dans les disques d) $[\bar{1}10]$ et e) $[0n0]$.

est cohérent avec une plus grande période du signal $I_{\mathbf{g}}(S_{\mathbf{g}})$ de l'équation II.44. L'étude des intensités dans un seul disque n'est plus suffisante pour déduire une mesure d'épaisseur précise, d'où l'étude de plusieurs disques présentée.

Les figures C.4.b) et C.4.c) présentent une comparaison entre le cliché expérimental et le cliché simulé pour une épaisseur de 16 nm. À des épaisseurs inférieures à 20 nm, une seule frange est visible dans les disques diffractés. Deux profils d'intensité ont été étudiés : dans la direction

Épaisseur	10	11	12	13	14	15	**16**	**17**	18	19
Différence [110]	1.65	1.58	1.52	0.85	0.41	0.20	**0.08**	**0.04**	0.15	0.26
Épaisseur (nm)	10	11	12	13	**14**	**15**	**16**	17	18	19
Différence $[n00]$	0.14	0.16	0.17	0.11	**0.06**	**0.09**	**0.10**	0.15	0.22	0.31

TABLEAU C.2 – Différence (au carré) des positions des minimas d'intensité suivant les deux profils considérés dans les directions des disques $[\bar{1}10]$ et $[0n0]$ entre le cliché expérimental et simulé.

du disque [110] et dans la direction des disques [$\bar{n}$00]. Peu de minimas apparaissent dans les profils et ils sont plus étalés que précédemment. Les évolutions d'intensité avec l'épaisseur présentées en figure C.4.d) et C.4.e) sont moins marquées. Le tableau C.2 analogue au tableau C.1 pour cette seconde zone pointe vers une épaisseur autour de 16 nm, précise à quelques nanomètres près. L'étalement des franges rend la mesure d'épaisseur par CBED beaucoup plus complexe à mettre en œuvre, et aussi beaucoup moins précise.

1.3.3 Discussion sur l'accord avec la méthode *Log-Ratio* en VEELS

Une estimation rapide de l'épaisseur en TEM peut être obtenue à partir d'un spectre de pertes faibles avec la méthode dite *Log-Ratio*, discutée au chapitre IV. Celle-ci apporte une mesure de l'épaisseur relative au libre parcours moyen de l'électron incident dans le matériau. Une estimation grossière de l'épaisseur peut alors être apportée en considérant un libre parcours moyen typique de 100 nm. À l'image des travaux présentés dans cette thèse, des acquisitions de spectroscopie VEELS ont été effectuées sur les échantillons. L'épaisseur relative calculée à partir du spectre VEELS de la première zone, présenté en figure C.2.c), est de 0.44. En supposant un libre parcours moyen autour de 100 nm, ce qui représente une hypothèse forte, cette acquisition implique une épaisseur autour de 44 nm pour la première zone. Cette première estimation de l'épaisseur a permis d'avoir une idée approximative de l'épaisseur de l'échantillon pour les simulations *JEMS*.

À partir de la mesure plus précise obtenue par CBED sur cette première zone, le libre parcours moyen de l'électron incident dans le Cr_2AlC suivant l'orientation de l'échantillon est estimé à $\lambda = 55/0.44 = 125$ nm. Une combinaison des techniques VEELS et CBED permet ainsi de remonter à une quantité intrinsèque du matériau. La CBED permet de calibrer, la mesure d'épaisseur *Log-ratio*, plus simple à effectuer.

La mesure d'épaisseur apportée par la CBED sur le second échantillon plus fin est autour de 16 nm. L'acquisition VEELS apporte une épaisseur relative de 0.22. En considérant la calibration précédente de λ, l'épaisseur déduite est autour de 27.5 nm. L'accord entre spectroscopie et CBED est plutôt décevant. L'étude sur cette seconde zone illustre les limites que rencontrent les deux méthodes dans le domaine des basses épaisseurs, discutées plus en détail au chapitre IV.

2 Essais de CBED sur le MXène $Ti_3C_2T_x$

Dans le cas des MXènes, l'observation de franges dans les disques est difficile. À titre d'exemple, le cliché CBED présenté en figure C.5.a) présente des mouchetis attribués aux mouvements des terminaisons de surface et des espèces intercalées. Afin de pallier ce problème, une première solution est de faire les acquisitions de clichés de diffraction à basse température. La figure C.5.b) présente un cliché de diffraction obtenu à la température de l'azote liquide. Des contrastes en franges apparaissent dans les disques. Lors de l'observation, ces contrastes

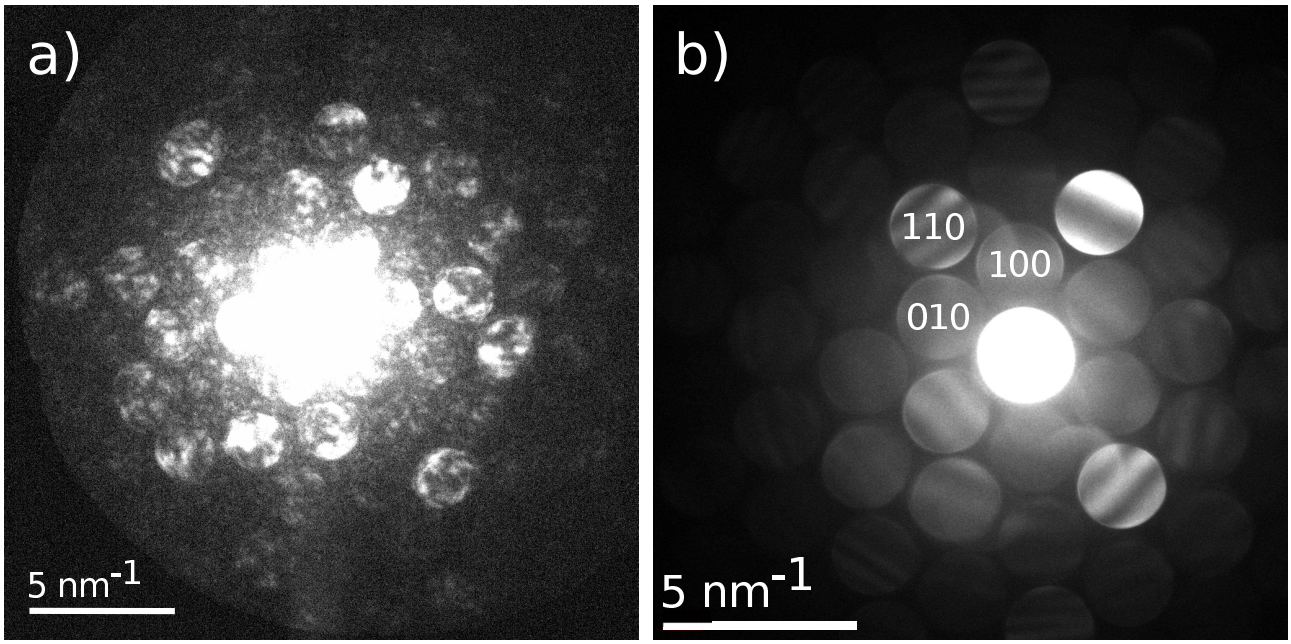


FIGURE C.5 – a) Cliché de diffraction en faisceau convergent typique obtenu avec un faible temps d'exposition à température ambiante sur le MXène $Ti_3C_2T_x$. b) Cliché CBED acquis à la température de l'azote liquide.

