

DEGRADATION DU POLYETHYLENE TEREPHTALATE IRRADIE A L'AIDE D'IONS $^2\text{H}^+$ ET $^1\text{H}^+$ D'ENERGIE AUTOUR DU MEV/U

M. Siad⁽¹⁾, M. Abdesselam⁽²⁾, M. Djebara⁽²⁾ et A. C. Chami⁽²⁾

⁽¹⁾Division des techniques Nucléaires, CNRA - 02 Bd Frantz Fanon, Alger.

⁽²⁾Département de Physique des Rayonnements, Faculté de physique USTHB Alger.

(Reçu le 01 Mars 2015 ; accepté le 14 Juillet 2015 ; publié en ligne le 24 Septembre 2015)

RESUME:

Ce travail porte sur l'irradiation du polyéthylène téréphtalate (PET) à l'aide de faisceaux d'ions de deutéron $^2\text{H}^+$ et hydrogène $^1\text{H}^+$. La première étude concerne l'évolution de la composition atomique du PET irradié à l'aide de deutéron de 1.62 MeV d'énergie dans la gamme de fluence comprise entre 10^{14} à 10^{17} ions/cm². Le faisceau de $^2\text{H}^+$ délivré par l'accélérateur est utilisé simultanément comme faisceau d'irradiation et d'analyse. Dans la deuxième partie du travail, l'irradiation est réalisée à l'aide d'ions hydrogène de 1.1 MeV d'énergie. Afin d'étudier l'évolution de la composition atomique du PET en fonction de la section efficace d'arrêt ϵ^* du PET, les cibles sont constituées d'un empilement de plusieurs films de PET. La fluence s'étale de $5 \cdot 10^{13}$ à $4 \cdot 10^{15}$ ions/cm² et la section efficace d'arrêt varie de 0.2 à 0.42 MeV cm²/mg. La dose d'irradiation s'étale de 50 à 300 MGy. Toutes les irradiations sont effectuées dans le vide et à la température ambiante.

Dans ce travail, diverses techniques nucléaires d'analyse par faisceau d'ions (IBA) sont mises à contribution (NRA, ERDA et PES). En combinant l'ensemble des informations déduites de ces techniques IBA, l'appauvrissement du polyéthylène téréphtalate en hydrogène, oxygène et carbone est suivi en fonction de la fluence ϕ et de la section efficace d'arrêt.

Les sections efficaces de désorption de l'oxygène et de l'hydrogène sont déduites des ajustements des mesures respectives dans le cadre du modèle BMR « bulk molecular recombination ».

MOTS CLES: PET, hydrogène, deutéron, NRA, PES, ERDA, irradiation, dose.

I. INTRODUCTION

L'irradiation par faisceaux d'ions est un moyen avéré pour modifier, de manière contrôlée, les propriétés physiques et chimiques des polymères. Les énergies de liaisons covalentes mises en jeu dans tous les composés organiques sont seulement de quelques électron-Volt et sont négligeables devant l'important dépôt d'énergie de l'ion tout au long de sa trajectoire. L'irradiation y induit des transformations irréversibles tant sur le plan structural que chimique. Les scissions de chaînes, la réticulation (cross-linking), la formation de double-liaisons et l'émission de gaz caractéristiques de la composition du polymère irradié sont les principaux effets observés [1-3]. En particulier, on observe la formation de l'hydrogène et de composés hydrocarbonés. L'importance relative des défauts générés

dépend du polymère et des caractéristiques du faisceau incident et des conditions d'irradiation. Les propriétés macroscopiques du matériau telles la résistivité, les propriétés optiques, la cristallinité etc, sont, alors, fortement modifiées. L'étude de l'irradiation des polymères a un double objectif :

- la compréhension des mécanismes physico-chimiques de la dégradation des polymères sous irradiation.
- l'expérimentation dans des conditions similaires à celles rencontrées dans l'industrie et dans la nature en conditions nominales ou accidentelles.

Dans ce travail, on s'intéresse à la radiolyse du polyéthylène téréphtalate (PET) induite par des ions légers $^2\text{H}^+$ et $^1\text{H}^+$ d'énergie de l'ordre du MeV/u. Nous présentons, dans cet article, l'essentiel de nos résultats relatifs à l'évolution de la stœchiométrie du polyéthylène téréphtalate

^(*)Corresponding author, abdesselam_m@yahoo.fr

($C_{10}H_8O_4$) en fonction des paramètres fondamentaux du faisceau d'irradiation à savoir la fluence et la section efficace d'arrêt. Dans l'irradiation aux deutérons, seul l'effet de la fluence a été exploré.

II. METHODE DE CARACTERISATION

II.1 Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées auprès de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'ICube du CNRS de Strasbourg (France). Cet accélérateur offre un panel de méthodes nucléaires d'analyse différentes et complémentaires pour la caractérisation des matériaux sous irradiation. Différentes techniques d'analyse par faisceaux d'ions (Ion Beam Analysis) sont mises en œuvre simultanément et un faisceau de deutérons a été utilisé [4]:

- l'analyse par réactions nucléaires NRA (Nucléaire Réaction Analysis) pour la mesure de la densité surfacique du carbone et de l'oxygène du PET. Les réactions nucléaires mises en jeu sont $^{12}C(d,p)^{13}C$, $^{16}O(d,p)^{17}O$ et $^{16}O(d,p_1)^{17}O^*$.

