



Experiment title: **SYNTHESE DE NANOSYSTEMES
ORGANO-METALLIQUES PAR RADIOLYSE : ASPECT
BIDIMENSIONNEL**
Organo-Metallic Nanosystem Synthesis by Radiolysis : two dimensional aspects

**Experiment
number:**
32 02 629

Beamline:

BM32

Date of experiment:

From: 27-04-2005 to: 03-05-2005

Date of report:

25-09-2005

Shifts:

18

Local contact(s):

J.F. Rieutord

Received at ESRF:

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

GOLDMANN Michel*, **LACAZE Emmanuelle***, **FARHA Rana***, **FAURE Marie-Claude***, Institut des NanoSciences de Paris (INSP), Université Paris VI, Campus Boucicaut, 140, Rue de Lourmel, 75015 Paris, France

FONTAINE Philippe*, Synchrotron-SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin, BP 48, 91192 Gif sur Yvette CEDEX, France

REMITA Samy*, Lab. de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques – Université René Descartes, 45, Rue des Saints Pères, F-75279 PARIS CEDEX 06.

La fabrication de couches ultra minces de métaux présente de nombreuses applications. En effet, lorsque l'une des tailles caractéristique du système est de l'ordre du nanomètre ou de quelques nanomètres, de nouvelles propriétés apparaissent en raison du confinement des porteurs. Selon la nature du métal, ces propriétés peuvent concerner l'optique (déplacement, dédoublement de bandes plasmons), la supraconductivité, l'électronique ... En outre, si cette couche ultra mince peut être reliée à une couche organique, on réalise une interface métal organique qui peut servir à connecter électriquement un conducteur ou un semi-conducteur à un autre type d'électronique.

Dans ce but nous développons actuellement une nouvelle voie pour former des couches métalliques sous des couches de Langmuir (couche organique monomoléculaire à l'interface eau-air) déposée à l'interface entre une solution d'ions métalliques et l'air. L'irradiation par un faisceau de rayons x en incidence rasante de l'interface solution / air provoque la radiolyse de l'eau au voisinage immédiat de l'interface. Les radicaux libres formés réduisent alors les ions métalliques en atomes qui coalescent ensuite pour former une couche métallique sous la couche de Langmuir[1]. Cette technique fonctionne effectivement à la fois pour les cations (Ag^+) et pour les anions ($PtCl_4^{2-}$) à la condition de bien choisir l'amphiphile qui forme la couche de Langmuir : acide béhénique pour les cations, DiOctaDecylAmmonium (DODA) pour les anions. La couche formée est homogène et présente une épaisseur de 4.6nm mesurée par microscopie à force atomique (AFM) ce qui correspond à la longueur de pénétration du faisceau de rayons x à l'incidence choisie.

Afin de varier les propriétés dans le film, nous avons cherché à réaliser des films métalliques sous couche de Langmuir en utilisant des mélanges d'ions. Le but est de comprendre dans quelles conditions on peut avec cette technique de synthèse former des alliages (homogènes), des films inhomogènes latéralement (présence d'îlots) ou verticalement (bicouches). Sur la ligne BM32, nous avons pu tester plusieurs combinaisons en étudiant simultanément à l'irradiation, la structure (en mesurant la diffraction par l'interface, GIXD) et la composition (en mesurant la fluorescence excitée par le faisceau incident, 12.5keV).

Parmi les différentes configurations testées, nous avons plus particulièrement étudié d'une part les mélanges Argent (Ag^+) Platine ($PtCl_4^{2-}$) sous couche d'acide béhénique et d'autre part Argent (Ag^+) Cuivre (Cu^{2+}) sous acide béhénique. Nous avons tout d'abord testé le cas du cuivre seul sous couche

d'acide béhénique qui n'avait pas encore été réalisé. La mesure de la fluorescence du cuivre montre qu'au cours de l'irradiation de l'interface, la quantité de cuivre augmente. La diffraction démontre l'apparition de pics fins et intenses qui doivent correspondre des domaines de cuivre qui croissent. Après transfert sur substrat solide, les mesures d'XPS démontrent la présence de cuivre métallique ainsi qu'une portion de cuivre oxydé.

Avec la connaissance des cas purs (Ag, Pt, Cu) nous avons ensuite testé les mélanges d'ions. Les figures 1 & 2 donnent l'évolution de la fluorescence des deux ions présents dans la solution au cours de l'irradiation. On voit nettement sur ces deux figures que ces évolutions sont radicalement différentes si les deux ions sont de signe différent (Ag-Pt, Fig 1) ou de même signe (Ag-Cu, Fig 2).

