

Le xénon

II - Applications en santé et en électronique et chimie du xénon

Applications en santé

Un gaz utilisé pour l'imagerie médicale



Figure 1 - Image de poumon d'un rat obtenue par IRM en utilisant l'agent de contraste ^{129}Xe [1].

L'isotope ^{129}Xe est utilisé comme agent de contraste pour l'imagerie médicale : en analyse IRM (imagerie par résonance magnétique), l'hyperpolarisation de spin du ^{129}Xe conduit à une grande sensibilité de mesure. Il permet de mieux visualiser certaines zones du cerveau ou des poumons par exemple et participe à l'amélioration du diagnostic médical [1] (figure 1). La bonne solubilité du xénon ainsi que son absence de toxicité en font un agent de contraste de premier choix.

Un gaz anesthésiant

En 1939, Albert R. Behnke Jr. découvrit les propriétés anesthésiantes du xénon en étudiant l'ivresse des profondeurs (narcoïse) en plongée sous-marine. Le xénon a été utilisé pour la première fois lors d'une anesthésie chirurgicale en 1951 par Stuart C. Cullen et Erwin G. Gross. Il possède les propriétés de l'agent anesthésique optimal : peu d'effets secondaires, très stable, il n'est pas métabolisé par l'organisme. Il est aussi peu soluble dans le sang ; le patient s'endort et se réveille rapidement. Aucun effet tératogène ni cardiovasculaire n'a été rapporté à ce jour. De plus, il est sans odeur et non explosif. Il ne contribue pas au réchauffement climatique, contrairement aux éthers halogénés et au protoxyde d'azote (ou gaz hilarant), des agents anesthésiques très courants qui sont des gaz à effet de serre [2].

La grande majorité des agents anesthésiques (propofol ou éthers halogénés) sont des agonistes des récepteurs GABA_A (acide γ -aminobutyrique). Le xénon a une activité négligeable pour ces cibles. Son effet anesthésique et analgésique provient de l'inhibition non compétitive et sélective des récepteurs NMDA (N-méthyle-D-aspartate) qui sont essentiels à la mémoire et à la perception [3]. Il a un nuage électronique très large qui peut être aisément déformé et polarisé, créant un dipôle (polarisabilité : Xe (4,01 Å³), He (0,204 Å³)). De fait, sa grande polarité lui procure une affinité particulière pour les cavités hydrophobes des protéines [4] (figure 2).

L'utilisation du xénon en tant qu'agent anesthésique a longtemps été limitée à cause de sa rareté et de son coût. Un renouveau a été observé dans les années 1990 avec le développement de nouveaux systèmes d'anesthésie à circuit fermé, le xénon pouvant être maintenant recyclé et réutilisé. Il a reçu l'autorisation de mise sur le marché comme gaz anesthésique au niveau européen en 2007.

Applications en électronique

Le xénon pour les lasers à excimère

Le xénon est utilisé depuis plusieurs décennies comme constituant actif des mélanges pour les lasers à excimère. Ils contiennent un gaz noble (argon, krypton, xénon) et sont typiquement combinés

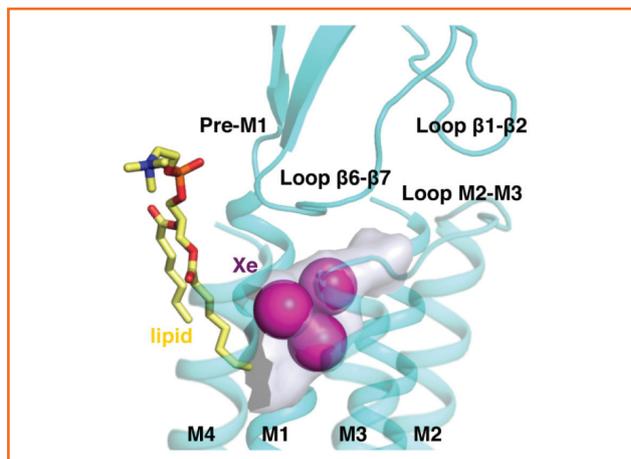


Figure 2 - Interactions entre des atomes de xénon (violet) et la cavité hydrophobe du récepteur bactérien GLIC. Cette protéine a été utilisée comme modèle pour l'étude des interactions xénon/protéine (interactions ligands/protéine) (source : *PLoS One*, Institut Pasteur [4]).

