

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI-BOUMEDIENE
FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN: PHYSIQUE

Spécialité: Sciences Nucléaires

Par

CHAMI Sandra

Sujet

**Etude de la désorption dans le Polyéthylène Téréphtalate sous
l'effet de l'irradiation par des particules chargées**

Soutenu le 20/10/2008, devant le jury composé de:

M. H. KERDJOUDJ	Professeur, USTHB	Président
M.M. ABDESSELAM	Maître de Conférences, USTHB	Directeur de thèse
M. M. DJEBARA	Professeur, USTHB	Examineur
M ^{elle} H. SALAH	Maître de Recherche, CRNA/Alger	Examineur
M. H. AMMI	Maître de Recherche, CRNA/Alger	Examineur
M ^{elle} F. HAMADACHE	Maître de Conférences, USTHB	Examineur

A mes parents

A la mémoire de ZINEDDINE

A tous ceux qui me sont proches

Remerciements

*Je tiens à remercier le professeur M. Boudjema pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire de recherche
Merci pour ses conseils et pour les conditions de travail qu'il s'attache à maintenir pour son équipe.*

*La partie expérimentale a été effectuée auprès des accélérateurs VDG du CRNA d'Alger et du
CNRS de Strasbourg, je remercie vivement les chercheurs de ces deux centres pour avoir mis à ma
disposition tout les moyens matériels et également pour la bonne humeur qui ne leur fait jamais défaut.
Grand merci également à A. Midouni pour son soutien « technique » et à M. Siad pour son soutien
moral.*

Mille mercis :

à toute l'équipe du laboratoire des rayonnements ("LSNRIM").

*à M. S. Ouichaoui et à son groupe pour leur aide précieuse ainsi que les conseils avisés qu'ils ont
bien voulu me donner.*

*à mon Directeur de thèse, M. Abdesselam, qui n'a pas compté ses efforts pour le bon
déroulement de ce mémoire.*

*Un grand merci à Mr. H.Kerdjoudj, professeur à l'USTHB qui ma fait l'honneur de présider ce
jury de thèse.*

*Je remercie Mr M. Djebara, professeur à l'USTHB pour son aide, sa disponibilité et ses précieux
conseils, ainsi que pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*Je remercie M^{elle} F. Hamadache, maître de conférences à l'USTHB pour avoir accepté d'évaluer
le présent travail.*

*Je remercie tout particulièrement Mr. H. Ammi et M^{elle} H. Salah, maîtres de recherche au centre
de recherche nucléaire d'Alger (CRNA), qui ont bien voulu juger ce travail et participer au jury.*

*Merci aux enseignant-chercheurs avec qui j'ai partagé le bureau durant deux années bien sympathiques
pour leurs soutiens.*

*Merci à tous mes amis: Samia, Basma, Slimen, Foued, Maàmar, Mohamed, Samir... pour leurs
aides et leurs sympathies.*

*Et merci à tous les amis que j'ai rencontrés parmi les étudiants de la faculté de Physique de
l'USTHB.*

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.	4-6
CHAPITRE I INTERACTION ION-POLYMERE	7-21
I.1. Généralités sur l'interaction ion-matière.	8
I.1.1. Processus de perte d'énergie des particules chargées dans la matière.	10
I.1.2. Loi d'additivité de Bragg.	12
I.1.3. Rapport des pouvoirs d'arrêt aux vitesses élevées.	12
I.2. Modifications des polymères sous irradiation.	14
I.2.1. Définition d'un polymère.	14
I.2.2. Généralité sur l'interaction ion polymère.	14
I.2.3. Nature des défauts créés.	14
I.2.4. L'émission moléculaire.	15
I.3. Paramètres caractérisant l'irradiation.	15
I.3.1. Le pouvoir d'arrêt.	16
I.3.2. La dose d'irradiation.	17
I.3.3. Concept de la trace de l'ion.	17
I.4. Le Polyéthylène Téréphtalate.	18
1.4.1. Historique.	18
1.4.2. Description chimique.	19
1.4.3. Applications du PET.	20
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	21-42
II.1. Analyse par faisceau d'ion.	22
II.1.1. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).	22
II.1.2. Analyse par réaction nucléaire (NRA).	26
II.1.3. La spectrométrie de recul élastique (ERDA).	27
I.5. La spectroscopie de diffusion élastique vers l'avant (FES).	30
II.2. Dispositif expérimental d'irradiation.	30
II.2.1. Accélérateur V. D. G.	30
II.2.2. Chambre de diffusion.	31
II.2.3. La chaîne de détection.	32
II.2.3.1. Détecteur à barrière de surface.	32
II.2.3.2. Electronique associée aux détecteurs à barrières de surface.	32
II.3. Mise au point expérimentale de la technique NRA et FES.	33
II.3.1. Les conditions expérimentales d'irradiation.	33
II.3.1.1. Caractéristiques de la cible de PET.	33

II.3.1.2. Caractéristiques du projectile.	33
II.3.1.3. Mesure du courant.	35
II.3.1.4. Caractéristiques de la configuration expérimentale.	36
a. Energie du faisceau.	37
b. Intensité du courant d'irradiation.	38
c. Le détecteur NRA.	38
d. Le détecteur FES.	38
II.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.	40
II.4.1. Principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.	40
II.4.2. Appareillage.	41
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS	42-64
III. Présentation des résultats expérimentaux.	43
III.1. Résultats de l'analyse de la dégradation du PET par réactions nucléaires.	43
III.1.1. Spectres NRA.	43
III.1.2. Méthode de caractérisation de la perte d'oxygène et de carbone.	44
III.1.3. Test de validité de la méthode.	46
III.1.4. Résultats expérimentaux de l'analyse NRA.	46
III.2. Résultats de l'analyse de la dégradation du PET par la diffusion élastique vers l'avant.	47
III.2.1. Identification des pics de la diffusion élastique vers l'avant (FES).	47
III.2.2. Spectres FES.	48
III.2.3. Résultats expérimentaux de l'analyse par la FES.	49
III.3. Confrontation des résultats obtenus par la NRA avec ceux de la FES.	51
III.4. Confrontation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques.	53
III.4.1. Rappel du modèle de recombinaison moléculaire.	53
III.4.2. Ajustement à l'aide de fonctions exponentielles.	54
III.4.3. Ajustements à l'aide du modèle MBR.	56
III.5. Analyse des films irradiés par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.	58
III.6. Discussion générale.	61
CONCLUSION.	65-67
REFERENCES.	68-70

Introduction générale.

Quelle que soit son origine, un solide minéral ou organique subit différentes transformations ou contraintes tout au long de son utilisation. Depuis leur élaboration et jusqu'à leur éventuelle disparition, tous les matériaux naturels et artificiels (les minéraux, les roches, les molécules organiques et biologiques, les métaux, les alliages, les semi-conducteurs, les céramiques ou les polymères) voient leur composition chimique se modifier. Ces mutations de composition peuvent être seulement superficielles ou bien concernent une épaisseur de matière importante. De nombreuses disciplines scientifiques sont concernées par le vieillissement des matériaux: sciences des matériaux, sciences de la terre et de l'univers, sciences de la vie, sciences de l'environnement, etc. La connaissance seule de la composition chimique d'un matériau est insuffisante pour prédire ses propriétés physiques. Des données complémentaires sur sa morphologie et sa structure ainsi que sur l'environnement chimique de ses constituants se révèlent souvent incontournables. La connaissance de la composition initiale du matériau et de son évolution en fonction des contraintes subies constitue un ensemble d'informations déterminantes pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques majeurs susceptibles de se manifester lors de son élaboration, lors de son utilisation propre ou bien lors de son vieillissement naturel.

En dehors de la chimie des polymères, les recherches dans le domaine physique s'orientent vers les applications optiques et/ou électroniques avec comme objectif la mise au point de matériaux pouvant concurrencer les semi-conducteurs « solides » (Si, etc...) mais aussi pour des applications dans les composants électroniques ou photovoltaïques et les composants optiques, en particulier en tirant profit des possibilités de nano structuration offertes par les ions. Tous ces développements sont étroitement liés à une amélioration des connaissances du matériau polymère sous l'irradiation et des techniques de caractérisation.

L'irradiation des polymères par des faisceaux d'ions est une technique aux potentialités très larges qui voit régulièrement de nouvelles applications passer au stade industriel et pour laquelle les principaux pays industrialisés (Etats-Unis, Japon,...) ou en forte croissance (Inde, Chine, Brésil,...) maintiennent une large activité de recherche dans les laboratoires équipés d'accélérateurs d'ions. Les principales applications existantes concernent :

- La modification des états de surface: adhérence, mouillabilité, propriétés mécaniques, résistance au vieillissement et aux attaques chimiques.
- La préparation des surfaces pour des traitements ultérieurs: dépôts métalliques, greffage...
- Le secteur biomédical: traitements en vue d'assurer la biocompatibilité, fabrication de membranes microporeuses...

- La modification des propriétés physicochimiques (changement de l'indice, guide d'ondes) et électroniques (changement de conductivité), lithographie, etc.....

Le dernier verrou pour la pérennité définitive des polymères est leur vieillissement, leur faible résistance aux contraintes environnementales et en particulier aux actions combinées de l'eau, de l'oxygène et aux rayonnements. L'irradiation de polymères s'accompagne toujours d'une émission moléculaire et la détermination de l'évolution de la stœchiométrie des polymères sous irradiation constitue un enjeu industriel important. Pour garantir le maintien des propriétés fonctionnelles requises pendant toute la durée de leur utilisation nous simulons (provoquons) leur vieillissement en les soumettant aux agressions à l'aide de particules chargées. Les modifications induites par faisceaux d'ions résultent de la contribution de plusieurs mécanismes réactionnels complexes conduisant à la formation de radicaux libres, formation de liaisons covalentes, à la scission des liaisons chimiques et à l'émission gazeuse. Suivant la nature du polymère, on rencontre l'un des deux phénomènes: réticulation ou scission entraînant une perte de matière. Cependant, selon les conditions d'irradiation (masse et énergie du projectile ...) plusieurs types d'éjection de matière sous l'effet de l'irradiation peuvent être observés:

- la sublimation induite par radiation, phénomène caractéristique des matériaux à base de carbone et ne pouvant se produire qu'à partir de températures supérieures à 1200°K;
- la pulvérisation (Sputtering), phénomène rencontré à des énergies allant de quelques keV à quelques centaines de keV;
- et la désorption; il s'agit de l'éjection de la matière à hautes énergies (à partir du MeV).

Expérimentalement, les conditions de vieillissement seront provoquées par irradiations à l'aide de deutérons d'énergies de l'ordre du MeV/u afin de suivre et de quantifier la cinétique de désorption du polymère le plus utilisé dans l'industrie alimentaire: le polyéthylène téréphtalate. Ainsi, la quantification des scissions des liaisons, les rendements de réticulation et l'émission gazeuse seront étudiés pour enrichir les bases de données expérimentales en vue d'établir et modéliser le mécanisme de désorption d'un polymère.

Le présent travail a pour but de mettre en œuvre simultanément deux techniques nucléaires d'analyse pour quantifier de manière absolue les effets des deutérons sur le polyéthylène téréphtalate (Mylar – PET. $C_{10}H_8O_4$). Il sera question de caractérisation du processus de désorption du PET en fonction de la fluence d'irradiation afin de comprendre les mécanismes physico chimiques impliqués dans le processus de perte de matière.

Le premier chapitre est consacré dans sa première partie à une description générale de l'interaction ion-matière. Les deutérons utilisés pour cette étude perdent essentiellement leur énergie de manière inélastique via des excitations électroniques; les chocs nucléaires, correspondant à des pertes d'énergie

élastique, sont négligeables. Nous détaillons les dommages causés par ces deux types d'interaction. L'énergie transférée au polymère a pour effet de rompre certaines liaisons covalentes. Les macro radicaux créés sont à l'origine des transformations chimiques observées: réticulation, insaturations, émission de H₂ et de petites molécules hydrocarbonées. La prédominance d'un type de défaut dépend de la structure du polymère et de certains paramètres physique du faisceau incident (pouvoir d'arrêt, dose d'irradiation,...) [PIC00]. Nous terminerons le chapitre par une présentation bibliographique des caractéristiques physico-chimiques du polymère utilisé au cours de ce travail (PET).

Le second chapitre, présente les deux techniques d'analyse mises en œuvre pour suivre la désorption du PET: l'analyse par un faisceau d'ion et l'analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR). Les dispositifs expérimentaux et les choix judicieux des conditions d'irradiations sont également présentés.

Le troisième chapitre synthétise l'ensemble des résultats obtenus par l'analyse par faisceaux d'ions et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**), respectivement. Nous verrons comment l'analyse par faisceaux d'ions nous donne accès aux cinétiques de désorption du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène contenu dans le PET durant l'irradiation.

Nous confrontons nos résultats expérimentaux aux modèles théoriques proposés dans la littérature. Un intérêt particulier sera porté au modèle **MBR** (**B**ulk **M**olecular **R**ecombinaison) [ADE89] proposé initialement pour décrire le processus de désorption de l'hydrogène. Les résultats des analyses par **FTIR**, concernant les modifications structurales du polymère en fonction de la fluence, seront présentés et commentés dans ce chapitre.

CHAPITRE I

INTERACTION ION-POLYMERE

Une particule chargée d'énergie cinétique de l'ordre du MeV/u, pénétrant dans un matériau, interagit avec les électrons et les noyaux des atomes constitutifs. Les effets sur celle-ci sont un ralentissement, des échanges de charges avec les atomes cibles et une éventuelle modification de sa trajectoire. La particule incidente perd son énergie graduellement au fur et à mesure qu'elle pénètre dans la cible. Dans la gamme d'énergie qui nous préoccupe, le transfert d'impulsion est principalement dû aux interactions inélastiques avec les électrons du milieu ralentisseur; la perte d'énergie d'origine nucléaire étant insignifiante. Sur les substances organiques et plus particulièrement sur les polymères, les événements initiaux des particules ionisantes sont l'ionisation et/ou l'excitation des atomes cible. Il en résulte des brisures de liaisons chimiques, la formation de macro radicaux et de radicaux libres..., changeant ainsi d'une manière irréversible la structure chimique du polymère. L'importance de ces modifications, c'est-à-dire la dégradation des polymères sous irradiation, est étroitement corrélée à l'énergie déposée par unité de longueur (dE/dX) dans la cible.

Ce premier chapitre présente, dans sa première partie, une revue sommaire des différentes interactions ion-matière dans laquelle nous insisterons sur les principaux mécanismes de la perte d'énergie dans la matière. Nous traitons dans sa seconde partie, les effets d'irradiations sur les polymères ainsi que les paramètres physiques caractérisant l'irradiation; où nous introduirons le concept de trace et d'émission gazeuse. Nous terminerons par une brève présentation bibliographique des propriétés physico- chimiques et du large éventail du domaine d'utilisation du polymère utilisé dans ce travail.

I.1. Généralités sur l'interaction ion-matière.

Les particules chargées, telles que les électrons, protons, deutérons, particules alpha et ions lourds, ainsi que les photons (rayons X ou γ), peuvent être détectées grâce au fait qu'elles interagissent avec la matière en l'ionisant. La nature de l'interaction dépend du type de corpuscule, de l'absorbeur et de leur énergie cinétique relative. L'interaction de particules chargées rapides avec la matière peut-être divisée en 4 classes principales:

- les chocs élastiques avec des électrons de l'atome,
- les chocs inélastiques avec des électrons de l'atome,
- les chocs élastiques avec les noyaux,
- et les chocs inélastiques avec les noyaux.

Examinons plus en détail ces 4 types d'interaction pour le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire pour des particules de deutérons de l'ordre du MeV/u.

- Les chocs élastiques avec des électrons de l'atome n'ont pratiquement lieu que pour de très petites énergies de l'ordre de 100 eV.

- Le second cas, représente le processus principal, la dissipation de l'énergie est régie par des processus inélastiques. Selon l'énergie reçue, l'électron est soit: extrait du cortège électronique et éjecté hors de l'atome, entraînant l'ionisation de la matière irradiée. Il peut aussi être déplacé d'une orbite électronique vers une autre induisant ainsi l'excitation de l'atome cible. Quant à l'ion, sa trajectoire n'est très pratiquement pas modifiée par les chocs avec les électrons.

- Les chocs élastiques avec des noyaux sont très rares dans le cas des deutérons d'énergie cinétique de l'ordre du MeV/u. Ils ne concernent essentiellement que la fin du parcours de l'ion dans la matière et ils sont à l'origine des brusques changements de direction de l'ion incident et des déplacements des noyaux cibles (Figure I.1). Dans ce cas, la dissipation d'énergie est dite par abus de langage "par chocs élastiques nucléaires".

- Et les chocs inélastiques avec les noyaux sont rares et de ce fait, totalement négligeables dans le cas qui nous intéresse ici. De plus, ce processus ne contribue pas au ralentissement. Cette interaction sera exploitée en détail pour l'analyse par réactions nucléaires de nos échantillons.

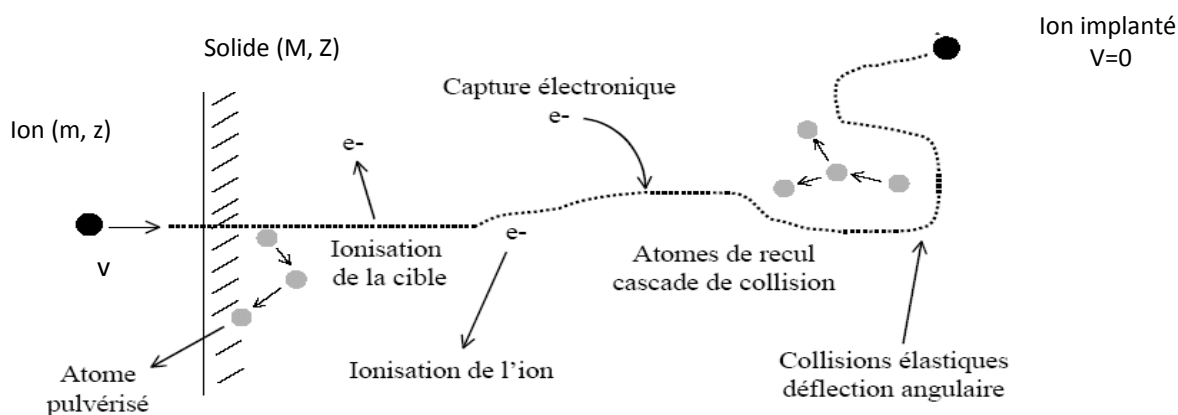


Figure I.1: Schéma représentatif des différents processus d'interaction d'un ion (m, z, v) dans un milieu ralentisseur (M, Z, V) .

L'événement élémentaire est donc la collision binaire ion-atome. On peut alors décrire cet événement à l'aide d'un potentiel d'interaction 'adiabatique' $V(r)$ défini comme l'accroissement total de l'énergie du système ion – atome lorsque ces deux partenaires sont approchés de l'infini jusqu'à la distance de séparation r . Ce potentiel devra parfaitement décrire la répulsion coulombienne entre les noyaux et l'interpénétration des nuages électroniques. A titre d'exemple, nous illustrons les variations des divers potentiels utilisés en fonction des distances interatomiques.

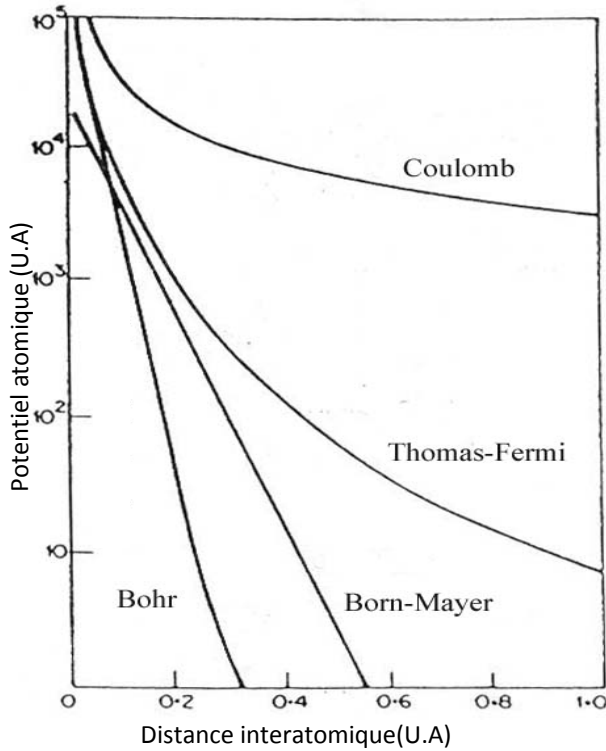


Figure I.2: Allures des potentiels interatomiques.

Pour toute la suite de ce chapitre, nous caractérisons l'ion incident et l'atome cible par leurs masses respectives m et M , leurs charges (ze) et (Ze) et leurs vitesses respectives v et V .

Considérons une particule chargée d'énergie incidente E_0 comprise entre quelques keV/u et quelques MeV/u cheminant dans un matériau. Au cours d'un choc, l'énergie cédée à la particule heurtée, supposée initialement aux repos, est maximale pour une collision frontale (paramètre d'impact $p = 0$ et angle de diffusion $\theta = 0$). Elle est égale à:

$$T_m = \frac{4 m M}{(m + M)^2} E_0 \quad (I.1)$$

Dans le cas général, l'énergie transférée lors d'une collision est donnée par:

$$T = T_m \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (I.2)$$

L'énergie T susceptible d'être cédée lors de la collision dépend bien entendu de l'énergie E_0 du projectile, des masses des particules entrant en collision et de l'angle de diffusion θ . Dans le cas où la particule heurtée est un électron, l'interaction est dite électronique et dans le second cas, elle est dite par abus de langage

‘‘nucléaire’’. La prédominance d’une interaction par rapport à l’autre dépend de l’intervalle énergétique dans lequel on se trouve.

I.1.1. Processus de perte d’énergie des particules chargées dans la matière.

La section efficace d’interaction est la grandeur fondamentale pour la description théorique du ralentissement des particules chargées dans la matière. Pour sa transcription on peut considérer que la particule incidente subit une succession d’interactions avec les atomes diffuseurs, isolées les unes des autres. Dans le cadre de cette hypothèse, la description complète de l’interaction sur un seul centre diffuseur peut-être suffisante pour calculer la perte d’énergie moyenne. Lors du cheminement d’une particule chargée dans la matière, le nombre d’interactions projectile/atome cible est très grand et la perte d’énergie a un aspect statistique. Au cours d’une collision (i), la particule incidente peut communiquer une énergie cinétique T_i comprise entre $T_{\min}$ et $T_{\max}$ au noyau ou à un électron de la cible. D’après [LHO99] l’énergie moyenne susceptible d’être transférée s’écrit comme suit:

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_t} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma(E, T) \quad (I.3)$$

Où $d\sigma(E, T)$ désigne la section efficace différentielle de transfert d’énergie (probabilité de transférer une énergie $T \pm dT$ à la cible) et $\sigma_t(E) = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} d\sigma(E, T)$ est la section efficace totale.

L’énergie moyenne perdue $\overline{\Delta E}$ par le projectile sur une épaisseur Δx peut s’écrire comme suit:

$$\overline{\Delta E} = \bar{n} \cdot \bar{T} \quad (I.4)$$

Où $\bar{n} = N \cdot dx \cdot \sigma_t$ est le nombre moyen d’interactions entre les centres diffuseurs (supposés homogènes, désordonnés et distribués aléatoires dans le matériau) et la particule le long de son parcours Δx dans la matière, N étant le nombre de centres diffuseurs par unité de volume.

L’énergie moyenne perdue par la particule associée à ces événements est:

$$\overline{\Delta E} = \bar{T} \cdot \bar{n} = N \cdot \bar{T} \cdot \sigma_t \cdot dx \quad (I.5)$$

En accord avec l’équation I.3, la perte d’énergie moyenne $\overline{\Delta E}$ s’écrit:

$$\overline{\Delta E} = N \Delta x \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma(E, T) \quad (I.6)$$

Où la perte d’énergie moyenne $\overline{\Delta E}$ peut aussi être mise sous la forme:

$$\overline{\Delta E} = \overline{\Delta E_n} + \overline{\Delta E_e} \quad (I.7)$$

Cette expression rend compte des processus élastiques (indice n) et inélastiques (indice e), lesquels sont indissociables. Le pouvoir d'arrêt de la particule est communément noté par $S(E)$ et n'est rien d'autre que la perte d'énergie par unité de longueur Δx à l'énergie E , soit:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} = \frac{\overline{\Delta E}}{\Delta x} = N \times \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \cdot d\sigma(E, T) \quad (I.8)$$

Comme pour l'équation (I.7) nous définissons la perte d'énergie totale de la particule par unité de parcours au cours de la collision avec la cible comme la somme du pouvoir d'arrêt nucléaire (choc élastique) et du pouvoir d'arrêt électronique (choc inélastique) (Figure I.2):

$$\left[\frac{dE}{dx} \right]_{\text{total}} = \left[\frac{dE}{dx} \right]_n + \left[\frac{dE}{dx} \right]_e = S_e(E) + S_n(E) = S(E)_{\text{total}} \quad (I.9)$$

L'unité du pouvoir d'arrêt est une énergie par unité de longueur, elle s'exprime soit en keV/ μm , keV/ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ou en eV/ 10^{15} atomes/ cm^2 . D'après le code SRIM08, pour le ralentissement des deutérons (${}^2_1\text{H}$) dans le PET, le pouvoir d'arrêt électronique $S(E)$ est de l'ordre de 105 keV/ μm à $E=0.1$ MeV/u et diminue progressivement quand l'énergie du projectile augmente pour atteindre 32.14 keV/ μm à l'énergie de 1 MeV/u. Comme indiqué sur la figure I.3, pour les énergies supérieures à quelques dizaines de keV/u la contribution du processus nucléaire au ralentissement est insignifiante. Dans le domaine d'énergie dans lequel nous avons effectué nos mesures (MeV/u), le rapport $\left[\frac{dE}{dx} \right]_n / \left[\frac{dE}{dx} \right]_e < 0.001$, c'est pour cette raison que nous nous intéresserons qu'au pouvoir d'arrêt électronique.

