



Experiment title: **SYNTHESE DE NANOSYSTEMES
ORGANO-METALLIQUES PAR RADIOLYSE : ASPECT
BIDIMENSIONNEL**

**Experiment
number:**
32-02-624

Beamline: BM32	Date of experiment: from: 05-07-2004 to: 12-07-2004	Date of report: 15-10-2004
Shifts: 18	Local contact(s): F. Né	<i>Received at ESRF:</i>

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

GOLDMANN Michel*, Groupe de Physique du Solide (GPS), Université paris VI, Campus Boucicaut, 140 Rue de Lourmel, 75015 PARIS, France.

FONTAINE Philippe*, LURE, Centre Universitaire Paris Sud, Bat 209D, BP 34, 91898 ORSAY CEDEX

FAURÉ Marie-Claude*, GPS, Université paris VI, Paris.

LACAZE Emmanuelle, HOUEL Julien*, GPS, Université paris VI, Paris

Report:

Nous contrôlons la formation de couches ultra minces métalliques par la synthèse radiolytique. Lorsqu'on irradie par un rayonnement ionisant (rayons γ , x ou e^-) une solution aqueuse contenant des ions métalliques, la radiolyse des molécules d'eau conduit à la formation de radicaux libres parmi lesquels H^\bullet et e^-_{aq} sont des réducteurs. Ils réduisent les ions métalliques en atomes qui coalescent pour former des clusters métalliques[1]. L'originalité de notre approche consiste à utiliser les propriétés de l'incidence rasante pour irradier la surface d'une solution d'ions métalliques recouverte d'une couche de Langmuir. Cette couche pré-adsorbe des ions qui agissent comme « germes » à la formation des clusters. La couche organique se comporte donc comme un moule. Dans cette géométrie d'incidence rasante, l'irradiation est limitée à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente (une couche d'environ 4.5nm d'épaisseur), qui définit l'épaisseur de la couche métallique obtenue. Nous avons montré, par des expériences de diffraction des rayons x en incidence rasante (GIXD) réalisées au LURE, associées à des mesures de microscopie à force atomique (AFM) après transfert sur pastilles de silicium, que l'irradiation d'une couche d'acide béhénique déposée sur une sous-phase contenant des ions argent induit la formation d'une couche d'argent cristallisée d'épaisseur $4.6 \pm 0.2nm$ et dont l'orientation est déterminée par la présence de la monocouche organique[2].

Pour notre expérience sur BM32, nous avons installé sur le goniomètre multitechnique de la ligne la cuve de Langmuir spécifiquement développée pour ce type d'étude. Nous avons alors rencontré quelques difficultés liées à la faible capacité de la translation verticale du goniomètre à déplacer des charges lourdes. Ce problème a été résolu partiellement au détriment de la stabilité de la cuve et de son centrage par rapport au faisceau. Nous avons en outre installé sur la cuve un détecteur résolu en énergie au dessus de l'empreinte du faisceau pour réaliser des mesures de fluorescence x sous incidence rasante simultanément à l'irradiation. Cette technique permet d'étudier la composition chimique de l'interface à la condition que l'énergie des photons incidents soit supérieure à l'énergie de fluorescence des éléments étudiés. Le pic de fluorescence de l'argent étant à $3keV$, l'or et le platine entre 9 et $12keV$, nous avons travaillé à une énergie de $12keV$ pour le faisceau incident.

Nous avons étudié les systèmes argent/acide Béhénique, $PtCl_4^{2-}$ /DODA (DiOctaDecylAmmonium) et $AuCl_4^{2-}$ /DODA.

La figure 1 présente l'évolution de l'intensité de fluorescence de l'argent au cours du temps quand on irradie une couche d'acide béhénique déposée sur une solution d'ions argent. Le spectre en énergie (insert) démontre que la mesure est suffisamment sensible et résolue puisque l'on parvient clairement à distinguer les deux pics à 2.9 et 3.1keV. Cette technique permet également de mesurer l'intensité de fluorescence qui est fonction de la quantité d'atomes d'argent près de l'interface (dans le volume irradié). Sur cette figure sont représentées la courbe obtenue lors d'une expérience préliminaire réalisée au LURE, et la courbe que nous avons obtenue sur BM32 (dont les fluctuations sont sans doute liées à l'instabilité du montage). Dans les deux cas, on observe une augmentation d'au moins un facteur 3 de l'intensité de fluorescence, ce qui prouve bien que la surface s'enrichit fortement en argent au cours de l'irradiation. On constate cependant que le temps nécessaire pour atteindre la saturation est du même ordre de grandeur, 5 à 6 heures, pour les deux expériences ce qui est surprenant en regard de la différence de flux estimée entre les deux lignes (BM32 et D41). Ce résultat indique que la cinétique est en fait limitée soit par la réduction des ions argent, soit par la diffusion des ions du volume vers l'interface. Simultanément à la fluorescence, nous avons enregistré l'évolution du spectre de diffraction de la surface. Nous avons retrouvé les mêmes pics de diffraction pour la monocouche d'acide béhénique et la couche d'argent que ceux que nous avons obtenu sur D41[2], confirmant la très bonne reproductibilité de l'expérience. La figure 2 présente les mêmes mesures pour une couche de DODA déposée sur une solution d'ions $PtCl_4^{2-}$. Le spectre en énergie présente deux pics de fluorescence, un à 11.1keV qui correspond bien au platine et un second à 11.5keV. Le brome, qui est le contre-ion du DODA, est le seul élément du système qui présente un pic proche du second. Ce résultat montre que dans ce cas, l'interface comprend outre le platine, des atomes de brome sans doute liés à des molécules de DODA. L'évolution de l'intensité de fluorescence du platine, bien que très bruitée, montre une augmentation de plus d'un facteur 2. Comme pour l'argent, les spectres de diffraction ont été enregistrés simultanément, et les échantillons transféré sur substrat solide pour étude par AFM et photoémission (XPS).