avec un halogène (chlorure ou fluorure) ; dans des conditions appropriées d'excitation (haute pression et stimulation électrique), un excimère (Xe_2^*) ou un exciplex (XeF^* ou XeCl^*) est formé. L'émission spontanée d'un rayonnement de longueur d'onde bien déterminée de type laser est observée lors de la relaxation de l'état excité à l'état fondamental. L'excimère ou l'exciplex se dissocie alors. Ces types de lasers opèrent dans la région des ultraviolets. Une application importante des lasers à excimère est dans la lithographie à haute résolution : une résine photosensible déposée sur une surface de silicium est irradiée par une source lumineuse à haute énergie ultraviolette au travers d'un masque. La courte longueur d'onde des lasers à excimère permet de fabriquer des structures très fines de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres.

Par ailleurs, selon le même principe, l'emploi de ces lasers en ophtalmologie pour des corrections de la vision, notamment par modification de la cornée, est également une technique d'usage courant.

Le xénon pour la gravure de mémoire flash NAND 3D

L'utilisation du xénon dans ce domaine est encore émergente : il commence à être employé pour la gravure sèche assistée par plasma de mémoire flash avec une architecture en trois dimensions de type NAND 3D (figure 3) pour former de fines tranchées profondes qui permettront une grande densité de stockage d'information [5]. La profondeur et le facteur d'aspect des tranchées à graver deviennent très élevés au fur et à mesure que le nombre de couches s'accroît de génération en génération, et la formation des tranchées ou des trous correspondants devient de plus en plus ardue. D'après les derniers développements, leur formation est favorisée par le bombardement ionique utilisant des cations lourds comme ceux du xénon.

Ce nouveau type de mémoire en trois dimensions est une véritable révolution dans le secteur des semi-conducteurs. En deux ans, les capacités de mémoire ont été multipliées par deux pour un coût équivalent et cette évolution devrait se poursuivre à moyen terme. Les objets grand public possédant une mémoire de stockage de type

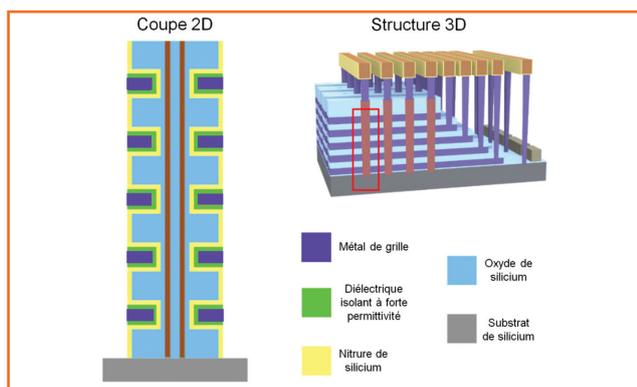


Figure 3 - Structure simplifiée d'un modèle d'architecture de type NAND 3D (d'après Lam Research).

flash sont les premiers impactés : smartphones, tablettes, ordinateurs portables, appareils photos, serveurs... Ils sont aussi la base des moteurs de recherche et des réseaux sociaux, qui ont besoin de ce type de stockage et d'accès rapide à l'information. Tous les secteurs sont concernés, du multimédia au médical, avec une hausse significative des capacités de stockage pour une consommation énergétique réduite.