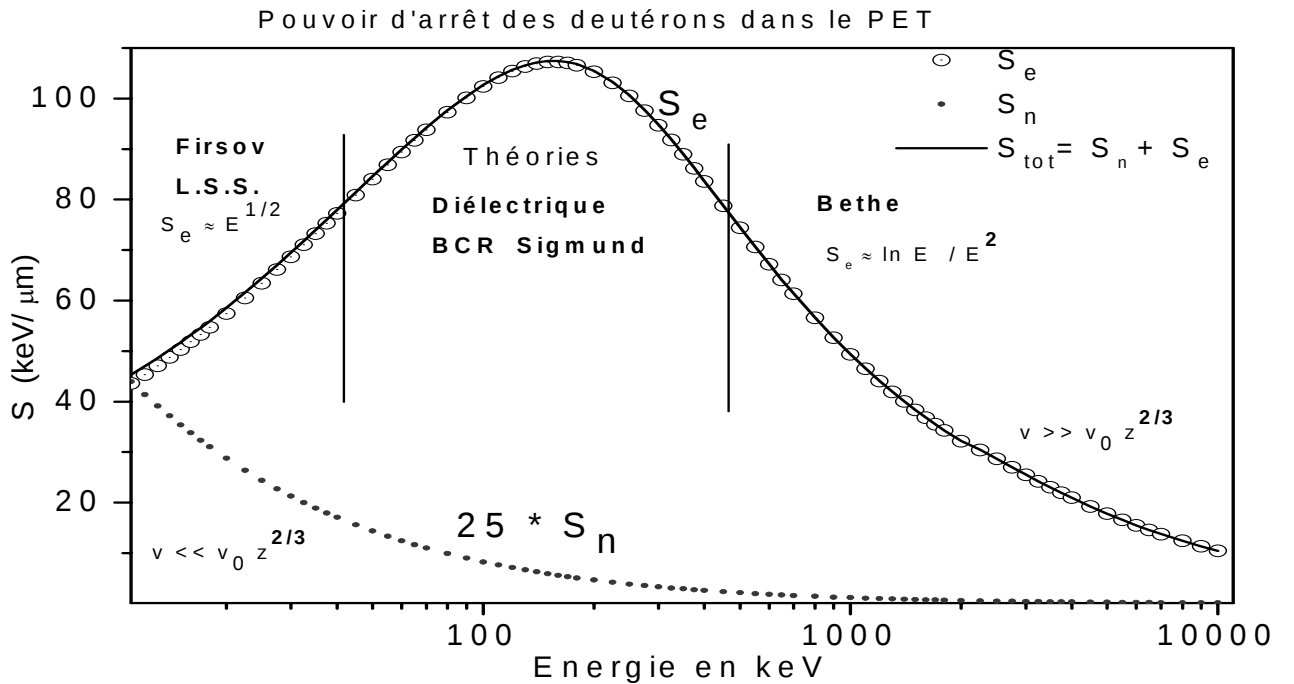


Figure I.3: Variation du pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire des deutérons dans une cible de PET en fonction de l'énergie du projectile, calculée à l'aide du code SRIM 2008 [SRI08].

I.1.2. Loi d'additivité de Bragg.

D'après Bragg, le pouvoir d'arrêt d'une substance composée admet l'additivité des pouvoirs de freinage atomique de chacun des composants [BRA05], soit:

$$\left[\frac{dE}{dx} \right]^{\text{Composé}} = \sum_{k=1}^n n_k \left[\frac{dE}{dx} \right]_k \quad (\text{I.10})$$

Où n est le nombre de constituants de la molécule et n_k le facteur de stœchiométrie de l'atome k considéré. Ainsi pour une mole de polyéthylène Téréphtalate ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$) la relation de Bragg s'écrit comme suit:

$$S^{\text{PET}}(E) = \frac{10}{22} S^{\text{C}}(E) + \frac{8}{22} S^{\text{H}}(E) + \frac{4}{22} S^{\text{O}}(E) \quad (\text{I.11})$$

I.1.3. Rapport des pouvoirs d'arrêt aux vitesses élevées.

Dans le cadre de la description classique des collisions, la section efficace différentielle de diffusion sur les noyaux conduisant à un transfert d'énergie T_n est donnée par la formule de Thomson :

$$d\sigma(T_n) = 2\pi \left(\frac{ze}{v} \right)^2 \frac{(Ze)^2}{M} \frac{dT_n}{T_n^2} \quad (\text{I.12})$$

De la même manière, pour les diffusions sur les électrons, avec un transfert T_e :

$$d\sigma(T_e) = 2\pi \left(\frac{ze}{v} \right)^2 \frac{(e)^2}{m_e} \frac{dT_e}{T_e^2} \quad (\text{I.13})$$

En introduisant cette dernière expression dans l'équation (I.8), nous arrivons à formuler le pouvoir d'arrêt électronique comme suit:

$$S_e = N Z \int_{T_e(\min)}^{T_e(\max)} T_e d\sigma_e(T_e) \approx 2\pi N Z \left(\frac{ze}{v} \right)^2 \frac{(e)^2}{m_e} \ln [T_e]_{T_e(\min)}^{T_e(\max)} \quad (\text{I.14})$$

Pour les diffusions sur les noyaux cibles, le pouvoir d'arrêt nucléaire s'écrit de la même façon :

$$S_n = N \int_{T_n(\min)}^{T_n(\max)} T_n d\sigma_n(T_n) \approx 2\pi N \left(\frac{ze}{v} \right)^2 \frac{(Ze)^2}{M} \ln [T_n]_{T_n(\min)}^{T_n(\max)} = 2\pi N \left(\frac{Z_1 e}{v} \right)^2 \left(\frac{Z_2 e}{M_2} \right)^2 \ln \left[\frac{2 \times P_N^{\text{Max}}}{b_N} \right] \quad (\text{I.15})$$

où b_n est le diamètre de collision "nucléaire" et $(p_n)_{\max}$ est le paramètre d'impact maximum associé au transfert d'énergie minimum $(T_n)_{\min}$. La précision des prédictions théoriques est donc étroitement corrélée aux approximations introduites pour la description de la section efficace différentielle d'interaction. En première approximation, dans la gamme d'énergie du MeV/u, d'après les équations (I.14) et (I.15), le rapport des pouvoir d'arrêts aux vitesses élevées, s'écrit comme suit:

$$\frac{S_e}{S_n} \approx \frac{M}{m_e Z} = 4000 \quad (\text{I.16})$$

La description des interactions inélastiques projectile-atome cible est beaucoup plus complexe que celle des interactions élastiques. On distingue essentiellement trois domaines de vitesse différents (cf. Figure I.3),

définis par rapport à la quantité $v_0 z^{2/3}$, où v_0 est la vitesse orbitale de l'électron 1s de l'atome d'hydrogène, c-à-d la vitesse de Bohr ($v_0 = \frac{e^2}{\hbar}$). Nous rapportons dans le tableau I.1 les principales expressions utilisées pour le calcul du pouvoir d'arrêt électronique.

<u>Vitesses</u>	<u>Théories</u>	<u>Pouvoir d'arrêt</u>
Faibles vitesses $v \ll v_0 z^{2/3}$	Modèle de Firsov [FIR59] Lindhard, Scharff et Schiott [LSS 63]	$S_e = 5.15 (z+Z) (v/v_0)$ $S_e = z^{1/6} \frac{8\pi e^2 a_0 z Z}{(z^{2/3} + Z^{2/3})^{3/2}} (v/v_0)$
Vitesses intermédiaires	Théorie Diélectrique [LIN54]	$S_e = Cte \frac{z_{eff}^2}{E} \int_0^{Ra} 4\pi r^2 \rho(r) L(\rho, r) dr$
Vitesses élevées $v \gg v_0 z^{2/3}$	Théorie quantique [BET 53]	$S_e = Cte \frac{z_{eff}^2}{E} Z \left[\ln \frac{2m_e v^2}{I} - C/Z - \delta \right]$
Universelle	J.F. Ziegler SRIM08	$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S_e^L} + \frac{1}{S_e^H}$ avec $S_e^{Low} = A_1 E^{A_2} + A_3 E^{A_4}$ Et $S_e^{High} = \frac{A_5 \ln[(A_6/E) + A_7 E]}{E^{A_8}}$
Cas relativiste		$S_e = A_9 + A_{10} \frac{\ln E}{E} + A_{11} \left[\frac{\ln E}{E} \right]^2 + A_{12} \frac{E}{\ln E}$

Tableau I.1: Principales expressions analytiques proposées pour le calcul du pouvoir d'arrêt électronique.

Où: $z_{eff}(E)$ est la charge effective portée par le projectile [ABD94],

$\rho(r)$: la densité électronique de l'atome cible dans un solide [GMR78] [MOR78] [BUN93],

$L(\rho, r)$: le nombre d'arrêt de Lindhard,

C/Z : terme de correction de couche,

δ : Effet de polarisation (les atomes cibles voisins) aux vitesses élevées,

$A_9, A_{10}, \dots, A_{12}$ Sont les coefficients d'ajustements des données expérimentales déduites de la base de données expérimentales de H. Paul [PAU08].

I.2. Modifications des polymères sous irradiation.

Nous traiterons dans cette seconde partie du chapitre les effets d'irradiation en anoxie, c-à-d en l'absence d'oxygène. Les irradiations des polymères sous oxygène (ou air) diffèrent sensiblement des irradiations en anoxie à cause des réactions en chaîne d'oxydation du polymère [GIL91].

I.2.1. Définition d'un polymère.

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Un corps formé de polymères peut se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante.

Un polymère peut être naturel (ex: polysaccharides, ADN), obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (ex: Méthylcellulose), ou bien entièrement synthétisé par voie chimique (ex: polystyrène, Polyisoprène) par une réaction de polymérisation.

L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières (dendrimères).

I.2.2. Généralités sur l'interaction ion-polymère.

Les événements initiaux de l'interaction ion-polymère sont l'ionisation et/ou l'excitation des atomes cible. Il en résulte des brisures de liaisons chimiques et la formation de radicaux libres [GUI85] [WIL72] [KIE90] [TAB91]. Tous ces effets sont définis en termes de modifications chimiques fondamentales des polymères sous irradiation;

- formation de liaisons covalentes entre les chaînes: c'est la réticulation du polymère,
- formation ou disparition de liaisons insaturées dans la structure moléculaire,
- émission d'hydrogène moléculaire,
- rupture de liaisons C-C à l'intérieur de la macromolécule. Quand les brisures sont multiples (dans le cas de fortes densités d'ionisation), il y a scission des chaînes avec émission de petites molécules hydrocarbonées.

I.2.3. Nature des défauts créés.

On ne peut pas prédire à fortiori, sur de simples considérations énergétiques, quelles sont les liaisons chimiques susceptibles de se rompre. On parle plutôt de probabilité de brisure ou de recombinaison de liaison (P_L et P_R). A ce titre citons le cas du polyéthylène, où les liaisons C-H sont rompues avant les liaisons C-C. Alors que l'énergie de la liaison C-H (≈ 4.3 eV) est supérieure à celle de la liaison C-C (≈ 3.4 eV) (Tableau I.2).

liaisons	Liaison C-C	Liaison Φ -C	Liaison C-H	Liaison C=O	Liaison O=C-O	Liaison O-H	Liaison O=O
Energie de liaison (eV)	2.9 3.4	4.4 4.6	4.3	3.4 3.7	4.2 4.5	4.9	5.1

Tableau I.2: Comparaison des énergies chimiques de liaisons organiques courantes, Φ représente l'anneau aromatique.

Les radicaux créés suite aux brisures de liaisons, après réaction (entre eux et/ou sur la chaîne) [GUI85] [KLO91] [DOL72], sont à l'origine des transformations physico-chimiques observées dans les polymères irradiés. La prédominance d'un type de défaut, par rapport à un autre, dépend essentiellement de la structure du polymère. Par exemple, le poly (méthacrylate) de méthyle (PMMA - $C_5H_8O_2$) subit essentiellement des scissions de chaîne à cause du carbone tétra substitué qui forme des radicaux stables. Le polyéthylène (PE - C_2H_4) tend principalement à se réticuler sous irradiation. Quant au polypropylène (PP - C_3H_6), il présente les deux types d'évolution: il réticule et il se dégrade aussi [BOI03]. La présence de carbones tertiaires, et surtout de carbones quaternaires, affaiblit la chaîne vis à vis de l'irradiation [PIC00] [COR01]. Pour ces cas, le polymère se dégrade plus qu'il ne réticule. Notons que la présence de noyaux aromatiques confère au polymère une radiorésistance élevée [BAL96].

I.2.4. L'émission moléculaire.

Quel que soit le polymère, toute irradiation s'accompagne d'une production et émission de petites molécules gazeuses. La nature du gaz émis reflète généralement la nature chimique du polymère [CHA88]. Sous irradiation aux particules chargées, l'émission moléculaire est toujours constituée de H_2 et de molécules issues de la chaîne latérale de la structure du polymère. Les travaux de Lewis et al [LEW92] confirment l'émission d'acétylène (C_2H_2) et ce quelle que soit la nature du polymère. Ils montrent que le C_2H_2 est produit par le polyéthylène, le Kapton [LEW91] [LEW92] et le polystyrène [LEW93] [LEW94]. Les dégagements gazeux les plus fréquemment observés concernent des molécules de H_2 , O_2 , CO, CO_2 , CH_2 ... [LEW91] [AVA98] [CHA01]. Dans certains cas, les produits volatils résultent de l'élimination de groupements voisins sur le squelette de la chaîne. Cette élimination donne généralement naissance à une double liaison. Quand le nombre de doubles liaisons formé devient important, celles-ci finissent par être conjuguées, l'échantillon se colore [CLO88].

I.3. Paramètres caractérisant l'irradiation.

La création de défauts dans les polymères dépend de plusieurs paramètres physico-chimique du polymère, des conditions expérimentales et en particulier des caractéristiques du faisceau d'irradiation.

I.3. 1. Le pouvoir d'arrêt.

Nous récapitulons et illustrons sur la figure I.4a et I.4b la corrélation entre dépôt d'énergie et le pouvoir d'arrêt des particules deutérons cheminant dans un PET, d'après le code de simulation SRIM08.

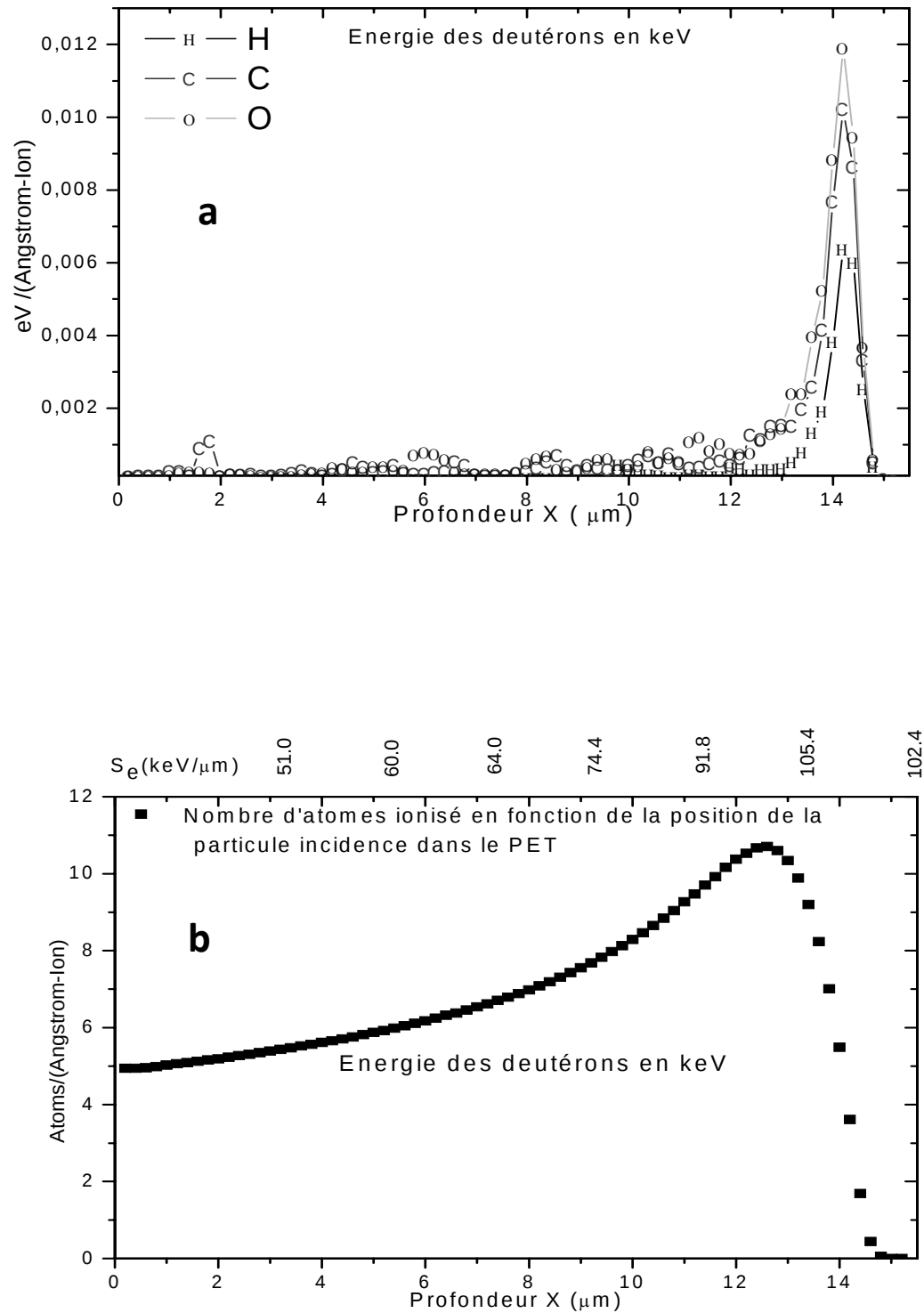


Figure I.4: La perte d'énergie des deutérons de 1 MeV d'énergie dans une cible de PET en fonction de la profondeur traversée.

Comme indiqué sur la figure I.4a, la quantité d'atomes (C, O et H) déplacée dépend de l'énergie de la particule incidente et elle augmente avec le pouvoir d'arrêt. Nous reportons sur la figure I.4b la variation du nombre d'atomes ionisés par Angström et par ion en fonction de l'énergie du projectile. Cette figure illustre parfaitement la corrélation directe entre le pouvoir d'arrêt et l'importance des modifications du polymère irradié.

I.3.2. La dose d'irradiation.

Les paramètres fondamentaux caractérisant une irradiation sont:

- **le flux (ϕ)** qui désigne la densité volumique de particules incidentes arrivants sur la cible, par unité de surface et par unité de temps ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

- **la fluence (F)** qui correspond au nombre total de particules reçues par la cible par unité de surface (cm^{-2}). La fluence F (cm^{-2}) est le produit du flux ϕ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) par la durée t (s) de l'irradiation.

- **la dose (D)** représente l'énergie absorbée par la matière par unité de masse. Elle s'exprime généralement en Gray (Gy) ($1\text{Gy}=1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$) et se calcule à partir de la fluence et du pouvoir d'arrêt total:

$$D=1,602 \times 10^{-13} \times F \times \left\{ \left[\frac{dE}{dx} \right]_e + \left[\frac{dE}{dx} \right]_n \right\} \quad (\text{I.17})$$

Où D est en Méga Grays (Mgy), F est en cm^{-2} et $\left\{ \left[\frac{dE}{dx} \right]_e \text{ et } \left[\frac{dE}{dx} \right]_n \right\}$ sont exprimés en $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$.

Pour les particules légères (H, d ou He) d'énergie cinétique supérieures à 0.1 keV/u, la contribution du pouvoir d'arrêt nucléaire, $\left[\frac{dE}{dx} \right]_n$ au processus de dégradation du polymère est négligeable devant celle liée au pouvoir d'arrêt électronique.

I.3.3. Concept de la trace de l'ion.

Diverses formulations ont été proposées pour la description et le calcul du rayon de la trace d'un ion dans un matériau [AVA98] et [LEE99]. Pour l'irradiation des polymères, la description la plus complète est celle qui rend compte au maximum de toutes les modifications et de toutes les ionisations induites le long de la trace du projectile; y compris celles induites par les électrons secondaires δ .

Pour un faisceau d'irradiation d'énergie incidente de l'ordre du MeV/u, les chocs inélastiques (électroniques) par unité de longueur sont très nombreux et induisent la formation d'une zone cylindrique de très forte densité d'ionisation tout le long de la trajectoire rectiligne du projectile [DAV93]. Cette zone est appelée la trace de l'ion, elle est séparée qualitativement en deux régions (Figure I.5):

- la région centrale appelée **cœur de la trace** possède une densité d'ionisation très élevée car elle représente la région de forte production d'électrons secondaires de faible énergie. Son rayon varie

avec l'énergie cinétique de l'ion, il est de l'ordre du nanomètre pour des ions incidents d'énergie 10 MeV/u.

- Et la seconde région concentrique par rapport à la première est appelée la pénombre ou le halo. Elle se distingue par sa faible densité d'ionisation comparée à celle du cœur de la trace (loi approximativement en $1/r^2$, r étant la distance radiale) car les électrons secondaires de grandes énergies sont peu nombreux.

Lorsque la quantité d'énergie T transférée à l'électron est très supérieure au potentiel d'ionisation I ($T > 100$ eV), l'électron émis va avoir un parcours plus important dans le milieu. Il provoquera, à son tour, des ionisations secondaires le long de son parcours. Ces électrons énergétiques, appelés électrons δ , caractérisent le halo. Environ deux tiers de l'énergie transférée au milieu se retrouve sous forme d'énergie cinétique des électrons δ . Le rayon du halo est beaucoup plus important que celui du cœur de la trace (Figure I.5). Pour des ions incidents d'énergie 10 MeV/u, les calculs montrent que le rayon du halo est de l'ordre de 2. μm [COR01].

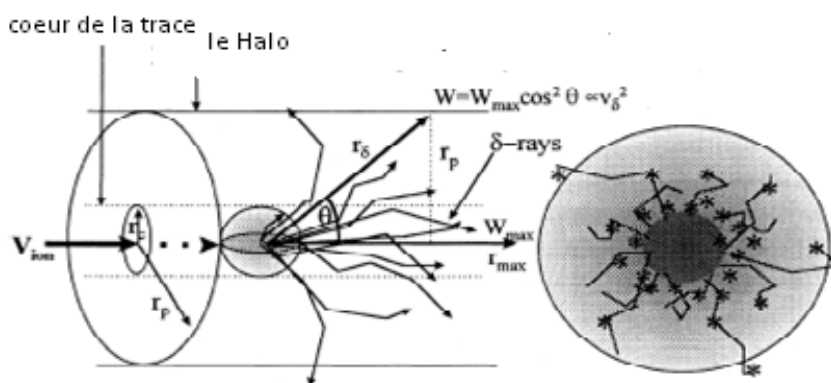


Figure I.5: Schéma représentant les deux régions de la trace de l'ion, W et r sont respectivement l'énergie cinétique et le parcours des électrons secondaires.

I.4. Le Polyéthylène Téréphtalate.

I.4.1. Historique.

Les travaux de A. Parkes (1861), des frères Hyatt (1870) et de L. Baekland (1907) sont à l'origine de l'entrée des polymères dans l'ère de la production par synthèse. L'industrie de la transformation des matières plastiques et des matériaux composites, telle que nous la connaissons aujourd'hui, est née au milieu du siècle dernier, grâce à la chimie macromoléculaire. Sous des formes, des dimensions et des coloris des plus variés, la production de polymères (polyesters thermoplastiques) commence en 1943. Parmi eux, la production de films de polyéthylène téréphtalate (PET) qui commence dans les années 50 avec Dupont de Nemours. Le développement extrêmement rapide de l'industrie des polymères synthétiques vise à mettre à la disposition des utilisateurs de nombreux matériaux nouveaux aux propriétés mécaniques répondant aux exigences les plus strictes. Le domaine d'application des polymères s'étend progressivement de l'industrie alimentaire aux composés de haute technologie de l'aéronautique, l'électronique, ... à la biologie médicale. Cette famille de produits ne cesse de modifier le paysage industriel et culturel. Ceci peut être aisément observé sur la figure

I.6 qui représente une comparaison entre la production mondiale des matières plastiques d'une part et de l'acier, l'aluminium et le caoutchouc d'autre part et ce depuis le début du siècle dernier jusqu'à nos jours. Une extrapolation de cette production jusqu'à l'année 2010 y également représentée La production mondiale de plastique, en continuelle augmentation, est estimée à plus de 240 millions de tonne en 2006. Notre pays est également concerné par cette gigantesque consommation de plastique.

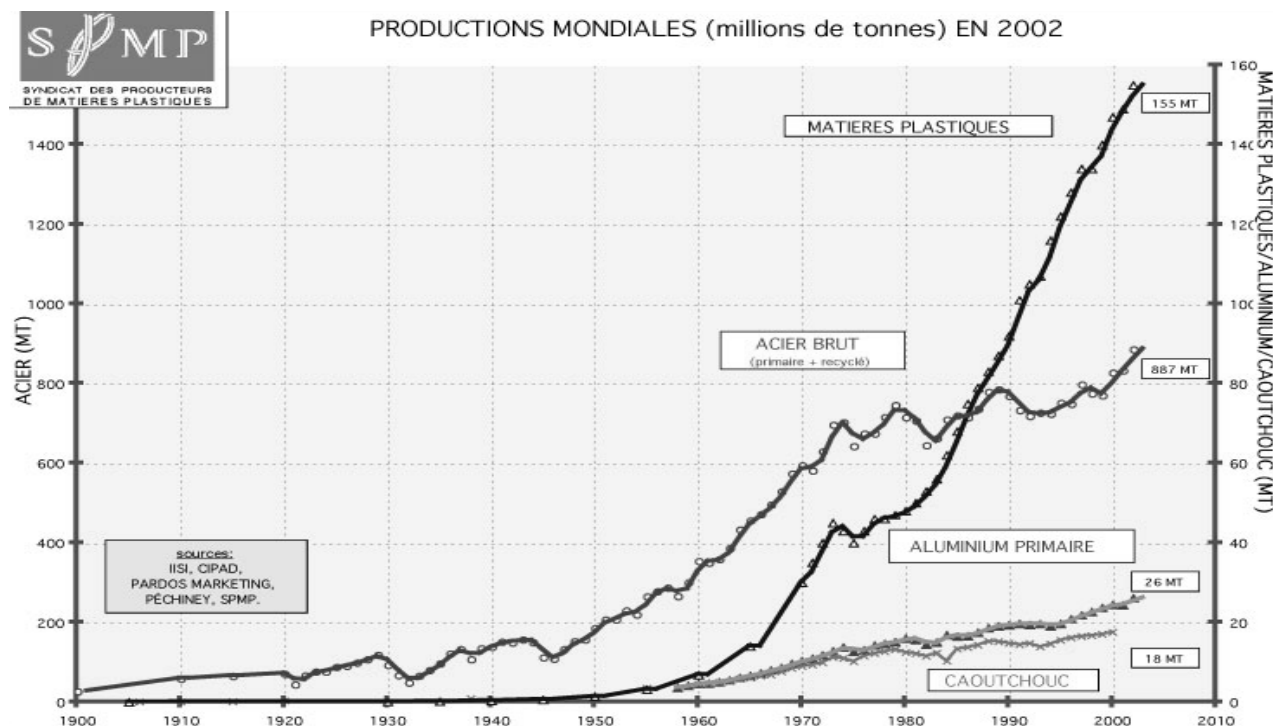
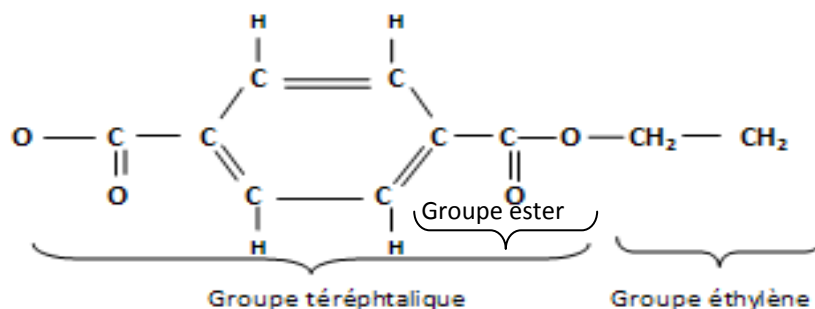


Figure I.6: Production mondiale-comparaison de l'évolution des plastiques aux autres matériaux.

