

École polytechnique de Louvain

Propriétés Electronique des Matériaux 2D Avancés: sonder la conductivité électrique et les propriétés électroniques des matériaux 2D

Auteur : **Junie Giovanie Wankoua Tchoukep**

Promoteurs : **Benoît Hackens, Bernard Nysten**

Lecteurs : **Jean Spièce, Fernando Massa**

Année académique : 2023-2024

Master de spécialisation en nanotechnologies

REMERCIEMENTS

Je rends grâce à Dieu pour la force et la persévérance dont il me fait grâce.

Ce travail a été possible grâce à de nombreuses personnes que je tiens à remercier. En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement mes directeurs de mémoire, les Pr. Benoît Hackens et Bernard Nysten pour leurs conseils avisés tout au long de mon travail ainsi que leurs suggestions constructives sur mon sujet. Je remercie également Oriane De Leuze, doctorante de l'UCL qui m'a non seulement fourni les échantillons nécessaires pour la réalisation de ce travail, mais qui n'a cessé de m'impressionner par son soutien et sa disponibilité. Je tiens également à remercier également le Mme Cécile D'Haese qui m'a formé pour l'utilisation du dispositif AFM. Je remercie également les doctorants Fernando Massa et Jean Spièce pour m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je suis à jamais redevable à ma maman et à toute ma famille pour leur soutien inconditionnel et indéfectible. Sans oublier de dire merci à tous mes camarades avec qui j'ai parcouru ce cursus académique, pour leur sympathie et leur amabilité.

Remarque : Le correcteur intégré de Word « Antidote » a été utilisé pour la correction des fautes d'orthographe et de grammaires, ainsi que l'intelligence artificielle pour l'amélioration du style du texte dans le document.

RESUME

Ce travail étudie la conductivité électrique des matériaux 2D avancés, particulièrement la conductivité du MXène de titanium carbide $Ti_3C_2T_x$. il est question ici de mesurer la résistance et d'évaluer la résistivité par deux voies expérimentales différentes et de comparer les résultats obtenues. La première voie expérimentale utilisée est le dépôt de contacts métalliques à la surface d'un flake de titanium carbide et de mesurer la résistance avec l'instrument de mesure à 4-contact. La mesure 4-contacts n'a pas pu être effectuée ici car 2 des 4 contacts déposés étaient reliés par un fin fil de métal ce qui les a certainement court-circuités. La mesure de la résistance se fait à travers la courbe courant-tension obtenue des deux contacts en bon état et donne une résistivité de l'ordre de $10^2 \Omega m$ ce qui est énorme pour un matériau dit conducteur. La deuxième voie expérimentale consiste à déposer les flakes de MXènes en suspension sur des électrodes inter digitées IDEs et de mesurer la résistance avec les courbes courant-tension obtenues du C-AFM et de déduire les résistivités pour chaque résistance. Ici on observe une tendance contre intuitive : plus l'épaisseur du flake est petite, plus il est résistif. Pour les deux mesures, peu importe qu'on soit éloigné ou rapproché ou même sur l'électrode, la résistance est quasi la même. On a tendance à penser que la résistance est juste dans le plan et la composante perpendiculaire est négligeable.

Mots clés : MXène, résistance, résistivité, IDEs, C-AFM, courbe courant-tension

ABSTRACT

This work investigates the electrical conductivity of advanced 2D materials, in particular the conductivity of the titanium carbide MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. The aim here is to measure resistance and evaluate resistivity by two different experimental routes, and to compare the results obtained. The first experimental approach involves depositing metal contacts on the surface of a titanium carbide flake and measuring resistance with a 4-contact measuring instrument. The 4-contact measurement could not be carried out here, as 2 of the 4 deposited contacts were connected by a thin metal wire, which certainly short-circuited them. Resistance is measured by means of the current-voltage curve obtained from the two contacts in good condition, and gives a resistivity of the order of $10^2 \Omega\text{m}$, which is enormous for a so-called conductive material. The second experimental approach consists in depositing MXene flakes in suspension on inter-digitized IDE electrodes and measuring the resistance with the current-voltage curves obtained from the C-AFM and deducing the resistivities for each resistor. Here we observe a counter-intuitive trend: the smaller the flake thickness, the more resistive it is. For both measurements, it doesn't matter whether you're far or near, or even on the electrode, the resistance is virtually the same. We tend to think that resistance is just in the plane, and the perpendicular component is negligible.

Key words: MXene, resistance, resistivity, IDEs, C-AFM, current-voltage curve.

Plan du travail :

Introduction

- 1) Concept
- 2) Motivations
- 3) Problématique
- 4) Objectifs
- 5) plan

Chapitre 1 : Revue de littérature

- 1) Concept
- 2) Structure des MXenes
- 3) Synthèse des MXenes
- 4) propriétés de transport dans les MXenes
- 5) Microscopie à force atomique conductrice (C-AFM)

Bibliographie

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

- 1) Dépôt de flakes de MXenes
- 2) Microscopie à Force Atomique
- 3) Dépôt de contacts par lithographie électronique
- 4) Développement, dépôt et lift off
- 5) Lock-in ou Mesure à 4-contacts

Bibliographie

Chapitre 3 : Résultats et discussions

- 1) Mesure 2 ou 4 pointes
- 2) C-AFM
- 3) Synthèse entre les deux mesures
- 4) Discussions

Conclusion

Annexes

Bibliographie

INTRODUCTION

1) Présentation générale

Dans les années 1960, les phases Max sont prises pour des matériaux [1] aux propriétés métalliques et céramiques. Ce sont des carbures de nitrures de métaux de transition.

Vert les année 2000, l'équipe formé de Michel Barsoum de l'université. Drexel étudient leurs propriétés telles que la conductivité électrique. Ce n'est qu'en 2011 que les MXènes arrivent à être synthétisé par l'équipe de Yury Gogotsi, Barsoum Michel et collaborateurs de la même université et le premier matériau 2D obtenu des phases MAX fut, le Ti_3C_2 . A l'aide de traitements acides, tel que l'acide fluorhydrique (HF), l'atome A des phases MAX est gravé et mit hors de la structure. [2] le journal scientifique Advanced Materials publie le tout 1^{er} article qui parle de la procédure d'exfoliation de la phase MAX Ti_3AlC_2 [3].

Dès leur découverte, les MXènes captent l'attention du monde scientifique grâce à leurs propriétés diverses (électroniques, transparence, souplesse et bien d'autres) [4] ce qui les rend convoitable pour des applications dans les domaines de l'énergie, de l'électroménager, de l'électronique et plus encore. Pour étudier les propriétés de tels matériaux, les chercheurs ont recours aux techniques et appareils de microscopie et/ou de nanoscopie.

C'est ainsi que dans ce travail, les techniques de la spectroscopie à sonde locale (SPM) ; microscopie à force atomique seront utilisées en mode tapping pour les images topographiques et en mode de conduction (C-AFM) pour les mesures de résistance par l'évaluation des courbes courant-tension. Et le Lock-in qui est un instrument de détection synchrone qui permet d'obtenir des mesures de résistance électrique très précises avec de petits signaux.

2) Motivations

L'étude des MXènes, de leurs propriétés électroniques et de transports intéressantes ont fait d'eux, des candidats prometteurs pour un large éventail d'applications, notamment les électrodes pour super condensateurs, [5]. Un grand nombre de rapports (expérimentaux et théoriques) sur les MXènes ont été rapportés, mais la plupart des études se sont concentrées sur les propriétés de synthèses [6]. Parmi les propriétés nécessitant des recherches plus approfondies, la conductivité des MXènes est un aspect très crucial car elle varie selon la structure, les conditions de synthèse et voies expérimentales utilisées [7]. Peu après leur découverte, en 2014, Khazaei, M., et al. ont exploré leurs propriétés électroniques, ainsi que leur conductivité. Ils montrent explicitement que d'épandant du genre des éléments de transition

et les terminaisons de surface ont une forte influences sur leur conductivité électrique [6]. L'étude de la conductivité d'un flake de graphène a été faite en utilisant la microscopie atomique de force conductive C-AFM [8]. De tout ceci, il ressort que l'étude de la conductivité électrique ou de la résistance du flake de MXène de titanium carbide particulièrement (posé sur les électrodes inter digitées), par la technique du C-AFM n'a pas encore été faite à notre connaissance. Et la comparaison de cette mesure, à celle obtenu par la probe station en mesure 2 ou 4 contacts sur un flake ayant subi les étapes de lithographie électronique serait intéressante.

3) **Problématique**

Y a-t-il une différence entre la résistance mesurée à la surface d'un flake sur lequel ont été déposés des contacts métalliques et un flake déposé sur une électrode et pris en sandwich entre celle-ci et une pointe AFM en mode contact ? Que représente la résistance mesurée (dans le plan et/ou hors du plan) pour l'une ou l'autre des 2 configurations ?

4) **Objectifs**

Sonder la conductivité électrique des matériaux 2D avancés, particulièrement la conductivité du MXène de titanium carbide $Ti_3C_2T_x$ en se servant de deux dispositifs différents :

- Mesurer la résistance avec une sonde (PM8PS) et évaluer la résistivité d'un flake ayant subi les étapes de la lithographie par faisceau d'électrons pour le dépôt de contacts métallique.
- Mesurer la résistance des flakes déposés sur de électrodes inter digitées (IDEs) en conductive AFM (C-AFM) et déduire leur résistivité.
- Emettre des hypothèses pour expliquer le comportement résistif des flakes.

5) **plan**

Notre travail sera subdivisé comme suit : en guise de 1^{er} chapitre, une revue de littérature détaillée sur les MXène est présentée. Ici, il sera question de définir et présenter brièvement les termes clés du sujet. En seconde partie, seront présentés les matériels et les méthodes théoriques, pratiques et expérimentales qui aideront à analyser et obtenir des résultats concrets de mesures de résistances et de résistivités des flakes. Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré aux résultats et discussions. La présentation des résultats expérimentaux et numériques obtenus, l'interprétation et discussion de ceux-ci. Nous terminerons par une conclusion générale et proposerons des perspectives pour des recherches futures.

Chapitre 1 : REVUE DE LITTERATURE

Il est question dans ce chapitre de faire une présentation générale des MXenes, des travaux qui ont déjà été faits dans leur domaine, et souligner le fait qu'il y ait peu de travaux basés sur la conductivité électrique de ceux-ci. Leur structure et leur synthèse sont abordés, ainsi que l'influence des conditions de synthèse sur leurs propriétés électroniques.

1) Concept

Les nanostructures représentent des matériaux à l'échelle nanométrique, souvent caractérisés par leurs dimensions inférieures à 100 nanomètres dans au moins une dimension. Leur taille réduite leur confère des propriétés uniques et souvent améliorées par rapport aux matériaux macroscopiques similaires [9, 10]. Leur synthèse offre des opportunités pour des applications novatrices dans divers domaines, notamment l'électronique, la médecine, la chimie, et plus encore. Leur potentiel révolutionnaire réside dans la création de matériaux aux performances améliorées, comme des matériaux plus légers, plus résistants ou plus réactifs, ou encore dans le développement de dispositifs miniaturisés et plus performants. Les nanostructures offrent également une plateforme de recherche fondamentale, permettant de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle nanométrique et d'explorer de nouveaux concepts scientifiques [10].

Depuis la découverte du graphène en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov, plusieurs autres matériaux bidimensionnels ont vu le jour et font l'objet de nombreuses investigations. En 2011, on assiste à la découverte des MXènes par les professeurs Michel Barsoum, Yury Gogotsi et leur équipe (des chercheurs du Drexel University) [11].

Les MXenes sont des matériaux synthétisés à partir des phases MAX (tridimensionnelles). Les méthodes de synthèses sont variées mais la plus ancienne est celle qui a conduit à la formation du tout premier MXene, le carbure de titane ($Ti_3C_2T_x$). Obtenu par traitement par l'acide fluorhydrique HF (par la méthode douce, $HCl + LiF$) sur la phase MAX Ti_3AlC_2 . [11-14] La composition chimique des MXènes n'est pas fixe du fait que la terminaison T_x peut être un groupement halogène (-Cl, -F,...). La terminaison obtenue dépend des conditions de synthèse, ceci est mieux expliqué plus loin dans le document.

Les matériaux MXene sont caractérisés par leur structure en couches superposées, qui leur confère plusieurs avantages. L'une des principales forces des MXenes réside dans leur structure

en "mille-feuille". Cette structure en couches pourrait laisser croire à une grande facilité de modification, c'est-à-dire qu'on peut facilement insérer ou retirer, des atomes ou des molécules, entre les couches de MXene mais, ceci n'est pas le cas. Hanna Pazniak et al, proposent une approche pour étendre les applications des MXènes, dans leur travail : « ion implantation, 2021 », ils montrent pour ce faire, comment adapter la structure et les propriétés des MXènes par le dopage et la fonctionnalisation. Car bien que les liaisons inter-foliaires soient de Van Der Waals elles ne sont pas facilement modifiables [14].

Depuis la découverte des MXenes, ils se font utiles dans plusieurs domaines. C'est ainsi que quelques-unes de leurs applications sont répertoriées dans le diagramme de la (figure 2).

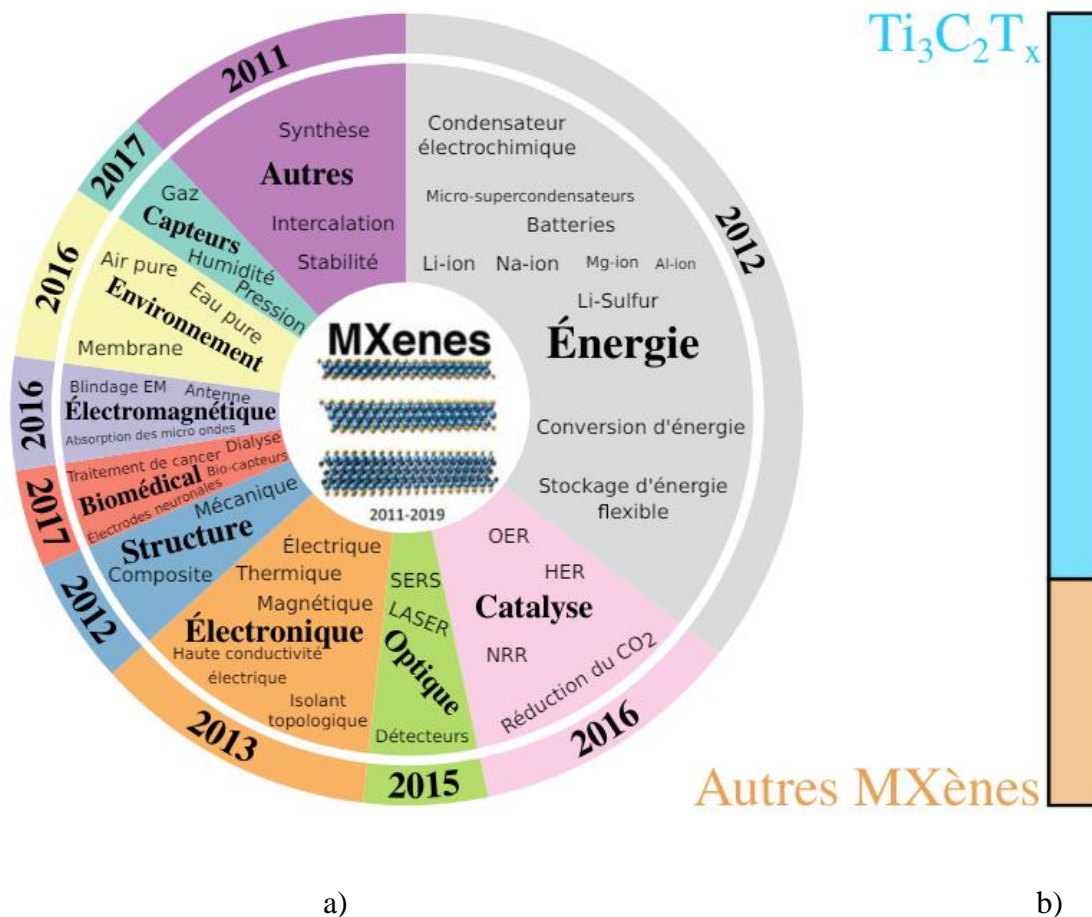


Figure 2 : a) Applications étudiées pour les MXènes entre 2011 et 2019 ; et b) Répartition des travaux basés sur le $Ti_3C_2T_x$ par rapport à ceux portant sur d'autres MXènes. [15, 16]

Les divisions du cercle correspondent aux pourcentages des travaux publiés dans chacun de ces domaines cibles d'applications, surlignés en gras, sur le nombre de travaux total effectué sur

les MXènes, répertorié sur Web of Science. La bande autour représente l'année de la première publication suggérant une application dans le domaine que l'on considère. [16]

L'étendue des propriétés des MXènes permet d'examiner plusieurs variétés de domaines d'application pour cette nouvelle famille de matériaux : En 2017, Chuanfang John Zhang, et al [17], ont synthétisé et étudié les films transparents, flexibles et conducteurs en carbure de titane 2D (MXene). Ils ont montré que le $Ti_3C_2T_x$ est doté d'une conductivité électrique mesurée à $10\ 000\ S.cm^{-1}$; plusieurs autres travaux ont montré qu'ils sont effectivement des films minces transparents et conducteurs [18-20] ; ils sont réputés pour leur supercapacité [17] ; dans le blindage électrique [21] ou les antennes de communication [22] ; les capteurs de molécules [23] ou de contraintes, à nouveau sous la forme composé avec un autre matériau [24] ; Le stockage de l'énergie [25] ; la vibration des plasmons [26]. La figure 2 résume domaines d'applications partielles déjà explorés pour les MXènes, répartis par catégories [16]. Sur cette figure, un grand nombre de recherche est basé sur le MXène $Ti_3C_2T_x$ et sur les autres MXènes.

Des travaux de la théorie de la fonctionnelle densité, (DFT de l'anglais density functional theory), et de la microscopie électronique à transmission (TEM transmission electron microscopy) sur des flakes de $Ti_3C_2T_x$, ont montré que la hauteur d'un flake monocouche était de 0,98nm [27, 28]. Par ailleurs, Lipatov, A et al. ont synthétisé les flakes de $Ti_3C_2T_x$ selon deux méthodes, consignées dans le tableau 1, et ont obtenu deux autres épaisseurs différentes, correspondantes à pour chacune des méthodes à un flake monocouche. Pour la voie 1 avec sonication, la hauteur est de 1,5nm et la voie 2 sans sonication elle est de 2,7nm.

	Mass (Ti_3AlC_2) [g]	Mass (LiF) [g]	Volume (6 M HCl) [mL]	Molar ratio $Ti_3AlC_2:LiF:HCl$	Etching time [h]	Centrifugation speed/ time	Sonication
Original procedure, Route 1	1	0.67	10	1.0:5.0:11.7	24	3500 rpm/1 h	Yes, 1 h
Modified procedure, Route 2	1	1	20	1.0:7.5:23.4	24	3500 rpm/1 h	No

Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres expérimentaux pour les deux voies délamination ; originales et modifiées. [29]

Les flakes sont déposés sur le substrat de Si/SiO₂ par drop-casting (dépôt de goutte) les différentes épaisseurs sont obtenues par microscopie à force atomique (AFM, atomic force microscopy).

2) Structure des MXènes

La structure des MXènes est caractérisée par leur nature en couches, semblable à un "mille-feuille" atomique. Ils appartiennent à la famille des matériaux bidimensionnels, composés de fines feuilles de couches atomiques superposées. Typiquement, les MXènes sont dérivés des précurseurs MAX, où M représente un élément de transition, A est un élément de groupe principal (généralement le groupe IIIA ou IVA), et X est le carbone et/ou l'azote [30, 31]. Il est essentiel de souligner que toutes les phases MAX ne donnent pas systématiquement naissance aux MXènes. Tous les MXènes n'ont probablement pas encore été découverts car, il existe un tas de combinaisons possibles.

La figure 3 montre le tableau périodique avec les éléments des phases MAX qui sont les précurseurs des MXènes. Nous pouvons voir que chaque élément est représenté ; M, X, T et A des phases MAX d'origine. Comme les surfaces des MXènes peuvent être terminées par des groupes fonctionnels, la convention de dénomination $M_{n+1}X_nT$ peut être utilisée, où T est un groupe fonctionnel par exemple (O, F, OH, Cl) [31, 32].

Le tableau périodique est coloré pour indiquer la classification des éléments en fonction de leur rôle dans les phases MAX :

- M (rouge) :** Éléments de transition (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La-Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac-Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, Unt, Fl, Uup, Lv, Uus, Uuo).
- X (gris) :** Carbone (C) et Azote (N).
- T (bleu) :** Oxygène (O) et Fluorine (F).
- A (bleu foncé) :** Éléments de groupes IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA (B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn).