évoluaient rapidement, signe d'une agitation du composé sous le faisceau. La simulation d'un cliché particulier et la mesure d'épaisseur qui en découle apparaissent donc arbitraires. De plus, les tentatives de simulations ont démontré une difficulté importante sur la détermination de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau.

Références bibliographiques

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.

[2] S. Ren, P. Rong, et Q. Yu, "Preparations, properties and applications of graphene in functional devices : A concise review," *Ceramics International*, vol. 44, no. 11, pp. 11940 – 11955, 2018.

[3] N. R. Glavin, R. Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apte, A. Roy, E. Ringe, et P. M. Ajayan, "Emerging Applications of Elemental 2D Materials," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 7, p. 1904302, 2020.

[4] F. Banhart, J. Kotakoski, et A. V. Krasheninnikov, "Structural Defects in Graphene," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 26–41, 2011.

[5] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, et A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.

[6] W. Jeitschko, H. Nowotny, et F. Benesovsky, "Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase)," *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 94, pp. 672 – 676, 2000.

[7] M. W. Barsoum et T. El-Raghy, "Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic : Ti_3SiC_2 ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 7, pp. 1953–1956, 1996.

[8] B. Anasori et Y. Gogotsi, *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) Structure, Properties and Applications Structure, Properties and Applications*. Springer, 2019.

[9] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, et M. W. Barsoum, "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253, 2011.

[10] M. Ghidiu, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, et M. W. Barsoum, "Conductive two-dimensional titanium carbide "clay" with high volumetric capacitance," *Nature Letter*, vol. 516, pp. 78–81, 2014.

[11] Y. Xie et 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*, vol. 87, p. 235441, 2013.

[12] Q. Tao, M. Dahlqvist, J. Lu, S. Kota, R. Meshkian, J. Halim, J. Palisaitis, L. Hultman, M. W. Barsoum, P. O. Persson, et J. Rosen, "Two-dimensional $Mo_{1.33}C$ MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering," *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, p. 14949, 2017.

[13] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B. C. Hosler, L. Hultman, P. R. C. Kent, Y. Gogotsi, et M. W. Barsoum, "Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes)," *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9507–9516, 2015.

[14] W. Feng, R. Wang, Y. Zhou, L. Ding, X. Gao, B. Zhou, P. Hu, et Y. Chen, "Ultrathin Molybdenum Carbide MXene with Fast Biodegradability for Highly Efficient Theory-Oriented Photonic Tumor Hyperthermia," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 22, p. 1901942, 2019.

[15] I. Salama, T. El-Raghy, et M. Barsoum, "Synthesis and mechanical properties of Nb_2AlC and $(Ti,Nb)_2AlC$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 347, no. 1, pp. 271 – 278, 2002.

[16] Z. Liu, E. Wu, J. Wang, Y. Qian, H. Xiang, X. Li, Q. Jin, G. Sun, X. Chen, J. Wang, et M. Li, "Crystal structure and formation mechanism of $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ MAX phase," *Acta Materialia*, vol. 73, pp. 186 – 193, 2014.

[17] J. C. Schuster et H. Nowotny, "Investigations of the ternary systems (Zr, Hf, Nb, Ta)-Al-C and studies on complex carbides," *Zeitschrift fuer Metallkunde*, vol. 71, no. 6, pp. 341–346, 1980.

[18] M. Khazaei, A. Ranjbar, K. Esfarjani, D. Bogdanovski, R. Dronskowski, et S. Yunoki, "Insights into exfoliation possibility of MAX phases to MXenes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 8579–8592, 2018.

[19] M. Benchakar, L. Loupias, C. Garnero, T. Bilyk, C. Morais, C. Canaff, N. Guignard, S. Morisset, H. Pazniak, S. Hurand, P. Chartier, J. Pacaud, V. Mauchamp, M. W. Barsoum, A. Habrioux, et S. Célérier, "One MAX phase, different MXenes : A guideline to understand the crucial role of etching conditions on $Ti_3C_2T_x$ surface chemistry," *Applied Surface Science*, vol. 530, p. 147209, 2020.

[20] J. Halim, M. R. Lukatskaya, K. M. Cook, J. Lu, C. R. Smith, L.-A. k. Näslund, S. J. May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund, et M. W. Barsoum, "Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 7, pp. 2374–2381, 2014.

[21] A. Feng, Y. Yu, Y. Wang, F. Jiang, Y. Yu, L. Mi, et L. Song, "Two-dimensional MXene Ti_3C_2 produced by exfoliation of Ti_3AlC_2," *Materials and Design*, vol. 114, pp. 161 – 166, 2017.

[22] X. Wang, C. Garnero, G. Rochard, D. Magne, S. Morisset, S. Hurand, P. Chartier, J. Rousseau, T. Cabioc'h, C. Coutanceau, V. Mauchamp, et S. Célérier, "A new etching environment (FeF3/HCl) for the synthesis of two-dimensional titanium carbide MXenes : a

route towards selective reactivity vs. water," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 22012–22023, 2017.

[23] S. Célérier, S. Hurand, C. Garnero, S. Morisset, M. Benchakar, A. Habrioux, P. Chartier, V. Mauchamp, N. Findling, B. Lanson, et E. Ferrage, "Hydration of $Ti_3C_2T_x$ MXene : An Interstratification Process with Major Implications on Physical Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 31, pp. 454 – 461, 2019.

[24] M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, et Y. Gogotsi, "Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene)," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 18, pp. 7633–7644, 2017.

[25] D. Magné, *Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènes*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2016.

[26] C. Shi, M. Beidaghi, M. Naguib, O. Mashtalir, Y. Gogotsi, et S. J. L. Billinge, "Structure of Nanocrystalline Ti_3C_2 MXene Using Atomic Pair Distribution Function," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 125501, 2014.

[27] M. A. Hope, A. C. Forse, K. J. Griffith, M. R. Lukatskaya, M. Ghidiu, Y. Gogotsi, et C. P. Grey, "NMR reveals the surface functionalisation of Ti_3C_2 MXene," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 5099–5102, 2016.

[28] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, et Y. Gogotsi, "2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage," *Nature Reviews Materials*, vol. 2, p. 16098, 2017.

[29] M. Barsoum, *MAX phases : Properties of machinable ternary carbides and nitrides*. Wiley, 2013.