I.4.2. Description chimique.

Le polyéthylène téréphthalate (PET) est obtenu par polycondensation d'éthylène glycol et d'acide téréphthalique. La structure chimique du monomère est représentée ci dessous:



Constante diélectrique à 1 MHz	3.1 à 3.3
Tenue Diélectrique ($k V_{DC}.mm^{-1}$)	360
Densité (g/cm^3)	1.33 à 1.37
Température max.d'utilisation ($^{\circ}C$)	70 à 110
Température min.d'utilisation ($^{\circ}C$)	-40 à -80

Tableau I.3: Principales caractéristiques du PET.

I.4.3. Applications du PET.

Le but de la production des matières plastiques est de remplacer avantageusement les matériaux classiques tels que l'acier, le bois et le carton (palettes, emballage), le verre. Pour le cas du PET, les qualités les plus recherchées sont la barrière gazeuse, la résistance à la chaleur, la stabilité chimique, la transparence, la brillance et la tenue à la pression. Ses domaines d'utilisation demeurent les mêmes avant et après recyclage. Le PET se retrouve sous 4 grand types d'applications (Tableau I.4): les fibres, les contenants, le médical, les films. On le retrouve commercialisé sous les noms Arnite, Dacron, Hostaphan, Impet, Melinar, Melinex, Mylar, Rinite, Térylène, Trévira.

Forme	Applications	Exemples	Avantages
Fibres	Arts plastiques Vêtements	Crins de pinceaux Tissus Rembourrage	Elasticité, résistance aux solvants et à l'abrasion, non hygroscopique, Infroissable, Isolant
Contenants	Bouteilles Autres	Boissons gazeuses ou non gazeuses - Huiles, shampoings, détergents... Boîtes, pots couvercles, blisters, cassettes, coques de bateau, mobilier...	Légèreté, incassable, barrière contre le CO ₂ , résistance au froid, transparence Stabilité chimique
Bandelettes filaments aiguillés	Médical		Souplesse, résistance mécanique
Films	Photographie Electronique Alimentaire Arts plastiques ...	Emballage Pellicules, imagerie - Circuits imprimés flexibles, rubans audio et vidéo, composants (condensateurs...)	Résistance mécanique, stabilité Peut être métallisé, ciselé, poinçonné, coloré ou revêtu, compatibles avec les adhésifs Utilisation pour la cuisson au four

Tableau I.4: Exemples d'applications du PET [BOI03].

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les méthodes d'analyse par faisceau d'ions constituent un ensemble de méthodes dérivées de la physique nucléaire et utilisant des petits accélérateurs de particules comme les Van de Graaf. Ces techniques d'analyse reposent sur l'interaction de nature atomique ou nucléaire entre des ions légers d'énergie de quelques MeV avec les atomes constitutifs des matériaux. Les informations relatives au matériau irradié sont déduites de la détection de produits secondaires, dont l'énergie est caractéristique de l'atome-cible. On distingue trois méthodes principales.

- *Emission de rayons X induite par particules chargées -PIXE,*
- *Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford – RBS,*
- *Analyse par réaction nucléaire - NRA,*
- *Et la détection des ions de recul -HERDA.*

Ces méthodes présentent de multiples qualités, qui expliquent leur usage croissant dans de nombreux domaines de la science des matériaux. Elles sont non destructives pour la plupart des matériaux, à l'exception (si on ne prend pas certaines précautions) des composés organiques sensibles à la chaleur ou aux rayonnements ionisants. Il est important de signaler dès à présent les contraintes liées à ces techniques lorsqu'il s'agit d'analyser des polymères à savoir que:

- *l'analyse est strictement élémentaire et aucune information sur l'état chimique des éléments n'est accessible,*
- *l'analyse des matériaux isolants est délicate à cause des effets secondaires liés à l'accumulation de charges électriques pouvant se produire.*
- *la mesure du courant n'est pas sans difficultés. Le nombre de particules qui arrivent sur l'échantillon est une grandeur incontournable pour la mesure absolue du nombre d'atomes cibles.*

Dans un premier temps, nous nous faisons un rapide tour d'horizon des trois dernières techniques d'Analyse par faisceaux d'ions, dont le domaine applications ne cesse de croître. Ensuite, nous présenterons le dispositif expérimental mis en œuvre ainsi que les conditions expérimentales judicieusement choisies pour l'étude de la dégradation du PET à l'aide d'un faisceau de deutérons. Nous terminons ce chapitre en présentant brièvement une technique complémentaire susceptible d'apporter des informations de nature chimique (liaisons chimiques) : l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

II.1. Analyse par faisceau d'ion.

Les méthodes d'analyse par faisceau d'ions sont souvent mises en œuvre pour la caractérisation de la dégradation des polymères sous irradiation. Elles consistent à identifier le noyau cible à partir de l'un des produits issus de l'interaction du projectile avec la cible:

- * la diffusion élastique (**RBS**) et (**FES**);
- * la diffusion inélastique (**NRA**);
- * l'éjection de la cible du noyau de recul (**ERDA**).

II.1.1. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

Un projectile d'énergie cinétique E_0 et de masse m entrant en collision avec un noyau atomique de masse M cède une partie de son énergie à la particule heurtée. Dans une collision purement coulombienne l'ion diffusé garde pratiquement la quasi-totalité de son énergie cinétique exceptée celle cédée au noyau de recul. L'énergie de la particule rétrodiffusée à la surface de la cible est déduite des lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. Elle s'écrit comme suit: (cf. Figure. II.1)

$$E = k E_0 \quad (\text{II.1})$$

Où k désigne le facteur cinématique:

$$k = \left[\frac{[m \cos \theta] + (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{m + M} \right]^2 \quad (\text{II.2})$$

Le facteur cinématique k dépend donc seulement de l'angle de diffusion θ et du rapport des masses de l'ion et du noyau cible. Sa variation avec le rapport des masses $\frac{m}{M}$ est représentée sur la figure (II.2) pour des ions d'hélium et pour l'argon diffusés à des angles de rétrodiffusion $\theta = 30^\circ, 60^\circ, \dots, 180^\circ$. Cette figure montre que l'énergie emportée par la particule diffusée ($E = k E_0$) diminue lorsque l'angle de diffusion augmente. Il vient donc que l'énergie transférée au noyau atomique heurté est maximale dans le cas d'une collision frontale ($\theta = 180^\circ$). Le facteur cinématique, c. à d. la géométrie de détection a une influence directe sur la résolution en masse de la technique. Si on se trouve à un angle de détection proche de 180° et pour $M \gg m$, on peut déterminer la séparation en énergie δE qu'auront deux atomes de masses proches [CHU78]:

$$\delta E = m E_0 \frac{4 - (\pi - \theta)^2}{M^2} \delta M \quad (\text{II.3})$$

Il vient donc que si l'on veut séparer des atomes de masse élevée, il faut, soit augmenter l'énergie ou la masse de la particule incidente, soit choisir un angle de détection le plus proche de 180° .

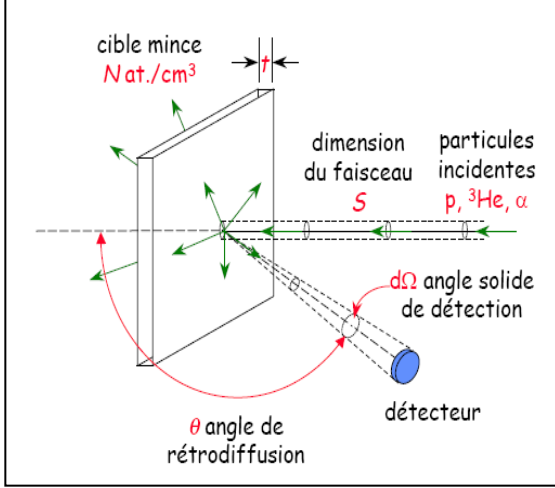


Figure II.1: Schéma de principe de la rétrodiffusion

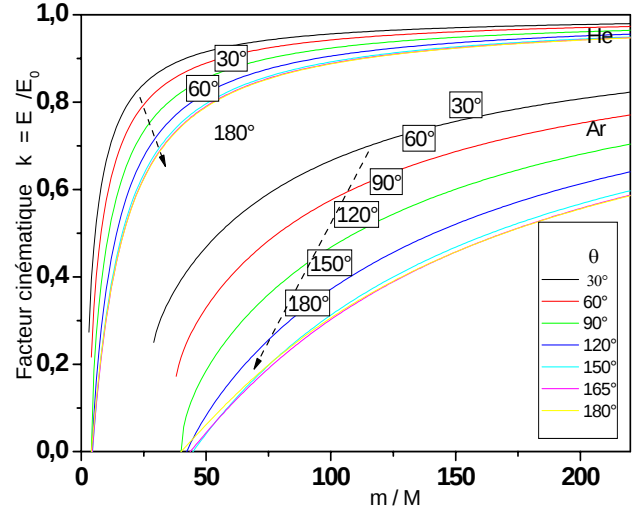


Figure II.2: Evolution du facteur cinématique k en fonction de la masse atomique des atomes cibles pour divers angles de diffusion (30° , 60° , 90° et 180°) pour un faisceau incident d'hélium et pour des ions d'Argon

La probabilité pour qu'un ion soit rétrodiffusé dans la direction θ est donnée par la section efficace différentielle de Rutherford $\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega}$. Elle est habituellement donnée en barn (10^{-24} cm^2), qui est en première approximation de l'ordre de grandeur de la taille du noyau diffuseur. Si on considère la collision comme une diffusion à deux corps, on trouve l'expression suivante pour la section efficace différentielle de diffusion dans le système de référence du laboratoire:

$$\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} = \left[\frac{zZ e^2}{4E} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2}} \quad (\text{II.4})$$

Pour la rétrodiffusion d'un ion léger par un noyau lourd ($m \ll M$) l'expression ci-dessus devient;

$$\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} = \left[\frac{zZ e^2}{4E} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right]^2 \left[\frac{1}{\sin^4 \theta/2} - 2 \left(\frac{m}{M} \right)^2 \right] \quad (\text{II.5})$$

La figure II.3 met en exergue l'importance relative des divers facteurs intervenants dans l'équation (II.4). Elle indique que $\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega}$:

- est directement proportionnelle au carré en z et en Z : les atomes de Z important ont logiquement une meilleure probabilité de diffusion,

- dépend en $1/E^2$: plus la particule incidente est rapide, moins elle interagit,
- augmente quand le rapport m/M croît,
- diminue rapidement avec l'augmentation de l'angle de diffusion.

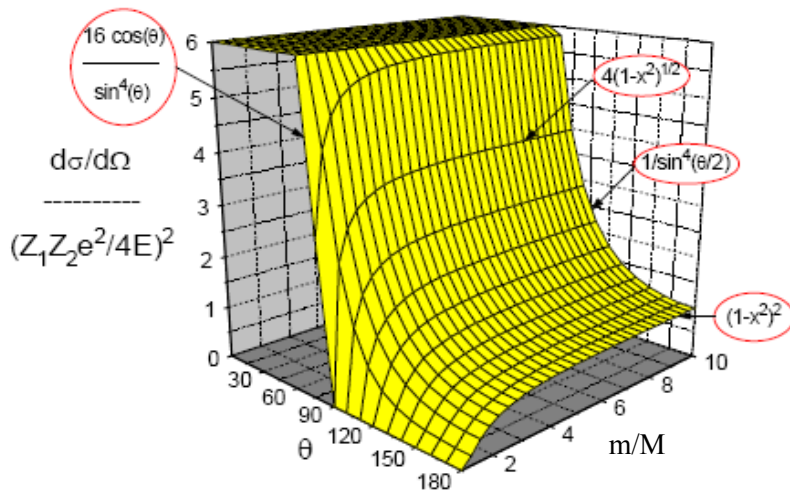


Figure II.3: Variation de la section efficace de Rutherford en fonction de l'angle de diffusion et du rapport des masses (M/m) où m et M sont les masses de la particule incidente et du noyau cible [CHU78].

La figure ci-dessous montre bien que la détection des ions rétrodiffusés (**RBS**) est appropriée pour l'analyse des éléments intermédiaires ou lourds dans une matrice légère. Le spectre **RBS** de la figure II.4 renferme intrinsèquement toutes les informations sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible composée (Au, Ag, ..., et C). Il apparaît également que cette technique n'est pas adaptée pour l'analyse quantitative des éléments légers ($Z < 13$) à cause de leur faible facteur cinématique (c.f. équation II.2) et de leur faible section efficace de rétrodiffusion (équation II.4). Dans un spectre **RBS** les éléments légers poussent sur le substrat (exemple: figure II.4). D'importantes informations peuvent être déduites du spectre de rétrodiffusion au sujet du profil, de la position et des épaisseurs des couches successives qui composent la cible.

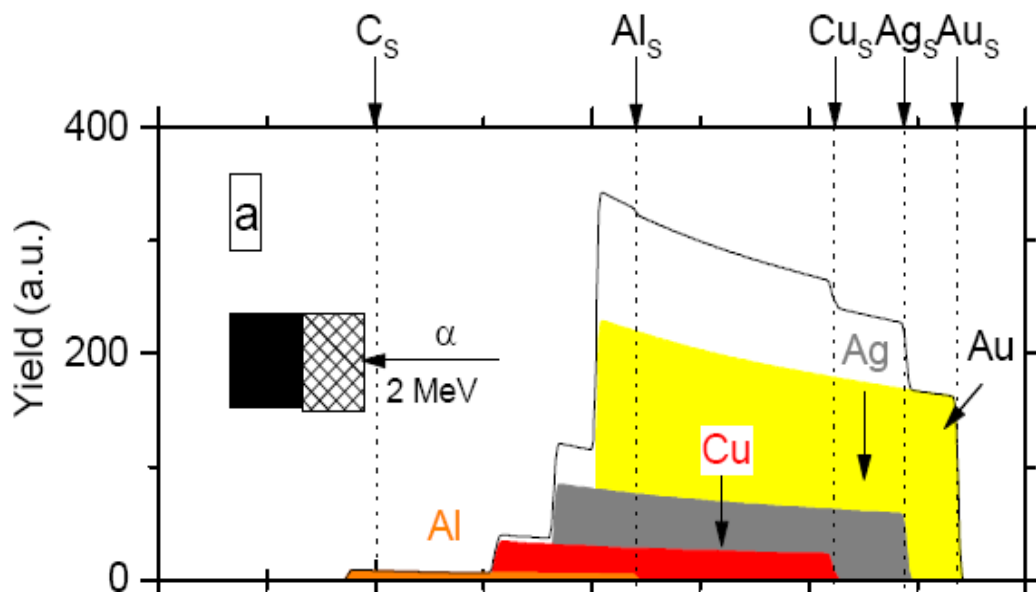


Figure II.4: Simulation d'un spectre **RBS** des alphas de 2 MeV sur une cible d' $Au_xAg_yCu_xAl_H$ déposée sur un substrat de silicium.

Nous reportons à la figure II.5 un spectre de rétrodiffusion (**RBS**) de particules He^+ de 2.8 MeV par une cible de polyéthylène téréphtalique (Mylar, PET). Le rapport des hauteurs [CHU78] nous renseigne sur la stœchiométrie du polymère:

$$\left[\frac{H_o}{H_c} \right] = \frac{\left[\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} \right]_o n_o}{\left[\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} \right]_c n_c} \times \left[\frac{[\varepsilon(E)]_c}{[\varepsilon(E)]_o} \right] \quad (\text{II.6a})$$

$\left[\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} \right]_o$ et $\left[\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} \right]_c$ désignent respectivement les sections efficaces différentielles de rétrodiffusion des He^+ sur l'oxygène et le carbone,

θ_o et θ sont respectivement l'angle d'incidence et de détection du projectile,

n_o et n_c les stœchiométries de l'oxygène et du carbone dans le PET,

avec $[\varepsilon(E)]_c = k_c \frac{[\varepsilon(E)]_{\text{PET}}}{\cos \theta_o} + \frac{[\varepsilon(E)]_{\text{PET}}}{\cos \theta}$ et $[\varepsilon(E)]_o = k_o \frac{[\varepsilon(E)]_{\text{PET}}}{\cos \theta_o} + \frac{[\varepsilon(E)]_{\text{PET}}}{\cos \theta}$ les sections efficaces

d'arrêt du projectile dans la cible considérée. En supposons que la collision est purement coulombienne, nous

pouvons écrire le rapport stœchiométrique $\frac{n_o}{n_c}$ comme suit:

$$\frac{n_o}{n_c} \approx \left[\frac{H_o}{H_c} \right] \left[\frac{Z_c}{Z_o} \right]^2 \times \left[\frac{[\varepsilon(E)]_o}{[\varepsilon(E)]_c} \right] \quad (\text{II.6b})$$

Signalons que le rendement de la diffusion élastique aux angles arrière sur les éléments légers (C et O) est très faible. C'est bien pour cette raison que la technique **RBS** n'est pas recommandé pour l'analyse de la dégradation des polymères sous irradiation.

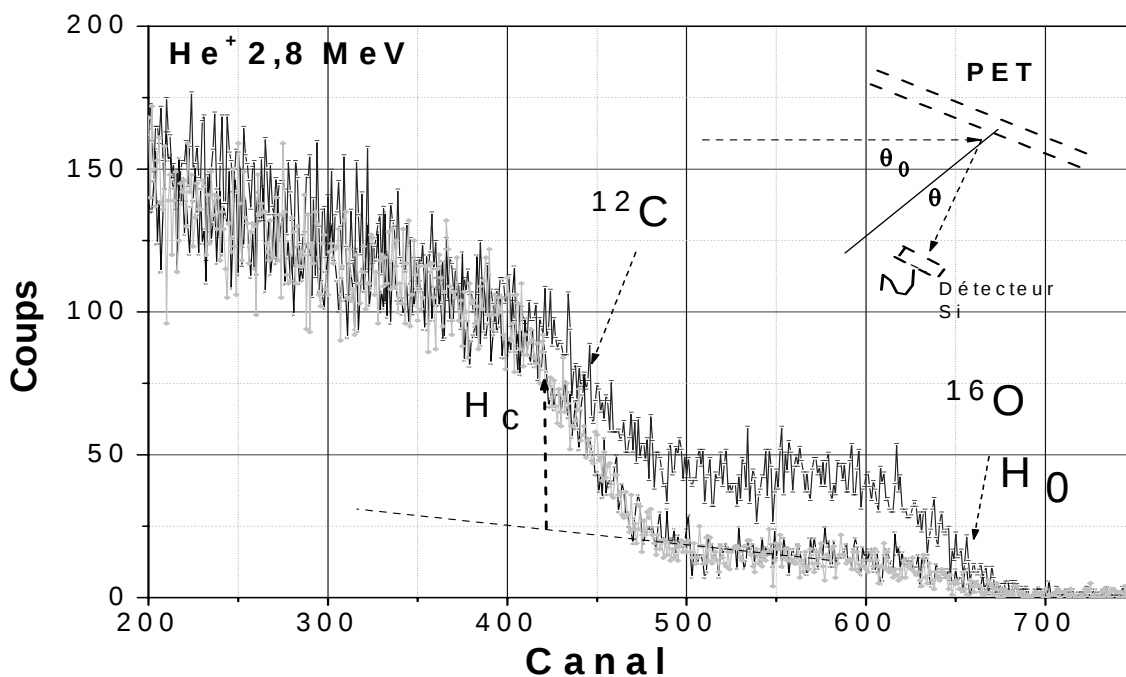


Figure II.5: Spectre **RBS** des alphas de 2.8 MeV rétrodiffusés par une cible de PET de 3.6 μm d'épaisseur

II.1.2. Analyse par réaction nucléaire (NRA).

La caractérisation par réactions nucléaires (**NRA**) est particulièrement adaptée pour le dosage et pour la détermination du profil de distribution des éléments légers contenus dans les matériaux. Cette technique expérimentale est fondée sur des réactions nucléaires induites par les ions légers comme p, d, ^3He , ^4He sur les noyaux légers (O, C, N...etc.). Quant aux réactions sur les noyaux lourds la répulsion électrostatique (barrière coulombienne) devient trop importante et empêche l'ion incident de s'approcher suffisamment du noyau-cible pour induire les réactions nucléaires. L'énergie du faisceau de particules (p^+ , d^+ et He^+) délivrée par les accélérateurs de type Van de Graaf (<4MeV) suffit amplement à provoquer des réactions nucléaires sur des noyaux légers, car:

- les éléments légers ($Z < 15$) ont une barrière coulombienne faible et de fortes sections efficaces à basses énergies.
- leurs valeurs du bilan Q de réactions nucléaires sont généralement positives. Les particules émises ont par conséquent une énergie suffisante pour être séparées de toutes les particules rétrodiffusées.

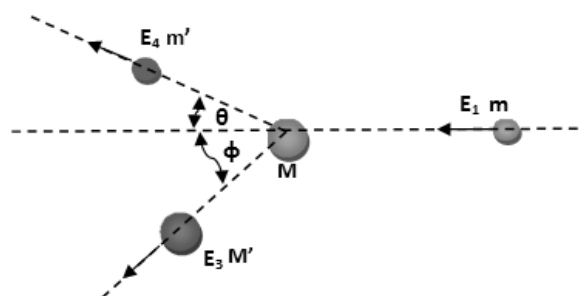


Figure II.6: Schéma représentant la cinématique d'une réaction nucléaire.

Expérimentalement, la particule légère émise (p ou α) lors de la collision inélastique avec le noyau – cible apparaît sur un spectre en énergie sous forme de pic ou de plateau. Elle est identifiée par son énergie. L'aire du pic (ou du plateau) est donnée par;

$$A = Q \frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} N \Delta x \quad (\text{II.7})$$

Où:- $\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega}$ désigne ici la section efficace différentielle de la réaction nucléaire,

- $Q = (I \, dt)$ représente la charge totale qui arrive sur la cible. Cette dernière est proportionnelle à l'intensité I du faisceau d'irradiation et à la durée d'acquisition dt du spectre en question.

- $N \Delta x$ est la densité surfacique de la cible (10^{15} atomes/cm²), N représente le nombre d'atome par unité de volume et Δx l'épaisseur de la cible.

La forme du spectre est caractéristique de la distribution en profondeur de l'élément analysé. Elle dépend également de la variation de la section efficace en fonction de l'énergie pour l'angle de détection considéré. Comparée à la rétrodiffusion (**RBS**), cette technique d'analyse est particulièrement appropriée pour la quantification des éléments légers. Elle sera donc mise en oeuvre pour la quantification et le suivi de l'évolution de la stoechiométrie du PET durant l'irradiation.

II.1.3. La spectrométrie de recul élastique (ERDA).

La technique expérimentale basée sur la détection des ions de recul (**Elastic Recoil Detection Analysis**) est la plus répandue pour la caractérisation des éléments légers. Son principe consiste à envoyer un faisceau d'ions lourds pour éjecter et détecter les constituants de la cible. Elle est complémentaire à l'analyse **NRA**. Pour l'analyse de l'hydrogène la technique est communément appelée **Hydrogène Elastique Recoil Detection Analysis (HERDA)** [DOY79]. Dans ce cas particulier, on envoie des particules alpha (He^+) sous incidence rasante afin de détecter les noyaux d'hydrogène éjectés vers l'avant (Figure II.7). La cible est généralement inclinée d'un angle $\alpha > 75^\circ$ par rapport à la direction du faisceau incident et le détecteur est placé sous un angle de diffusion $\varphi < 30$. Il est protégé par un écran de Mylar de sorte à arrêter toutes les particules alpha diffusées. D'après les lois de conservation l'énergie cinétique $k_{\text{ERD}} E_0$ de la particule éjectée à un angle φ s'écrit comme suit:

$$E = E_0 - k \quad E_0 = (1 - k) E_0 = k_{\text{ERD}} E_0 \quad (\text{II.8})$$

où E_0 est l'énergie de l'ion incident et k_{ERD} le facteur cinématique de recul qui s'exprime en fonction de m , M et φ comme suit,

$$k_{\text{ERD}} = \frac{E}{E_0} = \frac{4 m M}{(m + M)^2} \cos^2 \varphi \quad (\text{II.9})$$

L'étude du spectre **HERDA** peut se faire en subdivisant fictivement la cible en n tranches élémentaires et en étudiant la contribution de chacune d'elles au spectre final. Considérons une tranche d'épaisseur dx à la profondeur x . Les noyaux de recul produits à une certaine profondeur x à l'intérieur de la cible sont détectés, dans la direction φ , avec une énergie E_2 :

$$E_2(x) = k_{\text{ERD}}(E_0 - \Delta E_\alpha) - \Delta E_H \quad (\text{II.10})$$

ΔE_α désigne la perte d'énergie du projectile (${}^4\text{He}^+$) durant le trajet à l'aller avant d'atteindre le noyau d'hydrogène cible et ΔE_H est la perte d'énergie de l'hydrogène de recul lors du trajet de sortie.

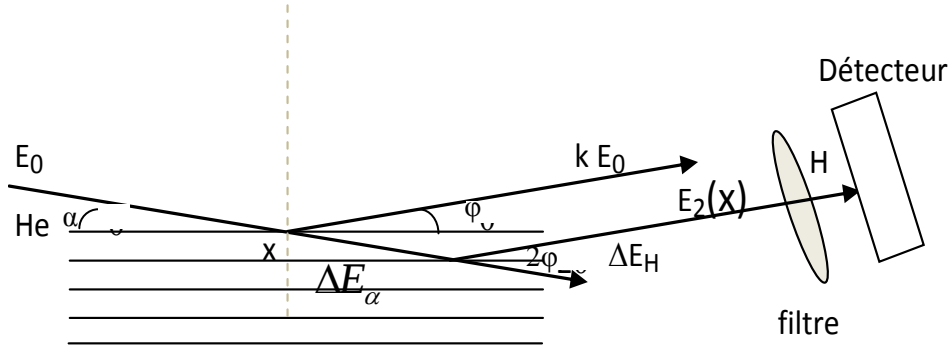


Figure II.7: Schéma de principe de la spectrométrie de recul élastique de l'hydrogène.

Le nombre de particules d'énergie $E_2(x)$ est proportionnel à la section efficace différentielle d'éjection des ions de recul comme suit :

$$dN(E_0(x)) = \frac{Q}{e} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(x) \Delta\Omega \right] N dx = \frac{Q}{e} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(x) \Delta\Omega \right] N \frac{d(E(x))}{dE/dx(x)} \quad (\text{II.11})$$

Où Q/e désigne le nombre de particules incidentes.