- l'analyse par diffusion potentielle élastique des deutérons PES (Potential Elastic Scattering). Elle concerne les collisions élastiques suivantes: $^{12}C(d,d)^{12}C$, $^{16}O(d,d)^{16}O$ et $^1H(d,d)^1H$.

- et l'analyse des ions Hydrogène de Recul ERDA (Elastique Recoil Detection Analysis). Il s'agit des hydrogènes éjectés de la cible $^1H(d,^1H)d$.

La configuration expérimentale mise en œuvre est représentée sur la figure 1. Deux détecteurs PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon), dédiés aux mesures NRA et, PES et ERDA, sont respectivement, placés aux angles $\theta_{NRA} = 150^\circ$ et $\theta_{PES} = 24^\circ$ par rapport à la direction du faisceau incident. Notons que ce n'est qu'à cet angle de détection θ_{PES} que les deutérons diffusés par l'hydrogène $A_{H(d,d)}$ et les hydrogènes de recul $A_{H(d,H)}$ sont parfaitement séparés.

Une cage de Faraday placée en aval à 15 cm de la cible mesure la charge totale Q ayant traversé le polymère au cours de l'analyse. Afin d'éviter la dégradation du polymère au cours de

l'analyse, l'intensité du faisceau est fixée autour de 5 nA.

Des films minces de PET, commercialisé par Somar International Inc, d'une épaisseur de 3.4 μm sont utilisés.

Les conditions expérimentales retenues sont imposées par la perte d'énergie du faisceau dans la cible, les variations des sections efficaces de diffusions élastiques (PES + ERDA) et inélastiques (NRA) en fonction de l'énergie du faisceau et la cinétique de la perte de masse c'est à dire l'appauvrissement du polymère en éléments chimiques qui le constituent. Bien entendu, il s'agit de trouver un compromis entre toutes ces grandeurs difficilement conciliables.

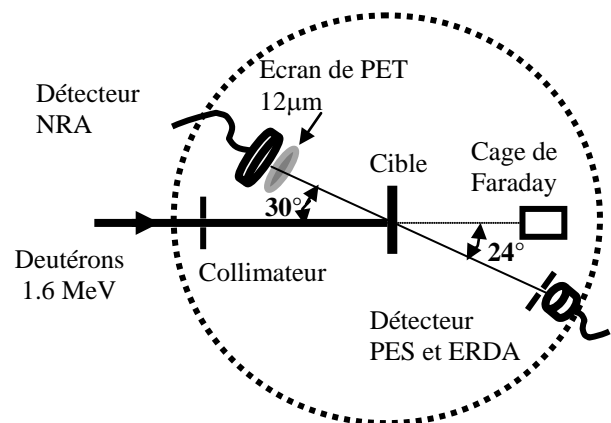


Figure 1. Schéma du dispositif expérimental utilisé.

En outre, les dimensions des diaphragmes montés devant chaque détecteur sont judicieusement choisis afin d'optimiser le taux de comptage. A cet effet, nous utilisons pour l'analyse NRA un détecteur de très grande surface active pour compenser le faible taux de rendement des réactions nucléaires. L'angle solide sous-tendu par le détecteur est $\Delta\Omega_{NRA} = 60$ msr. Cependant, l'angle solide $\Delta\Omega_{PES}$ du détecteur dédié à la collection des ions élastiquement diffusés (PES et ERDA) est drastiquement réduit à l'aide d'un diaphragme de 1 mm de diamètre et en éloignant le détecteur du point d'impact du faisceau sur la cible. Il s'agit de limiter considérablement le très fort taux de comptage des ions diffusés vers l'avant. L'angle solide associé n'est que de $\Delta\Omega_{PES} = 0.15$ msr; soit un facteur 400 comparativement au détecteur NRA.

Les mesures NRA, PES et de la charge Q du faisceau d'analyse sont faites simultanément.

II.2 Stœchiométrie du PET vierge

Nous avons mesuré, dans un premier temps, la composition atomique d'un film mince de PET non irradié de 3.4 µm.

II.2.1 Mesures NRA

La figure 2a présente les rendements mesurés par le détecteur NRA. Le premier pic, situé entre

les canaux 670 et 720, correspond au produit de la réaction $^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$. Les deux autres pics concernent les réactions nucléaires avec l'oxygène, il s'agit des réactions $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}^*$. Notons que les produits de la réaction $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ et les deutérons rétrodiffusés sont complètement arrêtés par un écran de PET, de 12 µm d'épaisseur, placé devant le détecteur.

Le rendement d'une réaction nucléaire est donné par [4]:

$$A_i(E, \theta) = \frac{Q \Delta\Omega}{\cos\theta_0} \left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta)}{d\Omega} \right]_i [N\Delta X]_i \quad (1)$$

Où:

- θ_0 est l'angle d'incidence du faisceau de deutérons par rapport à la normale à la cible.

- Q désigne la charge totale recueillie sur la cage de Faraday. Elle est proportionnelle à l'intensité I du faisceau d'irradiation et à la durée d'acquisition t , $Q = It$.

