



HAL
open science

Apport de la microscopie électronique filtrée en énergie (TEM/EELS) à la caractérisation chimique des polymères

Karine Masenelli-Varlot

► **To cite this version:**

Karine Masenelli-Varlot. Apport de la microscopie électronique filtrée en énergie (TEM/EELS) à la caractérisation chimique des polymères. Matériaux. Ecole Centrale de Lyon, 1998. Français. NNT : . tel-02123628

HAL Id: tel-02123628

<https://hal.science/tel-02123628v1>

Submitted on 8 May 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE CENTRALE DE LYON
ECOLE DOCTORALE DES MATERIAUX DE LYON

1998

n° ordre : 98-45

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON
Discipline : Matière Condensée, Surfaces et Interfaces

Présentée et soutenue publiquement
Par

Karine VARLOT
Ingénieur de l'Ecole Centrale de Lyon

Le 10 décembre 1998 devant la Commission d'Examen

**APPORT DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE FILTREE EN
ENERGIE (TEM/EELS) A LA CARACTERISATION CHIMIQUE
DES POLYMERES.**

JURY :

MME DANIELLE GONBEAU	Directeur de Recherches à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (Pau)	Présidente
M. JEAN-LOUIS MANSOT	Professeur à la Faculté des Sciences (Pointe à Pitre)	Rapporteur
M. JEAN-JACQUES PIREAUX	Professeur aux Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix (Namur, Belgique)	Rapporteur
M. JEAN-MICHEL MARTIN	Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon (Ecully)	Directeur de thèse
M. GIANLUIGI BOTTON	Principal scientist au Materials Research Laboratory (Ottawa, Canada)	
M. ADAM HITCHCOCK	Professor à l'Université de MacMaster (Hamilton, Canada)	
M. GILLES HUG	Maître de recherches à l'ONERA (Châtillon sur Seine).	
M. CHRISTIAN QUET	ingénieur-docteur, Groupement de Recherches de Lacq Elf/Elf Atochem (Lacq)	

RESUME : "Apport de la microscopie électronique filtrée en énergie (TEM/EELS) à la caractérisation chimique des polymères".

La complexité grandissante de la structure chimique des polymères et l'apparition de composites polymériques imposent une caractérisation chimique à petite échelle, notamment au niveau des interfaces. La plupart des techniques usuelles d'observation des polymères (XPS, IR, Raman, ToF-SIMS) étant limitées par leur résolution spatiale, de l'ordre de $1 \mu\text{m}^2$, l'objectif de ce travail est d'étudier les potentialités de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons couplée à la microscopie électronique à transmission (TEM/EELS). Cette technique est très puissante puisqu'il a été possible de caractériser les polymères à la fois chimiquement (étude des liaisons chimiques) et physiquement (fonction diélectrique, densité).

Une signature caractéristique de chaque polymère a pu être enregistrée, y compris à haute résolution spatiale (2.4 nm), permettant ainsi de différencier des structures chimiques aussi voisines que celles des polyoléfines. L'indexation des liaisons chimiques a été faite en accord avec les calculs théoriques d'orbitales moléculaires (EHT).

Cependant, l'utilisation de la technique TEM/EELS comporte un point particulièrement délicat : la dégradation des polymères sous faisceau électronique. Phénomène incontournable estimé environ 10^3 fois plus important qu'avec le rayonnement synchrotron (XAS), les cinétiques de dégradation ont été étudiées et ont permis la proposition d'un processus de dégradation pour chaque polymère. De plus, l'influence des principaux facteurs expérimentaux sur la cinétique de dégradation a été quantifiée de manière à proposer des conditions optimales d'observation. En particulier, l'intérêt de l'analyse avec une source à émission de champ (dégradation spectaculairement moindre) a été remarqué et discuté.

Enfin, les résultats sur les homopolymères ont été exploités en imagerie chimique (méthode images-spectres) afin de cartographier la répartition non seulement des charges minérales mais aussi des liaisons chimiques (différenciation des phases dans un composite polymérique). Les dégâts d'irradiation pouvant être considérables, les cartographies doivent être interprétées de manière raisonnable.

Mots-clefs : polymères, spectroscopie de perte d'énergie, orbitales moléculaires, théorie de Hückel étendue, fonction diélectrique, dégâts d'irradiation, canon à effet de champ.

ABSTRACT : "Chemical characterisation of polymers using energy-filtered electron microscopy (TEM/EELS)".

Because the chemical structure of polymers is increasingly complex, and polymeric composites have appeared, chemical characterisation at high spatial resolutions has become compulsory, especially for interfaces. As most of the common techniques for polymer observation (XPS, IR, Raman, ToF-SIMS) are limited by their spatial resolution (about $1 \mu\text{m}^2$), I wanted to study the potentialities of electron energy-loss spectroscopy coupled with transmission electron microscopy (TEM/EELS). This technique has proved to be very powerful as polymers can be characterised not only chemically (analysis of the chemical bondings) but also physically (dielectric function, density).

A characteristic signature for each polymer was recorded even at high spatial resolution (2.4 nm), allowing very similar chemical structures like polyolefines to be differentiated. The fine structure was assigned in agreement with molecular orbital calculations (EHT).

There is a major limitation to TEM/EELS: namely the degradation of polymers under electron beam, which is estimated to be about 10^3 times greater with electrons than with synchrotron radiation (XAS). By studying the degradation, I was able to propose a degradation process for each polymer. The influence of experimental factors on degradation kinetics was also quantified in order to determine the optimum conditions for polymer observation. One point of interest, namely the use of a field emission gun (spectacularly low degradation) was noticed and discussed.

Lastly, the results obtained on homopolymers have been exploited in energy-filtered TEM (image-spectrum method) in order to image the spatial distribution not only of mineral charges but also of chemical bondings (phase differentiation in a polymeric material). As irradiation damage can be considerable, this has to be taken into account when interpreting filtered images.

Key words : polymers, electron energy-loss spectroscopy, molecular orbital, extended Hückel theory, dielectric function, irradiation damage, field emission gun.

REMERCIEMENTS.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean-Michel Martin, Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon, qui a dirigé mon travail. J'ai particulièrement apprécié la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordée.

Je remercie vivement Madame Danielle Gonbeau, Directeur de Recherches au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire - UMR 5624, qui m'a fait l'honneur de présider le jury et qui auparavant m'a encadrée et conseillée pour les calculs théoriques d'orbitale moléculaire sur les polymères.

J'exprime tous mes remerciements à Messieurs Jean-Louis Mansot, professeur à la faculté des sciences de Pointe-à-Pître, et Jean-Jacques Pireaux, professeur aux facultés universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur (Belgique) qui ont accepté de juger ce mémoire en tant que rapporteurs.

Merci à Messieurs Adam Hitchcock, Professor à l'Université MacMaster de Hamilton (Canada), Gianluigi Botton, principal scientist au CANMET (Canada), et Gilles Hug, maître de recherches à l'ONERA, pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Christian Quet, ingénieur-docteur au GRL, qui a contribué au bon déroulement de la collaboration entre Elf et l'Ecole Centrale de Lyon, mais aussi à Monsieur Francis Lecroisey, directeur recherche, technologie et environnement de Elf, pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux.

Je tiens également à remercier :

✓ à l'Ecole Centrale de Lyon :

- ☞ Monsieur Philippe Kapsa, directeur de Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes - UMR CNRS 5513, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire.
- ☞ Madame Béatrice Vacher, assistante-ingénieur, pour m'avoir formée sur les différents appareils de l'école, mais aussi pour toutes les discussions techniques et scientifiques que nous avons eues au cours de ces trois années.
- ☞ Monsieur Arnaud Gellenoncourt, étudiant à l'Ecole Centrale de Lyon, dont les connaissances informatiques m'ont beaucoup aidées pour mettre au point le logiciel de traitement des spectres IPEELS.
- ☞ Tous les membres permanents et les étudiants du laboratoire, pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter ainsi que pour l'ambiance chaleureuse qui a régné pendant ces trois années, en particulier Mesdames Laurence Ponsonnet et Carol Grossiord, ainsi que Messieurs Thierry Le Mogne, Julien Fontaine et Marc Falipou.

✓ au Groupement de Recherches de Lacq :

- ☞ Madame Brigitte Pouchan-Lahore, technicienne, qui m'a enseigné la préparation d'échantillons polymériques par ultramicrotomie à froid.
- ☞ Monsieur Jean-Marc Boutillier, ingénieur de recherches, qui a su me conseiller sur les polymères les plus intéressants du point de vue de l'analyse, particulièrement en imagerie filtrée.
- ☞ Mesdames Monique Czerny et Françoise Mauger, techniciennes, pour l'aide ponctuelle qu'elles ont pu m'apporter.

Enfin, je souhaite remercier de nombreuses personnes avec lesquelles j'ai pu discuter lors de réunions, congrès, etc., dont notamment M. W. Heckmann (BASF, Ludwigshafen, Allemagne), M. T. Epicier (INSA, Villeurbanne), Mme O. Kaitasov (CSNSM, Orsay), M. V. Oleshko (université d'Antwerp, Belgique), M. M. Overwijk (Philips Research Laboratories, Eindhoven, Pays-Bas) et les membres du club microscopie Elf.

SOMMAIRE.

REMERCIEMENTS.....	1
SOMMAIRE.....	2
ABREVIATIONS UTILISEES.....	6
1 POLYMERES.....	6
2 TECHNIQUES D'ANALYSE.....	7
INTRODUCTION GENERALE.....	8
PARTIE I : GENERALITES.....	10
1 LES POLYMERES.....	11
1.1 Définition.....	11
1.2 Morphologie.....	12
1.3 Composites et multiphasiques.....	12
1.4 Adjuvants.....	13
2 DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION CHIMIQUE.....	13
2.1 Spectroscopies.....	13
2.2 Microscopies.....	13
2.3 Particularités de la technique TEM/EELS.....	15
3 BIBLIOGRAPHIE.....	15
3.1 Interprétation des spectres.....	16
3.1.1 Caractérisation chimique.....	16
3.1.2 Propriétés électroniques.....	16
3.1.3 Autres paramètres.....	17
3.2 Modification de la structure sous faisceau électronique.....	18
3.2.1 Symptômes.....	18
3.2.2 Sensibilité des liaisons.....	20
3.2.3 Facteurs influant sur la cinétique de dégradation.....	21
3.3 Imagerie chimique des polymères.....	22
4 AXES DE RECHERCHE RETENUS.....	22
PARTIE II : LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE FILTREE EN ENERGIE (TEM/EELS).....	24
1 PRINCIPE.....	25
1.1 Interactions électron/matière.....	25
1.1.1 Diffusion élastique.....	26
1.1.2 Diffusion inélastique.....	26
1.2 Probabilités d'interaction.....	27
2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	29
2.1 Acquisition des spectres.....	29
2.1.1 Analyse à faible dose.....	29
2.1.2 Analyse à haute résolution spatiale (nano-analyse chimique).....	30
2.1.3 Imagerie filtrée.....	31
2.2 Préparation des échantillons.....	31
3 TRAITEMENT DES RESULTATS.....	32
3.1 Propriétés diélectriques.....	32
3.1.1 Modèle du jellium (électron quasi libre).....	33
3.1.2 Généralisation.....	34
3.1.3 Dérivés de la fonction diélectrique.....	36
3.1.4 Procédure expérimentale.....	36
3.2 Quantification absolue / relative.....	38
3.3 Extraction des liaisons chimiques.....	39
3.3.1 Modélisation du continuum d'ionisation : choix de la fonction.....	39
3.3.2 Procédure expérimentale.....	42

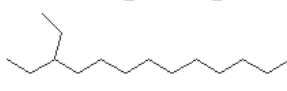
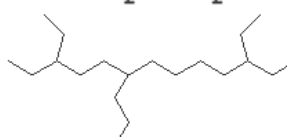
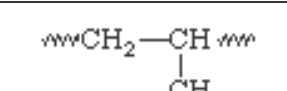
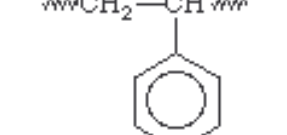
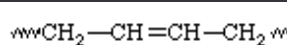
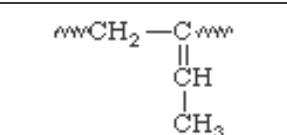
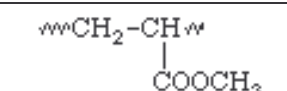
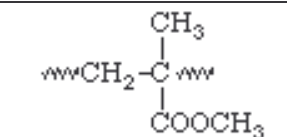
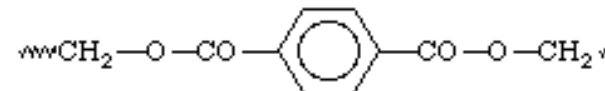
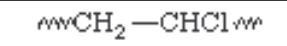
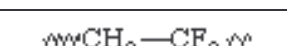
PARTIE III : RECONNAISSANCE DES POLYMERES ET IDENTIFICATION DES LIAISONS CHIMIQUES PAR EELS AU NIVEAU SUB-MICROMETRIQUE.....	44
1 SPECTRES EELS ET INTERPRETATION INTUITIVE.....	45
1.1 <i>Les polyoléfines : PE haute densité, PE basse densité, PP.</i>	45
1.1.1 Caractéristiques attendues.....	45
1.1.2 Différenciation des polyoléfines : la liaison $\sigma^*(C-C)$	46
1.1.3 La dégradation : un phénomène dont on ne peut s'affranchir.....	48
1.2 <i>Polymères à doubles liaisons C=C éthyléniques (PB) ou aromatiques (PS).</i>	50
1.2.1 Caractéristiques des doubles liaisons C=C.....	51
1.2.2 La dégradation : une méthode infailible pour différencier PB et PS.....	53
1.3 <i>Polymères contenant de l'oxygène (PMMA, PET).</i>	55
1.3.1 Identification et quantification de l'oxygène.....	55
1.3.2 Mise en évidence des liaisons CO.....	57
1.3.3 La dégradation : stabilisation du groupement carbonyle par le cycle aromatique.....	58
2 CALCULS THEORIQUES D'ORBITALES MOLECULAIRES : GUIDE A L'INTERPRETATION DE LA STRUCTURE FINE ELNES DES SPECTRES EELS.....	61
2.1 <i>Principe et procédure de travail.</i>	61
2.1.1 Les différentes méthodes de calcul d'orbitales moléculaires.....	61
2.1.2 Choix des molécules et détermination de leur diagramme d'énergie.....	63
2.1.3 Détermination de l'énergie relative des orbitales.....	66
2.2 <i>Point non résolu par les calculs EHT : l'orbitale $\sigma^*(C-H)$.</i>	67
2.3 <i>Levée de l'indétermination sur l'indexation des pics ELNES.</i>	68
2.3.1 Le PS.....	68
2.3.2 Le PB.....	69
2.3.3 Le PMMA.....	69
3 CAS LIMITES DE DIFFERENCIATION DES POLYMERES.....	71
3.1 <i>Décalage du pic $\sigma^*(C-C)$ des polyoléfines : erreur de mesure ou réalité?</i>	71
3.2 <i>Isomérie : différenciation des PB haut-cis et bas-cis.</i>	72
4 RECAPITULATIF.....	73
PARTIE IV : LES DEGATS D'IRRADIATION : INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX ET DE LA STRUCTURE DU POLYMERE SUR LA CINETIQUE.....	76
1 LES DIFFERENTS TYPES DE DEGATS D'IRRADIATION.....	77
1.1 <i>Définition.</i>	77
1.2 <i>Visualisation.</i>	79
1.2.1 En CTEM.....	79
1.2.2 En microscopie optique.....	80
1.3 <i>Cinétiques.</i>	82
2 FACTEURS EXPERIMENTAUX MODIFIANT LA CINETIQUE DE DEGRADATION.....	80
2.1 <i>Energie du microscope / épaisseur de l'échantillon.</i>	83
2.2 <i>Température de l'échantillon.</i>	83
2.3 <i>Flux / taille de sonde.</i>	84
2.4 <i>Dynamique du faisceau.</i>	85
3 PROPRIETES DU POLYMERE POUVANT INFLUER SUR LES DEGATS D'IRRADIATION.....	86
3.1 <i>Structure chimique.</i>	86
3.2 <i>Poids moléculaire.</i>	86
3.3 <i>Isomérie.</i>	87
4 RECAPITULATIF.....	87
PARTIE V : APPORT DE L'EMISSION DE CHAMP POUR LA CARACTERISATION CHIMIQUE DES POLYMERES A HAUTE RESOLUTION SPATIALE.....	89
1 CARACTERISTIQUE D'UNE POINTE A EMISSION DE CHAMP.....	90
2 INFLUENCE SUR LA DEGRADATION.....	90
3 CAUSES POSSIBLES.....	91
3.1 <i>Calcul de la dose électronique reçue par l'échantillon.</i>	91
3.2 <i>Influence de la tension.</i>	92
3.3 <i>Délocalisation de la zone analysée.</i>	93
3.4 <i>Influence du flux d'électrons.</i>	94
PARTIE VI : APPLICATION A LA CARACTERISATION DES POLYMERES COMPOSITES.	96

1	PROCEDURE TRADITIONNELLE D'IMAGERIE DES COMPOSITES.....	97
1.1	<i>Principe et sélectivité du marquage.....</i>	97
1.2	<i>Principales difficultés du marquage.....</i>	98
1.3	<i>Choix des composites à étudier.....</i>	99
2	ANALYSE DIRECTE PEELS SUR LES ECHANTILLONS NON MARQUES.....	101
2.1	<i>Obtention d'un contraste en microscopie conventionnelle.....</i>	101
2.2	<i>Analyse chimique de chaque phase.....</i>	105
2.2.1	Exemples du PS choc et du composite triphasique.....	105
2.2.2	Etude d'un défaut sur un boîtier de CD-Rom.....	106
3	UTILISATION DE L'IMAGERIE FILTEREE EN ENERGIE (IMAGERIE CHIMIQUE).....	108
3.1	<i>Principe de la méthode images-spectres.....</i>	108
3.2	<i>Répartition et analyse des charges dans un polymère.....</i>	109
3.3	<i>Différenciation des phases d'un composite.....</i>	111
3.3.1	Matrice PS.....	111
3.3.2	Inclusions de PMA.....	112
3.3.3	Phase PB.....	113
4	RECAPITULATIF.....	114
	PARTIE VII : BILAN ET PERSPECTIVES.....	116
1	OPTIMISATION DE LA TECHNIQUE TEM/EELS.....	117
1.1	<i>Amélioration de la résolution.....</i>	118
1.1.1	Traitement de spectres.....	118
1.1.2	Utilisation d'un monochromateur.....	119
1.2	<i>Pilotage du faisceau.....</i>	119
2	ADAPTATION A LA MICROSCOPIE A RAYONS X.....	120
	CONCLUSION GENERALE.....	122
	ANNEXES.....	125
	ANNEXE 1 : LE FONCTIONNEMENT DU SYSTEME TEM/PEELS.....	126
1	LE MICROSCOPE.....	126
1.1	<i>Sources.....</i>	126
1.2	<i>Lentilles et diaphragmes.....</i>	126
2	LE SPECTROMETRE EELS.....	128
3	COUPLAGE TEM/PEELS.....	128
	ANNEXE 2 : PROBABILITES D'INTERACTION ELECTRON/MATIERE.....	130
1	LOI DE POISSON.....	130
2	ESTIMATION DES LIBRES PARCOURS MOYENS.....	131
2.1	<i>Calcul sans diaphragme.....</i>	131
2.2	<i>Calcul avec diaphragme.....</i>	132
	ANNEXE 3 : CALCULS DE LA DOSE ELECTRONIQUE REÇUE PAR L'ECHANTILLON.....	133
	ANNEXE 4 : CONTRASTE EN CTEM.....	136
1	CONTRASTE DE DIFFUSION (D'AMPLITUDE).....	136
2	CONTRASTE DE DIFFRACTION.....	137
3	CONTRASTE DE PHASE.....	137
	ANNEXE 5 : DETAIL DES CALCULS D'ORBITALES MOLECULAIRES SUR LES POLYMERES.....	139
1	LE PS.....	140
1.1	<i>Calcul sur l'isopropyl benzène.....</i>	140
1.1.1	Géométries calculées.....	140
1.1.2	Géométrie optimisée.....	140
1.1.3	Calculs des orbitales.....	141
1.1.4	Récapitulatif.....	143
1.2	<i>Calcul sur l'éthyl benzène.....</i>	144
1.2.1	Géométries calculées.....	144
1.2.2	Géométrie optimisée.....	144

1.2.3	Calcul des orbitales.....	145
1.2.4	Récapitulatif.....	147
2	LE PB.....	148
2.1	<i>Géométries calculées</i>	148
2.2	<i>Géométrie optimisée</i>	148
2.3	<i>Calcul des orbitales</i>	149
2.4	<i>Récapitulatif</i>	151
3	LE PMMA.....	152
3.1	<i>Géométries calculées</i>	152
3.2	<i>Géométrie optimisée</i>	152
3.3	<i>Calcul d'orbitales</i>	153
	<i>Récapitulatif</i>	156
4	LE PE HD.....	158
4.1	<i>Géométries calculées</i>	158
4.2	<i>Géométrie optimisée</i>	158
4.3	<i>Calcul des orbitales</i>	159
4.4	<i>Récapitulatif</i>	159
5	LE PP.....	160
5.1	<i>Géométries calculées</i>	160
5.2	<i>Géométrie optimisée</i>	160
5.3	<i>Calcul des orbitales</i>	161
5.4	<i>Récapitulatif</i>	162
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	126

ABREVIATIONS UTILISEES.

1 Polymères.

nom	abréviation	provenance de l'échantillon	particularités	formule chimique
polyéthylène haute densité	PE hd	Elf-Atochem 2008SN60U	haute densité ($\rho > 0.958$) chaîne hautement linéaire (1 à 2 ramifications pour 1000 carbones)	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim\sim\sim$ 
polyéthylène basse densité	PE bd	Elf Atochem 8391	basse densité ($\rho < 0.935$) chaîne hautement ramifiée (20 à 40 ramifications pour 1000 carbones)	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim\sim\sim$ 
polypropylène	PP	Elf Atochem 3030FN1		$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim\sim\sim$ 
polystyrène	PS	Elf Atochem	atactique (répartition au hasard du cycle benzénique par rapport à la chaîne carbonée)	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim\sim\sim$ 
polybutadiène 1,4	PB1,4	voir note	polymérisation en 1,4. On distingue un isomère cis et un trans.	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim\sim\sim$ 
polybutadiène vinyl 1,2	PB vinyl-1,2	voir note	polymérisation en 1,2	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\sim\sim\sim$ 
polyacrylate de méthyle	PMA	Sumitomo DJ8000	phase du composite PS/PB/PMA	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}\sim\sim\sim$ 
polyméthyl métacrylate	PMMA	Elf Atochem		$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\sim\sim\sim$ 
polyéthylène téréphthalate	PET	Rhône Poulenc		$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\sim\sim\sim$ 
polychlorure de vinyle	PVC	Elf-Atochem		$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim\sim\sim$ 
polyfluorure de vinylidène	PVDF	Elf Atochem Foraflon 1000		$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CF}_2\sim\sim\sim$ 

NB : le PB appelé "**bas cis**" (provenance : Bayer) est composé d'environ :

- ✓ 10 % de vinyl-1,2
- ✓ 45 % de trans-1,4
- ✓ 45 % de cis-1,4

tandis que le PB appelé "**haut cis**" (provenance : Shell) se compose d'environ :

- ✓ 2 % de vinyl-1,2
- ✓ 10 % de trans-1,4
- ✓ 88 % de cis-1,4

2 Techniques d'analyse.

- ✓ (C)TEM : (Conventional) Transmission Electron Microscope.
- ✓ EDS : Energy Dispersive Spectroscopy.
- ✓ ELNES : Electron Energy-Loss Near-Edge Structure.
- ✓ ESI : Electron Spectroscopic Imaging.
- ✓ EXELFS : Extended Energy-Loss Fine Structure.
- ✓ EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure.
- ✓ FEG : Field Emission Gun.
- ✓ GIF : Gatan Imaging Filter.
- ✓ NMR : Nuclear Magnetic Resonance.
- ✓ (P)EELS : (Parallel) Electron Energy-Loss Spectroscopy.
- ✓ STXM : Scanning Transmission X-ray Microscopy.
- ✓ ToF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy.
- ✓ XANES : X-Ray Absorption Near-Edge Structure.
- ✓ XAS : X-Ray Absorption Spectroscopy.
- ✓ XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

INTRODUCTION GENERALE.

Depuis les années 1970, la structure chimique des polymères s'est considérablement compliquée avec la découverte des copolymères statistiques, séquencés et greffés. L'apparition il y a une vingtaine d'années des alliages ou mélanges de polymères permet maintenant d'offrir des matériaux aux propriétés "sur mesure".

La complexité croissante de la structure chimique des polymères impose des contrôles précis, à une échelle de plus en plus réduite. La plupart des techniques usuelles d'analyse et d'observation des polymères (XPS, IR, Raman) sont limitées par leur résolution spatiale, de l'ordre de $1\mu\text{m}^2$.

La technique de pertes d'énergie des électrons couplée à la microscopie électronique à transmission (TEM/EELS) est une méthode puissante d'analyse à la fois chimique et physique des matériaux avec une excellente résolution spatiale, de l'ordre de quelques Angströms. Elle permet en effet de calculer des constantes physiques comme la densité ou la fonction diélectrique (pertes proches), de caractériser les liaisons chimiques pour chaque élément présent (structure fine ELNES des pertes profondes) mais aussi de sonder l'ordre local autour de chaque élément (structure fine EXELFS des pertes profondes).

C'est pourquoi cette technique est particulièrement adaptée à la caractérisation des polymères, y compris des alliages, composites et multicouches. Cependant, l'analyse chimique impose une préparation différente des échantillons par rapport à la caractérisation conventionnelle en TEM : l'utilisation de marqueurs type OsO_4 ou RuO_4 permet en effet d'augmenter le contraste mais modifie la structure chimique dans des films polymériques. Le marquage permet néanmoins de stabiliser la structure chimique du polymère ; son absence introduit des dégâts d'irradiation importants.

Notre objectif est d'étudier les potentialités de la technique TEM/EELS à la caractérisation des polymères malgré la présence d'importants dégâts d'irradiation, dans le but de différencier des structures chimiques voisines à haute résolution spatiale, notamment pour l'analyse d'interfaces ou de défauts. Ceci suppose de pouvoir enregistrer une signature caractéristique de chaque polymère (à dégradation négligeable) et d'indexer cette signature en fonction des liaisons chimiques présentes, mais aussi d'étudier la réponse du polymère au cours de l'irradiation afin d'éviter les artefacts dus à la dégradation.

De plus, il convient de déterminer l'influence des différents facteurs expérimentaux sur la cinétique de dégradation afin d'optimiser les conditions expérimentales d'observation des polymères en TEM/EELS.

Enfin, les résultats obtenus sur les polymères standards homogènes devront être mis à profit pour l'étude de structures plus complexes comme les composites.

Le plan choisi pour ce mémoire s'oriente autour de cinq thèmes principaux :

1. Dans la première partie sont présentées la structure chimique générale d'un polymère, ainsi que les techniques classiques d'observation. Une revue bibliographique permettra ensuite de faire le point sur les travaux déjà effectués en TEM/EELS sur les polymères. Nous verrons ainsi les points pertinents qu'il convient de développer plus particulièrement.

2. Le principe de la technique TEM/EELS est rappelé dans la seconde partie. Les conditions expérimentales retenues (préparation des échantillons, conditions d'observation en microscopie) sont résumées. Le traitement des spectres est ensuite présenté, pour le calcul de la fonction diélectrique, la quantification et l'analyse de la structure fine ELNES.
3. Les résultats concernant la signature caractéristique de chaque polymère étudié sont présentés dans la troisième partie. L'indexation de la structure fine présentant des indéterminations, nous verrons l'apport des calculs théoriques d'orbitales moléculaires à l'interprétation des spectres EELS. De plus, le comportement de chaque polymère sous irradiation électronique est étudié, permettant de proposer des mécanismes de dégradation.
4. Cette partie concerne plus particulièrement la dégradation des polymères sous faisceau électronique. Afin de définir des conditions optimales d'analyse, nous étudierons l'influence des principaux facteurs expérimentaux (température de l'échantillon, tension d'accélération, etc.) sur les cinétiques de dégradation. Un comportement particulier des polymères analysés avec un canon à émission de champ ayant été détecté, nous tenterons de résumer dans la Partie V les causes possibles de ce phénomène.
5. Les points précédents se réfèrent à des polymères simples, homogènes. La Partie VI présentera l'application de la caractérisation TEM/EELS à l'étude de polymères composites, afin de différencier et cartographier chimiquement les phases en l'absence de marquage.

PARTIE I : GENERALITES.

Cette partie comprend des généralités sur les polymères, à savoir leur définition, les principaux constituants et les méthodes classiques d'observation. Ceci nous amènera à considérer les avantages et les inconvénients de la perte d'énergie (EELS) couplée à la microscopie électronique à transmission (TEM) par un aperçu de la littérature sur la caractérisation des polymères.

PARTIE I : GENERALITES.

1 Les polymères.

1.1 Définition.

Les polymères sont des macromolécules formées d'un grand nombre de petites molécules appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes. La répétition des monomères au long de la chaîne peut être linéaire, ramifiée ou interconnectée pour former des réseaux tridimensionnels.

Une chaîne comportant i motifs monomères A , de masse moléculaire m_A , peut alors être caractérisée par son poids moléculaire $M_W = im_A$. Toutefois, les polymérisations industrielles conduisent à des mélanges d'espèces de poids moléculaires différents. Il convient alors de parler de poids moléculaire moyen et de répartition des poids moléculaires.

Du point de vue des propriétés physiques, la famille des polymères peut être divisée en trois grandes classes :

✓ les thermoplastiques : ce sont les polymères les plus courants, généralement appelés « plastiques ». Les thermoplastiques linéaires ou ramifiés peuvent être réversiblement fondus et dissous dans un solvant.

✓ les thermodurcissables : ils sont composés d'un réseau tridimensionnel qui leur fournit la rigidité. Ils sont chauffés pour donner une structure rigide, devenant par la suite infusibles et insolubles. Ils sont utilisés principalement pour les adhésifs de haute performance (époxy).

✓ les élastomères : ils sont caractérisés eux aussi par un réseau tridimensionnel, qui a la propriété d'être étirable et de revenir ensuite à sa forme d'origine.

Thermoplastiques	Thermodurcissables	Elastomères
PE	époxy	PB
PP	polyesters insaturés	
PS	Résines polyesters	
PMMA		
PET		
PVC		

Tableau I- 1: classification de quelques polymères les plus courants (liste non exhaustive) selon les trois grandes classes de polymères.

La composition chimique des macromolécules est importante pour la détermination des propriétés physiques. On les distingue en deux classes suivant leur structure chimique :

✓ les homopolymères, composés d'un seul monomère.

✓ les hétéropolymères, composés de plusieurs monomères. Les copolymères en sont la forme la plus courante. Ils sont composés de séquences de deux types de monomères A et B , suivant la répétition suivante :

- -A-B-A-B-A-B- pour les copolymères alternés,
- au hasard pour les copolymères statistiques,
- en longues séquences d'un seul monomère, par exemple : -A-B-B-B-B-B-A-A-A-A- pour les copolymères blocs.

Les variations dans la stéréochimie, dans l'arrangement spatial jouent aussi un rôle important. De nombreux ouvrages détaillent plus particulièrement la chimie des polymères ainsi que leurs propriétés physiques qui en découlent [1].

1.2 Morphologie.

En science des polymères, la morphologie réfère généralement à la forme et à l'organisation à une échelle supérieure à l'arrangement atomique, mais inférieure à la taille et la forme de l'échantillon. Les polymères sont considérés comme étant soit amorphes ou cristallins, bien qu'ils ne soient jamais complètement l'un ou l'autre.

Les polymères amorphes, tels que le PS atactique ou le PMMA, donnent des verres fragiles quand ils se solidifient. Par analyse thermique, on met en évidence une température de transition vitreuse (T_g) qui est la température au-dessus de laquelle le polymère est caoutchouteux et peut être étiré, et en-dessous de laquelle il se comporte comme un verre.

Les polymères cristallins, plus rigoureusement semi-cristallins, sont caractérisés par une température de transition vitreuse, mais aussi par une température de fusion (T_m). Leur unité structurale est généralement une lamelle, dans laquelle les chaînes sont approximativement normales au plan de base, voir Figure I- 1. La microscopie électronique, par le biais de la diffraction, permet l'observation directe de ces cristallites. Bien que la notion de cristallinité soit plus floue que pour les métaux, on utilise le vocabulaire de la cristallographie conventionnelle.

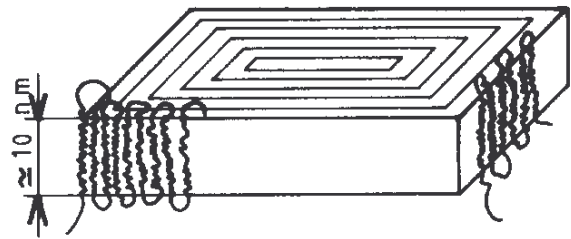


Figure I- 1: orientation des chaînes de polymères dans une lamelle cristalline, d'après [1].

Dans certains cas (refroidissement lent), les cristallites peuvent s'orienter en « superstructures » à symétrie radiale, les sphérolites. Leur diamètre peut atteindre plusieurs dixièmes de millimètres, ce qui les rend observables en microscopie optique.

1.3 Composites et multiphasiques.

La plupart des thermoplastiques sont difficilement utilisables, car trop fragiles. Pour améliorer leur résistance à la fracture et leur dureté, on ajoute un caoutchouc . L'ajout se fait soit par greffage, soit par formation de copolymères.

Les propriétés sont modifiées grâce à l'interface caoutchouc-matrice : le greffage est assuré par une liaison covalente entre le caoutchouc et la matrice, où un monomère forme le squelette et l'autre la ramification. Notons par exemple le PS choc, composé de PB greffé sur une matrice PS. Dans le cas des copolymères blocs, rappelons que les monomères sont joints bout à bout le long de la chaîne carbonée.

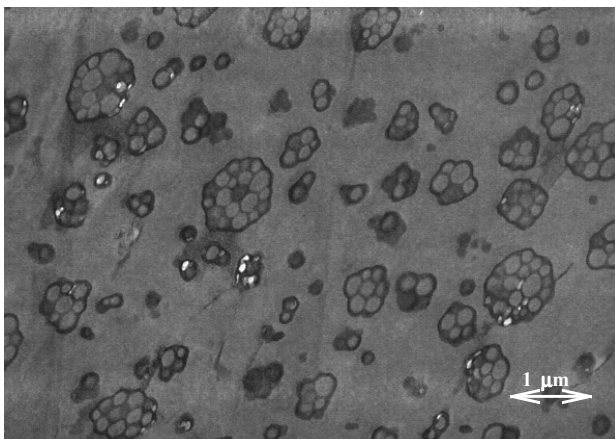


Figure I- 2 : échantillon de PS choc marqué au tétr oxyde d'osmium, observé en Microscopie Electronique à Transmission Conventiennelle (CTEM). La morphologie caractéristique, dite en "salami", montre la présence de nodules de PB composés de sous-inclusions de PS, dans une matrice PS.

1.4 Adjuvants.

Les adjuvants sont des produits en général organiques, que l'on mélange aux polymères pour modifier leurs propriétés physiques (par exemple plastifiants) ou chimiques (par exemple stabilisants). On distingue plusieurs types d'adjuvants :

✓ le plastifiant : c'est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en un matériau souple, flexible.

✓ le stabilisant : il est destiné à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altérations de la structure pendant la mise en oeuvre ou l'utilisation des matériaux. On utilise fréquemment des systèmes de stabilisation, i.e. des mélanges de stabilisants agissant en synergie. Les principaux stabilisants sont les suivants :

anti-oxygène (noir de carbone par exemple) : pour retarder l'oxydation thermique.

stabilisant « lumière ».

✓ le pigment : TiO_2 , ZnO (blanc) ; sulfure de cadmium (jaune) ; noir de carbone (noir), etc. Il permet de modifier la couleur du polymère.

✓ l'antichoc : c'est un polymère que l'on utilise pour former des systèmes multiphasés.

✓ l'antistatique : il permet de limiter l'accumulation de charges électriques à la surface.

✓ l'ignifugeant : il peut avoir diverses fonctions au niveau de l'amorçage ou de la propagation de la combustion.

2 Différentes méthodes de caractérisation chimique.

2.1 Spectroscopies.

Un grand nombre de techniques analytiques sont utilisées pour caractériser chimiquement les polymères. Citons en particulier les spectroscopies IR (Infrarouge), Raman, XPS, ToF-SIMS ou NMR. Toutes cinq peuvent distinguer des groupes chimiques spécifiques dans un système complexe, avec une grande sensibilité. IR et Raman sont de plus sensibles à l'orientation et à la cristallinité de l'échantillon. Ces méthodes, largement utilisées pour la caractérisation chimique des polymères, proposent une bibliothèque bien établie de signatures de polymères standards [2].

Cependant, leur limitation majeure réside dans le fait que leur résolution spatiale est limitée, aux environs du micron dans le cas d'utilisation d'un microscope optique. Pour l'analyse de composites dont la taille des nodules est inférieure au micron ou pour l'analyse de défauts, ces méthodes sont finalement inadaptées. Il convenait donc de mettre en place d'autres techniques de caractérisation afin de pouvoir caractériser chimiquement les polymères à haute résolution spatiale.

2.2 Microscopies.

Il existe un certain nombre de microscopes qui peuvent résoudre des détails allant du millimètre à l'Angström, la résolution, de l'ordre de $\lambda/2$, étant fixée par la longueur d'onde λ de la particule incidente. Par exemple, la taille et la répartition des sphérolites peuvent être observées en microscopie optique, mais pour des détails plus petits, il s'avère nécessaire d'utiliser soit la microscopie électronique, soit le rayonnement synchrotron.

La spectroscopie d'absorption X (XAS), qui utilise le rayonnement synchrotron focalisable avec les techniques actuelles sur quelques nm, est une méthode de caractérisation chimique très puissante puisqu'elle permet de différencier des polymères de structures aussi voisines que le polycarbonate et le PET [3]. Elle est basée sur l'étude des liaisons chimiques et des orbitales moléculaires par les structures fines des seuils d'absorption. Malheureusement, elle exige le rayonnement synchrotron, ce qui la rend difficilement accessible. Notons cependant qu'un tel microscope à rayons X est en fonctionnement aux USA (National Synchrotron Light Source à Brookhaven) et que des projets existent ailleurs, notamment à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities).

La microscopie électronique en transmission est elle aussi une technique de caractérisation très puissante, car elle permet non seulement d'analyser la morphologie de l'échantillon (cristallinité, etc.), mais lorsqu'elle est couplée avec la microanalyse X ou la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), il est aussi possible d'obtenir des renseignements sur la composition, la nature des liaisons chimiques et les propriétés diélectriques du matériau.

De manière générale, l'observation directe des polymères est rendue difficile en microscopie électronique par le manque de contraste et par la présence de dégâts d'irradiation pouvant provoquer l'apparition d'artefacts. On utilise alors des techniques particulières de préparation d'échantillons pour l'observation indirecte :

✓ *le marquage* : des atomes de numéro atomique élevé sont incorporés au matériau par chimisorption ou physisorption pour améliorer le contraste. L'emploi de réactifs sélectifs permet d'identifier des phases dans les mélanges, et de plus « stabilisent » la structure des polymères sous faisceau électronique par réticulation. Cette stabilisation durcit le polymère et facilite la préparation de coupes par ultramicrotomie. Les principaux réactifs et leurs spécificités sont indiqués dans le Tableau I- 2.

✓ *la décoration* : l'évaporation sous vide de 3 à 10 Å d'or puis une évaporation de carbone permettent de révéler des détails à la surface du polymère. Le métal forme des clusters le long des marches de l'échantillon cristallisé.

✓ *l'ombrage* : les surfaces sont ombrées par évaporation sous vide d'un métal suivant un angle d'incidence de 20 à 45°. Le métal se dépose sur les zones exposées, ce qui accentue le contraste de la topographie de surface.

Groupes fonctionnels	exemples	marqueurs
-CH-CH-	hydrocarbures saturés (PE, PP)	acide chlorosulfonique acide phosphotungstique tétroxyde de ruthénium
-C=C-	hydrocarbures insaturés (PB)	tétroxyde d'osmium tétroxyde de ruthénium ébonite
-OH, -COH-	alcools, aldéhydes	tétroxyde d'osmium tétroxyde de ruthénium sulfure d'argent
-O-	éthers	tétroxyde d'osmium tétroxyde de ruthénium
-NH ₂ -	amines	tétroxyde d'osmium tétroxyde de ruthénium
-COOR	esters (polyesters)	acide phosphotungstique sulfure d'argent NaOH méthanolique
-CONH ₂ , -CONH-	amides (nylon)	acide phosphotungstique chlorure d'étain
cycles aromatiques	PS, PET	tétroxyde de ruthénium sulfure d'argent trifluoroacétate de mercure

Tableau I- 2 : marqueurs pouvant être utilisés pour le marquage des principaux groupes fonctionnels rencontrés dans la chimie des polymères.

✓ *la réplique* : elle peut être directe (évaporation sur la surface de 10 à 20 Å de platine avec un angle d'incidence de 20 à 45° suivie d'une évaporation de carbone à 90°) ou indirecte (on forme une réplique qui sera décollée du polymère puis ombrée).

Cependant, toutes ces techniques "classiques" d'observation en microscopie électronique à transmission ne permettent pas l'analyse chimique du polymère et ne seront donc pas appliquées dans notre cas.

2.3 Particularités de la technique TEM/EELS.

La spectroscopie EELS est la technique « sœur » de l'absorption X. Elle permet en effet *théoriquement* d'obtenir des résultats équivalents. Depuis quelques années, la spectroscopie EELS est associée au microscope électronique à transmission, ce qui permet :

- ✓ un accès très facile puisque la microscopie électronique est largement répandue.
- ✓ une excellente résolution spatiale, typiquement 0.5 nm avec un canon à émission de champ contre environ 50 nm avec l'absorption X ; mais la résolution en énergie reste moins bonne (typiquement 0.7 eV en EELS contre 0.3 eV avec l'XAS).
- ✓ une caractérisation physique (fonction diélectrique et dérivés, densité) ainsi que chimique (analyse élémentaire et détermination des liaisons chimiques) possible y compris au niveau des interfaces.
- ✓ une détection très rapide, de l'ordre de la seconde ou de la milliseconde suivant l'intensité du faisceau d'électrons dans le microscope.
- ✓ l'imagerie filtrée en énergie pour cartographier la répartition soit des éléments, soit des liaisons chimiques ou tout simplement améliorer le contraste des images par élimination du signal provenant des interactions inélastiques.

Cependant, les polymères sont connus pour être particulièrement sensibles au faisceau d'électrons : les dégâts d'irradiation sont estimés être de l'ordre de 1000 fois plus importants en EELS qu'en XAS [4]. C'est pourquoi par la suite, il sera indispensable d'étudier les dégâts d'irradiation, tant par leurs causes que par leurs effets, de manière à déterminer si les résultats obtenus sont représentatifs ou non du polymère initial.

Compte tenu de la richesse des informations qui peuvent être extraites et de la relative accessibilité de l'EELS par rapport à l'XAS, nous avons choisi d'étudier les possibilités de la technique TEM/EELS pour la caractérisation des polymères malgré le point sensible de la dégradation sous faisceau. Les résultats récemment obtenus en XAS seront considérés comme une référence, car représentatifs de la structure chimique du polymère non dégradé.

3 Bibliographie.

La littérature sur la caractérisation des polymères par EELS et XAS est abondante. En particulier, les premiers articles réfèrent à une caractérisation par EELS, mais à l'extérieur du TEM, donc sans résolution spatiale [5, 6].

Les principaux polymères étudiés sont les polymères courants, ainsi que quelques polymères conducteurs utilisés en micro-électronique. Notons en particulier deux travaux récents en XAS donnant une bibliothèque de spectres des polymères standards [7, 8].

3.1 Interprétation des spectres.

3.1.1 Caractérisation chimique.

L'interprétation des spectres EELS et XAS en fonction des liaisons chimiques du polymères peut être effectuée de différentes manières :

✓ interprétation directe (méthode "building-block") [9, 10] : Dans cette approche expérimentale, on décompose la molécule polymérique en molécules élémentaires. Les spectres mesurés sur les gaz correspondant à ces molécules élémentaires permettent de reconstituer le spectre du polymère (par simple addition). Ceci n'est valable que si l'on suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les différents groupements fonctionnels du polymère, correspondant aux molécules modèles utilisées. Pour l'allure générale des spectres, la simulation est assez satisfaisante, mais dans le détail, ses limites sont principalement dues à des interactions entre les modèles choisis (délocalisation d'orbitale, par exemple).

✓ calculs théoriques d'orbitales moléculaires : Les calculs théoriques d'orbitales moléculaires forment une méthode relativement lourde, mais plus fiable que l'interprétation directe des spectres EELS. C'est pourquoi ils sont incontournables pour avoir une indexation fiable des pics EELS.

La méthode de Hückel permet de calculer les énergies des orbitales moléculaires à partir des orbitales des atomes constituant la liaison. C'est une méthode dérivée de l'approximation LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques). Elle est justifiée parce qu'elle "marche", mais à condition de l'utiliser avec prudence et une ambition mesurée. En effet, il ne faut pas chercher à calculer des propriétés de façon absolue ; il faut seulement corrélérer des problèmes expérimentaux les uns aux autres. Elle a été utilisée comme aide à l'interprétation de spectres de polymères ayant une structure chimique complexe, tel le PET [10]. Cette méthode sera utilisée dans ce travail comme aide à l'interprétation des spectres EELS de polymères pour lesquels une ambiguïté subsiste avec l'interprétation directe, voir Partie III.

Notons aussi l'existence, plus récemment, de calculs *ab initio*, basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger sans approximation, menés sur des molécules modélisant le PET [9]. En particulier, les calculs *ab initio* ont permis de donner une interprétation plus détaillée du spectre EELS mais aussi d'identifier les effets de l'isomérisation au niveau du cycle benzénique par l'énergie de l'orbitale $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$, ce qui n'était pas possible par la méthode de Hückel.

3.1.2 Propriétés électroniques.

Par l'enregistrement des spectres EELS à différents angles de diffusion θ , on peut alors reporter sur un graphe la dispersion des pics en fonction de θ , ce qui permet d'obtenir la structure de bandes du polymère (variations de l'énergie des différentes orbitales en fonction du moment \vec{q} , différence entre le vecteur d'onde incident \vec{k} et le vecteur d'onde diffusé \vec{k}'). On peut alors mener tous les calculs relatifs à la physique quantique sur le matériau analysé (densité d'états, etc.).

La détermination de la structure de bandes est indispensable pour une bonne compréhension du dopage des polymères [11, 12, 13, 14]. En effet, un comportement quasi-métallique peut apparaître lors du dopage, par création dans le gap d'états donneurs et accepteurs. Cependant, l'étude de la structure de bandes d'un matériau n'a de sens que

lorsqu'il existe une anisotropie, c'est-à-dire quand ici le polymère est cristallin. L'absence de matériel adapté pour l'enregistrement des spectres EELS résolus en \vec{q} et l'étude de polymères amorphes m'a conduit à ne pas aborder ce point.

Une autre appréhension des propriétés électroniques consiste à calculer la fonction diélectrique, paramètre essentiel pour la connaissance chimique des polymères puisqu'elle permet d'accéder à toutes les propriétés optiques, comme le coefficient d'absorption ou le coefficient de réflexion. La fonction diélectrique ϵ se calcule à partir du spectre EELS basse énergie (plasmons) et des relations de Kramers-Kronig :

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \propto \text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(q, E)}\right)$$

$$\text{puis } \text{Re}\left(\frac{1}{\epsilon}\right) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{[\text{Im}(1/\epsilon(E'))] E' dE'}{E'^2 - E^2}$$

où σ est la section efficace d'interaction inélastique, E la perte d'énergie, Ω l'angle solide, q le moment de transfert et $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ la fonction diélectrique complexe, P représentant la partie principale de l'intégrale considérée.

Ayant les variations de ϵ_1 et ϵ_2 , il est alors possible de calculer les valeurs de paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption optique μ :

$$\mu = \left(\frac{2E}{hc}\right) \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (\text{en cm}^{-1})$$

ou bien l'indice optique n : $n^2 = \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2$, avec $\hbar = h/2\pi$ la constante réduite de Planck et c la vitesse de la lumière.

Certains travaux portent sur le calcul de ϵ en fonction du moment q [5, 6, 15] mais en règle générale, on peut se contenter de calculer une moyenne sur les angles de diffusion. Notons qu'il existe plusieurs méthodes de normalisation de $\text{Im}(-1/\epsilon)$, en particulier en fonction des données optiques [16] ou en fonction de l'épaisseur de l'échantillon [17].

3.1.3 Autres paramètres.

Plusieurs expériences ont été effectuées sur des molécules, telles que CO, H₂CO et CH₃OH, pour déterminer l'influence des distances inter-atomiques sur la position des pics attribués à des transitions de type $1s \rightarrow \sigma^*$ et π^* relativement aux potentiels d'ionisation [18]. Sette et al. [19] ont montré que la position d'un pic π^* est insensible aux variations de distance inter-atomique, tandis que la position relative d'un pic σ^* par rapport au potentiel d'ionisation augmente quand la liaison C-C augmente. En effet, comme la distance augmente, l'interaction entre les orbitales d'atomes adjacents décroît (c'est-à-dire que les intégrales d'interaction et de recouvrement diminuent) et donc la différence d'énergie entre les orbitales liantes et anti-liantes diminue. Cette diminution est plus marquée pour les orbitales selon l'axe de la liaison (orbitales σ) que pour les orbitales perpendiculaires (orbitales π). De ce constat, une loi empirique reliant la position du pic σ^* à la distance inter-atomique relative à la même liaison a été proposée :

$$\delta = m - nR$$

où $\delta = \Delta E - IP$ est la différence entre la position du pic σ^* en EELS et le potentiel d'ionisation de l'élément considéré dans la liaison ; R est la distance inter-atomique (en Å) ; m et n des paramètres dépendant de la somme des numéros atomiques des deux atomes formant la liaison.

Ainsi, pour la molécule d'éthane par exemple, le pic $\sigma^*(C-C)$ apparaît à 291.2 eV. Le potentiel d'ionisation du carbone étant mesuré à 290.7 eV, on obtient $\delta = 0.5$ eV, et une distance inter-atomique de $R = 1.547$ Å au lieu de 1.533 Å, *i.e.* une erreur de 1 % sur R.

Cette loi est facilement applicable dans le cas de molécules simples en phase gaz, les potentiels d'ionisation étant mesurés avec précision par XPS [20]. Dans le cas des polymères avec plusieurs carbone en site inéquivalent, la détermination des potentiels d'ionisation est plus délicate. Les calculs théoriques d'orbitales moléculaires, avec la procédure de recalage du diagramme d'énergie en fonction du spectre EELS, pourront aider dans cette détermination (voir Partie III).

ΣZ_i	m (eV)	n (eV. Å ⁻¹)
12	84.73	54.45
13	64.15	44.01
14	42.19	29.13
15	37.60	30.09
16	34.00	29.74

Tableau I- 3 : paramètres intervenant dans la loi empirique reliant la distance inter-atomique à la position du pic σ^* en EELS [19].

La densité d'un matériau dépend à la fois de la masse atomique et du nombre d'électrons de valence par atome constituant le matériau. La densité est donc accessible à partir du spectre EELS basse énergie (plasmons). En effet, l'énergie du pic principal correspondant au plasmon $\pi + \sigma$ dépend du nombre d'électrons de valence : $\Delta E^2 \propto (n_\sigma + n_\pi) \propto \rho N / M$ où ρ est la densité du matériau, M la masse atomique moyenne et N le nombre d'électrons de valence par atome. Ditchfield *et al.* [21] proposent pour avoir une valeur absolue de la densité de faire une comparaison avec le graphite : $\rho = \rho_g (\Delta E / \Delta E_g)^2$.

3.2 Modification de la structure sous faisceau électronique.

L'énergie de première ionisation de la plupart des molécules organiques étant très faible (10-15eV), l'énergie des électrons du faisceau est suffisante pour former des ions positifs instables, qui se dissocient rapidement en radicaux libres ou en fragments moléculaires. Si l'énergie cinétique des électrons éjectés est faible, ils peuvent être recapturés pour former des molécules neutres instables; si elle est élevée, ils interagissent avec d'autres molécules. Des ions négatifs formés après la capture d'un électron peuvent réagir avec les ions positifs et produire de nouvelles espèces chimiques. Les radicaux libres se recombinent rapidement pour former les molécules initiales ou de nouvelles molécules.

Notons que les dégâts d'irradiation causés par des chocs élastiques (chocs frontaux entre l'électron incident et un noyau) sont considérés comme négligeables dans les matériaux organiques par rapport aux dégâts d'irradiation causés par des chocs inélastiques [22, 23].

3.2.1 Symptômes.

L'interaction inélastique des électrons avec le polymère se traduit par différents effets physiques et chimiques :

- ✓ modification de la composition chimique : les principales réactions des polymères sous irradiation sont la réticulation et la dégradation, qui entraînent le plus souvent une contraction de l'échantillon et un amincissement des lamelles cristallines. Les produits formés sont plus stables que les produits initiaux. Ce point est plus particulièrement détaillé en paragraphe 3.2.2.
- ✓ contraintes : l'analyse de différents films de polymère irradiés par un faisceau d'électrons dans des conditions similaires à celles de la microscopie électronique à transmission a montré l'apparition de contraintes, se manifestant soit par une contraction de l'échantillon, soit par la présence de fissures [24]. L'effet de contraction de l'échantillon a été ainsi mesuré à plus de 30 % dans le cas du PVC.
- ✓ perte de masse : elle résulte de la modification de la composition chimique et se manifeste en CTEM par l'apparition d'une zone plus claire (épaisseur massique moindre). Des composés volatils peuvent s'être formés et être dégagés par l'échantillon. Ils sont alors détectables par une analyse du vide sous irradiation électronique. Par exemple, des études sur le PMMA [25, 26] ont montré que sous irradiation électronique, l'échantillon dégageait un certain nombre de gaz issus de ruptures de liaison au niveau du groupement carbonyle.
- ✓ perte de la cristallinité [21, 27] : Sous irradiation, les polymères perdent leur structure cristalline non seulement à cause des modifications chimiques mais aussi à cause des chocs frontaux entre les électrons incidents et des atomes de l'échantillon, qui se trouvent alors déplacés. Il n'a pas encore été déterminé si l'irradiation produisait en premier lieu une amorphisation ou une modification de la structure chimique. Les composés étudiés étant principalement des amorphes, un croisement sera possible uniquement dans le cas du PE, dont l'évolution du cliché de diffraction a été reportée dans la littérature [28].
- ✓ élévation de la température [29] : l'interaction des électrons avec la matière peut produire de la chaleur, essentiellement par désexcitation des plasmons. L'élévation de température est proportionnelle à la densité de courant du faisceau, mais aussi de la conductivité thermique, de la géométrie de l'impact et de la température de l'extérieur. Pour éviter l'échauffement de l'échantillon, les coupes de polymères doivent être les plus minces possibles et être déposées sur un film conducteur. On utilise en général une couche mince de carbone à trous et on analyse les échantillons de polymères à température de l'azote liquide (77K). Cependant, il est généralement admis que l'élévation de température dans un échantillon organique déposé sur une grille 200-mesh est approximativement de $3 \text{ }^\circ\text{C.nA}^{-1}$ à 100 kV [22, 30]. Ainsi, on peut considérer que les dégâts d'irradiation par élévation de température sont probables uniquement pour de fortes densités de courants et des échantillons très épais (conditions expérimentales non réalisables). Dans ce cas, même les dégâts les plus courants comme la formation de bulles sont alors plutôt dus au piégeage de composés gazeux qui diffusent normalement à l'extérieur d'un échantillon mince, plutôt qu'à une élévation de température.
- ✓ effets de charge électrostatique [29] : Au cours de l'irradiation, les électrons et les ions produits peuvent provoquer l'apparition d'un courant, proportionnel à l'intensité de l'irradiation, à l'intérieur de l'échantillon. Dans les matériaux isolants, cet effet électrostatique peut être à l'origine d'une dégradation non négligeable de l'échantillon. Il est alors bénéfique de déposer une fine couche de carbone sur l'une ou les deux faces de l'échantillon, pour accroître la conductivité et par là même éliminer les charges résiduelles.

Cependant, ceci est exclu dans notre cas car la couche de carbone protectrice affecterait le signal caractéristique du polymère, compliquant l'analyse chimique.

3.2.2 Sensibilité des liaisons.

Les principaux symptômes de la dégradation peuvent être expliqués par un changement dans la structure chimique du polymère sous faisceau électronique. L'analyse en spectroscopie IR de films polymériques irradiés par un faisceau électronique dans des conditions similaires à celles de la microscopie électronique a montré une influence du faisceau sur la structure du polymère [24], dépendant de la nature initiale des liaisons chimiques. En effet, la probabilité de scission n'est pas identique pour toutes les liaisons. La liste des liaisons les plus susceptibles d'être cassées sous faisceau sont présentées en Tableau I- 4 [28, 29]. La rupture de ces liaisons provoque alors soit la formation de composés volatils (dégradation), soit des pontages entre chaînes (réticulation). La proportion de dégradation et de réticulation dépend à la fois de la structure du polymère, mais aussi de la température de l'échantillon. En effet, le refroidissement de l'échantillon à la température de l'azote liquide (77 °K) freine la diffusion des radicaux et donc diminue le taux de réticulation.

polymère	liaisons préférentiellement cassées
hydrocarbure saturé	C-H si deux carbones adjacents possèdent des liaisons C-H C-C si un carbone est entièrement substitué.
hydrocarbure insaturé	C-H pour former des doubles liaisons conjuguées.
hydrocarbure aromatique	C-H, C-C (autres que du cycle)
acides carboxyliques	C-H, C-OOH
éthers	C-O
composés halogénés	C-H, C-X
composés aminés	C-H, C-NH ₂ , C-R, C-COOH dépendant du radical R

Tableau I- 4 : liaisons chimiques préférentiellement cassées sous faisceau électronique listées par familles de polymères.

Etonnamment, la liaison C-H a été trouvée la plus sensible à l'irradiation, alors qu'elle est la liaison de plus forte énergie. Une explication a été proposée par Partridge [31] dans le cas des hydrocarbures saturés linéaires, l'excitation d'une liaison C-C est : d'après lui suivie d'une délocalisation de l'excitation le long de la chaîne carbonée, ce qui induit une faible probabilité de scission de la liaison C-C. Si une liaison C-C est tout de même cassée, elle peut se reformer du fait de la faible diffusion des atomes de la chaîne. En revanche, l'excitation reste localisée sur une liaison C-H (ou plutôt sur deux liaisons C-H adjacentes), provoquant une forte probabilité de scission. De plus, l'atome d'hydrogène, petit et mobile, diffuse facilement et donc la liaison C-H ne se reformera pas mais il y aura libération de H₂.

Dans le cas d'hydrocarbures ramifiés comme le PP, Partridge prend en compte la présence du groupement méthyle. En effet d'après lui, sa présence bloque la délocalisation de l'excitation C-C, provoquant une augmentation de la probabilité de scission de la liaison C-C.

Un certain nombre de processus de dégradation ont été proposés d'après ces constats [27, 32, 33]. Par exemple pour le PE, le processus majeur consiste en une déshydrogénation suivie de formation de doubles liaisons conjuguées. Le composé formé est alors suffisamment stable pour résister au faisceau électronique. La formation et la conjugaison des doubles

liaisons ainsi que la cinétique de dégradation ont été mises en évidence par marquage au tétrahydroxyde d'osmium [34, 35], car seule une double liaison isolée peut être marquée. La quantification de l'efficacité du marquage montre alors une cinétique du premier ordre (somme de deux exponentielles décroissantes) composée d'un terme venant de la déshydrogénation avec formation de doubles liaisons isolées et d'un deuxième terme représentant la conjugaison de doubles liaisons. De la même manière, la perte d'éléments (chlore dans le PVC par exemple) peut être modélisée par une cinétique du premier ordre en somme de deux exponentielles décroissantes [36].

Simple dans le cas des hydrocarbures, les processus de dégradation sont composés de plusieurs étapes pour des polymères de structure chimique compliquée. Par exemple pour le PMMA, les différents auteurs sont alors rarement d'accord sur les étapes du processus [25, 37, 38].

3.2.3 Facteurs influant sur la cinétique de dégradation.

Les paramètres sur lesquels nous pouvons agir et qui sont susceptibles de jouer sur la cinétique de la dégradation sont au nombre de trois :

✓ la température de l'échantillon [28, 39]: Non seulement la température de l'échantillon agit sur la contamination de surface, puisque le fait de refroidir l'échantillon permet de s'affranchir des phénomènes de contamination de surface, mais elle est aussi déterminante pour la cinétique de la dégradation. En effet, à basse température (azote ou hélium liquide), la structure du polymère est figée, et donc les liaisons détruites sont plus facilement reformées. Il y a donc moins de dégâts irréversibles. De plus, les espèces gazeuses formées restent piégées dans l'échantillon, ce qui augmente aussi la probabilité de reformation des liaisons sans dégâts. Cependant, il est important de noter que la quantité de dégâts provoqués par les collisions de front (déplacement d'atomes) n'est pas modifiée lors d'un refroidissement, pas plus que la probabilité d'ionisation. Par la suite, il sera intéressant d'établir les variations de la vitesse et du type de dégradation en fonction de la température des échantillons, ce qui n'est pas précisé dans la littérature.

✓ l'énergie des électrons incidents [29,40, 41,] : La production de dégâts est proportionnelle au nombre d'ionisations par unité de volume. Dans l'approximation relativiste, ce qui concerne la microscopie électronique, on trouve alors que la résistance à la dégradation est proportionnelle à β^2 (rapport entre la vitesse de l'électron incident et la vitesse de la lumière). Les dégâts d'irradiation sont donc moindres à énergie des électrons incidents élevée. On estime qu'à dose égale, les échantillons sont trois fois plus résistants à 1000 kV qu'à 100 kV [42, 43]. Or la valeur des libres parcours moyens varie sensiblement avec l'énergie des électrons incidents, conduisant à des probabilités d'interaction électron/matière sont plus faibles, voir paragraphe 1.2. Il s'avère nécessaire, pour garantir des probabilités d'interaction similaires, de travailler à dose plus élevée ou d'augmenter l'épaisseur de l'échantillon, ce qui compense la diminution du nombre de dégâts d'irradiation avec l'augmentation de la tension. De ce point de vue, le microscope électronique à haute tension offre donc apparemment peu d'avantages par rapport au microscope conventionnel 100 kV pour l'étude des polymères. Il ne semble donc pas pertinent pour notre étude de travailler à différentes tensions d'accélération pour en déterminer l'influence sur la dégradation des polymères.

✓ la taille de sonde : Un des objectifs de l'étude des polymères en TEM/EELS est l'analyse à l'échelle sub-nanométrique. Ceci est maintenant possible grâce à la gamme de microscopes équipés d'une source à émission de champ. La diminution de la taille de sonde paraît bénéfique pour l'analyse EELS des polymères car le centre de la zone analysée est plus proche de la zone refroidie, donc a priori on a moins de dégâts dus à l'échauffement de la zone irradiée; cependant, la taille de sonde est défavorable à l'étude EELS des polymères si l'on considère que pour avoir un rapport signal/bruit satisfaisant, il faut utiliser des doses bien plus élevées. Aucune étude n'a été trouvée dans la littérature concernant l'influence de la taille de sonde.

3.3 Imagerie chimique des polymères.

L'application directe de la caractérisation chimique des polymères par TEM/EELS ou par micro-XANES est l'imagerie chimique. Celle-ci permet la visualisation de la répartition des éléments, voire des liaisons chimiques, ce qui peut être un moyen de différencier des phases dans un composite polymérique.

L'imagerie électronique filtrée en énergie (EFTEM) d'un composite polymérique non marqué se limite dans la littérature à deux approches :

✓ la répartition élémentaire [44, 45]: dans le cas d'un multiphasique où une des phases comporte un élément particulier (silicium, oxygène ou azote), l'image de cet élément est obtenue par ESI (deux ou trois images) de façon relativement aisée.

✓ la répartition des liaisons chimiques en pertes proches [46] : elle se limite à l'image à une énergie caractéristique d'une liaison. Par exemple dans le cas d'un mélange PS/PE, l'image du PS a été faite à 7 eV, énergie du pic $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique du cycle benzénique. Aucun traitement d'image (soustraction, etc.) n'a été effectué.

Plusieurs images des liaisons chimiques ont pu être effectuées en microscopie XANES à partir de la structure fine du carbone sur le seul microscope à rayons X disponible à Brookhaven [8]. Cependant, l'importance des dégâts d'irradiation en EFTEM n'a pas permis pour l'instant son application. De plus, l'excellente résolution en XANES permet de différencier des polymères de structure chimique très voisines comme le PET et le polycarbonate et d'utiliser cette différence en imagerie filtrée. On peut cependant considérer la microscopie à rayons X comme une technique en émergence, à fort potentiel pour les cinq prochaines années.

4 Axes de recherche retenus.

Afin de tester les principales possibilités de l'application de la technique TEM/EELS à la caractérisation chimique des polymères, j'ai choisi de compléter les travaux cités précédemment par les analyses suivantes sur des polymères standards (PS, PE, PP, PMMA, etc.) :

✓ travail sur les pertes proches :

- indexation de la structure fine.
- obtention des propriétés diélectriques du polymère.
- obtention des propriétés physiques (épaisseur de l'échantillon, densité).

✓ travail sur les seuils d'ionisation (C, N, O, etc.) :

- quantification élémentaire.
- indexation de la structure fine avec l'aide des calculs théoriques d'orbitales moléculaires.

Ces deux points ont été développés pour identifier la possibilité de différencier des polymères de structure voisine par TEM/EELS, afin d'effectuer ultérieurement l'analyse chimique des interfaces.

Ceci suppose de pouvoir enregistrer des spectres caractéristiques des polymères à haute résolution spatiale (de l'ordre du nanomètre) et donc de connaître parfaitement l'influence de l'irradiation électronique sur la structure du polymère. Ainsi, l'évolution des liaisons et des propriétés diélectriques a été suivie en fonction de l'irradiation, de manière à pouvoir proposer pour chaque polymère un mécanisme de dégradation complet, comprenant aussi les cinétiques et les doses critiques à ne pas dépasser pour enregistrer un spectre caractéristique.

De plus, l'influence des différents paramètres pouvant jouer sur les cinétiques de dégradation a été quantifiée pour optimiser les conditions d'observation des polymères.

✓ application à l'imagerie filtrée de composites polymériques. J'ai choisi des échantillons présentant des difficultés en marquage, c'est-à-dire que pour identifier les phases, un double marquage ou bien plusieurs traitements chimiques étaient nécessaires. La différenciation des différentes phases se fait en utilisant à la fois l'imagerie élémentaire et l'imagerie des liaisons chimiques (pertes proches et seuil d'ionisation), par la méthode images-spectres, pour laquelle les énergies des images utilisées dans les traitements ne sont pas fixées lors de l'acquisition (acquisition d'une série d'images), contrairement à la méthode ESI.

PARTIE II : LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE FILTREE EN ENERGIE (TEM/EELS).

Après un bref rappel théorique concernant les interactions électron/matière, nous verrons dans cette partie les conditions expérimentales choisies pour la caractérisation chimique des polymères par EELS, puis les différents traitements de spectres : calcul de la fonction diélectrique, quantification et extraction des liaisons chimiques.

PARTIE II : LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE FILTREE EN ENERGIE (TEM/EELS).

Un microscope électronique à transmission permet, outre les applications conventionnelles d'imagerie et de diffraction, d'avoir accès à la chimie et à une partie de la physique (propriétés électriques, densité) de la matière. Ceci provient des interactions-mêmes électron/matière. En effet, le faisceau d'électrons, d'une énergie de quelques centaines de keV, provoque à la traversée du matériau un certain nombre d'excitations observables par plusieurs méthodes. On parle alors de microscopie analytique. La Figure II- 1 résume les différentes interactions électron/matière (rayonnements transmis ou rétrodiffusés).

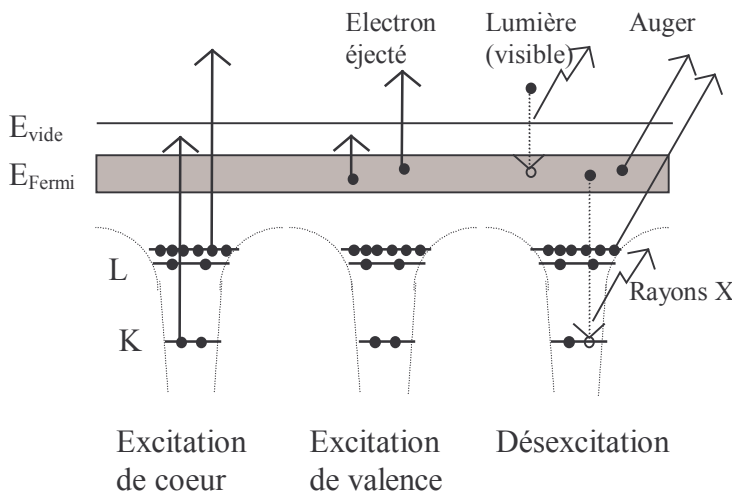


Figure II- 1 : diagramme d'énergie d'un solide montrant les différents processus d'excitation et de désexcitation.

En spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), le signal collecté provient des électrons incidents ayant perdu une énergie ΔE au cours de la traversée de l'échantillon. L'énergie perdue par ces électrons se retrouve soit sous forme de chaleur transmise au matériau, soit dans l'émission de photons visibles, de photons X ou d'électrons Auger.

