

Université de Neuchâtel – Faculté des Sciences

Le téflon dans le ballon de stockage du maser à hydrogène

Thèse présentée à la Faculté des Sciences
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences par

Claire Couplet
Chimiste - UCL (Belgique)

Observatoire Cantonal de Neuchâtel

Acceptée par le jury :

Prof. G. Busca, rapporteur
Prof. J.L. Vuilleumier, corapporteur
Prof. E. Schumacher, corapporteur
Dr. L.-G. Bernier, corapporteur

Neuchâtel, 1998

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Le téflon dans le ballon de stockage du maser à
hydrogène**

de Mme Claire Couplet

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

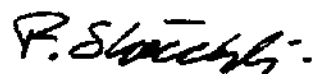
La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. G. Busca (directeur de thèse), L.G. Bernier,
J.-L. Vuilleumier et E. Schumacher (Bremgarten)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 30 octobre 1998

Le doyen:



F. Stoeckli

*Quand (...) je connaîtrais tous les
mystères et toute la science, (...) si je
n'ai pas la charité, je ne suis rien.*

1Co 13,2

ABSTRACT

The performances of the hydrogen maser are limited by the surface properties of the atomic storage bulb coating made of teflon FEP120. This work presents the detailed analysis of the teflon coating (thermal, physical and chemical properties) in function of the coating procedure used and compares the results between different types of coatings of the hydrogen maser. The atomic hydrogen / coating interaction and the ageing of the teflon are also better understood with the measurements on the maser.

RESUME ET RESULTATS IMPORTANTS

R.1 Introduction

R.1.1 Plan

Dans ce résumé, après une brève explication de la raison d'être de cette recherche, nous développerons ses différentes lignes:

- Propriétés physico-chimiques du téflon (propriétés thermiques, chimiques et physiques sur le téflon) qui nous ont permis de caractériser le revêtement en général.
- Résultats dans le maser et mise en place d'une procédure (la mesure dans le maser nous fournira plus de renseignements concernant la qualité du revêtement par rapport à l'hydrogène atomique que les analyses physico-chimiques).
- Propriétés du téflon vis-à-vis de l'hydrogène atomique (relaxation, vieillissement, lien entre relaxation et déplacement de fréquence) : A partir des mesures faites sur le maser, nous avons pu déterminer certains comportements de l'hydrogène atomique vis-à-vis du revêtement de téflon. Il faudra distinguer les performances initiales, liées à la qualité du revêtement après téflonisation de l'évolution du revêtement au cours du temps.

Nous avons donc fait une recherche pluridisciplinaire pour tenir compte de tous les éléments importants pouvant avoir une influence sur les performances du maser à hydrogène.

R.1.2 La stabilité du maser à hydrogène

Le maser à hydrogène est une horloge atomique dans laquelle on mesure la fréquence d'oscillation des atomes d'hydrogène. Une caractéristique essentielle du maser, c'est sa stabilité (voir figure 1). On peut l'améliorer en augmentant le facteur de qualité (voir formule 1). Pour augmenter le facteur de qualité, il faut améliorer le revêtement du ballon de stockage. En effet, le facteur de qualité du maser dépend directement des collisions des atomes d'hydrogène sur le revêtement du ballon de stockage. Il faudra donc, d'une part, mieux connaître l'interaction entre l'hydrogène et le téflon et, d'autre part, la qualité du revêtement.

La stabilité du maser dépend aussi de la puissance du signal liée au flux d'atomes d'hydrogène et aux différents taux de relaxation (voir formule 1).

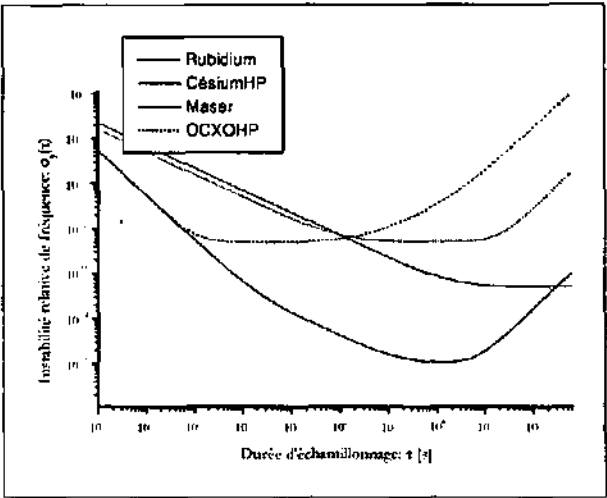


Figure 1: Stabilité comparée des horloges

$$\sigma_y(\tau) = \frac{1}{Q_{at}} \left(\frac{kT}{2P_{at}} \right)^{1/2} \tau^{-1/2}$$

Formule 1

R.1.3 Fonctionnement du maser à hydrogène

Dans le maser (voir figure 2), les molécules d'hydrogène sont dissociées en atomes dans le dissociateur (appelé aussi source d'hydrogène atomique). Puis, les atomes passent à travers un sélecteur d'état qui sélectionne les atomes se trouvant dans le bon état quantique. Les atomes arrivent alors dans le ballon de stockage. C'est là qu'ils seront interrogés. Le temps d'interrogation des atomes dépend de plusieurs facteurs: dimensions du ballon et de son collimateur, densité d'atomes dans le ballon, magnétisme et interaction des atomes d'hydrogène sur la paroi. C'est tout spécialement l'interaction de l'hydrogène atomique sur la paroi que nous avons étudié dans ce travail.

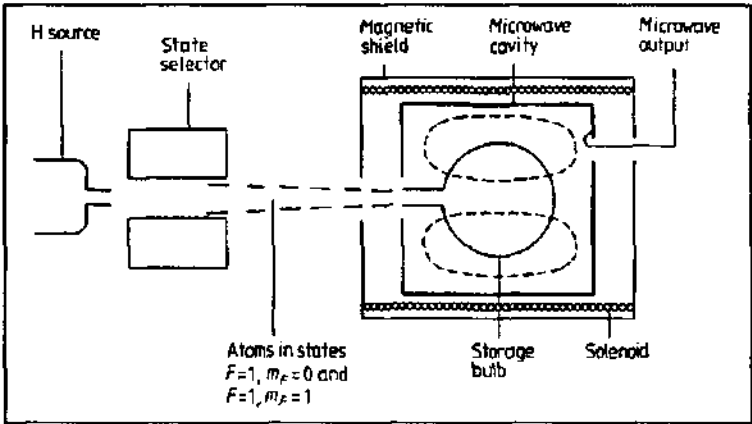


Figure 2: Schéma du maser à hydrogène

R.1.4 Téfionisation du ballon de stockage

Le revêtement du ballon de stockage est réalisé à partir d'une dispersion de FEP, copolymère de tétrafluoroéthylène et hexafluoropropylène, appliquée dans le ballon de stockage. Cette dispersion est le produit d'une polymérisation en émulsion. En plus du polymère, elle contient donc également de l'eau, agents mouillants, stabilisateurs de la dispersion tels que l'ammoniac et résidus d'initiateur. La dispersion est séchée sous vide. On recuit alors le revêtement sous air et sous vide ou sous vide uniquement.

Après recuit, on peut ajouter une deuxième et même une troisième couche de téflon. Pour assurer l'adhésion de la dispersion sur le film sous-jacent, on ajoute du Fluorad, type de savon déjà présent dans la dispersion, pour augmenter sa mouillabilité.

Nous avons aussi étudié l'effet de différents traitements ultérieurs tels que l'irradiation aux protons et la passivation au fluor.

Le facteur de qualité du revêtement dépendra d'une part des impuretés présentes dans le revêtement et des groupes terminaux du FEP qui ne seraient pas perfluorés et, d'autre part, de l'état de surface du revêtement. De Dupont de Nemours, nous avons eu une liste des groupes terminaux possibles (voir tableau 1).

Groupe terminal	Formule
perfluoré	-CF ₃
fluorure d'acide	-COF
acide, monomère	-COOH
acide, dimère	-COOH
vinyle	-CF=CF ₂
amide	-CONH ₂
hydrure	-CF ₂ H

Tableau 1: Groupes terminaux du FEP

Notre étude a donc consisté à améliorer le revêtement en modifiant la composition physico-chimique de sa surface. Les analyses ainsi que les mesures réalisées dans le maser à hydrogène ont permis d'évaluer ces changements.

De plus, notre étude n'aurait pas été complète si elle n'avait pas porté aussi sur l'interaction de l'hydrogène atomique avec le téflon, mettant en évidence la recombinaison des atomes sur le revêtement selon une cinétique d'ordre 0 par rapport à la densité d'hydrogène atomique. Nous avons également repris le vieillissement du téflon sous l'effet de l'hydrogène atomique et le lien entre relaxation et déplacement de fréquence.

R.2 Analyse et propriétés physico-chimiques du téflon

R.2.1 Introduction

Sous ce point, nous reprendrons les différentes analyses effectuées qui nous ont permis de caractériser le téflon. Nous avons pu mettre en évidence les propriétés physico-chimiques des revêtements des ballons de stockages sans pouvoir toutefois les distinguer les uns des autres. Nous avons pu aussi mettre en évidence l'effet de certains traitements du polymère.

R.2.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du téflon sont intéressantes à étudier car le traitement thermique déterminera la composition du revêtement final, c'est à dire sa pureté chimique, ainsi que son état de surface. Il nous permettra d'observer l'élimination des agents mouillants.

L'analyse thermogravimétrique est une mesure de la variation du poids de l'échantillon lors du chauffage (TG) et dégagement ou absorption d'énergie liés aux réactions chimiques de combustion ou autres qu'il peut y avoir (ATD). Elle nous a permis de mesurer à quelle température le téflon se dégrade sous air et sous vide. Elle a été très intéressante et riche d'éléments nouveaux.

Sous air (voir figure 3), l'échantillon perd du poids à des températures bien définies (157 et 188°C) correspondant à une combustion progressive des agents mouillants. Le téflon lui-même brûle au-delà de 386°C.

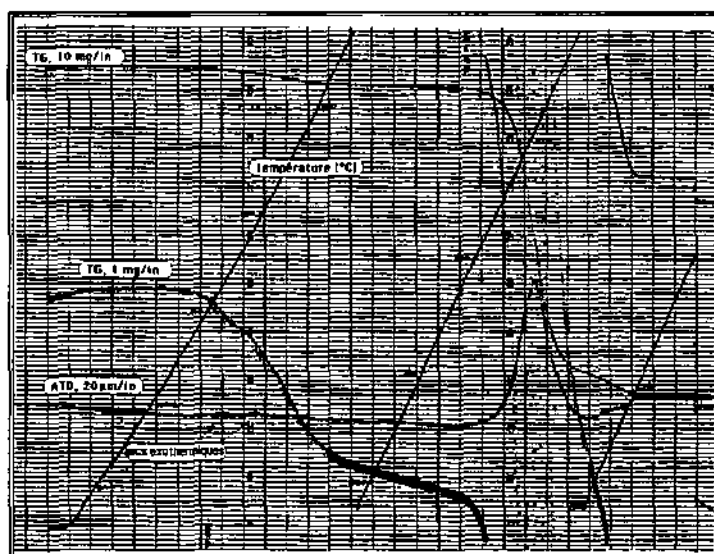


Figure 3: Dégradation sous air de la dispersion de FEP séchée

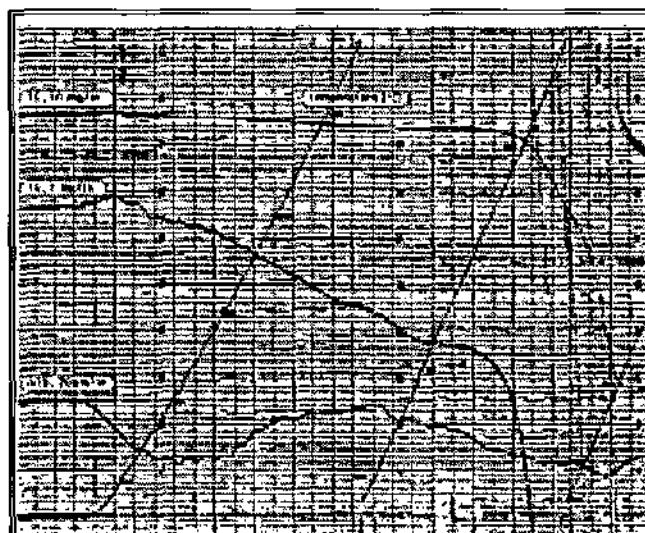


Figure 4: Dégradation sous vide de la dispersion de FEP séchée

Sous vide, l'échantillon perd du poids régulièrement. L'ATD montre une absorption d'énergie mal définie (correspondant à une évaporation). On remarque également un palier vers 350°C et un début de dégradation du téflon lui-même vers 410°C.

Pour détruire les agents mouillants, on peut penser qu'il est donc préférable de recuire le téflon sous air mais, pour lisser le revêtement il vaut mieux aller à plus haute température sous vide car la viscosité du FEP est alors moins grande. Une de nos procédures de téflonisation a consisté justement à allier l'avantage du recuit sous air et du recuit sous vide. Un premier recuit de chaque couche sous air servait à brûler les agents mouillants alors qu'un recuit final à plus haute température sous vide permettait de lisser le revêtement.

Nous avons aussi enregistré la pression dans le four lors du recuit du revêtement (voir figure 5). Les températures d'augmentation de pression correspondent aux dégazages de molécules ou d'agents mouillants dégradés. En particulier, nous avons mis en évidence que le Fluorad, agent mouillant ajouté pour les couches ultérieures, est éliminé vers 70°C, ce qui nous permet de penser qu'il ne dégrade pas le revêtement final.

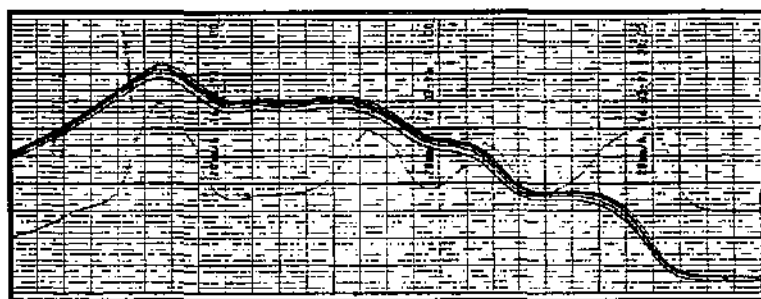


Figure 5: Enregistrement de recuit du revêtement

R.2.3 Propriétés physiques

Nous avons pu mettre en évidence trois niveaux de structure du téflon, le premier de 40µm, le deuxième de quelques microns et le troisième de l'ordre de 100nm, taille correspondant aux grains de téflon de la dispersion initiale. Par contre, nous n'avons pas pu mesurer la surface effective du revêtement. En effet, la rugosité de la surface ne permet pas d'obtenir une bonne résolution en AFM à l'échelle du nanomètre.

Nous ne pouvons donc pas distinguer la surface réelle d'un revêtement par rapport à un autre.

R.2.4 Propriétés chimiques

R.2.4.1 Introduction

Une des difficultés de détection des groupes terminaux d'un polymère par analyse chimique est due au fait que la proportion de groupes terminaux dans la masse est très faible, de l'ordre de 1 pour 1000 ou pour 10'000. En surface, cette proportion est plus élevée (de l'ordre de 1 pour 140) mais, d'autre part, les analyses de surface sont moins sensibles et demanderaient au moins quelques pour cents de la fonction chimique à détecter. Nous n'avons pas pu utiliser de techniques telles que l'infrarouge ou la RMN de surface pour analyser les groupes terminaux du téflon.

R.2.4.2 Analyse infrarouge par transmission

L'analyse infrarouge par transmission est l'analyse qui nous a fourni le plus d'indications même si nous étions aux limites de l'instrument. Il a fallu travailler par soustraction de spectres pour mettre en évidence les groupes terminaux.

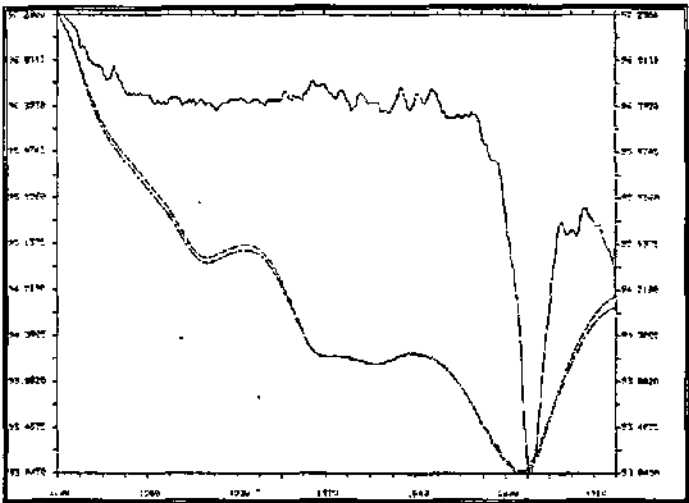


Figure 6: Analyse infrarouge, détection du groupe vinyle (2.69%)

Sur ce spectre, on peut voir le groupe vinyle. Pour cela, on soustrait un film avec groupes terminaux perfluorés d'un film standard.

Sur le tableau 2, nous avons repris les résultats de l'analyse infrarouge pour différents films de téflon.

Type d'échantillon		Fréquences d'absorption et taux en IR					
Facteur de pondération	épaisseur (mm)	-CONH ₂	-COOH dimère	-C≡CF ₂	-COOH monomère	-COF	-CF ₃ H
46 : FEP 120 film commercial - FEP perfluoré							
1.15	310/330	0.2 ^a	--	2.69 ^a	--	--	0.6 ^a
55 : FEP 120 film commercial - FEP perfluoré (comme N°46)							
0.3	330/330	--	--	0.53 ^a	--	--	0.26 ^a
43 : 120 traité à 405°C sous vide - FEP perfluoré							
1	320/330	--	--	0.05 ^a	--	0.26 ^a	0.3 ^a
42 : FEP 120 sec, traité 34h à 300°C sous air - FEP perfluoré							
0.46	170/330	--	--	0.7 ^a	--	--	0.43 ^a
45 : FEP 120 traité 24h à 300°C sous air - FEP perfluoré							
0.75	290/330	0.14 ^a	--	1.4 ^a	--	0.17 ^a	0.33 ^a
41 : FEP 120 sec sans triton, traité 34h à 300°C sous air - FEP perfluoré							
0.73	270/330	--	--	0.7 ^a	0.03 ^a	0.2 ^a	0.3 ^a
44 : FEP 120 sans triton, traité 24h à 300°C sous air - FEP perfluoré							
0.77	330/330	0.2 ^a	--	1.1 ^a	0.04 ^a	0.3 ^a	0.3 ^a

Tableau 2: Détection des groupes terminaux par infrarouge

Données de l'expérience	vinyle (%)	hydrure (%)
51 : FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (1h30, TS)	--	0.05
53 : FEP comm. - FEP comm. traité au fluor (1h30, TS) (comme N°51)	--	0.19
52 : FEP recuit sous air et vide - idem traité au fluor (1h30, TS)	--	0.06
54 : FEP recuit sous air et vide - idem traité au fluor (1h30, TS) (comme N°52)	--	--
49 : FEP 201 traité 24h à 300°C sous air - idem traité au fluor (1h30, TS)	0.6	--
56 : FEP commercial traité au fluor (1h30, TS) - FEP perfluoré	1.14	0.04
57 : FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (50', 100°C)	--	0.23
58 : FEP comm. - FEP comm. traité au fluor (50', 200°C) (comme N°57)	0.75	0.58
59 : soustraction de deux spectres d'un même film (FEP comm. passivé)	--	--
60 : FEP comm. passivé (1h30, TS) - FEP comm. passivé (1h, 100°C)	0.18	0.28

Tableau 3: Effet de la passivation au fluor sur les groupes vinyle et hydrure

Sur le tableau 2, nous avons indiqué le pourcentage de différence de transmission du signal pour certains groupes terminaux. Les groupes les plus visibles sont le groupe vinyle et le groupe hydrure. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de groupes acides.

Grâce à l'analyse infrarouge, nous avons pu caractériser l'effet d'une passivation au fluor sur les groupes terminaux du revêtement : diminution des groupes vinyles et des groupes hydrures (voir tableau 3). On remarque que l'effet est plus prononcé pour une passivation à 100°C qu'à température ambiante : Le groupe vinyle sera éliminé uniquement à plus haute température et le groupe hydrure, déjà partiellement éliminé à température ambiante, le sera encore mieux à plus haute température.

R.2.4.3 Analyse ESCA

Pour détacher le film de FEP de son support, nous avons traité le film avec un mélange HF + HNO₃. Les films détachés de cette manière sont oxydés, le FEP étant plus réactionnel que le PTFE. Sur les spectres, on voit l'oxydation du FEP: carbone lié à l'oxygène (295eV) et oxygène vers 550eV.

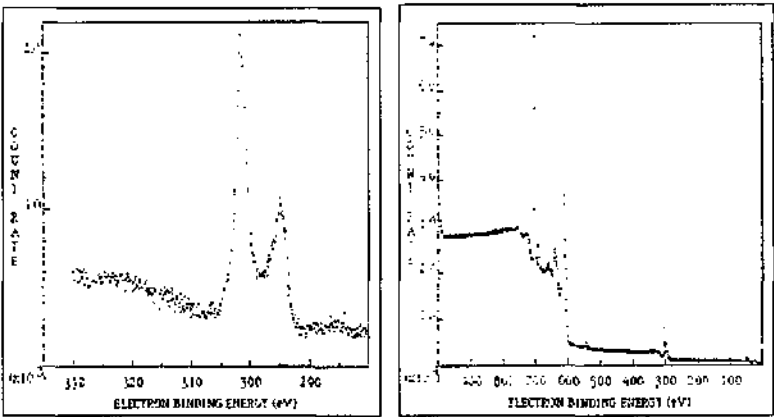


Figure 7: Mise en évidence des groupes oxydés par analyse ESCA

N°	Type de revêtement	Traitements				Spectre global	C-O/C-F car sat./C-F	pic O1	Remarques
1	commercial						9.3%		
2	commercial + F ₂				N		9.3%	N	O adhérent
3	EtOS-9 sur quartz	N					7.8%		pas de C-O
4	EtOS-9 HF 1	N	N		20, int. 7	45.0%		N	beaucoup de C-O
5	EtOS-9 HF 2	N	N		int. 6.5	11.9%		N	+ non chargé
6	EtOS-9 HF F ₂	N	N	N	int. 4.1	9.7%		N	16.5% non chargé
7	EtOS-12 HF	N	N	N		16.3%		N	un petit peu d'O
8	EtOS-12 HF F ₂	N	N	N	N		9.5%	N	bcp. O ads. (2 pics)
9	MR HF	N		N		12.4%		N	C-O en plus
10	4 couches + F ₂ 1	N		N	int. 9.5	9.7%			très peu de C-O
11	4 couches + F ₂ 2	N		N		10.7%			pas de C-O
12	Al 1200 sur quartz	N			D, int. 1.3	C-O > C-F		N	

Tableau 4: Effet de la passivation au fluor, données de l'analyse ESCA

Cette analyse nous a permis de mettre en évidence une diminution de l'oxydation par la fluoration (voir tableau 4). En effet, on remarque que tous les films traités à l'HF sans fluoration ultérieure contiennent une forte proportion de C-O. Les films non-traités à l'HF ou traités à l'HF et passivés au fluor ne contiennent pas une proportion notoire de groupes C-O. Nous ne pourrions pas détecter une faible proportion de groupes C-O car le pic est caché dans le bruit de fond pour l'oxygène et dans le pic satellite du C-F (lié au fait que la source n'est pas monochromatique) pour le carbone.

R.2.4.4 Conclusions

Nous avons pu déterminer les propriétés générales et communes à tous les revêtements de téflon mais nous ne pouvons donc distinguer les revêtements les uns des autres du point de vue de leur qualité par rapport à l'hydrogène atomique seulement à partir d'une analyse physico-chimique.

Sans détruire le revêtement, nous pourrions uniquement le peser et faire le test de la goutte. Nous pouvons également analyser la dispersion de téflon au préalable (pH, aspect). Ce sont des tests indicatifs qui permettent de montrer si la téflonisation s'est effectuée sans problème mais qui ne garantissent pas que le revêtement soit bon.

R.3 Résultats dans le maser et mise en place d'une procédure

R.3.1 Introduction

Avant le début de cette étude, la mesure du facteur de qualité variait selon les revêtements. Le facteur extrapolé est inférieur à $3e9$ (voir figure 8). Nous verrons par la suite que nous avons obtenu de meilleurs facteurs de qualité extrapolés et, d'autre part, que nous avons pu mieux comprendre ce qui pouvait être lié à un bon ou à un mauvais revêtement.

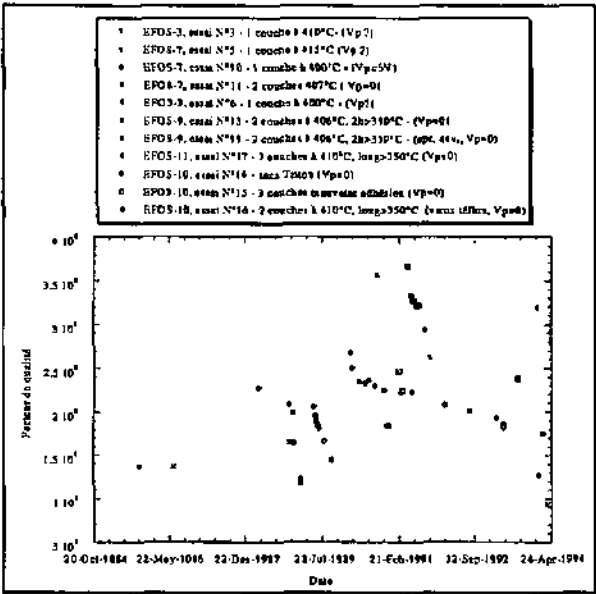


Figure 8: Facteur de qualité des masers avant le début de cette étude

R.3.2 Fluoration

La passivation au fluor apporte en général une amélioration du revêtement (voir figure 9). Cependant, il faut vérifier que le système soit complètement étanche lors de l'opération et appliquer une légère surpression de mélange au fluor pour éviter l'entrée d'air qui amène d'autres réaction dégradant les performances. Dans le cas de la cavité du maser spatial, le système est étanche et les résultats sont très positifs. Nous avons remarqué qu'une deuxième fluoration dans de meilleures conditions d'étanchéité et surpression avec faible flux de fluor peut apporter une amélioration.

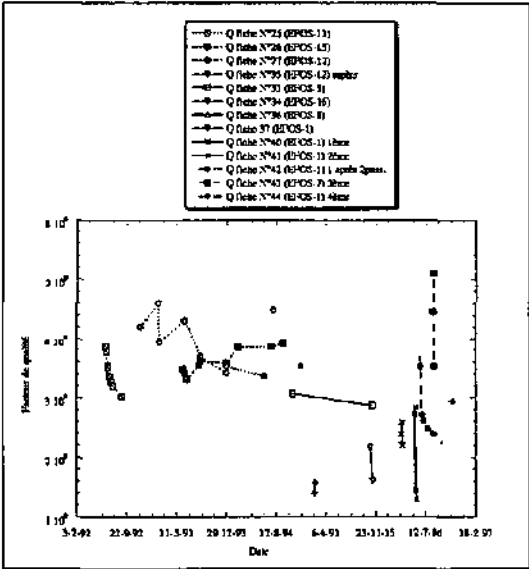


Figure 9: Facteur de qualité de revêtements passivés au fluor

R.3.3 Téflonisation sous air et vide

Comme nous l'avons écrit à propos des analyses thermiques du téflon (voir point R.2.2), nous avons utilisé une procédure tirant profit à la fois des avantages du recuit sous air et du recuit sous vide. Nous avons obtenu de très bons résultats avec cette procédure. Le facteur de qualité initial est supérieur à $3e9$. Nous n'avons pas continué les recherches en ce sens car nous ne pouvons pas mettre une cavité en titane (pour le maser spatial) sous air à haute température.

R.3.4 Radiations

Nous avons fait un traitement aux radiations de protons sur le polymère. Ce traitement avait pour but de mettre en évidence la dégradation du téflon qu'il pourrait y avoir sous l'effet des radiations spatiales sur un maser placé dans un satellite.

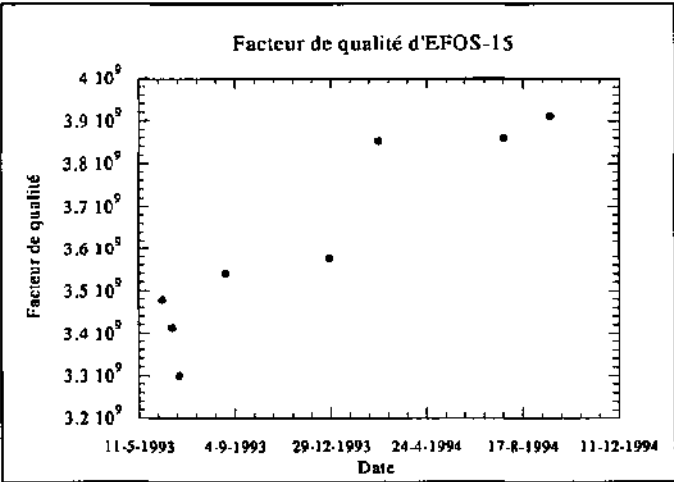


Figure 10: Effet de l'irradiation de protons sur le polymère (après la troisième mesure)

Contrairement à ce que l'on attendait, l'irradiation a eu comme effet d'améliorer le téflon (voir figure 10). Cette amélioration du facteur de qualité correspond probablement à la formation de pontages dans le polymère grâce à la migration préférentielle des radicaux sur les carbones tertiaires du polymère.

R.3.5 Nombre de couches

En général, plus le nombre de couches est élevé, meilleur est le résultat. Sur le graphique (voir figure 11), on a repris le facteur de qualité extrapolé des meilleurs revêtements 2 couches (en blanc) et 3 couches (en noir). Les revêtements quatre couches n'ont pu être mesurés à cause de la faible adhésion sur le quartz.

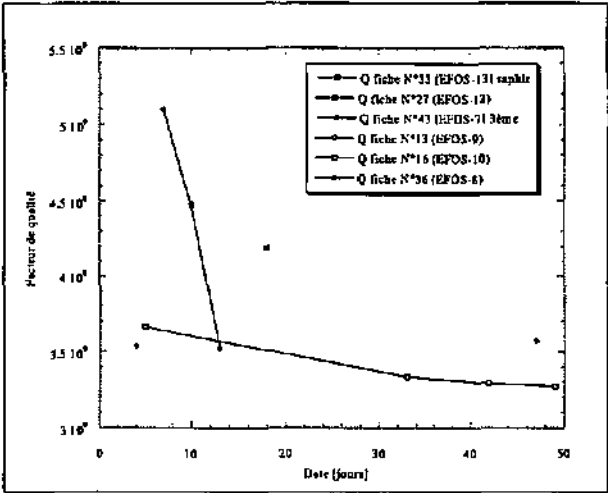


Figure 11: Facteur de qualité de revêtements 2 ou 3 couches

R.3.6 Effet de la concentration en radicaux et fonctions chimiques

Nous avons comparé l'effet de la concentration en radicaux et de la concentration en fonctions chimiques diverses sur le revêtement (voir tableau 5). La présence de radicaux ne semble pas détériorer le revêtement tandis que la concentration en fonctions chimiques influence directement le facteur de qualité. Nous pouvons penser que les radicaux pourront former des pontages dans le polymère, ce qui améliorera sa qualité finale (diminution du vieillissement) plutôt que de le dégrader. D'autre part, il faut distinguer entre les radicaux ou fonctions chimiques présents dans la masse ou à la surface du revêtement. L'effet sur le facteur de qualité sera différent.

Traitement appliqué	Radicaux	Fonctions chimiques	Facteur de qualité
Augmentation de la température de recuit	↗	↘	↗
Diminution temp. recuit	↘	↗	↘
Irradiation	↗		↗
Fluoruration		↘	↗
Fluoruration au fluide stagnant		↗	↘
téflon AF		↗	↘

Tableau 5: Effet de la concentration en radicaux et fonctions chimiques

R.3.7 Conclusion

L'effet de la fluoration, la téflonisation sous air et vide et la dispersion utilisée ont pu être mises en évidence par analyses. Elles seront confirmées par la mesure du facteur de qualité. Pour d'autres changements de la procédure tels que les radiations, le nombre de couches et les conditions de recuit, le résultat ne peut être mesuré que par le facteur de qualité.

Les meilleures conditions de téflonisations sont obtenues lorsque l'expérience est faite sous air et vide, en téflonisant trois fois le ballon de stockage, avec une passivation au fluor et un traitement aux radiations ultérieur.

R.4 Propriétés du téflon vis-à-vis de l'hydrogène atomique

R.4.1 Introduction

Grâce aux mesures effectuées sur le maser, nous avons pu mettre en évidence certains comportements de l'hydrogène atomique sur le téflon, en particulier, la cinétique de recombinaison, le vieillissement du revêtement et le lien entre déplacement de fréquence et relaxation sur le téflon. C'est ce que nous reprendrons ci-dessous.

R.4.2 Différents types de relaxation

Le facteur de qualité du maser est inversement proportionnel à la largeur de raie du signal atomique qui est directement lié au taux de relaxation γ_2 . Ce taux de relaxation dépend de plusieurs paramètres (voir formule 2): dimensions du ballon de stockage et du collimateur qui limitent la sortie des atomes (γ_w), inhomogénéités magnétiques (γ_m), interaction des atomes d'hydrogène entre eux ($\gamma_{s.e.}$) ainsi que interaction des atomes d'hydrogène sur la paroi (γ_b). Par la suite, nous avons mesuré qu'il y a une contribution à γ_b qui s'ajoute. Cette contribution ne dépend pas de la géométrie du ballon mais bien de la relaxation sur la paroi. Elle est due à la recombinaison des atomes d'hydrogène sur le revêtement, recombinaison formant des molécules d'hydrogène qui ne contribueront plus au taux de relaxation. Elle entraîne donc une diminution de la densité des atomes d'hydrogène dans le ballon. Elle peut être indépendante ou dépendante de la densité d'hydrogène (voir formule 3).

$$\gamma_2 = \gamma_{2_w} + \gamma_{2_{s.e.}} + \gamma_b + \gamma_{2_m}$$

Formule 2

$$\gamma_2 = \gamma_{2_w} + \gamma_{2_{s.e.}} + \gamma_b + \gamma_{recomb} + \gamma_{recombH} + \gamma_{2_m}$$

Formule 3

Sur la figure 12, on constate que, lors du vieillissement du revêtement d'EFOS-13, le taux de relaxation sur le revêtement augmente au cours du temps et, de la même façon, le taux de relaxation dû au spin exchange pour une certaine valeur de pression en hydrogène diminue. L'augmentation du taux de relaxation sur la paroi est donc liée à une diminution de la densité d'hydrogène dans le ballon, et donc à une augmentation de γ_b . Considérant alors que γ_b peut varier, on mesure alors que γ_{recomb} augmente jusqu'à une valeur stable (de 20 à 40%) du γ_w total.

Une autre caractéristique de l'augmentation de γ_b , liée à une diminution de la densité d'hydrogène atomique dans le ballon est la diminution du facteur de mérite q . Le facteur de mérite q est une caractéristique du maser liée à son efficacité. Plus q est faible plus la puissance du signal augmentera linéairement avec le flux d'atomes d'hydrogène dans le ballon. Dans le cas contraire, pour une valeur élevée de q , si on augmente trop le flux, la puissance du signal diminue car l'échange de spin entre atomes est trop important (voir figure 13). Dans le cas d'un bon revêtement, on peut s'attendre à ce que q soit faible. Or, dans certains cas, alors que le revêtement vieillit au cours du temps, le facteur de qualité diminue mais on constate que le facteur de mérite diminue également. Cela peut être expliqué par le fait que γ_b augmente plus rapidement que le taux de relaxation total. Dans le cas de l'essai numéro 49 par exemple (voir figure 14), on constate une forte diminution du facteur de qualité lié à une irradiation du revêtement suivie d'une exposition à l'hydrogène atomique et d'une passivation au fluor. Cette dégradation du revêtement permettra d'obtenir une puissance de signal plus élevée que si nous avions un revêtement normal.

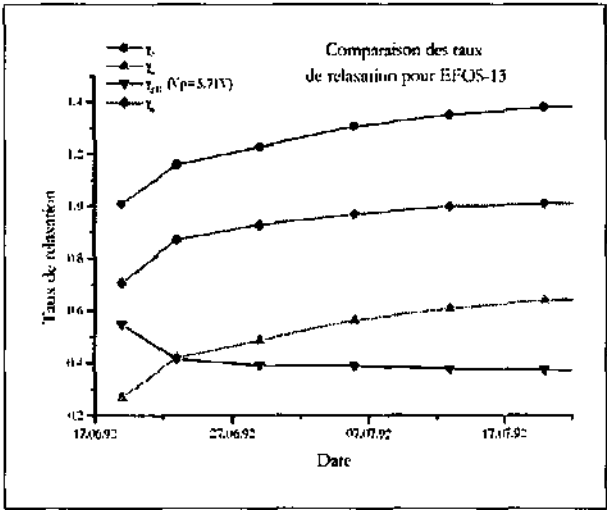


Figure 12: Evolution des taux de relaxation dans EFOS-13 au cours du temps

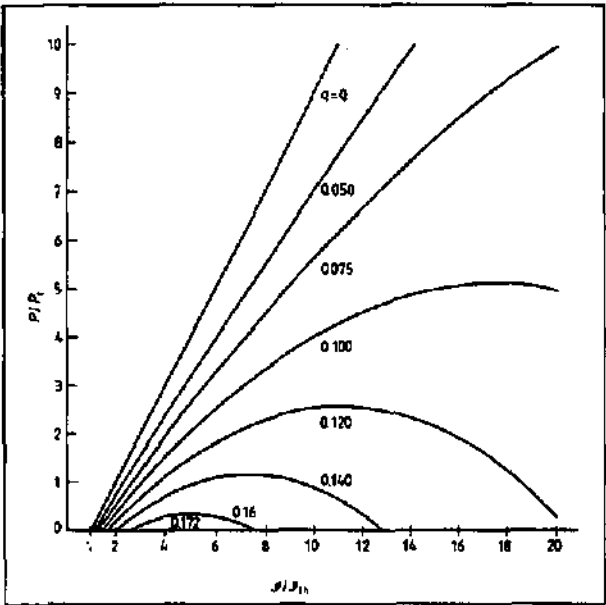


Figure 13: Facteur de mérite q

$$q = \frac{\overline{\sigma}_{ex} \overline{v}_r \hbar T_b}{2 \mu_0 \mu_B^2 T_r \eta' Q_c} \frac{1}{\mathcal{F}} \frac{\mathcal{F}_i}{\mathcal{F}}$$

Formule 4

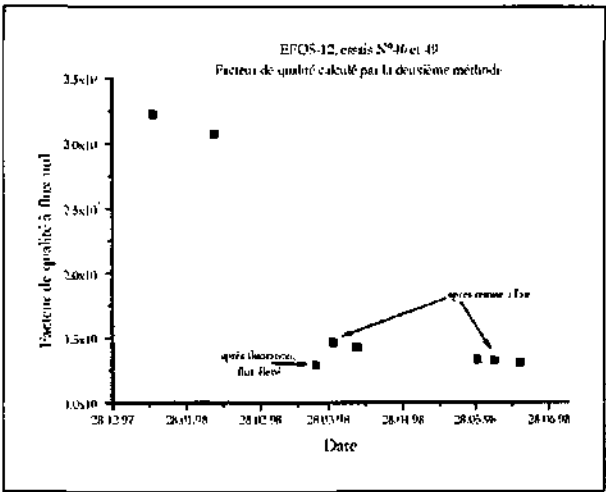


Figure 14: Revêtement détérioré par passivation ultérieure au fluor

Avec ce revêtement, on remarque donc une forte augmentation du taux de recombinaison correspondant à une diminution de la densité d'hydrogène dans le ballon.

On ne peut toutefois pas améliorer la stabilité de cette manière. En effet, comme le taux de relaxation est très élevé, l'instabilité sera toujours plus importante (voir figure 15).