- $[N\Delta X]_i = n_i [N\Delta X]$ est la densité surfacique de l'élément « i » et où n_i représente le coefficient stœchiométrique de l'élément considéré. Le PET comportant du carbone de l'oxygène et de l'hydrogène, on a :

$$[n_C + n_O + n_H] = 1$$

$-\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta)}{d\Omega} \right]_i$ est la section efficace différentielle moyenne de réaction nucléaire considérée à l'angle de détection θ_{NRA} ; elle est donnée par :

$$\left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta)}{d\Omega} \right]_i = \frac{\int_{E_0}^{E_S} \left[\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\Omega} \right]_i dE}{\int_{E_0}^{E_S} dE} \quad (2)$$

Où E_0 et E_S sont, respectivement, les énergies incidentes du projectile aux interfaces du film de PET. L'énergie du faisceau d'analyse varie progressivement de l'énergie $E_0=1.620$ MeV à l'entrée de la cible à $E_S=1.490$ MeV à sa sortie de celle-ci; soit une perte d'énergie dans la cible de 130 keV [5]. Dans cette gamme d'énergie, les sections efficaces de réaction nucléaires concernées varient très faiblement avec l'énergie du projectile à l'angle de détection choisi $\theta_{NRA} = 150^\circ$ [6 – 8].

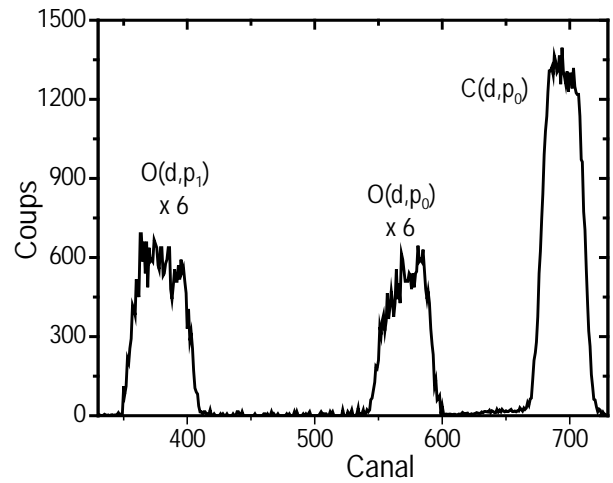


Figure 2a. Spectres des réactions nucléaires des deutérons avec les constituants du PET.

La stœchiométrie relative de l'oxygène par rapport au carbone $\alpha_{O/C}$ est déduite du rapport des rendements donnés par Eq. 1, soit :

$$\alpha_{O/C} = \frac{[N\Delta X]_O}{[N\Delta X]_C} = \frac{A_O}{A_C} \left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta)}{d\Omega} \right]_C / \left[\frac{d\bar{\sigma}(E, \theta)}{d\Omega} \right]_O \quad (3)$$

Notons que la quantité $\alpha_{O/C}$ peut être mesurée de deux manières différentes, soit en partant du rendement de la réaction $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ ou de celui de $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}^*$.

II.2.2 Mesures PES et ERDA

Nous reportons sur la figure 2b le spectre enregistré par le détecteur dédié aux mesures PES et ERDA. Les contributions au spectre proviennent de :

- la diffusion des deutérons par les atomes d'oxygène et de carbone ($^{12}\text{C}(d, d)^{12}\text{C}$, $^{16}\text{O}(d, d)^{16}\text{O}$). Il s'agit du pic autour du canal 670.

Les deux contributions ne peuvent être séparées à cause des facteurs cinématique proches.

- la diffusion de deutérons par les atomes d'hydrogène (H (d, d) H) est autour du canal 375.
- la contribution des hydrogènes de recul (H(d, H)d) est située autour du canal 510.

Notons, sur la figure 2b, que les deux pics associés aux diffusions élastiques H(d, d) H (PES) et H(d, H)d (ERDA) sont résolus. D'autre part, la perte d'énergie dans le film des hydrogènes de recul étant plus faible que celle des deutérons diffusés, la largeur du pic relatif aux deutérons.

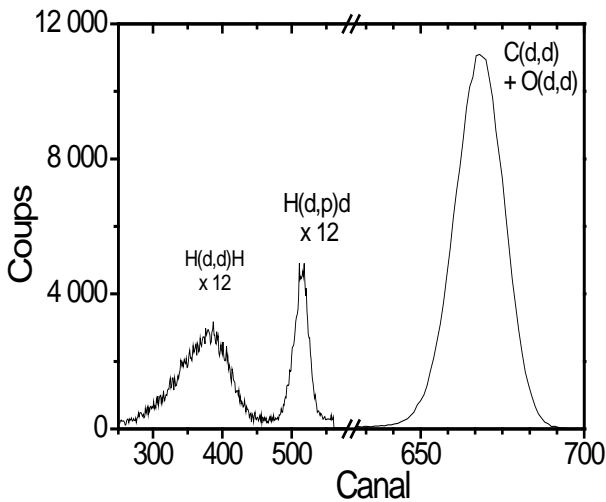


Figure 2b. Spectres PES et ERDA en transmission obtenus avec des deutons de 1620 keV.