[30] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, et M. W. Barsoum, "On the Chemical Diversity of the MAX Phases," *Trends in Chemistry*, vol. 1, no. 2, pp. 210 – 223, 2019. Special Issue Part Two : Big Questions in Chemistry.

[31] I. Persson, A. el Ghazaly, Q. Tao, J. Halim, S. Kota, V. Darakchieva, J. Palisaitis, M. W. Barsoum, J. Rosen, et P. O. A. Persson, "Tailoring Structure, Composition, and Energy Storage Properties of MXenes from Selective Etching of In-Plane, Chemically Ordered MAX Phases," *Small*, vol. 14, no. 17, p. 1703676, 2018.

[32] R. Meshkian, M. Dahlqvist, J. Lu, B. Wickman, J. Halim, J. Thörnberg, Q. Tao, S. Li, S. Intikhab, J. Snyder, M. W. Barsoum, M. Yildizhan, J. Palisaitis, L. Hultman, P. O. A. Persson, et J. Rosen, "W-Based Atomic Laminates and Their 2D Derivative W1.33C MXene with Vacancy Ordering," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 21, p. 1706409, 2018.

[33] Z. Jie, XianhuZha, F. Y. Chen, Q. Ye, P. Eklund, ShiyuDu, et Q. Huang, "A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al_3C_3 from Nanolaminated $Zr_3Al_3C_5$," *Angew. Chem.*, vol. 128, pp. 5092–5097, 2016.

[34] K. Hantanasirisakul, M.-Q. Zhao, P. Urbankowski, J. Halim, B. Anasori, S. Kota, C. E. Ren, M. W. Barsoum, et Y. Gogotsi, "Fabrication of $Ti_3C_2T_x$ MXene Transparent Thin

Films with Tunable Optoelectronic Properties," *Advanced Electronic Materials*, vol. 2, no. 6, p. 1600050, 2016.

[35] I. Persson, *Surface characterization of 2D transition metal carbides (MXenes)*. Thèse de doctorat, University of Linköping, 2019.

[36] M. Li, J. Lu, K. Luo, Y. Li, K. Chang, K. Chen, J. Zhou, J. Rosen, L. Hultman, P. Eklund, P. O. A. Persson, S. Du, Z. Chai, Z. Huang, et Q. Huang, "Element Replacement Approach by Reaction with Lewis Acidic Molten Salts to Synthesize Nanolaminated MAX Phases and MXenes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 11, pp. 4730–4737, 2019.

[37] Y. AU Li, H. Shao, Z. Lin, J. Lu, L. Liu, B. Duployer, P. O. A. Persson, P. Eklund, L. Hultman, M. Li, K. Chen, X.-H. Zha, S. Du, P. Rozier, Z. Chai, E. Raymundo-Piñero, P.-L. Taberna, P. Simon, et Q. Huang, "A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte," *Nature Materials*, vol. 19, no. 8, pp. 894–899, 2020.

[38] V. Kamysbayev, A. S. Filatov, H. Hu, X. Rui, F. Lagunas, D. Wang, R. F. Klie, et D. V. Talapin, "Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes," *Science*, vol. 369, no. 6506, pp. 979–983, 2020.

[39] X. Sang, Y. Xie, M.-W. Lin, M. Alhabeb, K. L. Van Aken, Y. Gogotsi, P. R. C. Kent, K. Xiao, et R. R. Unocic, "Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$) MXene," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 9193–9200, 2016.

[40] J. Halim, I. Persson, E. J. Moon, P. Kühne, V. Darakchieva, P. O. A. Persson, P. Eklund, J. Rosen, et M. W. Barsoum, "Electronic and optical characterization of 2D Ti_2C and Nb_2C (MXene) thin films," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 31, no. 16, p. 165301, 2019.

[41] B. Anasori, C. Shi, E. J. Moon, Y. Xie, C. A. Voigt, P. R. C. Kent, S. J. May, S. J. L. Billinge, M. W. Barsoum, et Y. Gogotsi, "Control of electronic properties of 2D carbides (MXenes) by manipulating their transition metal layers," *Nanoscale Horiz.*, vol. 1, pp. 227–234, 2016.

[42] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, N. S. Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, et Y. Kawazoe, "Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 17, pp. 2185–2192, 2013.

[43] Y. Bai, K. Zhou, N. Srikanth, J. H. L. Pang, X. He, et R. Wang, "Dependence of elastic and optical properties on surface terminated groups in two-dimensional MXene monolayers : a first-principles study," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 35731–35739, 2016.

[44] V. Mauchamp, M. Bugnet, E. P. Bellido, G. A. Botton, P. Moreau, D. Magne, M. Naguib, T. Cabioc'h, et M. W. Barsoum, "Enhanced and tunable surface plasmons in two-

dimensional Ti_3C_2 stacks : Electronic structure versus boundary effects," *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 235428, 2014.

[45] X.-H. Zha, K. Luo, Q. Li, Q. Huang, J. He, X. Wen, et S. Du, "Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 111, no. 2, p. 26007, 2015.

[46] Z. Guo, J. Zhou, C. Si, et Z. Sun, "Flexible two-dimensional $Ti_{n+1}C_n$ (n = 1, 2 and 3) and their functionalized MXenes predicted by density functional theories," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 15348–15354, 2015.

[47] Z. H. Fu, Q. F. Zhang, D. Legut, C. Si, T. C. Germann, T. Lookman, S. Y. Du, J. S. Francisco, et R. F. Zhang, "Stabilization and strengthening effects of functional groups in two-dimensional titanium carbide," *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 104103, 2016.

[48] M. H. Tran, T. Schäfer, A. Shahraei, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, U. I. Kramm, et C. S. Birkel, "Adding a New Member to the MXene Family : Synthesis, Structure, and Electrocatalytic Activity for the Hydrogen Evolution Reaction of $V_4C_3T_x$," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 8, pp. 3908–3914, 2018.

[49] J. Halim, E. J. Moon, P. Eklund, J. Rosen, M. W. Barsoum, et T. Ouisse, "Variable range hopping and thermally activated transport in molybdenum-based MXenes," *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 104202, 2018.

[50] A. Lipatov, H. Lu, M. Alhabeb, B. Anasori, A. Gruverman, Y. Gogotsi, et A. Sinitskii, "Elastic properties of 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene monolayers and bilayers," *Science Advances*, vol. 4, no. 6, 2018.

[51] P. Tian, X. He, L. Zhao, W. Li, W. Fang, H. Chen, F. Zhang, Z. Huang, et H. Wang, "Ti_3C_2 nanosheets modified Zr-MOFs with Schottky junction for boosting photocatalytic HER performance," *Solar Energy*, vol. 188, pp. 750 – 759, 2019.

[52] D. H. Shin, S. W. Seo, J. M. Kim, H. S. Lee, et S.-H. Choi, "Graphene transparent conductive electrodes doped with graphene quantum dots-mixed silver nanowires for highly-flexible organic solar cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 744, pp. 1 – 6, 2018.