Au contraire de l'analyse X qui est plus propice à l'étude des éléments lourds ($Z > 20$) car la désexcitation par émission X est défavorisée dans le cas des éléments légers au profit du processus Auger, l'EELS est très bien adaptée à l'étude des éléments légers et des éléments de transition, le domaine d'analyse optimal des pertes d'énergie se situant entre 200 et 1000 eV.

1 Principe.

1.1 Interactions électron/matière.

Afin de mieux comprendre la contribution de chacun des composantes d'un spectre EELS, il convient d'examiner les différentes interactions possibles à la traversée de l'échantillon. De manière classique, on peut diviser les interactions électron/matière en deux grandes catégories : les interactions élastiques et les interactions inélastiques, voir Figure II-2. Du point de vue expérimental, tous les processus pour lesquels la perte d'énergie est inférieure à une certaine limite (fixée par la résolution instrumentale, typiquement 0.7 eV)

seront considérés comme élastiques. En particulier, la diffusion des électrons par les phonons ($\Delta E < 0.025 \text{ eV}$) est considérée comme élastique.

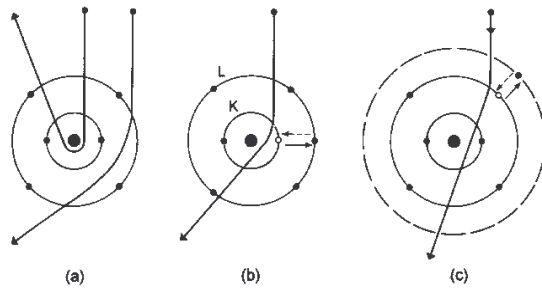


Figure II- 2: différents types d'interaction électron/matière. a) interaction élastique. b) interaction inélastique (perte élevée). c) interaction inélastique (perte faible)

1.1.1 Diffusion élastique.

La diffusion élastique représente l'interaction de l'électron incident avec le champ électrostatique nucléaire des atomes cibles constituant l'échantillon. Le cortège électronique de ces atomes n'intervient que dans la mesure où il écrante le potentiel nucléaire et donc en limite la portée.

Bien que n'intervenant pas directement dans le spectre EELS, il est important de tenir compte de la diffusion élastique car :

- ✓ Certains électrons subissent à la fois des interactions élastiques et inélastiques entraînant une modification de la distribution angulaire des électrons inélastiques.
- ✓ Dans un matériau cristallin, la diffusion élastique peut redistribuer le flux d'électrons, ce qui affecte la probabilité de certains types de processus inélastiques. La plupart des polymères étudiés étant amorphes, nous considérerons par la suite que cet effet est négligeable.
- ✓ L'intensité de la diffusion élastique, par rapport à celle de la diffusion inélastique, peut fournir une estimation du nombre local d'atomes d'espèce donnée, ou de la composition chimique de l'échantillon.

Le transfert d'énergie de l'électron incident vers le matériau est nul (ou quasi nul) sauf en cas de choc frontal, ce qui est négligeable pour les tensions usuelles d'accélération des microscopes. Pratiquement, tous les électrons ayant subi une interaction élastique seront donc confondus avec les électrons n'ayant subi aucune interaction.

1.1.2 Diffusion inélastique.

En TEM/EELS, on s'intéresse particulièrement aux électrons qui ont subi une ou plusieurs collisions inélastiques. En effet, la quantité d'énergie ΔE perdue par un électron incident renseigne par le type d'excitation sur la chimie du matériau. En fonction de la valeur de ΔE , les excitations sont les suivantes :

- ✓ pertes proches ($< 50 \text{ eV}$) : l'électron incident provoque dans le matériau l'excitation des électrons des couches externes des atomes, à savoir :
 - les électrons de conduction. L'excitation est collective, on emploie le terme de « plasmon ». Théoriquement, les plasmons n'existent donc que si le matériau possède des électrons de conduction, c'est-à-dire si le matériau est conducteur. Cependant à un instant donné, l'énergie peut être portée par un

seul électron [47], ce qui rend plausible le fait que des plasmons peuvent être excités dans les isolants.

- les électrons de valence. Ce sont des excitations localisées vers la bande de conduction. Abusivement, on parle aussi de « plasmon » dans ce cas, les deux excitations étant indissociables.

Les pertes faibles constituent la majeure partie du spectre EELS. Le rapport d'intensité entre les signaux provenant d'interactions élastiques (pic sans pertes) et inélastiques (majoritairement des plasmons) dépend directement de l'épaisseur du matériau.

✓ pertes élevées (>50 eV) : l'électron incident induit dans le matériau l'excitation des électrons de cœur des atomes soit vers une orbitale vide, soit à l'infini (ionisation). On observe alors des seuils, l'énergie du seuil correspondant approximativement à l'énergie de liaison de la couche atomique. Puisque les énergies de liaisons des couches internes dépendent du numéro atomique de l'atome, les seuils d'ionisation renseignent sur la présence ou non de chaque élément, y compris de l'hydrogène.

Les seuils sont composés d'un continuum d'ionisation, mais possèdent en outre une structure fine qui reflète la cristallographie ou la structure de bandes du matériau. Si un élément ou un composé apparaît sous différentes formes, les structures fines seront relativement distinctes. Dans le cas des polymères, nous avons préféré interpréter les structures fines en fonction des orbitales moléculaires du polymères.

Dans le cas d'un échantillon possédant un ordre local, des oscillations EXELFS peuvent apparaître. Pour les polymères courants, les oscillations EXELFS sont fortement atténuées à cause de l'absence d'ordre local et pourront donc être considérées comme négligeables.

Lorsque l'échantillon est épais, les électrons peuvent subir des pertes multiples. La distribution énergétique des électrons après traversée de l'échantillon est alors modifiée, ce qui a pour but notamment de dégrader le rapport signal/bruit. Il conviendra alors systématiquement de corriger le spectre enregistré par les spectres caractéristiques des photodiodes (bruit noir, gain) mais aussi et surtout par le spectre des plasmons de manière à éliminer les interactions multiples.

1.2 Probabilités d'interaction.

Il est possible d'estimer les probabilités pour chaque type d'interaction (élastique, plasmon, excitation de cœur et interactions multiples) de manière à comprendre la structure d'un spectre EELS.

Dans l'approximation de la loi de Poisson (voir en Annexe 2), les probabilités sont calculées par rapport à l'épaisseur de l'échantillon et des différents libres parcours moyens. J'ai calculé les libres parcours moyens élastiques, inélastiques, de plasmon et de cœur à partir des formules des sections efficaces données par Egerton [48] ce qui donne typiquement pour un échantillon de PE haute densité d'épaisseur $t=50$ nm analysé avec des électrons de 120 keV les probabilités indiquées sur la Figure II- 3.

De manière générale, on peut dire que le processus dominant est l'absence d'interaction entre l'électron incident et l'échantillon. Il serait possible d'augmenter le nombre d'interactions en augmentant l'épaisseur de l'échantillon, mais alors le processus d'interactions multiples deviendrait trop important (notamment si $t/\lambda > \pi$) et risquerait de faire apparaître des

artefacts lors du traitement des spectres. Les interactions multiples de type "plusieurs plasmons" forment un phénomène important, ce qui signifie que dans tous les cas, le spectre devra être déconvolué par la zone des plasmons de manière à revenir à une épaisseur idéalement nulle (déconvolution Fourier-log ou Fourier-ratio).

En revanche, la probabilité d'avoir en même temps deux excitations de cœur (par exemple une ionisation et une excitation vers les orbitales anti-liantes) est négligeable par rapport aux autres interactions : elle est 100 fois moindre que l'interaction de type "excitation de cœur seulement" (0.22 %), elle-même 150 fois moindre que l'interaction de type "un plasmon seulement"! Ainsi, un seuil profond après déconvolution en épaisseur, peut être vu comme la somme de deux signaux, l'électron incident ayant la possibilité d'être éjecté soit à l'infini (continuum d'ionisation), vers une orbitale anti-liante (structure fine ELNES). Par la suite, nous verrons une procédure d'extraction de la structure fine, voir en 3.3.

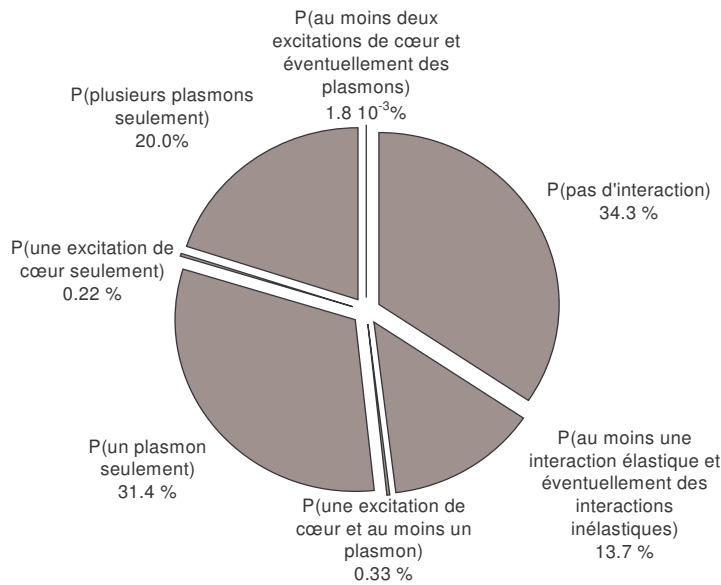
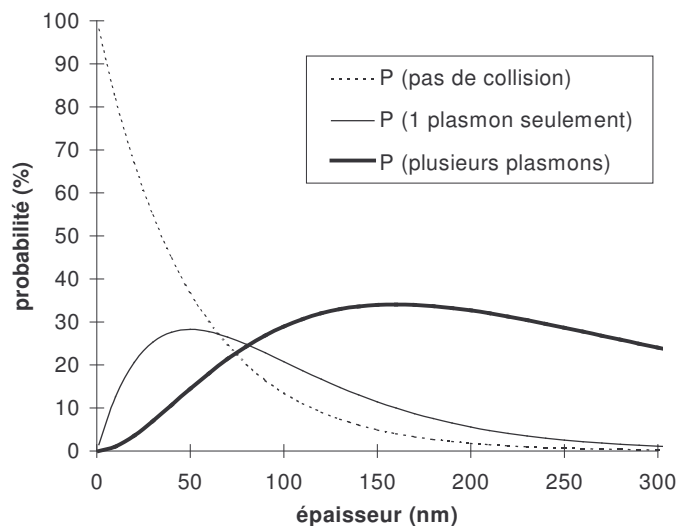


Figure II- 3 : probabilités d'interaction entre un électron monocinétique d'énergie 120 keV et un échantillon de PE hd ($\rho=0.98 \text{ g.cm}^{-3}$) d'épaisseur 50 nm (loi de Poisson). Un phénomène non négligeable est l'interaction multiple de type "plusieurs plasmons", ce qui signifie que le spectre devra être déconvolué par la zone des plasmons de manière à revenir à une épaisseur idéalement nulle. En revanche, la probabilité d'avoir en même temps deux excitations de cœur (par exemple une ionisation et une excitation vers les orbitales non-liantes) est négligeable.

Figure II- 4 : variation des probabilités d'interaction de type "pas d'interaction" (trait pointillé), "un plasmon seulement" (trait fin) et "plusieurs plasmons" (trait gras) pour un échantillon de PET ($\rho= 1.4 \text{ g.cm}^{-3}$) analysé avec des électrons d'énergie 120 keV. L'épaisseur idéale d'observation est d'environ 50 nm, car pour cette épaisseur, la probabilité d'avoir une interaction de type "un plasmon seulement" est maximale, la probabilité d'avoir des interactions inélastiques multiples étant limitée.



Par le calcul de probabilités, il est possible de déterminer les conditions expérimentales d'observation, c'est-à-dire l'épaisseur optimale de l'échantillon polymérique pour des électrons incidents d'énergie donnée. La Figure II- 4 montre l'évolution des probabilités d'interaction électron / matière pour un échantillon de PET d'épaisseur variable analysé avec un microscope 120kV. L'épaisseur idéale est d'environ 50 nm : en effet pour cette épaisseur, la probabilité d'avoir une interaction de type "un plasmon seulement" est

maximale, la probabilité d'avoir des interactions inélastiques multiples étant d'environ moitié. Dans ce cas, les artefacts introduits lors de la déconvolution en épaisseur du spectre seront limités. Notons de plus que 50 nm est l'épaisseur idéale d'observation pour chacun des polymères que j'ai analysé, à savoir des polymères ne contenant que des éléments très légers (carbone, hydrogène, oxygène). Des calculs supplémentaires sont nécessaires dans le cas de polymères contenant des éléments plus lourds, tels le silicium par exemple.

On peut considérer que 50 nm est l'épaisseur idéale pour l'observation en TEM/EELS d'un échantillon polymérique, quelque soit l'énergie du microscope (entre 80 et 200 kV toutefois). En effet, si l'on calcule les probabilités d'interaction entre un échantillon d'épaisseur 50 nm et des électrons incidents d'énergie variable, on voit que l'échantillon paraît plus mince (moins d'interactions multiples), alors que le signal intéressant (une seule interaction inélastique) ne diminue que faiblement. Cependant, augmenter l'énergie du microscope résulte en une perte de contraste qui peut être gênante pour l'utilisateur.

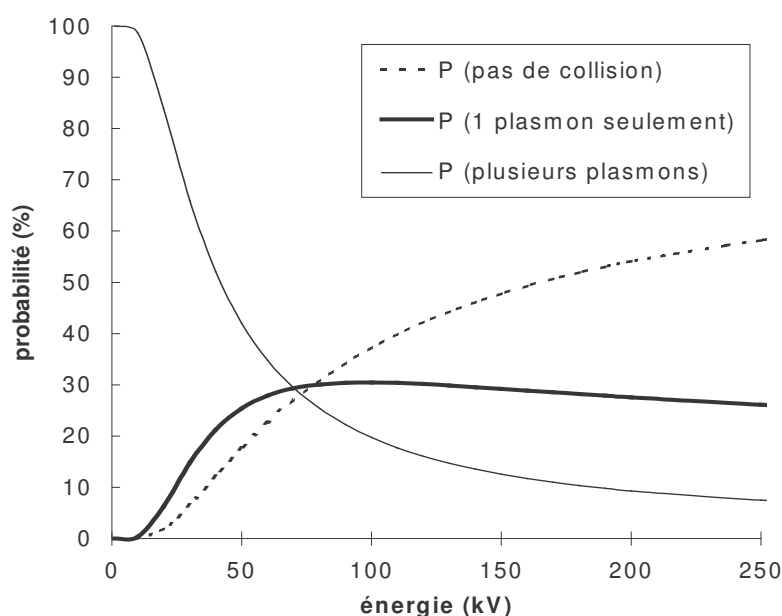


Figure II- 5 : variation des probabilités d'interactions de type "pas d'interaction" (trait pointillé), "un plasmon seulement" (trait gras) et "plusieurs plasmons" (trait fin) pour un échantillon de PE hd ($\rho = 0.98 \text{ g.cm}^{-3}$) d'épaisseur 50 nm. L'observation à 120 kV ou 200 kV affecte principalement la proportion d'interactions multiples. L'échantillon paraît plus mince mais le signal important (interaction de type "un plasmon seulement") n'est quasiment pas affecté.

2 Dispositif expérimental.

2.1 Acquisition des spectres.

2.1.1 Analyse à faible dose.

La caractérisation chimique des polymères en fonction de la dose électronique a été faite sur un microscope Philips EM420 équipé d'un filament LaB₆ et fonctionnant à la tension de 120 kV. Un porte-échantillon Gatan (modèle 613) refroidi à l'azote liquide permet de maintenir l'échantillon à une température constante proche de -180°C (diminution de la dégradation par réduction de la mobilité des radicaux libres ; élimination de la contamination de l'échantillon), mais aussi de stabiliser une température supérieure à -180°C par un système de chauffage et de régulation, ce qui m'a servi pour étudier l'influence de la température de l'échantillon sur la cinétique de dégradation.

L'acquisition des spectres de perte d'énergie est faite par un détecteur parallèle PEELS (Gatan 666) placé sous la colonne du microscope ; le principe est rappelé en Annexe 1. La détection est effectuée par une barrette de photodiodes (1024 canaux) couplée à un scintillateur YAG. Ce couplage provoque un élargissement du faisceau de photons créés par l'électron incident par réflexions aux différentes interfaces. Expérimentalement, la résolution est d'environ 1 eV mais peut être légèrement améliorée dans le traitement des spectres. Le temps d'acquisition varie selon le mode d'illumination et la région du spectre EELS, entre 25 ms pour les plasmons et 3.2 s pour le seuil K de l'oxygène avec une dispersion de 0.1 eV/canal (étude de la structure fine). Les spectres sont alors enregistrés en rafale, par séries de 8, de manière à analyser le mode de dégradation du polymère sous faisceau électronique. Cependant, le temps d'acquisition est souvent trop élevé pour garantir une dégradation négligeable de l'échantillon lors de l'acquisition du premier spectre, même à la température de l'azote liquide. Pour diminuer la dose, l'échantillon est alors déplacé sous le faisceau lors de l'acquisition du premier spectre, ce qui augmente la surface de la zone irradiée. Pour les spectres suivants, l'échantillon est laissé immobile.

Le flux d'électrons au niveau de l'échantillon, donnée importante pour l'étude de la dégradation, est d'environ $10^3 \text{ C.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour une analyse TEM et de $10^8 \text{ C.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en STEM dans les conditions que j'ai choisies.

L'acquisition en mode diffraction (couplage image) a toujours été préférée à l'acquisition en mode image (couplage diffraction), voir en Annexe 1. En effet, dans le traitement des spectres, le paramètre β (demi-angle de collection) est un paramètre important, aussi bien pour la quantification que pour le calcul de la fonction diélectrique. Or en réalité, il convient de prendre en compte le demi-angle de convergence α , souvent inconnu, par l'expression $\beta' = \sqrt{\beta^2 + \alpha^2}$. Ce point a été largement discuté dans la thèse de H. Tenailleau [55], qui montre que dans les conditions expérimentales que j'ai choisies (longueur de caméra faible (122 mm), angle d'entrée du spectromètre important (3 mm)), il est possible de négliger α dans les calculs et de prendre $\beta' = \beta$ égal à environ 9.5 mrad.

Enfin, la mesure de l'intensité du faisceau, nécessaire pour le calcul de la dose électronique reçue par l'échantillon, est déterminée par un abaque fourni par Philips, reliant le temps d'exposition des plaques photographiques à l'intensité du faisceau, voir en Annexe 3.

2.1.2 Analyse à haute résolution spatiale (nano-analyse chimique).

La possibilité d'analyse chimique des polymères à haute résolution spatiale a été faite sur un microscope JEOL 2010F fonctionnant à la tension de 200 kV et équipé d'un canon à émission de champ, permettant l'obtention de sondes très fines (jusque 0.5 nm de diamètre en mode EDS) avec une intensité importante. Un porte-échantillon refroidi à l'azote liquide permet là aussi de maintenir l'échantillon à une température constante proche de -180°C.

L'acquisition des spectres est assurée par un détecteur parallèle Gatan DigiPEELS placé sous la colonne, dont le principe est identique au PEELS décrit ci-dessus, mais dont les réglages se font de manière automatisée. De même que dans le cas du microscope Philips EM420/PEELS, la résolution mesurée est d'environ 1 eV. Le temps d'acquisition varie selon le mode d'illumination et la région du spectre EELS, entre 25 ms pour les plasmons et 3.2 s pour le seuil K de l'oxygène avec une dispersion de 0.1 eV/canal (étude de la structure fine). De manière à diminuer la dose, l'échantillon est bougé lors de l'enregistrement du premier spectre de manière à augmenter la surface de la zone irradiée.

Même en mode EDS, le mode diffraction est privilégié pour assurer une meilleure collection des électrons incidents (meilleur rapport signal/bruit). Le demi-angle de convergence α est choisi faible (faisceau quasiment parallèle) et sera donc négligé dans l'expression de β' .

Enfin, l'intensité reçue par l'échantillon est mesurée par une cage de Faraday placée sous l'échantillon. Le flux d'électrons sur l'échantillon est d'environ $10^8 \text{ C.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ dans nos conditions.

2.1.3 Imagerie filtrée.

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour l'application de l'imagerie filtrée à la caractérisation des polymères composites :

- ✓ le microscope Philips CM200, de tension d'accélération 200 kV et équipé d'un filtre en énergie Gatan (GIF) placé sous la colonne, situé au GRL dans le service analyse géré par Christian Quet. Dans ce cas, une fente est placée à l'entrée du spectromètre et permet de sélectionner une perte d'énergie ΔE particulière. L'image filtrée est alors détectée par une caméra CCD (1024x1024 photodiodes). En mode ESI, la fente est choisie égale à 20 eV pour garantir un signal suffisant. Le temps d'acquisition d'une image filtrée au seuil K de l'oxygène (532 eV) est de l'ordre de 30 secondes. En mode images-spectres, la fente a été fermée à environ 5 eV, ce qui est la limite du système pour collecter du signal.
- ✓ le microscope Zeiss 902 (tension d'accélération 80 kV) est équipé d'un filtre Castaing-Henry placé dans la colonne. Les images sont acquises à l'aide d'une caméra bas niveau de lumière Dage SIT1000. Le temps d'acquisition est alors réduit à quelques secondes par image, même en utilisant une fente de 3 eV, ce qui m'a permis de faire des images filtrées des liaisons chimiques au seuil K du carbone.

Dans chaque cas, aucun dispositif de mesure de l'intensité du faisceau n'était disponible. La dose électronique reçue par l'échantillon demeure une inconnue.

2.2 Préparation des échantillons.

Les méthodes employées généralement pour la préparation d'échantillons de microscopie électronique à transmission, telles l'amincissement électrochimique ou l'amincissement ionique, sont inadaptées pour la préparation d'échantillons polymériques car elles peuvent affecter la structure chimique du polymère.

L'ultramicrotomie nous a semblé être la technique la plus sûre pour préserver la structure chimique du polymère. Cette technique est basée sur la coupe d'échantillons par une arête tranchante en diamant ou en verre. Pour la plupart des matériaux, la coupe se fait à la température ambiante et les coupes ultrafines sont collectées à la surface d'un liquide de récupération, en général de l'eau. Cependant dans le cas des polymères, il est impératif de

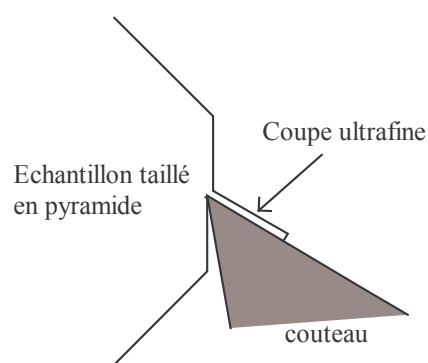


Figure II- 6 : principe de l'ultramicrotomie.

couper à une température de 10 à 20°C inférieure à la température de transition vitreuse T_g pour assurer une rigidité suffisante. A l'exception de quelques composés (PS, PMMA, PET), l'échantillon et le couteau sont refroidis, ce qui interdit l'utilisation d'un liquide de récupération. Les coupes sont alors récupérées à sec à l'aide d'une goutte d'eau sucrée, déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous qui permet un maintien mécanique de la coupe (l'analyse se fait alors dans un trou) puis rincées soigneusement à l'eau distillée. Notons toutefois que les coupes de polymère composite seront déposées sur une grille de cuivre sans film de carbone à trous car celui-ci pourrait nous gêner dans l'obtention d'un contraste.

L'épaisseur des coupes ainsi obtenues est plus difficilement contrôlable à froid qu'à température ambiante, car l'échantillon a tendance à se rétracter sous le couteau. L'avance du couteau a toujours été fixée à 20 nm afin d'obtenir des coupes de l'ordre de 50 nm d'épaisseur. Cependant, dans le cas des polyoléfines (PE bd, PE hd et PP), les coupes obtenues ont toujours été trop épaisses. La dissolution dans un solvant a été préférée dans ce cas, ainsi que dans le cas d'échantillons sous forme de poudres (PVDF), ou trop mous (PB). La méthode employée et les conditions expérimentales pour chaque polymère sont résumées en Tableau II- 1.

Polymère	méthode	solvant	température	couteau	avance (nm)	vitesse de coupe (mm.s ⁻¹)
PS	ultramicrotomie		ambiante	verre	50	3
PMMA	ultramicrotomie		ambiante	diamant	50	1.5
PET	ultramicrotomie		ambiante	diamant	50	1.5
PE hd	dissolution	o-xylène	70 °C			
PE bd	dissolution	o-xylène	70 °C			
PP	dissolution	o-xylène	100 °C			
PB	dissolution	chloroforme	ambiante			
PVDF	dissolution	diméthyl-formamide	100 °C			
PS choc	ultramicrotomie		-80 °C	verre	20	1.5
composite PS/PB/PMA	ultramicrotomie		-80 °C	diamant	20	1.5

Tableau II- 1 : préparation des échantillons polymériques pour l'observation en TEM/EELS.

3 Traitement des résultats.

3.1 Propriétés diélectriques.

La partie des pertes faibles du spectre correspond à l'excitation des électrons situés sur les couches externes des atomes du matériau, qui peuvent être modélisés par des oscillateurs. Dans la modélisation la plus simple, on considère les oscillateurs indépendants (modèle dit du « gaz d'électrons libres », du « jellium »).

Le comportement du gaz d'électrons est alors décrit par la fonction diélectrique, puisque la traversée de l'échantillon par un électron incident (particule chargée) produit un champ électrique.

3.1.1 Modèle du jellium (électron quasi libre).

Le déplacement \vec{X} d'un électron quasi-libre (masse effective m) dû au champ électrique \vec{E} satisfait l'équation de mouvement: $m\ddot{\vec{x}} + m\Gamma\dot{\vec{x}} = -e\vec{E}$, où e est la charge de l'électron et Γ un amortissement dû à la présence d'autres atomes.

Pour un champ oscillant $\vec{E} = \vec{E} \cdot e^{-i\omega t}$ de fréquence ω , l'équation a pour solution :

$$\vec{x} = \frac{e\vec{E}}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$$

Ce déplacement induit une polarisation $\vec{P} = -en\vec{x} = \epsilon_0\chi\vec{E}$, où n le nombre d'électrons (sur les couches externes) par unité de volume, ϵ_0 la constante diélectrique du matériau et χ est la susceptibilité électronique.

La fonction diélectrique complexe ϵ est alors égale à :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \cdot \frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}$$

avec $\omega_p = \sqrt{ne^2/m\epsilon_0}$ fréquence de résonance.

D'autre part, on peut montrer en passant par le pouvoir d'arrêt [48] que la section efficace différentielle d'interaction $d^2\sigma/d\Omega dE$ par atome est reliée à $\text{Im}(-1/\epsilon)$, appelée fonction pertes d'énergie, par la relation :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \approx \frac{\text{Im}(-1/\epsilon)}{\pi^2 a_0 m v^2 n_a} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right)$$

avec a_0 le rayon de l'atome de Bohr, v la vitesse de l'électron et n_a nombre d'atomes par unité de volume dans le matériau. θ représente l'angle de diffusion et $\theta_E = E/\gamma m_0 v^2$ l'angle caractéristique de diffusion associé à la perte d'énergie E .

Il est préférable d'exprimer ϵ en fonction de $E_p = \hbar\omega_p$ (énergie du plasmon) et $\Delta E_p = \hbar\Gamma$ (largeur à mi-hauteur du plasmon) :

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(E)}\right) = \frac{E(\Delta E_p)E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E\Delta E_p)^2}$$

Bien qu'étant un modèle simplifié, le calcul en électrons libres donne d'assez bons résultats (E_p , ΔE_p) pour des composés de pertes faibles simples (i.e. un seul plasmon) comme Si ou Ga [49]. Pour beaucoup de solides, l'énergie du plasmon principal est assez bien décrite, même avec $m=m_0$ [50]. Cependant dans de nombreux composés, le spectre de plasmons est plus compliqué (plusieurs plasmons, présence éventuelle de transitions inter-bandes). L'approximation de l'électron quasi-libre n'est alors plus valide.

3.1.2 Généralisation.

Considérons alors un échantillon infiniment fin : les interactions multiples sont négligeables ; le spectre $J^1(E)$ alors obtenu est alors égal au spectre SSD (« Single-Scattering Distribution ») $S(E)$:

$$J^1(E) \approx S(E) = I_0 n_a t \frac{d\sigma}{dE} + I_0 \frac{dP_s}{dE}$$

où I_0 représente l'aire sous le pic sans perte, t l'épaisseur de l'échantillon, $\frac{d\sigma}{dE}$ la section efficace différentielle d'interaction et $\frac{dP_s}{dE}$ la contribution de la surface, négligée par la suite. Pour de très fins échantillons, il convient cependant de la prendre en compte [51]. Les coupes polymériques obtenues par ultramicrotomie étant d'épaisseur proche de 50 nm, la contribution de surface $\frac{dP_s}{dE}$ pourra être négligée dans notre cas.

Le spectre est alors directement relié à la fonction pertes d'énergie :

$$\begin{aligned}
 J^1(E) \approx S(E) &= \frac{2I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(E)} \right] \int_0^\beta \frac{\theta d\theta}{\theta^2 + \theta_E^2} \\
 &= \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(E)} \right] \operatorname{Ln} \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right]
 \end{aligned}$$

où β est le demi-angle de collection. Le terme $\operatorname{Ln}[1 + (\beta/\theta_E)^2]$ représente alors une correction due au fait que tous les électrons ne sont pas détectés par le spectromètre (présence d'un diaphragme d'entrée limitant les angles de diffusion).

La fonction diélectrique $\epsilon(E)$ est alors obtenue par la transformation de Kramers-

Kronig:

$$\operatorname{Re} \left[\frac{1}{\epsilon(E)} \right] = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(E')} \right] \frac{E' dE'}{E'^2 - E^2}$$

puis :

$$\begin{cases} \epsilon_1(E) = \frac{\operatorname{Re}[1/\epsilon(E)]}{\operatorname{Re}^2[1/\epsilon(E)] + \operatorname{Im}^2[-1/\epsilon(E)]} \\ \epsilon_2(E) = \frac{\operatorname{Im}[-1/\epsilon(E)]}{\operatorname{Re}^2[1/\epsilon(E)] + \operatorname{Im}^2[-1/\epsilon(E)]} \end{cases}$$

Notons que :

- ✓ le spectre n'est relié à la fonction diélectrique que si les interactions multiples sont négligeables. En pratique, tout spectre sera déconvolué de manière à revenir à un échantillon idéalement mince. De même, il est implicitement supposé que l'instrumentation n'influe pas sur le spectre, i.e. que la résolution instrumentale est inférieure à la largeur à mi-hauteur des plasmons. Dans le cas des polymères (des isolants en règle générale), cette hypothèse est largement vérifiée, le pic de plasmons étant très large.
- ✓ cette formulation de la transformation de Kramers-Kronig est uniquement valable pour les matériaux isotropes [52].
- ✓ pour que le calcul de la fonction diélectrique ϵ soit précis; les valeurs de t et β doivent être parfaitement connues. Une mesure de l'épaisseur t avec une grande précision est très difficile car les libres parcours moyens dans un polymère sont mal connus. J'ai alors utilisé des expressions approchées, avec correction provenant de l'existence de différents diaphragmes dans le microscope (voir Annexe 2).

Le cas échéant, il existe une autre manière de calibrer $\operatorname{Im}(-1/\epsilon)$, en utilisant l'optique (« Kramers-Kronig sum rule »)[17] :

$$1 - \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\epsilon(0)} \right] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(E)} \right] \cdot \frac{dE}{E}$$

avec : * $\operatorname{Re}[1/\epsilon(0)] \rightarrow 0$ pour un métal.

* $\text{Re}[1/\epsilon(0)] \approx 1/\epsilon_1(0)$ pour un isolant, où $\epsilon_1(0)$ est la constante diélectrique mesurée dans le visible.

Cette relation a été utilisée dans la mesure du possible pour vérifier les résultats obtenus par normalisation avec l'épaisseur. Cependant, les spectres ont été acquis à la température de l'azote liquide afin de minimiser les dégâts d'irradiation, mais le changement de température provoque une modification de la constante diélectrique, tabulée uniquement dans la littérature pour 25°C. De plus, pour en augmentant la dose électronique reçue par l'échantillon, la structure chimique du polymère et donc ses propriétés diélectriques sont modifiées, ce qui exclut l'utilisation de la normalisation par l'optique.

3.1.3 Dérivés de la fonction diélectrique.

A partir de la fonction diélectrique, de nombreux paramètres optiques sont accessibles. Les principaux paramètres calculables sont énoncés ci-dessous :

$$\checkmark \text{ indice optique (complexe) } \tilde{n} = n - ik : \begin{cases} n = \left[\frac{1}{2} \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1 \right] \right]^{1/2} \\ k = \left[\frac{1}{2} \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1 \right] \right]^{1/2} \end{cases}$$

$$\checkmark \text{ coefficient d'absorption } \mu \text{ (m}^{-1}\text{)} : \mu = \frac{2E}{\hbar c} k$$

$$\checkmark \text{ coefficient de réflexion } R : R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 - k^2}$$

✓ Le coefficient de transmission, T, ne peut pas être calculé seulement à partir du spectre EELS car il dépend de la géométrie de l'échantillon. Nous aurions pu tenir compte de l'épaisseur de la coupe ultramicrotomique, mais l'utilisation ultérieure aurait été limitée.

$$\checkmark \text{ résistivité électrique } \rho \text{ (}\Omega \cdot \text{m)} : \rho = \frac{E}{4\pi\hbar} \epsilon_2$$

✓ nombre d'électrons par atome (ou molécule) participant à l'excitation jusqu'à l'énergie E :

$$\begin{cases} N_{\text{eff}}[\text{Im}(-1/\epsilon)](E) = \frac{2\epsilon_0 m_0}{\pi \hbar^2 e^2 n_a} \int_0^E E' \cdot \text{Im}[-1/\epsilon(E')] \cdot dE' \\ N_{\text{eff}}[\epsilon_2](E) = \frac{2\epsilon_0 m_0}{\pi \hbar^2 e^2 n_a} \int_0^E E' \cdot \epsilon_2(E') \cdot dE' \end{cases}$$

On a toujours $N_{\text{eff}}[\text{Im}(-1/\epsilon)] \leq N_{\text{eff}}[\epsilon_2]$, les deux quantités convergeant vers la même valeur, correspondant au nombre d'électrons de valence par atome ou molécule (avant les seuils profonds) ou au nombre total d'électrons (après les seuils profonds). Notons toutefois que le premier plateau peut ne pas être atteint avant les seuils profonds.

3.1.4 Procédure expérimentale.

Le traitement d'un spectre de pertes faibles comprend les opérations suivantes :

1 correction par le bruit noir et le gain des photodiodes.

- 2 extrapolation du spectre vers les pertes d'énergie élevées grâce à une loi de puissance décroissante pour améliorer la précision des calculs suivants.
- 3 calcul de l'épaisseur massique et estimation du libre parcours moyen (avec correction due à la présence de diaphragmes, voir en annexe 2), de manière à avoir un ordre de grandeur de l'épaisseur absolue. A ce stade, il convient de vérifier que l'épaisseur est suffisante pour négliger la contribution de la surface.
- 4 correction par les interactions multiples (déconvolution Fourier-log avec symétrisation du pic sans perte) de manière à obtenir le spectre d'un échantillon idéalement mince.
- 5 normalisation de la fonction $\text{Im}(-1/\epsilon)$ en utilisant le calcul d'épaisseur précédent, avec correction due à la présence de diaphragmes.
- 6 calcul de la fonction diélectrique par transformation Kramers-Kronig.
- 7 calcul des paramètres dérivés de la fonction diélectrique.

Aucun programme de calcul de la fonction diélectrique prêt à l'utilisation n'étant disponible dans le commerce, j'ai utilisé le langage de programmation graphique Labview™ et les formules permettant de calculer la fonction diélectrique dans la littérature [48, 53] pour mettre au point un logiciel convivial de traitement des spectres EELS¹. Après chargement d'un spectre (en binaire, format par défaut du logiciel Gatan EL/P ou en ascii), l'utilisateur peut choisir son mode de travail :

- ✓ *low-loss* pour calculer la fonction diélectrique d'après les spectres de plasmons
- ✓ *quantification* pour quantifier relativement les spectres EELS, voir paragraphe 3.2.
- ✓ *ELNES* pour le traitement de la structure fine ELNES par soustraction du continuum d'ionisation, voir paragraphe 3.3.

La fenêtre principale du logiciel IPEELS est présentée en Figure II- 7. Pour une utilisation conviviale, tous les traitements sont accessibles d'après cette fenêtre par des boutons (absence de menus déroulants). De plus, toute la procédure de travail ci-dessus est incluse de manière à ce que l'utilisateur n'ait pas besoin de transférer les fichiers d'un programme à l'autre.

L'optimisation de la procédure de traitement de spectres a porté tout particulièrement sur le calcul de l'épaisseur, car ce paramètre influe de manière importante sur la normalisation de la fonction perte d'énergie $\text{Im}(-1/\epsilon)$ et donc sur le calcul de la fonction diélectrique. En particulier, le choix des paramètres de la loi de puissance décroissante (fonction extrapolation) sont choisis en temps réels par des curseurs, le fond étant systématiquement tracé de sorte que l'utilisateur puisse visualiser si l'ajustement est correct.

De plus, la déconvolution par les interactions multiples, en Fourier-log, fait apparaître un certain nombre d'artefacts dont l'élimination a été nécessaire. En particulier, le passage par les transformées de Fourier diminue le rapport signal sur bruit, ce qui a été contourné en introduisant un filtre passe-bas (élimination des très hautes fréquences responsables du bruit généré par les transformées de Fourier). De plus, l'extraction du pic sans perte par symétrisation provoque l'apparition d'un bruit localisé à basse perte d'énergie (typiquement entre 0 et 1 eV), ce qui a été éliminé en mettant à zéro toute valeur négative entre 0 et 4 eV. Par précaution, les valeurs positives sont gardées mais une précaution particulière doit être prise quant à leur interprétation.

¹ Une collaboration avec la société d'informatique SIS (*Soft Imaging System*) est en cours afin que les traitements développés dans le logiciel IPEELS soient intégrés dans le logiciel ESIVision équipant de nombreux microscopes.

Notons enfin que pour éviter toute division par zéro dans le calcul de la fonction diélectrique, chaque fois où l'intensité dans le spectre est nulle, le zéro a été remplacé par la valeur 1.

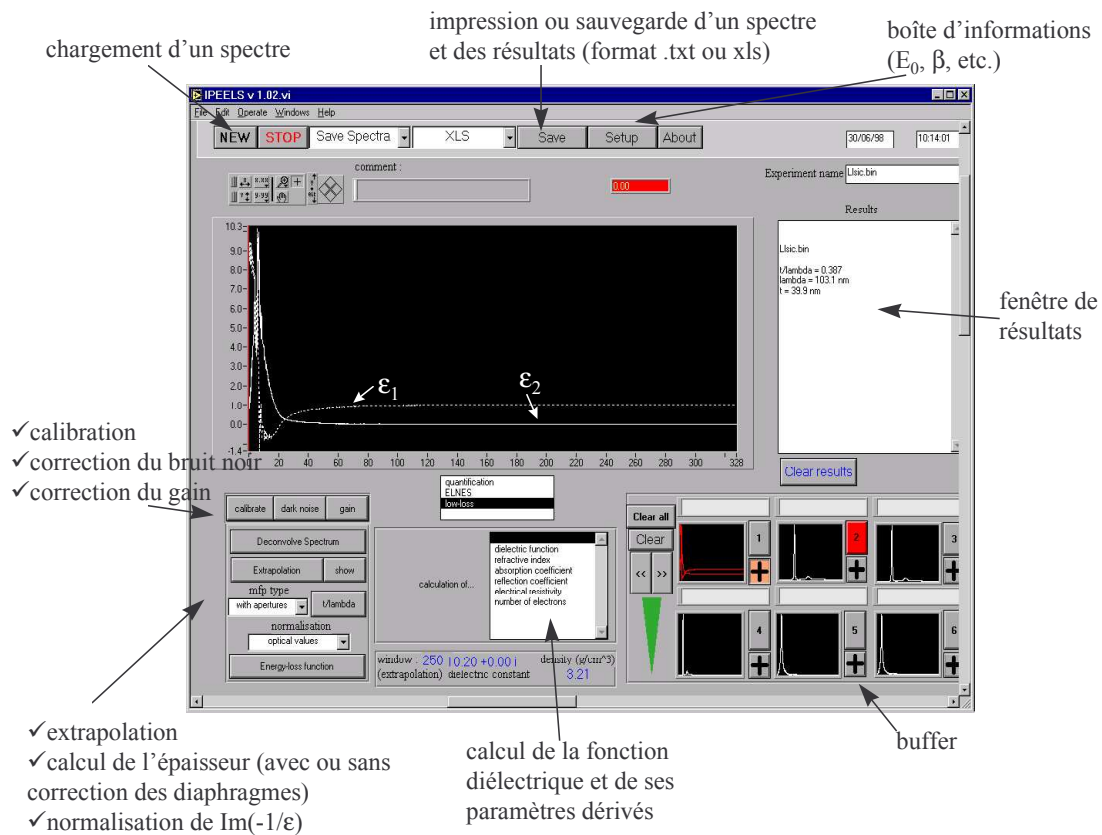


Figure II- 7 : fenêtre principale du logiciel IPEELS en mode de traitement des spectres de plasmons.

3.2 Quantification absolue / relative.

Les polymères usuels possèdent seulement des éléments très légers (carbone, hydrogène, oxygène), qui conduisent à l'apparition de seuils K sur le spectre EELS. La quantification des seuils K, en dent de scie, ne pose pas de problème particulier avec les calculs de sections efficaces type hydrogénoïde ou Hartree-Slater. J'ai de ce fait utilisé les fonctions courantes de quantification relative présentes dans le logiciel Gatan EL/P. Cependant, les problèmes rencontrés dans le logiciel Gatan EL/P lors de la définition du fond en loi de puissance (définition d'une fenêtre pour laquelle le fond ajusté reste acceptable pour l'extraction du seuil) m'ont conduit à intégrer cette fonction dans le logiciel IPEELS, où la définition du fond se fait en temps réel à l'aide de deux curseurs.

La procédure de traitement des spectres est alors la suivante :

- 1 correction par le bruit noir et le gain des photodiodes.
- 2 correction par les interactions multiples (déconvolution Fourier-ratio) de manière à obtenir le spectre d'un échantillon idéalement mince.
- 3 correction par la résolution expérimentale.
- 4 extraction des seuils par soustraction du fond en loi de puissance décroissante et intégration pour connaître le nombre de coups I_i sous chaque seuil.

- 5 calcul des sections efficaces d'ionisation σ_i avec le modèle hydrogénoïde (le seul inclus dans le logiciel IPEELS).
- 6 quantification relative par le rapport atomique $\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a}{I_b} \cdot \frac{\sigma_b}{\sigma_a}$

L'optimisation du calcul du fond sous le seuil a permis d'améliorer la précision de la quantification relative. En effet dans le cas du PMMA à dégradation négligeable (O/C théorique de 0.40), le rapport O/C a été mesuré sur plusieurs spectres, donnant la valeur moyenne 0.399 de avec un écart-type $\sigma_{n-1}=1.76 \cdot 10^{-2}$, ce qui équivaut dans ce cas à une précision de 2.5 %.

De plus, j'ai testé la possibilité de quantification absolue des échantillons polymériques pour avoir une estimation de la densité locale de l'échantillon. Pour cela, il convient d'enregistrer un spectre comprenant le pic sans perte et au moins l'un des seuils profonds, le seuil K du carbone dans le cas des polymères. La quantification absolue du seuil donne alors un nombre d'atomes par nm^2 , par la formule : $I_C(\beta, \Delta) \approx N_C I(\beta, \Delta) \sigma_C(\beta, \Delta)$ où $I_C(\beta, \Delta)$ est l'aire sous le seuil du carbone (enregistré avec un demi-angle de collection β), avec la fenêtre d'intégration Δ ; $\sigma_C(\beta, \Delta)$ est la section efficace d'ionisation du carbone ; N_C le nombre d'atomes de carbone par nm^2 et $I(\beta, \Delta)$ l'aire sous le pic sans perte et les plasmons avec la même fenêtre d'intégration Δ .

Les autres seuils sont quantifiés de manière relative par rapport au premier. Le tout donne des nombres d'atomes N_i par nm^2 ; l'estimation de l'épaisseur absolue de l'échantillon (voir paragraphe 3.1.4) et la connaissance de la structure chimique du polymère permettent ainsi de remonter à la densité.

Plusieurs mesures ont été effectuées sur un échantillon de PS ($\rho=1.03 \text{ g.cm}^{-3}$ mesurée par une autre méthode) avec une dégradation négligeable, et conduisent à une densité moyenne mesurée de 0.96 g.cm^{-3} avec un écart-type de $\sigma_{n-1}= 3.36 \cdot 10^{-2}$, i.e. à une précision de 7 %. De même, les densités d'autres polymères ont été mesurées d'après les spectres EELS, donnant par exemple $\rho=1.1 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le PMMA ($\rho_{\text{théorique}}=1.18 \text{ g.cm}^{-3}$). Les densités ont toujours été mesurées inférieures de 5 à 10 % à la valeur théorique. Cependant, trop peu de mesures ont été effectuées pour déterminer si cette tendance est une erreur systématique ou pas.

3.3 Extraction des liaisons chimiques².

3.3.1 Modélisation du continuum d'ionisation : choix de la fonction.

L'indexation de la structure fine ELNES en fonction des liaisons chimiques du polymère est possible sans extraction de la structure fine, mais dans ce cas, le signal peut être noyé dans le continuum d'ionisation et certains pics peuvent être invisibles à première vue. Différents modèles pour modéliser le continuum d'ionisation sont généralement utilisés, principalement en spectroscopie XANES. Ils sont basés sur des fonctions mathématiques

² K. Varlot, J.M. Martin, "Optimisation of ELNES processing using a four-parameter function. Application to SiC fibers", accepté dans *Surface and Interface Analysis*.

simples et rapidement calculables plutôt que sur des calculs de section efficace type hydrogénoïde ou Hartree-Slater, jugés trop coûteux en temps de calcul.

Les fonctions principalement utilisées sont :
la fonction arctangente [54, 18] :

$$I_{\text{step}} = I_m \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{E - E_k}{\gamma/2} \right], \quad \gamma \text{ étant la largeur à mi-hauteur du saut.}$$

la fonction erreur [18] :

$$I_{\text{step}} = \begin{cases} I_m \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{E - E_k}{\gamma/2\sqrt{\ln 2}} \right) \right] & \text{pour } E \geq E_k \\ I_m \left[\frac{-1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{E_k - E}{\gamma/2\sqrt{\ln 2}} \right) \right] & \text{pour } E \leq E_k \end{cases}$$

La Figure II- 8 montre une représentation de ces fonctions avec $E_k=285\text{eV}$, $I_m=100$ et $\gamma=1\text{eV}$. Elles sont éventuellement convoluées avec une loi de puissance décroissante pour modéliser la décroissance du signal pour les pertes élevées.

D'un point de vue physique, E_k représente le potentiel d'ionisation de l'atome excité. Les valeurs des potentiels d'ionisation sont mesurées par XPS et sont bien connues pour les gaz et les petites molécules [20]. Pour les gaz, la procédure d'extraction de la structure fine est alors simple, car :

le potentiel d'ionisation donne directement la valeur de E_k . Ceci n'est pas valable pour les molécules condensées, principalement à cause de différences de relaxation. Nous verrons en Partie III pour les calculs théoriques d'orbitales moléculaires les problèmes liés à l'estimation des potentiels d'ionisation pour les polymères.

il y a un seul potentiel d'ionisation par élément pour les molécules simples. Quand l'élément est présent sur plusieurs sites inéquivalents, plusieurs fonctions doivent être calculées, chacune référant à un site et un potentiel d'ionisation.

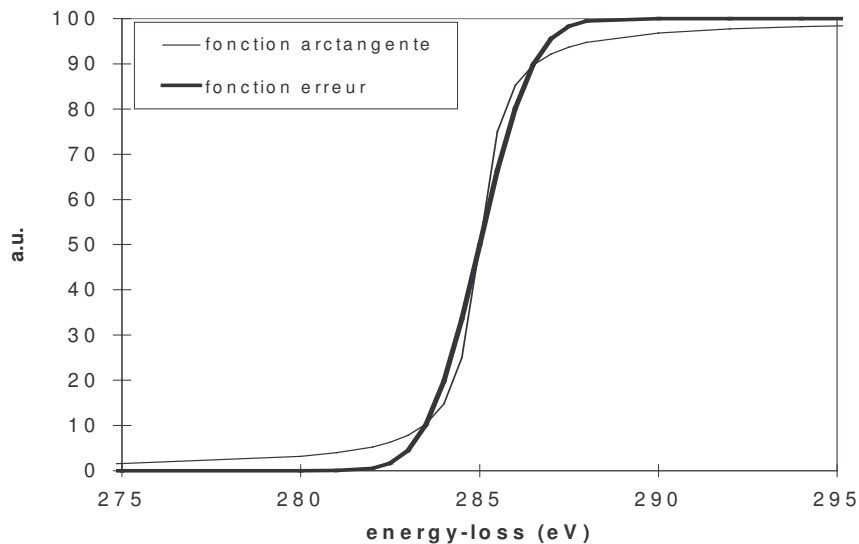


Figure II- 8 : fonctions arctangente (trait fin) et erreur (trait gras) calculées avec $E_k=285\text{ eV}$, $I_m=100$ et $\gamma=1\text{ eV}$. Pour pouvoir être ajustées correctement au spectre, elles devraient être convoluées par une loi de puissance décroissante. La valeur de E_k représente le potentiel d'ionisation de l'atome excité. Ces fonctions sont donc bien adaptées pour les gaz, molécules simples dont les potentiels d'ionisation sont bien connus [20] mais pas pour les solides.

Pour les solides, les différents potentiels d'ionisation ne sont pas connus avec précision. Ainsi, les fonctions ne peuvent pas être définies a priori. Il est donc préférable de

travailler directement à partir du spectre et de ne pas prendre en compte les potentiels d'ionisation comme points de départ. La fonction à utiliser doit donc remplir plusieurs conditions :

elle doit avoir un seuil plus ou moins abrupt, dépendant de la forme du seuil (K ou L). Cela signifie que la largeur de la fonction doit être ajustable comme pour les fonctions arctangente ou erreur.

pour les pertes élevées, elle doit être assimilable à une loi de puissance décroissante.

elle doit être égale à zéro avant le seuil considérée, contrairement à la fonction arctangente par exemple.

La fonction à quatre paramètres la plus simple est de la forme $I(E) = \exp\left(a \ln E + b + \frac{c}{E - E_0}\right)$, où E_0 représente une "énergie d'ionisation" et a, b, c sont trois paramètres à ajuster.

Il peut être utile d'exprimer a, b et c en fonction des coordonnées du maximum (E_m ; I_m):

$$I(E) = I_m \cdot \exp\left[-r \left(\ln \frac{E}{E_m} - \frac{E_m - E_0}{E_m} + \frac{(E_m - E_0)^2}{E_m(E - E_0)} \right)\right] \text{ pour } E \neq E_0$$

et $I(E)=0$ pour $E=E_0$.

Une fonction de ce type a déjà été utilisée par Tenailleau [55] pour soustraire le fond sous des seuils de basse énergie (Si-L_{2,3} par exemple) en modélisant le pic du plasmon. Je propose d'étendre l'utilisation de cette fonction à la modélisation du continuum d'ionisation pour l'extraction de la structure fine ELNES.

La fonction à quatre paramètres est représentée en Figure II- 9 dans le cas d'un seuil K ($E_0=284\text{eV}$; $E_m=292$) et d'un seuil L_{2,3} ($E_0=100\text{eV}$; $E_m=135\text{eV}$), avec des puissances r variables. La forme générale du seuil, en dent de scie pour le seuil K ou à maximum retardé pour le seuil L est bien pris en compte.

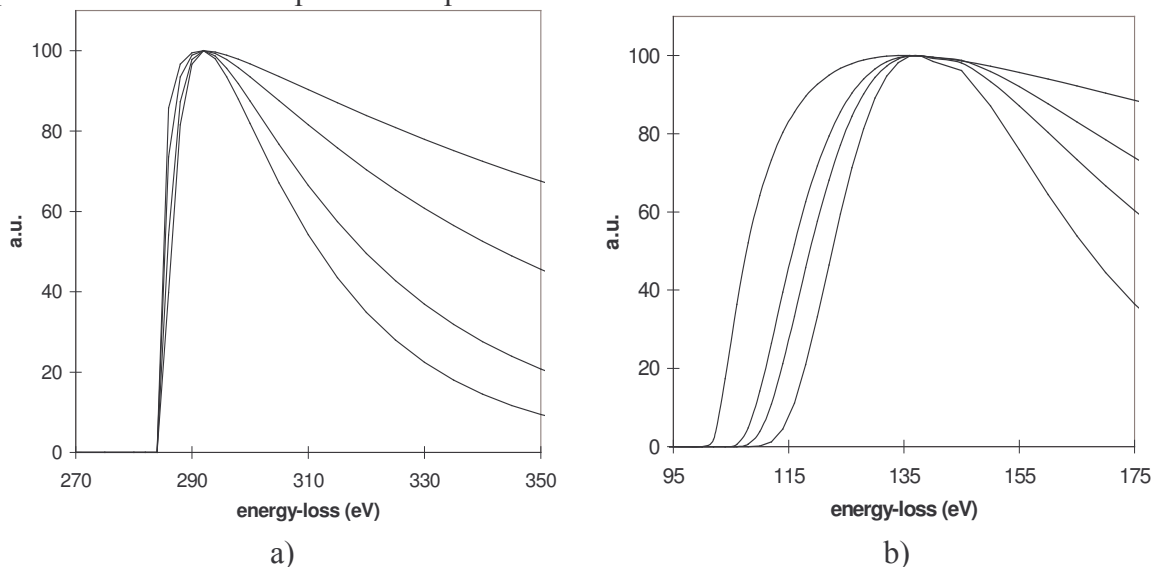


Figure II- 9 : représentation de la fonction à quatre paramètres $I(E)$ avec différentes puissances r , pour a) un seuil K ($E_0=284\text{eV}$; $E_m=292\text{eV}$; $I_m=100$) et b) un seuil L ($E_0=100\text{eV}$; $E_m=135\text{eV}$; $I_m=100$). La forme générale des seuils est respectée.

Une comparaison de la fonction arctangente (pointillés), de la fonction à quatre paramètres (trait fin) et d'une somme de trois fonctions erreurs (trait gras) est représentée en

Figure II- 10. La somme des fonctions erreur caractérise le continuum d'ionisation d'une molécule complexe, le méthyl métacrylate $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ comprenant trois carbones sur des sites inéquivalents, conduisant à trois potentiels d'ionisation différents : $\text{IP}=291.3\text{eV}$ pour l'excitation $\text{C}^*\text{H}_3\text{COOCH}_3$; $\text{IP}=292.55\text{eV}$ pour $\text{CH}_3\text{C}^*\text{OOCH}_3$ et $\text{IP}=294.85\text{eV}$ pour $\text{CH}_3\text{COOC}^*\text{H}_3$ [20]. Chaque carbone est supposé induire un continuum d'ionisation modélisé par une fonction erreur avec les paramètres suivants : $E_k=\text{IP}$, $\gamma=1\text{eV}$ and $I_m=100$. Les fonctions arctangente et à quatre paramètres ont alors été ajustées sur la somme des fonctions erreur.

De manière évidente, la fonction à quatre paramètres donne particulièrement dans la zone proche du seuil une bonne approximation de la somme des trois fonctions erreur, comparée à la fonction arctangente.

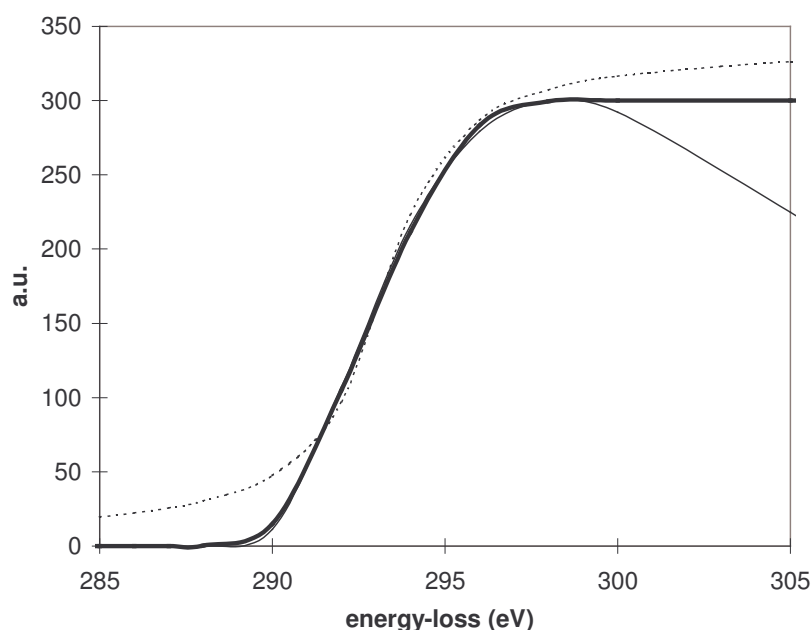


Figure II- 10 : comparaison des différentes fonctions utilisées pour modéliser le continuum d'ionisation de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ au seuil K du carbone : une somme de trois fonctions erreur (trait gras), chacune reliée à un site inéquivalent par $E_k(i)=\text{IP}(i)$, $\gamma(i)=1\text{eV}$ et $I_m(i)=100$; une fonction arctangente (pointillés) calculée avec $E_k=293.2\text{eV}$, $I_m=340$ et $\gamma=3\text{eV}$ et une fonction à quatre paramètres (trait fin) calculé avec $E_0=287.6\text{eV}$, $E_m=298.3\text{eV}$, $I_m=300$ et $r=-34.3$.

3.3.2 Procédure expérimentale.

Le traitement d'un spectre de pertes profondes (seuil K du carbone par exemple) comprend donc les opérations suivantes :

- 1 correction par le bruit noir et le gain des photodiodes.
- 2 correction par les interactions multiples (déconvolution Fourier-ratio) de manière à obtenir le spectre d'un échantillon idéalement mince.
- 3 correction par la résolution expérimentale.
- 4 extraction du seuil par soustraction du fond en loi de puissance décroissante.
- 5 extraction de la structure fine ELNES par modélisation du continuum d'ionisation en utilisant la fonction à quatre paramètres.
- 6 décomposition de la structure fine en gaussiennes. Cependant, les gaussiennes sont supposées être indépendantes les unes des autres. Les aires sous chaque gaussienne sont calculées mais ne représentent rien de physique car pour procéder à une quantification des liaisons chimiques, les sections efficaces de chaque transitions devraient être calculées. Aucune expression de ces sections efficaces n'est pour l'instant disponible dans la littérature.

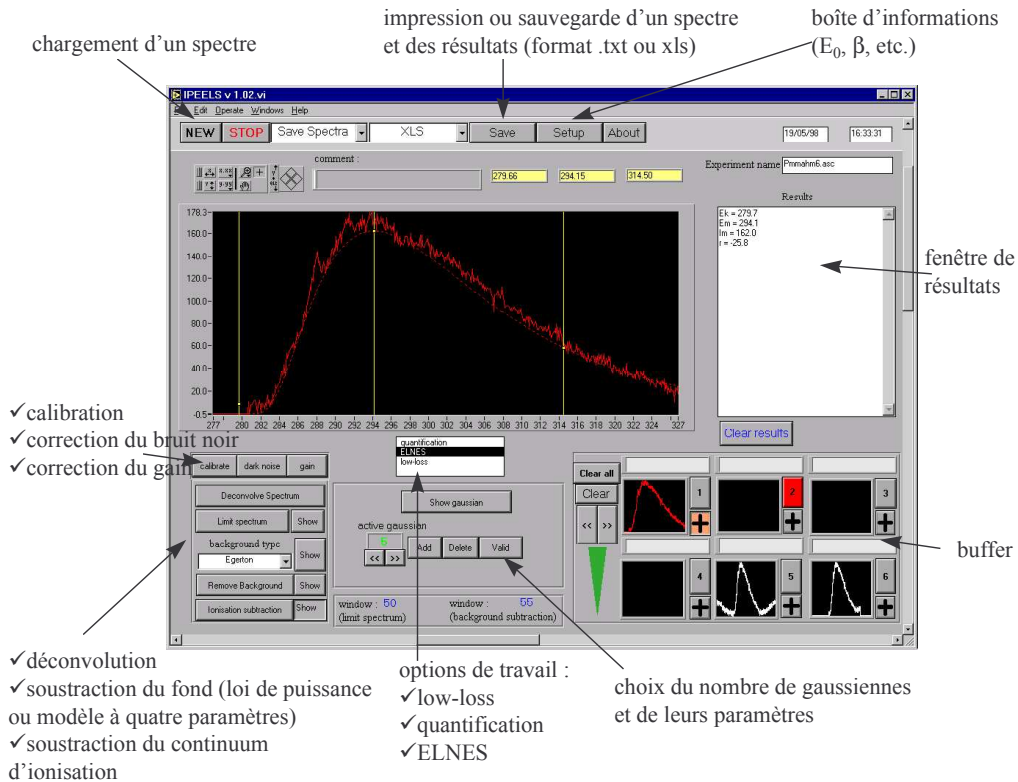


Figure II- 11 : fenêtre principale du logiciel IPEELS en mode de traitement de la structure fine ELNES.

La procédure de traitement de la structure fine ELNES a été incorporée dans le logiciel IPEELS (voir paragraphe 3.1.4). De même que pour la fonction d'extrapolation, l'ajustement des fonctions de soustraction de fond (extraction du seuil ou soustraction du continuum d'ionisation) est fait graphiquement à partir de curseurs, voir Figure II- 11, le fond étant calculé et dessiné en permanence.

De même, la décomposition en gaussienne se fait graphiquement à l'aide de deux curseurs permettant de définir l'énergie et la largeur à mi-hauteur de chaque gaussienne (le nombre de gaussiennes est choisi par l'utilisateur et peut être modifié à tout moment) ; les paramètres des gaussiennes sont affichés constamment dans la fenêtre de résultats. L'ajustement est alors facilité par le calcul du χ^2 . Par choix, la décomposition en gaussiennes n'est pas automatique.

De plus, l'aire relative de chaque gaussienne est calculée par rapport à la somme des aires des gaussiennes. Ceci ne fournit pas une quantification des liaisons. En effet, il faudrait faire intervenir les sections efficaces de transition vers chaque orbitale anti-liante, ce qui n'est pas connu théoriquement. Cependant, les variations des aires relatives de chaque pic en fonction de l'irradiation nous donne une indication sur l'évolution des liaisons dans le polymère (augmentation, diminution). Cela suppose que les sections efficaces de transition restent inchangées au cours de l'irradiation ; en première approximation, cette hypothèse peut être considérée comme justifiée. Cependant, nous verrons dans quelques cas (PS, PET) qu'une modification brusque de l'aire relative des pics, accompagnée d'un changement dans l'énergie ou dans la largeur à mi-hauteur, et qui ne peut pas être justifiée à partir du processus de dégradation, pourra être expliquée par un changement profond de l'environnement de la liaison et donc une modification sensible des sections efficaces de transition.

PARTIE III : RECONNAISSANCE DES POLYMERES ET IDENTIFICATION DES LIAISONS CHIMIQUES PAR EELS AU NIVEAU SUB-MICROMETRIQUE.

Dans cette partie, nous allons voir, par ordre de complexité de la molécule, que chaque polymère possède une signature propre en EELS, autant du point de vue du spectre initial que du point de vue de son évolution au cours de la dégradation. Pour cela, chaque pic de la structure fine EELS sera indexé, dans un premier temps de manière intuitive à partir de composés connus de formule voisine, puis grâce à des calculs d'orbitale moléculaire pour valider et affiner l'indexation.

PARTIE III : RECONNAISSANCE DES POLYMERES ET IDENTIFICATION DES LIAISONS CHIMIQUES PAR EELS AU NIVEAU SUB-MICROMETRIQUE.

1 Spectres EELS et interprétation intuitive.

1.1 Les polyoléfines : PE haute densité, PE basse densité, PP.

Les polyoléfines sont les polymères les plus simples en partant du carbone, puisqu'ils ne sont composés que de chaînes carbonées saturées. Ce sont les polymères les plus couramment utilisés dans l'industrie, l'intérêt de les étudier en TEM/EELS est donc indéniable. Cependant, connus pour faire partie des polymères les plus sensibles au faisceau d'électrons, peu d'informations sont disponibles sur les polyoléfines dans la littérature.

1.1.1 Caractéristiques attendues.

D'après des résultats XANES concernant le polyéthylène (de densité inconnue) [18], le seuil K du carbone est dominé par trois pics, aux alentours de 288 ; 292 et 302 eV, correspondant respectivement à une résonance $\sigma^*(C-H)$, et à deux résonances $\sigma^*(C-C)$, la deuxième provenant de la levée de dégénérescence de la liaison $\sigma^*(C-C)$ due à la polymérisation. Théoriquement, d'autres pics $\sigma^*(C-C)$ devraient être observés à des énergies supérieures, mais ils seraient situés dans la partie décroissante du seuil C-K et auraient de plus une largeur à mi-hauteur élevée, ce qui rend très difficile leur détection. En effet, la largeur à mi-hauteur d'un pic de la structure fine est directement lié à la durée de vie de l'état excité quasi-lié. Comme la probabilité de désexcitation vers des états "libres" augmente avec l'énergie de l'orbitale σ^* (diminution du temps de vie), leur largeur à mi-hauteur augmente de même, selon la deuxième relation d'incertitude de Heisenberg : $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$.

Au niveau du spectre EELS, aucune structure fine particulière n'est attendue au niveau des plasmons. Seules l'énergie et la largeur à mi-hauteur du plasmon principal diffèrent légèrement. Cette partie du spectre étant peu sensible à de fines modifications dans la structure chimique du polymère, aucune différenciation des polyoléfines n'est attendue dans la zone des plasmons. La Figure III- 1 montre les fonctions diélectriques calculées à partir des spectres EELS des polyoléfines, en utilisant les densités théoriques des polyoléfines de la littérature [1]. Il est important de remarquer que la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique ne devient jamais négative, ce qui selon un critère classique ($\epsilon_1=0$ et ϵ_2 est minimum) signifierait que le comportement des électrons n'est jamais collectif. Cependant, il convient rigoureusement de tenir compte des transitions inter-bandes. Deux critères peuvent alors être utilisés pour des matériaux tels que les polymères :

✓ critère de Fano : si $\text{Im}(-1/\epsilon) \ll \pi$, les excitations collectives peuvent être considérées comme négligeables.

✓ critère de Ehrenreich et Philipp : une excitation peut être considérée comme collective si autour du pic, les inégalités suivantes sont vérifiées.

$$\frac{d\epsilon_1}{dE} > 0 \quad ; \quad \frac{d\epsilon_2}{dE} < 0 \quad ; \quad \left| \frac{E}{\epsilon_1} \cdot \frac{d\epsilon_1}{dE} \right| > 1 \quad \text{et} \quad \left| \frac{E}{\epsilon_2} \cdot \frac{d\epsilon_2}{dE} \right| > 1$$

Seule une légère différenciation du PE basse densité est visible au niveau de la constante diélectrique. Cette différence n'est pas jugée significative, mais est attribuée plutôt à un début de dégâts d'irradiation se manifestant par l'apparition d'un léger pic vers 3 eV (excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ de doubles liaisons éthyléniques [56]). La formation de doubles liaisons et l'apparition de pics à basse perte d'énergie au cours de l'irradiation par le faisceau électronique seront mises en évidence dans la partie 1.1.3.

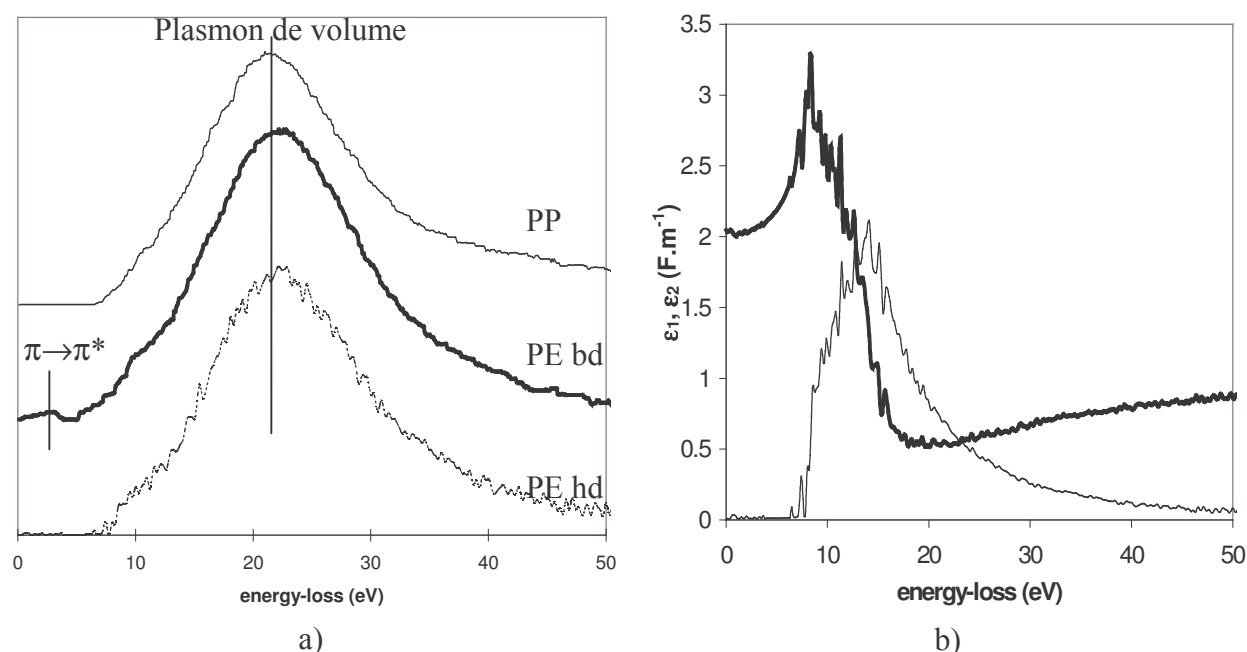


Figure III- 1 : a) spectres déconvolués en épaisseur au niveau des plasmons du PE hd (pointillés) et du PE bd (trait gras) et le PP et b) fonction diélectrique typique d'une polyoléfine (PE hd) calculée à partir du spectre en a). Dose électronique reçue par chaque échantillon : de l'ordre de 10 C.m^{-2} . Taille de sonde : 100 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal.