Le traitement des spectres PES et ERDA est similaire à celui de l'analyse des spectres NRA développé ci-dessus. Par analogie, nous réécrivons l'équation (3) pour l'hydrogène, soit :

$$\alpha_{H/C} = \frac{[N\Delta X]_H}{[N\Delta X]_C} = \frac{A_H}{A_{C(d,p)}} \frac{\left[\frac{d\sigma(E,\theta)}{d\Omega} \right]_C}{\left[\frac{d\sigma(E,\theta)}{d\Omega} \right]_H} \frac{\Delta\Omega_{NRA}}{\Delta\Omega_{PES}} \quad (4)$$

où A_H représente les rendements des contributions PES et/ou ERDA. $\Delta\Omega_{NRA}$ et $\Delta\Omega_{PES}$ désignent, respectivement, les angles solides de détection pour les deux détecteurs PIPS utilisés pour les mesures NRA et, PES et ERDA.

Là aussi, la stœchiométrie en hydrogène du PET est mesurée de deux manières différentes; à partir du rendement de la collision élastique H(d,d)H et de celui de l'hydrogène de recul H(d,H)d.

Le tableau, ci-dessous, donne les résultats de l'analyse du PET vierge.

$[\alpha_{O/C}]_{O(d,p0)}$	$[\alpha_{O/C}]_{O(d,p1)}$	$[\alpha_{H/C}]_{H(d,p)}^C$	$[\alpha_{H/C}]_{H(d,d)}$
0.38	0.39	0.80	0.78

Il ressort, tout d'abord, que les couples de valeurs des stœchiométries relatives à l'oxygène et à l'hydrogène sont cohérentes. L'écart entre les deux valeurs, pour un élément donné, doit être considéré comme une estimation de l'erreur de la mesure. La stœchiométrie relative de l'oxygène $\alpha_{O/C}$ est, donc, de $0.39 \pm 2\%$ et celle de l'hydrogène $\alpha_{H/C}$ est de $0.79 \pm 2\%$. En outre, on retrouve la stœchiométrie du PET vierge ($C_1H_{0.8}O_{0.4}$). Les sources d'erreur sont essentiellement attribuables à la mesure de la charge Q et aux valeurs des sections efficaces utilisées [6–8]. Pour les conditions expérimentales retenues dans ce travail, l'erreur sur les sections efficaces utilisées et la charge sont estimées à environ 5%.

III. IRRADIATIONS AUX IONS $^2H^+$ ET $^1H^+$

Des films de PET, d'épaisseurs de 3.4 μm , sont irradiés sous vide et à la température ambiante, à l'aide d'un faisceau d'ions $^2H^+$ et $^1H^+$ d'énergie incidente de l'ordre du MeV/u. Pour ces études, deux configurations expérimentales spécifiques sont mises en œuvre.

III.1 Irradiation aux ions $^2H^+$ [9,10]

Le faisceau de deutérons de 1.620 MeV, délivré par l'accélérateur 4 MV, est utilisé simultanément comme faisceau d'irradiation et d'analyse. L'évolution de la stœchiométrie du polymère en fonction de la fluence ϕ est étudiée. La gamme de fluence explorée s'étale de 10^{14} à $1.1 \cdot 10^{17}$ ions/cm². L'intensité du courant d'irradiation est fixée à 10 nA afin de réduire l'échauffement du polymère au cours de la mesure. Les spectres (NRA), diffusion élastique (PES-ERDA) et la charge Q sont enregistrés simultanément tout au long de l'expérience. Le temps d'acquisition des spectres est fixé à 60s après une série de 20 acquisitions de 30s. Cela

permet un suivi plus précis de la dégradation du polymère au début de l'irradiation. Afin d'atteindre la fluence maximale, une durée de près de cinq heures d'acquisition a été nécessaire.

D'après le code SRIM[5], les sections efficaces d'arrêt électronique et nucléaire sont, respectivement, de 3.78 et $3.22 \cdot 10^{-3} \text{ eVcm}^2/10^{15}$ atomes pour les deutérons de 1.620 MeV dans le PET. La section efficace d'arrêt peut, donc, être considérée comme purement d'origine électronique. D'autre part, La section efficace des deutérons à la sortie de la cible étant de $3.99 \text{ eVcm}^2/10^{15}$, la densité d'énergie déposée peut-être considérée constante tout le long du parcours du faisceau dans le film de $3.4 \mu\text{m}$. En conséquence, la dégradation du polymère sous irradiation est homogène tout le long du parcours.

III.2 Irradiation aux ions $^1\text{H}^+$ [11]

Le faisceau d'irradiation $^1\text{H}^+$ de 1.1 MeV d'énergie arrive perpendiculairement sur un empilement de six (06) films minces de PET de $3.4 \mu\text{m}$ d'épaisseur chacun. Ce mode opératoire permet des irradiations à différentes sections efficaces d'arrêt ϵ^* dont l'évolution en fonction de l'épaisseur traversée est indiquée sur la figure 3.