L'expression de la section efficace de diffusion élastique pour un noyau de recul dans le système du laboratoire s'exprime par la formule de Rutherford, comme suit:

$$\frac{d\sigma_R(E_0, \varphi)}{d\Omega} = \frac{[zZe^2(m+M)]^2}{[2M]^2} \frac{1}{E_0^2} \frac{1}{\cos^3 \varphi} \quad (\text{II.12})$$

Elle croît avec le carré de la charge de la particule incidente z^2 et avec l'inverse du cube du cosinus φ de l'angle d'émission de l'ion de recul. L'intérêt d'utilisation de projectiles plus lourds que l'hélium pour obtenir une meilleure sensibilité est donc évident. De plus, dès que l'énergie des particules avoisine la barrière coulombienne (3 MeV pour ${}^{15}\text{N}$ sur ${}^1\text{H}$), des résonances dans la section efficace élastique peuvent apparaître et accroître très fortement le rendement de la collision.

L'équation (II.11) montre bien que la l'allure du spectre **HERDA** traduit le profil de concentration $N(x)$ de l'hydrogène modulé par la section efficace $\frac{d\sigma}{d\Omega}(x)$ et l'inverse du pouvoir d'arrêt $\frac{dE}{dx}(x)$. La simulation des spectres **HERDA** à partir de l'expression (II.11) est considérablement améliorée si l'on tient compte de la dispersion en énergie [CHU78]. Nous représentons sur la figure suivante (Figure. II.8) un spectre typique **HERDA** que nous avons obtenu en bombardant un film mince de Mylar à l'aide de particules ${}^4_2\text{He}^+$ de 2.8 MeV.

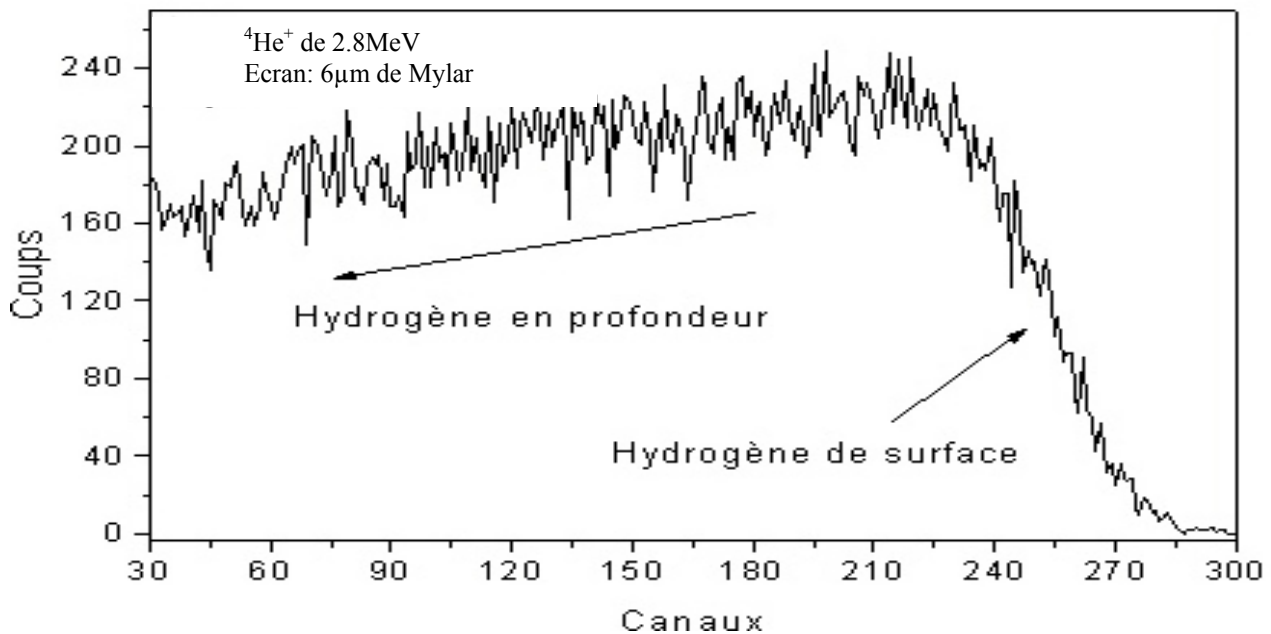


Figure II.8: Spectre **HERDA** des ${}^4_2\text{He}^+$ d'énergie 2.8 MeV

L'**HERDA** est la technique expérimentale la plus efficace pour la caractérisation et le dosage de l'hydrogène dans les matériaux déposés sur des substrats épais. Elle est très sensible aux conditions expérimentales; à l'angle de détection. En choisissant des particules incidentes plus lourdes que l'hydrogène (de l'Hélium le plus souvent) et une direction incidente suffisamment éloignée de la normale à la surface de l'échantillon, on peut détecter vers l'avant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. Dans le cas du dosage de l'hydrogène, le faisceau incident induit des protons de recul mais aussi un nombre important de particules incidentes diffusées vers l'avant. Il faut donc séparer ces contributions qui se superposent sur le plan énergétique. Plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre, soit :

- interposer devant le détecteur un écran mince et homogène (Téflon, Al ou Mylar, voir figure ci-dessous), pour arrêter les particules diffusées élastiquement tout en laissant passer que les protons de recul (différence entre les pouvoirs d'arrêts dans l'écran),

- utiliser un champ électrostatique et un champ magnétique orienté pour créer deux forces antagonistes permettant de séparer hélium et protons grâce à leur différence de masse,
- ou utiliser la méthode de l'écran troué [CHA03],

La mise en œuvre de l'**HERDA** avec des deutérons comme projectile impose un angle d'incidence et de détection (α, φ) inférieure à 5° . Pour des raisons purement techniques, cette technique est impossible à mettre en œuvre simultanément dans sa configuration classique. En choisissant judicieusement la géométrie (angle d'incidence et de détection) nous avons pu caractériser et quantifier l'évolution de l'hydrogène du Mylar irradié. A cet effet, nous avons envoyé le faisceau de deutérons perpendiculairement à la normale à la cible et nous recueillons les ions hydrogène de recul à un angle $\varphi = 24^\circ$. Le choix de la configuration expérimentale est présenté en détail au paragraphe III. Nous sommes les premiers à avoir utilisé l'**HERDA** à l'aide de deutérons comme particules incidentes.

II.1.4. La spectroscopie de diffusion élastique vers l'avant (FES).

La technique dite Forward Elastic Scattering (**FES**) consiste à envoyer un faisceau de particules chargées sur la cible mince et à recueillir les ions diffusés et les ions de recul à l'arrière de l'échantillon. Le spectre récolté sur un détecteur à barrière de surface renferme toutes les informations concernant la cible irradiée. Cette méthode est retenue pour notre étude de la dégradation du PET sous irradiation parce qu'elle offre la possibilité d'utiliser le faisceau d'irradiation comme faisceau d'analyse. Elle permet en outre, comme nous le verrons au chapitre suivant, de suivre l'évolution de la concentration de l'hydrogène en fonction de la fluence d'irradiation. Là aussi, l'équation (II.7) demeure valable pour ce type de collision et l'aire des pics est proportionnelle au nombre d'atome d'hydrogène présent dans le film irradié. Notons que cette technique d'analyse n'est pas sensible à l'étude du profil des éléments.

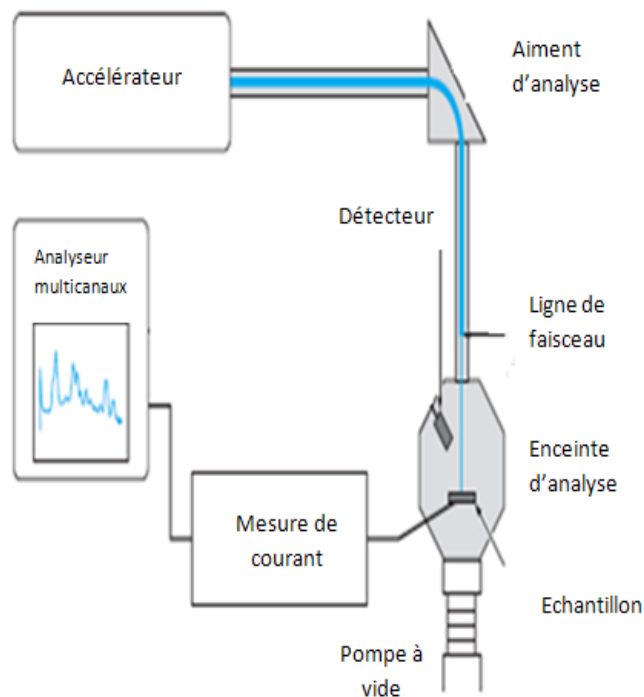
II.2. Dispositif expérimental d'irradiation.

Les expériences ont été mises au point au niveau de l'accélérateur Van De Graaf (**VDG**) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (**C. R. N. A.**) et elles ont été finalisées auprès l'accélérateur 4MV de l'Institut d'Electronique des Solides et des Systèmes – INESS de Strasbourg. Le dispositif expérimental des différentes techniques d'analyse (**RBS, NRA, HERDA, FES** etc.) est généralement similaire. Nous nous proposons de décrire maintenant l'accélérateur de particules et le dispositif expérimental associé.

II.2.1. Accélérateur V. D. G.

Le schéma de principe est représenté sur la figure II.9. Il comporte un accélérateur de particules, une chambre de diffusion, une chaîne de détection et un système d'acquisition. Le dispositif expérimental est pratiquement similaire dans les différents laboratoires d'analyse par faisceaux d'ions.

Figure II.9: Schéma général du dispositif expérimental montrant les trois parties principales.



Les accélérateurs électrostatiques type Van de Graaf sont particulièrement bien adaptés pour la caractérisation des matériaux :

- l'énergie est facilement variable,
- la définition en énergie est excellente,
- la qualité du faisceau est exceptionnelle (en particulier sa stabilité et sa faible émittance).

L'énergie du faisceau d'ions, délivré par l'accélérateur VDG 3.75 MV du C.R.N.A, est connue grâce à l'analyseur magnétique dans lequel le faisceau pénètre verticalement et après déflexion sort horizontalement. La mesure précise du champ magnétique nécessaire pour courber de 90° le faisceau permet d'en déduire son énergie. A sa sortie de l'analyseur magnétique le faisceau traverse un système de lentilles magnétiques pour limiter sa dispersion angulaire. Le courant de fente agit sur un dispositif de régulation qui assure la stabilité à $\pm 1\%$, soit 1 keV à 1 MeV et 3 keV à 3 MeV.

La linéarité et la section du faisceau ($d_{\text{faisceau}}=1 \text{ mm}$) sont assurées par des lentilles de focalisation et par des diaphragmes distants de 3 mètres. Dans nos expériences la surface du faisceau d'irradiation est fixée, par un diaphragme de 1mm de diamètre placé à l'entrée de la chambre.

II.2.2. Chambre de diffusion.

La chambre d'analyse du **CRNA** a 75 cm de diamètre est conçue pour contenir jusqu'à six (06) détecteurs. Ils peuvent être montés sur deux plateaux tournants, ces derniers sont réglables de l'extérieur pour faire varier d'angle de détection. Comme dans la plupart des chambres d'analyse, les cibles sont fixées, au centre de la chambre, sur un porte-échantillon manipulable de l'extérieur sans avoir à ouvrir la chambre. L'intensité du courant du faisceau incident est mesurée sur le porte échantillon pour des cibles conductrices et épaisses. Dans notre cas, la cible est un isolant (un polymère) et l'intensité du faisceau d'irradiation est mesurée à l'aide de la cage de Faraday placée à 15 cm derrière l'échantillon à analyser.

II. 2.3. La chaîne de détection.

II.2.3.1. Détecteur à barrière de surface.

La détection des particules est réalisée à l'aide de deux jonctions à barrière de surface de type (Si - ULTRA). La résolution du détecteur **FES**, placé à 24° derrière la cible est de l'ordre de 13 keV et celle du second détecteur **NRA**, est de 30 keV. Le détecteur fournit pour chaque particule récoltée une quantité de charge $Q(E)$ proportionnelle à l'énergie.

II.2.3.2. Electronique associée aux détecteurs à barrières de surface.

La charge collectée par les détecteurs est transformée en impulsion à l'aide d'une chaîne électronique associée. La chaîne électronique associée est composée:

- d'un préamplificateur de charge (**ORTEC 142**) qui fournit une impulsion de tension proportionnelle à la charge $Q(E)$ récoltée par le détecteur. Il assure la proportionnalité entre la charge collectée par le détecteur et l'amplitude du signal électrique. La connexion détecteur-préamplificateur doit toujours être la plus courte possible afin de minimiser la détérioration du signal issu du détecteur.

- d'un amplificateur (**ORTEC 572**) chargé d'amplifier le signal de quelque mV délivrée par le préamplificateur. Il convertit la forme exponentielle de l'impulsion délivrée par le préamplificateur en gaussienne. L'intérêt de la forme gaussienne réside dans la facilité avec laquelle le signal est traité électriquement. Ce signal gaussien est caractérisé par une constante dite de mise en forme (shaping time constant) définie comme le temps nécessaire au signal pour passer de 20% à 80% de son amplitude maximale. L'amplitude du signal de sortie est ajustable en actionnant le bouton fine et corse gain.

- d'un système d'acquisition où le signal issu de l'amplificateur est traité par un convertisseur analogique multicanaux. Nous avons utilisé une carte du type EG&G ORTEC: modèle Maestro A65-B32. Il digitalise, visualise et enregistre le spectre sur micro-ordinateur en temps réel.

- d'un Analyseur multicanaux (carte d'acquisition de type EG&G ORTEC: modèle Maestro A65-B32 incorporée dans le microOrdinateur): Un analyseur multicanaux comprend un codeur analogique numérique, une mémoire divisée en segments, aussi appelés canaux, et un écran de visualisation. Ces éléments permettent respectivement de convertir les tensions électriques en nombres, de classer ces nombres dans les canaux de mémoire, et de visualiser les contenus de l'ensemble des canaux c'est à dire la représentation du spectre sur l'écran. Cette visualisation finale s'effectue grâce à un système incorporé ou bien en liaison avec un micro-ordinateur.

II.3. Mise au point expérimentale de la technique NRA et FES.

II.3.1. Les conditions expérimentales d'irradiation.

II.3.1.1. Caractéristiques de la cible de PET.

Les films de PET utilisés pour cette étude sont commercialisés par SOMAR international.inc. Ce polymère est choisi pour diverses raisons:

- sa résistance aux irradiations (présence du noyau aromatique dans le monomère)[BAL96],
- sa composition chimique qui permet d'étudier plusieurs types de désorption à la fois(C, H, O),
- et pour son très large domaine d'applications (cf. paragraphe III.3 chapitre I).

Les films utilisés sont découpés en rectangles de 20*20 mm² afin de faciliter leur positionnement sur le porte-échantillon. L'épaisseur des films est déterminée et contrôlée par la mesure de la perte d'énergie des particules alpha d'énergies 1000 à 3000 keV en utilisant la méthode dite de transmission indirecte [AMM07]. L'homogénéité et l'uniformité des cibles sont vérifiées en mesurant la perte d'énergie des particules alpha à différents points et à diverses énergies. Nous mesurons également, avant chaque expérience, la stœchiométrie des polymères en utilisant la **NRA** (cf. paragraphe I.1.3 chapitre III).

II.3.1.2. Caractéristiques du projectile.

Nous avons irradié nos films de téréphtalate de polyéthylène à l'aide de faisceaux de deutérons (²H⁺) de 1.6 MeV incidente. D'après le code de simulation SRIM08, les deutérons perdent moins de 10% de leur l'énergie cinétique en traversant une cible de Mylar de 3.6 µm d'épaisseur. Nous résumons dans le tableau II.1 et II.2 les diverses caractéristiques de l'ion lorsqu'il traverse la cible de PET.

$\epsilon(E=1.6 \text{ MeV})$ eV/ 10 ¹⁵ atomes/cm ²	parcours projeté en µm	straggling longitudinal en µm	straggling latéral en µm	Perte d'énergie (keV)
3.825	28.34	1.05	28.34	135

Tableau II.1 et II.2: Caractéristiques du faisceau de deutérons traversant une cible de PET de 3.6 µm d'épaisseur d'après le code SRIM08.

En première approximation, l'énergie moyenne $\bar{E}_m$ des deutérons dans le Mylar de 3.6 µm d'épaisseur, s'écrit comme suit:

$$\bar{E}_m = \frac{\int_0^e E \frac{dE}{dx} dx}{\int_0^e \frac{dE}{dx} dx} \approx \frac{E_0 + E_s}{2} = 1.532 \text{ MeV}$$

E_0 et E_s sont respectivement les énergies à l'entrée et à la sortie du polymère.

Tableau II.2: Valeurs des sections efficaces de réactions nucléaires et de diffusions élastiques des deutérons dans une cible de PET de $3.6\mu\text{m}$.

Energie en MeV			
$\left[\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} \right]$ en mb/sr	$E_0=1.60 \text{ MeV}$	$\bar{E}_m=1.532 \text{ MeV}$	$E_s=1.465 \text{ MeV}$
$[\epsilon_{\text{PET}}]$ eV/ 10^{15} atomes/ cm^2	4.12	4.23	4.35
$\left[\frac{d\sigma(E, \theta=150^\circ)}{d\Omega} \right]_{O_{PI}}^{\text{RN}}$	6.0	8.45	7.73
$\left[\frac{d\sigma(E, \theta=150^\circ)}{d\Omega} \right]_C^{\text{RN}}$	35	36.7	42
$\left[\frac{d\sigma(E, \theta=24^\circ)}{d\Omega} \right]_O^{\text{FS}}$	17327	18899	20666
$\left[\frac{d\sigma(E, \theta=24^\circ)}{d\Omega} \right]_C^{\text{FS}}$	9747.7	10632	11626
$\left[\frac{d\sigma(E, \theta=24^\circ)}{d\Omega} \right]_H^{\text{FS}}$	284.87	310.02	339.02

Les résultats reportés sur les tableaux II.1 et II.2 sont très utiles pour la suite de ce travail, car ils nous permettent d'affirmer que l'énergie déposée par le projectile est pratiquement constante tout le long de sa trajectoire dans le Mylar de $3.6 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ce résultat signifie également que la dégradation est uniforme tout le long de la trace de l'ion dans le PET. Ils nous permettent également de porter un jugement de valeur sur les approximations faites lors du traitement de nos spectres **NRA** et **FES**.

Nous reportons sur la figure II.11 la trace radiale et transversale du projectile dans le PET.

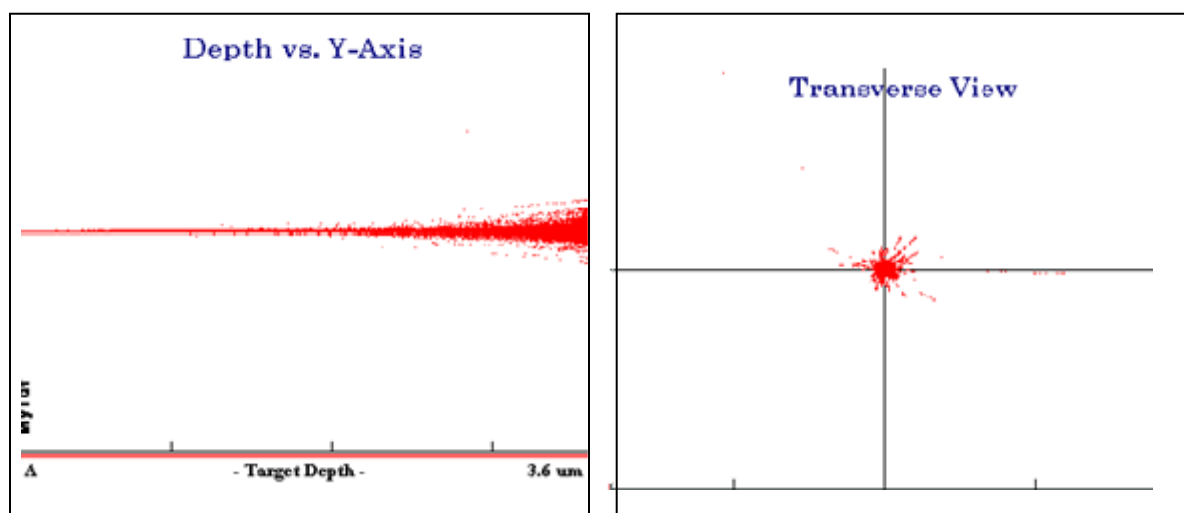


Figure II.11: Simulation SRIM08 de la trace de l'ion $^2\text{H}^+$ d'énergie 1.6 MeV traversant du PET. Le premier graphe représente la structure longitudinale de la trace, le second la trace transversale de l'ion.

II.3.1.3. Mesure du courant.

La mesure du courant est incontournable pour la caractérisation des matériaux (Eq. II.7). Le dénombrement des particules incidentes arrivant sur la cible demeure une question épineuse et d'actualité pour l'analyse des matériaux isolants. Le dispositif de mesure de la charge reçue par le polymère (Figure II.12) au cours de l'irradiation assure la fonction essentielle pour la normalisation des spectres par rapport à la fluence. L'ensemble des spectres **NRA** et **FES** est normalisé par rapport à la charge mesurée sur notre cage de Faraday. Cette dernière constitue la principale source d'erreurs dans l'étude quantitative de la désorption des polymères irradiés.

A cet effet, nous avons monté au fond de la chambre de diffusion, derrière la cible et suivant la direction du faisceau incident, un conducteur électrique. Sa forme cylindrique et ces dimensions sont étudiées de sorte à capturer toutes charges incidentes et à récupérer tous les électrons de rejection. Ce récepteur de charge (cage de Faraday) est électriquement isolé de l'ensemble de l'appareillage associé à l'accélérateur. Les charges recueillies sont dirigées vers un intégrateur digital de courant de type EG&G ORTEC 43 (**Digital Current Integrator**). Le signal de sortie du **DCI** est à son tour envoyé sur la carte d'acquisition (**Maestro A65 B32**) pour être stocké sur micro-ordinateur. C'est ainsi que nous mesurons, enregistrons et contrôlons l'intensité du courant tout le long de l'irradiation. La fluence d'irradiation est mesurée et enregistrée toutes les 30 secondes simultanément avec les spectres **NRA** et **FES** (Figure II. 14).

La confirmation de la linéarité et de la reproductibilité du courant mesuré sur notre cage sont réalisées avant chaque expérience et ce pour diverses valeurs de l'intensité du faisceau d'irradiation. Comme indiqué sur la figure II.13, pour une durée d'acquisition fixée (2mn) la charge collectée sur la cage de Faraday est parfaitement proportionnelle à l'intensité du courant incident. Nous confirmons également la valeur de la

charge mesurée sur le **DCI** à l'aide de la simulation des spectres **RBS** sur une cible d'Au, déposée sur un substrat de silicium, d'épaisseur connue.

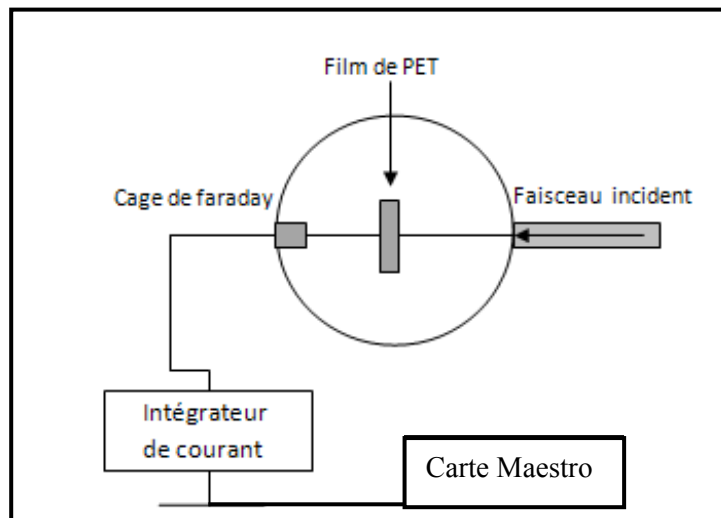


Figure II.12: Schéma du dispositif de mesure de charge d'irradiation.

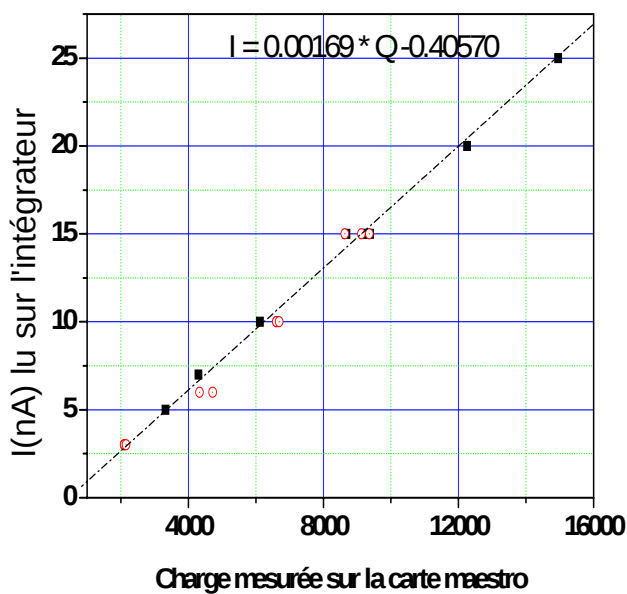


Figure II.13: Variation du courant en fonction de la charge mesurée

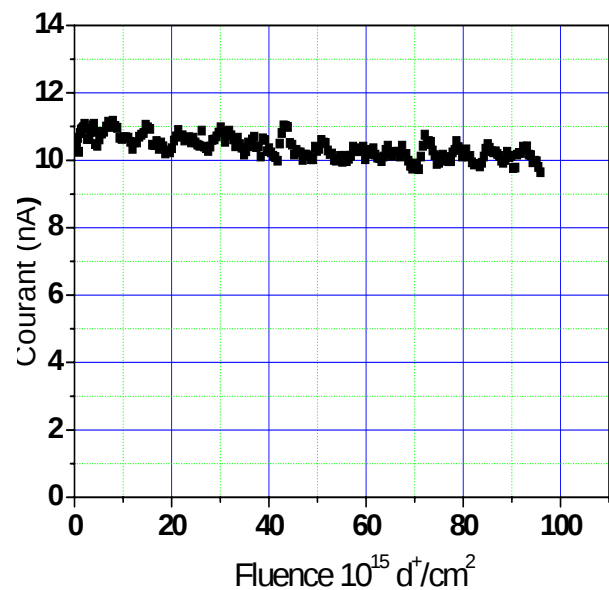


Figure II.14: Mesures du courant durant l'expérience.

II.3.1.4. Caractéristiques de la configuration expérimentale.