Notons la valeur de la constante diélectrique des polyoléfines, de l'ordre de 2.1 F.m^{-1} au lieu de 2.3 (valeur théorique donnée dans la littérature). La différence, de 15%, peut être attribuée à deux phénomènes :

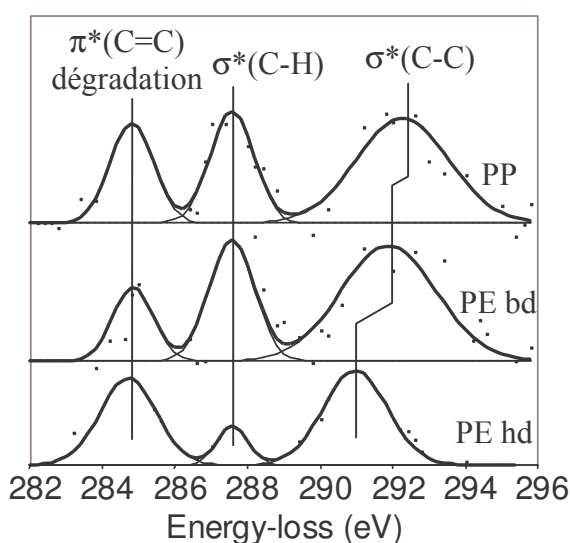
- ✓ la normalisation de la fonction pertes d'énergie $\text{Im}(-1/\epsilon)$ est faite en fonction de l'épaisseur absolue de l'échantillon. Or ceci implique une estimation du libre parcours moyen, puisque seule l'épaisseur massique peut être mesurée par le spectre EELS.
- ✓ les valeurs données dans la littérature se réfèrent à des mesures effectuées à la température ambiante. Une modification de la constante diélectrique en fonction de la température de l'échantillon n'est pas exclue. Nous verrons cependant en Partie IV que la hausse de température sous faisceau peut être considérée comme négligeable dans nos conditions expérimentales, ce qui élimine cette hypothèse.

1.1.2 Différenciation des polyoléfines : la liaison $\sigma^*(\text{C-C})$.

Sur le seuil K du carbone à 284 eV, les deux premiers pics de la structure fine ELNES doivent être détectés. Le troisième pic, proche de 302 eV, ne sera pas pris en compte puisque contrairement aux spectres XANES, les spectres EELS sont à ce niveau dominés par les

interactions multiples de type "une excitation de cœur + un plasmon", interactions imposant une déconvolution du spectre C-K par le spectre des plasmons. Cette transformation génère une incertitude, car étant donné que le polymère se dégrade et perd de l'épaisseur, il est peu probable d'acquérir un spectre des plasmons représentatif de l'épaisseur initiale du polymère.

Les spectres EELS expérimentaux, représentés en Figure III- 2, sont conformes aux attentes énoncées d'après la littérature, puisqu'ils sont dominés par des pics d'énergies proches de 288 et 292 eV. Un autre est de plus détecté, à 284.8 eV, mais il sera négligé dans l'indexation suivante puisqu'attribué à de la dégradation (voir paragraphe 1.1.3). Notons cependant que la section efficace de la transition $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ semble très importante, bien plus que celle de la transition $1s \rightarrow \sigma^*(C-H)$ par exemple, ce qui fait qu'un pic à 284.8 eV peut être aisément détecté même au tout début de la dégradation alors que peu de doubles liaisons $C=C$ ont été formées.



Polymère	$\pi^*(C=C)$	$\sigma^*(C-H)$	$\sigma^*(C-C)$
PP	E : 284.8 eV FWHM : 1.4 eV	E : 287.6 eV FWHM : 1.4 eV	E : 292.3 eV FWHM : 3.0 eV
PE bd	E : 284.8 eV FWHM : 1.3 eV	E : 287.6 eV FWHM : 1.4 eV	E : 291.9 eV FWHM : 3.1 eV
PE hd	E : 284.8 eV FWHM : 1.8 eV	E : 287.7 eV FWHM : 1.0 eV	E : 291.1 eV FWHM : 2.1 eV

Figure III- 2 : spectre EELS et caractéristiques de la structure fine ELNES au seuil K du carbone, pour différents polyoléfines par ordre croissant du nombre de ramifications : le PE haute densité (PE hd), le PE basse densité (PE bd) et le PP. Le premier pic de la structure fine, attribué à la transition $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ caractéristique de la dégradation, sera négligé. Les autres pics sont respectivement attribués à des excitations de type $\sigma^*(C-H)$ et $\sigma^*(C-C)$. Seul le pic $\sigma^*(C-C)$ possède

des caractéristiques permettant de différencier ces polymères. Dose électronique reçue par chaque échantillon: de l'ordre de $10^7\ C.m^{-2}$. Taille de sonde : 2.4 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal.

Le résultat le plus remarquable concerne la transition $C\ 1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$, dont l'énergie varie sensiblement en fonction du type de polyoléfine. Les spectres ayant été enregistrés avec une résolution en énergie équivalente (environ 1 eV FWHM mesuré sur le pic sans pertes) et un pas en énergie constant (0.1 eV par canal), l'erreur intrinsèque de mesure concernant l'énergie absolue du maximum des pics demeure de l'ordre de $\pm 0.2\ eV$ et donc reste bien inférieure au déplacement du pic $\sigma^*(C-C)$. Ce décalage en énergie semble donc représentatif du nombre de ramifications dans les polyoléfines : plus le polyoléfine est ramifié, plus l'énergie du pic $\sigma^*(C-C)$ est élevée.

Ceci, par la relation empirique reliant l'énergie du pic et la longueur de la liaison considérée [19], peut être partiellement traduit par une légère déformation de la molécule suite à l'encombrement d'une ramification, donnant une longueur moyenne de la liaison C-C légèrement plus importante dans le cas du PP que dans le cas du PE haute densité (molécule linéaire), le PE basse densité se situant entre les deux. D'après la relation empirique [19], la différence de longueur de la liaison C-C entre le PE haute densité et le PP serait de 0.022 Å! Nous verrons en paragraphe 3.1 que cette interprétation peut être en partie validée par des calculs théoriques d'optimisation de la géométrie de différentes molécules modélisant les polyoléfines.

1.1.3 La dégradation : un phénomène dont on ne peut s'affranchir.

La dégradation des polyoléfines est un phénomène incontournable et dont l'amplitude est mal connue car l'acquisition d'un spectre EELS au seuil du carbone est impossible sans une modification visible de la structure chimique du polymère. En effet, un pic à 284.8 eV, attribué à une transition $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ d'après le spectre du graphite, a toujours été détecté en TEM/EELS même aux doses les plus faibles, i.e. de l'ordre de 200C.m^{-2} avec une sonde de 100 nm. De même en spectroscopie XANES, une présence de doubles liaisons $C=C$ a été observée, mais a plutôt été interprétée par la présence d'une petite quantité d'hydrocarbures insaturés probablement en surface. L'hypothèse de produits de dégradation ne peut cependant pas être écartée. Or si l'on considère que les dégâts d'irradiation sont environ 1000 fois moins importants en XANES du fait de l'absence d'excitation des plasmons, peu d'espoirs sont permis pour acquérir un spectre EELS sans aucune dégradation!

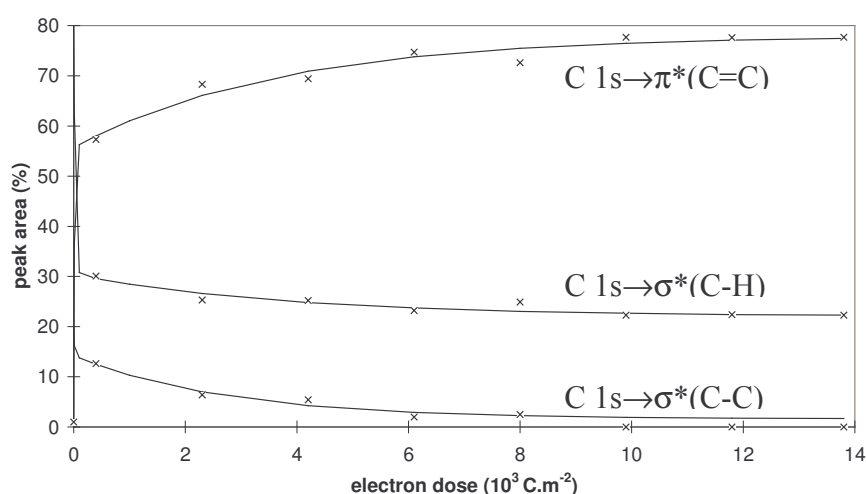


Figure III- 3 : Evolution des liaisons chimiques dans le PP. Le pourcentage correspond à l'aire du pic ELNES normalisée à la somme des aires, de manière à s'affranchir des conditions expérimentales, mais il ne correspond pas à une quantification des liaisons. Les valeurs expérimentales (en points) ont été ajustées par une courbe modélisant la dégradation, choisie comme une somme de deux exponentielles : l'une, rapidement décroissante et

n'ayant pas pu être observée, correspond à la modification directe de la liaison par les électrons incidents tandis que l'autre, plus lentement décroissante, peut être reliée à une réorganisation des liaisons le long de la chaîne. Taille de sonde : 100 nm.

La présence du pic $\pi^*(C=C)$, dû à une déshydrogénation du polymère après ionisation, s'accompagne d'une diminution, voire à une disparition des pics $\sigma^*(C-H)$ et $\sigma^*(C-C)$, voir Figure III- 3. Les pourcentages de chaque liaison, pris égaux à l'aire du pic ELNES normalisée par la somme des aires après soustraction du continuum d'ionisation, ont été ajustés par une courbe modélisant la dégradation, choisie comme une somme de deux exponentielles :

$$f(d) = 1 - [A_1 e^{-r_1 d} + A_2 e^{-r_2 d}]$$

où d représente la dose électronique reçue par l'échantillon (en C.m^{-2}), $\{A_1 ; r_1\}$ et $\{A_2 ; r_2\}$ sont les coefficients des exponentielles et 1 la limite vers laquelle tend la courbe à l'infini.

- ✓ la première exponentielle est rapidement décroissante et n'a pas pu être observée expérimentalement. Ses coefficients ont donc été déterminés par rapport au premier point d'observation (environ 200C.m^{-2}) et le point initial fixé arbitrairement à 80% de liaisons $C-C$ et 20% de liaisons $C-H$. Elle correspond à la modification directe de la structure chimique du polymère par les électrons incidents.
- ✓ la deuxième exponentielle, plus lentement décroissante, a pu être ajustée aux observations. Du point de vue du processus de dégradation, elle est sans doute reliée à une réorganisation

des liaisons le long de la chaîne de manière à former des doubles liaisons C=C conjuguées, ce qui stabilise la structure de polymère sous faisceau électronique en délocalisant l'excitation.

Ceci est cohérent avec les résultats concernant l'efficacité du marquage en fonction de l'irradiation [34, 35] et avec les analyses en spectroscopie IR d'échantillons irradiés [24].

L'évolution des liaisons est sensible au type de ramifications dans les polyoléfinés, voir Figure III- 4. En effet, si l'on considère l'évolution de la liaison $\pi^*(C=C)$, qui est la plus prononcée et la moins touchée par les erreurs créées lors du traitement du spectre (déconvolution par les interactions multiples ; soustraction du continuum d'ionisation), les courbes ajustées aux valeurs expérimentales montrent une légère différence de comportement du PP, pour lequel la dégradation est sensiblement plus rapide. En revanche, les PE basse et haute densités ne peuvent pas être différenciés. Ceci peut être expliqué par une réorganisation des doubles liaisons formées plus rapides dans le cas du PP, certainement dû à la présence des groupements méthyles qui permettent une résonance.

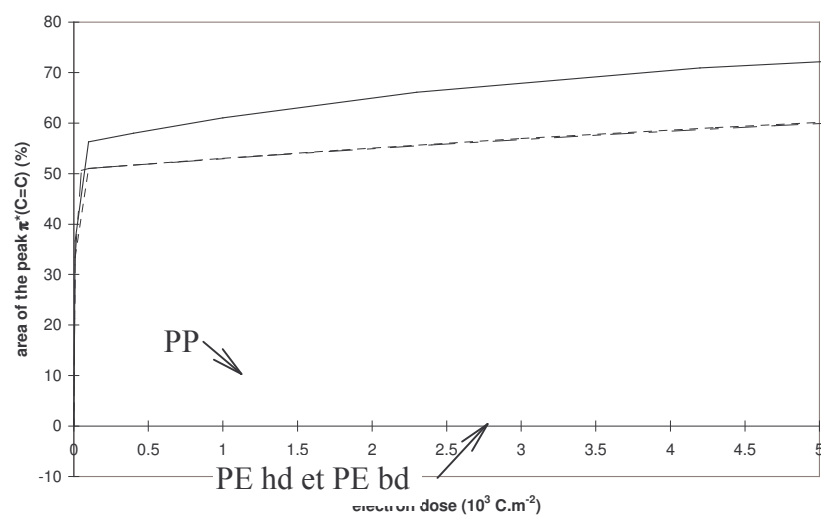
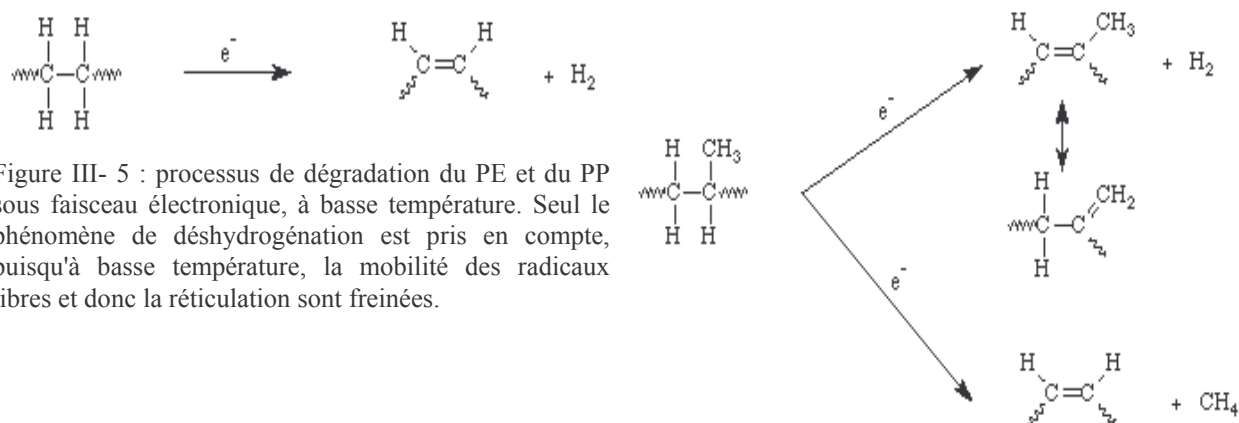


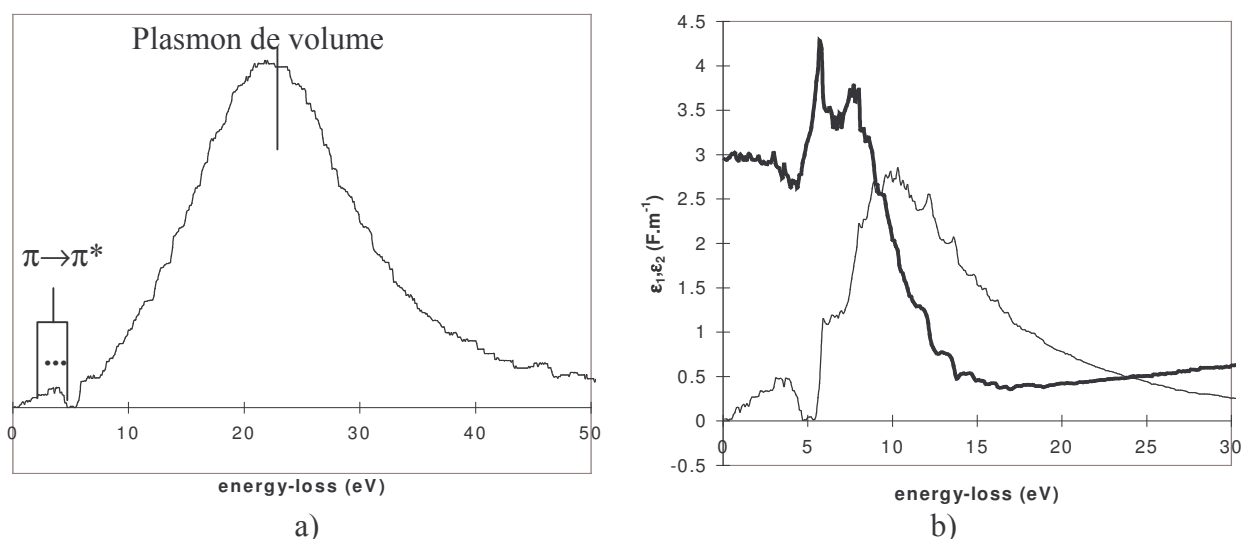
Figure III- 4 : comparaison des évolutions du pic attribué à la transition $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ pour le PE haute densité, le PE basse densité et le PP. La principale différence réside dans le coefficient r_2 , correspondant à la vitesse de réorganisation des doubles liaisons le long de la chaîne carbonée : les deux PE se comportent de manière identique, tandis que la réorganisation dans le PP est légèrement plus rapide, certainement due à la présence des groupements méthyles.

Polymère	1ère exponentielle	2ème exponentielle	limite
PE hd	$A_1=50.8$ $r_1=107$	$A_2=24.2$ $r_2=0.098$	$l=75\%$
PE bd	$A_1=55.7$ $r_1=107$	$A_2=24.2$ $r_2=0.095$	$l=75\%$
PP	$A_1=55.7$ $r_1=107$	$A_2=22.2$ $r_2=0.275$	$l=78\%$

Le processus de dégradation [31, 32] selon lequel les polyoléfinés se transforment en polyènes conjugués par déshydrogénation et éventuellement scission au niveau des groupes pendant (méthyles dans le cas du PP) est vérifié. Cependant, il est attendu d'après la littérature que le phénomène dominant, à savoir réticulation ou scission de chaîne, est dépendant de la température. L'analyse à la température de l'azote liquide, qui permet de réduire les dégâts d'irradiation en bloquant la mobilité des radicaux libres, inhibe la réticulation et nous a donc permis d'isoler la scission de chaîne. A la température ambiante, les deux phénomènes sont à prendre en compte.



De plus, le spectre EELS au niveau des plasmons permet de visualiser la conjugaison des doubles liaisons C=C au cours de la dégradation. En effet, des transitions de la bande de valence vers les orbitales π^* conjuguées donnent lieu à de faibles pics dont l'énergie dépend du nombre de liaisons C=C conjuguées [56]. En particulier, l'apparition de ces pics modifie sensiblement l'allure de la fonction diélectrique, principalement pour les faibles pertes d'énergie ($0 < \Delta E < 5\text{eV}$), c'est-à-dire pour les longueurs d'onde du visible, voir Figure III- 6.



1.2 Polymères à doubles liaisons C=C éthyléniques (PB) ou aromatiques (PS)³

Le PB et le PS ont un degré de complexité supérieur aux polyoléfines, puisqu'ils possèdent des doubles liaisons C=C, éthyléniques pour le PB et un cycle aromatique pour le PS.

³ K. Varlot, J.M. Martin, C. Quet, "Physical and chemical changes in polystyrene during electron irradiation using EELS in the TEM. Contribution of the dielectric function", *J. Microscopy*, 191,2 (1998), pp. 187-94.

1.2.1 Caractéristiques des doubles liaisons C=C.

La présence de doubles liaisons C=C dans le PS et le PB implique par rapport aux polyoléfines l'apparition d'un pic ELNES vers 284.8 eV (transition $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$), voir Figure III- 7. Malheureusement, l'incertitude sur les erreurs de mesure étant de l'ordre de ± 0.2 eV dans notre cas, la distinction en EELS entre les doubles liaisons éthyléniques et les aromatiques ne peut se faire même après soustraction du continuum d'ionisation et décomposition de la structure fine par des gaussiennes. La différence se fait cependant sur le pic $\sigma^*(C-C)$, divisé en deux dans le cas du PS. Le premier pic, à 291.1 eV, en correspondance avec celui du PB, peut être associé à des liaisons C-C simples provenant de la chaîne carbonée, tandis que le deuxième pic, à 293.2 eV, peut être associé aux liaisons C-C liées au cycle aromatique. Ceci sera corroboré par les résultats concernant la dégradation des molécules sous faisceau (paragraphe 1.2.2).

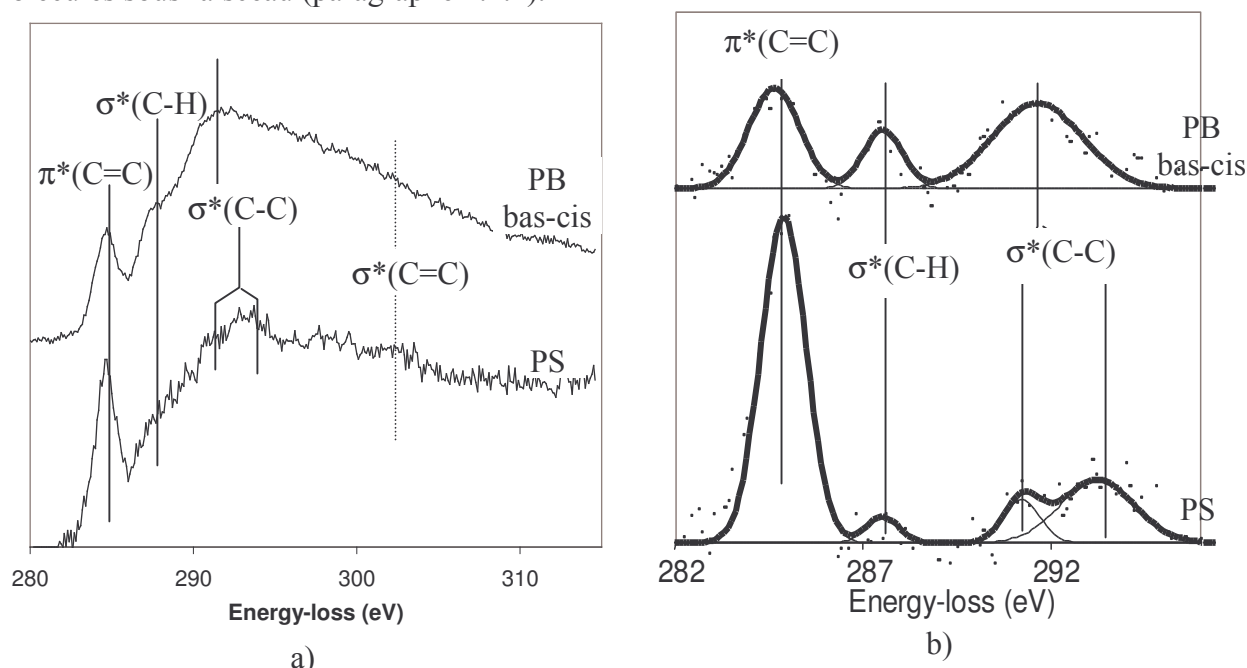


Figure III- 7 : a) spectres EELS au seuil K du carbone ; b) décomposition en gaussiennes de la structure fine ELNES et c) caractéristiques de la structure fine ELNES pour le PS et le PB bas-cis. Par rapport aux polyoléfines, il existe un pic à 284.8 eV relié à la transition $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$. De plus, l'orbitale $\sigma^*(C-C)$ est à l'origine de deux transitions pour le PS, à 291.1 et 293.2 eV, attribuées respectivement aux liaisons provenant de la chaîne carbonée et du cycle aromatique. Taille de sonde : 2.4 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal. Dose électronique reçue par chaque échantillon : de l'ordre de 10^7 $C.m^{-2}$.

Polymère	$\pi^*(C=C)$	$\sigma^*(C-H)$	$\sigma^*(C-C)$	
PS	E : 284.8 eV FWHM : 1.4 eV aire : 67.7 %	E : 287.4 eV FWHM : 1.0 eV aire : 3.9 %	E : 291.1 eV FWHM : 1.1 eV aire : 7.1 %	E : 293.2 eV FWHM : 2.3 eV aire : 21.4 %
PB (bas-cis)	E : 284.8 eV FWHM : 1.6 eV aire : 34.3 %	E : 287.7 eV FWHM : 1.2 eV aire : 15.0 %	E : 291.9 eV FWHM : 2.8 eV aire : 50.7 %	

De plus, après soustraction du continuum d'ionisation, l'intensité relative du pic $\pi^*(C=C)$ diffère selon le type de doubles liaisons C=C, le pic étant très intense dans le cas d'un cycle aromatique (ce sera aussi le cas du PET, voir paragraphe 1.3). Puisqu'aucune quantification du nombre de liaisons n'est encore possible pour l'instant par méconnaissance des sections efficaces de transition, on peut donc juste dire que l'excitation vers des orbitales du cycle aromatique semble avoir une section efficace élevée pour la transition C

$1s \rightarrow \pi^*(C=C)$, contrairement aux liaisons C-H par exemple, qui ne donnent toujours qu'un pic faible malgré le nombre important de liaisons (en général entre 5 et 15 % du signal de la structure fine alors que le nombre de liaisons C-H peut se monter à 66.7 % pour les polyoléfines).

La principale caractéristique du cycle aromatique, en plus du pic supplémentaire dans la structure fine du seuil K du carbone, est l'apparition d'un pic de plasmon localisé à 6.9 ± 0.2 eV, provenant de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. En effet, ce pic est visible dans le cas du PS mais pas du PB, voir Figure III- 8a. Par transformation de Kramers-Kronig, la présence du cycle aromatique, par l'intermédiaire du pic de plasmons $\pi \rightarrow \pi^*$, modifie profondément l'allure de la fonction diélectrique, voir Figure III- 8b.

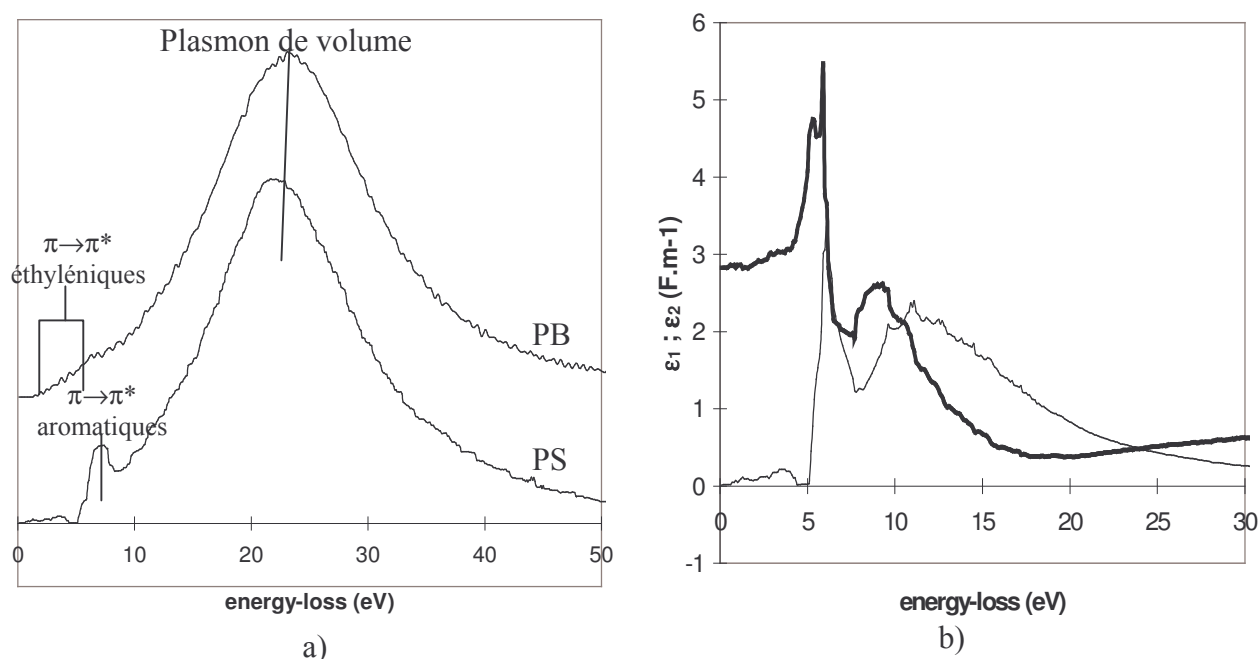


Figure III- 8 : a) spectres déconvolués par les interactions multiples du PS et du PB, montrant clairement le pic de plasmon $\pi \rightarrow \pi^*$ à 6.9 ± 0.2 eV caractéristique du cycle aromatique et b) fonction diélectrique du PS calculée à partir du spectre présenté en a). Une légère dégradation du cycle benzénique avec formation de doubles liaisons éthyléniques (pics $\pi \rightarrow \pi^*$ pour $\Delta E < 5$ eV) est visible. La dose électronique reçue est de l'ordre de 50 C.m^{-2} pour le PS comme pour le PB. Taille de sonde : 100 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal.

1.2.2 La dégradation : une méthode infaillible pour différencier PB et PS.

Sous faisceau électronique, le cycle aromatique du PS est détruit en donnant des doubles liaisons éthyléniques, comme en témoigne la disparition du pic à 6.9 eV et l'apparition d'autres d'énergie inférieure à 5 eV, voir Figure III- 9. La dose critique pour la destruction du cycle benzénique a été mesurée égale à 10^4 C.m⁻² pour une sonde de 100 nm, mais la présence de pics à très basse énergie ($\Delta E < 5$ eV) montre que dès le début de l'irradiation, quelques doubles liaisons éthyléniques sont créées. L'intensité relative de ces pics étant très faible comparée à celle du cycle benzénique, le PS peut être considéré comme quasiment non dégradé pour des doses inférieures à 10^4 C.m⁻².

Cependant, la destruction du cycle benzénique est peu visible sur le seuil K du carbone, puisque le pourcentage du signal provenant de l'excitation $C1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ ne décroît que de 10%, voir Figure III- 10a. Ceci s'accompagne toutefois d'une augmentation des liaisons simples C-C éthyléniques à 293.3 eV et d'une diminution des aromatiques à 291.1 eV, prouvant par là une réticulation du polymère. Un processus de dégradation du PS est proposé en Figure III- 12.

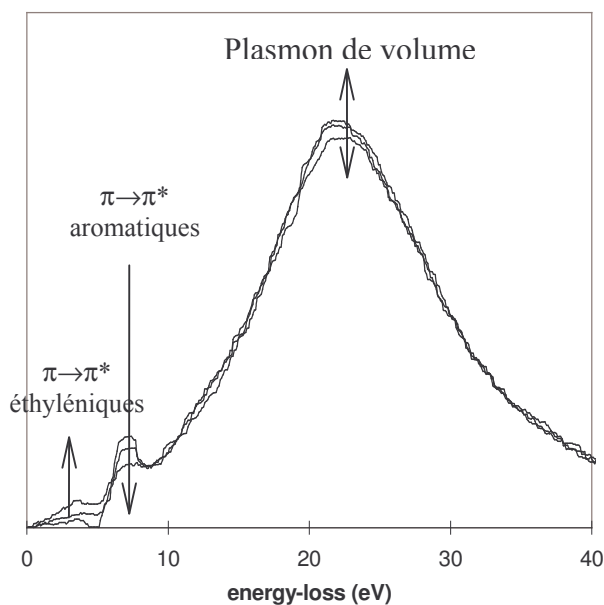


Figure III- 9 : spectres de plasmons du PS pour les doses de 50 C.m⁻² ; $5.4 \cdot 10^4$ C.m⁻² et $2.6 \cdot 10^5$ C.m⁻², montrant la destruction du cycle aromatique et l'apparition de doubles liaisons éthyléniques. Taille de sonde : 100 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal.

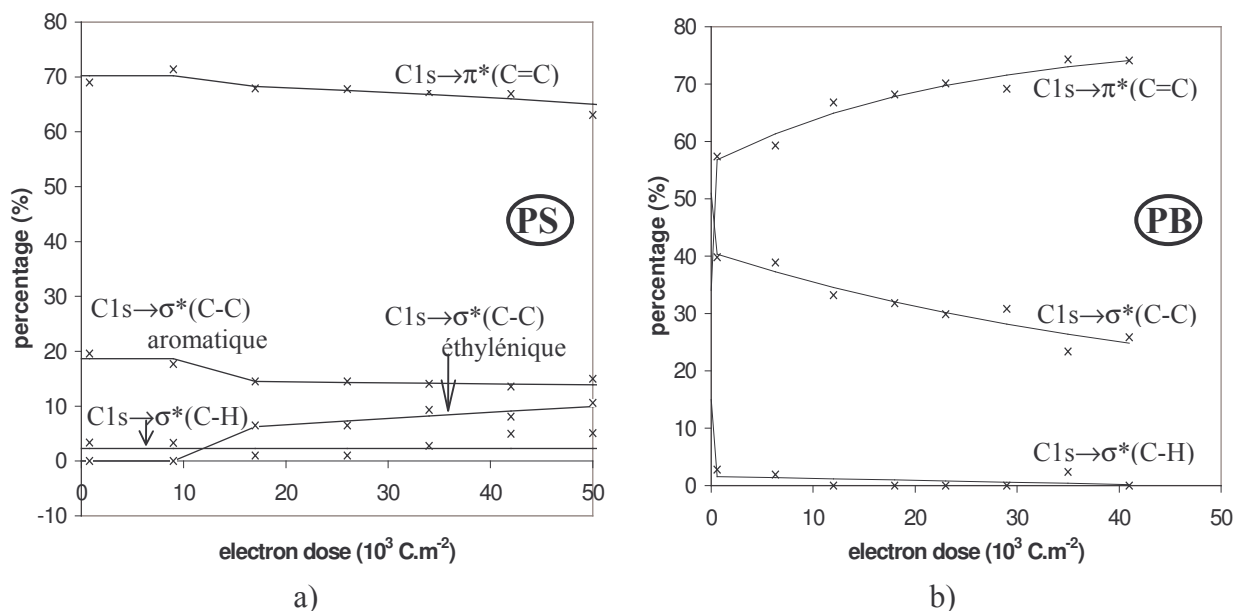


Figure III- 10 : Evolution des liaisons dans a) le PS et b) le PB, exprimées en pourcentage du pic associé par rapport au signal total. Au-delà d'une dose critique (10^4 C.m⁻²), le cycle benzénique du PS est détruit avec formation de simples et doubles liaisons CC éthyléniques. Au contraire, le PB se dégrade rapidement (dose critique de l'ordre de 10^3 C.m⁻²), avec formation de doubles liaisons C=C éthyléniques résultant d'une déshydrogénation. Les valeurs expérimentales, indiquées par des croix, sont ajustées par des sommes de deux exponentielles modélisant la dégradation. Taille de sonde : 100 nm.

De manière spectaculaire, la destruction du cycle benzénique se manifeste pour le PS par une profonde modification des propriétés diélectriques, notamment dans le visible et l'ultraviolet. Pour les calculs, la densité du PS a été supposée constante à 1.05 (valeur théorique) comme mesurée par quantification absolue du seuil K du carbone.

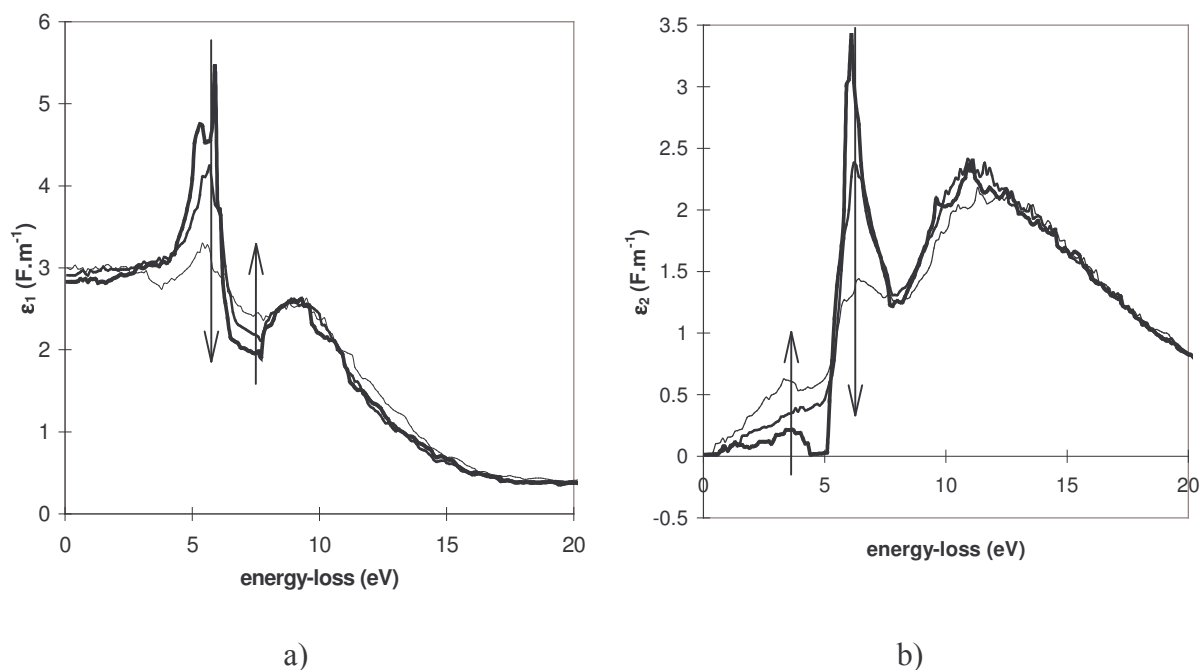


Figure III- 11 : a) partie réelle et b) partie imaginaire de la fonction diélectrique du PS pour les doses de: $50 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ (trait gras), $5.4 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ (trait normal) et $2.6 \cdot 10^5 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ (trait fin).

A l'opposé du PS, le processus de dégradation du PB suit le schéma classique de la dégradation des hydrocarbures non saturés, c'est-à-dire que le PB subit une déshydrogénation au niveau des carbones sp^3 , impliquant la formation de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, voir Figure III-10b et Figure III- 12. Les valeurs expérimentales, comme dans le cas des polyoléfines et du PS, ont été ajustées par des sommes de deux exponentielles modélisant la dégradation : l'une, rapidement décroissante, se réfère à la transformation directement induite par les électrons incidents, tandis que l'autre exponentielle peut être vue comme une réorganisation de la molécule suite à une excitation. Le pourcentage initial de chaque liaison du PB (extrapolation pour une dose nulle), a été choisi en accord avec les mesures faites avec le microscope JEOL 2010F (voir Partie IV) pourvu d'un canon à émission de champ bien que dans ce cas, une dégradation ne soit pas exclue.

Les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ sont alors directement conjuguées, ce qui donne une grande résistance du composé ainsi formé au faisceau électronique. La dose critique de dégradation du PB, indétectable d'après les spectres au seuil K du carbone, a été évaluée à $10^3 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ pour une taille de sonde de 100 nm, d'après la région des plasmons. Cependant, cette zone ne comportant aucun pic caractéristique comme pour le PS, cette valeur restera à préciser dans le futur.

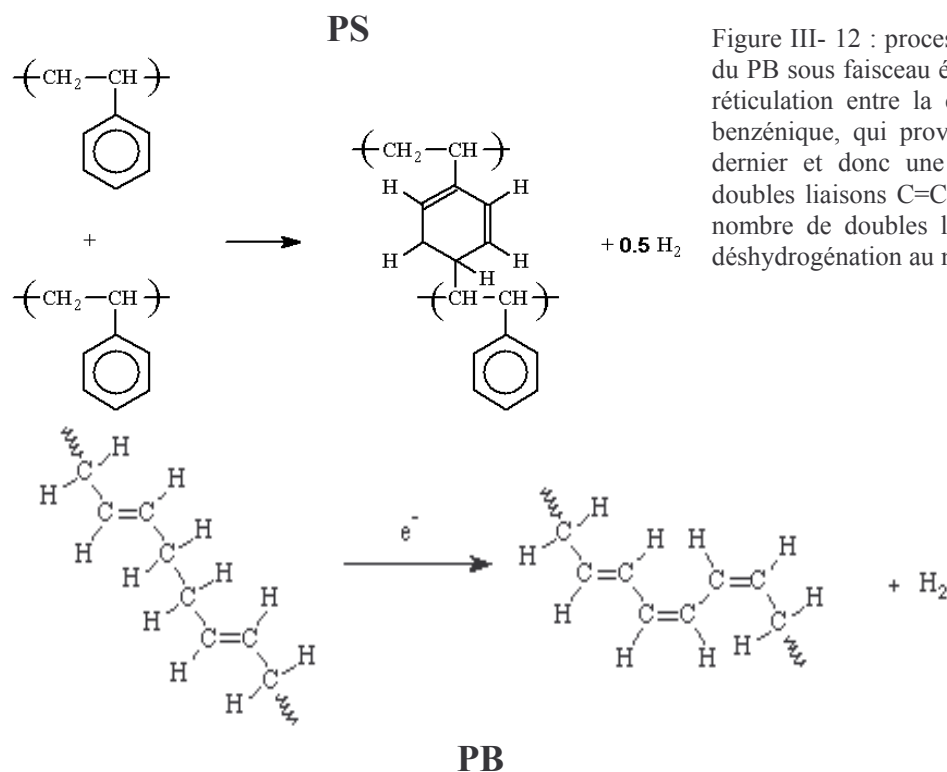


Figure III- 12 : processus de dégradation du PS et du PB sous faisceau électronique. Le PS subit une réticulation entre la chaîne carbonée et le cycle benzénique, qui provoque une destruction de ce dernier et donc une diminution du nombre de doubles liaisons C=C. A l'opposé, le PB voit son nombre de doubles liaisons C=C augmenter par déshydrogénation au niveau des carbones sp³.

1.3 Polymères contenant de l'oxygène (PMMA⁴, PET⁵).

L'addition d'oxygène dans la formule chimique d'un polymère, par son caractère électronégatif, peut modifier profondément son comportement sous faisceau électronique. Nous allons étudier ici les caractéristiques :

- ✓ du PMMA, pour lequel l'oxygène est sous forme d'un groupement carbonyle. Grandement utilisé comme résine en lithographie, il est connu pour être l'un des polymères les plus sensibles sous faisceau électronique, avec les polyoléfines.
- ✓ du PET. L'oxygène, sous forme de groupement carbonyle là aussi, est voisin du cycle aromatique. Il contribue à la stabilisation du cycle sous faisceau par délocalisation de l'excitation, et donc donne un polymère des plus résistants. Son étude a fait l'objet de plusieurs publications regroupant à la fois des mesures expérimentales en TEM/EELS, en STEM et en XANES, mais aussi des calculs d'orbitales moléculaires [10, 9].

1.3.1 Identification et quantification de l'oxygène.

La présence d'oxygène se manifeste de plusieurs manières :

- ✓ le spectre comporte un seuil O-K, dont la structure fine peut être étudiée (voir paragraphe 1.3.2). La quantification relative (rapport O/C mesuré avec des sections efficaces de type hydrogénoïde) permet de rendre compte de la stœchiométrie. Pour les deux polymères, le

⁴ K. Varlot, J.M. Martin, D. Gonbeau, C. Quet, "Chemical bonding analysis of electron-sensitive polymer by EELS", soumis à *Polymer*.

⁵ K. Varlot, J.M. Martin, C. Quet, Y. Kihn, "Chemical analysis of polymers using TEM/EELS : the example of poly(ethylene terephthalate)", *Macromol. Symp.* **119** (1997), pp. 317-24.

K. Varlot, J.M. Martin, C. Quet, Y. Kihn, "Towards sub-nanometer scale EELS analysis of polymers in the TEM", *Ultramicroscopy*, **68** (1997), pp. 123-33.

rapport O/C a été mesuré égal à 0.40, c'est-à-dire conforme à la valeur théorique. La précision, déterminée en calculant le rapport O/C pour différents spectres du PMMA acquis avec des doses équivalentes pour négliger l'effet de la dégradation, a été estimée à 2.5 %.

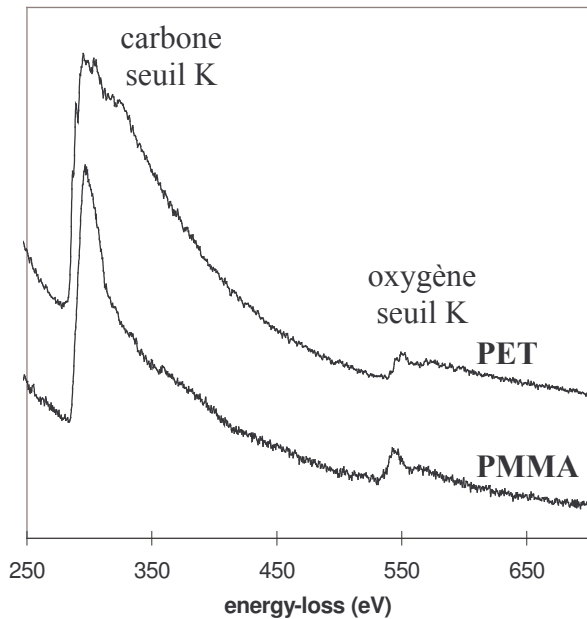


Figure III- 13 : spectres généraux du PET et du PMMA montrant les seuils K du carbone et de l'oxygène. Par quantification relative, les rapports O/C ont été mesurés égaux à 0.40, ce qui est conforme aux valeurs théoriques. . Notons que le spectre du PET est mal déconvolué par les interactions multiples (présence d'une pic non négligeable environ 25 eV après chaque seuil), mais ceci n'affecte pas sensiblement la quantification relative. Taille de sonde : 100 nm. Dispersion en énergie : 0.5 eV/canal. Dose électronique reçue par chaque échantillon : de l'ordre de 600 C.m⁻². Taille de sonde : 100 nm.

- ✓ pour le PET, la présence des groupements carbonyles proches du cycle aromatique provoque une levée de dégénérescence des orbitales du cycle, invisible sur le seuil K du carbone (voir paragraphe 1.3.2), mais nettement visible dans la région des plasmons, sur le pic $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique du cycle benzénique, voir Figure III- 14. La constante diélectrique est de plus plus élevée pour le PET (2.6 F.m⁻¹) que pour le PMMA (2.1 F.m⁻¹), témoignant de propriétés électriques différentes.

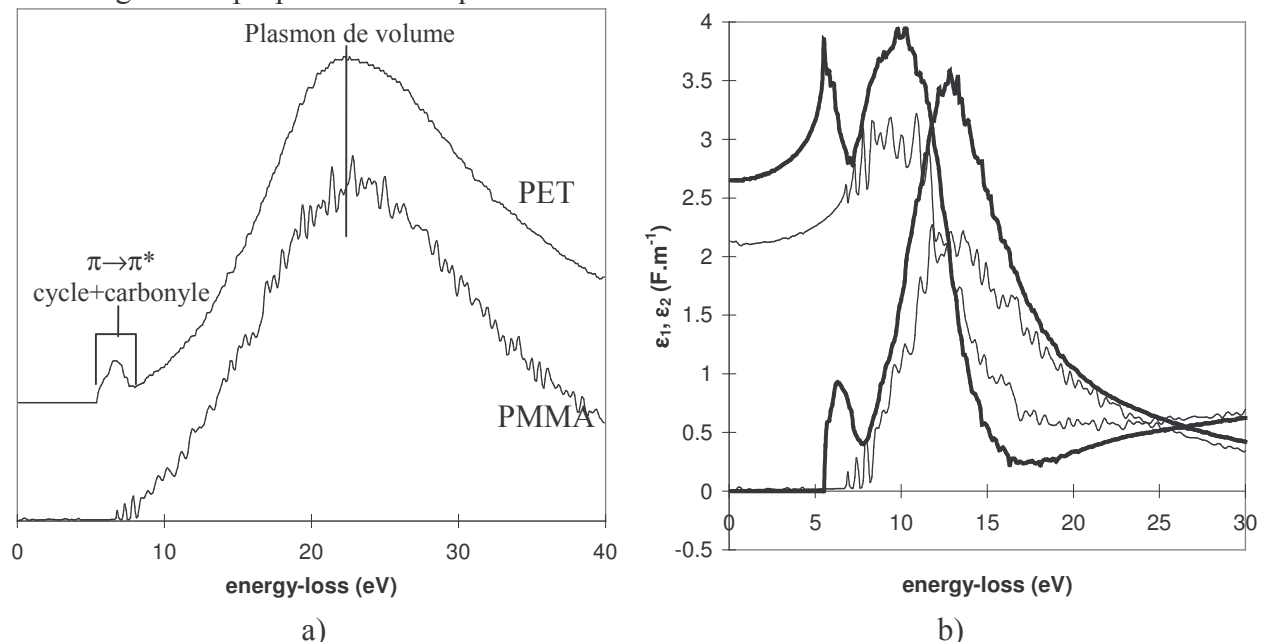


Figure III- 14 : a) plasmons du PET et du PMMA. b) fonction diélectrique $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ du PET (trait gras) et du PMMA (trait fin). L'association du cycle benzénique et des groupements carbonyles dans le PET provoque une scission du pic de plasmons $\pi \rightarrow \pi^*$ à 6.9 ± 0.2 eV. Le groupement carbonyle seul (PMMA), n'induit aucune caractéristique particulière. La dose électronique reçue par l'échantillon est de l'ordre de 30 C.m⁻² pour le PET et 1 C.m⁻² pour le PMMA. Taille de sonde : 100 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal.

1.3.2 Mise en évidence des liaisons CO

La présence d'oxygène, induisant des liaisons CO, se manifeste par l'apparition de nouveaux pics sur la structure fine au seuil K du carbone. Par référence à des composés simples tels que le carbonate CO_3^{2-} , trois nouveaux pics sont attendus, respectivement attribués aux transitions $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{O})$ vers 289 eV, $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{O})$ vers 293 eV et $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}=\text{O})$ vers 300 eV. Ce dernier, d'énergie élevée comme le pic $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$, ne sera pas pris en compte par la suite, du fait d'une erreur trop importante liée à la déconvolution du spectre par les interactions multiples. En revanche, les deux premiers doivent être décelés, mais du fait de leur énergie, ils risquent d'interférer à la fois avec les pics $\sigma^*(\text{C}-\text{H})$ à 287.4 eV et $\sigma^*(\text{C}-\text{C})$ vers 292 eV. L'extraction et la décomposition de la structure fine ELNES sont donc importantes pour différencier tous les pics, la résolution en énergie n'étant pas suffisante comme en XANES.

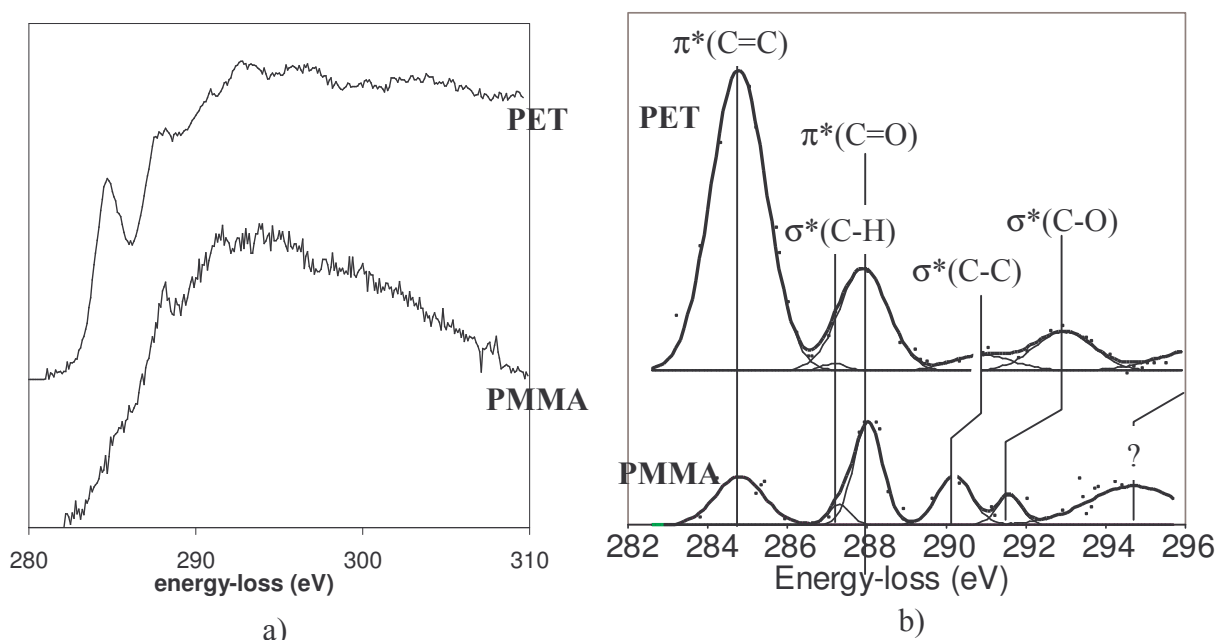


Figure III- 15 : a) seuils K du carbone et b) structure fine décomposée pour le PET et le PMMA. La présence de l'oxygène implique l'apparition de deux pics vers 288.5 eV et 292 eV, attribués respectivement aux transitions $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{O})$ et $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{O})$, donnant ainsi des seuils C-K caractéristiques des polymères. Les doses électroniques ont été estimées à 10^7 C.m^{-2} . Taille de sonde : 2.4 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal.

Les seuils K du carbone ainsi que les décompositions de la structure fine pour le PMMA et le PET sont présentés en Figure III- 15. Plusieurs remarques peuvent en être faites :

- ✓ le pic attribué à la transition $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{O})$ apparaît à 288.0 eV pour le PMMA et pour le PET. Contrairement aux pics $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ et $\sigma^*(\text{C}-\text{H})$ dont les énergies sont fixes et égales respectivement à $284.8 \pm 0.2 \text{ eV}$ et $287.4 \pm 0.2 \text{ eV}$, son énergie peut varier en fonction de l'environnement de la liaison $\text{C}=\text{O}$.
- ✓ la position des pics attribués aux transitions $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{C})$ et $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{O})$, variant en fonction des longueurs de liaisons, ainsi que leur énergie voisine soulèvent un problème d'identification de ces pics. Ceci devra être résolu grâce aux calculs théoriques d'orbitales moléculaires (paragraphe 2).
- ✓ la présence du pic intense $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ ainsi que le reste de la structure fine donnent des seuils C-K caractéristiques du PMMA et du PET.
- ✓ les deux polymères présentent contre toute attente un pic situé vers 295 eV, qui ne peut être indexé sans l'aide de calculs théoriques d'orbitales moléculaires. Nous verrons dans le

paragraphe 2.3.3 qu'il pourra être attribué pour le PMMA à une transition vers une orbitale mixte.

- ✓ notons toutefois la présence d'un pic $\pi^*(C=C)$ à 284.8 eV dans le cas du PMMA, alors que la molécule ne comporte pas de doubles liaisons C=C. Même aux très faibles doses, la dégradation du PMMA n'est donc pas négligeable, son rapport O/C restant conforme à la valeur théorique de 0.40 (voir paragraphe 1.3.1). De toute façon, la présence de ce pic ne gêne pas l'identification du PMMA, le reste de sa structure fine étant caractéristique.

De la même manière que pour le carbone, la structure fine de l'oxygène (seuil K) peut être étudiée, mais l'acquisition d'un spectre avec un rapport signal sur bruit suffisant pour permettre l'extraction et la décomposition de la structure fine impose de travailler avec une dose relativement élevée, en général supérieure à la dose critique de dégradation du polymère. L'indexation des liaisons a été fait sachant que les transitions de plus basse énergie se font vers les orbitales π^* , puis vers les orbitales σ^* . Par décomposition de la structure fine, aucun pic mineur n'a été décelé.

Par comparaison des spectres aux seuils K du carbone et de l'oxygène, on voit une inversion du décalage en énergie du pic $\sigma^*(O-C)$ en passant du PMMA au PET (décalage vers les énergies positives au seuil K du carbone mais négatif au seuil K de l'oxygène). Ceci n'est pas forcément contradictoire avec le fait que l'énergie du pic est relié à la distance interatomique [19], car il faut alors tenir compte des positions relatives des potentiels d'ionisation correspondants [2, 20].

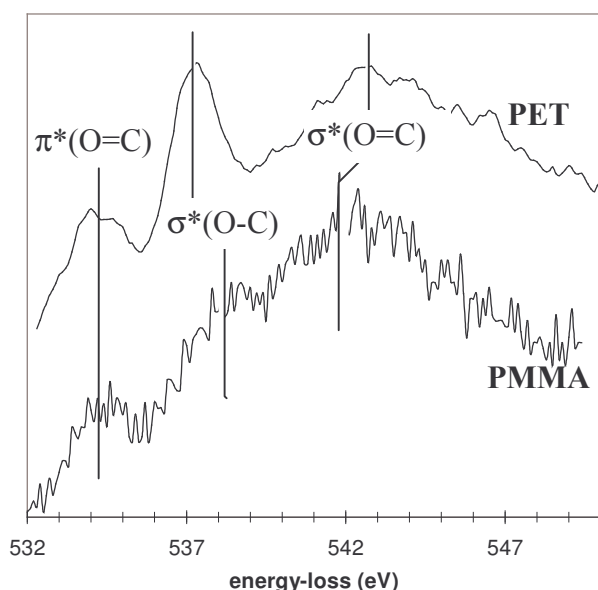


Figure III- 16 : seuils K de l'oxygène du PET et du PMMA. Les doses ont été estimées à $2.5 \cdot 10^5$ C.m⁻² pour le PET et à $5 \cdot 10^3$ C.m⁻² pour le PMMA. L'analyse de l'évolution des liaisons est donc inutile dans le cas du PMMA puisque le premier spectre au seuil K de l'oxygène a été enregistré avec une dose bien supérieure à la dose critique de dégradation. Taille de sonde : 100 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal.

1.3.3 La dégradation : stabilisation du groupement carbonyle par le cycle aromatique.

L'oxygène, comme le chlore et le fluor, sont connus pour former des liaisons très sensibles à l'irradiation dans les polymères. D'après la littérature, le départ d'oxygène peut être modélisé par une somme de deux exponentielles [57, 36]. Ceci est vérifié à la fois dans le cas du PET, pour lequel le rapport O/C reste constant à 0.40, et dans le cas du PMMA pour lequel O/C varie en fonction de la dose, voir Figure III- 17. La dose critique, estimée dans le cas du PMMA de poids moléculaire $3 \cdot 10^6$, dépend de la longueur de la chaîne polymérique, voir partie IV.

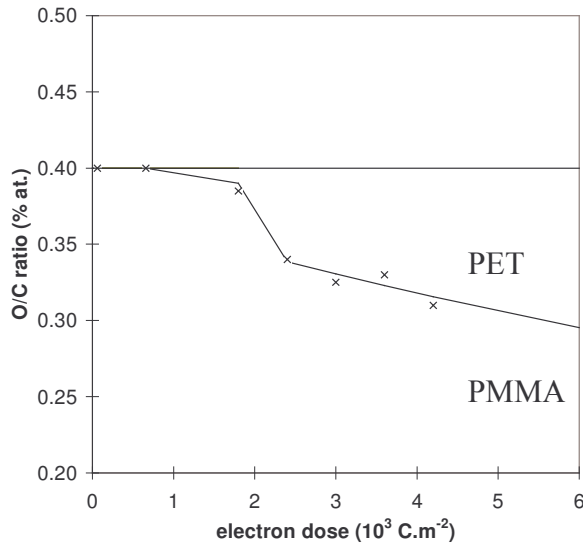


Figure III- 17 : rapport atomique oxygène / carbone (O/C) pour le PMMA et le PET en fonction de la dose électronique reçue par l'échantillon. Alors que le rapport O/C reste constant pour le PET, le PMMA possède une dose critique au-delà de laquelle une partie de l'oxygène part sous faisceau.

Ainsi, le PMMA possède une dose critique en-dessous de laquelle le rapport O/C reste constant égal à sa valeur théorique initiale 0.40. Or d'après la structure fine du seuil C-K, le polymère a déjà été un minimum dégradé puisque des liaisons C=C sont visibles. L'évolution des liaisons dans le PMMA est représentée en Figure III- 18a.

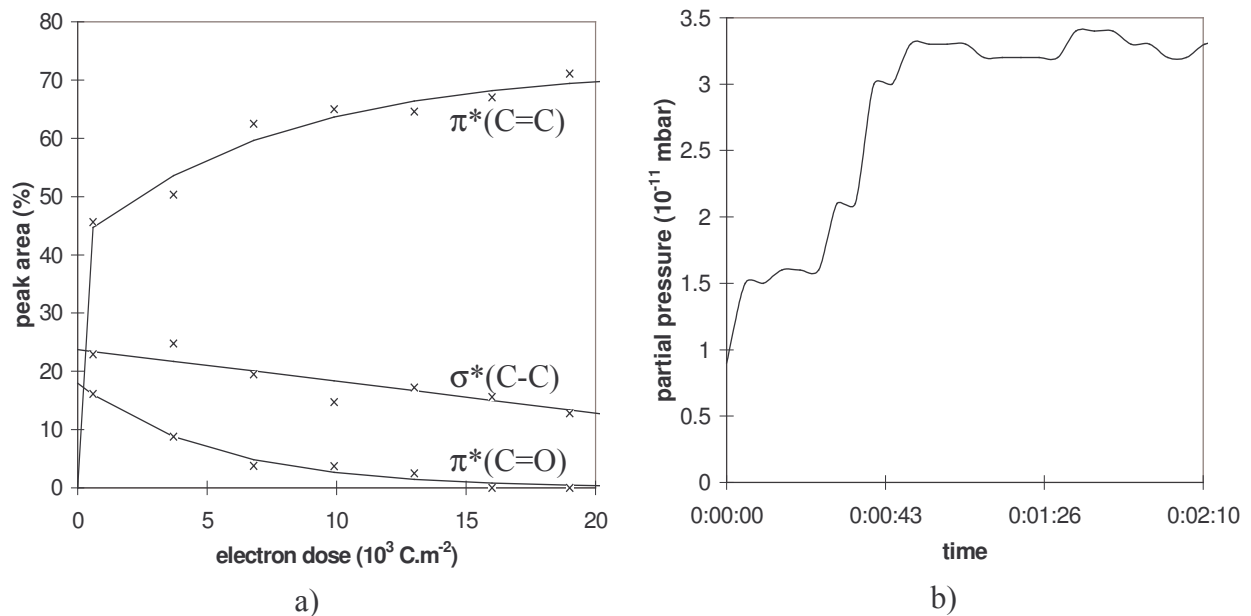


Figure III- 18 : a) évolution des liaisons dans le PMMA en fonction de la dose électronique reçue par l'échantillon. On note une première phase avec formation de doubles liaisons C=C et une deuxième avec scission du groupement carbonyle. b) analyse des gaz émis par le PMMA sous faisceau électronique (3 keV) : exemple du CH_3O . Plus généralement, l'analyse du vide montre un dégagement de $^\circ\text{COOCH}_3$ en accord avec la littérature [25, 26]. Ceci valide la phase 2 du processus de dégradation. Taille de sonde : 100 nm.

Le processus de dégradation, résumé en Figure III- 19 semble se dérouler en deux phases :

- ✓ la première, très rapide, au cours de laquelle des doubles liaisons C=C sont formées (forte augmentation de l'aire sous le pic $\pi^*(\text{C}=\text{C})$). Ceci s'accompagne certainement d'une

déshydrogénation, mais l'intensité relative du pic $\sigma^*(\text{C-H})$ est trop faible pour déceler une décroissance.

- ✓ la deuxième, plus lente, concerne une scission au niveau du groupement carbonyle. Ceci est particulièrement visible au niveau du pic $\pi^*(\text{C=O})$. malheureusement, l'intensité du pic $\sigma^*(\text{C-O})$ est aussi trop faible et trop sensible à l'extraction de la structure fine.

Ces observations sont conformes aux résultats obtenus par analyse des gaz émis par le PMMA sous irradiation électronique, présentés en Figure III- 18b. le PMMA est donc un polymère extrêmement sensible au faisceau électronique principalement à cause de la présence du groupement carbonyle.

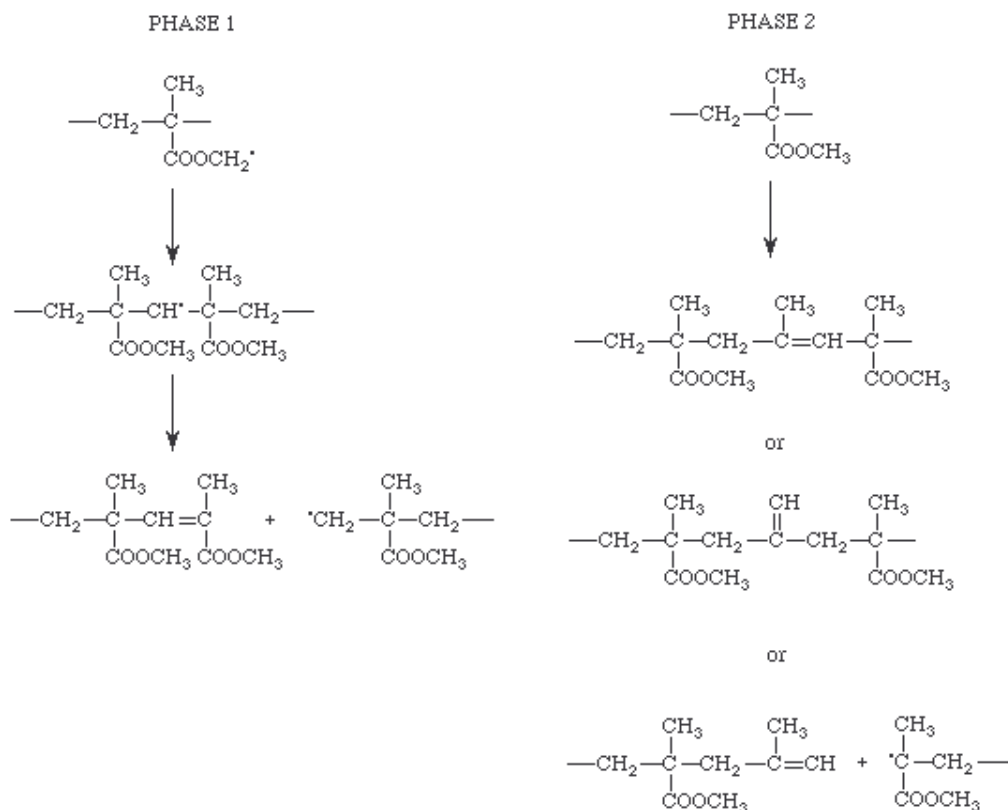


Figure III- 19 : processus de dégradation du PMMA. La première phase est une déshydrogénation avec formation de doubles liaisons C=C (début de l'irradiation), tandis que la deuxième correspond à une scission de la molécule au niveau du groupement carbonyle, induisant une diminution du rapport O/C, du nombre de liaisons C=O et C-O ainsi qu'une augmentation du nombre de doubles liaisons C=C.

En ce qui concerne le PET, le processus de dégradation est plus complexe, car implique en même temps le cycle aromatique et les groupements carbonyles. D'après les mesures effectuées sur les plasmons, la dégradation peut être négligée en dessous de 10^3 C.m^{-2} pour une taille de sonde de 100 nm, voir Figure III- 20a. Au-dessus de cette dose, l'augmentation du pic $\pi^*(\text{C=C})$ sur le seuil du carbone suggère une phase de déshydrogénation, voir Figure III- 20b. Avec l'augmentation de la dose ($>10^4 \text{ C.m}^{-2}$), une autre phase commence avec la diminution du pic $\pi^*(\text{C=C})$ et l'augmentation de $\pi^*(\text{C=O})$, accompagnée d'un déplacement du pic vers les basses énergies. Ceci peut être attribué à une réorganisation de l'ensemble "cycle aromatique + groupements carbonyles", en partie due à la déshydrogénation. En même temps, un pic transitoire apparaît vers 291.4 eV, qui pourrait être attribué selon Hitchcock [10] à une excitation particulière de la liaison CO. Ceci serait en accord avec un réarrangement des orbitales moléculaires CO.