[53] Y. Ma et L. Zhi, "Graphene-Based Transparent Conductive Films : Material Systems, Preparation and Applications," *Small Methods*, vol. 3, no. 1, p. 1800199, 2019.

[54] C. J. Zhang, B. Anasori, A. Seral-Ascaso, S.-H. Park, N. McEvoy, A. Shmeliov, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, Y. Gogotsi, et V. Nicolosi, "Transparent, Flexible, and Conductive 2D Titanium Carbide (MXene) Films with High Volumetric Capacitance," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 36, p. 1702678, 2017.

[55] M. Mariano, O. Mashtalir, F. Q. Antonio, W.-H. Ryu, B. Deng, F. Xia, Y. Gogotsi, et A. D. Taylor, "Solution-processed titanium carbide MXene films examined as highly transparent conductors," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 16371–16378, 2016.

[56] Y. Yang, S. Umrao, S. Lai, et S. Lee, "Large-Area Highly Conductive Transparent Two-Dimensional Ti_2CT_x Film," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, no. 4, pp. 859–865, 2017.

[57] C. J. Zhang, B. Anasori, A. Seral-Ascaso, S.-H. Park, N. McEvoy, A. Shmeliov, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, Y. Gogotsi, et V. Nicolosi, "Transparent, Flexible, and Conductive 2D Titanium Carbide (MXene) Films with High Volumetric Capacitance," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 36, p. 1702678, 2017.

[58] F. Shahzad, M. Alhabeb, C. B. Hatter, B. Anasori, S. Man Hong, C. M. Koo, et Y. Gogotsi, "Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)," *Science*, vol. 353, no. 6304, pp. 1137–1140, 2016.

[59] A. Sarycheva, A. Polemi, Y. Liu, K. Dandekar, B. Anasori, et Y. Gogotsi, "2D titanium carbide (MXene) for wireless communication," *Science Advances*, vol. 4, no. 9, 2018.

[60] S. J. Kim, H.-J. Koh, C. E. Ren, O. Kwon, K. Maleski, S.-Y. Cho, B. Anasori, C.-K. Kim, Y.-K. Choi, J. Kim, Y. Gogotsi, et H.-T. Jung, "Metallic $Ti_3C_2T_x$ MXene Gas Sensors with Ultrahigh Signal-to-Noise Ratio," *ACS Nano*, vol. 12, no. 2, pp. 986–993, 2018.

[61] Y.-Z. Zhang, K. H. Lee, D. H. Anjum, R. Sougrat, Q. Jiang, H. Kim, et H. N. Alshareef, "MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits," *Science Advances*, vol. 4, no. 6, 2018.

[62] K. Chaudhuri, M. Alhabeb, Z. Wang, V. M. Shalaev, Y. Gogotsi, et A. Boltasseva, "Highly Broadband Absorber Using Plasmonic Titanium Carbide (MXene)," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 3, pp. 1115–1122, 2018.

[63] J. Halim, K. M. Cook, M. Naguib, P. Eklund, Y. Gogotsi, J. Rosen, et M. W. Barsoum, "X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes)," *Applied Surface Science*, vol. 362, pp. 406 – 417, 2016.

[64] I. Persson, L.-A. ke Näslund, J. Halim, M. W. Barsoum, V. Darakchieva, J. Palisaitis, J. Rosen, et P. O. A. Persson, "On the organization and thermal behavior of functional groups on Ti_3C_2 MXene surfaces in vacuum," *2D Materials*, vol. 5, no. 1, p. 015002, 2017.

[65] T. Schultz, N. C. Frey, K. Hantanasirisakul, S. Park, S. J. May, V. B. Shenoy, Y. Gogotsi, et N. Koch, "Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of $Ti_3C_2T_x$ MXene," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 17, pp. 6590–6597, 2019.

[66] T. Hu, J. Wang, H. Zhang, Z. Li, M. Hu, et X. Wang, "Vibrational properties of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2T_2$ (T = O, F, OH) monosheets by first-principles calculations : a comparative study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 9997–10003, 2015.

[67] H. Alnoor, A. Elsukova, J. Palisaitis, I. Persson, E. Tseng, J. Lu, L. Hultman, et P. Persson, "Exploring MXenes and their MAX phase precursors by electron microscopy," *Materials Today Advances*, vol. 9, p. 100123, 2021.

[68] L. H. Karlsson, J. Birch, J. Halim, M. W. Barsoum, et P. O. A. Persson, "Atomically Resolved Structural and Chemical Investigation of Single MXene Sheets," *Nano Letters*, vol. 15, no. 8, pp. 4955–4960, 2015.

[69] W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P. M. Ajayan, B. I. Yakobson, et J.-C. Idrobo, "Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disulfide," *Nano Letters*, vol. 13, no. 6, pp. 2615–2622, 2013.

[70] J. Hong, Z. Hu, M. Probert, K. Li, D. Lv, X. Yang, L. Gu, N. Mao, Q. Feng, L. Xie, J. Zhang, D. Wu, Z. Zhang, C. Jin, W. Ji, X. Zhang, J. Yuan, et Z. Zhang, "Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers," *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 6293, 2015.

[71] X. Li, M.-W. Lin, L. Basile, S. M. Hus, A. A. Puretzky, J. Lee, Y.-C. Kuo, L.-Y. Chang, K. Wang, J. C. Idrobo, A.-P. Li, C.-H. Chen, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, et K. Xiao, "Isoelectronic Tungsten Doping in Monolayer MoSe2 for Carrier Type Modulation," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 37, pp. 8240–8247, 2016.

[72] R. Bourrellier, S. Meuret, A. Tararan, O. Stéphan, M. Kociak, L. H. G. Tizei, et A. Zobelli, "Bright UV Single Photon Emission at Point Defects in h-BN," *Nano Letters*, vol. 16, no. 7, pp. 4317–4321, 2016.

[73] X. Sang, Y. Xie, D. E. Yilmaz, R. Lotfi, M. Alhabeb, A. Ostadhossein, B. Anasori, W. Sun, X. Li, K. Xiao, P. R. C. Kent, A. C. T. van Duin, Y. Gogotsi, et R. R. Unocic, "In situ atomistic insight into the growth mechanisms of single layer 2D transition metal carbides," *Nature Communications*, vol. 9, p. 2266, 2018.

[74] J. K. El-Demellawi, S. Lopatin, J. Yin, O. F. Mohammed, et H. N. Alshareef, "Tunable Multipolar Surface Plasmons in 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene Flakes," *ACS Nano*, vol. 12, no. 8, pp. 8485–8493, 2018.

[75] D. Magne, V. Mauchamp, S. Célérier, P. Chartier, et 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*, vol. 91, p. 201409, 2015.