Figure 3 : Description des différentes classes d'appartenance des éléments constituant les phases MAX et les MXènes. [32].

Les MXènes sont constitués de plusieurs plans reliés entre eux par des liaisons métalliques ou covalentes [30-33], offrant une structure stable et robuste. Leur particularité réside dans leur capacité à être exfoliés en couches très minces, souvent quelques couches d'épaisseurs atomiques.

La structures des matériaux bidimensionnels formés après exfoliation des phases MAX tridimensionnelles, est telle que le paramètre de maille (c) en 2D est supérieur au paramètre de maille en 3D comme le montre le tableau 2 et la figure 4 ci-dessous. Ceci est dû selon les travaux de Loupias Lola à l'espacement créé entre les différentes feuilles formées et cet espacement varie aussi selon la voie de synthèse.

<i>Paramètre de maille c (Å)</i>			
<i>Phase MAX</i>		<i>MXène</i>	
Mo₂Ga₂C	18,09	Mo₂CT_x	25,36
Mo₂TiAlC₂	18,66	Mo₂TiC₂T_x	35,70
Mo₂Ti₂AlC₃	23,55	Mo₂Ti₂C₃T_x	41,83
Ti₃AlC₂	18,55	Ti₃C₂T_x	29,19

Tableau 2 : Paramètres de maille c de quelques phases MAX et des MXènes correspondants [34].

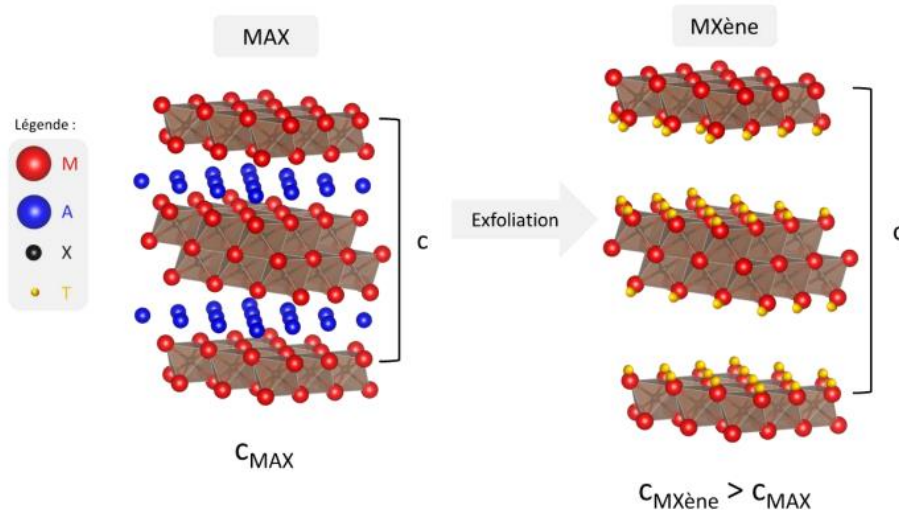


Figure 4 : Schéma général du précurseur MAX et du MXène synthétisé [34].

Comme le montre la figure 4, le paramètre de maille c du matériau formé est supérieur à celui de la phase MAX d'origine et ceci s'observe après exfoliation et délamination [35].

3) Synthèse des MXènes

La synthèse des MXènes implique généralement plusieurs étapes. Le processus commence avec les précurseurs MAX, qui sont des composés ternaires solides, nom donné par le professeur M. Barsoum et son équipe de recherche de l'université de Drexel dans les années 2000 [36]. Ces précurseurs sont traités thermiquement ou chimiquement pour éliminer les éléments A

(généralement des éléments de groupe IIIA ou IVA) [30, 36], laissant ainsi une structure en couches de MXène.

a. Méthodes de synthèse

La méthode de synthèse la plus courante consiste à utiliser des acides en solutions comme agents de gravure (par attaque chimique de l'acide fluorhydrique (HF) figure 5) [37], pour retirer sélectivement les éléments A de la structure MAX, laissant ainsi les couches de MXène. Cette étape est suivie par un lavage minutieux pour éliminer les résidus et obtenir des couches de MXène de haute pureté.

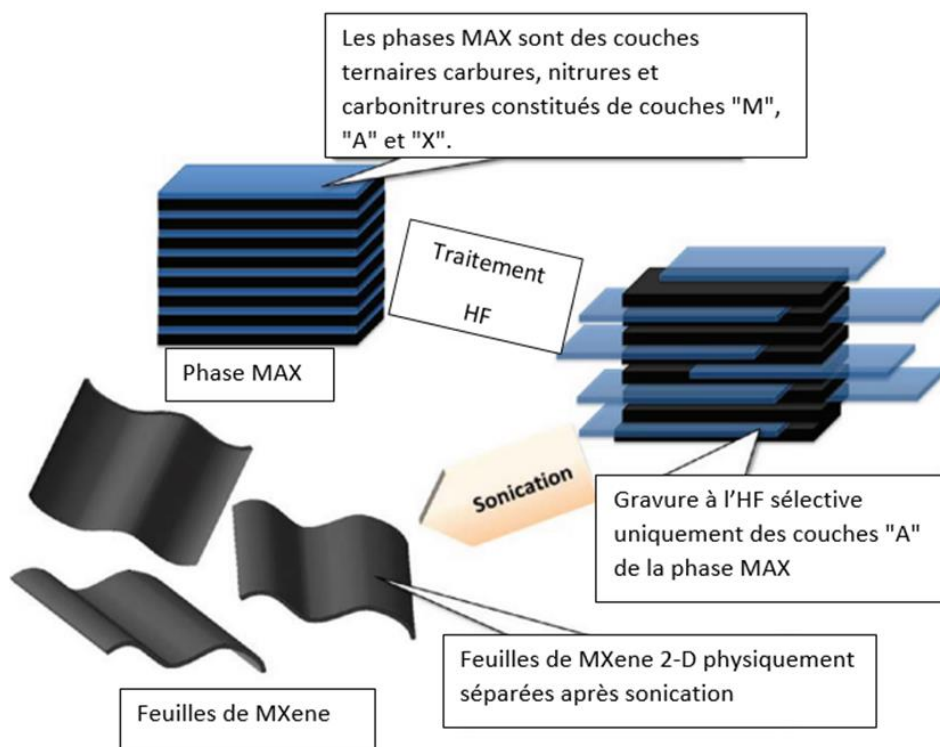


Figure 5 : Schéma du processus partant des phases MAX à la formation des MXènes par traitement à solution d'acide fluorhydrique HF [31].

D'autres méthodes de synthèse impliquent des traitements électrochimiques [38, 39] ou des techniques de délitage à haute température. Ces méthodes offrent différentes voies pour produire des MXènes aux propriétés et structures variées, permettant ainsi une certaine flexibilité dans la fabrication des matériaux.

Le traitement chimique subséquent dans la synthèse des MXènes intervient après l'étape initiale de délamination des précurseurs MAX. Cette étape vise à améliorer les propriétés des MXènes

nouvellement formés et à éliminer les impuretés résiduelles [40]. Il peut inclure plusieurs étapes, parmi lesquelles :

- ❖ **Étape de lavage [24]** : Les couches de MXène obtenues après le traitement initial peuvent contenir des résidus ou des impuretés. Le lavage minutieux des couches avec des solvants ou des solutions spécifiques (eau ultra pure) permet d'éliminer ces impuretés et d'obtenir des couches de MXène de haute pureté.
- ❖ **Étape de fonctionnalisation [34]** : Il est nécessaire d'introduire des groupes fonctionnels spécifiques sur les surfaces des couches de MXène pour modifier leurs propriétés. Cela peut être réalisé en utilisant des réactions chimiques pour attacher des groupes chimiques spécifiques aux sites actifs de la structure des MXènes. Pendant cette phase, des éléments se fixent par des liaisons covalentes, à l'extrémité des feuillets de MXène pour rendre leur surface inactive. La composition chimique de ces éléments change en fonction du type de solution utilisée pour séparer les feuillets.

b. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés

Selon les conditions de synthèses, on aboutit à la formation de différentes espèces de MXènes pour une phase MAX considérée. En prenant exemple sur la formation du titanium carbide $Ti_3C_2T_x$ partant de la phase MAX Ti_3AlC_2 pour différentes techniques de fabrication, le tableau 3 donne quelques résultats obtenus [34] et le tableau 4 donne quelques exemples de matériaux synthétisés.

Les méthodes et conditions de synthèse et de traitement des MXènes comprennent diverses étapes visant à purifier, fonctionnaliser, intercaler ou modifier chimiquement les couches de MXène, afin d'adapter leurs propriétés pour des applications spécifiques.

<i>Méthode de synthèse</i>	<i>Milieu exfoliant</i>	<i>Condition d'exfoliation</i>	<i>Groupements terminaux</i>
HF	HF 50%	2 h à température ambiante	-OH, -O, -F
HF <i>in situ</i>	LiF 12 mol.L ⁻¹ HCl 9 mol.L ⁻¹	24 h à température ambiante	-OH, -O, -F
Milieu alcalin	NaOH 27,5 mol.L ⁻¹	12 h à 270 °C	-OH, -O
Électrochimie	NH ₄ Cl 1 mol.L ⁻¹ TMAOH 0,2 mol.L ⁻¹	5 V pendant 5 h	-OH, -O, -Cl
Sels fondus	ZnCl ₂	5 h à 550 °C sous Ar	-O, -Cl
Autre	I ₂	100 °C	-OH, -O, -I

Tableau 3 : Méthodes et conditions de synthèse du MXène $Ti_3C_2T_x$. Adapté à partir de [34].

Type de synthèse	Milieu exfoliant	MXènes synthétisés
Acide	HF	M_{1.33}X₂T_x : Nb _{1.33} CT _x , Mo _{1.33} CT _x , W _{1.33} CT _x M₂X₂T_x : Ti ₂ CT _x , V ₂ CT _x , Nb ₂ CT _x , Mo ₂ CT _x , Ti ₂ NT _x , V ₂ NT _x , Mo ₂ NT _x , (Ti _{0.5} V _{0.5}) ₂ CT _x , (Ti _{0.5} Nb _{0.5}) ₂ CT _x , (Mo _{2/3} Y _{1/3}) ₂ CT _x M₃X₂T_x : Ti ₃ C ₂ T _x , Ti ₃ CNT _x , Zr ₃ C ₂ T _x , Hf ₃ C ₂ T _x , (Ti _{0.5} V _{0.5}) ₃ C ₂ T _x , (Cr _{0.5} V _{0.5}) ₃ C ₂ T _x , (Cr _{2/3} Ti _{1/3}) ₃ C ₂ T _x , (Mo _{2/3} Ti _{1/3}) ₃ C ₂ T _x , M₄X₃T_x : Ti ₄ N ₃ , V ₄ C ₃ , Nb ₄ C ₃ , Ta ₄ C ₃ , (Mo _{1/2} Ti _{1/2}) ₄ C ₃ T _x (T _x = F, O, OH)
	HF + H ₂ O ₂	Ti ₃ C ₂ T _x (T _x = F, O, OH)
	HCl + LiF	Ti ₃ C ₂ T _x , Ti ₂ CT _x , Nb ₂ CT _x (T _x = F, O, OH)
	HCl + (NaF, KF, ou NH ₄ F)	Ti ₃ C ₂ T _x , Ti ₂ CT _x , V ₂ CT _x (T _x = F, O, OH)
	HCl + FeF ₃	Ti ₃ C ₂ T _x , Ti ₂ CT _x (T _x = F, O, OH)
	HCl + CoF _x	Ti ₃ C ₂ T _x (T _x = F, O, OH)
Sels fondus à base de fluor	LiF + NaF + KF	Ti ₄ N ₃ T _x (T _x = F, O, OH)
	ZnCl ₂	Ti ₃ C ₂ Cl ₂ , Ti ₂ CCL ₂
	CuCl ₂	Ti ₃ C ₂ Cl _x O _y
Hydrothermale	NaOH	Ti ₃ C ₂ T _x (T _x = O, OH)
	NaBF ₄ , HCl	Ti ₃ C ₂ T _x , Nb ₂ CT _x
Électrochimique	NH ₄ Cl / TMAOH	Ti ₃ C ₂ T _x (T _x = O, OH)
	HCl	Ti ₂ CT _x (T _x = Cl, O, OH)

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des MXènes synthétisés par différentes méthodes [34].

4) propriétés de transport dans les MXenes

a) Conductivité électronique ajustable

Les MXènes peuvent exhiber une large gamme de conductivité, allant de métallique à semi-conductrice [41]. Cette capacité à ajuster leur conductivité en modifiant leur structure ou leur composition chimique les rend polyvalents pour des applications électroniques.

- ❖ Transition métal-semi-conducteur : Anasori, B., et al ont montré qu'en modifiant l'élément M du MXene comme le montre la figure 6, on modifiait la bande interdite du matériau (figure 7).

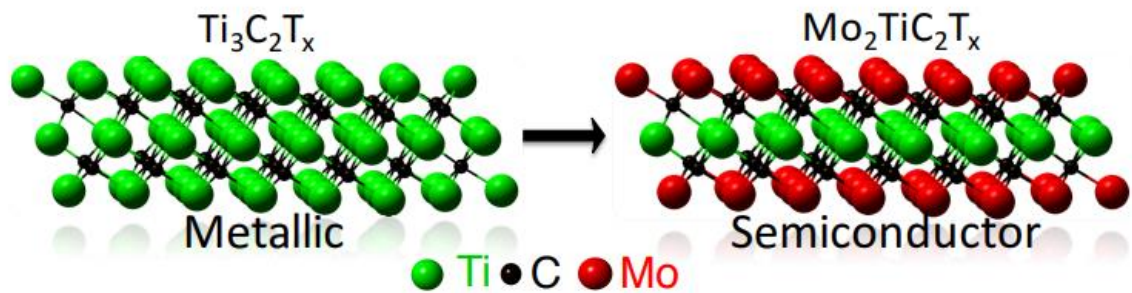


Figure 6 : Contrôle des propriétés électroniques par remplacement des couches extérieures (matériaux de transition) de Ti dans $Ti_3C_2T_x$ par du Mo, créant ainsi $Mo_2TiC_2T_x$ les couches extérieures de Ti dans $Ti_3C_2T_x$ par du Mo, créant ainsi $Mo_2TiC_2T_x$ [42].

Les chercheurs basent leurs résultats sur des calculs effectués en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle DFT :

Les effets de corrélation dans les métaux de transition étant pris en compte, leurs simulations ont été effectuées à l'aide de la méthode de l'approximation du gradient généralisé dépendant du spin GGA plus Hubbard U (GGA+U). Les valeurs de U pour les atomes de Ti et de Mo sont égales à 4 eV, valeurs qui ont été largement appliquées pour leurs oxydes [42-44].

Une super cellule 2 x 2 est utilisée pour modéliser l'ordonnement magnétique possible. La zone de Brillouin est échantillonnée avec une maille de 6 x 6 x 1 points k de Monkhorst-Pack [42, 45] pour les optimisations structurelles et avec une maille de 12 x 12 x 1 pour l'analyse de la structure électronique. Les optimisations structurelles ont été réalisées en utilisant la méthode du gradient conjugué avec des critères de convergence de 10^{-5} eV/cellule en énergie et de 0,05 eV/Å en force.

D'après leurs calculs [42], les Mo-MXènes à terminaison OH- et F sont semi-conducteurs, alors que la terminaison OH- a une bande interdite plus petite $\sim 0,05$ eV. En revanche, les Mo-MXènes à terminaison O présentent un comportement métallique. Ils ont également examiné l'ordre magnétique et la structure électronique des MXènes Mo avec des terminaisons mixtes (figure 7). Les calculs DFT ont montré que le remplacement des deux couches externes de Ti dans $Ti_3C_2(OH)_2$ par du Mo, pour former $Mo_2TiC_2(OH)_2$, modifiait la structure électronique en un semi-conducteur avec une bande interdite étroite ($\sim 0,05$ eV). Un résultat similaire est prédit pour $Mo_2Ti_2C_3(OH)_2$.

Cette transition peut justement être contrôlée en modifiant la composition chimique, l'épaisseur ou les conditions de synthèse des MXènes.

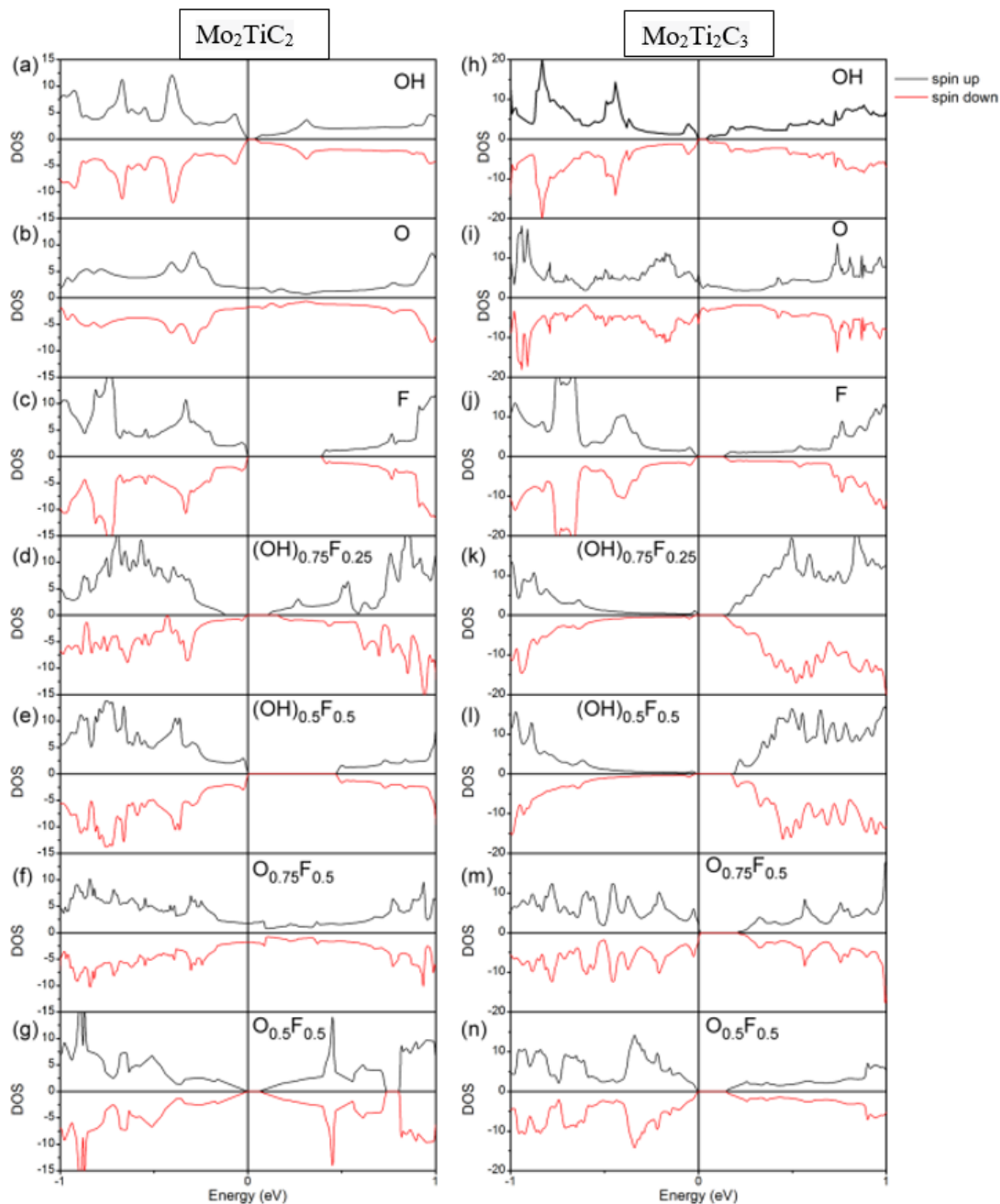


Figure 7 : Analyse DFT des propriétés électroniques des MXènes à terminaison OH. Densité totale d'états (DOS) calculée de (a)-(g) $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ et, (h)-(n) $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ en fonction des terminaisons indiquées sur les différents panneaux [42].

- ❖ Effet de la composition : La modification de la composition chimique des MXènes, telle que le remplacement des éléments constitutifs ou l'ajout de fonctionnalités chimiques spécifiques (figure 7 et 8), peut influencer directement leur conductivité.

Certains MXènes, comme les carbures de titane, présentent une conductivité métallique élevée après estimation par la méthode de l'approximation du gradient généralisé GGA, sauf lorsqu'ils sont fonctionnalisés en -O2 d'après [46-48], selon leur composition chimique, ils sont classés comme semi-conducteurs (figure 9-e). Et s'ils sont fonctionnalisés aux -F2 ou -(OH) ils sont métalliques.

