

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique appliquée

Par : LAKHDARI Amani Sabrine

THÈME

Etude de l'effet d'un faisceau d'électron sur le Poly méthacrylate de méthyle(PMMA)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr.NOURI Abdallah	MCB	UATL	Président
Mr.LOKBAICHI Ahmed	MAA	UATL	Examineur
Mr.BENARROUDJ Abdelkrim	MAA	UATL	Rapporteur

Année Universitaire 2020-2021

Remerciement

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Cette étude a été dirigée par Mr. BENARROUDJ Abdelkrim maître assistant à l'université de Amar Téliidji , Je suis très heureuse de lui témoigner ma profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessés de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude au Mr. NOURI Abdallah, maître de conférence à l'université de Amar Téliidji, d'avoir accepté de consacrer une partie de son temps à l'étude de ce mémoire et afin de présider mon jury. Mes remerciements les plus sincères vont également à Mr. LOKBAICHI Ahmed, maître assistant à l'université de Amar Téliidji , pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire physico-chimiques des matériaux et Plateau Techniques d'Analyses Physico-Chimiques-Laghouat qui par leurs compétences et leurs gentillesse nous ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.

Mes sincères remerciements à Mr. MAABED Said et Mr. SAADAOUI Yaakoub, pour leurs aides et de m'avoir dirigé. Je joindrai à ces remerciements le chef de département de Science de la Matière et tous mes enseignants.

Table des matières

Remerciements	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iv
Liste des symboles	v
Introduction Générale	1

Chapitre I : Fondements théoriques

I.1. Introduction	03
I.2. Définitions	04
I.3. Classification des polymères	05
I.3.1. Selon l'origine	05
I.3.2. Selon leur domaine d'application	06
I.3.3. Selon leur comportement thermique	06
I.3.4. Selon la morphologie	07
I.4. Propriétés des polymères	07
I.4.1. Propriétés physiques	07
I.4.2. Propriétés thermiques	08
I.4.3. Propriétés mécaniques	08
I.4.4. Propriétés optiques des polymères	09
I.5. Domaines d'application des polymères	09
I.6. Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	10

Table des matières

1.6.1.Définition	10
1.6.2.Notions sur PMMA	10
1.6.3. Synthèse du PMMA	10
1.6.4.Caractéristique du PMMA	11
I.5.1.1. Propriétés chimiques	11
I.5.1.2. Propriétés optiques	12
I.5.1.3.Propriétés mécaniques	12
I.5.1.4. Propriétés thermique	12
I.5.1.5.Propriétés physiques du PMMA	12
I.5.1.6.propriétés électriques du PMMA	13
I.6. Utilisation du PMMA	13
I.8.1. Interaction électron-matière	14
I.8.1.1. Interactions élastiques	15
I.8.1.2. Théorie élémentaire	15
I.8.1.3. Conséquences des interactions élastiques	15
I.8.2. Interactions inélastiques	16
I.8.2.1. Théorie élémentaire	17
I.8.2.2. Conséquences des interactions inélastiques	17
I.8.2.3. Excitation des niveaux de conduction ou de valence	17
I.8.2.4. Excitation des niveaux atomiques profonds	17
I.8.3.Volume d'interaction	17

Chapitre II : Elaboration et Caractérisation

II.1. Introduction	19
II.2. Simulation CASINO	19
II.2.1. Présentation de CASINO	19
II.2.2. Protocole de simulation	19
II.2.2.1.Le choix de matériau	20
II.2.2.2.Les Conditions de simulation pour le PMMA	20
II.3. Technique de caractérisation	22
II.3.1. Microscopie électronique à balayage	22
II.3.1.1.Introduction	22
II.3.1.2.Description et principe du MEB	22
II.3.2.La microscopie optique	27
II.3.2.1. Introduction	27
II.3.2.2.Principe	28
II.3.3.La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	29
II.3.3.1.Introduction	29
II.3.3.2.Principe	29
II.4. Elaboration des échantillons	31
II.4.1. Préparation des films	31
II.4.2. Irradiation par faisceau d'électrons	34

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	36
III.2. Simulation CASINO	36
III.2.1. Volume d'interaction	36
III.2.2. Distribution des électrons en profondeur	38
III.3. Microscopie optique	39
III.4. Spectroscopie FTIR	41
Conclusion Générale	45
Références bibliographiques	46
Annexe	
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1 : La polymérisation	05
Figure I.2 : Polymère amorphe, polymère semi cristallin, polymère cristallin	07
Figure I.3 : Structure de poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	10
Figure I.4 : Synthèse du PMMA	11
Figure I.5 : Le dipôle du PMMA	11
Figure I.6: Organigramme des différentes interactions possibles et des rayonnements émis lors de la pénétration d'un électron primaire dans la matière	14
Figure I.7: Volume d'interaction créé par le faisceau d'électrons primaire	18
Figure II.1: Aperçu des fenêtres de commande du logiciel CASINO V2.51 permettant de créer nos échantillons	21
Figure II.2: Aperçu de la fenêtre de commande du logiciel CASINO V2.51 permettant de fixer les paramètres d'irradiation	21
Figure II.3 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon	21
Figure II.4 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage	24
Figure II.5: Détecteur d'électrons secondaires (d'Everhart et Thornley)	26

Figure II.6 : Photographie de microscope DM6 B de LEICA	28
Figure II.7 : PMMA sous forme de granulés	31
Figure II.8 : Chloroforme (CHCl_3)	32
Figure II.9 : Les étapes de préparation d'un film de PMMA	33
Figure II.10 : Diagramme de séchage du solvant	33
Figure II.11 : Schéma suivi pour préparer le film de PMMA à la phase d'irradiation	34
Figure II.12 : Photographie représentant le MEB Quattro S de chez Thermoscientific	35
Figure III.1 : Trajectoire des électrons dans le PMMA (énergie des électrons 5 keV)	37
Figure III.2 : Trajectoires des électrons dans le PMMA (énergie des électrons 25 keV)	37
Figure III.3 : Profondeur maximale de pénétration dans l'échantillon des électrons pour 5 keV	38
Figure III.4 : Profondeur maximale de pénétration dans l'échantillon Des électrons pour 25 keV	39
Figure III.5 : Image par microscopie optique 20x du PMMA irradié par un faisceau d'électrons de 25 keV, 500$\mu\text{C}/\text{cm}^2$. a) zone irradiée, b) zone non irradiée	40
Figure III.6 : Image par microscopie optique 20x du PMMA irradié par un faisceau d'électrons de 25 keV, 1000$\mu\text{C}/\text{cm}^2$. a) zone non irradiée, b) zone irradiée	40

Figure III.7 : Spectre FTIR du PMMA non irradié	41
Figure III.8 : Spectre FTIR du PMMA irradié par faisceau d'électron d'énergie 5 keV	42
Figure III.9 : Spectre FTIR du PMMA irradié par faisceau d'électron d'énergie 25 keV	43
Figure III.10 : Schéma représentant le mécanisme des réactions induites lors de l'irradiation du PMMA par faisceau d'électrons	44

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Grandes dates de l'histoire de polymères	03
Tableau I.2 : Les domaines d'application des polymères	09
Tableau I.3 : Les propriétés thermiques du PMMA	12
Tableau I.4 : Les propriétés électriques du PMMA	13
Tableau I.5 : Les effets résultant du transfert d'énergie entre l'électron primaire et l'atome	16
Tableau II.1: Propriétés physiques du PMMA	20
Tableau II.2 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH	30
Tableau II.3 : Conditions d'irradiation imposées à nos échantillons	35

Liste des symboles

T_v	Température vitreuse.
T_f	Température de fusion.
PMMA	Poly de méthacrylate de méthyle.
MMA	Méthacrylate de méthyle.
UV	Ultra-violet.
MEB	Microscope électronique à balayage.
E	Energie.
$L_{1,2,3}$	Lentilles électromagnétiques.
EDX	Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X.
WDX	Spectroscopie de dispersion de longueur d'onde.
FTIR	Spectroscopie infrarouge a transformation de Fourier.
m	Masse de PMMA.
S	Surface.
d	Epaisseur.
R	Rayon.
ρ	Masse volumique.
V	Volume.

Introduction générale

Introduction générale

En moins d'un siècle, les polymères ont envahi notre vie quotidienne. L'industrie des polymères recouvre un terrain particulièrement large et touche presque tous les autres secteurs d'industries. En remplaçant le bois, les métaux et les alliages légers dans de nombreuses applications : transports, bâtiment et travaux publics, emballages, articles ménagers, etc. Dans un sens court les polymères sont indissociables de notre environnement.

Le PMMA (de son nom scientifique « Poly méthacrylate de méthyle ») est un matériau plastique que l'on retrouve partout autour de nous, mais l'on utilise plus largement le nom commercial « Plexiglas® » pour en parler. Le PMMA est un thermoplastique transparent, lisse, avec un aspect brillant. Il transmet jusqu'à 92% de la lumière. C'est une matière à la fois légère et rigide, qui résiste facilement aux produits chimiques mais qui reste affectée par les rayures, les chaleurs élevées et les solvants. Le PMMA est également utilisé, entre autre dans le domaine de la lithographie.

L'utilisation d'un faisceau d'électrons pour tracer des motifs sur une surface est connue sous le nom de lithographie par faisceau d'électrons. On parle également de lithographie électronique. Avantage de cette technique est qu'elle permet de repousser les limites de la diffraction de la lumière et de dessiner des motifs avec une résolution pouvant aller jusqu'au nanomètre. Cette forme de lithographie a trouvé diverses formes d'application dans la recherche et l'industrie des semi-conducteurs et dans ce qu'il est convenu d'appeler les nanotechnologies. L'amélioration de cette technique passe par la maîtrise de l'interaction du faisceau d'électron avec le polymère.

L'objectif de ce mémoire est l'étude de l'effet d'un faisceau d'électrons sur les polymères. Notre mémoire se présente principalement en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les polymères (Définition, classification,

propriétés), ensuite nous rappellerons les propriétés de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) et enfin nous présentons l'interaction électron-matière et ses dommages sur les matériaux organiques. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des outils utilisés au cours de notre travail, à savoir, la simulation par le logiciel CASINO et les différentes techniques expérimentales (microscopie électronique, optique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), ainsi que le protocole suivi pour préparer nos échantillons. Le dernier chapitre est consacré au dépouillement des résultats obtenus en plus de leur discussion. Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Fondements théoriques

I.Fondements théoriques

I.1. Introduction

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des plus visibles aux plus cachés, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires.

Le polymère est un mot dérivé des termes grecs « poly », qui signifie « beaucoup », et « mer », qui signifie « partie ». Et à partir de là, nous trouverons que la définition la plus acceptable d'un polymère est que les polymères sont des substances constituées d'un groupe de chaînes de molécules longues et répétées, dont les propriétés diffèrent en raison de la différence entre le type de molécules qui les composent et la façon dont ils sont liés les uns aux autres [1].

La science des polymères est considérée comme l'une des sciences chimiques modernes, car la composition de molécules géantes appelées polymères n'était connue spécifiquement qu'après 1920 (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Grandes dates de l'histoire de polymères [4].

1838:	A. PAYEN réussit à extraire du bois un composé de formule unitaire ($C_6H_{10}O_5$) auquel il donne le nom de cellulose.
1844:	C. GOODYEAR met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1846:	C. SCHONBEIN obtient la nitrocellulose, premier polymère « artificiel » par action d'un mélange sulfo-nitrique sur la cellulose.
1866:	M. BERTHLOT découvre que le « styrène », chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux.
1907:	A. HAFMANN réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.

1910:	L.BAEKELAND met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique, les polymères formo- phénoliques sont produits sous le nom de « Bakélité »
1919:	H. Staudurger introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire.
1947:	T. ALFREY et C. PRICE proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.
1953:	K. ZEIGLER découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.
1954:	G. NATTA obtient et identifie le polypropène isostatique.
2000:	Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs Intrinsèques, H. SHIRASKAWA , AJ. HEEGER A.G. MCDIARMID sont récompensés par prix Nobel de chimie.

I.2. Définitions

Polymère

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées Macromolécules [2]. Ces macromolécules ne sont en fait qu'une chaîne de petites molécules identiques qui se répètent et qu'unissent des liaisons chimiques « covalentes ». Et que l'on appelle des monomères.

Monomère

C'est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère [3].

La polymérisation

Réaction entre monomères pour former un produit final appelé polymère (Figure I.1).



Figure I.1 : la polymérisation [3].

I.3. Classification des polymères

Il existe plusieurs manières de classer les polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser. Les polymères sont classés :

I.3.1. Selon l'origine

Naturelle

- D'origine organique: Sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. (Cellulose, protéines, laine ...).
- D'origine inorganiques: (graphite, verre ...).

Artificielle

Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères [2].

- Polymères organiques: (Polyester, polyéthylène...).
- Polymères inorganiques: (polymères de poly silicium).

Synthétique

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par la synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [2].

I.3.2. Selon leur domaine d'application

Les polymères de grande diffusion (polymères de commodité) : Produit annuellement en millions de tonnes, (Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres) doivent être classés Dans cette catégorie, il est d'une grande importance économique [6].

Les polymères techniques Il a des propriétés mécaniques qui lui permettent d'être Matériaux alternatifs plus traditionnels (métaux, céramiques, etc.) De nombreuses applications polyamide et poly acétal ... font partie de cette famille [6].