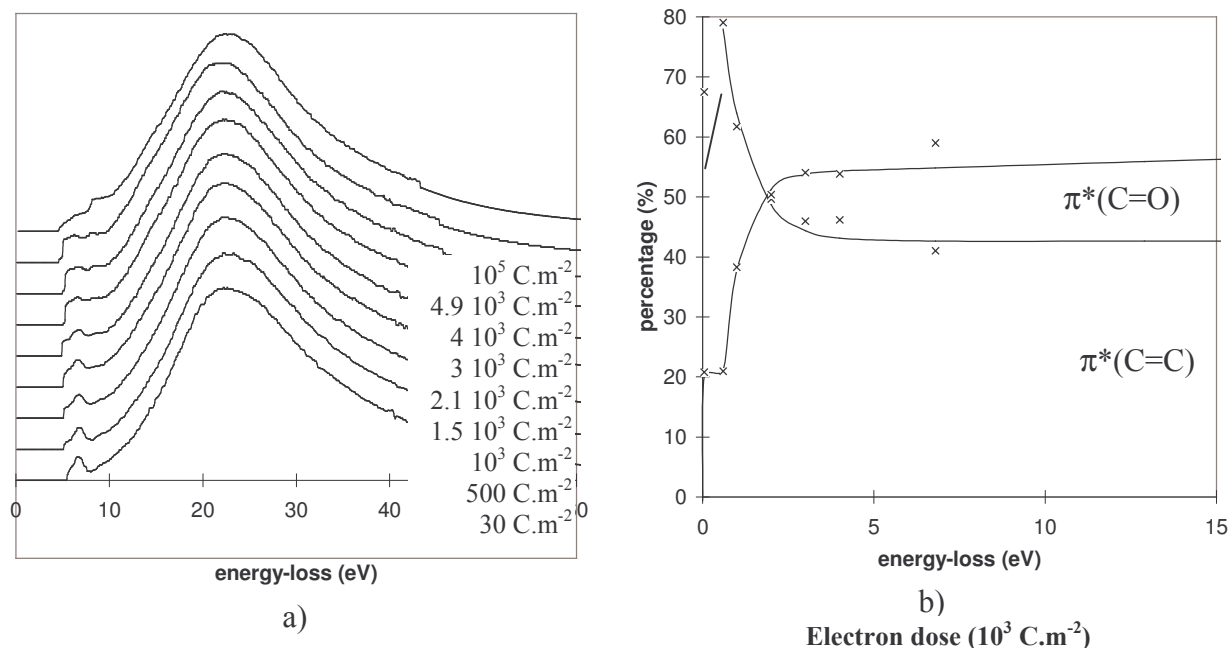


Figure III- 20 : évolution du spectre de pertes proches du PET en fonction de la dose électronique reçue par l'échantillon. En-dessous de 10^3 C.m^{-2} , la dégradation peut être considérée comme négligeable. L'ensemble "cycle aromatique + groupements carbonyles" est détruit pour des doses supérieures à 10^4 C.m^{-2} . Taille de sonde : 100 nm. Dispersion en énergie : 0.05 eV/canal.

2 Calculs théoriques d'orbitales moléculaires : guide à l'interprétation de la structure fine ELNES des spectres EELS.

L'interprétation en référence à des composés connus est rarement unanimement acceptée dans le cas de polymères de formule chimique complexe, puisque dépendante des références choisies. En effet, la présence d'une liaison CO rend l'indexation délicate car l'énergie relative à cette transition n'est pas constante : elle peut en effet varier d'environ 287.5 eV (PET) à 291.6 eV (CaCO_3), interférant à la fois avec le pic $\sigma^*(\text{C}-\text{H})$ et le pic $\sigma^*(\text{C}-\text{C})$!

Dans de nombreux cas litigieux, il convient alors de mettre en place des calculs théoriques d'orbitales moléculaires, qui doivent fournir une indexation plus fiable, ou tout au moins permettre une confrontation avec l'indexation réalisée à partir de références.

2.1 Principe et procédure de travail.

2.1.1 Les différentes méthodes de calcul d'orbitales moléculaires

Comme la structure fine ELNES des spectres EELS provient de transitions d'électrons de cœur vers des orbitales vacantes, les méthodes de calculs théoriques d'orbitales moléculaires à retenir doivent fournir en sortie non seulement des informations sur les orbitales occupées, mais aussi sur les vacantes. Celles-ci peuvent être regroupées en trois grandes catégories :

✓ Méthodes semi-empiriques : EHT (Extended Hückel Theory) type MNDO (Medium Neglect Differential Overlap) : AM1, PM3, etc.

Elles reposent sur trois principales approximations :

- les électrons sont en mouvement dans le champ des noyaux fixés à leur position d'équilibre (approximation de Born-Oppenheimer).
- la fonction d'onde totale est décrite sous la forme d'un déterminant de Slater.
- les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (approximation LCAO). Seuls les électrons de valence sont traités de façon explicite.

De manière à calculer les états excités dans le cadre de l'interprétation des spectres EELS, il convient d'utiliser une approximation supplémentaire, dite du cœur équivalent, aisément réalisable en méthode EHT. Elle consiste à remplacer l'atome Z excité par un atome Z+1, ce qui permet de tenir compte de la relaxation du nuage d'électrons de valence suite à la création d'une lacune sur un niveau électronique profond. Ceci n'est valable que lorsque le recouvrement des orbitales d'une part de la lacune et d'autre part de l'électron de valence est nul.

Les méthodes permettent de plus de procéder à une optimisation de la géométrie de la molécule (minimisation du gradient appliquée à l'énergie totale de la molécule). Pour plus de détails à propos de la résolution de l'équation de Schrödinger, se référer à l'Annexe 5.

Le coût informatique de EHT et AM1 est très faible par rapport à celui des méthodes suivantes, ce qui les rend très attractives, au moins en première approche. C'est pourquoi ce sont les méthodes que nous avons retenues pour nos calculs concernant les polymères, l'AM1 pour la détermination des paramètres géométriques et l'EHT pour l'analyse des orbitales.

✓ Méthode : MS X- α (Multiple Scattering X- α).

Elle a été développée par Slater [58] et Johnson [59] à la fin des années 60 pour le calcul de la structure électronique de molécules et de clusters. On procède d'abord à la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron pour chaque atome, grâce à deux approximations :

- le potentiel d'échange du Hamiltonien est approché par un potentiel moyen $V_{X\alpha}$, déterminé par la densité totale de charge.
- le potentiel global du cluster est de la forme "muffin-tin". Dans ce cas, les fonctions d'onde peuvent être calculées sur les différentes régions du cluster par la théorie des ondes multiples. On utilise de plus des fonctions de symétrie qui permettent de réduire le temps de calcul.

La méthode, originellement construite pour calculer les états liés, a ensuite été étendue par Dill et Dehmer [60] ainsi que Davenport [61] à la description des états excités. La procédure de calcul des états excités prend en compte la relaxation du nuage électronique lors de la création du trou en cœur par le biais du formalisme de l'état de transition, où l'on fait intervenir un état fictif à mi-chemin entre l'état fondamental et l'état excité. Par exemple pour calculer une transition $1s \rightarrow \pi^*$, on considère la présence d'un demi électron sur la couche excitée ($1s$) et d'un autre demi électron dans l'orbitale anti-liante (π^*).

Cette méthode est souvent utilisée pour le calcul de seuils K de molécules [62,63,64,65].

✓ Méthodes ab initio.

Contrairement aux méthodes semi-empiriques, les méthodes *ab initio* correspondent non à l'estimation mais au calcul des différents types d'intégrales intervenant lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Leurs domaines d'application restent cependant limités aux analyses de systèmes de taille relativement réduite, la charge informatique étant très lourde. Une étude sur des polymères, à partir de calculs sur de petites molécules modélisant le polymère, a cependant été réalisée récemment en *ab initio* [9].

2.1.2 Choix des molécules et détermination de leur diagramme d'énergie.

Nous avons eu recours au calcul d'orbitales moléculaires pour le cas des polymères étudiés et dont l'indexation des pics du spectre EELS était litigieuse, voir en Tableau III- 1. Notons que le PET ayant déjà fait l'objet de plusieurs calculs d'orbitales moléculaires, par EHT [10] ou *ab initio* [9], nous ne le traiterons pas par la suite.

Les problèmes rencontrés sont de deux ordres :

- ✓ Lorsque le polymère comporte de nombreuses liaisons différentes (par exemple s'il contient de l'oxygène), les transitions vers les orbitales vacantes donnant lieu à la structure fine ELNES vont apparaître à des énergies voisines, ce qui rend l'interprétation intuitive difficile.
- ✓ Cependant, même lorsque le polymère ne contient que du carbone et de l'hydrogène mais avec des doubles liaisons (type PS), la littérature mentionne un dédoublement du pic $\pi^*(C=C)$ à 284.8 eV donnant lieu à un pic moindre vers 287.5 eV, interférant par là-même avec le pic $\sigma^*(C-H)$.

polymère	pics (± 0.2 eV)	indexation supposée	problèmes posés
PS	284.8	$\pi^*(C=C)$	
	287.4	$\sigma^*(C-H)$	deuxième $\pi^*(C=C)$ comme proposé en XANES?
	291.1	$\sigma^*(C-C)$	pourquoi deux transitions $\sigma^*(C-C)$?
	293.2	$\sigma^*(C-C)$	
PMMA	284.8	$\pi^*(C=C)$ due à de la dégradation	est-ce bien de la dégradation?
	287.0	$\sigma^*(C-H)$	$\pi^*(C=O)$?
	288.0	$\pi^*(C=O)$	$\sigma^*(C-H)$?
	290.4	$\sigma^*(C-C)$	$\sigma^*(C-O)$?
	291.8	$\sigma^*(C-O)$	$\sigma^*(C-C)$?
	294.9	?	à déterminer
PB	284.8	$\pi^*(C=C)$	
	287.7	$\sigma^*(C-H)$	deuxième $\pi^*(C=C)$ comme pour le PS?
	291.8	$\sigma^*(C-C)$	

Tableau III- 1: problèmes posés lors de l'indexation des pics au seuil K du carbone à partir de références, pour des polymères courants. En particulier, lors de l'existence de transitions intervenant à des énergies voisines, l'indexation intuitive peut être intervertie.

De plus, grâce aux calculs théoriques d'orbitales moléculaires, deux points plus généraux pourront être discutés :

- ✓ la validité de l'indexation des spectres EELS en fonction des liaisons. Cela suppose en effet que les orbitales présentent une forte probabilité de présence au niveau d'une liaison en particulier.
- ✓ l'énergie du pic $\sigma^*(C-H)$. Puisque les liaisons π sont moins "fortes" que les liaisons σ , un seuil (C-K par exemple) est d'abord dominé par des liaisons π^* puis par des liaisons σ^* . Dans la littérature, le pic attribué à la liaison $\sigma^*(C-H)$ est toujours situé au milieu des liaisons π^* .

Les polymères étudiés en EELS (voir section III-1) et présentant des indéterminations au niveau de l'indexation de leur structure fine ELNES ont fait l'objet des calculs théoriques EHT menés avec l'aide de Danielle Gonbeau au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Pour optimiser le temps de calcul et la saisie de données, j'ai modélisé par des molécules plus petites supposées équivalentes. Il convient bien sûr de choisir ces molécules modèles de manière à ce qu'elles soient réellement équivalentes aux polymères, c'est-à-dire que la délocalisation des orbitales sur plus d'une entité soit négligeable (méthode dite "building block").

Ainsi, les molécules suivantes ont été retenues :

- ✓ une fois le monomère pour le PS et le PMMA.
- ✓ deux fois le monomère pour le PB, afin de tenir compte des éventuelles conjugaisons entre les doubles liaisons.

A chaque fois s'est posé le problème de compléter les liaisons pendantes aux extrémités du monomère, soit simplement par H (terminaison simple), soit par CH_3 pour modéliser l'encombrement de la chaîne polymérique. Les molécules étudiées sont répertoriées dans le Tableau III- 2.

polymère	formule chimique de l'unité choisie	terminaisons
PS 1	$CH_3-CH(C_6H_5)-CH_3$ isopropyl benzène	1H et 1 CH_3
PS 2	$CH_3-CH_2(C_6H_5)$ éthyl benzène	H
PMMA	$CH_3-CH(COOCH_3)-CH_3$ méthyl-2 propanoate de méthyle	H
PB	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$ oct-2,6-ène	H

Tableau III- 2 : molécules choisies pour les calculs EHT. Elles sont basées sur les monomères des polymères correspondants. Plusieurs terminaisons étant possibles (terminaison simple en H ou terminaison en CH_3 pour prendre en compte l'encombrement de la chaîne carbonée), deux calculs successifs sont menés sur le PS.

Les valeurs d'entrée des programmes de calculs d'orbitales moléculaires étant la géométrie de la molécule, une optimisation de la géométrie de chaque molécule a été faite par la méthode AM1. Pour chacune, le programme procède à une optimisation de la géométrie (méthode du gradient) et calcule l'énergie de la molécule. Les conformations testées par AM1 sont présentées en Figure III- 21, la configuration retenue pour la suite est celle de plus basse énergie, représentée en encadré. Le détail de chaque géométrie (longueurs de liaisons, angles) est présenté en Annexe 5.

Le PS2 comporte deux configurations d'énergies voisines, respectivement -1161.9840 et -1161.9872 eV, ce qui traduit la possibilité d'une rotation libre entre ces deux configurations. Afin de comparer son diagramme d'énergie avec celui du PS1 et ainsi d'évaluer l'influence de la terminaison H ou CH_3 sur le calcul, la configuration la plus proche de celle du PS1 a finalement été retenue.

PS1

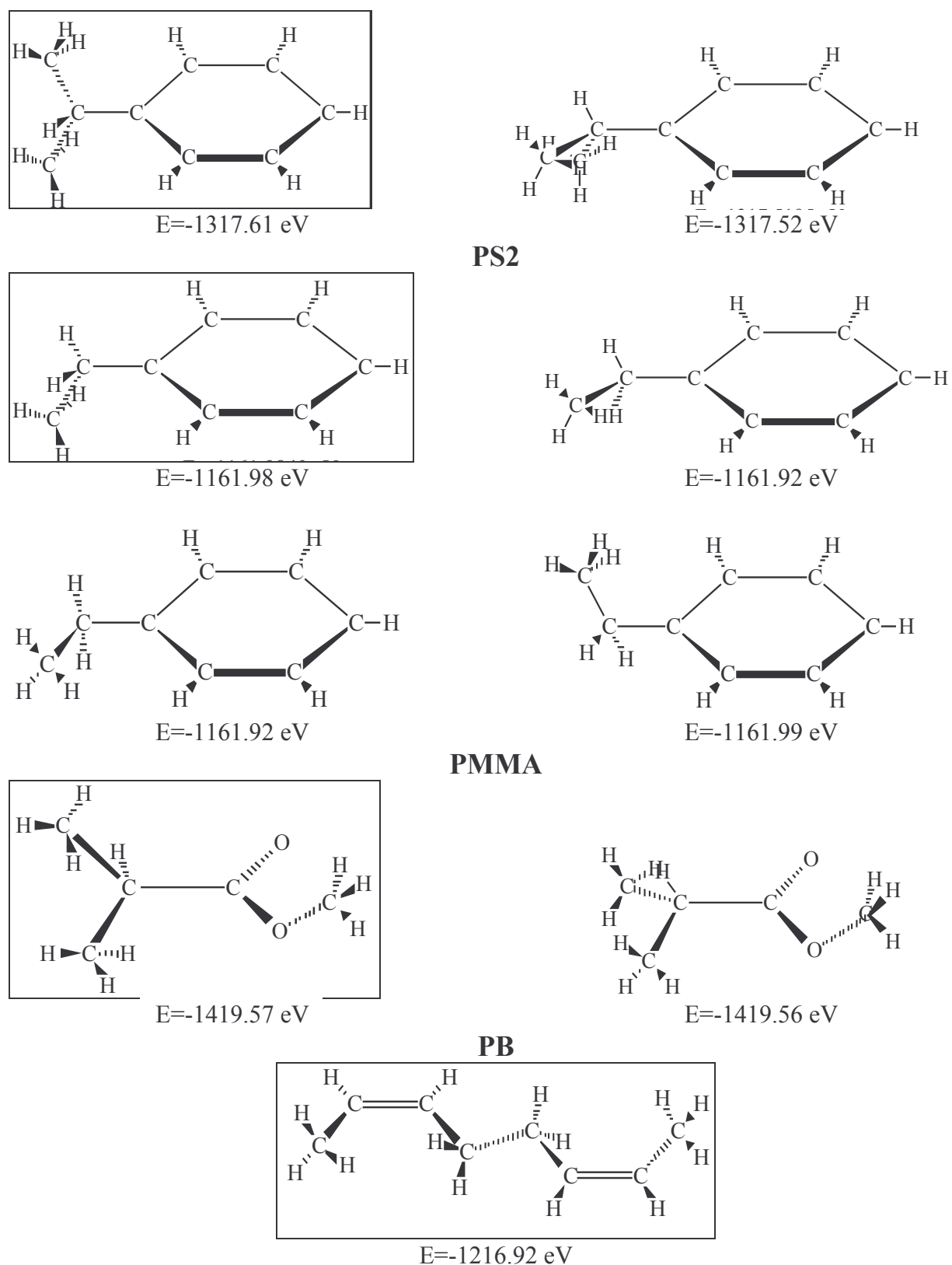


Figure III- 21: Géométries calculées et retenues (encadrées) des molécules modèles représentant le PS, le PMMA et le PB pour les calculs EHT d'orbitales moléculaires. Deux calculs successifs ont été menés sur le PS (PS1 et PS2), pour mettre en évidence l'influence des terminaisons de la molécule (H ou CH₃) sur les diagrammes d'énergie.

En utilisant la géométrie optimisée par AM1, l'énergie et la forme des orbitales liantes et anti-liantes sont calculées par la méthode EHT, voir en Annexe 5 pour le détail des orbitales. Le calcul des états excités a été mené en utilisant l'approximation du cœur équivalent, c'est-à-dire en remplaçant, pour chaque site inéquivalent, soit un atome de carbone par un atome d'azote, soit un atome d'oxygène par un atome de fluor ($Z \rightarrow Z+1$). Les orbitales ne sont reportées sur le diagramme d'énergie que lorsque leur poids (i.e. le coefficient correspondant intervenant dans l'orbitale moléculaire, approximation LCAO) est supérieur à 0.10.

Les calculs menés à la fois sur le PS1 et le PS2 montrent l'influence négligeable de la terminaison de la molécule en H ou CH_3 . En effet, la terminaison en CH_3 avait été choisie pour modéliser l'encombrement de la chaîne carbonée du polymère. la conformation retenue pour PS2 a alors été celle de géométrie similaire à PS1 (conformation 1, un H dans le plan du benzène). Du point de vue des orbitales moléculaires, seules des modifications de l'ordre de 0.1 eV ont été mises en évidence, la séquence et l'allure des orbitales restant identiques. C'est pourquoi dans le cas des autres polymères, les terminaisons en H ont été adoptées. Cependant, l'excitation du site $\text{C}^*\text{-H}_3$ correspondant aux terminaisons de la molécule n'a pas été pris en compte dans le diagramme d'énergie puisque sa présence est un artefact résultant de la coupure de la molécule de polymère.

2.1.3 Détermination de l'énergie relative des orbitales.

Afin d'indexer les pics des spectres EELS, il convient en premier lieu d'évaluer les potentiels d'ionisation (IP) des atomes excités puis de référer les énergies des orbitales moléculaires dans les états excités obtenus par la méthode EHT à ces potentiels d'ionisation.

- ✓ les valeurs des IPs sont déduites de mesures XPS en phase gaz [20]. Comme les molécules étudiées ne faisaient pas partie des tables, nous avons choisies des molécules où les atomes se trouvent dans le même environnement. Les IPs pris en considération sont reportés dans le Tableau III- 3.

polymère	excitation	IP (eV)	mesuré sur...
PS	C-H	290.2	$\text{C}^*_6\text{H}_5\text{CH}_3$
	C-R	290.9	$\text{C}^*_6\text{H}_5\text{CH}_3$
	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_6)$	290.1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{H}_3$
PMMA	C-OO	294.85	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OOCH}_3$
	C-O(CH_3)	292.55	$\text{CH}_3\text{COOC}^*\text{H}_3$
	C-COO	291.3	$\text{C}^*\text{H}_3\text{COOCH}_3$
	O=C	537.9	$\text{CH}_3\text{CO}^*\text{OCH}_3$
	O-C	539.5	$\text{CH}_3\text{COO}^*\text{CH}_3$
PB	C=C	290.8	C^*_2H_4
	C-C	290.7	C^*_2H_6

- ✓ Pour chaque état excité, l'énergie 0 est associée au IP correspondant. Toutes les orbitales sont alors regroupées sur un même diagramme.

Tableau III- 3 : valeurs des potentiels d'ionisation mesurés en XPS [20] pour chaque excitation considérée. Les molécules ont été choisies dans la littérature de manière à trouver l'atome excité dans le même environnement (si possible) que dans notre molécule.

- ✓ Un poids est attribué à chaque orbitale, correspondant à une sorte de probabilité d'obtenir une transition d'un électron de cœur vers cette orbitale particulière. Ce poids est calculé généralement par $\sum c^2(\text{N}_{2p})$, somme des coefficients des orbitales atomiques de l'atome d'azote (ou de fluor) ; seules les orbitales

de poids supérieur à 0.10 sont considérées comme pouvant donner lieu à des transitions visibles sur les spectres EELS.

- ✓ Une procédure de recalage en fonction du spectre expérimental est à nouveau introduite. En effet, les IPs choisis ont été mesurés en phase gaz. Or, en phase solide, les IPs diffèrent de quelques eV des valeurs en phase gaz. Plusieurs raisons sont à l'origine de ces différences :
 - au cours des mesures XPS en phase solide, la référence est le niveau de Fermi situé typiquement 4 eV en-dessous du niveau du vide, référence en phase gaz.
 - les énergies d'excitation en phase gaz et en phase solide sont fréquemment très voisines car l'électron de cœur excité a une forte probabilité de présence dans la région de l'ion de cœur, soit en tant qu'électron lié pour les états de bas potentiel d'ionisation (phase gaz), soit par les états excitoniques (phase solide), ou même en tant qu'électron piégé temporairement pour les processus de « shape resonance ». L'électron écrante l'ion de cœur et conduit en phase gaz et en phase solide à des structures électroniques locales voisines.
 - En revanche, l'XPS renseigne sur les états finaux ioniques et les valeurs différenciées des énergies d'ionisation en phase gaz et en phase solide sont essentiellement liées à des processus de relaxation différents : la plus grande densité électronique dans le solide conduit à un écrantage de l'ion positif plus efficace et en conséquence à une énergie de liaison plus basse qu'en phase gaz.
 - les structures électroniques sont radicalement différentes en phase gaz et en phase solide. Pour les polymères, elles concernent par exemple les délocalisations inter-unités qui affectent les énergies des états excités.

Pour les raisons précédentes, l'ensemble du diagramme d'énergies est déplacé de façon rigide de manière à faire coïncider l'orbitale d'énergie la plus basse avec le premier pic du spectre expérimental, voir en Annexe 5 le détail des diagrammes d'énergie.

2.2 Point non résolu par les calculs EHT : l'orbitale $\sigma^*(C-H)$.

De même que les autres orbitales de type σ , l'orbitale à caractère dominant $\sigma^*(C-H)$ intervient à une énergie élevée. Après recalage en fonction des IPs correspondants, sa position est en désaccord avec l'interprétation donnée dans la littérature [7, 18], selon laquelle elle devrait être au milieu des orbitales π^* , aux alentours de 287.4eV.

Des calculs effectués sur le benzène dans un cadre plus élaboré en MS-X α [66] n'ont pas permis de résoudre ce problème. En effet, les résultats obtenus ne permettent de rendre compte que de transitions vers les orbitales $\pi^*(e_{2u})$ et $\pi^*(b_{2g})$ pour les premier et troisième pics, les auteurs attribuent par suite le deuxième pic à 287.2 eV à une transition vers une orbitale Rydberg. Par ailleurs, lors d'une étude sur le PET, des calculs *ab initio* récents sur des molécules modèles [9] ont conduit à proposer pour le pic à 287.4 eV une origine $C_{1s}(CH_x) \rightarrow \sigma^*(C-H)$. Ne pouvant dans le cadre de la méthode EHT lever l'ambiguïté, nous baserons sur ces données pour l'interprétation des pics aux environs de 287.4 eV, par

conséquence attribués à une orbitale mixte Rydberg/ $\sigma^*(\text{C-H})$. Ceci permet notamment de résoudre l'indexation du PMMA, aucune orbitale calculée en EHT n'ayant une énergie voisine de 287.0 eV.

De plus, l'indexation systématique des pics proches de 287.4 eV en $\sigma^*(\text{C-H})$ est cohérente avec la dégradation observée, puisque la liaison C-H est connue pour être sensible à l'irradiation électronique [31]. Ce point sera plus amplement développé dans la partie IV.

2.3 Levée de l'indétermination sur l'indexation des pics ELNES.

De manière générale, plusieurs remarques peuvent être faites:

- ✓ La présence du trou sur l'atome central lors de l'excitation d'un atome conduit à une stabilisation de la plus basse orbitale vacante et à une modification sensible des poids sur les différents atomes au niveau de toutes les orbitales.
- ✓ Dans le cas de liaisons conjuguées (PB par exemple), la présence d'un trou en cœur sur un atome faisant partie des dites liaisons provoque une levée de dégénérescence plus importante. Ceci est parfaitement visible dans le cas du PB au niveau des deux premières orbitales vacantes.

Ces données font apparaître que les effets de relaxation suite à la création du trou en cœur varient considérablement en fonction du site excité.

Cependant, indépendamment de la position du site excité, notons que les vacantes d'énergies les plus basses ont un caractère π (forte composante p_z), les σ (composante p_x ou p_y) intervenant à des énergies plus élevées. Cette caractéristique se retrouve en général sur l'indexation des pics EELS, i.e. après recalage des énergies en fonction des IPs.

2.3.1 Le PS.

L'interprétation proposée pour le PS est présentée en Tableau III- 4. Pour plus de lisibilité, nous avons reporté les orbitales du PS2. Le site excité en cœur est représenté par une étoile.

énergie (eV)	indexation	représentation de l'orbitale
284.8	$\pi^*(\text{C}=\text{C})$	
287.4	Rydberg $\sigma^*(\text{C-H})$	cf. ab initio.
291.1	$\sigma^*(\text{C-C})$	
293.2	$\sigma^*(\text{C-C})$	

Tableau III- 4: interprétation des pics EELS du PS en fonction des orbitales moléculaires. Le pic à 285eV, normalement scindé en deux, correspond à la levée de dégénérescence de l'orbitale e_{2u} du benzène suite à la substitution d'un hydrogène par la chaîne carbonée. Les pics à 291.1 et 293.2 eV correspondent bien tous deux à des excitations de caractère $\sigma^*(\text{C-C})$.

Plusieurs

remarques doivent être faites suite à cette indexation :

- ✓ le pic à 285 eV correspond bien à une excitation $\pi^*(C=C)$, vers des orbitales caractéristiques du noyau benzénique. En effet, on retrouve bien la levée de dégénérescence de l'orbitale e_{2u} du benzène en deux orbitales a_2 et b_1 d'énergies distinctes suite à la substitution d'un hydrogène du cycle par la chaîne carbonée. De plus, d'après les calculs, les orbitales distantes de 0.7eV et de poids similaires (0.323 et 0.363), devraient produire sur le spectres deux pics distincts. En fait, la résolution du spectromètre EELS est insuffisante pour le voir, mais ce phénomène est visible en XANES où le pic à 285eV est asymétrique [7].
- ✓ à 287.4 eV, nous avons considéré que la transition était de type Rydberg/ $\sigma^*(C-H)$. On pourrait cependant envisager de faire correspondre ce pic avec les excitations $\pi^*(C=C)$ issues du benzène, mais ces excitations ont été attribuées en XANES [7, 67] à des pics aux alentours de 288.6eV, invisibles en EELS par manque de résolution en énergie.
- ✓ l'extraction du continuum d'ionisation et la décomposition du spectre extrait en gaussiennes nous avait conduits à dissocier deux pics, l'un à 291.1 eV et l'autre à 293.2 eV. Ces deux pics peuvent bien être tous les deux attribués à des transitions vers des orbitales de type $\sigma^*(C-C)$: le premier correspond à l'excitation d'un atome de carbone de la chaîne, tandis que le deuxième provient de l'excitation du cycle benzénique.

2.3.2 Le PB.

L'interprétation des pics du PB, résumée Tableau III- 5, ne pose pas de problème particulier, les orbitales $\pi^*(C=C)$ et $\sigma^*(C-C)$ étant clairement distinctes en énergie. Notons que le pic à 287.7 eV a encore une fois été attribué à une excitation Rydberg/ $\sigma^*(C-H)$ et ne pouvait correspondre à une excitation $\pi^*(C=C)$ issue d'une délocalisation des doubles liaisons induisant une levée de dégénérescence.

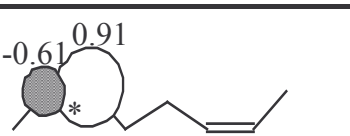
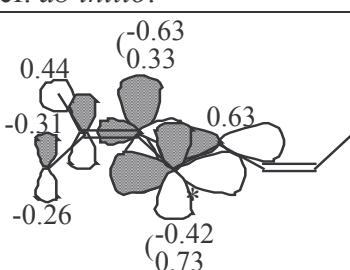
énergie du pic (eV)	indexation	représentation de l'orbitale
284.8	$\pi^*(C=C)$	
287.7	$\sigma^*(C-H)$	cf. <i>ab initio</i> .
291.8	$\sigma^*(C-C)$	

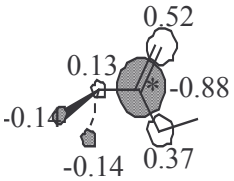
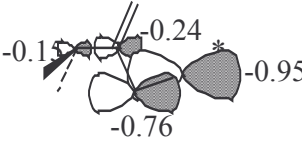
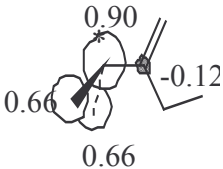
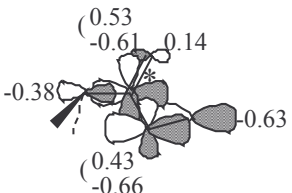
Tableau III- 5: indexation des pics du PB en fonction de calculs EHT d'orbitales moléculaires. La différenciation des excitations $\pi^*(C=C)$ et $\sigma^*(C-C)$ est très nette. D'autre part, le pic à 287.4eV a été relié à une excitation de type Rydberg/ $\sigma^*(C-H)$.

2.3.3 Le PMMA.

Les indexations des pics au seuil K du carbone et au seuil K de l'oxygène sont regroupées en Tableau III- 6. Le pic observé à 284.8 eV a été volontairement ignoré car c'est une caractéristique de la dégradation du PMMA sous faisceau. Remarquons toutefois que :

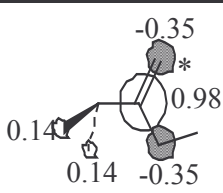
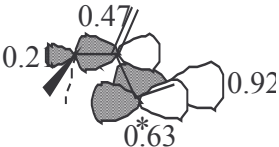
- ✓ le recalage du diagramme d'énergie des orbitales a été effectué sur la coïncidence de l'orbitale d'énergie la plus basse avec le premier pic, à savoir 287.0 eV. Cependant, 287.0 eV correspondant d'après la littérature à une excitation Rydberg/ $\sigma^*(C-H)$, nous avons indexé le pic à 288.0 eV avec l'orbitale d'énergie la plus basse.
- ✓ il est plus rigoureux de parler d'une orbitale $\pi^*(COO)$, délocalisée sur le carbone et les deux oxygènes, que d'une orbitale $\pi^*(C=O)$ comme nous le faisons d'après les spectres de référence.
- ✓ l'extraction du continuum d'ionisation et la décomposition du spectre extrait en gaussiennes nous avait conduits à dissocier deux pics, l'un à 290.4 eV et l'autre à 291.8 eV. Cette dissociation est en accord avec les calculs d'orbitales selon lesquels ils correspondent respectivement à des excitations de type $\sigma^*(C-O)$ et $\sigma^*(C-C)$.
- ✓ Le pic observé à 294.9 eV relève de l'excitation vers une orbitale délocalisée sur toute la molécule.

Tableau III- 6 : indexation des pics du PMMA au seuil K du carbone. La correspondance entre l'orbitale $\pi^*(COO)$ caractéristique du groupement carbonyle et le pic à 288.0 eV a été faite compte tenu des ambiguïtés existant pour le pic à 287.0 eV (excitation de type Rydberg/ $\sigma^*(C-H)$). La dissociation des pics à 291.1 eV et 291.8 eV, issue de la soustraction du continuum d'ionisation et de la décomposition du spectre en gaussiennes est validée par les calculs d'orbitales, précisant qu'intervient d'abord une excitation $\sigma^*(C-C)$ puis une $\sigma^*(C-O)$. Le pic intervenant vers à 294.9 eV correspond à une orbitale délocalisée.

énergie du pic (eV)	indexation	représentation de l'orbitale
287.0	$\sigma^*(C-H)$	cf. <i>ab initio</i> .
288.0	$\pi^*(COO)$	
290.4	$\sigma^*(C-O)$	
291.8	$\sigma^*(C-C)$	
294.9	mixte	

- ✓ au seuil K de l'oxygène, l'indexation est très simple puisqu'à chaque pic correspond une seule orbitale, voir Tableau III- 7. On retrouve l'ordre général, avec d'abord une orbitale de type π^* [$\pi^*(COO)$], puis une σ^* [$\sigma^*(O-C)$]. Cependant, comme l'orbitale $\pi^*(COO)$ est délocalisée partiellement sur l'oxygène du groupe ester, une transition $O\ 1s(C-O^*) \rightarrow \pi^*(COO)$ devrait être visible, de même que dans les spectres d'absorption X des esters [68]. Cette transition, présente dans les calculs théoriques d'orbitales moléculaires, a été négligée lors de la détermination du diagramme d'énergie car elle possède un poids faible (inférieur à 0.10) et ne peut donc pas être détectée en EELS compte tenu de la résolution en énergie.

Tableau III- 7 : indexation des pics du PMMA au seuil K de l'oxygène. La différenciation des orbitales $\pi^*(\text{COO})$ et $\sigma^*(\text{O-C})$ est très nette et ne pose pas de problème particulier vis-à-vis des spectre EELS.

énergie du pic (eV)	indexation	représentation de l'orbitale
534.7	$\pi^*(\text{COO})$	
538.4	$\sigma^*(\text{O-C})$	

3 Cas limites de différenciation des polymères.

Au-delà de l'indexation de la structure fine ELNES de chaque polymère, les calculs théoriques d'orbitales moléculaires type EHT peuvent nous éclairer sur des cas limites de différenciation des polymères.

Nous avons choisi d'illustrer cette possibilité par deux exemples, portant tous deux sur la transition $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})$. En effet, comme toute orbitale σ^* , l'énergie du pic associé est dépendante de la longueur de la liaison C-C dans le polymère. Ainsi, pour des polymères de structures chimiques très voisines pour lesquels les potentiels d'ionisation de la liaison C-C sont pris égaux (même environnement de la liaison dans la molécule), un éventuel shift du pic attribué à la liaison $\sigma^*(\text{C-C})$ se trouve simplement relié à la géométrie de la molécule. Les calculs théoriques d'orbitales moléculaires limités à l'optimisation de la géométrie se révèlent donc un outil pour évaluer des shifts éventuels du pic $\sigma^*(\text{C-C})$.

3.1 Décalage du pic $\sigma^*(\text{C-C})$ des polyoléfines : erreur de mesure ou réalité?

Bien que ces polymères comportent des structures chimiques très voisines les unes des autres, la seule différence se manifestant au niveau du nombre de ramifications, les spectres EELS comportent une particularité au niveau de l'énergie du pic $\text{C}1s \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})$. En effet, l'énergie de ce pic semble augmenter avec le nombre de ramifications, passant de 291.1 eV pour le PE haute densité (chaîne linéaire) à 292.3 eV pour le PP en passant par 291.9 eV pour le PE basse densité (chaîne ramifiée), voir paragraphe 1.1.2.

Afin de déterminer si le décalage en énergie est dû à des erreurs de mesure ou s'il est significatif, les polyoléfines réduites à deux fois leur monomère ont subi une optimisation de géométrie. Malheureusement, le PE basse densité ne pouvant être modélisé facilement à cause de l'hétérogénéité de ses ramifications (nombre, taille), il est considéré comme étant un état intermédiaire situé à mi-chemin entre le PE haute densité et le PP.

L'optimisation de géométrie par AM1 a donné les structures présentées en Figure III-22. En moyenne, les longueurs des liaisons C-C sont alors 1.509 Å pour le PE haute densité et 1.515 Å pour le PP, donc environ 1.512 Å pour le PE basse densité.

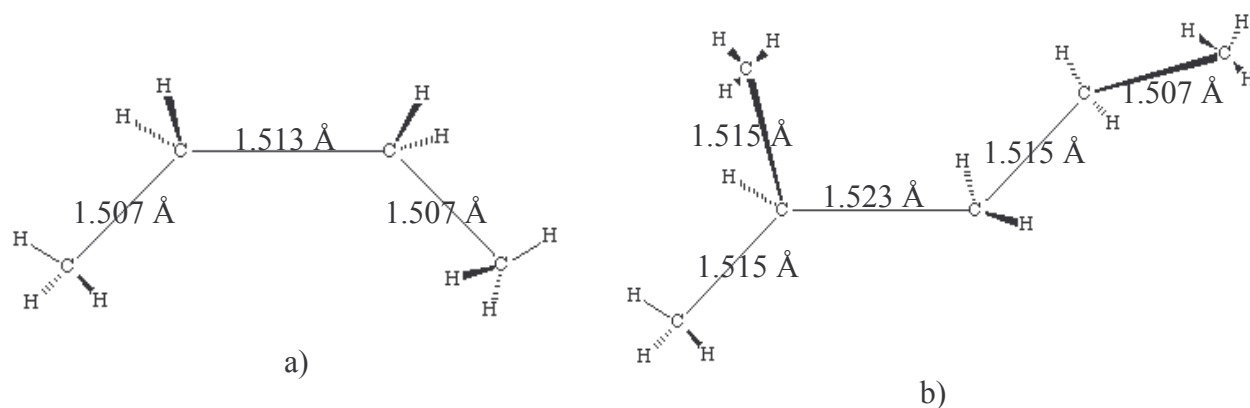


Figure III- 22 : Géométries optimisées a) du butane modélisant le PE haute densité et b) du méthyl-2 propane modélisant le PP. Les longueurs de chaque liaison C-C sont reportées, donnant en moyenne 1.509 Å pour le PE haute densité et 1.515 Å pour le PP.

Ainsi, d'après la loi empirique reliant la distance inter-atomique à l'énergie [19] et en considérant que le potentiel d'ionisation C-C est le même pour les trois polymères, le shift en énergie du pic $C\ 1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$ peut être en partie justifié par les différences de géométrie des molécules, et semble donc ne pas être une erreur de mesure. En effet, les spectres EELS nous prédisaient en effet une différence de longueurs moyennes des liaisons C-C de 0.006 Å pour le PP par rapport au PE haute densité (0.006 Å d'après les calculs théoriques) et de 0.015 Å pour le PE basse densité par rapport au PE haute densité (0.003 Å estimé par les calculs). Bien qu'environ quatre fois inférieures aux valeurs attendues, les différences observées sur la géométrie des molécules nous montrent un léger déplacement du pic $C\ 1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$. Ce phénomène peut être amplifié par un léger décalage en énergie des orbitales moléculaires. Des calculs théoriques plus poussés, du type *ab initio*, permettrait de valider cette hypothèse. En effet, la méthode EHT ne permet pas un calcul de l'énergie des orbitales avec une précision suffisante (voir en Annexe 5).

3.2 Isomérisation : différenciation des PB haut-cis et bas-cis.

Suivant le type de polymérisation, un polymère industriel peut être composé de pourcentages variables d'isomères. Par exemple, deux échantillons de PB ont été étudiés en EELS, avec des concentrations isomériques différentes :

le PB bas-cis (fabricant : Bayer) comporte environ 10 % de vinyl-1,2 ; 45 % de cis-1,4 et 45 % de trans-1,4.

le PB haut-cis (fabricant : Shell) comporte environ 2 % de vinyl-1,2 ; 10 % de trans-1,4 et 88 % de cis-1,4.

Les compositions ont été déterminées par spectroscopie IR, chaque isomère possédant des résonances caractéristiques à des fréquences bien précises : 735 cm^{-1} pour le cis-1,4 ; 908 cm^{-1} pour le vinyl-1,2 et 966 cm^{-1} pour le trans-1,4.

L'optimisation de la géométrie de chaque molécule, présentée en Figure III- 23 , peut nous indiquer si ces deux polymères peuvent être différenciés par EELS, par le biais du pic $C\ 1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$. Notons que les autres pics de la structure fine ELNES, de caractère π^* ou mixte Rydberg et dont l'énergie ne varie pas sensiblement en fonction de la géométrie de la molécule, ne peuvent nous donner aucune information sur la composition isomérique du polymère.

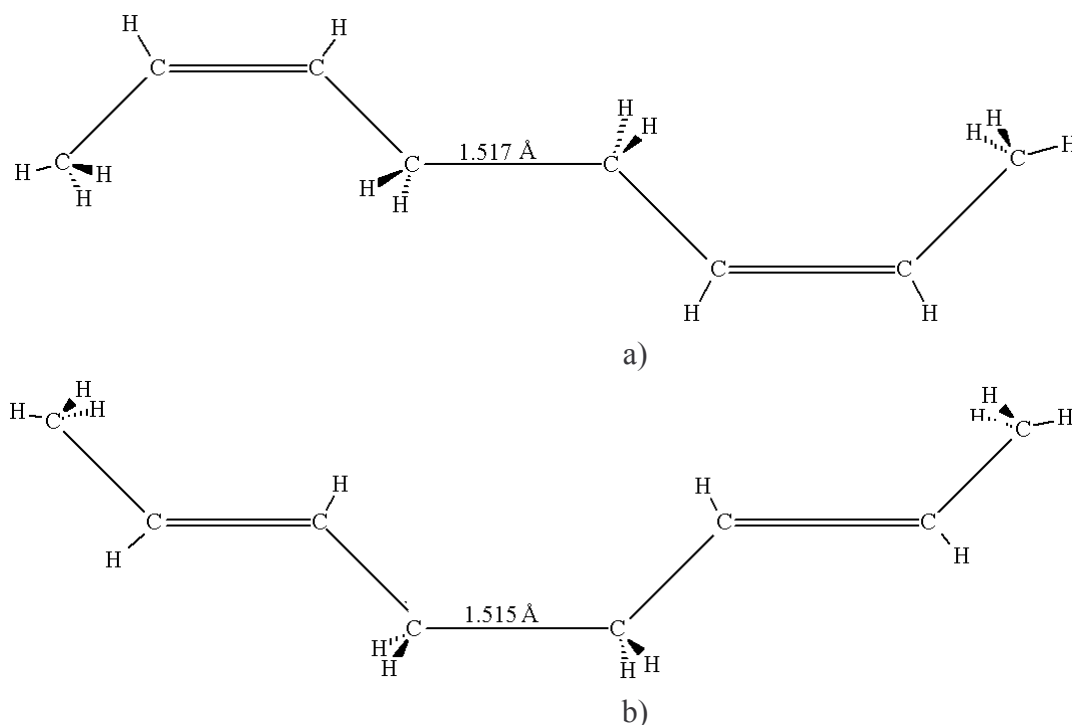


Figure III- 23 : Géométries optimisées a) du *cis*-oct-2,6-ène modélisant le *cis*-PB et b) du *trans*-oct-2,6-ène modélisant le *trans*-PB. Les longueurs de chaque liaison C-C sont reportées, donnant en moyenne 1.4886 Å pour le *cis*-PB et 1.4895 Å pour le *trans*-PB.

Les deux isomères du PB n'ayant des distances inter-atomiques moyennes C-C différant de seulement 0.001 Å, le shift en énergie du pic associé à $\sigma^*(C-C)$ ne serait au maximum que de 0.05 eV dans l'hypothèse où les potentiels d'ionisation sont pris égaux. Ce shift, inférieur à l'erreur de mesure intrinsèque au spectromètre EELS, ne peut donc permettre de différencier les échantillons de PB haut- et bas-*cis*.

Cependant, le calcul des orbitales moléculaires ne permet pas de rendre compte de la largeur à mi-hauteur des pics ELNES, reliée de la durée de vie de l'état excité. Or à conditions expérimentales égales (température de l'échantillon, dose électronique reçue, résolution mesurée sur le pic sans perte), des différences notables avaient été décelées sur la largeur à mi-hauteur du pic C 1s \rightarrow $\sigma^*(C-C)$, voir Figure III- 2.

4 Récapitulatif

Le couplage entre l'acquisition de spectres EELS et le calcul d'orbitales moléculaires a montré qu'il était possible dans le cadre de la méthode EHT et de l'approximation du cœur équivalent, de procéder de façon raisonnable à l'attribution des spectres EELS de polymères réduits à une ou deux fois leur monomère (pour la prise en compte éventuelle des phénomènes de conjugaison de liaisons).

Il est apparu que l'un des points délicats de la procédure correspondait à la détermination des potentiels d'ionisation des différents sites excités en coeur, le choix de ces valeurs conditionnant le calage en énergie et certaines attributions réalisées au niveau des pics expérimentaux.

De manière générale, on peut cependant dire que les structures de seuil sont d'abord composées des excitations de type π^* , suivies d'excitations de type σ^* . Seules les excitations $\sigma^*(\text{C-H})$ sont mal décrites en EHT par rapport à certains calculs utilisant des méthodes plus puissantes (*ab initio*). Toutefois une ambiguïté demeure compte tenu de l'attribution par différents auteurs d'un caractère Rydberg à ce niveau ; en fait il s'agit peut-être d'un caractère mixte Rydberg/ $\sigma^*(\text{C-H})$. La méthodologie utilisée ne permettant pas de résoudre le problème, nous nous sommes basés sur ces travaux antérieurs pour l'indexation des pics voisins de 287.4 eV. L'utilisation des calculs EHT a permis l'indexation non-équivoque des autres pics, validant dans la plupart des cas l'approche faite en utilisant les spectres de composés de référence contenant les mêmes liaisons, en précisant toutefois le cas échéant la nature des orbitales.

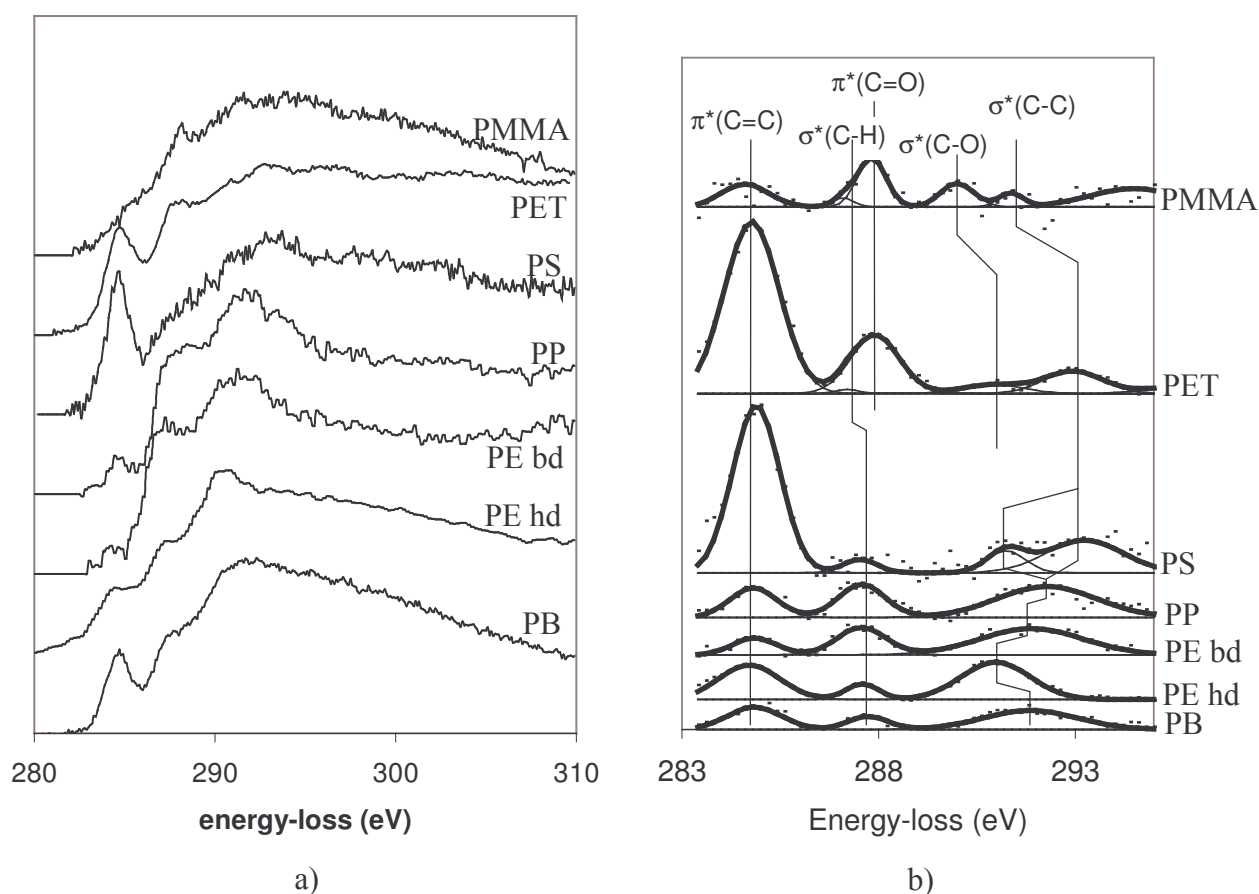


Figure III- 24 : a) spectres au le seuil K du carbone et b) structure fine extraite pour les différents polymères étudiés. Chaque pic de la structure fine a été indexé en accord avec les calculs théoriques d'orbitales moléculaires, ce qui révèle une signature propre à chaque polymère.

Ainsi, les polymères standards étudiés ont révélé chacun une signature particulière permettant de les identifier sans ambiguïté, même si les dégâts d'irradiation n'ont pas pu être évités à chaque fois. Une difficulté réside cependant dans la reconnaissance des isomères telle qu'elle peut être faite en spectroscopie IR, les calculs d'optimisation de géométrie menés sur le PB montrant que les différences attendues ne peuvent pas se distinguer du bruit.

polymère	$\pi^*(\text{C=C})$	$\sigma^*(\text{C-H})$	$\pi^*(\text{C=O})$	$\sigma^*(\text{C-O})$	$\sigma^*(\text{C-C})$
----------	---------------------	------------------------	---------------------	------------------------	------------------------

PE hd	E=284.8 FWHM=1.8 (dégradation)	E=287.7 FWHM=1.0			E=291.1 FWHM=2.1
PE bd	E=284.8 FWHM=1.3 (dégradation)	E=287.6 FWHM=1.4			E=291.9 FWHM=3.1
PP	E=284.8 FWHM=1.4 (dégradation)	E=287.6 FWHM=1.4			E=292.3 FWHM=3.0
PB	E=284.8 FWHM=1.6	E=287.8 FWHM=1.3			E=291.8 FWHM=3.2
PS	E=284.8 FWHM=1.4	E=287.4 FWHM=1.0			E=291.1 FWHM=1.1 et E=293.2 FWHM=2.3
PMMA	E=284.8 FWHM=1.8 (dégradation)	E=287.0 FWHM=1.4	E=288.0 FWHM=0.9	E=290.4 FWHM=1.0	E=291.8 FWHM=0.8
PET	E=284.8 FWHM=1.8	E=287.2 FWHM=0.7	E=288.0 FWHM=1.4	E=291.0 FWHM=1.8	E=293.0 FWHM=1.8

Tableau III- 8 : caractéristiques de la structure fine au seuil K du carbone pour chaque polymère définie pour chaque pic par son énergie (eV) et sa largeur à mi-hauteur (eV).

PARTIE IV : LES DEGATS D'IRRADIATION : INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX ET DE LA STRUCTURE DU POLYMERE SUR LA CINETIQUE.

Nous allons quantifier dans cette partie l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les cinétiques de dégradation. Pour cela, nous allons d'abord essayer de définir un dégât d'irradiation et voir les conséquences sur l'analyse chimique des polymères. Ceci nous amènera à définir des conditions optimales d'observation des polymères en TEM/EELS après quantification de l'influence des différents paramètres expérimentaux.

PARTIE IV : LES DEGATS D'IRRADIATION : INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX ET DE LA STRUCTURE DU POLYMERE SUR LA CINETIQUE.

1 Les différents types de dégâts d'irradiation.

1.1 Définition.

Les dégâts d'irradiation en microscopie électronique peuvent être définis comme tout changement intervenant dans l'échantillon à cause du faisceau d'électron.

Nous avons vu dans la bibliographie qu'ils se manifestaient principalement par :

- ✓ une modification de la structure chimique.
- ✓ l'apparition éventuelle de contraintes mécaniques au sein du film polymérique.
- ✓ la perte de masse due à la formation de composés volatils.
- ✓ une perte de cristallinité
- ✓ une éventuelle élévation de la température.
- ✓ des effets de charge électrostatique.

La structure chimique du polymère nous intéressant tout particulièrement, j'ai choisi de définir la dose critique de dégradation du polymère comme la dose à partir de laquelle le premier changement visible dans la structure chimique apparaît. Ainsi, seules les doses critiques des polymères les plus résistants ont pu être mesurées par EELS, à savoir 10^3 C.m^{-2} pour le PET et 10^4 C.m^{-2} pour le PS. Dans le cas des polymères les plus fragiles comme les polyoléfinés ou le PMMA, il n'a jamais été possible d'enregistrer un spectre EELS sans aucune dégradation, ce qui signifie que la dose critique est très faible. D'après les analyses concernant la dégradation d'un cristal de PE, la dose critique de dégradation chimique est alors inférieure à la dose critique d'amorphisation, de l'ordre de 100 C.m^{-2} [21].

Une hypothèse logique concernant l'origine des dégâts d'irradiation est l'élévation de température au sein de l'échantillon à cause du faisceau électronique incident par le processus de désexcitation des plasmons. Dans la bibliographie (Partie I), nous avons vu qu'il était généralement admis que l'élévation de température pouvait être considérée comme négligeable dans les conditions usuelles d'observation. Afin de confirmer ce résultat, j'ai procédé à des calculs de température à l'intérieur de l'échantillon.

En considérant que :

- ✓ la distribution d'intensité du faisceau est symétrique par rapport à l'axe du faisceau et peut être représentée par une gaussienne du type $I(r)=I_0 \exp[-(r/a)^2]$, où r représente la distance par rapport à l'axe et a la dispersion spatiale du faisceau,
- ✓ le film polymérique est posé sur une grille circulaire de conductivité thermique infinie (cuivre par exemple) et portée à la température de 77°K ,
- ✓ la zone irradiée est au centre de la grille (conditions extrêmes),
- ✓ le taux de production de chaleur par unité de volume $H(r)$ est indépendant de la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons, de sorte que la température T dans le film est uniquement une fonction de r ,

T suit l'équation suivante (équation générale de la thermique en régime stationnaire) :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + \frac{1}{k} H(r) = \frac{2\sigma}{kd} (T^4 - T_0^4) \quad [69]$$

où k est la conductivité thermique du polymère, $H(r)$ le flux de chaleur incident, σ la constante de Stefan ($5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$) et d l'épaisseur du film.

Pour un courant incident $I(r)=I_0.\exp[-r^2/a^2]$, le flux $H(r)$ peut être exprimé sous la forme $H(r)=H_0.\exp[-r^2/a^2]$ avec $H_0 = \frac{I_0 \cdot \Delta E}{ed}$, ΔE étant l'énergie moyenne perdue par un électron au cours de la traversée de l'échantillon, calculée par les probabilités d'interaction et $e=1.67 \cdot 10^{-19}\text{J}$.

Si le rayonnement est négligé, la température vérifie alors l'équation :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + \frac{1}{k} H(r) = 0$$

La solution vérifiant les conditions aux limites : $\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=0} = 0 \\ T(b) = T_0 \end{array} \right.$, *i.e.* le centre de la zone irradiée

est un maximum de température, et l'élévation de température est nulle sur la grille métallique (conductivité thermique infinie).

$$\text{est alors : } \begin{cases} T(r) - T_0 = \frac{H_0 a^2}{4k} \left[-E_i\left(\frac{r^2}{a^2}\right) + E_i\left(\frac{b^2}{a^2}\right) + \text{Ln}\left(\frac{b^2}{r^2}\right) \right] & \text{si } r \neq 0 \\ T(0) - T_0 = \frac{H_0 a^2}{4k} \left[\gamma + \text{Ln}\left(\frac{b^2}{a^2}\right) + E_i\left(\frac{b^2}{a^2}\right) \right] \end{cases}$$

avec $\gamma=0.5772$ (constante d'Euler) et $E_i(x) = \int_x^{+\infty} \frac{e^{-u}}{u} du$ ($x>0$).

L'erreur commise en négligeant le rayonnement est alors :

$$\frac{\text{rayonnement}}{\text{convection}} = \frac{H_R}{H_C} = \frac{\sigma \left[1 + \text{Ln}\left(\frac{b^2}{a^2}\right) \right]}{kd \left[T(0) - T_0 \right]} \int_0^b (T(r)^4 - T_0^4) r dr$$

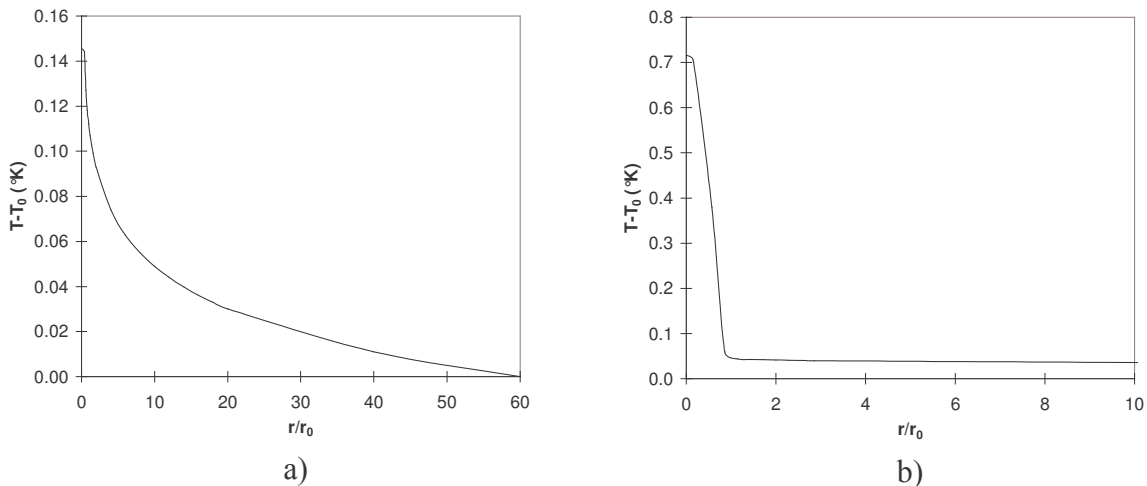


Figure IV- 1 : profils de température dans un échantillon de PET ($k=0.29 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 25°C) d'épaisseur 50 nm déposé sur une grille de cuivre 400-mesh, dans les conditions usuelles d'analyses a) du Philips EM420 (tension : 120 kV, diamètre de sonde : 100 nm, courant de sonde : 1 nA) et b) du JEOL 2010F (tension : 200 kV, diamètre de sonde : 0.7 nm, courant de sonde : 250 pA). Les erreurs commises en négligeant le rayonnement sont de a) 0.32 % et b) 0.02 % à 77°K , ce qui valide l'hypothèse. Dans les deux cas, la hausse de température est négligeable.

Pour un échantillon de PET ($k=0.29 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 25°C) d'épaisseur 50 nm, le profil de température représenté en Figure IV- 1. De manière évidente, la température atteint un maximum au centre de la zone irradiée (conditions aux limites). Ce maximum, dans les conditions usuelles de caractérisation chimique par EELS, est inférieur à 1°K , ce qui confirme les résultats évasifs de la littérature. L'erreur commise en négligeant le rayonnement est maximale pour les grandes tailles de sonde mais reste faible, de l'ordre de 0.5 % à 77°K , ce qui valide l'hypothèse. Notons cependant que la conductivité thermique du polymère est celle donnée par la littérature, à 25°C . A la température de l'azote liquide, elle est sans doute différente de cette valeur, mais même une diminution de 50 % de la conductivité thermique donne une élévation de température négligeable dans les conditions usuelles d'observation. Notons cependant que ceci n'est valable qu'en régime stationnaire, la hausse de température pouvant être non négligeable en régime transitoire.

Ainsi, la dégradation observée dans les échantillons polymériques ne peut pas être considérée comme une dégradation thermique due à l'échauffement de l'échantillon, mais est bien due à des ruptures de liaisons directement par les électrons incidents.

1.2 Visualisation.

1.2.1 En CTEM.

La plupart du temps, la dégradation de l'échantillon se traduit en CTEM par l'apparition de zones plus claires à l'endroit où le film a été irradié (voir Figure IV- 3), correspondant à une perte locale d'épaisseur massique. La perte peut être telle que des trous peuvent être formés, notamment dans le PMMA et les polyoléfines. Les zones irradiées semblent en général homogènes, mais des hétérogénéités existent, principalement en cas de formation de trous ou de bulles (dégagement gazeux), voir Figure IV- 3.

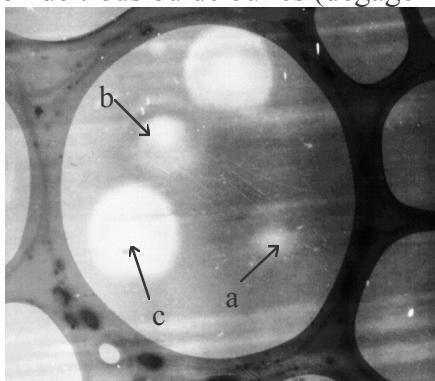


Figure IV- 2 : visualisation en CTEM des zones irradiées dans du PET lors de l'analyse EELS. Les doses sont a) d'environ $3.2 \cdot 10^3 \text{ C.m}^{-2}$; b) $3.2 \cdot 10^4 \text{ C.m}^{-2}$ et c) $3 \cdot 10^6 \text{ C.m}^{-2}$. Le film est déposé sur un film de carbone à trous (zones sombres) permettant un maintien mécanique et thermique du film. L'apparition de zones plus claires montre la diminution de l'épaisseur massique. Microscope Philips EM420, taille de sonde : 100 nm. Température : 97°K .

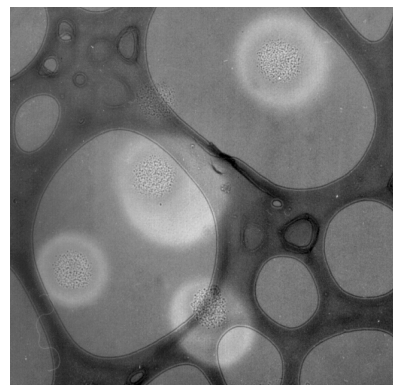


Figure IV- 3 : visualisation en CTEM des zones irradiées dans du PMMA lors de l'analyse EELS. Les zones d'impact sont hétérogènes, composées d'une partie avec perte de masse uniforme et une partie où des gaz volatils sont émis. Microscope Philips EM420, taille de sonde : $1 \mu\text{m}$. Température : 97°K .

Lorsque de larges tailles de sonde sont utilisées, la zone plus claire est de l'ordre de la taille de sonde. Cependant, dans le cas de très fines sondes (FEG), la zone dégradée est très largement supérieure à la taille de sonde. En effet, les mesures ont montré qu'avec une sonde

de 2.4 nm de diamètre, la zone dégradée plus claire peut atteindre respectivement 400 et 700 nm de diamètre pour des échantillons de PB et PMMA. La température avait cependant été fixée à 97 °K afin de limiter la diffusion des radicaux libres.

Une des applications de la perte d'épaisseur massive consiste en l'observation directe d'un composite non marqué. En effet, l'absence de marquage combinée à l'utilisation de l'ultramicrotomie à froid donne un échantillon d'épaisseur homogène et dont le contraste entre phases est très faible. L'irradiation par le faisceau électronique, par l'intermédiaire de la perte d'épaisseur massive, permet de "révéler" la structure du composite, car la perte d'épaisseur est en général différente selon les phases. Ce point est plus détaillé dans la partie VI qui traite de l'application de la technique TEM/EELS à l'étude des composites.

Le cas échéant, des fissures peuvent apparaître dans l'échantillon. Notons que dans le cas d'un composite, les fissures se propagent principalement le long des interfaces, voir Figure IV- 4. Les fissures sont principalement causées par l'accumulation de charges électrostatiques à la surface du film. L'utilisation d'un film de carbone à trous assure à la fois un maintien mécanique et une évacuation des charges, ou l'introduction d'un diaphragme de contraste permet de réduire ce phénomène.

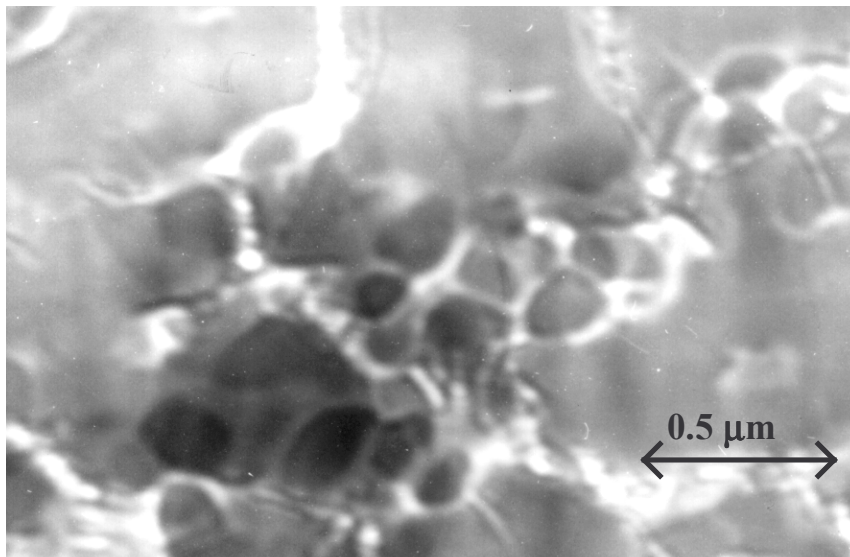


Figure IV- 4 : photo CTEM d'un échantillon de PS choc dans lequel les fissures se sont propagées le long des interfaces. Les fissures ont été provoquées par l'accumulation de charges électrostatiques à la surface du film et peuvent être évitées soit en plaçant un film de carbone à trous assurant un maintien mécanique et l'évacuation des charges, soit en plaçant un diaphragme objectif.

En microscopie optique.

Afin d'observer la formation de contraintes et l'éventuel changement de densité dans l'échantillon après irradiation par faisceau d'électrons, j'ai bombardé un échantillon de PMMA avec une taille de sonde de plusieurs microns afin que l'impact soit visible en microscopie optique. L'observation a été effectuée en réflexion pour visualiser la forme du film et en transmission pour observer la variation de densité, voir en Figure IV- 5.

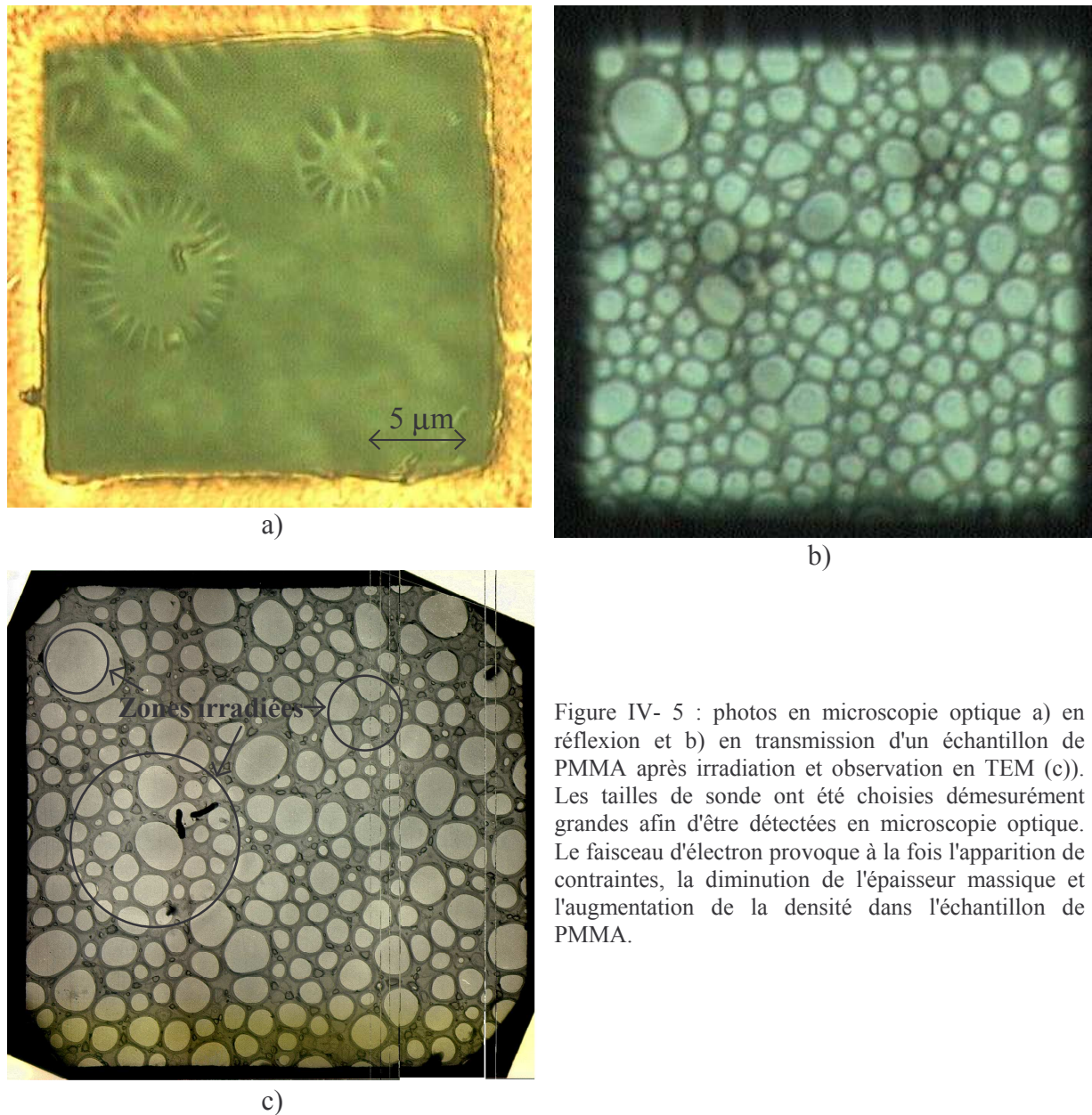


Figure IV- 5 : photos en microscopie optique a) en réflexion et b) en transmission d'un échantillon de PMMA après irradiation et observation en TEM (c). Les tailles de sonde ont été choisies démesurément grandes afin d'être détectées en microscopie optique. Le faisceau d'électron provoque à la fois l'apparition de contraintes, la diminution de l'épaisseur massique et l'augmentation de la densité dans l'échantillon de PMMA.

