

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 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 :

Khacha Aicha

THEME

Etude de la stabilité du composite PMMA / TiO₂ sous l'irradiation électronique

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

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

Année Universitaire 2018- 2019

Remercement

Je remercie surtout Allah le Tout-Puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à bien ce travail. Et je remercie mes parents.

Tout d'abord, je voudrais exprimer mes plus sincères remerciements à mon mentor M. BENARROUDJ Abdelkrim, pour ses conseils sur le traitement de mon sujet de mémoire, la rigueur qui a guidé sa supervision et les longs moments passés pour corriger le mémoire, qui ont été vraiment appréciés.

Mes chaleureuses salutations à M. ZOUKE Abdelhalim, qui m'a fait l'honneur d'e proposer mon sujet de mémoire et j'exprimé ma gratitude pour la clarté de ses plans.

Je suis reconnaissant à M.NOURI Abdallah. Parce qu'il préside le jury de ce mémoire. Je voudrais exprimer ma gratitude à M.REDJAM Fathi et à M.SEFFAI Djamal pour leur consentement à être des réviseurs 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 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
KHACHA Ali

Ma mère, KHACHA Zana, 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 sœurs: Tourkia, Nadia, Mohamed, Naoual, et Radia, ma petite Wodjan et à toute ma famille khacha

*Mes amis du monde entier qui m'ont encouragé :
Soumia, Khaoula, Hadjer, Anfal, Iman, Souad,
Fatima, Karima, Sara, Aicha, Maria*

À tous les étudiants de la classe 2018/2019

*À toutes mes amies des deux options: sciences de la
matière physique et chimie*

...Aicha ...

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I: Les polymères	
I.1. Introduction.....	04
I.2. Définition du polymère	04
I.3.Polymérisation.....	04
I.4.Classification des polymères.....	05
I.4.1. Polymères synthétiques.....	05
I.5. Les poly méthacrylate de méthyle.....	07
I.5.1.Structure.....	07
I.5.2.Propriétés.....	08
I.5.3.Comportement thermique	08
I.5.4.Dégradation thermique.....	08
I.5.5.Photo dégradation par radiolyse ou irradiation.....	09
I.6. Dommages d'irradiation électronique	09
I.6.1 Diffusion élastique électron-noyau.....	10
I.6.1.1. Pulvérisation par faisceau d'électrons.....	10
I.6.1.2.Charge électrostatique.....	10
I.6.2. Diffusion inélastique électron-noyau.....	11
I.6.2.1. Radiolyse de matières organique.....	11
I.6.2.2. Contamination par des hydrocarbures.....	12
I.7.Les additifs et Les adjuvants.....	13
I.7.1. Les additifs.....	13
I.7.2. Les adjuvants.....	13
I.8. Conclusion.....	13
Chapitre II: logiciel Casino	
II .1. Introduction :	15
II .2. Méthode de Monté Carlo.....	15
II.2.1. Principe de la méthode:	15
II.2.2. Calcul d'intégrale par la méthode de Monte Carlo:	16
II.2.2.1. Calculer l'intégration en fonction des attentes:	16

II.2.2.2. Simulation des trajectoires électroniques par la méthode de Monte Carlo:	16
II.3. Logiciel casino.....	17
II.3.1. Principe du mode opératoire.....	18
II.4. Protocole de simulation :	21
II.4.1. Introduction :	21
II.4.2. L'échantillon :.....	21
II.4.2.1. PMMA pur	21
II.5. Conclusion :	22
Chapitre III : Résultats et Discussion	
III.1.Introduction :	24
III.2. Résultats:	24
III.2.1. PMMA pur:	24
III.2.1.1. Volume d'interaction:	24
III.2.1.2. Distribution des électrons en profondeur :.....	25
III.2.1.3. Perte d'énergie par position	26
III.2.1.4. Distribution radiale des rayons X de la couche K	26
III.2.2. PMMA + TiO ₂	28
III.2.2.1. Volume d'interaction	28
III.2.2.2. Détermination de la taille de grain minimale de TiO ₂	28
III.3. Discussion.....	32
III.4.Concluion	33
Conclusion générale.....	35

Liste de figures et tableaux

Les Figures :

Chapitre I :

Figure I.1 : Les différentes classes des polymères	5
Figure I.2 : Schéma de la chaîne d'un polymère linéaire.	6
Figure I.3 : Schéma schématique d'un polymère tridimensionnel.....	6
Figure I.4 : Composition chimique du PMMA.	7
Figure I.5 : Classification des dommages par rayonnement en fonction du type d'électron diffusion et en fonction des effets produits dans un spécimen.	9

Chapitre II :

Figure II.1 : Représentation d'une étape d'une trajectoire électronique dans un solide.	16
Figure II.2 : (a) donnée Pmma (b) donnée de TiO_2 (c) réponse du code casino(d) introduction des données en énergie et distance de scan.de l'angle d'incidence du faisceau des électrons.	20
Figure II.3 : Conditions de simulation pour le PMMA pur.	21
Figure II.4 : Condition de simulation de l'échantillon PMMA + TiO_2	21

Chapitre III

Figure III.1 : Trajectoires électroniques simulées par le logiciel CASINO V2.51 (Echantillon : PMMA, énergie du faisceau d'électron : 5 keV, nombre de trajectoires d'électrons affichés : 2000).....	25
Figure III.2 : Distribution des électrons en fonction de la profondeur atteinte dans le PMMA pur (énergie du faisceau d'électron : 5 keV, nombre de trajectoires d'électrons simulées : 10000)..	25
Figure III.3 : Montre la répartition en pourcentage des énergies des électrons qui bombardent la surface de l'échantillon lorsqu'ils se produisent naturellement.....	26
Figure III.4 : Intensités absorbée et non absorbée des rayons X émis par les atomes de carbone dans l'échantillon PMMA en fonction de distance (nm) par rapport à la position du bombardement électronique (énergie initiale : 5 keV).	27
Figure III.5 : Intensités absorbée et non absorbée des rayons X émis par les atomes d'oxygène dans l'échantillon PMMA en fonction de distance (nm) par rapport à la position du bombardement électronique (énergie initiale : 5 keV).	27

Figure III.6 : Volume d'interaction simulé par le logiciel CASINO V2.51 (Echantillon : PMMA + TiO ₂ , énergie du faisceau d'électrons : 5 keV, nombre de trajectoires d'électrons affichés : 5000).....	29
Figure III.7 : Volume d'interaction simulé par le logiciel CASINO V2.51 (Echantillon : PMMA/TiO ₂ (250nm)/PMMA, énergie du faisceau d'électrons : 5 keV, nombre de trajectoires d'électrons affichés : 5000).....	30
Figure III.8 : Graphe représentant la distribution radiale des rayons X de la couche K du carbone (Echantillon : PMMA/TiO ₂ (250nm)/PMMA, énergie du faisceau d'électrons : 5 keV, nombre de d'électrons : 10000).....	30
Figure III.9 : L'épaisseur optimale en fonction de l'énergie	31

Les tableaux:

Chapitre I :

Tableau I.1 : Dose critique DC; pour la destruction du schéma de diffraction électronique de matériaux aliphatiques et aromatiques sélectionné.....	12
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 : D'épaisseurs optimales pour chaque énergie.....	31
--	----

Liste de symbole

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
β	position du groupement fonctionnel
Z	numéro atomique
A	nombre de masse
E_0	l'énergie incidente
E_s	énergie de sublimation par atome
S	Le taux de pulvérisation
J/e	la densité du courant insident en électrons/cm ² /s
η	coefficient de rétrodiffusion
$\delta(\epsilon)$	Le rendement
Vs	le potentiel surfassique
Rs	une résistance électrique
I	le courant négatif
$\delta(Vs)$	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
N_A	le nombre d'Avogadro
J_j	le potentiel moyen d'ionisation
K_j	une variable dépendante seulement du numéro Z _j

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber ou encore Henri Braconnot au début du XIXe

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-Est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse. Siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels. [1]

Les polymères sont également sujets à de nombreuses modifications. L'introduction de radiations dans la matrice polymère pose un problème. En effet, la présence de rayonnements dans un matériau modifie ses propriétés (mécaniques, thermiques, électriques, optiques ...).

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère très apprécié pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable (92 % de transmission lumineuse) dans le visible 380 à 780 nm, ce qui lui a permis de dominer dans les domaines des appareils optique et également dans d'autres domaines de la vie courante. Mais, ses mauvaises propriétés mécaniques, entre autre, sa faible résistance à l'abrasion limitent sa durabilité et son utilisation dans les conditions extrêmes. [2]

Les composites PMMA/TiO₂ sont très utilisés pour les bases dentaires. Car l'incorporation de l'oxyde de titane dans le PMMA améliore ses propriétés thermiques et mécaniques, en plus de son comportement antimicrobien. [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 du dioxyde de titane 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 adapter 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]

Pour répondre à la problématique posée précédemment. Ce mémoire, en plus de l'introduction et de la conclusion générale, est réparti en trois Chapitres:

Le premier chapitre contient des concepts généraux sur les polymères, la polymérisation, les types, la classification, définition de PMMA. En plus, ce chapitre décrit l'interaction électron-matière et dommages résultants.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode de simulation choisie à savoir : la simulation par le logiciel Casino, ainsi, que les conditions liés à l'échantillon et le protocole de simulation.

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

Chapitre I: les polymers

I.1. Introduction:

Notre travail consiste à étudier l'effet des électrons sur les polymères. Ainsi, il nous a paru nécessaire de commencer, dans ce chapitre, par définir le polymère (polymérisation, classification, mécanisme de dégradation des polymères...), expliquer quelques propriétés du polyméthacrylate de méthyle qui consiste le polymère choisi pour ce mémoire, et en fin, présenter les différents types de dégâts de l'irradiation électronique.