Les polymères spéciaux (polymères de fonction) : Présente généralement une propriété Spécifique qui conduit à leur utilisation pour une application spécifique. Dans cette catégorie que se trouvent (les conducteurs, les activateurs optiques, les matériaux thermiques, les adhésifs, etc...) [4].

I.3.3. Selon leur comportement thermique

On peut classer les polymères en trois types, en fonction de leur réaction à la chaleur.

Thermoplastique se sont des polymères solides aux températures normales. Et sensible aux températures élevées. Lorsque les températures augmentent, ces polymères deviennent très mous et se transforment en une pâte, mais sans modification des liaisons chimiques (polymères recyclables) [5].

Thermodurcissable les températures élevées provoquent des réactions de pontage et réticulation irréversibles (polymères non recyclables). Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion [2].

Elastomères sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important). Ces polymères sont capables de conserver cette élasticité à des températures modérément élevées. Les élastomères

constituent une famille particulière de polymères qui se distinguent des plastiques par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur excellente capacité d'absorption des chocs (résilience) [6].

I.3.4. Selon la morphologie

Il existe Trois formes de polymère :

Les Polymères cristallins dans ce cas, les chaînes sont bien orientées selon une direction bien déterminée.

Les polymères amorphes: à l'échelle microscopique et les chaînes forment un enchevêtrement entre eux. La structure est donc désordonnée.

Les polymères semi-cristallins : ils comportent des zones cristallines organisées et des zones amorphes désordonnées. Les polymères orientés ou fibres font partie de cette famille [3]. (Figure I.2).



Figure I.2 : polymère amorphe, polymère semi cristallin, polymère cristallin [5].

I.4 Propriétés des polymères

I.4.1. Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont limitées à masse moléculaire, à la température de fusion du cristallin, à la nature des chaînes polymères, aux forces moléculaires et à l'énergie de cohésion entre les molécules du matériau polymère, densité, absorption d'humidité. Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de

matières plastiques. Alors comme un exemple les caractéristiques physiques générales des polymères :

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée, Car elle est due à la faible masse atomique des principaux atomes de leurs chaînes [7].

I.4.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux polymères sont limitées à la stabilité, températures d'utilisation.

La température La température de transition vitreuse " T_v " et la température de fusion " T_f " sont deux températures de base nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les zones cristallines ne fondent que bien au-delà de la température de transition vitreuse. Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [7].

I.4.3. Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques des polymères est un processus complexe en raison de la grande sensibilité du comportement mécanique à une gamme de facteurs externes et internes.

Les facteurs externes sont la température, le temps, la pression lors des tests et l'exposition aux rayonnements. Quant aux facteurs internes, ils sont représentés par la structure cristalline, le degré de polymérisation, la présence de colorants et le degré de réticulation.

I.4.4. Propriétés optiques des polymères

Matériaux polymères à quelques exceptions près sont considérés comme des supports transparents dans le champ du visible. Ceci s'explique par : [8]

- Ces matériaux ne contiennent pas d'électrons libres (à l'exception de leurs polymères conjugués et dope).
- La contribution de la polarisation ionique est négligeable.
- La diffusion élastique qui provoque des fluctuations spatiales de la densité.

I.5. Domaines d'application des polymères

Les matériaux polymères ont de multiples utilisation tel que: (Tableau I.2)

Tableau I.2 : les domaines d'application des polymères[8-1].

Domaines	Exemples		
✚ Le secteur de la construction :			
	Revêtements muraux	Tuyaux en polyéthylène	Revêtement du sol.
✚ Industrie de l'emballage:			
	Sacs	L'emballage	Bouteilles, pots de yaourt
✚ Médecine et santé			
	Prothèses Dentaire	Gants	Poches de sang
✚ Industrie textile			
	Simili cuir	Sacs skaï	Fibres textiles naturelles et synthétiques
✚ Sports-loisirs			
	Volleyball raquette	skis.	Patins

I.6. Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

I.6.1. Définition

Le PMMA est un polymère thermoplastique amorphe hautement transparent, produit par le méthyle, grâce aux réactions de polymérisation. Il se polymérise à l'aide de radicaux libres qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des faibles de type Van der Waals. Son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique [9]. (Figure I.3).

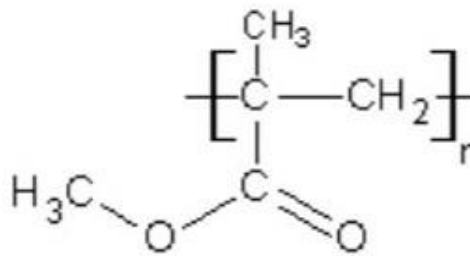


Figure I.3 : Structure de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) [2] .

I.6.2. Notions sur PMMA

La première histoire de fabrication du méthacrylate ou du méthacrylate de méthyle (ou MAM) remonte à jusqu'en 1865. Elle était réalisée par Frankland par déshydratation de l'hydroxyde butyrate d'éthyle. En 1901 O. Röhm a étudié le méthacrylate de méthyle et son polymère. Et En 1927, Röhm et Haas ont commencé une production limitée de poly (méthacrylate de méthyle) [10].

I.6.3. Synthèse du PMMA

Le PMMA est un thermoplastique linéaire amorphe. Il est fabriqué par polymérisation radicalaire à partir du monomère méthacrylate de méthyle (MMA). Il est un membre d'une famille de polymères que les chimistes appellent acrylates, mais que le reste du monde appelle acryliques. Ce polymère comprend un groupe ester (COOCH_3) et

un groupe méthyle (CH_3). (Figure I.4).

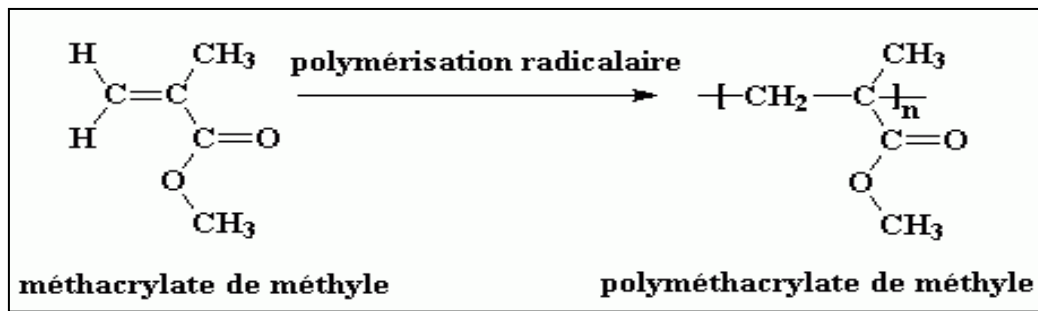


Figure I.4 : Synthèse du PMMA [9].

La présence du groupement ester rend le polymère très polaire et son dipôle est la chaîne latérale flexible [11]. (Figure I.5).

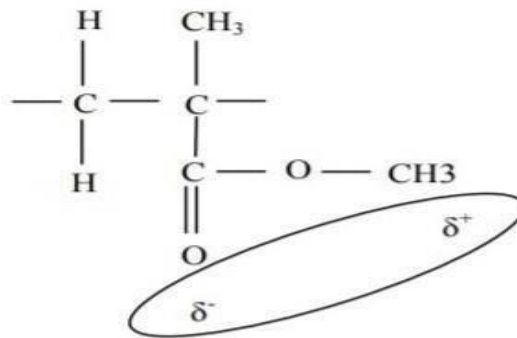


Figure I.5 : Le dipôle du PMMA [11].

I.6.4 Caractéristique du PMMA

Nous proposons ici quelques propriétés du PMMA :

I.6.4.1. Propriétés chimiques

Les propriétés Chimique du PMMA sont les suivantes :

- Le PMMA est insipide et inodore.
- Le PMMA est quelque peu résistant à la dilution des acides organiques et minéraux Mais il est attaqué par des produits courants (Acétone, alcool, peroxyde d'hydrogène, pétrole ...).
- Sa résistance au vieillissement lumière est très bonne aux conditions normales [13].

I.6.4.2. Propriétés optiques

Elle est résumée ci-dessous :

- Très grande transparence, très limpide avec un aspect brillant .
- Propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre jusque dans le proche UV, transparence, limpidité, brillance).
- Excellente tenue aux rayons ultraviolets et à la corrosion.
- Légèreté (beaucoup plus léger que le verre) [12].

I.6.4.4. Propriétés thermique

Le PMMA est combustible et brule lentement sans fumée excessive.

Les propriétés thermiques du PMMA sont données par le tableau : (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Les propriétés thermiques du PMMA [13].

La température :	La température de fusion :	La température de transition vitreuse	La température de résistance continue	La température maximale d'utilisation
	est de 110 à 240 °C.	est 110 à 135 °C.	est de 85 °C.	est faible, inférieure à 80 °C.
La conductivité thermique		0, 19 W/m.K		
Le coefficient de dilatation thermique		0, 7 - 0, 8 · 10 ⁻⁴ K ⁻¹		

I.6.4.5. Propriétés physiques

Le PMMA possède les propriétés physiques suivantes :

- Densité : 1,188 g / cm³.
- Indice de réfraction : 1,493.

- L'absorption d'eau à 20 ° C est:

0,25% après 24 heures d'immersion.

0,5% après 7 jours d'immersion [13].

I.6.4.6. Propriétés électriques

Les propriétés électriques principales du PMMA sont résumées ci-dessous:
(Tableau I.4) .

Tableau I.4 : Les propriétés Electriques du PMMA [11].

Permittivité relative ϵ_r :	50 ou 60 Hz	3.0 à 4.0
	1 kHz	3.0 à 3.5
	1 MHz	2.7 à 3.2
Facteur de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$:	50 ou 60 Hz	$4 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 kHz	$3 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 MHz	$2 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-2}$
Rigidité diélectrique :	15 à 20 kV/mm	
Résistivité transversale :	10^{15} à $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$	

I.7. Utilisation du PMMA

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est un matériau polymère largement utilisé dans les domaines de l'aviation, Industries mécaniques, médicales et architecturales. Et tout cela grâce à ses différentes propriétés, Ses principales utilisations sont les suivantes [13] :

Applications industrielles portes de fours à micro-ondes, capots de machines à laver, et ferroviaire....

L'ameublement et décoration Salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers...

Le sanitaire Baignoires, bacs à douche, lavabos...

Le bâtiment vérandas, parois de locaux industriels, L'éclairage, Les parties transparentes des immeubles modernes.

L'électrotechnique Pour des applications telles que les condensateurs, supports divers.

L'aéronautique Il est utilisé dans les verrières, les hublots ainsi que les capots d'avions.

La médecine Le PMMA a une bonne compatibilité avec le tissu humain.

- Chirurgies cosmétiques : pour réduire de manière permanente des rides.
- Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles.

I.8. Interaction électron-matière

Lorsqu'on bombarde un matériau par un faisceau d'électrons, ces derniers subissent un certain nombre de collisions avec les atomes de la cible qui se traduit généralement par des multiples phénomènes physiques tels que l'émission électronique secondaire ou de photons X, UV... La grande variété des rayonnements émis dépend des caractéristiques relatives du faisceau d'électrons et de la composition chimique du matériau irradié. Ces interactions peuvent être divisées comme suit (Figure I.6) [14] :

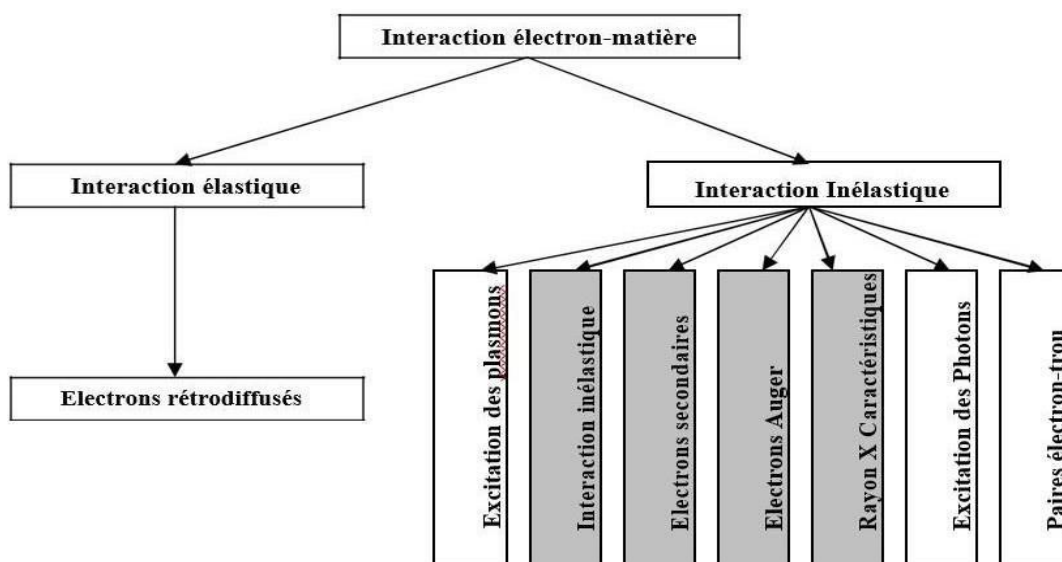


Figure I.6: Organigramme des différentes interactions possibles et des rayonnements émis lors de la pénétration d'un électron primaire dans la matière [14].