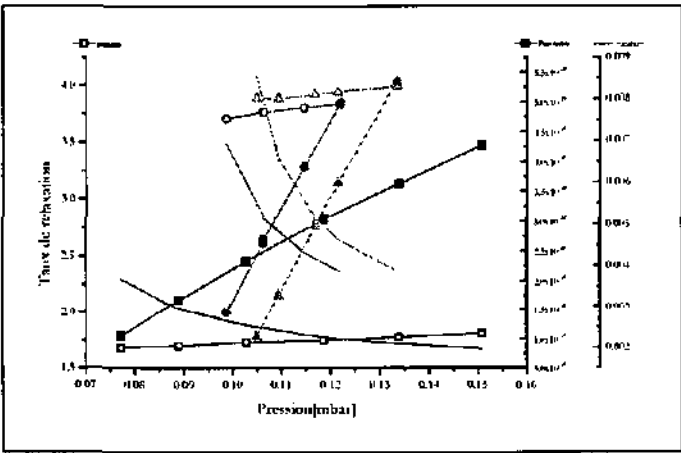
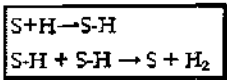


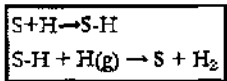
Figure 15: Puissance, relaxation et instabilité de fréquence (en noir: avant traitement)

Comme cette recombinaison sur la paroi correspond à une augmentation de γ_w indépendante du flux, on pourra supposer que l'on a une cinétique de recombinaison selon le mécanisme d'Hinshelwood en considérant que la deuxième étape limite la vitesse de la réaction. Cette cinétique dépend du substrat et non pas de la densité d'atomes d'hydrogène dans le ballon (voir formule 5).



Formule 5

Nous n'avons pas pu mettre en évidence une cinétique de deuxième ordre correspondant au mécanisme de Rideal. Pour cela, il aurait fallu considérer d'autres équations du maser tenant compte d'une variation de γ_b avec la densité d'hydrogène (voir formule 6).



Formule 6

R.4.3 Vieillissement du revêtement

Nous avons étudié les variations au cours du temps du facteur de qualité extrapolé à flux nul pour différents revêtements. Nous avons pu mettre en évidence quatre "phénomènes" différents (voir tableau 6).

Phénomène	Intensité	Effet	Durée	Remarque
0	élevée	diminution de la puissance du signal	quelques heures	lors de la mise sous vide
1	élevée	diminution du facteur de qualité	quelques semaines	temps d'obtenir un bon vide
2	faible	diminution lente du facteur de qualité	plusieurs années	migration d'impuretés
3	faible	stabilisation du facteur de qualité	plusieurs années	migration terminée à cette conc. d'H ₂

Tableau 6: Liste des différents phénomènes de vieillissement observés

Ph. 0: Par le passé, on a pu constater une diminution de la puissance du signal du maser durant les premières heures d'utilisation. Le vide est encore en train de se faire.

Ph. 1: Diminution exponentielle du facteur de qualité durant les premières semaines d'utilisation. Cette diminution correspond à une amélioration ultérieure du vide sur plusieurs semaines. Si on remet le maser à l'air, le facteur de qualité remonte à sa valeur initiale.

Ces deux premiers phénomènes mettent en évidence le fait que le facteur de qualité est meilleur si des molécules d'air (azote ou oxygène) sont adsorbées sur la surface. Ces molécules adsorbées rendent la surface encore plus inerte. Elles peuvent par exemple se fixer sur les sites actifs.

Ph. 2: Migration à cause d'attractions polaires. En plus de cette diminution exponentielle, on voit par la suite une diminution qui semble linéaire et qui correspond à la migration de groupes fonctionnels vers la surface du film. Cette diminution est mise en évidence par défaut sur le revêtement irradié où le polymère est figé par la formation d'un réseau. On ne voit pas de diminution du facteur de qualité.

Ph. 3: Fin de migration. Le téflon ne bouge plus. Il faudrait augmenter le flux d'hydrogène pour reprendre la migration. Si on stoppe le flux d'hydrogène, le facteur de qualité s'améliore. Il y a probablement un équilibre qui a lieu entre la densité d'atomes d'hydrogène dans le ballon et la concentration de groupes en surface. Si cette densité diminue ou s'annule, les groupes fonctionnels rentrent à nouveau dans la masse de téflon et on constate alors une amélioration du facteur de qualité. Les radicaux peuvent aussi se recombinaer en surface.

R.4.4 Relaxation et déplacement de fréquence

La diminution du facteur de qualité est donc beaucoup plus importante au début de l'utilisation du maser qu'après. Nous avons pu mesurer le déplacement de fréquence d'un maser qui avait peu de jours d'utilisation par rapport à un autre maser à hydrogène dont le facteur de qualité variait peu au cours du temps (utilisation prolongée sous hydrogène atomique).

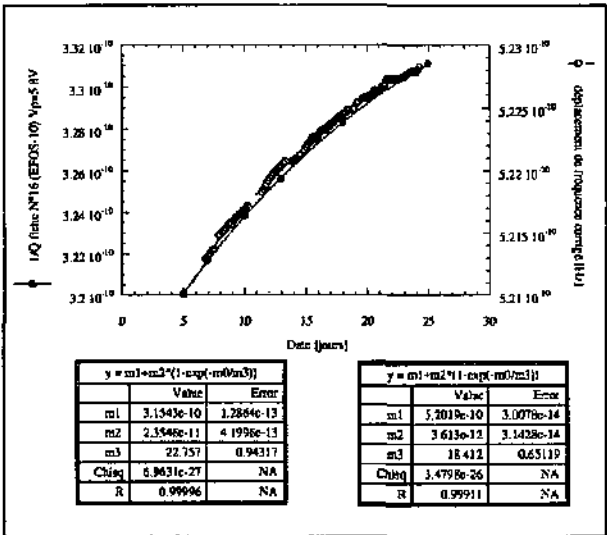


Figure 16: Relaxation et déplacement de fréquence au cours du temps

On remarque une variation du déplacement de fréquence au cours du temps qui a la même constante de temps que la diminution du facteur de qualité sur la même période (voir figure 16). On peut donc penser que la vitesse de dégradation du téflon est liée à la variation du taux de relaxation et aussi à la variation de wall shift.

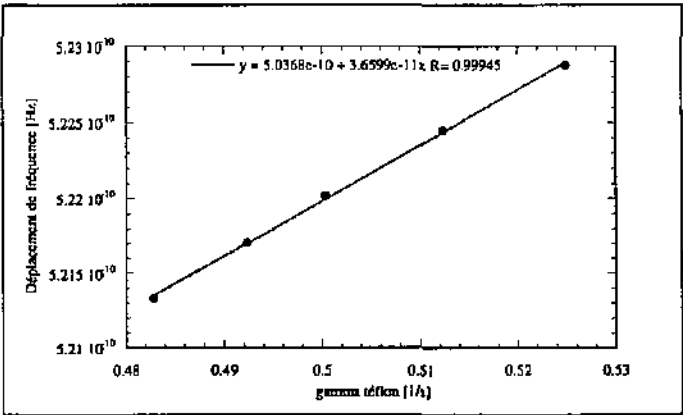


Figure 17: Lien entre relaxation et déplacement de fréquence

Si on mesurait la fréquence du maser par rapport à un étalon de fréquence, on pourrait extrapoler que vaut le déplacement de fréquence pour une valeur nulle de taux de relaxation dû au téflon (voir figure 17). Cela permettrait d'enlever ce paramètre qui n'a jamais pu être évalué correctement par le passé. Cette mesure de fréquence serait faite avec un seul revêtement de téflon, ce qui limiterait les erreurs.

R.5 Apport de points originaux et conclusion

Dans ce travail, nous avons pu mieux analyser le revêtement du ballon de stockage du maser à hydrogène que par le passé. On ne peut cependant pas les distinguer entre eux alors qu'ils donnent des résultats différents dans le maser. Une procédure de téflonisation a été mise en place et vérifiée par analyse et mesure dans le maser à hydrogène. Nous avons pu également mieux comprendre l'interaction hydrogène / téflon; la recombinaison sur la paroi, le lien entre relaxation et déplacement de fréquence et le vieillissement du revêtement sous l'effet de l'hydrogène atomique.

Dans le futur, nous pourrions mesurer la fréquence exacte du maser, γ_{recombH} et améliorer la technique de téflonisation.

Cette étude de l'interaction de l'hydrogène atomique et du téflon est malheureusement incomplète par le fait que ce revêtement est trop mal défini. Il est cependant techniquement indispensable. Pour étudier l'interaction de l'hydrogène atomique sur une paroi, il faudrait utiliser une substance mieux définie et plus simple.

Université de Neuchâtel – Faculté des Sciences

Le téflon dans le ballon de stockage du maser à hydrogène

Thèse présentée à la Faculté des Sciences
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences par

Claire Couplet
Chimiste - UCL (Belgique)

Observatoire Cantonal de Neuchâtel

Acceptée par le jury :

Prof. G. Busca, rapporteur
Prof. J.L. Vuilleumier, corapporteur
Prof. E. Schumacher, corapporteur
Dr. L.-G. Bernier, corapporteur

Neuchâtel, 1998

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Le téflon dans le ballon de stockage du maser à
hydrogène**

de Mme Claire Couplet

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

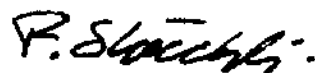
La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. G. Busca (directeur de thèse), L.G. Bernier,
J.-L. Vuilleumier et E. Schumacher (Bremgarten)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 30 octobre 1998

Le doyen:



F. Stoeckli

*Quand (...) je connaîtrais tous les
mystères et toute la science, (...) si je
n'ai pas la charité, je ne suis rien.*

1Co 13,2

ABSTRACT

The performances of the hydrogen maser are limited by the surface properties of the atomic storage bulb coating made of teflon FEP120. This work presents the detailed analysis of the teflon coating (thermal, physical and chemical properties) in function of the coating procedure used and compares the results between different types of coatings of the hydrogen maser. The atomic hydrogen / coating interaction and the ageing of the teflon are also better understood with the measurements on the maser.

RESUME ET RESULTATS IMPORTANTS

R.1 Introduction

R.1.1 Plan

Dans ce résumé, après une brève explication de la raison d'être de cette recherche, nous développerons ses différentes lignes:

- Propriétés physico-chimiques du téflon (propriétés thermiques, chimiques et physiques sur le téflon) qui nous ont permis de caractériser le revêtement en général.
- Résultats dans le maser et mise en place d'une procédure (la mesure dans le maser nous fournira plus de renseignements concernant la qualité du revêtement par rapport à l'hydrogène atomique que les analyses physico-chimiques).
- Propriétés du téflon vis-à-vis de l'hydrogène atomique (relaxation, vieillissement, lien entre relaxation et déplacement de fréquence) : A partir des mesures faites sur le maser, nous avons pu déterminer certains comportements de l'hydrogène atomique vis-à-vis du revêtement de téflon. Il faudra distinguer les performances initiales, liées à la qualité du revêtement après téflonisation de l'évolution du revêtement au cours du temps.

Nous avons donc fait une recherche pluridisciplinaire pour tenir compte de tous les éléments importants pouvant avoir une influence sur les performances du maser à hydrogène.

R.1.2 La stabilité du maser à hydrogène

Le maser à hydrogène est une horloge atomique dans laquelle on mesure la fréquence d'oscillation des atomes d'hydrogène. Une caractéristique essentielle du maser, c'est sa stabilité (voir figure 1). On peut l'améliorer en augmentant le facteur de qualité (voir formule 1). Pour augmenter le facteur de qualité, il faut améliorer le revêtement du ballon de stockage. En effet, le facteur de qualité du maser dépend directement des collisions des atomes d'hydrogène sur le revêtement du ballon de stockage. Il faudra donc, d'une part, mieux connaître l'interaction entre l'hydrogène et le téflon et, d'autre part, la qualité du revêtement.

La stabilité du maser dépend aussi de la puissance du signal liée au flux d'atomes d'hydrogène et aux différents taux de relaxation (voir formule 1).

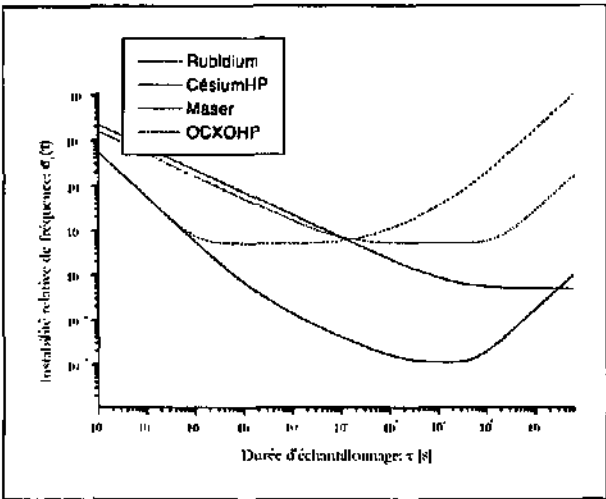


Figure 1: Stabilité comparée des horloges

$$\sigma_y(\tau) = \frac{1}{Q_{at}} \left(\frac{kT}{2P_{at}} \right)^{1/2} \tau^{-1/2}$$

Formule 1

R.1.3 Fonctionnement du maser à hydrogène

Dans le maser (voir figure 2), les molécules d'hydrogène sont dissociées en atomes dans le dissociateur (appelé aussi source d'hydrogène atomique). Puis, les atomes passent à travers un sélecteur d'état qui sélectionne les atomes se trouvant dans le bon état quantique. Les atomes arrivent alors dans le ballon de stockage. C'est là qu'ils seront interrogés. Le temps d'interrogation des atomes dépend de plusieurs facteurs: dimensions du ballon et de son collimateur, densité d'atomes dans le ballon, magnétisme et interaction des atomes d'hydrogène sur la paroi. C'est tout spécialement l'interaction de l'hydrogène atomique sur la paroi que nous avons étudié dans ce travail.

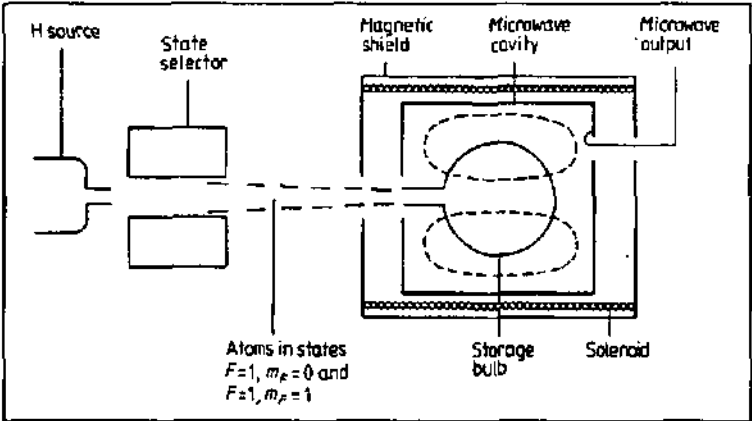


Figure 2: Schéma du maser à hydrogène

R.1.4 Téflonisation du ballon de stockage

Le revêtement du ballon de stockage est réalisé à partir d'une dispersion de FEP, copolymère de tétrafluoroéthylène et hexafluoropropylène, appliquée dans le ballon de stockage. Cette dispersion est le produit d'une polymérisation en émulsion. En plus du polymère, elle contient donc également de l'eau, agents mouillants, stabilisateurs de la dispersion tels que l'ammoniac et résidus d'initiateur. La dispersion est séchée sous vide. On recuit alors le revêtement sous air et sous vide ou sous vide uniquement.

Après recuit, on peut ajouter une deuxième et même une troisième couche de téflon. Pour assurer l'adhésion de la dispersion sur le film sous-jacent, on ajoute du Fluorad, type de savon déjà présent dans la dispersion, pour augmenter sa mouillabilité.

Nous avons aussi étudié l'effet de différents traitements ultérieurs tels que l'irradiation aux protons et la passivation au fluor.

Le facteur de qualité du revêtement dépendra d'une part des impuretés présentes dans le revêtement et des groupes terminaux du FEP qui ne seraient pas perfluorés et, d'autre part, de l'état de surface du revêtement. De Dupont de Nemours, nous avons eu une liste des groupes terminaux possibles (voir tableau 1).

Groupe terminal	Formule
perfluoré	-CF ₃
fluorure d'acide	-COF
acide, monomère	-COOH
acide, dimère	-COOH
vinyle	-CF=CF ₂
amide	-CONH ₂
hydrure	-CF ₂ H

Tableau 1: Groupes terminaux du FEP

Notre étude a donc consisté à améliorer le revêtement en modifiant la composition physico-chimique de sa surface. Les analyses ainsi que les mesures réalisées dans le maser à hydrogène ont permis d'évaluer ces changements.

De plus, notre étude n'aurait pas été complète si elle n'avait pas porté aussi sur l'interaction de l'hydrogène atomique avec le téflon, mettant en évidence la recombinaison des atomes sur le revêtement selon une cinétique d'ordre 0 par rapport à la densité d'hydrogène atomique. Nous avons également repris le vieillissement du téflon sous l'effet de l'hydrogène atomique et le lien entre relaxation et déplacement de fréquence.

R.2 Analyse et propriétés physico-chimiques du téflon

R.2.1 Introduction

Sous ce point, nous reprendrons les différentes analyses effectuées qui nous ont permis de caractériser le téflon. Nous avons pu mettre en évidence les propriétés physico-chimiques des revêtements des ballons de stockages sans pouvoir toutefois les distinguer les uns des autres. Nous avons pu aussi mettre en évidence l'effet de certains traitements du polymère.

R.2.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du téflon sont intéressantes à étudier car le traitement thermique déterminera la composition du revêtement final, c'est à dire sa pureté chimique, ainsi que son état de surface. Il nous permettra d'observer l'élimination des agents mouillants.

L'analyse thermogravimétrique est une mesure de la variation du poids de l'échantillon lors du chauffage (TG) et dégagement ou absorption d'énergie liés aux réactions chimiques de combustion ou autres qu'il peut y avoir (ATD). Elle nous a permis de mesurer à quelle température le téflon se dégrade sous air et sous vide. Elle a été très intéressante et riche d'éléments nouveaux.

Sous air (voir figure 3), l'échantillon perd du poids à des températures bien définies (157 et 188°C) correspondant à une combustion progressive des agents mouillants. Le téflon lui-même brûle au-delà de 386°C.

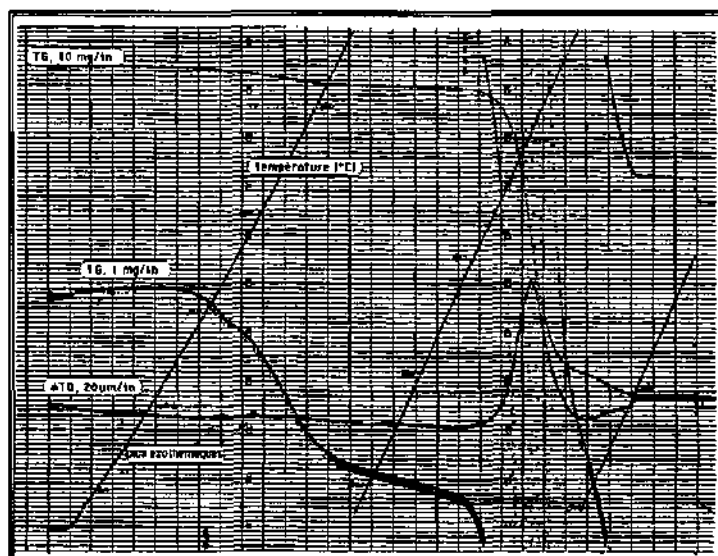


Figure 3: Dégradation sous air de la dispersion de FEP séchée

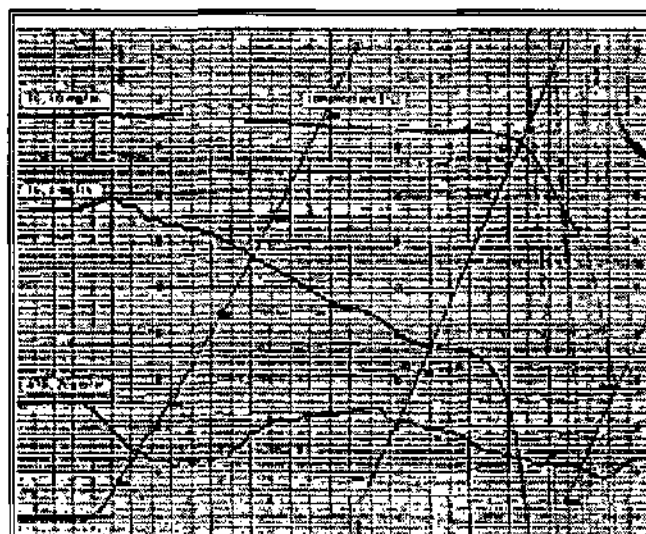


Figure 4: Dégradation sous vide de la dispersion de FEP séchée

Sous vide, l'échantillon perd du poids régulièrement. L'ATD montre une absorption d'énergie mal définie (correspondant à une évaporation). On remarque également un palier vers 350°C et un début de dégradation du téflon lui-même vers 410°C.

Pour détruire les agents mouillants, on peut penser qu'il est donc préférable de recuire le téflon sous air mais, pour lisser le revêtement il vaut mieux aller à plus haute température sous vide car la viscosité du FEP est alors moins grande. Une de nos procédures de téflonisation a consisté justement à allier l'avantage du recuit sous air et du recuit sous vide. Un premier recuit de chaque couche sous air servait à brûler les agents mouillants alors qu'un recuit final à plus haute température sous vide permettait de lisser le revêtement.

Nous avons aussi enregistré la pression dans le four lors du recuit du revêtement (voir figure 5). Les températures d'augmentation de pression correspondent aux dégazages de molécules ou d'agents mouillants dégradés. En particulier, nous avons mis en évidence que le Fluorad, agent mouillant ajouté pour les couches ultérieures, est éliminé vers 70°C, ce qui nous permet de penser qu'il ne dégrade pas le revêtement final.

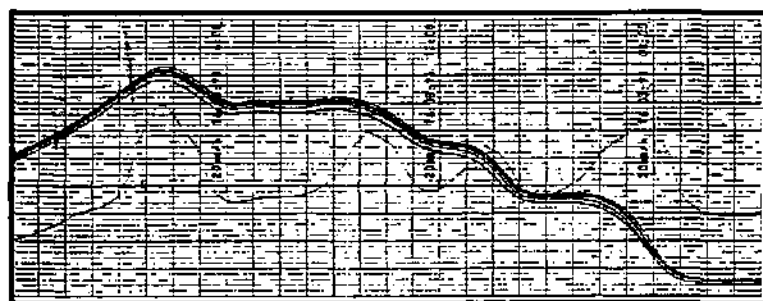


Figure 5: Enregistrement de recuit du revêtement

R.2.3 Propriétés physiques

Nous avons pu mettre en évidence trois niveaux de structure du téflon, le premier de 40µm, le deuxième de quelques microns et le troisième de l'ordre de 100nm, taille correspondant aux grains de téflon de la dispersion initiale. Par contre, nous n'avons pas pu mesurer la surface effective du revêtement. En effet, la rugosité de la surface ne permet pas d'obtenir une bonne résolution en AFM à l'échelle du nanomètre.

Nous ne pouvons donc pas distinguer la surface réelle d'un revêtement par rapport à un autre.

R.2.4 Propriétés chimiques

R.2.4.1 Introduction

Une des difficultés de détection des groupes terminaux d'un polymère par analyse chimique est due au fait que la proportion de groupes terminaux dans la masse est très faible, de l'ordre de 1 pour 1000 ou pour 10'000. En surface, cette proportion est plus élevée (de l'ordre de 1 pour 140) mais, d'autre part, les analyses de surface sont moins sensibles et demanderaient au moins quelques pour cents de la fonction chimique à détecter. Nous n'avons pas pu utiliser de techniques telles que l'infrarouge ou la RMN de surface pour analyser les groupes terminaux du téflon.

R.2.4.2 Analyse infrarouge par transmission

L'analyse infrarouge par transmission est l'analyse qui nous a fourni le plus d'indications même si nous étions aux limites de l'instrument. Il a fallu travailler par soustraction de spectres pour mettre en évidence les groupes terminaux.

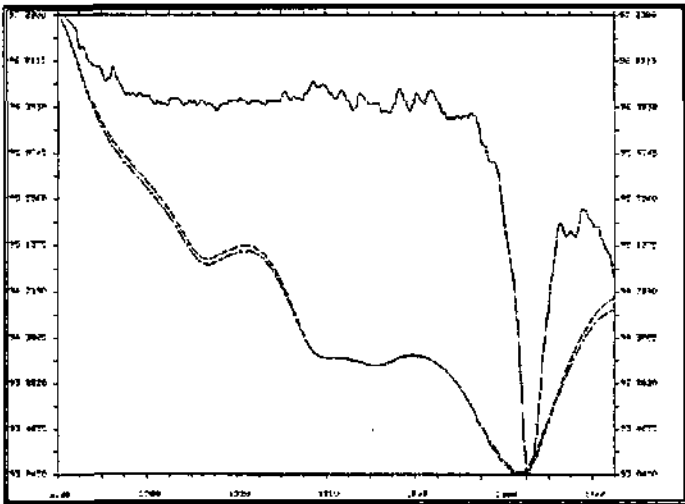


Figure 6: Analyse infrarouge, détection du groupe vinyle (2.69%)

Sur ce spectre, on peut voir le groupe vinyle. Pour cela, on soustrait un film avec groupes terminaux perfluorés d'un film standard.

Sur le tableau 2, nous avons repris les résultats de l'analyse infrarouge pour différents films de téflon.

Type d'échantillon		Fréquences d'absorption en cm⁻¹ en IR					
Facteur de pondération	épaisseur (mm)	-C(=O)NH₂	-COOH dimère	-C≡C-Cl₂	-COOH monomère	-COF	-CF₂H
46 : FEP 120 film commercial - FEP perfluoré							
1.15	310/330	0.2%	--	2.69%	--	--	0.6%
55 : FEP 120 film commercial - FEP perfluoré (comme N°46)							
0.3	550/330	--	--	0.55%	--	--	0.26%
43 : 120 traité à 405°C, sous vide - FEP perfluoré							
1	320/330	--	--	0.05%	--	0.26%	0.3%
42 : FEP 120 sec, traité 34h à 300°C, sous air - FEP perfluoré							
0.46	170/330	--	--	0.7%	--	--	0.45%
45 : FEP 120 traité 24h à 300°C, sous air - FEP perfluoré							
0.75	280/330	0.14%	--	1.4%	--	0.17%	0.53%
41 : FEP 120 sec sans treuil, traité 34h à 300°C, sous air - FEP perfluoré							
0.75	270/330	--	--	0.7%	0.02%	0.2%	0.3%
44 : FEP 120 sans treuil, traité 24h à 300°C, sous air - FEP perfluoré							
0.77	330/330	0.2%	--	1.1%	0.04%	0.3%	0.3%

Tableau 2: Détection des groupes terminaux par infrarouge

Données de l'expérience	vinyle (%)	hydruure (%)
51 : FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (1h30, TNS)	--	0.05
53 : FEP comm. - FEP comm. traité au fluor (1h30, TNS) (comme N°51)	--	0.19
52 : FEP recuit sous air et vide - idem traité au fluor (1h30, TNS)	--	0.06
54 : FEP recuit sous air et vide - idem traité au fluor (1h30, TNS) (comme N°52)	--	--
49 : FEP 120 traité 24h à 300°C, sous air - idem traité au fluor (1h30, TNS)	0.6	--
56 : FEP commercial traité au fluor (1h30, TNS) - FEP perfluoré	1.44	0.04
57 : FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (50', 400°C)	--	0.23
58 : FEP comm. - FEP comm. traité au fluor (50', 100°C) (comme N°57)	0.75	0.38
59 : soustraction de deux spectres d'un même film (FEP comm. passivé)	--	--
60 : FEP comm. passivé (1h30, TNS) - FEP comm. passivé (1h, 100°C)	0.18	0.28

Tableau 3: Effet de la passivation au fluor sur les groupes vinyle et hydruure

Sur le tableau 2, nous avons indiqué le pourcentage de différence de transmission du signal pour certains groupes terminaux. Les groupes les plus visibles sont le groupe vinyle et le groupe hydrure. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de groupes acides.

Grâce à l'analyse infrarouge, nous avons pu caractériser l'effet d'une passivation au fluor sur les groupes terminaux du revêtement : diminution des groupes vinyles et des groupes hydrures (voir tableau 3). On remarque que l'effet est plus prononcé pour une passivation à 100°C qu'à température ambiante : Le groupe vinyle sera éliminé uniquement à plus haute température et le groupe hydrure, déjà partiellement éliminé à température ambiante, le sera encore mieux à plus haute température.

R.2.4.3 Analyse ESCA

Pour détacher le film de FEP de son support, nous avons traité le film avec un mélange HF + HNO₃. Les films détachés de cette manière sont oxydés, le FEP étant plus réactionnel que le PTFE. Sur les spectres, on voit l'oxydation du FEP: carbone lié à l'oxygène (295eV) et oxygène vers 550eV.

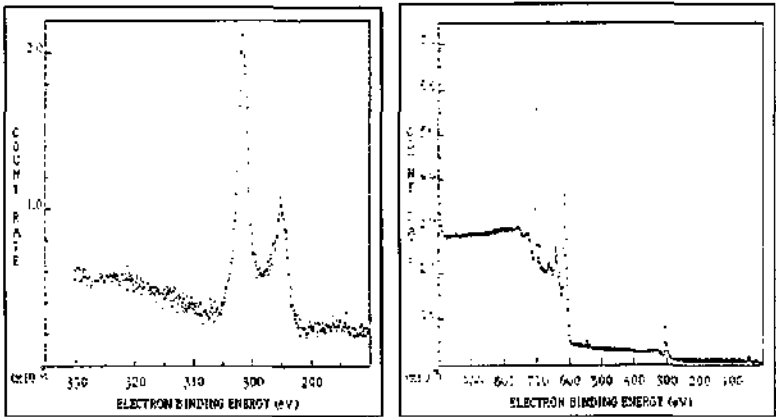


Figure 7: Mise en évidence des groupes oxydés par analyse ESCA

N°	Type de revêtement	Traitement				Spectre global	C/O/C-F ou sat./C-F	pic O _{1s}	Remarques
		air	ode	HF	F ₂				
1	commercial						9,5%		
2	commercial + F ₂				X		9,3%	N	Oxidant
3	HFOS-9 sur quartz	N					7,8%		pas de C-O
4	HFOS-9 HF 1	N	X			O ₂ inc. 7	43,0%	N	brûlure de C-O
5	HFOS-9 HF 2	N	X			inc. 6,5	11,9%	N	+ rechargé
6	HFOS-9 HF F ₂	N	X	X		inc. 4,1	9,7%	N	16,5% au chargé
7	HFOS-12 HF	N	X	X			16,3%	N	un peu peu d'O
8	HFOS-12 HF F ₂	N	X	X	X		9,3%	N	bep. O ads. (2 pics)
9	AIR HF	N		X			17,4%	N	C-O en plus
10	4 couches + F ₂ 1	N		X		inc. 9,5	9,7%		très peu de C-O
11	4 couches + F ₂ 2	N		X			10,7%		pas de C-O
12	AP 1200 sur quartz	N				D; inc. 1,3	C-O > C-F	N	

Tableau 4: Effet de la passivation au fluor, données de l'analyse ESCA

Cette analyse nous a permis de mettre en évidence une diminution de l'oxydation par la fluoration (voir tableau 4). En effet, on remarque que tous les films traités à l'HF sans fluoration ultérieure contiennent une forte proportion de C-O. Les films non-traités à l'HF ou traités à l'HF et passivés au fluor ne contiennent pas une proportion notable de groupes C-O. Nous ne pourrions pas détecter une faible proportion de groupes C-O car le pic est caché dans le bruit de fond pour l'oxygène et dans le pic satellite du C-F (lié au fait que la source n'est pas monochromatique) pour le carbone.

R.2.4.4 Conclusions

Nous avons pu déterminer les propriétés générales et communes à tous les revêtements de téflon mais nous ne pouvons donc distinguer les revêtements les uns des autres du point de vue de leur qualité par rapport à l'hydrogène atomique seulement à partir d'une analyse physico-chimique.

Sans détruire le revêtement, nous pourrions uniquement le peser et faire le test de la goutte. Nous pouvons également analyser la dispersion de téflon au préalable (pH, aspect). Ce sont des tests indicatifs qui permettent de montrer si la téflonisation s'est effectuée sans problème mais qui ne garantissent pas que le revêtement soit bon.

R.3 Résultats dans le maser et mise en place d'une procédure

R.3.1 Introduction

Avant le début de cette étude, la mesure du facteur de qualité variait selon les revêtements. Le facteur extrapolé est inférieur à $3e9$ (voir figure 8). Nous verrons par la suite que nous avons obtenu de meilleurs facteurs de qualité extrapolés et, d'autre part, que nous avons pu mieux comprendre ce qui pouvait être lié à un bon ou à un mauvais revêtement.

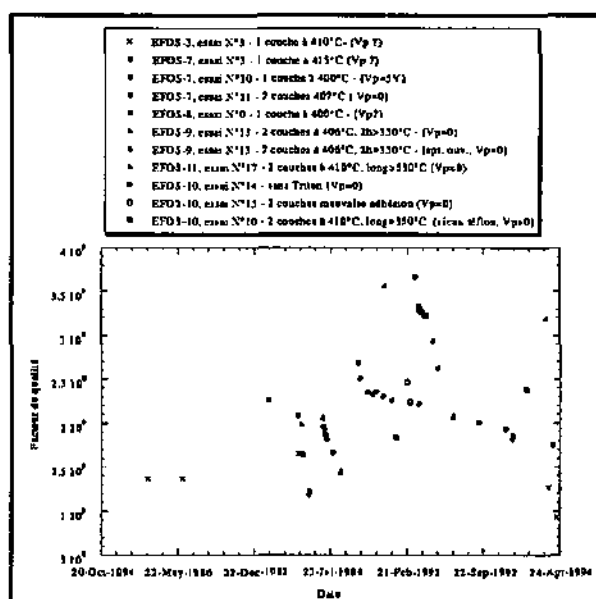


Figure 8: Facteur de qualité des masers avant le début de cette étude

R.3.2 Fluoration

La passivation au fluor apporte en général une amélioration du revêtement (voir figure 9). Cependant, il faut vérifier que le système soit complètement étanche lors de l'opération et appliquer une légère surpression de mélange au fluor pour éviter l'entrée d'air qui amène d'autres réaction dégradant les performances. Dans le cas de la cavité du maser spatial, le système est étanche et les résultats sont très positifs. Nous avons remarqué qu'une deuxième fluoruration dans de meilleures conditions d'étanchéité et surpression avec faible flux de fluor peut apporter une amélioration.

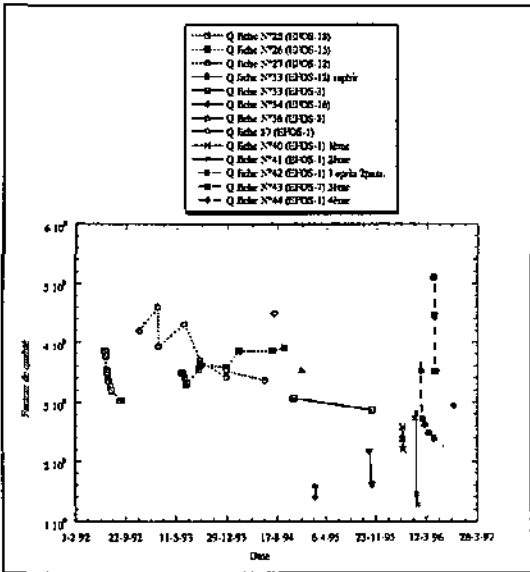


Figure 9: Facteur de qualité de revêtements passifs au fluor

R.3.3 Téflonisation sous air et vide

Comme nous l'avons écrit à propos des analyses thermiques du téflon (voir point R.2.2), nous avons utilisé une procédure tirant profit à la fois des avantages du recuit sous air et du recuit sous vide. Nous avons obtenu de très bons résultats avec cette procédure. Le facteur de qualité initial est supérieur à $3e9$. Nous n'avons pas continué les recherches en ce sens car nous ne pouvons pas mettre une cavité en titane (pour le maser spatial) sous air à haute température.

R.3.4 Radiations

Nous avons fait un traitement aux radiations de protons sur le polymère. Ce traitement avait pour but de mettre en évidence la dégradation du téflon qu'il pourrait y avoir sous l'effet des radiations spatiales sur un maser placé dans un satellite.

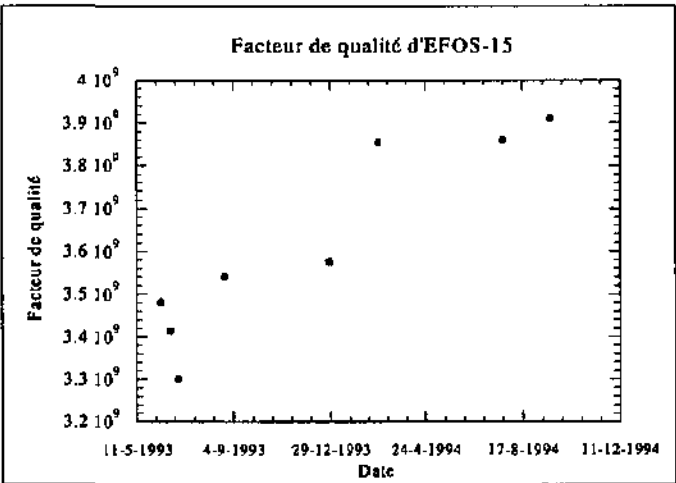


Figure 10: Effet de l'irradiation de protons sur le polymère (après la troisième mesure)

Contrairement à ce que l'on attendait, l'irradiation a eu comme effet d'améliorer le téflon (voir figure 10). Cette amélioration du facteur de qualité correspond probablement à la formation de pontages dans le polymère grâce à la migration préférentielle des radicaux sur les carbones tertiaires du polymère.

R.3.5 Nombre de couches

En général, plus le nombre de couches est élevé, meilleur est le résultat. Sur le graphique (voir figure 11), on a repris le facteur de qualité extrapolé des meilleurs revêtements 2 couches (en blanc) et 3 couches (en noir). Les revêtements quatre couches n'ont pu être mesurés à cause de la faible adhésion sur le quartz.

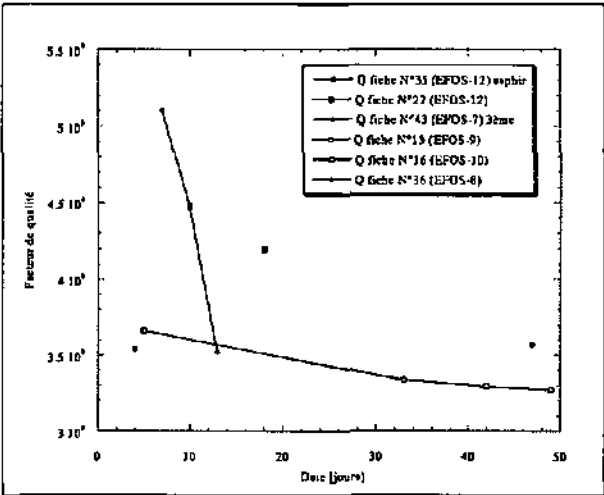


Figure 11: Facteur de qualité de revêtements 2 ou 3 couches

R.3.6 Effet de la concentration en radicaux et fonctions chimiques

Nous avons comparé l'effet de la concentration en radicaux et de la concentration en fonctions chimiques diverses sur le revêtement (voir tableau 5). La présence de radicaux ne semble pas détériorer le revêtement tandis que la concentration en fonctions chimiques influence directement le facteur de qualité. Nous pouvons penser que les radicaux pourront former des pontages dans le polymère, ce qui améliorera sa qualité finale (diminution du vieillissement) plutôt que de le dégrader. D'autre part, il faut distinguer entre les radicaux ou fonctions chimiques présents dans la masse ou à la surface du revêtement. L'effet sur le facteur de qualité sera différent.

Traitement appliqué	Radicaux	Fonctions chimiques	Facteur de qualité
Augmentation de la température de recuit	↗	↘	↗
Diminution temp. recuit	↘	↗	↘
Irradiation	↗		↗
Fluorisation		↘	↗
Fluorisation au fluor stagnant		↗	↘
Téflon AF		↗	↘

Tableau 5: Effet de la concentration en radicaux et fonctions chimiques

R.3.7 Conclusion

L'effet de la fluoration, la téflonisation sous air et vide et la dispersion utilisée ont pu être mises en évidence par analyses. Elles seront confirmées par la mesure du facteur de qualité. Pour d'autres changements de la procédure tels que les radiations, le nombre de couches et les conditions de recuit, le résultat ne peut être mesuré que par le facteur de qualité.

Les meilleures conditions de téflonisations sont obtenues lorsque l'expérience est faite sous air et vide, en téflonisant trois fois le ballon de stockage, avec une passivation au fluor et un traitement aux radiations ultérieur.

R.4 Propriétés du téflon vis-à-vis de l'hydrogène atomique

R.4.1 Introduction

Grâce aux mesures effectuées sur le maser, nous avons pu mettre en évidence certains comportements de l'hydrogène atomique sur le téflon, en particulier, la cinétique de recombinaison, le vieillissement du revêtement et le lien entre déplacement de fréquence et relaxation sur le téflon. C'est ce que nous reprendrons ci-dessous.