I.2. Définition du polymère :

On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées **monomères** (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un **monomère** est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres Monomères pour donner un polymère.

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère [5].

I.3. Polymérisation :

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des Macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre le groupement Fonctionnels réactifs des monomères.

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (Souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la Formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de Monomère [5] :



Où A^* est le centre actif, M est le monomère et n est le nombre de monomère.

I.4. 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 (figure I.1) [6].

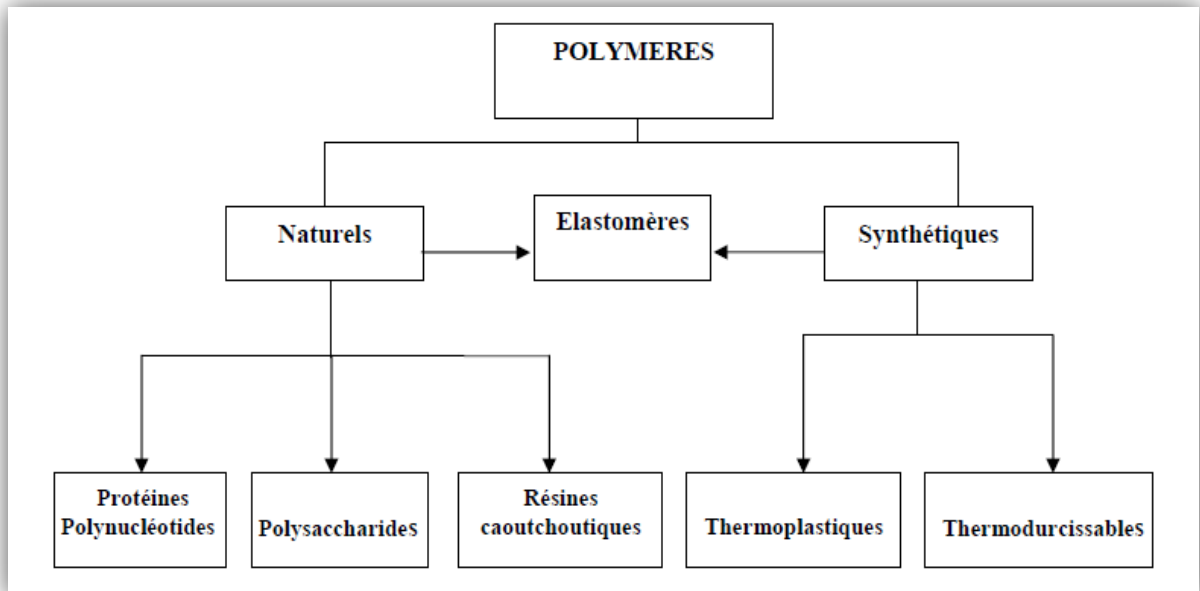


Figure I.1: Les différentes classes des polymères

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 [6].

I.4.1. 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 [6].

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 [6].

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 [6].

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 [6].

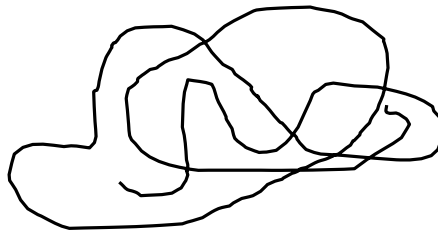


Figure I.2 : Schéma de la chaîne d'un polymère linéaire.

.Les polymères réticulés (les polymères tridimensionnels) :

Dans ce cas, la macromolécule occupe un volume dont toutes les dimensions sont du même ordre de grandeur [6].

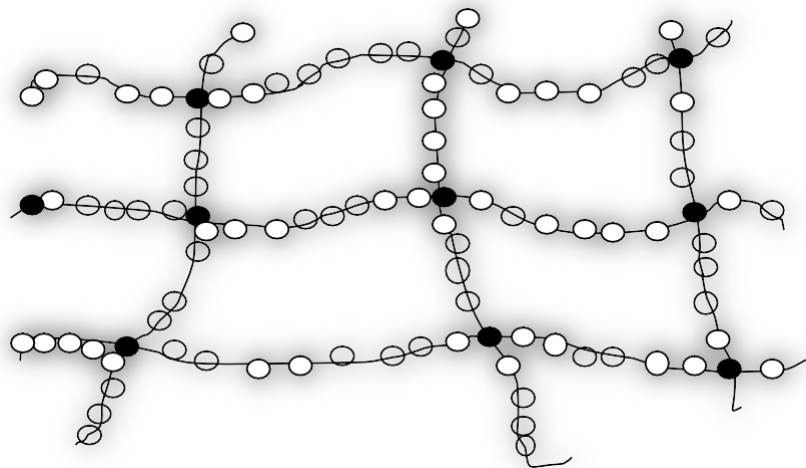


Figure I.3 : Schéma schématique d'un polymère tridimensionnel

I.5. Les polyméthacrylate de méthyle:

Nous avons choisi le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pour ses nombreuses propriétés utiles. La transmission lumineuse peut être la caractéristique la plus commune. Les caractéristiques typiques du PMMA permettent à 92% de la lumière de le traverser, ce qui est plus que du verre ou du plastique. Cette clarté exceptionnelle permet l'utilisation du PMMA dans de nombreuses applications visuelles et applications connexes.

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) appelé Plexiglas par la compagnie chimique Rohm and Haas est un polymère thermoplastique. Le PMMA est obtenu par polymérisation radicalaire. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faibles de type hydrogène. La température de transition vitreuse du PMMA se situe entre 105 et 130°C, et la transition se situe vers les 20°C. Le PMMA est un Matériau qui présente une excellente transparence. Le PMMA est un polymère très répandu qui a fait l'objet de nombreuses études ce qui en fait un polymère modèle [7].

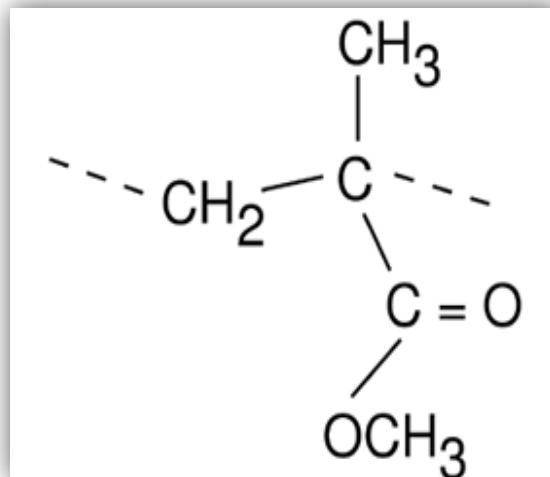


Figure I.4 : Composition chimique du PMMA.

I.5.1. Structure:

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

Type I : il est obtenu par polymérisation radicalaire à basse température et par polymérisation anionique à 70°C.

Type II : il est obtenu par polymérisation anionique à 60 °C. C'est la forme isostatique.

Type III : on l'obtient par polymérisation anionique en milieu éther à -65 °C ou dans le toluène contenant de l'éther ou du dioxane à -70°C. Le polymère peut être cristallisé par la technique du gonflement. Il s'agit d'un polymère stereobloc dont la structure comporte alternativement des séquences isotactique et syniotactique [8].

I.5.2. Propriétés :

Le polymère à tactique à 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 [8].

I.5.3. 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 $+150^{\circ}\text{C}$ laissent supposer une température de relaxation due au groupement —COOCH_3 au voisinage de -267°C , -269°C .

La mesure par résonance magnétique nucléaire des temps de relaxation 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—CH_3 .

Vers 0°C : cette relaxation serait apportée en partie par le groupement méthyle 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 isotactique fond à 160°C .

Le polymère syndiotactique fond à 200°C [8].

I.5.4. Dégradation thermique :

Sous l'action de la chaleur, le polymère se dégrade à partir de 200°C . La pyrolyse conduit à une conversion quantitative du polymère en monomère. La dépolymérisation se produit à partir des bouts de chaînes ; la masse moléculaire commence à décroître lentement quand la volatilisation se produit. Cependant, toutes les chaînes ne sont pas également sensibles :

1° les chaînes avec insaturation (résultant d'un arrêt de la réaction de propagation par disproportionation) sont les plus sensibles.

2° les chaines sans insaturation sont les plus stables.

La stabilité thermique du PMMA peut être légèrement améliorée par incorporation dans les chaines moléculaires d'un comonomere qui aura pour effet de bloquer le processus de dépolymérisation [8].

I.5.5. Photodegradation par radiolyse ou irradiation :

Le poly méthacrylate de méthyle est parmi les rares polyméthacrylate à donner lieu à la formation de monomère lors de la dégradation. Il est aussi le seul à ne pas avoir un atome d'hydrogène en position β du groupement fonctionnel. La réaction de décomposition du groupement ester ne peut donc se produire comme c'est le cas pour les autres polyméthacrylate. Dans le domaine de température entre le point de ramollissement et la température de fusion, une réaction de dépolymérisation quantitative se produit sous l'effet des radiations à $2\,537\text{ \AA}$ [8].

I.6. Dommages d'irradiation électronique:

Les dégâts subis par les polymères sous irradiation électronique ont deux origines : la diffusion élastique et la diffusion inélastique des électrons [9].