La chimie du xénon

En général, les gaz nobles ne réagissent que difficilement avec d'autres substances chimiques. Toutefois, Kossel (1916) et Pauling (1932) prédisent que le potentiel d'ionisation du xénon (12,1 eV) devrait permettre son oxydation par des oxydants puissants. Cette prédiction fut finalement confirmée en 1962 par Neil Bartlett. Il avait noté que l'hexafluorure de platine (PtF_6), un oxydant très puissant, pouvait oxyder le dioxygène. Le dioxygène et le xénon possèdent des énergies de première ionisation très similaires. Bartlett observa que les vapeurs de l'hexafluorure de platine réagissaient avec le xénon pour former un solide jaune-orangé, qu'il pensait être de l'hexafluoroplatinate de xénon [6]. En fait, le composé obtenu était probablement plutôt un mélange de sels de xénon ($[\text{Xe}]^+[\text{PtF}_6]^-$, $[\text{Xe}]^+[\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$). Les premiers composés chimiques stables dérivés d'un gaz noble venaient d'être synthétisés.

Après cette découverte majeure, différents composés ont été synthétisés à partir du xénon. Ils peuvent être classés en deux familles : les composés avec des liaisons non covalentes (clathrates de xénon) et ceux avec des liaisons covalentes (fluorures, oxydes, oxyfluorures de xénon, xénates). Au-delà du degré d'oxydation du xénon à l'état naturel, ses degrés d'oxydation standard sont pairs et varient entre (+II) et (+VIII). Le degré d'oxydation (+VIII) est connu seulement dans l'oxyde XeO_4 , les perchénates contenant l'anion XeO_6^{4-} , et le trioxyde de difluore XeO_3F_2 . À l'heure actuelle, tous les dérivés du xénon synthétisés possèdent des ligands très électronégatifs. Ces composés souvent fluorés sont synthétisables à partir d'éléments connus et sont thermodynamiquement stables [7].

En 1962, la synthèse de XeF_2 fut rapportée juste quelques mois après celle du premier composé dérivé d'un gaz noble par Bartlett. Il est probablement le plus stable et polyvalent des dérivés de gaz nobles ; c'est un solide cristallin qui est facilement disponible dans le commerce et d'utilisation aisée. Il possède des propriétés oxydantes et est utilisé comme agent fluorant dans plusieurs applications. En synthèse organique, XeF_2 est un réactif qui peut être employé dans de nombreuses réactions : fluorodéiodination, fluorodécarboxylation, perfluoroalkylation, réaction d'addition avec les alcènes, fluorination de dérivé d'énol, fluorination d'arènes [8].

Une autre application prometteuse de XeF_2 est son utilisation comme agent de gravure dans la fabrication de microsystèmes

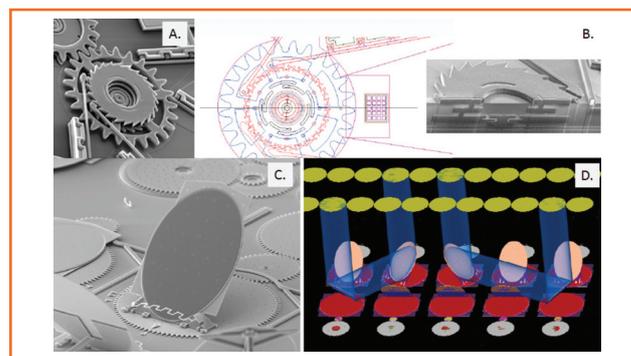
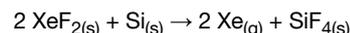


Figure 4 - Différents exemples de microsystèmes électromécaniques : A) micromécanisme de rochet avec B) vue transversale ; C) micro-miroir utilisé dans D) un système d'« optical programmable array logic » (OPAL) (source : Sandia National Laboratories).