R.4.2 Différents types de relaxation

Le facteur de qualité du maser est inversement proportionnel à la largeur de raie du signal atomique qui est directement lié au taux de relaxation γ_2 . Ce taux de relaxation dépend de plusieurs paramètres (voir formule 2): dimensions du ballon de stockage et du collimateur qui limitent la sortie des atomes (γ_b), inhomogénéités magnétiques (γ_m), interaction des atomes d'hydrogène entre eux ($\gamma_{s.e.}$) ainsi que interaction des atomes d'hydrogène sur la paroi (γ_w). Par la suite, nous avons mesuré qu'il y a une contribution à γ_b qui s'ajoute. Cette contribution ne dépend pas de la géométrie du ballon mais bien de la relaxation sur la paroi. Elle est due à la recombinaison des atomes d'hydrogène sur le revêtement, recombinaison formant des molécules d'hydrogène qui ne contribueront plus au taux de relaxation. Elle entraîne donc une diminution de la densité des atomes d'hydrogène dans le ballon. Elle peut être indépendante ou dépendante de la densité d'hydrogène (voir formule 3).

$$\gamma_2 = \gamma_{2w} + \gamma_{2s.e.} + \gamma_b + \gamma_{2m}$$

Formule 2

$$\gamma_2 = \gamma_{2w} + \gamma_{2s.e.} + \gamma_b + \gamma_{recomb} + \gamma_{recombH} + \gamma_{2m}$$

Formule 3

Sur la figure 12, on constate que, lors du vieillissement du revêtement d'EFOS-13, le taux de relaxation sur le revêtement augmente au cours du temps et, de la même façon, le taux de relaxation dû au spin exchange pour une certaine valeur de pression en hydrogène diminue. L'augmentation du taux de relaxation sur la paroi est donc liée à une diminution de la densité d'hydrogène dans le ballon, et donc à une augmentation de γ_b . Considérant alors que γ_b peut varier, on mesure alors que γ_{recomb} augmente jusqu'à une valeur stable (de 20 à 40%) du γ_w total.

Une autre caractéristique de l'augmentation de γ_b , liée à une diminution de la densité d'hydrogène atomique dans le ballon est la diminution du facteur de mérite q . Le facteur de mérite q est une caractéristique du maser liée à son efficacité. Plus q est faible plus la puissance du signal augmentera linéairement avec le flux d'atomes d'hydrogène dans le ballon. Dans le cas contraire, pour une valeur élevée de q , si on augmente trop le flux, la puissance du signal diminue car l'échange de spin entre atomes est trop important (voir figure 13). Dans le cas d'un bon revêtement, on peut s'attendre à ce que q soit faible. Or, dans certains cas, alors que le revêtement vieillit au cours du temps, le facteur de qualité diminue mais on constate que le facteur de mérite diminue également. Cela peut être expliqué par le fait que γ_b augmente plus rapidement que le taux de relaxation total. Dans le cas de l'essai numéro 49 par exemple (voir figure 14), on constate une forte diminution du facteur de qualité lié à une irradiation du revêtement suivie d'une exposition à l'hydrogène atomique et d'une passivation au fluor. Cette dégradation du revêtement permettra d'obtenir une puissance de signal plus élevée que si nous avions un revêtement normal.

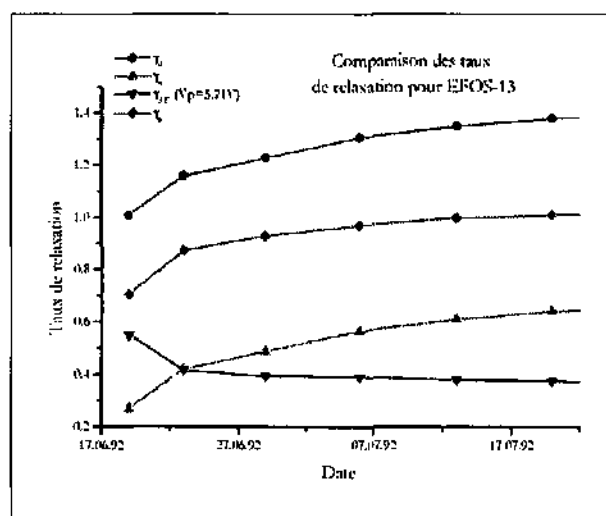


Figure 12: Evolution des taux de relaxation dans EFOS-13 au cours du temps

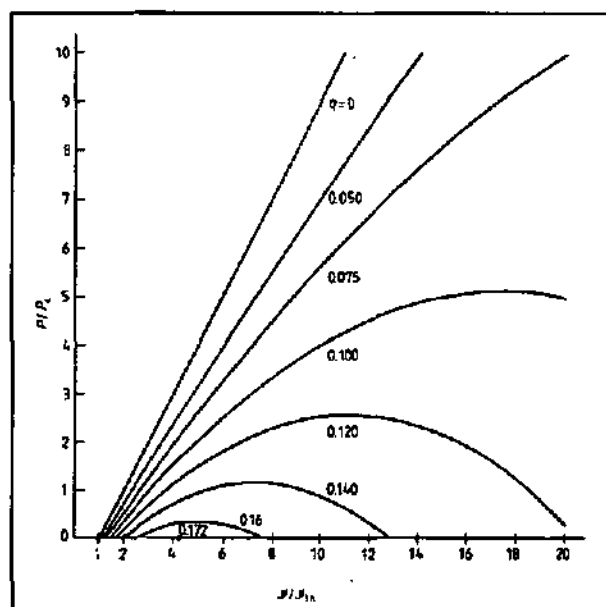


Figure 13: Facteur de mérite q

$$q = \frac{\overline{\sigma}_{es} \overline{v}_r \hbar T_b}{2 \mu_0 \mu_B^2 T_i \eta' Q_c} \frac{1}{\mathcal{F}} \frac{\mathcal{F}_i}{\mathcal{F}}$$

Formule 4

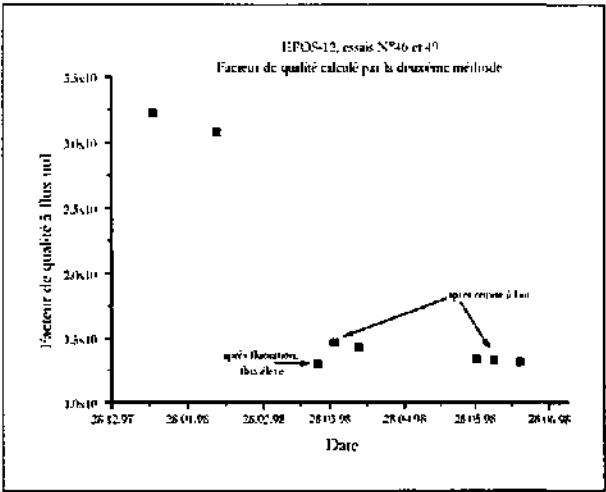


Figure 14: Revêtement détérioré par passivation ultérieure au fluor

Avec ce revêtement, on remarque donc une forte augmentation du taux de recombinaison correspondant à une diminution de la densité d'hydrogène dans le ballon.

On ne peut toutefois pas améliorer la stabilité de cette manière. En effet, comme le taux de relaxation est très élevé, l'instabilité sera toujours plus importante (voir figure 15).

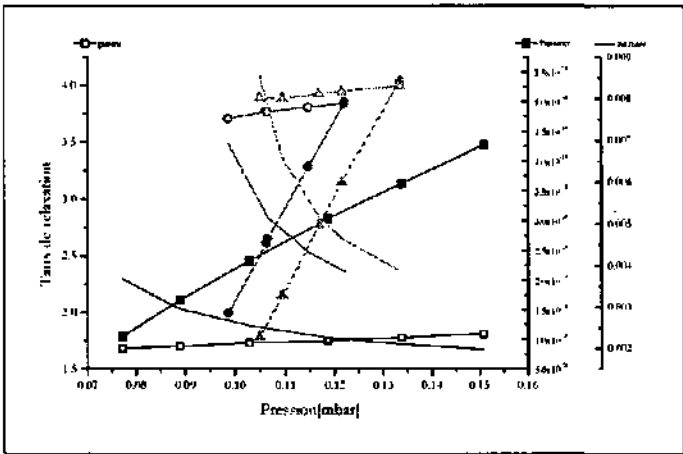
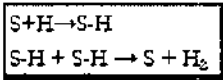


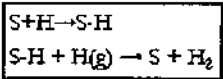
Figure 15: Puissance, relaxation et instabilité de fréquence (en noir: avant traitement)

Comme cette recombinaison sur la paroi correspond à une augmentation de γ_w indépendante du flux, on pourra supposer que l'on a une cinétique de recombinaison selon le mécanisme d'Hinshelwood en considérant que la deuxième étape limite la vitesse de la réaction. Cette cinétique dépend du substrat et non pas de la densité d'atomes d'hydrogène dans le ballon (voir formule 5).



Formule 5

Nous n'avons pas pu mettre en évidence une cinétique de deuxième ordre correspondant au mécanisme de Rideal. Pour cela, il aurait fallu considérer d'autres équations du maser tenant compte d'une variation de γ , avec la densité d'hydrogène (voir formule 6).



Formule 6

R.4.3 Vieillissement du revêtement

Nous avons étudié les variations au cours du temps du facteur de qualité extrapolé à flux nul pour différents revêtements. Nous avons pu mettre en évidence quatre "phénomènes" différents (voir tableau 6).

Phénomène	Intensité	Effet	Durée	Remarque
0	élevée	diminution de la puissance du signal	quelques heures	lors de la mise sous vide
1	élevée	diminution du facteur de qualité	quelques semaines	temps d'obtenir un bon vide
2	faible	diminution lente du facteur de qualité	plusieurs années	migration d'impuretés
3	faible	stabilisation du facteur de qualité	plusieurs années	migration terminée à cette conc. d'H ₂

Tableau 6: Liste des différents phénomènes de vieillissement observés

Ph. 0: Par le passé, on a pu constater une diminution de la puissance du signal du maser durant les premières heures d'utilisation. Le vide est encore en train de se faire.

Ph. 1: Diminution exponentielle du facteur de qualité durant les premières semaines d'utilisation. Cette diminution correspond à une amélioration ultérieure du vide sur plusieurs semaines. Si on remet le maser à l'air, le facteur de qualité remonte à sa valeur initiale.

Ces deux premiers phénomènes mettent en évidence le fait que le facteur de qualité est meilleur si des molécules d'air (azote ou oxygène) sont adsorbées sur la surface. Ces molécules adsorbées rendent la surface encore plus inerte. Elles peuvent par exemple se fixer sur les sites actifs.

Ph. 2: Migration à cause d'attractions polaires. En plus de cette diminution exponentielle, on voit par la suite une diminution qui semble linéaire et qui correspond à la migration de groupes fonctionnels vers la surface du film. Cette diminution est mise en évidence par défaut sur le revêtement irradié où le polymère est figé par la formation d'un réseau. On ne voit pas de diminution du facteur de qualité.

Ph. 3: Fin de migration. Le téflon ne bouge plus. Il faudrait augmenter le flux d'hydrogène pour reprendre la migration. Si on stoppe le flux d'hydrogène, le facteur de qualité s'améliore. Il y a probablement un équilibre qui a lieu entre la densité d'atomes d'hydrogène dans le ballon et la concentration de groupes en surface. Si cette densité diminue ou s'annule, les groupes fonctionnels rentrent à nouveau dans la masse de téflon et on constate alors une amélioration du facteur de qualité. Les radicaux peuvent aussi se recombinaer en surface.

R.4.4 Relaxation et déplacement de fréquence

La diminution du facteur de qualité est donc beaucoup plus importante au début de l'utilisation du maser qu'après. Nous avons pu mesurer le déplacement de fréquence d'un maser qui avait peu de jours d'utilisation par rapport à un autre maser à hydrogène dont le facteur de qualité variait peu au cours du temps (utilisation prolongée sous hydrogène atomique).

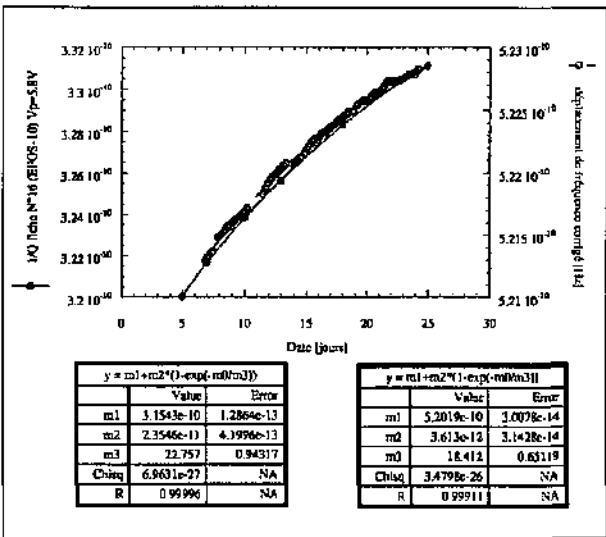


Figure 16: Relaxation et déplacement de fréquence au cours du temps

On remarque une variation du déplacement de fréquence au cours du temps qui a la même constante de temps que la diminution du facteur de qualité sur la même période (voir figure 16). On peut donc penser que la vitesse de dégradation du téflon est liée à la variation du taux de relaxation et aussi à la variation de wall shift.

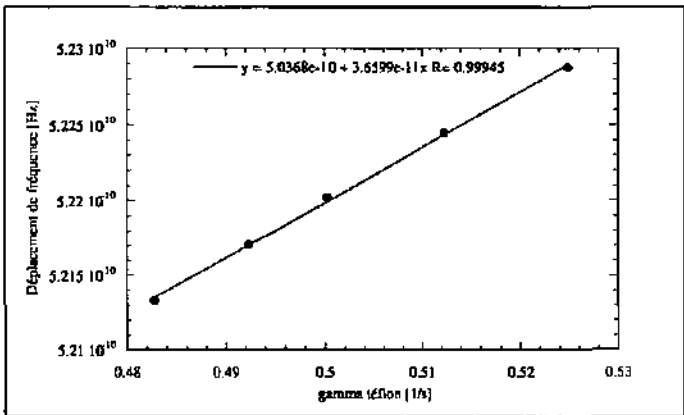


Figure 17: Lien entre relaxation et déplacement de fréquence

Si on mesurait la fréquence du maser par rapport à un étalon de fréquence, on pourrait extrapoler que vaut le déplacement de fréquence pour une valeur nulle de taux de relaxation dû au téflon (voir figure 17). Cela permettrait d'enlever ce paramètre qui n'a jamais pu être évalué correctement par le passé. Cette mesure de fréquence serait faite avec un seul revêtement de téflon, ce qui limiterait les erreurs.

R.5 Apport de points originaux et conclusion

Dans ce travail, nous avons pu mieux analyser le revêtement du ballon de stockage du maser à hydrogène que par le passé. On ne peut cependant pas les distinguer entre eux alors qu'ils donnent des résultats différents dans le maser. Une procédure de téflonisation a été mise en place et vérifiée par analyse et mesure dans le maser à hydrogène. Nous avons pu également mieux comprendre l'interaction hydrogène / téflon; la recombinaison sur la paroi, le lien entre relaxation et déplacement de fréquence et le vieillissement du revêtement sous l'effet de l'hydrogène atomique.

Dans le futur, nous pourrions mesurer la fréquence exacte du maser, $\gamma_{\text{recomb-H}}$ et améliorer la technique de téflonisation.

Cette étude de l'interaction de l'hydrogène atomique et du téflon est malheureusement incomplète par le fait que ce revêtement est trop mal défini. Il est cependant techniquement indispensable. Pour étudier l'interaction de l'hydrogène atomique sur une paroi, il faudrait utiliser une substance mieux définie et plus simple.

1. INTRODUCTION

1.1 Introduction	2
1.2 Plan général des différents chapitres de la thèse	2
1.3 Méthode de travail	2

1.1 Introduction

Dans ce chapitre d'introduction, nous aimerions exposer le plan, la structure de cette thèse. Ce chapitre sera d'autre part très lié au deuxième qui démontre l'utilité d'une telle recherche dans le monde des masers à hydrogène.

1.2 Plan général des différents chapitres de la thèse

Ci-dessous, nous avons repris les titres des différents chapitres de cette thèse :

1. Introduction
2. Situation de cette étude dans l'historique des masers H et motivation de la recherche
3. Fonctionnement du maser
4. Le revêtement du ballon de stockage
5. Etude préliminaire
6. Analyses thermiques
7. Analyse de la structure physique - Surface effective
8. Analyse de la structure chimique du revêtement de téflon
9. Radiations
10. Conclusions concernant l'aspect analytique et les différents traitements appliqués
11. Différents types de revêtements et résultats généraux dans le maser à hydrogène
12. Analyse détaillée des résultats et étude du vieillissement du téflon
13. Applications du maser à hydrogène
14. Conclusions et perspectives

1.3 Méthode de travail

Alors que nous préciserons ici le plan général de cette thèse, nous exposerons, au deuxième chapitre, ce qui nous a amené à faire ce travail de recherche, l'apport qu'il peut représenter pour les horloges atomiques et les masers à hydrogène en particulier. Le revêtement de téflon du ballon de stockage du maser à hydrogène limite les performances de ce dernier. C'est pourquoi il était important de faire une recherche en ce sens.

Nous mettrons en évidence deux grands axes: d'une part, aux chapitres 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11, les différents revêtements du ballon de stockage du maser. Nous avons recherché une nouvelle technique de téflonisation, un nouveau revêtement ayant de très bonnes propriétés initiales et montrant un faible vieillissement. Nous avons tenté de caractériser ce revêtement.

En particulier, le chapitre 4 reprend les données de la littérature concernant les propriétés du téflon en général, la technique de téflonisation des ballons de stockage des masers à hydrogène et les résultats obtenus.

Au chapitre 5, nous avons repris une étude préliminaire comparative de tous les revêtements réalisés précédemment à l'Observatoire et leurs propriétés dans le maser à hydrogène. Cela a été la base d'une recherche en vue d'obtenir un meilleur téflon.

Les chapitres 6, 7, 8, 9 et 10 reprennent en détail les propriétés thermiques, physico-chimiques et de résistance aux radiations du revêtement de téflon dans le maser à hydrogène. Ils décrivent les différentes procédures de téflonisation utilisées et les propriétés des revêtements fabriqués.

Au chapitre 11, nous reprendrons les résultats obtenus dans les masers à hydrogène selon les différents types de revêtements utilisés. Ce chapitre est important pour caractériser les revêtements car nous avons vu que le facteur de qualité mesuré dans le maser est la meilleure analyse de la surface du téflon.

Le deuxième axe de cette thèse (chapitres 3 et 12) a consisté à rechercher une meilleure compréhension du fonctionnement du maser, de l'interaction hydrogène / surface du revêtement ainsi que du vieillissement du revêtement en téflon. Grâce aux mesures comparatives entre revêtements et différents calculs, nous avons pu aller plus loin dans la compréhension des différents phénomènes liés au maser à hydrogène. Le chapitre 3 montre le fonctionnement du maser et l'explication des différents paramètres étudiés, il s'agit donc plutôt de méthodologie alors que le chapitre 12 donne les résultats détaillés des calculs que nous avons fait dans le cadre de cette thèse. Nous avons pu ainsi expliquer l'interaction de l'hydrogène atomique avec la surface, en particulier les différents types de collisions et le vieillissement.

Enfin, nous avons ajouté un chapitre résumant les applications du maser à hydrogène (chapitre 13) et un chapitre de conclusion (chapitre 14).

2. SITUATION DE CETTE ETUDE DANS L'HISTORIQUE DES MASERS H ET MOTIVATION DE LA RECHERCHE

2.1 Introduction	2
2.2 Historique des masers à hydrogène	2
2.2.1 Définitions : exactitude et stabilité de fréquence	2
2.2.2 Recherche de la fréquence exacte du maser	2
2.2.2.1 Introduction	2
2.2.2.2 Méthode de calcul de la fréquence absolue du maser	2
2.2.2.3 Mesure du déplacement de fréquence et de la relaxation	4
2.2.3 Calcul du wall shift	6
2.2.3.1 Introduction	6
2.2.3.2 Ballon de stockage de dimensions infinies	6
2.2.3.3 Elimination du wall shift par adaptation de la température	7
2.2.3.4 Variation du wall shift avec la température et les dimensions du ballon	8
2.2.3.5 Propriétés du revêtement du ballon de stockage	8
2.2.3.5.1 Propriétés chimiques du revêtement	8
2.2.3.5.2 Evolution du revêtement au cours du temps	9
2.2.3.5.3 Vieillissement du revêtement de téflon sous l'effet de l'hydrogène atomique	9
2.2.3.5.4 Conclusion	9
2.2.4 Conclusion : limites de cette recherche	10
2.3 Intérêt de ce travail	10
2.3.1 Applications actuelles et futures	10
2.3.2 Recherche d'un nouveau procédé	11
2.3.3 Contrôle de qualité	11
2.3.4 Interaction de l'hydrogène atomique avec la surface	12
2.3.5 Etude du vieillissement	12
2.3.6 Comparaison entre revêtements	13
2.3.7 Conclusion	13

Dans ce chapitre, nous mettrons en évidence l'originalité de ce travail par rapport aux travaux déjà effectués dans le domaine.

2.1 Introduction

Pour comprendre l'originalité, la raison d'être de ce travail, il est important de le situer dans l'histoire de la recherche appliquée sur les masers à hydrogène. En effet, l'utilisation des masers a évolué au cours du temps, entraînant de nouvelles applications qui requièrent d'autres caractéristiques spécifiques du maser H, d'autres qualités techniques.

Dans ce chapitre, nous décrirons les motivations de ce travail de recherche et les placerons dans le contexte des travaux de recherche et développement du maser à hydrogène dans le monde.

2.2 Historique des masers à hydrogène

2.2.1 Définitions : exactitude et stabilité de fréquence

Pour comprendre la différence fondamentale entre les applications du maser à hydrogène aujourd'hui et par le passé, il est important de distinguer entre l'exactitude et la stabilité de l'horloge.

Par définition [Tho97], l'exactitude d'une horloge est l'incertitude résiduelle sur la concordance visée entre la seconde réellement générée par l'horloge et la seconde du Système International que l'horloge est censée réaliser.

Par contre, une horloge est d'autant plus stable que sa fréquence reste inchangée au cours du temps.

2.2.2 Recherche de la fréquence exacte du maser

2.2.2.1 Introduction

Dans les années '60, les scientifiques qui ont travaillé avec le maser à hydrogène se sont surtout occupés de métrologie. Ils voulaient connaître la fréquence exacte du maser à hydrogène. Selon eux, le maser à hydrogène pourrait devenir un étalon primaire capable de donner le temps de manière aussi exacte que l'horloge à césium. Pour cela, ils doivent déterminer toutes les erreurs sur les différents paramètres de la mesure. C'est ce que nous décrirons dans les points qui suivent.

2.2.2.2 Méthode de calcul de la fréquence absolue du maser

La méthode de calcul est la suivante : on mesure la fréquence du signal atomique à partir du signal du maser. On soustrait alors tous les déplacements de fréquence dus aux différentes causes [VMIZ84]:

$$\nu_{out} = \nu_0 + \frac{3kT\nu_0}{2mc^2} - 2752H^2 - (f_c - \nu_0)\frac{Q_c}{Q_l} + \Delta\nu_w(T) + \Delta\nu_{S,E.}$$

effet Doppler 2 ^{ème} ordre	dépendance du champ magnétique	tirage de la cavité	hydrogène sur la paroi	effet d'échange de spin
--	--------------------------------------	------------------------	---------------------------	----------------------------

Formule 2.1

ν_0 est la fréquence non perturbée du maser.

k est la constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ Joule /K.

T est la température exprimée en Kelvin.

H est le champ magnétique statique exprimé en Gauss.

m est la masse de l'atome d'hydrogène = $(1/6.02 \cdot 10^{26})$ kg

f_c est la fréquence de la cavité.

Q_c est le facteur de qualité de la cavité.

Q_l est le facteur de qualité mesuré pour l'horloge.

$\Delta\nu_w$ est le déplacement de fréquence dû aux collisions sur la paroi. Il dépend de la température. Il est lié au changement de phase moyen par collision $\bar{\phi}$ [VA89].

$$\bar{\phi} = 2\pi\Delta\nu_w \bar{\tau}_f$$

Formule 2.2 [VA89]

$\bar{\tau}_f$ est le temps moyen entre les collisions.

$$\bar{\tau}_f = \frac{4V}{A\bar{v}}$$

Formule 2.3 [VA89]

V est le volume du ballon et A sa surface.

$\bar{v}$ est la vitesse moyenne des atomes d'hydrogène.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Formule 2.4

$\Delta\nu_{s.e.}$ est le déplacement de fréquence dû au spin exchange (effet d'échange de spin).

On peut calculer le facteur dépendant du champ magnétique, ainsi que l'effet Doppler à partir de la température des atomes (voir formule 2.4). On mesure la fréquence de sortie ν_{out} à plusieurs fréquences de cavité et pour $f_c = \nu_0$, on peut alors mesurer $\Delta\nu_w(T) + \Delta\nu_{s.e.}$. On sait que l'on se trouve à la bonne fréquence quand l'amplitude du signal mesurée est la plus élevée.

On élimine l'effet d'échange de spin en extrapolant la mesure pour un flux d'hydrogène nul.

Pour connaître la fréquence non perturbée du maser, il reste alors à mesurer $\Delta\nu_w(T)$, appelé aussi « wall shift ». Nous verrons dans la suite de ce chapitre que les chercheurs ont été tentés d'éliminer l'effet des collisions sur la paroi en extrapolant les résultats pour un ballon de dimensions infinies, c'est-à-dire pour un rapport V/A tendant vers l'infini ou en considérant la mesure à la température à laquelle le déplacement de fréquence est nul [ZR71].

Pour connaître la fréquence avec exactitude, il faudra donc supposer que $\Delta\nu_w(T)$ dépend uniquement des collisions sur la paroi. Pour éliminer ce paramètre, on doit supposer que le revêtement des ballons de stockage soit reproductible. Ce qui n'est pas le cas comme nous

le verrons par la suite. Le vieillissement du revêtement n'a pas non plus été pris en considération dans ces mesures de la fréquence non perturbée du maser.

2.2.2.3 Mesure du déplacement de fréquence et de la relaxation

Dans un maser, on peut caractériser les interactions de l'hydrogène sur la paroi de deux façons différentes. Soit on mesure un changement de phase moyen par collision de l'hydrogène sur le revêtement (formule 2.2), soit on mesure la probabilité de relaxation par collision de l'hydrogène sur le revêtement p_{2w} [VA89]. γ_{2w} est le taux de relaxation des cohérences dû aux collisions sur la paroi. Nous étudierons plus en détail le taux de relaxation au chapitre 3.

$$p_{2w} = \gamma_{2w} \bar{\tau}_f$$

Formule 2.5

Si l'on veut connaître la fréquence exacte du maser, il est intéressant de mesurer quel est le déplacement de fréquence par collision (voir formule 2.5). Par contre, si l'on veut connaître l'évolution de la stabilité du maser au cours du temps, il est important de mesurer la relaxation due aux collisions sur la paroi qui donne une indication de la dispersion de phase.

Dans le cas du Pyrex ou pour tout ballon sans revêtement, la probabilité de relaxation vaut approximativement 1. Nous pouvons écrire la formule 2.6 pour un ballon sphérique. R est le rayon du ballon. Nous définirons γ_1 et γ_2 au chapitre 3. Dans le cas des ballons utilisés à l'Observatoire, γ_w vaudrait $22'000 \text{ s}^{-1}$ (voir point 3.4.6.4.2).

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \frac{3 \bar{v}}{4 R}$$

Formule 2.6

Desaintfuscien [DVA77] donne une valeur de la probabilité de relaxation sur le téflon en fonction de la température : $p_w = 2.3 \cdot 4 \exp(-500/T)$. Pour une température de 40°C , $p_w = 4.65 \cdot 5$. Nous verrons au point 3.4.6.4.2 que $\bar{\tau}_f$ vaut $4.5 \cdot 5 \text{ s}$ dans nos masers EFOS. Pour un taux de relaxation sur le téflon de 0.5 s^{-1} , nous aurons donc une probabilité de relaxation deux fois plus faible, de $2 \cdot 5$ environ.

Dans la littérature, on retrouve surtout des données concernant le déplacement de phase de l'atome d'hydrogène par collision ainsi que des mesures de la fréquence exacte de l'hydrogène dans le maser. Nous pourrions aussi comparer quelques valeurs publiées pour la relaxation de l'hydrogène sur différents revêtements.

$$\Delta v_w = K[1 + a(t - 40)] \frac{1}{D}$$

Formule 2.7

$$\Delta v_w = \frac{K(t)}{D}$$

Formule 2.8

Sur le tableau 2.1 se trouvent quelques résultats repris de la littérature à partir de plusieurs revêtements différents. Nous étudierons ces différents revêtements au chapitre 4. Le wall shift (ΔV_w) aux environs de 40°C est calculé à partir de la formule 2.7 [MR69, VPV+66] ou bien de la formule 2.8 [VLA75] avec $K(t)$ tenant compte de la température de la cavité. D est le diamètre du ballon de stockage sphérique, t la température en degrés Celsius. K est le coefficient de correction de la paroi mesuré à partir de la mesure du wall shift à différentes températures et a est le coefficient en température. De même, $\bar{\phi}(t)$ est le déplacement de phase par collision tenant compte de la température.

Référence	revêtement	K [mHz.cm]	$K(t)$ [mHz.cm]	$a[1/K]$	ϕ [10^{-6} rad]	$\bar{\phi}(t)$ [10^{-6} rad]	t [°C]
[VPV+66]	PTFE	-528		-5.00E-03			40
[VPV64]	FEP		-587			-9.8	24
	Paraflint		-3955			-66	24
	Dri film		-15820			-264	24
[EDBH71]	FEP	-362			-6.07		25
	Fluon	-595			-9.93		25
[ZR71]	FEP	-324.4			-5.3		
	PTFE	-467.5			-7.65		
	Dri film	-4736			-77.5		
	Fluorolube	comme FEP			comme FEP		

Tableau 2.1 : Mesures comparatives de différents revêtements

Vanier [VLA75] a fait une synthèse des mesures reprises dans la littérature. Avant 1969, la mesure de K , directement liée aux caractéristiques du revêtement car supposée ne dépendant pas de la température ou des dimensions du ballon, vaut -509 mHz.cm ± 17 selon quatre références d'auteurs différents. Après 1969, K vaut -363 mHz.cm ± 26 pour cinq références d'auteurs différents. Vanier remarque donc une baisse du wall shift de 25% et suppose que cette baisse correspond à un changement de composition de la dispersion de téflon FEP120 utilisée (voir chapitre 11) et fournie par Dupont.

Zitzewitz mesure le wall shift en fonction de la température [ZR71]. Nous en reparlerons au point 2.2.3.3.

Dans plusieurs articles, nous trouvons également des mesures de fréquence absolue du maser [VLA75, VPV+66, MR69]. Pour tous les auteurs, elle vaut 1'420'405'751.8 Hz à 0.1 Hz près.

Vanier [VA89] reprend les valeurs de probabilité de relaxation par collision sur le Dri-film et le Paraflint. Ils valent tous deux $1.7 \cdot 10^{-4}$. Il obtient par contre de mauvais résultats avec le nitrure de bore et juste une oscillation avec le LiF [VPV64]. On pourra comparer cette valeur avec notre revêtement de téflon (voir chapitre 11). Il est intéressant de noter que le Paraflint et le Dri-film ont la même valeur de taux de relaxation alors que le changement de phase par collision est beaucoup plus élevé dans le cas du Dri-film.

Mattison [MVB+87] mesure le facteur de qualité du maser : Q_i initial = $2 \cdot 10^9$. Nous verrons au chapitre 11 que nous avons mesuré des facteurs de qualité du même ordre de grandeur.

2.2.3 Calcul du wall shift

2.2.3.1 Introduction

Dans la mesure de la fréquence exacte du maser, la difficulté la plus grande consiste donc à déterminer le wall shift, le déplacement de fréquence dû aux collisions sur la paroi. L'atome d'hydrogène fait environ 10^4 collisions avec la surface [VV70] et, à chaque collision, il y a déplacement de phase. Zitzewitz propose un modèle d'interaction de l'hydrogène avec le téflon [ZR71] : quand l'atome d'hydrogène est loin de la surface, les forces d'attraction diminuent la densité de la fonction d'onde au noyau. Il en résulte une diminution de l'énergie hyperfine. Par contre, quand les nuages électroniques de l'atome d'hydrogène et des atomes de la surface du revêtement se superposent lorsque l'atome est proche de la surface, l'énergie hyperfine augmente. C'est ainsi que chaque collision avec la surface entraîne un déplacement de la phase d'oscillation du moment hyperfin. Le changement de phase moyen de l'atome $\bar{\phi}$ dépend du temps passé à la surface ainsi que de la variation d'énergie hyperfine. Il peut être positif ou négatif.

Nous avons observé que ce déplacement de phase pourrait être éliminé si on extrapolait les résultats pour un ballon de dimensions infinies ou pour une température déterminée (voir points 2.2.3.2 et 2.2.3.3).

2.2.3.2 Ballon de stockage de dimensions infinies

En comparant la mesure du wall shift pour des ballons de différentes dimensions, on peut éliminer le déplacement de fréquence dû aux limites physiques de l'espace disponible, en extrapolant les résultats à un ballon de dimensions infinies [ZUR70, MR69, PDA77, Mor71]. Essen [EDBH71] compare les résultats avec du FEP et du Fluon G.P.1 sur des ballons de différentes dimensions. Uzgis [UR70] utilise un ballon en aluminium de très grande dimension, vaporisé avec du PTFE. Avec un tel ballon, on peut mieux étudier le wall shift mais il est plus difficile d'obtenir un champ homogène.

Cependant, comme le revêtement n'est pas le même d'un ballon à un autre, certaines valeurs peuvent être très différentes de celles qui étaient attendues. Il y a introduction d'erreurs qui ne sont pas mesurables et il devient ainsi impossible de faire une mesure correcte. Zitzewitz fut le premier à observer ce phénomène [ZUR70].

Reinhardt [RL74] utilise un grand ballon flexible de manière à avoir toujours le même revêtement tout en ayant plusieurs dimensions de ballons. Cependant, il trouve des difficultés au niveau de l'inhomogénéité du champ R.F. et du champ magnétique statique. Brenner [Bre70] utilise aussi un ballon de grandeur variable avec un revêtement de téflon Fluorolube recouvert de Dri-film. Le mouvement du ballon pourrait changer la configuration du film en surface. Ses mesures ne sont pas suffisantes pour mettre ce phénomène en évidence. Debely [Deb70] utilise aussi un ballon aux dimensions variables avec du FEP. Là aussi, les propriétés physiques en surface sont altérées à cause du mouvement du ballon. Il constate que le déplacement de fréquence par collision est 2 fois plus grand que pour le maser de référence, ce qui montre que le revêtement est altéré.

Nous devons ajouter que, outre le fait qu'il est très difficile d'avoir des surfaces reproductibles, nous ne pouvons pas être sûrs que les changements de phase des atomes soient nuls pour un ballon de dimensions infinies. Il peut y avoir des variations d'autres paramètres du

maser qui ne sont pas liés à la paroi tels que l'homogénéité du champ magnétique par exemple.

2.2.3.3 Elimination du wall shift par adaptation de la température

Le wall shift varie avec la température. Négatif à la température ambiante, il passe par zéro à 380°K selon Zitzewitz [ZR71] et à 353°K pour Essen [EDBH71] dans le cas d'un revêtement en FEP. Pour le PTFE [VL70], il y a élimination du wall shift à 355°K. La T° à laquelle le wall shift est nul est peut-être plus facilement reproductible que le wall shift lui-même. On mesurera donc de préférence la fréquence exacte du maser à cette température pour éliminer cette cause d'erreur.

Zitzewitz [ZR71] a mesuré le wall shift pour différents revêtements en fonction de la température. La relation entre la température et le changement de phase est liée à l'énergie chimique d'activation qui dépend aussi de la température. Sur le tableau 2.2, les paramètres A et B s'appliquent à la formule 2.9.

Revêtement	Temp. [°K]	A [μrad/°K]	B[μrad]
PTFE-42	100-165	0.468	-100.4
	170-250	0.111	-40.4
	285-380	0.127	-47.4
	400-412	0.2	-84
FEP-120	100-165	0.413	-90.6
	200-330	0.069	-26.9
	360-410	0.109	-40.8

Tableau 2.2 : Paramètres des pentes linéaires du déplacement de phase pour le PTFE et le FEP en fonction de la température [ZR71]

$$\overline{\phi} = AT + B$$

Formule 2.9

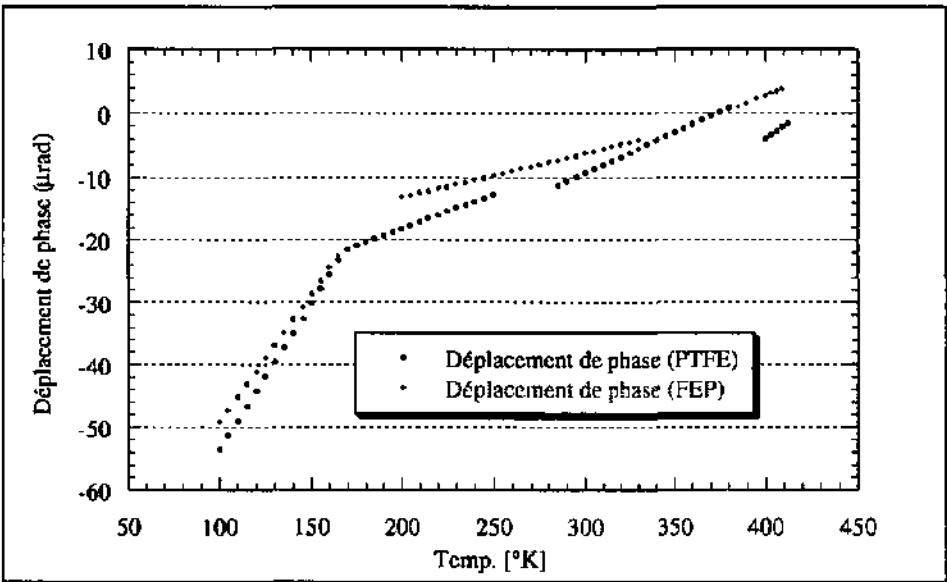


Figure 2.1 : Déplacement de phase moyen par collision sur le FEP et le PTFE à différentes températures (selon Zitzewitz [ZR71])

Dans son modèle d'interaction de l'hydrogène avec la surface, Zitzewitz [ZR71] suppose que la surface est tout à fait lisse et composée de groupes CF_2 . Nous pourrions lire dans la suite de ce travail que le revêtement du ballon de stockage varie d'une téflonisation à l'autre et que, de plus, il évolue au cours du temps sous l'effet du bombardement de l'hydrogène atomique. La température correspondant à un wall-shift nul variera probablement aussi avec la composition du revêtement. Nous ne pouvons donc pas l'établir de façon absolue.

2.2.3.4 Variation du wall shift avec la température et les dimensions du ballon

Pour mesurer la fréquence exacte du maser à hydrogène, il faudrait donc utiliser un ballon que l'on peut déformer [PDA80, VV70], dans lequel le wall shift dû au téflon est constant, et faire la mesure à la température où le wall shift est nul. Cependant, comme nous l'avons déjà dit plus haut, il n'est pas possible d'avoir un revêtement parfait dans un ballon qui peut être déformé.

2.2.3.5 Propriétés du revêtement du ballon de stockage

2.2.3.5.1 Propriétés chimiques du revêtement

Déjà dans les études antérieures à ce travail, il a été remarqué que le wall shift et le facteur de qualité dépendent des propriétés du revêtement utilisé. Le wall shift peut aussi varier au cours du temps, mettant en évidence un vieillissement du téflon.

Il peut y avoir des différences selon le polymère utilisé : PTFE [MRK67, MR69, VLA75, CKR63], FEP [MCKR67] ou Fluon G.P.1 [EDBH71] par exemple. Le wall shift est plus élevé avec du PTFE qu'avec du FEP [VL78].

Il peut aussi y avoir des différences entre un revêtement et un autre d'un même type de téflon. Par exemple, pour le FEP, il y a une différence de wall shift de 25% entre 1965 et 1969 [VLA75, VL78, ZUR70]. En fait, on a utilisé un autre téflon, avec des propriétés physico-chimiques différentes.

Selon Vanier [VV70], il faut utiliser le même échantillon de téflon pour téfloniser les différents ballons. Les résultats peuvent cependant dépendre aussi de la procédure de téflonisation. La rugosité de surface peut varier pour deux revêtements fabriqués à partir de la même dispersion de téflon. Dans sa thèse [Zit70], Zitzewitz étudie les causes de ces variations, liées à des interactions différentes de l'hydrogène avec la paroi : le quartz n'est pas recouvert, il reste des agents mouillants ou d'autres impuretés contenant des radicaux libres ou des atomes d'hydrogène. Le téflon est imparfait, il contient des groupes terminaux, des liaisons doubles. Zitzewitz [ZR71] fait encore remarquer que le téflon est polymérisé par addition, c'est-à-dire en ajoutant les unités de monomère une à une. Cette méthode de polymérisation facilite la pénétration d'impuretés dans la chaîne. Les bouts de chaînes sont souvent constitués de groupes CF_2H . Ces groupes terminaux se trouvent plus souvent en surface, directement exposés aux atomes d'hydrogène. Pour diminuer le risque d'impuretés, il vaut mieux utiliser la substance qui a le plus haut poids moléculaire possible.