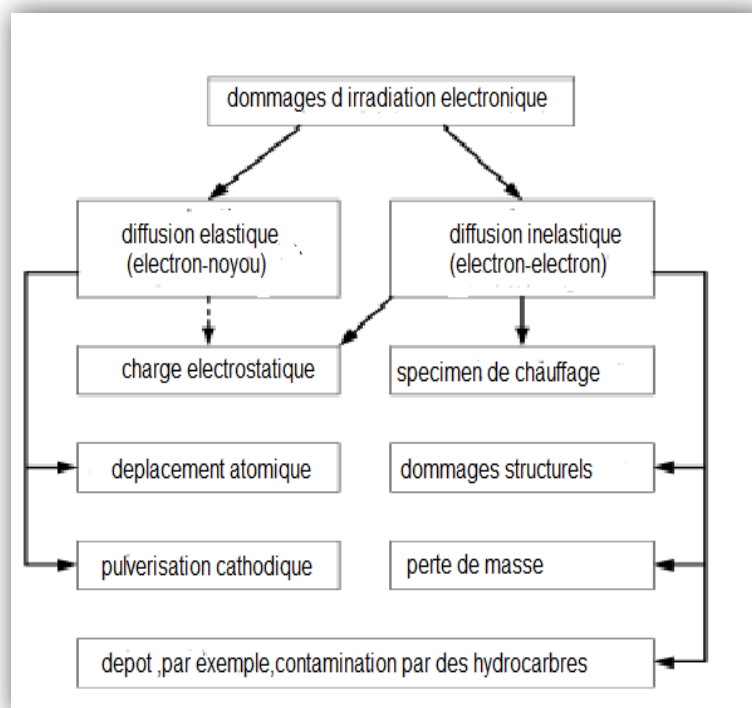


Figure I.5 : Classification des dommages par rayonnement en fonction du type d'électron diffusion et en fonction des effets produits dans un spécimen.

I.6.1. Diffusion élastique (électron-noyau) :

I.6.1.1. 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 atomes de surface ne sont pas pressés dans un site interstitiel : ils sont libres de quitter l'échantillon et entrer dans le vide du microscope [9].

Par analogie avec le déplacement d'atomes de surface par des faisceaux d'ions, ce processus s'appelle la pulvérisation. L'élimination du carbone a été attribuée à ce processus, en grande partie à cause de la dépendance relativement faible à la température observée. On croit qu'un cratère de pulvérisation ne se forme que sur la surface du faisceau de sortie, tand que le transfert de moment impliqué dans une collision à grand angle est principalement dans la direction de l'incidence [9].

Comme dans le cas du déplacement atomique dans un échantillon, la pulvérisation par faisceau électronique ne se produit que si l'énergie incidente E_0 dépassant une certaine valeur seuil, donné par $E_{\max} = E_s$. En prenant E_s comme énergie de sublimation par atome [9].

Les atomes à Z faible et moyen semblent être vulnérables à la pulvérisation par les électrons de 200 keV. Le taux de pulvérisation S (en monocouches par seconde) est environ :

$$S=(J/e)(Z^2/AE_0)(1/E_s-1/E_{\max})(3.54\times 10^{-17}\text{cm}^2) \quad (1)$$

Où (J/e) représente la densité du courant insident en électrons/cm²/s [9].

I.6.1.2.Charge électrostatique :

La charge des échantillons électriquement isolants implique une diffusion à la fois élastique et inélastique, car la charge nette ajoutée au film par seconde dépend à la fois du coefficient de rétrodiffusion η et du rendement $\delta(\epsilon)$ pour les électrons secondaires émis avec de l'énergie cinétique ϵ . Considérons d'abord le cas d'un échantillon massif au MEB; l'état d'équilibre représente:

$$I + \frac{V_s}{R_s} = I\eta + I\delta(V_s) = I\eta + 1 \int (d\delta/d\epsilon) d\epsilon \quad (2)$$

où V_s est le potentiel surfassique développé dans le faisceau et R_s est une résistance électrique effective entre le corps irradié et les régions environnantes del'échantillon. Le termes sur le côté gauche de l'équation (2) représentent le courant négatif pénétrant dans le volume irradié, à partir du faisceau et par une fuite à travers l'échantillon [9].

Les termes du côté droit représentent la perte d'électrons par rétrodiffusion et par émission secondaire; $\delta(V_s)$ est un rendement secondaire efficace lorsque le potentiel de surface est égal à $+ V_s$; tels que les électrons d'énergie inférieure à eV_s ne peuvent pas s'échapper dans le vide [9].

I.6.2. Diffusion inélastique (électron-noyau) :

I.6.2.1. 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 [9].

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) [9].

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

Le tableau suivant montre la dose critique de quelque matériau organique. Cette dose est généralement plus élevée pour les composés aromatiques en comparaison avec celles des aliphatiques. La stabilité aux plus fortes radiations des aromatiques est attribuée la structure anneau relativement stable qu'elles contiennent [9].

Matériel	E0 (keV)	DC (C/cm ²)
Glycine	60	0.0015
C26 paraffine	60	0.004
Polyéthylène	100	0.01
Anthracène	60	0.07
Phtalocyanine	60	0.1
Cu-Phtalocyanine	60	1.5
Cl16Cu-phtalocyanine	100	30

Tableau I.1 : Dose critique DC; pour la destruction du schéma de diffraction électronique de matériaux aliphatiques et aromatiques sélectionné. [9]

I.6.2.2. Contamination par des hydrocarbures :

L'inverse de la perte de masse est le gain de masse, et un tel effet 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.) [9].

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 [9].

I.7. Les additifs et Les adjuvants :

Nous allons étudier dans ce mémoire l'effet de l'ajout de la poudre de l'oxyde de titan sur la stabilité du PMMA face à l'irradiation électronique. Dans ce qui suit, nous rappelons les notions des additifs et adjuvant.

I.7.1. Les additifs:

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur [10].

I.7.2. Les adjuvants:

Les adjuvants sont des composés organiques, organométalliques, souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, utilisés en faible concentration. Pour effet principal de modifier les propriétés physiques du produit fini [11].

I.8. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons rappelé quelques généralités et propriétés des polymères (qui peuvent être améliorés par des additifs et des adjuvants) et plus précisément les polymères amorphes (PMMA) qui présentent de bonnes propriétés physico-chimiques qui les rendent plus utiles dans le domaine de l'industrie. Nous avons décrit également, les effets possibles du bombardement électronique sur les polymères. Où, nous avons vu que c'est l'interaction inélastique qui introduit des modifications notables (modification de la structure chimique).

Chapitre II: logiciel Casino

II .1. Introduction:

Ce chapitre expose l'outil informatique utilisé pour la simulation d'un microscope électronique. Nous commençons par exposer les motivations de la simulation Monte Carlo et présenter ses outils. Nous introduisons ensuite l'environnement de simulation Casino. Enfin, nous décrivons les propriétés de Casino et les étapes nécessaires pour faire une simulation d'un système.

II .2. Méthode de Monté Carlo:

Le terme méthode de Monte-Carlo désigne toute méthode visant à calculer une valeur numérique en utilisant des procédés aléatoires, c'est à dire des techniques probabilistes. Le nom de cette méthode fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monte-Carlo. Il n'y a pas de définition précise de ce qu'est une technique de type Monte-Carlo, mais la description la plus habituelle consiste à dire que les méthodes de ce type se caractérisent par l'utilisation du hasard pour résoudre des problèmes centrés sur le calcul d'une valeur numérique. La réponse fournie sera une réponse statistique [12].

La méthode de Monte Carlo a été préférée dans de très nombreux secteurs scientifiques et technologiques. La puissance développée des ordinateurs a permis à ces méthodes de devenir opérationnelles et de s'étendre dans des domaines différents tel que la finance, les mathématiques, la physique, la biologie moléculaire et génétique, les télécommunications, les réseaux, la recherche opérationnelle et bien d'autres encore. D'une façon générale, l'utilisation de cette méthode recouvre tous les domaines où l'utilisation des méthodes scientifiques se heurte à des difficultés [12].

II.2.1. Principe de la méthode:

L'une des procédures pour calculer une quantité par la méthode de Monte-Carlo est de la mettre tout d'abord sous la forme d'une espérance, à l'issue de cette étape, il reste à calculer cette quantité par une espérance $E(X)$ de la variable aléatoire X . Pour ce calcul, il convient de savoir simuler une variable aléatoire selon la loi de X . On dispose alors d'une suite (X_i) $1 \leq i \leq N$ de N réalisations de la variable aléatoire X . On approxime alors $E(X)$ par [12]:

$$E(x) = \frac{1}{N}(x_1 + \dots + x_N)(1)$$

II.2.2. Calcul d'intégrale par la méthode de Monte Carlo:

II.2.2.1. Calculer l'intégration en fonction des attentes:

Le calcul de l'intégrale $I = \int_{\Omega} f(x)dx$ par la méthode de Monte Carlo se ramène à résoudre l'intégrale suivante :

$$I = \int_{[0,1]^d} f(x)dx \quad (2)$$

Dans ce cas, la méthode de Monte Carlo consiste à écrire cette intégrale sous forme d'espérance de f qui est la généralisation de la moyenne de f sur $[0, 1]^d$, et avec u une variable aléatoire suivant la loi uniforme sur $[0, 1]^d$:

$$I = E(f(u)) \quad (3)$$

On approxime l'intégrale comme suit :

$$I \approx I_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (4)$$

Les points x_i sont choisis dans l'intervalle Ω , donc quand le nombre des points N augmente l'approximation sera plus précise et on a :

$$I = \int_{\Omega} f(x)dx = \lim_{N \rightarrow \infty} I_N = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (5) \quad [12]$$

II.2.2.2. Simulation des trajectoires électroniques par la méthode de Monte Carlo:

Les trajectoires électroniques dans un solide ont un caractère fortement aléatoire ; c'est pour cette raison que la méthode de monte Carlo est habituellement utilisée. Cette méthode consiste à décomposer la trajectoire de chaque électron en un grand nombre de séquences. La figure II.1 montre une étape de la trajectoire d'un électron [12].