I.8.1. Interaction élastique

L'interaction élastique est le résultat de collisions entre les électrons énergétiques du faisceau primaire et les noyaux des atomes du matériau irradié. Cette interaction est de type coulombienne.

Cette interaction fait dévier la trajectoire de l'électron à chaque collision (l'électron suit un trajet de type zig-zig). Sans modifier leur énergie, (aucune énergie n'est transférée de l'électron à l'atome de l'échantillon analysé). Ces électrons peuvent quitter l'échantillon sans avoir perdu d'énergie [15].

I.8.1.1. Théorie élémentaire

D'après la théorie élémentaire du transfert d'énergie par choc élastique, qui ne peut pas être appliqué qu'aux électrons d'énergie $E_0 < 100$ keV, ce qui correspond très largement à la gamme d'énergie utilisée en MEB.

Théorie du choc élastique = conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique. Puisque la masse de l'électron est très petite par rapport à celle de l'atome, le transfert d'énergie E/E_0 est très faible [14].

I.8.1.2. Conséquences des interactions élastiques

Le transfert d'énergie entre l'électron primaire et l'atome produit les effets suivants, par ordre d'énergie croissante : (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Les effets résultant du transfert d'énergie entre
L'électron primaire et l'atome [14] .

Effet thermique	Effet chimique	Effet du déplacement atomique
L'énergie transférée est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} eV. Les atomes sont soumis à des oscillations autour de leur position d'équilibre. La vibration des atomes se traduit par un dégagement de chaleur. Cet effet est utilisé industriellement dans les fours à bombardement électronique.	L'énergie transférée, de l'ordre de 3 à 5 eV, peut provoquer la rupture des liaisons chimiques (liaisons faibles).	Si le transfert d'énergie est supérieur au seuil de déplacement E_d de l'atome, l'énergie nécessaire est de l'ordre de 15 à 30 eV. ce dernier peut sortir du puits de potentiel qui entoure sa position d'équilibre dans le solide (Des dommages d'irradiation permanents peuvent ainsi être créés)

I.8.2. Interaction inélastique

L'interaction inélastique provient de la collision entre l'électron énergétique incident et l'électron constituant l'atome de l'échantillon. Une quantité d'énergie sera transférée à l'atome à chaque collision. Cela se traduit par l'émission des différents signaux secondaires suivant les caractéristiques de l'échantillon et du faisceau primaire. Les divers signaux secondaires font l'objet d'une exploitation par d'autres techniques analytiques qui nous renseignent sur la nature de l'échantillon [15].

I.8.2.1. Théorie élémentaire

Lorsque la distance d'interaction est du même ordre de grandeur que le rayon de l'atome concerné, l'interaction a lieu entre l'électron et les e^- du nuage électronique. Comme la masse des particules est du même ordre, le transfert d'énergie est appréciable [14].

I.8.2.2. Conséquences des interactions inélastiques

a) Excitation des niveaux de conduction ou de valence

L'excitation des niveaux de conduction est quantifiée sous forme de plasmons. Elle se manifeste par des pertes d'énergie discrètes ($E < 50$ eV) caractéristiques des éléments concernés [14].

b) Excitation des niveaux atomiques profonds

L'énergie transférée à l'atome se retrouve sous deux formes :

- Énergie potentielle de l'atome excité. Le retour à l'état fondamental induit l'émission de rayonnements ainsi que pour la production des rayons X.
- Énergie cinétique des électrons éjectés, appelés électrons secondaires [14].

I.8.3. Volume d'interaction

Les électrons incidents pénètrent dans la matière en empruntant un parcours aléatoire jusqu'à la perte de leur énergie cinétique. Cette pénétration s'accompagne d'un élargissement du faisceau qui crée un volume appelé familièrement « volume d'interaction ». Les dimensions du volume d'interaction dépendent fortement de l'énergie du faisceau incident et le nombre atomique du matériau [15]. (Figure I.7).

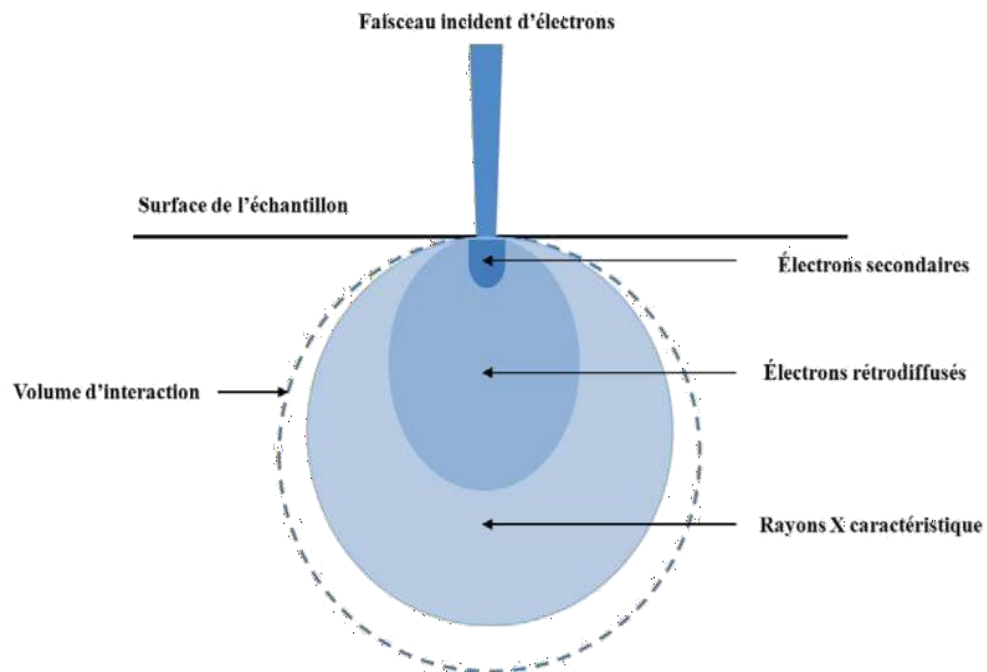


Figure I.7: Volume d'interaction créée par le faisceau d'électron primaire[15].

Chapitre II

Élaboration et Caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des outils que nous avons utilisés au cours de ce travail pour essayer de répondre à la question « quel est l'effet d'un faisceau d'électrons sur le polymère ? ». Ainsi, nous avons opté pour plan suivant : nous commençons par introduire la simulation par le logiciel CASINO qui est un moyen développé pour simuler le microscope électronique à balayage ; au contraire des habitudes, nous passons directement à la présentation des techniques de caractérisations, à savoir, la microscopie électronique à balayage (pour l'irradiation des échantillons), la microscopie optique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ; et enfin, nous détaillons le protocole suivis pour élaborer nos échantillons.

II.2. Simulation CASINO

II.2.1. Présentation de CASINO

Ce logiciel CASINO exploite pleinement l'environnement naturel du fonctionnement du microordinateur [16]. L'avancement de la théorie de l'interaction électron-matière et le développement des méthodes de simulation de type Monte Carlo a permis de trouver des réponses aux différentes questions relatives au volume d'interaction qui n'est pas facile à obtenir expérimentalement. Il existe plusieurs logiciels de simulation de cette interaction mais le plus rapide et le plus accessible sur le net est CASINO sous plusieurs versions. Le logiciel casino V2.51 dont l'acronyme est monte Carlo Simulation of électron trajectoire in solide apparait le mieux adapté à notre étude de l'interaction électron-matière. Ce logiciel nous permet d'utiliser une gamme d'énergie des électrons allant de 0 à 30 keV. Ce qui est largement suffisant pour simuler les interactions électron -matière solide. Ce logiciel est applicable aux cibles massives pures ou multicouches [16].

II.2.2. Protocole de simulation

Les polymères sont des matériaux indispensables dans plusieurs domaines à cause de

leurs propriétés. Le PMMA l'expansion de son utilisation l'a amené à être employé dans des applications spécifiques de plus en plus agressives. Ainsi, plusieurs études ont caractérisé son comportement en milieu irradié. Le PMMA est connu pour être spécialement sensible à l'irradiation électronique, par exemple, la modification de sa surface lors de l'imagerie en microscopie électronique [17]. Au cours de notre travail, nous avons étudié l'effet du bombardement électronique par la simulation Casino.

II.2.2.1. Le choix de matériau

Nous allons simuler par CASINO le bombardement électronique sur un échantillon de PMMA pur. Les fenêtres présentées dans la figure II.1 montrent la manière de composer les échantillons. Dans notre cas : PMMA d'épaisseur de 20000 nm (épaisseur de nos échantillons) ayant les propriétés résumées dans le tableau II.1.

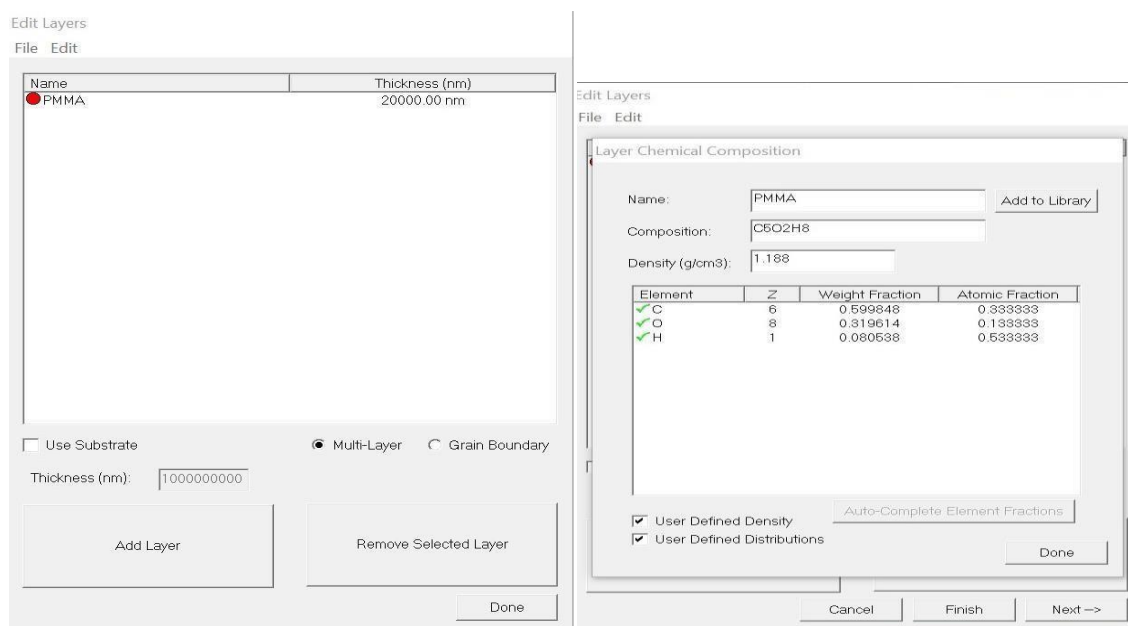
Tableau II.1: Propriétés physiques du PMMA

	PMMA ($C_5H_8O_2$)		
	C	H	O
Nombre atomique	6	1	8
Fraction en poids	0.599848	0.319614	0.080538
Densité (g/cm^3)	1.188		

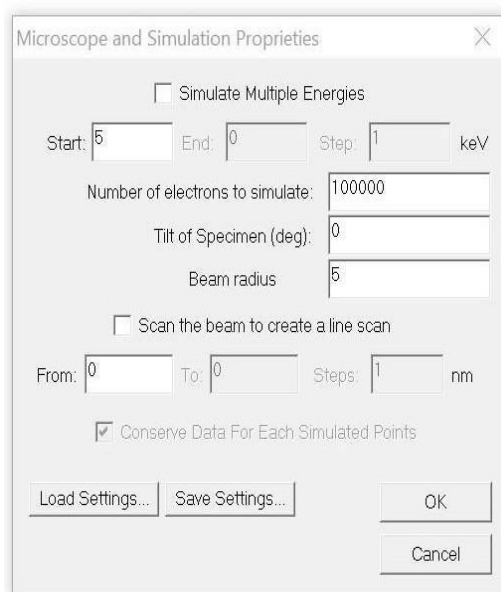
II.2.2.2. Les Conditions de simulation pour le PMMA

Nous avons réalisé des calculs sur le PMMA pur pour caractériser l'interaction électron – PMMA. Nous présentons dans ce qui suit les conditions de ce calcul (figure II.1) (figure II.2).

1. Le rayon du faisceau d'électron est 5 nm.
2. L'énergie des électrons : (5 keV, 25 keV).
3. Le nombre des électrons envoyés vers la cible choisie est 100000.
4. L'inclinaison du faisceau des électrons reste toujours égale à zéro (perpendiculaire à la surface de l'échantillon).



La figure II.1: Aperçu des fenêtres de commande du logiciel CASINO V2.51 permettant de créer nos échantillons.



La figure II.2: Aperçu de la fenêtre de commande du logiciel CASINO V2.51 permettant de fixer les paramètres d'irradiation

II.3. Technique de caractérisation

II.3.1. Microscopie électronique à balayage

II.3.1.1 Introduction

Pour comprendre le comportement et les propriétés des matériaux, il faut être capable d'observer et de quantifier la microstructure. Pour ce faire, Il existe plusieurs types d'instruments pour observer des échantillons. Ils diffèrent par leur domaine d'application qui leurs sont particuliers : il s'agit de le choisir selon le grossissement qu'il peut atteindre, ainsi que selon le type d'observation que l'on cherche à faire.

