

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

Habib Souad

THEME

Etude de la stabilité des composite PMMA/SiO₂ sous l'irradiation électronique

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

M. NOURI Abdallah	M.C. (B)	Président
M. REDJAM Fathi	M.A.(A)	Examinateur
M. SEFFAI Djamel	M.A. (A)	Examinateur
M. ZOUKEL Abdelhalim	M.C.(A)	Rapporteur
M. BENARROUDJ Abdelkrim	M.A.(A)	Co-encadreur

Année Universitaire 2018- 2019

Remerciements

Je remercie Dieu tout puissant qui m'a offert la volonté, la patience et la santé qui m'ont permis de faire ce travail. Je remercie mon père.

Je voudrais remercier Dr. Abdelhalim ZOUKEL, Directeur de mémoire et M. BENARROUDJ Abdelkrim, pour avoir pris de leur temps et me faire profiter de leur grande expérience dans ce domaine.

Je voudrais exprimer ma gratitude à M .Djamel Seffai, M. Abdallah Nouri et M. Redjam Fathi pour avoir accepté d'être des relecteurs pour ce travail

Je remercie tous les enseignants du département de sciences de la matière qui ont enrichi ma formation.

Enfin, je voudrais exprimer mes remerciements à ma famille et à tous mes collègues et amis.

Dédicace

*Aucune dédicace ne peut exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien dans le monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être. Ce travail est le résultat de vos sacrifices pour mon éducation et ma formation. À toi mon père *Habib Mohamed*

*Ma mère, *Habib Aawali* qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son aide et sa présence dans ma vie, reçoit à travers ce travail aussi modeste qu'il soit, l'expression de mes sentiments et de ma reconnaissance éternelle.*

A tous mes frères et soeurs: Djamal, Djilali, Abdou, Baghdâd, Arabie, et à toute ma famille Habib

Mes amis du monde entier qui m'ont encouragé : Aicha, Soumia, Soulaf, Khaoula, Hadjer, Anfal, Iman,

À tous les étudiants de la classe 2018/2019.

À toutes mes amies des deux options: sciences de la matière physique et Chimie.

Habib Souad

Tables des Matières

Introduction Générale.....	3
Chapitre I : génération de polymère.....	4
I-1 Introduction	5
I-2 Définition du polymère.....	5
I-3 Classification des polymères.....	6
I-4 Polymères synthétiques.....	7
I-5 Les additifs et les adjuvants.....	7
I-5-1 Les additifs.....	8
I-5-1-1 Plastifiants.....	8
I-5-1-2 Renforts	8
I-5-2 Adjuvants.....	8
I-5-2-1 Stabilisants.....	8
I-5- 2-2 Colorants.....	9
I-5-2-3 Lubrifiants.....	9
I-5-2-4. Ignifugeants.....	9
I-6 Les poly méthacrylate de méthyle(PMMA).....	9
I-6-1 Structure	11
I-6-2 Propriétés.....	11
I-6-3 Comportement thermique.....	11
I-7 Interaction électron-matière.....	12
I-7-1 Interaction élastique.....	12
I-7-1-1 Déplacement atomique.....	12
I-7-1-2 Pulvérisation par faisceau d'électrons.....	12
I-7-2 Interaction inélastique.....	13
I-7-2-1 Radiolyse de matières organique.....	13
I-7-2-2 Contamination par des hydrocarbures.....	14
I-8 Conclusion.....	15
Chapitre II: simulation casino électrons.....	16
II-1 Introduction.....	17
II-2 Simulation Monte Carlo « Casino V2.51 ».....	17
II-2-1 Principe de la méthode Monte Carlo.....	17
II-2-2 Définition et historique de CASINO.....	17
II-2-3 Principe et l'équation de CASINO.....	18

II-3 La Propriétés physiques matériaux utilisés pour la simulation.....	19
II-3-1 Le choix de matériau.....	19
II-3-2 Poly méthacrylate de méthyle PMM seul.....	20
II-3-3 PMMA + SiO ₂	21
II-4 Conclusion.....	23
Chapitre III : Résultats et discussions.....	24
III-1 Introduction.....	25
III-2 Résultats.....	25
III-2-1 Poly méthacrylate de méthyle PMMA seul.....	25
III-2-1-1 volume d'interaction.....	25
III-2-1-2 Distribution des électrons en profondeur.....	27
III-2-1-3 Perte d'énergie par position.....	28
III-2-1-4 Distribution radiale des rayons X de la couche K.....	30
III-2-2 PMMA +SiO ₂	33
III-2-2-1 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (1kev).....	33
III-2-2-2 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (3kev).....	34
III-2-2-3 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (5kev).....	34
III-2-2-4 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (10kev).....	35
III-2-2-5 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (20kev).....	36
III-2-3 La taille des grains de SiO ₂ en fonction de l'énergie.....	37
III-3 Discussion.....	38
III-4 Conclusion.....	39
Conclusion générale.....	40

Liste de figure.

I-1	Les différentes classes du polymère [2]	6
I-2	La chaîne d'un polymère linéaire [2]	6
I-3	Schéma schématisé d'un polymère tridimensionnel [2]	7
I-4	Schéma d'un polymère plastifiant [3]	8
I-5	Structure de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) [1]	10
I-6	Prothèse dentaire.	10
I-7	Lentilles de contact [1]	10
II-1	Aperçu des fenêtres de commande du logiciel CASINO V2.51 et les paramètres choisis pour le PMMA	21
II-2	Aperçu des fenêtres de commande du logiciel CASINO V2.51 et les paramètres choisis pour le PMMA/SiO ₂ / PMMA.	22
III-1	Trajectoire des électrons dans les matériaux PMMA seul (énergie des électrons 5 keV).	26
III-2	Trajectoires des électrons dans les matériaux PMMA seul (énergie électrons 10 keV).	26
III-3	Profondeur maximale de pénétration dans l'échantillon des électrons pour 5 keV.	27
III-4	Profondeur maximale de pénétration dans l'échantillon des d'électrons pour 10 keV.	28
III-5	Répartition en pourcentage des énergies des électrons qui pénètre l'échantillon pour 5 keV.	29
III-6	Répartition en pourcentage des énergies des électrons qui pénètre l'échantillon pour 10 keV.	30
III-7	Intensités des rayons X de la couche K du carbone en fonction de la distance radiale (nm) du centre du faisceau d'électrons, simulées à 5 Kev, 10 000 électrons.	31
III-8	Intensités des rayons X de la couche K de l'oxygène en fonction de la Distance radiale (nm) du centre du faisceau d'électrons, simulées à 5 Kev, 10 000 électrons.	31
III-9	Intensités des rayons X en de la couche K de la carbone fonction de	32

	la distance radiale (nm) du centre du faisceau d'électrons, simulées à 10keV, 10 000 électrons.	
III-10	Intensités des rayons X de la couche K de l'oxygène en fonction de la distance radiale (nm) du centre du faisceau d'électrons, simulées à 10 Kev, 10 000 électrons.	32
III-11	Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO ₂ pour 1 keV.	33
III-12	Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO ₂ pour 3 keV.	34
III-13	Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO ₂ pour 5 keV.	35
III-14	Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO ₂ pour 10 keV.	36
III-15	Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO ₂ pour 20 keV.	37
III-16	L'épaisseur optimale en fonction de l'énergie.	37

Liste de Tableaux

II-1	Propriétés physiques du PMMA et Silice utilisés dans CasinoV2.51 [8]	20
II-2	Données les matériaux et son épaisseur	22
III-1	Données d'échantillon et son épaisseur	33
III-2	Données d'échantillon et son épaisseur	34
III-3	Données d'échantillon et son épaisseur	35
III-4	Données d'échantillon et son épaisseur	35
III-5	Données d'échantillon et son épaisseur	36

Liste des symboles

PMMA	Le poly méthacrylate de méthyle
PVC	Le polychlorure de vinyle
UV	rayons ultraviolets
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
PTFE	Le polytétrafluoroéthylène
Z	numéro atomique
A	nombre de masse
E₀	l'énergie incidente
E_s	énergie de sublimation par atome
J/e	la densité du courant incident en électrons/cm ² /s
δ(Vs)	un rendement secondaire
EELS	le spectre de la perte d'énergie d'électrons
DC	Dose critique
d	le diamètre du faisceau électronique
R₁, R₂, R₃	des nombres aléatoires
C_i	la fraction de poids
ρ (g/ cm³)	la densité de la région

Introduction Générale

Les matériaux polymères occupent depuis longtemps une place importante dans l'industrie avec ces différentes formes et autres domaines de notre vie courante, leur production mondiale ne cesse qu'augmenter de nos jours, cette production peut atteindre jusqu'à 200 millions de tonnes par an. Cette croissance dans la production des matières plastiques est liée aux nouvelles propriétés qu'elles acquièrent [1]

Le PMMA est un matériau rigide possédant d'excellentes qualités optiques. Il est entre autres utilisé pour les prothèses dentaires, lentilles de contact, les enseignes, les meubles design, les accessoires de sécurité, les biberons...etc. Il est également connu sous les appellations Plexiglas, Altuglas, Lucite ou simplement verre acrylique. [1]

Pendant plus d'une dizaine d'année, des particules inorganiques sont incorporées dans le PMMA pour surmonter ces inconvénients comme sa faible résistance thermique et mécanique, ou pour lui fournir de nouvelles propriétés optiques [2]. Parmi ces composite, on trouve le PMMA/silice, où il est largement utilisé comme un matériau de structure, à cause de sa résistance et sa faible densité. Ainsi, il constitue un nouveau produit pour les applications mécaniques, optiques, piles à combustible et ou l'ingénierie des barrières de gaz. [3]

L'objectif de ce mémoire est d'étudier théoriquement par simulation, la stabilité de ce composite face à l'irradiation électronique. En étudiant, premièrement, l'interaction électron-PMMA. Ensuite, nous déterminerons la taille optimale (minimale) des grains de silice nécessaire pour protéger le polymère

Parmi les logiciels disponibles qui permettent de réaliser des simulations de l'interaction électron-matière, nous avons opté pour le logiciel CASINO, facile d'utilisation et adaptable à notre étude. Ce logiciel est basé sur la méthode Monte Carlo. Il a été conçu pour aider les utilisateurs de la microscopie électronique à balayage à interpréter leurs images et leurs analyses. [4]

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, le mémoire est réparti en trois Chapitres :

Dans ce premier chapitre on va essayer de donner des généralités sur le polymère (Définition, classification des polymères, Les additifs et les adjuvants de polymère), ensuite nous rappellerons les propriétés de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) et en fin nous présentons l'interaction électron-matière et ses dommages sur les matériaux organiques.

Le deuxième chapitre nous donne quelques concepts sur casino (définition et historique de, principe, et Les équations de base de CASINO.), et les conditions de calcul.

Enfin un troisième chapitre qui comprend la présentation des résultats obtenus des différents calculs réalisés ainsi que leurs discussions.

Chapitre I : génération de polymère

I-1 Introduction

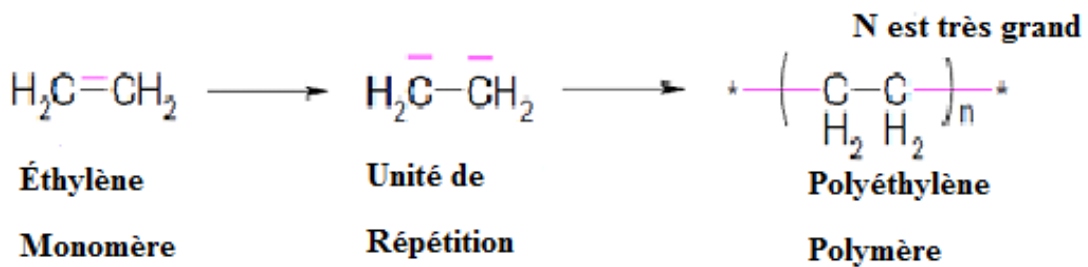
Le but de ce chapitre bibliographique est de faire un rappel des connaissances concernant les différents thèmes qui vont être abordés dans notre travail.

Dans ce premier chapitre on va essayer de donner des généralités sur le polymère (Définition, classification des polymères, Les additifs et les adjuvants de polymère) ensuite nous rappellerons les propriétés de poly méthacrylate de méthyle (PMMA).

I-2 Définition du polymère

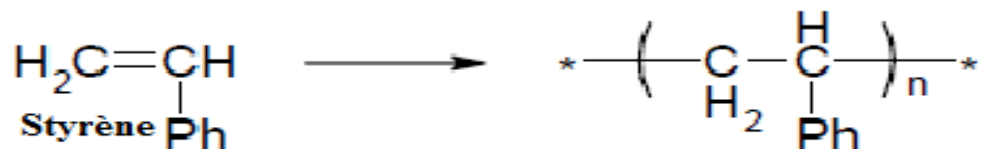
Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs)

Exemple :

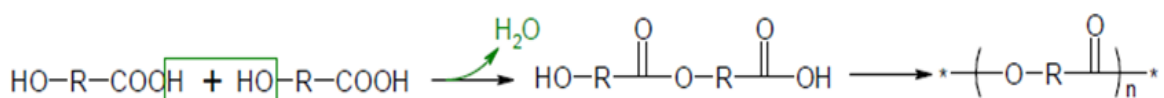


-CH₂-CH₂- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison [1].



Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères :



I-3 Classification des polymères

A cause de la diversité de la fonction et de la structure trouvées dans le domaine des Macromolécules, il est utile de tracer certains schémas qui regroupent les matériaux sous des titres commodes montrés ci-dessous. [5]

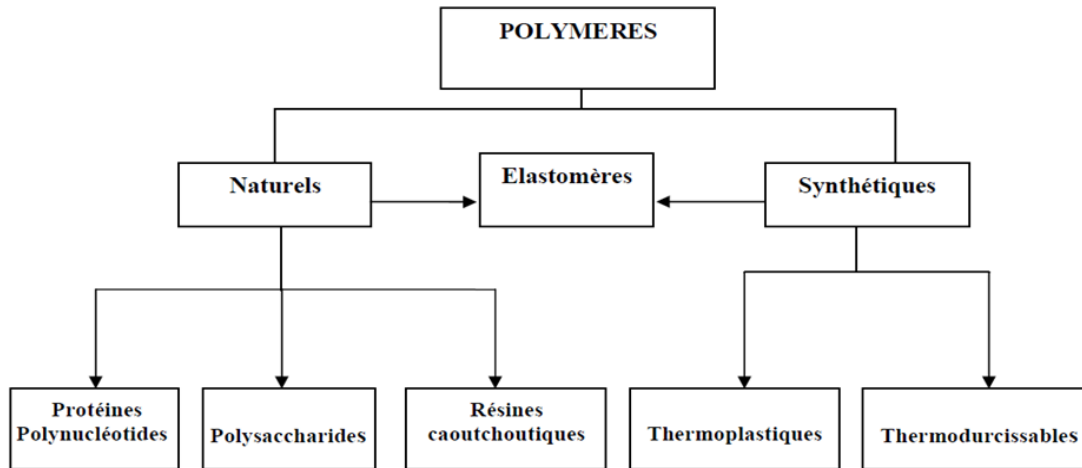


Figure I-1: Les différentes classes du polymère [5]

Les polymères naturels ont des structures plus complexes que les polymères synthétiques les fabricants offrent une très grande diversité de produits, mais il existe trois grandes catégories de matières plastiques synthétiques : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères

Les polymères peuvent encore être classés en deux catégories :

- **Les polymères linéaires** : Un polymère linéaire d'une longue chaîne d'atomes qui sont attachés aux groupements substitués.



Figure I-2: la chaîne d'un polymère linéaire [5]

- **Les polymères réticulés (les polymères tridimensionnels)** : Dans ce cas, la macromolécule occupe un volume dont toutes les dimensions sont du même ordre de grandeur.

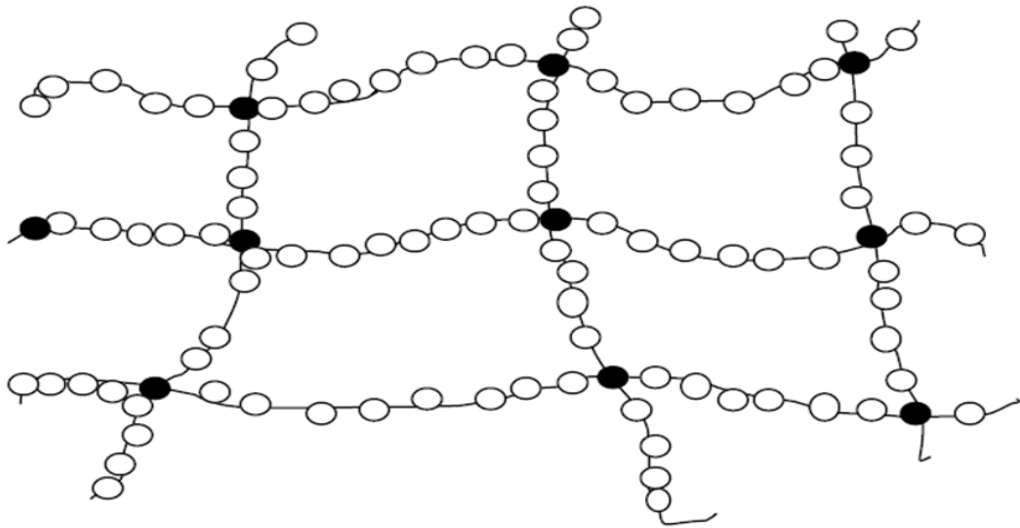


Figure I-3: Schéma schématique d'un polymère tridimensionnel [5]

I-4 Polymères synthétiques

a) Les thermoplastiques : Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Ces polymères peuvent se cristalliser (thermoplastiques cristallins) ou non (thermoplastiques amorphes), et mis en forme (même de façon répétitive) par chauffage et refroidissement [5]

b) Les thermodurcissables: Ils sont constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace, d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel est plus dense. Leur «réticulation» obtenue le plus souvent sous l'effet de la chaleur est irréversible ; ces produits résistent donc mieux à l'effet de la chaleur [5]

c) Les élastomères : Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques [5]

I-5 Les additifs et les adjuvants

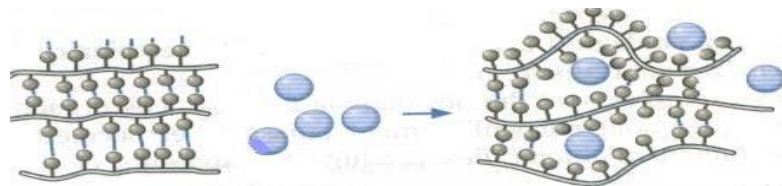
De manière à améliorer les propriétés physiques (mécaniques, thermiques), chimiques et la mise en œuvre, on introduit des additifs et des adjuvants dans les polymères, cette incorporation peut se faire au moment de polymérisation ou après.

- Les additifs entrant dans la composition du polymère d'une proportion supérieure à 10% : charges, plastifiants, renforts...
- Les adjuvants entrant dans la composition du polymère d'une proportion inférieure à 10% : colorants, ignifugeants, Anti-UV, levure, lubrifiant [6].

I-5-1 Les additifs

I-5-1-1 Plastifiants

Un plastifiant est un solvant lourd qui détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique de la matière et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple (flexible).



Polymère + Plastifiant → Polymère plastifié

Figure I-4 : Schéma d'un polymère plastifiant [6]

La rigidité d'une matière plastique diminue avec l'augmentation de la concentration en plastifiant de même la température de transition vitreuse. La perte de plastifiant est d'autant plus rapide que leur poids moléculaire est faible. Près de 85 % des plastifiants sont utilisés pour la fabrication de PVC flexible (ou souple, ou plastifié). Historiquement, c'est grâce, entre autres, aux plastifiants que la mise En œuvre du PVC a été possible. On a constaté alors que la matière thermoplastique qui résulte de cette plastification *externe* (sans réaction chimique) conservait ses propriétés sur une très longue période ; on peut donc considérer, avec juste raison, le PVC flexible comme un matériau différent du PVC non plastifié dit PVC rigide.

I-5-1-2 Renforts :

Un renfort est tout produit ni soluble ni miscibles, mélangé à un polymère permet d'améliorer les propriétés mécaniques, électriques, chimiques, coût de production du mélange final... Ces renforts sont classés suivant leur nature chimique et leur géométrie au travers de leur rapport de forme (quotient de la plus grande et de la plus petite dimension d'une particule).

I-5-2 Adjuvants

I-5-2-1 Stabilisants

Certains polymères sont sujets d'une détérioration rapide de leurs intégrités mécaniques

dans un environnement normal. Cette détérioration résulte le plus souvent au rayonnement UV, d'une oxydation. Les différents types de stabilisants sont :

- **Les anti-oxygènes** : Pour retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation de l'utilisation.
- **Les stabilisants thermiques du PVC** : Pour retarder le dégagement de HCl et de la formation des structures très colorées.
- **Les stabilisants lumières** : (pigments) noir de carbone, les absorbeurs UV (empêchent la pénétration des UV au sein de la matière plastique).

I-5-2-2 Colorants :

Les polymères sont, par nature, dans leur grande majorité, peu ou pas colorés. Leur coloration doit satisfaire à des exigences très diverses :

- **esthétique** : tissus enduits, ameublement... ;
- **technique** : amélioration de certaines caractéristiques physiques du polymère ou protection contre la lumière visible ou les radiations ultraviolettes ;
- **sécurité** : signalisations fluorescentes des véhicules et des travaux routiers ;
- Repérage : câblerie ;
- **stabilité chimique.**

I-5-2-3 Lubrifiants :

La mise en forme des thermoplastiques n'est possible qu'à l'état fondu ou aux températures supérieures à leur température de transition vitreuse. Dans ces conditions, l'augmentation de la température ne suffit pas à faire baisser suffisamment la viscosité ; c'est pourquoi on doit faire appel à des adjuvants de transformation parmi lesquels les **lubrifiants**.

I-5-2-4 Ignifugeants :

La plupart des polymères sont inflammables à l'état pur, à l'exception de ceux à forte teneur en fluore ou en chlore, tel que le PVC et le PTFE, il est possible d'augmenter la résistance à l'inflammabilité des polymères en y ajoutant des ignifugeants et surtout dans le cas des polymères utilisés dans la fabrication des jouets et textiles [6]

I-6 Les poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) obtenu par homopolymérisation du méthacrylate de méthyle [1]

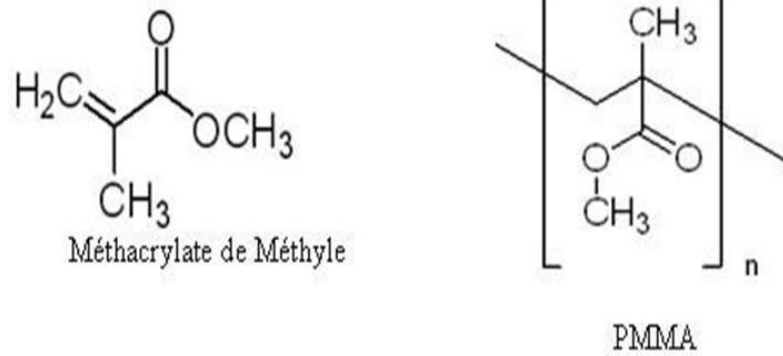


Figure I-5:structur de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) [1]

Le PMMA est un matériau rigide possédant d'excellentes qualités optiques. Il est entre autres utilisé pour les prothèses dentaires, lentilles de contact, les enseignes, les meubles design, les accessoires de sécurité, les biberons...etc. [1]



Figure I-6: Prothèse dentaire



Figure I-7: lentilles de contact [1]

I-6-1 Structure :

Le polymère conventionnel est amorphe .3 types de polymères stereoreguliers ont été synthétisés.

- Type I : il est obtenu par polymérisation radicalaire a basse température et par polymérisation anionique (fluorenelithium dans le dimethoxy éthane) à 70°C.
- Type II : il est obtenu par polymérisation anionique (butyle lithium, fluo-rène lithium dans un solvant hydrocarboné) a 60 °C. c'est la forme isostatique.
- Type III : on l'obtient par polymérisation anionique en milieu éther a -65 °C ou dans le toluène contenant de l'éther ou du dioxane a -70°C. le polymère peut être cristallise par la technique du gonflement.il s'agit de un polymère stereobloc dont la structure comporte alternativement des séquences iso tactique et syndiotactique. [7]

I-6-2 Propriétés

Le polymère atactique a une densité de 1,19. Il est soluble dans les solvants aromatiques et résiste bien à l'action de nombreux réactifs minéraux.

Ses principales propriétés sont sa clarté optique et sa transparence, son manque de coloration et sa bonne résistance à l'action des UV. Le manque de résistance à l'abrasion constitue cependant l'un de ses principaux défauts. [7]

I-6-3 Comportement thermique

Le comportement thermique de ce polymère a été abondamment étudié sur une large échelle de températures.

- Relaxation sous-vitreuses : les mesures de résonance magnétique nucléaire et les mesures dynamiques effectuées entre -270°C et +150°C laissent supposer une température de relaxation due au groupement — COOCH₃ au voisinage de -267°C, -269°C.

La mesure par résonance magnétique nucléaire des temps de relation en fonction de la température révèle l'existence de 2 autres températures de transition sous-vitreuses.

Vers -170°C : cette relaxation serait due à la rotation du groupement COO—CH₃.

Vers 0°C : cette relaxation serait apportée en partie par le groupement méthyl et en partie par le mouvement torsionnel de la chaîne principale.

- Température de transition vitreuse. La température de transition vitreuse du polymère isotactique est voisine de 43°C.

Celle du polymère conventionnel amorphe se situe entre 99 et 105°C.

Celle d'un polymère totalement syndiotactique a été évaluée par certains auteurs à 148°C et par d'autres à 160°C.

- Température de fusion. Le polymère iso tactique fond à 160°C.

Le polymère syndiotatique fond à 200°C. [7]

I-7 Interaction électron-matière

Le bombardement d'un matériau par un faisceau d'électron dans un microscope électronique à balayage (MEB) classique à vide poussé « high vacuum » se traduit généralement par des multiples phénomènes physiques tels que l'émission d'électrons secondaires ou de photons X. La grande variété des signaux émis dépend de l'énergie des électrons primaires et de la composition chimique du matériau irradié. Les interactions entre ces électrons incidents et les atomes/molécules de l'échantillon peuvent être classés en deux catégories :

I-7-1 Interaction élastique

L'interaction élastique est le résultat de collisions entre les électrons énergétiques du faisceau primaire et les noyaux des atomes (partiellement avec les électrons liés) du matériau irradié. Cette interaction entre ces deux particules chargées est de type coulombienne où le potentiel positif du noyau interagit directement avec le potentiel négatif de l'électron. En conséquence aucune énergie n'est transférée (ou peu d'énergie) de l'électron à l'atome de l'échantillon analysé. En plus, cette interaction fait dévier la trajectoire de l'électron à chaque collision (l'électron suit un trajet de type zig-zag). Ces électrons peuvent quitter l'échantillon sans avoir perdu d'énergie [8]

a) Déplacement atomique

Il convient de supposer que la diffusion élastique n'implique aucun changement d'énergie du faisceau transmis. Cependant, la conservation de l'énergie et du moment dictent qu'un électron qui est dévié d'un angle θ dans le domaine d'un seul noyau atomique (masse atomique numéro A) doit transférer une quantité d'énergie E donnée (en eV) par:

$$E = E_{\max} \sin^2 (\theta/2) \quad (1)$$

$$E_{\max} = E_0 (1.02 + E_0/10^6)/(465.7A) \quad (2)$$

b) Pulvérisation par faisceau d'électrons

Si une diffusion élastique sous un angle élevé se produit sur un atome (numéro atomique Z; nombre de masse A) qui se situe au surface d'un échantillon, les équations (1) et (2) restent valables mais l'énergie E_s (sputtering ou pulvérisation) requise pour le déplacement est beaucoup

plus faible: les atomes de surface ne sont pressés dans un site interstitiel, ils sont libres de quitter l'échantillon et entrer dans le vide du microscope. Par analogie avec le déplacement d'atomes de surface par des faisceaux d'ions, ce processus s'appelle la pulvérisation. [9]

I-7-2 Interaction inélastique

L'interaction inélastique provient de la collision entre l'électron énergétique incident et l'électron constituant l'atome de l'échantillon. Au cours de ce type d'interaction, 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. La diffusion et le ralentissement progressif de l'électron interagissant inélastiquement avec la matière définit son parcours. [8]

I-7-2-1 Radiolyse de matières organique

Les pires problèmes des dommages par rayonnement se produisent dans les solides organiques, qui sont soit amorphes (exemple de la plupart polymères) ou des cristaux moléculaires, contenant à la fois des liaisons covalentes et beaucoup plus faible des liaisons Van de Waals. L'excitation des électrons se produit au sein de chaque molécule mais la désexcitation ultérieure peut ne pas retourner la molécule à son état électronique d'origine. Autrement dit, des liaisons chimiques sont brisées et la molécule change de forme et de position, entraînant une perte de la cristallinité qui est observée comme une décoloration des taches dans un diagramme de diffraction électronique.