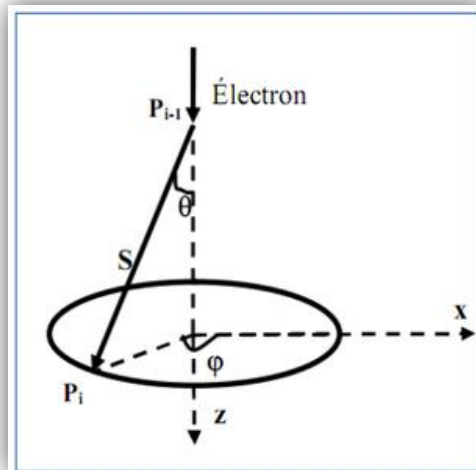


Figure II.1 : Représentation d'une étape d'une trajectoire électronique dans un solide.

II.3. Logiciel casino:

Dans cette section on présente les différentes étapes et les modèles physiques employés par un logiciel appelé CASINO. Ce logiciel exploite pleinement l'environnement naturel du fonctionnement du microordinateur [13].

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 et V2.64 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 [13].

Le logiciel Casino, version 2.51 en deux dimensions axisymétriques, s'attache au calcul microscopique de la trajectoire d'un électron unique, interaction après interaction. Plusieurs centaines de milliers de trajectoires peuvent être calculées lors d'une simulation. La simulation d'une trajectoire d'un électron primaire peut se séparer en trois phases: la pénétration initiale de l'électron dans la cible sans subir de déviation angulaire, puis le régime permanent de diffusion et enfin la fin de la trajectoire. Cette dernière a lieu lorsque l'énergie de l'électron incident du faisceau primaire passe en dessous d'un seuil [13].

Les paramètres d'entrée de la simulation considérés sont les suivants :

- Le nombre d'électrons simulés : en effet, pour générer un résultat précis, plusieurs dizaines de milliers de trajectoires doivent être simulées. Dans notre cas, nous allons faire des calculs avec 10000 particules.
- La trajectoire d'un électron ou la profondeur de pénétration maximale d'un électron dépend de son énergie. L'énergie de l'électron varie entre 1 et 30 keV dans notre simulation.
- l'angle entre la direction d'incidence du faisceau d'électrons et la normale à la surface de l'échantillon θ . Si le faisceau d'électrons arrive perpendiculairement à la surface de l'échantillon ($\theta = 0$), le volume d'interaction est symétrique et la profondeur de pénétration de la trajectoire est maximale. Par contre, si $\theta \neq 0$, le volume d'interaction est asymétrique et la trajectoire de l'échantillon est moins visible. Dans un premier cas, nous considérons le faisceau d'électrons perpendiculaire à la surface de l'échantillon [13].

II.3.1. Principe du mode opératoire :

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. La taille du faisceau d'électron doit être constante pour ne pas affecter la résolution.

1. Le rayon du faisceau d'électron est calculé en fonction de la taille du spot qui est expérimentalement proche de la valeur 4 nm.
2. On fixe le nombre des électrons qui seront utilisés dans l'interaction avec la cible choisie
3. L'inclinaison du faisceau des électrons reste toujours égale à zéro.
4. L'option « scan the beam to create an image » permet de réaliser des scans linéaires.
5. Choisir le matériau et son épaisseur.
6. Dans le cas de multicouches on choisit l'option « multilayers » [13].

En utilisant le logiciel CASINO version 2.51, la position initiale de l'électron sur l'échantillon est ainsi calculée en utilisant les équations suivantes: [1]

$$x_0 = \frac{d\sqrt{\log(R_1)}}{2 \times 1.65} \times \cos(2\pi R_2) \quad (4)$$

$$y_0 = \frac{d\sqrt{\log(R_1)}}{2 \times 1.65} \times (\cos 2\pi R_3) \quad (5)$$

Où d est le diamètre du faisceau électronique, R_1 , R_2 et R_3 sont des nombres aléatoires générés par le micro-ordinateur distribués uniformément sur l'intervalle [0,1].

L'angle initial de pénétration est fixé par l'utilisateur. La distance entre deux collisions successives est calculée par les équations suivantes:

$$S \text{ (nm)} = -\lambda_e \cdot \ln(R_4) \quad (6)$$

$$\frac{1}{\lambda_e} = \rho N_A \sum_{i=1}^n \frac{C_i \sigma_e^i}{A_i} \quad (7)$$

Où C_i et A_i sont la fraction de poids et la masse atomique de l'élément i respectivement, ρ (g/ cm³) la densité de la région, N_A le nombre d'Avogadro. La valeur de la section efficace de diffusion de chaque élément chimique σ_e^i de la région est calculée ou tabulé [13].

Ce logiciel ne prend pas en considération l'effet de la diffusion inélastique sur la déviation d'électron. Il regroupe tous les événements de perte d'énergie d'électron dans une fonction de dissipation d'énergie continue. Avec cette condition, l'énergie entre les collisions peut être calculée en utilisant les équations suivantes:

$$E_i = E_{i-1} + S\left(\frac{dE}{dS}\right) \quad (8)$$

$$\frac{dE}{dS} \left(\frac{\text{kev}}{\text{nm}} \right) = \frac{-7.85 \times 10^3 \rho}{E_{i-1}} \times \sum_{j=1}^n \frac{C_j Z_j}{F_j} \ln \left[1.116 \left(\frac{E_{i-1}}{J_j} + K_j \right) \right] \quad (9)$$

Où Z_j et J_j sont respectivement le nombre atomique et le potentiel moyen d'ionisation de l'élément j et K_j est une variable dépendante seulement du numéro Z_j [13].

L'angle de collision élastique est déterminé en utilisant la section efficace élastique et un nombre aléatoire généré uniformément entre 0 et 1. Ces étapes sont répétées jusqu'à ce que l'énergie de l'électron soit inférieure à 50 eV ou l'électron est rétrodiffusé vers l'extérieur de la cible [13].

L'énergie minimale peut être ajustée en utilisant les options de simulations mais il est déconseillé d'utiliser une valeur inférieure à 50 eV [13].

La figure II-2 donne un aperçu sur le tableau de commande du logiciel CASINO V2.51 après une première commande introduisant les données précédemment citées, le logiciel nous demande de choisir le matériau [13].

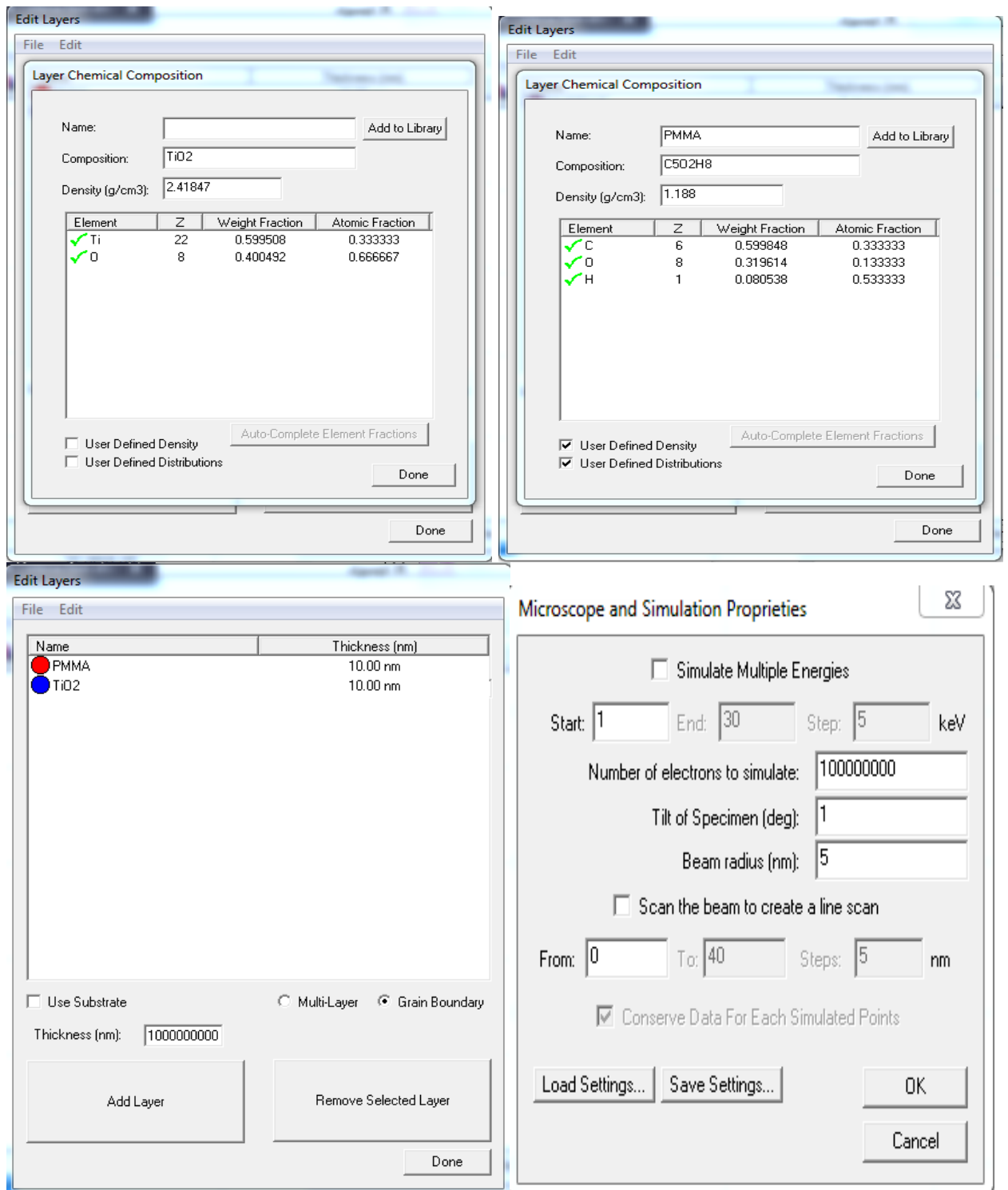


Figure II.2 : (a) donnée PMMA (b) donnée de TiO₂ (c) réponse du code casino (d) introduction des données en énergie et distance de scan, de l'angle d'incidence du faisceau des électrons.

