



## Etude par CASINO de l'effet d'un faisceau d'électrons sur les polymères

\*Abdelkrim BENARROUDJ<sup>1</sup>, Aicha KHACHA<sup>1</sup>, Souad HABIB<sup>1</sup>, Abdelhalim ZOUKEL<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Laboratory Physico-Chemistry of Materials, Laghouat University, Laghouat, Algeria

<sup>2</sup>Technical Platform of Physico-Chemical Analysis (PTAPC-Laghouat-CRAPC), Laghouat, Algeria

### Article history

Received: 2020-12-03

Accepted: 2021-01-17

### Abstract

Since their discovery, polymers have increasingly replaced other materials (metal, glass, wood, etc.) because of their low cost and their relatively easy shaping. In order to study the stability of a polymer to electron beam irradiation, we chose to use a famous method for the study of electron-matter interaction that is known as Monte Carlo simulation by the CASINO program, and we applied it to evaluate the damage performed. The results of the simulation allowed us to define the electron-polymer interaction volume and the depth profile of the electrons as a function of their initial energy (5 keV), which allowed us to assess the volume susceptible to damage by the electrons. We were also able to determine the minimum grain sizes of the charges to be added as a function of the incident energy (1, 3, 5, 10, 20 keV) to improve the stability of the polymer.

**Key-words:** *Polymer; electron beam; irradiation; damage; Casino.*

### Résumé

Les polymères depuis leur découverte remplacent de plus en plus les autres matériaux (métal, verre, bois...) à cause de leur faible coût et la mise en forme, relativement, plus facile. Dans le but d'évaluer la stabilité d'un polymère face à l'irradiation par un faisceau d'électrons, nous avons choisis d'utiliser une méthode connue pour l'étude de l'interaction électron-matière et nous l'avons appliqué pour évaluer la dégradation générée, à savoir, la simulation Monte Carlo par le programme CASINO. Les résultats de la simulation nous ont permis de définir le volume d'interaction électron-polymère et le profil en profondeur des électrons en fonction de leur énergie initiale (5 keV), qui nous ont permis d'apprécier le volume susceptible au dommage par les électrons. Nous avons pu également déterminer des tailles minimale des grains des charges à ajouter en fonction de l'énergie incident (1, 3, 5, 10, 20 keV) pour améliorer la stabilité du polymère.

**Mots-clés :** *Polymère ; faisceau d'électrons ; irradiation ; dégradation ; Casino.*

\* Abdelkrim Benarroudj. Tel./fax: +213 658101433.

E-mail address: a.benarroudj@lagh-univ.dz.

## 1. Introduction

Les polymères sont devenus indispensables dans plusieurs domaines de la vie courante, notamment, après la découverte et l'extraction massive des hydrocarbures. On les trouve même dans les milieux où ils sont susceptibles d'être exposés à des irradiations de haute énergie (faisceau d'électrons, rayonnement  $\gamma$ , rayonnement X...).

La dégradation des polymères sous irradiation d'un faisceau d'électrons a été largement étudiée dans la littérature scientifique. Dans certains domaines c'est intentionnelle comme dans la chimie des radiations [1], la radiobiologie [2] et la lithographie [3]. Et dans d'autres domaines, spécialement l'imagerie électronique (MEB, MET...) [4], le phénomène est indésirable et la recherche va dans le sens où on essaie de minimiser cette dégradation.

Dans ce travail, nous présentons une méthode basée sur la simulation Monte Carlo pour étudier l'effet d'un faisceau d'électrons sur les polymères. Le programme CASINO (Monte Carlo Simulation of electron trajectory in solid) est basé sur la simulation Monte Carlo pour étudier l'interaction faisceau d'électrons – matière. Avec les améliorations effectuées dans les nouvelles versions, le programme est devenu plus rapide et facile d'utilisation [5]. En plus, CASINO est souvent utilisé pour assister et résoudre différents problèmes rencontrés en microscopie électronique [6-7].

Dans un premier temps nous utilisons le programme CASINO pour apprécier le volume d'interaction électron-polymère susceptible à la dégradation, ensuite, nous étudions l'effet de l'ajout de charge (taille des particules) sur la stabilité du polymère.