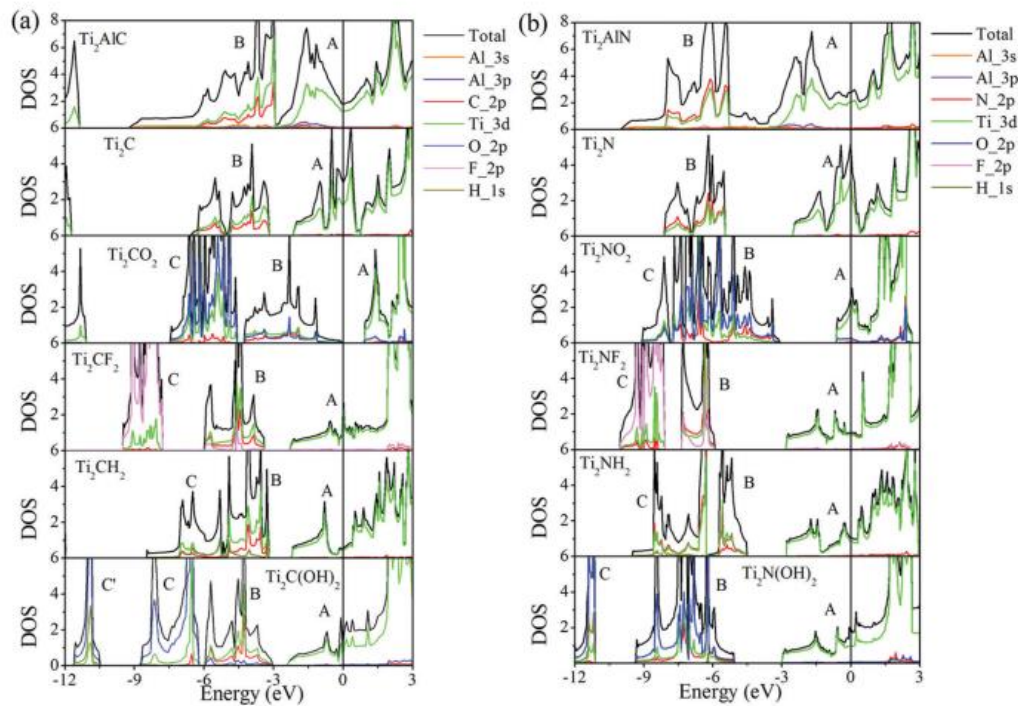


Figure 8 : (a) et (b) représentent les densités partielles des états de Ti_2CT_2 et Ti_2NT_2 , ainsi que des MXènes apparentés et de la phase MAX, calculée à l'aide de la fonction HSE06 [33].

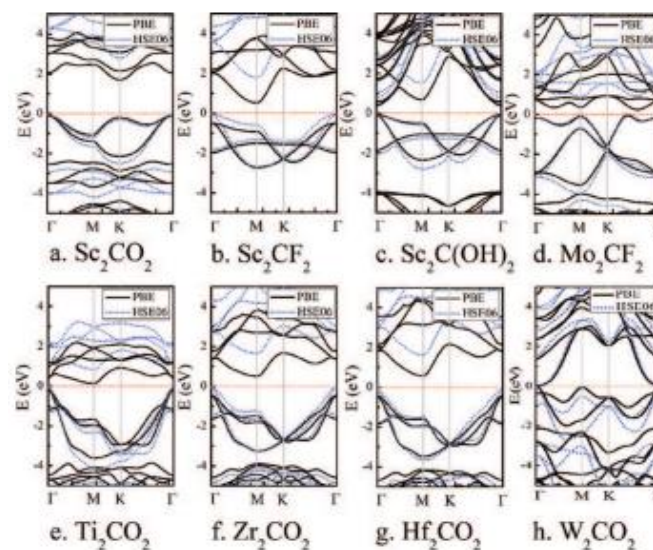


Figure 9 : Les structures de bandes électroniques des MXènes M_2CT_2 semi-conducteurs [46].

- ❖ Influence de l'épaisseur : La conductivité des MXènes peut également être affectée par leur épaisseur. Les couches individuelles de MXène peuvent afficher des propriétés électroniques différentes de celles des couches superposées, offrant ainsi des possibilités de modulation de la conductivité en fonction de l'épaisseur [49].

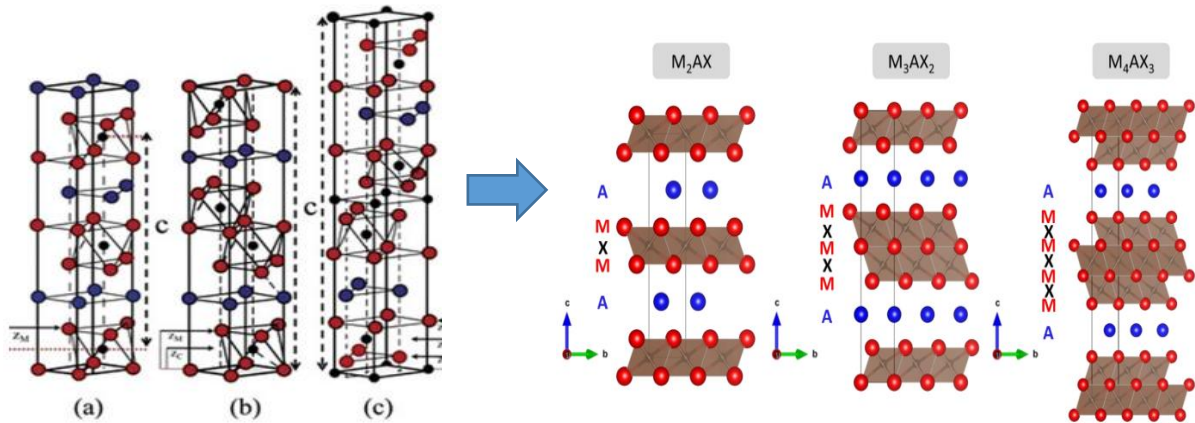


Figure 10 : Différentes épaisseurs des phases MAX donnant lieu aux MXènes. Dans les phases (a) 211, (b) 312 et (c) 413 MAX, des couches de 2, 3 et 4 M se trouvent au milieu de chaque couche de 2 A [49].

Le tableau 5 présente des valeurs d'énergies obtenues grâce aux simulations effectuées par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec la méthode conventionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). La configuration la plus stable est celle qui minimise l'énergie, elle est mise en évidence en caractères gras [47].

Xie. Y et Kent. P, ont évalués les énergies des MXènes pour des valeurs de $n = [1-9]$.

Ils montrent que selon la configuration I, II ou III, l'énergie est différente que ce soit pour $n=1, 2, 3, \dots, 9$. Pour certaines de valeur de n et certaines terminaison il n'y a pas de correspondance d'énergie excepté pour la terminaison -F.

a. Haute conductivité électrique

Les MXènes sont connus pour leur haute conductivité électrique, D'après les résultats théoriques, la plupart des MXènes fonctionnalisés sont métalliques ou ont de petites bandes interdites qui pourraient ne pas être détectées expérimentalement [49] ce qui les rend adaptés à des applications dans lesquelles une bonne conductivité est essentielle, comme les composants électroniques et les capteurs.

$Ti_{n+1}C_n$	F	O	H	OH	$Ti_{n+1}N_n$	F	O	H	OH
	$E_0 - E_0^I$ (eV)					$E_0 - E_0^I$ (eV)			
Ti_2C					Ti_2N				
I	0.000	0.000	0.000	0.000	I	0.000	0.000	0.000	0.000
II	0.439	1.750	0.698	0.321	II	0.398	1.175	0.533	0.296
III	0.215	0.769	0.365	0.130	III	0.427	0.546	0.299	0.266
Ti_3C_2					Ti_3N_2				
I	0.000	0.000	0.000	0.000	I	0.000			
II	0.729	1.423	0.718	0.476	II	-0.089			
III	0.371	0.712	0.349	0.240	III	-0.002			
Ti_4C_3					Ti_4N_3				
I	0.000	0.000	0.000	0.000	I	0.000	0.000	0.000	0.000
II	0.720	1.462	0.719	0.455	II	0.161	1.102	0.591	0.003
III	0.387	0.733	0.361	0.245	III	0.088	0.561	0.299	-0.003
Ti_5C_4					Ti_5N_4				
I	0.000	0.000	0.000	0.000	I	0.000			
II	0.701	1.491	0.720	0.429	II	0.051			
III	0.362	0.747	0.358	0.222	III	0.057			
Ti_6C_5					Ti_6N_5				
I	0.000				I	0.000			
II	0.720				II	0.146			
III	0.369				III	0.08			
Ti_7C_6					Ti_7N_6				
I	0.000	0.000	0.000	0.000	I	0.000			
II	0.712	1.532	0.205	0.419	II	0.093			
III	0.361	0.780	-0.154	0.213	III	0.082			
Ti_8C_7					Ti_8N_7				
I	0.000				I	0.000			
II	0.728				II	0.125			
III	0.371				III	0.072			
Ti_9C_8					Ti_9N_8				
I	0.000				I	0.000			
II	0.728				II	0.125			
III	0.368				III	0.079			
$Ti_{10}C_9$					$Ti_{10}N_9$				
I	0.000				I	0.000			
II	0.729				II	0.127			
III	0.367				III	0.074			

Tableau 5: Différences d'énergie totale PBE (par rapport à la configuration I) des MXènes $Ti_{n+1}C_n$ et $Ti_{n+1}N_n$ fonctionnalisés [47].

b. Structures de bandes ajustables

En manipulant leur composition chimique ou en contrôlant leur épaisseur, il est possible de modifier la structure de bande des MXènes, les études DFT ont évaluées pour des MXènes différemment fonctionnalisés :

La première sur le $Ti_3C_2T_x$ prévoyait une petite bande interdite de 0.05 eV avec une terminaison -OH et de 0.01 eV avec une terminaison -F [49]. D'après les résultats théoriques, la plupart des MXènes fonctionnalisés sont métalliques ou ont de petites bandes interdites qui pourraient être manquées expérimentalement [49, 50].

La deuxième étude est faite sur le Sc_2CT_2 (T= F, OH et O), Ti_2CO_2 et Zr_2CO_2 deviennent semi-conducteurs avec la fonctionnalisation de la surface. Les écarts énergétiques sont estimés à

1.03, 0.45 et 1.8 eV pour Sc_2CT_2 avec T= F, OH et O, respectivement, 0.24 eV pour Ti_2CO_2 , 0.88 eV pour Zr_2CO_2 [49, 51].

La fonctionnalisation est donc une caractéristique qui modifier la structure de bande des MXènes permettant ainsi de les utiliser selon le besoin électronique.

b) Microscopie à force atomique conductrice (C-AFM)

En ce qui concerne les MXènes, il n'y a pas encore des travaux portant sur l'étude de la conductivité électrique ou la mesure de résistance, des flakes de MXènes, effectués avec la méthode de C-AFM. Par ailleurs, des travaux basés sur cette méthode ont été effectués pour sonder la Conductivité électrique [8] des flakes de graphène monocouche, figure 11. Il y a une répartition de la résistance totale, en résistance du graphène et de contact (contact flake-pointe plus contact flake-électrode).

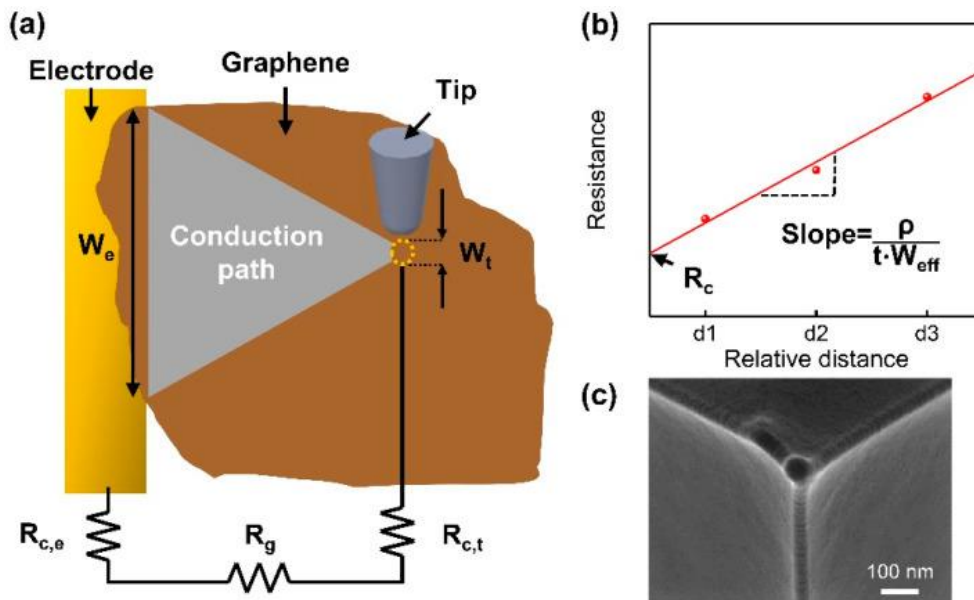


Figure 11 : (a) Schéma des mesures électriques de flakes de graphène à l'aide de la C-AFM. (b) profil de résistance en fonction de la distance entre la pointe et l'électrode. (c) Image SEM de la pointe AFM [8].

Les travaux effectués ici à l'aide de la C-AFM des mesures 2 contacts sur les MXènes, aideront à évaluer si, la résistance mesurée est celle de contact avec la pointe (résistance parallèle), celle dans le plan (résistance perpendiculaire ou la résultante des 2).

Cette partie nous apprend que les MXènes ne sont pas que des matériaux exceptionnels du point de vue de leurs propriétés électroniques (conductivité électrique) et de transport (mobilité des porteurs de charge). Ils peuvent être synthétisés et ensuite analysés par diverses méthodes. Les

conditions de synthèses ont à cet effet une influence sur la qualité du matériau obtenu (films minces d'épaisseurs variable, ou matériaux polycristallins), sur les bandes électroniques (structure électronique au niveau de Fermi), et donc sur les propriétés tant physiques que chimiques. Dans la suite de ce document, les différentes méthodes utilisées au cours du travail sont présentées ainsi que les résultats de nos investigations.

Chapitre 2 : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre vise à donner un aperçu sur les modes de fabrication des échantillons (dépôt de flakes sur les électrodes inter digitées, pour l'AFM et lithographie par faisceaux d'électron, pour la mesure de résistance à 4 contacts) et sur l'AFM (microscopie à force atomique)/C-AFM (conductive AFM), une techniques qui est assez répandues en nanotechnologie. Les principes de base sont abordés, ainsi que la théorie et les spécificités nécessaires à la compréhension des systèmes AFM, le principe de fonctionnement de l'instrument de mesure à 4-contact (lock-in) et finalement, ce chapitre aborde les spécificités de la lithographie électronique, et quelques usages.

1) Dépôt de flakes de MXenes

Les flakes sont déposés sur deux types de substrats présentés à la figure 1 ;

- sur des dispositifs à électrodes inter digitées (IDEs), qui sont des structures composées de deux électrodes en or en forme de peigne, où les doigts des peignes sont entrelacés sans se toucher. Elles sont très utilisées à cause de leur grande superficie de contact et de leur aptitude à détecter de petits changements de propriétés électriques. La largeur des électrodes est de $2\ \mu\text{m}$ avec un gap de $5\ \mu\text{m}$, ces dimensions sont intéressantes car, la taille des flakes d'intérêts est généralement de $10\ \mu\text{m}$ ou moins, ceux-ci peuvent librement s'étendre sur le dispositif sans être complètement privé de courant. Ces échantillons seront utilisés pour la C-AFM.

- Sur les substrats de Si/SiO₂ avec de marques en or intégrés en carrés de $200*200\ \mu\text{m}$ qui servent de repère pour les flakes. C'est sur cet échantillon que seront effectuées les étapes de lithographie électronique pour la mesure 4-contact.

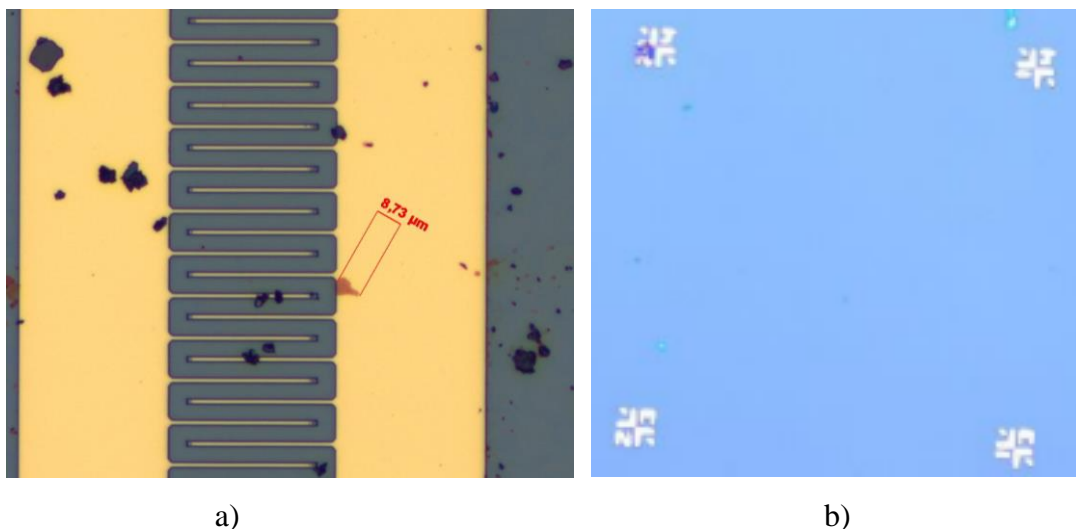


Figure 1 : a) Dispositifs à électrodes inter digitées (IDEs) b) substrats de Si/SiO₂ avec de marques en or.

Dans les deux cas, le dépôt de flakes se fait selon les étapes suivantes :

- Nettoyage rigoureux du substrat avec les marques en or ou les IDEs pour éliminer toute éventuelle contamination ; en utilisant des solvants tels que l'acétone, méthanol, l'alcool isopropylique (IPA), suivis d'un séchage à l'azote.
- Préparation de la suspension de MXenes ; disperser les feuillets de MXenes par un solvant approprié (eau déionisée, dans notre cas) par sonication 30 – 60s à température ambiante, pour obtenir une suspension homogène et laisser reposer environ 30min.
- Dépôt de la suspension ; déposer la suspension de MXenes sur les substrats par la technique de drop-casting. On laisse la goutte reposer sur le substrat entre 1 et 4 min puis, elle est aspirée à l'aide d'un tissu blanc, sans toutefois toucher le substrat avec le tissu pour éviter de faire de crasses, d'effacer les flakes fraîchement poser ou de contaminer la surface du substrat.

2) Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une des techniques dans la famille de microscopie à balayage de sonde expérimentée en premier par Binnig, Quate et Gerber en 1985 [52]

Le microscope à force atomique est une technique d'analyse de surface qui crée des images de surface basées sur les forces d'interaction entre la surface de l'échantillon et la pointe du levier AFM. La figure 2 illustre la technique simplifiée, utilisée pour cette méthode.

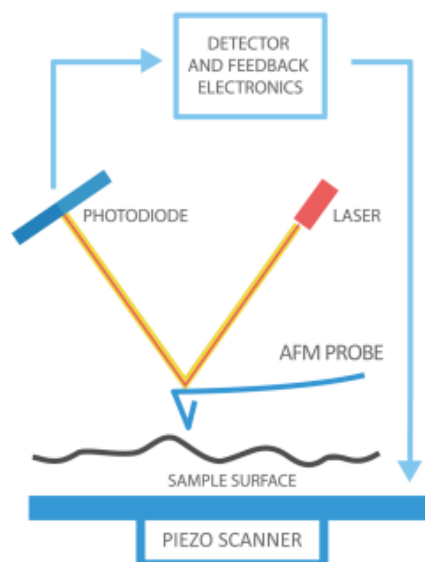


Figure 2 : Description schématique de la technique AFM [53].

L'AFM repose sur différents types de forces d'interaction et, selon la nature de la force d'interaction, différentes images de surface peuvent être cartographiées. Ces forces peuvent inclure des forces d'interaction de Van der Waals et des forces électriques ou magnétiques. Chacune peut être interprétée différemment pour mesurer différentes propriétés physiques, telles que les forces de frottement, la capacité, la conductivité et la viscoélasticité, ainsi que pour créer des images topographiques de la surface.

La figure 2 présente les différentes parties principales de l'appareil utilisé. Il est constitué d'une pointe métallique (changeable) de petite taille (<1 nm) avec un bout en sphère, attachée à un bras (cantilever), et lors de son utilisation, la pointe effectue une déviation qui est mesurée [54, 55]. Celle-ci peut être due à une force d'attraction qui naît entre la surface de l'échantillon et la pointe lorsque la distance qui les sépare est supérieure à environ 0.3 nm, ou à une force de répulsion lorsqu'elles sont plus rapprochées l'une de l'autre [56] comme le montre la figure 3.