II.4. Protocole de simulation :

II.4.1. Introduction :

Le PMMA comme tous les polymères sont sensibles à l'irradiation électronique. Comme, nous l'avons décrit dans le chapitre I, ce rayonnement peut causer des dommages irréversibles (interaction élastique et inélastique), Parmi les solutions proposées pour améliorer la stabilité de ce polymère, nous avons choisi d'étudier l'effet de l'ajout de charges sous forme de poudre du dioxyde de titane (TiO_2) [14].

Nous avons réalisé, au cours de ce mémoire, des simulations Casino du bombardement électronique sur du PMMA pur et du composé PMMA+ TiO_2 . L'objectif de ce calcul est de trouver la taille minimum des grains de TiO_2 pour stopper les électrons.

II.4.2. L'échantillon :

II.4.2.1. PMMA pur :

Nous avons simulé par Casino, le bombardement électronique sur un échantillon de PMMA pur comme c'est montré dans le tableau de la figure II.3 :

Energie (keV)	Nombre de Pcs	Taille du faisceau (nm)
5	10000 1000000	5

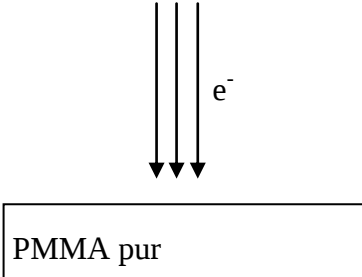


Figure II.3 : Conditions de simulation pour le PMMA pur.

II.4.2.2. PMMA + TiO_2 :

Nous avons, également, simulé par Casino le bombardement électronique sur un échantillon de PMMA + TiO_2 . La figure II.4 montre la disposition de l'échantillon, où le dioxyde de titane est en sandwich à l'intérieur du PMMA. Le faisceau électronique frappe au milieu du grain TiO_2 .

Energie (keV)	Nombre de Pcs	Taille du faisceau (nm)
1, 3, 5, 10, 20	10000 100000	5

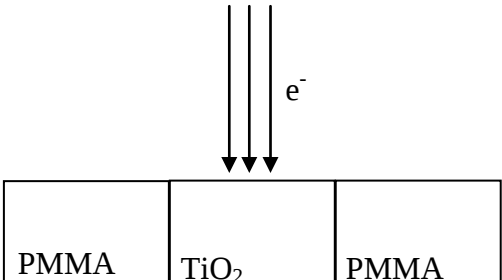


Figure II.4 : Condition de simulation de l'échantillon PMMA + TiO_2

II.5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons brièvement décrit la méthode Monte Carlo, méthode qui permet avec des moyens statistiques des grands nombres, de résoudre des problèmes physiques. Le logiciel, Casino basé sur cette méthode, est conçu spécifiquement pour simuler un microscope électronique (interaction électron – matière). Ce programme est apprécié par sa grande liberté pour concevoir les échantillons à étudier. Le but de ce chapitre est de fournir une description complète des actions et caractéristiques clés de logiciel de Casino.

Chapitre III : les Résultats et Discussion

III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la simulation Casino des échantillons PMMA pur et PMMA + TiO₂. Parmi les divers possibilités de calcul que nous offre ce logiciel, nous nous sommes focalisés sur le volume d'interaction, la distribution des électrons en profondeur, perte d'énergie des électrons par position et la distribution radiale des rayons X.

À partir de cette simulation, nous mettons en évidence quelques caractéristiques de l'interaction électron – PMMA. En outre, dans l'intervalle d'énergie étudié, nous déterminons la taille minimale des grains de l'oxyde de titan nécessaire pour stopper les électrons en fonction de leurs énergies initiales.

III.2. Résultats :

III.2.1. PMMA pur :

Après avoir bombardé l'échantillon de PMMA pur par des électrons de énergie 5 keV, nous présentons, dans ce qui suit, les résultats de la simulation Casino.

III.2.1.1. Volume d'interaction :

La simulation a été réalisée à l'aide de 10000 électrons. Après la simulation, le programme fournit une série de graphiques. La figure III.1 illustre les chemins électroniques simulés par CASINO V2.51 (modèle: énergie du faisceau d'électrons: 5 keV, nombre de chemins d'électrons affichés : 2000).

Le volume d'interaction formé par les trajectoires des électrons dans la PMMA pur est situé dans un carré d'environ (650×600) 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.

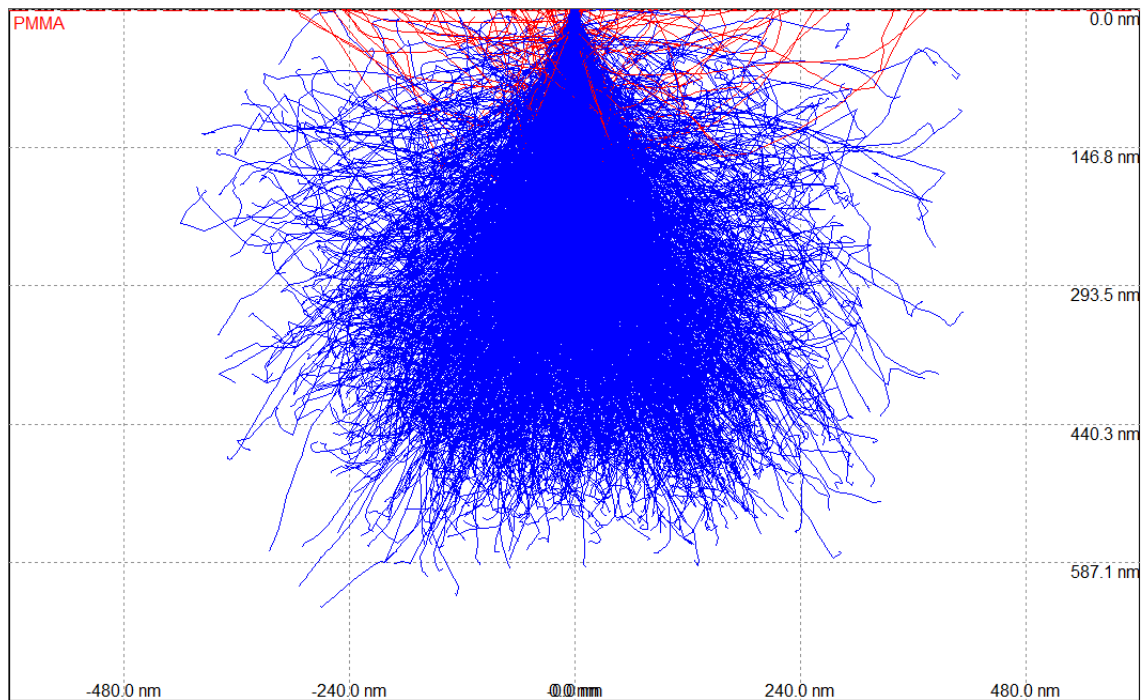


Figure III.1 : Trajectoires électroniques simulées par le logiciel CASINO V2.51 (Echantillon : PMMA, énergie du faisceau d'électron : 5 keV, nombre de trajectoires d'électrons affichés : 2000)

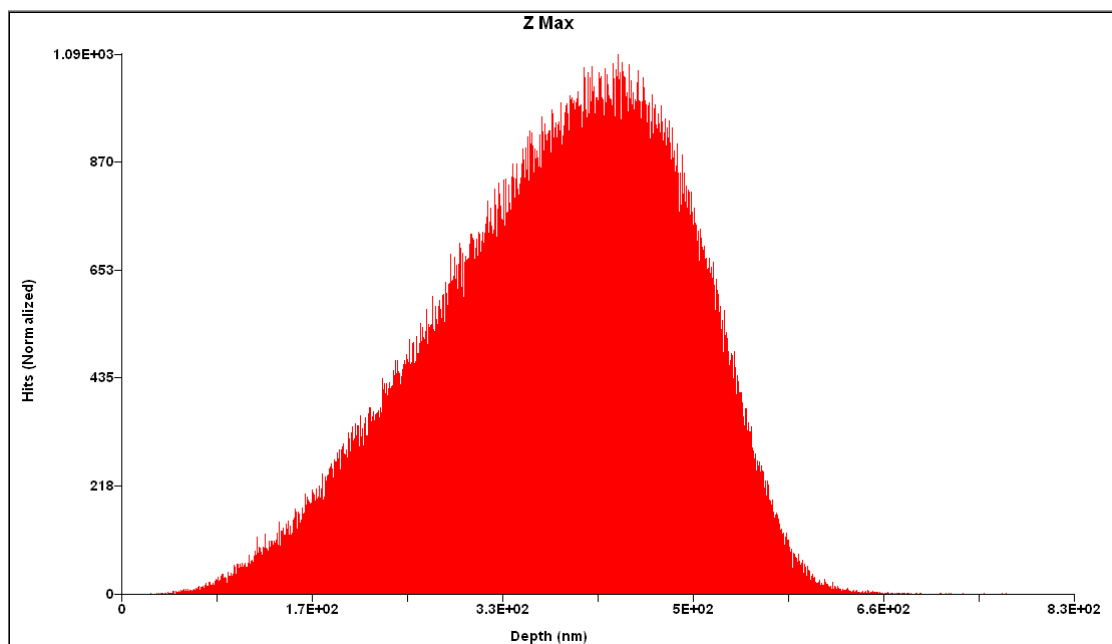


Figure III.2 : Distribution des électrons en fonction de la profondeur atteinte dans le PMMA pur (énergie du faisceau d'électron : 5 keV, nombre de trajectoires d'électrons simulées : 10000)

III.2.1.2. Distribution des électrons en profondeur :

La figure III.2 montre la distribution des électrons en fonction de la profondeur atteinte dans le PMMA pur (énergie du faisceau d'électrons: 5 keV, nombre de simulations de trajet d'électrons: 10000). Nous avons noté que la profondeur d'arrêt représentant le maximum des électrons est à une distance d'environ 455 nm.