Selon le type de téflon, le wall shift varie aussi différemment avec la température [VL78]. Aux températures de changements de phase du téflon (à 360°K pour le FEP [PDA80]), on remarque un changement du profil de déplacement de fréquence. Cela prouve que le déplacement de fréquence est lié aux propriétés de surface du téflon [ZR71].

2.2.3.5.2 Evolution du revêtement au cours du temps

Après le recuit, un revêtement peut également évoluer au cours du temps: Si on le laisse plusieurs semaines sous azote [MCKR67, ZUR70], le wall shift augmente, il peut être diminué à nouveau en le recuisant. Mais un ballon de mauvaise qualité ne s'améliore pas si on chauffe [ZUR70]. Selon Morris [Mor71], le stockage à l'air ne change pas le wall shift. A cause d'une contamination par l'huile de pompe, le wall shift change de 10% [VLA75].

D'autre part, il n'y a pas de corrélation entre le wall shift et la dilution utilisée (proportions de dispersion de téflon, triton et eau). Selon Vanier [VV70], les valeurs sont semblables que la cuisson se fasse sous vide ou sous air. Même si certains auteurs [HVL+70] constatent un changement de wall shift lorsqu'on applique deux couches de PTFE au lieu d'une sur le ballon de stockage grâce à une diminution de la rugosité, d'autres prétendent que le wall shift n'est pas lié au nombre de couches de téflon, plusieurs couches pouvant même augmenter le wall shift. L'influence du nombre de couches intervient peut-être seulement dans le cas d'un revêtement de PTFE.

2.2.3.5.3 Vieillissement du revêtement de téflon sous l'effet de l'hydrogène atomique

Selon Mattison [MVB+87], sous l'effet du jet d'atomes d'hydrogène provenant du dissociateur, il y a formation d'un « spot » à l'endroit d'impact de l'hydrogène. Le spot est très facilement détectable au test de la goutte qui mouille à cet endroit. La composition chimique du téflon à cet endroit a été modifiée par l'hydrogène atomique. Il se présente en surface comme un hydrocarbure. Cependant, ce n'est pas ce spot qui détermine la qualité du revêtement, mais bien toute la surface du revêtement. En effet, la proportion de la surface de téflon transformée est seulement de 0.07% de la surface totale. D'autre part, de bons revêtements présentent aussi un spot malgré un facteur de qualité élevé après des années d'utilisation dans un maser. La défluoruration pourrait être due aux collisions de l'hydrogène atomique avec les liaisons C-F.

Un revêtement fabriqué à partir d'une vieille dispersion (datant de plusieurs années) vieillit rapidement au cours des premiers mois d'utilisation dans un maser [MVB+87]. Selon l'auteur, cette différence serait due à un changement chimique de la dispersion durant le stockage. Par analyse ESCA, en effet, on constate qu'il y a une plus grande concentration de groupes oxygénés en surface, ainsi que des carbones qui ne sont pas saturés en fluor, sur un film fabriqué à partir d'une vieille dispersion plutôt que sur un film fabriqué à partir d'une dispersion fraîche. Par microscopie électronique et par analyse élémentaire, il ne peut distinguer les deux téflons. Grâce à la microscopie électronique, il voit une structure de type « pelure d'orange » sur les deux téflons.

2.2.3.5.4 Conclusion

Le wall shift varie d'un revêtement à l'autre. Il dépend non seulement du type de polymère utilisé, du lot de téflon, mais il peut même varier entre deux revêtements fabriqués à partir de la même dispersion et en utilisant la même procédure de téflonisation. De plus, le téflon vieillit au cours du temps. Il n'existe pas encore de technologie contrôlée pour obtenir un revêtement du ballon de stockage reproductible [MCKR67, MR69]. Le wall shift dépend de la méthode utilisée pour préparer la surface, des impuretés dans et à la surface du revêtement, de la structure physique de la surface ainsi que d'autres facteurs.

Nous ne pourrions donc pas mesurer l'erreur sur la mesure du wall shift car les revêtements ne sont pas comparables.

2.2.4 Conclusion : limites de cette recherche

Le maser à hydrogène est une horloge de grande stabilité mais qui n'est pas exacte car on ne peut déterminer toutes les erreurs sur les différents paramètres (voir formule 2.1). Le maser ne pourra donc pas être un étalon de fréquence primaire.

Comme nous l'avons vu au point 2.2.3, il n'est pas possible de mesurer la fréquence exacte du maser parce que le revêtement du ballon de stockage n'est pas reproductible.

Le modèle de Zitzewitz [ZR71] consiste surtout à étudier l'interaction entre l'hydrogène atomique de la phase gazeuse d'une part et la surface composée de groupes $-CF_2-$ d'autre part. Il ne prend pas en considération les impuretés présentes à la surface du revêtement ni l'évolution du revêtement au cours du temps. De plus, il considère que la surface est complètement lisse.

Dans les mesures sur le maser H, nous étudierons plus en détail le vieillissement du revêtement et les différences physico-chimiques qui peuvent exister entre les revêtements. Nous l'étudierons tout au long de ce travail.

2.3 Intérêt de ce travail

2.3.1 Applications actuelles et futures

Même si ce n'est pas déterminant pour la mesure de radioastronomie [AG98], il est préférable d'avoir un revêtement qui ne vieillisse pas trop au cours du temps pour des raisons de fiabilité des appareils. En effet, changer le revêtement d'un ballon de stockage est un long travail qui demande, entre autres, de démonter totalement le maser à hydrogène. En ce qui concerne les applications spatiales, d'autre part, il devient primordial de pouvoir garantir une durée de fonctionnement de l'appareil de plusieurs années. Cela signifie donc aussi garantir un très faible vieillissement du revêtement et même, idéalement, un vieillissement nul.

D'autre part, les appareils doivent toujours être plus performants et, comme nous le verrons par la suite, la stabilité du maser est directement liée à la qualité du revêtement du ballon de stockage.

Sur la figure 2.2, nous avons repris la stabilité des différents types d'horloges en fonction du temps d'intégration. Nous constatons qu'actuellement le césium a la meilleure stabilité pour des temps très longs, supérieurs à 10^6 secondes. Le maser par contre est le meilleur sur des temps de 10^4 secondes et le quartz (OCXOHP) sur des périodes très courtes inférieures à la seconde. Selon leurs caractéristiques, les horloges seront utilisées pour différentes applications (voir au chapitre 13 les applications du maser à hydrogène).

$$\sigma_y(\tau) = \frac{1}{Q_{at}} \left(\frac{kT}{2P_{at}} \right)^{1/2} \tau^{-1/2}$$

Formule 2.10

Pour le maser à hydrogène, l'instabilité relative de fréquence, caractérisée par la variance Allan, est décrite dans la formule 2.10. P_{at} correspond à la puissance dissipée dans la cavité et Q_{at} est le facteur de qualité du maser (facteur de qualité de la résonance atomique) [AG98].

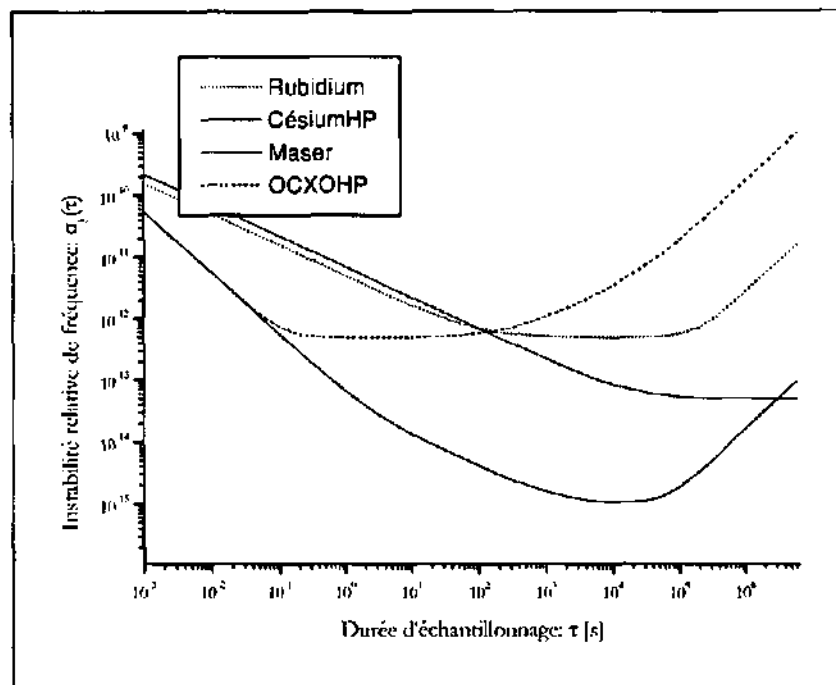


Figure 2.2 : Stabilité comparée de quelques horloges atomiques

2.3.2 Recherche d'un nouveau procédé

Ce qui limite actuellement les performances et la fiabilité du maser à hydrogène, c'est son revêtement. Il était donc très important d'orienter la recherche sur le maser vers la fabrication d'un revêtement plus performant. Nous décrivons la recherche de ce nouveau revêtement au long de ce travail. Elle concerne le procédé thermique de recuit du téflon mais aussi ses propriétés physico-chimiques.

A priori, on peut supposer que les performances initiales sont surtout dues aux propriétés physiques du revêtement (surface effective rencontrée par les atomes d'hydrogène) et aussi aux propriétés chimiques (réactivité de la paroi vis-à-vis des atomes d'hydrogène). Le vieillissement serait plutôt dû aux propriétés chimiques du revêtement qui peuvent changer au cours du temps (réaction de la surface avec l'hydrogène atomique et formation de liaisons C-H, migration de groupes réactionnels ou de radicaux de la masse jusqu'à la surface). Normalement, les propriétés physiques ne changent pas au cours du temps. C'est sur l'amélioration des propriétés physiques et chimiques du revêtement que portera notre recherche. Nous devons tenir compte du fait qu'un traitement peut améliorer les propriétés chimiques de la surface mais détériorer ses propriétés physiques et vice versa.

2.3.3 Contrôle de qualité

Comme le maser n'est pas uniquement un objet de recherche mais est utilisé pour un nombre croissant d'applications, il est donc devenu de plus en plus important de pouvoir prévoir la qualité d'un revêtement ainsi que son évolution au cours du temps en se basant sur des analyses physiques et chimiques du revêtement. Comme le montage d'un maser et son

étuvage avant de pouvoir faire des mesures du facteur de qualité peut prendre jusqu'à un mois, il est important de faire préalablement un contrôle de qualité du revêtement. Cependant, on remarquera que le contrôle de qualité le plus direct et fiable a lieu lors de la mesure du facteur de qualité dans le maser lui-même. L'horloge atomique est en effet plus sensible aux variations physico-chimiques du revêtement que toutes les autres méthodes d'analyse. De plus, à part le test de la goutte et la pesée du ballon, il est impossible d'analyser le revêtement sans le détacher du ballon de quartz. Nous pouvons donc analyser le revêtement correspondant à une technique de téflonisation mais nous ne pouvons pas, à priori, déterminer quel sera le facteur de qualité d'un maser contenant un type de revêtement donné vu que le facteur de qualité n'est pas toujours reproductible pour une même technique de téflonisation. Nous en reparlerons au chapitre 11.

2.3.4 Interaction de l'hydrogène atomique avec la surface

En comparant les résultats obtenus, nous avons pu calculer les différents taux de relaxation de l'atome d'hydrogène sur la paroi. Ces taux de relaxation correspondent aux différents types d'interaction des atomes d'hydrogène sur la paroi.

2.3.5 Etude du vieillissement

Nous avons mesuré le facteur de qualité des masers avec chacun de nos revêtements et nous avons souvent eu l'occasion de pouvoir étudier son évolution au cours du temps, parfois durant plusieurs années. Très peu de recherches avaient déjà été effectuées dans ce sens. En effet, en général, dans un laboratoire de recherche, un seul maser sert pour toutes les expériences, on ne peut donc se permettre de faire des mesures à long terme. Ayant eu l'occasion de fabriquer plusieurs masers pour des stations de radioastronomie, nous avons pu continuer à les mesurer, même quand ils étaient déjà opérationnels dans ces stations.

Mattison a reporté quelques observations intéressantes. Il a remarqué une baisse du facteur de qualité sur quelques heures ou quelques mois avec certains de ses revêtements [MVB+87] (voir point 2.2.3.5.3). Il a aussi étudié le changement de facteur de qualité au cours du temps en fonction de la concentration en hydrogène dans le dissociateur (plasma d'hydrogène atomique, voir chapitre 3). Il a observé deux comportements contradictoires : D'une part, si la concentration en hydrogène est élevée, le facteur de qualité initial est bon, puis il diminue jusqu'à atteindre une valeur à l'équilibre qui est plus faible que si la concentration en hydrogène est moins élevée. Si on stoppe le flux d'hydrogène entre les mesures, le facteur de qualité ne diminue plus ou augmente même. Il a aussi remarqué, d'autre part, qu'à forte concentration en hydrogène, le facteur de qualité diminue puis remonte de façon inexplicable. Il n'a pas fait de recherche concernant le mécanisme de dégradation mais suppose, vu les variations sur une durée de quelques heures, qu'il s'agit d'un processus de diffusion de l'hydrogène atomique dans le film. Selon lui, il ne peut s'agir d'adsorption (processus de l'ordre de la nanoseconde) ni de réaction chimique (de l'ordre de l'année ou du millénaire). La constante de temps de vieillissement limite donc le choix du processus concerné.

Mattison a aussi constaté que le déplacement de fréquence change avec le facteur de qualité, selon les variations de flux d'hydrogène. la perturbation due aux collisions entre atomes dans le ballon (voir point 3.3.3.3) apporte donc en même temps une contribution au déplacement de phase moyen et à la dispersion de la phase.

2.3.6 Comparaison entre revêtements

Une autre particularité de ce travail a été de travailler d'une part sur plusieurs masers différents et de configurations physiques différentes et, d'autre part, de mesurer des revêtements chimiquement différents. Les résultats que nous en tirons pourront donc plus facilement être généralisés à d'autres masers à hydrogène. Certains résultats concernant la relaxation de l'hydrogène sur un revêtement de téflon particulier ne peuvent pas se généraliser à tous les revêtements. Il faut distinguer le cas particulier de la généralité. C'est ce que nous essayerons de déterminer. Par exemple, selon Desaintfuscien [VA89], la recombinaison de l'hydrogène atomique sur le téflon ne dépend pas de la densité d'hydrogène. Nous avons cependant pu la mettre en évidence dans un ballon dans lequel l'hydrogène faisait beaucoup de recombinaison sur la paroi (voir chapitre 12).

2.3.7 Conclusion

Pour la recherche dans le domaine des masers à hydrogène ainsi que pour les applications de l'Observatoire Cantonal de Neuchâtel en ce qui concerne les masers, il était donc très important de faire cette étude sur le revêtement du ballon de stockage du maser H.

L'originalité de ce travail est d'avoir mesuré le facteur de qualité de différents revêtements dans plusieurs masers sur des périodes assez longues, jusqu'à plusieurs années et d'avoir pu en déduire certaines règles de comportement générales des atomes sur le téflon, malgré le fait que les revêtements soient mal définis, différents entre eux et qu'ils évoluent au cours du temps.

A l'Observatoire Cantonal, institut de recherche mais surtout de développement, il était important d'effectuer un travail portant à une amélioration de l'horloge atomique à l'hydrogène. Nous aurions pu étudier beaucoup d'autres phénomènes ou caractéristiques du maser mais nous avons préféré nous limiter à une étude de l'amélioration du facteur de qualité et des processus de dégradation au cours du temps, deux facteurs essentiels pour le développement des masers.

3. FONCTIONNEMENT DU MASER

3.1 Etude de l'atome d'hydrogène - niveaux d'énergie	4
3.2 Description du maser H	4
3.2.1 Schéma global	5
3.2.2 Dissociateur et sélecteur d'état	5
3.2.3 Cavité micro-onde et champ magnétique	6
3.2.4 Stabilisation de la fréquence	7
3.2.5 Electronique - Mesure de fréquence	7
3.3 Relaxation	8
3.3.1 Introduction	8
3.3.2 Relaxation longitudinale et transverse	8
3.3.2.1 Relaxation longitudinale	8
3.3.2.2 Relaxation transversale	8
3.3.2.3 Contribution de la relaxation transversale et longitudinale	9
3.3.3 Les différents types de relaxation	9
3.3.3.1 Effet du collimateur et de la géométrie du ballon	9
3.3.3.2 La relaxation magnétique	10
3.3.3.3 L'effet de l'échange de spin	10
3.3.3.4 Effet du téflon	11
3.3.3.5 Relaxation totale	11
3.3.4 Relaxation due au téflon	11
3.3.4.1 Introduction	11
3.3.4.2 Perte de l'atome lors de la collision sur la surface	12
3.3.4.3 Relaxation sur la paroi	12
3.3.4.4 Déplacement de fréquence	13
3.3.4.5 Elargissement Doppler	15
3.3.4.6 Comparaison schématique de la relaxation et du déplacement de fréquence	15
3.3.4.6.1 Introduction	15
3.3.4.6.2 Lien entre le déplacement de fréquence et la relaxation	16
3.3.4.6.3 Déplacement de fréquence sans relaxation	17
3.3.4.6.4 Relaxation sans déplacement de fréquence	17
3.3.4.6.5 Relaxation et déplacement de fréquence	17
3.3.4.6.6 Conclusion	17
3.4 Mesures effectuées sur le maser	18
3.4.1 Introduction	18
3.4.2 Etalonnages	18
3.4.2.1 Fréquence de la cavité	18
3.4.2.2 Puissance du signal	18
3.4.2.3 Pression d'hydrogène	18
3.4.2.4 Facteur de qualité de la cavité	18
3.4.3 Mesure de la puissance du maser et du flux	19
3.4.4 Facteur de qualité du maser	20

3.4.4.1 Introduction	20
3.4.4.2 Facteur de qualité opérationnel	20
3.4.4.3 Facteur de qualité extrapolé à flux nul	21
3.4.4.4 Conclusion	21
3.4.5 Détermination de la fréquence de la cavité par le spin exchange	22
3.4.5.1 Introduction	22
3.4.5.2 Mesure de l'amplitude maximale	22
3.4.5.3 Mesure par interpolation à variation nulle de fréquence /pression	22
3.4.5.4 Spin exchange moyen	23
3.4.5.5 Conclusions	24
3.4.6 Mesure des différents taux de relaxation à partir du facteur de qualité	24
3.4.6.1 Introduction	24
3.4.6.2 Mesure de la relaxation due aux dimensions du ballon et du collimateur	24
3.4.6.3 Mesure de la relaxation magnétique	25
3.4.6.4 Estimation de γ_{SE}	25
3.4.6.4.1 Introduction	25
3.4.6.4.2 Estimation de la densité d'atomes d'hydrogène	26
3.4.6.4.3 Diminution de γ_{SE} au cours du temps	27
3.4.6.4.4 Densité d'atomes au seuil	28
3.4.6.5 Mesure de la relaxation due au téflon : γ_w	29
3.4.6.6 Optimisation des dimensions du collimateur	29
3.4.6.6.1 Introduction	29
3.4.6.6.2 Optimisation de Q	29
3.4.6.6.3 Optimisation de la puissance	31
3.4.6.6.4 Conclusion	31
3.4.6.7 Facteur de qualité équivalent du téflon dans la cavité en saphir	31
3.4.6.7.1 Introduction	31
3.4.6.7.2 Calcul de γ_b équivalent	31
3.4.6.7.3 Calcul de γ_w équivalent	31
3.4.6.7.4 Calcul de γ_{SE} équivalent	32
3.4.6.7.5 Calcul du facteur de qualité extrapolé équivalent	32
3.4.6.7.6 Conclusion	33
3.4.7 Mesure du déplacement de fréquence	33
3.4.8 Nouvelle mesure des paramètres du maser	33
3.4.8.1 Introduction	33
3.4.8.2 Présentation des mesures par interpolation	34
3.4.8.2.1 Première méthode	34
3.4.8.2.2 Deuxième méthode	38
3.4.8.2.3 Mesure des constantes du maser	39
3.4.8.3 Limites du calcul par extrapolation	40
3.4.8.3.1 Introduction	40
3.4.8.3.2 Puissance de seuil et facteur de qualité extrapolé	40
3.4.8.3.3 Mesure de γ_{SE} au cours du temps	41
3.4.8.4 Conclusion	43
3.4.8.4.1 Introduction	43

3.4.8.4.2 Mesure par extrapolation	43
3.4.8.4.3 Mesure par interpolation (1 ^{ère} méthode)	43
3.4.8.4.4 Mesure par interpolation (2 ^{ème} méthode)	43
3.4.8.4.5 Conclusion	43
3.4.9 Conclusions	44

Dans ce chapitre, nous étudierons le fonctionnement du maser à hydrogène et, en particulier, le lien entre le facteur de qualité et la relaxation des atomes d'hydrogène sur la paroi.

Ce chapitre reprend également la description des mesures effectuées ainsi que les formules mathématiques utilisées par la suite dans ce travail.

Les mesures effectuées sur les masers à hydrogène nous permettent de calculer les paramètres de l'horloge et de déterminer le type d'interaction entre les atomes d'hydrogène et le revêtement dans le ballon, le flux utile, la puissance maximale, etc.

3.1 Etude de l'atome d'hydrogène - niveaux d'énergie

Le maser à hydrogène est une horloge atomique de haute performance, très stable sur des temps d'intégration de une à 100.000 secondes et basée sur la transition hyperfine de l'hydrogène atomique à $1'420'405'751$ Hz.

Dans l'atome d'hydrogène à l'état fondamental, les spins du proton et de l'électron peuvent être parallèles ou antiparallèles ($\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$), ce qui correspond à deux niveaux d'énergie. On lève la dégénérescence des niveaux en ajoutant un champ magnétique ambiant stable et homogène. On a alors 3 niveaux supérieurs et un niveau inférieur: $F=1$, $m_F=1, 0$ ou -1 et $F=0$, $m_F=0$, correspondant à la structure hyperfine de l'état fondamental (voir figure 3.1).

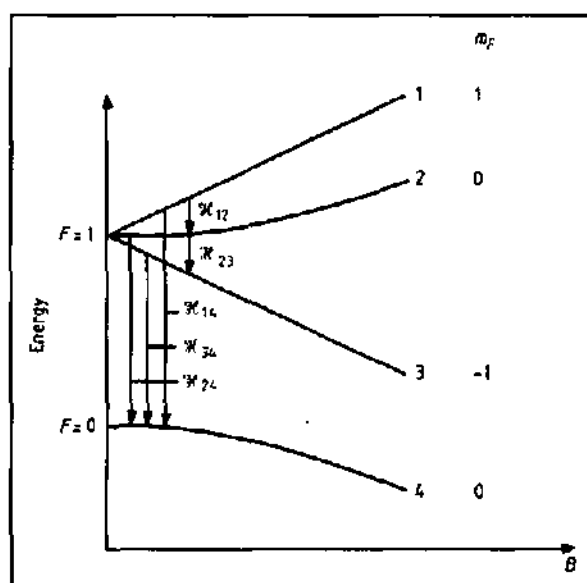


Figure 3.1: Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène [VA89]

La mesure de fréquence du maser à hydrogène reviendra à rechercher la différence d'énergie entre le niveau $F=1$, $m_F=0$ et le niveau $F=0$, $m_F=0$ des atomes grâce, entre autres, à la cavité micro-onde (voir point 3.2.3).

3.2 Description du maser H

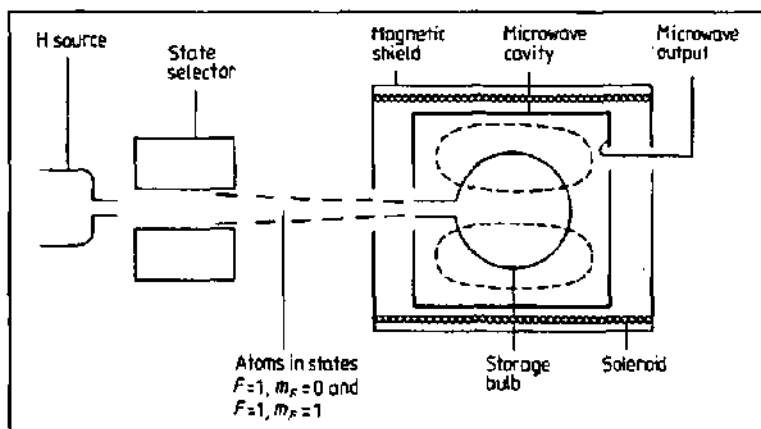


Figure 3.2 : Schéma du maser à hydrogène [VA89]

3.2.1 Schéma global

Dans le maser, les molécules d'hydrogène sont tout d'abord dissociées dans le dissociateur grâce à une décharge par plasma. Le jet d'hydrogène atomique passe alors dans un sélecteur d'état magnétique qui, idéalement, sélectionne les atomes dans le niveau $F=1$, $m_F=0$. Ces atomes sont alors focalisés et entrent dans le ballon de stockage par un collimateur qui détermine le temps moyen que passent les atomes dans le ballon (voir point 3.3.3.1). Le ballon se trouve dans une cavité micro-onde qui favorise l'émission stimulée des atomes et permet de mesurer leur fréquence d'oscillation (voir point 3.2.3). Sur la figure 3.2 est représenté le schéma du maser à hydrogène avec ses différents éléments.

3.2.2 Dissociateur et sélecteur d'état

Les molécules d'hydrogène sont dissociées par plasma dans le dissociateur du maser H. Grâce au sélecteur d'état, on sélectionne les atomes qui sont dans l'état $F=1$, $m_F=0$ ou $+1$. Les autres atomes seront déviés et ne rentreront pas dans le ballon. Le sélecteur d'état peut être un quadripôle (comme dans le cas des masers de l'Observatoire de Neuchâtel). Les atomes seront alors dans l'état $F=1$, $m_F=0$ ou $m_F=+1$. Vessot [VA89] utilise un double hexapôle qui permet de sélectionner uniquement les atomes dans l'état $F=1$, $m_F=0$ (voir figure 3.3). Un sélecteur d'état double a le désavantage d'être plus long. Il réduit le flux d'atomes d'hydrogène de plus de la moitié et oblige à consommer une plus grande quantité d'hydrogène. Il n'est en fait pas indispensable d'éliminer les atomes dans l'état $F=1$, $m_F=+1$ vu que le mode de la cavité et l'orientation du champ magnétique favorisent la transition $F=1$, $m_F=0 \rightarrow F=0$, $m_F=0$ des atomes (voir figure 3.1).

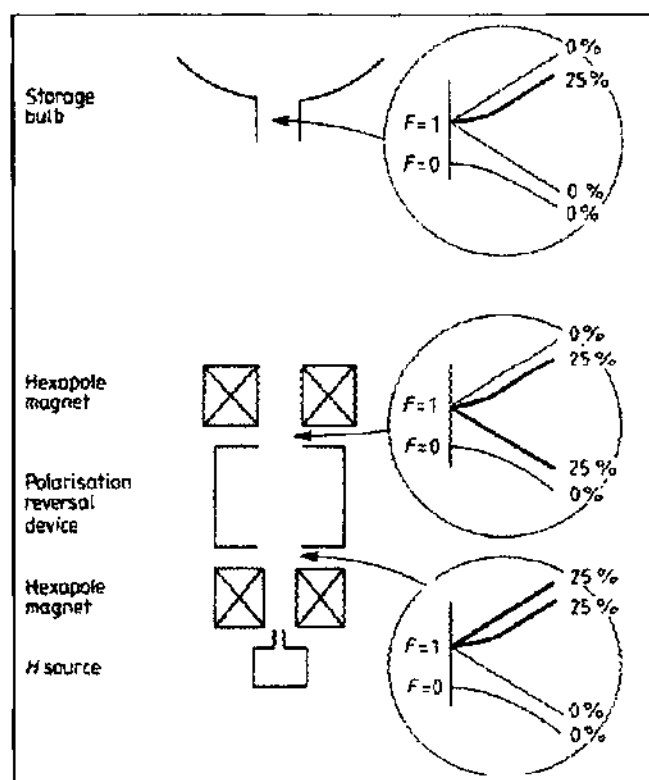


Figure 3.3: Sélecteur d'état à double hexapôle (Vessot)[VA89]

Nous verrons par la suite que, comme le sélecteur d'état sélectionne les atomes dans l'état $F=1, m_F=0$, et $F=1, m_F=1$, nous aurons au moins deux fois plus d'atomes dans le ballon que d'atomes utiles, dans le bon état (voir formule 3.1 et chapitre 12).

$$\frac{I_{\text{tot}}}{I} = \frac{\text{Flux total d'atomes dans le ballon}}{\text{Flux utile}} \geq 2$$

Formule 3.1

3.2.3 Cavité micro-onde et champ magnétique

MASER signifie : « Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation ». Il s'agit donc d'un appareil basé sur le même principe que le LASER, sauf que nous avons des micro-ondes et non pas des longueurs d'ondes visibles. Les atomes passent de l'état excité à l'état fondamental en émettant des photons. Ces photons interagissent avec les autres atomes d'hydrogène qui se désexcitent à leur tour en émettant un photon de même direction et polarisation que le photon incident. Tous les atomes se désexcitent donc de façon cohérente, en phase. C'est ce que l'on appelle l'émission stimulée. Ce type d'émission est rendu possible grâce à la cavité micro-onde dans laquelle se trouve le ballon de stockage, cavité résonante qui permet d'augmenter le temps de vie des photons de fréquence micro-onde. Elle est généralement syntonisée par un système d'accord automatique électronique de telle sorte que sa fréquence de résonance soit égale à la fréquence des atomes.

Si le flux d'atomes est suffisant et le facteur de qualité de la cavité assez élevé, une oscillation atomique se produit. Les atomes doivent avoir assez d'énergie pour compenser les pertes micro-ondes de la cavité. L'émission stimulée des atomes d'hydrogène se maintiendra pour un flux d'atomes supérieur à une valeur de l'ordre de 10^{12} atomes /s. C'est le flux de seuil du maser, une propriété liée en particulier au revêtement et aux dimensions du ballon et du collimateur (voir point 3.4.3).

L'émission stimulée des atomes forme un champ radiofréquence. Dans la cavité micro-onde se trouve une boucle de couplage, couplée avec ce champ qui la traverse. Cette boucle permet d'extraire de l'énergie stockée dans la cavité et provenant des atomes d'hydrogène présents dans le ballon et ainsi de mesurer la fréquence de ces atomes.

Le ballon est orienté selon l'axe de la cavité micro-onde, dans un champ magnétique statique stable et homogène, appelé le champ C, qui lève la dégénérescence des niveaux. Grâce à ce champ magnétique statique et par le fait que l'oscillation du champ magnétique dans la cavité a lieu de préférence selon cette même direction (facteur de remplissage, voir annexe A3), la transition la plus probable pour les atomes d'hydrogènes est : $F=1, m_F=0 \rightarrow F=0, m_F=0$. Le champ C permet également de neutraliser les inhomogénéités magnétiques résiduelles et de diminuer de cette façon la relaxation due à ces inhomogénéités.

Le ballon de stockage se trouve donc dans l'espace de la cavité où le champ magnétique est homogène. Sa forme est optimisée de sorte que le facteur de remplissage de la cavité soit le plus élevé possible. Dans le cas des masers de l'Observatoire, nous utilisons des ballons de forme allongée pour augmenter ce facteur de remplissage.

En augmentant le champ magnétique, la différence entre l'énergie des différents niveaux augmente toujours plus (voir figure 3.1 et formule 2.1). La fréquence de la transition $F=1, m_F=0 \rightarrow F=0, m_F=0$ est donc plus sensible aux variations relatives de champ C si un

champ fort est appliqué à cause de cette relation quadratique. On utilisera de préférence un champ magnétique C faible sauf dans le cas où l'on constate des inhomogénéités de champ magnétique statique.

La stabilité et l'homogénéité dépendent aussi des écrans magnétiques qui isolent le système.

3.2.4 Stabilisation de la fréquence

Des écrans thermiques sont nécessaires pour stabiliser la température de la cavité micro-onde de façon à éliminer les variations de déplacement de fréquence dues à l'effet Doppler du 2^{ème} ordre et au tirage de la cavité.

Enfin, la stabilité de fréquence dépend de la puissance du signal atomique (de l'ordre de 10^{-14} W) et de la largeur de raie qui vaut moins d'un Hertz à 1420 MHz (voir formule 2.10). Cette largeur de raie du signal atomique dépend du temps moyen passé par l'hydrogène dans le ballon et de divers processus de relaxation dus surtout aux collisions des atomes sur la paroi et aux collisions des atomes entre eux. Nous parlerons des différents processus de relaxation au point 3.3.

3.2.5 Electronique - Mesure de fréquence

Une partie de l'énergie d'oscillation des atomes est extraite de la cavité micro-onde et permet de mesurer la fréquence d'oscillation des atomes. Avec la partie « physique » du maser, on obtient donc un signal de sortie très faible de l'ordre de 10^{-14} Watt d'amplitude et d'une fréquence de 1'420'405'751 Hz. Il est alors nécessaire de normaliser cette fréquence pour obtenir un signal à 5 MHz par exemple et avec une puissance plus élevée.

On compare alors continuellement la phase d'un oscillateur à quartz avec la phase du signal provenant de l'hydrogène (voir figure 3.4). On asservit la phase de l'oscillateur à quartz à celle de l'émission atomique.

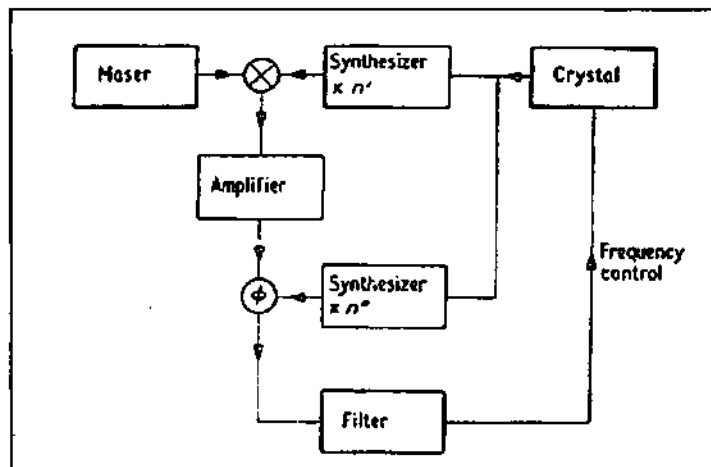


Figure 3.4 : Contrôle du quartz par le maser

Le contrôle de la phase du cristal de quartz a une constante de temps d'environ une seconde. Sur des périodes plus courtes, l'oscillateur à quartz est libre ; il détermine la stabilité du maser à court terme. Sur des périodes plus longues, l'oscillateur à quartz est asservi sur le signal fourni par l'hydrogène atomique. A plus long terme, le maser a donc la stabilité de l'oscillation atomique.

Ce système a l'avantage d'optimiser la stabilité de fréquence à court terme et à long terme (voir chapitre 2, figure 2.2).

3.3 Relaxation

3.3.1 Introduction

Pour déterminer avec précision quelle est la fréquence des atomes d'hydrogène dans le maser, il faut pouvoir observer les atomes durant le plus long laps de temps possible, en pratique durant une seconde. Pour cela, on maintient l'hydrogène dans une enceinte (ballon ou cavité de stockage) contenue dans une cavité micro-onde. La sortie des atomes de l'enceinte est limitée grâce à un collimateur. Pour le maser à hydrogène traditionnel, cette enceinte est constituée d'un ballon de quartz recouvert intérieurement de téflon. Dans le maser spatial, par contre, l'enceinte est un cylindre creux de saphir, avec des couvercles en titane, et recouvert intérieurement de téflon.

On veut également que les atomes soient perturbés le moins possible lors de leurs collisions sur la paroi. En effet, l'hydrogène est maintenu à une température de 40 à 45°C (selon les cas) correspondant à une vitesse de 2 km /sec. Dans un ballon standard, il fait environ 10^5 collisions avec la paroi durant une seconde. Le téflon est utilisé comme revêtement du ballon à cause de ses propriétés chimiques exceptionnelles. En effet, l'hydrogène atomique rebondit environ 10^5 fois sur la surface téflonisée sans réagir (voir chapitre 2). Il y a cependant des effets de relaxation qui entraînent un élargissement de la raie atomique et limitent le temps de vie de l'atome.

Nous allons étudier ci-dessous la relaxation de l'hydrogène atomique caractérisée physiquement par deux procédés [VPV64, VA89].

3.3.2 Relaxation longitudinale et transverse

On appelle γ_1 et γ_2 les taux de relaxation des populations et des cohérences respectivement. Ils sont exprimés en $[s^{-1}]$. On peut aussi définir des temps de relaxation T_1 et T_2 [s], inverses de γ_1 et γ_2 .

3.3.2.1 Relaxation longitudinale

γ_1 est le taux de relaxation des populations, taux auquel la différence de population entre les deux niveaux $F=1$ et $F=0$ diminue. La relaxation longitudinale se manifeste par une diminution du signal maser.

γ_1 peut être dû à des pertes d'atomes qui sortent du ballon par le collimateur, des recombinaisons des atomes d'hydrogène, des réactions chimiques sur la surface, des collisions inélastiques pour lesquelles il y a toujours un changement de niveaux d'énergie.

3.3.2.2 Relaxation transversale

γ_2 est le taux auquel la phase des atomes se disperse. Il contribue à l'élargissement de la raie et au déplacement de fréquence. S'ils sont déphasés, les atomes font de l'interférence destructive. La relaxation transversale est liée à la largeur de raie ou au facteur de qualité du maser (voir formule 3.2).

Q est le facteur de qualité du maser et W la largeur de raie à mi hauteur (width). Comme le facteur de qualité est une caractéristique essentielle de l'horloge atomique, nous nous inté-

ressons donc tout particulièrement à le mesurer. Nous reprendrons ce paramètre du maser, inversement proportionnel à la relaxation transversale, tout au long de ce travail.

$$Q = \frac{\nu_0}{W} = \frac{\pi \nu_0}{\gamma_2} = \pi \nu_0 T_2$$

Formule 3.2

3.3.2.3 Contribution de la relaxation transversale et longitudinale

Nous reprendrons ci-dessous le lien entre la relaxation longitudinale et transversale selon les différents types de relaxation existants [VA89]. Dans nos mesures sur les différents masers, nous n'avons mesuré que la relaxation transversale. Dans les calculs des paramètres du maser [VA89], nous avons considéré que le rapport entre la somme des relaxations à pression nulle (contribution au spin exchange nulle, voir point 3.3.3.3) vaut 1 (voir formule 3.3). Nous calculerons par la suite (voir point 3.4.8.2.3) que l'erreur maximale qui serait due à cette approximation est de 3%, ce qui est négligeable.

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cong 1$$

Formule 3.3

3.3.3 Les différents types de relaxation

Dans le maser à hydrogène, il faut considérer différents types de relaxation. Nous les énumérerons ci-dessous. Les formules sont reprises du livre de Vanier et Audoin [VA89]. Certains symboles ont déjà été définis au chapitre 2. Nous reprendrons la mesure quantitative de ces différentes relaxations au point 3.4.6 ainsi qu'aux chapitres 11 et 12. Au chapitre 12, en particulier, nous donnerons les résultats obtenus quant aux nouvelles relaxations mises en évidence (voir point 12.2).

3.3.3.1 Effet du collimateur et de la géométrie du ballon

T_b est le temps moyen de permanence des atomes dans le ballon déterminé par la vitesse moyenne des atomes et la géométrie du ballon et du collimateur. γ_b est le taux de sortie des atomes par le collimateur. Si l'atome sort du ballon, il est complètement perdu pour l'émission stimulée. C'est pourquoi, pour ce type de relaxation, $\gamma_{1b} = \gamma_{2b}$.

$$T_b = \frac{1}{\gamma_b} = \frac{1}{K} \frac{4V}{\bar{v}A_h}$$

Formule 3.4

A_h est la section du collimateur.

K est le facteur de Clausing dépendant des dimensions du collimateur (voir formule 3.5). L est la longueur du collimateur et r , le rayon du collimateur.

Comme nous pouvons le constater, le taux de relaxation γ_b est donc indépendant de la surface du revêtement qui interviendra seulement dans le taux de relaxation γ_w du téflon. C'est

un effet purement géométrique dépendant des dimensions du ballon et du collimateur ainsi que de la température. On peut donc le calculer très facilement. Contrairement aux autres contributions au taux de relaxation, il ne varie pas au cours du temps.

$$K = \left(1 + \frac{3L}{8r}\right)^{-1}$$

Formule 3.5

Selon la contribution des autres types de relaxations, on peut optimiser les dimensions du collimateur de façon à avoir la stabilité de fréquence la plus élevée possible [Bern92] (voir point 3.4.6.6).