## 2. Méthode de simulation

Le choix de polymère à étudier c'est porté sur le polyméthyle méthacrylate (PMMA) parce qu'il a fait l'objet de plusieurs articles scientifiques concernant son comportement sous faisceau électronique [8-10].

Ainsi, en utilisant le programme CASINO, nous avons commencé par définir un échantillon constitué uniquement de PMMA. Ce dernier sera bombardé par un faisceau de taille de 5 nm contenant 100000 électrons d'énergie 5 keV de manière perpendiculaire à la surface de l'échantillon (Fig. 1.a). Ces valeurs, choisies arbitrairement, font partie des conditions optimales pour l'imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB) pour ce polymère [8].

Il est de pratique pour améliorer les propriétés physico-chimiques des polymères, de le renforcer avec différents

charges selon le résultat souhaité. Nous avons, alors, envisagé d'utiliser le programme CASINO pour nous donner une idée sur la taille de grains minimale pour contenir le volume d'interaction électron-matière des charges à ajouter au polymère pour améliorer sa tenue face au faisceau d'électrons. Dans ce travail, nous avons choisi comme charge le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui est utilisé, entre autres, pour augmenter la stabilité thermique [11]. Ainsi, nous avons défini notre échantillon en forme de sandwich PMMA/  $\text{SiO}_2$ / PMMA (Fig. 1.b). Ensuite, nous avons simulé le comportement d'un faisceau de taille 5 nm perpendiculaire au milieu de la surface de  $\text{SiO}_2$  comportant 100000 électrons, en utilisant différentes énergies 1, 3, 5, 10, 20 keV.

Pour déterminer la taille de grain minimale de  $\text{SiO}_2$  qui englobe le volume d'interaction, nous nous sommes basés sur l'étude de l'évolution de l'intensité des rayons X radiaux de la couche K du carbone (signe que les électrons ont atteint le PMMA). Ainsi, en jouant sur la taille de grains nous arrivons à notre objectif pour les énergies citées ci-dessus.

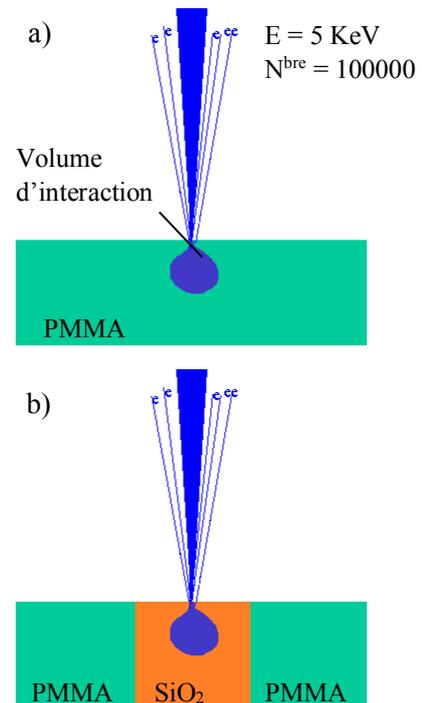


Figure 1. Représentation schématique de la simulation. a) PMMA seul, b) sandwich PMMA/  $\text{SiO}_2$ / PMMA.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Echantillon PMMA

Le volume d'interaction a la forme régulière et connaissable d'une boire (Fig. 2), elle est constituée des trajectoires des électrons dans la PMMA qui est situé dans une zone d'environ (1000 nm × 650 nm). Les chemins représentés en bleu sont les électrons primaires diffusés dans le polymère et les chemins indiqués en rouge représentent les électrons rétrodiffusés.

La figure 3 montre la distribution des électrons en fonction de la profondeur atteinte dans le PMMA. Nous avons noté que la profondeur d'arrêt représentant le maximum des électrons est à une distance d'environ 430 nm.

Le programme CASINO nous a permis également d'obtenir la répartition en pourcentage des énergies des électrons au sein du PMMA (Fig. 4). Pour une énergie incidente de 5 keV, nous remarquons que les électrons garde plus de 90 % ( 4,5 keV) de leur énergie initiale jusqu'à une profondeur d'environ 80 nm, plus de 75% (3,75 keV) jusqu'à une profondeur d'environ 110 nm, plus de 50 % (2,5 keV) jusqu'à une profondeur d'environ 150 nm, plus de 25% (1,25 keV) jusqu'à une profondeur d'environ 260 nm, plus de 10 % (0,5) jusqu'à une profondeur d'environ 430 nm et enfin plus de 5% (0,25 keV) jusqu'à une profondeur d'environ 490 nm.