Cette étude s'intéresse tout particulièrement au microscope électronique à balayage, c'est l'un des appareils d'observation les plus puissant à l'heure actuelle [18].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique qui permet d'observer la microstructure d'une surface en haute résolution [19]. Cela se fait en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons, et les atomes de l'échantillon interagissent, produisant des signaux qui contiennent des informations sur la topographie et la composition de la surface.

II.3.1.2 Description et principe du MEB

- **Le principe de MEB**

Le principe du MEB a été proposé par Knoll dès 1935, il était opérationnel vers 1939, et ne fut réalisé que dans les années 1960. Son progrès a été lié à celui de l'électronique et des techniques.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran pour l'affichage dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident [20].

- L'échantillon à analyser est irradié par une sonde électronique fine (faisceau d'électrons). Lorsque le faisceau d'électron pénètre dans un échantillon solide. Il subit un certains nombres d'interactions, élastiques et inélastiques (Figure II.3).
- À l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subir des collisions avec la

surface de l'échantillon conduisant à l'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et aussi des rayons X.

- La détection des signaux émis permet d'obtenir des informations sur la morphologie, la structure et la composition chimique de l'échantillon Après interaction du faisceau incident [21].

La figure donne une description du microscope électronique à balayage qui comprend les éléments essentiels suivants : (Figure II.4)

- **Sources d'électrons accélérés**

Il s'agit d'un générateur et accélérateur d'électrons, et il est composé d'une source (cathode émissive d'électrons), portée à la tension d'accélération négative V de quelques dizaines de kV. Les paramètres physiques qui permettent de caractériser l'efficacité d'une source d'électrons sont:

- La brillance
- La stabilité de l'émission électronique
- Le courant maximum disponible
- La dispersion énergétique.

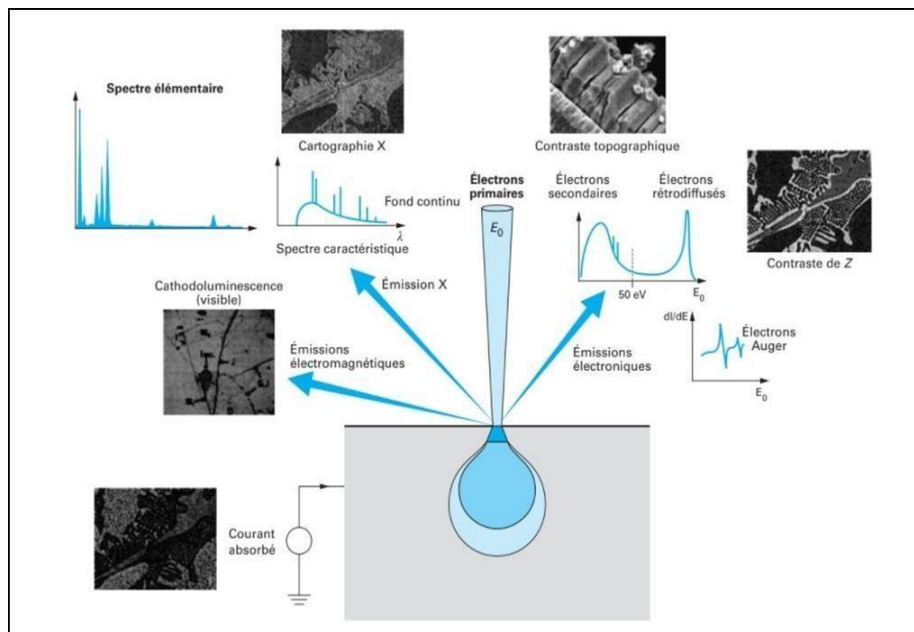


Figure II.3 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon[26].

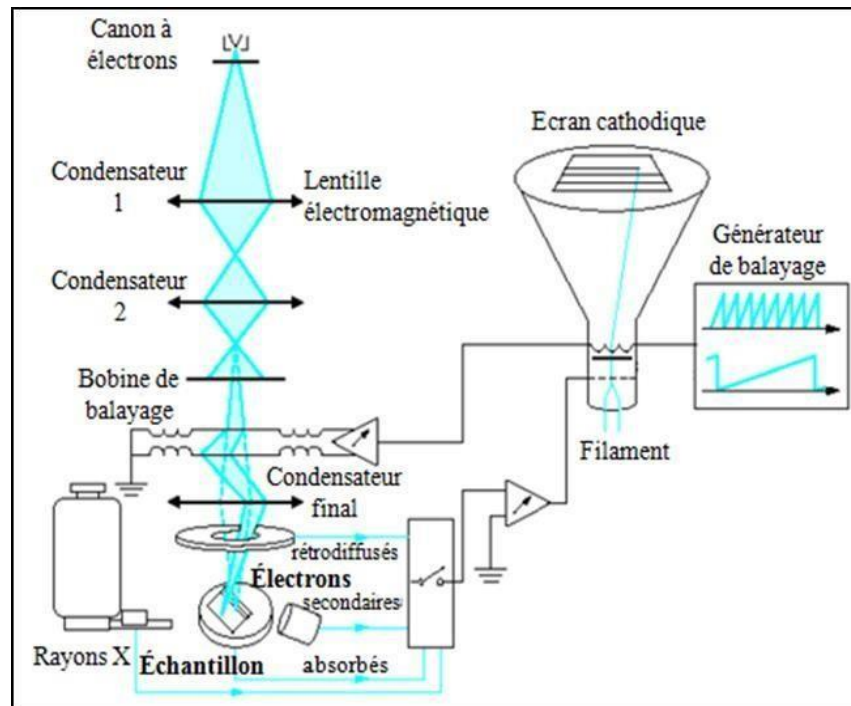


Figure II.4 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage[26].

L'intensité ainsi obtenue sur l'échantillon peut être considérée comme la limite inférieure pour obtenir une image électronique, sans trop de bruit de fond, dû aux fluctuations statistiques.

Il existe trois types de canons électroniques couramment utilisés aujourd'hui, canons à émission thermo-ionique de tungstène, canon thermo-ionique d'hexaborure de lanthane et canon à émission de champ [20].

Le canon à émission thermo-ionique est composé d'un filament de tungstène en forme de pointe « épingle à cheveux » chauffé à environ 2800 K. Par effet thermoélectronique, le filament émet des électrons qui sont accélérés vers une anode pour former le faisceau d'électrons primaires. Pour obtenir une brillance plus élevée (environ dix fois plus importante), on place à l'extrémité du filament de tungstène chauffé à 1800K un cristal d'hexaborure de lanthane LaB_6 ou de cérium CeB_6 .

Le tungstène est populaire pour son faible coût, sa facilité de remplacement et son

rendement élevé, tandis que l'hexaborure de lanthane fournit une source plus lumineuse (densité de courant plus élevée) utile pour une résolution plus élevée [22].

Dans les sources à émission de champ, les électrons sont extraits par effet tunnel en appliquant un champ électrique très intense sur une cathode en forme de pointe très fine.

- **Système de lentilles électroniques**

Une colonne électronique comporte trois lentilles électromagnétiques (L1, L2 et L3) : les deux premières (L1, L2) appelées condenseurs, La troisième lentille (L3) est d'habitude appelée objectif. Les condenseurs ont pour rôle principal de réduire la taille de spot alors que l'objectif en plus de son effet réducteur permet la mise au point de l'image finale du cross-over sur la surface de l'objet [23].

- **Système de balayage**

C'est un dispositif de déflexion du faisceau électronique, constitué d'un système de déflexion, généralement à bobines électromagnétiques, alimenté par un générateur de balayage à large gamme de périodes [26].

- **Chambre « objet »**

La chambre « objet » permet d'introduire les échantillons à analyser dans le MEB. Une platine porte objet située à l'intérieur de la chambre permet la fixation de l'échantillon et son déplacement selon trois axes X, Y et Z et de sa rotation et son basculement.

Certains MEB modernes offrent la possibilité de travailler à pressions atmosphériques ou à faibles pressions.

- **Détecteurs**

Détecteur il fonctionne pour détecter les résultats de l'interaction des électrons avec l'échantillon. Ces détecteurs sont en générale adaptés aux types de rayonnements analysés.

- **Le détecteur d'Everhart et Thornley (Détecteurs d'électrons secondaires)**

Il capte les électrons secondaires émis par l'échantillon dans un microscope électronique à balayage, Il est composé :

- La polarisation de la grille est comprise entre -300V et 300V, et elle est placée de tel façon que le champ électrique positif qu'elle crée avec la masse du microscope assure l'attraction des électrons secondaires de faible énergie.
- Un scintillateur qui convertit les électrons secondaires en photons.
- Un guide de lumière (guide d'onde) qui transporte les photons sans perte jusqu'à photomultiplicateur.
- Un photomultiplicateur qui convertis à nouveau en électrons, Une suite de dynodes les amplifie de façon à fournir un signal détectable [24]. (La Figure II.5).

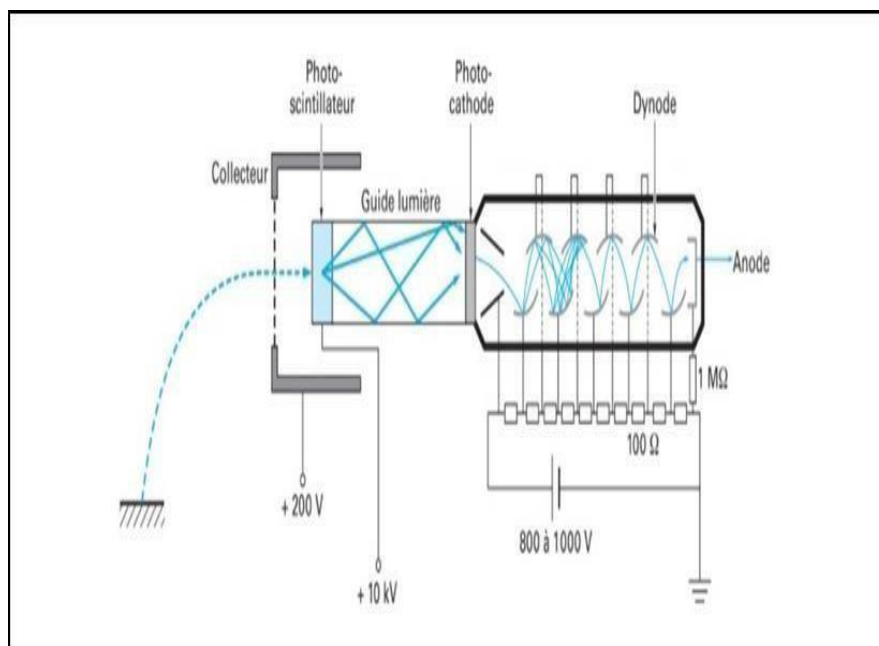


Figure II.5: Détecteur d'électrons secondaires (d'Everhart et Thornley)[26].

○ Détecteur des électrons rétrodiffusés (détecteur annulaire)

C'est un détecteur en forme d'un anneau formé d'un semi-conducteur. Il possède un angle de détection important. Les électrons de forte énergie ($E \approx E_0$) ne sont pas déviés par un faible potentiel. Ce potentiel sert à, en effet, à écarter les électrons secondaires de faible énergie ($E < 50$ eV). Le détecteur, dans ce cas, ne reçoit que les électrons rétrodiffusés issus de

l'échantillon analysé [25].

Détecteurs de photons X

Ce type de détecteur permet d'acquérir un spectre de rayons X caractéristique, pour réaliser une analyse chimique élémentaire de l'échantillon (analyse qualitative et quantitative). Il existe deux types de détecteurs :

- **Les détecteurs à dispersion d'énergie à semi-conducteur Si (Li)**

Notés EDX constitués d'une jonction p-n, soit en germanium ou en silicium dopé au lithium.

- **Détecteurs à cristal analyseur**

Notés WDX qui présentent l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante. Dans ce détecteur, les photons X sont discriminés en longueur d'onde par un monocristal selon le principe de la diffraction (relation de Bragg). Le spectre est obtenu via une rotation du cristal analyseur [25].

- **Détecteur du rayonnement cathodoluminescence**

Ce détecteur mesure l'intensité des émissions lumineuses, provenant de la recombinaison de paires électron-trou, créées dans des matériaux isolants ou semi-conducteurs par le faisceau électronique émises dans le visible, le proche infrarouge ou l'ultraviolet [26].

II.3.2. La microscopie optique

II.3.2.1 Introduction

La pratique de la microscopie optique remonte à environ 300 ans. Microscope optique est un outil simple, étant essentiellement une extension de nos yeux. Il agrandit les petits objets, nous permettant de visualiser les structures que l'œil humain ne discerne pas ($< 0,1$ mm). La pratique de la microscopie consiste à apprendre les propriétés microscopiques des matériaux. Ces méthodes visuelles directes ont été appliquées au milieu du XIX^e siècle, la microscopie optique a été utilisée pour visualiser presque tous les matériaux, quelle que soit leur nature ou leur origine, comme la physique des surfaces et interfaces, la métallurgie, la cristallographie ou la pétrographie, le contrôle non destructif et l'inspection qualité...[27].