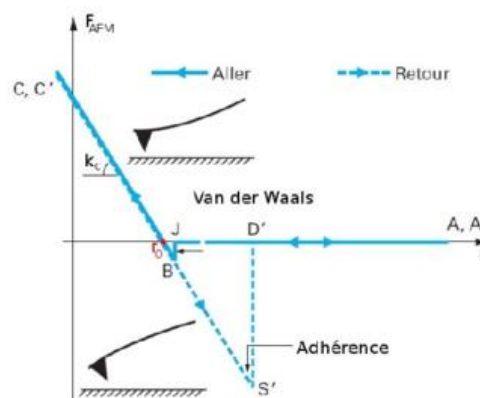


Figure 3 : Courbes d'approche-retrait de la pointe sur l'échantillon, force induite sur le cantilever. Pris chez [57].

En balayant la surface avec une sonde AFM, on mesure la force appliquée sur la sonde sur la totalité de la surface analysée. Pour obtenir une image topographique de l'échantillon, on garde la force mesurée constante du début à la fin du balayage. Pour ce faire, on varie potentiel qu'il est nécessaire d'appliquer au cristal piézoélectrique de l'axe z (la hauteur) pour pouvoir déplacer la pointe et garder le signal mesuré constant [58].

Il existe plusieurs modes d'utilisation de l'AFM et le signal mesuré dépend de celui qui est utilisé. Pour le système comportant un laser, le signal est la déflexion de la pointe alors qu'avec un diapason le signal peut être un changement de fréquence, de phase, ou d'amplitude. Cette méthode de rétroaction présente l'avantage de garder une hauteur et une force constante entre

la pointe AFM et le substrat, ce qui permet d'éviter de gratter et/ou d'endommager les surfaces plus fragiles et d'éviter que le levier n'effectue une grande déviation et finisse par se briser. Cette technique est très utile lorsqu'il s'agit de travailler sur les surfaces des nanoparticules [54, 59].

Les méthodes les plus populaires utilisées pour mesurer cette dérive sont à l'aide d'un laser (« beam bounce »), ou d'un diapason (tuning fork). La mesure au laser, pour commencer, consiste à pointer un laser vers le dessus du cantilever afin que celui-ci se reflète vers une diode photoélectrique segmentée [60]. La distorsion du cantilever entraîne un déplacement de la réflexion du laser sur la diode photoélectrique, ce qui cause une illumination inégale des segments de la diode photoélectrique (Figure 4). La détection au laser permet l'usage de trois techniques de balayage : les modes statiques, dynamiques, et thermiques.

Seuls les modes statiques et dynamiques sont discutés étant donné leur pertinence à la compréhension de l'AFM, et le fait qu'ils sont ceux utilisés pour les travaux montrés plus bas. Les modes statiques ne demandent pas d'oscillation de la part du levier, la pointe AFM est placée en contact direct avec la surface de l'échantillon. Ces modes sont dits de contact et de friction. Le mode contact met la pointe en contact direct avec l'échantillon. La pointe va directement ainsi cartographier la topographie de l'échantillon et le signal qui en résulte dépendra du déplacement selon la hauteur(z) du laser sur le détecteur $((A+B)-(C+D))$ à la figure 3.

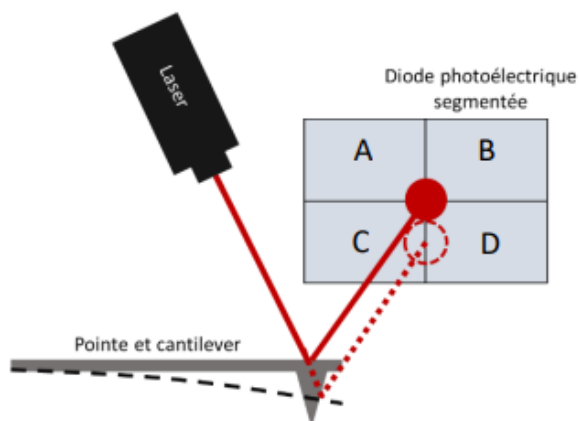


Figure 4. Schéma de fonctionnement d'un AFM avec détection au laser. Les pointillés représentent la déviation du levier et le déplacement subséquent du laser sur le détecteur [54].

Pareillement, pendant le scan en mode contact, la pointe subit une friction avec l'échantillon et l'intensité de celle-ci dépendra des propriétés du matériau dont on analyse la surface. Cette

friction produit une courbure dans le cantilever qui bouge le laser de gauche à droite ou inversement (direction horizontale). Le mode friction est la topographie de cette valeur donnée par $(A+C)-(B+D)$. Tenant compte du fait que les quatre divisions de la diode sont indépendantes, ces deux modes peuvent être effectués simultanément.

Le mode utilisé dans ce travail est le mode de C-AFM (Conductive AFM), la gamme de courant qu'on sait mesurer peut varier de 10 nA – 10 μ A. l'équipement utilisé est le « bruker ICON dimensi ».

Principe : Simple mesure de courant circulant entre pointe et échantillon lorsqu'une certaine tension continue est appliquée entre les deux.

Les mesures effectuées peuvent être limitées par plusieurs aspects :

- Perte du revêtement conducteur de la pointe lors des I-V (forts courants) : lorsqu'on utilise les pointes en diamant ou en PtIr (platine-iridium)
- Chauffage de la pointe par effet Joule lorsqu'on utilise de forts courants. Il est donc préférable d'utiliser une limite de courant raisonnable.
- Variation de l'aire de contact pointe – échantillon lors du balayage. La pointe et l'échantillon se détériorent progressivement et mutuellement lorsque la surface de balayage est grande.
- Injection d'espèce chargées (ex : OH⁻) dans la couche à étudier (dissociation de l'eau de surface...), le mieux est d'opérer sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

3) Dépôt de contacts par lithographie électronique

La lithographie électronique est une technique de fabrication de micro et nano dispositifs utilisée dans le domaine de la microélectronique et de la nanotechnologie. Elle consiste à transférer un motif sur une surface à l'échelle micro ou nanométrique. Dans le cas de la lithographie électronique, des faisceaux d'électrons sont utilisés pour dessiner des motifs de l'ordre du micro (1 μ m) sur une surface, généralement une couche mince de matériau photosensible appelé résine. Le principe est simple, bien que constitué de plusieurs étapes toutes importantes et indispensables. La lithographie électronique se résume en les étapes schématisées à la figure 5.

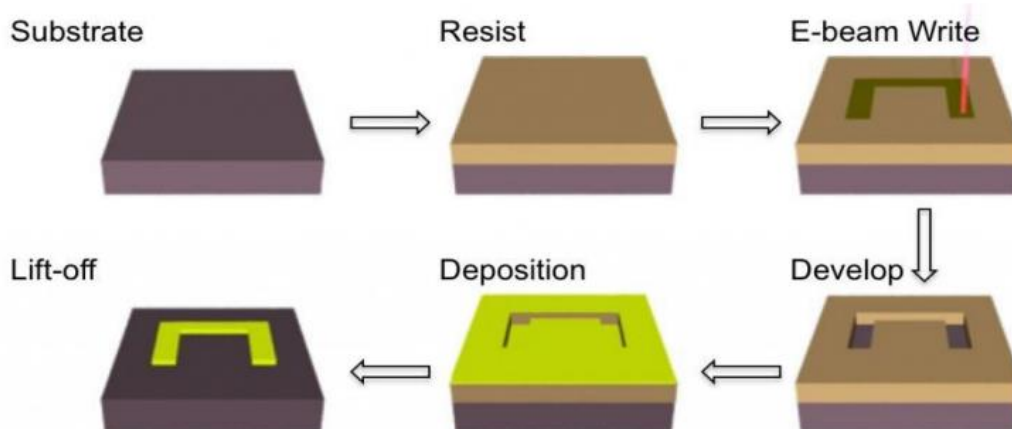


Figure 5 : Cette figure montre les principales étapes de l'ensemble du processus.

Notre matériau de départ utilisé ici est un film solide de MXènes (agglomération en couche). Il présente bien une structure connue de couches empilées sur elles même. Cet empilement a été vérifié à l'aide de l'outil SEM (scanning electron microscope), et est représentée à la figure 6.

Pour effectuer la lithographie, les MXènes en suspension (placé au repos pendant 30min) après sonication, seront déposés par goutte (à l'aide d'une pipette) sur un substrat Si/SiO₂ avec des marques d'alignement en or (figure 1.b) et les flakes d'intérêt seront repérés par observation l'aide d'un microscope optique. Suivront ensuite les étapes de lithographie pour créer les motifs de contact, le développement, la métallisation et le lift off.

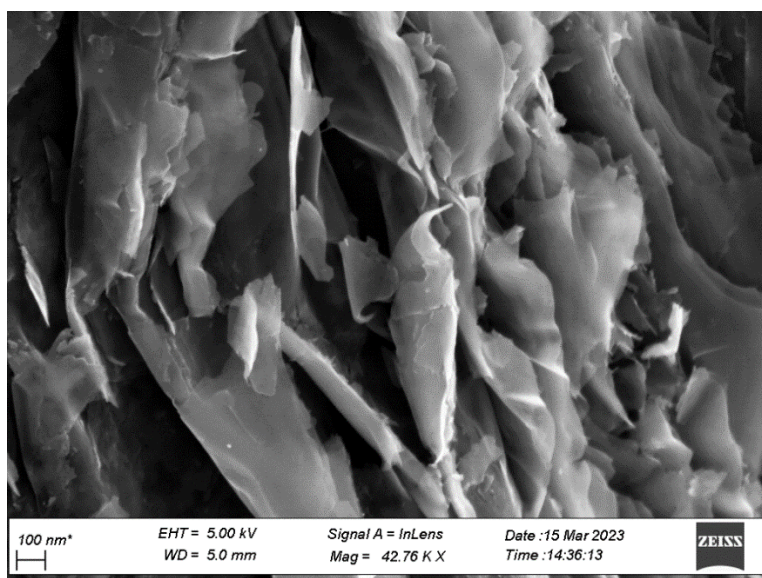


Figure 6 : Image représentative des milles feuilles d'un film de MXènes obtenu par filtration sous vide après la synthèse, dans un échantillon de carbure de titane Ti₃C₂T_x obtenu par (MEB).

Après avoir préparé le substrat Si/SiO₂, mesuré l'épaisseur de la couche d'oxyde (300nm), on passe au repérage pour le choix des flakes (de préférence de transparent donc pas très épais, pour minimiser le nombre de couche ; de longueur supérieure ou égale à 5 pour pouvoir mettre plus de contacts possible et mieux les séparer les uns des autres ; et sans marque de surbrillance qui pourrait représenter une oxydation du flake) sur lesquels nous placerons nos contacts en or et le choix des 4 marques (déjà présentes à l'origine sur le substrat) que nous utiliserons comme repère. Nous avons effectué un spin coating statique sur le substrat avec 4% de PMMA (Poly(méthacrylate de méthyle)) à 5000 RPM (résine positive) : après le dépôt de PMMA, le substrat est mis en rotation, le mouvement centrifuge répartissant la solution sur le substrat et on vise une épaisseur de 200nm. Puis la cuisson (softbake) à 180°C pendant 60 sec : après l'enduction, le film de résine présente une concentration restante de solvant de la résine de 10 à 35 %, ceci est fonction de l'épaisseur de celle-ci et du solvant utilisé. [61] Cette cuisson se fait en douceur avec pour objectif de réduire cette concentration résiduelle de solvant afin d'améliorer l'adhérence de la résine au substrat.

4) Développement, dépôt et lift off

Pendant que la chambre se ferme, nous téléchargeons les images microscope et les transformons avec le logiciel SVG marks pour obtenir des images sur lesquelles nous pourrions définir les coordonnées. (x (200 nm ; 0), y (0 ; 200 nm) sont les coordonnées absolues et les u, v sont les coordonnées locales), nous réglons les paramètres du faisceau, 10KV, 30µm d'ouverture (cela peut varier en fonction de la taille du contact attendu), 10mm la distance de travail, puis nous mesurons le courant (0,2468nA). Nous dessinons les motifs avec différentes épaisseurs et côte à côte, il faut noter que le test de dose est fait en dehors de la zone des flakes choisis et nous testons pour 3 doses différentes (150, 175 et 200) pour voir quelle dose est optimale pour nous et nous imagerons l'échantillon pendant le temps le plus court possible pour éviter de dissoudre tout le PMMA.

Nous dessinons les motifs de contact dans le PMMA avec la méthode de l'EBL (electron-beam lithography/lithographie par faisceau d'électrons), ceci en une seule étape (pour éviter de détériorer le PMMA suite à une exposition prolongée au faisceau d'électrons), mais en deux phases pour deux doses différentes correspondant aux deux zones différentes à lithographier (figure 7). La partie des contacts dessinés sur les flakes est fine avec une dose de 175 µc/cm², par rapport à la base des contacts qui est plus large et subit une dose d'exposition plus importante 200 µc/cm².

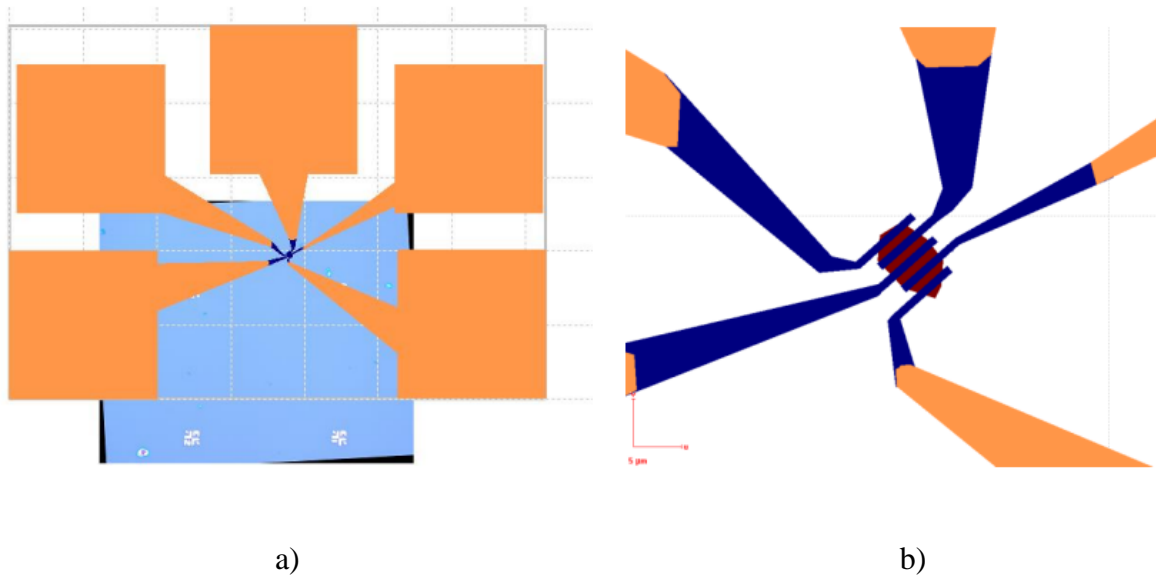


Figure 7 : a) Image des contacts en vue de dessus dessinés sur le flake, b) zoom sur la disposition des points de contacts sur le flake.

Le développement se fait avec la solution de IPA:MIBK 3:1 (**isopropanol (IPA)** + **methyl isobutyl ketone (MIBK)**) pendant 90 secondes à température ambiante, et est stoppé en plongeant l'échantillon dans de l'IPA puis, se fait le dépôt de 5nm de titane + 60nm d'or par dépôt de vapeur chimique (PVD).

Le dépôt physique en phase vapeur par évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces (généralement métalliques), utilisée notamment dans le domaine de la microélectronique. Le matériau à déposer est évaporé sous vide dans une enceinte hermétique, le vide permettant aux particules d'atteindre directement le substrat où elles se re-condensent sous forme de couches minces. L'avant/après et la machine de métallisation sont décrits dans la figure 8.

Après la métallisation il faut effectuer un lift off pour retirer la résine, il se fait pendant 2-12h, et dans notre cas l'acétone est le solvant qui fait le mieux fondre le PMMA. Cependant un passage au microscope optique est encore nécessaire pour vérifier que les contacts sont comme prévu et bien séparés les uns des autres pour prévenir un éventuel court-circuit. Illustrations d'un court-circuit et d'un bon échantillon à la figure 9. Ceci peut être dû à un lift off qui se fait partiellement.

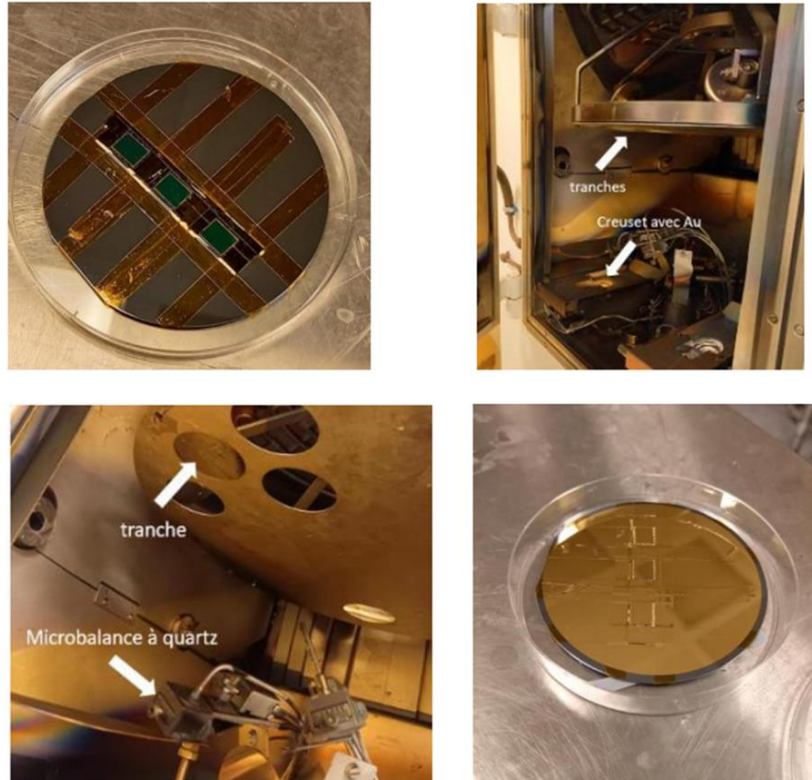
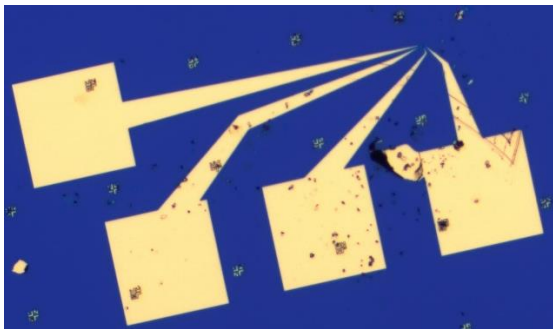
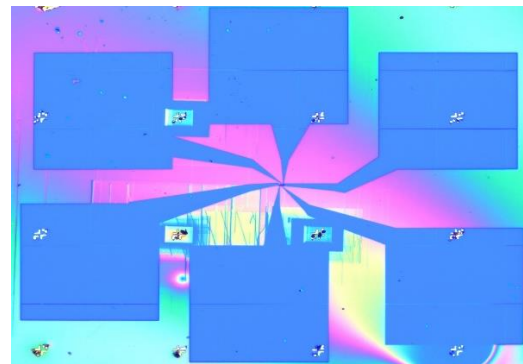


Figure 8 : présentation de l'avant/après et de la machine de métallisation par déposition de vapeur chimique PVD.



a)



b)

Figure 9 : Images microscope après exposition de la résine ; a) Contacts réussi, b) Contact avec résine exposée.

Puis que la figure 9.b) montre que la résine est exposée, si on métallise, il y aura un court-circuit.

5) Lock-in ou Mesure à 4-contacts

La méthode 4 contacts (à bien faire la différence avec la méthode de Van der Pauw qui est utilisée pour la mesure de la résistivité entre deux pointes) [62] est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince [63].

On envoie le courant par un générateur de courant (figure 9) pour alimenter les pointes 1 et 4, pendant que la tension est prélevée entre les contacts 2 et 3. La fraction de la tension prise par l'intensité du courant qui passe dans l'échantillon donne la résistance entre les pointes 2 et 3.

Et donc, chercher la résistivité de ce tronçon, revient à intégrer les résistances infinitésimales entre la pointe 1 et les pointes 2 et 3.

En considérant l'échantillon comme étant une plaque sans limite, deux cas sont à imaginer selon la nature des équipotentielles : [64] les courants peuvent être répartis à symétrie demi-sphérique ou cylindrique.