3.3.3.2 La relaxation magnétique

La relaxation magnétique γ_{1m} et γ_{2m} est due aux inhomogénéités magnétiques statiques présentes dans le ballon. Ces inhomogénéités peuvent être dues à des composants magnétiques se trouvant dans le maser, à un mauvais blindage du champ magnétique terrestre ou à une magnétisation résiduelle des écrans magnétiques. Elles peuvent être minimisées en démagnétisant le maser.

A champ C élevé, les inhomogénéités seront cachées par ce champ. On peut donc estimer γ_{2m} en comparant le temps de vie des atomes dans différents champs magnétiques. En supposant que γ_{2m} est nul à champ magnétique élevé, par mesure de la différence de relaxation pour une pression donnée d'hydrogène, on peut déduire approximativement ce que vaut γ_{2m} . On verra (point 3.4.6.3) que la relaxation magnétique est souvent négligeable par rapport aux autres types de relaxations (de l'ordre de 0.1 s⁻¹).

3.3.3.3 L'effet de l'échange de spin

La relaxation liée au phénomène d'échange de spin lors de la collision entre atomes est notée $\gamma_{1s,e}$ et $\gamma_{2s,e}$. Si un atome approche un autre atome, son état d'énergie change. Le rapport $\gamma_{2s,e}/\gamma_{1s,e}$ vaut 1/2 [VA89].

$$(\gamma_2)_{se} = \frac{n\sigma\bar{v}_r}{2}$$

Formule 3.6

Alors que γ_0 est proportionnel à la vitesse moyenne des atomes, $\gamma_{s,e}$ dépend de leur vitesse relative moyenne qui est un peu plus élevée que la vitesse moyenne (voir formule 3.7).

$$\bar{v}_r = \sqrt{2}\bar{v} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 4 \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

Formule 3.7

$\sigma = 2.85 \times 10^{-15}$ cm² pour l'hydrogène atomique. C'est la section efficace de collision lors d'échange de spin. On définit également la densité d'atomes n (voir formule 3.8) exprimée en [atome/m³].

$$n = \frac{I_{\text{tot}} T_b}{V}$$

Formule 3.8

I_{tot} est le flux total d'atomes entrant dans le ballon. La relaxation $\gamma_{2\text{se}}$ est donc proportionnelle à la densité d'atomes dans le ballon ainsi qu'à leur vitesse. Cet effet peut être estimé en mesurant le taux de relaxation pour différentes pressions d'hydrogène dans le dissociateur et en extrapolant les résultats à flux nul. La pression d'hydrogène déterminera le flux d'hydrogène dans le ballon (I_{tot}). La mesure de $\gamma_{\text{S.E.}}$ nous permettra aussi de calculer directement le flux d'atomes d'hydrogène entrant dans le ballon.

Par nos mesures, nous avons aussi mis en évidence un $\gamma_{\text{S.E.}}$ apparent lié au flux d'hydrogène dans le ballon mais comprenant aussi une contribution de la recombinaison des atomes d'hydrogène sur la paroi dépendant de la densité d'hydrogène dans le ballon (voir point 12.2).

3.3.3.4 Effet du téflon

$\gamma_{1\text{w}}$ et $\gamma_{2\text{w}}$: relaxation due aux collisions de l'hydrogène sur la paroi. C'est l'effet le plus difficile à prévoir. Les différents types d'interactions qu'il peut y avoir entre l'hydrogène et la paroi seront étudiés au point 3.3.4 et aux chapitres 11 et 12. Audoin et Vanier [VA89] ont estimé que le rapport $\gamma_{2\text{w}}/\gamma_{1\text{w}}$ vaut $3/4$.

3.3.3.5 Relaxation totale

La relaxation totale dépend donc de plusieurs facteurs (voir formule 3.9 et formule 3.10). Nous verrons au point 3.4.6 comment les mesurer indépendamment.

$$\gamma_1 = \gamma_{1\text{w}} + \gamma_{1\text{se}} + \gamma_b + \gamma_{1\text{m}}$$

Formule 3.9

$$\gamma_2 = \gamma_{2\text{w}} + \gamma_{2\text{se}} + \gamma_b + \gamma_{2\text{m}}$$

Formule 3.10

3.3.4 Relaxation due au téflon

3.3.4.1 Introduction

Les atomes peuvent interagir de plusieurs façons sur le téflon. Et comme c'est le revêtement du ballon de stockage qui limite la stabilité de fréquence, il sera intéressant de l'étudier plus en détail.

Dans une première approximation, nous avons considéré uniquement la relaxation (voir point 3.3.4.3) et le déplacement de fréquence moyen (wall-shift, voir point 3.3.4.4) des atomes d'hydrogène sur la paroi. Par la suite, nous avons aussi remarqué que la perte d'atomes d'hydrogène par recombinaison sur la paroi aura une grande importance sur la puissance maximale du maser et le spin exchange grâce à la diminution de densité (voir point 3.3.4.2). De plus, nous pouvons penser qu'il y a deux mécanismes de recombinaison

des molécules d'H₂ sur la paroi, l'un proportionnel à la densité d'hydrogène et l'autre indépendant de celle-ci (voir chapitre 12).

3.3.4.2 Perte de l'atome lors de la collision sur la surface

Le ballon de stockage du maser H est recouvert intérieurement de téflon, surface inerte qui permet aux atomes d'hydrogène de rebondir de nombreuses fois sur la surface sans réagir (voir point 3.3.1). Cependant, selon la qualité du revêtement, l'atome d'hydrogène peut aussi réagir avec la surface ou bien s'adsorber sur le téflon et réagir ensuite avec un autre atome d'hydrogène lui aussi adsorbé ou sous forme gazeuse. Dans les deux cas, cette réaction des atomes d'hydrogène a pour effet de diminuer la densité d'hydrogène atomique dans le ballon de stockage et donc de diminuer le spin exchange tout en conservant le même flux. En effet, les molécules d'hydrogène ne contribuent pas à la relaxation des atomes. Cette relaxation aura le même effet que celui qui est dû à la perte d'atomes par le collimateur. On ne pourra les distinguer. Dans ce cas aussi, $\gamma_1 = \gamma_2$.

Dans le cas où nous avons un mauvais téflon, la surface peut-être endommagée, composée partiellement de fonctions chimiques variées, qui ne sont pas perfluorées (voir chapitre 8), ou de radicaux divers. Il se peut aussi que nous ayons des trous dans le revêtement de téflon et que l'hydrogène soit par endroits en contact direct avec le quartz (ou avec le matériau composite titane-saphir).

Selon Audoin et Vanier [VA89], la recombinaison de l'hydrogène sur la surface est indépendante de la densité d'hydrogène dans le ballon. Nous avons cependant observé une dépendance (voir point 12.2).

Il est intéressant de remarquer qu'Audoin et Vanier n'ont pas tenu compte de la perte d'atomes par collision sur la paroi dans leur calcul de γ_b . Cela sera un apport original de ce travail (voir point 12.2).

3.3.4.3 Relaxation sur la paroi

La relaxation sur la paroi correspond à une dispersion de la phase des atomes. Chaque fois qu'un atome fait une collision sur la paroi, il est déphasé. Ce déphasage dépend du temps d'adsorption de l'hydrogène sur la paroi et donc des propriétés chimiques locales de celle-ci. Plus l'énergie de surface est élevée, plus le temps d'adsorption sera élevé et plus la dispersion de la phase des atomes et donc la probabilité de relaxation p_{2w} sera importante (voir formule 2.5 et formule 3.11). Le temps d'adsorption moyen pourra dépendre aussi de la structure physique de la surface.

$$\bar{\tau}_s = \tau_0 \exp(E_a / kT)$$

Formule 3.11

$\bar{\tau}_s$ est le temps moyen passé par l'atome sur la surface lors d'une collision inélastique donnant de la relaxation. $\tau_0 = h / kT = 15 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ = temps d'une collision élastique. h , constante de Planck, vaut $6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$. T vaut 318 K dans nos masers. E_a est l'énergie d'adsorption.

Au chapitre 2, nous avons défini que γ_{2w} est la relaxation sur la paroi dépendant de la probabilité de relaxation p_{2w} , mais aussi du temps entre les collisions $\bar{\tau}_f$ (voir formule 2.3).

$\bar{\tau}_f$ est directement lié à la surface réelle du revêtement et donc uniquement à sa structure

physique. Si le revêtement n'est pas lisse, la surface réelle sera plus grande que la surface géométrique et il y aura un plus grand nombre de collisions sur la paroi. Plus la surface réelle est grande, plus la valeur réelle de $\bar{\tau}_f$ est petite et le taux de relaxation élevé.

Nous verrons au chapitre 7 que nous n'avons pas pu mesurer la surface réelle du revêtement. Dans les mesures, on ne pourra donc jamais distinguer la relaxation due à la composition chimique du revêtement (liée à la composante p_{2u}) de la relaxation due à sa rugosité (liée à $\bar{\tau}_f$).

D'après Audoin et Vanier [VA89], nous pouvons écrire ci-dessous les formules liées au temps d'adsorption et à la probabilité de relaxation des atomes d'hydrogène sur une paroi donnée. Dans les formules ci-dessous, on considère que l'atome qui fait une collision élastique ne subit pas de relaxation mais uniquement du wall shift (voir chapitre 2).

$\bar{\tau}_B$ est le temps moyen entre les collisions inélastiques. Le temps d'interaction de l'hydrogène avec la surface de téflon est très court par rapport au temps entre les collisions : de l'ordre de 10^{12} s par rapport à quelques 10^{-5} s (voir point 3.4.6.4). L'atome est donc libre la plus grande partie du temps. p_s est la probabilité qu'a l'atome d'être piégé sur la surface. (voir formule 3.12).

$$p_s = \frac{\bar{\tau}_f}{\bar{\tau}_B}$$

Formule 3.12

P_s est la fraction d'atomes sur la surface (voir formule 3.13).

$$P_s = \frac{\bar{\tau}_s}{\bar{\tau}_s + \bar{\tau}_B} \approx \frac{\bar{\tau}_s}{\bar{\tau}_B} \text{ si } \bar{\tau}_s \ll \bar{\tau}_B$$

Formule 3.13

$$P_s = p_s \frac{\bar{\tau}_s}{\bar{\tau}_f}$$

Formule 3.14

$p_s \bar{\tau}_s$ est le temps d'adsorption moyen par collision. P_s est donc lié au temps d'adsorption comme le taux de relaxation γ_{2u} est lié à la probabilité de relaxation par collision. Ce temps d'adsorption est lié à l'énergie d'adsorption (voir formule 3.11) et à la vitesse des atomes.

Vanier considère qu'il n'y a pas de relaxation dans le cas de collisions élastiques mais uniquement du wall shift, nous n'avons cependant pas pu le justifier. Nous verrons au chapitre 12 que l'évolution du taux de relaxation varie comme le wall shift, c'est pourquoi nous pouvons croire qu'ils sont liés et dépendant des mêmes facteurs.

3.3.4.4 Déplacement de fréquence

En plus d'une dispersion de phase due aux collisions de l'hydrogène sur la paroi, nous avons aussi un déplacement de fréquence causé par la somme des déplacements de phase des atomes. Nous avons parlé plus en détail de ce déplacement de phase appelé aussi wall

shift au chapitre 2. Dans la formule 2.2, nous avons considéré que le déplacement de fréquence dû aux collisions sur la paroi $\Delta\nu_w$ est proportionnel au déphasage moyen par collision $\bar{\phi}$ (qui dépend des propriétés chimiques du téflon) et inversement proportionnel au temps entre les collisions $\bar{\tau}_f$ (qui dépend de la surface réelle du téflon).

Le déphasage moyen par collision de l'hydrogène atomique sur la paroi est d'environ $4 \cdot 10^{-6}$ rad [VA89].

Le changement de phase de l'atome est dû à l'interaction de l'atome avec la paroi lorsqu'il s'approche de celle-ci (voir figure 3.5). Lorsque l'atome s'approche de la surface, son énergie varie, selon le potentiel de contact de Fermi (voir figure 3.5), la fréquence du spin fictif de l'atome d'hydrogène varie elle aussi et l'atome est déphasé après collision. Selon le type d'interaction, le déplacement de fréquence peut être positif ou négatif. A grande distance, la déformation du nuage électronique due aux forces de Van der Waals entraîne un déplacement de fréquence négatif. La différence d'énergie entre les niveaux $F=1, m_f=0$ et $F=0, m_f=0$ diminue, la fréquence diminue momentanément et provoque un « retard » du spin. A faible distance, la densité électronique au noyau augmente. Il y a déplacement de fréquence positif. C'est l'effet inverse qui a lieu.

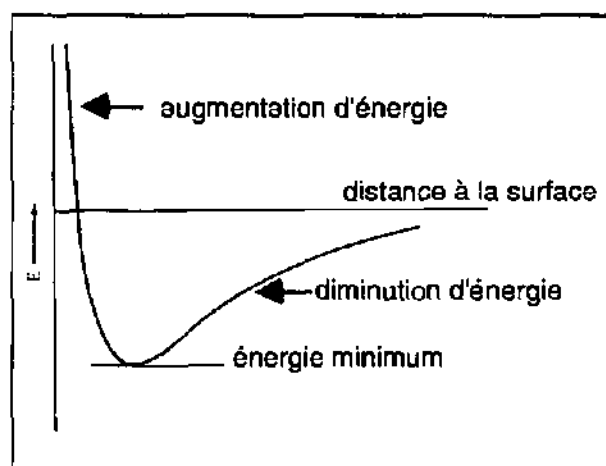


Figure 3.5: Potentiel de contact de Fermi

En moyenne, le déplacement de fréquence est négatif à la température d'utilisation du maser (et en dessous de 370K). Cela veut donc dire que ce sont les forces de Van der Waals qui dominent [ZR71].

Vanier reprend les valeurs de déplacement de fréquence et de relaxation dus à la paroi. Pour le paraflint et le Dri-film, il obtient le même taux de relaxation mais un déplacement de fréquence par collision 4 fois plus grand pour le Dri-film que pour le Paraflint [VPV64]. Il établit un lien entre le déplacement de phase moyen par collision et le taux de relaxation (voir formule 3.15). Il calcule $\bar{\phi}$ à partir de $p_{2\omega}$, considérant une interaction courte entre l'hydrogène atomique et le revêtement.

Les valeurs obtenues de cette manière pour la variation de phase moyenne par collision sont de l'ordre de $10^{-7} - 10^{-8}$ rad /collision, c'est-à-dire un nombre négligeable par rapport à la valeur mesurée. Cela veut dire que les changements de phase sont liés à une modification de l'interaction hyperfine durant la collision et non seulement à la relaxation [VA89]. Vessot [VMIZ84] teste un ballon recouvert de téflon polymérisé in situ à partir de C_2F_4 . Le facteur de qualité se dégrade très rapidement (sur une semaine) alors que le wall shift est

correct. Donc, à un bon wall shift peut correspondre un mauvais facteur de qualité : une grande dispersion et un faible déplacement de fréquence.

$$\bar{\phi} = 2.9e - 3 * p_{2w}$$

Formule 3.15

Nous avons eu l'occasion d'étudier le déplacement de fréquence et nous avons ainsi pu comparer l'évolution du déplacement de fréquence et du facteur de qualité au cours du temps (voir point 12.4).

3.3.4.5 Elargissement Doppler

L'élargissement Doppler de premier ordre dépend de la vitesse moyenne des atomes. Comme ils se trouvent dans une enceinte fermée, on considère que leur vitesse moyenne vectorielle est nulle. L'élargissement Doppler de 2^{ème} ordre, par contre, dépend de la vitesse quadratique moyenne des atomes. Il n'est donc pas nul. Il est dû à un effet relativiste. Les atomes qui ne vont pas tous à la même vitesse semblent alors résonner à une fréquence différente l'un par rapport à l'autre. Cela se traduit par un élargissement de la raie. Cependant, cet élargissement de raie est environ mille fois plus faible que les effets de relaxation, de l'ordre de 10⁻³ Hertz. On considère donc qu'il est négligeable [VA89].

3.3.4.6 Comparaison schématique de la relaxation et du déplacement de fréquence

3.3.4.6.1 Introduction

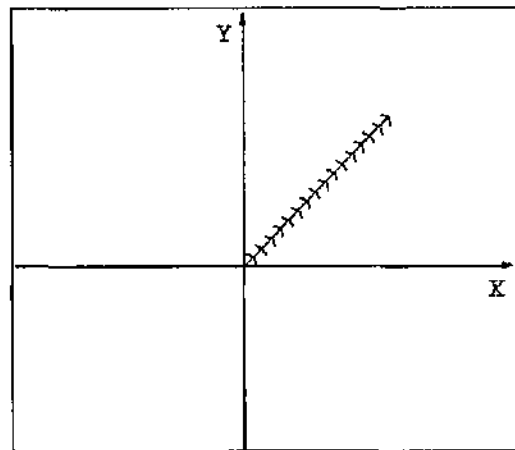


Figure 3.6: Spin des atomes dans le plan

Pour mieux étudier les deux procédés qui caractérisent la relaxation (déplacement de fréquence du maser et dispersion de la phase), on utilise la représentation des équations de Bloch dans un espace à trois dimensions. Les équations de Bloch permettent de décrire l'évolution de moments magnétiques (ici, associés au spin du proton et de l'électron) dans un champ magnétique. Nous avons donc un système à deux niveaux d'énergie ($F=1, m_F=0$ et $F=0, m_F=0$) dans un champ magnétique et un champ RF. On peut ainsi se représenter le spin fictif de l'atome d'hydrogène par un vecteur ayant des composantes dans un espace à trois dimensions. Les trois composantes de ce vecteur u, v et w se trouvent dans le référentiel (x, y, z) . La composante w selon z est une indication de la population des niveaux

d'énergie. Les composantes u et v renseignent sur la phase de l'atome. Une diminution de la composante w correspond à une relaxation γ_1 et une diminution du vecteur dans le plan x, y correspond à une relaxation γ_2 .

Etudions γ_2 et donc la projection du vecteur dans le plan x, y . On peut en voir une représentation schématique sur la figure 3.6.

Le vecteur du spin fictif varie de façon sinusoïdale. Il tourne dans le plan avec une vitesse angulaire ω_0 . L'angle $\theta = \omega_0 t + \phi$. On peut sommer tous les vecteurs de tous les atomes présents dans la cavité (voir figure 3.7).

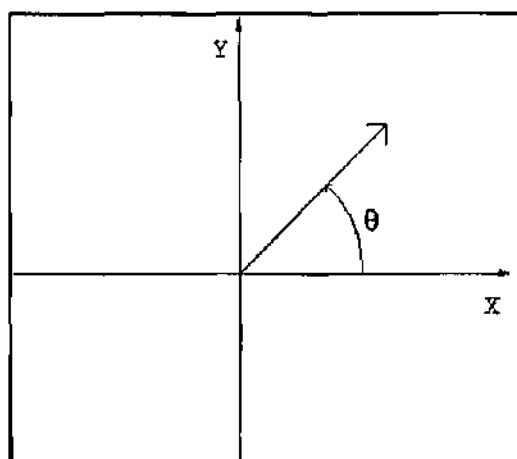


Figure 3.7: Spin nucléaire

On peut aussi se représenter ce vecteur résultant dans un référentiel tournant à la vitesse $\omega_0 t$ (plan X, Y). Le spin fictif résultant fait alors un angle ϕ (voir figure 3.8). Chaque atome peut donc être représenté dans le référentiel tournant par un vecteur d'angle ϕ_i (voir figure 3.9).

On peut alors imaginer plusieurs situations reprises dans les points 3.3.4.6.3, 3.3.4.6.4 et 3.3.4.6.5.

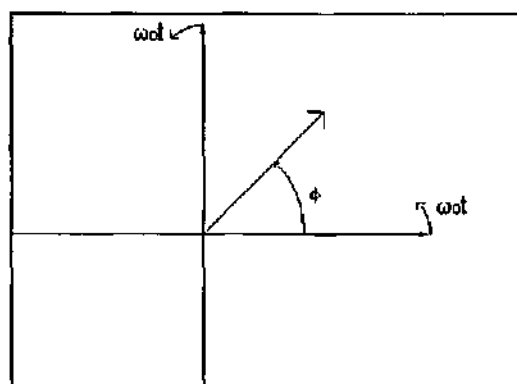


Figure 3.8: Spin nucléaire dans le référentiel tournant

3.3.4.6.2 Lien entre le déplacement de fréquence et la relaxation

Nous avons vu au point 3.3.4.3 que Vanier considère que la relaxation et le déplacement de fréquence ne sont pas dus aux mêmes causes. Selon lui, alors que le déplacement de fréquence a lieu à chaque collision sur la paroi, la relaxation est liée uniquement aux collisions

inélastiques avec la paroi. Nous avons par contre pensé, à priori, qu'il peut aussi y avoir un lien direct entre la relaxation et le déplacement de fréquence car ils évoluent avec la même constante de temps (voir chapitre 12).

Dans les exemples ci-dessous, nous considérons donc que la relaxation et le déplacement de fréquence ont lieu simultanément. Lorsque l'atome frappe la paroi, il peut y avoir déplacement de fréquence mais aussi relaxation, que la collision soit élastique ou inélastique.

3.3.4.6.3 Déplacement de fréquence sans relaxation

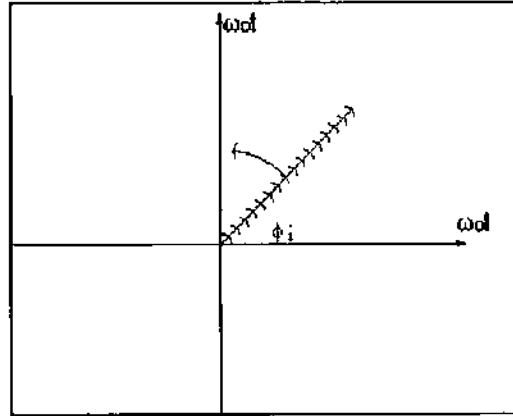


Figure 3.9: Effet de la relaxation et du déplacement de phase

Dans le cas où l'on a un déplacement de fréquence par collision des atomes sur la paroi (collisions élastiques), on pourrait supposer que le temps d'interaction de l'atome avec la paroi est toujours le même, que les atomes frappent sur la paroi un même nombre de fois. Le déphasage ϕ_i serait donc le même pour chaque atome, à chaque collision. Le vecteur somme des spins fictifs résultants tourne alors lentement dans le référentiel tournant à cause de tous ces petits déphasages à chaque collision (voir figure 3.9). Il y a déplacement de fréquence mais le taux de relaxation γ_2 est nul. L'amplitude du vecteur résultant reste constante. La vitesse angulaire ω_0 devient $\omega_0 + \delta\omega$. C'est ce que suppose Vanier[VA89].

3.3.4.6.4 Relaxation sans déplacement de fréquence

D'autre part, on pourrait imaginer que les atomes font des déphasages différents à cause de la surface de téflon hétérogène, des vitesses d'atomes différentes, etc., mais qu'en moyenne, ce déphasage est nul. Il y a alors interférence destructive. Le spin fictif résultant ne bouge pas dans le référentiel tournant mais son amplitude diminue au cours du temps jusqu'à devenir nul. L'amplitude diminue à cause des changements de phase.

3.3.4.6.5 Relaxation et déplacement de fréquence

En fait, les deux phénomènes se passent en même temps. Le vecteur tourne lentement dans le référentiel tournant tout en diminuant d'amplitude jusqu'à s'annuler.

3.3.4.6.6 Conclusion

Nous présenterons nos résultats et le lien que nous avons pu établir entre perte d'atomes sur la paroi, relaxation et wall shift au chapitre 12.

3.4 Mesures effectuées sur le maser

3.4.1 Introduction

Sous ce point, nous décrirons la méthode utilisée à l'Observatoire pour mesurer les différents paramètres du maser [Ber92]. Ces paramètres nous permettront d'apprécier quantitativement la qualité du revêtement du maser, spécialement par la mesure de la relaxation due aux collisions de l'hydrogène sur le revêtement. Les exemples de mesures sont repris des expériences effectuées à l'Observatoire. La numérotation des différents revêtements est reprise dans le tableau 11.1 au chapitre 11.

3.4.2 Etalonnages

Pour pouvoir interpréter les mesures effectuées, il est important de faire quelques étalonnages au préalable. Ces étalonnages sont propres au maser étudié.

3.4.2.1 Fréquence de la cavité

La fréquence de la cavité peut être modulée en faisant varier la tension du varactor. On calibre la fréquence de la cavité en fonction de la tension du varactor (voir formule 3.16).

$$F_{cav}[Hz] = c * \ln(U_{var}[V])$$

Formule 3.16

3.4.2.2 Puissance du signal

L'étalonnage se fait grâce à la mesure d'un signal d'entrée calibré en puissance à 1420 MHz. On mesure la puissance d'entrée exprimée en Watt en fonction du carré de l'amplitude du signal détecté par le poste récepteur $[V^2]$. La puissance d'entrée est reprise sur la formule 3.17. Elle est exprimée par une équation du 2^{ème} ou du 4^{ème} degré.

$$P_0[W] = c_0 + c_1 * (A[V])^2 + c_2 * (A[V])^4$$

Formule 3.17

3.4.2.3 Pression d'hydrogène

On calibre la jauge Pirani $[V]$ en fonction de la pression en hydrogène $[mbar]$ par comparaison à une jauge absolue de la pression d'hydrogène (jauge Baratron).

$$p[mbar] = c_0 + c_1 * (U_p[V])^2$$

Formule 3.18

3.4.2.4 Facteur de qualité de la cavité

Pour connaître le facteur de qualité déterminé par les différents types de relaxation, il faut aussi connaître le facteur de qualité de la cavité. En effet, la pente donnée par la mesure de la fréquence du maser en fonction de la fréquence de la cavité est liée au facteur de qualité de la cavité (voir formule 3.19). Cette équation définit donc l'entraînement de la fréquence

du maser par la fréquence de la cavité (cavity pulling). Le facteur de qualité de la cavité micro-onde est mesuré pour différentes valeurs du varactor. Il est à peu près constant. Pour déterminer le facteur de qualité du revêtement, on prendra sa valeur moyenne.

$$\frac{\Delta F_{\text{maser}} [\text{Hz}]}{\Delta F_{\text{cavité}} [\text{Hz}]} = \frac{Q_c}{Q}$$

Formule 3.19

3.4.3 Mesure de la puissance du maser et du flux

La mesure de la puissance de seuil est un paramètre important qui nous renseignera sur l'efficacité du maser. Nous en reparlerons en particulier au chapitre 12.

La puissance de seuil est directement liée à la qualité du revêtement du ballon de stockage. Plus elle est basse, meilleur est le revêtement. Elle est aussi liée aux caractéristiques physiques du maser comme l'efficacité du dissociateur et du sélecteur d'état.

Dans la cavité, les atomes d'hydrogène oscillent en phase et émettent un signal. La puissance du signal émis dépend directement du flux d'atomes actifs dans le ballon. Elle ne dépend pas de façon linéaire de la pression en hydrogène dans le dissociateur car l'efficacité de ce dernier n'est pas constante (voir formule 3.20). De plus, à pression élevée, l'effet d'échange de spin entraîne une saturation de la puissance du signal (voir point 3.4.8).

$$P_0[W] = c_0 + c_1 * p[\text{mbar}] + c_2 * (p[\text{mbar}])^2$$

Formule 3.20

La puissance du signal est mesurée à différentes pressions avec la cavité au spin exchange (voir point 3.4.5). On peut alors faire la régression linéaire (voir formule 3.20).

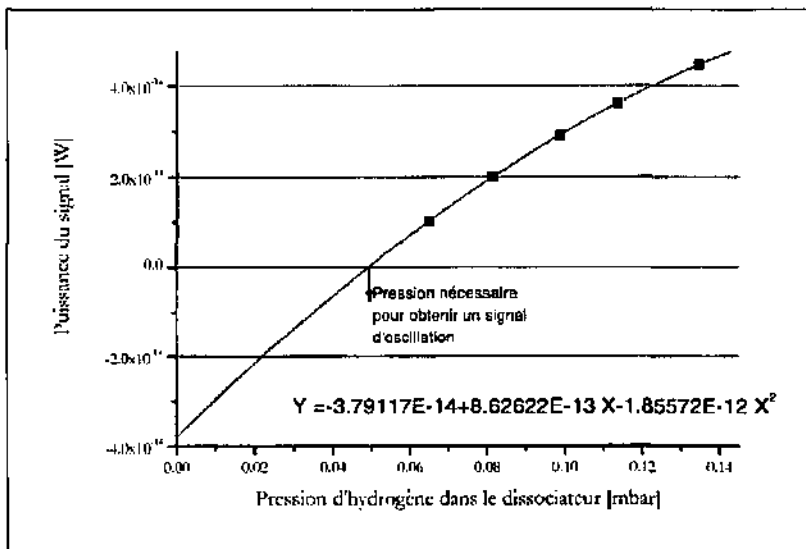


Figure 3.10 : Mesure de la puissance de seuil (maser EFOS-12, essai N°46, mesure du 14 janvier 1998)

D'autre part, pour entretenir l'oscillation des atomes dans le ballon, il faut une concentration minimale d'atomes. Cette concentration correspond à une puissance du signal nulle.

Par exemple, sur la figure 3.10, nous voyons que la pression d'hydrogène nécessaire pour qu'il y ait du signal vaut 0.051 mbar.

On peut définir un flux d'atomes ϕ dans le ballon en terme de puissance de signal (voir formule 3.21 tirée de la formule 3.20). Il indique la puissance correspondant à ce flux (sans prendre en compte la puissance de seuil). Le flux nécessaire pour arriver au seuil, exprimé en puissance, est appelé puissance de seuil. Dans l'exemple de la figure 3.10, la puissance de seuil vaut $3.79 \cdot 10^{-14}$ W.

$$\phi [W] = c_1 * p[mbar] + c_2 * (p[mbar])^2$$

Formule 3.21

3.4.4 Facteur de qualité du maser

3.4.4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans la formule 3.2, le facteur de qualité est une indication de la largeur de raie à mi-hauteur. Dans le cas de l'hydrogène atomique dans le maser, il est de l'ordre de quelques 2^9 . Comme nous l'avons vu (voir formule 3.2), le facteur de qualité du maser est la mesure qui nous donnera directement la valeur du taux de relaxation. A partir de ce taux de relaxation γ_b , nous pourrions alors calculer les différents taux de relaxation (voir point 3.3.3). Le facteur de qualité nous donnera donc une mesure quantitative de la qualité d'un revêtement et des caractéristiques du maser. Nous reprendrons les différents facteurs de qualité mesurés dans les ballons ainsi que leur évolution au cours du temps, indiquant un vieillissement du revêtement, aux chapitres 11 et 12.

Ces mesures de facteur de qualité ne permettent cependant pas de distinguer entre la qualité chimique (composition chimique en surface) ou physique (rugosité) du revêtement. Le facteur de qualité initial (après quelques jours de fonctionnement du maser) peut être lié à la composition chimique de la surface du revêtement ainsi qu'à sa rugosité alors que l'évolution du facteur de qualité du maser au cours du temps n'est pas liée à la rugosité.

Le facteur de qualité et la puissance du maser au spin exchange (voir point 3.4.3 et 3.4.5) seront mesurés à des pressions et des valeurs de champ C différentes de sorte à pouvoir calculer un maximum de paramètres et à distinguer les différents taux de relaxation. Nous décrirons ces mesures ci-dessous.

3.4.4.2 Facteur de qualité opérationnel

Pour une pression donnée, on mesure la fréquence du maser (par rapport à un autre maser) à différentes valeurs de fréquence de la cavité. La pente de la droite obtenue nous donnera la valeur du facteur de qualité opérationnel à cette pression (voir formule 3.19 et figure 3.13).

Pour contrôler rapidement l'évolution du revêtement au cours du temps, dans certains cas, nous nous sommes limités à mesurer le facteur de qualité à une pression constante. Il faut cependant se méfier de l'interprétation des résultats obtenus car l'efficacité du dissociateur peut aussi varier au cours du temps, ce qui correspondrait à une variation du facteur de qualité attribuée faussement à un changement de la qualité du revêtement (voir formule 3.22).

$$Q_{op.} = \frac{\pi V_0}{\gamma_w + \gamma_b + \gamma_m + \gamma_{S.E.}}$$

Formule 3.22

3.4.4.3 Facteur de qualité extrapolé à flux nul

Le facteur de qualité extrapolé se distingue du facteur de qualité opérationnel par le fait qu'il est indépendant de la contribution au taux de relaxation des collisions des atomes entre eux et donc de la concentration en atomes dans le ballon. On peut le mesurer par extrapolation des mesures de Q (Q = facteur de qualité) à différentes pressions. On considère alors l'inverse du facteur de qualité en fonction du flux d'atomes exprimé en puissance (voir point 3.4.3). A flux nul, le facteur de qualité obtenu ne dépend plus alors que de la qualité du téflon, de la géométrie du ballon et du collimateur ainsi que des inhomogénéités magnétiques (voir formule 3.23). Connaissant la géométrie du ballon (voir point 3.4.6.2) et le taux de relaxation magnétique (voir point 3.4.6.3), on peut donc déduire le taux de relaxation dû au revêtement de téflon (voir point 0).

$$Q_{extr.} = \frac{\pi V_0}{\gamma_b + \gamma_w + \gamma_m} = \frac{\pi V_0}{\gamma_0}$$

Formule 3.23

3.4.4.4 Conclusion

Le facteur de qualité extrapolé est un bon point de comparaison entre revêtements. En effet, si nous considérons que γ_b et γ_m sont constants, le facteur de qualité extrapolé est une mesure directe de γ_w . La comparaison entre facteurs de qualité extrapolés se ramène à un facteur près à une comparaison de la relaxation des atomes d'hydrogène sur la paroi et donc à une appréciation de la qualité de la surface. Par facilité, nous avons souvent comparé les résultats des mesures de facteurs de qualité plutôt que les mesures de relaxation due au téflon (voir chapitres 11 et 12), le facteur de qualité étant une caractéristique directe du signal maser (voir point 3.3.2.2).

La comparaison entre les mesures faites à une certaine valeur de pression d'hydrogène sont beaucoup moins significatives car elles font intervenir un taux de relaxation lié à une densité d'atomes d'hydrogène dans le ballon de stockage. Cette densité est liée au flux d'atomes d'hydrogène entrant dans le ballon qui lui-même dépend de la pression en hydrogène moléculaire arrivant dans le dissociateur mais aussi de l'efficacité du dissociateur, du sélecteur d'état, etc. Même si l'erreur sur la mesure du facteur de qualité extrapolé est parfois grande car les mesures sont effectuées pour un flux d'hydrogène élevé, elle reste cependant plus significative que la mesure du facteur de qualité opérationnel.

Grâce aux mesures de facteur de qualité, nous avons donc pu déterminer quel était le meilleur revêtement. Le fluor, le recuit en présence d'oxygène, le nombre de couches de téflon ou le traitement aux radiations peuvent être des causes d'amélioration des résultats. Nous avons pu le constater en faisant des mesures comparatives (voir chapitre 11).

3.4.5 Détermination de la fréquence de la cavité par le spin exchange

3.4.5.1 Introduction

La fréquence de la cavité correspondant au spin exchange est la valeur du désaccord de la cavité pour lequel la fréquence du maser est indépendante du flux d'hydrogène. Il y a plusieurs façons de le mesurer. Mettre la cavité au spin exchange est surtout utile pour les mesures demandant une grande stabilité.

3.4.5.2 Mesure de l'amplitude maximale

En première approximation, on considère que la fréquence de la cavité correspondant au spin exchange est très proche de la fréquence syntonisée pour un signal d'amplitude maximale. La fréquence de cavité pour un signal maximal vaut 11'238Hz pour cette mesure (voir figure 3.11, maser EFOS-12, essai N°20 du 11 mai 1992). On considère que le spin exchange moyen équivaut à la moyenne des résultats obtenus pour les différentes pressions.

L'amplitude maximale est utilisée pour la détermination de la puissance de seuil (voir point 3.4.3) et pour le calcul des paramètres du maser (voir point 3.4.8).

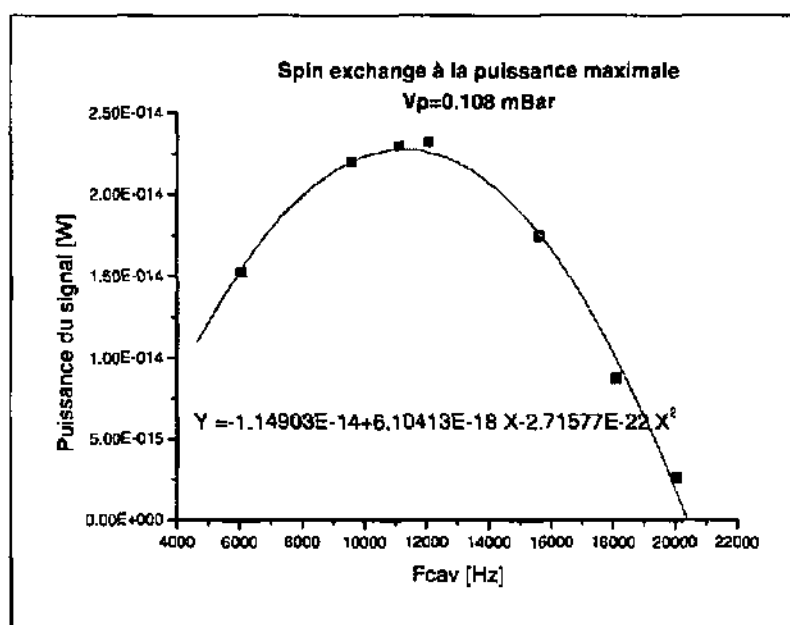


Figure 3.11 : Mesure de la puissance maximale du signal en fonction de la fréquence de la cavité (maser EFOS-12, essai N°20 du 11 mai 1992)

3.4.5.3 Mesure par interpolation à variation nulle de fréquence /pression

Si on mesure toujours la fréquence du maser pour la même valeur de fréquence de cavité à différentes pressions, on peut aussi interpoler quelle est la fréquence de la cavité pour laquelle la pente « fréquence du maser /pression » est nulle (voir figure 3.12). Cette deuxième méthode est plus précise mais nous oblige à faire toujours, pour différentes pressions, les mesures aux mêmes valeurs de fréquence de cavité.

La fréquence de cavité au spin exchange vaut 3162 Hz pour la mesure de la Figure 3.12.

3.4.5.4 Spin exchange moyen

Une troisième méthode consiste à analyser les différentes fonctions linéaires obtenues à partir des mesures « fréquence du maser / fréquence de cavité » pour les différentes pressions. On peut mesurer le spin exchange en calculant à quelle fréquence de cavité l'écart entre les différentes valeurs de fréquence du maser à différentes pressions est minimum (voir point d'intersection des droites sur la figure 3.13).

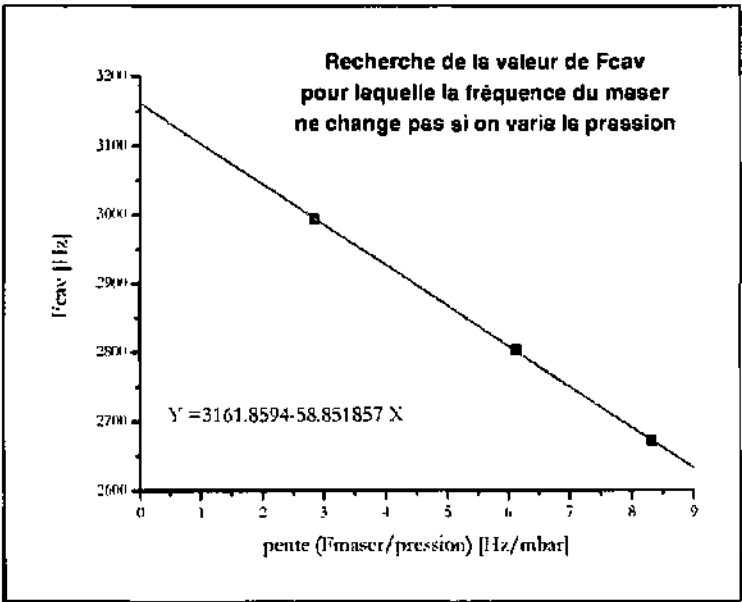


Figure 3.12 : Mesure de la fréquence de cavité pour le maser EFOS-15, essai N°26 du 28 décembre 1993

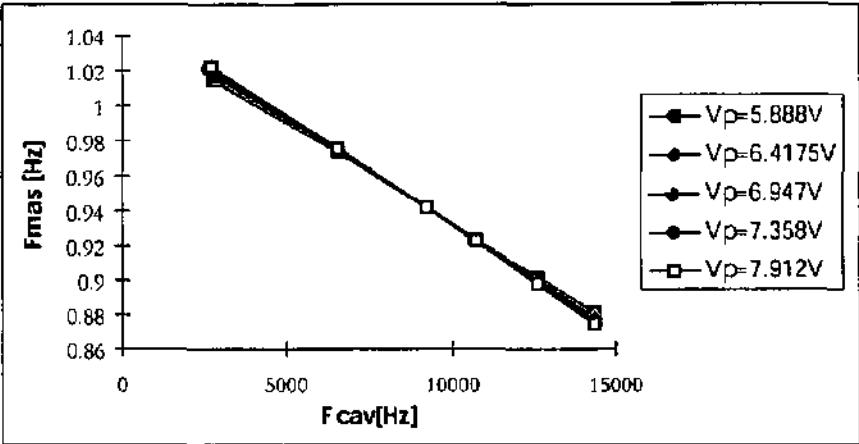


Figure 3.13 : Mesure du spin exchange du maser EFOS-12, essai N°46 du 14 février 1998

$$F_{maser} = c_0 + c_1 * F_{cav}$$

Formule 3.24

$$y_i = c_0^i + c_1^i x$$

Formule 3.25

Pour chaque pression, la fréquence du maser varie de façon linéaire avec la fréquence de la cavité (voir formule 3.24). Idéalement, toutes ces droites devraient se couper en un point correspondant au spin exchange. Nous pouvons noter la formule 3.25 pour n pressions différentes ($F_{\text{cav}} = x$, $F_{\text{mas}} = y$). Rechercher le spin exchange revient à minimiser l'écart quadratique sur les y_i (voir formule 3.26).