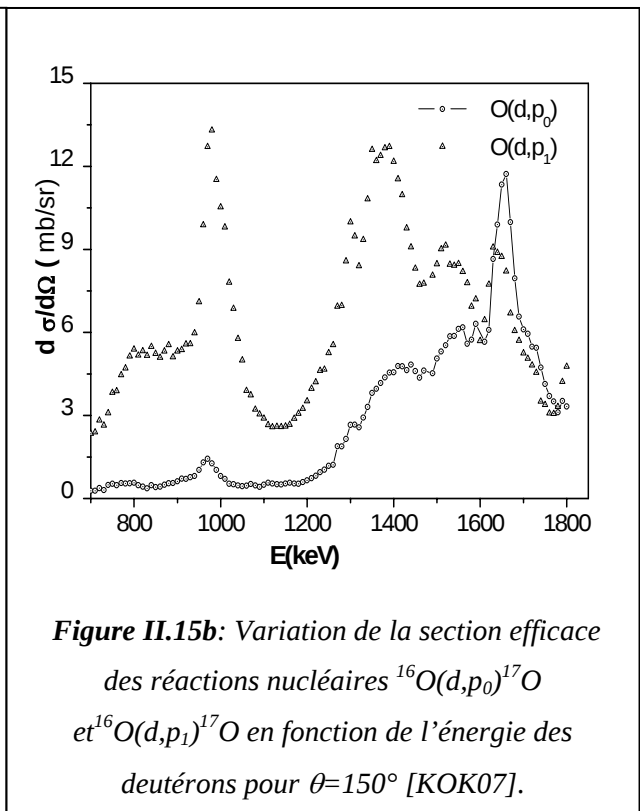
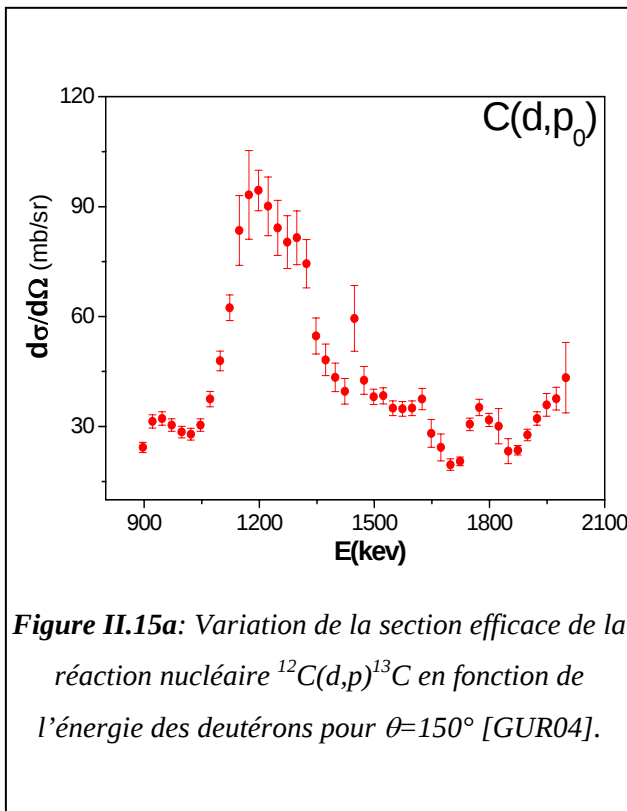
La configuration expérimentale mise au point dans ce travail permet d'irradier et de suivre simultanément l'évolution de la quantité d'oxygène, de carbone et d'hydrogène contenu dans la cible de PET

en fonction de la fluence d'irradiation. Les deux détecteurs à barrières de surfaces SSB utilisés sont placés respectivement à $\theta_{NR}=150^\circ$ et à $\theta_{FS}=24^\circ$, par rapport à la direction du faisceau incident.

a. Energie du faisceau.

L'énergie cinétique du faisceau d'irradiation et l'angle de détection θ_{NR} des produits des réactions nucléaires des deutérons avec les constituants du PET sont conditionnés par l'allure de la section efficace de réactions nucléaires. Le rendement des collisions inélastiques doit être important pour minimiser l'erreur statistique du taux de comptage. Les sections efficaces de réactions nucléaires doivent impérativement être constantes tout le long de la trajectoire des deutérons dans la cible pour contourner l'utilisation de terme correctifs à l'équation (II.4). Compte tenu de l'épaisseur ($3.6 \mu\text{m}$) des films de PET disponibles au sein de notre laboratoire et des données expérimentales des sections efficaces de réactions nucléaires, nous avons retenu pour notre étude les conditions expérimentales suivantes;

- l'angle de détection θ_{NR} de 150° ,
- une énergie cinétique du faisceau d'irradiation de 1.6 MeV .



D'après [GUR04] [KOK07], la section efficace pour la réaction nucléaire $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$ est de 35 mb (figure II.15a), et celle de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ (Figure II.15b) vaut 8 mb . Notons également que la région d'énergie de 0.95 MeV est idéale pour l'étude de la désorption des polymères d'épaisseurs bien plus

faibles que celles utilisées. D'après la figure (II.15a et 15b), la perte d'énergie ne doit pas excéder 50 keV ce qui correspond à une cible de Mylar d'épaisseur de l'ordre de 1 μm

b. Intensité du courant d'irradiation.

Afin d'éviter toute dégradation supplémentaire liée à l'échauffement du film polymère durant l'irradiation, nous avons restreint le courant à 10 nA (cf. figure II.14). La fluence du faisceau d'irradiation est sans cesse surveillée, sa fluctuation n'excède pas les 7% tout le long de l'irradiation. Pour le travail présenté dans cette étude, la fluence maximale atteinte est de $0.95 \cdot 10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Elle correspond à plus de quatre heures d'irradiation.

c. Le détecteur NRA.

Le détecteur **NRA** recueille les produits des réactions nucléaires $\text{O}(\text{d}, \text{p}_0)$, $\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)$ et $\text{C}(\text{d}, \text{p})$ émis à l'angle $\theta_{\text{NR}}=150^\circ$. Pour améliorer son taux de comptage et minimiser les effets d'irradiation durant la mesure élémentaire (le run), nous avons utilisé un détecteur à barrière de surface de 300 mm^2 de surface active. Ce détecteur d_{NR} est placé à 80 mm du point d'impact du faisceau sur la cible. Un diaphragme rectangulaire de

(6*18 mm) est monté devant ce détecteur afin de réduire la dispersion en énergie du faisceau. Pour protéger notre détecteur du fort taux de comptage issus des deutérons rétrodiffusés, des ions de reculs (O et C) et pour réduire le temps mort nous avons monté un absorbant de 12 μm de PET dont le rôle est d'arrêter complètement les deutérons rétrodiffusés par les constituants de la cible irradiée.

d. Le détecteur FES.

Le détecteur d_{FS} , positionné à $\theta_{\text{FS}}=24^\circ$ par rapport à la direction du faisceau incident, recueille l'ensemble des particules diffusées à cet angle à savoir;

- les deutérons diffusés par les atomes d'oxygène et de carbone ($\text{O}(\text{d}, \text{d}) \text{O} + \text{C}(\text{d}, \text{d}) \text{C}$),
- les deutérons diffusés par les atomes d'hydrogène $\text{H}(\text{d}, \text{d}) \text{H}$,
- et les protons éjectés de la cible lors de la collision $\text{H}(\text{d}, \text{H}) \text{d}$.

Les informations déduites des spectres **FES** sont nombreuses et capitales à plus d'un titre pour la caractérisation de la dégradation sous irradiation. Elles concernent:

- l'évolution du carbone et de l'oxygène en fonction de la fluence d'irradiation,
- l'évolution de l'hydrogène issus des deux processus de collision : $\text{H}(\text{d}, \text{H}) \text{d}$, et $\text{H}(\text{d}, \text{d}) \text{H}$,

- et aussi sur la diminution de la perte d'énergie ΔE du faisceau incident dans la cible. Elle est liée à l'émission gazeuse de C, O et H. Cette diminution de la perte d'énergie est observée sur les trois contributions au spectre **FES**.

L'angle solide du détecteur **FES** est rigoureusement réduit par deux diaphragmes de 1 mm de diamètre. Il s'agit de réduire considérablement le très fort taux de comptage des ions diffusés. L'angle de détection $\theta_{FS}=24^\circ$ et l'épaisseur de l'écran placé devant le détecteur (Figure II.16) sont été choisis de sorte à :

- séparer convenablement les pics d'hydrogène de recul (H (d, H) d) des deutérons diffusés par l'hydrogène H (d, d) H,
- protéger le détecteur des ions de reculs (O et C).

Les spectres **NRA** et **FES** sont enregistrés simultanément et normalisés en tenant compte des informations capitales recueillies par la cage de Faraday. Pour l'analyse de l'émission gazeuse de l'échantillon irradié, l'ensemble des aires des pics d'hydrogène, de carbone et d'oxygène mesurées à la fluence f est normalisé par rapport aux aires des pics respectifs du PET non irradié. Pour cela le temps d'acquisition de chaque spectre (y compris pour la mesure de la charge) a été fixé à 60s après une série de 20 irradiations (spectres) de 30s.

Les conditions expérimentales retenues pour ce travail sont imposées par les modifications de l'échantillon durant l'acquisition, par les variations des sections efficaces de réactions nucléaires en fonction de l'énergie des deutérons dans la cible et par la statistique de comptage. Il s'agit de trouver un compromis entre deux grandeurs inconciliables; le fort taux de comptage et la dégradation du polymère durant l'acquisition. La reproductibilité des spectres est vérifiée en répétant des dizaines de fois l'expérience avec de nouveaux films de PET. Les caractéristiques des différents paramètres expérimentaux utilisés sont reportées sur le tableau suivant:

Dimension de la cible: 20 X 20 mm ²	Temps d'acquisition des spectres: 30 et 60 s
Dimension du point d'impact: 0.785mm ²	Les angles solides : $\Omega_{NR}= 0.05$ msr et $\Omega_{FS}=18$ msr.
Intensité du courant: 10 nA	Ecrans de PET : 12 μ m pour la NRA et 3.6 μ m pour la FES .

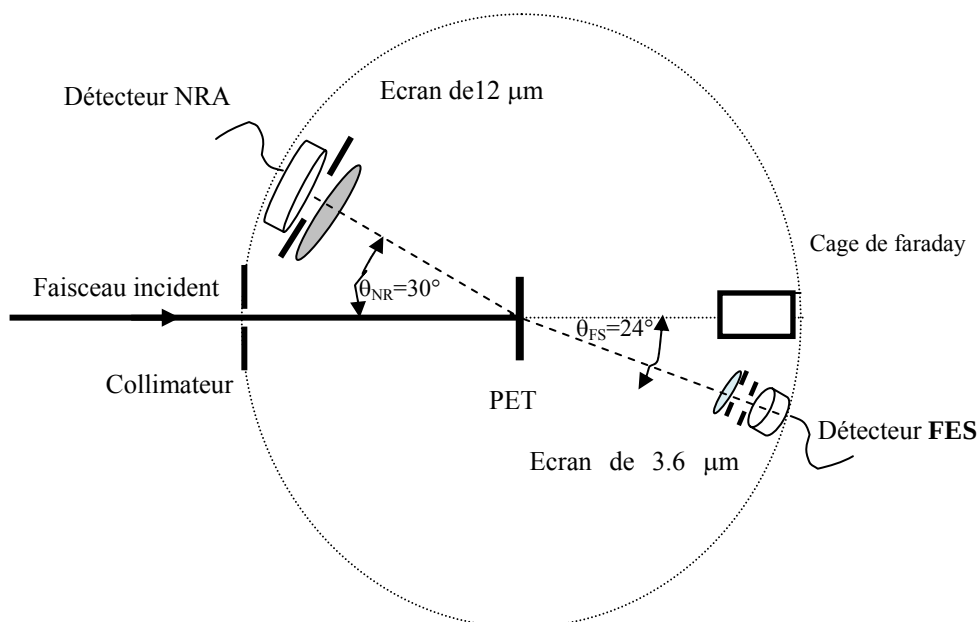


Figure II.16: Schéma de principe de la chambre de diffusion utilisée.

Le recours à des techniques complémentaires successibles d'apporter des informations de nature morphologique, chimique (liaisons), structurale s'impose pour élucider la question de dégradation des polymères sous irradiation.

II.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

II.4.1. Principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.

L'examen des radiations absorbées par un échantillon permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement (IR) et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule ou s'y réfléchit. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie : la molécule, (ou une partie de la molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau. Les fréquences d'apparition des bandes d'absorption dépendent entièrement des atomes et de leurs liaisons. Ainsi, le spectre IR d'un échantillon apparaît comme un moyen d'identification du matériau. Il s'agit donc avant tout d'une analyse qualitative. La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier permet d'identifier directement les éléments et les liaisons chimiques du matériau, sans destruction de l'échantillon. Dans un spectre infrarouge, deux principaux domaines de vibrations peuvent être localisés:

- le domaine des fréquences de groupes, se situant entre 1500 et 4000cm^{-1} . Ce domaine nous renseigne sur le type des liaisons présentes dans la molécule c. à. d. les groupes fonctionnels. Les bandes d'absorption sont provoquées par des vibrations de valence et d'élongation (changement de la longueur de la liaison),

- et le domaine de «fingerprint», se situant entre 625 et 1500cm^{-1} . Ce domaine caractérise la molécule où les bandes d'absorption sont produites par des vibrations complexes de la molécule, difficiles à interpréter.

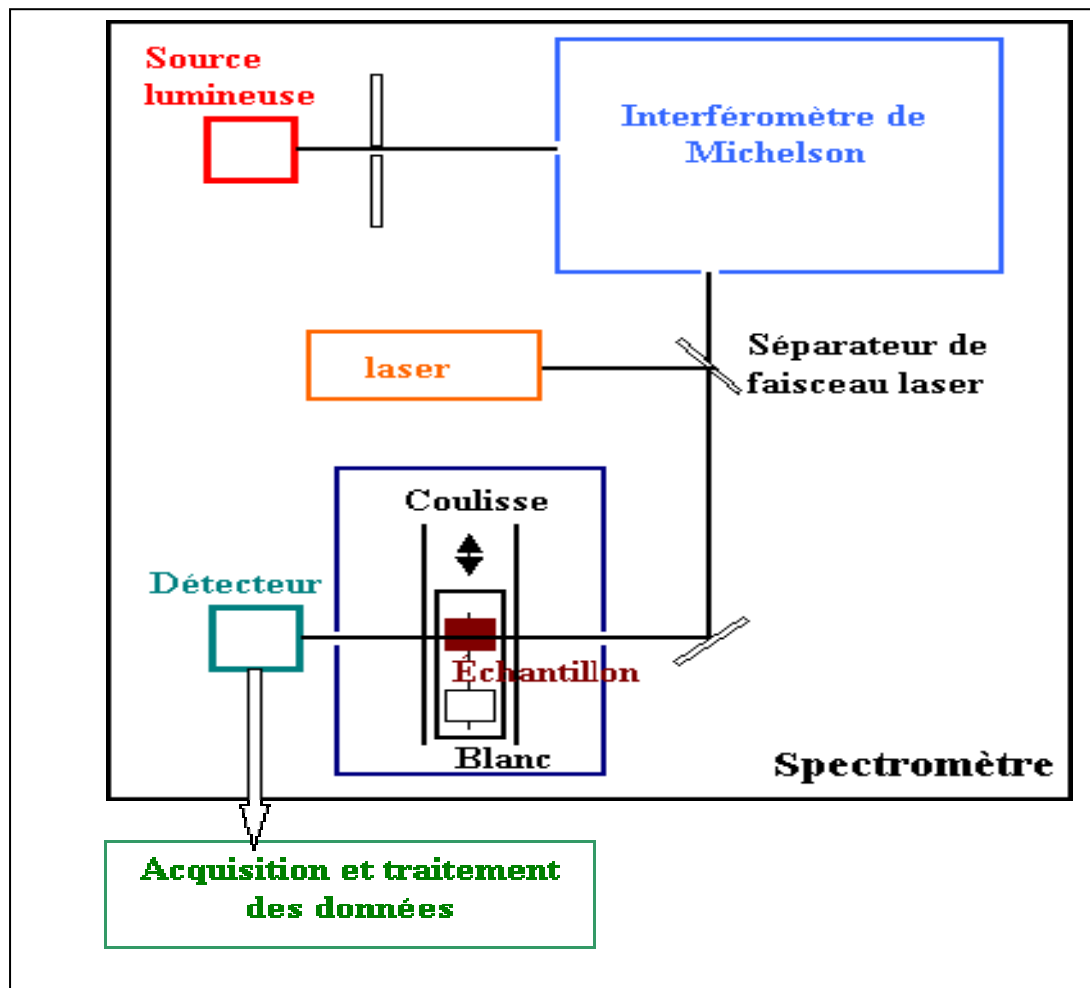
Le but de cette étude n'est pas de faire une analyse exhaustive des spectres FTIR mais seulement de caractériser l'évolution de l'intensité des principales bandes d'absorption en fonction de la fluence d'irradiation.

II.4.2. Appareillage.

En spectroscopie optique d'absorption, tous les appareils possèdent une structure comparable: une source de rayonnement, un ensemble optique permettant l'analyse du faisceau émis, un détecteur et l'électronique associée. L'échantillon est placé soit entre la source et l'analyseur, soit entre l'analyseur et le détecteur. Avec ce dispositif interférentiel, on recueille pour chaque position de l'interféromètre une information globale sur l'absorption par l'échantillon du faisceau infrarouge émis par la source. Le spectre d'absorption de l'échantillon est déduit de la courbe tracée. Ce dispositif permet d'enregistrer le spectre infrarouge caractérisant la composition chimique du matériau analysé.

Les spectres infrarouges ont été réalisés au laboratoire «Valorisation des minerais» à la faculté de chimie sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Spectrum One de Perkin Elmer. L'analyse est réalisée à la température ambiante entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le nombre de balayages est de 30 à raison de 30 balayages par minute. Le faisceau IR incident est collimaté aux dimensions inférieures à celle du faisceau d'irradiation. Il est envoyé perpendiculairement sur la tache brune du point d'impact des deutérons sur le PET pour une comparaison avec une référence.

Figure II.17: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.



CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous présentons et discutons nos principaux résultats expérimentaux obtenus à l'aide de méthodes d'analyse par faisceau d'ions. Notre attention est focalisée sur le processus de désorption du PET sous son aspect cinétique. Ensuite, nous confrontons nos résultats expérimentaux aux modèles théoriques. Et nous finalisons cette étude par une analyse des films irradiés par la spectroscopie infrarouge (FTIR) où nous verrons que l'essentiel des transformations chimiques que subit le polymère s'explique par une chimie radicalaire.

III. Présentation des résultats expérimentaux.

III.1. Résultats de l'analyse de la dégradation du PET par réactions nucléaires.

III.1.1. Spectres NRA.

L'étude de la dégradation des polymères sous irradiation par faisceau d'ions peut-être menée en étudiant l'évolution des rendements des collisions ions-matière. A cet effet, nous avons retenu l'analyse par réactions nucléaires pour le suivi de la stœchiométrie du polymère au cours de l'irradiation. La configuration expérimentale développée est présentée à la figure II.16 du paragraphe II.3.1.4. La figure III.1 représente les rendements de la collision inélastique des deutérons d'énergie 1.6 MeV avec les constituants du polyéthylène téréphthalate. L'atténuation des aires des pics illustre parfaitement la dégradation du polymère durant l'irradiation. Le premier pic situé entre les canaux 750 et 800, est issu de la réaction $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p}_0)^{13}\text{C}$, nous renseigne sur l'évolution du nombre d'atomes de carbone dans la cible irradiée. Les deux derniers pics ($^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_0)^{17}\text{O}$ - $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)^{17}\text{O}$) concernent la collision avec les noyaux d'oxygène. Notons que les produits de la réaction $^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha_0)^{14}\text{N}$ et les deutérons rétrodiffusés sont complètement arrêtés par l'écran de Mylar monté devant le détecteur. Comme l'indique la figure III.1, la diminution de la largeur du pic de la réaction $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p}_0)^{13}\text{C}$ en fonction de la fluence est une confirmation sans équivoque de la diminution de l'épaisseur physique du polymère.

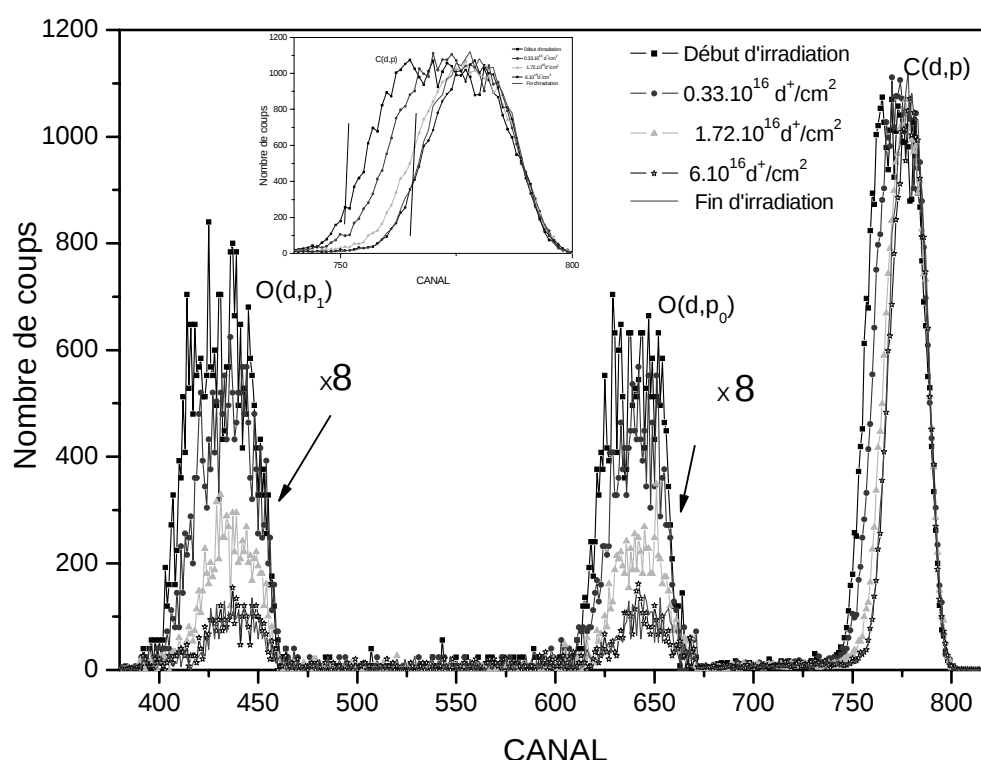


Figure III.1: Spectres NRA représentant les produits de réactions nucléaires des deutérons sur les constituants du PET.

III.1.2. Méthode de caractérisation de la perte d'oxygène et de carbone.

Le rendement $[Y_C(E, \theta_{NR})]$ de la réaction nucléaire (d,p) sur les noyaux de carbone est directement proportionnel au nombre d'atomes présent dans la cible $[n_c(f) N\Delta X]$. L'allure des spectres traduit le profil de concentration des noyaux cibles du matériau irradié. La hauteur du signal dépend de l'angle de détection θ_{NR} et de l'énergie E du projectile par le biais de la section efficace différentielle de la réaction nucléaire $\left[\frac{d\sigma(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]$. L'aire sous le pic $A_{C(d,p_0)}(f)$, des protons issus de la collision inélastique des deutérons avec les atomes de carbone, évolue avec la fluence f d'irradiation. Elle est proportionnelle au nombre total de coups détectés à l'angle θ_{NR} ; soit par exemple pour la réaction nucléaire C (d, p₀):

$$A_{C(d,p)}(f) = \int_{E_0}^{E_S} Y_C(E, \theta_{NR}) dE = \frac{Q \Delta \Omega_{NR}}{\cos \theta_0} \int_{E_0}^{E_S} \left[\frac{d\sigma(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_C [n_c(f) N\Delta X]_f dE \quad (III.1)$$

Où:

- $Y_C(E, \theta_{NR})$ est le rendement de la réaction C (d, p₀) à l'énergie E et à l'angle de détection θ_{NR} ,
- E_0 et E_S sont les énergies du projectile aux interfaces du PET,
- $d\Omega$ est l'angle solide de détection pour le détecteur NRA (en msr),
- Q représente la charge totale recueillie sur la cage de Faraday après traversée de la cible. Cette dernière est proportionnelle à l'intensité I du faisceau d'irradiation et à la durée d'acquisition dt ,

- la fluence f représente le nombre total de particules par unité de surface (s) qui frappe la cible

$$f = \left(\frac{Q}{e s} \right),$$

- $\left[\frac{d\sigma(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_{C(d,p)}$ est la section efficace différentielle moyenne de réaction nucléaire,

- θ_0 l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à la cible,

- $n_c(f) N\Delta X$ la densité surfacique du carbone en 10^{15} atomes/cm² où $n_c(f)$ représente le coefficient stœchiométrique normalisé où $[n_c(f) + n_o(f) + n_H(f)]_f = 1$.

Soulignons que dans l'équation (III.1) si $\left[\frac{d\sigma(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_{C(d,p)}$, $A_{C(d,p_0)}(f)$ et $\Delta \Omega_{NR}$ sont connus et si la charge totale Q est mesurée, le nombre d'atomes de carbone $[n_c(f) N\Delta X]_f$ présent dans la cible à la fluence f peut être déterminer.

Nous utilisons l'approximation suivante pour le calcul de la section efficace différentielle moyenne;

$$\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right] (f) = \frac{\int_{E_0}^{E_s} \left[\frac{d\sigma(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right] dE}{\int_{E_0}^{E_s} dE} \quad (\text{III.2})$$

Pour l'épaisseur du polymère étudié et pour l'énergie des deutérons incidents la perte d'énergie est de 135 keV. Dans cette gamme d'énergie, d'après Kokkoris et al [KOK07] les sections efficaces de réactions nucléaires ($^{12}\text{O}(\text{C}, \text{p}_0)^{13}\text{C}$ et $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)^{17}\text{O}$) varient très faiblement avec l'énergie du projectile. De plus, si l'on suppose que:

- la dégradation du polymère est homogène sur tout le long de trace du faisceau,
- le polymère garde sa stœchiométrie d'origine durant les trente premières secondes d'irradiation à très faible fluence ($A(f=0) = A(\text{à } t=30\text{s})$). Pour le PET, nous avons confirmée cette dernière hypothèse même pour une intensité du courant d'irradiation de l'ordre de 20 nA.

Ce n'est que dans le cadre de ces trois approximations nous pouvons pleinement exploiter la notion de l'aire relative, soit par exemple pour le carbone:

$$\frac{A_{C(d,p_0)}(f)}{A_{C(d,p_0)}(0)} @ \frac{n_c(f)}{n_c(f=0)} = \frac{\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_{C(d,p_0)}(f)}{\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_{C(d,p_0)}(f=0)} \quad (\text{III.3})$$

Cette dernière expression peut-être exploitée pour la mesure absolue du nombre d'atomes de présent dans le PET à la fluence f .