électromécaniques [9] (figure 4) ainsi que pour l'élaboration de microsystèmes électroniques en 3D [10]. En effet, XeF_2 fournit une gravure isotrope hautement sélective vis-à-vis de certains métaux ou metalloïdes (Si, Mo, Ge) et réagit sans produire d'impuretés. Les performances de gravure sont particulièrement intéressantes en comparaison avec la gravure chimique humide et les agents de gravure plasma (SF_6). Le difluorure de xénon est un réactif de gravure sèche sans plasma. Les problèmes de frottements, de tension de surface et de bulles sont éliminés. Lors de la réaction, XeF_2 est d'abord absorbé sur la surface de silicium :



Il se dissocie alors en xénon et en fluor. Le fluor est le principal réactif dans le processus de gravure du silicium. Le xénon, sous-produit de la réaction, peut être recyclé après collecte en sortie de réacteur. Enfin, le difluorure de xénon a un taux de gravure élevé sans plasma ; il n'est pas nécessaire d'utiliser de bombardement ionique ou des sources d'énergie extérieures.

Conclusion

L'utilisation du xénon a longtemps été limitée à certaines applications de niche compte tenu de son coût élevé et d'un marché restreint. Toutefois, depuis sa découverte en 1898 comme gaz monoatomique sans réactivité présentant peu d'intérêt, il est devenu aujourd'hui un matériau de grande importance pour des applications de haute technologie dans des domaines très variés à forte valeur ajoutée comme l'électronique, l'aérospatial, la recherche astrophysique ou la santé.

- [1] Driehaus B. *et al.*, Pulmonary perfusion and xenon gas exchange in rats: MR imaging with intravenous injection of hyperpolarized ^{129}Xe , *Radiology*, **2009**, 252, p. 386.
- [2] Jordan B.D., Wright E.L., Xenon as an anesthetic agent, *AANA J.*, **2010**, 78, p. 387.
- [3] Franks N.P. *et al.*, How does xenon produce anaesthesia?, *Nature*, **1998**, 396, p. 324.
- [4] Sauguet L. *et al.*, Structural basis for xenon inhibition in a cationic pentameric ligand-gated ion channel, *PLoS One*, 2016, 11, p. 2.
- [5] Wilson A.R., High aspect ratio contacts, US Patent 7,608,195 B2, **2009** ; Coburn J.W., Donohoe K.G., Plasma etching method using low ionization potential gas, US Patent 6,475,920, **2002** ; Han M., Derhacopian N., NAND array structure and method with buried layer, US Patent 6,529,410, **2003** ; Park S.H. *et al.*, Transistor and method of manufacturing the same, US Patent 8,373,237, **2013** ; Kim J.M. *et al.*, Method of etching high aspect ratio features in a dielectric layer, US Patent 2013/0122712, **2013** ; Sugino R., Bell S., Xue L., Vertical division of three-dimensional memory device, US Patent 2017/0062456, **2017**.
- [6] Bartlett N., Xenon hexafluoroplatinate(V) $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, p. 218.
- [7] Bartlett N., Sladky F.O., in *The Chemistry of Krypton, Xenon and Radon in "Comprehensive Inorganic Chemistry"*, J.C. Bailar, A.F. Trotman-Dickenson (eds), Pergamon Press, **1973**, vol. 1, p. 249-265.
- [8] Thius M.A., Xenon difluoride in synthesis, *Tetrahedron*, **1995**, 51, p. 6605.
- [9] Chang F.I. *et al.*, Gas-phase silicon micromachining with xenon difluoride, *Proc. SPIE* 2641, Microelectronic structures and microelectromechanical devices for optical processing and multimedia applications, **1995**, p. 117.
- [10] Sachid A.B. *et al.*, Monolithic 3D CMOS using layered semiconductors, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, p. 2547 ; Purayath V.R., Thakur R., Ingle N.K., Integrated oxide and nitride recess for better channel contact in 3D architectures, US Patent 9,165,786, **2015**.

Cette fiche a été préparée par **Vincent Duplan, Jérémy Legrand et Christian Dussarrat**, Air Liquide Laboratories, Wadai, Tsukuba, Ibaraki 300-4247, Japon (christian.dussarrat@airliquide.com).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.