Dans la modélisation d'une plaque sans limite et une répartition selon un cylindre, donc pour une plaque de petite épaisseur, si e est l'épaisseur de la plaque, à une distance r de la source sur la pointe 1, on aura en considérant la partie à droite de la pointe $dR = \frac{\rho}{\pi r e} dr$. Selon la distance entre les pointes, un facteur correctif de la résistance apparaîtra lors de l'intégration. Si les pointes sont à égale distance, on trouve $R = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I}$. Si la plaque présente de faibles dimensions par rapport à sa longueur, le modèle de la pièce rectiligne homogène donne $R = \frac{U}{I}$ et $R = \rho \frac{L}{S}$ avec S représentant à la section et L à la longueur de l'échantillon étudié.

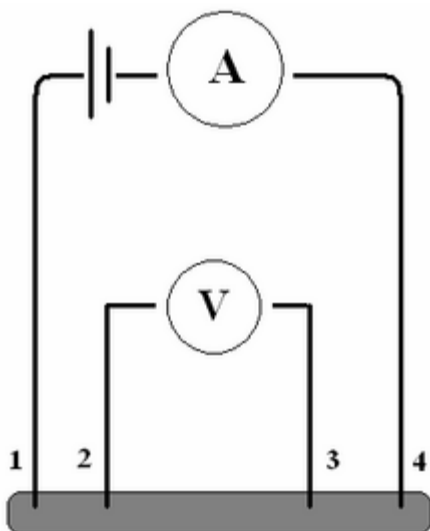


Figure 9 : illustration de la mesure à 4-contacts [62]

Ces différentes méthodes de mesures de résistance présentées ont permis d'expérimenter les propriétés de nos feuillets, les études AFM et le Lock-in (mesures 4 pointes) sont effectués respectivement sur les échantillons à IDEs et lithographiés et les résultats sont présentés dans le chapitre suivant avec quelques discussions de ceux-ci.

Chapitre 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est basé sur l'analyse et l'interprétation des différents résultats obtenu de la microscopie à sonde locale (SPM scanning probe microscopy) et des mesures 2 ou 4 contacts. L'idée générale ici, est de comparer des données de résistivité ou conductivité électrique sur les flakes de MXenes, obtenues d'une part par techniques de mesures de type "sondes locales" (SPM), et d'autre part par des mesures de transport électrique plus conventionnelles, comme les mesures à 2 ou 4 contacts obtenus suite à la lithographiés effectué sur les flakes.

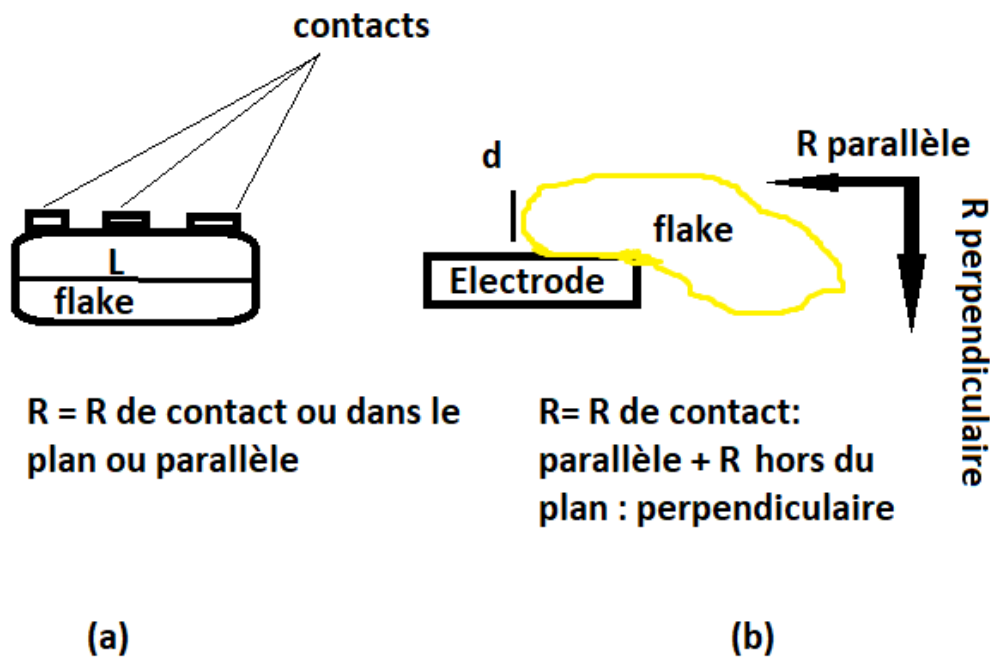


Figure 1 : Illustration des 2 dispositifs étudiés, (a) flake de longueur L avec contacts électrique posés au-dessus, (b) flake d'épaisseur d , partiellement posé au-dessus de l'électrode.

On se fixe l'hypothèse que l'on est en présence d'un flake homogène, caractérisé par une seule résistivité.

Les images topographiques ont été obtenues par la méthode tapping de l'AFM, les caractéristiques générales du matériel et des échantillons utilisés sont les suivants :

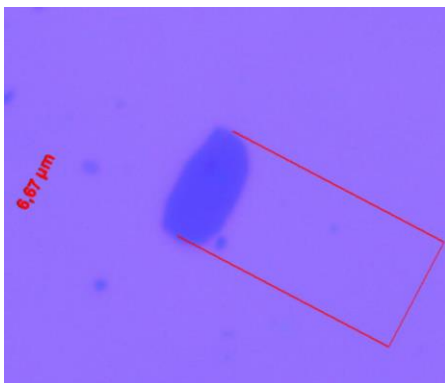
- Pointe: SCM-PIT-V2 constante élastique 3N/m
- Matériau : Platine-Iridium (Pt-Ir)
- Etude effectuée en tapping mode pour la topographie ;
- Etudes effectuées en C-afm pour l'obtention des courbes IV (courant-tension);
- Rugosité variable à la surface des flakes;

- Flakes présentant plusieurs épaisseurs.
- Les graphes sont traités à l'aide de Gwyddion et les courbes obtenues par Igor-pro.

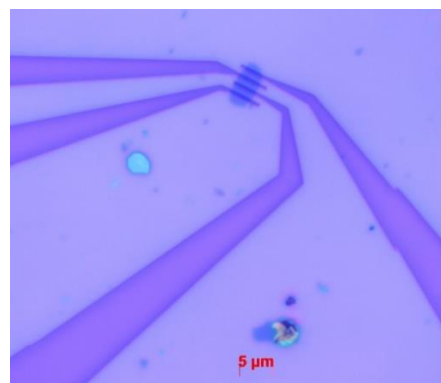
1) Mesure 2 ou 4 pointes

Les instruments de mesure à 2 et 4 contacts ont été utilisés sur un flake de longueur $6,67 \mu\text{m}$ et d'épaisseur $11,33 \text{ nm}$. Le dépôt de 4 contacts espacés entre eux de $1 \mu\text{m}$ environ, a été effectué avec succès, ainsi que la métallisation par 5 nm de titane plus 60 nm d'or, le titane sert d'adhésif entre l'or et le substrat.

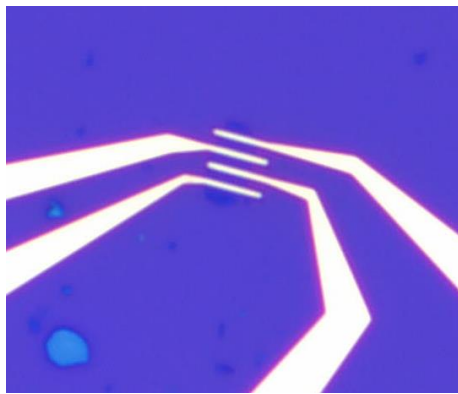
La figure 2(a) est une micrographie optique montrant le flake de MXene sur lequel nous avons déposé les contacts métalliques par lithographie électronique, dépôt de métal et lift off (cfr chapitre 2 pour les détails). On peut voir sur cette figure que l'épaisseur du flake est à première vue homogène (contraste optique constant), et que ses dimensions latérales sont d'environ $6,67 \mu\text{m} \times \sim 3 \mu\text{m}$. La figure 2(b) est une micrographie optique obtenue après développement de la résine (PMMA), après la lithographie électronique. On peut constater le bon alignement du motif de contacts avec le flake. L'espace entre les contacts est de $1 \mu\text{m}$ et les contacts traversent l'entièreté de la largeur du flake. La figure 2(c) est une vue rapprochée des contacts sur le flake. La figure 2(d) est l'image topographique du flake et des contacts qui le traversent, obtenu par l'AFM en mode topographique, on remarque un léger décalage de tous les contacts, sous forme de ligne horizontale à la surface du flake. Ce décalage ne crée cependant pas une discontinuité au niveau des contacts électrique. Les figures 2(e et g) montrent le tracés des profils (trait gris 1) du flake plus contact et du flake uniquement. Les deux mesures sont effectuées pour vérifier simultanément l'épaisseur des contacts, celle du flake et si tout le long du flake l'épaisseur est la même. Les figures 2(f et h) donnent les valeurs mesurées, $76,3 \text{ nm}$ pour les contacts plus flake et 11 nm pour le flake seul. Sachant que les contacts métallisés ont une épaisseur de 65 nm , l'estimation des profils est acceptable.



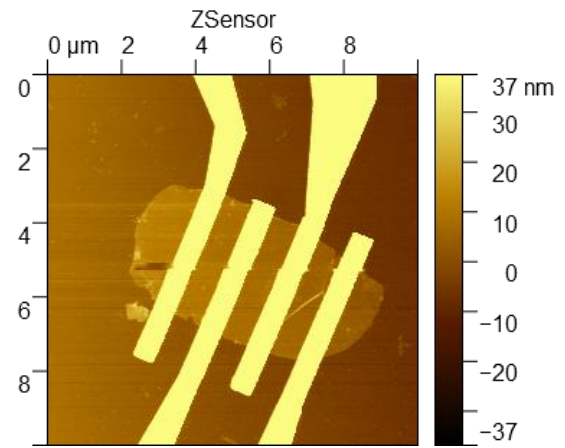
a)



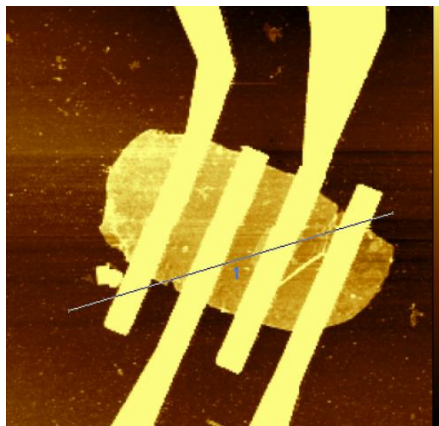
b)



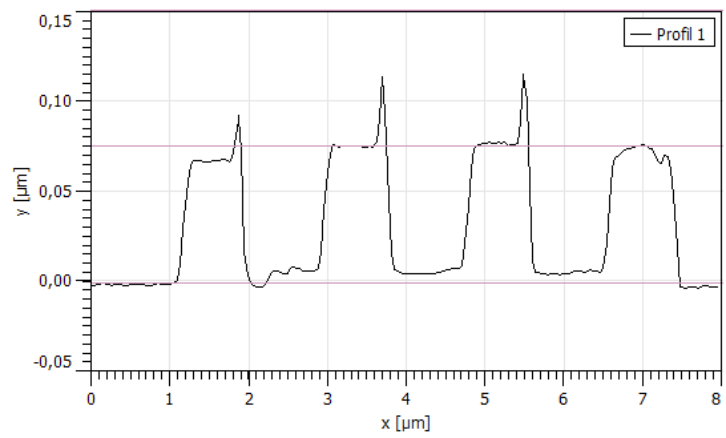
c)



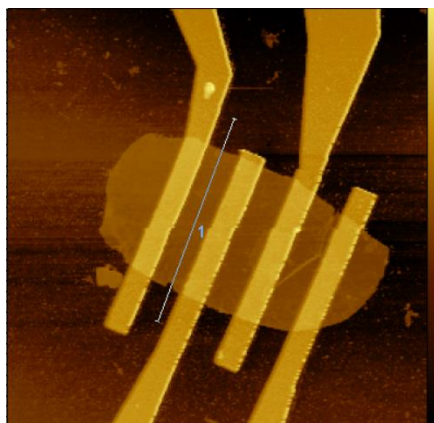
d)



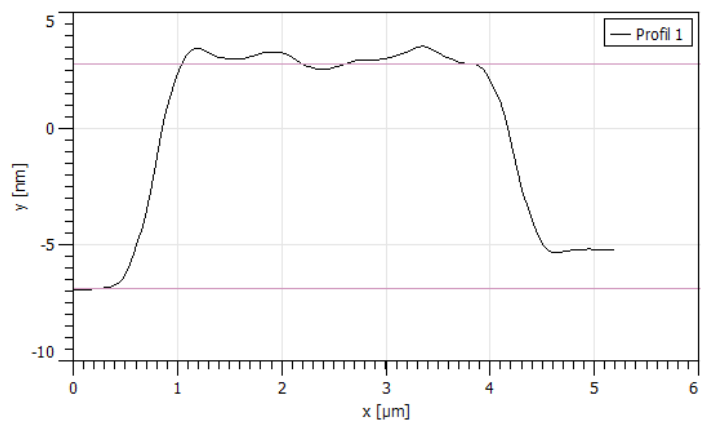
e)



f)



g)



h)

Figure 2 : flake d'épaisseur 11nm avec dépôt de contacts de titane et d'or 65nm et les profils.

Sur les figures 1(d, e et g) on remarque un trait fin d'or qui relie les deux contacts de droite. Ces contacts étant reliés, il se crée un court-circuit ce qui rend la mesure 4-contacts impossible

mais celle à 2- contact est toujours possible. En effectuant les mesures 2-contacts, une résistance dite de contact est mesurée entre les contacts non court-circuités.

Le résultat de la lithographie ne présente aucun défaut, l'expérimentation de est donc un sucés du point de vu lithographie et métallisation. Sur la topographie on remarque une ligne le long du flake, celle-ci n'est pas présente sur les images de lithographie et pourrait être la conséquence de l'aller-retour de la pointe sur l'échantillon. Des mesures 4 contacts ont été effectués sur ce flake et une des résistances déduite est présentée à la figure 3, la compliance étant fixée à 20 nm.

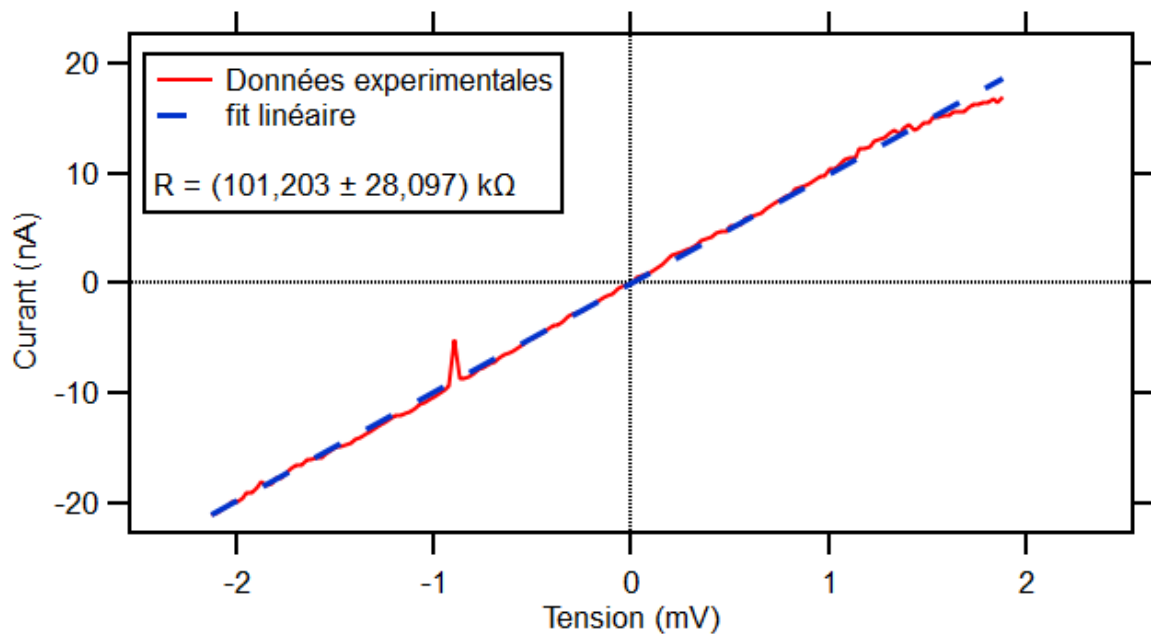


Figure 3 : Courbe courant-tension obtenu par analyse de la mesure à 2 pointes du flake de la figure 2.a.

Etant donné que le flake est homogène, caractérisé par une seule résistance (non pas par des résistances distinctes dans le plan et hors du plan), la résistivité du flake pour cette première étude se calcule comme décrit au dernier volet du chapitre 2. Comme sa longueur est très grande par rapport à son épaisseur, on utilise la formule $R = \rho \frac{L}{S}$ et on trouve la valeur $\rho = 185,55 \pm 51,28 \Omega \cdot m$. Ce résultat est très différent et grand par rapport à ceux trouvés dans la littérature pour des mesures du même type sur des flakes monocristallins. Plusieurs travaux ont montrés que les MXènes sont de bon conducteur et que le $Ti_3C_2T_x$ est doté d'une conductivité électrique mesurée à $10 \cdot 10^3 S \cdot cm^{-1}$ (confer ref. 10-12 du chap.1). Cependant plusieurs causes peuvent à l'origine de cette différence. On peut avoir des différences au niveau expérimental (par exemple flakes épaisseur différente), il a été expliqué au chap.1 que les conditions de synthèses

ont une influence sur la qualité du matériau obtenu du point de vu de l'épaisseur, ou de la composition chimique (terminaison).

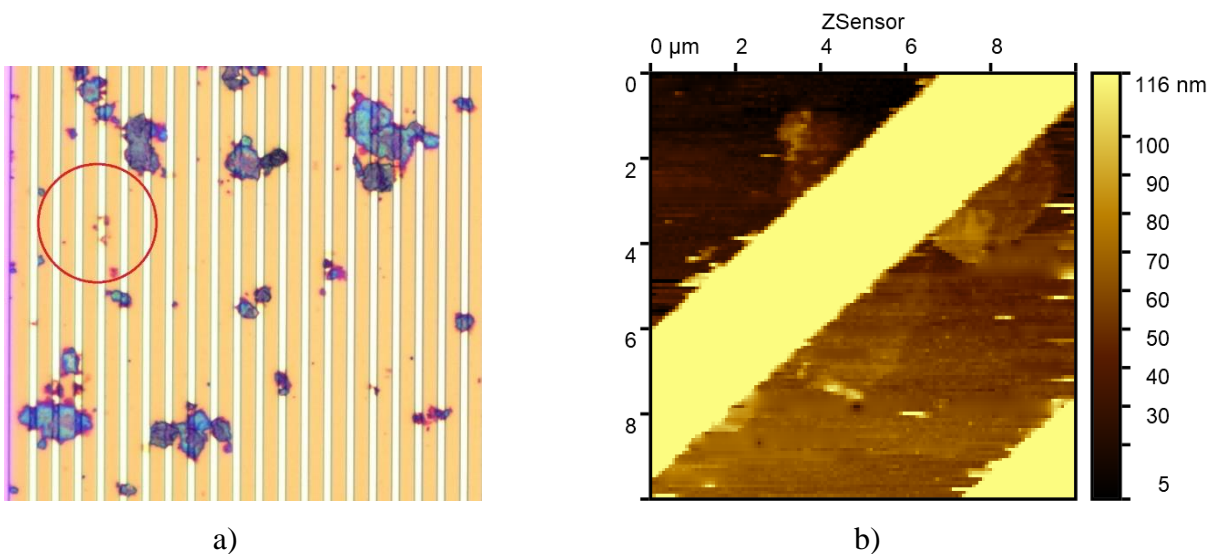
Les autres mesures ont été effectuées via la microscopie à force atomique et sont reportées à la section suivante.

2) C-AFM

Dans cette sous-section, nous présentons les mesures effectuées sur deux ensembles de flakes dispersés sur un substrat d'IDEs. Le 1^{er} bloc de flake est dispersé sur une même électrode et est reparti en trois (03) zones avec de épaisseurs différentes (figure 4 et 5). Le second (figure 9) par contre est sur une l'électrode, en un seul bloc et les deux ensembles présentes des similitudes dans leur comportement résistif.

a) Exemple 1 : flakes groupés en un même endroit

La figure 4.b montre la topographie des flake sur l'électrode inter digitée, celle-ci n'étant pas très visible, nous avons représenté le graphe de l'erreur de déflexion pour mieux apprécier les contours de nos zones d'intérêt figure 4.c ; la figure 4.d montre le courant qui traverse l'électrode et aussi les différentes zones, on remarque qu'il n'y a pas répartition équitable de courant à la surface. Les différentes zones seraient donc résistives de manière différente. De manière qualitative, le contraste de la figure 4d correspond à l'évolution de l'épaisseur des flakes obtenu en évaluant les différents profils comme précédemment et consignés dans les figures 5). Les flakes plus épais sont moins résistifs, ce résultat était attendu suite aux valeurs obtenues et présenter aux figures 6, 7 et 8.