Nous pouvons en déduire du volume d'interaction électron-PMMA déterminé d'environ (1000 nm × 650 nm) qu'il représente probablement le volume minimum susceptible à la dégradation. Ces dommages sont probablement plus prononcés au tour de la profondeur 430 nm.

L'étude de la répartition des électrons en fonction de leurs énergies par position nous montre que pour des électrons incidents d'énergie 5 keV, ils gardent jusqu'à 500 eV à une profondeur de 430 nm, intervalle de profondeur au les liaisons C–O d'énergie d'environ 533,4 eV [12] ont la probabilité de casser. Ces électrons possèdent encore jusqu'à 250 eV de leur énergie initial à une profondeur d'environ 490 nm où les liaisons C–H, C–C et C=O d'énergie 284,6, 285,0 et 286,0 eV [12], respectivement, en plus de probabilité de rupture.

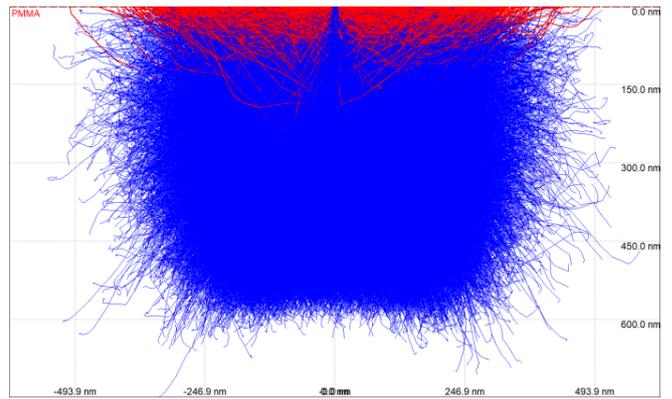


Figure 2. Volume d'interaction électron-PMMA pour une énergie incidente de 5 keV.

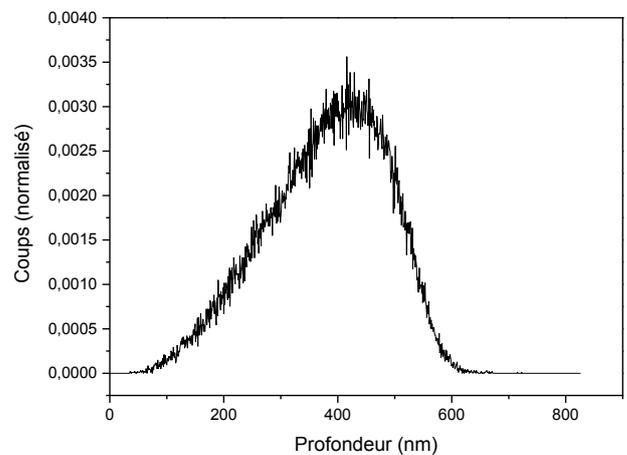


Figure 3. Distribution des électrons en fonction de la profondeur atteinte dans le PMMA pour une énergie incidente de 5 keV.

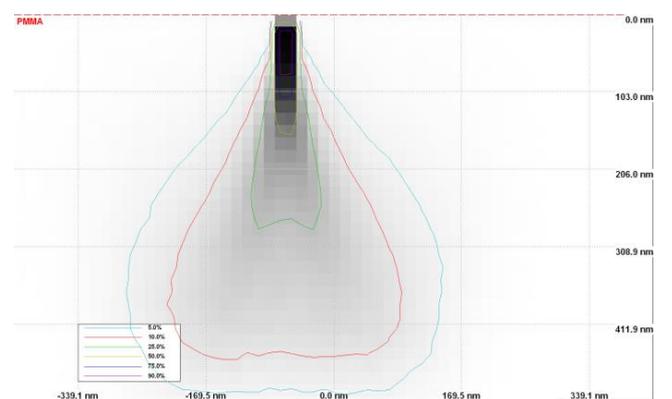


Figure 4. Répartition en pourcentage des énergies des électrons par position pour des électrons incidents de 5 keV.