Le changement de configuration électronique d'une molécule provoque également une perte de structure fine dans le spectre de la perte d'énergie d'électrons (EELS), alors que la rupture de la liaison entraîne une perte de masse (fuite d'atomes légers: en particulier hydrogène, azote et oxygène).

Pour chacun de ces processus, une dose critique peut être définie, par exemple pour la destruction «complète» du diagramme de diffraction électronique d'un échantillon cristallin. Remarque que dans la littérature au microscope électronique, la «dose» signifie exposition aux électrons (souvent en C / cm^2), le produit de densité de courant incident et temps d'exposition. Cette dose critique varie considérablement entre différents matières organiques [9]

I-7-2-2 Contamination par des hydrocarbures

L'inverse de la perte de masse est le gain de masse, et un tel effet se produit lorsque des molécules d'hydrocarbures à la surface d'un échantillon TEM ou MEB sont polymérisés par les électrons entrant(ou sortants). Ce polymère a une faible pression vapeur et la faible mobilité de la surface, de sorte qu'il augmente l'épaisseur au fur et à mesure de l'irradiation. La contamination induite par le faisceau était un problème grave dans les débuts de la microscopie électronique.

Depuis lors, le vide dans le TEM et le MEB s'est constamment amélioré, tant en termes de pression (à l'échantillon) et de teneur en hydrocarbures (hydrocarbures gazeux provenant des huiles de pompe, joints toriques, etc.).

En conséquence, le problème de la contamination des échantillons a été considérablement réduit; pas encore éliminé puisque l'échantillon lui-même peut agir en tant que source locale d'hydrocarbures acquis lors de la préparation de l'échantillon ou pendant le stockage ou le transfert à travers l'air normale. Les techniques utilisées pour combattre ce problème incluent ce qui suit.

Chauffer l'échantillon avec une lampe électrique dans l'air (ou dans le sas du microscope) afin de désorber les hydrocarbures de ses surfaces. L'irradiation par une petite lampe ultraviolette est également efficace et pourrait être préférable pour les échantillons sensibles à la chaleur.

Exposer l'échantillon à des ions énergétiques (qui pulvérisent la couche de surface) dans un nettoyeur à plasma ou dans le microscope.

Chauffer le spécimen à environ 300°C dans le TEM, afin de désorber les hydrocarbures de sa surface et maintenir une faible concentration en hydrocarbures pendant visualisation (l'acquisition de l'image).

Refroidir l'échantillon pendant l'observation et ainsi réduire la mobilité des hydrocarbures de surface [9]

I-8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de manière succincte la partie théorique. Où nous avons développé la notion des polymères (définition et classification des polymères...), l'importance des additifs et adjuvats qui sont ajoutés au polymère pour améliorer, entre autre, ces propriétés et l'adapter à son milieu d'utilisation. Ensuite, nous avons étalé, avec plus de détail, les propriétés du poly méthacrylate de méthyle (PMMA), car c'est le polymère choisi pour notre travail. Où nous allons étudier par simulation CASINO (objet du chapitre 2) sa stabilité sous irradiation électronique.

Chapitre II : Simulation Casino d'électrons

II-1 Introduction

Dans ce deuxième chapitre, nous essaierons de donner quelques concepts sur Casino (définition et historique de, principe, et Les équations de base da CASINO.), et les conditions du calcul de (PMMA, SiO₂).

II-2 Simulation Monte Carlo « Casino V2.51 »

Cette partie est consacrée à la simulation, par une méthode de Monte Carlo en utilisant le logiciel CasinoV2.51. La simulation est appliquée pour étudier la stabilité du PMMA sous irradiation électronique. Nous nous intéressons à la simulation des trajectoires des électrons dans différents types d'échantillons (PMMA pur, PMMA + SiO₂). Nous expliquons, dan ce qui suit le principe de la méthode Monte Carlo ainsi que l'utilisation du logiciel CasinoV2.51. [8]

II-2-1 Principe de la méthode Monte Carlo

Les méthodes de simulation de Monte Carlo sont des outils indispensables pour simuler des chemins d'électrons lors de leurs interactions avec un matériau. Ce sont des méthodes bien adaptées à la modélisation pour traiter les phénomènes de diffusion et un chemin de particules très aléatoire. Le but est de simuler certaines situations difficiles à tester expérimentalement. Afin de simuler avec succès ces interactions, il est nécessaire de suivre une série d'étapes. Tout d'abord, une particule initiale est créée dans des conditions initiales fixes et prédéfinies. La particule peut se déplacer librement jusqu'à une certaine distance Avant interaction physique pour la première fois avec une autre particule. Cette distance sera échantillonnée entre deux événements par un générateur de nombres aléatoires. Après cela, toutes les interactions possibles sont prises en compte par le programme afin de suggérer des possibilités d'événement. De plus, il est important que l'intervalle de temps spécifié par le programme interne "Step Size" prenne en compte les effets continus résultants tels que les limites de taille de réaction, les seuils pour la production de particules secondaires, etc. L'ajout de certains paramètres d'échantillonnage est également nécessaire pour déterminer les valeurs d'autres variables. [8]

II-2-2 Définition et historique de CASINOV2.51

Le programme de simulation de microscopie, CASINO, utilisé lors de cette étude, a été développé à l'Université de Sherbrooke, par D. Drouin et al.

La version 2.0 simule uniquement l'interaction des électrons primaires et le rayon X. les électrons secondaires ne sont pas calculés, et négligés car leur importance dans la trajectoire est faible par comparaison a celle des électrons rétrodiffusés. Ces collisions ont comme

particularités de ne freiner que légèrement l'électron incident, tout en le déviant fortement (par rapport aux secondaires).

Il existe de nombreux programmes pour émuler les pistes électroniques et les rayons X émis. Casino V2.51 (abréviation Carlo Simulation pour le chemin électron dans les solides) semble être le plus approprié pour notre étude de cas. C'est un programme complet et simple d'utilisation qui permet de prendre en compte des modèles de déploiement optimaux dans ces capacités (0 à 30 kV). Ce programme s'applique à des cibles de massif ou multicouche, dans des conditions de fonctionnement définies par l'utilisateur, dans le cadre du MEB traditionnel [10] [11] [12]

II-2-3 Principe et l'équation de CASINO

On choisit les paramètres liés au microscope électronique car casino est une simulation du processus utilisé par les différents types de microscope comme le MEB (Microscope à Balayage Electronique). Ces paramètres sont : l'énergie du faisceau d'électron, le diamètre du faisceau.

Dans cette section vont être décrites les équations relatives à chaque étape, pour une description plus complète de l'utilisation des équations. [13]

La première étape est de définir l'échantillon :

- Orientation des couches : horizontales ou verticale.
- Composition des couches : l'élément(Z), sa densité(ρ) en g.cm^{-2} la fraction atomique (F), la mass atomique (A) et la fraction massique (C).
- Energie (E) du faisceau en Kev.
- Diamètre (d) du faisceau en nm.

La deuxième étape est de calculer X_0, Y_0 qui sont coordonnées d'atterrissage de l'électron sur l'échantillon.

$$X_0 = \frac{d\sqrt{\log(R_1)}}{2*1.65} \times \cos(2\pi R_2)$$

$$Y_0 = \frac{d\sqrt{\log(R_1)}}{2 * 1.65} \times \cos(2\pi R_3)$$
(1)

La troisième étape est trouver la valeur des sections efficaces élastiques totales, du ou des atomes composant la région. Pour trouver les sections efficaces élastiques totales, on utilise la formule de Newbury et Myklebust [1981] :

$$\sigma = 5.21 \times 10^{-7} \times \frac{Z^2}{E^2} \times \frac{4\pi}{E^2!} \times \frac{4\pi}{\alpha(1+\alpha)} \times \left(\frac{E+511}{E+1022} \right)^2 \quad (2)$$

Dans cette équation α , est le paramètre d'écran, défini par Hénoc et Mourice [1976]

$$\alpha = 3.4 \times 10^{-3} \frac{Z^3}{E} \quad (3)$$

La quatrième étape est déterminée l'atome qui est responsable de la collision. Pour cela on utilise la formule 4 [Hovington 1997a] :

$$P_j = \sum_{i=1}^j \frac{F_i \sigma_i}{\sum_{j=1}^n F_j \sigma_j} \quad (4)$$

La cinquième étape calcule les deux angles qui décrivent une trajectoire : l'angle azimutal, φ , ainsi que l'angle polaire θ . La premier ne dépend d'aucun paramétré physique, et est donc régi directement par un nombre aléatoire :

$$\varphi = R_3 \times 2\pi \quad (5)$$

L'angle polaire, lui, dépend du matériau, de l'énergie (par le paramétré d'écran α) et d'un nombre aléatoire. [14]

$$\theta = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2\alpha R_2}{1+\alpha-R_2} \right) \quad (6)$$

II-3 des Propriétés physiques matériaux utilisés pour la simulation

II-3-1 Le choix de matériau

Pour améliorer la stabilité du PMMA face à l'irradiation électronique, nous avons opté pour la solution qui se résume à l'ajout de la poudre de silice (SiO_2). Ainsi, pour simuler le composé PMMA+ SiO_2 , nous avons choisi l'option joint de grain (grain Boundary) qui correspond au mieux à notre étude. Les propriétés physiques des matériaux utilisés pour la simulation sont représentées dans le tableau II.1 [8]

	PMMA ($C_5H_2O_8$)			Silice (SiO_2)	
	C	H	O	Si	O
Nombre atomique	6	1	8	14	8
Fraction en poids	0.599848	0.319614	0.080538	0.467435	0.532565
Densité (g/cm^3)	1.188			2.648	

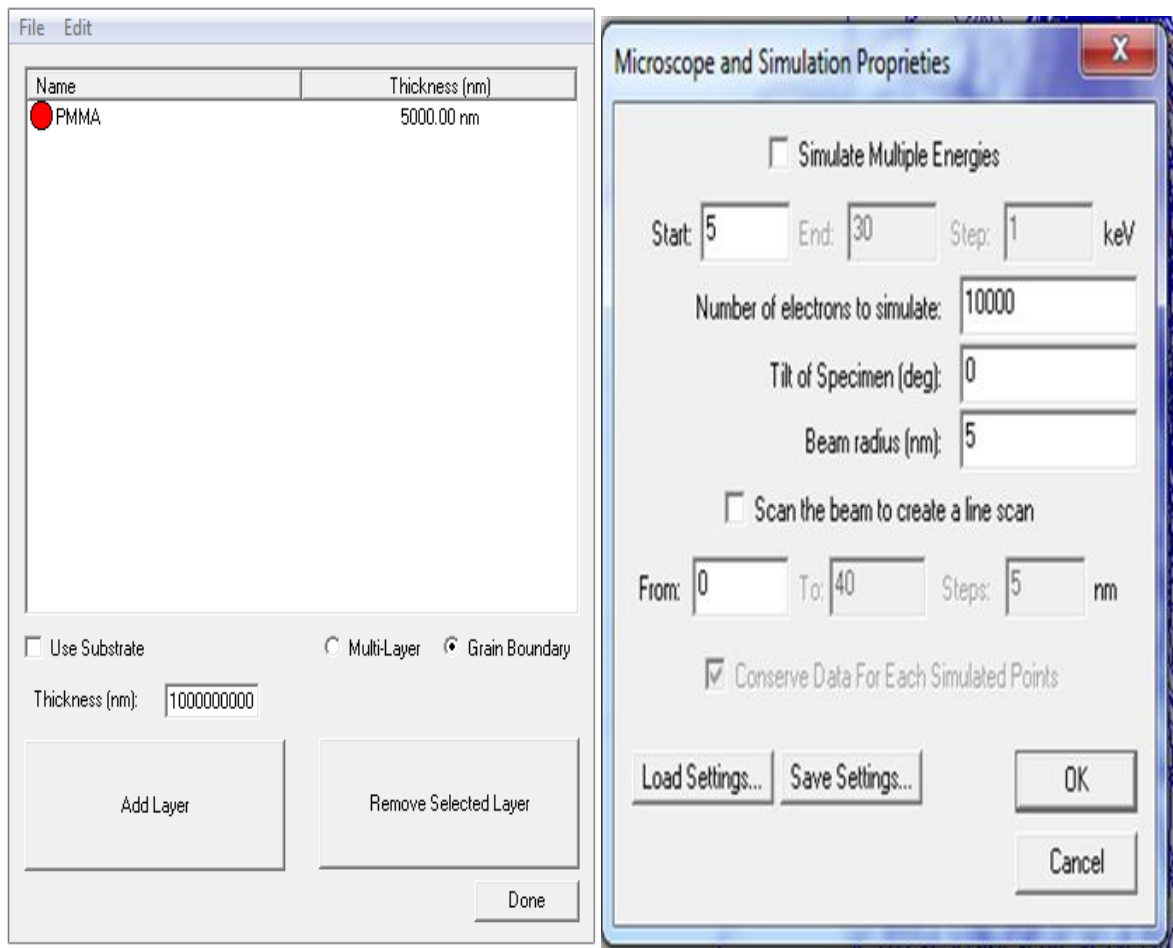
Tableau II-1: Propriétés physiques du PMMA et Silice utilisés dans CasinoV2.51 [8]

Au cours de ce travail nous avons réalisé des simulations par le logiciel CASINO pour le PMMA pur et le composé PMMA + silice.

II-3-2 Poly méthacrylate de méthyle PMMA seul.

Nous avons, premièrement, 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).

1. Le rayon du faisceau d'électron est 5 nm (proche la valeur expérimentale).
2. L'énergie des électrons : 5 keV.
3. On fixe le nombre des électrons qui seront utilisés dans l'interaction avec la cible choisie 10000.
4. L'inclinaison du faisceau des électrons reste toujours égale à zéro.
5. Choix du matériau : PMMA d'épaisseur arbitraire : 5000 nm (épaisseur suffisante pour ne pas avoir des électrons transmis).