3.4.5.5 Conclusions

En plus d'un intérêt purement pratique, le spin exchange est intéressant à mesurer car sa variation au cours du temps devrait être liée au facteur de qualité comme le déplacement de fréquence est lié au taux de relaxation. En général, plus le facteur de qualité change au cours du temps, plus le spin exchange varie également. Nous avons cependant vu des mesures où le spin exchange variait de façon aléatoire par rapport au facteur de qualité extrapolé. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène. Il faut sans doute tenir compte d'autres facteurs. Nous n'avons pas tenu compte des variations du spin exchange dans nos mesures de vieillissement des revêtements (voir chapitre 12).

$$\begin{aligned}
 \chi^2 &= \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum (y_i^2 + \bar{y}^2 - 2y_i\bar{y}) = \sum y_i^2 - n\bar{y}^2 \\
 \bar{y} &= \frac{\sum y_i}{n} = x \frac{\sum c_0^i}{n} + \frac{\sum c_1^i}{n} = \bar{c}_0 x + \bar{c}_1 \\
 \bar{y}^2 &= \bar{c}_0^2 x^2 + 2\bar{c}_0\bar{c}_1 x + \bar{c}_1^2 \\
 \sum y_i^2 &= \sum (c_0^i x + c_1^i)^2 = x^2 \sum c_0^{i2} + 2x \sum c_0^i c_1^i + \sum c_1^{i2} \\
 \chi^2 &= \sum y_i^2 - n\bar{y}^2 = x^2 (\sum c_0^{i2} - n\bar{c}_0^2) + 2x (\sum c_0^i c_1^i - n\bar{c}_0\bar{c}_1) + (\sum c_1^{i2} - n\bar{c}_1^2) \\
 \chi^2 &= x^2 \alpha + 2x\beta + \gamma \\
 \frac{\delta \chi^2}{\delta x} &= 0 \Rightarrow 2x\alpha + 2\beta = 0 \Rightarrow x = S.E. = -\frac{\beta}{\alpha} = \frac{n\bar{c}_0\bar{c}_1 - \sum c_0^i c_1^i}{\sum c_0^{i2} - n\bar{c}_0^2}
 \end{aligned}$$

Formule 3.26

3.4.6 Mesure des différents taux de relaxation à partir du facteur de qualité

3.4.6.1 Introduction

Ci-dessous, nous reprendrons en détail la mesure des différents taux de relaxation pour nos masers EFOS construits à l'Observatoire. Nous avons aussi mesuré ces différents taux de relaxation pour le maser spatial actuellement en construction à l'Observatoire.

3.4.6.2 Mesure de la relaxation due aux dimensions du ballon et du collimateur

Connaissant les dimensions du ballon de stockage, nous pouvons calculer γ_0 correspondant à la relaxation liée au temps de stockage des atomes d'hydrogène dans le ballon. Sur le tableau 3.1, nous avons repris le calcul de γ_0 pour les différentes cavités de stockage des atomes d'hydrogène (voir aussi formule 3.4, formule 3.5 et formule 2.4).

Si on ne devait pas considérer l'élargissement de la raie hyperfine dû aux interactions des atomes d'hydrogène entre eux (relaxation due au spin exchange γ_{se}), élargissement qui est

d'autant plus grand que la densité en hydrogène dans le ballon est élevée, le facteur de qualité augmenterait de manière inversement proportionnelle au diamètre du collimateur.

Nous verrons au point 3.4.6.6 comment faire varier les paramètres du maser en adaptant les dimensions du collimateur du ballon.

	Ballon EFOS (cylindre avec couvercles sphériques)	Cavité saphir (cylindre avec couvercles plats)
L_{ballon}	0.16 m (longueur cylindre)	0.14 m
r_{ballon}	0.069 m	0.0625 m
V	0.003769 m ³	0.001718 m ³
A	0.1292 m ²	0.07952 m ²
$r_{\text{collimateur}}$	3.15e-3 m	2.06e-3 m
$L_{\text{collimateur}}$	51°-3 m	3°-2 m
A_h	3.1172e-5 m ²	1.3332e-5 m ²
K	0.1414	0.15477
T° cavité	45°C	48°C
Vitesse moyenne	2594 m /s	2606 m /s
γ_b	0.7584 s ⁻¹	0.7825 s ⁻¹

Tableau 3.1 : Dimension des cavités de stockage de l'hydrogène atomique et calcul de γ_b

3.4.6.3 Mesure de la relaxation magnétique

Nous avons décrit la mesure de la relaxation magnétique au point 3.3.3.2. En général, elle est de l'ordre de 0.1 s⁻¹ ou même inférieure. Si la relaxation magnétique est plus importante, le maser est démagnétisé jusqu'à obtenir un taux de relaxation raisonnable.

Nous avons supposé que cette relaxation reste constante au cours du temps dans les masers mesurés. Nous n'en avons pas tenu compte dans l'interprétation des résultats, la qualité d'un ballon étant constante, qu'on le mesure dans l'un ou l'autre maser (voir chapitre 11). Le facteur de qualité dépend en effet du ballon et de son revêtement et non pas du reste de l'horloge.

3.4.6.4 Estimation de $\gamma_{S.E.}$

3.4.6.4.1 Introduction

Connaissant le facteur de qualité opérationnel et extrapolé, nous pouvons calculer $\gamma_{S.E.}$ (voir formule 3.27). La relaxation due au spin exchange nous donnera une mesure directe de la densité d'atomes d'hydrogène dans le ballon, cette densité d'atomes étant directement proportionnelle au flux.

$$\frac{1}{Q_{op.}} = \frac{1}{Q_{extr.}} + \frac{\gamma_{S.E.}}{\pi\nu_0} \quad \text{ou :} \quad \frac{1}{Q_{op.}} - \frac{1}{Q_{extr.}} = \frac{\gamma_{S.E.}}{\pi\nu_0}$$

Formule 3.27

3.4.6.4.2 Estimation de la densité d'atomes d'hydrogène

$\gamma_{s,e}$ nous donne la possibilité de mesurer directement quelle est la densité d'atomes d'hydrogène dans le ballon (voir formule 3.28), le flux d'hydrogène et le nombre de frappes par seconde sur les groupes CF_2 du revêtement de téflon.

$$n = \frac{2\gamma_{s,e}}{\sigma \bar{v}_r} = \frac{\gamma_{s,e}}{2\sigma \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}}$$

Formule 3.28

Sur la figure 3.14, nous constatons que le $\gamma_{s,e}$ du ballon de stockage d'EFOS-14 pour une pression de 6.79V, correspondant à 0.1075 mbar, valait 0.76527 s⁻¹ le 9.7.92.

Nous calculons alors, pour cet exemple, une densité de 1.46915 atomes par m³, 2.439^e-12 mole par litre. Par la formule 3.29, nous pouvons déterminer quel est le nombre d'atomes dans le ballon de stockage. Nous avons 5.536712 atomes dans le ballon.

$$\text{nombre d'atomes dans le ballon} = nV = \frac{\gamma_{s,e} V}{2\sigma \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}}$$

Formule 3.29

$$P[\text{bar}] = \frac{n[\text{mole}]RT}{V[l]} \text{ avec } R = 0.083145 \text{ l} \cdot \text{bar} / \text{mole}$$

Formule 3.30

A partir de la densité d'atomes dans le ballon, on peut connaître également la pression en hydrogène atomique dans le ballon (voir formule 3.30). Dans notre cas, elle vaut 6.4487-8 mbar.

Nous pouvons aussi calculer le temps entre les collisions sur la paroi (voir formule 2.3 et tableau 3.1), dépendant des dimensions du ballon et de la température. $\bar{\tau}_r = 4.514^e-5$ s (on considère que le temps d'adsorption est négligeable). Comme T_2 vaut 0.5s dans notre cas (voir Q_{op} sur figure 3.14), l'atome frappe donc la paroi environ 13'000 fois avant d'être inutilisable. Pour un γ_w de 0.5 s⁻¹ (voir figure 3.14, mesure du 9.7.92), la probabilité de relaxation vaudrait alors 9^e-5 (voir formule 2.5).

On peut également considérer le nombre de collisions de tous les atomes sur la surface du ballon par seconde (voir formule 3.31), le nombre de collisions par unité de surface (voir formule 3.32) et le nombre de collisions par groupe CF_2 si on considère que chaque atome frappe un groupe à chaque collision sur la paroi et qu'un groupe occupe 7.9268^e-20 m² (voir chapitre 4 et formule 3.33). Nous aurons alors 0.0753 collision par groupe et par seconde dans ces conditions. Dans cette mesure du taux de collisions sur la paroi, nous avons considéré la surface géométrique et non pas la surface réelle.

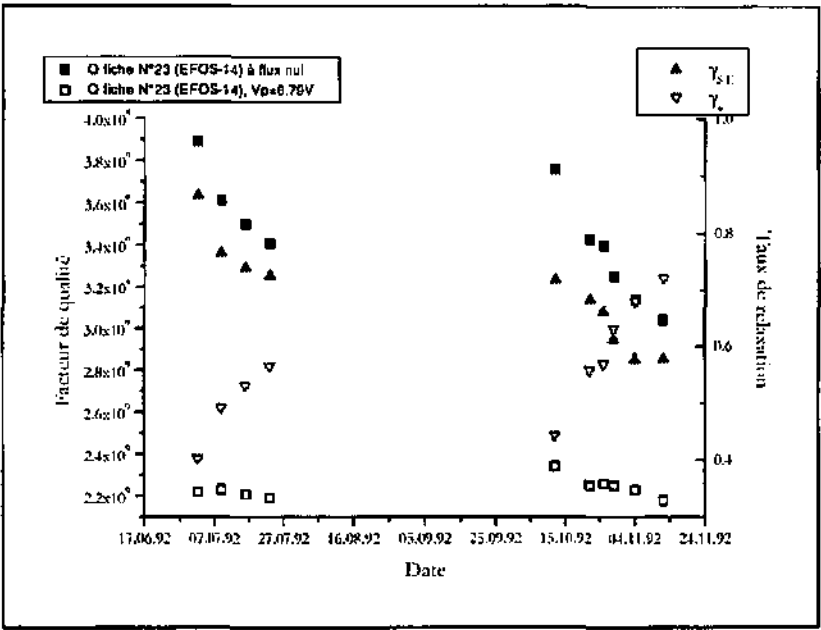


Figure 3.14 : Facteur de qualité, $\gamma_{s.e.}$ et γ_w pour EFOS-14 (essai N°23)

$$\text{collisions par sec} = \frac{\text{atomes dans ballon}}{\text{temps moyen entre collisions}} = \frac{n'}{\tau_f} = \frac{\frac{2\gamma_{s.e.}V}{\sigma\sqrt{2}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}}{\frac{4V}{\frac{A}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}}} = \frac{\gamma_{s.e.}A}{\sqrt{8}\sigma}$$

Formule 3.31

$$\text{collisions / s m}^2 = \frac{\gamma_{s.e.}}{\sqrt{8}\sigma}$$

Formule 3.32

$$\text{collisions / groupe sec} = \frac{7.9268 \cdot 10^{-20} \gamma_{s.e.}}{\sqrt{8}\sigma}$$

Formule 3.33

A partir de la densité, nous pouvons également calculer ce que vaut le flux d'hydrogène entrant dans le ballon I_{tot} (voir formule 3.8 et tableau 3.1). I_{tot} vaut alors 4.1846[±]12 atomes par seconde.

3.4.6.4.3 Diminution de $\gamma_{s.e.}$ au cours du temps

Dans l'exemple repris sur la figure 3.14, nous avons pu constater que $\gamma_{s.e.}$ diminue au cours du temps pour une même pression alors que γ_w augmente. Si $\gamma_{s.e.}$ diminue, cela veut dire

que la densité en atomes dans le ballon diminue également. Nous pourrions alors avoir deux possibilités : ou bien le flux total d'atomes diminue, ou bien γ_b augmente.

Dans un premier temps, nous avons pensé que la baisse du spin exchange était liée à une baisse de flux d'hydrogène dans le ballon : Itot serait composé dans un premier temps d'hydrogène et d'impuretés pouvant contribuer au spin exchange et, dans un deuxième temps, après amélioration du dissociateur et du vide dans le maser, d'hydrogène seulement. Itot serait plus grand au début à cause des impuretés présentes. Par la suite, nous avons remarqué que cette hypothèse est en contradiction avec les résultats obtenus sur le maser spatial (voir point 12.5) : le maser spatial montre toujours le même γ_{SE} alors que la puissance maximale et le taux d'impuretés peuvent varier selon la configuration de la machine.

Dans un deuxième temps, nous avons pensé que la baisse de γ_{SE} pourrait être due à une augmentation du taux de relaxation γ_b . Au seul effet géométrique, on pourrait ajouter un effet de perte d'atomes par recombinaison sur la surface (voir point 12.2). Cette hypothèse est plus plausible et a été confirmée par les mesures de γ_b (voir point 3.4.8). De plus, le lien est très visible entre les variations de γ_w et γ_{SE} , γ_w et γ_b au cours du temps, ce qui confirmerait qu'une partie de la relaxation sur le téflon est en fait de la recombinaison d'atomes.

Le calcul de γ_{SE} à partir de la mesure du facteur de qualité extrapolé et opérationnel sera aussi une manière de contrôler l'erreur sur l'extrapolation (voir point 3.4.8.3).

3.4.6.4.4 Densité d'atomes au seuil

Nous avons défini au point 3.4.3 la puissance de seuil du maser. Nous pouvons aussi déterminer ce que vaut γ_{SE} au seuil. Il correspond à une densité d'atomes nécessaire pour donner un signal (voir figure 3.15).

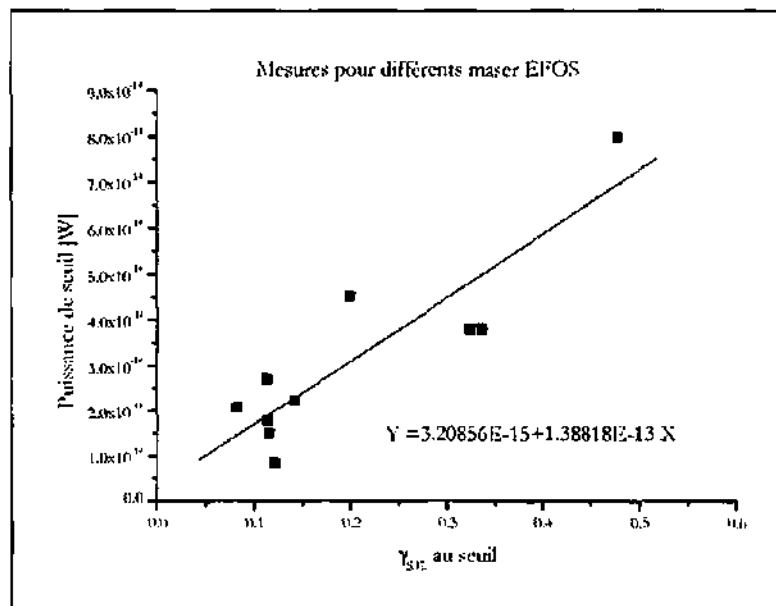


Figure 3.15 : Lien entre puissance de seuil et taux de relaxation dû au spin exchange

Nous avons constaté que la puissance de seuil, pour différents revêtements, est liée directement à la densité d'atomes dans la cavité, ce à quoi nous pouvions nous attendre (voir figure 3.15).

Pour nous, il sera plus pratique de parler en terme de densité d'atomes plutôt qu'en puissance de seuil parce que les dégradations chimiques de la surface dépendront de la densité en atomes. Par contre, pour les physiciens, il est plus utile de parler en termes de puissance de seuil. En effet, la puissance de seuil est liée directement à la puissance, la stabilité et la largeur de raie. Il est important de considérer la puissance de seuil si on veut parler de performances du maser.

3.4.6.5 Mesure de la relaxation due au téflon : γ_w

Dans un premier temps, nous avons calculé la relaxation due au téflon à partir du facteur de qualité extrapolé en négligeant la contribution magnétique (voir formule 3.34).

A partir du facteur de qualité du maser, nous pourrions déduire directement γ_2 (voir formule 3.2). D'autre part, à partir de la formule 3.23, on obtient la formule 3.34 dans laquelle on néglige γ_m . γ_b dépend des dimensions du ballon et du collimateur. On peut alors connaître γ_w pour un certain revêtement en éliminant toutes les autres composantes de la relaxation (voir figure 3.14).

$$Q_{extr.} = \frac{\pi\nu_0}{\gamma_0} = \frac{\pi\nu_0}{\gamma_w + \gamma_b}$$

Formule 3.34

Par exemple, dans le cas d'un bon facteur de qualité initial de 3.5^9 , nous aurons alors un taux de relaxation dû au téflon de 0.53 s^{-1} . La probabilité de relaxation de l'hydrogène sur la paroi vaudra $2.42^{\circ}5$ (voir formule 2.5). Pour un facteur de qualité extrapolé très moyen de 2^9 , on a $\gamma_{\text{téflon}} = 1.49$ et $p_{2w} = 6.8^{\circ}4$. Nous avons donc les mêmes taux de relaxation que ceux repris dans la littérature (voir point 2.2.2.3).

Nous parlerons de la différenciation entre taux de recombinaison et taux de relaxation sur le téflon au chapitre 12 et au point 3.4.9.

3.4.6.6 Optimisation des dimensions du collimateur

3.4.6.6.1 Introduction

L'optimisation du collimateur du ballon du maser signifie, d'une part, une optimisation du facteur de qualité qui doit être le plus élevé possible et, d'autre part, une optimisation de la puissance du signal qui doit être la plus élevée possible pour garantir une meilleure stabilité (voir formule 2.10). Le collimateur optimum dépendra donc d'une part de Q et donc de γ_b qui dépend du flux et, d'autre part, de la puissance, γ_b dépendant alors de γ_w et du flux.

3.4.6.6.2 Optimisation de Q

$$Q_{op} = \frac{1}{\gamma_m + \gamma_w + \gamma_b + \frac{I_{tot} \sigma \bar{v}_r}{2\gamma_b V}}$$

Formule 3.35

Le facteur de qualité opérationnel dépend directement de γ_b : plus γ_b est élevé, plus $Q_{\text{ext.}}$ est faible. D'autre part, $\gamma_{\text{S.E.}}$ est proportionnel à $1/\gamma_b$. A partir de la formule 3.6, formule 3.8 et formule 3.22, on déduit la formule 3.35.

$$\gamma_b \text{ optimum} = \sqrt{\frac{I_{\text{tot}} \sigma \bar{v}_r}{2V}}$$

Formule 3.36

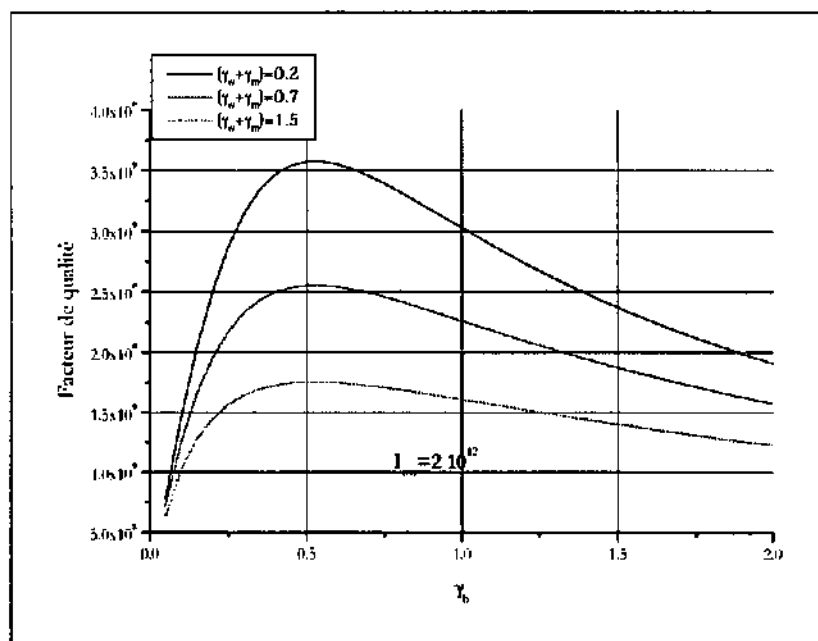


Figure 3.16 : Optimisation de γ_b pour un flux constant, l'optimisation est indépendante de γ_n .

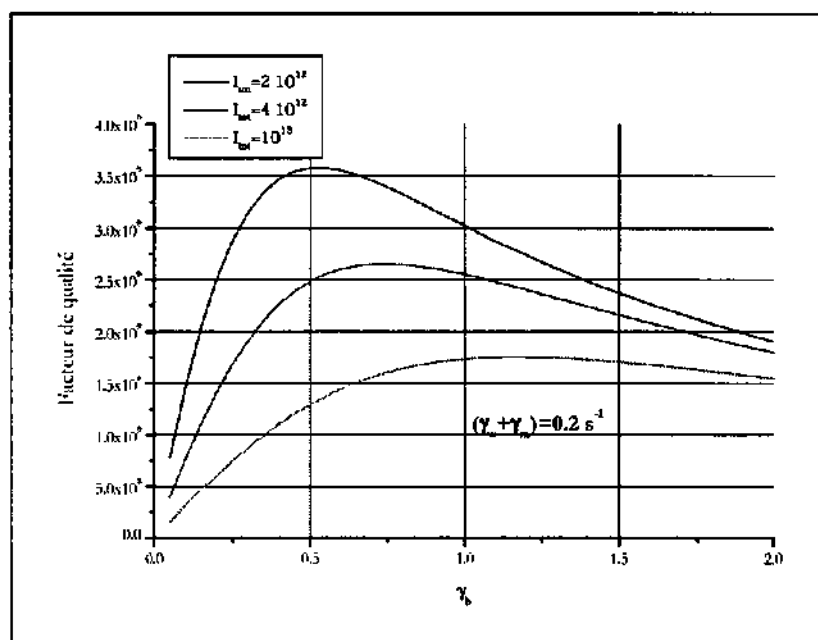


Figure 3.17 : Optimisation de γ_b pour γ_n constant, l'optimisation dépend du flux

On peut alors calculer le maximum de cette fonction (voir formule 3.36). On adaptera le γ_b selon le flux d'hydrogène que l'on désire dans le ballon. Le γ_b optimum dépend uniquement du flux et non pas de γ_w (voir figure 3.16 et figure 3.17).

Il faudra d'abord considérer ce que vaut la puissance, quel flux il faut appliquer avant de pouvoir déterminer le γ_b optimum. Il faut parfois procéder par itérations.

3.4.6.6.3 Optimisation de la puissance

Il est également nécessaire d'optimiser le collimateur en fonction de la puissance désirée. Cette optimisation dépend de γ_w et du flux.

3.4.6.6.4 Conclusion

Comme nous le verrons au point 3.4.8 et 12.2, γ_b peut varier au cours du temps proportionnellement à γ_w . Il sera donc parfois nécessaire de changer un collimateur de ballon pour s'adapter aux changements de γ_w ou de γ_b dû à la recombinaison.

3.4.6.7 Facteur de qualité équivalent du téflon dans la cavité en saphir

3.4.6.7.1 Introduction

Comme les ballons de stockage du maser EFOS ont tous les mêmes dimensions : rapport surface /volume et dimensions du collimateur, les résultats sont directement comparables. Seule la cavité en saphir a d'autres dimensions et une autre température de fonctionnement, on ramènera alors la valeur du facteur de qualité obtenue à ce que le même revêtement donnerait comme facteur de qualité dans un ballon standard de quartz. C'est ce que nous calculerons ci-dessous. Nous verrons que les taux de relaxation γ_b , γ_w et $\gamma_{s.e.}$ auront également d'autres valeurs équivalentes dans le maser EFOS.

3.4.6.7.2 Calcul de γ_b équivalent

$$\gamma_b \text{ du saphir} = \gamma_{b\text{-spatial}} = 0.78 \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma_b \text{ du quartz} = \gamma_{b\text{-efos}} = 0.76 \text{ s}^{-1}$$

3.4.6.7.3 Calcul de γ_w équivalent

Pour un même téflon, la probabilité de relaxation p_{2w} est identique quelque soit le maser (voir formule 3.37 et formule 3.38).

$$\gamma_{2w} = \frac{p_{2w}}{\bar{\tau}_f} \text{ avec } \bar{\tau}_f = \frac{4V}{\bar{v}A}$$

Formule 3.37

$$p_{2w} = \frac{4\gamma_{2w\text{-spatial}} V_{\text{spatial}}}{\bar{v}_{\text{spatial}} A_{\text{spatial}}} = \frac{4\gamma_{2w\text{-efos}} V_{\text{efos}}}{\bar{v}_{\text{efos}} A_{\text{efos}}}$$

Formule 3.38

$$\gamma_{2w\text{-}\acute{e}quivalent} = \gamma_{2w\text{-}efos} = \frac{\frac{\bar{v}_{efos} A_{efos}}{V_{efos}}}{\frac{\bar{v}_{spatial} A_{spatial}}{V_{spatial}}} \gamma_{2w\text{-}spatial} = 0.7372 \gamma_{2w\text{-}spatial}$$

Formule 3.39

3.4.6.7.4 Calcul de $\gamma_{S.E.}$ équivalent

Pour un même téflon, le flux I_{tot} est identique quelque soit le maser (voir formule 3.40).

$$I_{tot} = \frac{2\gamma_{S.E.\text{-}spatial} V_{spatial} \gamma_{b\text{-}spatial}}{\bar{v}_{r\text{-}spatial} \sigma} = \frac{2\gamma_{S.E.\text{-}efos} V_{efos} \gamma_{b\text{-}efos}}{\bar{v}_{r\text{-}efos} \sigma}$$

Formule 3.40

$$\gamma_{S.E.\text{-}\acute{e}quivalent} = \gamma_{S.E.\text{-}efos} = \frac{\frac{\bar{v}_{r\text{-}efos}}{V_{efos} \gamma_{b\text{-}efos}}}{\frac{\bar{v}_{r\text{-}spatial}}{V_{spatial} \gamma_{b\text{-}spatial}}} \gamma_{S.E.\text{-}spatial} = 0.468 \gamma_{S.E.\text{-}spatial}$$

Formule 3.41

Les rapports de $\gamma_{S.E.}$ dépendent uniquement des dimensions du collimateur (voir formule 3.42).

$$\gamma_{S.E.\text{-}efos} = \frac{K_{spatial} A_{h\text{-}spatial}}{K_{efos} A_{h\text{-}efos}} \gamma_{S.E.\text{-}spatial}$$

Formule 3.42

3.4.6.7.5 Calcul du facteur de qualité extrapolé équivalent

Calcul du lien entre le facteur de qualité du saphir et la valeur correspondante d'un même téflon dans un ballon de quartz (voir formule 3.43). Nous pouvons remplacer les constantes dans la formule (voir formule 3.44) et mettre le résultat dans un graphique (voir figure 3.18).

$$Q_{extr.\text{-}\acute{e}quivalent} = \frac{\pi V_0}{\gamma_{b\text{-}efos} + \frac{\frac{\bar{v}_{efos} A_{efos}}{V_{efos}}}{\frac{\bar{v}_{spatial} A_{spatial}}{V_{spatial}}} \left(\frac{\pi V_0}{Q_{extr.\text{-}spatial}} - \gamma_{b\text{-}spatial} \right)}$$

Formule 3.43

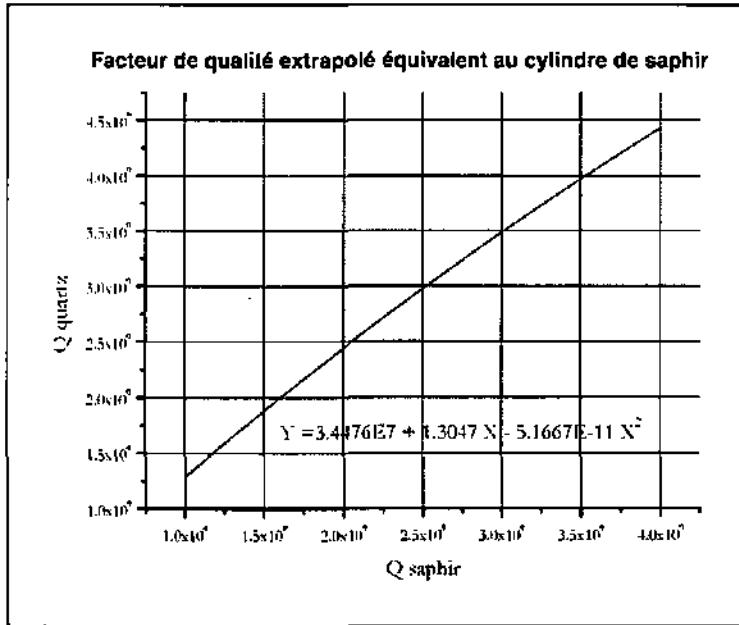


Figure 3.18 : Facteur de qualité équivalent du téflon dans la cavité en saphir

$$Q_{\text{extr.-équivalent}} = Q_{\text{extr.-efos}} = \frac{4.462e9}{0.76 + 0.7372 \left(\frac{4.462e9}{Q_{\text{extr.-spatial}}} - 0.78 \right)}$$

Formule 3.44

3.4.6.7.6 Conclusion

Selon les mesures effectuées, nous utiliserons γ_w équivalent ou le facteur de qualité équivalent pour comparer les revêtements des différents masers.

3.4.7 Mesure du déplacement de fréquence

Alors que nous avons surtout étudié le facteur de qualité des revêtements, les autres chercheurs ont surtout considéré le déplacement de fréquence dû aux collisions car ils recherchaient la valeur absolue de la fréquence de résonance des atomes d'hydrogène. Pour des questions pratiques, nous n'avons pas pu relever beaucoup de données sur le déplacement de fréquence. Nous avons toutefois mis en évidence un lien entre l'évolution du déplacement de fréquence au cours du temps et l'évolution du facteur de qualité (voir point 12.4).

3.4.8 Nouvelle mesure des paramètres du maser

3.4.8.1 Introduction

Les mesures de facteur de qualité par extrapolation à flux nul donnent parfois des résultats incohérents surtout si l'on est très loin du seuil. De plus, les calculs de q , le facteur de mérite (voir point 3.4.8.2.1), ne nous donnent pas toujours de bons résultats. Souvent, ils sont même en contradiction avec les résultats du facteur de qualité. Ils ne sont valables que pour de faibles flux d'hydrogène comme dans les masers EFOS standards.

Il a donc été intéressant de rechercher une autre méthode qui permette de calculer le facteur de qualité à flux nul, appelé facteur de qualité extrapolé ou $Q_{extr.}$ (voir formule 3.34), non pas par extrapolation mais par interpolation. Cette méthode permettra également de faire les calculs sans connaître la pression d'hydrogène dans le dissociateur et le flux dans le ballon. Elle tiendra compte, par contre, de la puissance du signal maser.

Vanier et Audoin ont étudié comment varient les paramètres du maser les uns par rapport aux autres et comment ils sont liés [VA89]. Nous verrons dans cette partie du chapitre les limites du calcul des paramètres par extrapolation et nous mettrons en évidence une nouvelle méthode de calcul des paramètres indépendante de l'efficacité du dissociateur et de la pression d'hydrogène dans le dissociateur.

3.4.8.2 Présentation des mesures par interpolation

3.4.8.2.1 Première méthode

L'équation générale du maser lie la puissance, le taux de relaxation γ_2 et le facteur de mérite q . Nous l'avons reprise dans la formule 3.45 et sur la figure 3.19 [VA89].

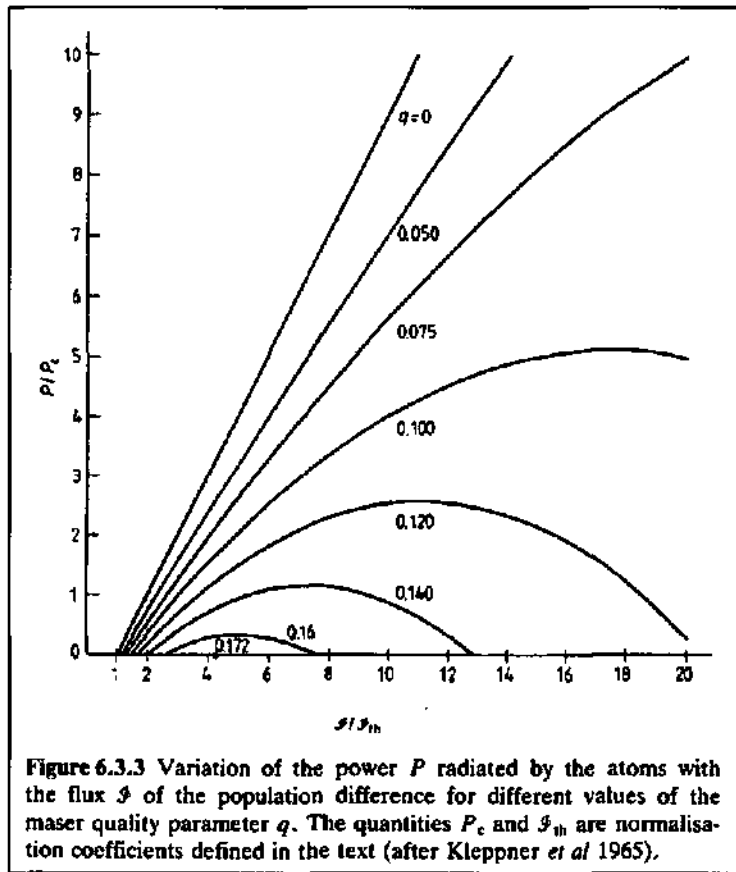


Figure 3.19 : Représentation de q [VA89]

$$P = P_{seuil} \left[-2 \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_{2(0)}} - 1 \right)^2 + \left(\frac{1-3q}{q} \right) \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_{2(0)}} - 1 \right) - 1 \right]$$

Formule 3.45

En première approximation, après avoir mesuré γ_2 et la puissance de seuil par extrapolation, nous avons calculé q à partir de cette équation en en considérant uniquement la partie linéaire (voir formule 3.46). La pente de la droite « puissance normalisée / largeur de raie à mi-hauteur normalisée » ($P_{\text{norm}} / (W_{\text{norm}} - 1)$) nous donnera la valeur de q .

q mesure l'influence de la concentration d'atomes d'hydrogène dans le ballon sur la puissance (voir figure 3.19). Une valeur de q très faible (entre 0 et 0.07) est caractérisée par le fait que la puissance augmente linéairement avec le flux. Par contre, plus la valeur de q est élevée, plus la puissance maximale en fonction du flux sera faible. Une valeur élevée de q indique un spin exchange important, comme dans le cas du maser spatial (voir point 12.5). A flux élevé, le maser risquera alors même d'arrêter d'osciller. Nous donnerons l'expression du facteur de mérite q en fonction des différents taux de relaxation au chapitre 12 (voir formule 12.1).

$$P = P_{\text{seuil}} \left[\left(\frac{1 - 3q}{q} \right) \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_{2(0)}} - 1 \right) - 1 \right]$$

Formule 3.46

On pourra aussi exprimer q en fonction du rapport flux / flux de seuil (voir formule 3.47 et figure 3.19).

$$\frac{P_0}{P_0^{\text{seuil}}} = (1 - 3q) \frac{\phi}{\phi_{\text{seuil}}} - 1$$

Formule 3.47

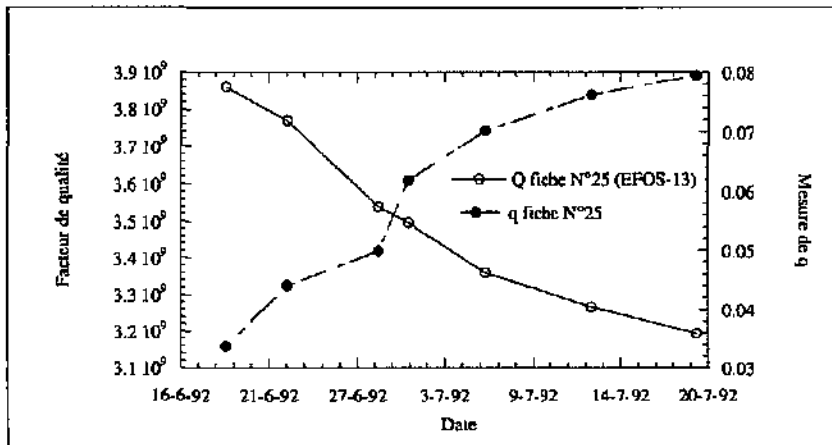


Figure 3.20 : Mesure de facteur de qualité et de q pour EFOS-13: q est inversement proportionnel au facteur de qualité

q est une mesure qui confirme le facteur de qualité. En général, plus le facteur de qualité est élevé, plus q est petit. Sur la figure 3.20, on peut voir que le facteur de qualité est inversement proportionnel à q dans le cas des mesures sur EFOS-13.

Cependant, il est parfois très difficile de mesurer q sans erreur. L'efficacité du dissociateur n'est pas indépendante du flux, comme nous l'avons dit au point 3.4.5. Le vide peut aussi avoir un effet sur q . De plus, nous avons aussi compris par la suite que γ_b pouvait augmen-

ter au cours du temps à cause d'une augmentation du taux de recombinaison (voir point 12.2) ; q diminuera alors avec le facteur de qualité comme nous pouvons le voir sur la figure 3.21 (voir formule 12.1). D'un maser à l'autre, nous pourrions donc avoir des résultats variés comme nous pouvons le constater sur la figure 3.20, la figure 3.21, la figure 3.22 et la figure 3.31.

Dans un deuxième temps, nous avons calculé directement tous les paramètres du maser : facteur de qualité extrapolé, puissance de seuil et facteur de mérite à partir de la formule 3.45. Nous pouvons aussi exprimer la puissance du maser en fonction de la pente ($F_{\text{maser}}/F_{\text{cav}}$) ou bien en fonction du facteur de qualité (voir formule 3.48 et formule 3.49).