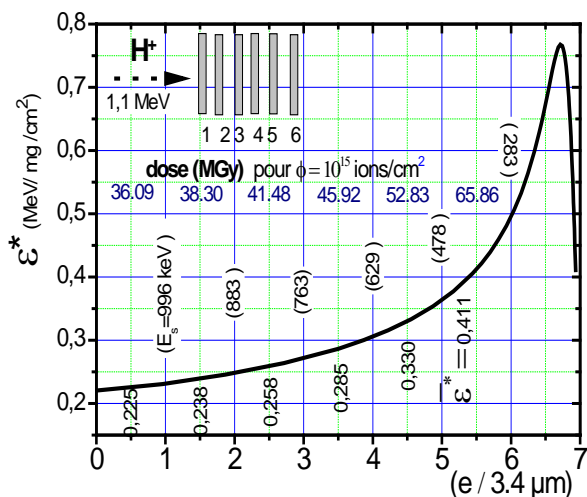


Figure 3. Evolution de la section efficace d'arrêt ϵ^* en fonction de l'épaisseur de PET traversée. E_s désigne l'énergie de sortie du faisceau. La dose moyenne absorbée par les films, à la fluence $\phi = 10^{15} \text{ ions/cm}^2$, est indiquée. La fluence explorée s'étale de 5×10^{13} à $4 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$. Afin d'homogénéiser l'irradiation des

cible de polyéthylène téréphtalate, sur une surface de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$, un balayage du faisceau incident est effectué à l'aide de champs électriques alternatifs triangulaires (517 Hz suivant X et 64 Hz pour Y). En outre, le balayage du faisceau permet aussi de réduire l'effet éventuel de l'élévation de la température du polymère au cours de l'irradiation.

Les échantillons ainsi irradiés à différentes sections efficaces d'arrêts et fluences sont ensuite transférés vers la chambre d'analyse (Figure 1) placée sur une autre extension de l'accélérateur 4 MV . Un faisceau de deutérons de 1.620 MeV est de nouveau utilisé pour la mesure de l'évolution de la stœchiométrie des films irradiés en fonction des paramètres d'irradiation.

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Irradiation aux ions $^2\text{H}^+$

IV.1.1 Mesures NRA

Nous reportons sur la figure 4.a les rendements des réactions $^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}^*$. Les spectres sont normalisés en tenant compte de la charge Q recueillie par la cage de Faraday.

Comme le montre clairement la figure 4.a, les rendements $A_{C,0}(\phi)$ des réactions nucléaires avec le carbone et l'oxygène diminuent avec l'augmentation de la fluence ϕ d'irradiation. Leurs atténuations indiquent la diminution des densités surfaciques du carbone et de l'oxygène du polymère au cours de l'irradiation. Cet effet est plus accentué pour l'oxygène.

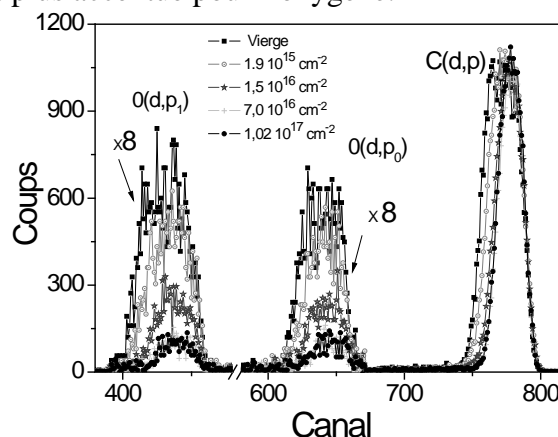


Figure 4.a. Spectres de réactions nucléaires des deutérons avec les constituants du PET à différentes fluences d'irradiation ϕ .

IV.1.2 Mesures PES et ERDA

La figure 4.b présente les rendements de des collisions élastiques des deutérons avec les constituants du polyéthylène téréphthalate : $^{12}\text{C}(d,d)^{12}\text{C}$ + $^{16}\text{O}(d,d)^{16}\text{O}$, $^{1}\text{H}(d,d)^{1}\text{H}$ et $^{1}\text{H}(d,H)d$.

Une atténuation des aires des différents pics en fonction de la fluence d'irradiation est observée. Il s'agit de l'appauvrissement de l'échantillon en éléments constitutifs du PET au cours de l'irradiation. D'autre part, le déplacement des différents pics vers les énergies plus élevées confirment cet appauvrissement.

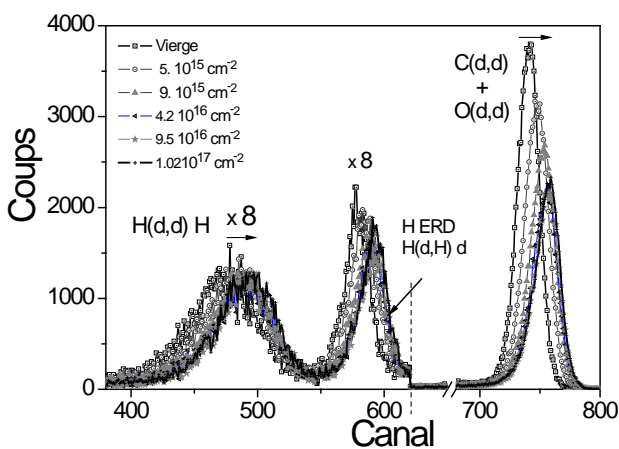


Figure 4.b. Spectres de collision élastiques des deutérons de 1.620 MeV avec les constituants du PET à différentes fluences d'irradiation.