[76] J. Lu, I. Persson, H. Lind, J. Palisaitis, M. Li, Y. Li, K. Chen, J. Zhou, S. Du, Z. Chai, Z. Huang, L. Hultman, P. Eklund, J. Rosen, Q. Huang, et P. O. A. Persson, "$Ti_{n+1}C_n$ MXenes with fully saturated and thermally stable Cl terminations," *Nanoscale Adv.*, vol. 1, pp. 3680–3685, 2019.

[77] J. L. Hart, K. Hantanasirisakul, A. C. Lang, B. Anasori, D. Pinto, Y. Pivak, J. T. van Omme, S. J. May, Y. Gogotsi, et M. L. Taheri, "Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation," *Nature Communications*, vol. 10, p. 522, 2019.

[78] D. Magne, V. Mauchamp, S. Célérier, P. Chartier, et T. Cabioc'h, "Site-projected electronic structure of two-dimensional Ti_3C_2 MXene : the role of the surface functionalization groups," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 30946–30953, 2016.

[79] R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Plenum Press, 2011.

[80] P. Schattschneider, "The dielectric description of inelastic electron scattering," *Ultramicroscopy*, vol. 28, no. 1, pp. 1 – 15, 1989.

[81] M. Knupfer et J. Fink, "Size and dispersion of excitons in organic semiconductors," *Synthetic Metals*, vol. 141, no. 1, pp. 21 – 27, 2004. Michael J. Rice Memorial Festschrift.

[82] B. Schröder et J. Geiger, "Electron-Spectrometric Study of Amorphous Germanium and Silicon in the Two-Phonon Region," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 28, pp. 301–303, 1972.

[83] R. Erni et N. D. Browning, "Valence electron energy-loss spectroscopy in monochromated scanning transmission electron microscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 104, no. 3, pp. 176 – 192, 2005.

[84] G. Radtke, *Approche expérimentale et simulation des structures fines en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons : application au cas des $Al_xGa_{1-x}N$.* Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003.

[85] M. Inokuti, "Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules—The Bethe Theory Revisited," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 43, pp. 297–347, 1971.

[86] K. Jorissen, *Advances in the ab initio calculation of electron energy loss spectroscopy.* Thèse de doctorat, Universiteit Antwerpen, 2007.

[87] P. Schattschneider, C. Hébert, H. Franco, et B. Jouffrey, "Anisotropic relativistic cross sections for inelastic electron scattering, and the magic angle," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 045142, 2005.

[88] J. Hubbard, "The Dielectric Theory of Electronic Interactions in Solids," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 68, no. 11, pp. 976–986, 1955.

[89] E. Fermi, "The Ionization Loss of Energy in Gases and in Condensed Materials," *Phys. Rev.*, vol. 57, pp. 485–493, 1940.

[90] H. A. Kramers, "The stopping power of a metal for alpha-particles," *Physica*, vol. 13, no. 6, pp. 401 – 412, 1947.

[91] V. Mauchamp, G. Hug, M. Bugnet, T. Cabioc'h, et M. Jaouen, "Anisotropy of Ti_2AlN dielectric response investigated by ab initio calculations and electron energy-loss spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 035109, 2010.

[92] V. Mauchamp, M. Bugnet, P. Chartier, T. Cabioc'h, M. Jaouen, J. Vinson, K. Jorissen, et J. J. Rehr, "Interplay between many-body effects and charge transfers in Cr_2AlC bulk plasmon excitation," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 125109, 2012.

[93] T. Stöckli, J.-M. Bonard, A. Châtelain, Z. Lin Wang, et P. Stadelmann, "Plasmon excitations in graphitic carbon spheres," *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 15599–15612, 1998.

[94] R. Erni et N. D. Browning, "The impact of surface and retardation losses on valence electron energy-loss spectroscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 108, no. 2, pp. 84 – 99, 2008.

[95] E. Kröger, "Berechnung der Energieverluste schneller Elektronen in dünnen Schichten mit Retardierung," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 216, pp. 115–135, 1968.

[96] E. Kröger, "Transition radiation, Cerenkov radiation and energy losses of relativistic charged particles traversing thin foils at oblique incidence," *Zeitschrift für Physik*, vol. 235, pp. 403–421, 1970.

[97] M. Stöger-Pollach, "Optical properties and bandgaps from low loss EELS : Pitfalls and solutions," *Micron*, vol. 39, no. 8, pp. 1092 – 1110, 2008.

[98] N. Wiser, "Dielectric Constant with Local Field Effects Included," *Phys. Rev.*, vol. 129, pp. 62–69, 1963.

[99] C. Ambrosch-Draxl et J. O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method," *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 1 – 14, 2006.

[100] G. Onida, L. Reining, et A. Rubio, "Electronic excitations : density-functional versus many-body Green's-function approaches," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 74, pp. 601–659, 2002.

[101] M. Bugnet, *Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2011.

[102] R. G. Parr et Y. W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science publications, 1989.

[103] K. Burke, *The ABD of DFT*. 2007.

[104] D. R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, no. 1, p. 111–132, 1928.

[105] M. Born et R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.

[106] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5, p. 542–548, 1927.

[107] W. Yang, "Gradient correction in Thomas-Fermi theory," *Phys. Rev. A*, vol. 34, pp. 4575–4585, 1986.

[108] P. Hohenberg et W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.

[109] W. Kohn et L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.

[110] D. M. Ceperley et B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, 1980.

[111] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.

[112] J. Binns, M. R. Healy, S. Parsons, et C. A. Morrison, "Assessing the performance of density functional theory in optimizing molecular crystal structure parameters," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 70, no. 2, pp. 259–267, 2014.

[113] J. Klimeš et A. Michaelides, "Perspective : Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 12, p. 120901, 2012.

[114] F. Aryasetiawan et O. Gunnarsson, "The GW method," *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, no. 3, pp. 237–312, 1998.

[115] J. C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential," *Phys. Rev.*, vol. 51, pp. 846–851, 1937.

[116] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, et J. Luitz, "WIEN2k : An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," *Technische Universität Wien, Wien*, 2019.

[117] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*. 2014.

[118] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, et L. D. Marks, "WIEN2k : An APW+lo program for calculating the properties of solids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 7, p. 074101, 2020.

[119] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 3060–3083, 1975.

[120] P. Moreau, F. Boucher, G. Goglio, D. Foy, V. Mauchamp, et G. Ouvrard, "Electron energy-loss spectra calculations and experiments as a tool for the identification of a lamellar C_3N_4 compound," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 195111, 2006.

[121] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.

[122] P. E. Blöchl, *Projector-Augmented Wave Method : ab-initio MD with full wave functions*, 2002 (date de consultation : 2020). `https://www.on.kitp.ucsb.edu/online/cem02/bloechl/pdf/Bloechl.pdf`.

[123] J.-P. Morniroli, *Large-angle convergent-beam electron diffraction (LACBED) - Applications to crystal defects*. Société française des microscopies, 2002.