La fluctuation de l'intensité du faisceau d'irradiation affecte la précision de la mesure des grandeurs caractéristiques de la désorption. Nous tenons compte de cet effet en normalisant l'ensemble des spectres NRA par rapport à la charge récoltée sur la cage de Faraday placée à cet effet au fond de la chambre de diffusion (cf. paragraphe II.3.1.3.). Après normalisation de l'ensemble des spectres, par rapport à la charge, le taux de carbone $\eta_{C(d,p_0)}(f)$ présent dans le polymère à la fluence f peut être mis sous la forme:

$$\eta_{C(d,p)}(f) = \frac{n_{C(d,p_0)}(f)}{n_{C(d,p_0)}(0)} = \frac{A_{C(d,p_0)}(f)}{A_{C(d,p_0)}(0)} \frac{\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_{C(d,p_0)}(f=0)}{\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_{C(d,p_0)}(f)} \quad (\text{III.4})$$

Par analogie, nous écrivons le taux d'oxygène présent dans l'échantillon irradié à la fluence f ;

$$\eta_{O(d,p_{0,1})}(f) = \frac{n_{O(d,p_{0,1})}(f)}{n_{O(d,p_{0,1})}(0)} = \frac{A_{O(d,p_{0,1})}(f)}{A_{O(d,p_{0,1})}(0)} \frac{\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_{O(d,p_{0,1})}(f=0)}{\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta_{NR})}{d\Omega} \right]_{O(d,p_{0,1})}(f)} \quad (\text{III.5})$$

Ici $O(d, p_{01})$ désignent les deux réactions nucléaires (d, p) sur le noyau cible d'oxygène.

III.1.3. Test de validité de la méthode.

La méthode générale de traitement des spectres décrite précédemment est appliquée séparément pour chacune des deux réactions nucléaires $O(d, p_0)$ et $O(d, p_1)$ sur les noyaux d'oxygène. Cette double quantification de l'évolution du nombre d'atomes d'oxygène en fonction de la fluence d'irradiation f constitue un parfait test de la méthode expérimentale. Le second test de validation de notre méthode de traitement des spectres est réalisé lors de la mesure du rapport $\eta_{\frac{O}{C}}(0)$ à la fluence ($f=0$), c-à-d, lors du contrôle de la composition atomique du PET. Le rapport stœchiométrique $\eta_{\frac{O}{C}}(0)$ du polymère non irradié est déduit des équations III.4 et III.5. Ce dernier peut-être mis sous la forme suivante:

$$\eta_{\frac{O}{C}}(0) = \frac{A_{O(d,p_{0,1})}(0) \left[\frac{d\bar{\sigma}}{d\Omega} \right]_{C(d,p)}(0)}{A_{C(d,p)}(0) \left[\frac{d\bar{\sigma}}{d\Omega} \right]_{O(d,p_{0,1})}(0)} \quad (III.6)$$

A l'aide des données expérimentales les plus récentes des sections efficaces de nucléaires; celles de Gurbich [GUR04] et celles de Kokkoris [KOK07] (cf figures II.15a,b du chapitre II) et à partir des rendements des réactions nucléaires $O(d, p_0)$ et $C(d, p)$ à la fluence $f=0$ nous retrouvons avec une excellente précision le rapport stœchiométrique (4/10) donné par le fabricant pour le PET, soit:

- $\eta_{\frac{O(d,p_0)}{C(d,p)}}(0) = 0.392$ à partir du pic de la réaction nucléaire $O(d, p_0)$,
- et $\eta_{\frac{O(d,p_1)}{C(d,p)}}(0) = 0.394$ à partir du pic de la réaction nucléaire $O(d, p_1)$.

Signalons à ce niveau que le parfait accord parfait entre ces résultats constitue une preuve indiscutable de la validation de notre méthode de mesure et de traitement des spectres. Ce résultat signifie aussi que dans la gamme d'énergie qui nous préoccupe, l'approximation sur la section efficace moyenne (II.2) est justifiée.

III.1.4. Résultats expérimentaux de l'analyse NRA.

Nous récapitulons l'ensemble de nos résultats expérimentaux, déduit de l'analyse par réaction nucléaire, sur la figure III.2. L'évolution du taux de désorption du carbone et de l'oxygène $\eta_{C(d,p)}(f)$, $\eta_{O(d,p_1)}(f)$ et $\eta_{O(d,p_0)}(f)$, en fonction de la fluence, est déduite des équations III.4 et III.5.

Pour garder le faisceau d'irradiation stable sur une fluence de l'ordre de $10^{17} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ nous avons refait l'expérience plus d'une dizaine de fois. Les résultats sont parfaitement reproductibles tant que le faisceau reste stable. Il est fortement déconseillé de retoucher la focalisation du faisceau d'irradiation au cours de l'expérience. Car une toute petite modification de la tension appliquée aux lentilles de focalisation déplace le point d'impact du faisceau sur la cible.

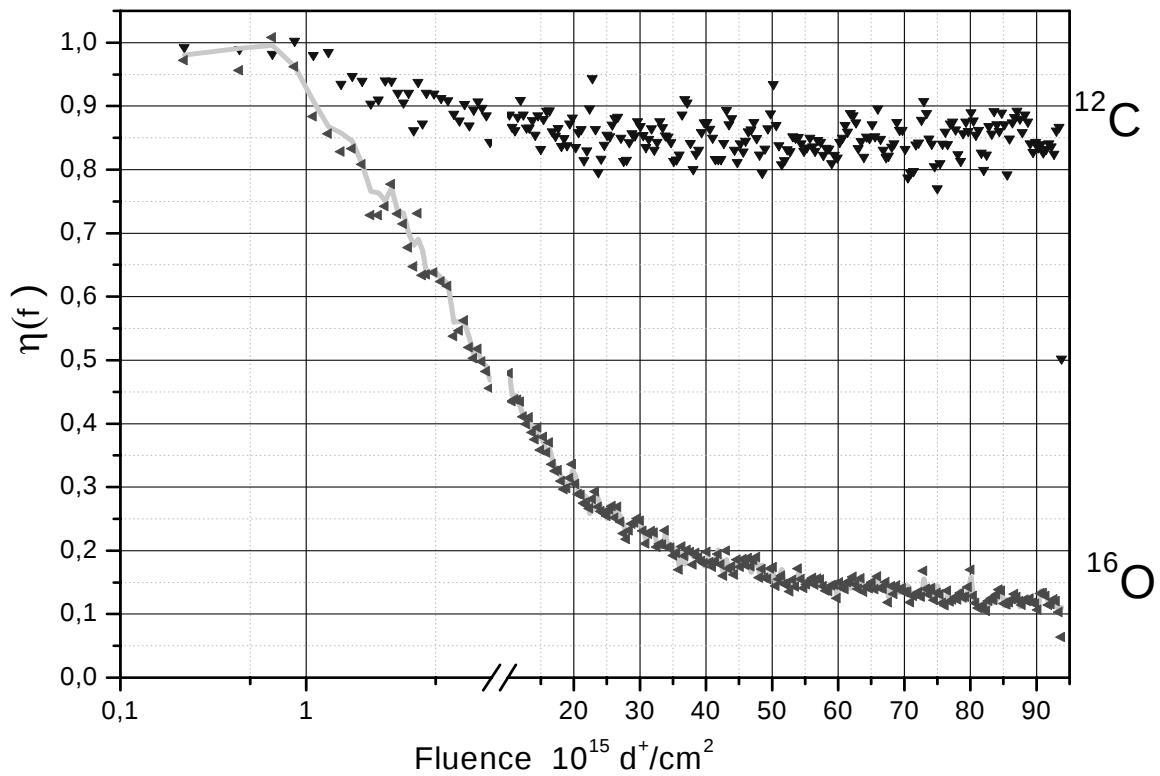


Figure III.2: Evolution de la quantité de carbone et d'oxygène contenue dans le PET en fonction de la fluence d'irradiation.

III.2. Résultats de l'analyse de la dégradation du PET par la diffusion élastique vers l'avant.

III.2.1. Identification des pics de la diffusion élastique vers l'avant (FES).

La cinématique de la collision des deutérons avec les constituants du PET indique que le pic localisé au canal 750 correspond aux deutérons diffusés. Ils sont issus de la diffusion élastique $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{d})^{12}\text{C}$ par les atomes de carbone et de la collision $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{d})^{16}\text{O}$ sur les atomes d'oxygène. Ces deux contributions ne peuvent pas être séparées puisque leurs facteurs cinématiques de diffusion k ($k_{\text{O}} = 0.975$ pour l'oxygène et $k_{\text{C}} = 0.943$ pour le carbone) sont très voisins. L'aire ($A_{\text{OC}(\text{d}, \text{d})}(f) = A_{\text{O}(\text{d}, \text{d})\text{O}} + A_{\text{C}(\text{d}, \text{d})\text{C}}$) de ce pic est directement proportionnelle au nombre total d'atomes d'oxygène et de carbone présent dans le PET et à la fluence d'irradiation f . Elle dépend également de la section efficace différentielle de diffusion élastique

$$\left(\left[\frac{d\sigma(E, \theta_{\text{FS}}}{d\Omega} \right]_{\text{C}(\text{d}, \text{d})} \text{ et } \left[\frac{d\sigma(E, \theta_{\text{FS}}}{d\Omega} \right]_{\text{O}(\text{d}, \text{d})} \right).$$

Le second et le troisième pic proviennent de la collision élastique des deutérons incidents avec les atomes l'hydrogène du PET. La cinématique des collisions ($\text{d} + \text{H}$) indique que le pic localisé :

- au canal 580 correspond aux ions d'hydrogène de recul de la collision élastique $\text{H}(\text{d}, \text{H})$,
- et celui du canal 475 provient de la diffusion élastique $\text{H}(\text{d}, \text{d})\text{H}$.

Bien entendu il sera question de comparer ces deux méthodes de mesure de l'évolution de l'hydrogène au cours de l'irradiation. Pour la détermination de l'évolution de l'hydrogène, la principale difficulté réside dans l'estimation des deux sections efficaces;

- pour la section efficace de diffusion élastique $\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{H(d,d)}$, nous pouvons utiliser la formulation classique de diffusion purement coulombienne,
- et pour la collision élastique $H(d, H)d$, la section efficace $\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{H(d,H)}$ des ions d'hydrogène de recul par les deutérons ne sont pas disponibles dans la littérature.

La précision de nos mesures est donc conditionnée par celles des sections efficaces disponibles dans la littérature. Par conséquent, comme pour l'analyse NRA, nous supposons dans ce travail qu'elles demeurent constantes tout le long de la trajectoire des particules incidentes dans le PET. Dans le cadre de cette hypothèse, nous pouvons écrire qu'à l'énergie moyenne:

$$\bar{E} \approx \left[\frac{E_0 + E_s}{2} \right]$$

$$\frac{\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{H(d,d)}^f(\bar{E}(0))}{\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{H(d,d)}^f(\bar{E}(f))} = \frac{\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{H(d,H)}^f(\bar{E}(0))}{\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{H(d,H)}^f(\bar{E}(f))} = 1 \quad (III.7)$$

III.2.2. Spectres FES.

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux déduits de l'analyse des spectres des deutérons diffusés vers l'avant à $\theta_{FS}=24^\circ$ (cf. Figure II.16 chapitre II). Nous recueillons sur le détecteur θ_{FS} les ions de reculs et les deutérons diffusés par les constituants de la cible. La configuration expérimentale judicieusement choisie nous a permit de:

- suivre simultanément l'évolution de l'aire du pic des deutérons diffusés par le carbone et par l'oxygène $A_{OC(d,d)}(f)$,
- quantifier le rendement des collisions élastiques $^{12}C(d,d)^{12}C$, $^{16}O(d,d)^{16}O$,
- mesurer la perte de masse du carbone et de l'oxygène en fonction de la fluence f ,
- et de suivre l'évolution des l'aires des pics des deutérons diffusés par l'hydrogène $A_{H(d,d)}(f)$ et de l'hydrogène de recul $A_{H(d,H)}(f)$. La variation de l'aire sous ces pics nous renseigne sur l'émission gazeuse de l'hydrogène.

Par ailleurs, les autres ions de recul (C et O) sont arrêtés par l'absorbant de Mylar de 3.6 μm , monté juste devant ce détecteur. Nous reportons sur la figure III.3 quelques spectres FES en fonction de la fluence

d'irradiation. Signalons que cette configuration expérimentale peut-être mise en œuvre pour la mesure des sections efficaces $\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{H(d,H)}$ de l'hydrogène de recul par des deutérons.

Par ailleurs, le déplacement des trois pics en fonction de la fluence f , nous confirme et nous renseigne sur la diminution de l'épaisseur du PET au cours de l'irradiation.

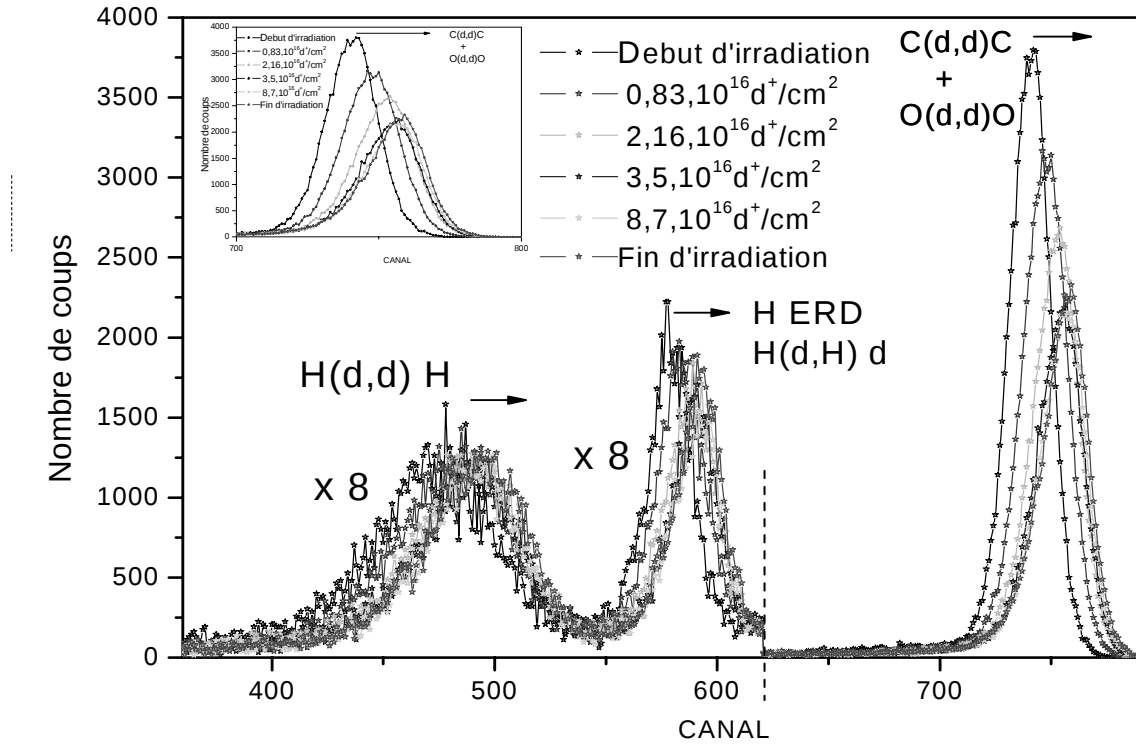


Figure III.3: Spectres en transmission représentant les produits de la collision des deutérons avec les constituants du PET.

III.2.3. Résultats expérimentaux de l'analyse par la FES.

En accord avec l'équation universelle (III.1), les aires des pics $A_{H(d,d)H}(f)$ et $A_{H(d,H)d}(f)$ nous renseignent sur l'évolution de la quantité d'hydrogène dans le PET en fonction de la fluence d'irradiation. Comme pour l'analyse des spectres NRA, l'ensemble de nos spectres FES ($\theta_{FS}=24^\circ$) sont normalisés par rapport la charge recueillie sur la cage de Faraday. La procédure de normalisation est identique à celle utilisée pour l'analyse NRA.

Comme pour la double mesure de la désorption de l'oxygène par la technique NRA ($O(d, p_{0,1})$), cette configuration expérimentale FES nous permet de mesurer de deux manières différentes l'évolution de la quantité de l'hydrogène contenu dans le PET au cours de l'irradiation. Nous mesurons ainsi le taux

d'hydrogène présent dans le PET, pour chaque spectre, c-à-d toutes les 60s après une série de 20 spectres de 30s. Là aussi, nous utilisons l'expression universelle III.4 pour la détermination du taux d'hydrogène $\eta_H(f)$ présent dans le PET à la fluence f . Pour la diffusion élastique H(d, d) H des deutérons par les atomes d'hydrogène, nous écrivons;

$$\eta_{H(d,d)H}(f) = \frac{n_{H(d,d)H}(f)}{n_{H(d,d)H}(0)} \approx \frac{A_{H(d,d)H}(f)}{A_{H(d,d)H}(0)} \quad (\text{III.8})$$

et pour les ions d'hydrogène de recul H(d, H)d, le taux de désorption s'écrit de la même manière;

$$\eta_{H(d,H)d}(f) = \frac{n_{H(d,H)d}(f)}{n_{H(d,H)d}(0)} \approx \frac{A_{H(d,H)d}(f)}{A_{H(d,H)d}(0)} \quad (\text{III.9})$$

Nous représentons sur la figure III.4 l'évolution de la quantité d'hydrogène calculée à partir de ces deux processus d'interaction différents. Il est très important de noter à ce niveau que les taux d'hydrogène mesurés de deux manières différentes sont en excellent accord entre eux. Par ailleurs, l'accord entre les deux méthodes de mesure de l'hydrogène confirme la validité de l'hypothèse de départ concernant la variation très

lente des sections efficaces différentielles $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{H(d,d)}^f$ et $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{H(d,H)}^f$) dans la gamme d'énergie qui nous

préoccupe.

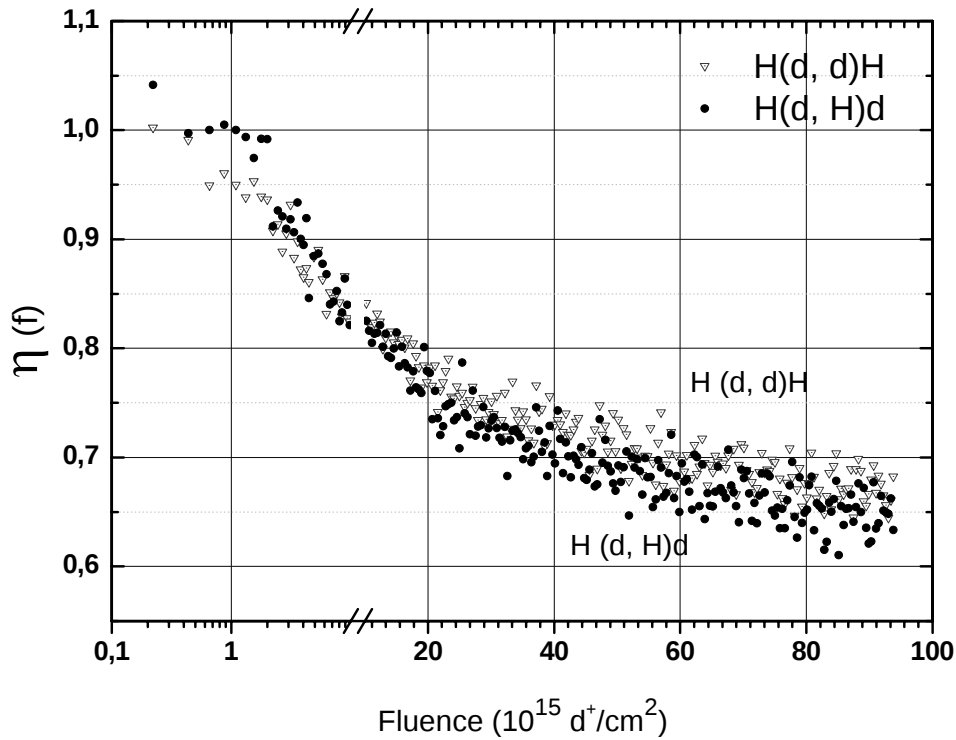


Figure III.4: Evolution de la quantité d'hydrogène contenue dans le PET en fonction de la fluence d'irradiation.

III.3. Confrontation des résultats obtenus par la NRA avec ceux de la FES.

Dans ce paragraphe nous confrontons les résultats obtenus par la l'analyse des particules diffusées élastiquement vers l'avant (FES) avec ceux issus de l'analyse par réactions nucléaires (NRA). Il s'agit de confirmer qu'aux erreurs expérimentales près les techniques d'analyses conduisent à des résultats similaires concernant la perte de masse de l'oxygène et du carbone. L'aire du pic $A_{OC(d,d)}(f)$ des deutérons diffusés (FES) par l'oxygène et le carbone est la somme des deux contributions $^{12}C(d, d)^{12}C$ et $^{16}O(d, d)^{16}O$. En accord avec l'équation III.1 et III.2 la sommation des deux contributions peut s'écrire sous cette forme:

$$A_{OC(d,d)}(f) = A_{C(d,d)}(f) + A_{O(d,d)}(f) \quad (III.10)$$

$$= Q \cdot \Delta \Omega_T \cdot n_C(f) N \Delta X \left|_f \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{C(d,d)}^f \left[1 + \frac{n_O(f) \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{O(d,d)}^f}{n_C(f) \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{C(d,d)}^f} \right] \right. \quad (III.11a)$$

Si on suppose que:

- la dégradation du polymère est uniforme tout le long de la trace du faisceau,
- la section efficace différentielle élastique est purement coulombienne,
- le rapport des sections efficaces différentielles élastiques $\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{O(d,d)}^f / \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{C(d,d)}^f$ est proportionnel au

$$\text{nombre atomique} \left[\frac{Z_O}{Z_C} \right]^2.$$

Alors, nous pouvons mettre le rapport des aires, comme suit;

$$\frac{\left[A_{oc(d,d)} \right]_f}{\left[A_{oc(d,d)} \right]_{f=0}^{\text{calculé}}} = \frac{n_c(f) N \Delta X \left|_f \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{O(d,d)}^f \left[1 + \frac{n_O(f) \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{O(d,d)}^f}{n_C(f) \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{C(d,d)}^f} \right]}{n_c(0) N \Delta X \left|_0 \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{O(d,d)}^0 \left[1 + \frac{n_O(0) \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{O(d,d)}^0}{n_C(0) \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{C(d,d)}^0} \right]} \quad (III.11b)$$

$$\left. \frac{[A_{oc(d,d)}]_f}{[A_{oc(d,d)}]_{f=0}} \right|_{\text{calculé}} = \frac{n_c(f) \left. N\Delta X \right|_f}{n_c(0) \left. N\Delta X \right|_0} \frac{\left[1 + \frac{n_o(f)}{n_c(f)} \left[\frac{Z_o}{Z_c} \right]^2 \right]}{\left[1 + \frac{n_o(0)}{n_c(0)} \left[\frac{Z_o}{Z_c} \right]^2 \right]} \quad (\text{III.11c})$$

A l'aide des équations III.4 et III.5 établies pour l'analyse NRA, nous reformulons l'expression précédente comme suit:

$$\left. \frac{[A_{oc(d,d)}]_f}{[A_{oc(d,d)}]_{f=0}} \right|_{\text{calculé}} = \frac{n_c(f) \left. N\Delta X \right|_f}{n_c(0) \left. N\Delta X \right|_0} \frac{\left[1 + \frac{[A_{o(d,p)}]_f}{[A_{c(d,p)}]_f} \frac{\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{c(d,p)}^f \left[\frac{Z_o}{Z_c} \right]^2}{\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{o(d,p)}^f} \right]}{\left[1 + \frac{[A_{o(d,d)}]_0}{[A_{c(d,d)}]_0} \frac{\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{c(d,p)}^0 \left[\frac{Z_o}{Z_c} \right]^2}{\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{o(d,p)}^0} \right]} \quad (\text{III.12})$$

$$= \left. \frac{[A_{oc(d,d)}]_f}{[A_{oc(d,d)}]_{f=0}} \right|_{\text{mesuré}}$$

Les quantités $\frac{n_c(f) \left. N\Delta X \right|_f}{n_c(0) \left. N\Delta X \right|_0}$ et $\frac{[A_{o(d,p)}]_f}{[A_{c(d,p)}]_f} \bigg|_{\text{exp}}$ déterminées à l'aide de l'analyse NRA (cf. Figure III.2) sont

réinjectées dans l'expression III.12. Comme indiqué à la figure III.5, nos calculs de $\left. \frac{[A_{oc(d,d)}]_f}{[A_{oc(d,d)}]_{f=0}} \right|_{\text{calculé}}$

déduits des résultats de la NRA reproduisent parfaitement le rapport des aires de la diffusion

élastique $\left. \frac{[A_{oc(d,d)}]_f}{[A_{oc(d,d)}]_{f=0}} \right|_{\text{mesuré}}$.

Nous confirmons ainsi que ces deux techniques expérimentales sont biens complémentaires et que les procédures adoptées pour le traitement des spectres NRA est FES sont appropriées pour le suivi de la dégradation des polymères sous irradiation. La mise en œuvre simultanée de ces deux techniques d'analyse par faisceau d'ion s'avère un puissant outil d'investigation de la dégradation des polymères. Elles constituent

l'unique moyen de suivre simultanément l'évolution en fonction de la fluence d'irradiations des trois constituants du PET (C, O et H).

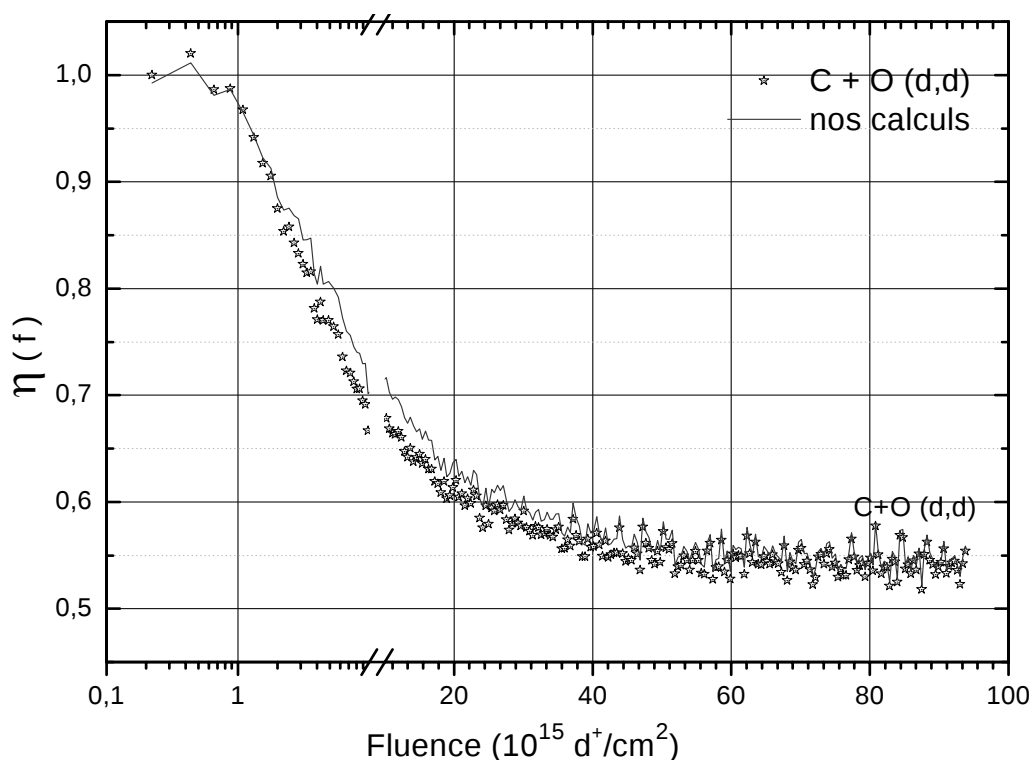


Figure III.5: Calcul de l'aire du pic de diffusion élastique $A_{\text{OC(d,d)}}(f)$ à partir des mesures de la NRA

III.4. Confrontation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques

III.4. 1. Rappel du modèle de recombinaison moléculaire.