Nous représentons sur la figure 5 l'évolution des densités surfaciques normalisées $\alpha_O(\phi)$, $\alpha_C(\phi)$ et $\alpha_H(\phi)$ du PET en fonction de la fluence ϕ d'irradiation en deutérons. Trois intervalles de fluences se dégagent:

- pour des fluences inférieures à 10^{15} ions/cm², l'appauvrissement reste négligeable,
- de 10^{15} à $40 \cdot 10^{15}$ ions/cm² une forte cinétique d'appauvrissement est observée,
- et au-delà de $40 \cdot 10^{15}$ cm⁻², une saturation est atteinte et cela pour les trois éléments.

Pour l'irradiation du PET à l'aide de deutérons de 1.62 MeV, une perte de 15% de carbone, 35% d'hydrogène et 90% d'oxygène est atteinte pour une fluence maximale de $1.1 \cdot 10^{17}$ ions/cm² [9].

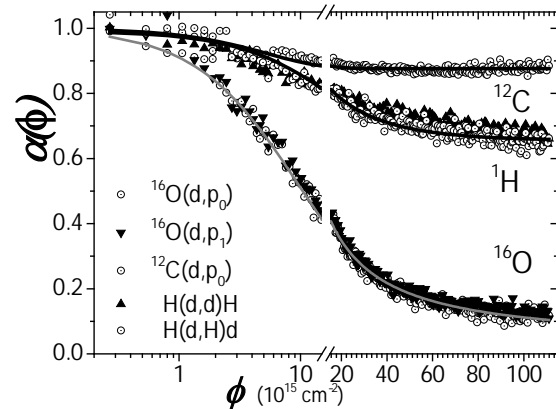


Figure 5. Evolution des densités surfaciques normalisées de l'oxygène, carbone et hydrogène du PET en fonction de la fluence ϕ . Les courbes en traits pleins représentent les ajustements obtenus dans le cadre du modèle d'Adel et al [12]

IV.1.3 Modèle de Adel et al. [12]

Au cours de l'irradiation, la particule incidente cède, tout au long de son cheminement, une partie de son énergie aux constituants du PET. Ce transfert d'énergie induit des ruptures des liaisons entre les constituants de la molécule du polymère. Des radicaux sont ainsi libérés. Ces derniers diffusent dans le matériau le long et au voisinage immédiat de la trace du faisceau incident. 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 être piégé par une autre molécule du PET.

Les différents intervalles de fluences, signalés ci-dessus, sont caractérisés par des évolutions exponentielles de différentes sections efficaces de libération d'hydrogène et d'oxygène. Ils sont interprétés comme l'existence de différentes configurations des liaisons dans le polymère. Adel et al.[12] ont avancé un modèle statistique qui rend compte de l'évolution de la concentration de l'hydrogène dans des cibles de carbone amorphe hydrogéné (a-C-H) irradiées par des ions ^4He . Il s'agit du modèle de recombinaison moléculaire (Bulk Molecular Recombinaison, MBR).

Ce modèle ne nécessite pas l'introduction de différentes configurations de liaisons C-H. L'émission gazeuse est associée au processus de la recombinaison moléculaire de l'hydrogène de

deux radicaux voisins à l'intérieur du matériau irradié et sa diffusion vers la surface du matériau. En particulier, le modèle prévoit une saturation de la perte de masse aux fluences élevées. La formation d'une molécule d'hydrogène (H₂) dans la cible nécessite l'apparition de deux radicaux d'hydrogène, suite au passage d'un ion énergétique, dans un certain volume caractéristique critique V_c. Le volume V_c est considéré comme un segment de la trace créée par l'ion incident. Le processus de recombinaison des radicaux persiste jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un seul radical libre dans le volume critique V_c. Ainsi une densité de saturation est atteinte et vaut 1/V_c.

L'évolution de la densité normalisée de l'hydrogène en fonction de la fluence φ est donnée, dans le cadre MBR, par [9]:

$$\alpha(\phi) = \left[\frac{1}{\alpha_f} + \left(\frac{1}{\alpha_0} - \frac{1}{\alpha_f} \right) e^{-K\phi} \right]^{-1} \quad (5)$$

Où K représente la section efficace de libération de l'élément considéré; elle est donnée par le produit de la probabilité de formation de la molécule et de la section de la trace. Il ressort de l'équation que α₀ et α_f représentent, respectivement, la densité de l'élément au début de l'irradiation et celle de la saturation.

Le modèle de Adel et al. a été étendu à d'autres matériaux et éléments volatils comme l'azote et l'oxygène avec succès [9,13-15].

Nous reportons sur la figure 5 l'ajustement des coefficients α_{C,H,O} du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène à l'aide de l'équation 5. Il ressort de la figure que le modèle MBR ajuste de manière satisfaisante l'ensemble des mesures expérimentales. De plus, l'évolution des coefficients α_{C,H,O} est reproduite pour toute la gamme de fluence et ce pour les trois éléments constituant le PET, y compris pour le carbone. Cela indiquerait que le carbone est perdu par des processus similaires à ceux de l'hydrogène et de l'oxygène. Les sections efficaces de désorption de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone déduites sont, respectivement K_O = 0.067, K_H = 0.45 et K_C = 1.10 Å².