[124] N. Tanaka, *Electron Diffraction and Convergent Beam Electron Diffraction (CBED)*, pp. 287–291. Tokyo : Springer Japan, 2017.

[125] H. Bethe, "Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen," *Annalen der Physik*, vol. 392, no. 17, pp. 55–129, 1928.

[126] J. M. Cowley et A. F. Moodie, "The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach," *Acta Crystallographica*, vol. 10, no. 10, pp. 609–619, 1957.

[127] A. Howie, M. J. Whelan, et N. F. Mott, "Diffraction contrast of electron microscope images of crystal lattice defects - II. The development of a dynamical theory," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 263, no. 1313, pp. 217–237, 1961.

[128] D. V. Dyck, "Fast computational procedures for the simulation of structure images in complex or disordered crystals : a new approach," *Journal of Microscopy*, vol. 119, no. 1, pp. 141–152, 1980.

[129] J. M. Zuo et J. C. H. Spence, *Dynamical Theory of Electron Diffraction for Perfect Crystals*, pp. 101–141. New York, NY : Springer New York, 2017.

[130] L. Reimer et H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy : Physics of Image Formation*. Springer Series in Optical Sciences, Springer New York, 2008.

[131] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009.

[132] R. Diaz, *Upcoming Electron Microscopy Capabilities at Purdue University : Structural, Chemical and Electronic Characterization at the Atomic Level of Complex Nano-materials*, 2018 (date de consultation : 2020). `https://nanohub.org/resources/29237/watch?resid=29239`.

[133] A. Gubbens, M. Barfels, C. Trevor, R. Twesten, P. Mooney, P. Thomas, N. Menon, B. Kraus, C. Mao, et B. McGinn, "The GIF Quantum, a next generation post-column imaging energy filter," *Ultramicroscopy*, vol. 110, no. 8, pp. 962 – 970, 2010.

[134] J. M. Cowley, "Radiation effects in analysis of inorganic specimens by TEM," in *Introduction to Analytical Electron Microscopy* (Hren, J. J. and Goldstein, J. I. and Joy, D. C., ed.), ch. 17, p. 448, Springer Science, 1979.

[135] J. C. H. Spence, "HREM in Biology, Organic Crystals, and Radiation Damage," in *High resolution electron microscopy*, ch. 16, pp. 200–201, Oxford Science Publications, 2003.

[136] R. Egerton, "Control of radiation damage in the TEM," *Ultramicroscopy*, vol. 127, pp. 100 – 108, 2013. Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science.

[137] R. Scaffaro, A. Maio, F. Lopresti, et L. Botta, "Nanocarbons in Electrospun Polymeric Nanomats for Tissue Engineering : A Review," *Polymers*, vol. 9, p. , 2017.

[138] J. Chen, Z. Wang, X. Dai, J. Xiao, M. Long, et T. Chen, "The effects of transition metal adatoms on the electronic properties of stanene," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 124, p. 114365, 2020.

[139] A. Bafekry, "Graphene-like BC6N single-layer : Tunable electronic and magnetic properties via thickness, gating, topological defects, and adatom/molecule," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 118, p. 113850, 2020.

[140] S. Oh, J. Y. Lim, S. Im, et H. J. Choi, "Stability, efficiency, and mechanism of n-type doping by hydrogen adatoms in two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 085416, 2019.

[141] R. Costa-Amaral, A. Forhat, N. A. M. S. Caturello, et J. L. F. D. Silva, "Unveiling the adsorption properties of 3d, 4d, and 5d metal adatoms on the MoS2 monolayer : A DFT-D3 investigation," *Surface Science*, vol. 701, p. 121700, 2020.

[142] Y. I. Jhon, Y. T. Byun, J. H. Lee, et Y. M. Jhon, "Robust mechanical tunability of 2D transition metal carbides via surface termination engineering : Molecular dynamics simulation," *Applied Surface Science*, vol. 532, p. 147380, 2020.

[143] M. Benchakar, T. Bilyk, C. Garnero, L. Loupias, C. Morais, J. Pacaud, C. Canaff, P. Chartier, S. Morisset, N. Guignard, V. Mauchamp, S. Célérier, et A. Habrioux, "MXene Supported Cobalt Layered Double Hydroxide Nanocrystals : Facile Synthesis Route for a Synergistic Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 6, no. 23, p. 1901328, 2019.

[144] T. Bilyk, M. Benchakar, M. Bugnet, L. Loupias, P. Chartier, H. Pazniak, M.-L. David, A. Habrioux, S. Celerier, J. Pacaud, et V. Mauchamp, "Electronic Structure Sensitivity to Surface Disorder and Nanometer-Scale Impurity of 2D Titanium Carbide MXene Sheets as Revealed by Electron Energy-Loss Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 49, pp. 27071–27081, 2020.

[145] M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, T. Sasaki, et S. Yunoki, "Electronic properties and applications of MXenes : a theoretical review," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 2488–2503, 2017.

[146] L. Bellaiche et D. Vanderbilt, "Virtual crystal approximation revisited : Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 7877–7882, 2000.

[147] J. M. Schoen, "Augmented-Plane-Wave Virtual-Crystal Approximation," *Phys. Rev.*, vol. 184, pp. 858–863, 1969.

[148] C. Hébert, J. Luitz, et P. Schattschneider, "Improvement of energy loss near edge structure calculation using Wien2k," *Micron*, vol. 34, no. 3, pp. 219 – 225, 2003. Zeitler Festschrift.

[149] A. S. Karolik et V. M. Golub, "Calculation of Electronic Properties of Paramagnetic Cu-Ni Alloys Using APW Method in the Virtual-Crystal Approximation," *Phys. Metals Metallography*, vol. 83, pp. 461–467, 1995.

[150] L. Calmels, C. Mirguet, et Y. Kihn, "Evidence of alloying effects in TiC_xN_{1-x} compounds from calculated and experimental electron energy loss spectra," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 024207, 2006.

[151] R. Egerton, "Limits to the spatial, energy and momentum resolution of electron energy-loss spectroscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 8, pp. 575 – 586, 2007.

[152] M. P. Seah et W. A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids," *Surface and Interface Analysis*, vol. 1, no. 1, pp. 2–11, 1979.

[153] T. Mizoguchi, W. Olovsson, H. Ikeno, et I. Tanaka, "Theoretical ELNES using one-particle and multi-particle calculations," *Micron*, vol. 41, no. 7, pp. 695 – 709, 2010.

[154] T. Eberlein, U. Bangert, R. R. Nair, R. Jones, M. Gass, A. L. Bleloch, K. S. Novoselov, A. Geim, et P. R. Briddon, "Plasmon spectroscopy of free-standing graphene films," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 233406, 2008.

[155] P. Johari et V. B. Shenoy, "Tunable Dielectric Properties of Transition Metal Dichalcogenides," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5903–5908, 2011.