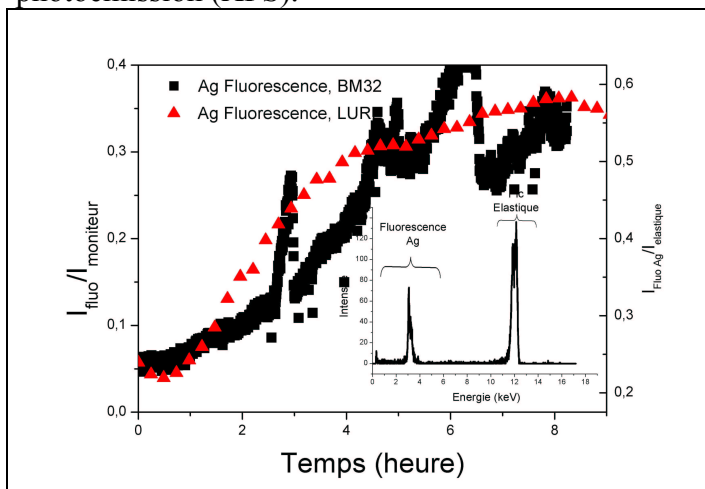


Fig 1 : Evolution de l'intensité des pics de fluorescence de l'argent en fonction du temps d'irradiation, mesurée au LURE (bas flux) et sur BM32 (haut flux). Insert : spectre de fluorescence de l'interface d'une solution d'ions Ag^+ /acide béhénique : on peut identifier le pic élastique (12keV) et les pics de fluorescence de l'argent (2.9 et 3.1keV).

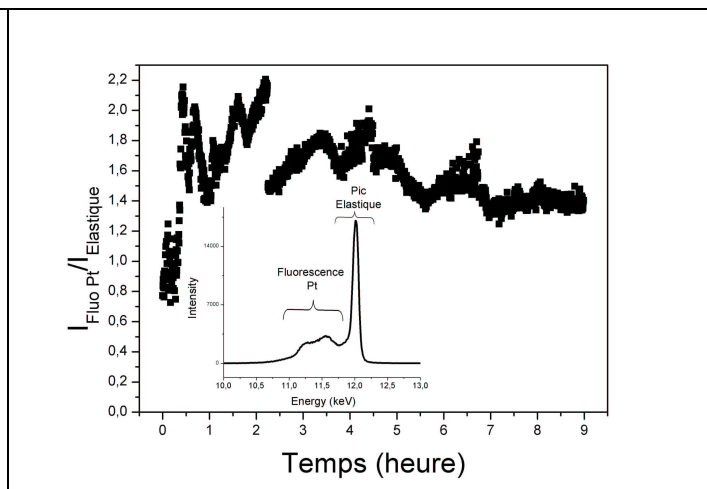


Fig 2 : Evolution de l'intensité des pics de fluorescence du platine en fonction du temps d'irradiation mesurée sur BM32. Insert : spectre de fluorescence de l'interface d'une solution d'ions $PtCl_4^{2-}$ /DODA avec le pic élastique (12keV) et les pics de fluorescence du Platine (11.1keV).

Nous avons donc montré par ces expériences que la fluorescence de surface permet d'obtenir des informations précieuses quant à la cinétique de formation du film. Nous avons également démontré la versatilité de notre méthode puisque le platine et l'or (non décrit ici) peuvent également former des couches minces ancrées sous un film de Langmuir de DODA. En outre, la fluorescence de surface a mis en évidence l'ionisation partielle des têtes polaires du DODA.

[1] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.O. Delcourt, *New. J. Chem.*, **11**, (1998) 1239.
 [2] F. Muller, P. Fontaine, S. Rémita, M.-C. Fauré, E. Lacaze, M. Goldmann, *Langmuir*, **20**, (2004) 4791