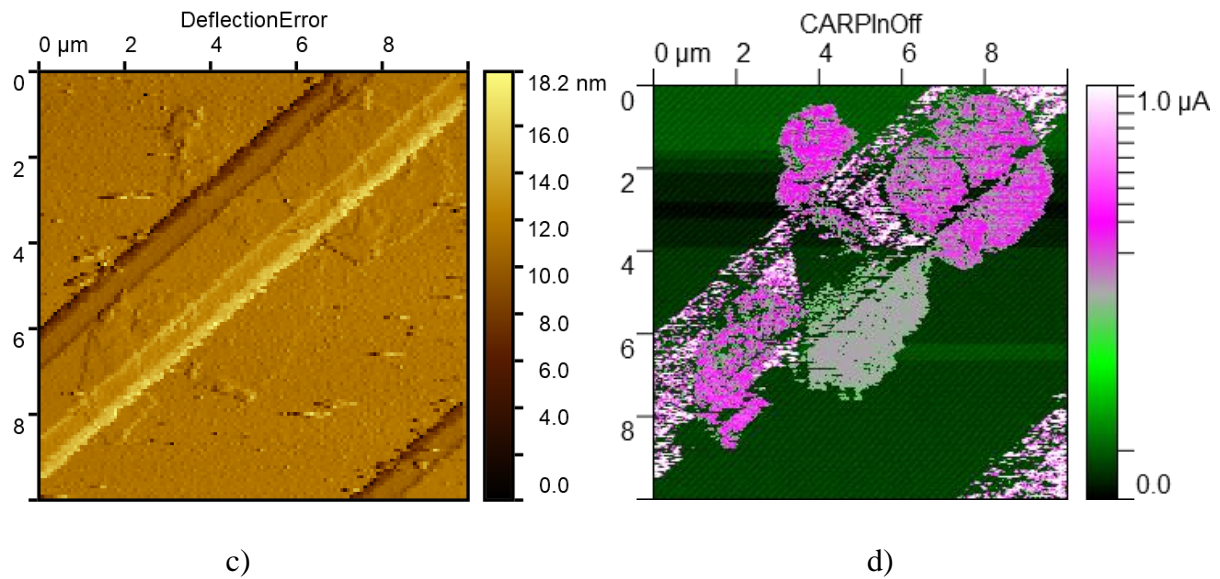
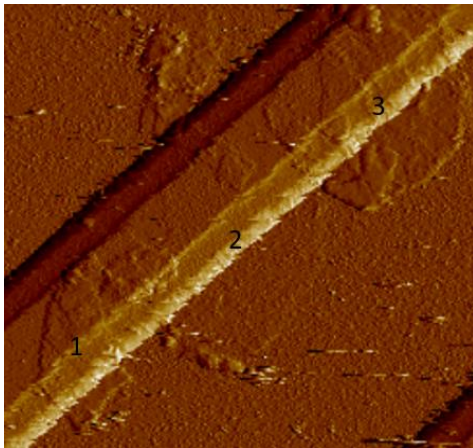


Figure 4 : a) Micrographie optique (grandissement 20 μm) d'un ensemble de flakes dispersés sur IDEs ; b) Image topographique mesurée en AFM ; c) Signal d'erreur sur la déflexion du levier AFM, mesuré simultanément avec la figure b) et d) Image du courant mesuré simultanément aux figures (b-c).

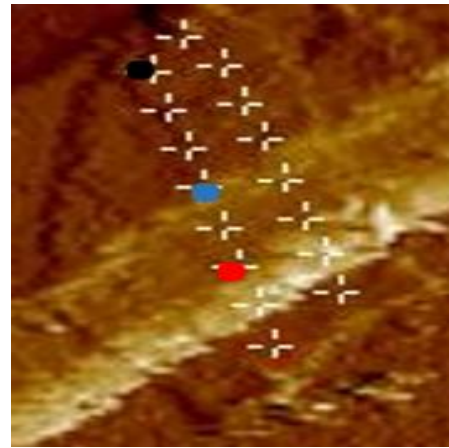
Il y a une certaine variation de courant qui est visible dans l'image lorsque la pointe se déplace sur le flake du milieu. On s'attendait à avoir un courant qui diminue lorsque la pointe est plus loin de l'électrode, ce qui n'est le cas que pour le flake du milieu. Les deux autres ont une bonne répartition à la leur surface.

Les courbes courant-tension ont été mesurées pour vérifier le caractère résistif (courbe IV linéaire) des mesures. Comme les courbes ne sont pas toujours parfaitement droites, les fits linéaires de chaque courbe sont mesurés comme à la figure 2 de ce chapitre, mais pour un souci de clarté, ils ne sont pas repris sur les figures 6-8. Pour chacune des 03 zones, on choisit d'expérimenter le caractère résistif du flake en prenant en compte 3 endroits (sur l'électrode, proche et parfois un peu plus loin). Ici peu importe où la pointe se place sur le flake par rapport à l'électrode, les mesures obtenues sont dans le même ordre et représenter toutes les bonnes mesures serait juste un empilement pour celles qui donne des allures de courbes appréciables (les courbes d'aller et de retour de la pointe qui sont des pentes superposées) car, plusieurs mesures sont erronées (soit les courbes d'aller et de retour de la pointe sont différentes, soit elles sont juste un tas de désordre).

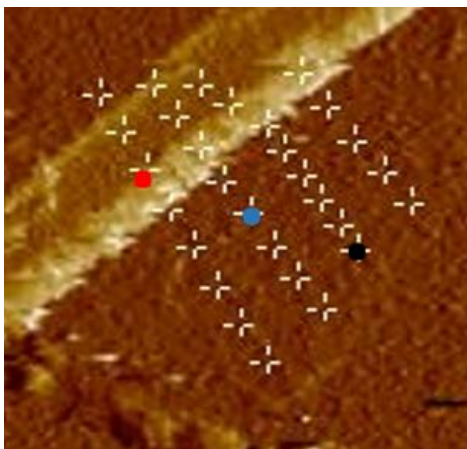
Les figures 5 montrent les trois points (rouge, bleu et noir) choisit pour chaque zone, pour des mesures avec une tension appliquée de -50 mV à +50 mV.



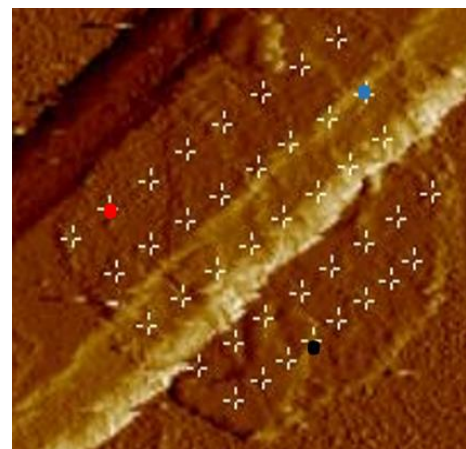
a)



b=16 nm



c=8 nm



d=13 nm

Figure 5 : a) Les différentes zones; b) flake 1 de 16nm d'épaisseur, les points bleu, rouge et noir correspondent aux courbes qui sont analysées ensuite ; c) flake 2 de 8 nm et ses marques ; d) flake 3 de 13nm et ses marques.

Les figures 6, 7 et 8 montrent les courbes courant-tension et les différentes résistances déduites pour les zone1, 2 et 3. Les courbes des figures 6 et 8 présentent une saturation en courant lorsqu'on est à + ou - 1 μ A, on a atteint pour ces valeurs la compliance en courant. Les couleurs des courbes correspondent aux couleurs des points dans les figures 5 pour chaque bout de flake.

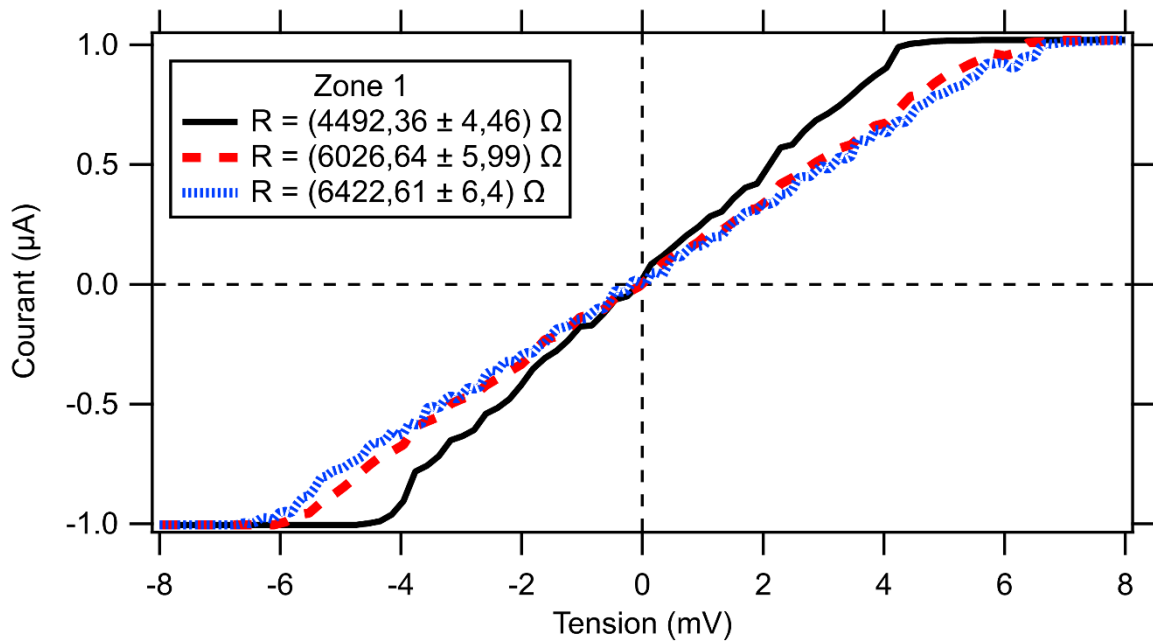


Figure 6 : Courbes courant-tension et mesure des résistances pour la zone1.

Les résistances obtenues sont dans la même gamme de valeur. En effectuant la moyenne de ses résistances on déduit la valeur asymptotique de la résistivité pour cette zone $\rho_1 = 1,098\Omega\text{m}$.

Bien que les valeurs aient le même ordre de grandeur, il est important de noter que la courbe noire, mesurée lorsque la pointe est plus loin de l'électrode, correspond à une résistance faible que les deux autres courbes. Ceci veut dire que la résistance du flake lui-même est probablement très faible est négligeable par rapport aux autres contributions. Il ne reste donc plus que la résistance de contact, dans le plan, et la résistivité se calcule comme à la figure 3. Cette résistivité est très élevée pour un matériau bon conducteur.

La figure 7 montre les courbes des trois points noir, bleu et rouge de la figure 5. c), le point rouge situé sur l'électrode, a une plus petite résistance que les deux autres. Le point noir une plus faible résistance que le point bleu. Si ceci avait été l'inverse, on aurait compris que plus on s'éloigne de l'électrode plus la résistance augmente. La résistance propre du flake serait dans ce cas élevée et il aurait fallu négliger la résistance de contact et tenir compte uniquement de la résistance dans hors plan. Le gradient entre les valeurs obtenues n'étant pas grand, et en tenant compte de la répartition uniforme du courant (figure 4.d), on peut supposer que la résistance mesurée est celle de contact et la résistivité se calcule comme à la figure 3.

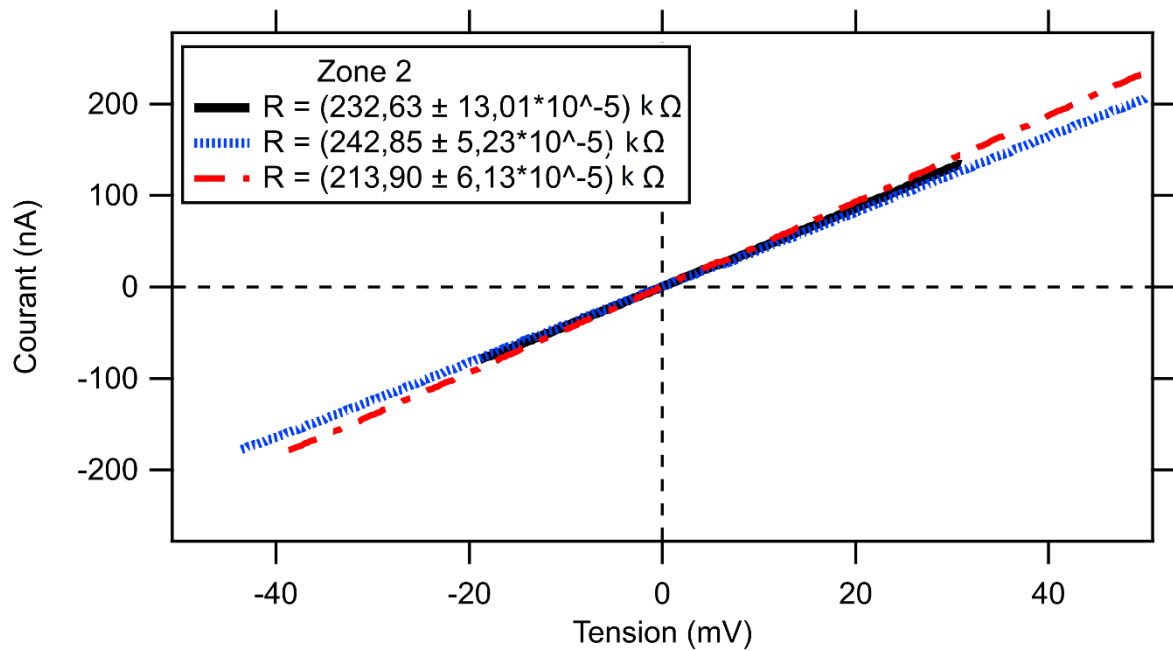


Figure 7 : Courbes courant-tension et mesures des résistances pour la zone 2.

Les résistances obtenues sont dans la même gamme de valeur. En effectuant la moyenne de ses résistances on déduit la valeur asymptotique de la résistivité pour cette zone $\rho_2 = 134.9527\Omega\text{m}$.

Cette valeur de résistivité est très grande pour un matériau conducteur, la conductivité étant l'inverse de la résistivité, elle serait de l'ordre du millimètre, ce qui n'est pas correct selon les travaux de Mariano, M et al., de 2016, et de Yang, Y et al., de 2017, sur la haute conductivité des films minces, spécialement des MXènes à base de titanium carbide.

La figure 8 donne les mesures pour la troisième partie de l'ensemble du flake. Les valeurs de l'expérimentation sont plutôt appréciables du point de vue cohérence des données. Les courbes IV sont quasi superposées, les résistances sont pratiquement pareilles alors que les trois points sont pris, sur l'électrode (point rouge) et de part et d'autre de celle-ci. Ceci montre que peu importe la position de la pointe sur le flake la résistance est quasi uniforme à la surface du flake.

Ici encore, la résistance serait celle de contact et la résistivité est estimée comme précédemment.

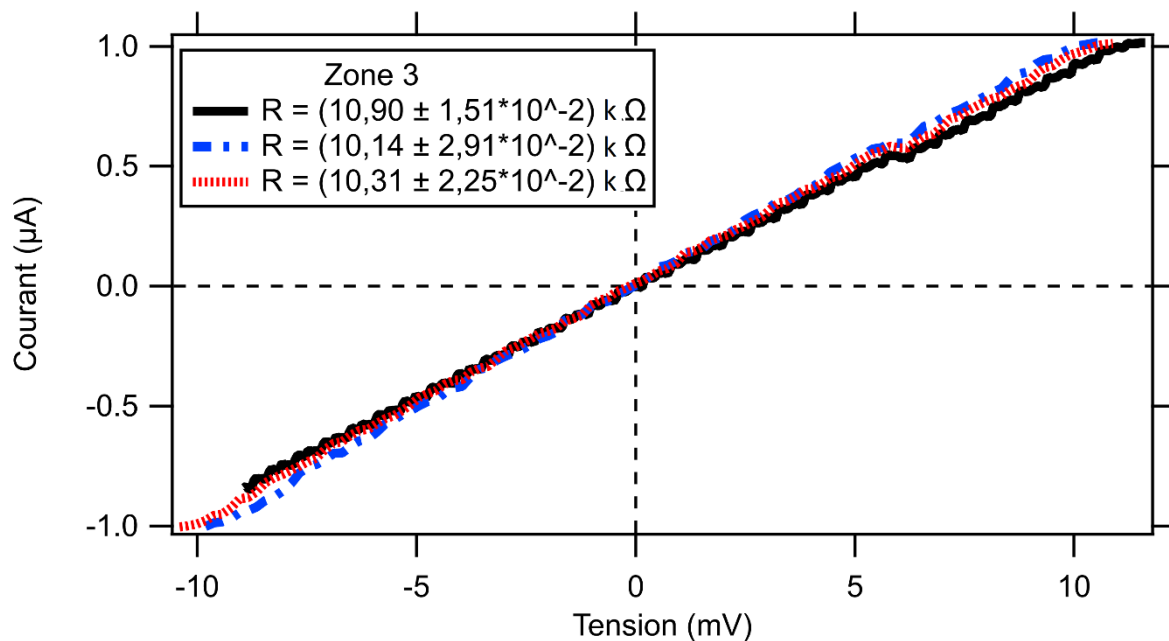


Figure 8 : profil et courbes courant-tension et les résistances déduites pour la zone3.

Les résistances obtenues sont dans la même gamme de valeur. En effectuant la moyenne de ses résistances on déduit la valeur asymptotique de la résistivité pour cette zone $\rho_3 = 6,2529\Omega\text{m}$.

Encore ici cette valeur est grande par rapport aux valeurs données dans les travaux antérieurs cités plus haut.

Une remarque très importante et contre intuitive ressort de ces résultats de mesures, sur l'ensemble constitué de ces trois flakes. Du point de vue de l'épaisseur, le flake 2 est moins épais que le flake 3 qui a son tour l'est moins que le flake 1. Mais les mesures de résistances et de résistivités évoluent dans le sens contraire. Les résistances et résistivités du flake 2 sont plus grandes que celle du flake 3 qui leur tour sont plus grandes que celles du flake 1. Ainsi, plus le flake est épais, moins il est résistif. Ceci est en accord avec l'échelle de couleur de figure 4.d).

De plus, les valeurs de résistivités sont très différentes les unes des autres. Ces différences peuvent être la conséquence de plusieurs causes telles que, la résistance de contact avec la pointe et les dimensions non contrôlées et arbitraires (forme, épaisseur et longueur) des flakes. Avec ces paramètres totalement incontrôlables jusqu'ici, il ne nous est pas possible de faire une estimation de la résistance de contact.

b) Deuxième exemple : flake unique d'épaisseur

Les mesures ici sont effectuées sur un seul flake de longueur 11 μm et présentés à la figure 10. Les figures 9 montrent la disposition, la topographie, les points de mesures et la distribution du courant le long du flake.