La figure II-1: Aperçu des fenêtres de commande du logiciel CASINO V2.51 et les paramètres choisis pour le PMMA

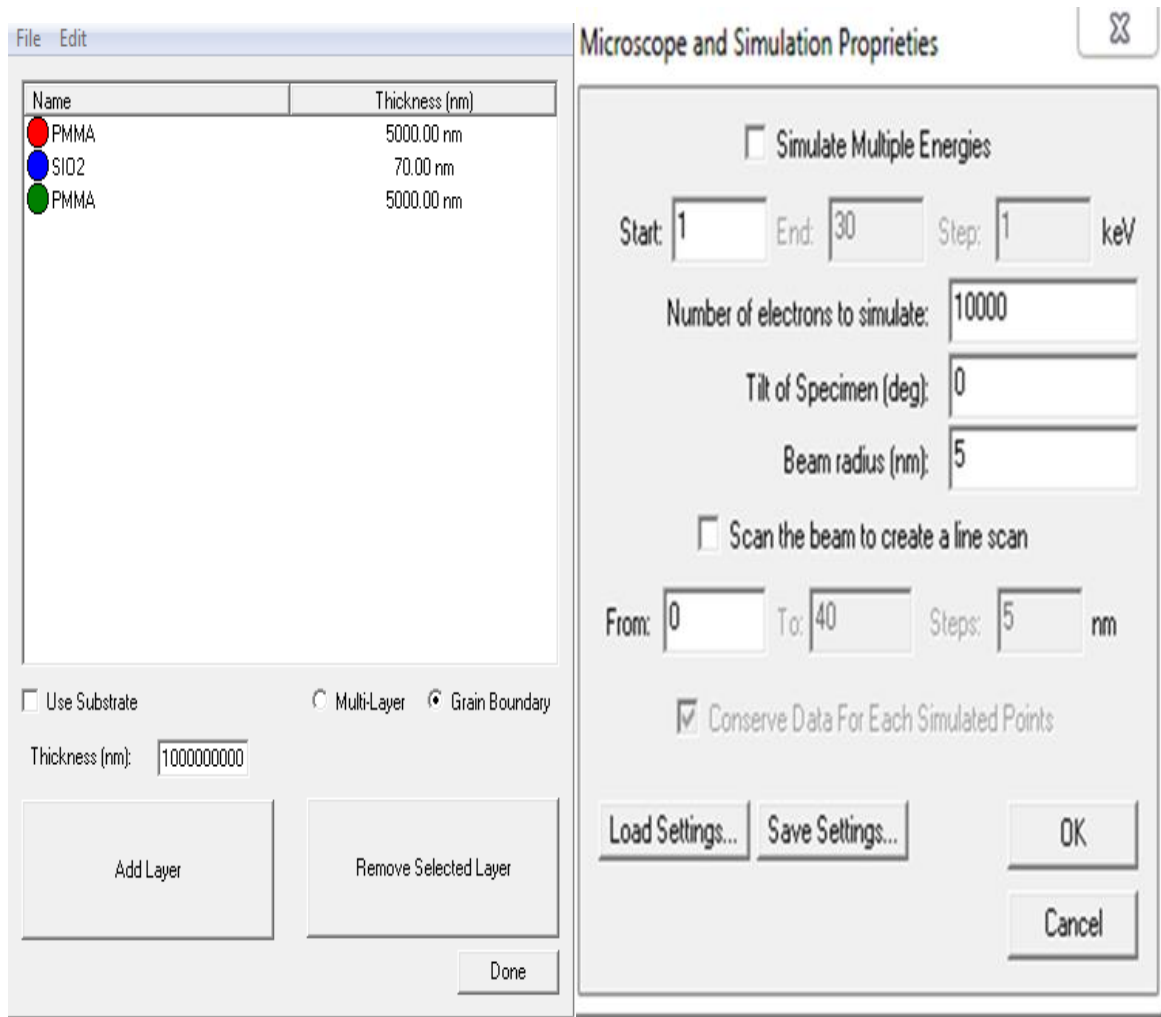
II-3-3 PMMA+ SiO₂

La simulation CASINO pour le mélange PMMA + SiO₂ a été réalisée selon les conditions suivantes (figure II-2) :

1. Le rayon du faisceau d'électron est 5 nm.
2. L'énergie des électrons : ,1 keV, 3 keV, 5 keV, 10 keV, 20 keV.
3. On fixe le nombre des électrons qui seront utilisés dans l'interaction avec la cible choisie 10000.
4. L'inclinaison du faisceau des électrons reste toujours égale à zéro.
5. Choix du matériau : l'échantillon est simulé sous la disposition PMMA+SiO₂

Matériau	PMMA	SiO ₂	PMMA
l'épaisseur (nm)	5000	variable	5000

Tableau II-2: Données les matériaux et son épaisseur.



La figure II-2 : Aperçu des fenêtres de commande du logiciel CASINO V2.51 et les paramètres choisis pour le PMMA/SiO₂/ PMMA.

II-4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques concepts sur le logiciel Casino, logiciel qui permet de simuler le fonctionnement d'un microscope électronique. Nous avons, également, décrit les conditions de calcul avec lesquelles nous avons obtenu les résultats présents dans le chapitre 3.

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la simulation Casino des échantillons PMMA seul (5 keV et 10 keV) et PMMA + SiO₂. Nous avons choisi de mettre en évidence : le volume d'interaction, la distribution des électrons en profondeur, la perte d'énergie des électrons par position et la distribution radiale des rayons X.

À partir de cette simulation, nous déterminons quelques caractéristiques de l'interaction électron – PMMA et SiO₂. Ensuite, dans l'intervalle d'énergie étudié, nous déterminons la taille minimale des grains du dioxyde de silicium nécessaire pour stopper les électrons en fonction de leurs énergies initiales. En fin, nous discutons ces résultats.

III-2 Résultats

III-2-1 Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) seul.

III-2-1-1 Volume d'interaction

Une fois les données concernant l'échantillon injectées, le nombre d'électrons fixé à 10000 et l'énergie des électrons 5 keV puis 10 keV, nous obtenons les figure III-1 et III-2 qui représentent les volumes d'interaction (nombre de trajectoires affichés : 200).

Le volume d'interaction formé par les trajectoires des électrons dans la PMMA seul pour 5 keV est situé dans un carré d'environ (700×600) nm 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 et devient environ (2000×1800) nm pour 10 keV.

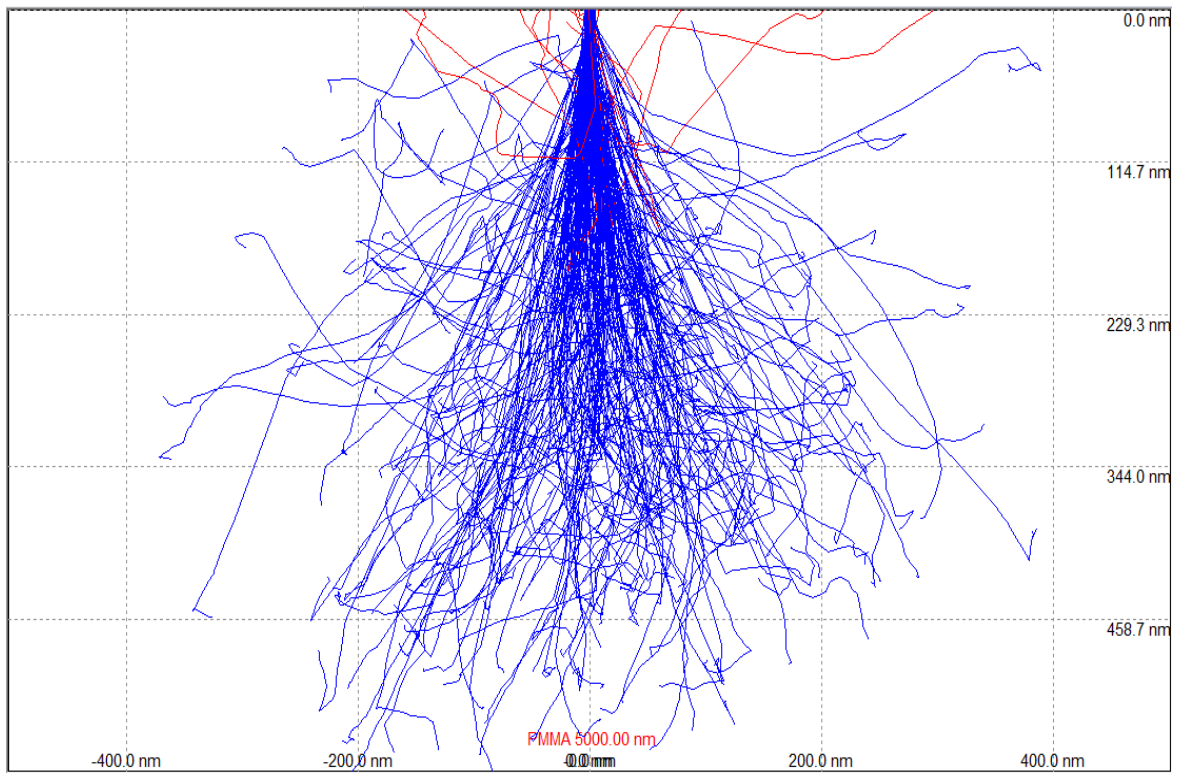


Figure III-1 : Trajectoire des électrons dans les matériaux PMMA seul (énergie des électrons 5 keV).

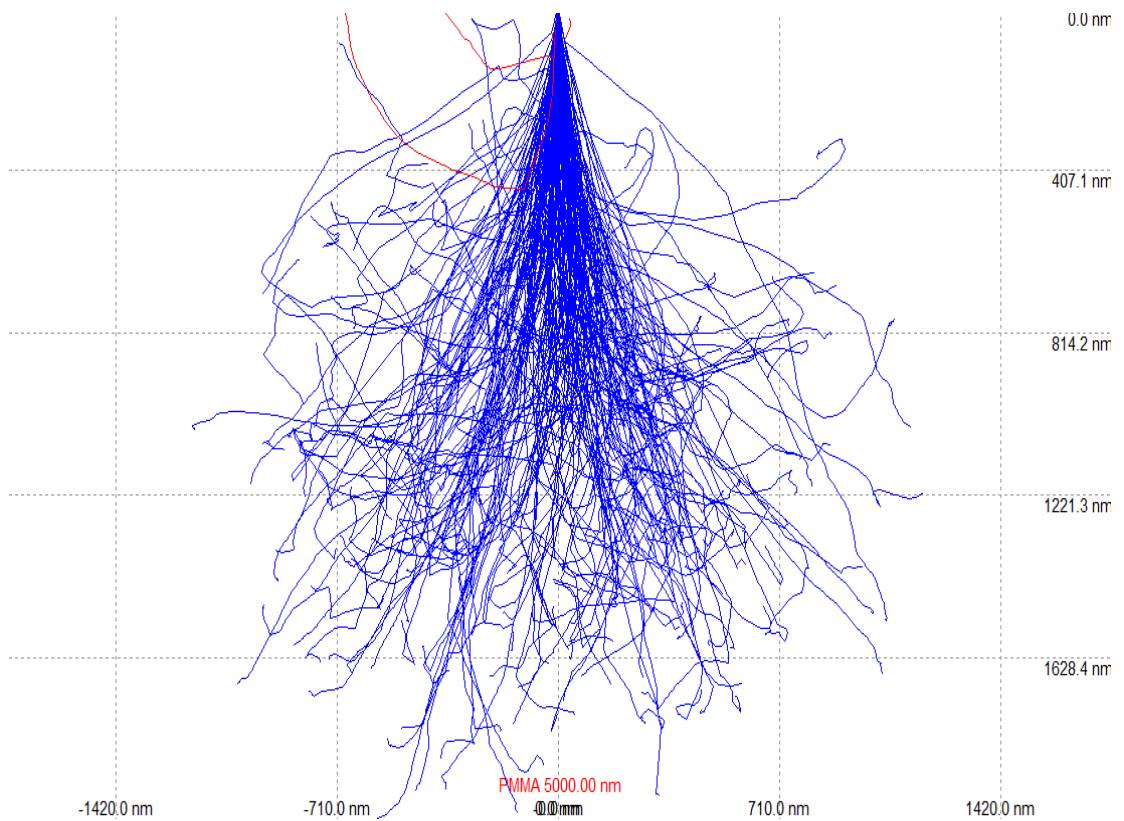


Figure III-2 : Trajectoires des électrons dans les matériaux PMMA seul (énergie des électrons 10 keV).

III-2-1-2- 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 seul. Nous avons noté que la profondeur d'arrêt représentant le maximum des électrons est à une distance d'environ 450 nm pour 5 keV et 1500 nm pour 10 keV. Nous remarquons que cette augmentation n'est pas linéaire.