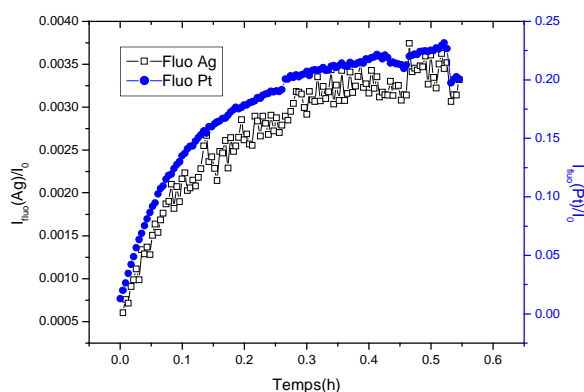


Fig. 1 : Evolution de la fluorescence des deux espèces métallique pendant l'irradiation d'une couche d'acide béhénique déposée à surface d'une solution contenant un mélange d'ions argent et platine.

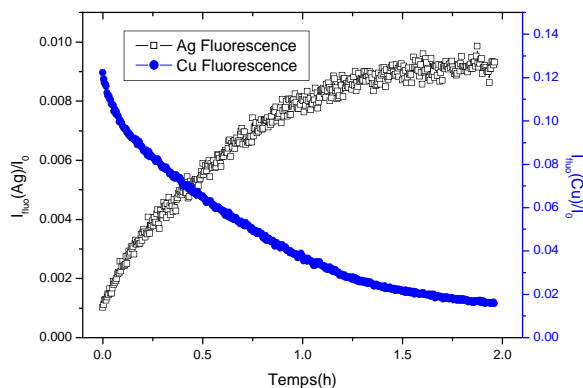


Fig 2 : Evolution de la fluorescence des deux espèces métallique pendant l'irradiation d'une couche d'acide béhénique déposée à surface d'une solution contenant un mélange d'ions argent et cuivre.

Dans le cas du couple Ag-Cu, on observe que l'interface est initialement plus riche en cuivre qu'argent. Ceci est cohérent avec la charge plus forte du cuivre qui est donc plus attiré par le potentiel négatif de la surface. Sous irradiation, la quantité de cuivre à l'interface diminue fortement (perte d'un facteur 10 dans l'intensité de fluorescence) quand simultanément la quantité d'argent augmente. La diffraction qui est mesurée simultanément à la fluorescence montre la croissance des pics mesurés dans le cas de la radiolyse de surface de l'argent seul[1]. Des mesures préliminaires d'XPS révèlent par ailleurs la présence d'argent et de cuivre métalliques dans la couche. Ces mesures semblent démontrer que les deux types d'ions ont formé par radiolyse des domaines métalliques d'argent et de cuivre ségrégués lors de la formation du film à l'interface.

Dans le cas du couple Ag-Pt, l'évolution de la fluorescence est identique pour les deux espèces indiquant que leur quantité augmente dans les mêmes proportions à l'interface. En diffraction, les pics obtenus avec l'argent seul n'apparaissent pas ce qui montre qu'il n'y a pas de domaines d'argent purs. On peut donc supposer qu'un alliage a été réalisé. Des études par XPS sont en cours pour analyser la présence éventuelle de chaque espèce dans les couches formées et déterminer s'ils sont liés l'un à l'autre.

Nous avons également effectué d'autres combinaisons en échangeant dans le cas du mélange d'ions de signe différent (Ag-Pt) l'acide béhénique, qui attire plutôt les ions Ag^+ par du DODA, qui va plutôt attirer les complexes de platine ($PtCl_4^{2-}$). Dans ce cas, aucun changement notable n'a été révélé par les mesures *in situ* de fluorescence ou de diffraction. Cela tend à montrer dans le mécanisme de formation de ces couches argent platine, que le rôle des deux ions est interchangeable.

Cette première brève analyse des résultats obtenus sur la ligne BM32 nous a permis de montrer qu'il est possible de former par notre technique de radiolyse surface des couches où sont mêlés deux types de métaux aussi bien sous forme ségréguée que sous forme alliée.

Référence :

- 1) F. Muller, P. Fontaine, S. Rémita, M.-C. Fauré, E. Lacaze, M. Goldmann, Langmuir, 20, (2004) 4791.