### 3.2 Echantillon PMMA/SiO<sub>2</sub>/PMMA

Tout d’abord, nous présentons les résultats de la simulation CASINO pour un échantillon avec un grain de dioxyde de silicium de taille de 250 nm et une énergie incidente de 5 keV. La figure 5 schématise le volume d’interaction qui montre que ce dernier à dépasser le milieu de l’oxyde pour atteindre le PMMA. Ce volume est plus petit dans le milieu SiO<sub>2</sub> car la perte d’énergie dépend, entre autres, de la densité et du nombre d’électrons effectifs participant à l’excitation qui mène au transfert d’énergie [13]. Pour cette énergie incidente, les atomes du carbone présents dans le PMMA sont passés par un état excité et ce sont désexcités de manière radiative par la présence des rayons X du K du carbone (Fig. 6).

Comme nous l’avons décrit dans le paragraphe méthode de simulation, nous cherchons à trouver la taille minimale des grains de SiO<sub>2</sub> nécessaire pour contenir tous le volume d’interaction. En suivant de près l’évolution du graphe de la distribution radiale des rayons X de la couche K du carbone en fonction de la taille de grain, nous pouvons atteindre cette objective (obtenir un graphe sans signal). Le tableau 1 résume les résultats obtenus des tailles de grain pour les énergies choisis.

L’intérêt de l’ajout du dioxyde de silicium sous forme de poudre au PMMA est de former un composite plus stable face à l’irradiation par un faisceau d’électrons. Le logiciel CASINO nous a permis d’estimer la taille minimale des grains de SiO<sub>2</sub> qui permettent de contenir les électrons incidents en fonction de leurs énergies initiales. Cette taille, comme le montre le tableau 1, augmente avec l’énergie, et passe de 70 nm pour 1 keV à 11000 nm pour 20 keV.

En utilisant les valeurs des tailles de grain minimales, nous pouvons en déduire une relation de forme quadratique les reliant aux énergies des électrons incidents (Fig. 7). Ainsi, à partir de cette relation eq.(1), il plus simple d’accéder à la taille de grain minimale pour n’importe qu’elle énergie dans l’intervalle [1 ; 20] keV. Avec  $T_{min}$  la taille de grain minimale et  $E$  l’énergie des électrons incidents.

$$T_{min} = 64,83.E + 24,25.E^2 \quad (1)$$

## 4. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons présenté une méthode très simple pour étudier la dégradation des polymères faces au faisceau d’électrons en utilisant le programme CASINO. Nous avons vu que nous pouvons accéder à l’étendue de la dégradation et éventuellement

dans notre cas d’avoir une idée sur la taille des grains des charges à ajouter pour améliorer sa stabilité.

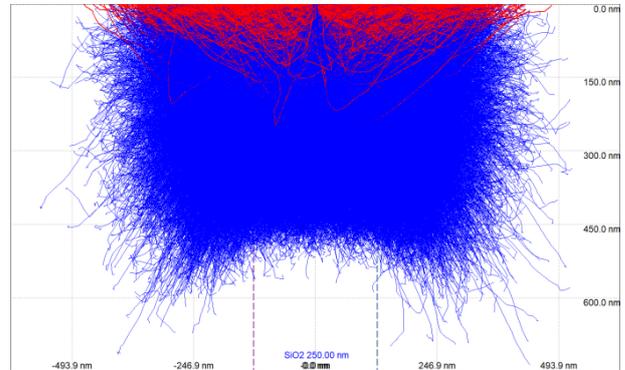


Figure 5. Volume d’interaction élection–PMMA/ SiO<sub>2</sub> (250nm)/ PMMA pour une énergie incidente de 5 keV.