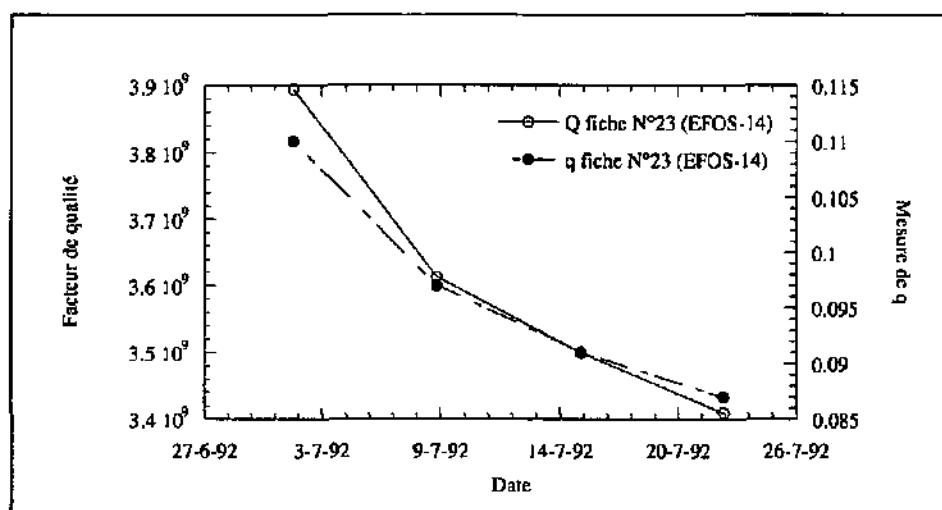


Figure 3.21 : Mesure du facteur de qualité et de q pour EFOS-14 téflonisé avec du FEP120 : q est proportionnel au facteur de qualité

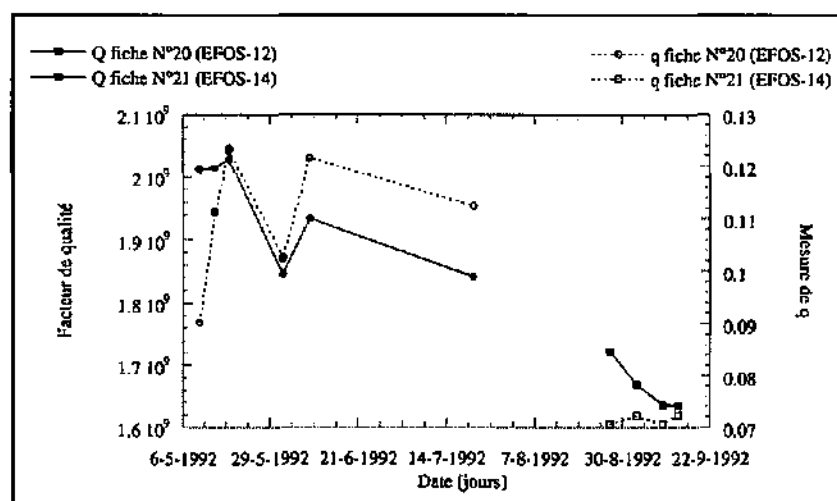


Figure 3.22 : Facteur de qualité et q de EFOS-12 et EFOS-14 avec revêtement de AF1600 : q est proportionnel ou indépendant du facteur de qualité

$$\frac{y}{P(0)} = -2 \left(\frac{x}{\text{pente}(0)} - 1 \right)^2 + \left(\frac{1-3q}{q} \right) \left(\frac{x}{\text{pente}(0)} - 1 \right) - 1$$

Formule 3.48

$$\frac{y}{P(0)} = -2\left(\frac{Q_{extr.}}{x} - 1\right)^2 + \left(\frac{1-3q}{q}\right)\left(\frac{Q_{extr.}}{x} - 1\right) - 1$$

Formule 3.49

L'erreur sur la mesure est souvent très grande, surtout pour le calcul de la puissance de seuil et du facteur de mérite (voir tableau 3.2). L'évolution du facteur de qualité à flux nul et de la puissance de seuil est parfois incohérente alors que le facteur de qualité devrait diminuer et la puissance de seuil augmenter à cause du vieillissement du revêtement (voir figure 3.23, figure 3.24 et chapitre 11).

Calcul des paramètres du maser						
Date	γ_0	$\gamma_0(\text{err.})$	Pseuil	Pseuil(err.)	q	q(err.)
19.06.92	1.09596	0.28323	3.8049E-15	6.7766E-14	0.02076	0.33948
23.06.92	1.17279	0.01811	2.7963E-14	9.4220E-15	0.07713	0.01533
29.06.92	1.24506	0.02571	3.1540E-14	1.1429E-14	0.07633	0.01728
06.07.92	1.33948	0.05640	3.0732E-14	2.0745E-14	0.07021	0.03284
13.07.92	1.41231	0.08551	2.4950E-14	2.7749E-14	0.05688	0.04916
20.07.92	1.46703	0.11480	2.0565E-14	3.4550E-14	0.04715	0.06576
31.08.92	1.57234	0.33556	1.5941E-14	9.6454E-14	0.03456	0.187
03.03.93	1.43228	0.07842	2.6106E-14	2.7037E-14	0.06602	0.04823
11.03.93	1.42148	0.06037	3.6644E-14	2.4227E-14	0.07926	0.03316
19.07.93	1.34105	0.05964	2.6566E-14	2.2582E-14	0.06787	0.03971
20.07.93	1.37279	0.08028	1.4000E-14	2.4464E-14	0.04256	0.0611

Tableau 3.2 : Mesure des paramètres d'EFO5-13 : l'erreur sur la mesure est très grande surtout dans l'estimation de la puissance de seuil et du facteur de mérite q

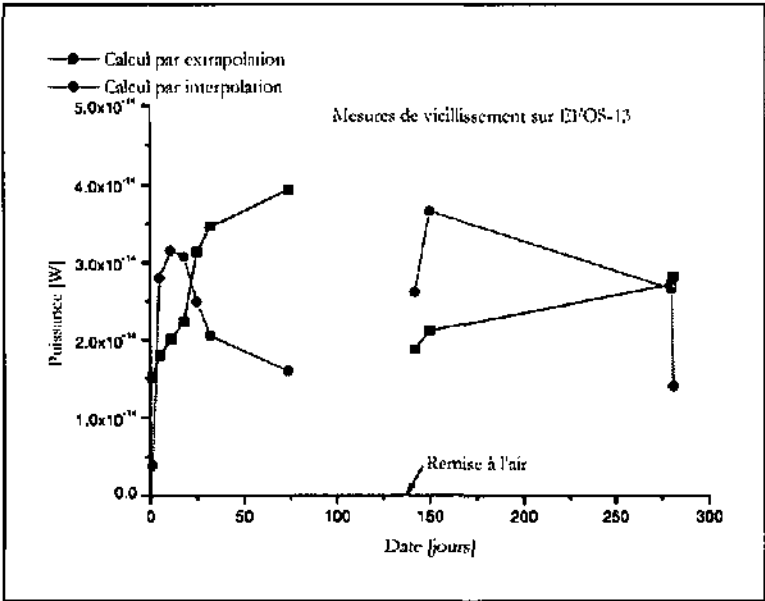


Figure 3.23 : Mesure de la puissance de seuil par extrapolation et interpolation pour EFO5-13 (essai N°25). La mesure par interpolation donne des résultats incohérents.

En fait, cette équation ne tient pas compte du lien entre les différents paramètres mais les considère comme étant indépendants. Il faudra utiliser un autre calcul qui lie les différents paramètres entre eux.

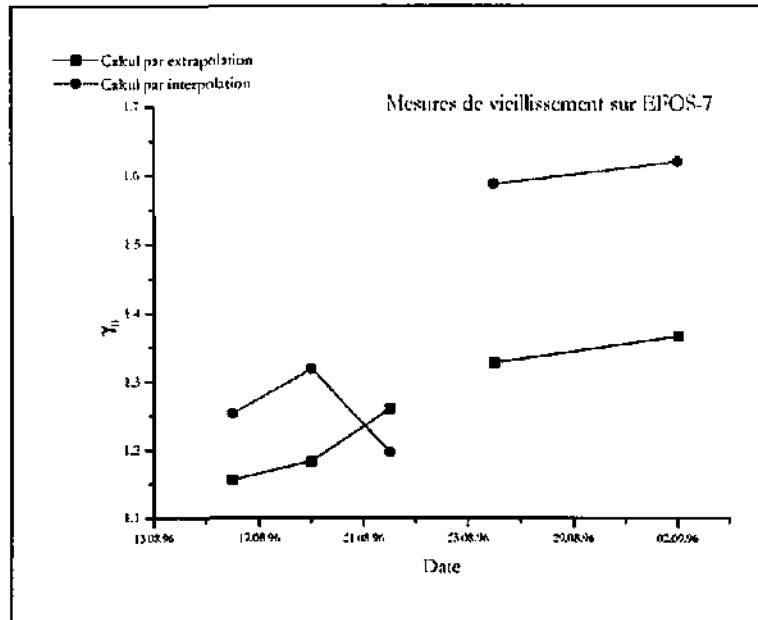


Figure 3.24 : mesure du taux de relaxation à flux nul pour EFOS-7(essai N°43). La troisième mesure par interpolation est incohérente.

3.4.8.2.2 Deuxième méthode

Partant de l'équation de Vanier et Audoin, nous avons alors considéré une autre méthode de recherche de résultats en liant les paramètres dépendants entre eux. Le calcul a été effectué à l'Observatoire par Laurent-Guy Bernier (voir calcul des paramètres en annexe A3). Selon cette méthode, nous déterminons, d'une part, le facteur de qualité extrapolé et, d'autre part, un facteur x , lié à l'efficacité du flux ($rse = I_{tot}/I$) et à γ_b (voir formule 3.50).

$$x = \frac{rse}{\gamma_b} = \frac{\frac{I_{tot}}{I}}{\gamma_b}$$

Formule 3.50

Cette nouvelle détermination des paramètres a été très efficace car elle nous a permis de mesurer correctement γ_b et de mettre en évidence que sa valeur est plus élevée que le γ_b géométrique. Nous en reparlerons au point 12.2.

La puissance devient un facteur secondaire, dépendant de γ_b et de I_{tot}/I . Si $I_{tot}/I=2$ et γ_b élevé, la puissance maximale est grande.

Sur la figure 3.25 et la figure 3.26, nous avons repris les taux de relaxation à flux nul et la puissance de seuil calculés par extrapolation et par interpolation. Cette méthode donne donc des résultats en général cohérents avec les résultats obtenus par extrapolation. De plus, elle permet d'évaluer γ_b et son évolution au cours du temps. Nous avons ainsi pu mettre en évidence et quantifier les différents types de relaxation (voir point 12.2).

Les mesures selon cette méthode d'interpolation serviront surtout à confirmer nos calculs par extrapolation et à calculer les différents taux de relaxation.

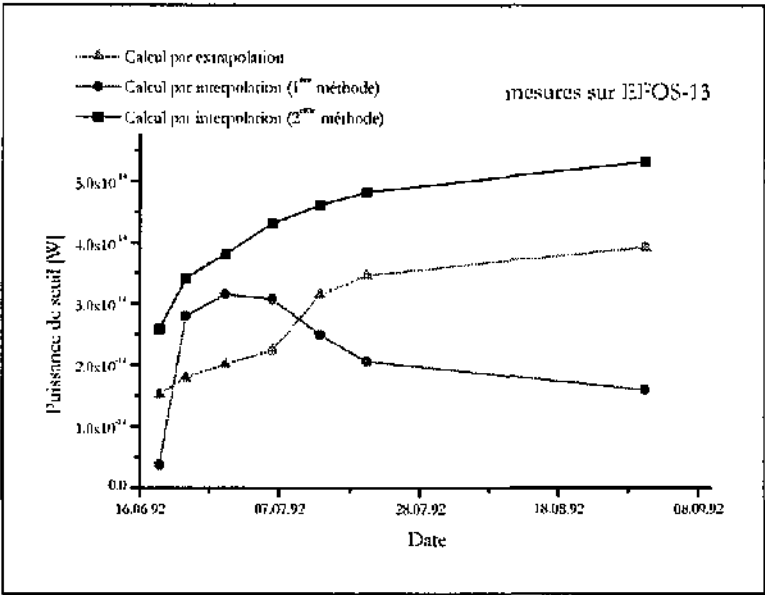


Figure 3.25 : Mesure du vieillissement d'EFOS-13 (essai N°25)

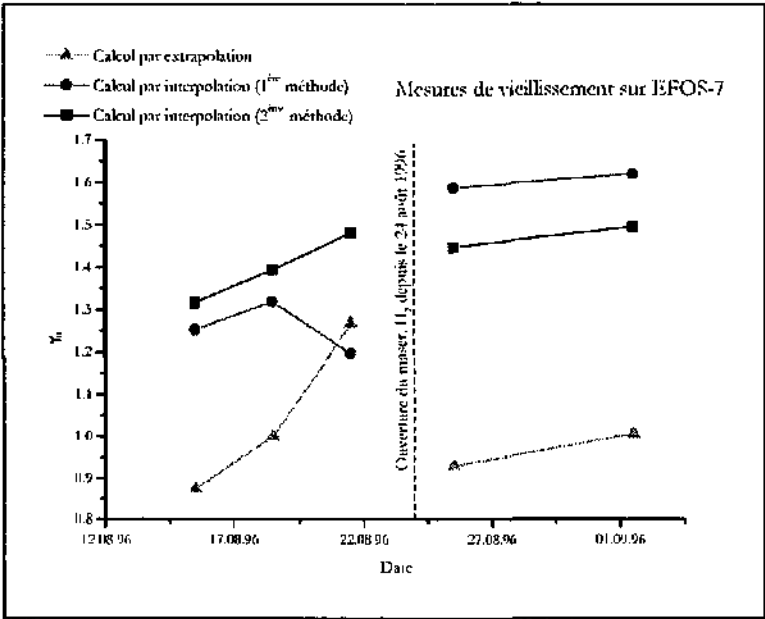


Figure 3.26 : Mesure du vieillissement d'EFOS-7 (γ_0), essai N°43.

3.4.8.2.3 Mesure des constantes du maser

$$c = \left(\frac{(T_2)_0}{(T_1)_0} \right)^{\frac{1}{2}} + 2 \left(\frac{(T_1)_0}{(T_2)_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Formule 3.51

Dans les calculs des paramètres du maser par interpolation, nous avons fait plusieurs approximations. Nous avons supposé que le paramètre c (voir formule 3.51 et [VA89]) vaut 3. Par calcul, nous pouvons en effet montrer que cela consiste en une bonne approximation, ce paramètre n'étant pas inférieur à 2,925 dans les pires des cas (voir figure 3.27), si on considère que le taux de recombinaison est de 20% (voir point 12.2). C'est une erreur négligeable dans le calcul des paramètres du maser.

On considère que $\gamma_b = \gamma_{1b} = \gamma_{2b}$ et que $\gamma_{1w} = 4/3 \gamma_{2w}$ [DVA77]. Au γ_b géométrique, il faudra ajouter la contribution de 20% du γ_{recomb} (voir point 12.2). On considère que γ_m est négligeable.

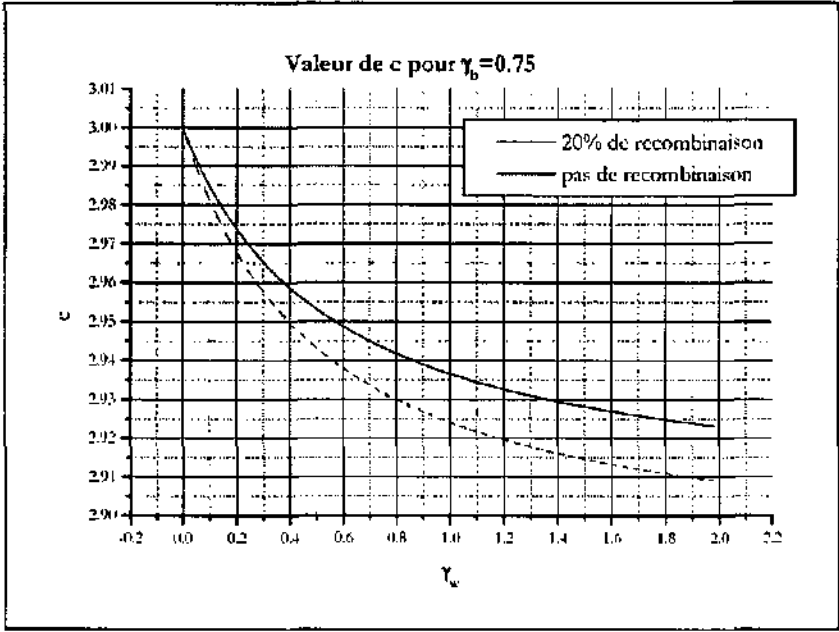


Figure 3.27 : Mesure de la constante c en fonction de γ_w .

3.4.8.3 Limites du calcul par extrapolation

3.4.8.3.1 Introduction

Si les mesures des différents paramètres d'un maser sont contradictoires, il faut les vérifier par calcul par interpolation. Plus le facteur de qualité extrapolé est élevé, plus l'erreur sera grande.

3.4.8.3.2 Puissance de seuil et facteur de qualité extrapolé

Nous avons constaté, en général, que le facteur de qualité est lié à la puissance de seuil du maser. Plus le revêtement du maser est bon, c'est-à-dire qu'il n'interagit pas avec les atomes d'hydrogène, plus la puissance de seuil est basse, c'est-à-dire que le maser donnera du signal avec un flux plus faible. C'est logique. Certains masers ne donnent cependant pas de résultats cohérents entre facteur de qualité et puissance de seuil. Il sera alors nécessaire de vérifier les paramètres par la méthode de l'interpolation. Sur le tableau 3.3, la figure 3.28 et figure 3.29 nous avons comparé le facteur de qualité extrapolé et la puissance de seuil de différents masers.

Maser	date	jours	Qextr.	Pseuil	q	p[mBar]	Oop.	Pop. [W]	pfonct. [mBar]
EFOS-7	22.08.96	13	3.52E+09	8.00E-14	0.172	0.086	2.52E+09	8.20E-15	0.12
EFOS-7	22.08.96	13	3.52E+09	8.00E-14	0.172	0.154	2.26E+08	4.51E-14	0.12
EFOS-13	29.06.92	11	3.54E+09	1.51E-14	0.05	0.071	2.54E+09	8.82E-14	0.071
EFOS-13	29.06.92	11	3.54E+09	1.51E-14	0.05	0.208	1.96E+09	1.80E-13	0.071
EFOS-14	16.07.92	15	3.50E+09	4.52E-14	0.091	0.081	2.37E+09	1.07E-13	0.053
EFOS-12	26.11.92	18	4.20E+08	8.54E-15	0.045	0.094	2.27E+09	1.29E-13	0.047
EFOS-12	26.11.92	18	4.20E+09	8.54E-15	0.045	0.047	2.82E+08	7.25E-14	0.047
EFOS-1	28.06.96	11	2.71E+09	1.78E-14		0.058	2.17E+09	6.14E-14	0.028
EFOS-1	28.06.96	11	2.71E+09	1.78E-14		0.028	2.42E+09	2.06E-14	0.028
EFOS-3	08.11.95	20	2.87E+09	2.71E-14		0.040	2.41E+09	4.55E-14	0.025
EFOS-8	11.12.94	4	3.54E+09	2.23E-14		0.076	2.27E+09	1.00E-13	0.053
EFOS-10	22.05.91	33	3.33E+09	2.07E-14		0.088	2.80E+08	2.80E-14	0.056

Tableau 3.3 Comparaison des résultats des différents masers

Dans le cas du maser EFOS-7, essai N°43, la valeur du facteur de qualité extrapolé est très grande pour une puissance de seuil et un facteur de mérite q élevés. Par la méthode d'interpolation, on obtient un facteur de qualité légèrement plus faible (voir figure 3.26).

Dans le cas de la cavité en saphir, nous avons toujours eu un très bon facteur de qualité extrapolé mais un facteur de qualité opérationnel parfois bon, parfois mauvais, selon la valeur de la puissance de seuil. Les résultats varient d'un essai de montage à l'autre. Ces essais avec la cavité saphir montrent que la puissance de seuil n'est pas seulement liée au facteur de qualité mais aussi à d'autres propriétés du maser (voir point 12.5).

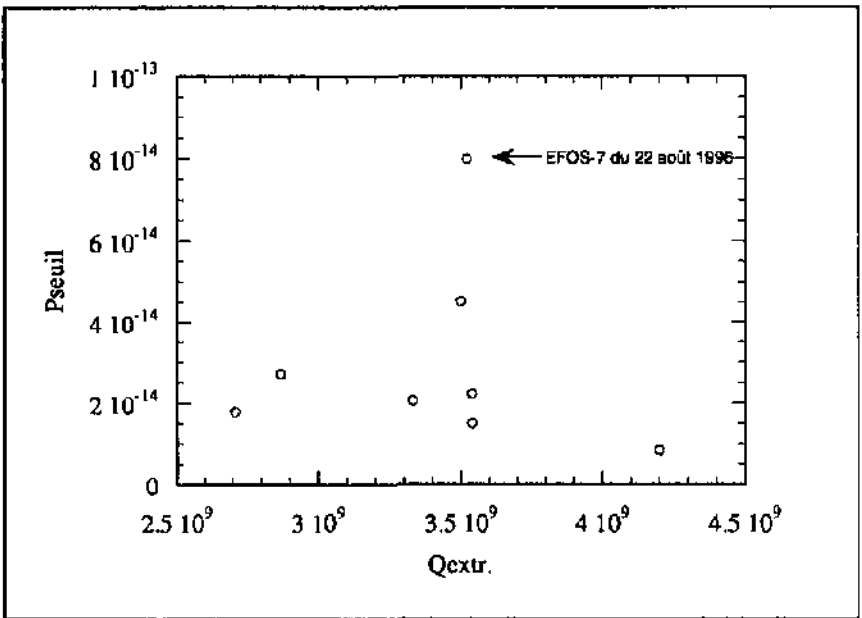


Figure 3.28 : Puissance de seuil en fonction du facteur de qualité : la puissance de seuil d'EFOS-7 est environ 4 fois plus grande que celle des autres masers.

3.4.8.3.3 Mesure de $\gamma_{s.e.}$ au cours du temps

Si le spin exchange varie au cours du temps pour une même pression d'hydrogène, cela peut être dû à plusieurs causes :

- L'efficacité de la source, du sélecteur d'état ou le vide dans le maser ont changé.
- γ_{recomb} augmente la valeur théorique de γ_0 (voir point 12.2)

- L'extrapolation du facteur de qualité à flux nul est mauvaise, cela se répercutera alors sur un changement dans la mesure de la relaxation due au spin exchange (voir formule 3.27). Sur la figure 3.30, nous voyons que $\gamma_{S.E.}$ varie beaucoup entre la deuxième et la troisième mesure pour une même pression d'hydrogène. Cela peut être lié à une mauvaise extrapolation du facteur de qualité à flux nul.

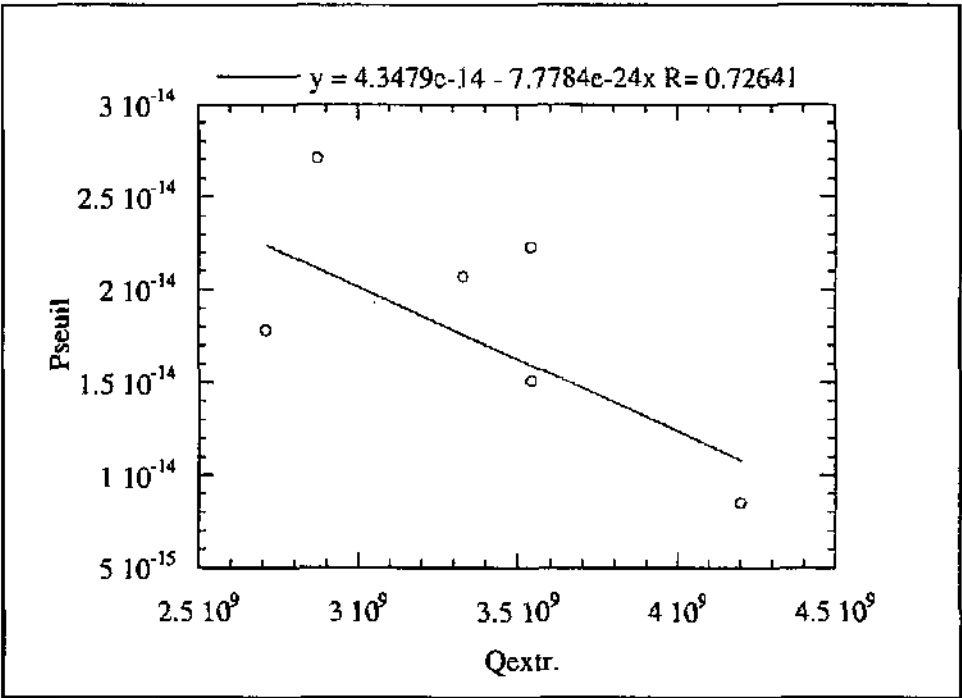


Figure 3.29 : Puissance de seuil en fonction du facteur de qualité pour différents masers : La puissance de seuil est inversement proportionnelle au facteur de qualité extrapolé.

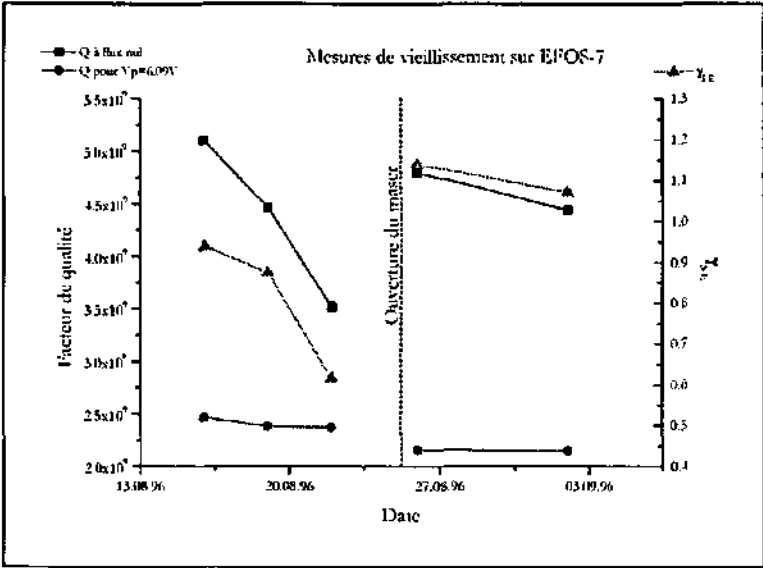


Figure 3.30 : Facteur de qualité et relaxation due au spin exchange pour EFOS-7 : $\gamma_{S.E.}$ varie de façon brusque pour la troisième mesure.

3.4.8.4 Conclusion

3.4.8.4.1 Introduction

Pour récapituler, il y a trois méthodes différentes de calcul pour mesurer les paramètres du maser. Par paramètres du maser, nous entendrons ici principalement le facteur de qualité extrapolé, le facteur de mérite q et la puissance de seuil.

3.4.8.4.2 Mesure par extrapolation

Nous avons déjà remarqué que l'erreur sur l'extrapolation du facteur de qualité à flux nul est élevée, surtout si le maser opère loin au-dessus du seuil, si le facteur de qualité extrapolé est élevé.

L'erreur sur l'extrapolation sera plus grande quand :

- La puissance de seuil n'est pas inversement proportionnelle au facteur de qualité extrapolé.
- $\gamma_{s,e}$ varie de façon brusque pour une même pression.
- Le facteur de mérite q varie de façon aléatoire.

Il faudra alors confirmer ou infirmer les résultats par interpolation.

3.4.8.4.3 Mesure par interpolation (1^{re} méthode)

Selon cette méthode, on calcule les trois paramètres : facteur de qualité extrapolé, puissance de seuil et facteur de mérite q de façon indépendante. L'erreur sur la mesure est très grande et l'évolution des paramètres du maser au cours du temps est incohérente (voir par exemple la figure 3.25).

3.4.8.4.4 Mesure par interpolation (2^{ème} méthode)

Les paramètres sont liés. On détermine le taux de relaxation à flux nul γ_0 , ainsi que le paramètre x (voir formule 3.50). Cette méthode est la plus fiable mais devrait confirmer les résultats obtenus par extrapolation.

3.4.8.4.5 Conclusion

Le modèle repris dans le livre de Vanier et Audoin est un modèle simplifié. Il est normal que certains paramètres ne jouent pas si les contraintes sont trop élevées. Il faudrait tenir compte de certains paramètres qui peuvent varier pour des masers n'ayant pas le même design.

Il faut parfois se méfier de l'extrapolation de la mesure du facteur de qualité à flux nul. En particulier, dans le cas d'un maser avec un bon facteur de qualité extrapolé de l'ordre de 4^9 , l'erreur sur la mesure extrapolée à flux nul peut être grande car le maser fonctionne loin du seuil. Dans ce cas, pour être certains d'avoir un facteur de qualité élevé, on pourra vérifier le résultat de la mesure par la puissance de seuil et le facteur de qualité opérationnel.

En général, les mesures sur les masers EFOS ont donné de bons résultats, que ce soit par extrapolation ou par interpolation. Les résultats sont répétitifs d'un maser à l'autre, la dégradation est exponentielle au cours du temps. Après ouverture, on constate une amélioration du facteur de qualité extrapolé (voir chapitre 11). EFOS-7 a donné de meilleurs résultats avec la méthode par interpolation. Il faut faire attention à l'interprétation des résultats quand les deux méthodes ne concordent pas.

Dans le cas du maser spatial, nous avons parfois été limités dans le calcul par extrapolation qui n'est valable que si l'augmentation de la puissance est linéaire ou presque linéaire par rapport au flux d'atomes dans le ballon. Dans le cas de certaines intégrations, la puissance sature rapidement. Il n'y a que peu de points qui peuvent être extrapolés à flux nul. Nous avons donc préféré le calcul par interpolation.

3.4.9 Conclusions

Les mesures effectuées sur les différents masers nous ont permis de calculer tout d'abord le facteur de qualité extrapolé de tous les revêtements étudiés ainsi que leur évolution au cours du temps. Ce paramètre est très important dans la détermination de la qualité du revêtement de la cavité de stockage (voir chapitres 11 et 12).

Grâce aux différents calculs, nous avons pu aussi déterminer l'importance des différents taux de relaxation pour les différents revêtements (voir point 12.2).

D'autre part, le calcul de la puissance de seuil et du facteur de mérite q nous a permis d'évaluer l'erreur sur le calcul du facteur de qualité. Dans le cas où l'erreur sur le résultat est élevée, il sera préférable de confirmer ou d'infirmer le résultat par une autre méthode de calcul du facteur de qualité extrapolé.

Sur la figure 3.31, nous avons repris comme exemple les différentes mesures effectuées sur le maser EFOS-16 au cours du temps. Le facteur de qualité extrapolé diminue au cours du temps. Le facteur de qualité opérationnel augmente au début, ce qui correspond à une amélioration du γ_{SE} . Le facteur de mérite q est inversement proportionnel au facteur de qualité. Les données concernant la puissance de seuil (qui devrait diminuer avec le facteur de qualité) et la fréquence du varactor au spin exchange sont plus difficiles à interpréter et dépendent des paramètres du maser. Comme nous avons travaillé sur beaucoup de masers différents et que les conditions de mesures n'étaient pas toujours les mêmes, nous n'avons pas pu utiliser tous les paramètres apportés par les mesures sur le maser.

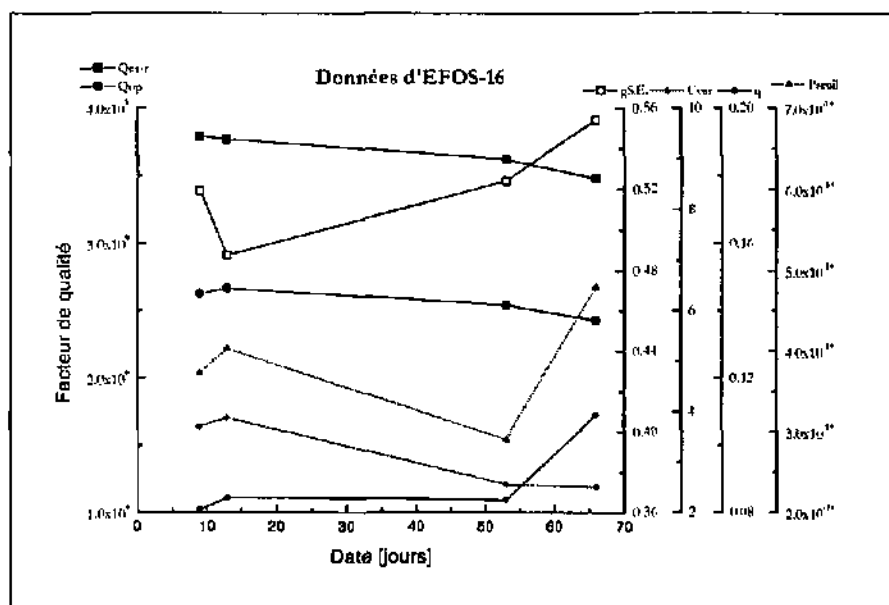


Figure 3.31 : Evolution du facteur de qualité, de γ_{SE} , q , puissance de seuil et $U_{nu}(S.E.)$ pour le maser EFOS-16 (essai N°38).

A l'avenir, nous pourrions rechercher une troisième méthode qui tiendrait compte d'une variation de γ_b en fonction de la densité d'hydrogène dans le ballon. Comme dans le cas de la deuxième méthode où r_{se} et γ_b sont liés (voir formule 3.50), il est probable que certains paramètres du maser seraient aussi liés.

4. LE REVETEMENT DU BALLON DE STOCKAGE

4.1 Généralités	2
4.2 Structure chimique du téflon FEP120	2
4.3 Structure physique du téflon	3
4.4 Propriétés du FEP120	3
4.5 Synthèse et composition de la dispersion FEP120	4
4.5.1 Synthèse	4
4.5.1.1 Introduction	4
4.5.1.2 Polymérisation radicalaire	4
4.5.1.3 Polymérisation en émulsion	5
4.5.2 Composition de la dispersion avant traitement thermique	6
4.5.3 Composition de la dispersion après traitement thermique	7
4.5.3.1 Décomposition des additifs	7
4.5.3.2 Formation des groupes terminaux	8
4.6 Autres revêtements du ballon de stockage	9
4.6.1 Introduction	9
4.6.2 Revêtements et techniques de revêtement utilisés dans le passé	9
4.6.2.1 Parafilm	9
4.6.2.2 Dri-film	10
4.6.2.3 PTFE	10
4.6.2.4 C_2F_4	11
4.6.2.5 Fluorolube	11
4.6.2.6 Tétrafluorure de carbone	11
4.6.2.7 Technique de téflonisation utilisée par le passé	11
4.6.3 Autres revêtements utilisés dans cette étude	12
4.6.3.1 FEP 120 TE-5819N	12
4.6.3.2 AF1600	13
4.6.3.3 Polychlorotrifluoroéthylène	13
4.6.4 Revêtements qui n'ont pas encore été essayés	14
4.6.4.1 Chloro-perfluorotriméthylsilane	14
4.6.4.2 Fluorokodek	15
4.6.5 Revêtement de l'enceinte d'autres horloges atomiques	15

Dans ce chapitre, nous décrirons le matériau utilisé comme revêtement du ballon de stockage du maser à hydrogène. Nous en reprendrons plus spécifiquement les propriétés thermiques, chimiques, physiques et de résistance aux radiations dans les chapitres 6, 7, 8, 9 et 10.

Ce chapitre reprend également la description des autres matériaux qui ont été essayés ou qui pourraient être utilisés dans une cavité de stockage de ce genre.

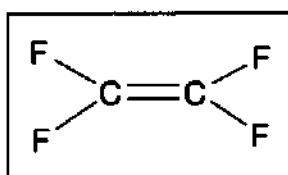
4.1 Généralités

Il est bien connu que les polymères fluorés ont une résistance chimique excellente et une stabilité à la température exceptionnelle. Le téflon est en effet le plastique le plus inerte existant.

Le revêtement du ballon de stockage est généralement en téflon FEP120 fabriqué par DuPont de Nemours, dispersion de téflon traitée thermiquement. Ce revêtement a obtenu les meilleurs résultats jusqu'à présent.

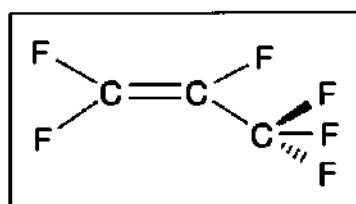
4.2 Structure chimique du téflon FEP120

Le téflon FEP 120 est un copolymère de tétrafluoroéthylène :



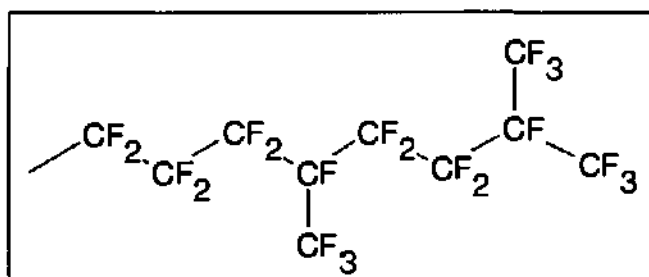
Formule 4.1

et hexafluoropropylène :



Formule 4.2

Formule chimique du FEP:



Formule 4.3

Selon la technique de fabrication utilisée, son poids moléculaire varie de 10^4 à $5 \cdot 10^5$. Cela équivaut à 10^3 à 10^4 groupes CF_2 . La proportion en comonomère C_3F_6 est de 12% environ.

En bout de chaînes du téflon, nous pouvons trouver certains groupes terminaux dont nous avons repris la liste (non-exhaustive) sur le tableau 4.1.

groupe terminal	formule
perfluoré	-CF ₃
fluorure d'acide	-COF
acide, monomère	-COOH
acide, dimère	-COOH
vinyle	-CF=CF ₂
amide	-CONH ₂
hydrure	-CF ₂ H

Tableau 4.1 : Groupes terminaux du FEP120

4.3 Structure physique du téflon

La structure physique du téflon sera exposée en détail dans le chapitre 7 de cette thèse. Toutefois, nous pouvons déjà dire que le téflon est un polymère partiellement cristallin qui possède une structure lamellaire. La molécule de téflon se plie plusieurs fois sur elle-même. Les groupes terminaux, cependant, ne rentrent pas à nouveau dans la lamelle mais ont tendance à en sortir. Il y a donc une haute concentration de groupes terminaux en surface. Une unité sur 140 en surface est un groupe terminal.

Pour une concentration de 7% en comonomère, l'épaisseur de la lamelle est de 350 Å environ (0.035µm) [Zit70].

4.4 Propriétés du FEP120

Le téflon a des propriétés chimiques exceptionnelles. En effet, selon Dupont [DupTef], il est inerte envers presque toutes les substances chimiques, excepté le fluor gazeux, le trifluorure de chlore dans certaines conditions ainsi que les métaux alcalins tels que le sodium et le potassium. Ce sont les atomes de fluor qui lui donnent ces propriétés. En effet, le fluor a 7 électrons sur sa couche électronique externe. Le fluor, lié au carbone, a donc une structure ressemblant au néon qui est un gaz inerte. La liaison C-F est très forte. D'autre part, le rayon de van der Waals de l'atome de fluor vaut 1.35 Å. (L'atome d'hydrogène a un rayon de 1.1Å). Le fluor entoure donc complètement la chaîne carbonée et forme une couche protectrice contre l'attaque chimique. Cette structure entraîne aussi d'autres propriétés spéciales comme l'indissolubilité et le faible coefficient d'adhésion et de friction. Il faut remarquer que, contrairement au PTFE, le téflon FEP réagit également avec le HF.

Le téflon est aussi très résistant à haute température. Il a une température de fusion élevée. En effet, l'encombrement des fluors autour de la chaîne augmente la rigidité de la chaîne de polymère qui prend une configuration en spirale. Selon les types de téflon (FEP, PTFE, etc.), la température de fusion varie entre 275 et 400°C.

D'autre part, son module d'élasticité est très faible et il est facilement rayé.

Le FEP120 est utilisé généralement pour l'imprégnation et le revêtement de câbles, tissus et métaux.

4.5 Synthèse et composition de la dispersion FEP120

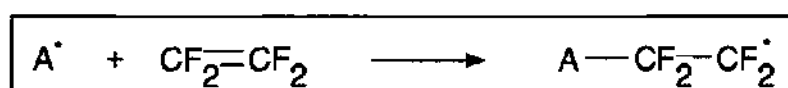
4.5.1 Synthèse

4.5.1.1 Introduction

Le FEP 120, comme le PTFE, est synthétisé par polymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau. Nous décrivons ci-dessous le processus de polymérisation. Le résultat de cette polymérisation est une dispersion de polymère dans de l'eau, dispersion stabilisée par des agents mouillants.

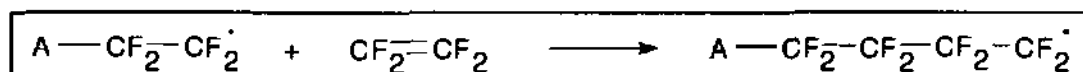
4.5.1.2 Polymérisation radicalaire

Lors d'une réaction radicalaire, un initiateur radicalaire réagit avec le monomère. C'est l'initialisation:



Formule 4.4

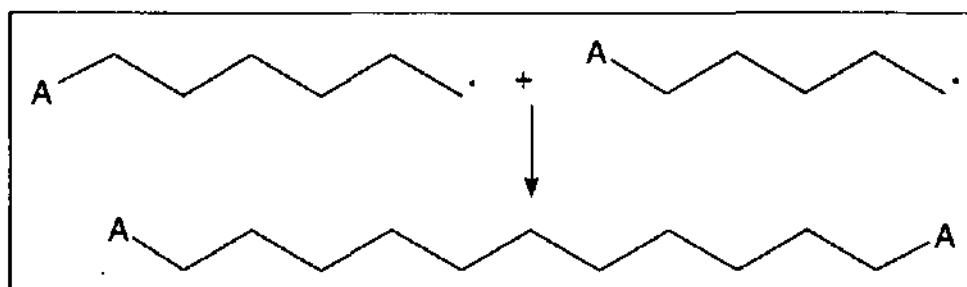
Ensuite, il y a propagation de la réaction: le nouveau radical formé réagit avec une molécule de monomère.



Formule 4.5

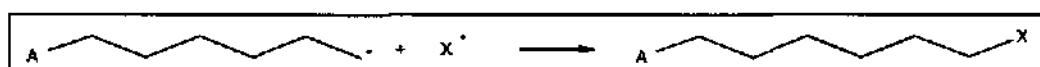
Le nouveau radical formé réagit avec une autre molécule de monomère et ainsi de suite.