III.2.1.3. Perte d'énergie par position :

La figure III.3 montre la répartition en pourcentage des énergies des électrons qui bombardent la surface de l'échantillon lorsqu'ils se produisent naturellement. Dans le cas de l'énergie 5 keV qui représente l'énergie cinétique du faisceau d'électrons incident, nous observons que les électrons garde plus de 90 % de leur énergie initiale jusqu'à une profondeur d'environ 80 nm soit (4.5 keV), de plus de 75% (3.75 keV) jusqu'à la profondeur d'environ 110 nm, puis plus de 50 % (2.5 keV) jusqu'à la profondeur d'environ 150 nm, et plus de 25% (1.25 keV) jusqu'à la profondeur d'environ 240 nm et suivis de 10 % et 5 % (0.5 et 0.25 keV) de leur énergie initiale aux profondeurs maximales de 430 nm et 490 nm, respectivement.

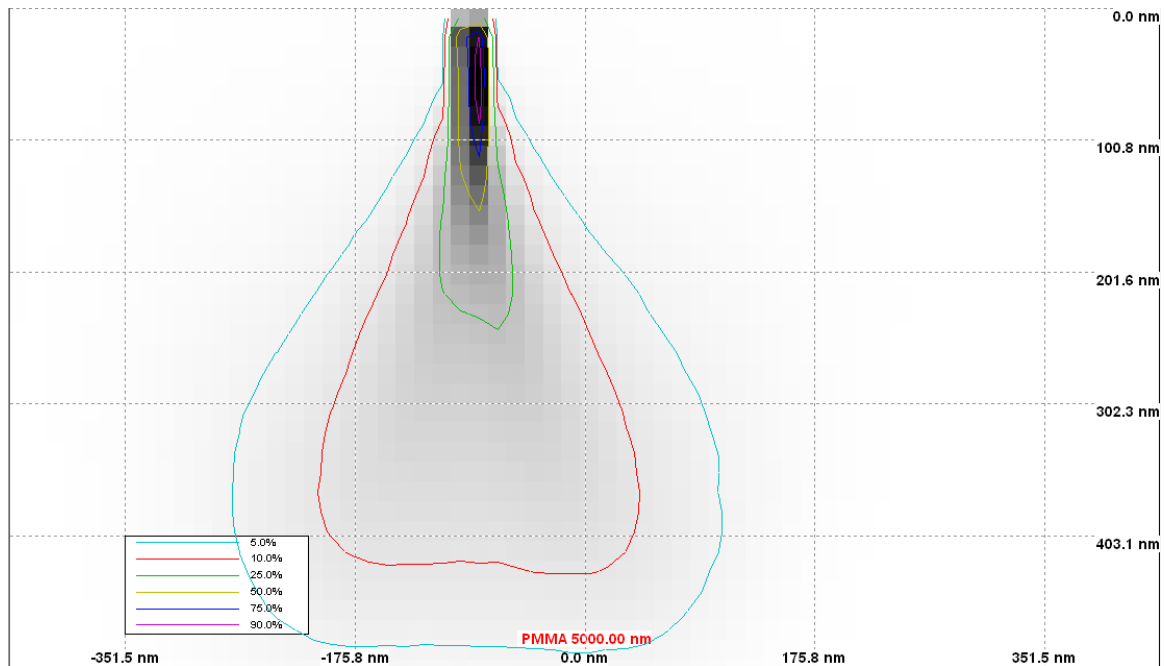


Figure III.3 : montre la répartition en pourcentage des énergies des électrons qui bombardent la surface de l'échantillon lorsqu'ils se produisent naturellement

III.2.1.4. Distribution radiale des rayons X de la couche K :

Les figures III. 4 et III. 5 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.

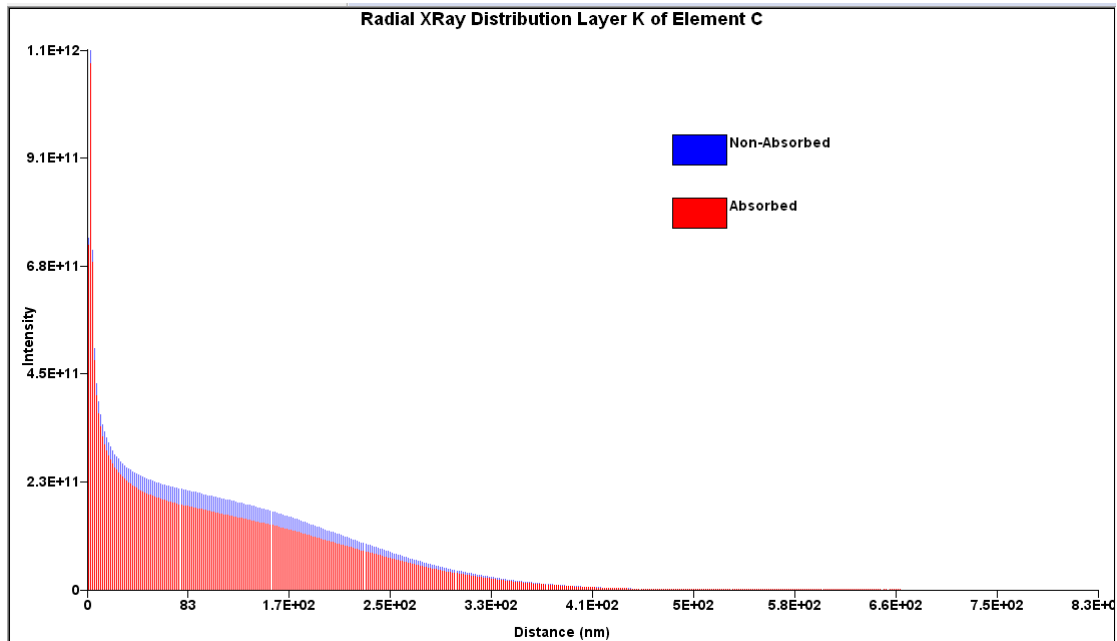


Figure III.4 : Intensités absorbée et non absorbée des rayons X émis par les atomes de carbone dans l'échantillon PMMA en fonction de distance (nm) par rapport à la position du bombardement électronique (énergie initiale : 5 keV, nombre des électrons : 100000000).

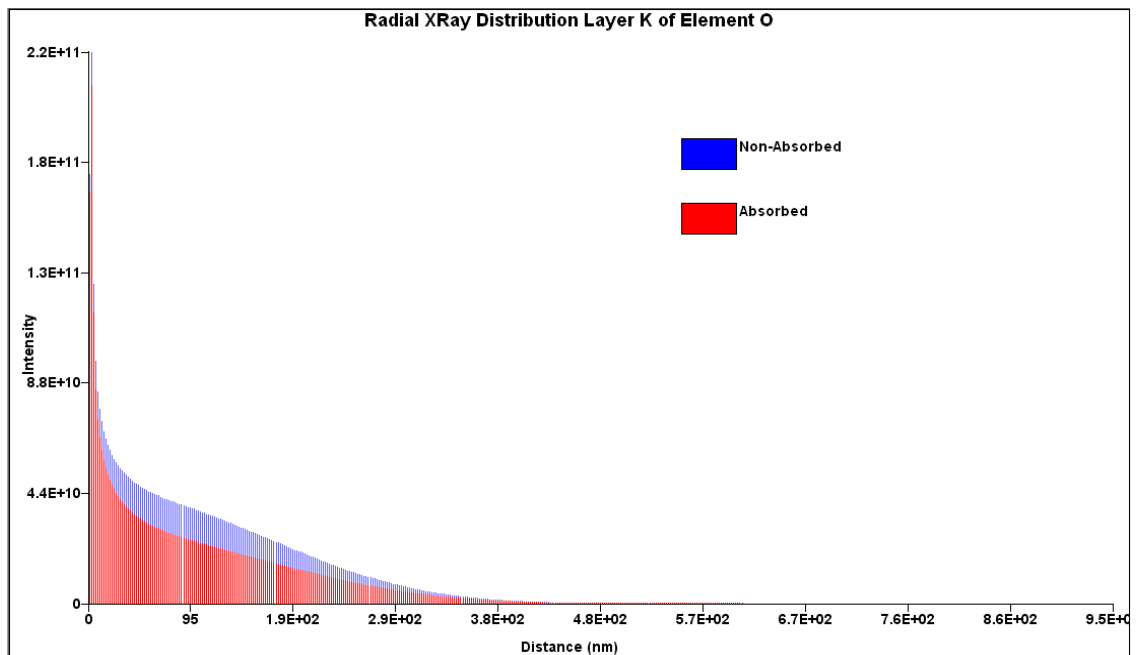


Figure III.5 : Intensités absorbée et non absorbée des rayons X émis par les atomes d'oxygène dans l'échantillon PMMA en fonction de distance (nm) par rapport à la position du bombardement électronique (énergie initiale : 5 keV, nombre des électrons : 100000000).

III.2.2. PMMA + TiO₂ :

Nous présentons dans les paragraphes qui suivent les résultats de la simulation Casino l'échantillon de PMMA + TiO₂.

Nous commençons par une comparaison des volumes d'interaction dans le PMMA et dans le dioxyde de titane. Ensuite, en jouant sur la taille des grains de TiO₂, nous chercherons la taille minimale (en fonction de l'énergie initiale) qui permettra d'absorber les électrons en les empêchant de pénétrer dans le PMMA.