II.3.2.2 Principe

Un microscope traditionnel est constitué des principaux éléments suivants:

- Une source de rayonnement lumineux et un dispositif d'éclairage de l'objet.
- Une optique constituée de plusieurs lentilles assurant la fonction d'agrandissement.
- Un détecteur permettant l'observation ou l'enregistrement de l'image (œil, émulsion photographique, caméra et moniteur TV).

Les images obtenues de nos échantillons ont été réalisées par le microscope de chez LEICA modèle « DM6 B » appartenant au Plateau Technique en Analyse Physico – Chimique (CRAPC) de Laghouat. (Figure II.6).



Figure II.6 : Photographie de microscope DM6 B de LEICA.

II.3.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

II.3.3.1 Introduction

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un procédé d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons chimiques entre les noyaux atomiques. Cette technique permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et structurale des matériaux analysés [28].

II.3.3.2 Principe

Cette technique d'analyse basée sur l'analyse vibrationnel, non destructrice, qualitative et peut être quantitative [28]. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge, par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Lorsque la longueur d'onde du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, car leur moment dipolaire est nul.

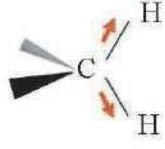
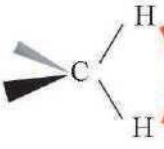
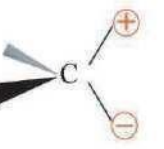
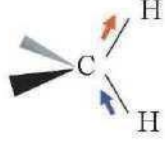
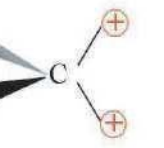
Il existe deux principaux types de vibrations :

Elongation : appelé aussi vibration de valence ou "stretching", ce mode concerne la vibration de la molécule le long des liaisons.

Déformation (angulaires) : sont plus nombreuses et moins intenses que les vibrations d'élongation [22].

Le tableau ci-dessous montre un exemple des modes de vibrations la liaison C-H :(Tableau II.2)

Tableau II.2 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH [22].

	Elongations	Déformations angulaires	
		dans le plan	hors du plan
Symétrique	 Elongation symétrique	 Cisaillement (scissoring)	 Torsion (twisting)
Asymétrique	 Elongation asymétrique	 Balancement (rocking)	 Hochement (wagging)

Les principaux **avantages** de la spectrométrie à transformée de Fourier par rapport au système dispersif sont :

- Un rapport signal bruit de fond amélioré.
- Les nombres d'onde peuvent donc être mesurés avec plus de précision.
- La possibilité d'utiliser des accessoires multiples et divers.
- La possibilité de traiter les spectres mathématiquement.
- Cette technique plus conviviale [29].

Mais aussi comme **inconvénient** que la spectroscopie FTIR ne peut pas utiliser des techniques de filtrage électronique avancées, ce qui a tendance à rendre son rapport signal sur bruit inférieur à celui des techniques dispersives.

II.4. Élaboration des échantillons

II.4.1. Préparation des films

Le PMMA est un matériau exceptionnel utilisé par un grand nombre d'industries (bâtiment, Automobile, énergie photovoltaïque...etc.). Sa stabilité environnementale est supérieure à la plupart de celle d'autres matières. Car il a une excellente transparence, il est doté d'une bonne résistance aux chocs thermiques. Dans ce travail, nous avons élaboré nos échantillons sous forme de films minces. Le choix de cette forme est imposée par l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), qui nécessite une certaine transparence pour réaliser de bons spectres.

Afin d'entamer nos travaux, les matériaux utilisés sont :

- **Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)** : Grade: Acryrex® CM205, $M_w \approx 90400$ g/mol.) Fabriqué par Chi Mei Corporation). Il se présente sous forme de granulé de masse volumique de 1.19 g/cm^3 . (Figure II.7).



Figure II.7 : PMMA sous forme de granulés.

- **Chloroforme** : en se référant à la littérature concernant un solvant adéquat pour le PMMA, notre choix s'est porté sur le Chloroforme de chez Biochem Chemopharma qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, fortement volatil, sa formule chimique CHCl_3 , et sa masse molaire est $M = 119,38 \text{ g/mol}$. (Figure II.8).



Figure II.8 : Chloroforme(CHCl_3).

Pour réaliser des films de PMMA, il suffit de mélanger dans un bécher les grains du polymère avec le solvant Chloroforme de telle sorte que nous ayons une concentration d'environ 10 mg/mL. Nous souhaitons à la fin de cette opération d'avoir des films d'épaisseurs d'environ 20 μm . Pour cela nous avons suivis les étapes suivantes :

- 1) Pour un film de forme circulaire de rayon 11,5 cm, il nous faut une masse de PMMA que nous pouvons calculer par la relation suivante : $m = \rho \cdot S \cdot d$,
où : m est la masse du PMMA, ρ la masse volumique, S la surface du film S et d l'épaisseur du film.

Dans notre cas :

- La masse volumique de PMMA : $\rho = 1.19 \text{ g/cm}^3$.
- Le diamètre : $R = 11,5 \text{ cm}$.
- L'épaisseur : $d = 20 \mu\text{m} = 0,002 \text{ cm}$.
- La surface : $S = \pi \cdot R^2 = 415,476 \text{ cm}^2$.

Ainsi, la masse nécessaire est $m = 0,9889 \text{ g}$.

- 2) Ensuite, nous versons notre masse de PMMA avec le volume V nécessaire de chloroforme qui a été calculé comme suit :

$$10 \text{ mg} \rightarrow 1 \text{ mL} \quad \Rightarrow \quad m = 988,9 \text{ mg} \rightarrow V = 98,9 \text{ mL}$$

- 3) Le mélange est porté à la température d'environ 45 °C et agité avec un barreau magnétique

Pendant une heure, pour bien dissoudre les grains du PMMA dans le chloroforme.

Le protocole présenté ci-dessus est résumé dans la figure II.9.

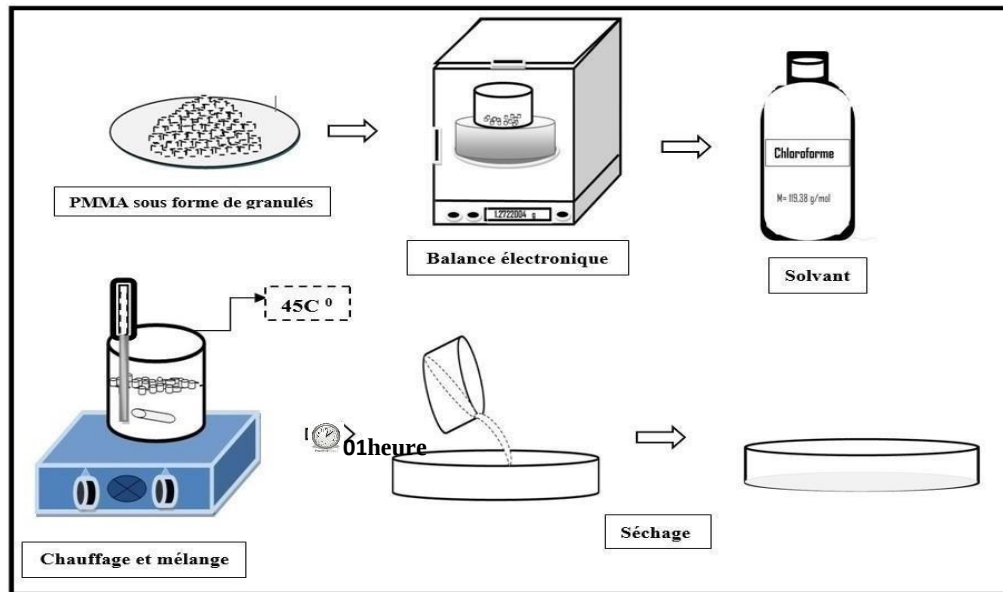


Figure II.9 : Les Etapes de préparation d'une Couche mince de PMMA

- 4) Enfin, l'étape de séchage du solvant qui consiste à vidée la solution dans un récipient et placée au four à une température de 40 °C pendant 4 heures et demie. (Figure II.10).

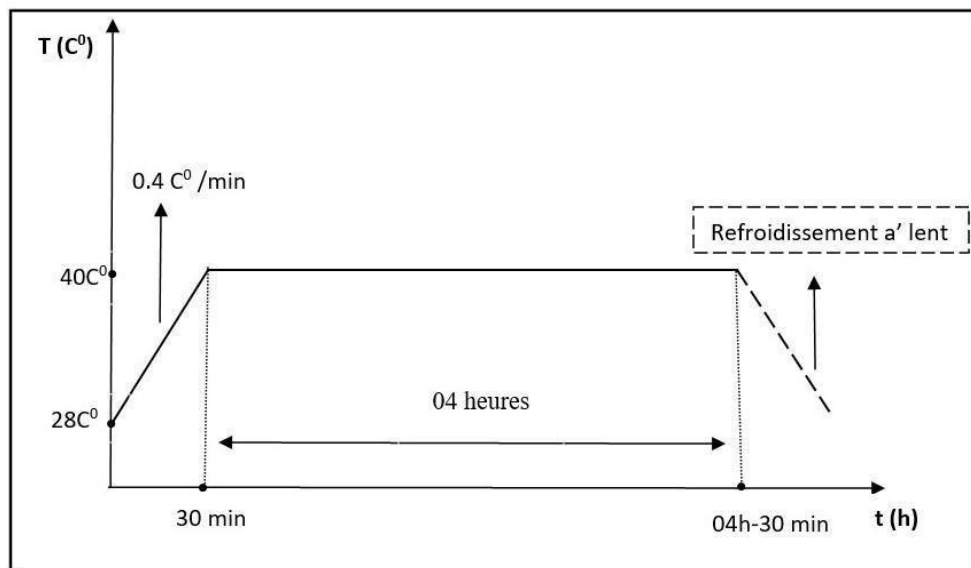


Figure II.10 : Diagramme de séchage du solvant.

A la fin de ces étapes, nous obtenons un film de forme circulaire bien transparent et près pour la phase d'irradiation par faisceau d'électrons.

II.4.2. Irradiation par faisceau d'électrons

Pour limiter la zone irradiée et également cibler facilement cette zone par l'analyse par la spectroscopie FTIR, nous avons préparé nos échantillons comme c'est montré dans la figure II.11, de tel sorte de laisser une fenêtre d'irradiation de taille $2 \times 2 \text{ mm}^2$ localisée au milieu de l'anneau.

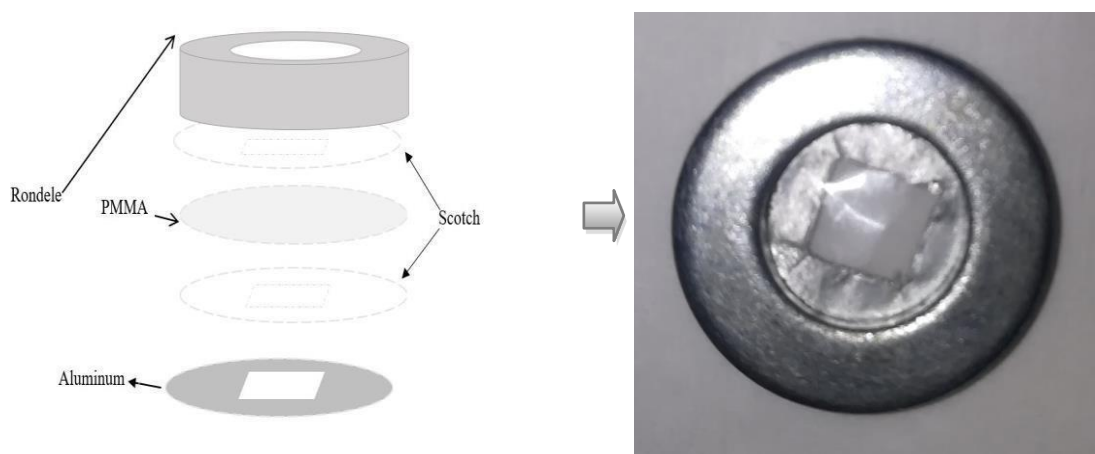


Figure II.11 : Schéma suivi pour préparer le film de PMMA à la phase d'irradiation.

Dans ce travail, nous allons étudier les effets de l'énergie et la dose des électrons sur le PMMA. Les irradiations ont été effectuées dans le MEB « Quattro S » de chez Thermoscientific appartenant au Plateau Technique en Analyse Physico – Chimique (CRAPC) de Laghouat (Figure II.12). Le temps que nous a été accordé nous a permis de choisir seulement deux énergies et deux doses, comment c'est montré dans le tableau II.3.

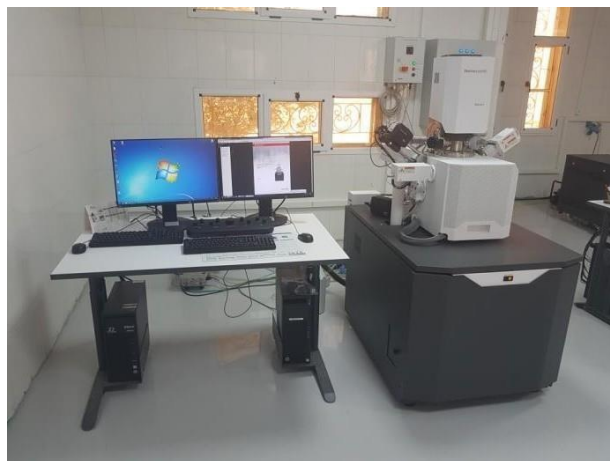


Figure II.12 : Photographie représentant le MEB Quattro S de chez ThermoScientific.