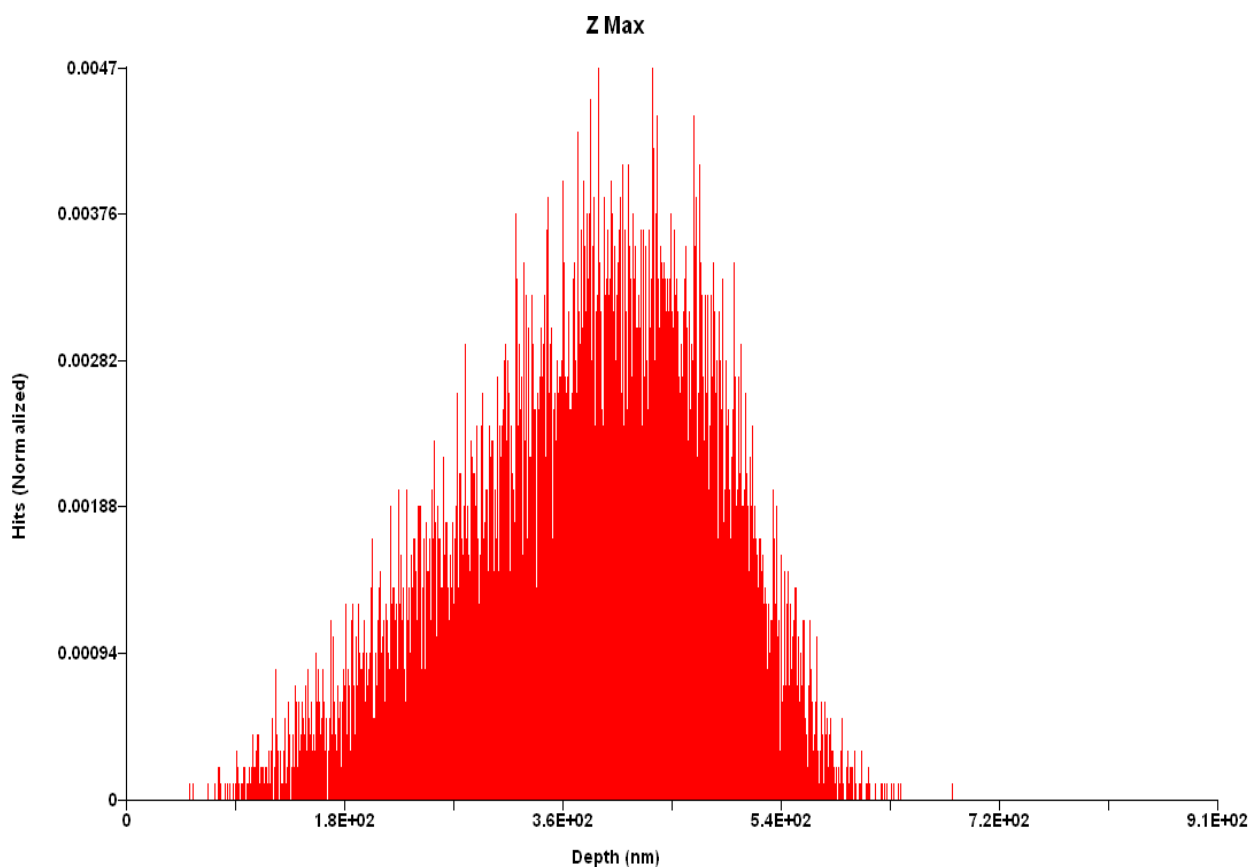


Figure III-3 : Profondeur maximale de pénétration dans l'échantillon des électrons pour 5 keV.

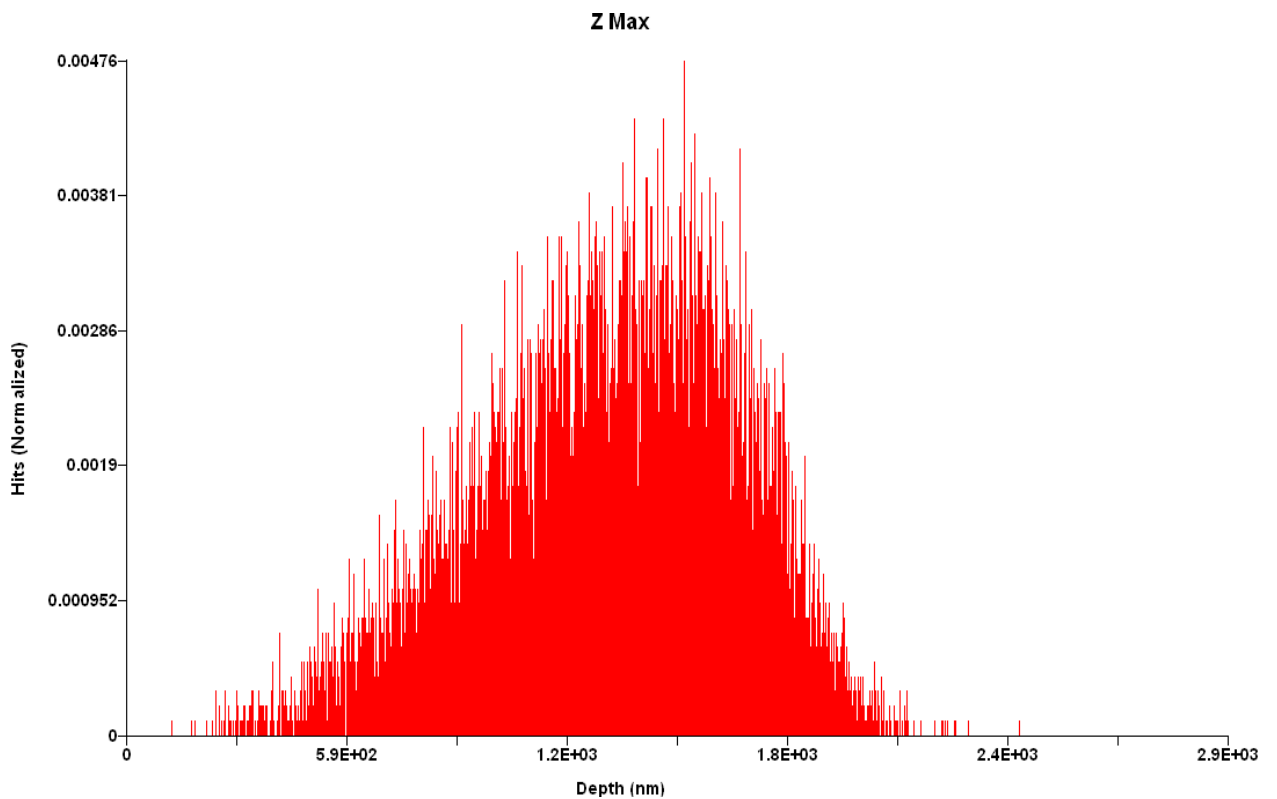


Figure III-4 : profondeur maximale de pénétration dans l'échantillon des d'électrons pour 10 keV.

III-2-1-3 Perte d'énergie par position

La figure III-5 montre la répartition en pourcentage des énergies des électrons qui bombardent la surface de l'échantillon. Dans le cas de l'énergie 5 keV, nous observons que les électrons garde plus de 90 % de leur énergie initiale jusqu'à une profondeur d'environ 93 nm soit 4.5 keV, de plus de 75% (3.75 keV) jusqu'à la profondeur d'environ 180 nm, puis plus de 50 % (2.5 keV) jusqu'à la profondeur d'environ 205 nm, et plus de 25% (1.25 Kev) jusqu'à la profondeur d'environ 352.2 nm et suivis de 10 % et 5 % (0.5 et 0.25 Kev) de leur énergie initiale aux profondeurs maximales de 469 nm et 520 nm, respectivement.

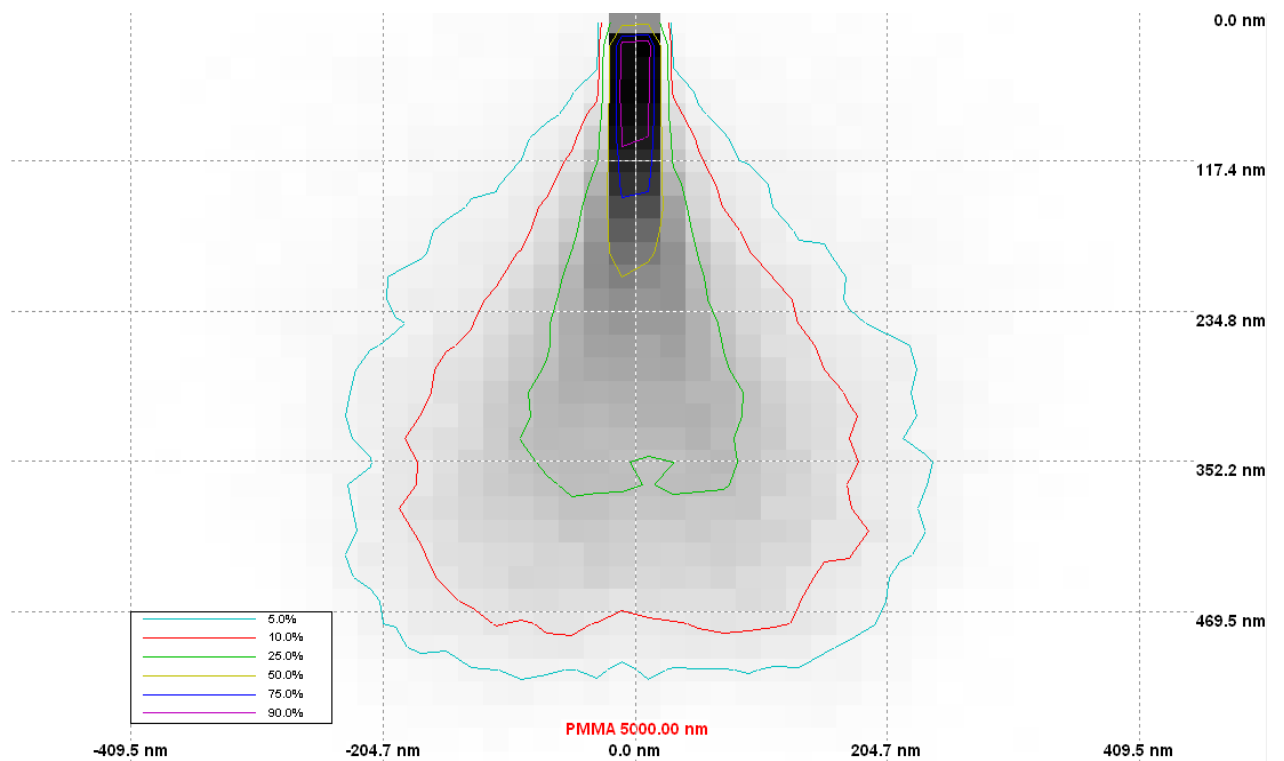


Figure III-5 : Répartition en pourcentage des énergies des électrons qui pénètre l'échantillon pour 5 keV.

La figure III-6 montre celle de 10 keV. Nous observons que les électrons garde plus de 90 % de leur énergie initiale jusqu'à une profondeur d'environ 275 nm soit (9 keV), de plus de 75% (7.5 keV) jusqu'à la profondeur d'environ 380 nm, puis plus de 50 % (5 keV) jusqu'à la profondeur d'environ 520 nm, et plus de 25% (2.5 keV) jusqu'à la profondeur d'environ 1029.8 nm et suivis de 10 % et 5 % (1 et 0.5 keV) de leur énergie initiale aux profondeurs maximales de 1545 nm et 1716 nm, respectivement.

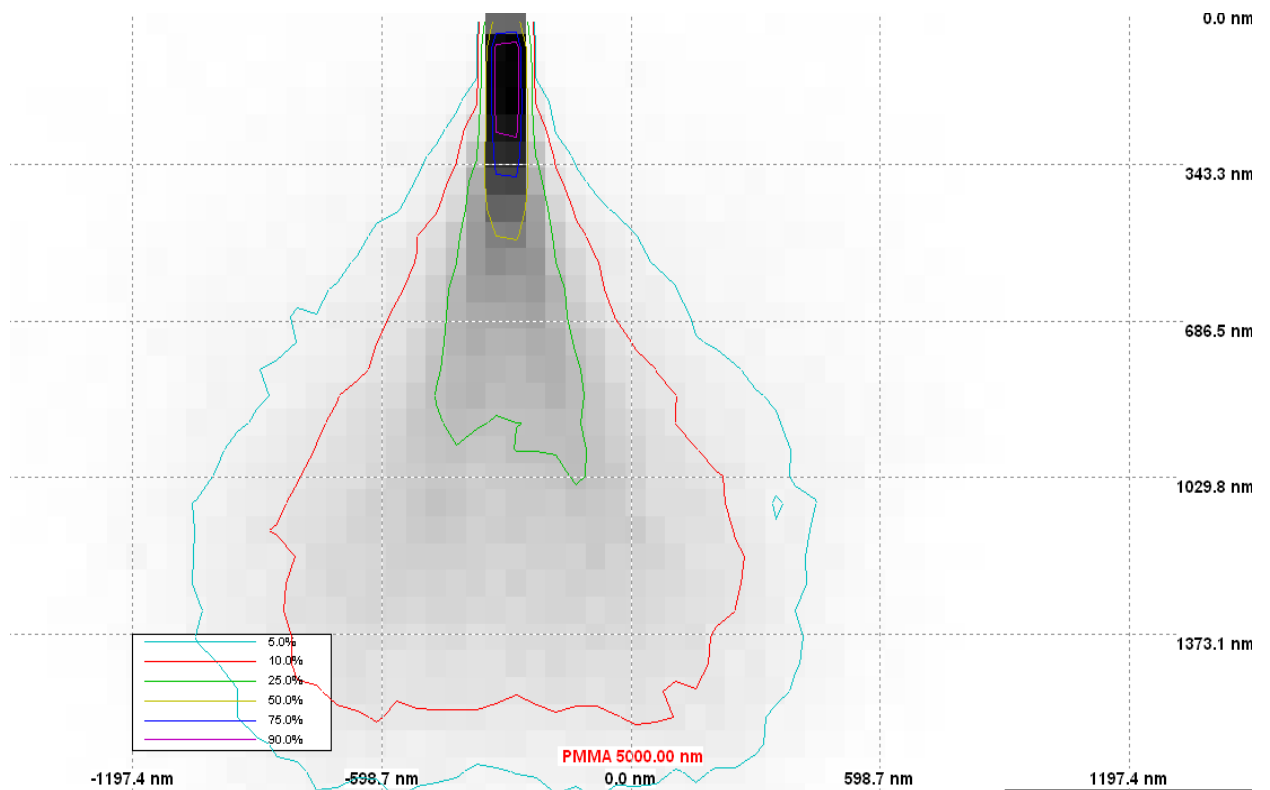


Figure III-6 : Répartition en pourcentage des énergies des électrons qui pénètre l'échantillon pour 10 keV.

III-2-1-4 Distribution radiale des rayons X de la couche K

Les figures III-7 et III-8 représentent les distributions radiales des rayons X de la couche K pour 5 keV des atomes du carbone et de l'oxygène (figures III-9 et III-10 celles de 10 keV). Ils montrent que les électrons incidents qui ont interagi avec les atomes du PMMA, ont produit des rayons X ayant pour origine l'excitation des niveaux K des atomes du carbone et de l'oxygène.

Nous remarquons que l'intensité de ces rayons X diminue de plus en plus qu'on s'éloigne de la position initiale du bombardement électronique. Nous remarquons, également, que les graphes des rayons X absorbés (en rouge) et non absorbé (en bleu) ont les mêmes allures.