III.2.2.1. Volume d'interaction :

Les figures III.6.a, b et c montrent le volume d'interaction électron – matière : PMMA pur, à l'interface PMMA/TiO₂ et TiO₂ pur, respectivement. Il est clair que ce volume devient de plus en plus petit en pénétrant dans la zone TiO₂. Où, le volume qui était limité dans une zone d'environ 650x600 nm dans la partie PMMA, diminue et devient limité dans une zone d'environ 550x350 nm dans la partie TiO₂.

III.2.2.2. Détermination de la taille de grain minimale de TiO₂ :

Pour améliorer la stabilité du PMMA face au bombardement électronique, nous avons ajouté de la poudre du dioxyde de titane. En utilisant la simulation Casino, nous allons pouvoir définir la taille minimale des grains de TiO₂ en fonction de l'énergie initiale des électrons.

Pour réaliser cette étude, l'échantillon est modélisé sous la forme PMMA/TiO₂/PMMA (figure II.4). Pour chaque énergie du faisceau électronique (1, 3, 5, 10, 20 KeV), nous avons commencé par une taille quelconque de TiO₂. Ensuite, nous avons modifié cette taille de tel sorte que le volume d'interaction soit limité dans la zone TiO₂.

La figure III.7 montre un exemple de volume d'interaction pour un faisceau électronique caractérisé par : énergie = 5 keV, nombre d'électron = 10000 et une taille de grain de 250 nm. Il est évident que ce volume d'interaction sorte du grain de TiO₂ et entre dans le PMMA. Donc, dans la simulation suivante, nous augmentant la taille de grain et nous observons de nouveau et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention de la taille idéale.

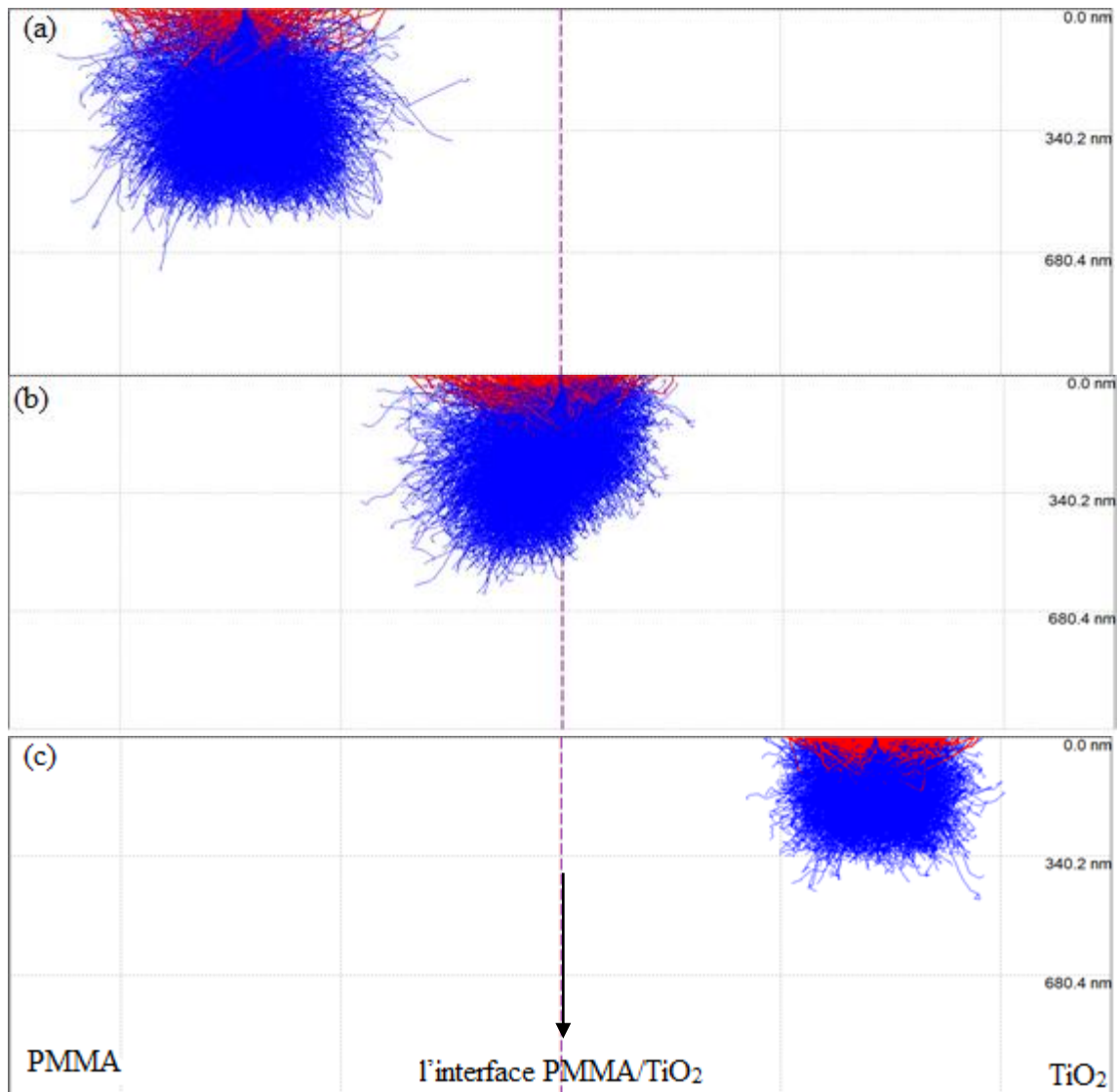


Figure III.6 : Volume d'interaction simulé par le logiciel CASINO V2.51 (Echantillon : PMMA (5000 nm + TiO₂ (5000nm), énergie du faisceau d'électrons : 5 keV, nombre de trajectoires d'électrons affichés : 5000)

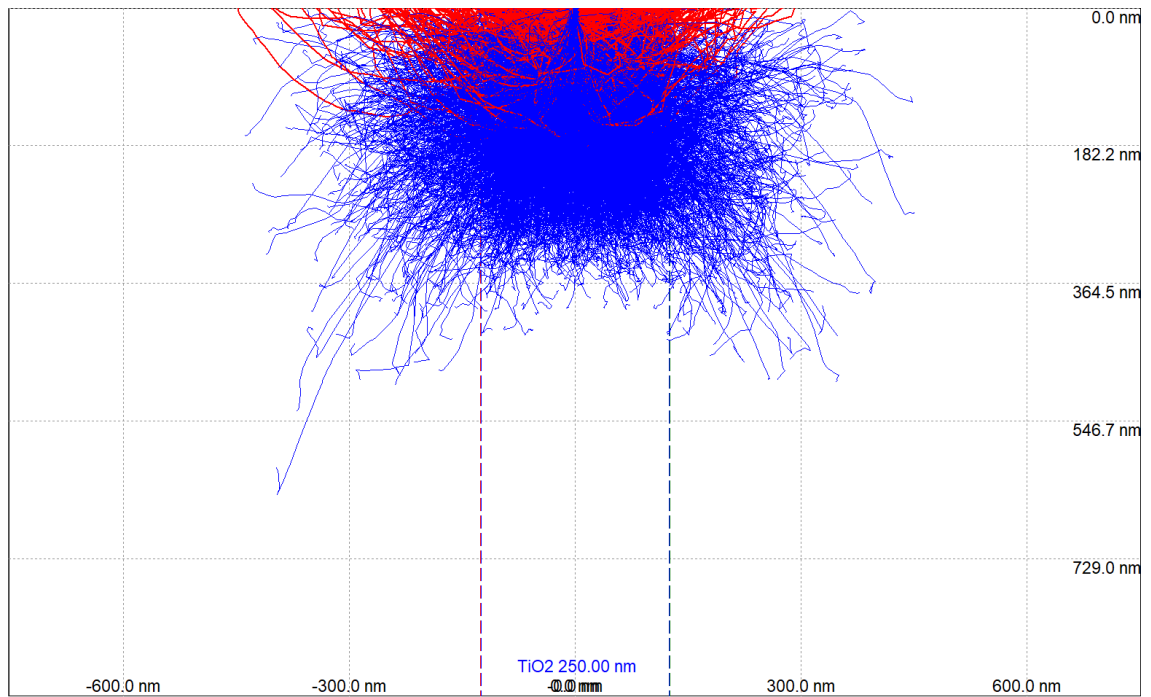


Figure III.7 : Volume d'interaction simulé par le logiciel CASINO V2.51 (Echantillon : PMMA/TiO₂ (250nm)/PMMA, énergie du faisceau d'électrons : 5 keV, nombre de trajectoires d'électrons affichés : 5000)