Tableau II.3 : Conditions d'irradiation imposées à nos échantillons.

Echantillon	1	2	3	4	5
Energie (keV)	/	5	15	25	25
Dose ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	/	500	1000	500	1000

Chapitre III

Résultat et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus au cours de notre stage. Nous commencerons par présenter les résultats de la simulation CASINO. Où, nous avons choisi de mettre en évidence quelques caractéristiques sur le volume d'interaction électron - PMMA et la distribution des électrons en profondeur dans le polymère. Ensuite, nous entamons les résultats expérimentaux, à savoir l'imagerie par microscopie optique pour mettre en évidence les dégâts macroscopiques subits par le polymère PMMA par le faisceau d'électrons et l'analyse par spectroscopie FTIR pour sonder les modifications qui ont eu lieu au niveau microscopique.

III.2. Simulation CASINO

III.2.1. Volume d'interaction

La simulation a été réalisée avec 100000 électrons, l'énergie des électrons étant de 5 keV et 25 keV. Le résultat des calculs concernant les volumes d'interaction sont présentés dans les figures III.1 et III.2. Ces volumes ont bien la forme caractéristique, c'est-à-dire, la forme d'une poire.

Le volume d'interaction formé par les trajectoires des électrons dans la PMMA pour 5 keV est situé dans une zone d'environ $(600 \times 800) \text{ nm}^2$ où les chemins représentés en bleu sont les électrons primaires diffusés dans le polymère et les chemins indiqués en rouge sont les électrons rétrodiffusés. Ce volume d'interaction augmente avec l'augmentation de l'énergie et devient environ $(10200 \times 11000) \text{ nm}^2$ à 25 KeV.

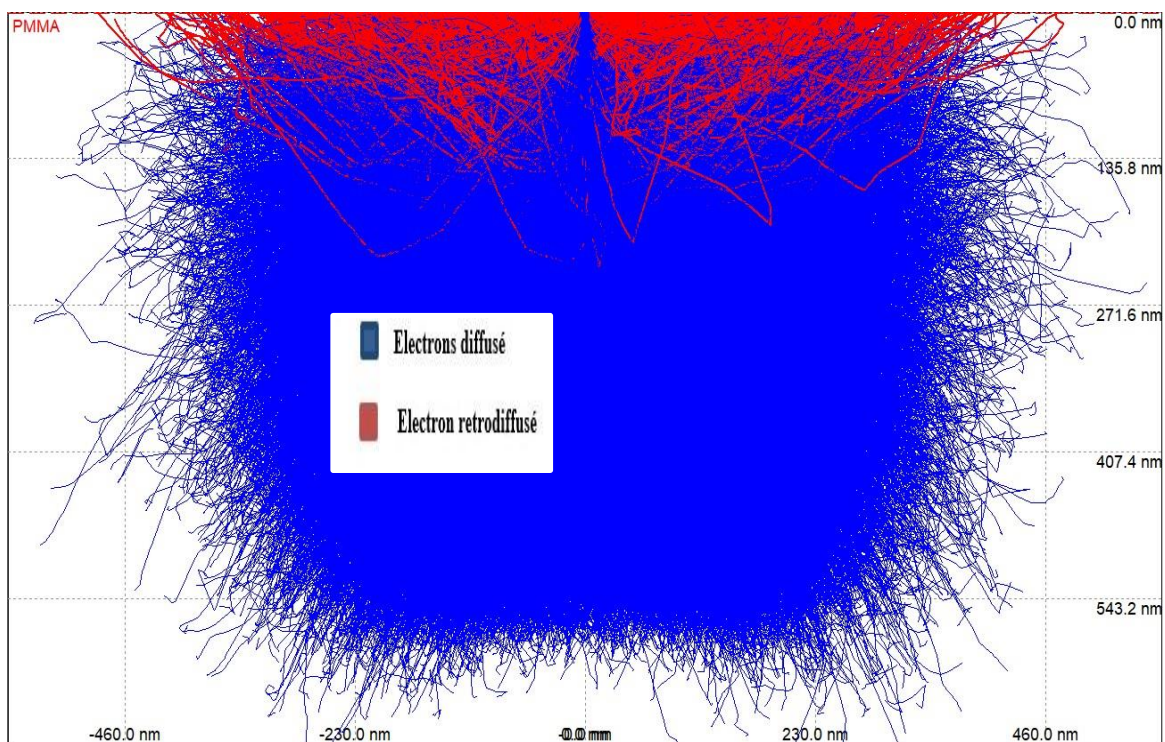


Figure III.1 : Trajectoire des électrons dans les matériaux PMMA seul
(Énergie des électrons 5 keV).

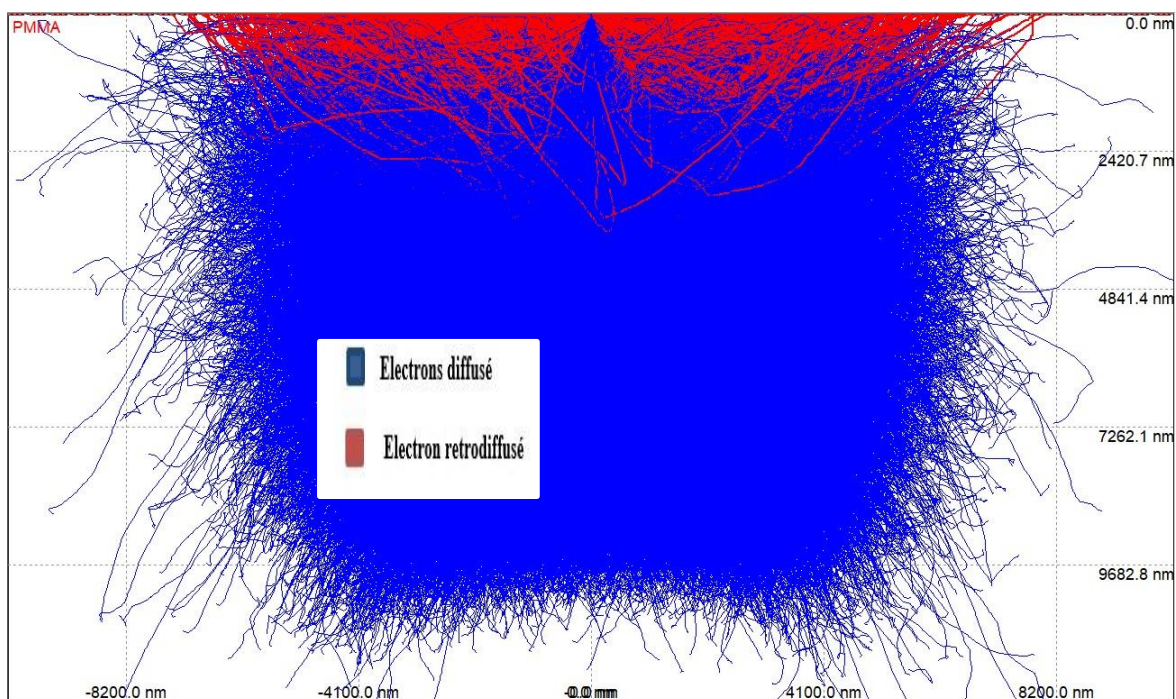


Figure III.2 : Trajectoires des électrons dans les matériaux PMMA seul
(Énergie des électrons 25 keV).

III.2.2. Distribution des électrons en profondeur

Les figures III.3 et III.4 montrent la distribution des électrons en fonction de la profondeur atteinte dans le PMMA. Nous remarquons que le nombre d'électrons augmente avec la profondeur jusqu'à une valeur Z_{Max} puis ce nombre diminue jusqu'à l'extinction totale d'électron. Nous avons noté que la profondeur d'arrêt représentant le maximum des électrons Z_{Max} est à une distance d'environ 450 nm pour 5 keV et d'environ 7500 nm à 25 keV.

Les échantillons que nous avons préparés dans ce travail ont une épaisseur théorique de 20 μm . Donc, nous pouvons dire que pour les énergies d'accélération des électrons choisis (5 keV et 25 keV), elles ne leur permettent pas de traverser l'échantillon et de sortir de l'autre côté. Pour les échantillons irradiés avec des électrons d'énergie de 5 keV ont au minimum le quart d'épaisseur qui va probablement subir des dommages et un peu plus de la moitié pour 25 keV.

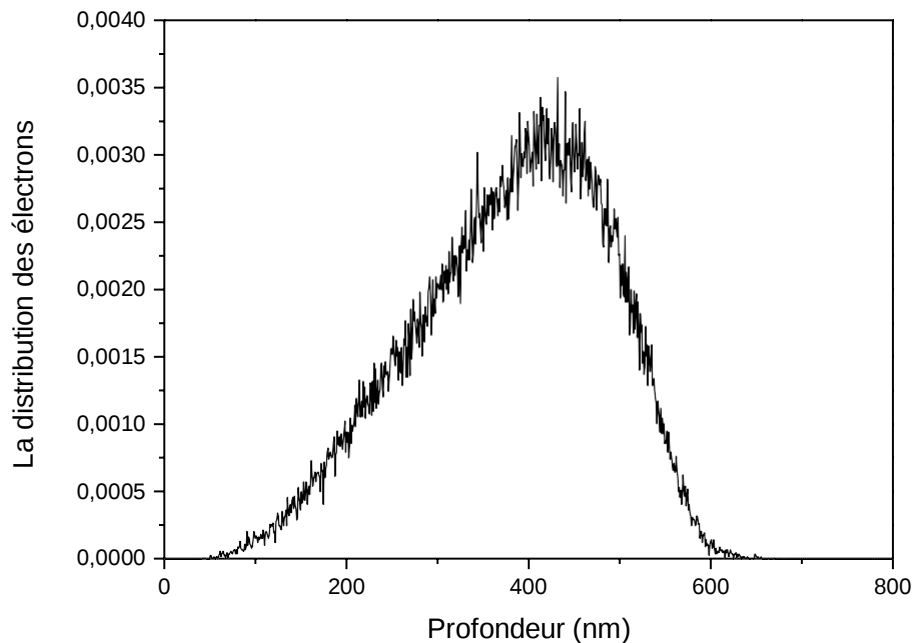


Figure III.3 : Profile des électrons dans le PMMA pour l'énergie 5 keV.

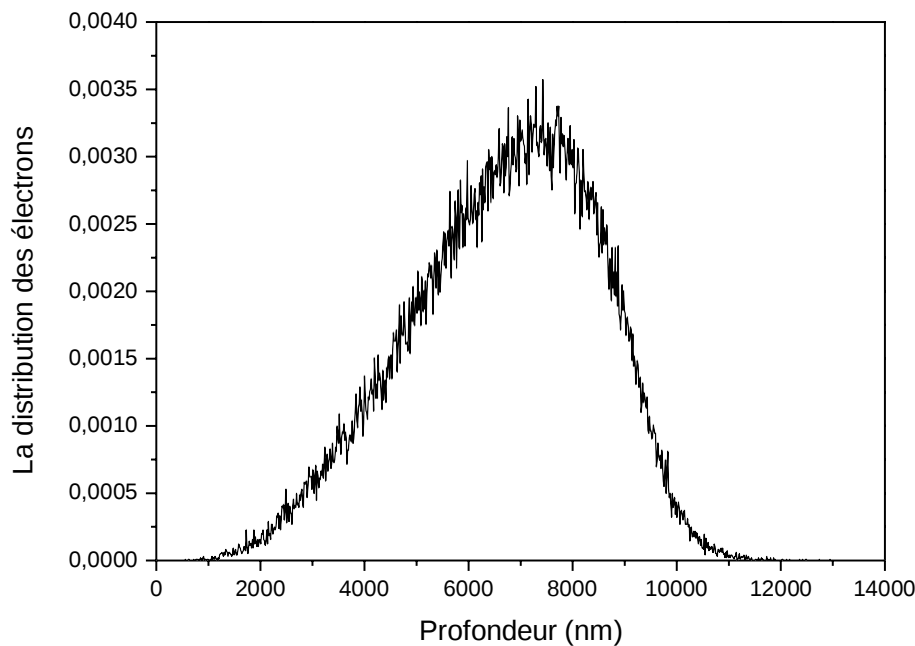


Figure III.4 : Profil des électrons dans le PMMA pour l'énergie 5 keV.

III.3. Microscopie optique

La microscopie optique est un outil bien adapté pour l'étude de la morphologie de la surface, la rugosité et la formation de phase. Pour les échantillons irradiés avec des électrons d'énergie 5 keV avec les doses 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, ils ne présentent aucune variation notable par rapport au grandissement possible par le microscope. Ainsi, nous n'avons pas vu l'intérêt de présenter ces images.

Par ailleurs, les échantillons irradiés avec l'énergie de 25 keV sont devenus translucide de couleur blanchâtre, en plus, les images obtenues par le grandissement 20x avec les différentes doses, montrent bien que le bombardement par le faisceau d'électrons a bien endommager la surface du polymère PMMA.