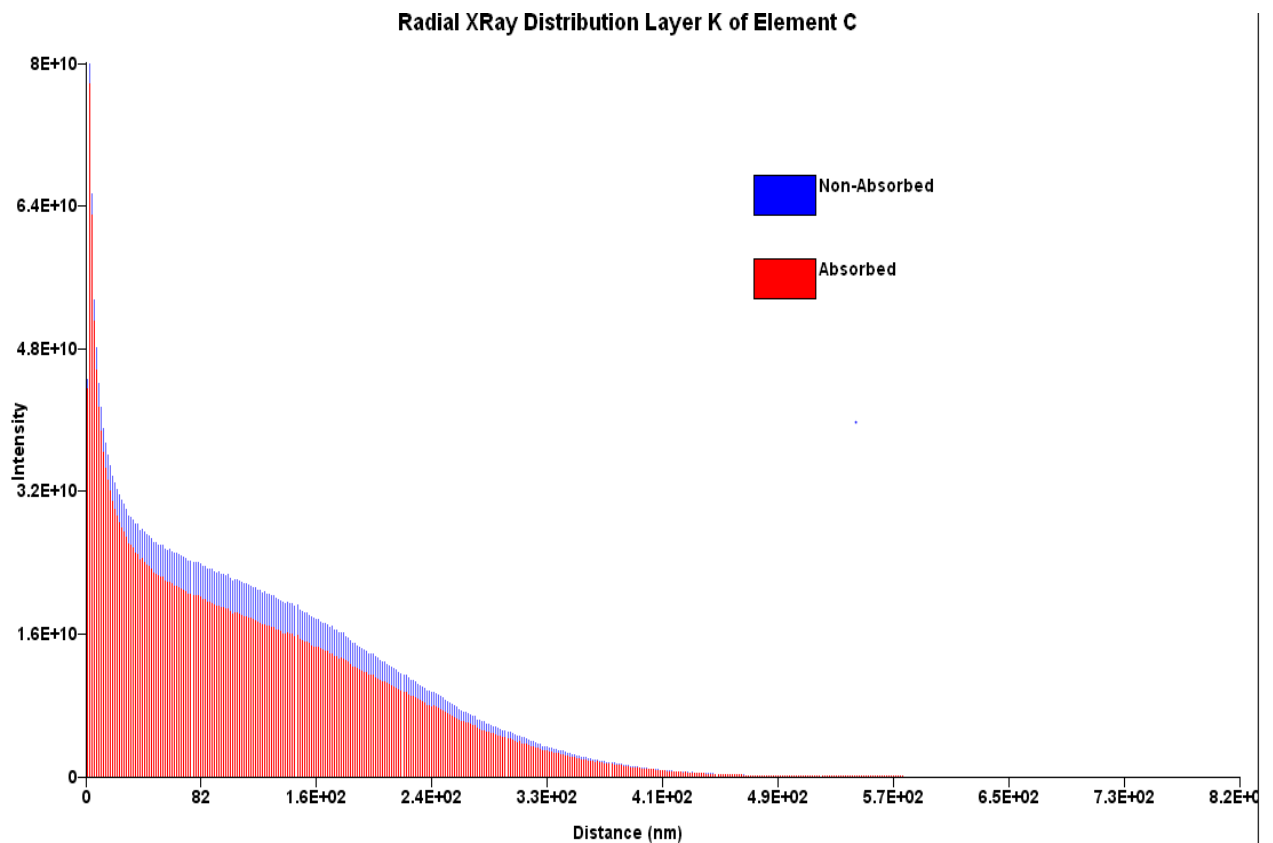


Figure III-7 : Intensités des rayons X de la couche K du carbone en fonction de la distance radiale (nm) du centre du faisceau d'électrons, simulées à 5 keV, 200 000 électrons.

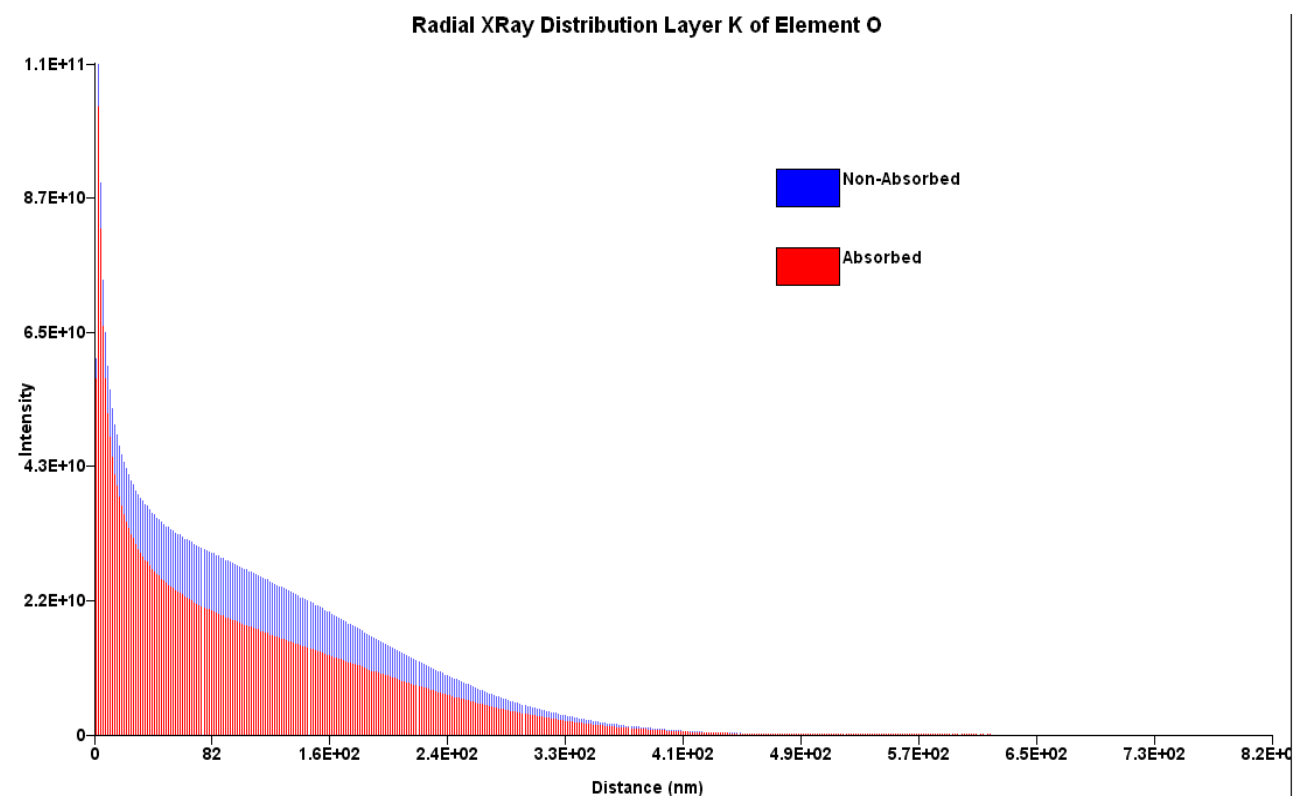


Figure III-8 : Intensités des rayons X de la couche K de l'oxygène en fonction de la distance radiale (nm) du centre du faisceau d'électrons, simulées à 5 K°eV, 200 000 électrons.

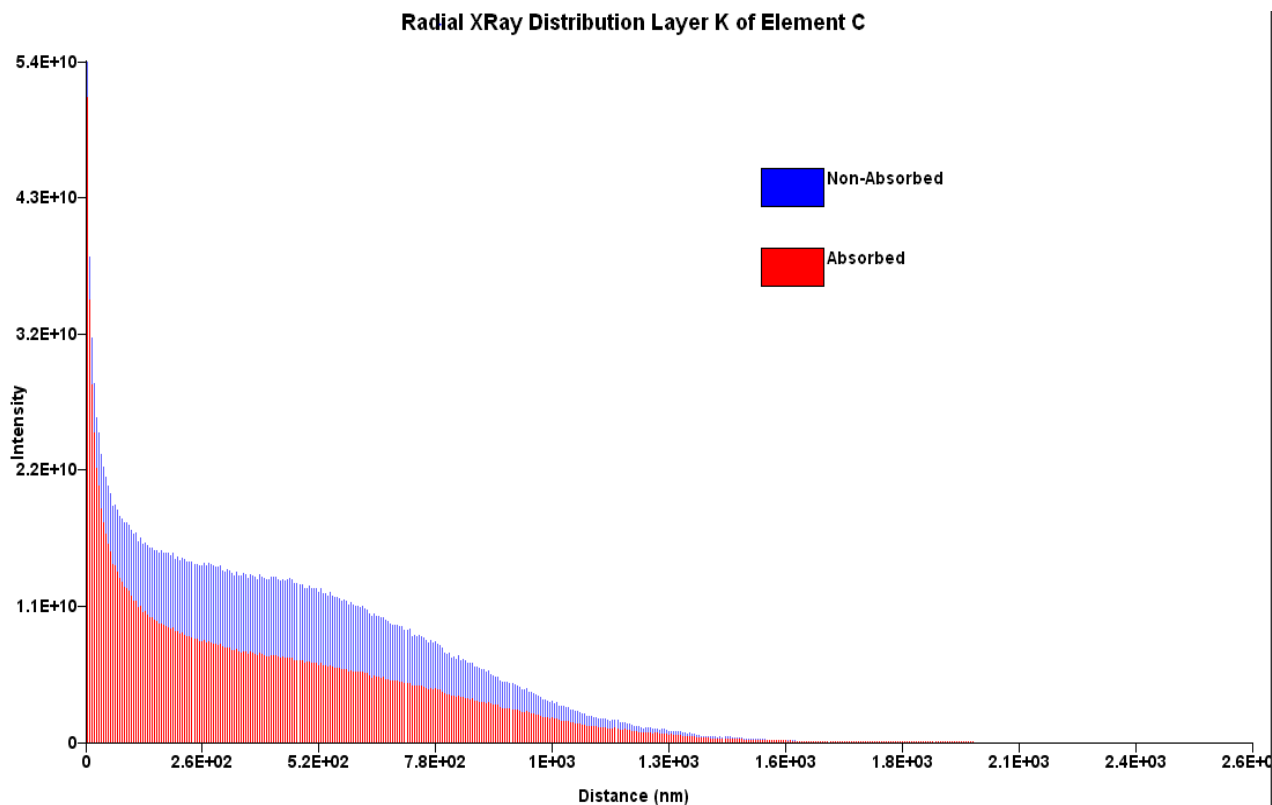


Figure III-9 : Intensités des rayons X en de la couche K de la carbone fonction de la distance radiale (nm) du centre du faisceau d'électrons, simulées à 10 keV, 200 000 électrons.

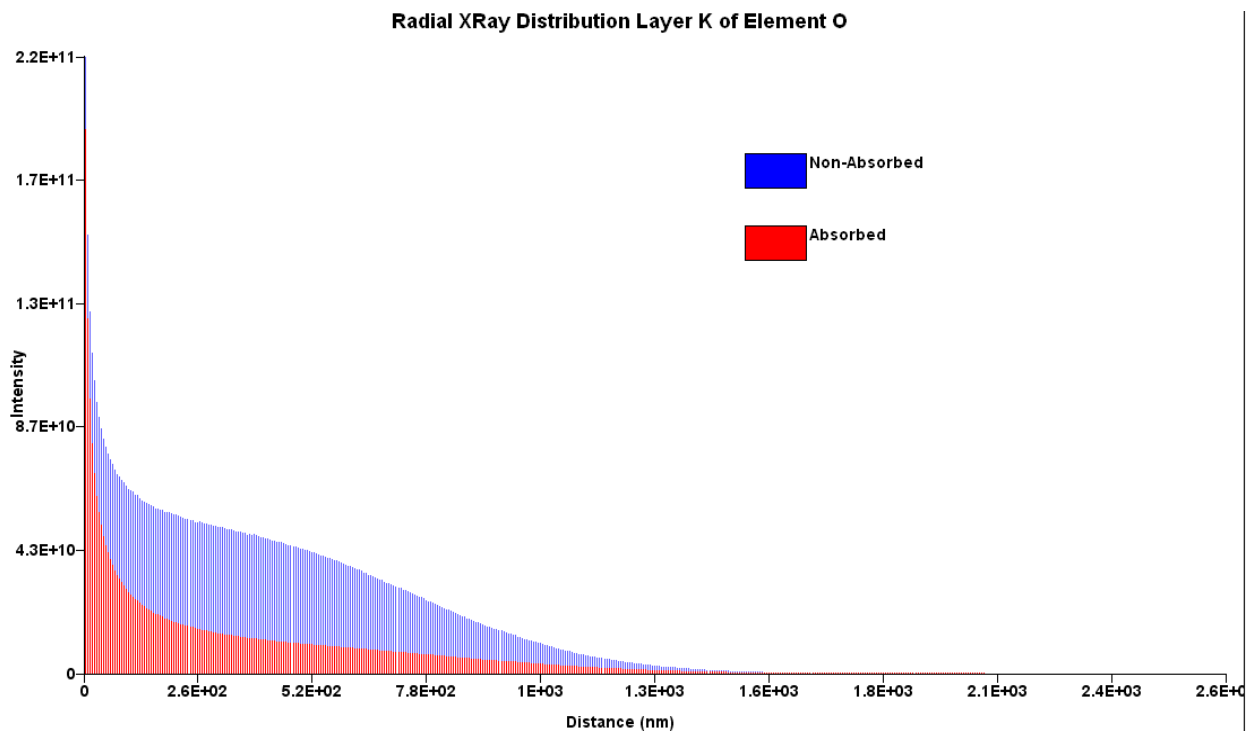


Figure III-10 : Intensités des rayons X de la couche K de l'oxygène en fonction de la distance radiale (nm) du centre du faisceau d'électrons, simulées à 10 keV, 200 000 électrons.