Le faisceau d'électrons a provoqué l'apparition de contraintes importantes dans l'échantillon, donnant une structure rayonnante autour de la zone irradiée. Si le film est suffisamment fin, cela peut même induire une fissuration du film, comme cela a été remarqué dans le PS choc (voir paragraphe 1.2.1).

De plus, l'observation en transmission montre que la densité du film a augmenté lors de l'irradiation. Ceci n'est pas un artefact dû à la contraction du film, puisque l'épaisseur massique est inférieure à la valeur (zones plus claires en CTEM, voir Figure IV- 5c). Ceci est validé par la quantification absolue des spectres EELS au cours de l'irradiation, montrant que la densité du PMMA variait de 1.1 g.cm^{-3} (valeur initiale conforme à la valeur théorique de 1.18 g.cm^{-3} avec une erreur de 7 %) à 1.7 g.cm^{-3} .

Cinétiques.

D'une manière générale, nous avons vu dans les Parties I et III que la dégradation pouvait être modélisée en somme de deux exponentielles décroissantes, ce qui correspond à une cinétique du premier ordre composée de deux phases :

une phase très rapide, reliée à la rupture de liaisons directement à partir des interactions entre les électrons incidents et l'échantillon, comme par exemple la déshydrogénation avec formation de doubles liaisons C=C dans le cas des polyoléfines.

une phase plus lente, qui peut être vue comme la réorganisation de la molécule polymérique, par exemple la conjugaison des doubles liaisons C=C dans les polyoléfines.

L'expression générale de la cinétique de dégradation est alors valable non seulement pour l'évolution de la structure fine d'un seuil, mais aussi pour le rapport atomique et pour la perte de masse, tous ces phénomènes étant directement reliés à la rupture des liaisons. Ainsi, la cinétique en somme de deux exponentielles a toujours été préférée à d'autres cinétiques. Cependant, pour certains polymères comme le PVDF, l'ajustement n'était pas possible avec un χ^2 faible. Il a ainsi fallu faire intervenir une cinétique du premier ordre, mais composée cette fois de quatre phases, voir Figure IV- 6 :

une déshydrofluoration rapide, avec rupture des liaisons et réorganisation de la molécule.

une déshydrofluoration plus lente, avec aussi rupture des liaisons et réticulation de la molécule.

Les mesures effectuées sont en accord avec le processus de dégradation complet proposé par Basset [27]. Notons toutefois que l'analyse chimique par EELS n'a pas permis de mettre en évidence la première déshydrofluoration, les doses utilisées pour enregistrer le seuil K du fluor avec un bon rapport signal/ bruit étant trop élevées. Ainsi, le rapport F/C n'a jamais pu être mesuré égal au rapport théorique du PVDF, la valeur initiale apparente étant de 0.5 alors que la valeur réelle est de 1. Cependant, nous verrons en Partie V que l'utilisation d'un canon à émission de champ (augmentation de la dose critique de dégradation) permet d'espérer diminuer la dose nécessaire pour enregistrer un spectre et donc, dans le cas du PVDF, se rapprocher de la valeur initiale de 1.

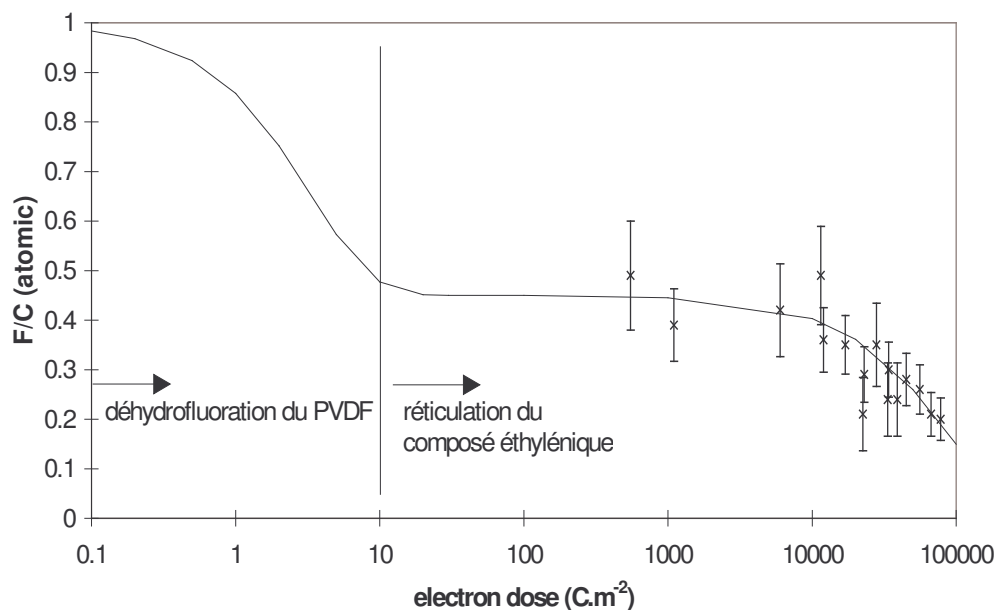


Figure IV- 6 : évolution du rapport atomique F/C dans le PVDF en fonction de la dose électronique reçue par l'échantillon. Les valeurs expérimentales (croix) ont été ajustées par des sommes d'exponentielles décroissantes modélisant la dégradation. La première phase de dégradation n'a pas été observée. Microscope : Philips EM420/PEELS. Taille de sonde : 100 nm. Température : -180 °C. Dispersion en énergie : 1 eV/canal.

1 Facteurs expérimentaux modifiant la cinétique de dégradation.

1.1 Energie du microscope / épaisseur de l'échantillon.

D'après les calculs de probabilités d'interaction entre un électron incident et un échantillon polymérique menés en Partie II, l'augmentation de la tension du microscope revient à diminuer l'épaisseur massique de l'échantillon, celui-ci paraissant plus fin lors des analyses CTEM et EELS. Ainsi, pour obtenir un signal équivalent (mêmes probabilités d'interaction) avec un échantillon de PE bd de 50 nm à 200 kV, il faudra utiliser un échantillon de 33 nm environ à 120 kV.

A épaisseur constante, il est considéré dans la littérature (voir Partie I) que la durée de vie d'un échantillon est proportionnelle à β^2 , $\beta=v/c$ dépendant uniquement de la tension d'accélération du microscope. Ainsi pour l'échantillon de PE bd d'épaisseur 50 nm, la durée de vie est multipliée par un facteur 1.4 entre 120 et 200 kV, ce qui correspond parfaitement à la différence calculée sur les probabilités d'interaction.

De manière inconsciente, le microscopiste recherche des probabilités d'interaction suffisantes, identiques quelque soit la tension du microscope, donc a tendance à utiliser des échantillons plus fins à basse tension. Ceci annule l'effet apparent d'augmentation de la durée de vie. L'augmentation de la tension du microscope peut cependant être utile pour analyser des films polymériques plus épais, afin de limiter les difficultés liées à la préparation d'échantillons par ultramicrotomie à froid. Des échantillons trop épais ($t/\lambda > 1$) doivent néanmoins être évités car :

- ✓ le signal de pertes multiples masque la structure fine intéressante et risque de faire intervenir des artefacts lors de la déconvolution du spectre.
- ✓ pour garder un rapport signal / bruit suffisant au niveau de la structure fine, le spectre EELS doit être enregistré avec une dose plus importante, ce qui peut être dramatique pour l'analyse d'un polymère particulièrement sensible à l'irradiation.

1.2 Température de l'échantillon.

Afin de montrer l'influence de la température de l'échantillon sur la vitesse de dégradation, j'ai procédé à des analyses EELS sur du PS pour des températures allant de la température ambiante (20°C) à la température de l'azote liquide. La dégradation a été mesurée sur le pic $\pi \rightarrow \pi^*$ à 6.9 eV caractéristique du cycle benzénique, qui disparaît au cours de l'irradiation suite à la destruction du cycle (voir Partie III). La hauteur du pic a été mesurée par rapport au fond vers 2 eV ; la valeur initiale (pas de dégradation) est prise à 100. Les courbes correspondantes sont représentées en Figure IV- 7a.

En première approximation, les valeurs expérimentales ont été ajustées par une exponentielle décroissante, de type : $H(T)=100.\exp[-rT]$. Les couples (T ; r) ont ensuite été ajustés par une courbe modélisant la dégradation, voir en Figure IV- 7b. La courbe retenue est de la forme :

$$r(T) = - \frac{3.69 \cdot 10^{-7} (T - 300) - 2.99 \cdot 10^{-5}}{0.1(T - 300) - 10^{-3}}$$

car elle tient bien compte de la décroissance de r. De plus, elle admet une limite non nulle pour $T \rightarrow 0$ ($r \rightarrow 4.687 \cdot 10^{-6}$). Cependant, ceci n'est valable que pour $T \leq 300$ °K puisque la fonction admet une discontinuité pour cette valeur.

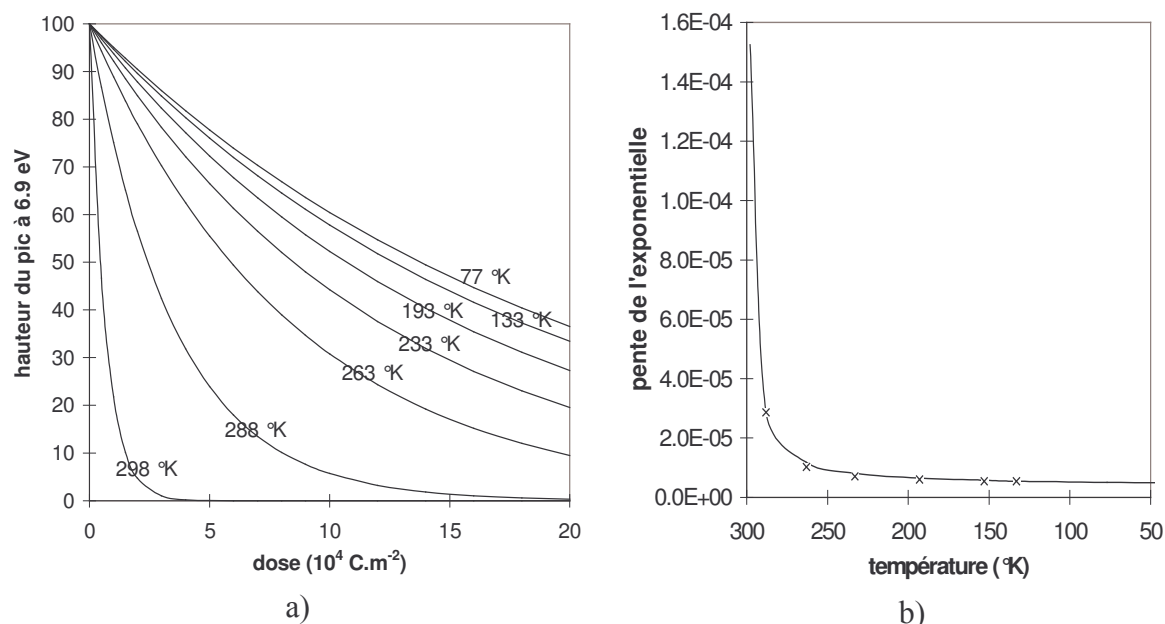


Figure IV- 7 : a) évolution de la hauteur du pic $\pi \rightarrow \pi^*$ du PS à 6.9 eV en fonction de la température de l'échantillon. Les valeurs expérimentales ont été ajustées en première approximation par une exponentielle décroissante. b) évolution de la pente de l'exponentielle en fonction de la température de l'échantillon. Microscope Philips EM420/PEELS. Taille de sonde : 100 nm. Dispersion en énergie 0.1 eV/canal.

D'un point de vue général, on peut dire que le fait de travailler à la température de l'azote liquide (77°K) augmente la durée de vie d'environ 30 fois par rapport à la température ambiante. En effet, avec les conditions expérimentales utilisées pour enregistrer ces spectres (taille de sonde : 100 nm ; courant de sonde : 7.4 nA), on a 0.2 s à température ambiante et 6.5 s à 77°K pour faire un spectre qui semble non dégradé (dégradation inférieure à 10 %).

En revanche, refroidir à l'hélium liquide ne semble pas présenter d'intérêt dans notre cas (6.5 s pour enregistrer un spectre dégradé de moins de 10 % au lieu de 6 s à 77 °K). Des expériences faisant varier la température de 77 à 4°K permettraient de valider cette hypothèse en montrant qu'il n'existe pas de discontinuité dans les variations de r .

1.3 Flux / taille de sonde⁶.

La Figure IV- 8 montre une comparaison des spectres EELS du PET sur le seuil K du carbone, en utilisant :

une faible dose, et une sonde de 100 nm de diamètre (microscope Philips CM200/GIF),
une sonde très fine (2.4 nm) et une dose très élevée (microscope JEOL 2010F/DigiPEELS).

Il est immédiatement surprenant de voir que le polymère subit une dégradation dès 10^3 C.m^{-2} avec une large sonde, mais pas à 10^7 C.m^{-2} à haute résolution spatiale, alors que pour une telle dose, je m'attendais à n'observer que le polymère complètement dégradé. En effet, le pic $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$, très sensible à l'irradiation, a pu être détecté à haute résolution spatiale, mais pas lors d'une acquisition à faible dose. Notons qu'à haute résolution spatiale, l'ajustement de la structure fine extraite avec des gaussiennes n'était pas possible sans introduire ce pic.

⁶ K. Varlot, J.M. Martin, C. Quet, Y. Kihn, "Towards sub-nanometer scale EELS analysis of polymers in the TEM", *Ultramicroscopy*, **68** (1997), pp. 123-33.

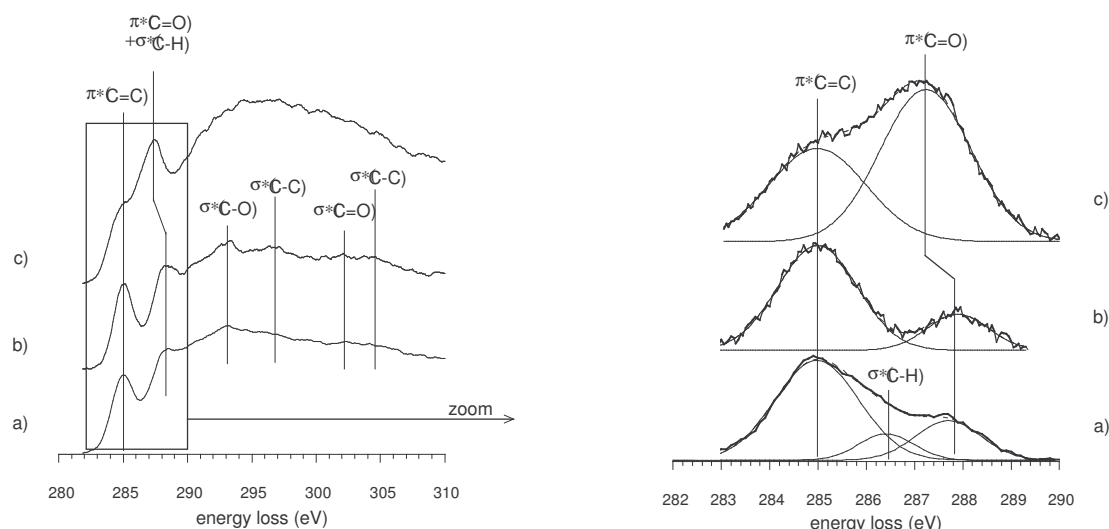


Figure IV- 8 : spectres EELS du PET au seuil du carbone et décomposition correspondante de la structure fine en gaussiennes après soustraction du continuum d'ionisation. a) taille de sonde : 0.7 nm ; dose estimée : $3 \cdot 10^7$ C.m⁻², b) taille de sonde : 100 nm ; dose estimée : $3.2 \cdot 10^3$ C.m⁻², c) taille de sonde : 100 nm ; dose estimée : $3 \cdot 10^6$ C.m⁻². Le spectre a) a été enregistré avec une dose telle que le polymère aurait dû être complètement détruit avec une large sonde (spectre c)).

L'amélioration spectaculaire de la durée de vie du polymère peut être attribuée à une caractéristique du FEG par rapport au filament LaB₆. En effet, un comportement similaire a été remarqué pour de nombreux polymères (polyoléfines, PMMA, PS). Notons de plus que dans le cas du PMMA, un spectre au seuil K du carbone n'a pas pu être enregistré avec une dégradation négligeable en STEM, alors que le flux d'électrons est similaire à celui du FEG. L'apport du FEG à la caractérisation des polymères sera plus largement discuté dans la Partie V.

1.4 Dynamique du faisceau.

L'influence de la dynamique du faisceau a été étudiée par l'intermédiaire du STEM. Des spectres du PMMA ont été enregistrés alors que le faisceau continuait de balayer l'échantillon, la zone analysée étant de l'ordre de 1 μ m par 0.6 μ m.

La quantification de plusieurs spectres EELS acquis en rafale donne un rapport O/C atomique constant, égal à 0.40, ce qui signifie que la deuxième phase de dégradation du PMMA n'a pas encore commencé. Notons de plus que l'acquisition de tels spectres n'a pas été possible avec une sonde statique, *i.e.* sans balayage au cours de l'acquisition.

Or d'après les conditions initiales (taille de sonde : 50 nm ; flux d'électrons : $2 \cdot 10^8$ C.m⁻².s⁻¹ ; vitesse de balayage : 1 ms par ligne ; 500 lignes ; temps d'acquisition d'un spectre : 3.2 s), la dose reçue par l'échantillon lors de l'enregistrement du dernier spectre de la rafale, avec toujours un rapport O/C=0.40, est au minimum de $6 \cdot 10^6$ C.m⁻². La dose critique de diminution du rapport O/C en dynamique est donc largement supérieure à celle en statique (10^3 C.m⁻²). Ce phénomène peut être attribué à la possibilité pour l'échantillon de se relaxer entre deux passages de la sonde, notamment en évacuant les charges électrostatiques accumulées lors de l'irradiation.

2 Propriétés du polymère pouvant influencer sur les dégâts d'irradiation.

2.1 Structure chimique.

La structure chimique du polymère joue bien évidemment un rôle prépondérant sur la cinétique de dégradation. En effet, les différentes analyses présentées en Partie III nous montrent que :

- ✓ la présence de nombreuses ramifications courtes est défavorable. En effet, le PP se dégrade plus rapidement que le PE, car les groupements méthyles provoquent une absence de délocalisation le long de la chaîne [31], induisant ainsi une augmentation de la probabilité de rupture de la liaison C-C. La présence de longues ramifications (PE bd) ne semble pas influencer significativement sur la cinétique de dégradation.
- ✓ l'ajout d'un cycle aromatique stabilise fortement la structure du polymère. Ceci est particulièrement visible entre le PB et le PS, ainsi qu'entre le PMMA et le PET. La dose critique de dégradation est multipliée par 10 environ grâce au cycle aromatique.
- ✓ les éléments électronégatifs tels que l'oxygène (PMMA), le fluor (PVDF) ou le chlore (PVC) forment des liaisons particulièrement sensibles à l'irradiation. Dans certains cas comme le PVDF, l'enregistrement d'un spectre sans dégradation au niveau du rapport atomique est impossible.

2.2 Poids moléculaire.

L'influence du poids moléculaire sur la cinétique de dégradation a été mise en évidence sur le PMMA. Deux échantillons de poids moléculaires respectifs $1.5 \cdot 10^5$ (basse masse) et $3 \cdot 10^6$ (haute masse) ont été utilisés. L'analyse a porté sur le rapport atomique O/C, sur lequel nous avons pu voir le début des scissions au niveau du groupement carbonyle (voir Partie III). Ceci permet d'être plus précis que sur le seuil K du carbone, le tout début de la dégradation apparaissant dès le premier spectre (dose plus difficilement quantifiable).

Les mesures ont été ajustées par une courbe modélisant la dégradation, voir Figure IV- 9. Cette courbe est composée d'une partie stable en-dessous d'une valeur critique d_c , puis d'une partie en somme de deux exponentielles. Pour plus de précision, chaque point expérimental correspond en fait à une moyenne effectuée sur plusieurs spectres acquis à la même dose.

L'augmentation du poids moléculaire du PMMA se manifeste par une légère augmentation de la dose critique de départ d'oxygène. En effet,

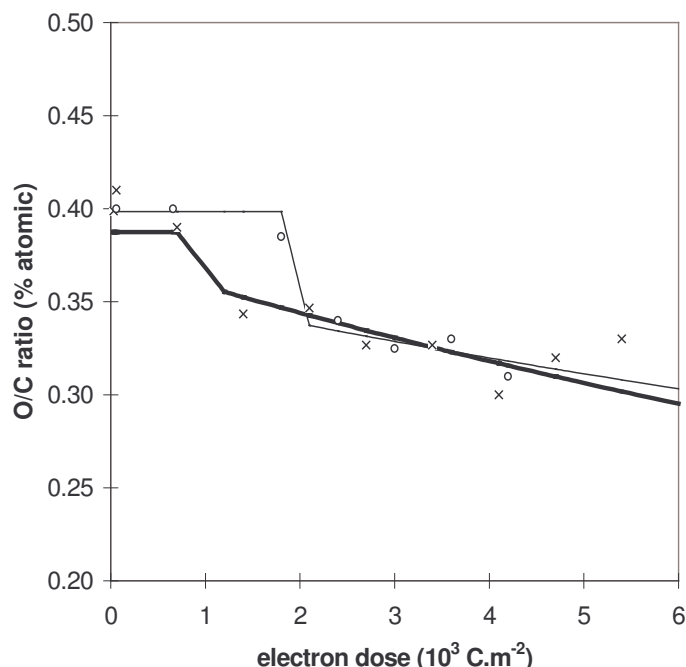


Figure IV- 9 : évolution du rapport atomique O/C en fonction de la dose électronique reçue par un échantillon de PMMA basse masse (trait gras) et haute masse (trait fin). La dose critique est dépendante du poids moléculaire du polymère, tandis que la dégradation pour une dose supérieure à la dose critique est identique (mêmes coefficients dans la somme de deux exponentielles).

les doses ont été mesurées égales à respectivement 10^3 et $2 \cdot 10^3$ C.m⁻² pour les PMMA basse et haute masse, ce qui présente une légère amélioration.

Cependant, il est important de rappeler que la dégradation du PMMA débute par une déshydrogénation avec formation de doubles liaisons C=C, processus très rapide. En fait, l'augmentation du poids moléculaire ne joue apparemment pas sur cette phase de la dégradation, puisqu'aucun spectre n'a pu être enregistré, même dans le cas du PMMA haute masse, sans un pic C 1s → π*(C=C) caractéristique. Ceci peut s'expliquer par le fait que cette phase concerne une rupture de liaisons directement par les électrons incidents. En revanche, la formation de composés volatils par la scission de chaîne du PMMA (dégradation et non réticulation) dépend directement de la longueur de la chaîne et donc du poids moléculaire, car pour une quantité donnée de ruptures de liaisons, la probabilité de former de petites molécules est plus importante pour des chaînes courtes que pour des chaînes longues.

2.3 Isomérisation.

L'analyse des PB haut et bas-cis, échantillons dont le pourcentage d'isomères cis et trans est différent, n'a donné aucun résultat sur le spectre à dégradation minimale. Ceci était prévisible d'après les calculs théoriques d'orbitales moléculaires, voir en Partie III.

L'enregistrement des spectres à dégradation croissante ne permet pas non plus de différencier les isomères du PB. En effet, à conditions expérimentales égales (et a fortiori à dose égale), les structures fines au seuil K du carbone sont rigoureusement identiques, voir Figure IV- 10. La seule différence notable entre les spectres est la région E>295 eV et provient d'erreurs commises lors de la déconvolution par les interactions multiples.

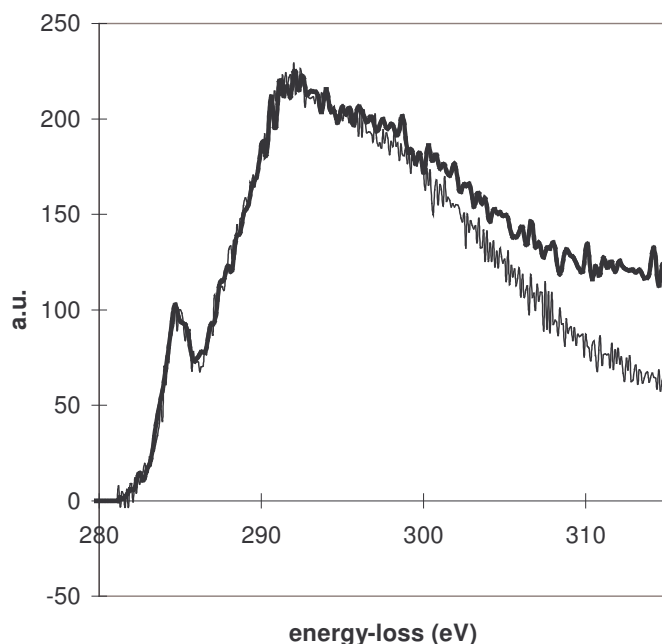


Figure IV- 10 : seuils K du carbone pour le PB haut-cis (trait gras) et le PB bas-cis (trait fin), pour une dose de $1.6 \cdot 10^4$ C.m⁻². La comparaison des spectres à dose identique montre que la dégradation ne permet pas de différencier les isomères du PB. Microscope Philips EM420. Taille de sonde : 100 nm ; dispersion en énergie : 0.1 eV / canal. Température : -180 °C.

3 Récapitulatif.

Les conditions expérimentales et le type de polymère jouent un rôle prépondérant dans la cinétique de dégradation des échantillons polymériques sous le faisceau d'électrons. Ainsi, il a été montré que les conditions optimales d'observation d'échantillons sensibles sont :

- ✓ l'abaissement de la température proche de -180 °C.
- ✓ le choix d'une épaisseur massique raisonnable ($t/\lambda < 1$) en fonction de la tension d'accélération du microscope.
- ✓ des petites tailles de sonde accompagnées d'un flux important,

- soit en dynamique (STEM) avec acquisition des spectres en mode balayage.
- soit en statique avec un canon à émission de champ (FEG).

De plus, il est important de garder à l'esprit que certains polymères sont plus sensibles à l'irradiation que d'autres. La présence d'un cycle aromatique permet notamment de stabiliser la structure. Dans certains cas comme pour le PVDF, le PMMA ou les polyoléfines, la dégradation reste un phénomène incontournable, même dans les conditions optimales d'observation, l'acquisition d'un spectre EELS sans dégradation sensible étant quasiment impossible.

PARTIE V : APPORT DE L'EMISSION DE CHAMP POUR LA CARACTERISATION CHIMIQUE DES POLYMERES A HAUTE RESOLUTION SPATIALE.

De manière spectaculaire, l'utilisation d'un microscope à émission de champ (FEG) permet de caractériser chimiquement les polymères avec une excellente résolution spatiale, mais surtout avec une dose électronique largement plus élevée que les doses utilisées jusqu'à présent sur des sondes de l'ordre de 100 nm. Après avoir décrit succinctement le fonctionnement d'un canon à émission de champ, nous analyserons les causes possibles d'un tel phénomène.

PARTIE V : APPORT DE L'EMISSION DE CHAMP POUR LA CARACTERISATION CHIMIQUE DES POLYMERES A HAUTE RESOLUTION SPATIALE.

1 Caractéristique d'une pointe à émission de champ.

Une pointe à effet de champ est composée d'un filament tungstène, porté à une température faible comparée à la température d'un filament LaB₆, mais le champ électrique appliqué est fort, ce qui permet aux électrons d'être arrachés de la pointe par effet tunnel. On peut considérer que les électrons sont émis perpendiculairement au filament, voir Figure V- 1. Ils semblent alors émis d'une source virtuelle de taille très faible, ce qui donne non seulement la possibilité d'atteindre des tailles de sonde très faibles (0.7 nm avec le JEOL 2010F) mais aussi d'assurer une excellente cohérence du faisceau d'électrons.

La densité de courant de sonde, définie comme le nombre d'électrons divisé par la taille du cross-over, est alors bien plus élevée dans le cas d'un FEG que d'un filament LaB₆ pour lequel la surface de la source est importante (typiquement $3 \cdot 10^5 \text{ A.m}^{-2}$ pour un LaB₆ contre 10^8 A.m^{-2} pour un FEG). Cependant, la concentration en électrons du faisceau émis par une pointe FEG est très inférieure à celle d'un LaB₆.

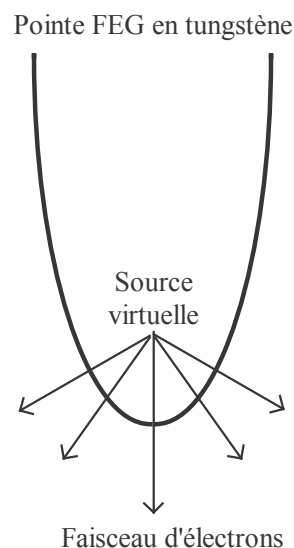


Figure V- 1 : extraction des électrons d'une pointe FEG perpendiculairement à la courbure de la pointe. Les électrons semblent émis d'une source virtuelle quasi-ponctuelle.

2 Influence sur la dégradation.

Comme il a été mentionné en Partie IV, il a été possible pour de nombreux polymères d'acquérir des spectres à haute résolution spatiale (taille de sonde : 2.4 nm de diamètre) avec une dégradation inférieure ou égale à la dégradation obtenue lors de l'enregistrement du premier spectre EELS avec une large taille de sonde. Cependant, le point spectaculaire réside dans le calcul de la dose électronique reçue par l'échantillon : elle est en effet de l'ordre de 10^7 C.m^{-2} avec le FEG alors que seulement 10 à 10^3 C.m^{-2} suffisent à changer sensiblement la structure chimique des polymères avec de larges taille de sonde.

Ceci a été remarqué non seulement pour les polymères les plus résistants au faisceau d'électrons (PS, PET), mais aussi pour les plus sensibles (polyoléfines, PMMA). Pour ces derniers, les spectres obtenus avec le FEG sur de petites tailles de sonde sont même de meilleure qualité (dégradation moindre, visible notamment sur le pics C $1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ à 284.8 eV) que ceux acquis auparavant. Ainsi, tous les spectres présentés en Partie III pour l'indexation de la structure fine ont été acquis sur 2.4 nm avec un FEG.

Nous allons analyser par la suite les différentes causes possibles de ce phénomène, à savoir :

- ✓ le calcul de la dose électronique reçue par l'échantillon. En effet, l'échantillon est bougé durant l'acquisition du spectre pour minimiser la dose reçue en augmentant la surface analysée. L'incertitude sur la vitesse à laquelle l'échantillon est déplacé est cause d'erreurs sur le calcul de la dose.
- ✓ l'influence de la tension. Les deux microscopes fonctionnant à des tensions d'accélération différentes (respectivement 120 et 200 kV pour le Philips EM420 et le JEOL 2010F). Nous avons conclu dans la Partie IV qu'une augmentation moyenne de la tension d'accélération ne jouait qu'un rôle mineur dans la cinétique de dégradation (à épaisseur massique constante, ce qui est notre cas ici). La présente étude permet de vérifier ce résultat.
- ✓ une possible délocalisation de l'excitation à haute résolution spatiale.
- ✓ l'influence du flux d'électrons, bien plus important et cohérent avec le FEG qu'avec un filament LaB₆ classique (mode TEM).

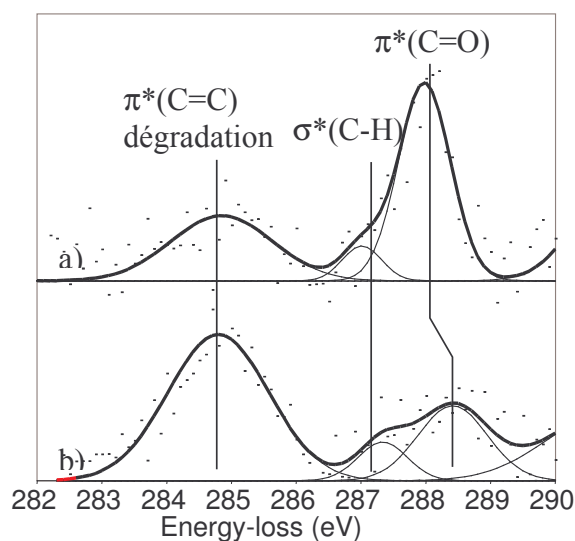


Figure V- 2 : seuils K du carbone du PMMA avec :

- a) le microscope JEOL 2010F. Taille de sonde : 2.4 nm. Température : -180 °C. Dose estimée : 10^7 C.m⁻².
b) le microscope Philips EM420. Taille de sonde : 100 nm. Température : -180 °C. Dose estimée : 500 C.m⁻².
Noter que la dégradation est moindre en mode nano-analyse.

3 Causes possibles.

3.1 Calcul de la dose électronique reçue par l'échantillon.

De manière à diminuer la dose reçue par l'échantillon au cours de l'acquisition du premier spectre, il s'est avéré nécessaire de bouger l'échantillon au cours de l'acquisition. La dose est alors diminuée par augmentation de la zone analysée (à courant constant). Une incertitude demeurant au niveau de la vitesse de déplacement et donc de la zone analysée, j'ai effectué des analyses EELS en utilisant la procédure suivante :

- ✓ les réglages du DigiPEELS sont effectués sur une zone présentant peu d'intérêt. Sont alors fixés le temps d'intégration des photodiodes de manière à garantir un rapport signal / bruit satisfaisant.
- ✓ le faisceau est coupé par l'intermédiaire d'une vanne fermée entre le canon et la colonne du microscope. L'échantillon n'étant plus irradié, il est déplacé en aveugle afin d'amener une zone "fraîche" sur le chemin optique des électrons une fois que le faisceau sera rétabli.

✓ la vanne est ouverte, rétablissant le faisceau. Simultanément, l'acquisition EELS est lancée. Cette fois, l'échantillon n'est plus déplacé au cours de l'enregistrement du spectre.

Cette procédure s'apparente au mode "low-dose" et permet de garantir l'absence d'irradiation intempestive de l'échantillon pendant les réglages. Cependant, à pleine émission du canon, la dose peut se révéler être trop élevée pour obtenir un spectre à faible dégradation. Ainsi, l'émission du canon est progressivement diminuée jusqu'à obtenir un spectre correct sans bouger l'échantillon.

Ainsi, la dose a pu être calculée précisément à l'aide de la cage de Faraday et de la connaissance précise de la taille de sonde (2.4 nm dans notre cas).

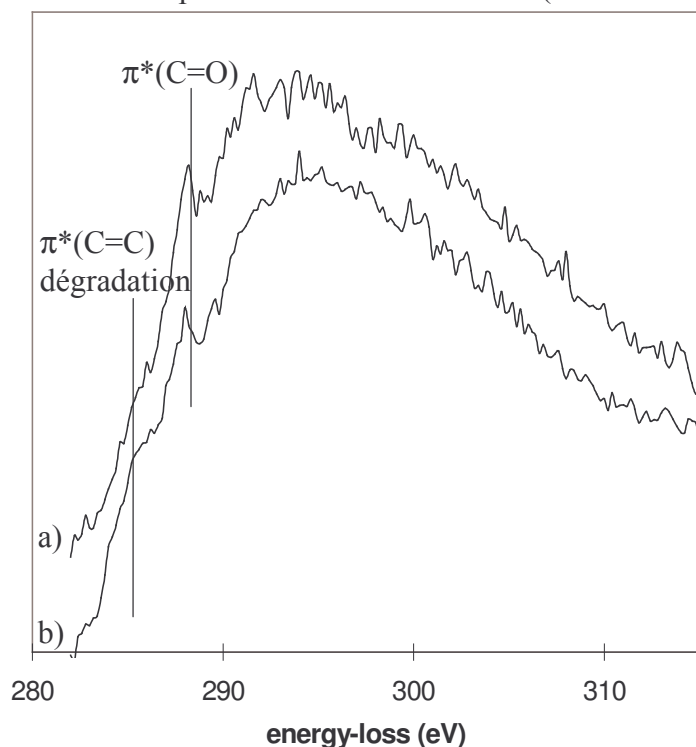


Figure V- 3 : seuil K du carbone du PMMA acquis avec le JEOL 2010F sur 2.4 nm a) à pleine émission (185 μA) et en bougeant l'échantillon lors de l'acquisition et b) à faible émission (70 μA) en gardant l'échantillon immobile. La dose électronique reçue par l'échantillon est estimée à $4 \cdot 10^6 \text{ C.m}^{-2}$ pour le spectre a) et est égale à $1.18 \cdot 10^7 \text{ C.m}^{-2}$ pour le spectre b). Tension : 200 kV. Température : $-150 \text{ }^\circ\text{C}$. Taille de sonde : 2.4 nm. Dispersion en énergie : 0.2 eV / canal.

Cette procédure a montré qu'une erreur sur le calcul de la dose électronique reçue par l'échantillon ne peut pas être remise en cause, la dose utilisée pour enregistrer le spectre à faible émission étant toujours largement supérieure à la dose nécessaire pour dégrader le PMMA avec une large taille de sonde. Notons de plus qu'une erreur sur la valeur affichée de la taille de sonde ne permettrait pas de rendre compte de cet écart, il faudrait en effet une erreur de 350 % sur le diamètre de la sonde!

D'après cette expérience, nous voyons que la différence de comportement des polymères avec un FEG ne peut être imputée à une erreur sur les conditions expérimentales et en particulier sur le calcul de la dose, mais plutôt à une caractéristique du faisceau d'électrons émis par un canon à émission de champ.

3.2 Influence de la tension.

De la même manière que pour le calcul de la dose électronique, l'influence de la tension d'accélération des électrons émis par le canon à émission de n'est pas suffisante pour expliquer le phénomène. En effet, la caractérisation chimique du PMMA a été entreprise à 200 kV (tension usuelle d'utilisation du microscope JEOL 2010F) et à 120 kV de manière à

faire le parallèle avec le microscope Philips EM420. Les seuils et la structure fine extraite sont représentés en Figure V- 4.

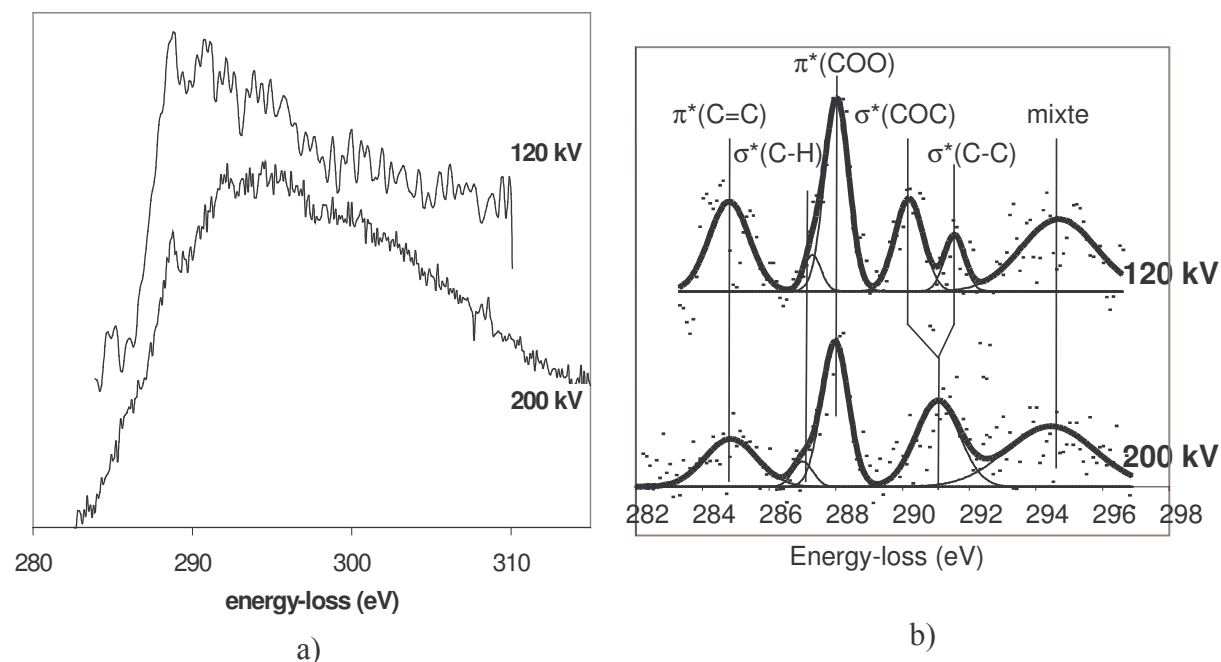


Figure V- 4 : a) seuils K du carbone et b) structure fine extraite du PMMA acquis avec le microscope JEOL 2010F aux tensions d'accélération de 120 et 200 kV. L'émission est gardée constante égale à 185 μ A. La principale différence concerne la résolution en énergie et donc le profil du continuum d'ionisation. Température : -150 °C. Taille de sonde : 2.4 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV / canal. Dose estimée : 4 10^6 C.m⁻².

La principale différence induite sur les spectres par la baisse de tension est l'augmentation de la résolution instrumentale, mesurée sur le pic sans perte (FWHM) à 1 eV à 200 kV et à seulement 0.6 eV à 120 kV. Cela se répercute sur la forme du seuil C-K du carbone par :

- ✓ une meilleure résolution au niveau de la structure fine. En effet, l'analyse à 120 kV m'a permis de différencier les pics à 290.4 et 291.8 eV, ce qui était impossible même pendant la décomposition en gaussiennes.
- ✓ une forme générale du seuil plus abrupte, liée à la forme du continuum d'ionisation. En effet, il est lui aussi convolué par une gaussienne représentant la résolution expérimentale.

Cependant, la structure fine examinée en détail montre qu'en dépit d'une dégradation légèrement plus élevée à 120 kV, les différences observées sur la structure fine ne sont pas suffisantes pour expliquer le phénomène. Ce n'est donc pas un artefact dû à la différence de tension d'accélération entre les microscopes Philips EM420 et JEOL2010F.

3.3 Délocalisation de la zone analysée.

La largeur du potentiel associé avec l'interaction inélastique impose une limite ultime à la résolution spatiale qui peut être atteinte dans une analyse ou une image filtrée en énergie à haute résolution spatiale. La délocalisation de l'interaction inélastique peut être définie comme la largeur de la probabilité d'interaction dans l'espace réel.

Avec une description classique (interaction entre particules), la localisation est représentée par le paramètre d'impact b de l'électron incident. Une faible valeur de b implique

une forte interaction électrostatique et un angle de déviation de l'électron élevé ; l'excitation apparaît alors localisée. D'après la littérature [48], le paramètre d'impact peut être exprimé sous la forme :

$$b_{\text{RMS}} = f \cdot \frac{\hbar v}{E} \approx \left(\frac{f}{2\pi} \right) \cdot \frac{\lambda}{\theta_E}$$

où $f \approx 0.5$ conformément à la théorie des petites perturbations, λ est la longueur d'onde de l'électron incident et $\theta_E \approx \Delta E / 2E_0$ l'angle caractéristique de la perte d'énergie ΔE .

Ainsi, pour $\Delta E = 284$ eV (seuil K du carbone) et $\lambda = 2.51 \cdot 10^{-12}$ m ($E_0 = 200$ kV), le paramètre d'impact b est de l'ordre de 3 Å. Négligeable devant la taille de la sonde, même pour les analyses EELS à haute résolution spatiale, la valeur du paramètre d'impact b nous montre que la délocalisation de l'interaction inélastique joue un rôle mineur dans l'augmentation de la dose critique de dégradation des polymères avec le FEG.

De plus, l'observation du film polymérique en CTEM après analyse EELS (et donc focalisation du faisceau sur 2.4 nm) révèle une zone irradiée de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres (respectivement 400 et 700 nm de diamètre pour le PB et le PMMA). Une éventuelle délocalisation de l'excitation ne permettrait alors pas d'obtenir un spectre à faible dégradation puisque le polymère jouxtant la zone analysée est lui aussi dégradé.

De même, une incertitude sur la taille de sonde utilisée (2.4 nm, valeur nominale donnée par le microscope) n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation de la dose critique de dégradation des polymères avec le FEG.

3.4 Influence du flux d'électrons.

La dernière hypothèse pour expliquer la différence de dégradation entre un filament LaB₆ (mode TEM) et un canon à émission de champ concerne le flux d'électrons sur l'échantillon.

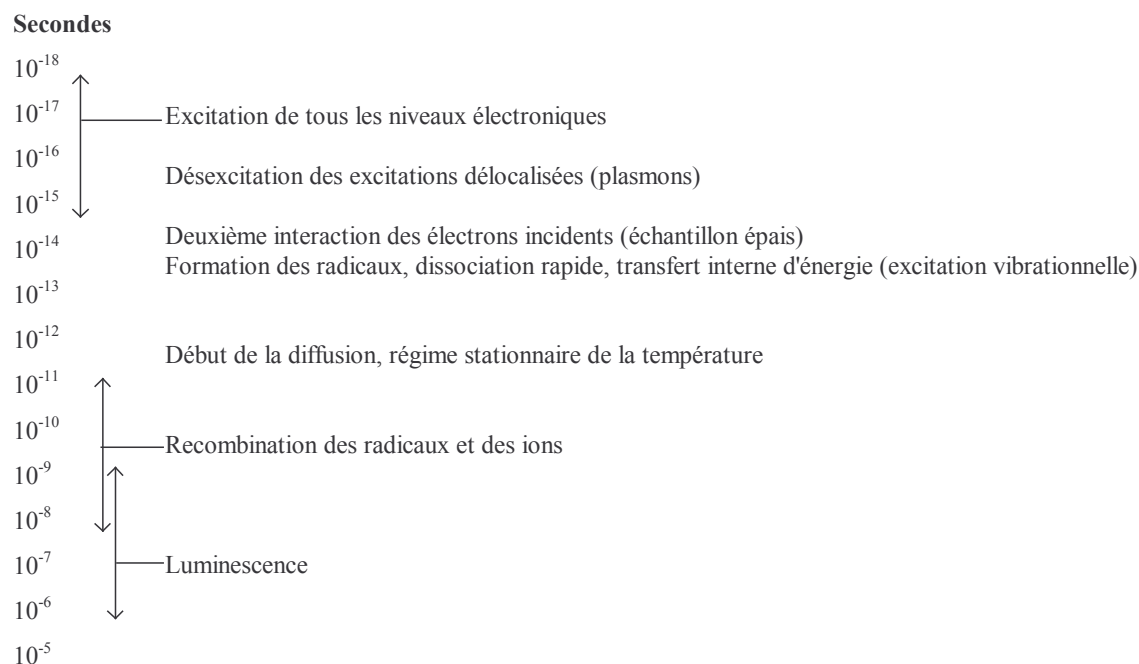


Figure V- 5 : échelle de temps des processus intervenant lors de l'analyse EELS, d'après [70].

Le flux d'électrons étant particulièrement intense dans le cas d'un FEG, les interactions électron/matière ne peuvent alors plus être considérées comme indépendante. En effet si le

flux d'électrons est suffisamment important, il convient de se placer dans la théorie des chocs multiples. L'efficacité des chocs n'est alors plus de un (un électron incident provoque un choc efficace avec la matière), mais est inférieure à un compte tenu du temps de relaxation du matériau, voir

Figure V- 5. Ceci se traduit par une hausse non négligeable de la dose critique de dégradation, ce qui a déjà été établi pour différents composés sensibles à l'irradiation [71, 72].

L'efficacité des chocs due à l'importance du flux d'électrons semble ainsi le phénomène prédominant permettant d'expliquer la forte hausse de la dose critique de dégradation des polymères sous faisceau électronique avec un canon à émission de champ. Cependant, d'autres particularités du canon peuvent intervenir. En particulier, le faisceau émis par une source FEG est fortement cohérent comparé à celui émis par un filament LaB6, puisque la source virtuelle est quasi-ponctuelle dans le cas d'un FEG. Il est possible que la cohérence du faisceau joue un rôle non négligeable lors de l'interaction électron / matière, principalement pour de faibles tailles de sonde (interaction mutuelle entre les électrons incidents).

L'influence de la cohérence devra donc par la suite être quantifiée, afin de savoir si elle joue de manière positive (augmentation de la dose critique de dégradation) ou de manière négative (diminution de la dose critique de dégradation). A priori, une bonne cohérence devrait permettre de modifier localement le champ électrique total créé par les électrons incidents au cours de la traversée de la matière (création d'interférences) et donc de modifier également l'effet produit par les plasmons, ce qui affecterait la dose critique de dégradation. Ceci devra être validé par des expériences au cours desquelles les cinétiques de dégradation seront déterminées en fonction de la cohérence du faisceau.

Enfin, il est important de noter que la qualité du vide peut influencer sensiblement la vitesse de dégradation. Ainsi, la présence de très faibles quantités d'eau peut avoir des effets très négatifs. Même si à la température de l'azote liquide, aucune contamination n'a pu être observée en CTEM, la présence d'eau est une hypothèse qui ne peut pas être éliminée.

De même, les modes d'extractions différents entre un filament LaB6 et un canon à émission de champ peuvent se révéler importants, compte tenu du fait qu'un filament LaB6 peut émettre des ions, modifiant ainsi les cinétiques de dégradation (bombardement de l'échantillon par des ions).

PARTIE VI : APPLICATION A LA CARACTERISATION DES POLYMERES COMPOSITES.

Les parties précédentes traitant exclusivement de composés simples et homogènes, nous nous proposons d'étendre l'utilisation de la microscopie électronique filtrée en énergie à l'étude de polymères composites. Nous verrons ainsi tout d'abord l'analyse EELS directe d'une des phases, puis l'intérêt de l'imagerie des liaisons chimiques (méthode images-spectres).

PARTIE VI : APPLICATION A LA CARACTERISATION DES POLYMERES COMPOSITES.

La plupart des polymères employés industriellement sont des composites auxquels ont été ajoutées notamment des charges minérales (TiO_2 , CaCO_3 , etc.). Nous proposons ici deux procédures de travail qui permettent soit de faire une analyse PEELS directement sur une des phases du composite, soit de travailler directement en imagerie (méthode images-spectres), de manière à avoir une répartition des phases ou des charges. Dans tous les cas, *le but est de s'affranchir de la procédure de marquage* qui modifie la structure chimique du polymère par fixation du marqueur et peut éventuellement modifier la texture par contraction / dilatation des différentes phases.

1 Procédure traditionnelle d'imagerie des composites.

1.1 Principe et sélectivité du marquage.

La méthode "traditionnelle" pour imager des composites de polymères consiste à utiliser un marquage sélectif, type OsO_4 (tétroxyde d'osmium) ou RuO_4 (tétroxyde de ruthénium). Le marquage peut être défini comme l'incorporation d'atomes de numéro atomique élevé (osmium ou ruthénium dans notre cas) dans le polymère pour augmenter la diffusion élastique des électrons et donc le contraste. Dans ce sens, le marquage peut être une incorporation chimique ou physique. Cependant, les réactions chimiques sont préférables car les atomes qui sont seulement absorbés physiquement (tels l'iode) peuvent être vaporisés dans le vide du microscope.

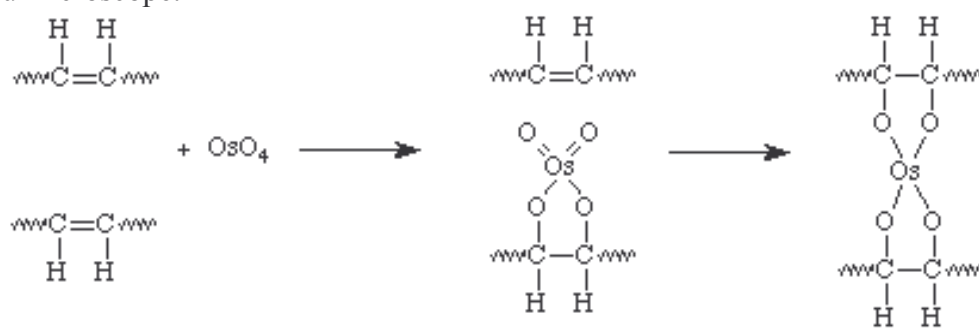


Figure VI- 1 : processus de fixation chimique du tétroxyde d'osmium sur un hydrocarbure insaturé.

L'osmium et le ruthénium, les principaux marqueurs utilisés pour l'imagerie des polymères, sont des marqueurs positifs, c'est à dire que la région intéressante est directement marquée et apparaît en noir sur l'image finale. La fixation est alors un pontage chimique, voir Figure VI- 1, et cause une augmentation à la fois de la densité et des propriétés mécaniques du polymère. malheureusement, ce pontage peut entraîner des modifications géométriques des phases marquées.

Une liste des groupes fonctionnels fixés par les principaux marqueurs est représentée en Tableau VI- 1 [30]. L'osmium et le ruthénium fixant plusieurs groupes fonctionnels, la différenciation des phases d'un composite se fait alors qualitativement d'après les règles d'absorption préférentielle du marqueur selon les groupes fonctionnels. Dans un composite de

PS/PB/PMMA, il est en effet connu que le ruthénium se fixe préférentiellement sur la phase PB, puis sur le PS, le PMMA n'étant pas sensible au RuO₄.

Groupes fonctionnels	exemples	marqueurs
-CH-CH-	hydrocarbones saturés (PE, PP)	acide chlorosulfonique acide phosphotungstique tétroxyde de ruthénium
-C=C-	hydrocarbones insaturés (PB)	tétroxyde d'osmium tétroxyde de ruthénium ébonite
-OH, -COH-	alcools, aldéhydes	tétroxyde d'osmium tétroxyde de ruthénium sulfure d'argent
-O-	éthers	tétroxyde d'osmium tétroxyde de ruthénium
-NH ₂ -	amines	tétroxyde d'osmium tétroxyde de ruthénium
-COOR	esters (polyesters)	acide phosphotungstique sulfure d'argent NaOH méthanolique
-CONH ₂ , -CONH-	amides (nylon)	acide phosphotungstique chlorure d'étain
cycles aromatiques	PS, PET	tétroxyde de ruthénium sulfure d'argent trifluoroacétate de mercure

Tableau VI- 1 : marqueurs pouvant être utilisés pour le marquage des principaux groupes fonctionnels rencontrés dans la chimie des polymères.

1.2 Principales difficultés du marquage.

L'avantage principal du marquage est son effet rigidifiant. En effet, dans le cas du PS choc par exemple, composé d'une matrice PS avec des inclusions de PB, la fixation de l'osmium s'effectue sur la phase PB. Or la température de transition du PB, inférieure à la température ambiante, imposait une température de travail en ultramicrotomie de l'ordre de -90°C, donc une procédure lourde de préparation d'échantillon. Ceci est supprimé par le marquage grâce aux pontages formés par l'osmium ; l'ultramicrotomie à température ambiante devient alors possible.

Cependant, nous avons vu que la différenciation des phases se faisait uniquement qualitativement, en considérant l'absorption préférentielle du marqueur selon les groupements fonctionnels. Dans le cas de composés multiphasiques complexes, cette méthode peut conduire à des confusions. De plus, des artefacts liés à la modification de la chimie de la phase marquée (rétraction) ne sont pas exclus et sont mal connus.

Enfin, la fixation du marqueur étant de type chimique (pontages entre chaînes), une analyse des liaisons chimiques du polymère est alors inutile, puisque les liaisons chimiques sont modifiées par le marquage. C'est pourquoi nous nous proposons de nous affranchir de cette procédure et de travailler directement sur quelques échantillons composites non marqués afin de caractériser et différencier les phases par analyse EELS, quitte à préparer les échantillons par ultramicrotomie à froid.

1.3 Choix des composites à étudier.

Nous avons choisi de travailler sur des composites standards, dont la structure avait déjà été déterminée par marquage et / ou par spectroscopie infrarouge. Ainsi, nous avons retenu :

- ✓ le PS choc (PS 139 Elf Atochem) pour l'analyse directe PEELS. C'est un matériau PS auquel a été ajoutée une phase PB, plus élastique, afin d'améliorer ses performances anti-choc. Sa structure nodulaire, dite en "salami", a été déterminée par marquage OsO_4 , voir Figure VI- 2. Le PS se trouve donc à l'état de matrice et de sous-inclusions (zones claires), le PB formant les grosses inclusions (zones sombres). La taille des nodules est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$.

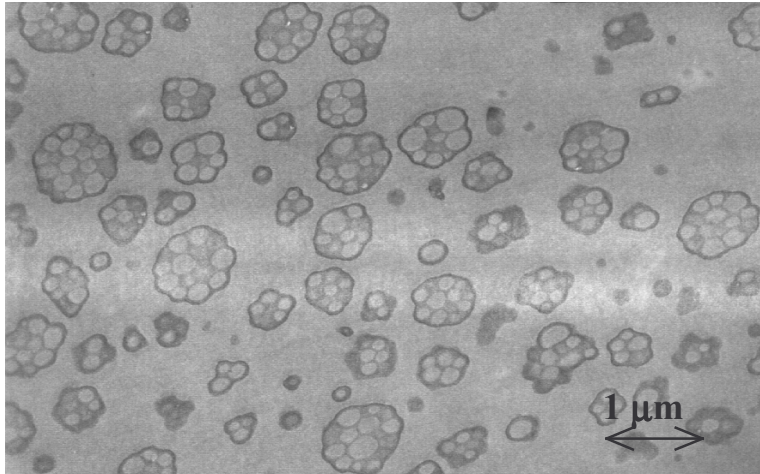


Figure VI- 2 : coupe de PS choc marquée à l'oxyde d'osmium OsO_4 et observée en TEM. L'osmium se fixant préférentiellement sur les doubles liaisons éthylénique fait apparaître la phase PB en foncé, révélant ainsi la structure en "salami" du PS choc. Le PS, en clair, constitue la matrice et les sous-inclusions.

Composé de seulement deux phases, le PS choc comprend une difficulté pour l'analyse PEELS directe dans le sens où l'épaisseur de la phase PB est faible par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. En effet, une analyse EELS sur la phase PB comprendra en même temps une fraction non négligeable de la matrice PS, ce qui risque de masquer le signal caractéristique du PB.

- ✓ un composite triphasé (DJ8000 Sumitomo) pour l'imagerie filtrée en énergie. Sa composition a été analysée en couplant le marquage RuO_4 pour la répartition des phases et la spectroscopie infrarouge pour l'analyse chimique. Le couplage des deux techniques a ainsi montré que ce matériau est un PS choc auquel ont été ajoutées des inclusions de PMA, voir Figure VI- 3 et Figure VI- 4. Sa structure est de type matrice PS avec capsules de PS enrobées de PB, le PMA formant des inclusions bien distinctes. Quelques rares nodules PB avec sous-inclusions de PS, de type "salami", peuvent être observés.

La structure de ce composite nous permet ainsi d'envisager l'imagerie filtrée à la fois élémentaire pour imager le PMA, seule phase à posséder de l'oxygène, et des liaisons chimiques pour imager soit le PS, soit le PB.

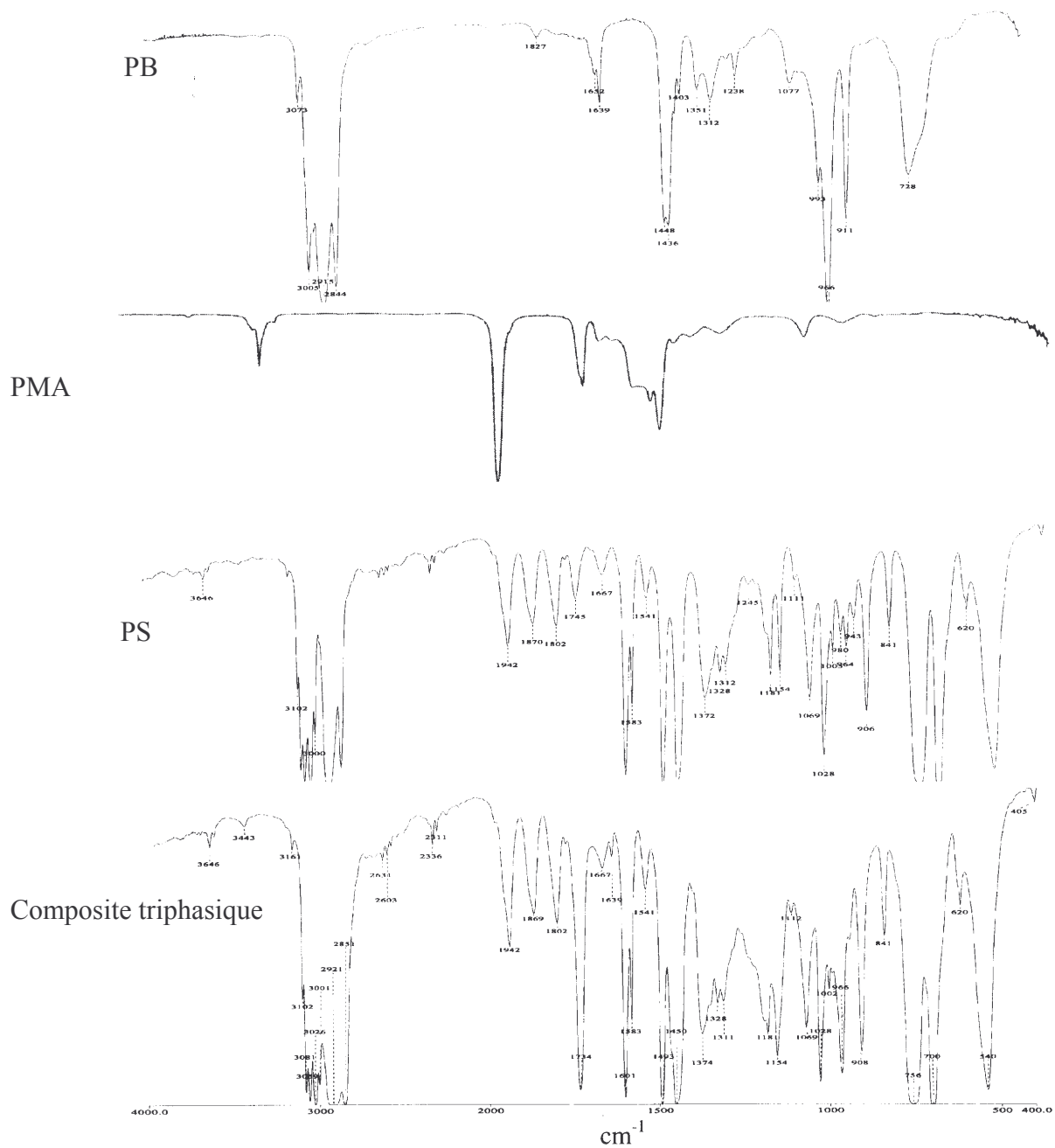


Figure VI- 3 : spectres infrarouges du composite triphasique PS/PB/PMA ainsi que de chacune de ses phases analysées séparément.

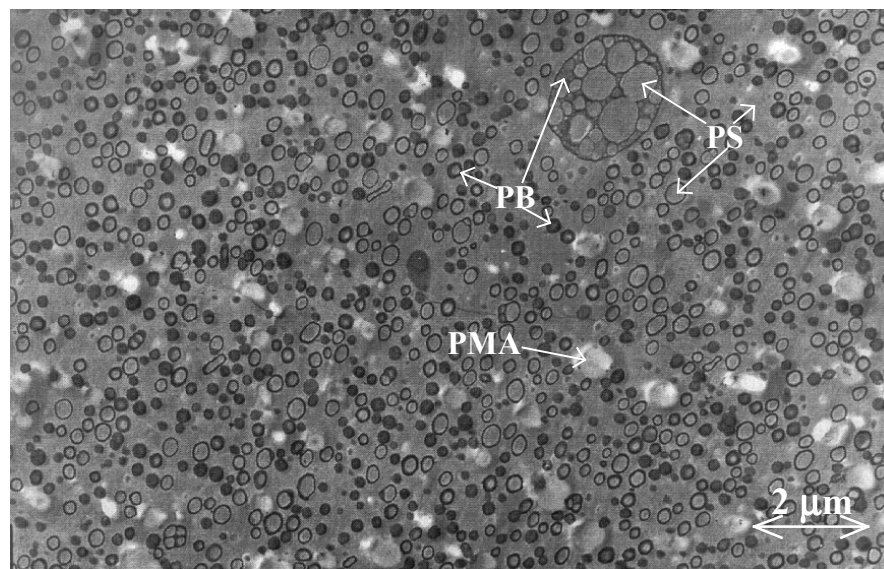
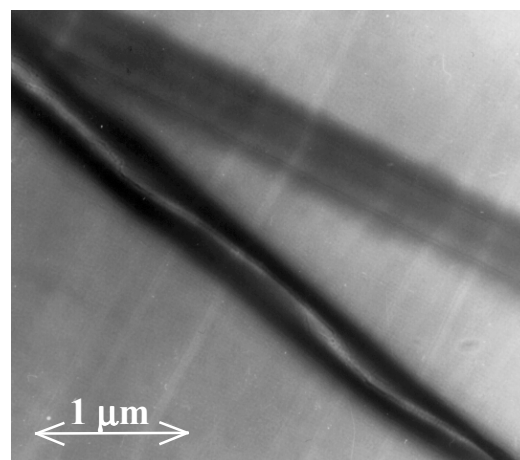


Figure VI- 4: coupe d'un composite triphasique marquée à l'oxyde de ruthénium RuO_4 et observée en TEM. Le ruthénium fait apparaître la phase PB en noir (forte absorption due aux doubles liaisons éthyléniques), le PS en gris (faible absorption par le cycle aromatique) et le PMA en blanc (pas d'absorption par le groupement carbonyle). La structure ainsi révélée du composite est de type matrice PS avec capsules de PS enrobées de PB, le PMA formant des inclusions bien distinctes.

De plus, nous avons travaillé sur un échantillon de PVC contenant des charges (TiO_2 et CaCO_3) en microscopie filtrée en énergie afin d'imager la répartition des charges et de vérifier leur composition.

Enfin, j'ai procédé à l'expertise d'un boîtier de CD-Rom, normalement fabriqué en PS, mais présentant un défaut d'apparence sous la forme d'une traînée blanchâtre. L'utilisation des techniques classiques (EDX, SEM) ne donnant aucun résultat positif, nous avons décidé de tester les performances de la spectroscopie EELS.

Figure VI- 5 : défaut dans un boîtier de CD-Rom observé en TEM. Il se manifeste par des traînées blanches à l'œil mais noires en TEM. Microscope Philips EM420.



2 Analyse directe PEELS sur les échantillons non marqués.

Afin de faire une analyse PEELS de chaque phase du composite, il convient bien évidemment de travailler sur des échantillons non marqués puisque le marquage modifie la structure chimique du polymère. Cependant, puisque le marquage est exclu, le contraste d'un composite polymérique est faible, voire nul. La première étape consiste donc à faire apparaître un contraste de manière à visualiser la zone devant être analysée.

2.1 Obtention d'un contraste en microscopie conventionnelle.

Les polymères utilisés dans la fabrication des composites sont généralement de densités voisines (PS : 1.05 ; PMMA : 1.18 ; PB : 0.915 g/cm^3). De plus, l'ultramicrotomie à

froid garantit une épaisseur de l'échantillon sensiblement homogène suivant les phases, ce qui conduit à une quasi-absence de contraste dans les conditions normales d'observation en TEM (contraste d'amplitude), voir Figure VI- 6.

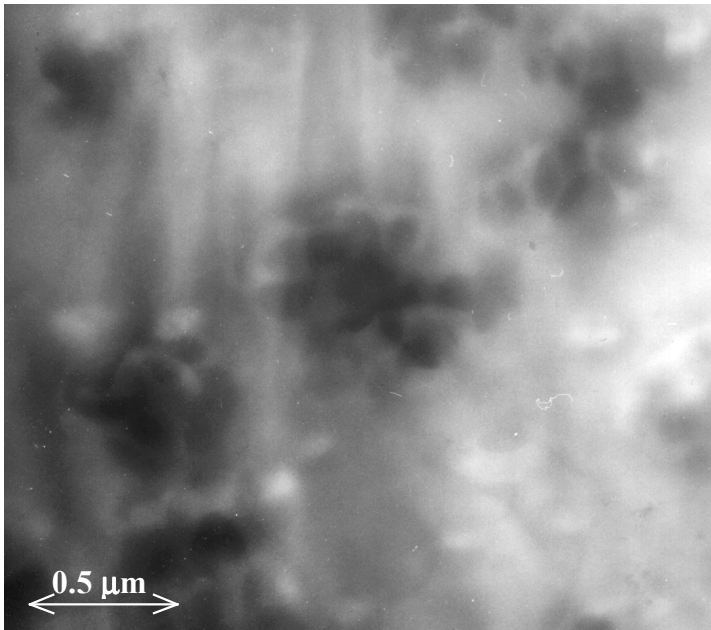
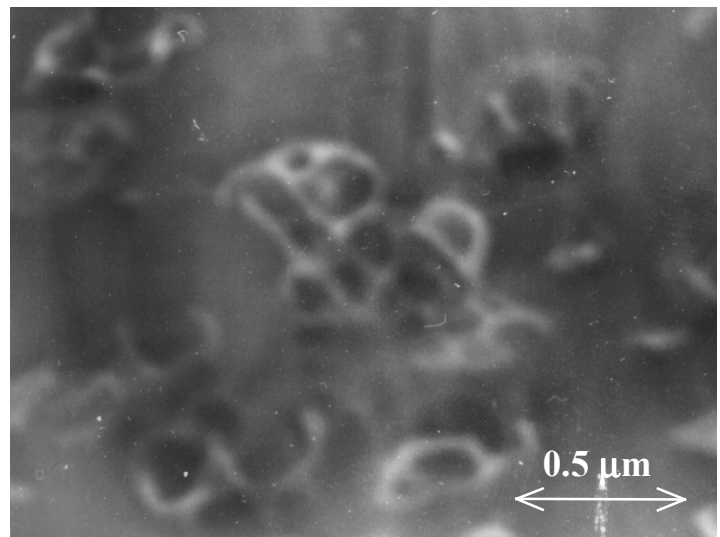


Figure VI- 6 : PS choc observé en TEM. Au focus, seul un très faible contraste est visible dû à la différence d'épaisseur de coupe lors de la préparation de l'échantillon. La zone n'a pas encore subi d'importants dégâts d'irradiation. Microscope Philips EM420.