Ces dégâts présentés sur la surface du polymère se manifestent par des sillages linéaires parallèles (figure III.5) indiquant le passage du faisceau d'électrons lors de la phase d'irradiation dans le MEB. Ces sillages deviennent plus larges et se chevauchent par endroit en augmentant la dose de 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (figure III.6).

Nous remarquons également la formation de bulles dans la zone irradiée, plus

précisément à l'intérieur des sillages. Ces bulles ou cavités sont probablement du à la scission des chaîne de polymère. Car, il est rapporté que ce phénomène apparait lors de l'irradiation [30]. Il est clair que le nombre de ces bulles augmente avec l'augmentation de la dose.

Au cours de ce travail, nous avons fixé la résolution de l'image à 1536×1024 pixels dans le MEB, lors de la phase d'irradiation de nos échantillons. Nous voyons bien par microscopie optique que la zone bombardée par le faisceau d'électrons ne couvre pas l'intégralité de la surface (présence de domaine non irradié entre les sillages). Ainsi pour les irradiations à réaliser à l'avenir, il faut prévoir de doubler au minimum la résolution pour les paramètres que nous avons utilisé (grandissement 85x, intensité de courant environ 3,5 nA), pour espérer d'obtenir une irradiation qui couvre toute la surface.

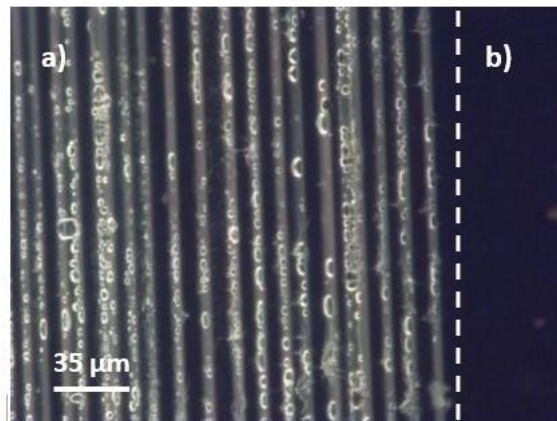


Figure III.5 : Image par microscopie optique 20x du PMMA irradié par un faisceau d'électrons de 25 keV, $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$. a) zone irradiée, b) zone non irradiée.

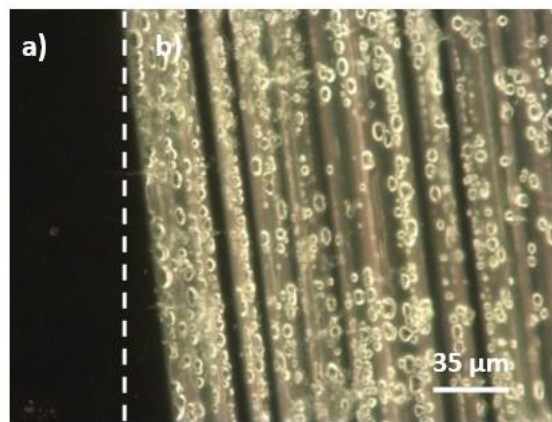


Figure III.6 : Image par microscopie optique 20x du PMMA irradié par un faisceau d'électrons de 25 keV, $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$. a) zone non irradiée, b) zone irradiée.

III. 3. Spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR nous donne comme résultat des spectres où les pics représentent les différents modes caractéristiques vibrationnels et rotationnels des molécules présentes dans l'échantillon.

Le spectre infrarouge (figure III.7) est caractérisée par deux bandes intenses attribuées aux vibrations d'élongations du groupe carbonyle (C=O) à 1730 cm^{-1} et du groupe ester (C-O) à 1149 cm^{-1} . La région $[2996-2843]\text{ cm}^{-1}$ présente des bandes de vibrations relatives aux élongations (C-H), alors que la région $[1485-1387]\text{ cm}^{-1}$ est caractérisée par les modes de déformations des liaisons (C-H). Le pic de faible intensité à 1060 cm^{-1} est dû à la vibration de rotation (rocking) du (OCH_3). La liaison C-O du groupement ester exhibe un mode d'élongation sur une large bande allant de $1260-1000\text{ cm}^{-1}$. Les pics correspondants aux valeurs 989 et 966 cm^{-1} sont relatifs aux élongations symétriques et aux vibrations de rotation (rocking) du groupement (CH_3).

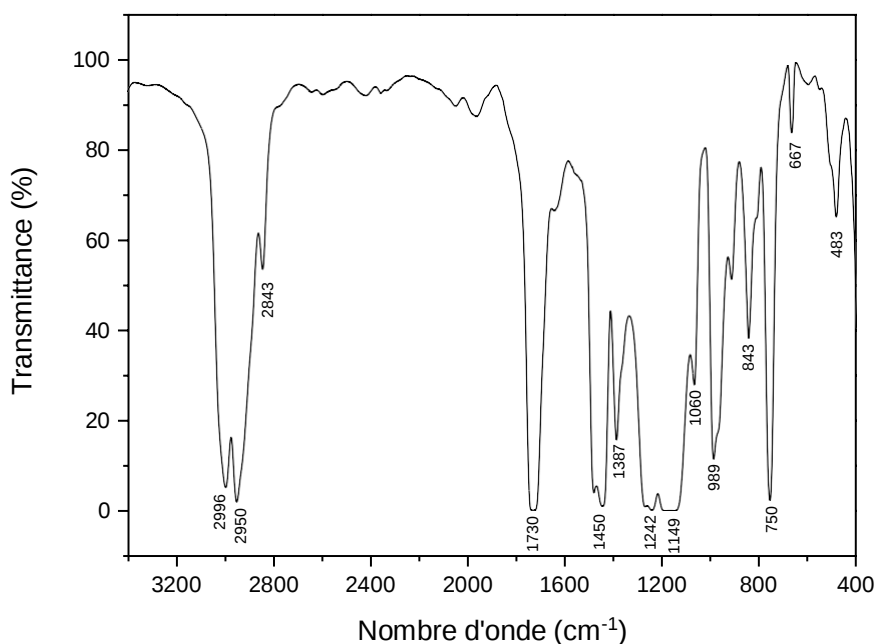


Figure III.7 : Spectre FTIR du PMMA non irradié.

Les échantillons PMMA irradiés ont vu leurs spectres FTIR se modifiant subtilement. Où, nous remarquons qu'à l'énergie 5 keV , nous avons une accentuation de la bande de vibration d'élongation du CO_2 (2357 cm^{-1}). Cet effet devient plus prononcé avec l'augmentation de la dose de $500\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $1000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. La région $[1966, 2041]$

correspondante à l'élongation asymétrique de la liaison C=C à légèrement augmenter au détriment des pics correspondant à l'élongation et à la déformation de la liaison C-H.

Le dioxyde de carbone CO_2 apparu est du probablement aux ruptures des liaisons carbonyle durant la phase de l'irradiation, de même, pour la formation de nouvelle liaison C=C. Il est bien reconnu que parmi les modifications ayant lieu durant le bombardement électronique, la libération de différents gaz (H_2 , CO_2 ...) [30].

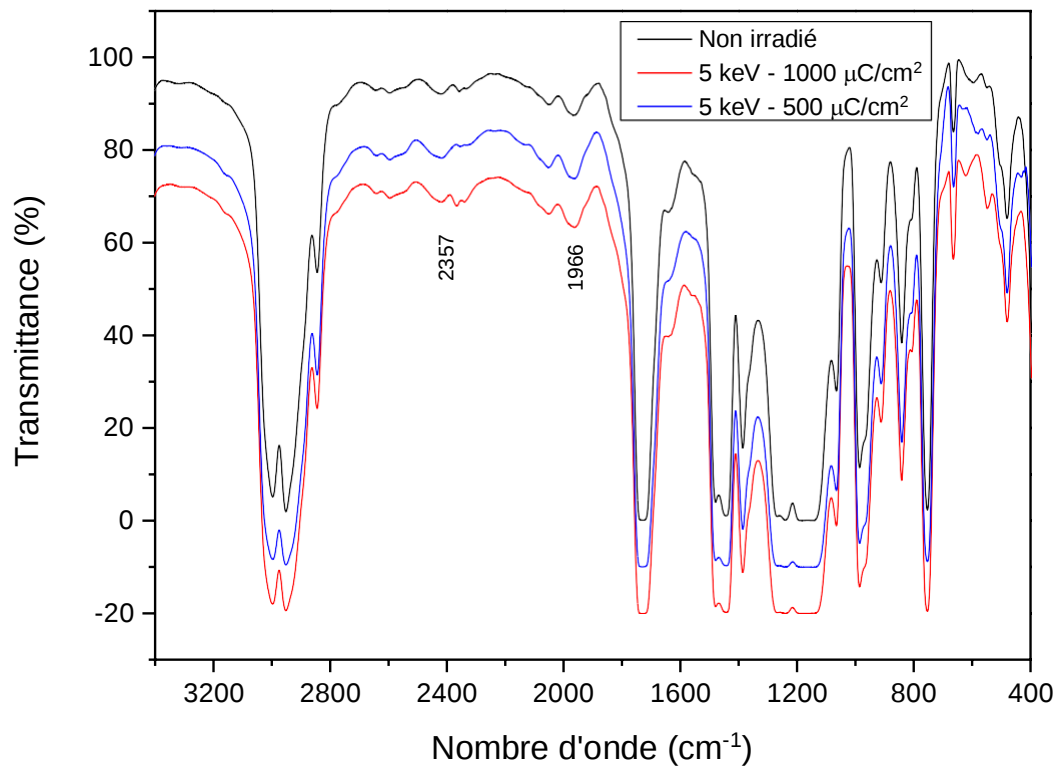


Figure III.8 : Spectre FTIR du PMMA irradié par faisceau d'électron d'énergie 5 keV.

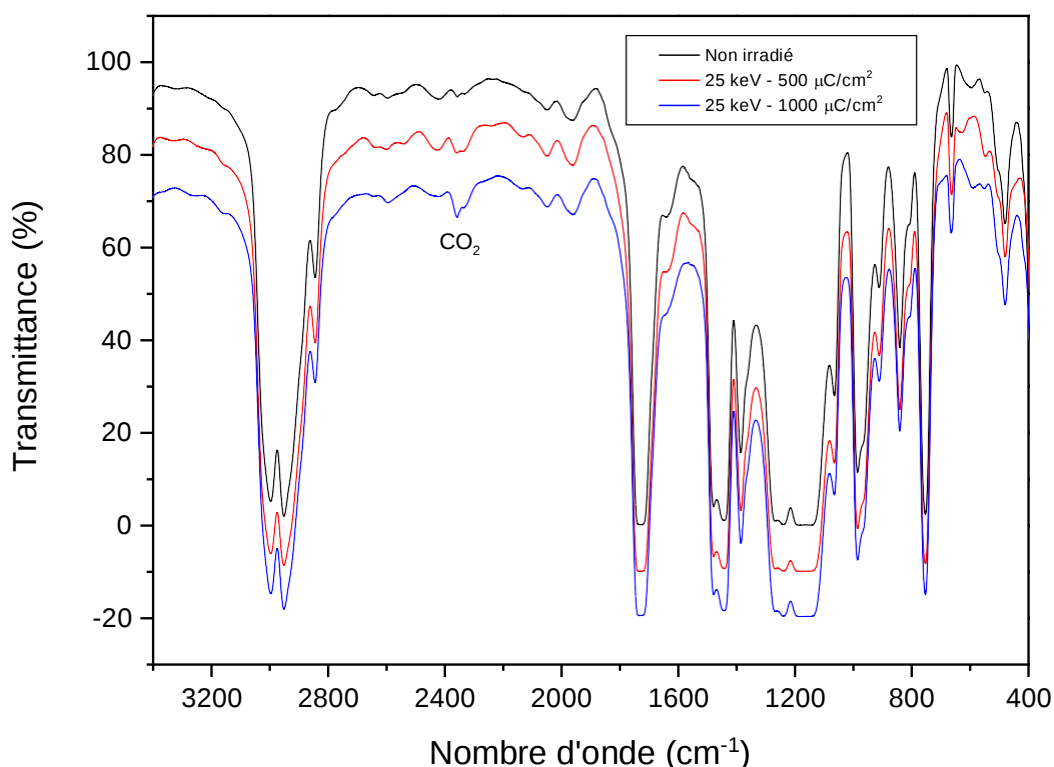


Figure III.9 : Spectre FTIR du PMMA irradié par faisceau d'électron d'énergie 25 keV.

Le spectre FTIR de la figure III.9 correspond aux échantillons irradiés à 25 keV avec les doses 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ en plus de l'échantillon non irradié. Nous notons que l'augmentation de l'énergie a rendu les effets décrits précédemment, encore, plus prononcés.

L'origine de la formation de la liaison C=C est vite comprise en l'expliquant par la réaction impliquant le gaz d'hydrogène dans le polymère sous irradiation. Ainsi, la formation de ce gaz résulte, en premier, de la rupture de la liaison C-H sous bombardement électronique, ce qui amène à la formation de radicaux libre instable. Par conséquence, la liaison C-C instable induit à la scission de la chaîne principale ; ayant comme résultat la formation de fragments de molécule avec un parmi eux contenant la liaison C=C sur le coté de la chaîne. En plus les autres fragments instables subissent des réarrangements moléculaires qui s'accompagnent par la libération de gaz et en fin la chaîne principale du polymère se charge de liaison C=C. La création de ces doubles liaisons sous irradiation électronique est l'une des raisons du changement de couleur du film de PMMA (blanc). Le mécanisme décrit ci-dessus peut être illustré comme montré dans la figure III.10 [30].