III-2-2 PMMA +SiO₂

Pour améliorer la stabilité du PMMA face au bombardement électronique, nous avons simulé l'ajout de la poudre du dioxyde de silicium. En utilisant la simulation Casino, nous pouvons définir la taille minimale des grains de SiO₂ nécessaire pour stopper les électrons en fonction de leur énergie initiale (1, 3, 5, 10, 20 keV). Cette taille correspond à la valeur minimale où le volume d'interaction est totalement contenu dans le grain de SiO₂ (sans débordement dans le PMMA)

III-2-2-1 Bombardement électronique par l'énergie (1 keV)

Après réalisation de plusieurs simulations, variant la taille de grain de SiO₂, dans les conditions : nombre d'électrons fixes (10000) et l'énergie des électrons (1 keV), Le logiciel CASINO nous donne les informations représentées dans le Tableau (III-1) :

Échantillon	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)	Silice (SiO ₂)	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)
l'épaisseur (nm)	5000	70	5000

Tableau III-1 : Données d'échantillon et son épaisseur

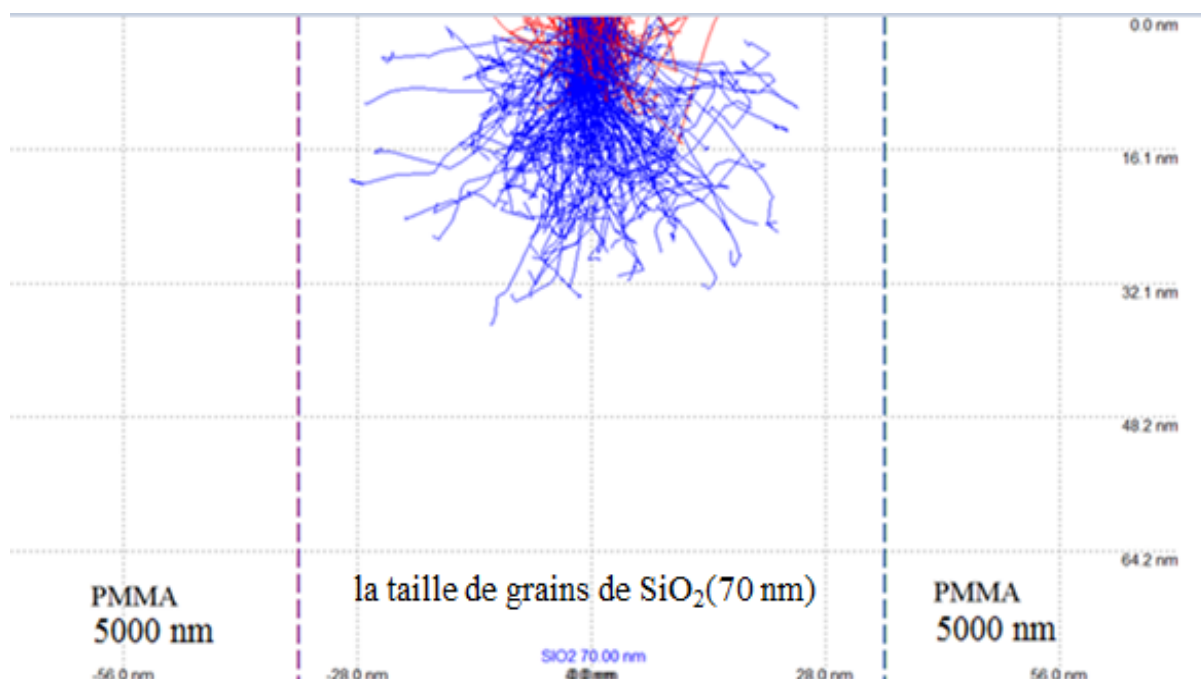


Figure III-11 : Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO₂ pour 1 keV.

III-2-2-2 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (3 keV):

Après réalisation de plusieurs simulations, variant la taille de grain de SiO₂, dans les conditions : nombre d'électrons fixes (10000) et l'énergie des électrons (3 keV), Le logiciel CASINO nous donne les informations représentées dans le Tableau (III-2) :

Échantillon	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)	Slice (SiO ₂)	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)
l'épaisseur (nm)	5000	300	5000

Tableau III-2 : Données d'échantillon et son épaisseur

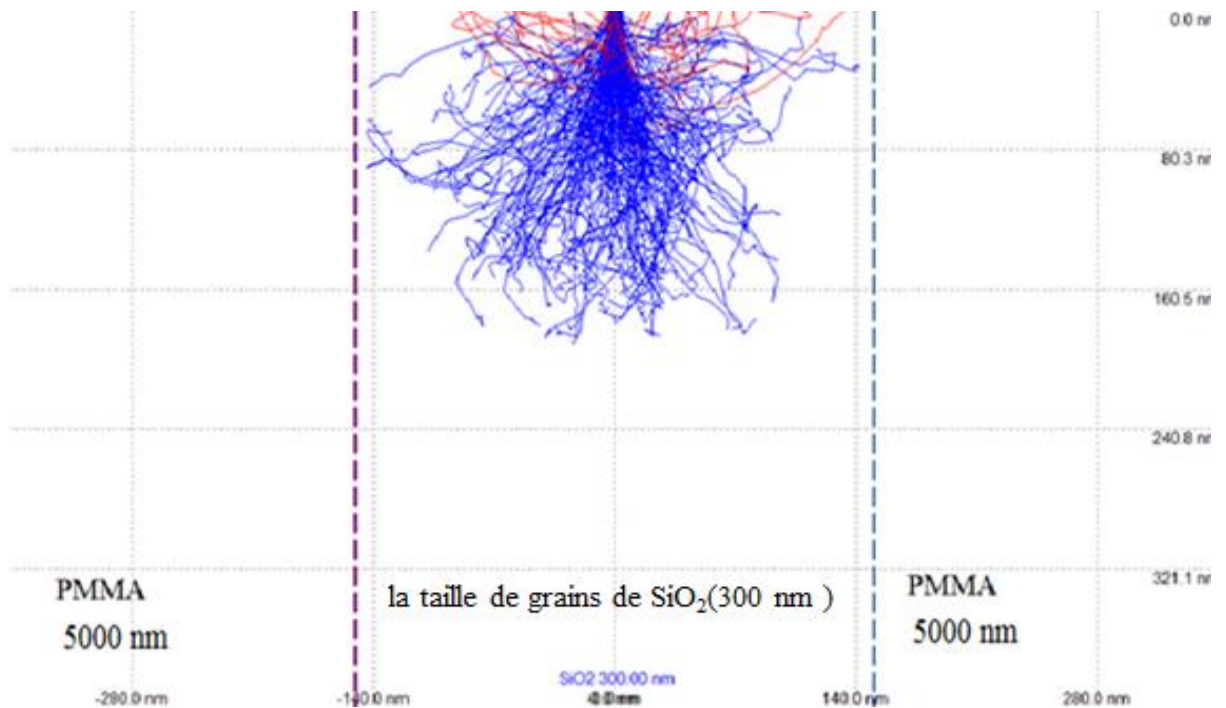


Figure III-12 : Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO₂ pour 3 keV.

III-2-2-3 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (5 keV):

Après réalisation de plusieurs simulations, variant la taille de grain de SiO₂, dans les conditions : nombre d'électrons fixes (10000) et l'énergie des électrons (5 keV), Le logiciel CASINO nous donne les informations représentées dans le Tableau (III-3) :

Échantillon	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)	Slice (SiO ₂)	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)
l'épaisseur (nm)	5000	690	5000

Tableau III-3: Données d'échantillon et son épaisseur

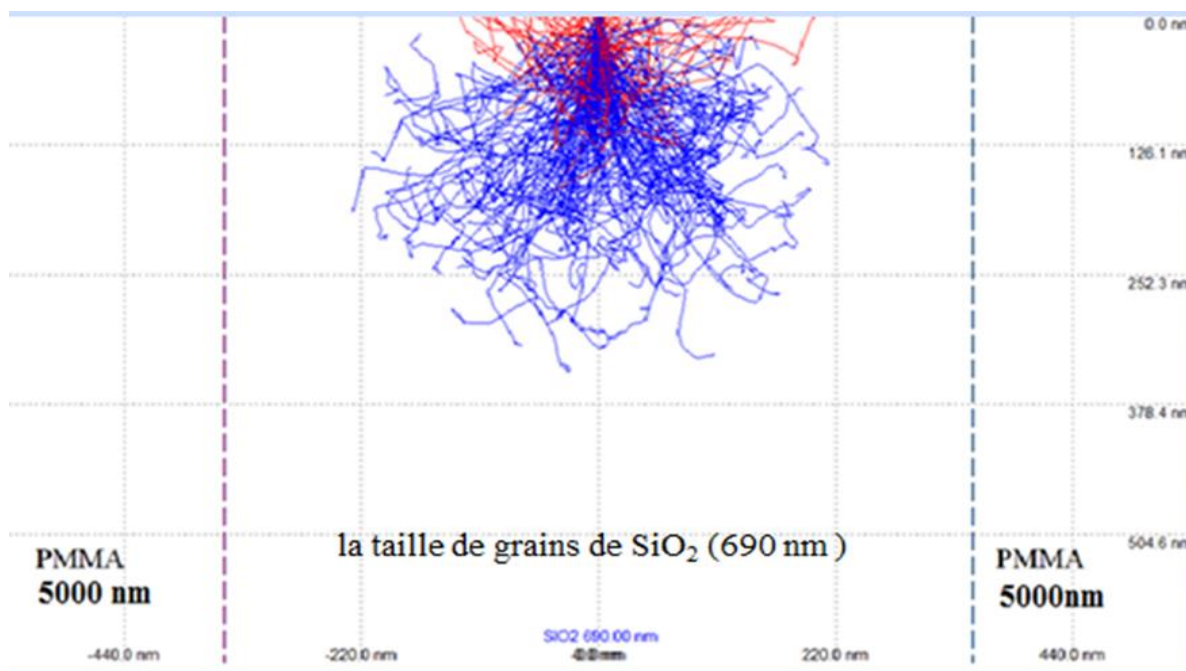


Figure III-13 : Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO₂ pour 5 keV.

III-2-2-4 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (10keV):

Après réalisation de plusieurs simulations, variant la taille de grain de SiO₂, dans les conditions : nombre d'électrons fixes (10000) et l'énergie des électrons (10 keV), Le logiciel CASINO nous donne les informations représentées dans le Tableau (III-4) :

Échantillon	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)	Slice (SiO ₂)	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)
l'épaisseur (nm)	5000	2060	5000

Tableau III-4: Données d'échantillon et son épaisseur

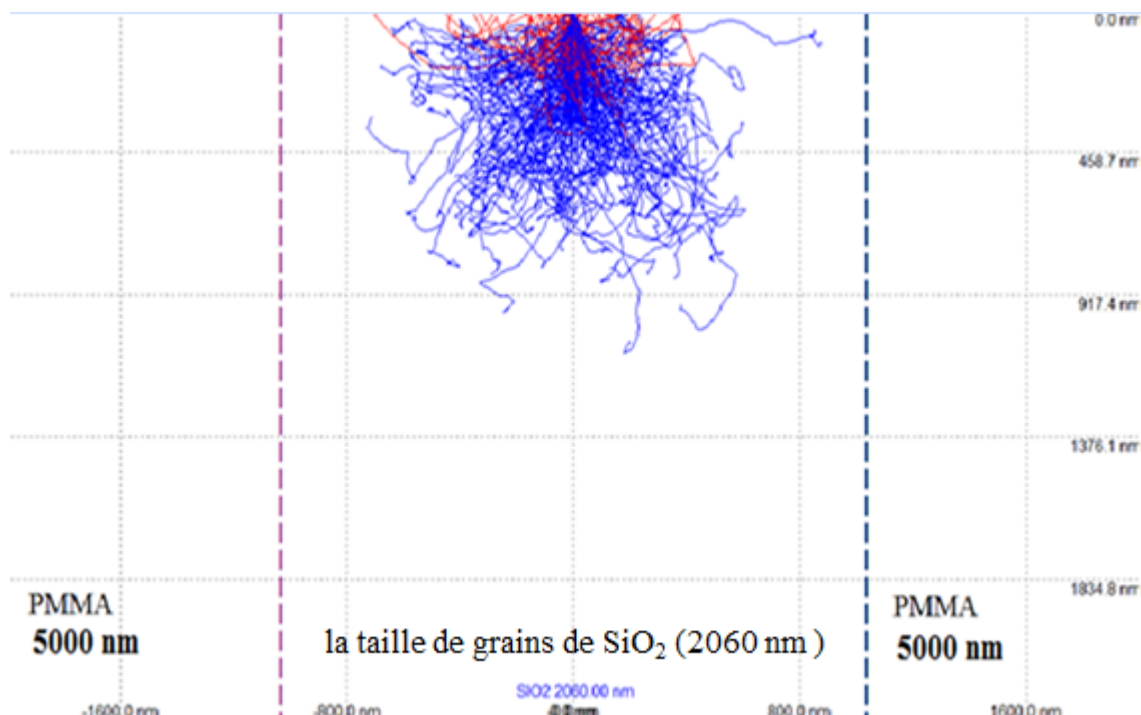


Figure III-14: Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO₂ pour 10 keV.