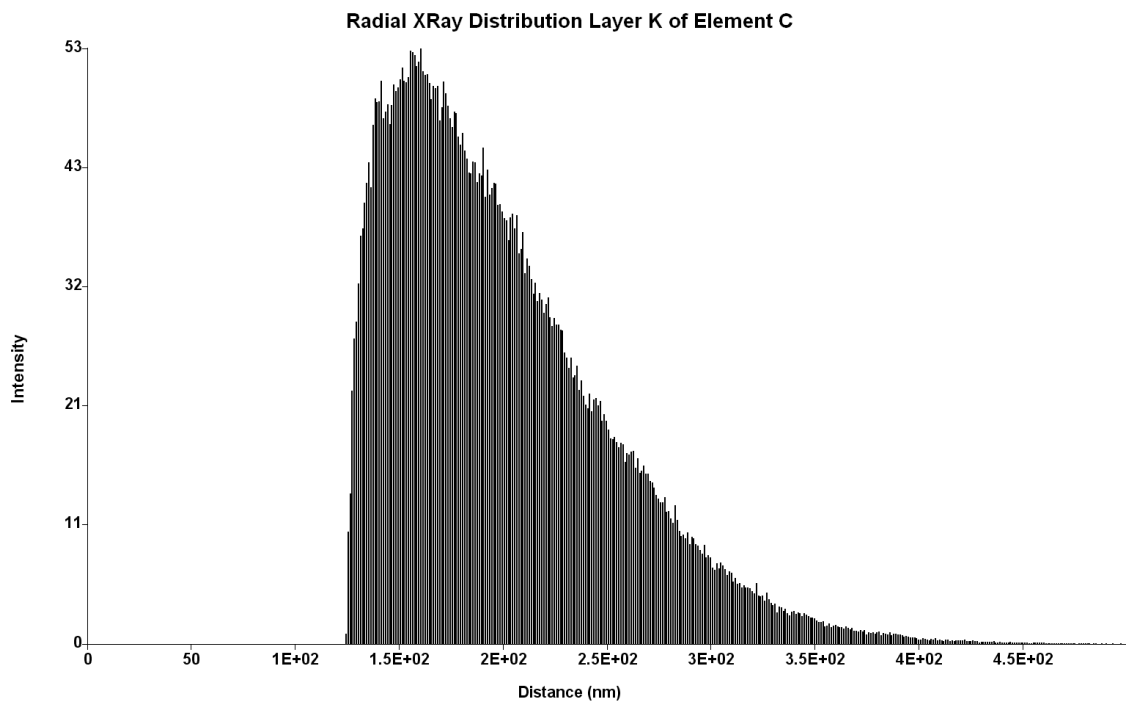


Figure III.8 : Graphe représentant la distribution radiale des rayons X de la couche K du carbone (Echantillon : PMMA/TiO₂ (250nm)/PMMA, énergie du faisceau d'électrons : 5 keV, nombre de d'électrons : 10000).

En suivant de près l'évolution du graphe de la distribution radiale des rayons X de la couche K du carbone en fonction de la taille de grain, nous pouvons, également, déterminer la taille minimale de grain de TiO₂, qui correspond à la taille maximale de grain où le graphe ne présente aucun signal.

Le graphe III.8 montre un exemple de ce graphe avec les mêmes paramètres cités dans le paragraphe précédent. Nous remarquons que ce graphe présente un signal qui commence à environ à 125 nm de la position du faisceau électronique, mettant en évidence l'excitation des atomes de carbone inclus dans le PMMA.

Ainsi, comme nous l'avons expliqué précédemment, la simulation Casino, nous a permis de définir la taille de grain minimale de TiO_2 pour chaque énergie. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant (Tableau III 1).

L'énergie (keV)	Taille minimale de TiO_2 (nm)
1	50
3	300
5	800
10	2100
20	6500

Tableau III.1 : d'épaisseurs optimales pour chaque énergie.

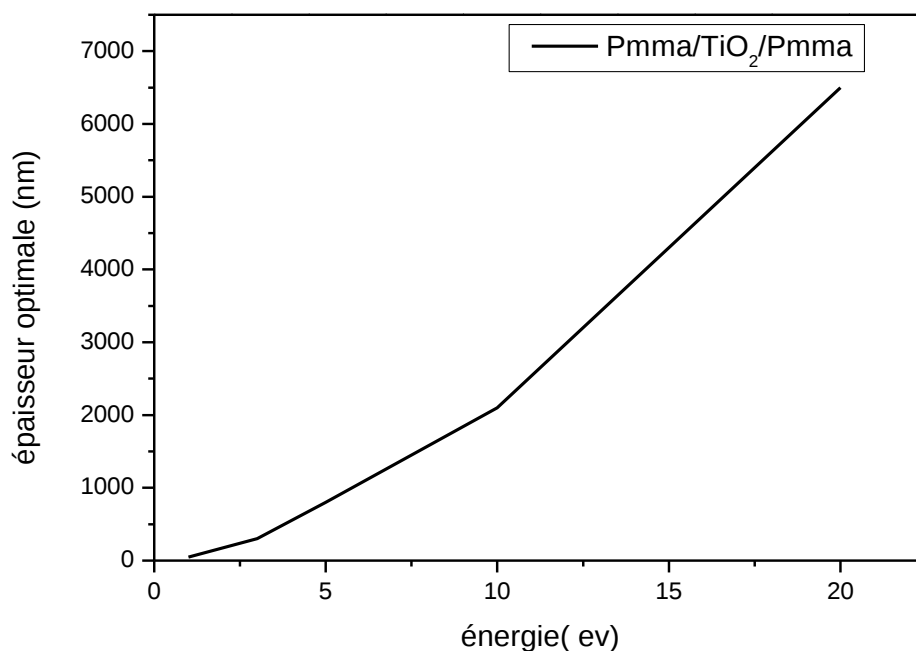


Figure III.9 : L'épaisseur optimale en fonction de l'énergie

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 650x600 nm pour des électrons incident d'énergie 5 keV. Ces dommages sont probablement plus prononcés au tour de la profondeur 455 nm (profondeur correspondante au nombre maximale des électrons). 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.3) 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.

L'intérêt de l'ajout de l'oxyde de titane sous forme de poudre au PMMA pour former un composite est d'améliorer sa stabilité face à l'irradiation électronique. Le logiciel Casino nous a permis d'estimer la taille minimale des grains de TiO₂ qui permettent de contenir les électrons incidents en fonction de leurs énergies initiales. Cette taille, comme le montre le tableau III.1, augmente avec l'énergie, et passe de 50 nm pour 1 keV à 6500 nm pour 20 keV.

III.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, l'utilisation de la simulation de Casino nous a permis d'étudier et évaluer l'interaction électron-PMMA à partir des moyens que nous offre ce logiciel (volume d'interaction, profil des électrons en profondeur...). Les calculs réalisés sur la taille des grains de TiO₂ nous a permis d'optimiser la valeur minimale nécessaire pour stopper les électrons en fonction de leurs énergies initiales.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié par simulation, la stabilité du composite PMMA /TiO₂ 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 son utilisation adapter 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.

Le second objectif était d'optimiser la taille de grains de TiO₂ afin de trouver la valeur qui permet aux grains de contenir tout le volume d'interaction et protéger le PMMA. Donc, nous avons réalisé cette étude dans un l'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/ TiO₂ en jouant sur la taille de grains de la poudre du dioxyde de titan. Il est intéressant d'étudié l'effet de la dose du rayonnement électronique qui est facteur primordiale 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.

Bibliographie

- [1] L .Bouزيد. Modélisation moléculaire des copolymères pmma-ps.2011-2012. Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf
- [2] M. Benabid- F.Zouai-Z.Étude des mélanges pvdf/pmma et de leurs nano composites pvdf/pmma/maghnite en vue d'application comme revêtement. 24 juin 2015. University ferhat Abbas setif-1
- [3] A. Alrahlah et AL. Titanium Oxide (TiO₂)/Poly methyl methacrylate (PMMA) Denture Base Nano composites: Mechanical, Viscoelastic and Antibacterial Behavior. Materials 2018.
- [4] D.Dominique ET an l. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modelling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. SCANNING VOL. 29, 92–101 (2007) Wiley Period icals, Inc.
- [5] F.Auzias- A. Bonnel. D .Pot. Du ciment aux ortho phosphates au ciment à l'ionomère de verre. Encycl. (Paris-France).
- [6] J. M. G. Cowie. «Polymers chemistry and physics of modern materials». Ed Keith Stead. Ma.A.phil. 1973, PP. 3-5,180.
- [7] L. Sébastien. Propriétés mécaniques de friction et de déformation des surfaces de polymères solides.28 novembre 2002. Docteur de l'université Louis Pasteur Strasbourg I.
- [8] G. Champetier .Comportement thermique des polymères synthétiques. 1972, Masson et C^{ie}, Paris.
- [9] R.F. Egerton, P. Li, M. Malac. Radiation damage in the tem and SEM .2004 .University of Alberta, Faculty of Science, 412 Avadh Bhatia Phy, Edmonton T6G 2J1, Canada.
- [10] O. ZAKI, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène», Thèse doctorat, Université de Paris-Est, (2008).
- [11] L. Carette, « Généralités sur les adjuvants », article A 3 230, Techniques de l'Ingénieur, France.
- [12] R .Benmicia et F.Fedala. La méthode monte Carlo et ses applications. Universitaire de Mila. 25 mai 2016.
- [13] N.Bettou. Application de la méthode de monte Carlo à l'étude de l'interaction rayonnement-matière codes trim et casino. Université de Khemis Miliana. 2015/2016.

- [14] B.Freddy. Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation. Thèse de doctorat. Université du Maine. France. 2004.
- [15] J.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 وتنسيقها السهل نسبياً.

من أجل تقييم ثبات المركب PMMA / TiO₂ الخاضع لإشعاع الإلكترونات، اتجهنا إلى محاكاة الكازينو لسرعته في الحساب وسهولة استخدامه.

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

الكلمات المفتاحية: بوليميثاكريلات الميثيل/ كازينو /أكسيد التيتان/ الإشعاع الإلكتروني/ الانتشار/تدهور.

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/TiO₂ 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 keV), qui nous ont permis d'apprécier le volume susceptible au dommage par les électrons. Nous avons pu également déterminer des tailles optimisées de grains du dioxyde de titane par énergie (1, 3, 5, 10, 20 keV) pour améliorer la stabilité du composite.

Les mots clés : PMMA /Casino/ TiO₂/ irradiation électronique/ diffusion/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 / TiO₂ 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 electron. We have also been able to determine optimized grain sizes of titanium dioxide per energy (1, 3, 5, 10, 20 keV) to improve the stability of the composite.

The key words: PMMA /Casino /TiO₂/ electron irradiation/ diffusion/ degradation.