[156] C. T. Pan, R. R. Nair, U. Bangert, Q. Ramasse, R. Jalil, R. Zan, C. R. Seabourne, et A. J. Scott, "Nanoscale electron diffraction and plasmon spectroscopy of single- and few-layer boron nitride," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 045440, 2012.

[157] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, et A. K. Geim, "Free-standing graphene at atomic resolution," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 11, pp. 676 – 682, 2008.

[158] F. Song, Z. Li, Z. Wang, L. He, M. Han, et G. Wang, "Free-standing graphene by scanning transmission electron microscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 110, no. 12, pp. 1460 – 1464, 2010.

[159] P. M. Kelly, A. Jostsons, R. G. Blake, et J. G. Napier, "The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy," *physica status solidi (a)*, vol. 31, no. 2, pp. 771–780, 1975.

[160] S. M. Allen, "Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns," *Philosophical Magazine A*, vol. 43, no. 2, pp. 325–335, 1981.

[161] S. M. Allen et H. E. L., "Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns An experimental assessment of errors," *Philosophical Magazine A*, vol. 46, no. 2, pp. 243–253, 1982.

[162] F. R. Castro-fernandez, C. M. Sellars, et J. A. Whiteman, "Measurement of foil thickness and extinction distance by convergent beam transmission electron microscopy," *Philosophical Magazine A*, vol. 52, no. 3, pp. 289–303, 1985.

[163] D. Delille, R. Pantel, et Van Cappellen, E., "Crystal thickness and extinction distance determination using energy filtered CBED pattern intensity measurement and dynamical diffraction theory fitting," *Ultramicroscopy*, vol. 87, no. 1, pp. 5 – 18, 2001.

[164] D. J. Bergman, "The dielectric constant of a composite material—A problem in classical physics," *Physics Reports*, vol. 43, no. 9, pp. 377 – 407, 1978.

[165] H. Wang, Y. Wu, X. Yuan, G. Zeng, J. Zhou, X. Wang, et J. W. Chew, "Clay-Inspired MXene-Based Electrochemical Devices and Photo-Electrocatalyst : State-of-the-Art Progresses and Challenges," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 12, p. 1704561, 2018.

[166] L. Chongyi, S. Li, O. Yixin, C. Qian, et W. Jinlan, "Transition Metal-Promoted V_2CO_2 (MXenes) : A New and Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction," *Advanced Science*, vol. 3, no. 11, p. 1600180, 2016.

[167] C. Ling, L. Shi, Y. Ouyang, et J. Wang, "Searching for Highly Active Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction Based on O-Terminated MXenes through a Simple Descriptor," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 24, pp. 9026–9032, 2016.

[168] B. Huang, N. Zhou, X. Chen, W.-J. Ong, et N. Li, "Insights into the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Mechanism on Two-Dimensional Transition-Metal Carbonitrides (MXene)," *Chemistry – A European Journal*, vol. 24, no. 69, pp. 18479–18486, 2018.

[169] S. Zhang, H. Zhuo, S. Li, Z. Bao, S. Deng, G. Zhuang, X. Zhong, Z. Wei, Z. Yao, et J. guo Wang, "Effects of surface functionalization of mxene-based nanocatalysts on hydrogen evolution reaction performance," *Catalysis Today*, 2020.

[170] Z. Guo, J. Zhou, L. Zhu, et Z. Sun, "MXene : a promising photocatalyst for water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 11446–11452, 2016.

[171] H. Zhang, G. Yang, X. Zuo, H. Tang, Q. Yang, et G. Li, "Computational studies on the structural, electronic and optical properties of graphene-like MXenes (M2CT2, M = Ti, Zr, Hf; T = O, F, OH) and their potential applications as visible-light driven photocatalysts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 12913–12920, 2016.

[172] Kannan, Karthik and Sadasivuni, Kishor Kumar and Abdullah, Aboubakr M. and Kumar, Bijandra, "Current Trends in MXene-Based Nanomaterials for Energy Storage and Conversion System : A Mini Review," *Catalysts*, vol. 10, no. 5, 2020.

[173] S. Anantharaj, S. R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, et S. Kundu, "Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni : A Review," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 12, pp. 8069–8097, 2016.

[174] L. Zhao, B. Dong, S. Li, L. Zhou, L. Lai, Z. Wang, S. Zhao, M. Han, K. Gao, M. Lu, X. Xie, B. Chen, Z. Liu, X. Wang, H. Zhang, H. Li, J. Liu, H. Zhang, X. Huang, et W. Huang, "Interdiffusion Reaction-Assisted Hybridization of Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks and $Ti_3C_2T_x$ Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution," *ACS Nano*, vol. 11, no. 6, pp. 5800–5807, 2017.

[175] H. Zou, B. He, P. Kuang, J. Yu, et K. Fan, "Metal–Organic Framework-Derived Nickel–Cobalt Sulfide on Ultrathin Mxene Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 22311–22319, 2018.

[176] L. Xiu, Z. Wang, M. Yu, X. Wu, et J. Qiu, "Aggregation-Resistant 3D MXene-Based Architecture as Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting," *ACS Nano*, vol. 12, no. 8, pp. 8017–8028, 2018.

[177] Y. Zhang, H. Jiang, Y. Lin, H. Liu, Q. He, C. Wu, T. Duan, et L. Song, "In Situ Growth of Cobalt Nanoparticles Encapsulated Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes among $Ti_3C_2T_x$ (MXene) Matrix for Oxygen Reduction and Evolution," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, no. 16, p. 1800392, 2018.

[178] J. Liu, T. Chen, P. Juan, W. Peng, Y. Li, F. Zhang, et X. Fan, "Hierarchical Cobalt Borate/MXenes Hybrid with Extraordinary Electrocatalytic Performance in Oxygen Evolution Reaction," *ChemSusChem*, vol. 11, no. 21, pp. 3758–3765, 2018.

[179] P. Nayak, Q. Jiang, R. Mohanraman, D. Anjum, M. N. Hedhili, et H. N. Alshareef, "Inherent electrochemistry and charge transfer properties of few-layered two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ MXene," *Nanoscale*, vol. 10, pp. 17030–17037, 2018.

[180] X.-D. Zhu, Y. Xie, et Y.-T. Liu, "Exploring the synergy of 2D MXene-supported black phosphorus quantum dots in hydrogen and oxygen evolution reactions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, pp. 21255–21260, 2018.

[181] M. Yu, S. Zhou, Z. Wang, J. Zhao, et J. Qiu, "Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene," *Nano Energy*, vol. 44, pp. 181 – 190, 2018.

[182] Nguyen, Van-Huy and Nguyen, Ba-Son and Hu, Chechia and Nguyen, Chinh Chien and Nguyen, Dang Le Tri and Nguyen Dinh, Minh Tuan and Vo, Dai-Viet N. and Trinh, Quang Thang and Shokouhimehr, Mohammadreza and Hasani, Amirhossein and Kim, Soo Young and Le, Quyet Van, "Novel Architecture Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$) MXene Cocatalysts toward Photocatalytic Hydrogen Production : A Mini-Review," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 4, 2020.