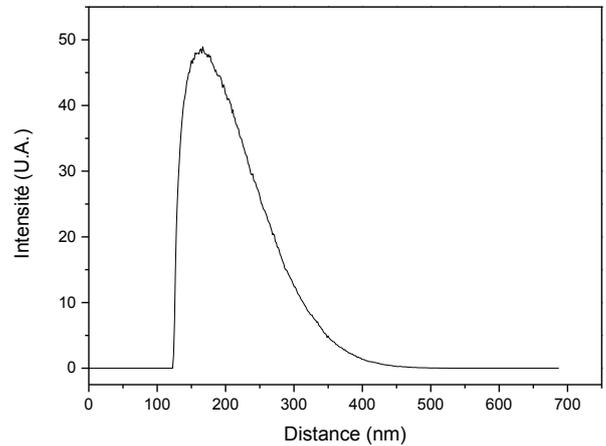


Figure 6. Distribution radiale des rayons X de la couche K du carbone de l’échantillon : PMMA/ SiO<sub>2</sub> (250nm)/ PMMA pour une énergie incidente de 5 keV.

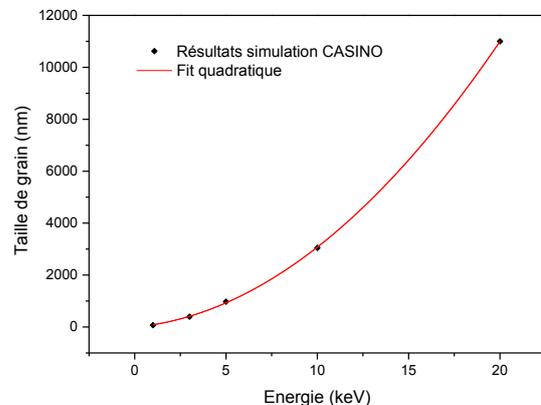


Figure 7. Représentation de la taille minimale de grain en fonction de l’énergie des électrons incidents.

**Tableau 1.** Taille de grain minimale de SiO<sub>2</sub> en fonction de l'énergie incidente.

Energie (keV)	1	3	5	10	20
Taille de grain min. (nm)	70	400	975	3050	11000

### Références

- [1]. A. Vahdat, H. Brahimi, N. Ansari, F. Ziaie. Radiation Grafting of Styrene onto Polypropylene Fibres by a 10 MeV Electron Beam. *Radiation Physics and Chemistry* 2007; 76(5):787–793.
- [2]. H. I. Amols, B. Lagueux, D. Cagna. Radiobiological Effectiveness (RBE) of Megavoltage X-Ray and Electron Beams in Radiotherapy. *Radiation Research* 1986;105(1):58–67.
- [3]. K. Indykiewicz, B. Paszkiewicz, R. Paszkiewicz. Substrate Effect in Electron Beam Lithography. *Applied Physics* 2018;16(2):246–252.
- [4]. R. F. Egerton, P. Li, M. Malac. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* 2004;35(6):399–409.
- [5]. D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning* 2007;29(3):92–101.
- [6]. A. Zoukel, L. Khouchaf, C. Arnoult, J. Di Martino, D. Ruch. A new approach to reach the best resolution of X-ray microanalysis in the variable pressure SEM. *Micron* 2013;46: 12–21.
- [7]. A. Zoukel, L. Khouchaf, J. Di Martino, D. Ruch. Interfacial Energy-Dispersive Spectroscopy Profile X-Ray Resolution Measurements in Variable Pressure SEM. *Microscopy and Microanalysis* 2014;20(5):1565–1575.
- [8]. C. Arnoult, J. Di Martino, D. Ruch. Prediction and limitation of polymer degradation in Environmental SEM. *Ultramicroscopy* 2012;122:32–36.
- [9]. K. Varlot, J.M. Martin, C. Quet. EELS analysis of PMMA at high spatial resolution. *Micron* 2001;32(4):371–378.
- [10]. Z. G. Wang, X. T. Zu, X. Xiang. Preparation and characterization of polymer/inorganic nanoparticle composites through electron irradiation. *Journal of Materials Science* 2006;41:1973–1978.
- [11]. D. Boulterba, A. Zoukel, M. B. Taouti. Effect of Some Solvents on the Molecular Interaction between Filler/Matrix: Case of PMMA/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites. *Revue Roumaine de Chimie* 2020;65(5) :461–466.
- [12]. J. L. Droulas, Y. Jugnet, T. M. Duc. "In Situ" XPS Investigation of Polymers Metallized by Evaporation. *Metallized Plastics* 1992;3:123–140.
- [13]. P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin. CASINO: A New Monte Carlo Code in C Language for Electron Beam Interaction —Part I: Description of the Program. *Scanning* 1997;19(1):1–14.