Pour la gamme de fluence et pour la gamme d'énergie exploitée dans le présent travail, les figures III.2 et III.4 indiquent que les quantités d'oxygène et d'hydrogène du PET irradié évoluent rapidement avec la fluence. L'émission moléculaire est la phase finale d'une succession de mécanismes;

- la particule incidente cède, tout le long de son cheminement, une partie de son énergie aux constituants du PET (C, O et H). Ce transfert d'énergie induit des ruptures des liaisons entre les constituants de la molécule $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, des radicaux C_xH_y , CO , ..., et des radicaux H^* , O^* , CO , CH^* , etc. sont ainsi libérés. A titre d'exemple, décrivons le cas de l'émission moléculaire d' H_2 . Dans ce cas, la probabilité P_L pour qu'un ion H^+ soit libéré dépend essentiellement du pouvoir d'arrêt du projectile dans le PET et des propriétés physico-chimique du matériau,

- les radicaux libérés diffusent dans le matériau le long et au voisinage immédiat de la trace du faisceau incident. Ensuite intervient le coefficient de diffusion du radical libéré dans la matrice (PET). Ce coefficient est très complexe, voire même impossible à quantifier avec précision puisque la stœchiométrie même du matériau est en perpétuelle évolution au cours de l'irradiation. Plus le coefficient de diffusion est

grand, plus le radical a des chances de rencontrer et d'interagir avec d'autres radicaux libres; il peut aussi d'être piégé par une autre molécule du PET,

- lors de sa diffusion, un radical peut se recombiner avec un ou plusieurs autres radicaux pour former une molécule volatile. Là aussi, la probabilité P_R de recombinaison de deux radicaux doit dépendre d'un grand nombre de paramètres extrêmement difficiles à cerner. Par exemple, un radical H^* en diffusion dans le PET peut avoir plusieurs fins possibles;

* il a une probabilité P_R pour se recombiner avec un autre radical H^* et former ainsi une molécule volatile H_2 ,

* et $(1 - P_R)$ de chance d'être piégé par tous les autres radicaux libres présents dans le matériau.

En résumé, la probabilité de création d'une molécule H_2 volatile dans un volume critique V_C peut s'écrire comme le produit de probabilités, soit: $P_L * P_L * P_R$. Dans cette description du processus de formation et d'émission gazeuse H_2 le volume critique V_C dépend essentiellement du coefficient de diffusion du radical H^* dans le PET et du rayon de la trace du projectile dans le matériau.

Ces quelques bribes avancées donnent un aperçu de la complexité de l'approche théorique du processus de désorption des polymères sous irradiation. Malgré les innombrables travaux sur la dégradation des polymères, il n'y a toujours pas de modèle complet et encore moins de théorie susceptible de prédire l'évolution de l'émission gazeuse en fonction de la fluence d'irradiation. Grand nombre de travaux ont traité cette question en vue de développer des modèles théoriques de la désorption. La première approche, [SEL80] et [BAU87], consistait à étudier la désorption de l'hydrogène dans des films de carbone hydrogéné amorphe contenant plusieurs configurations de liaisons C-H. Ces auteurs décrivent la désorption de l'hydrogène comme une composition de fonctions exponentielles. L'utilisation d'une ou plusieurs fonctions exponentielles pour décrire la désorption de l'hydrogène persiste toujours dans la littérature [BEH96] [MAR96] en dépit de l'absence totale d'assises consistantes.

Adel et al [ADE89] proposent le modèle **Bulk Molecular Recombinaison (MBR)** pour l'émission de H_2 . Ces auteurs supposent que le processus de désorption de l'hydrogène se fait par la formation directe d'une molécule de H_2 dans un certain volume caractéristique pour ensuite diffuser hors du film. Le modèle **MBR** prédit une saturation de l'émission gazeuse aux fluences élevées. Jong et al [JON97] considèrent, le volume critique V_C tel que définit par Adel et al, trop restrictif. Ils supposent que la formation de molécule volatile H_2 peut se produire par diffusion du radical dans le matériau au-delà de la trace du projectile. Celle-ci est favorisée par les électrons delta (δ). Marée et al [MAR96] ont démontré que pour un film de porphyrine le taux de désorption de l'hydrogène est proportionnel au carré du pouvoir d'arrêt.

III.4.2. Ajustement à l'aide de fonctions exponentielles.

Par analogie à la décroissance radioactive [nous pouvons écrire le nombre d'atomes volatiles n (C, O et H) en fonction de la fluence f du faisceau d'irradiation, comme suit;

$$\frac{dn}{df} = -\lambda n \quad (\text{III.13})$$

Où λ est une constante de désorption.

La solution de cette équation différentielle donne la quantité d'hydrogène, de carbone et d'oxygène présente dans le volume irradié en fonction de la fluence f , soit:

$$n(f) = n_0 \exp(-\lambda f) \quad (\text{III.14})$$

Où n_0 est la quantité initiale de l'élément volatile considéré.

La normalisation par rapport à la fluence $f=0$ du début d'irradiation, nous permet de mettre le taux de désorption sous la forme[SHRO5]:

$$\eta(f) = \frac{n(f)}{n(f=0)} = \exp(-\lambda f) \quad (\text{III.15})$$

Au début de l'irradiation (à $t=0$, $f=0$) le taux initial de désorption est $\eta(f=0) = \eta_0 = 1$. Nous pouvons donc écrire le taux de désorption à la fluence f comme suit:

$$\eta(f) = \eta_0 \exp(-\lambda f) \quad (\text{III.16})$$

Sur les figures III.6 a, b et c, nous confrontons nos mesures de l'évolution du carbone, de l'hydrogène et l'oxygène en fonction de la fluence d'irradiation avec le modèle MBR et avec l'ajustement par des fonctions exponentielles. L'ajustement à l'aide d'une simple fonction exponentielle (eq.III.16) est loin d'être satisfaisant. Le premier palier de la désorption du C, O et H est médiocrement décrit alors que le second est complètement ignoré. Ces ajustements sont appréciablement améliorés en combinant deux fonctions exponentielles, soit:

$$\eta(f) = \eta_0 \exp(-\lambda f) + \eta_1 \exp(-\lambda' f) \quad (\text{III.17})$$

η_0 et η_1 sont des paramètres ajustables et λ' une seconde constante de désorption.

Hormis le désaccord aux faibles fluences pour l'oxygène et l'hydrogène, cette nouvelle formulation du taux de désorption reproduit convenablement le processus démission gazeuse des trois composants du PET (H, O et C).

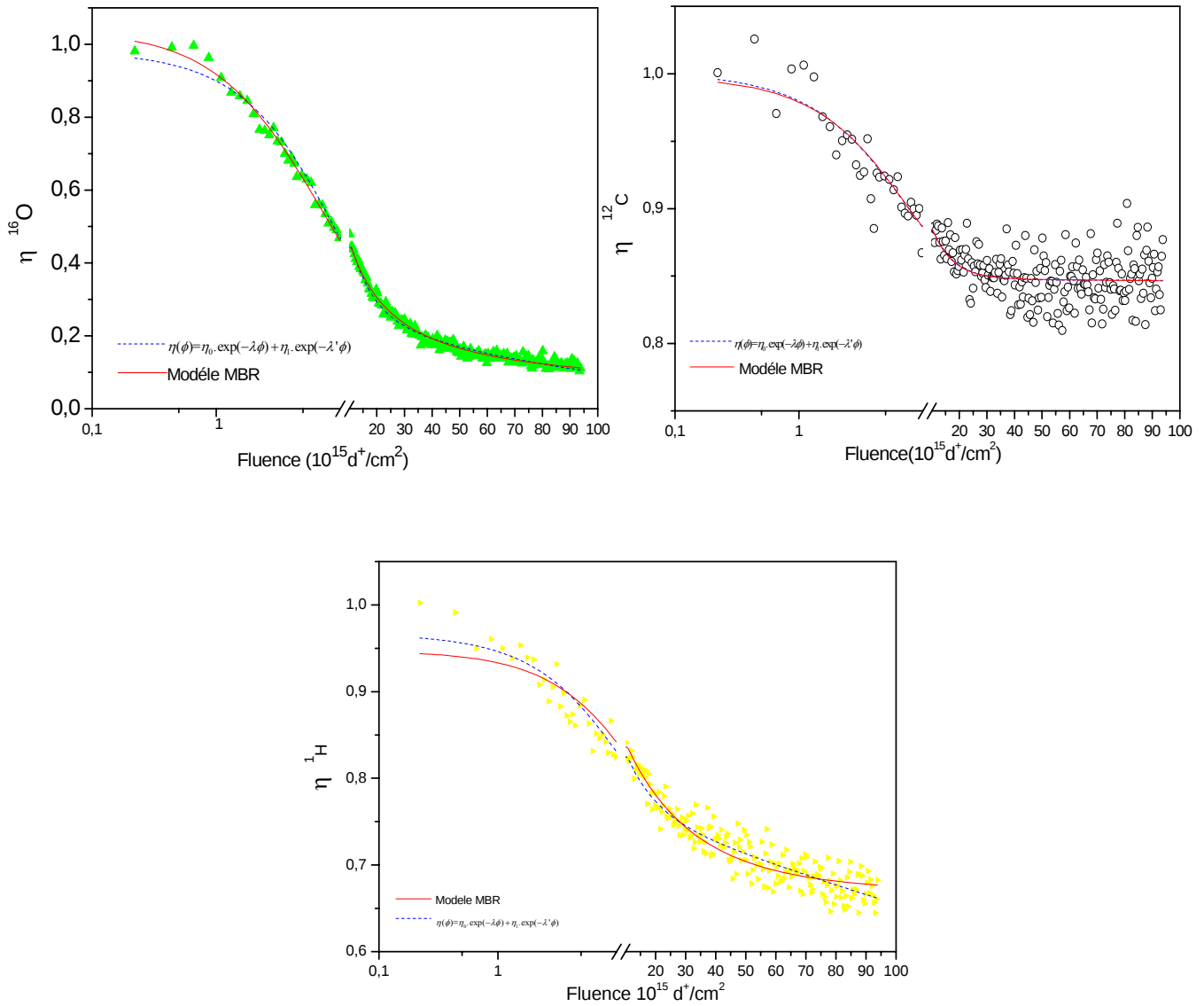


Figure III.6: Comparaison de la cinétique de désorption des trois composants du PET avec les différents modèles théoriques.

III.4.3 Ajustements à l'aide du modèle MBR.

Les radicaux libérés, suite à la collision avec le projectile, peuvent soit être piégés par les constituants liés du PET soit se combiner avec un ou plusieurs radicaux libres (H^* , O^* ou C^*) pour former une molécule H_2 , O_2 , CO , CH_2 , CH_4 , etc. La molécule volatile ainsi formée va ensuite diffuser hors du film. Ce processus de recombinaison persiste jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un seul radical libre dans un certain volume critique V_C . Cette schématisation du processus de désorption constitue le principe de base du modèle MBR, ainsi d'après Adel et al, dans le volume critique V_C la variation du nombre d'atome obéit à:

$$\frac{dN}{df} = V_C \frac{dp}{df} = -K \rho V_C (\rho V_C - 1) \quad (III.18)$$

Où K est la section efficace de désorption. La solution de cette équation différentielle est de la forme:

$$\rho(f) = \left[\frac{1}{\rho_f} + \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_f} \right) e^{(-Kf)} \right]^{-1} \quad (\text{III.19})$$

Ici ρ_0 et ρ_f désignent la concentration initiale et finale de l'hydrogène dans le polymère. Ainsi le taux de désorption η en fonction de la fluence peut s'écrire sous la forme:

$$\eta(f) = \left[\frac{1}{\eta_f} + \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_f} \right) e^{(-Kf)} \right]^{-1} \quad (\text{III.20})$$

Les paramètres η_0 et η_f sont le taux de désorption initial et final.

Nous reportons sur les figures III.6 a,b et c l'ajustement de nos mesures du taux de désorption du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène à l'aide de l'équation III.20. Comme indiqué sur cette figure, le modèle MBR ajuste convenablement l'ensemble de nos mesures expérimentales. L'évolution du taux de désorption est reproduite sur toute la gamme de fluence et ce pour les trois éléments constituant le PET, y compris pour le carbone. Nous concluons donc que ce modèle initialement élaboré pour l'émission gazeuse de l'hydrogène peut-être étendu non seulement pour l'oxygène mais aussi pour le carbone. Ceci constitue une première tentative d'extension du modèle MBR de la désorption de l'oxygène et du carbone. Nous reportons sur le tableau ci-dessous les paramètres de notre ajustement:

Coeff / élément	Oxygène	Hydrogène	Carbone
η_0	1	1	1
η_f	0.06857	0.6826	0.8469
La section efficace $K \text{ (*}10^{-18} \text{ cm}^2\text{)}$	9.49	50.43	213.56

De l'ajustement par le modèle MBR nous déduisons, pour nos conditions expérimentales d'irradiation du PET de 3.6 μm d'épaisseur, les valeurs moyennes de la section efficace de désorption de l'hydrogène, l'oxygène et le carbone. Ces valeurs sont spécifiques au PET et elles doivent certainement dépendre des caractéristiques du faisceau d'irradiation et des propriétés physico-chimique du polymère. Beaucoup de questions demeurent cependant sans réponses à ce sujet, nous citerons par exemple la trace de l'ion, le volume critique, les probabilités (P_L , P_R) de libération et de recombinaison et les seuils limites de désorption.

III.5. Analyse des films irradiés par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.

Nos spectres d'absorption infrarouge du polyéthylène téréphtalate (PET) non irradié sont conformes à ceux présentés dans la littérature [STE97]. Nous avons effectué nos mesures à l'aide d'un spectromètre FTIR de type Spectrum One de Perkin Elmer du laboratoire de la valorisation des minerais de la faculté de chimie (USTHB). Les principales bandes d'absorption du PET correspondent aux trois bandes caractéristiques de la vibration de l'ester ; soit ($\delta_{C=O}=1717\text{cm}^{-1}$), couplées aux bandes à 1248 cm^{-1} ($\delta_{O-C=O}$) et à $1102\text{-}1123\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{O-C=O}$). La présence du noyau aromatique est confirmée par les vibrations d'élongation localisées au voisinage de 3000 cm^{-1} (ν_{C-H}) et entre 1500 et 1600cm^{-1} ($\nu_{C=C}$).

Nous présentons sur la figure III.7 le spectre d'absorption infrarouge du PET de différentes épaisseurs. Cette figure montre que l'intensité des bandes caractéristiques du PET est bien proportionnelle à l'épaisseur du polymère (loi de Beer-Lambert). L'intensité des bandes d'absorption est liée à la nature et au nombre de liaisons du monomère. L'analyse FTIR est utilisée pour la matérialisation des modifications physico-chimiques des polymères irradiés par faisceau d'ions. Nous nous assignons comme objectifs principaux, par cette technique d'analyse, d'identifier la nature des défauts créés au niveau de la structure chimique du PET et d'étudier l'atténuation de l'amplitude des raies d'absorption caractéristiques en fonction de la fluence d'irradiation.

Nous comparons en premier lieu les spectres FTIR du PET de différentes épaisseurs. La figure III.7 confirme la proportionnalité entre l'amplitude d'absorption et l'épaisseur du polymère. Cette figure illustre bien la corrélation directe entre l'aire sous la raie d'absorption et la quantité de matière (nombre de liaisons/épaisseur) et ce pour toutes les raies intenses. Pour les raies les moins intenses la réponse n'est pas aussi catégorique, car les erreurs sur la mesure du bruit de fond sont souvent capitales dans ce type de mesure.

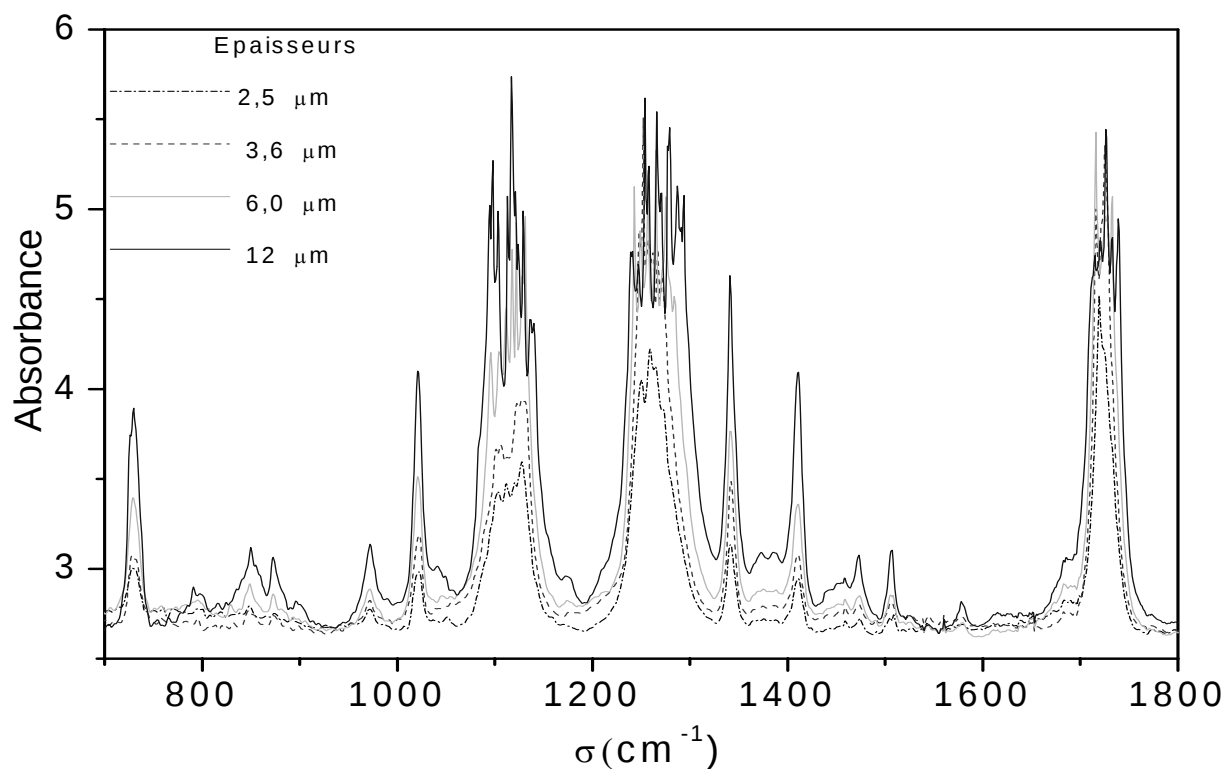


Figure III.7: Spectres FTIR du PET non irradié de différentes épaisseurs

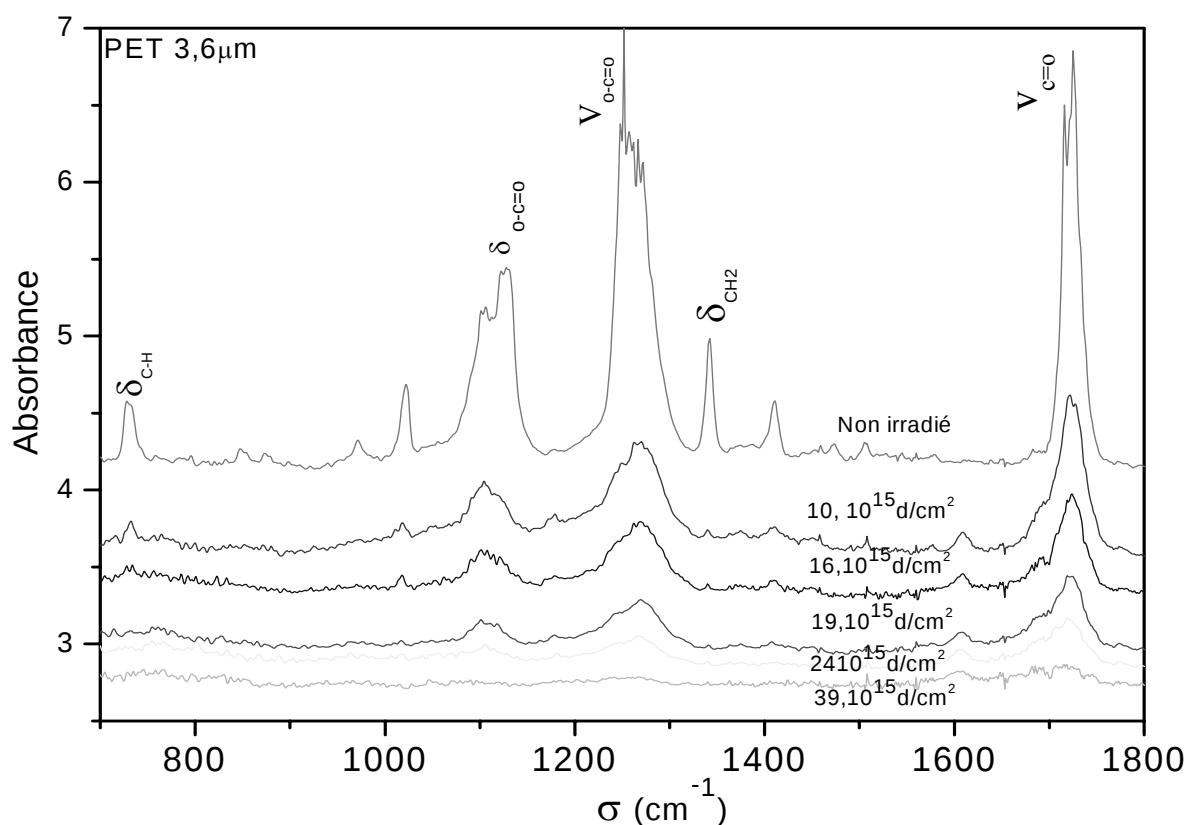


Figure III.8: Spectres FTIR du PET irradié avec des deutérons de 1.6 MeV.

Les spectres FTIR des films irradiés à diverses fluences sont présentés sur la figure III.8 sont comparés au spectre non irradié. La figure III.8 montre que de la dégradation des spectres est proportionnelle à la dose

d'irradiation. A la fluence $10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ certaines raies ont déjà complètement disparues et à la fluence de $2.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, la signature du polymère subsiste mais l'intensité des groupements chimiques s'effondrent considérablement. Les plus concernées sont celles du groupement ester et les liaisons C-H (730cm^{-1} , 1341 cm^{-1}), aussi une nouvelle bande apparaît (1609cm^{-1}). Signalons également l'apparition d'épaule de part et d'autre de la base du pic principal situé à 1717 cm^{-1} . Ils indiquent l'apparition de fonction carboxylique et de fonctions carbonyles du type $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\phi-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$. On observe également que les bandes d'absorption caractéristiques de la conformation du groupement éthylène: trans (1471 , 1341 , 1123 , 972 , 872 cm^{-1}) diminuent considérablement avec la fluence d'irradiation. Elles traduisent la diminution de la cristallinité du polymère [BOI03]. Au-delà de $2.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ il ne reste pratiquement plus de traces des bandes caractéristiques du PET. Ces résultats ne sont pas en total accord avec ceux déduits de l'analyse par faisceau d'ions. On remarquera aussi, qu'à cette fluence de $2.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ l'analyse NRA indique qu'il reste encore 20% ($1/5^{\text{ème}}$) d'atomes d'oxygène et une grande partie de l'hydrogène (75%) alors qu'il ne figure pratiquement plus de trace de ces éléments sur le spectre FTIR. Les liaisons ont disparues mais les atomes restent piégés dans le polymère, et à plus haute fluence le polymère perd complètement l'empreinte de sa structure. Les modifications chimiques occasionnées deviennent très importantes et l'intensité relative des bandes caractéristiques du PET tend vers zéro à $4.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ (Figure III.9).

Par ailleurs, signalons que la couleur du PET évolue graduellement avec la fluence d'irradiation. Le PET brunit fortement aux fortes fluences, perd toute son élasticité et devient très cassant.

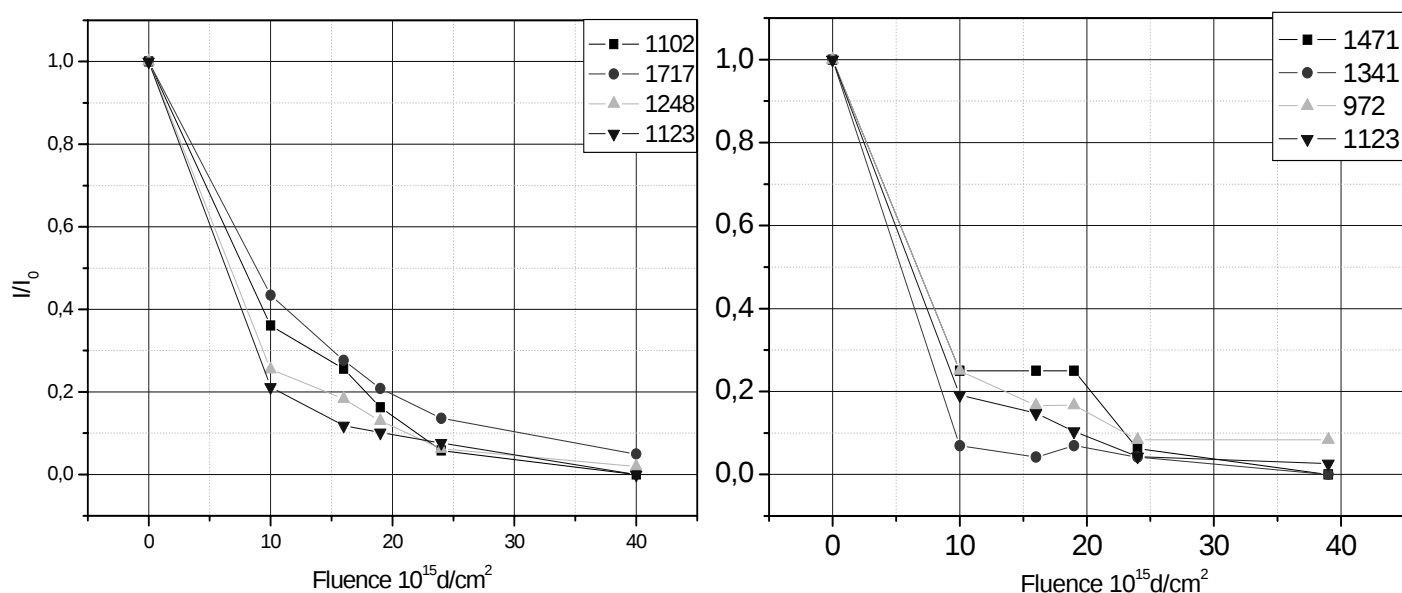


Figure III.9: Exemple de l'évolution de l'intensité relative du groupe ester et des bandes caractéristiques de la cristallinité du polymère

III. 6. Discussion générale.

La figure III.10 résume l'évolution des constituants du polyéthylène téréphtalate (PET) en fonction de la fluence d'irradiation. Ce processus de perte de masse est confirmé par le shift de l'ensemble des fronts de montée des pics de diffusion élastique (d , d) de la figure III.3. Ce shift peut être également exploité pour étudier l'amincissement de l'épaisseur du PET en fonction de la dose d'irradiation. Toujours dans cette optique, nous reportons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec les méthodes d'analyses nucléaires sur cette figure III.10. L'analyse de l'évolution des produits des réactions nucléaires sur l'oxygène et sur le carbone révèle l'existence de différents régimes dans la cinétique de désorption. On distingue, en échelle semi-logarithmique, les fluences seuils qui délimitent trois régions bien distinctes.