IV.2 Irradiation aux ions ¹H⁺

Rappelons que les films sont irradiés sous vide, auprès de l'extension équipée d'un système de balayage du faisceau, et sont ensuite acheminés vers la chambre de diffusion pour être analysés. Avant de procéder à la caractérisation des films irradiés, nous avons pris la précaution de vérifier que leur remise à la pression atmosphérique n'avait aucun effet sur leur stœchiométrie. Nous avons pour cela mis en œuvre la réaction ¹⁶O(α,α)¹⁶O à l'énergie de résonance de 3.055 MeV. D'autre part, d'autres travaux mettant en œuvre une analyse par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) confirment qu'aucune reprise d'oxygène n'est observée même plusieurs mois après la fin de l'irradiation [16,17].

Les figures 6.a et 6.b donnent les évolutions des densités surfaciques normalisées α_{O,H}(ε*, φ) de l'oxygène et de l'hydrogène en fonction la section efficace d'arrêt ε* et de la fluence d'irradiation φ. On observe un appauvrissement des cibles en oxygène et en hydrogène avec l'augmentation de la fluence d'irradiation. De plus, dans la gamme explorée, les densités α_{O,H}(ε*) évoluent linéairement en fonction du paramètre ε* et ce pour toute fluence fixée.

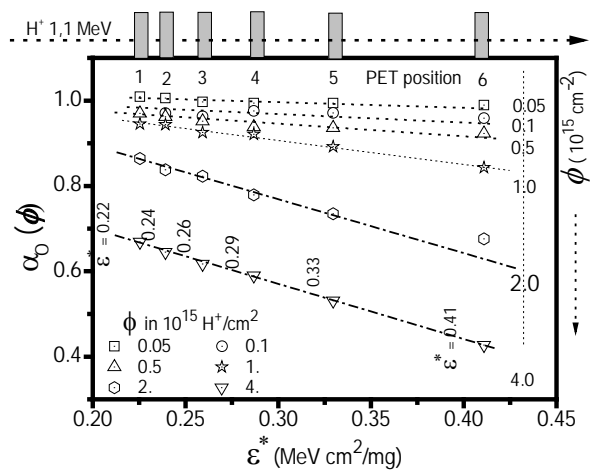


Figure 6.a. Evolution de la densité surfacique normalisée de l'oxygène α_O du PET en fonction de la section efficace d'arrêt et de la fluence φ.

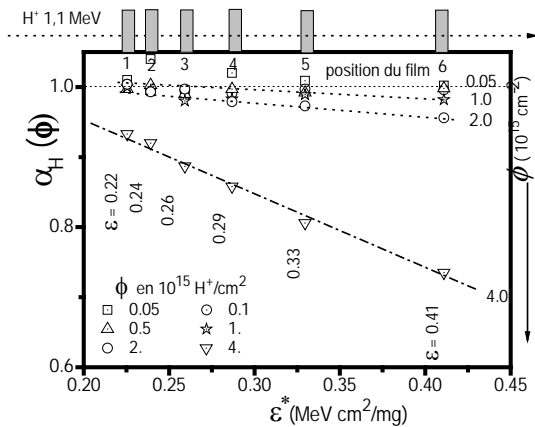


Figure 6.b Evolution de la densité surfacique normalisée de l'oxygène α_O du PET en fonction de la section efficace d'arrêt et de la fluence ϕ .

On peut rendre compte de l'évolution simultanée des densités atomiques en fonction de ε^* et ϕ en donnant une représentation en fonction de la dose $d(\text{MGy}) = 160.2 \times \varepsilon^* \times \phi$. Comme le montre la Figure 7, les courbes représentatives des évolutions des densités surfaciques normalisées $\alpha_{O,H,C}(\varepsilon^*)$ se fondent en une unique courbe pour chaque élément.

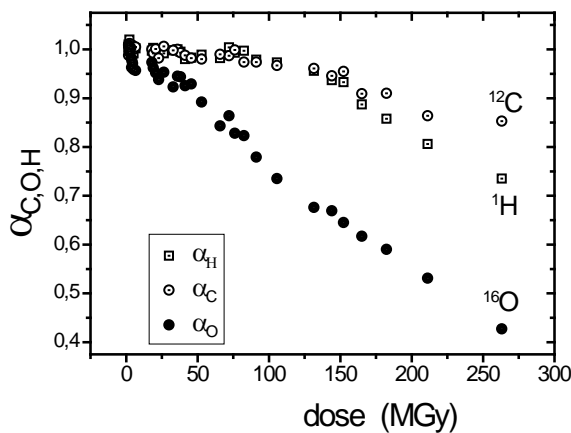


Figure 7. Evolution des densités surfaciques normalisées $\alpha_{O,H,C}$ du PET en fonction de la dose.