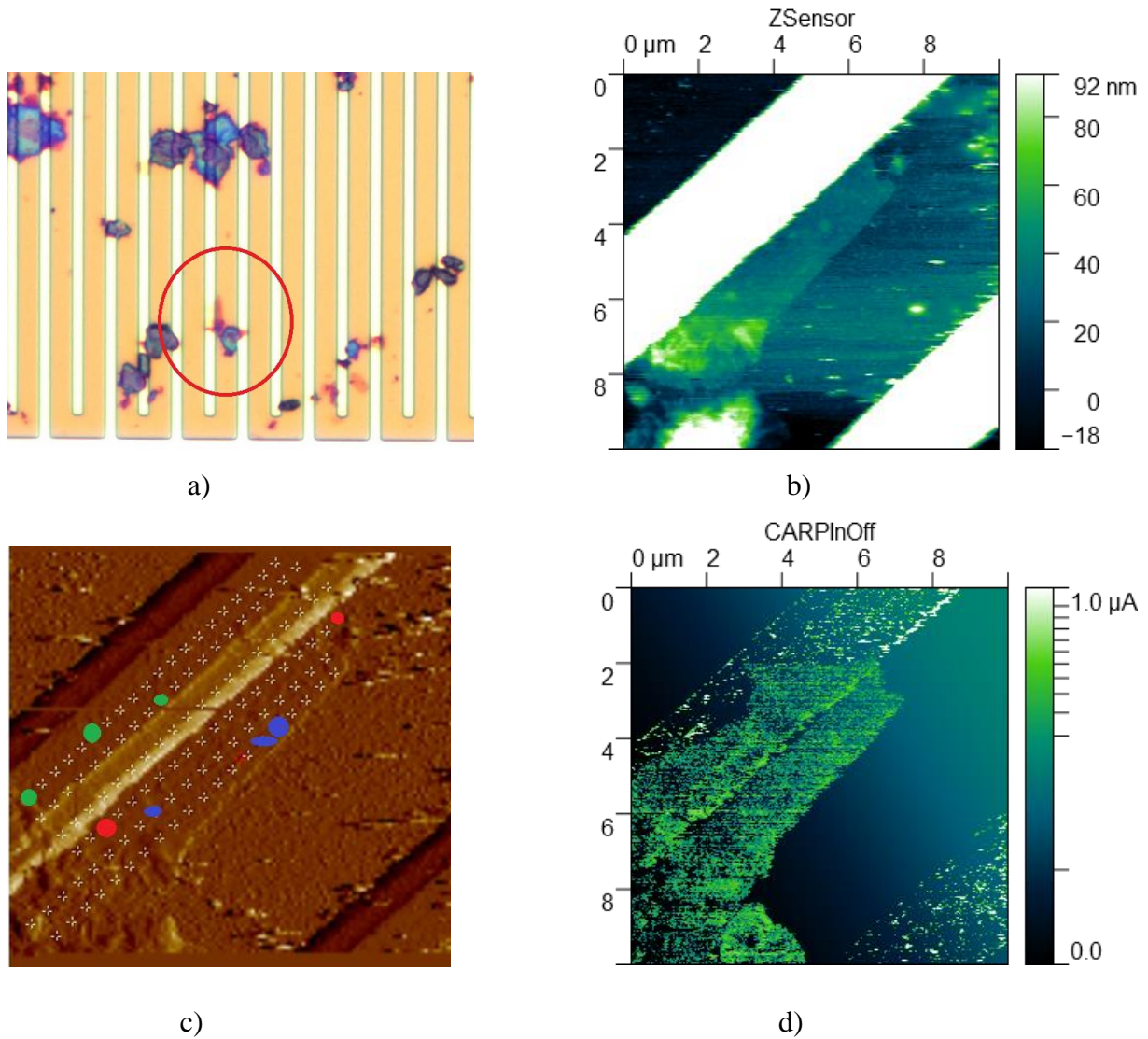


Figure 9: a) Micrographie optique (grandissement 20 μm) d'un flake de 11 μm sur IDEs ; b) Image topographique mesurée en AFM ; c) Localisation des différents points dont les mesures sont représentées à la figure 10 et d) Image du courant mesuré simultanément avec la figure b).

Les points vert, rouge et bleu sont pris tels que les verts représente les mesures faites sur les 2 lignes de points à gauche du flake et au-dessus de l'électrode (plan 1), les rouges pour les 2 lignes du milieu du flake dont une sur le long de l'électrode (plan 2) et les bleus pour les 2 dernières lignes sur à droite du flake et en dessous de l'électrode (plan3). Les courbes ont une allure aplatie à + ou -1 μA , on est à la compliance.

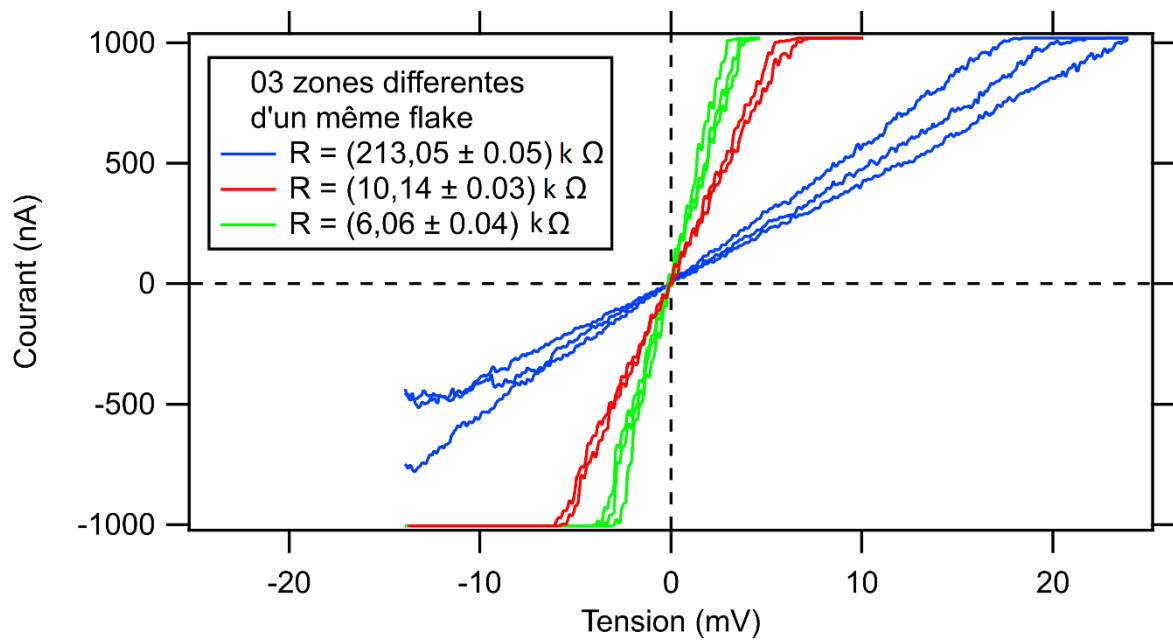


Figure 10: courbes courant-tension et mesures des résistances déduites pour le grand flake pour 3 plans, au-dessus, sur (milieu du flake) et en dessous de l'électrode.

Les 8 points choisis pour cette analyse sont les points pour lesquels on obtient une mesure quasi identique lorsque la pointe effectue un aller et retour. Pour cette mesure, la majeure partie des points ne donne pas des courbes IV conformes. Sur le peu qui paraissent obéir à la norme de l'aller et retour superposés, ces 8 points ont été choisis et pas plus pour un souci de clarté. Toutes les courbes conformes dans le plan 1 ont une pente semblable entre elles et pareillement pour les deux autres plans.

Les résistances obtenues sont dans les mêmes gammes de valeurs que les mesures des 3 zones de l'exemple 1. Celles reprises en légende sont les résistances moyennes pour chaque plan. De ces moyennes de résistances, on aurait pu déduire la valeur équivalente de la résistivité pour ce flake sauf que, chaque plan se comporte un flake homogène, unique et différent (dimensions propre à chacun) or, nous sommes en présence d'un seul flake qui ne présente aucune discontinuité tant dans sa topographie que dans la répartition en courant (figures 9.b et 9.d). Ici, le même flake présente 3 résistivités très différentes impossibles à déduire manuellement.

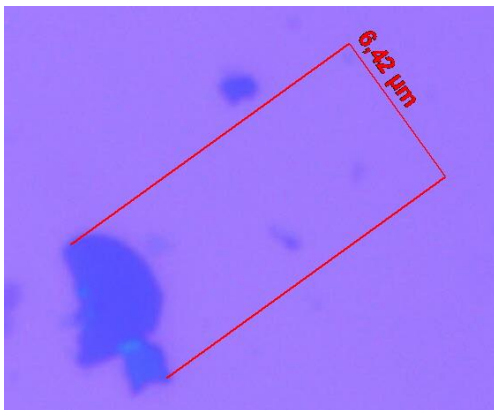
3) Synthèse entre les deux mesures

L'exemple 1 ayant pour voie expérimentale le dépôt de contacts par lithographie électronique puis, la mesure de la résistance de contact à la surface entre les différents contacts déposés sur le flake ; et l'exemple 2 qui donne un modèle dont les flakes après dispersion dans de l'eau sont

déposés sur des substrats IDEs et la résistance évaluée est soit celle de contact, celle hors du plant ou la somme des deux.

Le modèle présenté à la figure 11 est un flake (qui après dispersion et dépôt sur un die de SiO₂/Si), sur lequel les étapes de lithographies ont été effectués et sur lequel un seul contact métallique a été posé pour évaluer la valeur de la résistance et voir si celle-ci correspondrait à celle de contact ou à celle perpendiculaire. Les Dimensions du flake sont telles que, l'épaisseur 10nm, la longueur 6.42 μm et le contact métallique en or a une épaisseur de 58nm.

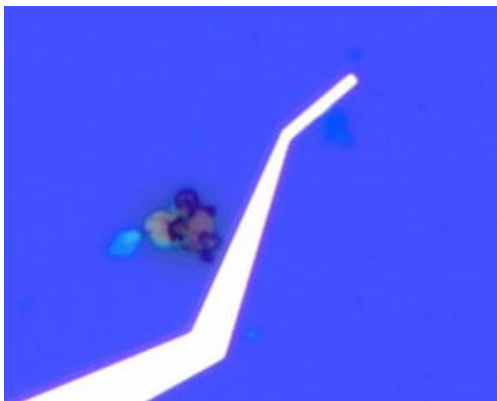
Les images microscope, figures 11. a-c) et AFM figures 11. d-h) sont décrites ci-dessous :



a)



b)



c)



d)

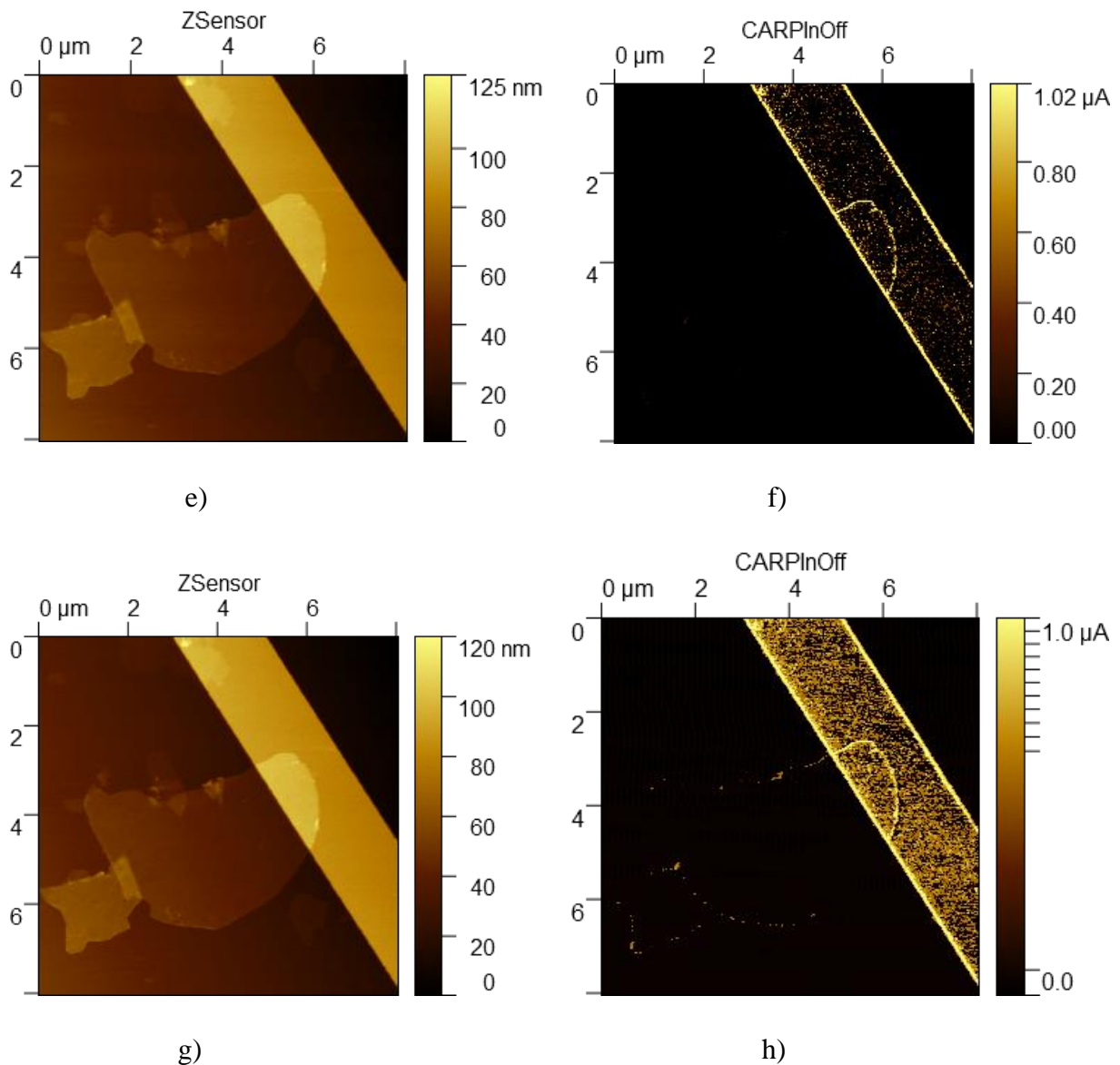


Figure 11 : Images microscopique, a) avant la lithographie, b) après le dessin du contact dans le PMMA, c) après la métallisation, d) après construction du binding pour assurer la liaison électrique, e) image topographique en tapping mode, f) répartition du courant pris simultanément avec (e), g) image topographique avec augmentation du set point en tapping mode, h) répartition du courant pris simultanément avec (g).

La figure 11.a) donne l'information sur la longueur du flake, la figure 11.b-d) montre que les différentes expérimentations (lithographie, métallisation et binding) se sont bien déroulés, la figure 11.e et g) montre la topographie du flake, on peut apercevoir qu'il s'agit d'un flake doublé à son extrémité opposé au contact, à la figure 11.f), on remarque que le courant traverse bien le contact mais pas l'électrode, à la figure 11.h), montre la répartition de courant obtenu en augmentant considérablement le set point, on remarque une distribution de courant sur les

contours du flake mais rien à sa surface.

Les courbes IV ont été évaluées mais les résultats donnaient tous des valeurs non considérables traduisant qu'aucun courant ne passe dans le flake, et même avec l'augmentation du set point, et la surbrillance observée autour du flake, on n'a pas obtenue de mesure effective de courbe IV à l'intérieure comme dans les bordures du flake.

4) Discussions

Les hypothèses employées pour analyser les données dans le cas des mesures à 4 contacts d'abord, on suppose que la résistance est uniforme sur tout le flake et qu'on ait au-moins deux contacts fonctionnels et pour les mesures c-AFM, on suppose que la mesure de la résistance est formée des résistances dans le plan et hors du plan. Si la résistance augmente lorsqu'on s'éloigne de l'électrode, ceci voudrait dire que la résistance dans le plan est négligeable et la seule contribution est la perpendiculaire (le courant traverse toute les couche du flake). Si la résistance augmente lorsqu'on se rapproche de l'électrode, alors la résistance propre du flake est négligeable (perpendiculaire) et celle considérée est celle de contact entre la pointe AFM et la surface du flake (le courant passe par une seule couche).

Comme conséquences de ces hypothèses sur l'analyse des résultats, les figures 7 et 8 donnent des valeur quasi identiques sur toute la surfaces du flake, la mesure de l'AFM rejoint l'hypothèse de la mesure 4 contact et toute les résistances sont de contacts. La figure 10 annule cette hypothèse d'homogénéité car il a 3 gammes de résistances et on ne sait pas comment exprimer les résistivités associées.

Les résultats des deux types de mesure sont comparables pour les résistance (plus le flake est épais, plus il conduit), mais pas pour les résistivités car, celles-ci dépendent de la longueur « L » ou de l'épaisseur « d » du flake selon les 2 cas. Mais on ne peut véritablement pas comparer les comparer parce les conditions expérimentales modifient et déterminent la nature des flakes ; ils sont tous différents. D'autres mesures doivent être faites pour mieux tirer des conclusion car en prenant le cas des figures 11, il y a sans doute une explication mais nous n'avions plus assez de temps pour reprendre l'expérience.

Plus l'épaisseur est grande plus le flake est conducteur. Cette tendance ne correspond pas à une théorie classique, on s'attend en principe à l'inverse. Les flakes ne sont pas tous homogènes en terme de résistance électrique et ceci est difficile à comprendre car sur les images AFM, la répartition du courant sur chaque flake semble homogène.

Les résultats obtenus ici suivent leur logique mais sont contadictaires à ceux de la littérature.

CONCLUSION

Parvenu au terme de ce travail, dans le quel il était question de sonder la conductivité électrique des matériaux 2D avancés, particulièrement la conductivité du MXène de titanium carbide $Ti_3C_2T_x$ en se servant de deux dispositifs différents ; mesurer la résistance avec une sonde (PM8PS) et évaluer la résistivité d'un flake ayant subi les étapes de la lithographie par faisceau d'électrons pour le dépôt de contacts métallique ; mesurer la résistance des flakes déposés sur de électrodes inter digitées (IDEs) en conductive AFM (C-AFM) et déduire leur résistivité, puis comparait les deux mesures. Nous avons émis l'émis les hypothèses selon les quelles ; les flakes sont homogènes, donc la répartition du courant à la surface est la même. Cette hypothèse n'est pas vérifiée pour tous les flake car, il y a un (figures 9) qui a 3 valeurs très différentes de moyennes des résistance mais ne présente pas de défauts visible à l'imagerie. Une autre hypothèse est que plus on s'éloigne de l'électrode plus on doit être résistif ; un comportement qui n'a pas vraiment été observé ici car, les répartitions par zone (figures 5) et par plan (figures 9) semblent homogène et les résistances des 2 expériences sont considérées dans le plan, avec l'hypothèse que la résistance perpendiculaire de l'expérience sur les IDEs est négligeable.

Face en l'absence de résultats et au comportement inattendu observé aux figures 11, il serait judicieux de revoir le processus expérimental de la fabrication jusqu'aux mesures AFM. Il serait aussi intéressant de faire plus de mesures du 1^{er} dispositif pour mieux analyser et comparer les résultats et réussir à faire un dispositif pour les mesures 4-contacts, obtenir ce type de résultats serait un gros plus pour l'avancer des études expérimentales dans ce domaine

ANNEXES

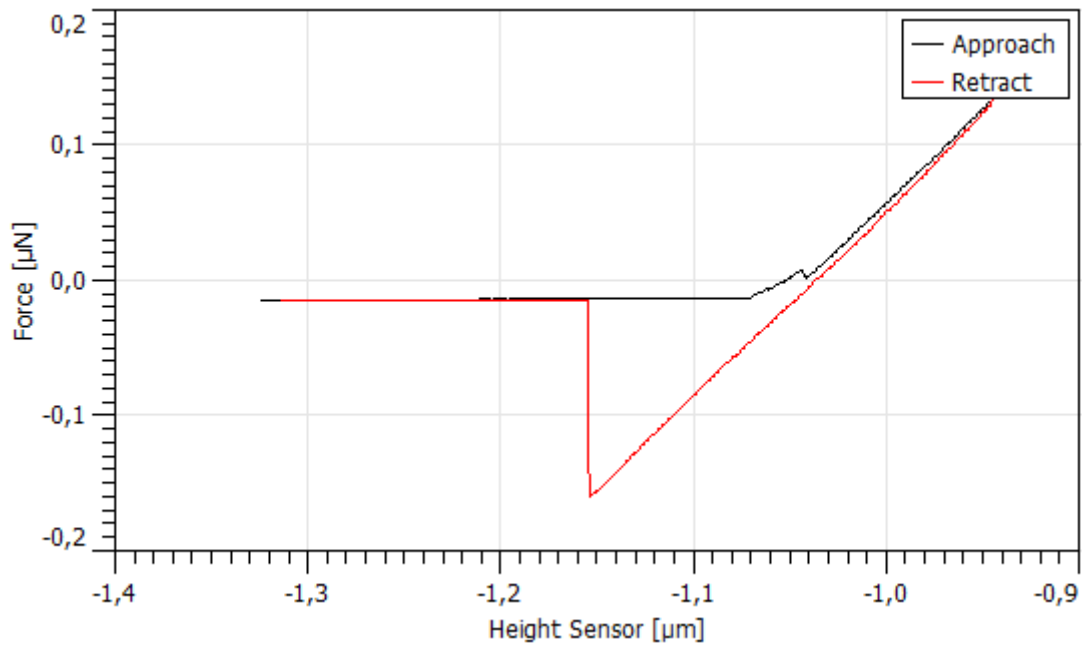


Figure 1A : Courbes d'approche-retrait de la pointe sur l'échantillon, force induite sur le cantilever. A effectuer généralement sur une surface dure, dans ce cas sur le bord en nickel des dies (échantillons).