[183] M. Bukhtiyarova, "A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 269, pp. 494 – 506, 2019.

[184] G. Mishra, B. Dash, et S. Pandey, "Layered double hydroxides : A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials," *Applied Clay Science*, vol. 153, pp. 172 – 186, 2018.

[185] J. Yu, Q. Wang, D. O'Hare, et L. Sun, "Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, pp. 5950–5974, 2017.

[186] J. Jiang, A. Zhang, L. Li, et L. Ai, "Nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction," *Journal of Power Sources*, vol. 278, pp. 445 – 451, 2015.

[187] H. Lin, Y. Zhang, G. Wang, et J.-B. Li, "Cobalt-based layered double hydroxides as oxygen evolving electrocatalysts in neutral electrolyte," *Frontiers of Materials Science*, vol. 6, pp. 142 – 148, 2012.

[188] X. Xu, Z. Zhong, X. Yan, L. Kang, et J. Yao, "Cobalt layered double hydroxide nanosheets synthesized in water–methanol solution as oxygen evolution electrocatalysts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, pp. 5999–6006, 2018.

[189] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, et X. Duan, "Catalytic applications of layered double hydroxides : recent advances and perspectives," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 7040–7066, 2014.

[190] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C. P. Ewels, et L. Lajaunie, "A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database : eelsdb.eu," *Microscopy and Microanalysis*, vol. FirstView, pp. 1–8, 2016.

[191] V. J. Keast, A. J. Scott, R. Brydson, D. B. Williams, et J. Bruley, "Electron energy-loss near-edge structure - a tool for the investigation of electronic structure on the nanometre scale," *Journal of Microscopy*, vol. 203, no. 2, pp. 135–175, 2001.

[192] H. Bethe, "Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie," *Annalen der Physik*, vol. 397, no. 3, pp. 325–400, 1930.

[193] C. Cohen-Tannoudji, B. Dui, et F. Laloe, "Mécanique Quantique II," *Collection Enseignement des Sciences, Paris : Herman, 1973*, p. , 1973.

[194] C. Hébert, "Practical aspects of running the WIEN2k code for electron spectroscopy," *Micron*, vol. 38, no. 1, pp. 12 – 28, 2007.

[195] T. Ouisse, E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, B. Doisneau, et D. Chaussende, "High temperature solution growth and characterization of Cr_2AlC single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 384, pp. 88 – 95, 2013.

[196] A. Champagne, F. Bourdarot, P. Bourges, P. Piekarz, D. Pinek, I. Gélard, J.-C. Charlier, et T. Ouisse, "Phonon dispersion curves in Cr_2AlC single-crystals," *Materials Research Letters*, vol. 6, no. 7, pp. 378–383, 2018.

[197] D. Jacob et A. Lefebvre, "Interpretation of unexpected rocking curve asymmetry in LACBED patterns of semiconductors," *Ultramicroscopy*, vol. 96, no. 1, pp. 1 – 9, 2003.

[198] F. Houdellier, D. Jacob, M. Casanove, et C. Roucau, "Effect of sample bending on diffracted intensities observed in CBED patterns of plan view strained samples," *Ultramicroscopy*, vol. 108, no. 4, pp. 295 – 301, 2008.

Résumé

Les effets de chimie de surface, de désordre et d'empilement jouent des rôles majeurs sur les propriétés des MXènes. L'étude de ces effets sur la structure électronique représente donc un enjeu fondamental pour ces matériaux. La microscopie électronique en transmission permet de sonder celle-ci à des échelles allant du micromètre au nanomètre, notamment grâce à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Cette étude se focalise majoritairement sur le MXène $Ti_3C_2T_x$ avec T les groupements fonctionnels.

Un premier objectif fut l'étude des informations accessibles sur la chimie de surface par spectroscopie EELS. En couplant cette méthode expérimentale à des simulations par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est montré que dans les pertes de cœur, le seuil K du carbone est un marqueur permettant de découpler les modifications en surfaces des feuillets et les perturbations dans le volume.

La caractérisation d'empilements de feuillets fut alors abordée, avec l'idée d'apporter, notamment lorsqu'elles sont faibles, une mesure quantitative de leurs épaisseurs, *i.e.* du nombre de feuillets. Ce second objectif a nécessité l'utilisation combinée des techniques expérimentales de diffraction d'électrons en faisceau convergent, d'imagerie STEM-HAADF et de spectroscopie EELS dans le domaine des pertes faibles, ainsi que de méthodes de simulation de structure électronique par DFT, et de clichés de diffraction par la théorie de Bethe des ondes de Bloch. En outre, la sensibilité du plasmon de volume à l'espacement moyen entre feuillets a été mise en évidence.

Ces résultats ont été utilisés pour établir le rôle d'une impureté sur la structure électronique des feuillets et caractériser le MXène, lorsqu'utilisé comme support de phase active pour la catalyse de la réaction d'évolution de l'oxygène.

Mots-clés : MXènes, matériaux 2D, microscopie électronique en transmission, spectroscopie de pertes d'énergie des électrons, plasmon, perte de cœur, théorie de la fonctionnelle de la densité, structure électronique, diffraction quantitative, interaction MXène-catalyseur.

Abstract

Surface chemistry, disorder and stacking effects play major roles in the MXenes properties. Hence, characterizing those effects on the MXene electronic structure represents a fundamental concern for the study of these materials. Transmission electron microscopy allows to probe this electronic structure, from the micrometre to the nanometre scale, especially thanks to electron energy loss spectroscopy (EELS). The study focuses on the $Ti_3C_2T_x$ MXene, T being surface groups.

The first aim of the project was the study of the information that EELS may provide on the surface chemistry. By coupling this experimental spectroscopy technique with electronic structure simulations, it is shown that in the core losses, the carbon K edge provides the best marker, separating surface chemical modifications and volume disorder in the MXene sheets.

Then the characterization of stacking sheets was approached, with the idea to provide, for the thinner samples, a quantitative thickness measurement, *i.e.* of the number of sheets. This second goal required the combination of the convergent beam electron diffraction, STEM-HAADF imaging and low-losses EELS spectroscopy experimental techniques, as well as density functional theory electronic structure simulations and diffraction pattern simulations using the Bethe theory of electron diffraction. In addition, the sensitivity of the volume plasmon to the average spacing between sheets was highlighted.

These results were used to establish the role of an impurity on the electronic structure of the sheets and to characterize the MXene when used as an active phase support for the catalysis of the oxygen evolution reaction.

Keywords : MXenes, 2D materials, transmission electron microscopy, electron energy loss spectroscopy, plasmon, core loss, density functional theory, electronic structure, quantitative diffraction, interaction MXene-catalyst.