III-2-2-5 Bombardement électronique par l'énergie des électrons (20 keV):

Après réalisation de plusieurs simulations, variant la taille de grain de SiO₂, dans les conditions : nombre d'électrons fixes (10000) et l'énergie des électrons (20 keV), Le logiciel CASINO nous donne les informations représentées dans le Tableau (III-5) :

Échantillon	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)	Slice (SiO ₂)	PMMA (C ₅ H ₂ O ₈)
l'épaisseur (nm)	5000	7000	5000

Tableau III-5: Données d'échantillon et son épaisseur

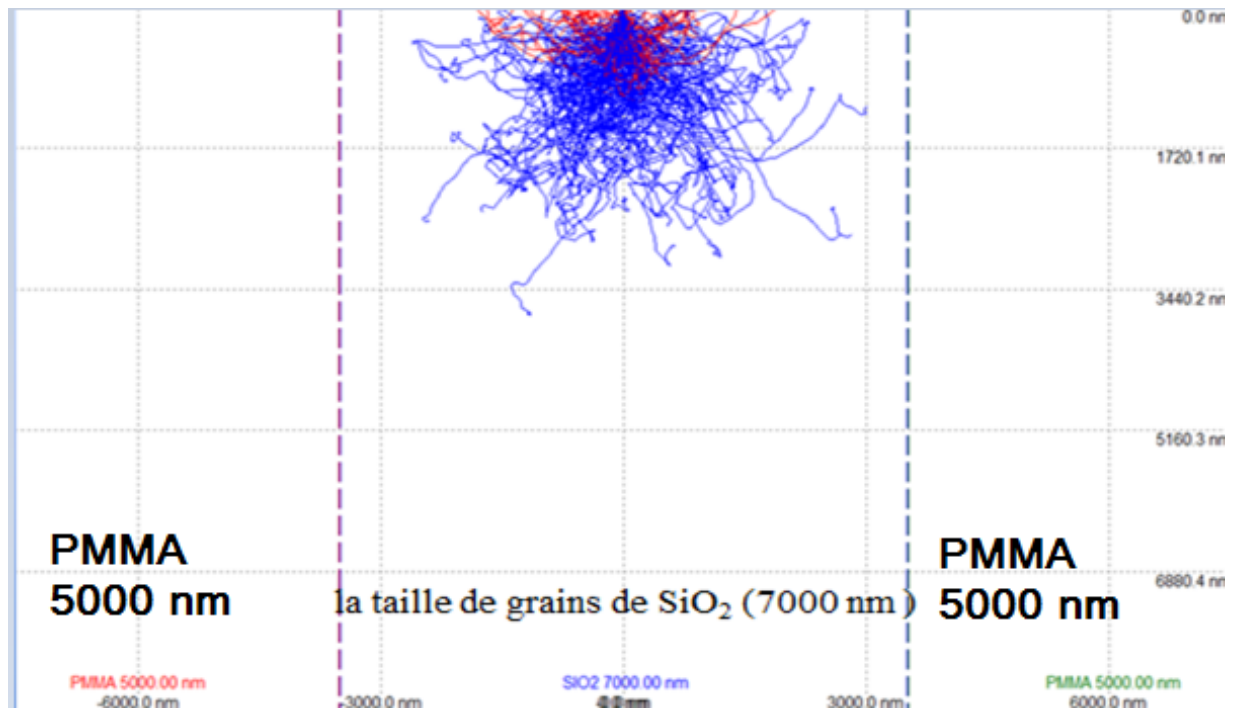


Figure III-15 : Volume d'interaction dans l'échantillon PMMA+SiO₂ pour 20 keV.

III-2-3 Tracer taille des grains de SiO₂ en fonction de l'énergie :

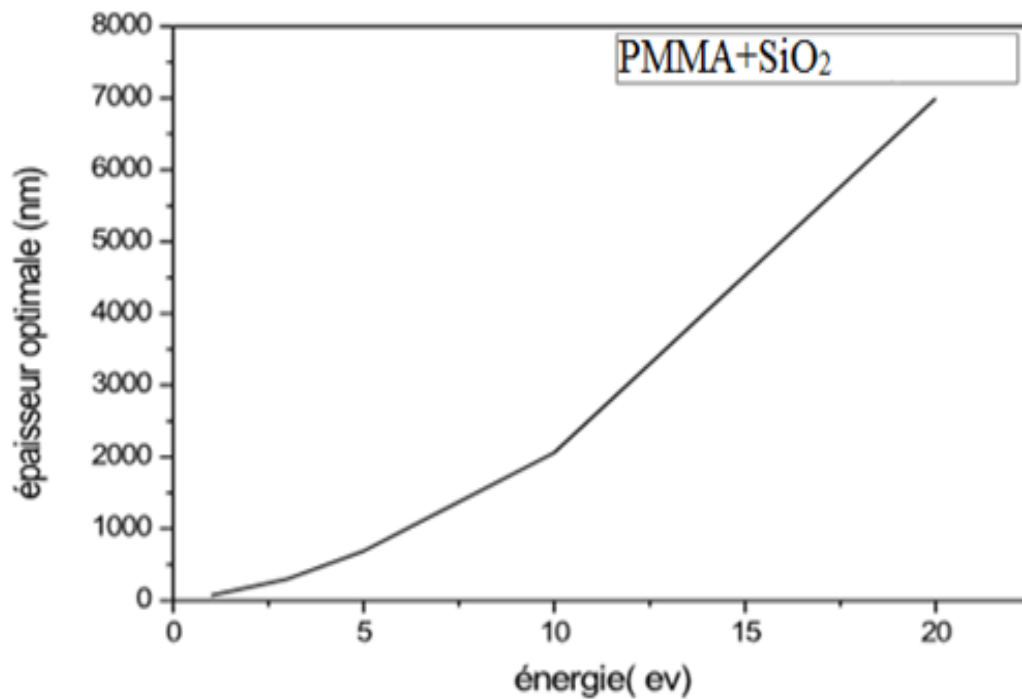


Figure III-16 : L'épaisseur optimale en fonction de l'énergie

III-3 Discussion

Les polymères sont des matériaux indispensables dans plusieurs domaines à cause de leurs propriétés, couts... Le PMMA ne fait pas l'exception, au contraire, 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 [9]. Au cours de notre travail, nous avons étudié l'effet du bombardement électronique par la simulation Casino.

Le volume d'interaction électron-PMMA nous a permis de déterminer le volume susceptible à la dégradation, qui est au minimum environ 700x600 nm pour des électrons incidents d'énergie 5 keV et environ 2000x1800 nm pour 10 keV. Ces dommages sont probablement plus prononcés au tour de la profondeur 450 nm (profondeur correspondante au nombre maximale des électrons) et au tour de la profondeur 1500 nm pour 10 keV. Nous pouvons en déduire que le composite va subir plus de dommages plus l'énergie des électrons incidents est plus importante, ce qui correspond avec les observations expérimentales [9]. Dans les deux cas (5, 10 keV), il est évident que le volume dégradé est plus important car le logiciel Casino ne fait pas des calculs concernant les électrons secondaires, qui peuvent à leur tour générer des dommages dans le matériau. On peut utiliser le même raisonnement pour tout le rayonnement électromagnétique produit.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que parmi les conséquences de cette irradiation électronique, on a, entre autres, le phénomène de radiolyse qui est caractérisé par la décomposition des molécules par la rupture des liaisons chimiques. L'étude de la répartition des électrons en fonction de leurs pertes d'énergie (figure III-5) nous montre que pour des électrons incidents d'énergie 5 keV, ils gardent jusqu'à 500 eV à une profondeur de 430 nm, intervalle de profondeur où les liaisons C–O d'énergie d'environ 533,4 eV [15] ont la probabilité de casser. Ces électrons possèdent encore jusqu'à 250 eV de leur énergie initiale à une profondeur d'environ 490 nm où les liaisons C–H et C–C d'énergie 284,6 et 285,0 eV [15], respectivement, ont la probabilité de rupture. Pour l'énergie incidente égale à 10 keV les dommages sont encore plus profonds tel que les liaisons C–O peuvent casser jusqu'à une profondeur d'environ 1716 nm et les liaisons C–H et C–C se rompent probablement dans tout le volume d'interaction.

L'intérêt de l'ajout de la silice sous forme de poudre au PMMA pour former un composite est d'améliorer sa stabilité sous irradiation électronique. Le logiciel Casino nous a

permis d'estimer la taille minimale des grains de SiO₂ qui permet de contenir les électrons incidents en fonction de leurs énergies initiales. Cette taille, comme le montre le tableau III1, tableau III-5 augmente avec l'énergie, et passe de 70 nm pour 1 keV à 7000 nm pour 20 keV.

III-4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'utilisation de la simulation de Casino nous a permis d'étudier et d'évaluer l'interaction électron-PMMA à partir des moyens que nous offre ce logiciel (volume d'interaction, profil des électrons en profondeur...) et de voir son évolution en fonction de l'énergie incidente (5, 10 keV). Les calculs réalisés sur la taille des grains de SiO₂ nous a permis, également, d'optimiser la valeur minimale nécessaire pour stopper les électrons en fonction de leurs énergies initiales.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié par simulation, la stabilité du composite PMMA /SiO₂ face à l'irradiation électronique. Sachant que l'ajout de charges au polymère est une solution qu'on utilise déjà pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques. Nous nous sommes appuyés dans ce mémoire sur le logiciel Casino pour réaliser cette étude car nous avons trouvé une utilisation adaptée à notre problème et facile d'utilisation.

Le premier objectif de ce mémoire était de connaître en détail les caractéristiques de l'interaction électron-PMMA. Cette étude est basée sur l'analyse des volumes d'interaction, le profil en profondeur des électrons et la perte d'énergie par position, qui nous a permis d'apprécier l'étendue des dégâts probables subit par le polymère en fonction de l'énergie initiale des électrons (5, 10 keV).

Le second objectif était d'optimiser la taille de grains de SiO₂ afin de trouver la valeur qui permet aux grains de contenir tout le volume d'interaction et protéger le PMMA. Nous avons réalisé cette étude dans un intervalle d'énergie de 1 à 20 keV (intervalle d'énergie de travail pour une MEB).

Ce travail soulève un certain nombre de points à développer dans un futur proche. Nous nous avons étudié la stabilité du composite PMMA/ SiO₂ en jouant sur la taille de grains de la poudre de la silice. Il est intéressant d'étudier l'effet de la dose du rayonnement électronique qui est un facteur primordial sur la dégradation [9]. Le logiciel Casino v2.51 ne possède pas cette option. Pour cela, il faut chercher d'autre logiciel capable de réaliser cette étude ou l'effectuer expérimentalement par microscopie électronique.

Références bibliographiques

- [1] L. Youcef. Etude de la stabilité et de la dégradation de polymères et mélanges de polymères à base de styrène. Thèse de doctorat. Université Mohamed khider –Biskra. (2015).
- [2] B. Dusica .Stojanovic et al. Transparent PMMA/silice nano composite containing silice nanoparticules coation nder supercritique conditions. Progress in Organique Coatings 76(2013) 626-631.
- [3] M. Salami-Kalajahi. A study on the properties of PMMA/silica nanocomposites prepared via RAFT polymerization. J Polym Res (2012) 19:9793
- [4] D. Dominique .CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. Scanning vol. 29, 92–101 (2007) Wiley Periodicals, Inc.
- [5] Guemaz. Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes. Magister. L'Université Ferhat Abbas Sétif (05/2012).
- [6] M. Ben Nejman. Les additifs et les adjuvants. Sciences des matériaux plastiques. Thèse de doctorat. L'Université Ferhat Abbas Sétif(2012)
- [7]G. Champétier, Comportement thermique des polymères synthétiques, 1972, Masson et c^h Paris.
- [8] A. Zoukel. Étude des phénomènes d'interaction faisceau d'électrons-gaz-matière dans un MEB à pression variable : Applications aux matériaux composites (polymères, Céramiques et métaux. Thèse de doctorat. L'Université de lille1. Décembre 2013.
- [9] R.F. Egerton, P. Li, M. Malec. Dommages causés par les radiations dans le TEM et le SEM article. Département de physique, Faculté des sciences, Université de l'Alberta (2004).
- [10] D. Drouin., Gauvin, R, Joy(1994) Computation of angles of collisions from partial Elastic Mott Cross-sections, Scanning, vol 16, n°2,67-77

[11] D. Drouin, Hoving, P., Gauvin, R, (1997) CASINO: A new era of monte carlo in languagor for electron beam interaction - Part II: Tabulated values of motte cross section. Scaing, vol 19, no. 1 20-28

[12] D. Drouin. Couture, A.R, Gauvin, R., Horny P. (2001) CASINO V2: A fast en easy -use -tool for scanning electron microscope users. Scanning, Vol 23 2, p, 93-94

[13] N. Bettou, Application de la méthode de monte carlo à l'étude de l'interaction rayonnement-matière codes trim et casino, Mémoire du projet de fin d'études pour l'obtention de diplôme, université de khemis miliana (2016)

[14] S. Québec .Validation d'un modèle de simulation d'imagerie par microscopie électronique à balayage par l'étude d'hétéro structures semi- conductrices très haute résolution. Mémoire. L'Université de Sherbrooke (canada). (mai 2004)

[15] J.L. Droulas et al. in situ" xps investigation of polymers metallized by evaporation. Metallized Plastics 3: Fundamental and Applied Aspects Edited by K.L. Mittal, Plenum Press. New York, 1992.

ملخص:

تحل البوليمرات منذ اكتشافها محل المزيد من المواد الأخرى (المعادن والزجاج والخشب ...) بسبب كلفتها المنخفضة وتشكيلها السهل نسبياً.

من أجل تقييم ثبات المركب PMMA / SiO₂ الخاضع لإشعاع الإلكترونات ، توجهنا الى محاكاة الكازينو لسرعته في الحساب وسهولة استخدامه.

سمحت لنا نتائج المحاكاة بتحديد حجم التفاعل إلكترون - PMMA وتوزيع الإلكترونات كدالة للعمق بدلالة طاقتها الأولية (5 كيلو إلكترون فولط) ، مما سمح لنا بتقييم الحجم المحتمل للضرر بسبب الإلكترونات. لقد تمكنا أيضاً من تحديد أحجام الحبات المثالية للسيلييس لكل طاقة (1 ، 3 ، 5 ، 10 ، 20 كيلو إلكترون فولط) لتحسين استقرار المركب.

الكلمات المفتاحية: تشعيع / بولي ميثيل ميثاكريلات / كازينو / التفاعل / السيلييس/التدهور

Résumé:

Les polymères depuis leur découverte remplacent de plus en plus les autres matériaux (métal, verre, bois...) à cause de leur faible cout et la mise en forme relativement plus facile.

Dans le but d'évaluer la stabilité du composite PMMA/ SiO₂ face à l'irradiation électronique, nous nous sommes orienté vers la simulation Casino pour sa rapidité de calcul et sa simplicité d'utilisation.

Les résultats de la simulation nous ont permis de définir le volume d'interaction électron-PMMA et le profil en profondeur des électrons en fonction de leur énergie initiale (5, 10 keV), qui nous ont permis d'apprécier le volume susceptible au dommage par les électrons. Nous avons pu également déterminer les tailles optimisées de grains de silice par énergie (1, 3, 5, 10, 20 keV) pour améliorer la stabilité du composite.

Les mots clés: L'irradiation / PMMA /CASINO /interaction /silice/dégradation

Abstract:

Polymers since their discovery replace more and more other materials (metal, glass, wood ...) because of their low cost and relatively easier formatting.

In order to evaluate the stability of the PMMA / SiO₂ composite under electron irradiation, we have moved towards Casino simulation for its speed of calculation and its ease of use.

The results of the simulation allowed us to define the electron-PMMA interaction volume and the depth profile of the electrons as a function of their initial energy (5 keV), which allowed us to assess the volume likely to be damaged by the electrons. We have also been able to determine optimized grain sizes of silica per energy (1, 3, 5, 10, 20 keV) to improve the stability of the composite.

Key words: Irradiation / PMMA / CASINO / interaction / silica/ degradation