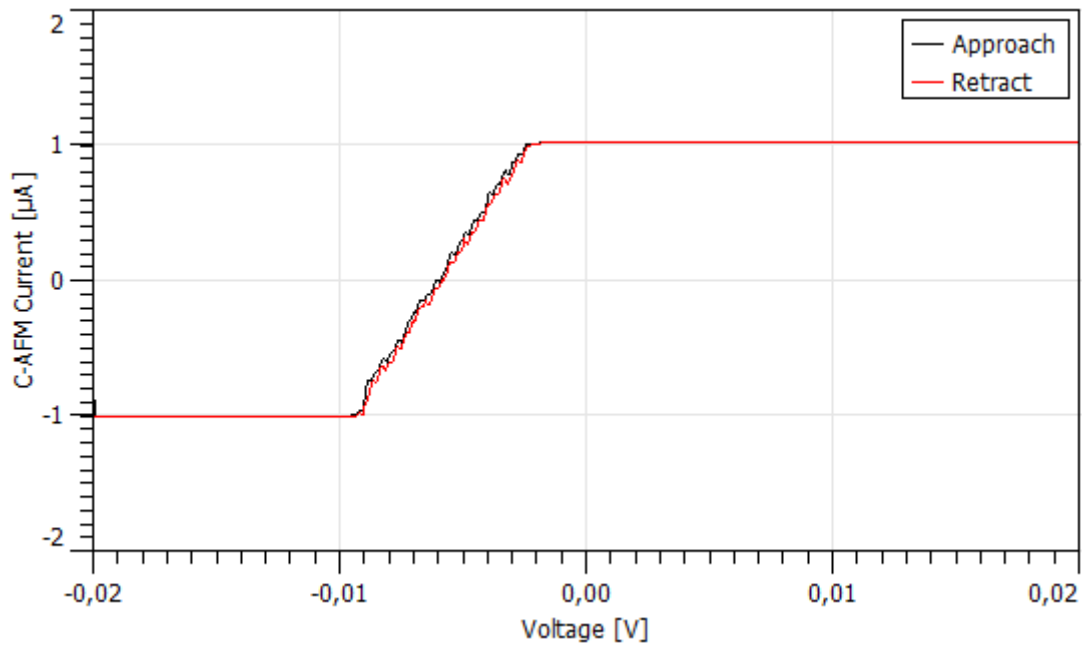


Figure 2A : Mesure expérimentale de courbes IV respectant la norme de selection (superposition de l'approche et du retrait de la pointe à la surface de l'échantillon), extraits avec gwyddion.

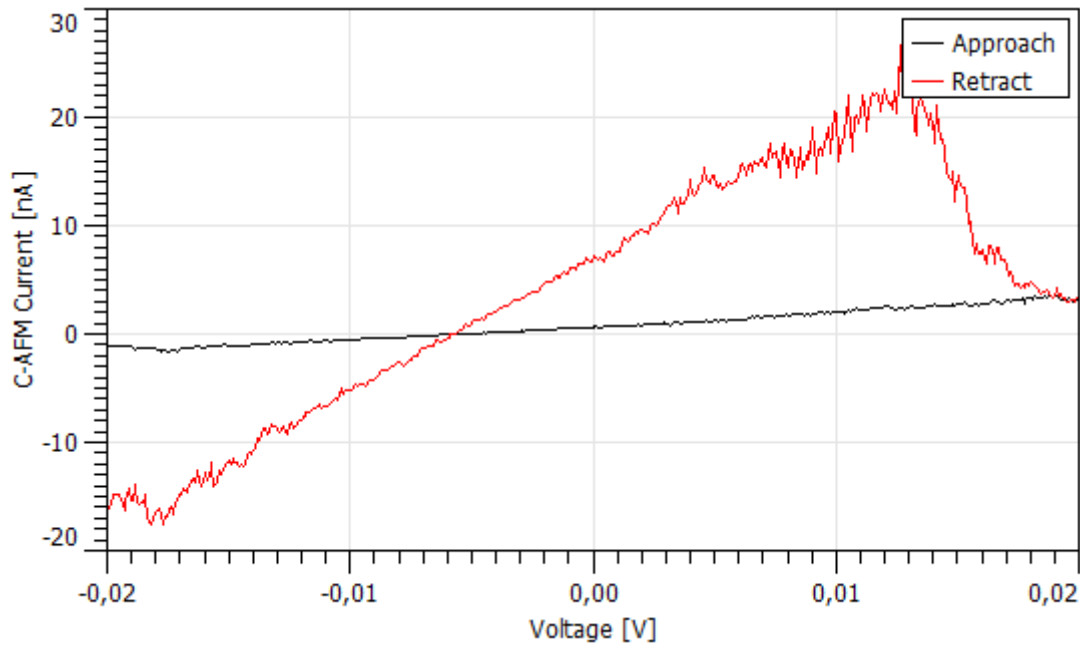


Figure 3A : Mesure expérimentale de courbes IV non utilisable dû à la différence entre l'aller et le retour de la pointe.

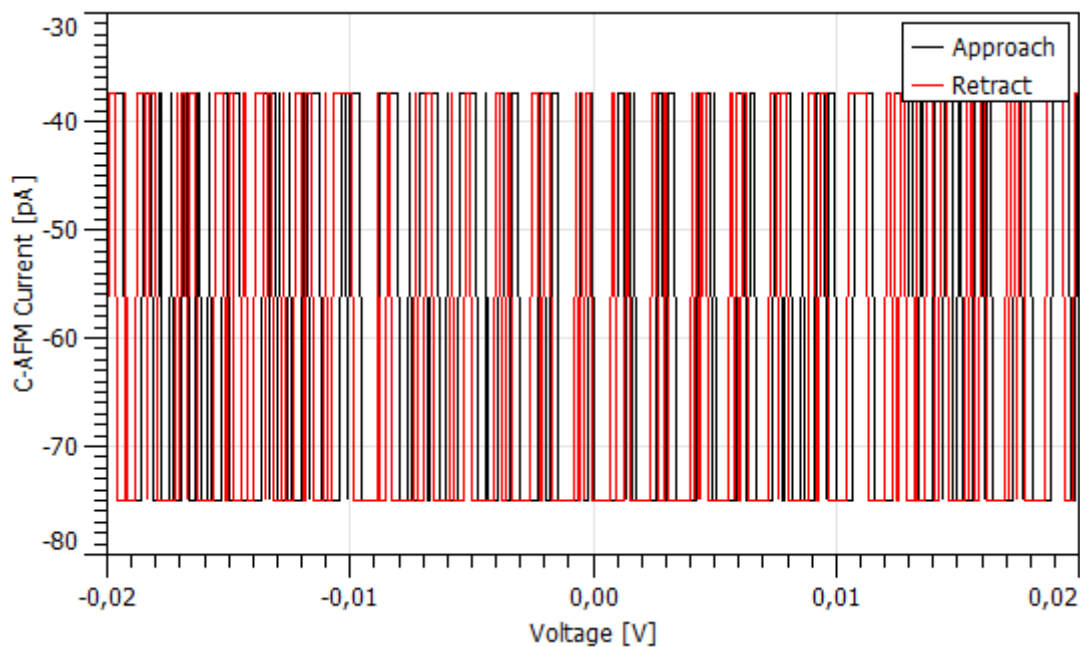


Figure 4A : Mesure expérimentale de courbes IV non utilisable. On ne peut extraire aucun résultat ni de l'aller ni du retour de la pointe.

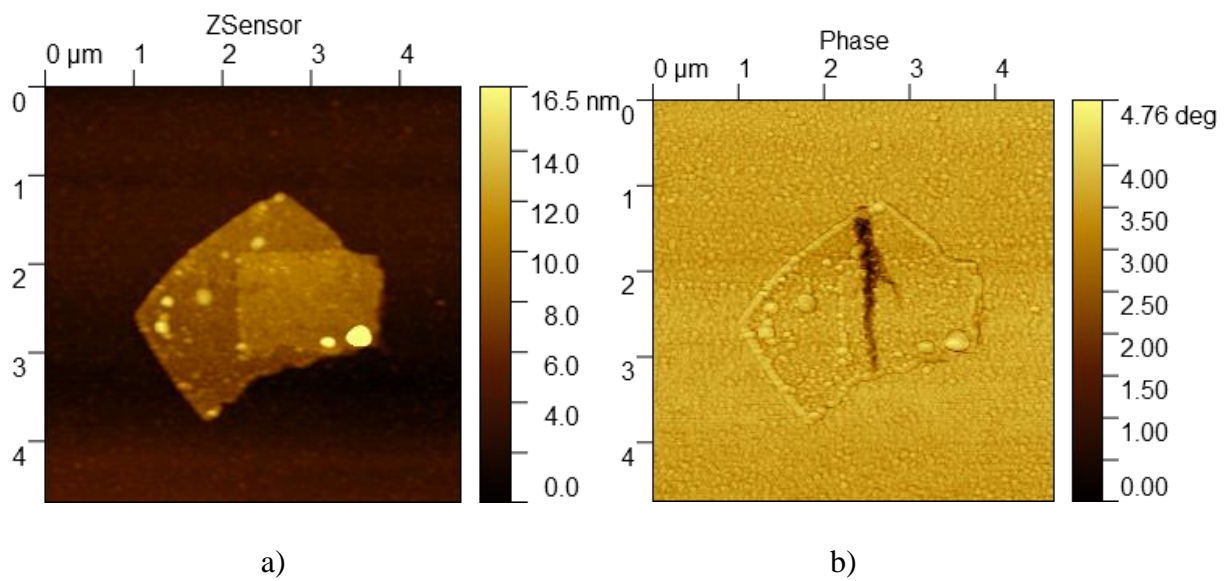


Figure 5A : a) Image topographique d'un double flake sans défaut apparent (les taches brunes peuvent être un défaut de la pointe AFM) ; b) Imagerie de la phase obtenue simultanément à la figure a), montrant une discontinuité non visible en a). Ceci serait probablement dû au vieillissement et/ou à l'oxydation du flake.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Barsoum, Michel W. "The $MN+1AX_n$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates." *Progress in solid state chemistry* 28.1-4 (2000): 201-281.
- 2- Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., ... & Barsoum, M. W. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . In *MXenes* (pp. 15-29). Jenny Stanford Publishing.
- 3- Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2014). 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Advanced materials*, 26(7), 992-1005.
- 4- Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2014). Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78-81.
- 5- Dall'Agnese, Yohan, et al. "High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte." *Electrochemistry Communications* 48 (2014): 118-122.
- 6- Khazaei, Mohammad, et al. "Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides." *Advanced Functional Materials* 23.17 (2013): 2185-2192.
- 7- Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2014). Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78-81.
- 8- Lim S, Park H, Yamamoto G, Lee C, Suk JW. Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials* (Basel). 2021 Sep 30;11(10):2575. doi: 10.3390/nano11102575. PMID: 34685022; PMCID: PMC8537657.
- 9- Costa P, "Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies", (Ed Techniques Ingénieur, 2006).
- 10- Havenne A et Lescroart R, "Introduction aux nanotechnologies", *Revue scientifique des ISILF*, (2007).

- 11- Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y and Barsoum M W, “Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 ”, *Advanced materials*, 23(37), 4248-4253 (2011).
- 12- Naguib M., Mashtalir O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, ... and Barsoum, M. W. Two-dimensional transition metal carbides. *ACS nano*, 6(2), 1322-1331, (2012).
- 13- Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78-81, (2014).
- 14- Loupias L, Benchakar M et Celerier S, “Le MXène: un mille-feuille aux multiples talents”, *Microscop: Un regard sur les laboratoires en Centre Limousin Poitou-Charentes (CNRS)*, 80, 18-19, (PhD, 2019).
- 15- Thomas Bilyk. Caractérisation des effets de surface, de désordre et d’empilement de feuillets dans le MXène Ti_3C_2Tx par microscopie électronique en transmission. *Matériaux*. Université de Poitiers, (2021).
- 16- Anasori, B., & Gogotsi, U. G, *2D metal carbides and nitrides (MXenes)* (Vol. 2549). Berlin: Springer, (2019).
- 17- Zhang, C., Anasori, B., Seral-Ascaso, A., Park, S. H., McEvoy, N., Shmeliov, A., ... & Nicolosi, V. Transparent, flexible, and conductive 2D titanium carbide (MXene) films with high volumetric capacitance. *Advanced materials*, 29(36), 1702678, (2017).
- 18- Halim, J., Lukatskaya, M. R., Cook, K. M., Lu, J., Smith, C. R., Näslund, L. Å., ... & Barsoum, M. W. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films. *Chemistry of Materials*, 26(7), 2374-2381, (2014).
- 19- Mariano, M., Mashtalir, O., Antonio, F. Q., Ryu, W. H., Deng, B., Xia, F., ... & Taylor, A. D. Solution-processed titanium carbide MXene films examined as highly transparent conductors. *Nanoscale*, 8(36), 16371-16378, (2016).
- 20- Yang, Y., Umrao, S., Lai, S., & Lee, S. (2017). Large-area highly conductive transparent two-dimensional Ti_2CT_x film. *The journal of physical chemistry letters*, 8(4), 859-865.
- 21- Shahzad, F., Alhabeb, M., Hatter, C. B., Anasori, B., Man Hong, S., Koo, C. M., & Gogotsi, Y. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 353(6304), 1137-1140, (2016).

- 22- Sarycheva, A., Polemi, A., Liu, Y., Dandekar, K., Anasori, B., & Gogotsi, Y. 2D titanium carbide (MXene) for wireless communication. *Science advances*, 4(9), eaau0920, (2018).
- 23- Kim, S. J., Koh, H. J., Ren, C. E., Kwon, O., Maleski, K., Cho, S. Y., ... & Jung, H. T. Metallic Ti₃C₂T_x MXene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio. *ACS nano*, 12(2), 986-993, (2018).
- 24- Zhang, Y. Z., Lee, K. H., Anjum, D. H., Sougrat, R., Jiang, Q., Kim, H., & Alshareef, H. N. MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits. *Science advances*, 4(6), eaat0098, (2018).
- 25- Barsoum, M. W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides. John Wiley & Sons, (2013).
- 26- Chaudhuri, K., Alhabeab, M., Wang, Z., Shalaev, V. M., Gogotsi, Y., & Boltasseva, A. Highly broadband absorber using plasmonic titanium carbide (MXene). *Acs Photonics*, 5(3), 1115-1122, (2018).
- 27- Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78-81, (2014).
- 28- Wang, X., Shen, X., Gao, Y., Wang, Z., Yu, R., & Chen, L. Atomic-scale recognition of surface structure and intercalation mechanism of Ti₃C₂X. *Journal of the American Chemical Society*, 137(7), 2715-2721, (2015).
- 29- Lipatov, A., Alhabeab, M., Lukatskaya, M. R., Boson, A., Gogotsi, Y., & Sinitskii, A. Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti₃C₂ MXene flakes. *Advanced Electronic Materials*, 2(12), 1600255, (2016).
- 30- Gogotsi Yury, and Babak Anasori, “The rise of MXenes”, *ACS Nano* 13, 8491-8494 (2019).
- 31- Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W and Gogotsi Y, “25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials”, *Advanced Materials*, 26(7), 992–1005 (2013).
- 32- Ding M, Han C, Yuan Y, Xu J and Yang X, “Advances and promises of 2D MXenes as cocatalysts for artificial photosynthesis”, *Solar RRL* 5, 2100603 (2021).

- 33- Sun Z, Music D, Ahuja R, Li S, and Schneider J. M, "Bonding and classification of nanolayered ternary carbides." *Physical Review B* 70, 092102 (2004).
- 34- Loupias L, "Synthèse et caractérisation de matériaux à base de MXène : application à l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin", *Matériaux*, (PhD, Université de Poitiers, 2022).
- 35- Ghidiu M. J, "Ions in MXene: Characterization and Control of Interlayer Cations and their Effects on Structure and Properties of 2D Transition Metal Carbides", (Drexel University, 2018).
- 36- Barsoum, M. W, "The $MN^{+1}AXN$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates", Elsevier Science Ltd, *Progress in solid state chemistry*, vol. 28, p. 201-281, (2000).
- 37- Alhabeb, M., Maleski, K., Anasori, B., Lelyukh, P., Clark, L., Sin, S., and Gogotsi, Y, "Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti_3C_2Tx MXene)". *Chemistry of Materials*, vol. 29, p. 7633-7644, (2017).
- 38- Yang, S., Zhang, P., Wang, F., Ricciardulli, A. G., Lohe, M. R., Blom, P. W., and Feng X, "Fluoride-free synthesis of two-dimensional titanium carbide (MXene) using a binary aqueous system". *Angewandte Chemie*, 130, 15717-15721, (2018).
- 39- Sun, W., Shah, S. A., Chen, Y., Tan, Z., Gao, H., Habib, T., ... and Green, M. J, "Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CTx (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, p. 21663–21668, 2017, (2017).
- 40- Mohamed Benchakar, "Synthèse et caractérisation de nouveaux composés bidimensionnels, les MXènes, pour le stockage et la conversion de l'énergie", *Matériaux*. PhD, Université de Poitiers, (2020).
- 41- Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Estili, M., & Sakka, Y, "Two-dimensional molybdenum carbides: potential thermoelectric materials of the MXene family", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 7841-7849, (2014).
- 42- Anasori, B., Shi, C., Moon, E. J., Xie, Y., Voigt, C. A., Kent, P. R. C., ... Gogotsi, Y, "Control of electronic properties of 2D carbides (MXenes) by manipulating their transition metal layers", *Nanoscale Horizons*, 1, 227–234, (2016).
- 43- Nolan, M., Elliott, S. D., Mulley, J. S., Bennett, R. A., Basham, M., & Mulheran, P, "Electronic structure of point defects in controlled self-doping of the TiO_2 (110) surface:

Combined photoemission spectroscopy and density functional theory study”, *Physical Review B*, 77, 235424, (2008).

44- Hautier, G., Ong, S. P., Jain, A., Moore, C. J., & Ceder, G, “Accuracy of density functional theory in predicting formation energies of ternary oxides from binary oxides and its implication on phase stability”, *Physical Review B*, 85, 155208, (2012).

45- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Physical review B*, 13, 5188, (1976).

46- Zha, X.-H., Luo, K., Li, Q., Huang, Q., He, J., Wen, X., & Du, S, “Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes”, *EPL (Europhysics Letters)*, 111, (2015).

47- Xie, Y., & Kent, P. R. C, “Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $Ti_{n+1}X_n$ ($X= C, N$) monolayers”, *Physical Review B*, 87, 235441, (2013).

48- Agresti, A., Pazniak, A., Pescetelli, S., Di Vito, A., Rossi, D., Pecchia, A., ... & Di Carlo, A, “Titanium-carbide MXenes for work function and interface engineering in perovskite solar cells”, *Nature materials*, 18, 1228-1234, (2019).

49- Shi L, “From MAX to MXenes: synthesis, characterization and electronic properties”, (Doctoral dissertation, Université catholique de Louvain, (2017)).

50- Zhou, Y., Luo, K., Zha, X., Liu, Z., Bai, X., Huang, Q., ... & Du S, “Electronic and transport properties of Ti_2CO_2 MXene nanoribbons”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 17143-17152, (2016).

51- Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Chung, C. Y., Venkataramanan, N. S., Estili, M., ... & Kawazoe, Y, “Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides”, *Advanced Functional Materials*, 23, 2185-2192, (2013).

BIBLIOGRAPHIE

52- G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Microscope à force atomique. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930–933 (1986).

53- AFM Principles, NanoAndMore. <https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy>

- 54- Dorval, A. imagerie multifonctionnelle par microscopie électrochimique à balayage couplée à la microscopie à force atomique, (2023).
- 55- McClelland, G.M., R. Erlandsson, et S. Chiang. Atomic Force Microscopy: General Principles and a New Implementation. in Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation. 1987. Boston, MA: Springer US.
- 56- Bard, A.J. et L.R. Faulkner, 16.3 Atomic Force Microscopy, in Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2001, John Wiley & Sons, Inc.: New York. p. 666-669.
- 57- https://www.researchgate.net/figure/Courbes-dapproche-retrait-de-la-pointe-sur-lechantillon-a-force-dinteraction-de_fig64_40877932 [accessed 16 Aug 2024]
- 58- Nguyen-Tri, P., et al., Recent applications of advanced atomic force microscopy in polymer science: A review. Polymers, 2020. 12(5): p. 1142.
- 59- Hoo, C.M., et al., A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. Journal of Nanoparticle Research, 2008. 10(1): p. 89-96.
- 60- Rivoal, J.-C. et C. Frétiigny, Microscopie à force atomique (AFM). Techniques de l'ingénieur Frottement, usure et lubrification, 2005. base documentaire : TIP574WEB(ref. article : r1394).
- 61-https://www.microchemicals.com/technical_information/softbake_photoresist.pdf
20/05/2024, 03h25.
- 62- Philips'Gloeilampenfabrieken, O. "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape." Philips Res. Rep 13.1 (1958): 1-9.
- 63-https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Mesure_4_pointes&oldid=213936192
02/05/2024, 13h30.
- 64- Macdonald, J. Ross. "Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems." Applied Optics 28.6 (1989): 1083.