On remarque par ailleurs que les densités du carbone et de l'hydrogène semblent présenter un seuil autour de 150 MGy. L'oxygène présente une toute autre cinétique; la diminution de la densité normalisée est monotone et linéaire sur toute la gamme de dose étudiée. Ainsi, le film de polyéthylène téréphtalate est un bon candidat pour la dosimétrie dans la gamme de dose s'étalant de 50 à 300 MGy.

V. CONCLUSION

Une configuration expérimentale pour le suivi in-situ de la dégradation des polymères au cours de l'irradiation est mise au point et optimisée. Trois techniques d'analyse (IBA) sont mises en œuvre simultanément. Il s'agit des techniques NRA, PES et ERDA.

Dans la première partie du travail, le PET a été irradié à l'aide de deutérons de 1.62 MeV dans la gamme de fluences comprise entre 10^{14} à 10^{17} ions/cm². Il ressort de cette étude que l'évolution de la densité surfacique des éléments constitutifs du PET présente trois intervalles de fluences:

- fluences inférieures à 10^{15} ions/cm², le processus de désorption est négligeable,
- de 10^{15} à 4×10^{16} ions/cm², une forte cinétique de désorption est observée,
- et au-delà de 4×10^{16} ions/cm², une saturation est atteinte et cela pour les trois éléments du PET.

Le modèle MBR rend compte de cette évolution sur tout l'intervalle de fluence exploré. Les sections efficaces de désorption de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone déduites, dans le cadre du modèle BMR, sont, respectivement :

$$K_O = 0.067, \quad K_H = 0.45 \quad \text{et} \quad K_C = 1.10 \text{ \AA}^2.$$

Dans la deuxième partie du travail, le PET a été irradié à l'aide des ions $^1\text{H}^+$ de 1.1 MeV. Les cibles sont constituées d'un empilement de films. Ce montage expérimental a permis une étude en fonction de la section efficace d'arrêt ε^* sur l'intervalle 0.21 à 0.42 MeV cm²/mg. La gamme de fluences explorée s'étale de 0.05 et 4×10^{15} H⁺/cm². Les densités surfaciques normalisées de l'oxygène α_O et de l'hydrogène α_H varient linéairement avec le paramètre ε^* et cela pour l'ensemble des fluences.

Par ailleurs, il ressort que le paramètre dose est le paramètre universel pour la description de la dégradation du polymère. Par ailleurs, la densité surfacique normalisée de l'oxygène α_O varie linéairement avec la dose dans la gamme allant de 50 à 300 MGy. Ainsi, le film de polyéthylène téréphtalate est un bon candidat pour la dosimétrie dans cet intervalle de dose.

Remerciements

Nous remercions D. Muller et Y. Legal pour nous avoir permis de mener à bien les expériences réalisées auprès de l'accélérateur 4. MV de l'ICube du CNRS de Strasbourg (France).

- [1] A. Chapiro, *Nucl. Instrum. Methods B* **32** (1988)111;
A. Chapiro, *Nucl. Instrum. Methods B* **105** (1995) 5.
- [2] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, *Nucl. Instrum. Methods B* **65** (1992) 413.
- [3] E. H. Lee, *Nucl. Instrum. Methods B* **151** (1999) 29.
- [4] J.R. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 15237 USA, 1995.
- [5] J. F. Ziegler, SRIM 13 – *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Disponible dans : <<http://www.srim.org/index.htm>
- [6] Bogdanovic´-Radovic´ , M. Jakšić´ , O. Benka, A.F. M. Kokkoris, P. Misailides, dans 17th IBA Conference, Sevilla, Spain, 2005.
- [7] A. Gurbich, S. Molodtsov, *Nucl. Instrum. Methods B* **226** (2004) 637.
- [8] <http://www-nds.iaea.org/ibandl/>. Le service recommandé pour les sections efficaces différentielles - Ion Beam Analysis.
- [9] M.Abdesselam, M. Djebara, A.C. Chami, M. Siad. *Nucl. Instrum. Methods B* **266** (2008)3981.
- [10] M. Abdesselam, J.P. Stoquert, S. Chami, M. Djebara, A.C. Chami, M. Siad. *Nucl. Instrum. Methods B* **267** (2009) 108.
- [11] M. Abdesselam, D. Muller, M. Djebara, S. Ouichaoui, A.C. Chami . *Nucl. Instrum. Methods B* **307**(2013) 635.
- [12] M.E. Adel, O. Amir, R. Kalish, L.C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 3248.
- [13] Santosh K. Shrestha, Heiko Timmers, K. Scott A. Butcher, Marie Wintrebert-Fouquet , Patrick P.-T. Chen, *Nucl. Instrum. Methods B* **234** (2005) 291
- [14]S.R. Walker, J.A. Davies, J.S. Forester, S.G. Wallace, A.C. Kockelkoren, *Nucl. Instrum. Methods B* **136**–138 (1998) 707.
- [15] D.L. Baptista, Irene T.S. Garcia, F.C. Zawislak, *Nucl. Instrum. Methods B* **219–220** (2004) 846
- [16] T. Steckenreiter, E. Balanzat, H. Fuess, C. Trautmann, *Nucl. Instrum. Methods B* **131** (1997) 159.
- [17] M. Djebara, J.P. Stoquert , M. Abdesselam, D. Muller, A.C. Chami, *Nucl. Instrum. Methods B* **274** (2012) 70.