De la même manière qu'en haute résolution, il est préférable de travailler non pas sur l'amplitude mais sur la phase. En effet, le potentiel atomique intervenant dans l'équation de Schrödinger dépend de la densité et du type d'atomes présents dans le matériau (voir en annexe 4 pour plus de détails). Ainsi, de faibles variations de densité entre les différentes phases du composites se traduit par d'infimes retards de phases, visualisables à très forte défocalisation, voir Figure VI- 7.

Figure VI- 7 : PS choc observé en TEM. En sous-focalisation importante, un contraste de phase apparaît, dû à la faible différence de densité entre chaque phase. Cependant, à cause de la forte sous-focalisation, la taille apparente des nodules est inférieure à leur taille réelle. La zone n'a pas encore subi d'importants dégâts d'irradiation. Microscope Philips EM420.



Cependant, il est intéressant de noter que le fait de défocaliser fortement induit un changement de taille apparente des nodules, d'autant plus important que la défocalisation est grande. Dans l'optique de quantifier la taille des nodules malgré la défocalisation, il conviendrait d'étalonner le grandissement du microscope en fonction de la défocalisation, ou

d'utiliser des programmes de simulation permettant de corriger le changement de taille apparente.

Du point de vue de la forme des nodules, nous avons observé des nodules tous étirés dans la même direction. Ceci est dû à l'absence de rigidification (pas de marquage) ; l'échantillon est alors étiré lors de l'ultramicrotomie à froid, dans la direction de coupe. De plus, les nodules présentent une structure légèrement différente de celle révélée par le marquage : si l'on exclut l'étirement selon la direction de coupe, les nodules sont ronds, les sous-inclusions de PS étant enrobés par une phase PB relativement épaisse. Or dans le cas du marquage, les nodules ont plutôt une forme de "framboise", la phase PB étant plus fine. La phase PB paraît donc se rétracter lors du marquage. Le phénomène de rétraction de la phase marquée devra par la suite être confirmé par de plus amples expériences.

L'apparition des dégâts d'irradiation se manifeste dans le cas des polymères composites par une perte de masse différente selon la phase polymérique et donc l'apparition d'un contraste d'amplitude plus ou moins marqué selon :

- ✓ la dose électronique reçue par l'échantillon. La perte d'épaisseur est en effet une des conséquences de l'irradiation des polymères.
- ✓ les types de polymères présents dans le composite. La Figure VI- 8 présente la perte d'épaisseur de quelques polymères sensibles à l'irradiation et analysés en PEELS. L'épaisseur massique a été mesurée à partir des spectres EELS et le libre parcours moyen estimé d'après la densité et la formule chimique du polymère, avec correction venant de la présence de diaphragmes [48]. De plus, la dégradation du polymère a été prise en compte dans le calcul du libre parcours moyen. Enfin, l'épaisseur absolue a été normalisée à 100 et ajustée par une somme de deux exponentielles décroissantes modélisant la dégradation.

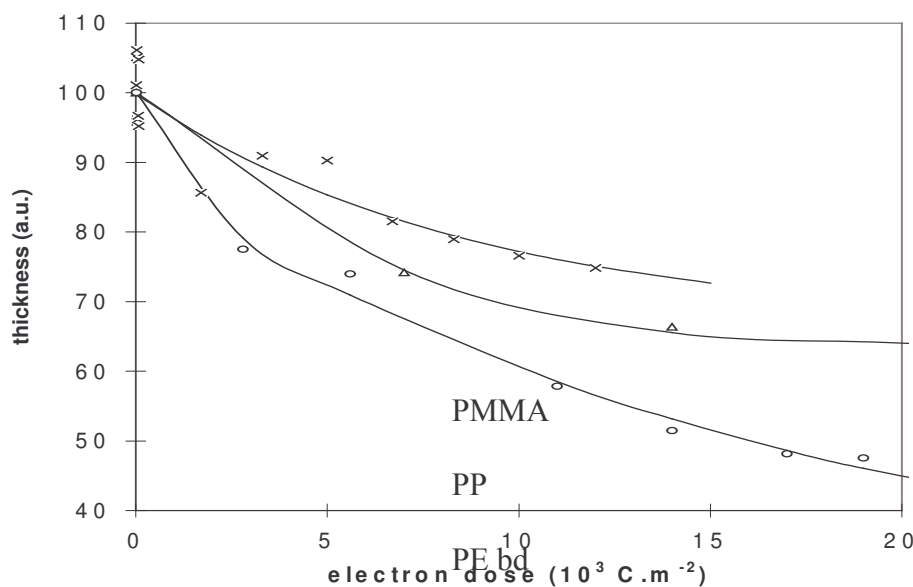


Figure VI- 8 : perte d'épaisseur en fonction de la dose électronique reçue par des échantillons de PMMA, PP et PE bd. L'épaisseur massique a été mesurée à partir des spectres EELS et le libre parcours moyen estimé d'après la densité et la formule chimique du polymère, avec correction venant de la présence de diaphragmes. De plus, la dégradation du

polymère a été prise en compte dans le calcul du libre parcours moyen. Enfin, l'épaisseur absolue a été normalisée à 100 et ajustée par une somme de deux exponentielles décroissantes modélisant la dégradation. La perte d'épaisseur dépend du polymère et induit donc l'apparition d'un contraste d'amplitude en CTEM. Microscope Philips EM420/PEELS, taille de sonde 100 nm, température -180°C.

Cependant, même sur une zone irradiée, le contraste de phase donne des contours mieux définis que le contraste d'amplitude, voir Figure VI- 9, ce qui est plus souhaitable pour faire par la suite une analyse EELS de chaque phase. La préférence sera donnée par la suite à l'observation en sous-focalisation.

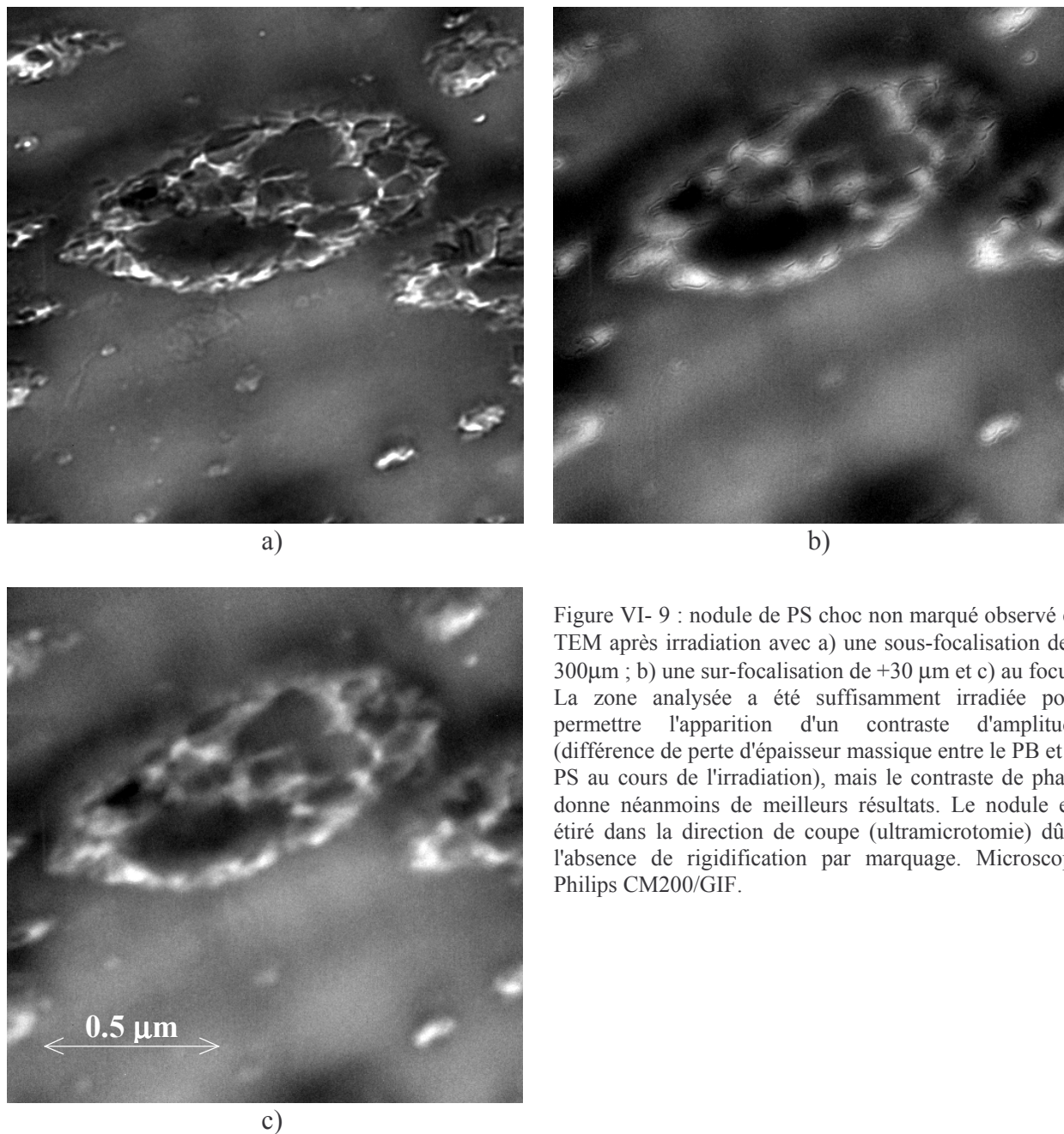


Figure VI- 9 : nodule de PS choc non marqué observé en TEM après irradiation avec a) une sous-focalisation de -300μm ; b) une sur-focalisation de +30 μm et c) au focus. La zone analysée a été suffisamment irradiée pour permettre l'apparition d'un contraste d'amplitude (différence de perte d'épaisseur massique entre le PB et le PS au cours de l'irradiation), mais le contraste de phase donne néanmoins de meilleurs résultats. Le nodule est étiré dans la direction de coupe (ultramicrotomie) dû à l'absence de rigidification par marquage. Microscope Philips CM200/GIF.

2.2 Analyse chimique de chaque phase.

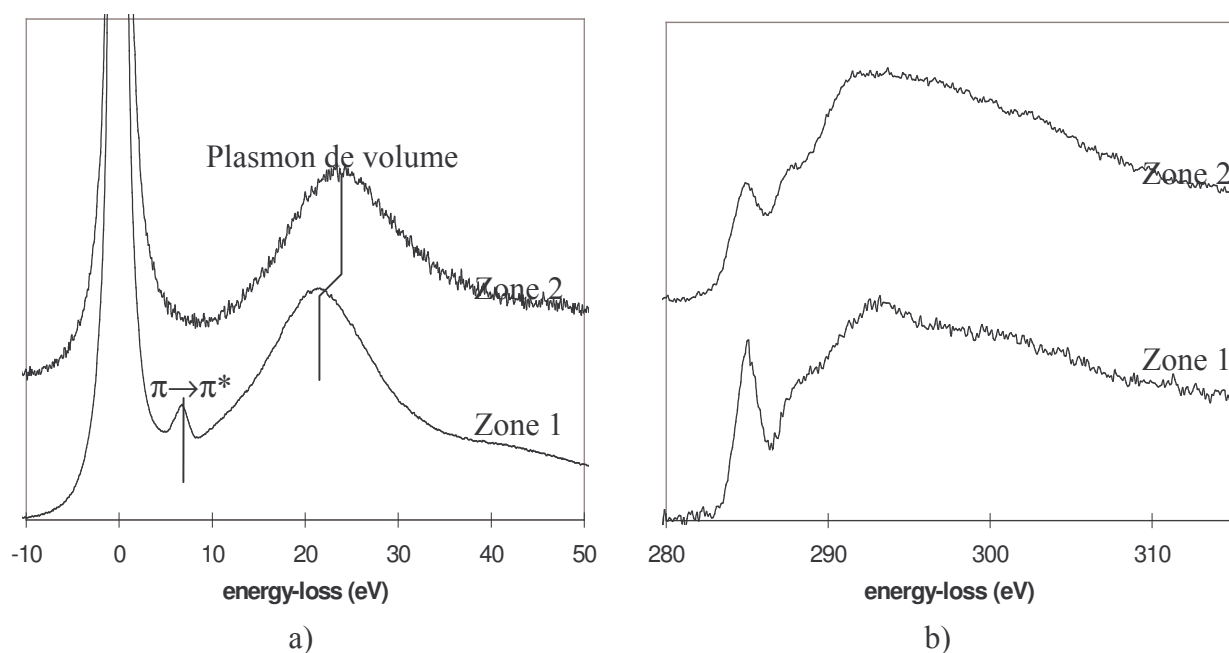
Dès lors qu'un contraste a été établi sur un échantillon polymérique composite, la caractérisation chimique de chaque phase par TEM/EELS est envisageable.

2.2.1 Exemples du PS choc et du composite triphasique.

Le microscope choisi pour les analyses EELS est équipé d'un canon à effet de champ (JEOL 2010F/DigiPEELS), car les tailles de sonde utilisées sont très faibles (2.4 nm dans notre cas) mais l'intensité du faisceau reste élevée, ceci dans l'optique de caractériser chimiquement non seulement les différentes phases des composites mais aussi les interphases.

Ainsi, la matrice et les sous-inclusions du PS choc et du composite triphasique PS/PB/PMA (zone 1), est bien du PS, comme en témoignent les spectres de plasmons avec le pic à 6.7 ± 0.2 eV ($\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique) et au seuil K du carbone, voir Figure VI- 10. Par ailleurs, on ne détecte pas d'oxygène dans la zone 1.

La zone 2 en revanche est composée d'oxygène, mais ne comporte pas de cycle aromatique. Elle est donc attribuée au PMA. Notons toutefois la forme du seuil K du carbone, qui comporte un pic relativement intense à 284.8 ± 0.2 eV ($1s \rightarrow \pi^*(C=C)$) mais rien aux alentours de 289 eV alors qu'une transition $C 1s \rightarrow \pi^*(COO)$ devrait être visible. Ceci est attribué aux dégâts d'irradiation non négligeables. En effet, le PMA est un composé encore plus sensible que le PMMA puisqu'il ne comporte pas de carbone entièrement substitué, ce qui rend possible une déshydrogénation avec formation de doubles liaisons, processus de dégradation très rapide. De même, la quantification relative ne donne pas un rapport atomique O/C égal à la valeur théorique (0.14 au lieu de 0.50), ce qui peut être imputé non seulement aux dégâts d'irradiation mais aussi à la présence en épaisseur d'une fine couche de phase 1 (PS). Ceci pourrait être évité en utilisant des échantillons plus minces et en baissant la haute tension du microscope afin de garantir des sections efficaces d'interaction suffisantes.



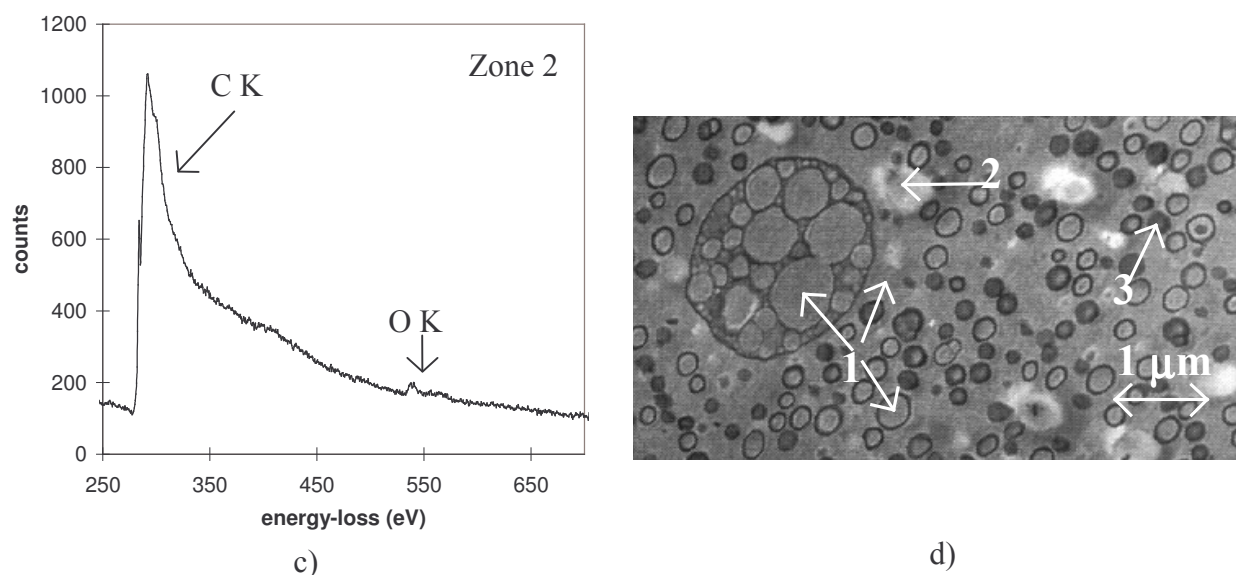


Figure VI- 10 : caractérisation chimique des phases 1 et 2 du composite triphasé PS/PB/PMA : a) au niveau des plasmons ; b) au seuil K du carbone et c) visualisation du seuil K de l'oxygène. Les zones sont référencées en d). La phase 1 est manifestement du PS puisqu'elle possède un cycle aromatique, mais pas d'oxygène. En revanche, la phase 2 est le PMA car elle possède de l'oxygène mais pas de cycle aromatique. La phase 3 n'a pas pu être caractérisée chimiquement car la présence de la phase 1 masque sa signature. Par déduction, elle est composée de PB.

En ce qui concerne la phase 3, l'analyse chimique EELS n'a pas donné de résultats concluants. En effet, l'épaisseur de cette phase est trop faible par rapport à l'épaisseur totale de l'échantillon, c'est à dire que l'acquisition d'un spectre EELS se fait sur un volume comprenant à la fois les phases 1 et 3. De plus, le PB ne possédant pas de pic caractéristique comme le PS ($\pi \rightarrow \pi^*$ à 6.9 ± 0.2 eV) ou le PMA (présence d'oxygène), il est difficile de distinguer une signature du PB d'un spectre de PS dégradé (c'est à dire avec un cycle aromatique transformé). Ainsi je suggère :

- ✓ soit de procéder par élimination, puisque les autres phases ont été bien identifiées. Solution facile, cette méthode ne nous permettra que rarement d'étendre la procédure de travail à l'analyse d'interfaces.
- ✓ soit de travailler avec des échantillons plus minces et donc avec une tension d'accélération du microscope plus faible de manière à garder des sections efficaces d'interaction suffisantes. La difficulté réside alors dans la préparation des échantillons par ultramicrotomie à froid, puisque l'échantillon a tendance à se rétracter sous le couteau, ce qui a pour résultat une coupe d'épaisseur variable. Cependant, les analyses déjà effectuées sur les coupes d'homopolymères et de polymères composites permettent d'être confiant sur les résultats d'une analyse plus approfondie de la phase 3.

2.2.2 Etude d'un défaut sur un boîtier de CD-Rom.

Le boîtier de CD-Rom défectueux provenait d'une ligne de fabrication industrielle. Ce problème m'a été soumis en avril 1997 ; le microscope lyonnais à effet de champ n'étant pas installé, j'ai décidé d'analyser le défaut en STEM (microscope Philips EM420/STEM/PEELS).

D'après la forme du défaut, trois zones doivent être caractérisées chimiquement, voir Figure VI- 11. La zone 1 correspond à la matrice, normalement en PS ; la zone 2 constitue le défaut lui-même et la zone 3 l'intérieur du défaut.

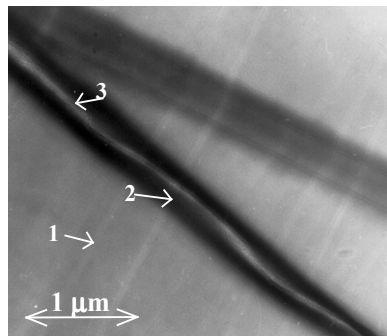


Figure VI- 11 : défaut dans un boîtier de CD-Rom observé en TEM. Il se manifeste par des traînées blanches à l'œil mais noires en TEM. Microscope Philips EM420. Trois zones différentes doivent être caractérisées chimiquement : la zone 1 correspond à la matrice, normalement en PS ; la zone 2 constitue le défaut lui-même et la zone 3 l'intérieur du défaut.

D'après les conditions d'acquisition en STEM, il semble plus réaliste de considérer que l'échantillon a été dégradé et donc de comparer les spectres aux spectres de polymères après dégradation. Ainsi, les zones 1 et 3, correspondant respectivement à la matrice et à l'intérieur du défaut, correspondent toutes deux au PS, l'existence du cycle aromatique pouvant être décelée d'après le pic à 6.9 ± 0.2 eV, voir Figure VI- 12.

Le défaut constitue donc uniquement la zone 2, puisque le cycle aromatique est inexistant dans cette zone. Notons que le contraste est dû à différence d'épaisseur massique entre le défaut et la matrice (contraste d'amplitude), visible sur le spectre de pertes proches, voir Figure VI- 12. De plus, le pic $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ à 284.8 ± 0.2 eV est plus intense pour le défaut que pour le PS. Par comparaison avec les spectres de polymères étudiés en fonction de la dégradation, le défaut ne peut être qu'un polyoléfine (PE ou PP) ou du PB. En effet, aucun élément autre que le carbone n'a été détecté, éliminant tout autre polymère, type PMMA.

D'après l'énergie du plasmon de volume (24.5 ± 0.2 eV), le défaut semble être plutôt un polyoléfine qu'un PB, l'énergie du plasmon après dégradation pour un PB étant proche de 23.5 ± 0.2 eV tandis que pour un polyoléfine, l'énergie atteint 24.5 ± 0.2 eV. Cependant, l'analyse STEM ne permettant pas une identification du seuil K du carbone à cause de la dégradation, il est difficile d'identifier le défaut comme étant du PE (bd ou hd) ou du PP. Une étude avec un microscope à effet de champ permettra dans un cas similaire de lever l'indétermination, l'analyse chimique avec peu de dégradation étant possible y compris avec des petites sondes.

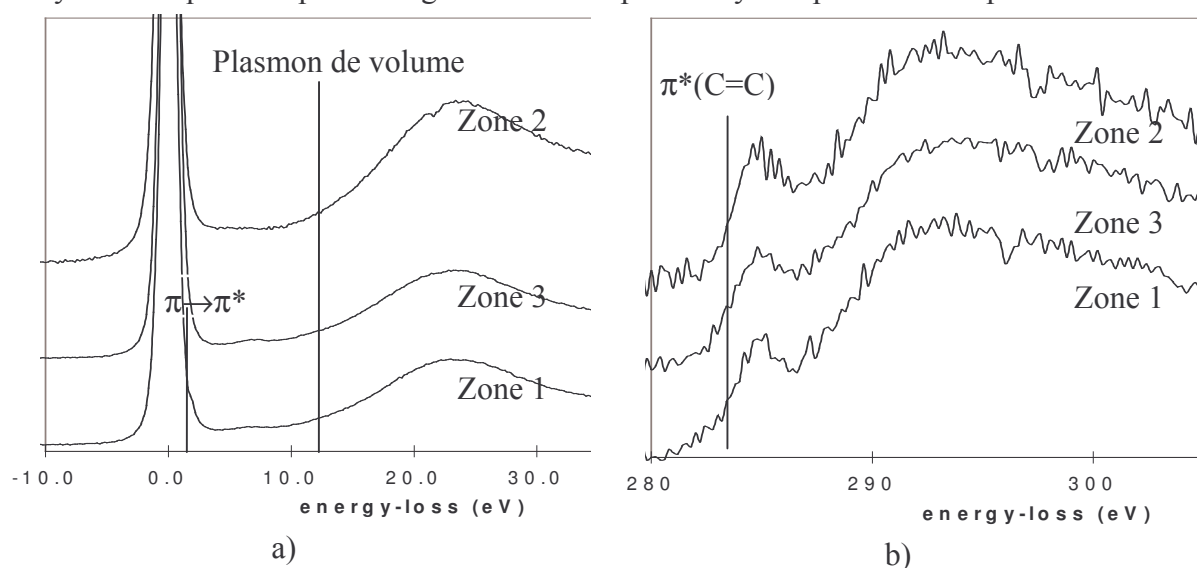


Figure VI- 12 : spectres au niveau a) des plasmons et b) du seuil K du carbone des zones 1, 2 et 3 référencées en Figure VI- 11. Le défaut constitue uniquement la zone 2, les autres zones étant composées de PS (existence du pic $\pi \rightarrow \pi^*$ à 6.9 ± 0.2 eV).

3 Utilisation de l'imagerie filtrée en énergie (imagerie chimique).

- L'introduction d'un système de filtrage en énergie, avant l'écran d'observation, permet :
- ✓ soit d'éliminer la contribution des électrons diffusés inélastiquement (image sans perte),
 - ✓ soit d'éliminer la contribution des électrons diffusés élastiquement et de ne conserver qu'une partie des électrons diffusés inélastiquement (imagerie spectroscopique, ESI), ce qui permet d'avoir une répartition spatiale d'un élément ou d'une liaison chimique dans l'échantillon.

3.1 Principe de la méthode images-spectres.

Le principe de l'imagerie chimique est basé sur l'enregistrement d'une image au seuil étudié à laquelle on soustrait une autre image, enregistrée avant le seuil ou extrapolée sous le seuil (prise en compte du fond continu) [73]. Chaque image correspond à une perte d'énergie E donnée à $\pm \Delta E$, la largeur énergétique $2\Delta E$ est fixée par l'opérateur à l'aide d'une fente de sélection.

Les principales méthodes de traitement des images sont :

- ✓ méthode "deux images" : on enregistre deux images à E_1 (avant le seuil) et E_2 (sur le seuil), et l'on fait la cartographie $I_2 - I_1$, différence des intensités en E_2 et E_1 . Ceci suppose que le fond continu au niveau de E_2 est égal au fond sous E_1 (fond plat).
- ✓ méthode "d'Egerton" : elle est basée sur le modèle de fond continu proposé par Egerton (loi de puissance $I = A.E^{-r}$). Il est alors indispensable d'acquérir trois images, deux avant le seuil (E_1 et E_2) et une sur le seuil (E_3). Les paramètres A et r sont calculés à partir des images en E_1 et E_2 , puis le fond est extrapolé en E_3 . La cartographie est alors $I_3 - I_{ex}$, différence entre l'intensité et la valeur du fond extrapolé en E_3 .

Le problème majeur de ces deux méthodes vient du choix préalable des énergies des images, et de la nécessité d'avoir un bon étalonnage de la portion du spectre délimitée par la fente, ceci afin d'obtenir une cartographie correcte. De manière à optimiser le procédé de sélection des images, la méthode "images-spectres" a été mise au point au laboratoire [74] : l'acquisition des données se fait sur un grand nombre d'images, en balayant un domaine en énergie défini par l'opérateur. Le traitement est effectué en sélectionnant une zone, voire un pixel, sur une image et en extrayant le niveau de gris moyen sur cette zone dans chaque image de la série. Cette méthode nous donne ainsi un spectre avec lequel il est possible d'effectuer les traitements "deux images" ou "d'Egerton", mais en choisissant soigneusement les énergies des images. D'autres soustractions d'images ont aussi été introduites de manière à améliorer la qualité des images filtrées. Notons par exemple la soustraction en seconde dérivée, qui permet de s'affranchir de la différence de densités partielles des atomes considérés et donc de ne s'intéresser qu'à la répartition des liaisons chimiques [75].

De plus, le programme initial a été amélioré et permet une correction systématique de la dérive de l'échantillon et des aberrations du filtre.

J'ai utilisé ces méthodes d'imagerie chimique dans le cas des polymères afin de tester leur potentiel pour des échantillons sensibles au faisceau électronique. Deux applications sont présentées ici :

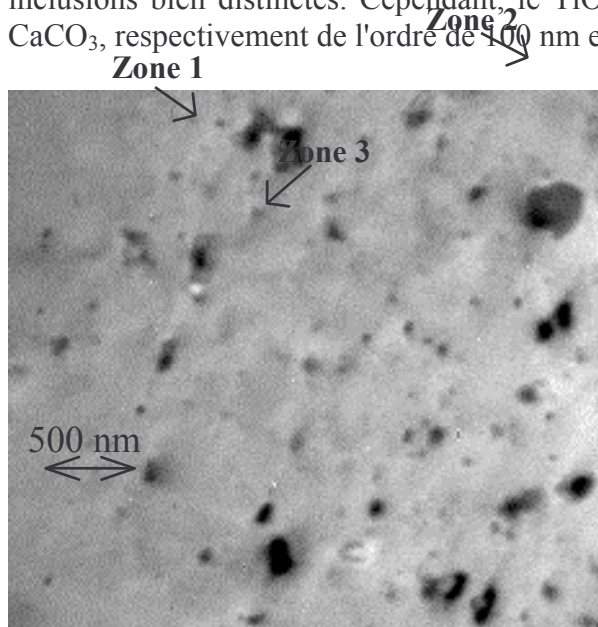
- ✓ tout d'abord l'analyse d'un PVC chargé (TiO_2 et CaCO_3), pour lequel l'accent est mis sur les charges. Les dégâts d'irradiation dans le PVC ne nous gêneront donc pas ici. La méthode utilisée est l'images-spectres au niveau des seuils du titane, du calcium et de l'oxygène.
- ✓ l'analyse du composite triphasique PS/PB/PMA afin de différencier les phases. L'images-spectres comme l'ESI sont utilisées suivant l'élément ou la liaison chimique d'intérêt. En effet, les dégâts d'irradiation et donc le temps d'acquisition des images sont à prendre en compte dans ce cas.

3.2 Répartition et analyse des charges dans un polymère.

D'après l'image du PVC chargé non filtrée ou filtrée sans perte, voir Figure VI- 13a, les charges apparaissent en noir puisque le titane et le calcium sont électroniquement plus denses, mais il est impossible de distinguer les charges d'après leur composition chimique.

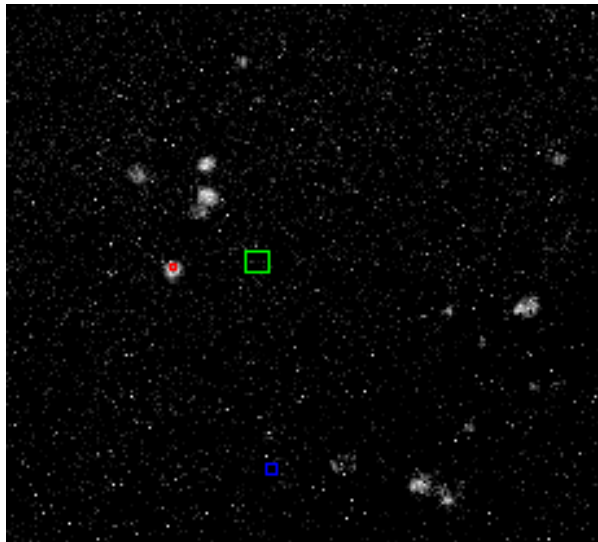
Grâce à l'imagerie filtrée, la distinction est alors possible d'après les cartographies élémentaires, du titane, du calcium et de l'oxygène pris séparément. Pour cela, la méthode images-spectres donne de meilleurs résultats que l'ESI, le maximum de contraste pouvant être obtenu dans chacun des cas en choisissant soigneusement les énergies à considérer. Les images présentées en Figure VI- 13 ont subi un traitement par soustraction en seconde dérivée. Cependant, des résultats équivalents pouvaient être obtenus par les autres méthodes, à savoir soustraction deux images ou d'Egerton.

D'après l'imagerie filtrée en énergie, il est ainsi possible de conclure que les charges sont bien du TiO_2 et du CaCO_3 . Les deux composés ne se mélangent pas, formant des inclusions bien distinctes. Cependant, le TiO_2 semble être en inclusions plus petites que le CaCO_3 , respectivement de l'ordre de 100 nm et 300 nm.

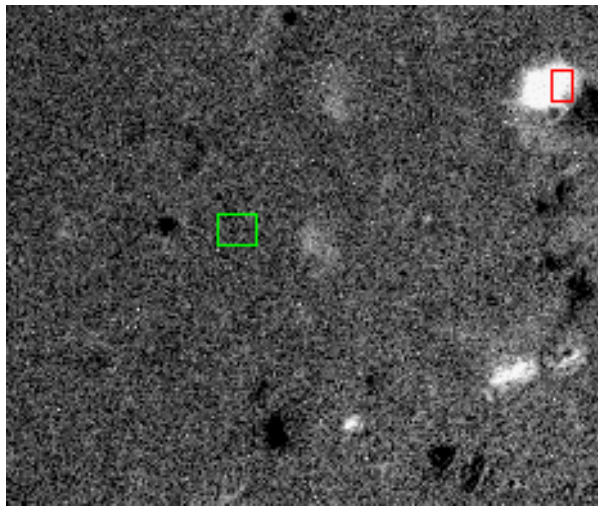
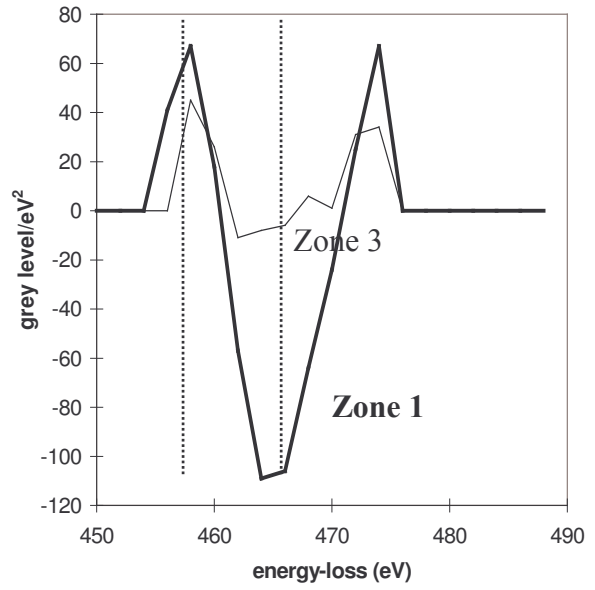


a)

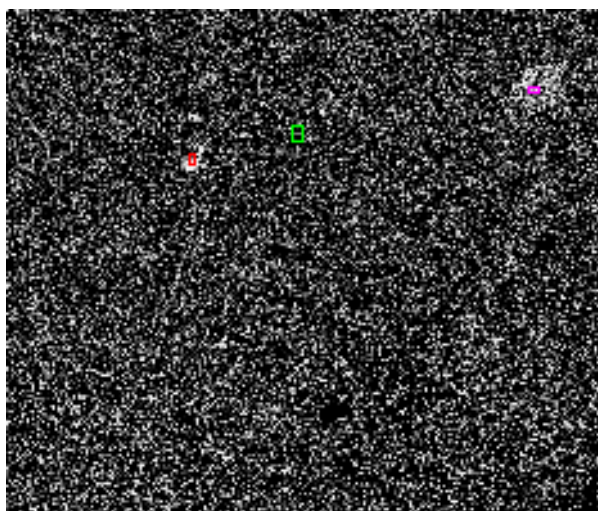
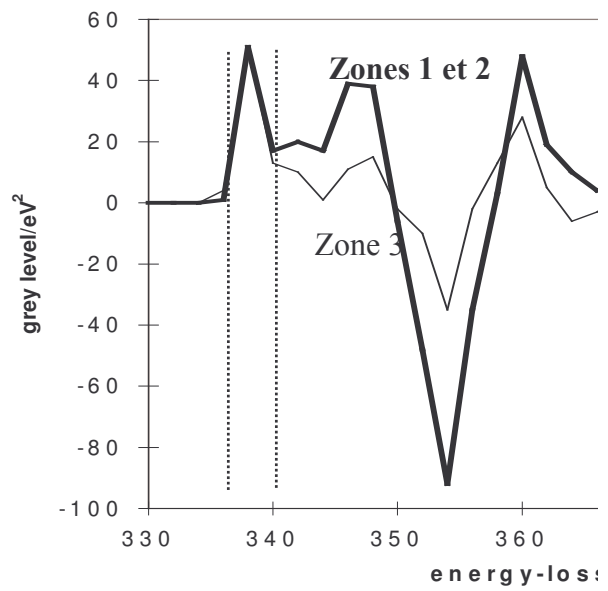
Figure VI- 13 : images a) sans pertes, b) du titane, c) du calcium et d) de l'oxygène dans un échantillon de PVC chargé et spectres extraits des zones 1, 2 et 3. Les charges sont du TiO_2 (zone 1) et du CaCO_3 (zone 2). L'oxyde de titane forme en général de plus petites inclusions que le carbonate de calcium. Microscope Philips CM200/GIF. Fente 5 eV. Méthode images-spectres, soustraction en seconde dérivée : 348 et 354 eV pour le seuil Ca-L_{2,3} ; 456 et 466 eV pour le seuil Ti-L_{2,3} et 536 et 544 eV pour le seuil O-K. Température ambiante.



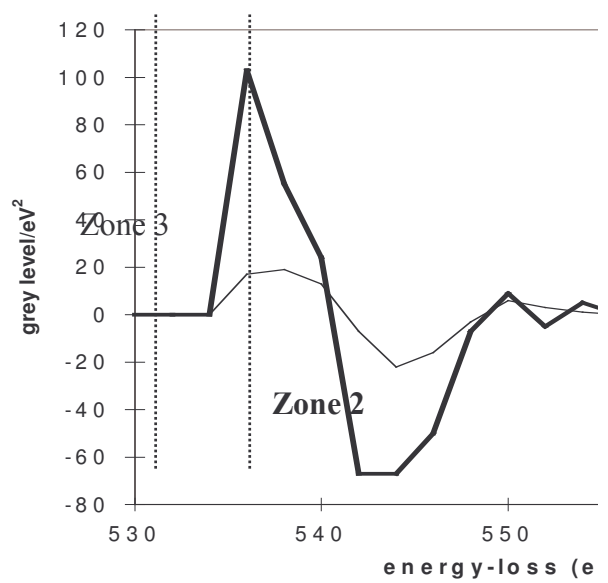
b)



c)



d)



3.3 Différenciation des phases d'un composite.

Contrairement au cas du PVC chargé, il s'avère nécessaire pour différencier les phases d'un composite polymérique de tenir compte des différentes caractéristiques de chaque phase, à savoir, dans notre cas :

- ✓ l'existence du pic $\pi \rightarrow \pi^*$ relatif au cycle benzénique, caractéristique de la phase PS.
- ✓ la présence d'oxygène uniquement dans la phase PMA.

Je suis donc partie de ces caractéristiques pour faire de l'imagerie filtrée. L'image sans pertes est présentée en Figure VI- 14. Le composite étant amorphe et composé d'éléments légers dans chaque phase, le contraste observé peut être attribué à une variation d'épaisseur. Cependant, le contraste étant faible, l'élimination des variations d'épaisseur en divisant les images filtrées par l'image sans pertes n'a pas été jugée utile.

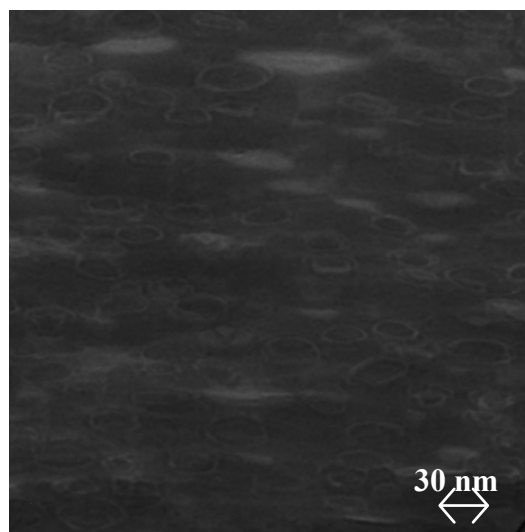


Figure VI- 14 : image sans pertes du composé PS/PB/PMMA.

3.3.1 Matrice PS.

Le microscope Zeiss 902 du laboratoire, équipé d'un filtre Castaing-Henry, possédant trop d'aberrations au niveau des plasmons, j'ai utilisé le microscope Philips CM200/GIF du GRL. L'acquisition a été réduite à deux images (mode ESI) afin de limiter les dégâts d'irradiation. En effet, nous avons vu dans la Partie III que le pic d'intérêt, attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzénique, disparaissait au cours de l'irradiation, témoin de la destruction du cycle par les électrons incidents. Cependant, la température de l'échantillon a été fixée à *la température ambiante* afin de tester les possibilités de la méthode avec des conditions d'analyse confortables pour l'utilisateur.

L'image du cycle benzénique, présentée en Figure VI- 15, est facile à obtenir dans ces conditions, par simple soustraction deux images (2 et 7 eV). Le PS forme à la fois la matrice et l'intérieur des capsules.

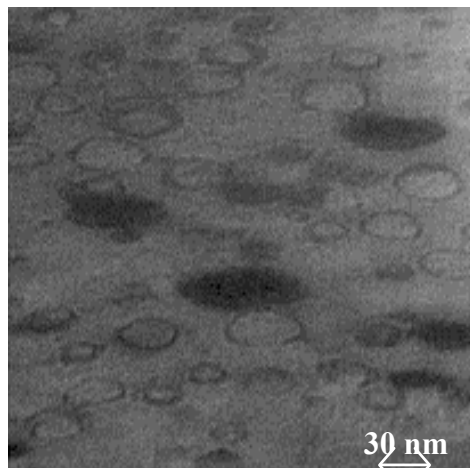


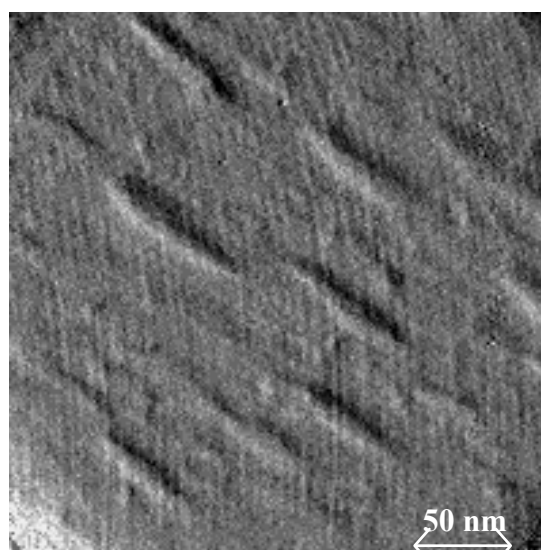
Figure VI- 15 : image du plasmon à 6.9 ± 0.2 eV caractéristique du PS du composite triphasique PS/PB/PMA. Le PS forme donc à la fois la matrice et l'intérieur des capsules. Microscope CM200/GIF, fente 5eV. Méthode ESI deux images (2 et 7 eV). Température ambiante.

3.3.2 Inclusions de PMA.

Pour imager l'oxygène de la phase PMA, j'ai de même voulu travailler à température ambiante pour soulager l'utilisateur potentiel du point de vue des conditions expérimentales. Ainsi, l'acquisition a été réduite à deux images, comme pour la phase PS, avec une fente très large pour collecter un maximum de signal. Malgré cela, le temps d'acquisition nécessaire avec la caméra CCD du GIF pour avoir un rapport signal sur bruit est de l'ordre de 30 secondes, ce qui signifie que le composite est complètement dégradé dès l'enregistrement de la première image. La dégradation dans la phase PMA se manifestant par une perte d'oxygène, comme pour le PMMA, le signal recueilli est faible et la cartographie de l'oxygène présente un ombrage.

Après recalage des images au quart de pixel près [76], l'ombrage a toujours été observé. Il est dû soit à une hétérogénéité dans le matériau existante avant dégradation, ou créée par la dégradation. Le système d'acquisition ne nous permet pas de continuer les expériences dans ce sens, le temps d'acquisition du GIF étant trop long.

Figure VI- 16 : image de l'oxygène, caractéristique du PMA, dans le composite triphasique PS/PB/PMA. A cause des dégâts d'irradiation, le seuil de l'oxygène est très faible et donne une image présentant un ombrage. Microscope CM200/GIF, fente 20eV. Méthode ESI trois images (508 ; 520 et 542 eV) . Température ambiante.



L'alternative à la cartographie élémentaire de l'oxygène consiste à analyser en détail le seuil K du carbone. En effet, la structure fine est différente pour chaque phase, avec en particulier la présence d'une transition intense $C\ 1s \rightarrow \pi^*(COO)$ vers 289 eV dans le cas du PMA. Or de même que pour la cartographie de l'oxygène, les dégâts d'irradiation se manifestent par une disparition de ce signal, ne devenant plus exploitable dès la première image acquise.

En tenant compte de la dégradation des différentes phases, nous avons obtenu un contraste, avec éclaircissement de la phase PMA, en considérant la transition $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$, voir Figure VI- 17. En effet, nous avons vu dans la Partie III que l'aire sous le pic $\pi^*(C=C)$ variait au cours de l'irradiation, diminuant dans le cas du PS (rupture du cycle benzénique) et augmentant dans le cas du PB et du PMA (formation de doubles liaisons $C=C$ conjuguées). Par une analyse ponctuelle de chaque phase après grande irradiation en STEM (microscope Philips EM420/STEM/PEELS), il a été révélé que l'aire sous le pic $C\ 1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ est légèrement plus importante pour la phase PMA, les phases PS et PB semblant identiques (avec cependant des difficultés d'acquérir un spectre de la phase PB pure, celle-ci étant très fine), voir Figure VI- 18.

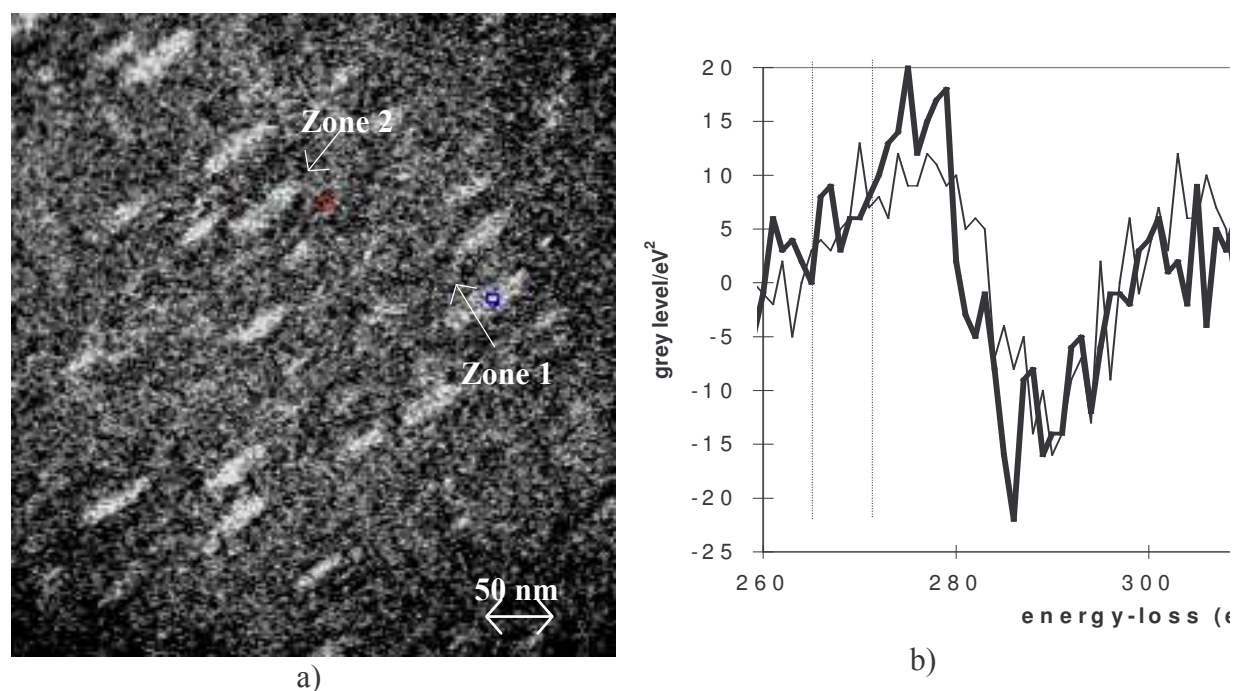


Figure VI- 17 : a) image de la liaison C=C dans le composite triphasique PS/PB/PMA et b) spectres en seconde dérivée extraits des zones 1 (trait gras) et 2 (trait fin). Microscope Zeiss 902, fente 3 eV. Méthode images-spectres, soustraction en seconde dérivée pour s'affranchir de la différence de densité partielle de carbone (276 et 285 eV). Température ambiante. La phase éclairée est le PMA, car après dégradation, elle possède un pic $\pi^*(C=C)$ plus intense que les phases PS et PB, voir Figure VI- 18.

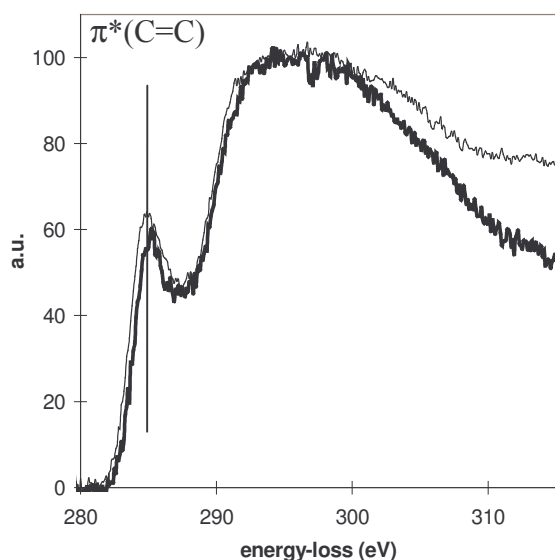


Figure VI- 18 : spectres EELS obtenus après dégradation sur les différentes phases du composite PS/PB/PMA, ajustés sur une zone où la structure fine est supposée négligeable (294 eV). Comme observé en imagerie filtrée (Figure VI- 17), la phase PMA (trait fin) possède un pic $\pi^*(C=C)$ plus intense que les deux autres phases (trait gras), ce qui explique le contraste sur l'image filtrée de la liaison C=C. Microscope Philips EM420/PEELS, mode STEM. Taille de sonde : 50 nm. Dispersion en énergie : 0.1 eV/canal. Résolution : 1.0 eV. Température ambiante.

3.3.3 Phase PB.

La phase PB est la plus difficile à imager puisque son spectre EELS ne possède après dégradation pas de caractéristique évidente qui peut être utilisée en imagerie filtrée. Par déduction des résultats précédemment obtenus, le PB est identifié comme étant la phase restant systématiquement en noir sur les images précédentes (enveloppe des capsules). Cependant, une analyse plus approfondie des caractéristiques des différentes phases à forte irradiation, notamment au niveau des pertes proches (position du plasmon) permettrait de définir exactement si un contraste sur la phase PB peut être obtenu.

Si l'on veut cependant imaginer cette phase aisément, il convient d'utiliser un échantillon marqué au tétr oxyde d'osmium. En effet, l'osmium ne se fixe que sur la phase PB et peut servir de marqueur en imagerie filtrée. Le seuil que nous avons choisi est le seuil Os N_{4,5} à 273 eV, le plus souvent observé comme une rupture de pente du fond continu avant le seuil K du carbone.

L'image de l'osmium, présentée en Figure VI- 19, est alors représentative de la phase PB dans le composite.

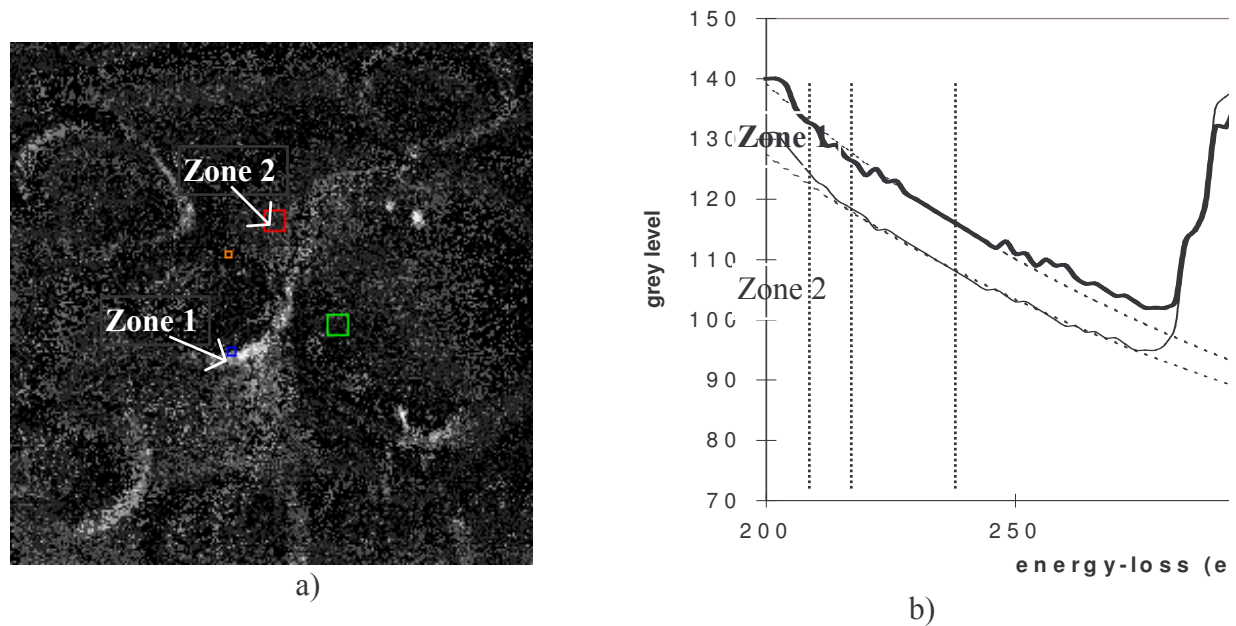


Figure VI- 19 : a) image de l'osmium dans un échantillon PS/PB/PMA marqué au tétr oxyde d'osmium. b) spectres extraits des zones 1 (trait gras) et 2 (trait fin) avec les fonds en loi de puissance utilisés dans la soustraction d'Egerton (pointillés). L'osmium se fixant exclusivement sur la phase PB, sa répartition est identique à celle du PB, ainsi observé formant l'enveloppe des capsules. Microscope Zeiss 902, fente 3 eV, méthode images-spectres au niveau du seuil Os N_{4,5} avec soustraction d'Egerton (234 ; 248 et 275 eV).

4 Récapitulatif.

Nous avons vu dans cette partie l'application de la technique EELS à la caractérisation de polymères composites. Deux méthodes ont été évoquées, à savoir :

- ✓ l'analyse PEELS directement sur un échantillon non marqué. Ceci requiert de travailler non seulement à la température de l'azote liquide, mais aussi d'obtenir une image contrastée de l'échantillon via le contraste de phase (dégradation négligeable). Dans ce cas, il est cependant difficile d'obtenir un spectre EELS caractéristique d'une phase d'épaisseur fine (PB dans l'échantillon que j'ai analysé), a fortiori d'une interface. Cependant, ce problème pourrait être résolu en optimisant la préparation des échantillons, c'est-à-dire en travaillant avec des coupes

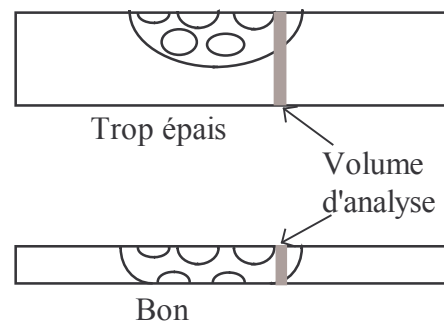


Figure VI- 20 : épaisseur idéale d'un échantillon polymérique composite pour l'analyse EELS de la phase caoutchoutique formant l'enveloppe des "salamis".

ultramicrotomiques suffisamment fines pour que la phase d'intérêt occupe toute l'épaisseur, voir Figure VI- 20. De plus, il conviendrait dans ce cas de travailler à tension d'accélération réduite pour garantir des probabilités d'interaction électron/matière adaptées.

- ✓ l'imagerie filtrée (méthodes ESI et images-spectres). Cette méthode est puissante pour l'imagerie des polymères, aussi bien élémentaire (répartition des charges minérales) que des liaisons chimiques (différenciation des phases). Notons cependant qu'avec les temps d'expositions actuels, il est nécessaire de raisonner sur les polymères *dégradés*. De bons résultats ont néanmoins pu être obtenus à *température ambiante*, permettant à l'utilisateur d'alléger la procédure de travail. D'autres méthodes d'imagerie, telles spectres-images [77], existent et peuvent permettre de diminuer la dose nécessaire à l'enregistrement d'une image en tenant compte de la dynamique de la sonde STEM. Cependant, la procédure de recalage de la dérive de l'échantillon risque d'être fastidieuse, la dérive étant non négligeable à la température de l'azote liquide.

La microscopie à rayons X, théoriquement équivalente à la technique TEM/EELS, permet d'obtenir des images avec un excellent rapport signal sur bruit et une dégradation plus des échantillons polymériques. La dégradation est en effet estimée être environ 1000 fois moins importante avec les rayons X qu'avec les électrons. Cependant, le faible ordre de grandeur des sections efficaces des éléments légers avec les rayons X impose de travailler avec une dose plus importante, réduisant l'écart sur la dégradation entre les deux techniques, la microscopie à rayons X permettant toutefois de travailler à dégradation plus faible. Ainsi, l'adaptation des procédures de travail développées en EFTEM dans cette partie permettra d'obtenir des images filtrées de bonne qualité à plus faible dégradation qu'avec les électrons.

La différenciation de la phase PMA dans le composite triphasique sera plus aisée (cartographie élémentaire de l'oxygène ou cartographie de la liaison $\pi^*(C=O)$ vers 289 eV). De même, l'obtention d'un contraste sur la phase PB pourra être obtenu en considérant le décalage en énergie du pic attribué à la transition $C\ 1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$ entre les différentes phases.

PARTIE VII : BILAN ET PERSPECTIVES.

Suite à un bilan permettant de résumer les principaux avantages et limitations de la technique TEM/EELS appliquée à la caractérisation des polymères, nous verrons que la principale amélioration à effectuer par la suite concerne la limitation des dégâts d'irradiation lors de l'enregistrement du spectre EELS. L'adaptation des procédés de lithographie peut se révéler être une piste intéressante.

PARTIE VII : BILAN ET PERSPECTIVES.

Ce travail a montré la potentialité de la technique TEM/EELS à la caractérisation des polymères, à la fois chimiquement (liaisons chimiques) et physiquement (fonction diélectrique, densité). Ceci s'inscrit dans un concept plus général d'analyse totale pour lequel le matériau est complètement caractérisé (physique, électronique, élémentaire, chimique) par une seule technique.

Une signature caractéristique a été enregistrée pour chaque polymère étudié. L'identification des liaisons chimiques a été faite en accord avec les calculs théoriques d'orbitales moléculaires (type EHT) la plupart du temps de manière satisfaisante et permet de différencier les polymères même voisins, comme les polyoléfines.

La signature caractéristique de chaque polymère a de plus pu être acquise à haute résolution spatiale (2.4 nm). La connaissance de la structure fine à cette échelle permet ainsi de cartographier non seulement les éléments mais aussi les liaisons chimiques et donc d'identifier les phases dans un composite.

Cependant, l'utilisation de la technique TEM/EELS comporte un point particulièrement délicat, à savoir la dégradation des polymères sous faisceau d'électrons. Phénomène incontournable, il s'avère nécessaire de connaître parfaitement le processus et la cinétique de dégradation de chaque polymère afin de connaître les limites de la technique. En effet, l'analyse de la structure chimique ne peut être faite que sur un spectre à dégradation négligeable, ce qui n'est obtenu que difficilement pour les polymères sensibles comme le PMMA ou les polyoléfines. Ainsi, il est indispensable de travailler avec des conditions expérimentales bien définies (température de l'azote liquide, etc.) afin de limiter les dégâts d'irradiation mais aussi de comparer les spectres obtenus avec les spectres XANES existant dans la littérature, car la technique XAS est connue pour :

- ✓ permettre l'acquisition de spectres avec une dégradation plus faible qu'en TEM/EELS,
- ✓ donner des spectres avec une excellente résolution en énergie, ce qui est particulièrement important au niveau de la structure fine de seuil.

Notons toutefois que malgré la dégradation, les polymères ont pu être différenciés à haute résolution spatiale (2.4 nm) avec la technique TEM/EELS. De plus, des cartographies élémentaires et des liaisons chimiques ont permis malgré la dégradation de cartographier la répartition des charges minérales mais aussi de différencier les phases d'un composite polymérique.

La technique TEM/EELS ayant montré par cette étude sa potentialité pour la caractérisation à la fois chimique (identification des liaisons) et physique (fonction diélectrique, densité), la prochaine étape nécessaire pour une caractérisation affinée des polymères consiste à tendre vers un couplage XAS/EELS, c'est-à-dire notamment à améliorer la résolution en énergie sur les spectres et à limiter les dégâts d'irradiation au cours de l'acquisition d'un spectre EELS tout en travaillant à haute résolution spatiale.

1 Optimisation de la technique TEM/EELS.

Suite à des discussions avec des personnes d'horizons divers, je propose ci-dessous d'utiliser un traitement permettant d'améliorer la résolution en énergie (maximisation de l'entropie) et une adaptation possible des techniques de lithographie pour limiter les dégâts d'irradiation.

1.1 Amélioration de la résolution.

1.1.1 Traitement de spectres.

Une des majeurs limitations de la technique EELS réside dans la résolution en énergie, médiocre par rapport à la technique XAS utilisant le rayonnement synchrotron. Après avoir amélioré la résolution en énergie par l'apport du canon à émission de champ, il s'avère nécessaire d'éliminer le profil expérimental par déconvolution du spectre EELS.

Le principal inconvénient des déconvolutions conventionnelles (type déconvolution de Fourier) est la dégradation du rapport signal sur bruit. Ceci est généralement évité en utilisant un filtrage des données, mais le gain sur la résolution est alors significativement réduit.

Une procédure de déconvolution par maximisation de l'entropie a récemment été adaptée par M. Overwijk [78] : la minimisation porte sur le χ^2 auquel a été ajouté un terme d'entropie qui supprime effectivement les variations excessives f dues au bruit B dans le spectre h :

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{h_i - h_i^{\text{exp}}}{\sigma_i} \right)^2 + \beta \sum_{i=1}^N f_i \left(\log \left(\frac{f_i}{B_i} \right) - 1 \right)$$

χ^2 - entropie

Testé sur des spectres EELS du graphite présentant un excellent rapport signal sur bruit (120 et 300), cet algorithme a été testé par M. Overwijk sur mes spectres de polymères afin d'observer ce que l'amélioration de la résolution en énergie pouvait apporter à la distinction des pics de la structure fine.

Ainsi, la Figure VII- 1 présente un spectre EELS du PS traité classiquement et le même spectre déconvolué par maximisation de l'entropie. La structure fine, mieux définie, montre alors plus clairement la présence des pics $\sigma^*(\text{C-H})$ et $\sigma^*(\text{C-C})$, mais semble de plus permettre de distinguer un faible pic vers 288.5 eV qui n'avait pas pu être détecté par manque de résolution. Présent sur les spectres XANES, ce pic a été attribué à une orbitale $\text{C}=\text{C } 2\pi^*$ [7].

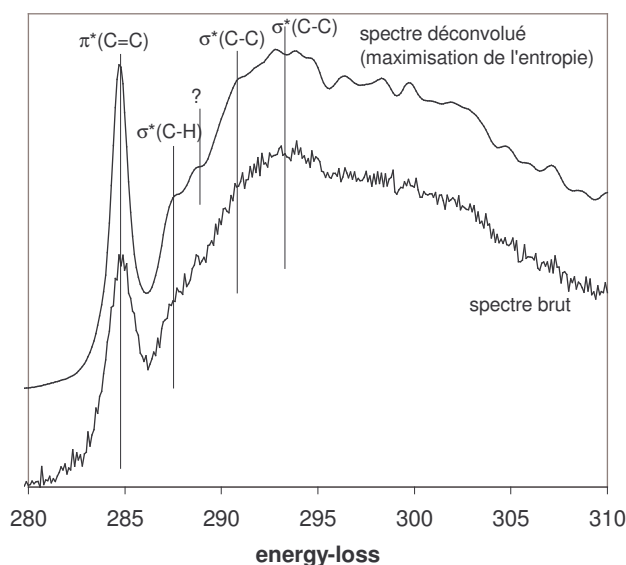


Figure VII- 1 : seuil K du carbone du PS avec les traitements classiques et après déconvolution par maximisation de l'entropie. La structure fine, mieux définie, montre alors plus clairement la présence des pics $\sigma^*(\text{C-H})$ et $\sigma^*(\text{C-C})$, mais permet de distinguer un faible pic vers 288.5 eV qui n'avait pas pu être détecté par manque de résolution. Présent sur les spectres XANES, ce pic a été attribué à une orbitale $\text{C}=\text{C } 2\pi^*$ [7].

Cependant au vu du bruit résiduel pour les énergies supérieures à 295 eV, il est nécessaire de continuer les traitements sur d'autres spectres moins bruités du PS mais aussi pour d'autres polymères afin de déterminer si l'apparition du pic à 288.5 eV n'est pas un

artefact dû au traitement (apparition de pics de structure fine à intervalles réguliers) mais peut bien être attribué à une transition vers une orbitale anti-liante.

De plus, ce traitement est pour l'instant difficilement exploitable pour les spectres de polymères, car la dégradation de l'échantillon impose des conditions expérimentales draconiennes (faible dose électronique reçue par l'échantillon), ce qui résulte généralement en l'acquisition de spectres fortement bruités. L'introduction d'un filtre passe-bas pour éliminer le bruit n'est de plus pas raisonnable car une partie des hautes fréquences du spectres contient l'information nécessaire à la reconstruction du spectre.

Une alternative consiste à accroître le rapport signal sur bruit en sommant plusieurs spectres acquis si possible dans des conditions différentes du spectromètre, ce qui permet de plus de s'affranchir des variations mal corrigées dues au gain des photodiodes. La meilleure solution consiste bien évidemment à s'affranchir des dégâts d'irradiation des polymères sous faisceau électronique, de manière à augmenter le temps d'intégration des photodiodes et ainsi à améliorer le rapport signal sur bruit.

1.1.2 Utilisation d'un monochromateur.

La résolution en énergie peut être améliorée non seulement par traitement des spectres EELS après acquisition mais aussi directement dans le microscope, notamment par introduction d'un monochromateur dans la colonne. Ceci permettrait d'obtenir des résolutions en énergie du même ordre de grandeur que celles enregistrées en XAS.

De plus, l'utilisation d'un monochromateur permettrait de développer l'aspect vibrationnel de la technique EELS et ainsi d'obtenir de nouvelles informations sur les polymères (notons par exemple la différenciation éventuelle des isomères).

1.2 Pilotage du faisceau.

La miniaturisation des composés électroniques impose la création de matériaux multicouches à l'échelle du nanomètre. La technique classique de fabrication de composants électroniques est la technique du pochoir : une résine est appliquée sur le substrat et est ensuite irradiée avec un faisceau électronique. Après attaque chimique, seule reste la zone non irradiée (résine positive) ou irradiée (résine négative), suivant la nature du composé formé. La multicouche suivante n'est alors déposée qu'aux endroits non recouverts par la résine, qui sera ultérieurement éliminée par attaque chimique.

L'irradiation électronique de la résine joue un rôle primordial sur la qualité du composant électronique fabriqué. Le PMMA est la résine la plus employée car son irradiation donne une résine parfaitement positive ou négative, suivant la dose reçue lors de l'irradiation (de l'ordre de 3 C.m^{-2}). Un logiciel pilotant le faisceau du microscope électronique à transmission a été implanté au CNET (Bagnex) permet de contrôler parfaitement :

- ✓ la taille de la sonde,
- ✓ la géométrie du pochoir. Le faisceau ne parcourt pas des lignes successives comme en STEM, mais un dessin prédéfini.
- ✓ la dose électronique reçue par l'échantillon en contrôlant la dynamique de la sonde.

L'utilisation d'une telle technique pour l'analyse EELS permet non seulement de contrôler exactement la dose électronique reçue par l'échantillon, mais aussi de tirer parti de la réduction des dégâts d'irradiation en utilisant une sonde dynamique. Un bon rapport signal sur bruit sur les spectres peut être ainsi obtenue en moyennant les contributions des différents points analysés, ce qui garantit une faible dose. De plus, la définition préalable d'une géométrie rend possible la caractérisation d'interfaces.

2 Adaptation à la microscopie à rayons X.

La microscopie à rayons X utilise les mêmes principes fondamentaux de l'interaction avec la matière, ce qui en fait la technique "sœur" de l'EELS. Développée récemment, une ligne est maintenant disponible sur le synchrotron NSLS (National Synchrotron Light Source, à Brookhaven) et un microscope à balayage est opérationnel à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, à Grenoble).