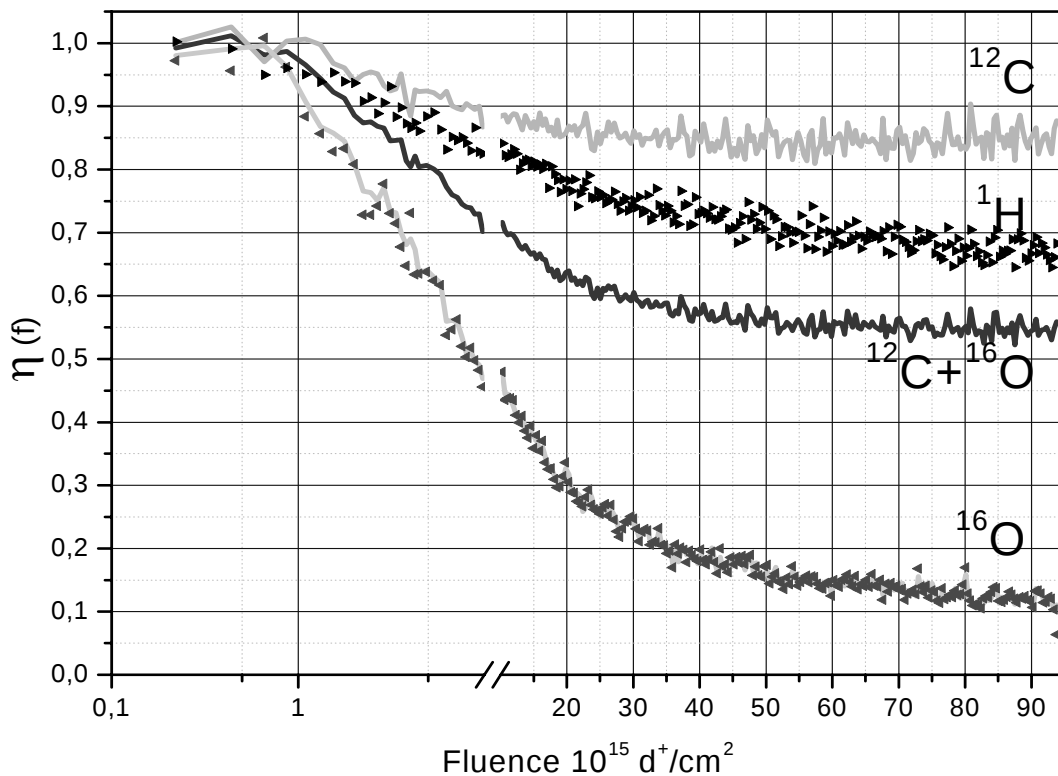


Figure III.10: Evolution des quantités d'oxygène, de carbone et l'hydrogène en fonction de la fluence d'irradiation.

Aux faibles fluences d'irradiation, c.à.d. en deçà de la fluence limite $5 \cdot 10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, le faible taux de désorption $\eta_{C(d,p)}(f)$, $\eta_{O(d,p)}(f)$ et $\eta_{O(d,p_0)}(f)$ indique que la stœchiométrie du PET reste presque constante. L'irradiation n'induit pas de perte de masse en deçà de la fluence seuil et seule l'analyse FTIR peut nous renseigner sur les modifications structurales et chimiques occasionnées. Au début de l'irradiation, l'énergie déposée par les deutérons cheminant dans le PET occasionne essentiellement des excitations et des ionisations qui libèrent des radicaux tout le long de sa trajectoire. La densité de radicaux libérés demeure insuffisante pour enclencher le processus (recombinaison) de formation de molécules volatiles [MAR96]. Dans cette gamme de fluence, les processus de piégeages et de recombinaisons avec les radicaux prédominent.

Pour des fluences intermédiaires, c-à-d. entre $5.10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ et $10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, en accord avec le modèle **MBR**, la désorption du carbone et l'oxygène est franchement enclenchée dès que l'on dépasse la fluence seuil de $5.10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Ceci corrobore l'hypothèse de l'existence même d'une densité critique des radicaux libres [ADE 89], à partir de laquelle la désorption, la perte de masse sous forme d'émission gazeuse devient possible. Au cours de l'irradiation les particules incidentes induisent une forte densité d'ionisation et le nombre de radicaux libres R^* augmente avec la fluence jusqu'à ce que la densité critique des radicaux libres soit atteinte. L'augmentation de la densité d'ionisation accroît la probabilité P_R pour que deux radicaux libres interagissent entre eux pour former des espèces volatiles. Dans cette phase la probabilité de piégeage devient négligeable devant la forte densité des radicaux libres R^* .

Nous remarquerons comme indiqué sur la figure III.10 que la cinétique de désorption est dominée par une forte diminution de l'oxygène. Cette perte rapide de l'oxygène à haute fluence sous irradiation est attribuable à ces propriétés physico chimiques qui lui confèrent une forte diffusivité par rapport aux autres radicaux ; ainsi il peut facilement rencontrer d'autres radicaux libres pour se recombinaison et former des espèces volatiles. Nous noterons également que la cinétique de désorption du carbone atteint rapidement la saturation au voisinage de la fluence critique de $2.10^{15} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Le PET ne perd que $\approx 15\%$ de sa quantité de carbone de départ.

Au delà de la fluence $10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, le polymère a perdu plus de 50% de ses atomes d'oxygène. La dégradation avancée du PET est parfaitement imagée par le shift régulier du front de descente du pic C(d, p) de la figure III.1. Au dessus de cette limite, la probabilité de libérer deux atomes d'oxygène diminue, la probabilité de la recombinaison diminue aussi ; d'où la réduction de la cinétique de désorption. L'atténuation du rendement des réactions nucléaires $O(d, p_0)$ traduit l'appauvrissement caractérisé du PET en oxygène.

À la fluence $9.5 \cdot 10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, la vitesse de désorption de l'oxygène devient très faible et sa saturation ne semble toujours pas atteinte. Le polymère est fortement modifié; il est complètement dépouillé (à 90 %) de ces atomes d'oxygène. Le PET se carbonise et brunit d'avantage avec l'augmentation de la fluence d'irradiation.

Malgré nos innombrables tentatives, nous n'avons jamais pu atteindre des fluences supérieures à $10^{17} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ pour observer la saturation ou l'extinction totale de l'émission d'oxygène. Cette limitation est due au fait qu'il n'est pas aisé de garder durant plusieurs heures d'irradiation l'intensité du courant d'irradiation constante. Dans ce type d'expérience, il est fortement déconseillé de modifier la focalisation du faisceau incident durant l'irradiation.

Nous ne pouvons interpréter objectivement les principaux aspects de l'émission gazeuse en faisant abstraction du comportement du troisième constituant du PET; l'hydrogène. L'analyse par les techniques conventionnelles du type RBS, NRA s'avère inappropriée pour l'analyse de l'hydrogène. Notons également que même l'incontournable technique d'analyse de l'hydrogène dans sa configuration classique (HERDA) ne peut être retenue avec un faisceau de deutérons. Nous avons contourné cette limitation en allant recueillir les hydrogènes de recul derrière la cible. Par un choix judicieux de l'angle de détection et d'un écran que nous

plaçons devant le détecteur, nous séparons les ions protons issus des collisions $H(d,d)H$ et de ceux de recul $H(d,H)d$. La figure III.4 montre sans équivoque que la cinétique de désorption de l'hydrogène se fait en trois étapes exactement comme pour l'oxygène et le carbone. L'hydrogène semble stable, tout comme les deux autres éléments du PET aux faibles fluences. Aucune modification dans la stœchiométrie du PET n'est observée. La désorption ne débute qu'au voisinage de la fluence seuil $5.10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Entre $5.10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ et $3.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, la cinétique de désorption augmente pour ensuite diminuer lentement au-delà de $3.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Le PET perd approximativement 35% de ses atomes d'hydrogène à la fin de l'irradiation, c-à-d. à la fluence $9.5.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Ce comportement de la désorption de l'hydrogène en fonction de la fluence d'irradiation a été observé par différents auteurs [ADE89] [MAR96] [GAR04] dans différents matériaux et pour divers projectiles. Tout comme pour l'oxygène, la saturation de l'hydrogène n'est pas atteinte à $9.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Malgré nos multitudes tentatives les conditions expérimentales ne nous ont pas permis d'aller au-delà de $10^{17} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Il faut pratiquement 04 heures d'irradiation à 10 nA pour atteindre la fluence $10^{17} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Les travaux [ABE95] montrent que la perte d'hydrogène durant l'irradiation à l'aide d'ions He^+ continue à hautes fluence $3.10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$. Ces mêmes résultats ont été observés pour des films de porphyrine par Jong et al [JON97].

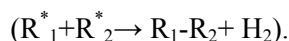
La cinétique de désorption de l'oxygène et du carbone déduite de l'analyse de la diffusion élastique vers l'avant ($\theta_{ES} = 24^\circ$) est en parfait accord avec celle déduite de l'analyse par réactions nucléaires. Nous retrouvons les trois régions;

- un premier plateau où aucun signe de désorption n'est observé avant la fluence seuil $5.10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, la stœchiométrie du PET demeure stable en deçà de cette fluence,
- une région où le polymère se dégrade très rapidement avec l'augmentation de la fluence. La cinétique de désorption est maximale entre de 10^{15} et $10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$,
- et une réduction de la cinétique de désorption au-delà de la fluence $2 \cdot 10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$. Ensuite un second plateau apparaît et une saturation pour des fluences supérieures $6.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ est clairement prononcée.

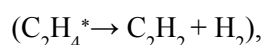
La cinétique de désorption des trois constituants du PET s'explique par une chimie radicalaire. La nature des radicaux créés suite à la brisure de liaison dépend essentiellement de la structure chimique du polymère [PIC03]. Dans des polymères comme le PET, le polyéthylène PE et le polypropylène PP, les liaisons C-H sont rompues préférentiellement par rapport aux liaisons C-C par conséquent les radicaux créés sont des radicaux de faibles masses moléculaires (micro radicaux tel H^* ou O^*). Ces radicaux légers ont une probabilité plus importante de s'échapper du film comparé aux radicaux de masse moléculaire plus importante (macro radicaux R^*). Cela expliquerait l'atténuation des pics C-H et C-O sur les spectres FTIR et par conséquent la forte désorption de l'oxygène (90%) et de l'hydrogène (35%) par rapport au carbone (15%). La nature des radicaux créés suite aux irradiations pourrait nous renseigner sur le type de gaz formé par exemple:

* Le radical H^* formé suite à une scission C-H et/ou R-H est à la base de nombreuses réactions. Il peut se lier avec un atome d'hydrogène issu d'une chaîne voisine et former ainsi une molécule d'hydrogène (H_2) et un macro radical R^* ;

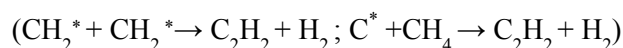
* le macro radical R^* peut se recombiner avec un autre macro radical R^* voisin, créant ainsi des liaisons covalentes entre les chaînes et la formation de la molécule H_2 :



* L'émission de l'hydrogène peut aussi être le résultat de réactions unimoléculaires de fragments excités:



ou bien de réactions biomoléculaires entre radicaux:



La perte d'oxygène est due à la formation de molécule de O_2 ou bien de molécules de dioxyde et monoxyde de carbone par exemple:



Au regard de la cinétique de désorption de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène on pourrait conclure qu'à faible fluence d'irradiation l'émission gazeuse est constituée de molécules d'hydrocarbonés légers (C_2H_2 etc.), de dioxyde et monoxyde de carbone (CO_2 et CO), O_2 et H_2 . Lorsque la désorption du carbone cesse, c-à-d au voisinage de $2.10^{16} d^+/cm^2$, l'hydrogène et l'oxygène continuent de quitter le PET uniquement sous forme de H_2 et O_2 .

CONCLUSION GENERALE

Ce travail présente deux approches expérimentales différentes pour l'étude de l'émission gazeuse induite par faisceau de deutérons: l'analyse par faisceau d'ions (IBA; ion Beam Analysis) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Dans le cadre de l'analyse par IBA, nous avons mis au point une configuration expérimentale originale pour le suivi de la désorption du polymère le plus utilisé dans le domaine de l'industrie alimentaire : le polyéthylène téréphtalate (PET). L'énergie du faisceau d'irradiation, les géométries de détection et les absorbants placés devant les détecteurs sont judicieusement choisis afin d'optimiser le dispositif expérimental. Nous mesurons l'évolution en absolu de l'ensemble des constituants du polyéthylène téréphtalate (C, O et H) en fonction de la fluence d'irradiation.

Deux techniques nucléaires d'analyse sont mises en œuvre simultanément pour la mesure de la cinétique de désorption du PET. L'analyse par réactions nucléaires (d, p) est utilisée pour le suivi de l'oxygène et le carbone. Quant à la désorption de l'hydrogène, elle est déterminée à l'aide de deux techniques différentes; la diffusion élastique (FES) aux angles avant $H(d, d)H$ et la diffusion élastique des ions de recul par le biais de la réaction $H(d, H)d$.

Nos expériences ont été effectuées auprès des accélérateurs Van De Graaf du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger et de l'accélérateur 4 MV du CNRS de Strasbourg. Nous avons utilisé des faisceaux de deutérons dont le choix de l'énergie est conditionné par l'épaisseur du polymère et par les sections efficaces différentielles des réactions nucléaires. L'intensité du courant d'irradiation est choisie de sorte à minimiser les effets d'élévation de température due au ralentissement du faisceau incident dans le matériau. La mesure de la fluence d'irradiation est assurée par la cage de Faraday que nous plaçons à 15 cm derrière la cible. Trois chaînes de détection sont utilisées simultanément pour enregistrer les spectres NRA, FES et celui de la fluence d'irradiation, toutes les 30 secondes pour les vingt premiers spectres ensuite toutes les minutes durant plusieurs heures d'irradiation. L'ensemble des spectres est normalisé en tenant compte des éventuelles fluctuations de la charge durant l'irradiation. Nous avons élaboré des codes de calculs pour le traitement de nos milliers de spectres. Nos résultats expérimentaux sont originaux parce que nous mesurons simultanément et en absolu la perte en masse des trois constituants (C, O et H) du PET. De surcroît, il n'existe aucune donnée expérimentale dans la littérature sur la dégradation du PET à l'aide d'un faisceau de deutérons. Nous quantifions de deux manières différentes l'émission gazeuse;

- de l'oxygène, à l'aide des réactions nucléaires $O(d, p_0)$ et $O(d, p_1)$,

- et de l'hydrogène par le biais des collisions élastiques $H(d, d)H$ et la diffusion élastique des ions de recul $H(d, H)$.

Nos mesures sont en très bon accord entre elles et confirment la justesse de notre mode opératoire. Par ailleurs, nos résultats révèlent trois étapes dans la dégradation du polymère:

- à faible fluence, jusqu'à $5.10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, nous n'observons qu'une faible modification dans la stœchiométrie du polymère. Cette région est marquée par les brisures de liaison, la formation de radicaux libres, le cross-linking et les modifications structurales.

- une seconde phase marquée par une très forte cinétique de perte en masse; entre la fluence $5.10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ et $3.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$ le PET perd 80% de ses atomes d'oxygène, 15 % de carbone et 30 % d'hydrogène. Notons que pour le carbone, un second palier est très nettement atteint dès la fluence de $5.10^{15} \text{ d}^+/\text{cm}^2$,

- ensuite, on s'achemine lentement vers un second palier pour l'émission d' O_2 et d' H_2 . Au dessus de la fluence limite de l'ordre de $9.10^{16} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, la cinétique continue très faiblement à évoluer pour ces deux éléments.

En résumé, nous concluons qu'en deçà de $5.10^{15} \text{ d}^+/\text{cm}^2$, l'émission gazeuse se fait sous forme d' H_2 , d' O_2 , et d'hydrocarbures (C_xH_y), de CO et CO_2 . L'hydrogène et l'oxygène jouent le rôle d'accompagnateur dans la perte en masse en carbone. Au-delà de cette fluence, la quantité d'atomes de carbone dans le PET demeure stationnaire et seules les molécules volatiles H_2 et O_2 sont susceptibles d'être émises par le PET.

Bien qu'un grand nombre de processus physico-chimiques lié à l'interaction des particules chargées avec la matière ait été étudié de longue date, il n'existe pas actuellement de modèle permettant de prévoir avec précision la cinétique de perte en masse des polymères sous irradiation. Notre tentative d'ajustement de nos mesures de l'émission gazeuse avec le modèle de décroissance exponentielle a été infructueuse. Par contre, à l'aide du modèle **Molecular Bulk Recombination (MBR)**, nous avons déterminé les sections efficaces de désorption du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. L'extension du modèle **MBR**, initialement conçu pour la désorption de l'hydrogène, à l'émission gazeuse de l'oxygène s'est avérée concluante.

L'analyse de nos échantillons par la spectroscopie infrarouge (**FTIR**) s'est avérée peu efficace lorsqu'il s'agit de la quantification de la perte en masse des polymères irradiés. Toujours à l'aide de la spectroscopie infrarouge, nous avons étudié l'évolution des pics d'absorption en fonction de la fluence. La désorption des différents composants (O, H et C) du PET est confirmée. Les spectres FTIR des échantillons faiblement irradiés montrent une forte réduction de l'intensité de l'ensemble des pics FTIR sans altérer la structure chimique du composé et ceux des échantillons fortement irradiés ($> 5.10^{14} \text{ d}^+/\text{cm}^2$) présentent une drastique atténuation des raies d'absorption jusqu'à la perte totale de l'empreinte de la structure du polymère.

Les études des effets d'irradiation sur l'émission moléculaire montrent que les défauts créés dans le film augmentent sensiblement le rendement radiochimique total de l'émission gazeuse.

La compréhension des mécanismes d'endommagement des polymères irradiés aux particules chargées passe inexorablement par la mise en œuvre, in situ, d'autres techniques complémentaires d'analyse comme la spectrométrie en masse et la spectroscopie infrarouge. La spectrométrie en masse pour détecter et analyser l'émission moléculaire et le FTIR pour corréler l'évolution des spectres, de manière continue, en fonction de la fluence. Ce travail gagnerait énormément en consistance, également, en améliorant le processus d'irradiation et la mesure de la fluence. Là, il s'agirait de monter un système de balayage (X, Y) du faisceau et de compléter la cage de Faraday par un repousseur d'électron.

Maintenant que le mode opératoire est pratiquement optimisé, il serait intéressant d'étendre cette étude à d'autres polymères afin d'étudier l'influence de la structure du polymère (aliphatique, aromatique, ...) sur le processus de désorption. Actuellement, nos travaux se focalisent sur le polypropylène.

REFERENCES

- [ABD94] M. Abdesselam, thèse d'état, USTHB 1994.
- [ABE95] F. Abel, V. Quillet, M. Schott, Nucl. Instr. and Meth. B 105 (1995) 86.
- [ADE89] M.E. Adel, O. Amir, R. Kalish, L.C. Feldman, J. Appl. Phys. 66(1989) 3248.
- [AHL80] S. P. Ahlen, Rev. Mod. Phys. 52, 121 (1980).
- [AMM07] H. Ammi, thèse de doctorat USTHB Alger 2007. Algerie
- [AVA98] D.K.Avasthi, Nucl. Instr. and Meth .B 146 (1998) 504±508.
- [BAL96] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Bouquerel, Nucl. Instr. and Meth. B 116, (1996), pp. 159-163.
- [BAU87] H. Baumann, Th. Rupp, K. Bethge, Nucl. Instr. and Meth, European Mater. Res. Soc. Conf. Proc. 17 (1987) 343.
- [BUN93] C. F. Bunge, J.A. Barrientos and A. V. Bunge, Atomic Data and Nuclear Data Tables. Vol. 53, No 119
- [BEH96] R. Behrisch, V.M. Prozesky, H. Huber, , Nucl. Instr. and Meth. B 118 (1996) 262.
- [BET30] H. Bethe, Ann-Physik, (1930), 5, p. 325.
- [BET53] H. Bethe, J. Askin, The Passage of Heavy Particle through Matter, Nucl Phys, E. Segré (Ed.), (1953), Vol. 1, pp. 166-252.
- [BOR26] M.Born, Z.Phys,38(1926)803.
- [BOI03] S.P.Boileau, thèse de doctorat université paris 6 (2003).
- [BON67] E.Bonderup,Kgl.Dansk.Vid.Sels.Mat.Fys.Medd 35 No.17 (1967).
- [BRA05].W.H. Bragg.and R.Kleeman, Philo.Mag.10 (1905)318.
- [CHA88] A. Chapiro, Nucl. Instr. and Meth. B 32, (1988), pp. 111-114.
- [CHA01] Z. Chang, J.A. Laverne, J.Poly. Scie: Part B: Polymer Physics, 39, p 1449-1459, (2001).
- [CHA03] K.Chalal, thèse de magistère USTHB Alger 2003. Algerie
- [CHU78] Wei-Kan Chu, J .W.Mayer, « backscattering spectrometry», 1978.
- [CLO88] R. Clough, « Radiation resistant Polymers », Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York, 1988
- [COR01] D. Corbin, thèse de doctorat de l'université de Caen, France (2001)
- [DAV93] J. Davenas, Solid State Phenomena, (1993), Vol. 30 & 31, pp. 317-354.
- [DOL72] M. Dole, «The Radiation Chemistry of Macromolecules», Academic Press, (1972), Vol. I, Chap. 14.
- [DOY79] B.L. Doyle and P.S. Peercy, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 811.
- [FIR59] O.B. Firsov, Sov. Phys. JETP, (1959), 9, p. 1076.

- [GAR04] I.Garcia,F.S.Zawislak,D.Samios App. Sur. Scien 228 (2004) 63-76
- [GMR80] I. Gertner, M. Meron et B. Rosner, Phys. Rev. A21(1980)1191.
- [GIL91] K.T. Gillen, R.L. Clough, «Irradiation Effects on Polymers», D.W. Clegg & A.A. Collyer (Eds.), Elsevier, (1991), Chap. 4.
- [GUI85] J. Guillet, « Polymer Photophysics and Photochemistry », Cambridge University Press, Cambridge, (1985), Chap. 14.
- [GUR04] A. Gurbich, S. Molodtsov, Nucl. Instr. and Meth. B 226 (2004) 637.
- [HER63] F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, glewood Cliffs, (1963)
- [JON97] M. P. de Jong, A. J. H. Maas, L. J. van Ijendoorn, , J. Appl. Phys. 82 (3), 1 August 1997.
- [KHO65] W. Khon et J Sham, Phys. Rev., 140(1965)1133.
- [KIE90] J. Kiefer, «Biological Radiation Effects», Springer-Verlag, (1990).
- [KLO84] W. Klöpffer, «Introduction to Polymer Spectroscopy», Springer-Verlag, (1984).
- [KOK07] M.Kokkoris et al, Nucl. Instr. and Meth. B 254 (2007) 10.
- [LEE99] Eal H. Lee Nucl. Instr. and Meth. B 151 (1999) 29±41
- [LEW91] M.B. Lewis, E.H. Lee, Nucl. Instr. and Meth. B 61, (1991), pp. 457-465.
- [LEW.92] M.B. Lewis, E.H. Lee, Nucl. Instr. and Meth. B 69, (1992), pp. 341-348.
- [LEW93] M.B. Lewis, E. H. Lee, Journal of Nuclear Materials 203, (1993), pp. 224-232.
- [LEW94] M.B. Lewis, E.H. Lee, G.R. Rao, Journal of Nuclear Materials 211, (1994), pp. 46-51.
- [LHO99] A. L'Hoir, Processus de création de défauts sous irradiation, Ecole « Comprendre et Utiliser les Irradiations », La Londe, (1999).
- [LIN54] J. Lindhard, M. Scharff et H. E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk . 28, (1954) no . 8 .
- [LIN63] J.Lindhart,M.ScharffandSchiott,Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selesk,33 N°14(1963).
- [MAR96] C.H.M. Marée, A.M. Vredenberg, Chem. Phys. 46 (1996) 198.
- [MOR78] V.I. Morruzzi, J.F. Janak et A.R. Williams, Calculations of electronic properties in metals (Pergamon Press, New York, 1978).
- [PAU08] H. Paul. <http://www.exphys.jku.at/stopping/>
- [PIC01] V. Picq thèse de doctorat de l'université de Caen, France (2000).
- [SEL80] J.P.F Sellschop, C.C.P. Madiba, H.J. Annegarn, Nucl. Instr. and Meth. B. 168 (1980)529.
- [SHR05] S.K. Shrestha, H. Timmers, K.S. Butcher, Nucl. Instr. and Meth. B (2005).
- [SIG85] P.Sigmund,K.B.Winterbon , Nucl. Instr. and Meth. B 12 (1985), p.1.
- [SRI08] J.F.Ziegler SRIM 08- The Stopping and Range of Ions in Matter
[http //www.srim.org/index.htm](http://www.srim.org/index.htm).
- [STE97] T. Steckenreiter, E. Balanzat, H. Fuess, C. Trautmann Nucl. Instr. and Meth. B 131(1997) 159-166.

[SEL80] J.P.F. Sellschop, C.C.P. Madiba, H.J. Annegarn, Nucl. Instr. and Meth. B. 168(1980)529.

[TAB91] Y. Tabata, «Radiation Effects on Polymers», R.L. Clough & S.W. Shalaby (Eds.), ACS Symposium Series 475, (1991), Chap. 2.

[TUR84] A. Turos et O. Meyer, Nucl. Instr. and Meth. B4(1984)92

[WIL72] F. Williams, The Radiation Chemistry of Macromolecules, Academic Press, (1972), Vol I, Chap. 2.