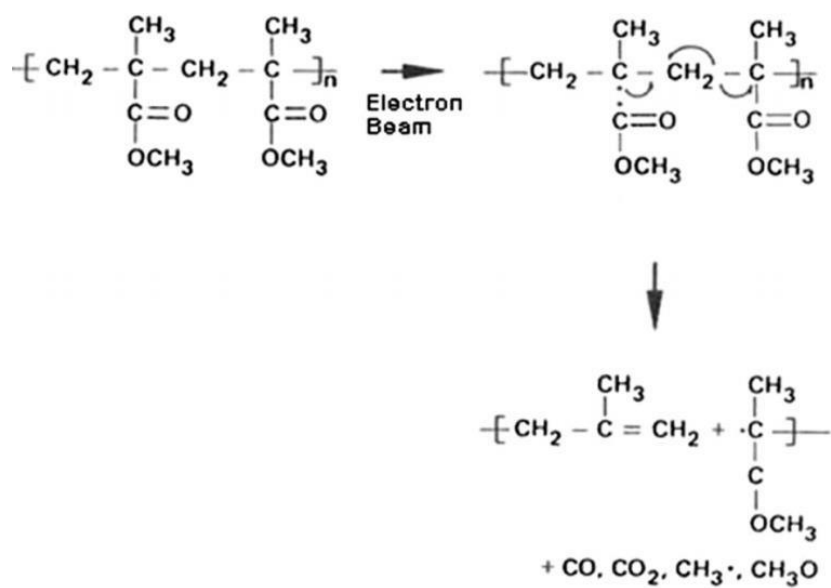


Figure III.10 : Schéma représentant le mécanisme des réactions induites lors de l'irradiation du PMMA par faisceau d'électrons [30].

Conclusion générale

Conclusion générale

Les polymères sont, de plus en plus, utilisés dans différents domaines, à cause de leurs propriétés qui couvrent un large éventail. Le PMMA est candidat parmi d'autres qui sont utilisés comme résine en Lithographie électronique. L'amélioration de la qualité de ce procédé passe par la compréhension de l'interaction du faisceau électronique et le polymère en question.

Dans ce travail, nous avons essayé de mettre en évidence quelques facettes de cette interaction. Ainsi, Nous avons opté pour un plan constitué d'une partie de simulation qui est un outil très apprécié par les chercheurs pour sa disponibilité et ses différents avantages (gain de temps, d'argents...) et une partie expérimentale. Le choix des techniques de caractérisation abordées dans le chapitre II c'est porté par leurs complémentarités et la simplicité relative de l'interprétation des résultats.

La simulation CASINO c'est avéré comme un outil indispensable pour l'étude théorique de comportement du polymère sous irradiation électronique. Il nous a permis d'estimer le volume irradié du PMMA, donc le volume susceptible aux dégâts. En plus, l'étude expérimentale, que nous avons amené, a mis le point sur certaines caractéristiques de l'effet du faisceau d'électron sur le polymère PMMA. Il est visible à l'œil nu qu'à partir de l'énergie de 25 keV le film devient plus ou moins translucide de couleur blanchâtre. La microscopie optique à dévoiler la formation de bulles ou cavités sur les zones marquées par le passage du faisceau d'électrons. La spectroscopie FTIR nous a permis de mettre en évidence la formation de liaison C=C et la formation du gaz CO₂ durant la phase irradiation électronique.

Références bibliographiques

- [1] A. Boudet, Voyage au cœur de la matière plastique, CNRS Éditions, 2003.
- [2] L.Bouزيد, Modélisation Moléculaire Des Copolymères PMMA-Ps, Thèse De Magister, Université Mohamed Boudiaf Oran, 2012.
- [3] P. Weiss, La Chimie Des Polymères, Société Francophone De Biomatériaux Dentaires, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010.
- [4] M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie Et Physico-Chimie Des Polymères, 2e Et 3e Cycles, Edition Dunod.Paris, 4-8. 2005.
- [5] P. Butaud, Contribution A L'utilisation Des Polymères A Mémoire De Forme Les Structures à Amortissement Contrôlé. Thèse Doctorat, Université De France Comté, 2015.
- [6] R. Boulkroune, Élaboration Et Caractérisation De Films De Polystyrène Dopés Par Des Nano Cristaux Du Semi-Conducteur Zns, Thèse De Magister, Université Mentouri Constantine, 2008.
- [7] L. Djoudi, Étude De La Stabilisation Du Polychlorure De Vinyle (Pvc) Et Les Phénomènes De Dégradation, Thèse De Magister, Université Mohamed Khider Biskra, 2007.
- [8] M. Bensaid, Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire, Thèse De Doctorat En Sciences, Université D'oran 2015.
- [9] R. Zedek, Etude D'un Transistor Organique Transparent Avec PMMA Comme Isolant De Grille, Thèse Magister En Electronique, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [10] S. Boutabia, Etude Comparative De Modèles Appliqués En Physique Des Polymères (Application Pmma), Mémoire De Magister En Physique, Université D'annaba. 2009.
- [11] M. Moudoud , Etude De La Conduction Electrique Dans Les Polymères Isolants,

- Thèse De Doctorat En Electrotechnique, Université De Tizi-Ouzou.2010.
- [12] A. Laachachi, Poly méthacrylate De Méthyle (PMMA): Développement De Nouveaux Systèmes Retardateurs De Flamme A Base De Nano charges Minérales, Recherche De Synergies Avec Des Montmorillonites Et Des Composés Phosphorés. Thèse De Doctorat En Chimie, Université De Metz,2005.
- [13] N .Azzi , Effet Du Vieillissement Thermique Sur La Rigidité Diélectrique Du Poly méthacrylate De Méthyle, Mémoire De Magister En Electrotechnique, Université De Tizi-Ouzou, 2017.
- [14] R. Aouati, Etude De L'interaction Electron-Matière Des Nanostructures De L'arséniure De Gallium, Thèse Doctorat En Sciences Physique, Université Mentouri Constantine,2011.
- [15] A. Zoukel, Étude Des Phénomènes D'interaction Faisceau D'électrons-Gaz-Matière Dans Un Meb A Pression Variable : Applications Aux Matériaux Composites (Polymères, Céramiques Et Métaux), Thèse Doctorat En Molécules Et Matière Condensée, Université De Lille 1.2013.
- [16] N.Bettou. Application De La Méthode De Monte Carol A L'étude De L'interaction Rayonnement Matière Codes Trim Et Casino, Université De Khemis Miliana ,2015/2016.
- [17] R.F. Egerton, P. Li, M. Malac , Radiation Damage In The Tem And SEM.micron Vol. 35 p399-409 ,2004.
- [18] G.Boudarham, Le Microscope Electronique A Balayage En Criminalistique, Journal De La Criminalistique, No.7, Vol.1.2017.
- [19] N Houta. Dispersion De Phyllo-Silicates Et Processus De Frittage De Céramiques Silicatées, Thèse Doctorat Matériaux Céramiques Et Traitements De Surface, Université De Limoges Discipline,2015.
- [20] F.Mammeri ,Etude De L'évolution Microstructurale Au Cours De La Croissance Des Revêtements De Nitrures, Analyse Par Meb-Edx-Ebsd ,Thèse Magister En Sciences Des Matériaux, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [21] S. Zebbar, Contribution A L'étude Du Rôle Amplificateur Du Gaz Dans Un Meb

- Environnemental, Thèse De Doctorat En Sciences, Université Djillali Liabes De Sba, 2017.
- [22] M. Gueye. Caractérisation Par Infrarouge A Transformée De Fourier Des Réactions Chimiques Entre Post-Decharges Et Précurseurs Organo-silicies : Cas Du 3-Aminopropyltriethoxysilane (Aptes), Thèse De Doctorat Sciences Des Matériaux, Université De Lorraine.2016.
- [23] B. Hassan, Contribution A L'étude Du Courant Induit Par Faisceaux D'électrons Sur Des Cellules Photovoltaïques, Thèse Magister En Physique, Université Abdel Hamid Ibn Badis De Mostaganem, 2013.
- [24] R. Belkorissat , Effet De La Charge Piégée Sur Le Contraste De L'image Obtenue Dans Le Meb , These Doctorat En Electronique, Université Djillali Liabes, 2017.
- [25] F. Goutenoire , Vincent Maisonneuve. Initiation A La Microscopie Electronique A Balayage , Universitaire De Technologie Du Mans,2008.
- [26] H.Paqueton , J.Ruste. Microscopie Electronique A Balayage Principe Et Equipement, P 865v2.
- [27] C. Ricbard Brundle Charles, A. Evans, Jr. Sbaun Wihon , Encyclopédie de matériaux caractérisation, Éditeur Lee E. Fitzpatrick, 1992 .
- [28] M. Boulesbaa. Contribution A L'étude Par Spectroscopie Infrarouge Des Propriétés Des Films De Sioxny, Magister En Electronique, Université Hadj Lakhdar Batna, 2008.
- [29] G. Raymonde, Caractérisation Du Tissu Osseux Par Spectrométrie D'absorption Infrarouge,Thèse Diplôme Universitaire De Recherche, En Sciences Physiques, Université Jean Monnet Saint – Etienne,1995.
- [30] Pragya Tiwari, A.K. Srivastava, B.Q. Khattak, Suveer Verma, Anuj Upadhyay, A.K. Sinha, Tapas Ganguli, G.S. Lodha, S.K. Deb, Structural modification of poly (methyl methacrylate) due to electron irradiation. / Measurement 51 (2014) p1-8.

Annex : Spectroscopie Infra-Rouge

Table des nombres d'onde des vibration de valence et de déformation

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	F, large
O-H alcool lié	élongation	3200-3400	F, large
N-H amine	élongation	3100-3500	m
C-H ($\text{C}_{\text{digonal}}$)	élongation	3300-3310	
C-H ($\text{C}_{\text{trigonal}}$)	élongation	3000-3100	m ou f
C-H aromatique	élongation	3030-3080	m
C-H ($\text{C}_{\text{tétraonal}}$)	élongation	2800-3000	m
C-H aldéhyde	élongation	2750-2900	F
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	M
$\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{N}$	élongation	2100-2250	F à m; large
$\text{C}=\text{O}$ (anhydride)	élongation	1700-1840	F ou m
$\text{C}=\text{O}$ (chlorure d'acyle)	élongation	1770-1820	F ; 2 bandes
$\text{C}=\text{O}$ (ester)(*)	élongation	1700-1740	F
$\text{C}=\text{O}$ (aldéhyde et cétone)(*)	élongation	1650-1730	F
$\text{C}=\text{O}$ (acide)(*)	élongation	1680-1710	F
$\text{C}=\text{C}$	élongation	1625-1685	F
$\text{C}=\text{C}$ aromatique	élongation	1450-1600	m (3 ou 4 bandes)
N=O	élongation	1510-1580 et 1325-1365	F ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	F ou m

F: fort, m : moyen; f: faible ;

(*) : abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison

ملخص

تطرقنا في موضوع مذكرتنا الى "دراسة تأثير الاشعاع الالكتروني على البوليمر "اعتمادا على برنامج محاكاة ودراسة تجريبية. بداية حاولنا التعرف على حجم التفاعل وعمقه من خلال برنامج كازينو ومن ثم توجهنا مباشرة لدراسة تجريبية. حيث قمنا بتشجيع العينة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح وبعدها استعملنا المجهر الضوئي كأداة لملاحظة تضاريس السطح بغية التعرف على التغيرات الحاصلة عيانا كما اعتبرنا التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وسيلة مهمة لمعرفة اثر هذا الاشعاع على الروابط الجزيئية.

كلمات مفتاحية : PMMA, تشجيع, بولي ميثا اكريلات دوميثيل, تحلل الكتروني, المكروسكوب الالكتروني الماسح, تحليل الاشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه.

Résumé

Dans notre mémoire , nous avons abordé « l'étude de l'effet de faisceau électroniques sur les polymères » à partir d'un programme de simulation et d'une étude expérimentale. Nous avons d'abord essayé d'identifier la taille et la profondeur de l'interaction via le logiciel du Casino, puis nous avons réalisé une étude expérimentale. Nous avons irradié l'échantillon à l'aide d'un microscope électronique à balayage, puis nous avons utilisé le microscope optique comme outil pour observer la morphologie de la surface afin d'identifier les changements qui se produisent macroscopiquement. Nous avons, également, utilisé la spectroscopie infrarouge pour mettre en évidence l'effet de cet irradiation sur les liaisons moléculaires.

Mots clés : PMMA, irradiation, poly méthacrylate de méthyle, dégradation électronique, MEB, FTIR,

Abstract

In our thesis, we approached “the study of the effect of electron beams on polymers” from a simulation program and an experimental study. We first tried to identify the size and depth of the interaction via the Casino software, then we did an experimental study. We irradiated the sample using a scanning electron microscope, then we used the light microscope as a tool to observe the morphology of the surface to identify changes that are occurring macroscopically. We also used infrared spectroscopy to demonstrate the effect of this irradiation on molecular bonds.

Keywords: PMMA, irradiation, polymethacrylate methyl, damage electronic, SEM, IRFT.