Ces deux techniques étant équivalentes du point de vue théorique, il est possible de transposer directement une grande partie des résultats obtenus au cours de ce travail à la microscopie X. Notons toutefois que les plasmons n'étant pas excités par les rayons X, le calcul de la fonction diélectrique et de ses dérivés, ainsi que le calcul de la densité locale ne sont alors pas accessibles.

Du point de vue de l'imagerie filtrée au contraire, la différenciation chimique des phases est beaucoup plus aisée en microscopie X qu'en EFTEM puisque :

- ✓ la résolution en énergie est bien meilleure, permettant de distinguer clairement les pics de la structure fine XANES.
- ✓ la dégradation est plus faible, estimée à environ 10^3 fois inférieure à la dégradation observée en TEM/EELS (notons toutefois en XANES la présence d'un faible pic à 284.8 eV caractéristique des doubles liaisons C=C dans les polyoléfines). Ainsi, les différences observées sur la structure fine du seuil K du carbone peut être exploitée de manière optimale pour faire apparaître un contraste entre les phases. Par exemple dans le cas du composite triphasique PS/PB/PMA, il convient de considérer :
 - la présence éventuelle du pic C $1s \rightarrow \pi^*(C=O)$ vers 289 eV, caractéristique du groupement carbonyle dans le PMA.
 - le décalage en énergie du pic C $1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$ selon les polymères. Notons que ceci est un moyen excellent de différencier les polyoléfines dans un multicouches, à condition de s'affranchir de la dégradation.

Le Tableau VII- 1 montre les potentialités de chaque technique d'analyse chimique utilisant les électrons et les rayons X appliquées aux polymères. Leurs différents points forts en font des techniques complémentaires et non concurrentes.

	analyse statique	balayage		imagerie filtrée
	TEM/EELS	STEM/PEELS	STXM	EFTEM
accessibilité	xxxx	xxxx	x	xxxx
préparation des échantillons	xxx	xx	xxxx	xx
résolution en énergie	xx	xx	xxxx	x
résolution spatiale	xxxx	xxx	xx	xxx
analyse à faible dégradation	xx	x	xxxx	x
analyse élémentaire	xxx	xxx	xxx	xxx
analyse des liaisons chimiques	xxx (FEG) xx sinon	x	xxxx	x
propriétés électroniques (fonction diélectrique, etc.)	xxx	xxx		
imagerie chimique		xx	xxx	xxxx

Tableau VII- 1 : récapitulatif des potentialités des techniques d'analyse de perte d'énergie des électrons et des rayons X, montrant leur complémentarité.

CONCLUSION GENERALE.

Avec la complexité croissante de la structure chimique des polymères, la caractérisation chimique avec une bonne résolution spatiale est devenue indispensable, en particulier pour l'étude de défauts ou l'analyse des interfaces. Les techniques classiques d'observation (XPS, IR, Raman, NMR) ayant une résolution spatiale limitée, de l'ordre de $1\ \mu\text{m}^2$, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons couplée avec la microscopie électronique à transmission (TEM/EELS) a semblé être une technique particulièrement bien adaptée à ce problème.

Après avoir consulté la littérature existante sur la caractérisation des polymères par TEM/EELS, les axes de recherches retenus étaient :

- ✓ travail sur les pertes faibles :
 - indexation de la structure fine
 - obtention des propriétés diélectriques
 - obtention des propriétés physiques (épaisseur de l'échantillon, densité)
- ✓ travail sur les seuils d'ionisation (C, N, O, etc.) :
 - quantification élémentaire
 - indexation de la structure fine avec l'aide des calculs théoriques d'orbitales moléculaires (EHT)
- ✓ application à l'imagerie filtrée sur les composites.

Les deux premiers points imposaient, dans l'optique de caractériser les composites et particulièrement leurs interfaces, de pouvoir obtenir un spectre caractéristique de chaque polymère à haute résolution spatiale. De plus, la dégradation étant un phénomène incontournable en TEM/EELS, il convenait d'étudier en profondeur la dégradation des polymères sous faisceau électronique.

L'absence de logiciel de traitement de spectres EELS permettant de calculer la fonction diélectrique, mais aussi d'analyser la structure fine et de quantifier avec précision les seuils m'a ainsi conduite à mettre au point le logiciel IPEELS, incluant notamment une procédure originale d'extraction de la structure fine de seuil.

Ainsi, une signature particulière de chaque polymère a pu être déterminée y compris à haute résolution spatiale (avec une taille de sonde de 2.4 nm de diamètre) et ce même sur les polymères les plus sensibles comme les polyoléfines ou le PMMA, malgré la présence de dégâts d'irradiation. De plus, la structure fine de seuil a pu être indexée en fonction des liaisons chimiques, en accord avec les calculs théoriques d'orbitales moléculaires de type EHT. La seule indétermination théorique concerne l'indexation du pic à 287.4 eV, attribué à l'orbitale mixte $\sigma^*(\text{C-H})/\text{Rydberg}$ d'après la littérature. Notons cependant qu'aucune différenciation des isomères n'a été détectée (exemple sur le PB), contrairement à la spectroscopie IR.

Le matériau a pu être caractérisé entièrement de manière physique (densité et propriétés diélectriques) et chimique (identification des éléments et des liaisons). De plus, l'existence d'une signature propre à chaque polymère à haute résolution spatiale permet ainsi de différencier les phases dans un matériau composite.

De plus, la dégradation des polymères sous faisceau électronique a été étudiée, donnant lieu à la détermination des cinétiques (premier ordre) et à la proposition de processus de dégradation. L'influence des différents paramètres expérimentaux (tension d'accélération, température de l'échantillon, etc.) sur les cinétiques a été quantifiée, permettant ainsi de définir des conditions optimales d'observation des polymères en TEM/EELS, avec en particulier :

- ✓ une température d'échantillon de l'ordre de -180°C (dégradation 30 fois moindre qu'à température ambiante). Le refroidissement à la température de l'hélium liquide ne semble pas indispensable, mais de nouvelles expériences devraient toutefois confirmer cette hypothèse.
- ✓ une épaisseur massique raisonnable en fonction de la tension d'accélération du microscope.
- ✓ l'utilisation de petites sondes avec un flux d'électrons important, soit en dynamique (STEM avec acquisition en balayant l'échantillon), soit en statique avec une source à émission de champ.

En particulier, la dégradation est spectaculairement moindre avec l'utilisation d'une source à émission de champ. L'analyse des causes possibles a montré que ceci est une conséquence des caractéristiques du faisceau d'électrons émis par la source à émission de champ, en particulier du flux important d'électrons. L'influence de la cohérence devra être quantifiée par la suite.

Cependant, la sensibilité extrême de certaines structures chimiques doit être prise en compte. En effet, les dégâts d'irradiation peuvent se révéler importants même à faible dose, rendant difficile l'enregistrement d'un spectre à faible dégradation, même dans les conditions optimales d'observation.

Enfin, les résultats obtenus sur les homopolymères ont permis d'entreprendre la caractérisation des polymères composites par imagerie filtrée en énergie. Ainsi, il a été possible par la méthode images-spectres d'étudier la répartition des charges minérales (imagerie élémentaire) mais aussi des phases dans un composite multiphasique non marqué (imagerie élémentaire et des liaisons chimiques). Cependant, les dégâts d'irradiation se sont révélés être handicapants particulièrement lors de l'analyse de phases de faible épaisseur. Des expériences supplémentaires, par exemple en utilisant la technique spectres-images, doivent être entreprises afin d'optimiser les conditions expérimentales d'observation des polymères (réduction de la dose reçue par l'échantillon).

En conclusion, l'analyse chimique et physique à haute résolution spatiale de la plupart des polymères est possible par la technique TEM/EELS en dépit des dégâts d'irradiation, permettant ainsi de caractériser et de différencier chimiquement les phases dans un composite. Cependant, la sensibilité de quelques polymères comme les polyoléfines ou le PMMA peut s'avérer limiter les possibilités de la technique. Il conviendra par la suite d'optimiser la technique TEM/EELS, en particulier afin de réduire la dose électronique nécessaire à l'enregistrement d'un spectre, éventuellement par pilotage du faisceau. De même, l'amélioration ultérieure de la résolution en énergie des spectres (par utilisation d'un monochromateur dans la colonne ou par traitement des spectres après acquisition) aidera particulièrement à l'analyse de la structure fine de seuil.

De plus, l'utilisation d'un monochromateur permettra de développer l'aspect vibrationnel de l'EELS (étude des pertes d'énergie faibles) et donc d'obtenir de plus amples renseignements sur les polymères.

Notons enfin que la plupart des résultats obtenus au niveau des traitements de spectres peuvent être adaptés à la microscopie de rayons X, technique en émergence dont les résultats

sur la structure fine de seuil sont théoriquement équivalents à ceux obtenus en TEM/EELS. La microscopie de rayons X donnant lieu à de plus faibles dégâts d'irradiation, l'imagerie filtrée pourra y être plus particulièrement développée, notamment pour l'analyse de polymères très sensibles à l'irradiation (polyoléfines). De plus, la possibilité d'utiliser en microscopie à rayons X les mêmes échantillons que ceux utilisés en TEM (films minces de l'ordre de 50 nm d'épaisseur) permet d'envisager ultérieurement un couplage entre les techniques TEM/EELS et STXM pour l'analyse chimique et physique locale des polymères.

ANNEXES

ANNEXE 1 : LE FONCTIONNEMENT DU SYSTEME TEM/PEELS.

Nous allons suivre le trajet d'un électron depuis son émission par le canon du microscope jusqu'à sa détection par le spectromètre EELS.

1 Le microscope.

1.1 Sources.

Il existe différentes sources, dont les propriétés sont importantes pour l'EELS car le mode d'extraction des électrons influe directement sur la résolution en énergie. On les classe suivant leurs deux principaux paramètres, à savoir la température T (pouvant atteindre 3000 °K) et le champ électrique appliqué F (jusqu'à 10^8 V.cm^{-1} pour extraire les électrons de la surface de l'émetteur). Les principales sources sont les suivantes :

- ✓ sources à émission thermique (T élevée et F faible) : les électrons sont arrachés à un cristal d'hexaborure de lanthane (LaB_6) ou de tungstène grâce à une température élevée, respectivement de l'ordre de 1900 et 2800 °K. . La densité de courant de sonde est alors d'environ $1-3 \cdot 10^4 \text{ A.m}^{-2}$ pour un filament de tungstène et de $2.5-4 \cdot 10^5 \text{ A.m}^{-2}$ pour un LaB_6 . La meilleure résolution en énergie avec un filament LaB_6 est d'environ 1 eV, obtenue en désaturant légèrement le filament et en limitant la température d'extraction.
- ✓ sources à effet de champ (T faible et F intense) : elles produisent des faisceaux plus fins, plus intenses (densité de courant de sonde d'environ 10^8 A.m^{-2}) et plus homocinétiques (résolution en énergie de l'ordre de 0.5 eV). La température de la source est faible mais le champ électrique appliqué est fort, ce qui permet aux électrons d'être arrachés de la pointe par effet tunnel.
- ✓ sources mixtes (T et F moyens) : on distingue l'émission thermique de champ et l'émission Schottky selon le poids relatif de l'émission thermique et de l'émission de champ.

Dans tous les cas, le canon est constitué du filament (cathode), d'une anode et du whenelt, placé en-dessous du filament et porté à un potentiel plus négatif. Les électrons extraits du filament sont alors accélérés jusqu'à l'énergie E , définie par la différence de potentiel entre le filament et le whenelt, puis concentrés par le whenelt qui joue le rôle de lentille électrostatique en un point appelé cross-over qui est l'image de la source (réelle pour un LaB_6 ou virtuelle pour un FEG).

1.2 Lentilles et diaphragmes.

Plusieurs étages de lentilles et de diaphragmes constituent le système de formation d'une image dans le microscope :

- ✓ les lentilles condenseur : elles permettent de définir la taille et la convergence du faisceau. Le diaphragme condenseur module l'éclairement.
- ✓ les lentilles objectif . elles forment une première image de l'objet, dans un plan intermédiaire.
- ✓ le diaphragme objectif est placé dans le plan de la diffraction et permet d'augmenter le contraste en éliminant les électrons diffusés à grand angle.
- ✓ les lentilles intermédiaires et projecteur : leur présence permet la formation sur l'écran d'observation soit l'image de l'objet, soit la diffraction. Dans le cas du mode diffraction, un diaphragme de sélection d'aire peut être introduit dans le plan intermédiaire où se trouve l'image de l'objet.

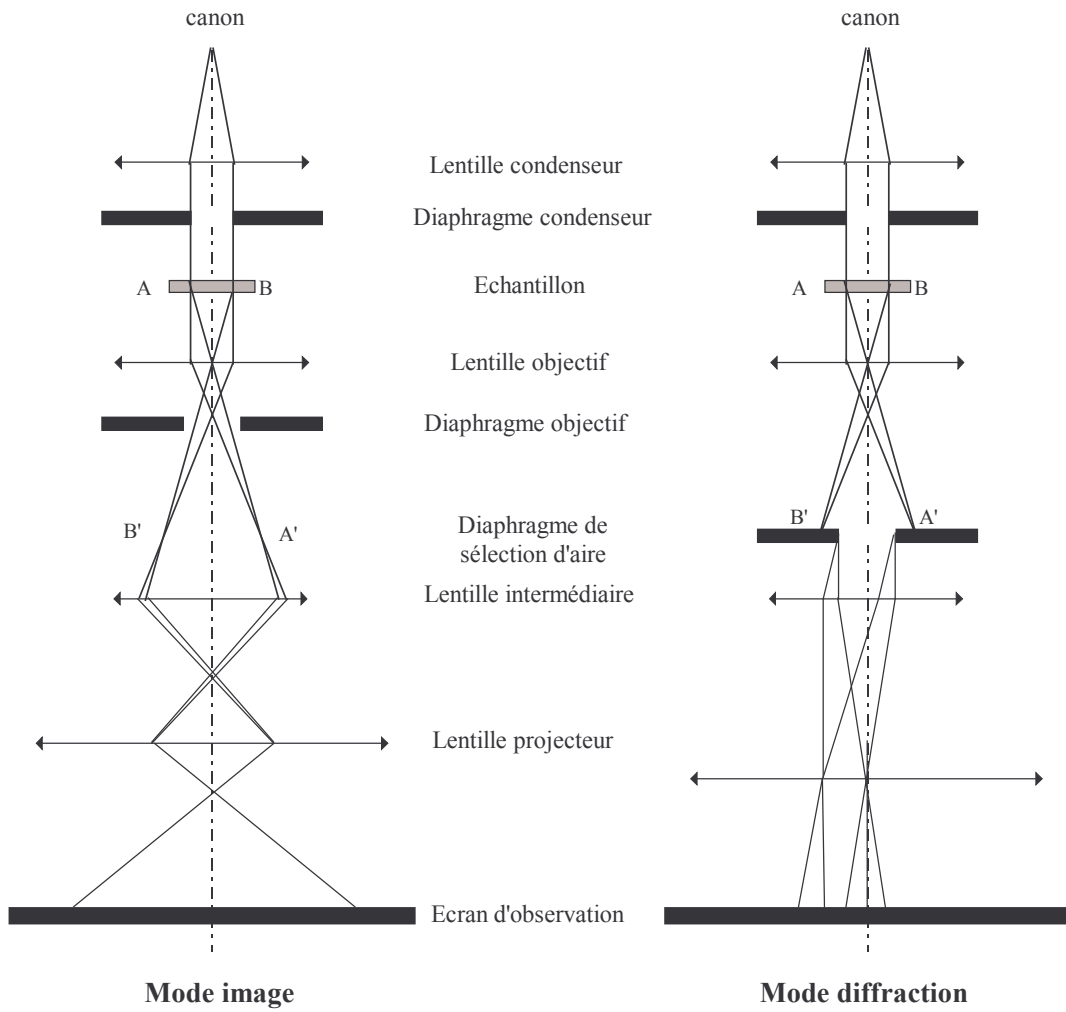


Figure 1- 1 : schéma simplifié du fonctionnement d'un microscope électronique à transmission en mode image et en mode diffraction.

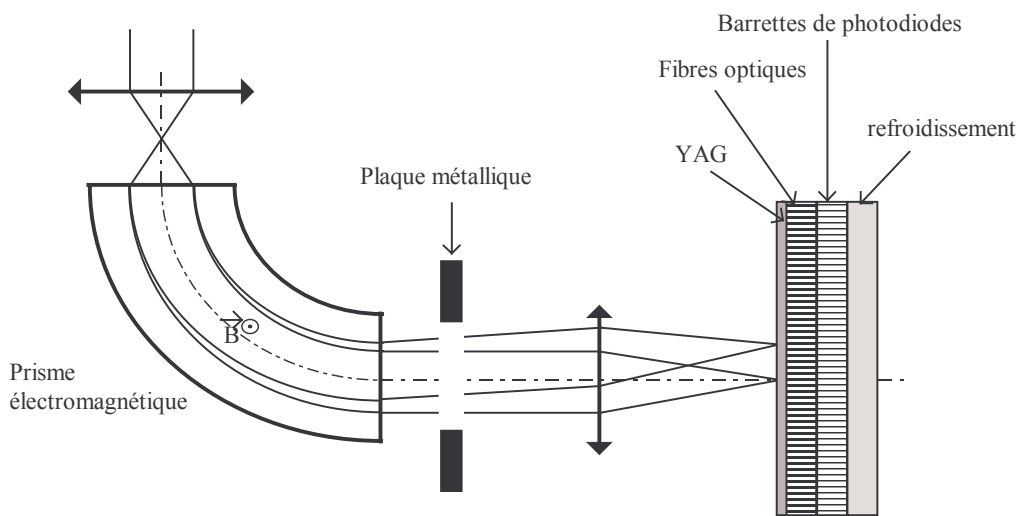


Figure 1- 2 : principe de fonctionnement d'un spectromètre PEELS.

2 Le spectromètre EELS.

Nous nous limitons ici au fonctionnement du détecteur parallèle PEELS placé en-dessous de la colonne du microscope car c'est celui que j'ai principalement utilisé pour l'analyse chimique des polymères. Pour des détails concernant le mode de fonctionnement des autres systèmes, se référer au livre d'Egerton [48].

Les électrons incidents sont collectés par un prisme électromagnétique dont le champ magnétique B est perpendiculaire au faisceau incident. Sous l'action de B, les électrons sont soumis à une trajectoire circulaire dont le rayon dépend de leur vitesse, donc de leur énergie. Les électrons qui ont perdu une quantité d'énergie ΔE auront alors une trajectoire de R plus petite que les électrons n'ayant pas perdu d'énergie, et donc seront déviés à plus grand angle.

La présence d'un diaphragme à l'entrée du spectromètre élimine les électrons diffusés à grand angle. De plus, les électrons auront été condensés, avant déviation, en un point par le spectromètre de sorte que la déviation ne soit pas affectée par la position initiale des électrons. La qualité du focus influe sur la résolution en énergie.

Les électrons sont ensuite collectés par une barrette linéaire de 1024 photodiodes couplée à un scintillateur YAG. Le système de détection n'est pas linéaire et les corrections suivantes doivent être effectuées sur les spectres EELS :

- ✓ correction par le bruit du détecteur : le bruit du détecteur est composé d'un bruit de lecture (indépendant du temps) et d'un bruit noir, correspondant à la réponse des photodiodes lorsqu'elles ne sont pas irradiées (dépendant du temps, de manière non-linéaire). La correction se fait en soustrayant au spectre le bruit enregistré pendant le même temps d'acquisition, détecteur non irradié.
- ✓ correction par le gain des photodiodes : le gain des photodiodes n'est pas uniforme. Il convient donc d'enregistrer un spectre à dispersion en énergie nulle (0 eV/canal) de sorte que les photodiodes soient uniformément éclairées, et de diviser le spectre par ce spectre normalisé. Notons toutefois que le nombre de coups du spectre représentatif du gain des photodiodes doit être suffisant de manière à s'affranchir du bruit.

3 Couplage TEM/PEELS.

On distingue deux modes de couplage entre le microscope et le spectromètre, suivant le chemin des électrons :

- ✓ couplage diffraction : la diffraction est située dans le plan objet du spectromètre, mais sur l'écran d'observation apparaît l'image de l'échantillon, donc on parle aussi de mode image. La taille d de la zone analysée dépend du diaphragme d'entrée du spectromètre d_{sp} et du

grandissement M par la relation $d = \frac{d_{sp}}{M}$. Le demi-angle de collection β est fixé par le

diaphragme objectif d_{obj} par : $\beta = \frac{d_{obj}}{2f}$, f étant la distance focale de la lentille objectif.

Ce mode permet de collecter presque tous les électrons diffusés à partir de la zone sélectionnée en choisissant un grand diaphragme objectif (β grand). De plus, la zone illuminée peut être plus grande que la zone analysée, ce qui permet de garder un faisceau parallèle. Cependant, la résolution spatiale est limitée dans ce mode. L'analyse quantitative

est alors délicate. Notons que ce point a été particulièrement bien détaillé dans la thèse d'I. Birken [79].

✓ *couplage image*, ou mode diffraction. Cette fois, l'image de l'échantillon se trouve dans le plan objet du spectromètre. La taille de la zone analysée d dépend alors soit de la taille du spot en faisceau convergent, soit du diaphragme de sélection d'aire. Le demi-angle de collection β est fixé par le diaphragme d'entrée du spectromètre et par la distance focale L :

$\beta = \frac{d_{sp}}{2L}$. Notons toutefois que pour l'acquisition d'un seuil profond d'énergie E_{seuil} , la

longueur de caméra L doit rester inférieure à $\frac{d_{sp} \cdot E_0 \text{ (keV)}}{E_{seuil} \text{ (eV)}}$, avec E_0 l'énergie des électrons

incidents, pour assurer une bonne collection du seuil ($\beta > \theta_E$ angle de diffusion caractéristique du seuil).

Dans ce mode, l'analyse quantitative est fiable car la zone sondée est en coïncidence avec la zone éclairée. Cependant, la principale inconnue reste le demi-angle de convergence α , qui peut être négligé lors de la quantification des spectres lorsque β est suffisamment grand. Ce point a été discuté dans la thèse de H. Tenailleau [55].

ANNEXE 2 : PROBABILITES D'INTERACTION ELECTRON/MATIERE.

1 Loi de Poisson.

Considérons les interactions électron/matière comme des événements indépendants. Si de plus nous faisons les approximations suivantes :

- ✓ Les angles de diffusion sont faibles, i.e. tous les électrons incidents passent à travers la même quantité de matière.
- ✓ Si plusieurs processus d'interaction sont pris en compte, le libre parcours moyen total est obtenu par la relation suivante :

$$\frac{1}{\lambda} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i}$$

Ceci reflète le fait que les probabilités de diffusion sont additives.

- ✓ La contribution de la surface est négligeable. Si ce n'est pas le cas, il convient de faire intervenir une probabilité de pertes de surface P_s .
- ✓ L'épaisseur de l'échantillon est uniforme.
- ✓ Tous les électrons incidents sont collectés, ce qui est justifié si l'angle de collection est suffisamment grand ($\beta \gg \theta_E$, typiquement 1mrad pour le seuil K du carbone à 120kV).

Alors les probabilités obéissent à une loi de Poisson. La probabilité qu'un électron transmis ait subi n collisions de type i est alors:

$$P_i^n = \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\lambda_i} \right)^n e^{-t/\lambda_i}$$

Ainsi, si l'on considère les libres parcours moyens suivants :

λ_t : libre parcours moyen total

λ_e : libre parcours moyen élastique

λ_i : libre parcours moyen inélastique, divisible en un libre parcours moyen λ_{pl} de plasmons et λ_K un libre parcours moyen d'excitation de cœur.

Alors il est possible de calculer les probabilités suivantes (probabilités exclusives) :

- ✓ Probabilité que l'électron traverse le matériau sans interagir :

$$P_0 = P_e^0 \cdot P_i^0 = \exp\left(-\frac{t}{\lambda_t}\right)$$

- ✓ Probabilité d'avoir au moins une interaction de type élastique :

$$P_1 = \sum_{m=1}^{\infty} P_e^m \cdot \sum_{m=0}^{\infty} P_i^m = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_e}\right)$$

- ✓ Probabilité d'avoir un seul plasmon :

$$P_2 = P_{pl}^1 \cdot P_K^0 \cdot P_e^0 = \frac{t}{\lambda_{pl}} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_t}\right)$$

- ✓ Probabilité d'avoir une seule excitation de coeur :

$$P_3 = P_{pl}^0 \cdot P_K^1 \cdot P_e^0 = \frac{t}{\lambda_K} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_t}\right)$$

- ✓ Probabilité d'avoir au moins deux plasmons mais pas d'excitation de coeur :

$$P_4 = \sum_{m=2}^{\infty} P_{pl}^m \cdot P_K^0 \cdot P_e^0 = \exp\left(-\frac{t}{\lambda_t}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{t}{\lambda_{pl}}\right) - 1 - \frac{t}{\lambda_{pl}} \right]$$

✓ Probabilité d'avoir une excitation de coeur et au moins un plasmon :

$$P_5 = \sum_{m=1}^{\infty} P_{pl}^m \cdot P_K^1 \cdot P_e^0 = \frac{t}{\lambda_K} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_t}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{t}{\lambda_{pl}}\right) - 1 \right]$$

✓ Probabilité d'avoir au moins deux excitations de coeur et éventuellement des plasmons :

$$P_6 = \sum_{m=0}^{\infty} P_{pl}^m \cdot \sum_{m=2}^{\infty} P_K^m \cdot P_e^0 = \exp\left(-\frac{t}{\lambda_K}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_e}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{t}{\lambda_K}\right) - 1 - \frac{t}{\lambda_K} \right]$$

Tous les événements sont pris en compte une et une seule fois puisque $\sum_{i=0}^6 P_i = 1$.

2 Estimation des libres parcours moyens.

2.1 Calcul sans diaphragme.

Des valeurs approchées des sections efficaces élastique, inélastique et d'excitation d'un seuil K sont basées à la fois sur des calculs théoriques et des résultats empiriques.

Ainsi, nous avons utilisé les expressions suivantes [48]:

$$\sigma_e = \frac{(1.5 \cdot 10^{-24} \text{ m}^{-2}) Z^{3/2}}{(v/c)^2} \left[1 - \frac{Z}{596(v/c)} \right]$$

Le premier terme est basé sur des calculs Hartree-Slater et le terme entre crochets représente une correction à l'approximation de Born.

$$\sigma_i / \sigma_e \approx 2 \text{Ln}(2/\bar{\theta}_E) / Z = C/Z$$

où le coefficient C est faiblement dépendant de Z et de l'énergie des électrons incidents E_0 . Typiquement, on prend C=18.

$$\sigma_K = 8.72 \cdot 10^{-20} \times \frac{1}{E_0 E_K} \text{Ln}\left(0.89 \times \frac{E_0}{E_K}\right), \text{ les énergies étant exprimées en keV}$$

Les libres parcours moyens $\lambda = \frac{1}{N\sigma}$ où N représente la densité d'atomes considérés,

s'additionnent en inverse : $\frac{1}{\lambda_{total}} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i}$. Dans notre cas, où les polymères sont composés de

plusieurs types d'atomes (au minimum du carbone et de l'hydrogène), il convient de passer par les densités partielles pour chaque élément, de calculer ses libres parcours moyens puis d'utiliser la règle d'addition en inverse pour obtenir les libres parcours moyens dans le polymère.

Utilisés dans le calcul d'épaisseur absolue de l'échantillon, les libres parcours moyens inélastiques calculés de cette manière conduisent de manière générale à des valeurs d'épaisseur *trop faibles*. Cela vient du fait qu'une partie des électrons, diffusés élastiquement, auraient dû être pris en compte mais ont été stoppés par le diaphragme d'entrée du détecteur PEELS. Il convient donc de prendre en compte cette limitation, en calculant un libre parcours moyen *apparent*.

2.2 Calcul avec diaphragme.

En réalité, seule une fraction $F(\beta)$ d'électrons est détectée. Pour obtenir des valeurs de libre parcours moyen apparent, il est alors nécessaire de faire une paramétrisation en fonction de l'angle de convergence β , de la tension d'accélération E_0 et de l'énergie moyenne perdue E_m par un électron à la traversée de l'échantillon :

$$\lambda(\text{nm}) \approx \frac{106F(E_0(\text{keV})/E_m(\text{eV}))}{\text{Ln}(2\beta(\text{mrad})E_0(\text{keV})/E_m(\text{eV}))}$$

où F est un facteur relativiste, défini par : $F = \frac{1 + E_0/1022}{(1 + E_0/511)^2}$

Pour un matériau de Z connu, E_m est estimable à partir de la formule empirique suivante[80] : $E_m(\text{eV}) \approx 7.6Z^{0.36}$. Pour un composé, le modèle de Lenz suggère l'utilisation d'un Z effectif défini à partir des fraction atomiques f_i de chaque élément (Z_i) :

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\sum_i f_i Z_i^{1.3}}{\sum_i f_i Z_i^{0.3}}$$

Notons que ces équations sont basées sur l'approximation dipolaire, et sont valides uniquement pour $\beta \ll (E/E_0)^{1/2}$.

ANNEXE 3 : CALCULS DE LA DOSE ELECTRONIQUE REÇUE PAR L'ECHANTILLON.

Il existe différentes manières de mesurer la dose électronique reçue par l'échantillon. Dans tous les cas, il convient d'estimer à la fois le courant de faisceau I et la surface irradiée par l'échantillon S.

la surface irradiée par l'échantillon est directement mesurable par le diamètre du spot sur l'écran fluorescent et le grandissement M du microscope. Pour l'intensité du faisceau, la liste suivante non exhaustive, présente les principales méthodes de mesure :

✓ à partir du PEELS. En mode "attenuate", le spectromètre fait subir au faisceau un mouvement oscillatoire. Ainsi, une petite quantité du faisceau est capté par les photodiodes tandis que la majorité du faisceau est stoppée par la plaque métallique située entre le prisme électromagnétique et la barrette de photodiodes. Le courant mesuré sur la plaque métallique s'apparente alors mais n'est pas rigoureusement égal au courant de faisceau. Il est en fait légèrement inférieur. De plus, une précaution particulière doit être prise au niveau de la surface analysée, qui peut être différente de la surface irradiée à cause de la présence du diaphragme d'entrée du spectromètre. Cette méthode est donc approximative et ne doit donc pas être utilisée pour un calcul rigoureux de la dose électronique.

✓ à partir du temps d'exposition : la valeur du temps d'exposition t des plaques photographiques en mode automatique dépend de l'intensité du faisceau arrivant sur l'écran. Les constructeurs de microscope peuvent fournir une relation entre le temps d'exposition et l'intensité du faisceau au niveau de l'écran. La formule suivante concerne les microscopes Philips, en particulier le microscope Philips EM-420 que j'ai utilisé pour les analyses PEELS à faible dose :

$$I(A) = 1.875 \cdot 10^{-9} \frac{ES \times BSD}{t(s)} \quad (2)$$

où $1.875 \cdot 10^{-9}$ est une constante dépendant en particulier de la surface de l'écran fluorescent ; ES est la sensibilité du film photographique et BSD est un facteur de correction venant du fait qu'un certain nombre d'électrons frappant l'écran fluorescent sont ensuite rétrodiffusés. Dans le cas du microscope Philips EM-420, ES est fixé à 16 et BSD est négligé, ce qui conduit à l'abaque présenté en Figure 3- 2.

✓ avec une cage de Faraday : c'est la méthode la plus sûre pour mesurer l'intensité du faisceau d'électrons. La cage de Faraday est installée sous l'échantillon et est installée sur le trajet des électrons en cas de mesure. Elle doit être parfaitement alignée avec le faisceau, le courant est alors directement lu sur un ampèremètre (valeur maximale, correspondant à l'alignement parfait).

La dose électronique reçue par l'échantillon d est alors calculée par la formule suivante :

$$d(C.m^{-2}) = \frac{I(A) \cdot BSD'}{S(m^{-2})}$$

Le cas échéant, un autre facteur de correction BSD' peut être introduit. Cependant, ce facteur de correction n'est pas mesurable et doit être déterminé par rapport à des mesures avec

une cage de Faraday. Dans le cas du microscope Philips EM-420, aucun facteur de correction n'a été appliqué, les doses ainsi calculées étant conformes aux doses indiquées dans la littérature (par exemple la dose critique de dégradation du PET, 10^3 C.m^{-2} [81]).

La formule suivante, rigoureusement identique à celle ci-dessus, permet de calculer directement la dose électronique reçue par l'échantillon à partir du diamètre D (cm) du spot sur l'écran, du grandissement M et de l'intensité du faisceau I (A) :

$$d(\text{C.m}^{-2}) = \frac{M^2 \cdot I \cdot 256 \cdot \text{BSD}'}{2.0162 \cdot 10^{16} \cdot D^2}$$

où $2.0162 \cdot 10^{16}$ représente la surface d'un écran de 16 cm, en nm^2 et 256 est le carré du diamètre de l'écran (en cm^2). Le facteur BSD' est négligé dans notre cas (microscope Philips EM420). Cependant, des mesures comparatives (cage de Faraday contre temps d'exposition des plaques photographiques) effectuées sur un microscope CM12 ont montré une différence de mesure d'environ 40 % sur l'intensité mais très bien corrigées sur le calcul de la dose en prenant en compte des facteurs correctifs BSD et BSD' de respectivement 1.3 et 2.5.

Enfin, notons la relation qui permet de passer de l'unité SI C.m^{-2} au nombre d'électrons par nanomètre carré :

$$1 \text{ e.nm}^{-2} = 1.607 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2} = 0.16 \text{ C.m}^{-2}$$

Par exemple, 10^3 C.m^{-2} , dose critique de dégradation du PET, correspond à 160 e.nm^{-2} . De même, $100 \text{ C.m}^{-2} = 16 \text{ e.nm}^{-2}$ est la dose critique d'amorphisation d'un cristal de PE.

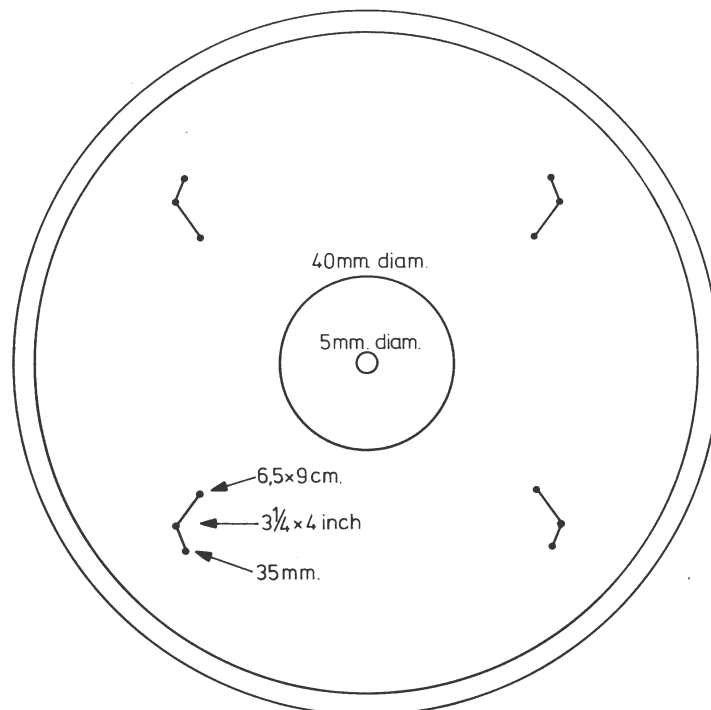


Figure 3- 1 : caractéristiques géométriques de l'écran du microscope Philips EM-420.

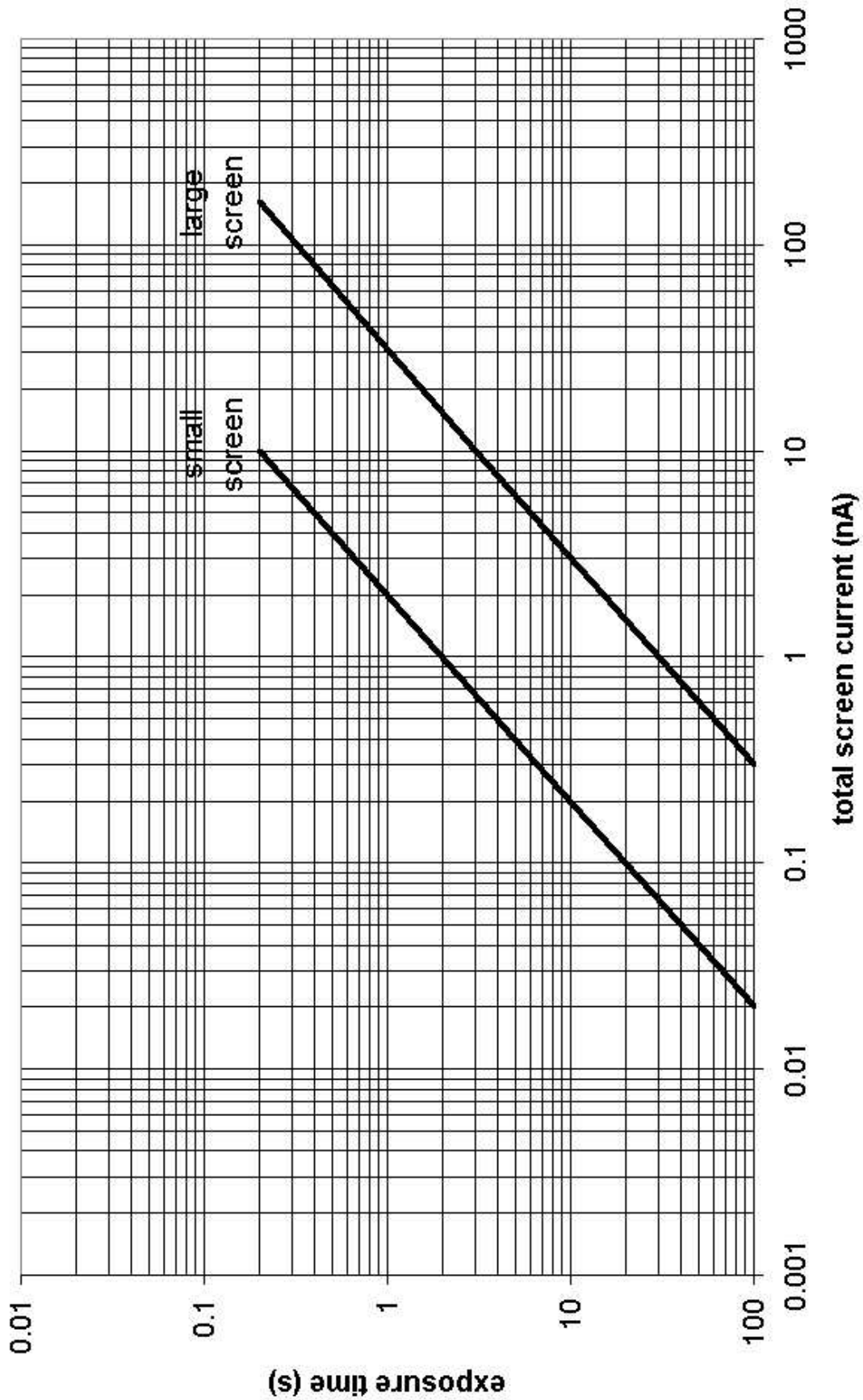
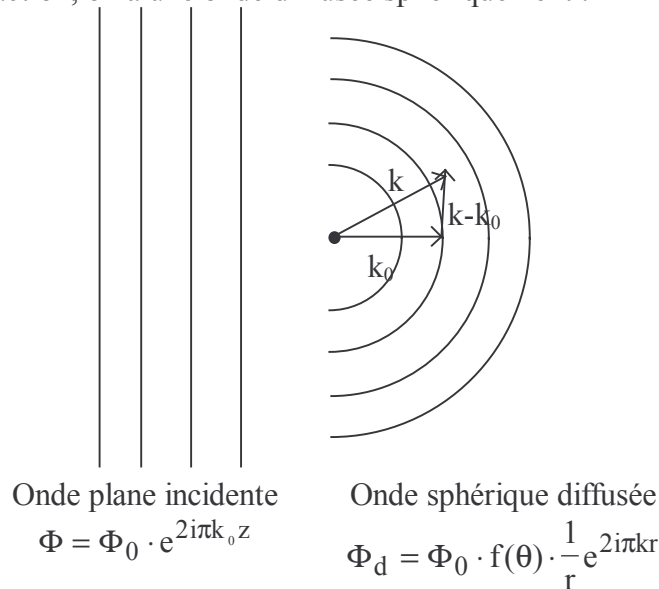


Figure 3- 2 : abaque reliant le temps d'exposition des plaques photographiques à l'intensité du faisceau, dans le cas des microscopes Philips EM400 et EM-420.

ANNEXE 4 : CONTRASTE EN CTEM.

Pour expliquer la formation d'un contraste en CTEM, il convient de considérer l'interaction électron / matière comme la diffusion d'une onde plane incidente par la matière. En tout point d'interaction, on a une onde diffusée sphériquement :



où $f(\theta) = |f(\theta)| \cdot e^{i\pi\eta(\theta)}$ est le facteur de diffusion atomique. Pour un atome, $f(\theta) = \frac{m_0 e^2}{2h^2} \cdot \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 \cdot (Z - f_X)$ où Z et f_X représentent respectivement la diffusion par le noyau et par le nuage d'électrons. Notons que $|f(\theta)|$ est une fonction croissante de Z et λ , mais décroissante de θ et E .

L'onde diffusée selon un angle θ dépend de l'onde incidente par :
 son amplitude $|f(\theta)|$.
 sa phase $\pi/2 + \eta(\theta)$.

1 Contraste de diffusion (d'amplitude).

L'échantillon est formé de deux zones A et B. Supposons que B diffuse plus que A (différence de Z , d'épaisseur, etc.). Il en résulte que l'image de B est plus sombre que l'image de A car une plus grande proportion des électrons diffusés par B ont été arrêtés par le diaphragme objectif.

Le contraste K peut être exprimé en fonction de l'intensité émise I_0 et de l'intensité diffusée I_D par $K = \text{Log}(I_0/I_D)$. Il augmente avec :

- ✓ le numéro atomique,
 - ✓ l'épaisseur,
 - ✓ le nombre d'atomes diffusant,
 - ✓ la longueur d'onde des électrons incidents,
- et diminue avec la taille du diaphragme objectif.

Le choix du diaphragme objectif est très important car il permet d'adapter le contraste de l'image. L'utilisation d'un diaphragme plus petit permet d'augmenter le contraste mais au détriment de l'intensité moyenne. A très fort grandissement, un petit diaphragme objectif peut s'avérer pénalisant en ce qui concerne la résolution.

Ce contraste est aussi appelé contraste d'amplitude ou contraste d'absorption, car il est analogue au contraste observé en microscopie optique. Il faut cependant noter que la véritable absorption est faible en CTEM.

2 Contraste de diffraction.

Dans le cas d'un cristal, l'intensité diffractée peut se décomposer en deux termes : $f(q)=F(q).L(q)$, où $F(q)$ est le facteur de structure de la maille, exprimant les variations d'intensité liées à la symétrie de la maille cristalline, et $L(q)$ est le facteur de forme.

L'intensité diffractée (diagramme de diffraction) est la résultante des interférences destructives entre les électrons déphasés à la sortie de l'objet. Pour un cristal, elle est nulle sauf aux noeuds du réseau réciproque. Le contraste de diffraction est alors obtenu en sélectionnant avec le diaphragme objectif un seul faisceau. On distingue alors le champ clair (le faisceau retenu est le faisceau transmis) et le champ sombre (faisceau diffracté).

Le contraste d'un cristal dépend alors de son orientation cristallographique par rapport au faisceau d'électrons incidents (conditions de Bragg) :

- ✓ un cristal dont l'axe cristallographique simple est parallèle au faisceau aura une forte proportion d'électrons diffractés et arrêtés par la diaphragme objectif. Il apparaîtra donc sombre en champ clair et clair en champ sombre.
- ✓ à l'opposé, un cristal mal orienté par rapport au faisceau aura une forte proportion d'électrons transmis et apparaîtra donc clair en champ clair.

En pratique, ce mode de contraste permet en inclinant l'échantillon de différencier l'amorphe du cristallin et de repérer un cristal ayant une orientation cristallographique simple par rapport au faisceau d'électrons.

De plus, le contraste de diffraction permet de mettre en évidence la variation de plusieurs paramètres à l'intérieur d'un monocristal (épaisseur, courbure, déformation). Il faut alors faire appel à la théorie dynamique de la diffraction, qui prévoit la possibilité pour un électron diffracté une première fois d'être rediffracté dans la direction du faisceau incident ou dans une autre direction. Elle permet de plus d'expliquer les contrastes observés dans des échantillons épais.

3 Contraste de phase.

C'est le mode de contraste utilisé en haute résolution car il est important à fort grandissement. Le diaphragme objectif est choisi suffisamment grand pour laisser passer le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés.

Dans un microscope, la lentille objectif n'est pas parfaite mais comporte des aberrations optiques qui perturbent les trajets optiques des faisceaux tombant sur cette lentille avec un angle d'incidence α . La différence de marche $Z(\alpha)$ entre le trajet réel et le trajet

théorique est alors : $Z(\alpha) = C_S \frac{\alpha^4}{4} + \Delta z \frac{\alpha^2}{2}$, somme d'un terme provenant de l'aberration de sphéricité (coefficient d'aberration C_S) et du défaut de mise au point Δz . Ceci induit un déphasage $\gamma(\alpha) = \frac{2\pi Z(\alpha)}{\lambda}$, λ étant la longueur d'onde des électrons incidents.

Ce déphasage est inévitable mais est partiellement contrôlable par le microscopiste au travers du choix de Δz . Il peut alors être mis à profit pour améliorer le contraste de l'objet de phase. En effet, si l'on peut régler la lentille objectif de manière à compenser le déphasage introduit lors de la traversée de l'échantillon par les électrons (onde diffractée), l'onde diffractée module le contraste de l'image. Les conditions d'imagerie optimales sont obtenues pour la défocalisation de Scherzer : $\Delta z_S = -\sqrt{C_S \lambda}$.

ANNEXE 5 : DETAIL DES CALCULS D'ORBITALES MOLECULAIRES SUR LES POLYMERES.

Nous présentons ici les diagrammes complets d'orbitales moléculaires calculés sur les petites molécules modélisant les polymères, dont les principales conclusions ont été tirées dans la Partie III. La méthode utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger est la théorie de Hückel étendue, qui repose sur les grandes approximations suivantes :

- ✓ les électrons sont en mouvement dans le champ des noyaux fixés à leur position d'équilibre (approximation de Born-Oppenheimer).

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \right] \psi = E_0 \psi$$

Equation 3- 1 : Equation de Schrödinger pour N électrons dans le champ de M noyaux. D'après l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde peut être considérée comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire. Les interactions spin-orbite et les effets relativistes sont négligés.

- ✓ la fonction d'onde totale est décrite sous la forme d'un déterminant de Slater.
- ✓ les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (approximation LCAO), elles-mêmes représentées par des fonctions de Slater. Seuls les électrons de valence sont traités de façon explicite.

De manière à calculer les états excités dans le cadre de l'interprétation des spectres EELS, il convient d'utiliser une approximation supplémentaire, dite du coeur équivalent. Elle consiste à remplacer l'atome Z excité par un atome Z+1, ce qui permet de tenir compte de la relaxation du nuage d'électrons de valence suite à la création du trou en coeur. Ceci n'est valable que lorsque le recouvrement des orbitales d'une part de la lacune et d'autre part de l'électron de valence est nul. En pratique, seuls les coefficients des fonctions de Slater sont modifiés, les valeurs suivantes étant prises en compte.

Elément	Couche	H _{ij}	ζ ₁	c ₁
H	1s	-13.6000	1.30000	1.00000
C	2s	-21.4000	1.62500	1.00000
	2p	-11.4000	1.62500	1.00000
N	2s	-26.0000	1.95000	1.00000
	2p	-13.4000	1.95000	1.00000
O	2s	-32.3000	2.27500	1.00000
	2p	-14.8000	2.27500	1.00000
F	2s	-40.0000	2.42500	1.00000
	2p	-18.1000	2.42500	1.00000

Tableau 4- 1 : coefficients de Slater utilisés pour les éléments intervenant dans le calcul des orbitales moléculaires des polymères.

Notre but n'étant pas de reprendre ici toute la théorie des calculs d'orbitales moléculaires par la méthode de Hückel, ceci étant particulièrement bien détaillé dans les premiers articles de Hoffmann [82, 83, 84, 85].

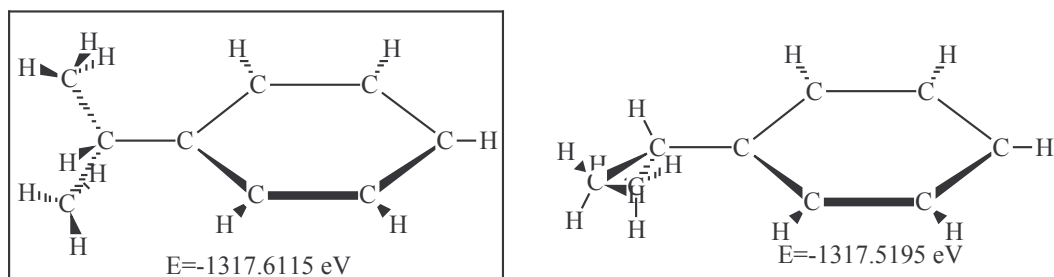
Pour chaque polymère, la molécule sur laquelle ont été effectués les calculs est basée sur le monomère (ou le cas échéant deux fois le monomère pour tenir compte d'éventuelles conjugaison des orbitales).

1 Le PS.

Deux calculs ont été menés conjointement pour le PS, dépendant des terminaisons choisies pour combler les liaisons pendantes du motif monomérique, à savoir une terminaison en H (terminaison simple) ou en CH₃ (pour modéliser l'encombrement de la chaîne carbonée).

1.1 Calcul sur l'isopropyl benzène.

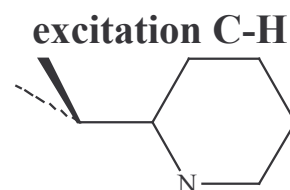
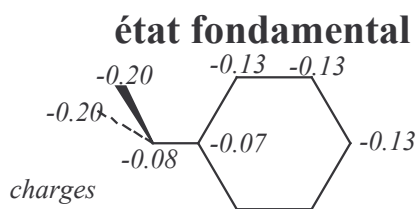
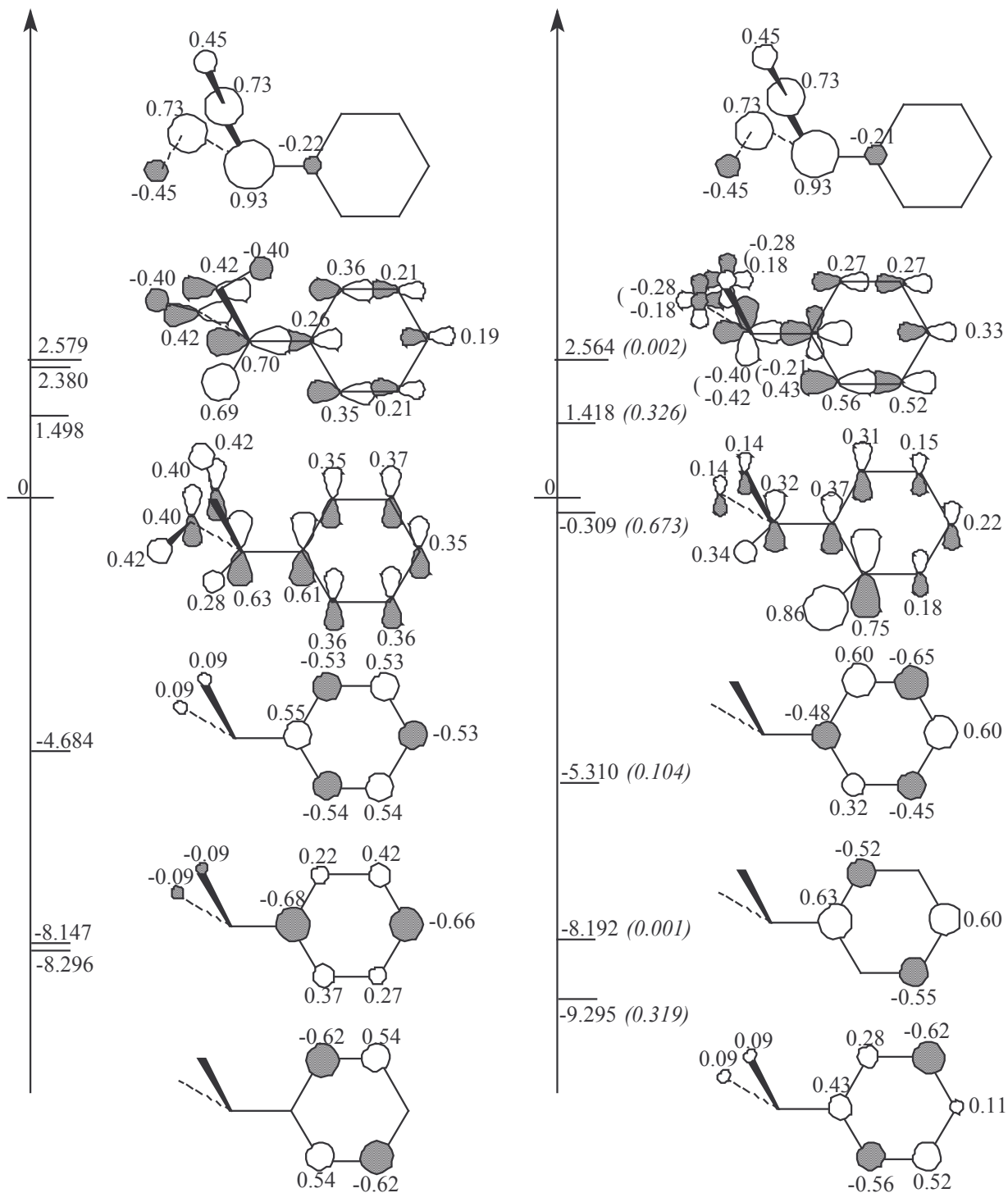
1.1.1 Géométries calculées.

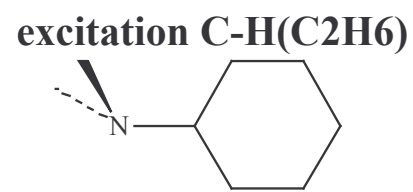
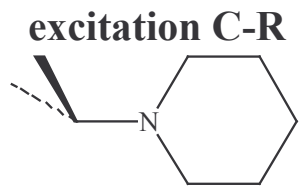
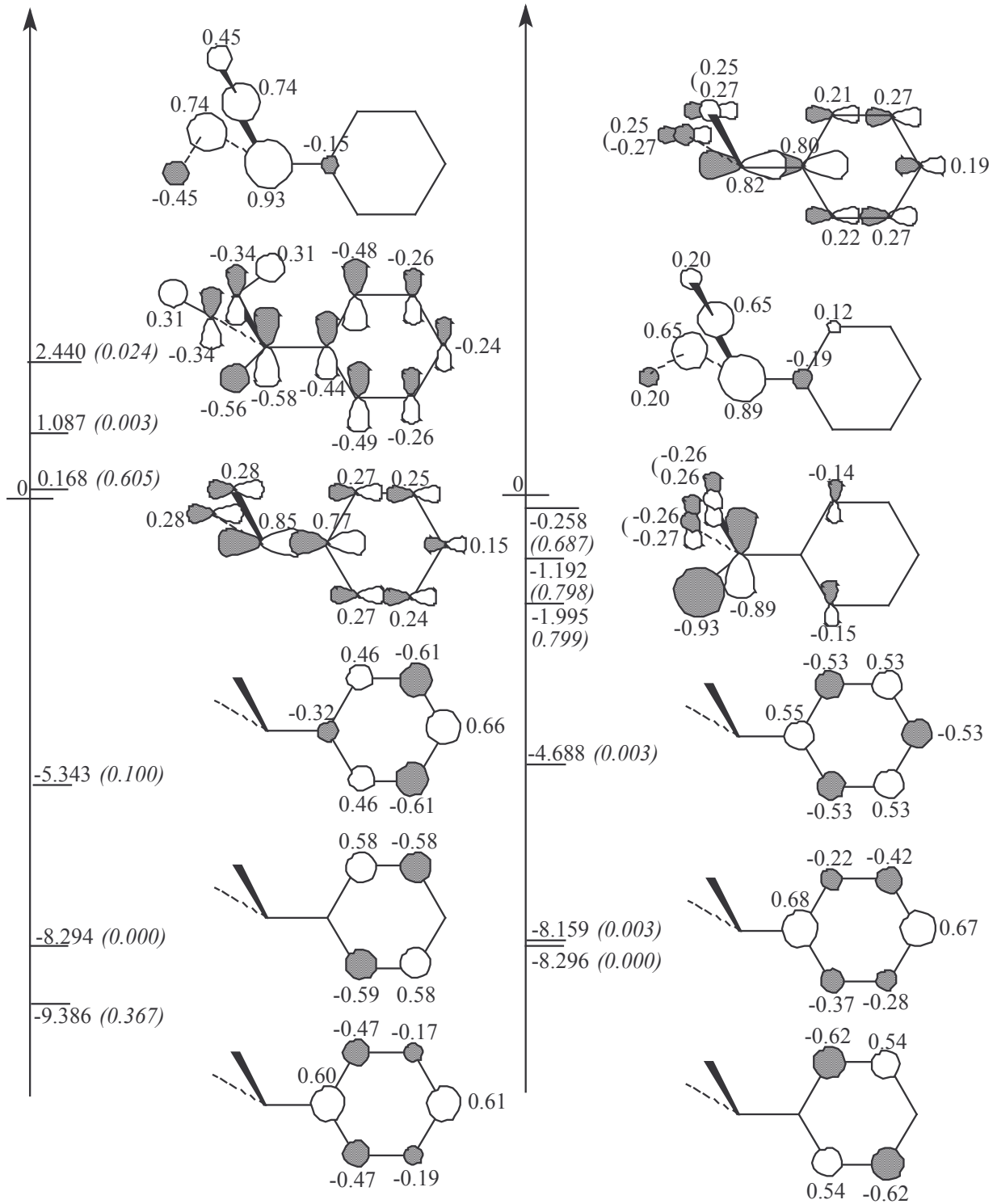


1.1.2 Géométrie optimisée.

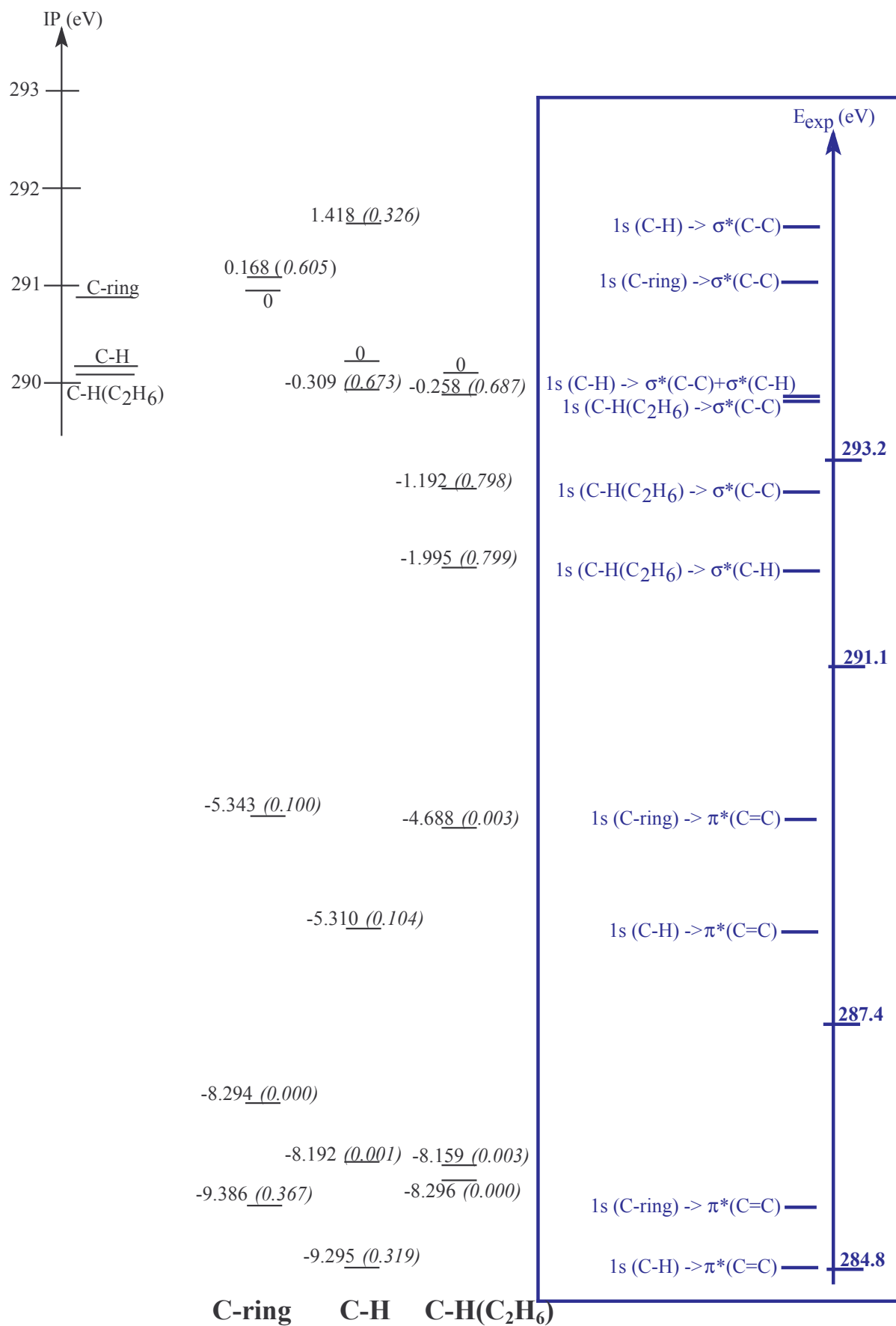
n° atome	symbole chimique	longueur N _A :I (Å)	angle liaison N _B :N _A :I (°)	angle de twist N _C :N _B :N _A :I (°)	N _A	N _B	N _C
1	virtuel						
2	virtuel	1			1		
3	virtuel	1	90		2	1	
4	C	1	90	0	2	3	1
5	C	1.394	90	0	4	2	3
6	C	1.394	120.15	0	5	4	2
7	C	1.395	119.73	0	6	5	4
8	C	1.394	120.19	0	7	6	5
9	C	1.400	120.43	0	8	7	6
10	C	1.496	121.15	180	9	8	7
11	H	1.125	109.36	0	10	9	4
12	C	1.527	110.55	120	10	9	11
13	C	1.527	110.55	-120	10	9	11
14	H	1.100	119.69	180	4	5	6
15	H	1.100	120.01	180	5	6	7
16	H	1.099	120.12	180	6	7	8
17	H	1.100	119.82	180	7	8	9
18	H	1.100	119.82	180	8	9	4
19	H	1.090	109.5	180	12	10	11
20	H	1.090	109.5	120	12	10	19
21	H	1.090	109.5	-120	12	10	19
22	H	1.090	109.5	180	13	10	11
23	H	1.090	109.5	120	13	10	22
24	H	1.090	109.5	-120	13	10	22

1.1.3 Calculs des orbitales.



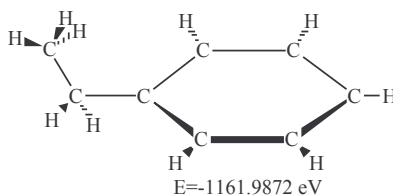
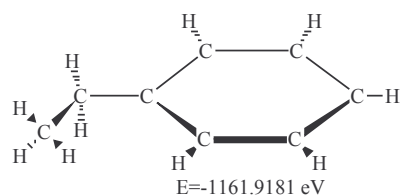
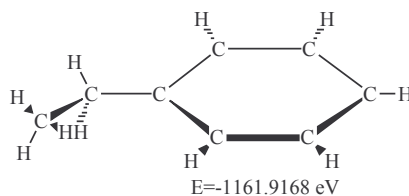
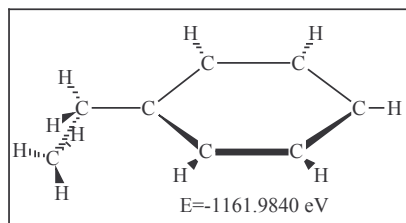


1.1.4 Récapitulatif.



1.2 Calcul sur l'éthyl benzène.

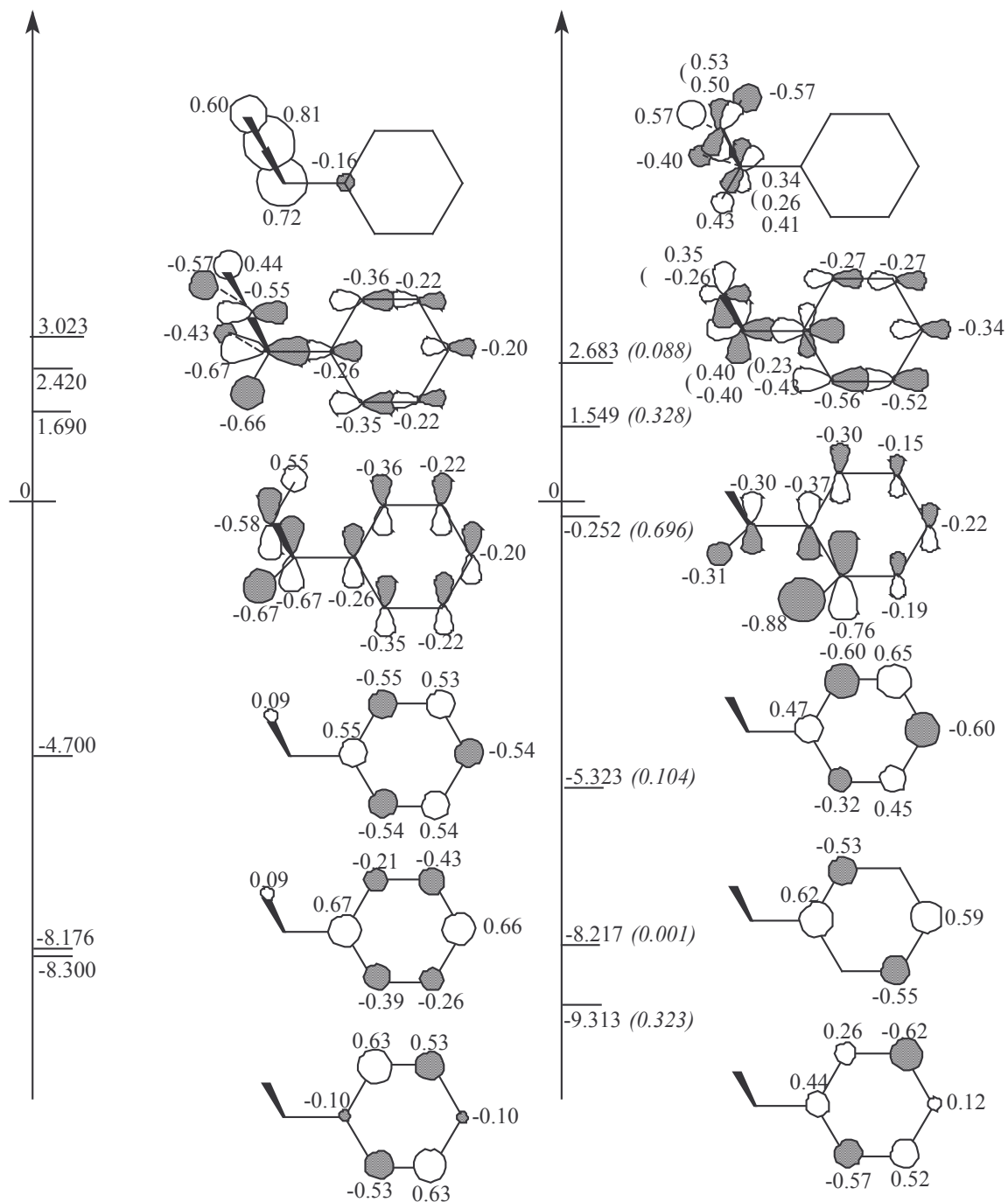
1.2.1 Géométries calculées.



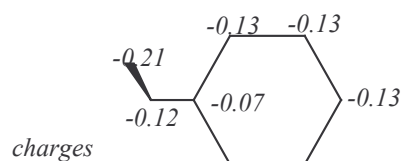
1.2.2 Géométrie optimisée.

n° atome	symbole	longueur	angle liaison	angle de twist	N _A	N _B	N _C
1	virtuel						
2	virtuel	1			1		
3	virtuel	1	90		2	1	
4	C	1	90	0	2	3	1
5	C	1.394	90	0	4	2	3
6	C	1.394	120.16	0	5	4	2
7	C	1.395	119.77	0	6	5	4
8	C	1.393	120.15	0	7	6	5
9	C	1.400	120.39	0	8	7	6
10	C	1.489	120.49	180	9	8	7
11	H	1.122	110.06	0	10	9	4
12	C	1.513	111.98	120	10	9	11
13	H	1.122	109.12	-120	10	9	11
14	H	1.100	119.78	180	4	5	6
15	H	1.100	120.00	180	5	6	7
16	H	1.099	120.10	180	6	7	8
17	H	1.100	119.87	180	7	8	9
18	H	1.100	119.67	180	8	9	4
19	H	1.117	110.88	180.21	12	10	11
20	H	1.117	109.94	119.99	12	10	19
21	H	1.117	110.70	-120.15	12	10	19

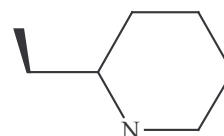
1.2.3 Calcul des orbitales.

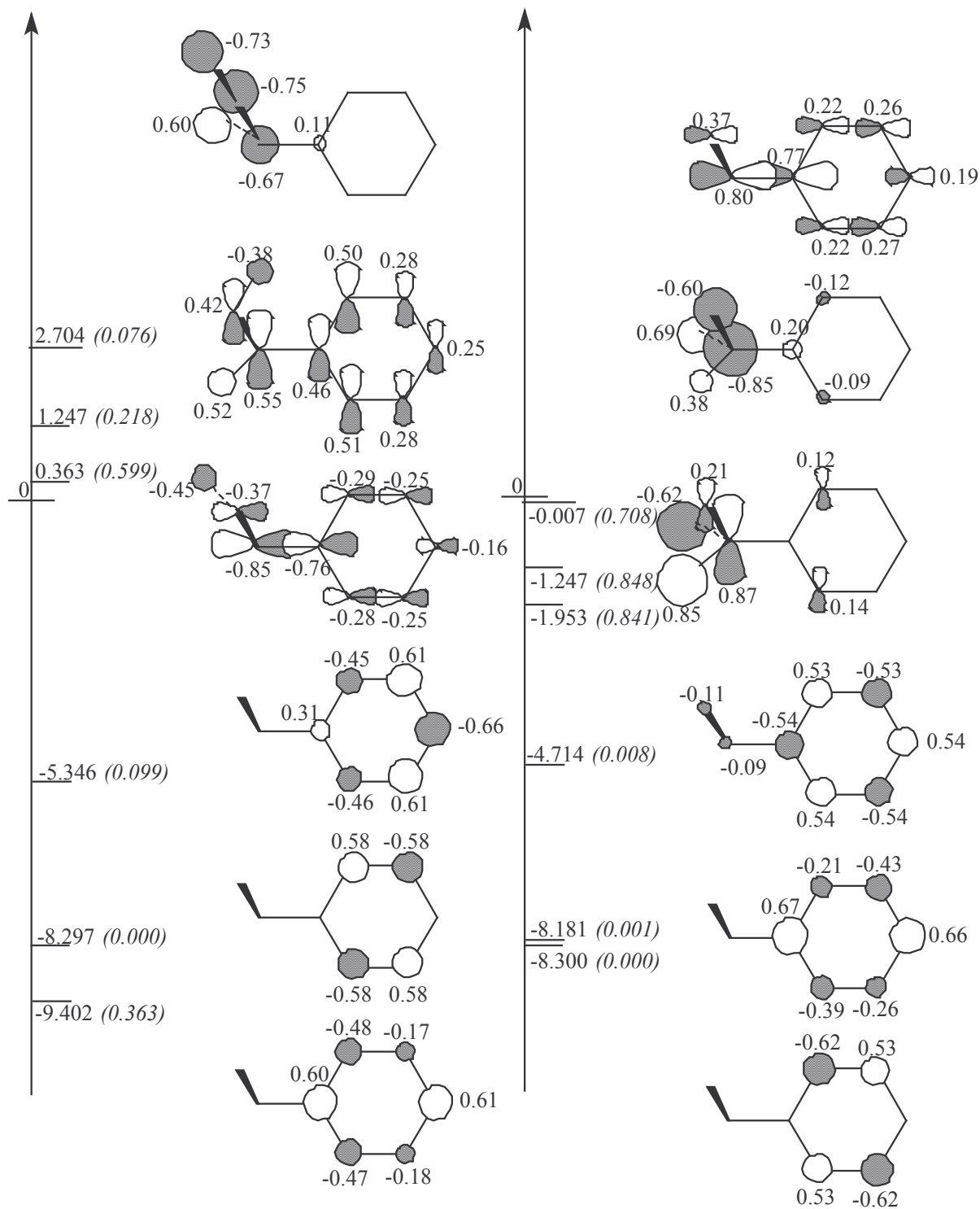


état fondamental

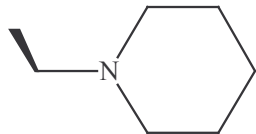


excitation C-H

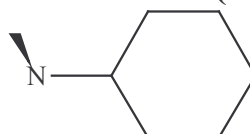




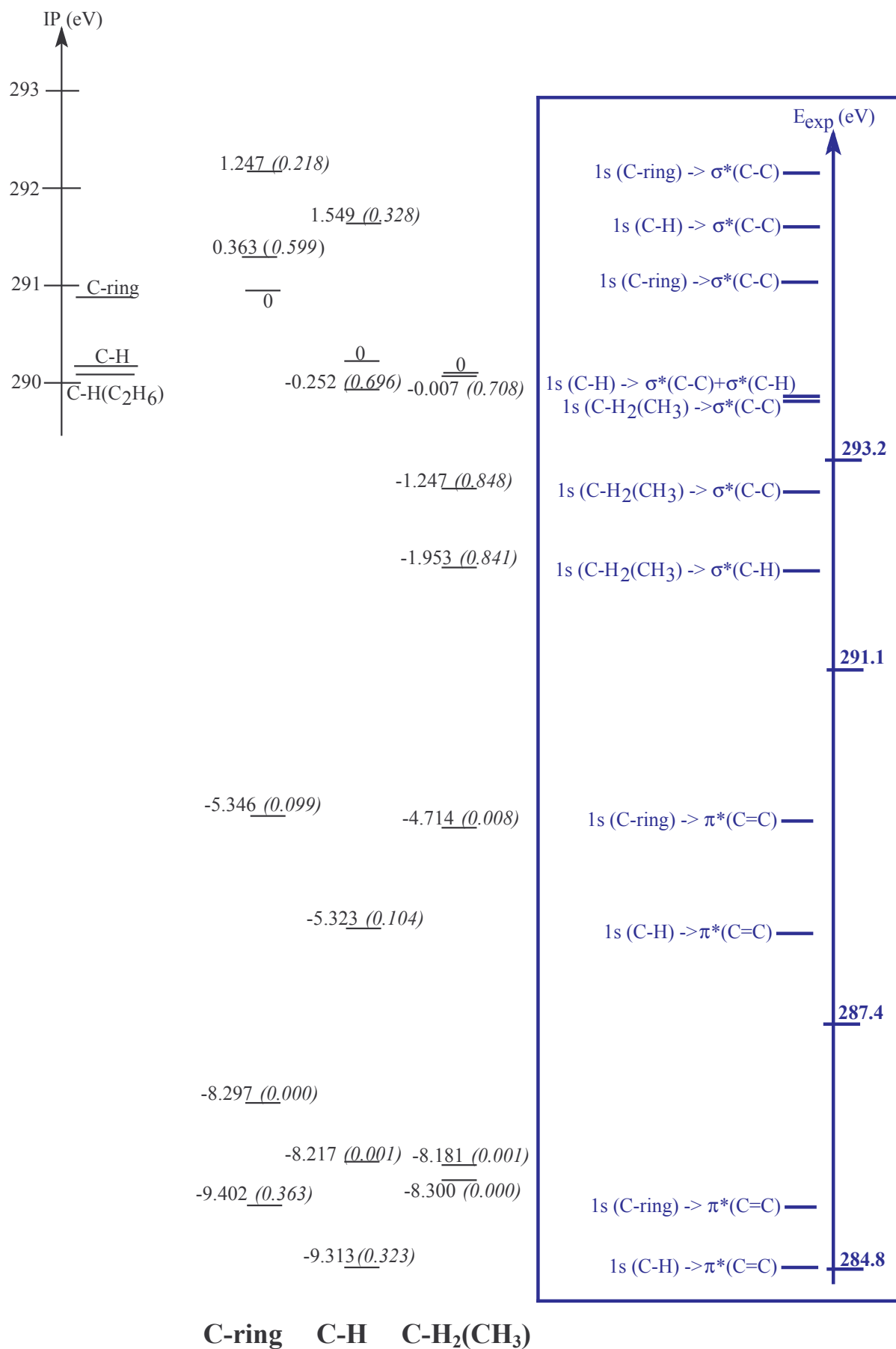
excitation C-R



excitation C-H₂(CH₃)

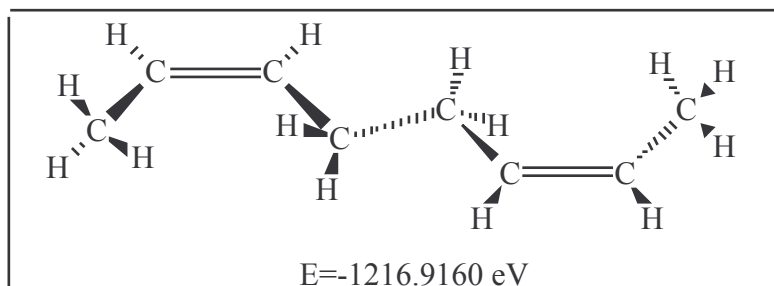


1.2.4 Récapitulatif.



2 Le PB.

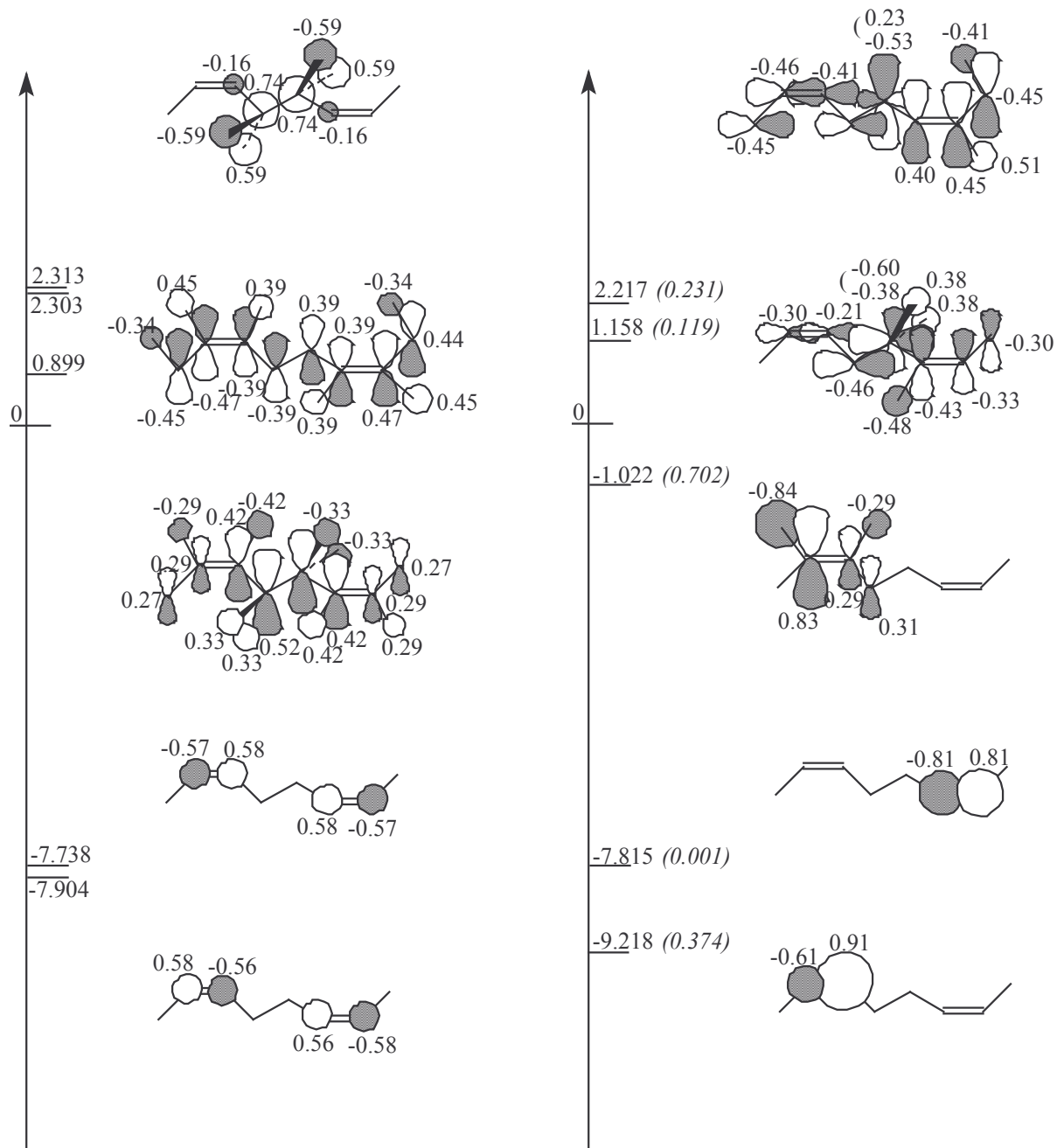
2.1 Géométries calculées.



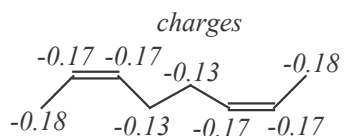
2.2 Géométrie optimisée.

n° atome	symbole chimique	longueur N _A :I (Å)	angle liaison N _B :N _A :I (°)	angle de twist N _C :N _B :N _A :I (°)	N _A	N _B	N _C
1	virtuel						
2	virtuel	1			1		
3	virtuel	1	90		2	1	
4	C	1	90	0	2	3	1
5	C	1.336	90.00	0	4	2	3
6	C	1.482	124.77	180	5	4	2
7	C	1.517	111.97	180	6	5	4
8	C	1.482	111.97	180	7	6	5
9	C	1.336	124.77	180	8	7	6
10	C	1.480	125.65	0	9	8	7
11	C	1.480	125.65	0	4	5	6
12	H	1.103	119.81	180	4	5	6
13	H	1.103	119.73	180	5	4	11
14	H	1.124	109.32	121.66	6	7	5
15	H	1.124	109.32	-121.66	6	7	5
16	H	1.124	109.32	121.66	7	6	8
17	H	1.124	109.32	-121.66	7	6	8
18	H	1.103	119.73	180	8	9	7
19	H	1.103	119.81	180	9	8	10
20	H	1.090	111.62	0	10	9	8
21	H	1.090	109.50	-120	10	9	20
22	H	1.090	109.50	180	10	9	20
23	H	1.090	111.62	0	11	4	5
24	H	1.090	109.50	120	11	4	23
25	H	1.090	109.50	-120	11	4	23

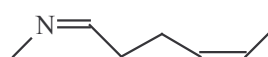
2.3 Calcul des orbitales.

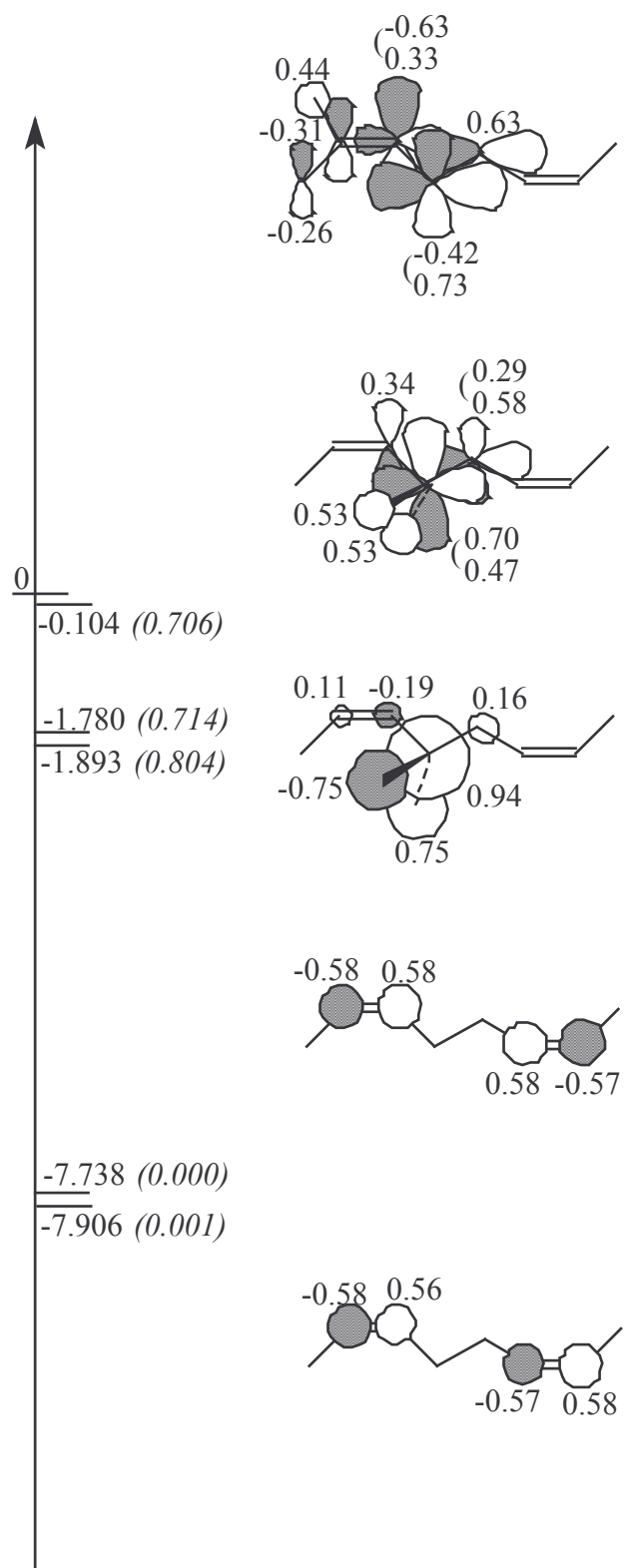


état fondamental

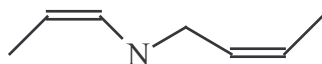


excitation C=C

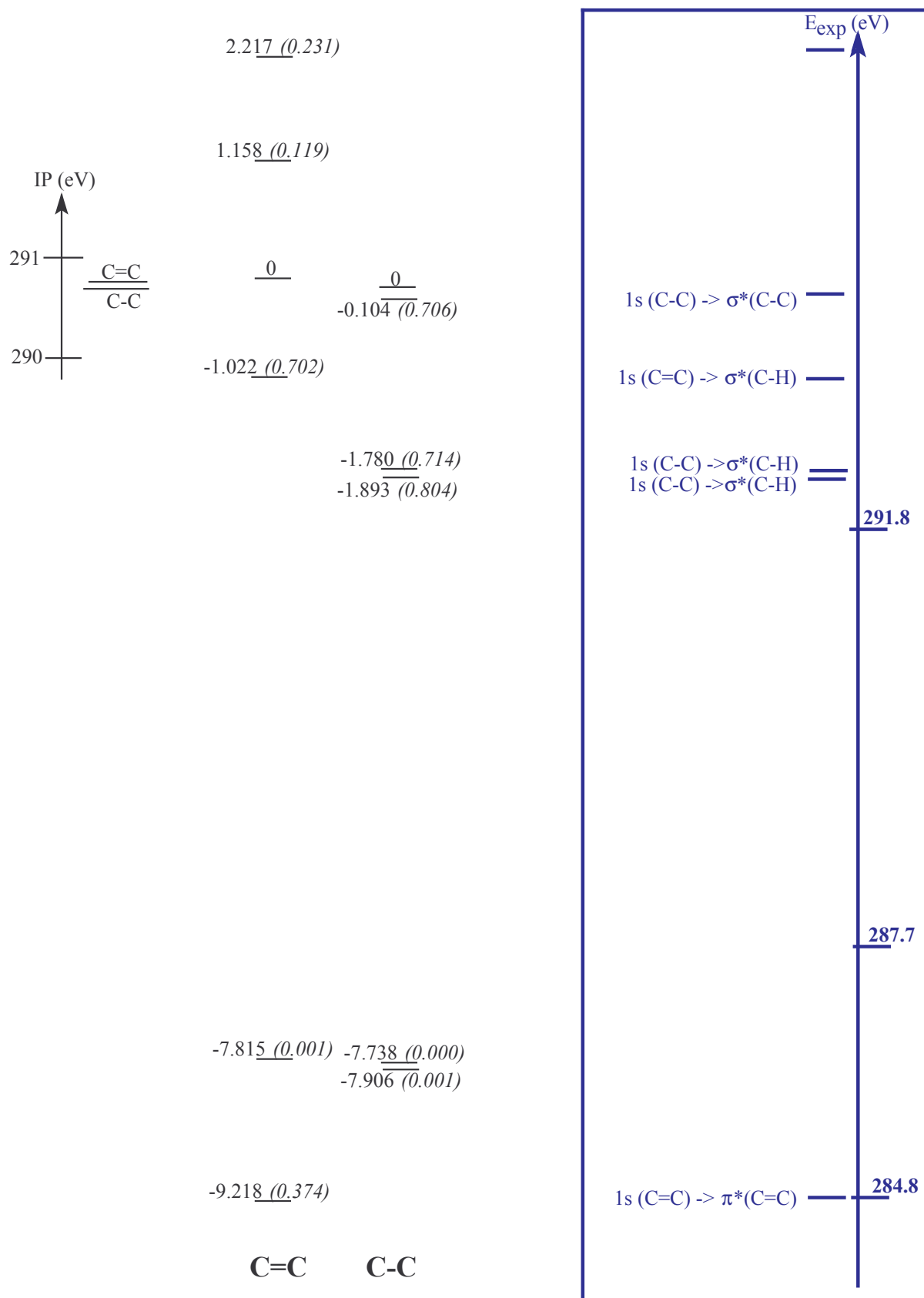




excitation C-C

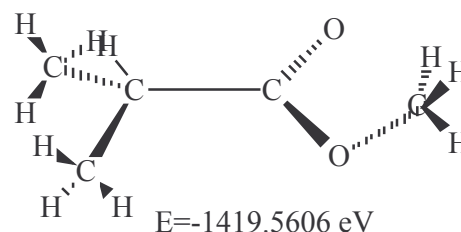
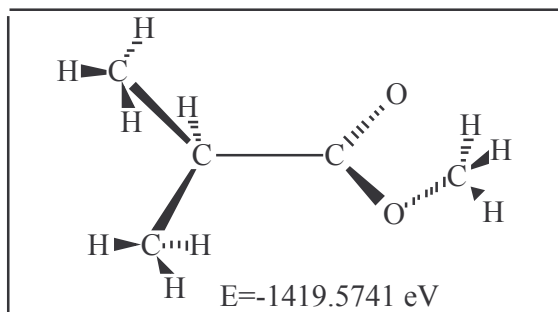


2.4 Récapitulatif.



3 Le PMMA.

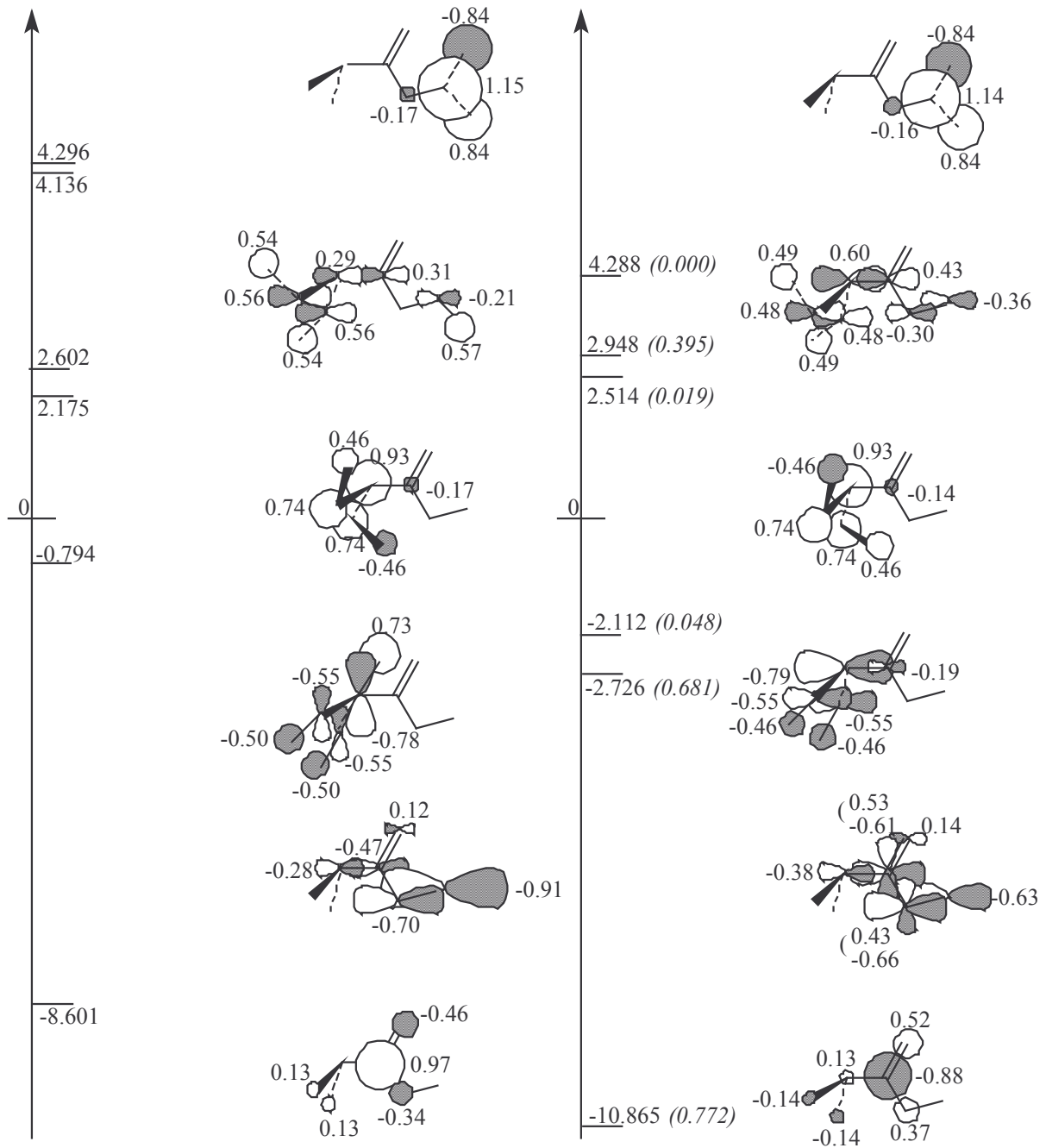
3.1 Géométries calculées.



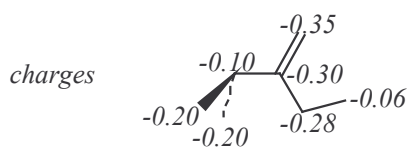
3.2 Géométrie optimisée.

n° atome	symbole chimique	longueur $N_A:I$ (Å)	angle liaison $N_B:N_A:I$ (°)	angle de twist $N_C:N_B:N_A:I$ (°)	N_A	N_B	N_C
1	virtuel						
2	virtuel	1			1		
3	virtuel	1	90		2	1	
4	C	1	90	0	2	3	1
5	O	1.232	30	0	4	2	3
6	O	1.369	117.99	180	4	5	2
7	C	1.428	116.63	0	6	4	5
8	H	1.118	103.68	180	7	6	4
9	H	1.116	109.95	119.38	7	6	8
10	H	1.116	109.95	-119.38	7	6	8
11	C	1.505	127.94	180	4	5	6
12	H	1.124	107.67	0	11	4	5
13	C	1.524	109.82	120	11	4	12
14	C	1.524	109.82	-120	11	4	12
15	H	1.090	109.50	180	13	11	12
16	H	1.090	109.50	120	13	11	15
17	H	1.090	109.50	-120	13	11	15
18	H	1.090	109.50	180	14	11	12
19	H	1.090	109.50	120	14	11	18
20	H	1.090	109.50	-120	14	11	18

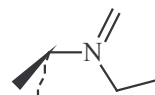
3.3 Calcul d'orbitales.

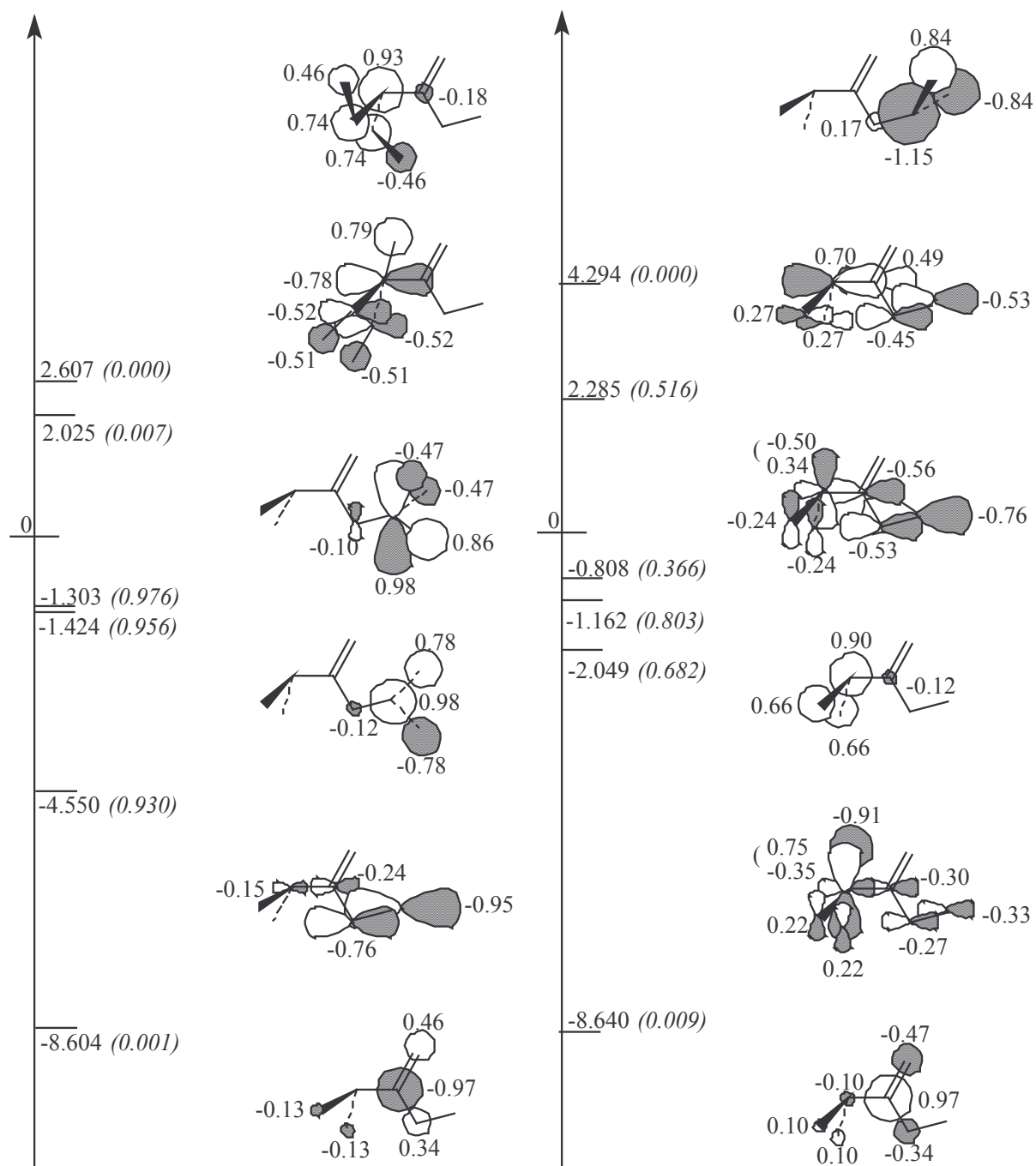


état fondamental

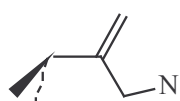


excitation C-OO

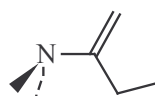


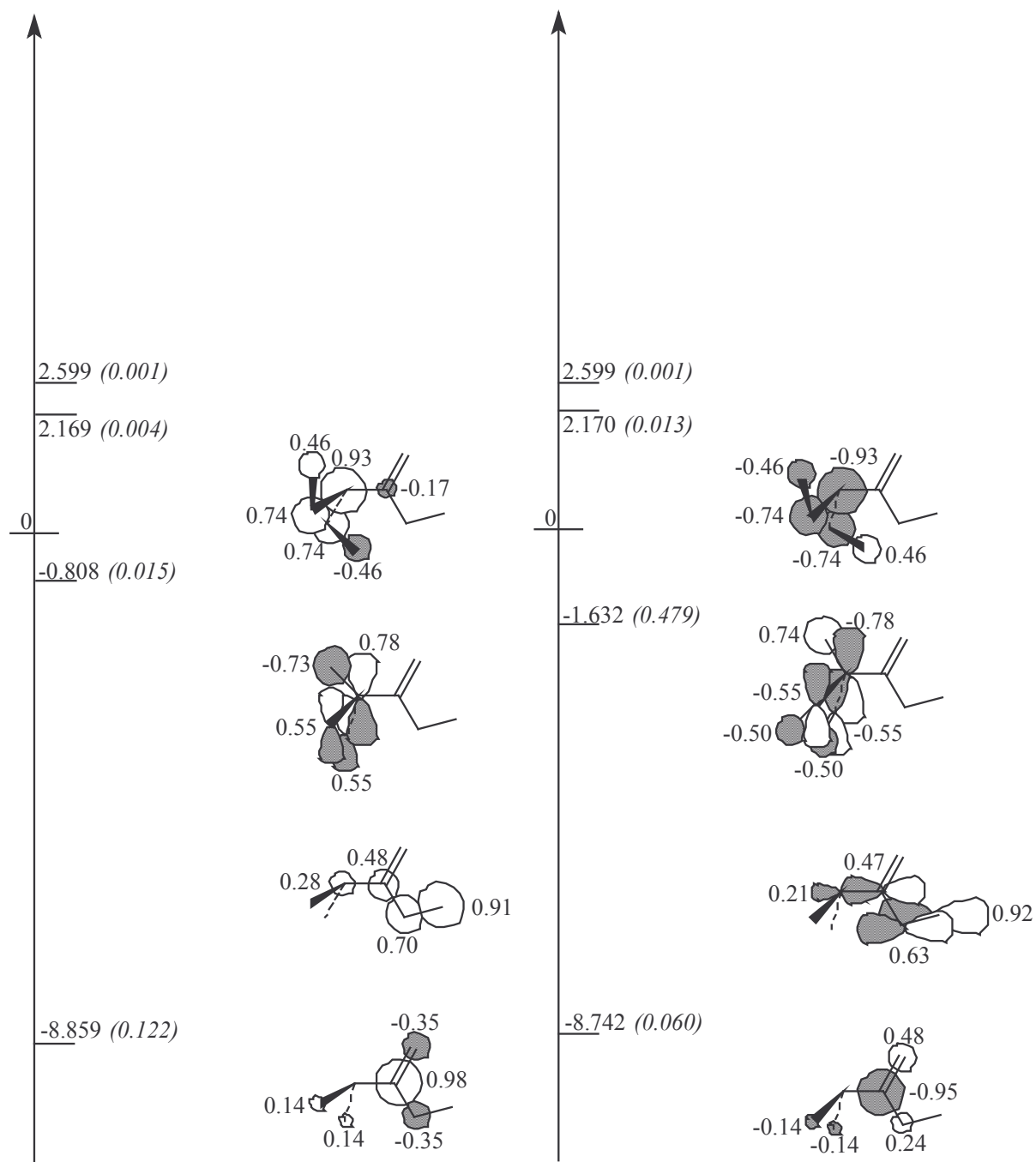


excitation C-OH3

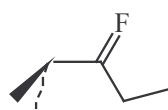


excitation C-COO

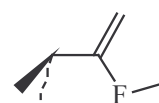




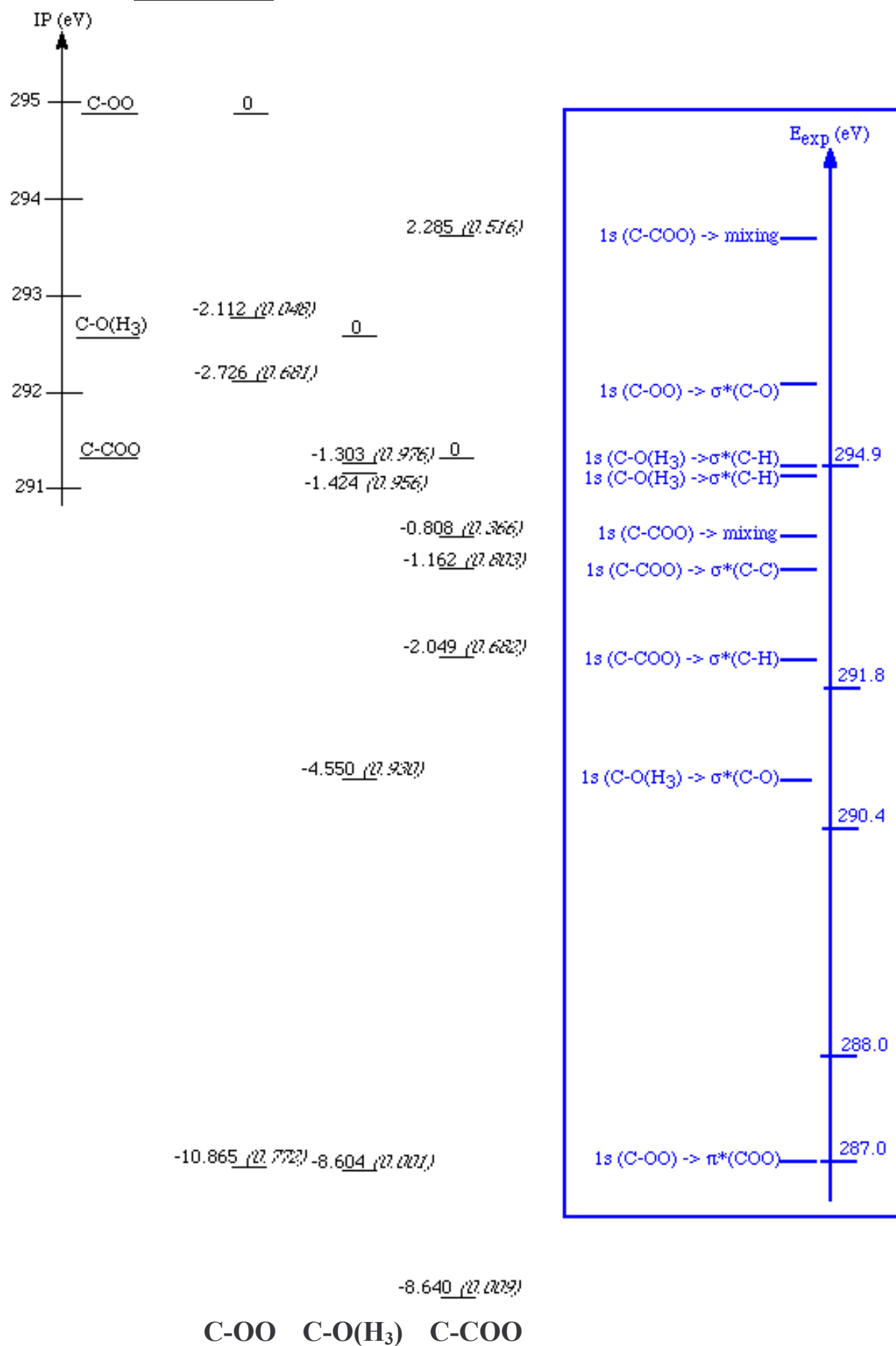
excitation O=C

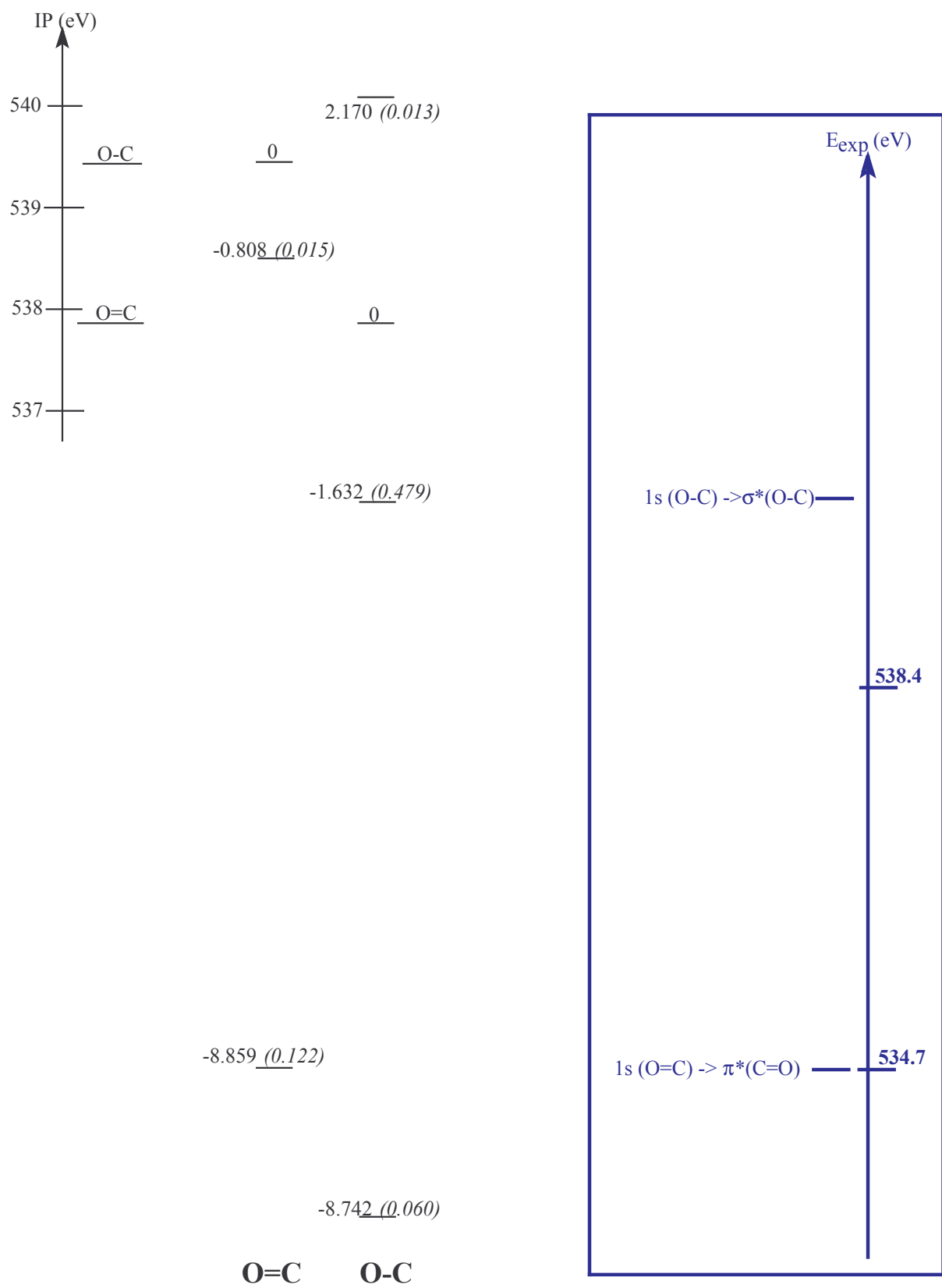


excitation O-C



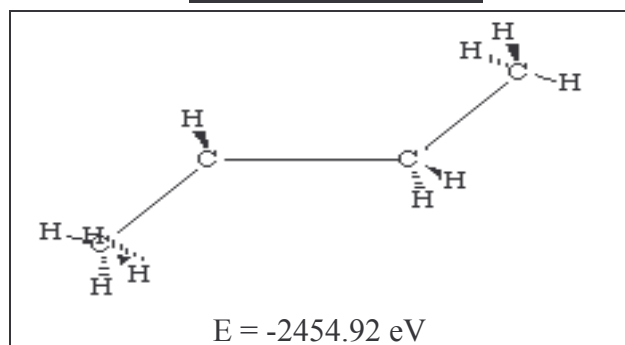
3.4 Récapitulatif.





4 Le PE hd.

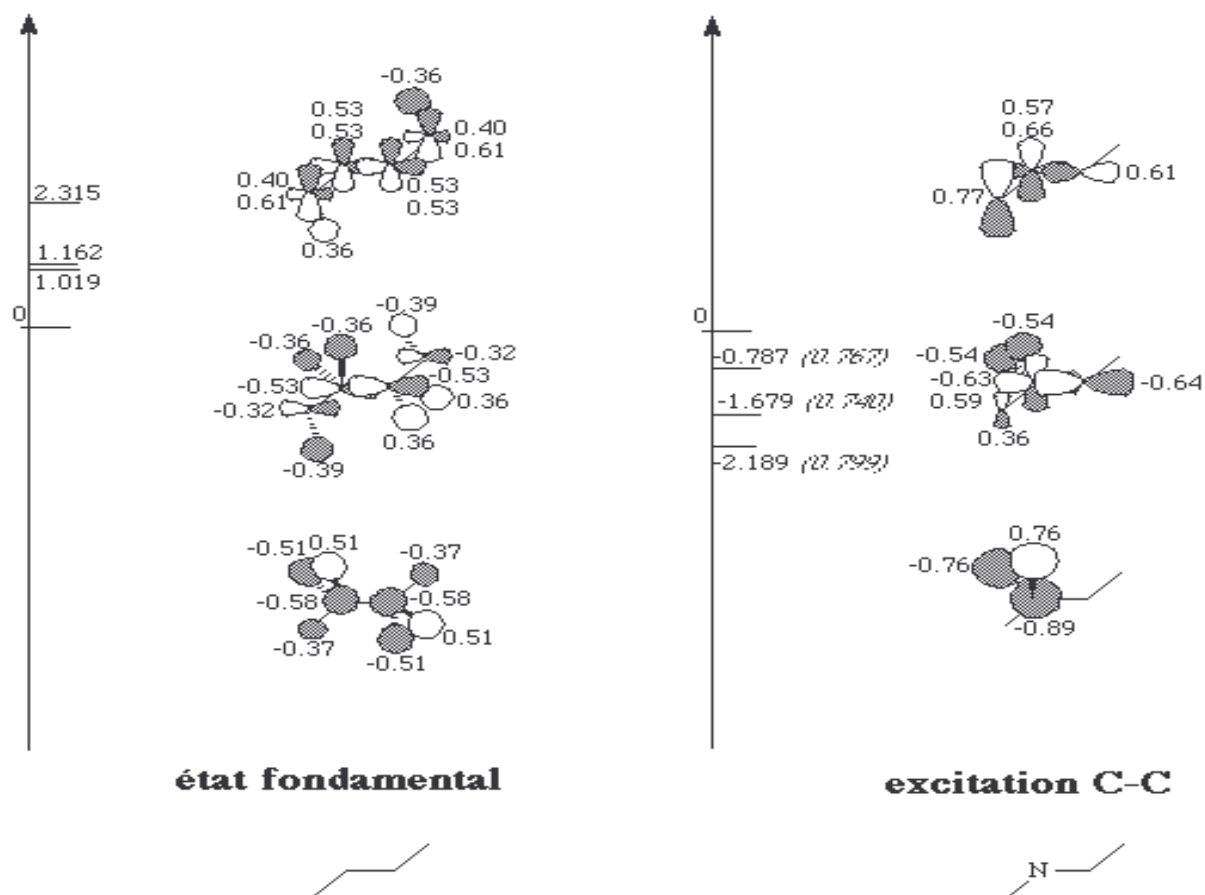
4.1 Géométries calculées.



4.2 Géométrie optimisée.

n° atome	symbole chimique	longueur $N_A:I$ (Å)	angle liaison $N_B:N_A:I$ (°)	angle de twist $N_C:N_B:N_A:I$ (°)	N_A	N_B	N_C
1	virtuel						
2	virtuel	1			1		
3	virtuel	1	90		2	1	
4	C	1	90	0	2	3	1
5	C	0.514	90	180	2	3	1
6	C	1.507	111.6	180	4	2	3
7	C	1.507	111.6	-0	5	2	3
8	H	1.117	110.68	59.98	6	4	5
9	H	1.117	110.37	120.01	6	4	8
10	H	1.117	110.68	-119.98	6	4	8
11	H	1.117	110.68	59.99	7	5	4
12	H	1.117	110.37	120.01	7	5	11
13	H	1.117	110.68	-119.98	7	5	11
14	H	1.122	109.64	121.37	4	6	5
15	H	1.122	109.64	-121.37	4	6	5
16	H	1.122	109.34	131.51	5	4	7
17	H	1.122	109.34	-121.51	5	4	7

4.3 Calcul des orbitales.

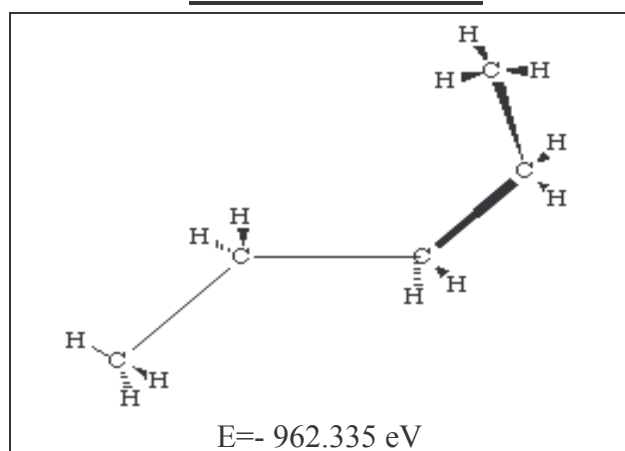


4.4 Récapitulatif.



5 Le PP.

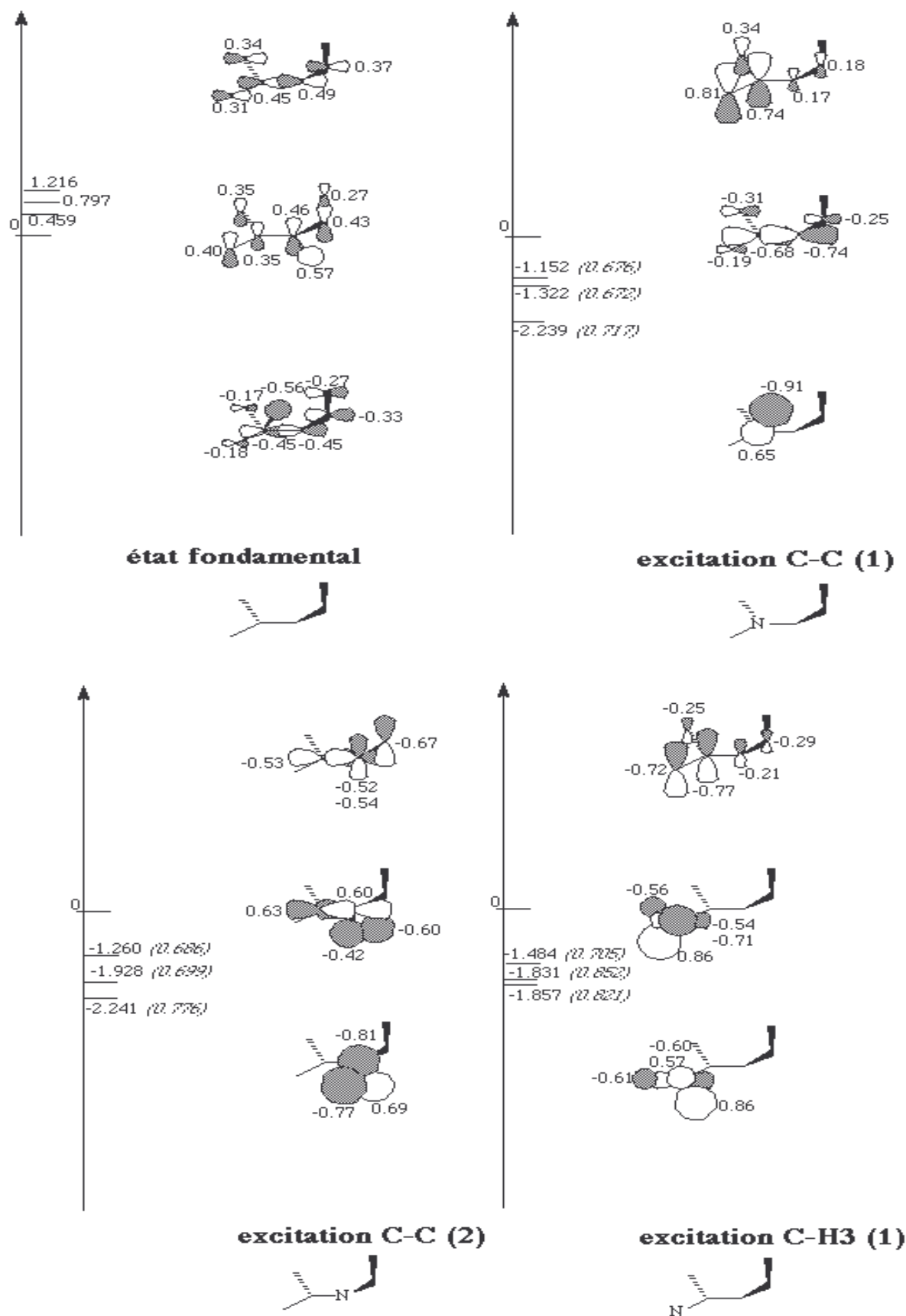
5.1 Géométries calculées.

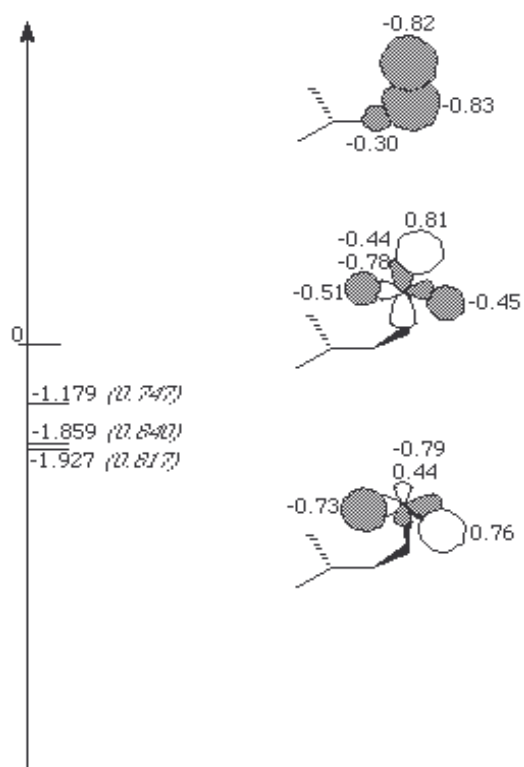


5.2 Géométrie optimisée.

N° atome	symbole chimique	longueur $N_A:I$ (Å)	angle liaison $N_B:N_A:I$ (°)	angle de twist $N_C:N_B:N_A:I$ (°)	N_A	N_B	N_C
1	virtuel						
2	virtuel	1			1		
3	virtuel	1	90		2	1	
4	C	1	90	0	2	3	1
5	C	0.523	90	180	2	3	1
6	C	1.515	110.20	180	4	2	3
7	C	1.515	113.27	20.21	5	2	3
8	C	1.507	112.69	78.14	7	5	4
9	C	1.514	110.04	123.14	4	6	5
10	H	1.116	110.50	64.18	6	4	9
11	H	1.116	110.53	120.11	6	4	10
12	H	1.116	110.29	-119.89	6	4	10
13	H	1.117	110.23	59.81	9	4	6
14	H	1.116	110.66	119.98	9	4	13
15	H	1.117	110.58	-119.85	9	4	13
16	H	1.117	110.70	59.30	8	7	5
17	H	1.117	110.22	119.87	8	7	16
18	H	1.117	110.94	-120.15	8	7	16
19	H	1.127	108.31	-118.51	4	6	5
20	H	1.122	109.17	121.67	5	2	7
21	H	1.122	108.88	-121.66	5	2	7
22	H	1.123	108.69	120.85	7	5	8
23	H	1.121	109.77	-122.36	7	5	8

5.3 Calcul des orbitales.

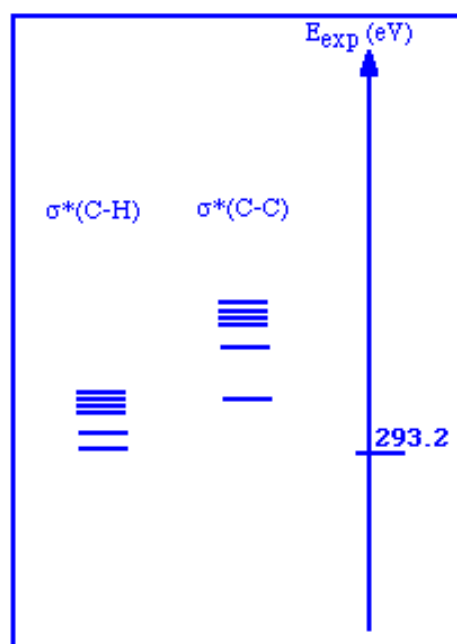
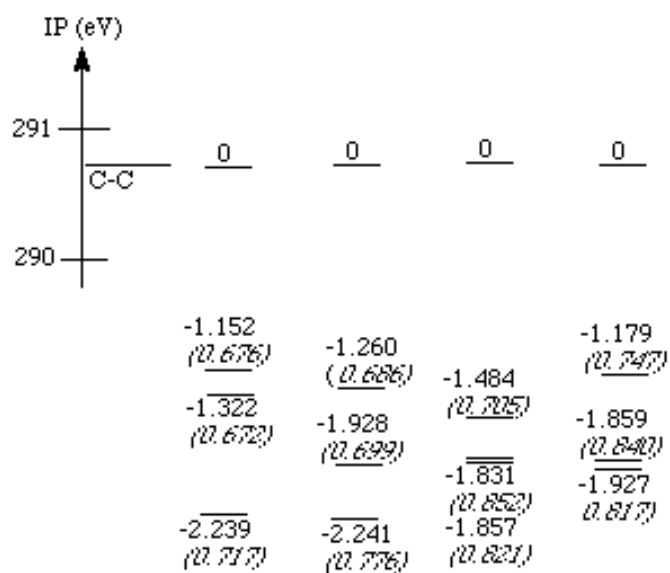




excitation C-H3 (2)



5.4 Récapitulatif.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- 1 **J.P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu, A. Dobraczynski**, "*Précis de matières plastiques*" 5ème édition (1994), Nathan.
- 2 **G. Beamson, D. Briggs**, The Scienta ESCA300 Database.
- 3 **H. Ade, A.P. Smith, S. Cameron, R. Cieslinski, G. Mitchell, B. Hsiao, E. Rightor**, *Polymer* 36,9 (1995), pp. 1843-8.
- 4 **E.A. Stern**, *J. Ultrastruct. Res.* 31 (1970), pp. 526-50.
- 5 **J.J. Ritsko, R.W. Bigelow**, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978), pp. 4162-70.
- 6 **J.J. Ritsko, L.J. Brillson, R.W. Bigelow, T.J. Fabish**, *J. Chem. Phys.* 69 (1978), pp. 3931-9.
- 7 **J. Kikuma, B.P. Tonner**, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* 82 (1996), pp. 53-60.
- 8 **H. Ade, A.P. Smith, H. Zhang, G.R. Zhuang, J. Kirz, E. Rightor, A.P. Hitchcock**, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 84 (1997), pp.53-72.
- 9 **S.G. Urquhart, A.P. Hitchcock, R.D. Priester, E.G. Rightor**, *J. Chem. Phys. B*, 101 (1997), pp. 2267-76.
- 10 **A.P. Hitchcock, S.G. Urquhart, E.G. Rightor**, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992), p.8736-50.
- 11 **J.L. Brédas, B. Thémans, J.G. Fripia, J.M. André, R.R. Chance**, *Phys. Rev. B* 29, 12 (1984), pp. 6761-73.
- 12 **G. Crecelius, J. Fink, J.J. Ritsko, M. Stamm, H.J. Freund, H. Gonska**, *Phys. Rev. B* 28, 4 (1983), pp.1802-8.
- 13 **J.J. Ritsko, G. Crecelius, J. Fink**, *Phys. Rev. B* 27, 8 (1983), pp. 4902-8.
- 14 **M.G. Ramsey; D. Steinmüller, F.P. Netzer**, *Synth. Metals* 54, 1-3 (1993), pp. 209-16.
- 15 **J.J. Ritsko**, *Phys. Rev. B* 26, 4 (1982), pp. 2192-8.
- 16 **T. Inagaki, E.T. Arakawa, R.N. Hamm, M.W. Williams**, *Phys. Rev. B* 15, 6 (1977), pp. 3243-53.
- 17 **M. Isaacson**, *J. Chem. Phys.* 56, 5 (1972), pp. 1803-12.
- 18 **J. Stöhr**, "*NEXAFS Spectroscopy*", Springer Series in Surface Science 25 (1996), Springer Verlag (Berlin, Heidelberg, New York).
- 19 **F. Sette, J. Stöhr, A.P. Hitchcock**, *J. Chem. Phys.* 81, 11 (1984), pp. 4906-14.

- 20 **W.L. Jolly, K.D. Bomben, C.J. Eyermann**, *At. Data Nucl. Data Tab.* 31 (1984), pp. 433-93.
- 21 **R.W. Ditchfield, D.T. Grubb, M.J Whelan**, *Phil. Mag.*, vol. 27 (1973), p. 1267-80.
- 22 **I. Dietrich, F. Fox, H.G. Heide, E. Knappek, R. Weyl**, *Ultramicrosc.* 3 (1978), pp. 185-9.
- 23 **V.E. Cosslet**, "*Electron Microscopy and Analysis*", ed. W.C. Nixon, Inst. Phys. Conf. Ser. 10, Institute of Physics, Bristol (1971).
- 24 **G.F. Bahr, F.B. Johnson, E. Zeitler**, *Lab. Invest.* 14, 6 (1965), pp. 1115-33.
- 25 **M.C.K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, N. Matsubayashi**, *J. Chem. Phys.* 100, 8 (1994), pp. 5988-95.
- 26 **H. Hiraoka**, *IBM J. Res. & Dev.*, vol.21, pp.121-30.
- 27 **D. Basset**, *Ph-D thesis*, Ecole Centrale de Lyon, France (1989).
- 28 **D.T. Grubb, G.W. Groves**, *Phil. Mag.*, 24 (1971), pp. 815-28.
- 29 **K. Stenn, G.F. Bahr**, *J. Ultrastruct. Res.* 31(1970), p. 526-50.
- 30 **L.C. Sawyer, D.T. Grubb**, "*Polymer Microscopy*" (1987), ed. Chapman and Hall, London, New York.
- 31 **R.H. Partridge**, *J. Chem. Phys.* 52, 5 (1970), pp. 2485-510.
- 32 **A. Chapiro**, *J. Chem. Phys.* 53 (1956), pp. 295-307.
- 33 **D.R. Wheeler, S.V. Pepper**, *J. Vac. Sci. Technol.* 20, 2 (1982), pp. 226-32.
- 34 **M.A. Parker, D. Vesely**, *Microsc. Res. Tech.* 24 (1993), pp. 333-9.
- 35 **D. Vesely**, *Ultramicrosc.* 14 (1984), pp. 279-90.
- 36 **K.A.H. Lindberg, D. Vesely, H.E. Bertilsson**, *J. Mat. Sci.* 20 (1985), pp. 2225-32.
- 37 **W. Chein**, *Ph-D thesis*, University of Cambridge (1994).
- 38 **M. Dole**, in "*Radiochemistry of macromolecules*" vol. 2 (1973), Academic press, New York.
- 39 **H.C. Box**, in "*Aspects of electron microscopy and microbeams analysis*", (1975), ed. Wiley, New York, pp. 279-85.
- 40 **J. Sevely, G. Zanchi, Y. Kihn, H. Hssein**, *Scan. Microsc. Sup.* (1987), pp. 179-87.
- 41 **H. Strunk** in "*Microscopie électronique à haute tension*" (1975), ed SFME, pp. 229-32.
- 42 **J. Sevely**, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 78 (1985), ch. 6, pp. 155-60.

- 43 **L.E. Thomas, C.J. Humphreys, W.R. Duff, D.T. Grubb**, *Rad. Eff.*, 3(1970), pp. 89-91.
- 44 **A. Du Chesne, G. Lieser, G. Wegner**, *Colloid Polym. Sci.* 272 (1994), pp. 1329-43.
- 45 **S. Horiuchi, K. Yase, T. Kitano, N. Higashida, T. Ougizawa**, *Polymer J.* 29, 4 (1997), pp. 380-3.
- 46 **J.A. Hunt, M.M. Disko, S.K. Behal, R.D. Leapman**, *Ultramicrosc.* 58 (1995), pp. 55-64.
- 47 **R.A. Ferrel**, *Phys Rev.* 107 (1957), pp. 450-62.
- 48 **R.F. Egerton**, "*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*", 2nd edition (1996), Plenum Press, New York.
- 49 **H.J. Hinz, H. Raether**, *Thin Solid Films* 58 (1979), 281-4.
- 50 **C. Colliex**, « *Advances in Optical and Electron Microscopy* », ed V.E. Cosslett and R. Barer, Academic Press, London, 1984, vol. 9, p. 65-177.
- 51 **T. Stöckli, P. Stadelmann, A. Châtelain**, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 8 (1997), 145-55.
- 52 **J. Daniels et al.**, « *Optical constants of solids by electron spectroscopy* », Springer Tracts in Modern Physics, Springer Verlag, New-York, 1970, vol. 54, p. 78-135.
- 53 **L. Reimer** (ed), "*Energy-Filtering Transmission Electron Microscope*", Springer Series in Optical Sciences (1995), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- 54 **T. Manoubi, M. Tencé, C. Colliex**, *Ultramicroscopy* 28 (1989), pp. 49-55.
- 55 **H. Tenailleau**, *Ph-D thesis*, Ecole Centrale de Lyon, 1993.
- 56 **J.J. Ritsko**, *J. Chem. Phys.* 70, 12 (1979), pp. 5343-9.
- 57 **B.J. Ciliax, K.L. Kirk, R.D. Leapman**, *Ultramicrosc.* 48 (1993), pp. 13-25.
- 58 **J.C. Slater**, « *Advances in Quantum Chemistry* », vol. 6, ed. by P.-O. Loewdin (Academic, New York 1972), p.1.
- 59 **K.H. Johnson**, « *Advances in Quantum Chemistry* », vol. 7, ed. by P.-O. Loewdin (Academic, New York 1973), p. 143.
- 60 **D. Dill, J.L. Dehmer**, *J. Chem. Phys.* 61 (1974), p. 692.
- 61 **J.W. Davenport**, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976), 945.
- 62 **W. Wurth, J. Stöhr**, *Vacuum*, 41 (1990), p. 237.
- 63 **J.L. Horsley**, « *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII* », ed. by V.R. Vanselow, R. Howe, Springer Series in Surface Science vol. 10 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1988), p. 183.

- 64 **J.L. Dehmer, D. Dill, A.C. Parr**, « *Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet* », ed. by S.P. McGlynn, G. Findley, R. Huebner (Reidel, Dordrecht 1985).
- 65 **J.L. Dehmer, A.C. Parr, S.H. Southworth**, « *Handbook on Synchrotron Radiation* » vol. 2, ed. by G.V. Marr (North Holland, Amsterdam 1987), p. 241.
- 66 **J.A. Horsley, J. Stöhr, A.P. Hitchcock, A.L. Johnson, F. Sette**, *J. Chem. Phys.* **83** (1985), pp. 6099-107.
- 67 **J. Stöhr, D.A. Outka, K. Baberschke, D. Arvanitis, J.A. Horsley**, *Phys. Rev. B* **6** (1987), pp. 2976-9.
- 68 **S.G. Urquhart, A.P. Hitchcock, R.D. Leapman, R.D. Priester, E.G. Rightor**, *J. Pol. Sci. B* **33** (1995), pp. 1603-20.
- 69 **B. Gale, K.F. Hale**, *Br. J. Appl. Phys.* **12** (1961), pp 115-7.
- 70 **D.T. Grubb**, *J. Mat. Sci.* **9** (1974), pp. 1715-36.
- 71 **R.F. Egerton**, *J. Microscopy* **118**, 4 (1980), p. 389.
- 72 **J. Wéry, J.L. Mansot**, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **4**, 1 (1993), p. 87.
- 73 **L.R. Reimer**, *Adv. Electronics and Elect. Phys.* **81**, (1991), p. 43.
- 74 **J.L. Lavergne, J.M. Martin, M. Belin**, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **3** (1992), p. 517.
- 75 **J.M. Martin, B. Vacher, L. Ponsonnet, V. Dupuis**, *Ultramicrosc.* **65** (1996), pp. 229-38.
- 76 **N. Kervarec**, *Rapport de TFE* (1998), Ecole Centrale de Lyon, France.
- 77 **C. Colliex, M. Tencé, E. Lefèvre, C. Mory, H. Gu, D. Bouchet, C. Jeanguillaume**, *Proc. Philips/Gatan workshop on Energy Loss Imaging and Analysis* (1993), Eindhoven.
- 78 **M.H.F. Overwijk, D. Reefman, P.E. Batson**, *ICEM-14*, August 31-September 4 1998, Cancun, Mexico.
- 79 **I. Birken**, *Ph-D thesis*, Ecole Centrale de Lyon, France (1996).
- 80 **T. Malis, S.C. Cheng, R.F. Egerton**, *J. Electron Microscopy Technique* **8** (1988), 193-200.
- 81 **E.G. Rightor, A.P. Hitchcock, H. Ade, R.D. Leapman, S.G. Urquhart, A.P. Smith, G. Mitchell, D. Fischer, H.J. Shin, T. Warwick**, *J. Phys. Chem. B* **101**, 11 (1997), pp. 1950-60.
- 82 **R. Hoffman**, *J. Chem. Phys* **39** (1963), p. 1397.
- 83 **R. Hoffman**, *J. Chem. Phys* **40** (1964), p. 2745.
- 84 **R. Hoffman**, *J. Chem. Phys* **40** (1964), p. 2774.

85 **J.W. Albright, R. Hoffman**, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976), p. 1729.