La chaîne se termine en réagissant avec une autre chaîne en croissance:



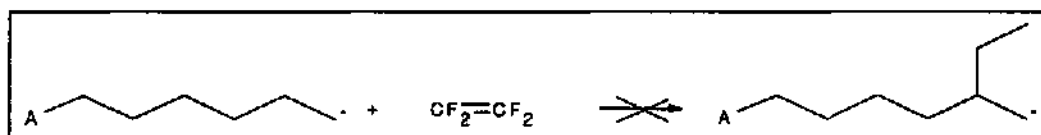
Formule 4.6

ou avec une autre espèce radicalaire présente en solution:



Formule 4.7

Le polymère formé est linéaire. En effet, la liaison C-F est trop forte pour qu'il y ait substitution par le monomère. Il n'y a donc pas la possibilité de former des branchements.



Formule 4.8

4.5.1.3 Polymérisation en émulsion

La réaction de polymérisation du PTFE est très exothermique. Le PTFE est polymérisé par une technique semblable à la polymérisation par émulsion [MM93]. La polymérisation se fait en milieu aqueux pour permettre une meilleure dissipation de la chaleur de polymérisation et pour mieux contrôler la vitesse de réaction. De plus, en émulsion, chaque micelle devient un réacteur miniature dans lequel se passe la réaction. Les grains de polymère sont plus petits, le poids moléculaire contrôlable, il n'y a pas de polymérisation en masse.

Pour le FEP, le processus est similaire.

Pour faire une polymérisation en émulsion, il faut:

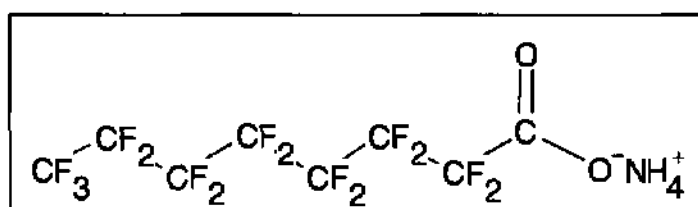
un monomère: le tétrafluoroéthylène et l'hexafluoropropylène
de l'eau

un initiateur soluble dans l'eau:

le persulfate d'ammonium: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

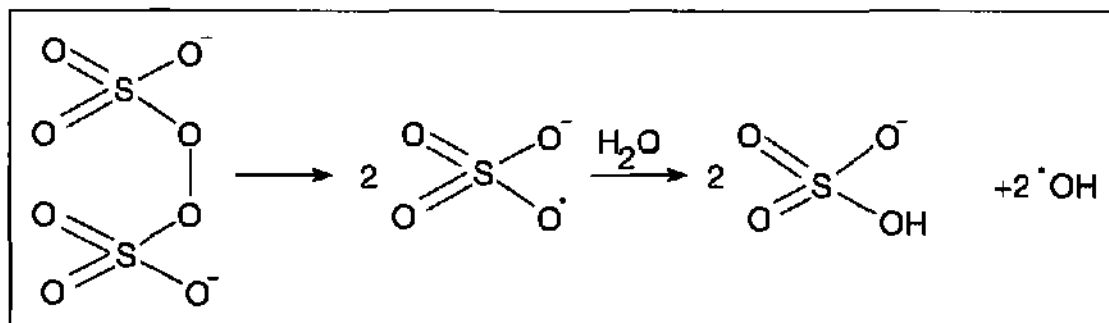
ou persulfate de potassium: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

un agent tensioactif, émulsifiant: le perfluoro-octanoate d'ammonium:



Formule 4.9

Description de la polymérisation par émulsion:



Formule 4.10

Sur la figure 4.1, on peut voir une représentation schématique de la polymérisation en émulsion. Il y a formation des radicaux dans la phase aqueuse (voir formule 4.10). Ensuite vient une période de germination durant laquelle les particules de polymère se forment (voir formule 4.4). Durant cette période initiale, les radicaux sont capturés spécifiquement par

les micelles qui possèdent une surface spécifique beaucoup plus importante que les gouttelettes. La réaction utilise alors toutes les molécules de monomère présentes dans la micelle. La vitesse de polymérisation augmente.

Puis vient une période stationnaire (formule 4.5) durant laquelle la polymérisation se déroule à vitesse constante. Le monomère se trouvant dans les gouttelettes est utilisé. Il migre continuellement des gouttelettes vers les micelles où a lieu la réaction de polymérisation (50% de la réaction).

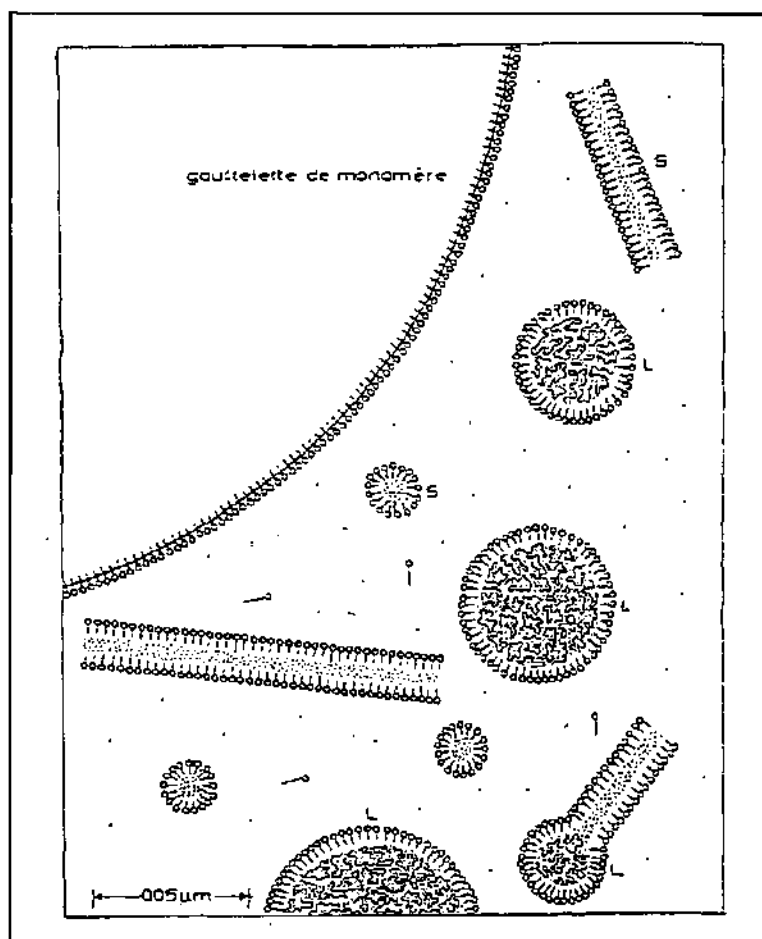


Figure 4.1 : Polymérisation en émulsion [Vol73]

Finalement, la polymérisation se poursuit en utilisant le monomère dissous dans les particules de polymère jusqu'à l'arrêt de la réaction.

4.5.2 Composition de la dispersion avant traitement thermique

Le FEP120 est disponible sur le marché sous forme d'une dispersion aqueuse composée d'un colloïde hydrophobe chargé négativement (il contient plusieurs types de savons) et contenant des particules de résine FEP de 0,1 à 0,5 µm de diamètre, en suspension dans l'eau.

De façon détaillée, la solution contient:

- copolymère de tétrafluoroéthylène et hexafluoropropylène (FEP)
- eau

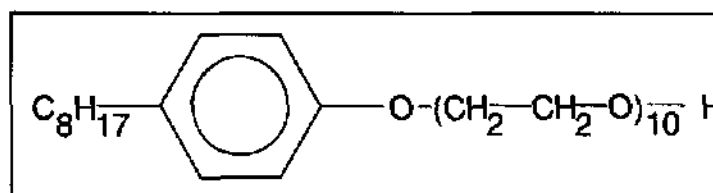
–initiateur: persulfate d'ammonium et persulfate de potassium qui s'est hydrolysé en sulfate d'ammonium et sulfate de potassium.

–perfluoro-octanoate d'ammonium (agent émulsifiant de la polymérisation), appelé aussi Fluorad TM, FC-143, produit commercial de 3M. Cet agent est également ajouté à la dispersion pour l'applications des couches successives de téflon. En effet, sans cet additif, la dispersion ne peut mouiller un film de téflon après recuit. (voir Température de décomposition sous vide au chapitre 6)

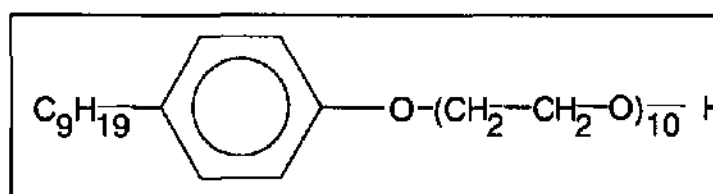
–acide citrique qui complexe les ions de fer présents

–hydroxyde d'ammonium (augmente le pH à 9.5, est utilisé comme agent bactéricide et protecteur des agents mouillants)

–Triton, un détergent non ionique qui stabilise la solution (voir formule 4.11) ou du Sermul, un autre type de Triton (voir formule 4.12).



Formule 4.11



Formule 4.12

En fait, la dispersion est fabriquée aux Etats-Unis par Dupont de Nemours. Elle a déjà au moins quelques mois quand elle arrive en Suisse. Si elle reste à l'abri, elle peut être utilisée jusqu'à un an et demi à deux ans après sa date de fabrication. A partir du moment où elle nous est livrée en petites quantités, elle se conserve encore durant 3 mois. Au cours du temps, l'ammoniac contenu dans la dispersion s'évapore et les stabilisateurs de la dispersion se dégradent. Les grains de téflon de 0.2µm ne sont plus stabilisés et la dispersion commence à coaguler. Les grains s'agglomèrent et forment une couche gélatineuse au fond du récipient. Ce n'est donc pas le téflon lui-même qui se dégrade mais bien la stabilité de la dispersion qui diminue.

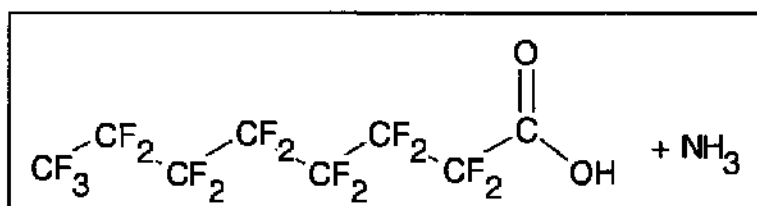
Il faut cependant remarquer que d'autres fabricants de masers considèrent qu'il y a de bonnes et de mauvaises dispersions. Quand ils en trouvent une bonne, ils l'utilisent durant des dizaines d'années en la mélangeant avant utilisation.

4.5.3 Composition de la dispersion après traitement thermique

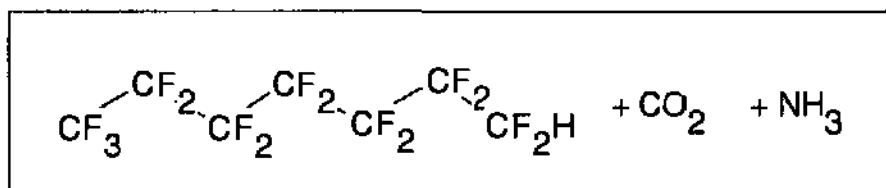
4.5.3.1 Décomposition des additifs

En règle générale, à part le polymère, les composants des dispersions de téflon sont volatilisés entre 38 et 260°C [DupM86]. Après chauffage à 350°C, les principaux résidus sont des

produits de dégradation du Sermul et du sulfate de potassium. Pour le FEP120, les agents mouillants sont éliminés entre 232 et 260°C [Cav91].



Formule 4.13



Formule 4.14

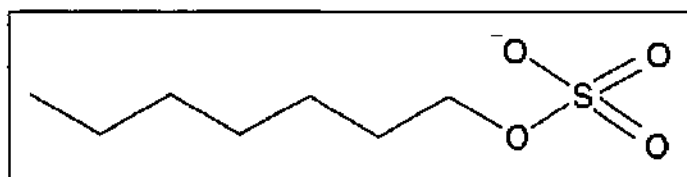
A 180°C, le perfluoro-octanoate se décompose. Il perd l'ammoniac et forme des acides carboxyliques volatils [Cav91]. Il peut aussi perdre un CO₂ et former de l'hydroperfluoroheptane volatil (voir formule 4.14).

D'autre part, selon 3M [Flu], la température de décomposition du Fluorad est d'environ 130°C. Ce produit est probablement un alkylphenylpolyéthylène glycol avec une moins longue chaîne, se décomposant alors à plus basse température.

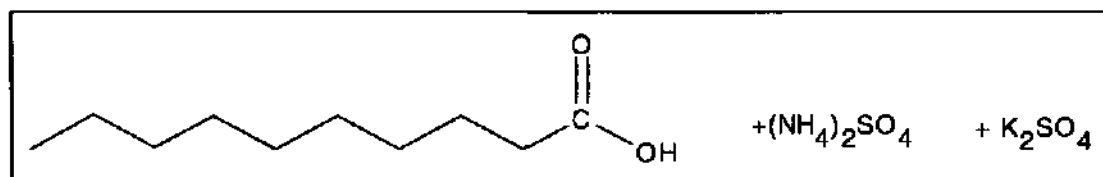
Le Triton, quand à lui, se décompose difficilement et seulement à température élevée. Des essais ont été fait en utilisant une dispersion ne contenant pas de Triton (voir chapitre 6).

4.5.3.2 Formation des groupes terminaux

Après polymérisation, les groupes terminaux sont des sulfates instables dans l'eau:



Formule 4.15



Formule 4.16

Ils se sont formés suite à la réaction du persulfate d'ammonium et de potassium, les initiateurs de la réaction de polymérisation.

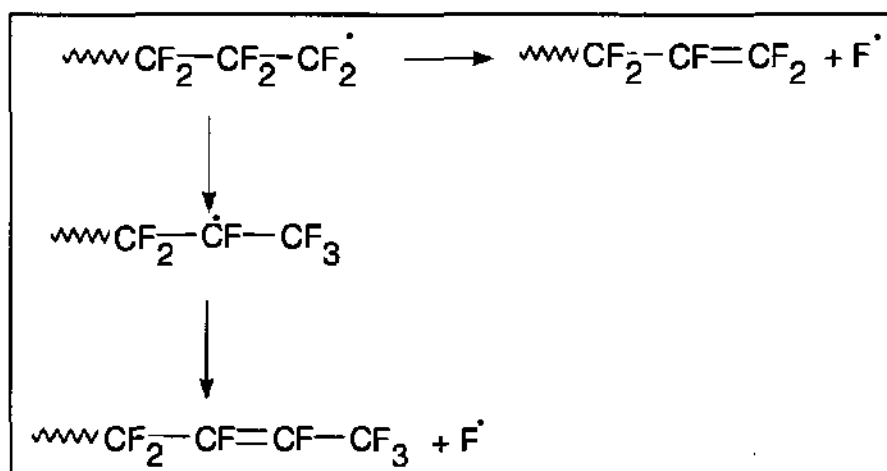
Ces groupes terminaux s'hydrolysent en acides carboxyliques et sulfates d'ammonium ou de potassium:

Au-dessus de 250°C, l'acide carboxylique se décompose en CO₂ et hydrure le plus souvent.



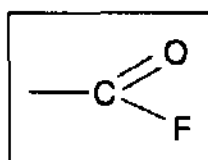
Formule 4.17

Il peut aussi y avoir formation de groupes terminaux insaturés:



Formule 4.18

qui eux-mêmes peuvent réagir avec l'eau en milieu aqueux pour former des fluorures d'acides mais cela ne semble pas le cas ici vu les résultats en infrarouge (voir chapitre 8).



Formule 4.19

4.6 Autres revêtements du ballon de stockage

4.6.1 Introduction

Dans les ballons de stockage, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le FEP120. Dans le passé, les constructeurs de maser ont utilisé d'autres revêtements comme le Dri-film, ou le paraflint. D'autre part, nous avons aussi utilisé le téflon AF1600 et le PCTFE lors de nos essais. Nous développerons ci-dessous les propriétés de ces revêtements.

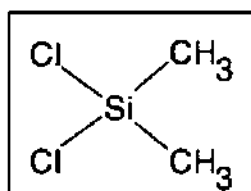
4.6.2 Revêtements et techniques de revêtement utilisés dans le passé

4.6.2.1 Paraflint

Le paraflint est le nom commercial d'un type de paraffine, mélange d'hydrocarbures saturés fondant vers 105°C [BB62]. Il est composé d'une chaîne de 40 à 60 carbones [VA89].

4.6.2.2 Dri-film

Le Dri-film est le nom commercial du dichlorodiméthyl silane.



Formule 4.20

Selon le schéma d'une surface de Dri-film (voir figure 4.2), un atome d'hydrogène frappant une telle surface, rencontre en fait une couche d'atomes d'hydrogène liés.

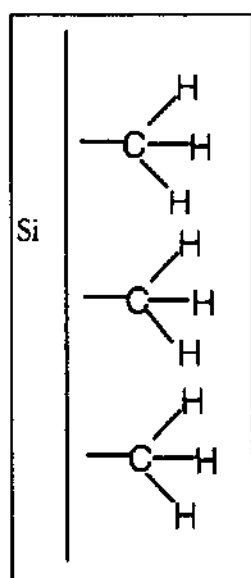


Figure 4.2 : Schéma d'une surface de Dri-film [VA89]

Zitzewitz [ZR71] a mesuré un taux de relaxation très élevé des atomes d'hydrogène sur cette surface à cause de l'échange de spin trop important entre les atomes d'hydrogène de la surface et de la phase gazeuse.

4.6.2.3 PTFE

Le PTFE est un polymère de tétrafluoroéthylène (voir formule 4.1). Selon le type de téflon, le poids moléculaire varie de $5 \cdot 10^6$ à 10^{11} . Le PTFE fabriqué par Dupont de Nemours a un poids moléculaire de $5 \cdot 10^6$. Il y a 10^5 groupes de CF_2 dans la chaîne.

Nous n'avons pas utilisé de PTFE pour nos expériences. En effet, d'après d'autres constructeurs de masers [KMM+94], il est connu que le PTFE est très visqueux lorsqu'il fond et qu'il forme des couches rugueuses, d'où une surface effective plus grande et un facteur de qualité moins bon. Il en faudra au moins trois couches pour passer le test de la goutte (voir chapitre 7). De plus, les résultats sont moins reproductibles et le PTFE est plus difficile à appliquer que le FEP [VL78]. D'autre part, comme les chaînes sont plus longues, on pourrait s'attendre à avoir moins de groupes terminaux et donc une surface moins réactionnelle.

4.6.2.4 C_2F_4

Hintermann[HM77] propose un revêtement à partir de C_2F_4 qui polymérise dans le ballon sous l'effet de rayonnements U.V.. Il forme ainsi une sorte de PTFE pur. L'épaisseur du film est de 100nm.

Ce film a été essayé par Vessot [VMIZ84] mais, après avoir montré un bon facteur de qualité initial, il se dégrade rapidement et devient inutilisable après une semaine alors que le wall shift est correct. Après ouverture du maser, on voit que le revêtement s'est dégradé. Il ne passe pas le test de la goutte.

4.6.2.5 Fluorolube

Pour Zitzewitz [ZR71], le Fluorolube est un mélange d'hydrocarbures fluorés comportant en moyenne 21 carbones dans la chaîne et qui forme un film de liquide visqueux. Sa pression de vapeur est trop grande au delà de 30°C, elle fait augmenter fortement le déplacement de fréquence.

Brenner [Bre70] utilise un revêtement de Fluorolube traité avec le Dri-film.

4.6.2.6 Tétrafluorure de carbone

Des essais ont été fait par Vessot [VMIZ84] dans un maser cryogénique : il prend un maser dont la cavité est recouverte d'un revêtement de FEP 120. Il descend sa température à 33.6°K et injecte du CF_4 . Le CF_4 forme un film sur toute la surface. Le déplacement de fréquence est quatre fois plus petit qu'avec du FEP. La surface est probablement lissée par le CF_4 .

4.6.2.7 Technique de téflonisation utilisée par le passé

Nous sommes partis des techniques de téflonisation décrites dans la littérature pour faire nos essais. Elles sont reprises ci-dessous. Puis, nous avons adapté différentes modifications qui seront décrites dans le reste de cette thèse. Qu'ils utilisent du FEP ou du PTFE, les auteurs ont toujours la même technique.

Préparation de la surface de quartz du ballon: il est nécessaire de roder le ballon mécaniquement pour garantir l'adhésion du téflon sur le quartz [MR69]. Le quartz est nettoyé, rincé à l'eau[VL78]. Le quartz est nettoyé à l'acide nitrique concentré bouillant. Le revêtement peut aussi être rincé à l'acide nitrique entre chaque couche pour augmenter l'adhésion[ZUR70].

Dispersion: La dispersion de FEP ou de PTFE est diluée pour éviter les fissures [MR69, VL78]. Le TFE dilué avec du Triton se conserve plus longtemps. On doit secouer le téflon quand il est trop vieux et qu'il s'agglomère [MVB+87].

Séchage de la dispersion dans le ballon: La couche de téflon est séchée sous azote ou sous air chaud [VL78, MR69, ZUR70] ou encore sous vide [MVB+87]. Lors du séchage, on peut faire tourner le ballon lentement avec un moteur et évacuer l'excédent de téflon pour obtenir une couche uniforme [PDA80].

Cuisson:

Sous air: destruction des agents mouillants entre 170 et 200°C. Le Triton est détruit vers 360°C. Il faut donc chauffer assez pour détruire le Triton mais pas trop pour éviter de détériorer le téflon. Si un film est brun après recuit, c'est qu'il contient encore du Triton mal brûlé [MR69]. On fait donc une circulation d'air à 200°C pour évacuer les agents mouillants

[MR69]. Ensuite, on met le ballon dans le four chaud (à 400°C). On peut aussi recuire durant 10 minutes à 375°C avec flux d'oxygène pour brûler les agents mouillants [VL78, MVB+87] ou sous courant d'oxygène durant 20 minutes à 380°C (montée en température en 20 minutes et refroidissement sur plusieurs heures) [ZUR70]. A 360°C sous flux d'oxygène, en tournant le ballon et en refroidissant lentement [PDA80].

Sous vide : Mauvais résultats sauf dans le cas de ballons stockés longtemps à l'air [ZUR70]

Nombre de couches[MR69, ZUR70]: Il faut appliquer plusieurs couches pour obtenir un bon revêtement. Pour pouvoir appliquer des couches successives sur un revêtement anti-adhésif, il faut ajouter du Triton ou un autre agent mouillant tel que le FC-176 à 1,5% à la dispersion. Si on utilise une dispersion plus concentrée, celle-ci contient plus d'agent mouillant et adhère mieux. D'autre part, le revêtement formé s'écaille plus facilement. On peut aussi traiter la couche inférieure à l'acide nitrique mais ce dernier peut détériorer le téflon. On vérifie l'état de surface avec le test de la goutte.

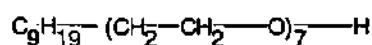
Dé-téflonisation: Si on veut réutiliser un ballon pour un autre revêtement, on chauffe à haute température pour brûler le téflon, on rince avec HF dilué ou bien on rode à nouveau avec des billes de verre et Carborundum [VL78].

4.6.3 Autres revêtements utilisés dans cette étude

4.6.3.1 FEP 120 TE-5819N

Lorsque le téflon est cuit sous vide dans le ballon de quartz, il n'est pas certain que tous les agents mouillants se trouvant dans la dispersion initiale soient éliminés. Il peut rester une partie d'agents mouillants à moitié brûlés en surface ou dans la masse. On sait en effet que le cycle benzénique du Sermul contenu dans la dispersion de FEP120 tend à former du carbone quand on le pyrolyse. Il est possible que les agents mouillants se trouvant dans la masse ou les radicaux formés migrent alors petit à petit jusqu'à la surface et détériorent progressivement le téflon au cours des années.

Le laboratoire de recherche de Du Pont nous a préparé une dispersion spéciale de FEP120, le lot TE-5819N, dans laquelle le Sermul était remplacé par l'agent mouillant suivant:



Formule 4.21

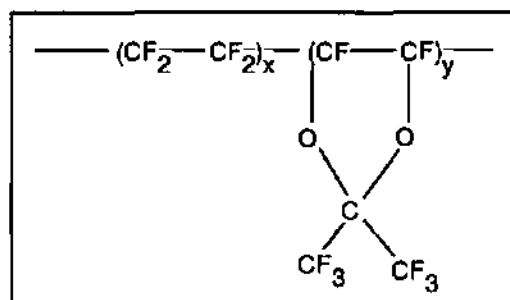
qui est détruit à une température inférieure de 50°C à celle du Sermul.

Ce téflon a été utilisé pour la fabrication d'un revêtement et n'a pas donné de bons résultats à cause d'une mauvaise adhésion de la deuxième couche. Ensuite, il était trop vieux pour être utilisé et nous n'avons plus continué la recherche en ce sens. La dispersion avait probablement un pouvoir de mouillabilité plus faible.

Les propriétés du téflon FEP120 N°TE-5819N ont été étudiées plus en détail par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (voir point 6.2.2.4). Par ces analyses, on a pu constater que le Triton est éliminé vers 180°C. Avec notre nouvelle méthode de téflonisation (avec passivation au fluor) et suite aux résultats obtenus par thermogravimétrie, et, d'autre part, vu que la dispersion sans Triton pose des problèmes d'adhésion sur les cou-

ches inférieures, nous avons décidé qu'il était inutile d'utiliser ce téflon pour nos revêtements.

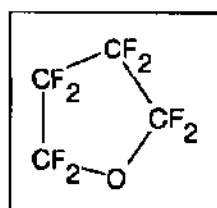
4.6.3.2 AF1600



Formule 4.22

Le téflon® AF1600 est un polymère amorphe, c'est un copolymère de tétrafluoroéthylène et perfluorodiméthyldioxole. Son poids moléculaire vaut 10^4 . Le comonomère $C_5F_8O_2$ est présent dans une proportion de 63% environ. Les CF_3 forment une couche protectrice de l'oxygène.

Le téflon commercial AF 1600 est vendu sous forme de poudre qui peut être dissoute dans le solvant Fluorinert® FC-75 qui a approximativement la structure moléculaire suivante¹:



Formule 4.23

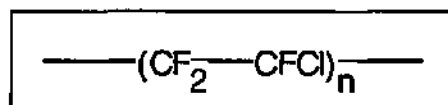
Il s'agit d'un cycle de n CF_2 avec une liaison éther dans le cycle.

Actuellement, on trouve aussi la dilution déjà prête sur le marché.

Le téflon AF 1600 a été utilisé comme revêtement d'un ballon. Les résultats n'ont pas été satisfaisants (bien moins bons que pour le téflon FEP120).

4.6.3.3 Polychlorotrifluoroéthylène

La structure du Polychlorotrifluoroéthylène est la suivante:



Formule 4.24

Il est vendu sous forme d'huile ou de cire selon la longueur des chaînes. Nous avons utilisé la waxe 1500 qui est un mélange de waxe 600 (longues molécules) et de polymère (solide). La waxe 600 se dissout dans l'éthyle méthyle cétone.

¹La structure moléculaire exacte est tenue secrète par 3M.

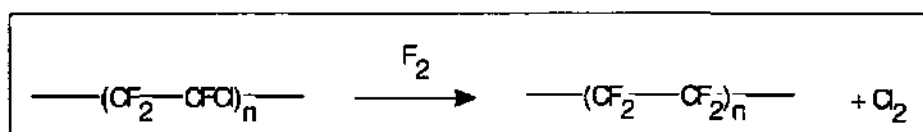
La waxe 600, extraite à l'éthyle méthyle cétone, fond à 45°C et est donc inutilisable comme revêtement du ballon de stockage dans le maser. Elle ne passe pas le test de la goutte.

La waxe 1500 est appliquée à l'état fondu (à 180°C) sur le ballon. La couche est plus épaisse que pour le FEP120 (environ 5 g), et, d'autre part, les pertes diélectriques dans le revêtement de PCTFE dégradent fortement le facteur de qualité de la cavité micro-onde et peuvent empêcher l'oscillation.

Le PCTFE contenant en partie du chlore à la place du fluor, est sans doute aussi plus réactionnel que le FEP. En effet, l'énergie d'activation de la réaction de l'hydrogène atomique avec le CF_4 vaut 43.7 kcal/mole alors que l'énergie pour la réaction avec du CF_3Br vaut seulement 17.5 kcal /mole [JMT73], donc 3 fois moins. On peut alors penser qu'il réagit plus facilement avec des groupes $-\text{CFCl}-$ qu'avec des $-\text{CF}_2-$. Lors de la recombinaison d'atomes d'hydrogène sur une surface, le coefficient de recombinaison γ est 4 fois plus grand pour le Pyrex recouvert de PCTFE que pour le Pyrex recouvert de téflon [JMT73] (voir le taux de recombinaison au point 12.2).

La température de décomposition du PCTFE se situe aux environs de 300°C.

On pourrait aussi passiver ce polymère avec du fluor selon la réaction suivante:



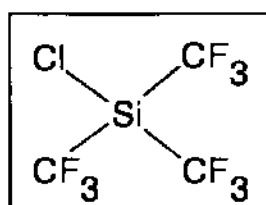
Formule 4.25

Ce type de revêtement passivé a donné de bons résultats pour le stockage de radicaux CF_3 [Ros93].

4.6.4 Revêtements qui n'ont pas encore été essayés

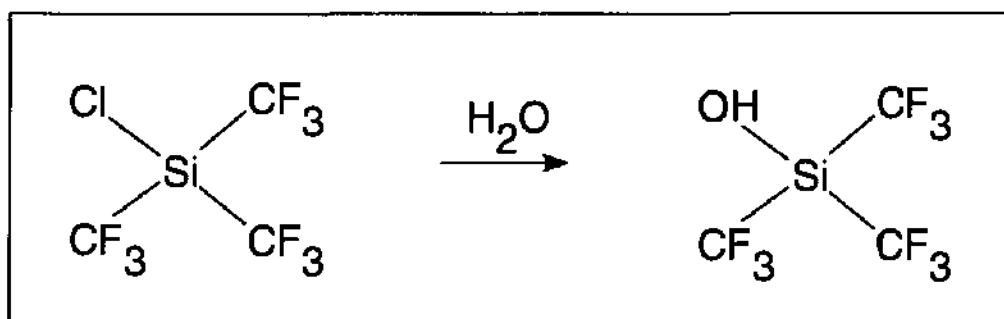
4.6.4.1 Chloro-perfluorotriméthylsilane

Au chapitre 12, nous tenterons de déterminer les types d'interaction entre l'hydrogène atomique et le revêtement de téflon du ballon de stockage. Le téflon a cependant une surface mal définie, il peut avoir différents groupes terminaux, il contient peut-être des impuretés. Il serait donc intéressant d'étudier le comportement de l'hydrogène atomique sur une surface perfluorée mais de structure plus simple. Le chloro-perfluorotriméthylsilane (voir formule 4.26) est stable et soluble dans le chloroforme (HCCl_3). On chauffe le silane dans le ballon à l'air ambiant. Il y a hydrolyse du chlorure avec l'eau et puis réaction de surface sur le quartz (voir Formule 4.27).



Formule 4.26

Il forme cependant une couche très mince de telle sorte que nous ne savons pas si l'hydrogène atomique relaxera à cause du quartz sous jacent.

*Formule 4.27*

4.6.4.2 Fluorokodek

Dans un article [BKC+76], Badachhape utilise du Fluorokodek passivé au fluor comme revêtement. Le fluor diminue sa réactivité. Pour la passivation, il utilise du fluor à 10% dans de l'azote durant une heure puis un traitement au fluor à 20% dans de l'azote durant 10 heures.

4.6.5 Revêtement de l'enceinte d'autres horloges atomiques

Dans le cas d'autres types d'horloges atomiques, comme les horloges au rubidium, les vapeurs de métaux alcalins peuvent réagir avec les surfaces de polymères fluorés. Il faut alors préférer le Parafint ou le polyéthylène.

5. ETUDE PRELIMINAIRE

5.1 Introduction	2
5.2 Procédure de téflonisation	2
5.3 Traitements appliqués et résultats	3
5.3.1 Introduction	3
5.3.2 Application d'une seule couche de téflon	3
5.3.3 Application d'une deuxième couche de téflon	4
5.3.4 Disparité des résultats	5
5.3.5 Vieillessement du revêtement	5
5.3.6 Conclusion	6
5.4 Problèmes mis en évidence avec cette procédure	6
5.4.1 Contrôle thermique	6
5.4.2 Rodage	6
5.4.3 Reproductibilité de la dispersion	7
5.4.3.1 Age de la dispersion	7
5.4.3.2 Dilution de la dispersion	7
5.4.4 Séchage sous vide ou sous air	7
5.4.5 Adhérence du téflon sur la couche inférieure	7
5.4.6 Autres problèmes	7
5.5 Réponses aux premiers problèmes	7
5.5.1 Contrôle thermique	7
5.5.2 Rodage	8
5.5.3 Reproductibilité de la dispersion	8
5.5.3.1 Age de la dispersion	8
5.5.3.2 Dilution de la dispersion	8
5.5.4 Adhérence du téflon sur la couche inférieure	9
5.5.5 Autres problèmes	9
5.6 Méthode de recherche	9
5.6.1 Introduction	9
5.6.2 Analyses et facteur de qualité	9
5.6.3 Recherches bibliographiques	9
5.6.4 Nouvelles procédures	10
5.7 Conclusion	10

Dans ce chapitre, nous décrivons les résultats obtenus dans les différents masers construits à l'Observatoire avant le début de ce travail en 1991. Ces résultats, liés à la technique de téflonisation utilisée seront un point de départ pour les recherches concernant une nouvelle procédure de téflonisation de la cavité de stockage.

5.1 Introduction

En plus des résultats et des techniques décrites dans la littérature (voir chapitre 2 et chapitre 4), nous nous sommes surtout basés sur les recherches effectuées à l'Observatoire pour obtenir une technique de revêtement efficace et reproductible.

essai N°	maser	date	méthode	facteur de qualité
	maser passif	1978	une couche, palier à 150°C, montée à 400°C ($\pm 10^\circ\text{C}$)	
1	EFOS-3	13.10.83	1 couche à 415°C	test de la goutte OK, ballon détruit
2	EFOS-4	26.10.83	1 couche à 410°C	test de la goutte OK
3	EFOS-3	23.11.83	1 couche à 410°C	
4	EFOS-6	27.2.85	1 couche à 415°C	Test de la goutte OK, QI initial: 2.25 E9
5	EFOS-7	29.1.86	1 couche à 415°C	diminution rapide de Q
6	EFOS-8	27.10.87	une couche, palier de 1h à 350°C, montée à 400°C	QI initial: 2.26 E9 pas de diminution après 3 ans
7	EFOS-5	9.3.88	comme pour EFOS-6: une couche, palier >1h à 350°C, montée à 400°C	QI se dégrade de façon linéaire
8	EFOS-7	30.3.89	1 couche à 400°C (ballon sale)	pas réussi
9	EFOS-7	7.4.89	1 couche à 400°C (téflon trop dilué)	test goutte négatif
10	EFOS-7	14.4.89	1 couche à 400°C (deux paliers)	QI = 2.06 E9 dim. linéaire: QI=1.68 E9 après 60 j.
11	EFOS-7	14.12.89	2 couches 407°C, presque 3h au-delà de 350°C	
12	EFOS-5	25.4.90	comme EFOS-7: 2 couches 405°C	Qextrapolé = 2.77 E9 (op. =2.0-1.94 E9)
13	EFOS-8	6.8.90	2 couches 406°C, deux heures au-delà de 350°C	Qextrapolé = 3.5 E9 (op. =3.0 E9) 10.9.90: 3.4e9; 11.1.94: 3.2e9
14	EFOS-10	3.9.90	téflon spécial sans Triton à 400°C 2ème couche ne colle pas, restes non-cuits	Q extr. = 1.77 E9, 1.63 E9, diminution de 3% en 5 jours
15	EFOS-10	13.12.90	2 couches 406°C (la deuxième couche adhère mal)	Q extr. = 2.35 E9 extrapolé pour col. standard. Dégrad. linéaire 1.7-1.58 E9
16	EFOS-10	27.3.91	téflon lot °1135 (vieux), 2 couches 406°C	Formation de grumeaux
17	EFOS-11	3.5.91	2 couches, la deuxième à 410°C, long palier à 350°	Q=3 E9

Tableau 5.1 : Facteur de qualité initial des masers avant 1991

Avant le début de ce travail en 1991, plusieurs masers ont déjà été construits à l'Observatoire. Les performances réalisées varient cependant d'un maser à l'autre. On remarque que c'est le revêtement du ballon de stockage qui détermine la qualité des résultats obtenus. Nous avons repris sur le tableau 5.1, les résultats de différents masers contenant des ballons de stockage comparables.

5.2 Procédure de téflonisation

En annexe à ce chapitre se trouve la procédure de téflonisation utilisée jusqu'en 1991. C'est la procédure sur laquelle nous nous sommes basés pour la suite. Pour appliquer le téflon dans le ballon, ce dernier doit d'abord être rodé mécaniquement. La dispersion de FEP120 vendue par Dupont de Nemours (voir chapitre 4) est alors diluée de façon à ne pas s'écailler et former une couche lisse répartie sur toute la surface lorsqu'elle est appliquée sur le ballon. La couche de téflon est séchée sous vide (le ballon est posé verticalement et on fait le vide à partir du col). Ensuite, elle est recuite sous vide à 405°C au maximum. On applique alors une deuxième couche de téflon de la même manière et on chauffe de nouveau

sous vide à 405°C au maximum en faisant un palier d'une heure à 350°C pour rendre le film de téflon le plus lisse possible.

5.3 Traitements appliqués et résultats

5.3.1 Introduction

Nous avons repris ci-dessous les traitements et résultats obtenus pour les différents revêtements. Des essais ont été fait selon différents traitements thermiques, avec une ou deux couches.

Ces profils en température varient d'un revêtement à l'autre car le contrôle est manuel. On remarque également que la température varie d'un endroit à l'autre du revêtement. En effet, le ballon est refroidi au niveau du col pour ne pas détériorer le O-ring en téflon. T_1 est la température en haut du ballon, T_2 au milieu, et T_3 au col (voir figure A5.2). Il y a 30 à 40°C de différence entre T_1 et T_3 .

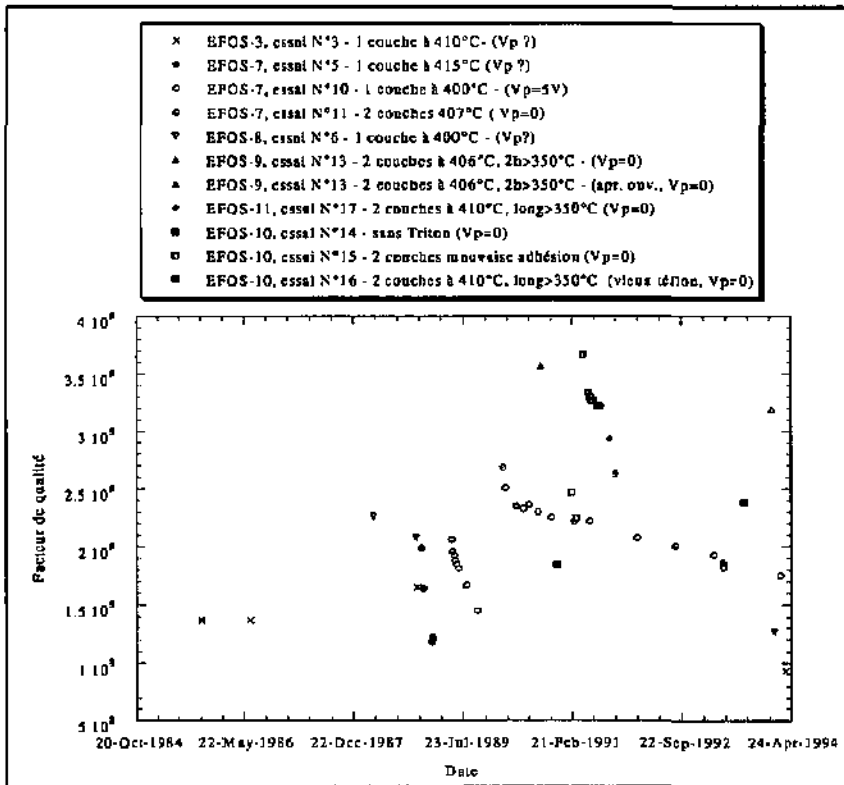


Figure 5.1: Facteur de qualité de différents masers
(fabriqués avant cette étude)

Nous reprendrons les résultats obtenus selon la technique de téflonisation utilisée (voir figure 5.1). Les résultats sont souvent moins précis que ceux que nous obtiendrons par la suite car nous ne connaissons parfois que le facteur de qualité opérationnel et pas le facteur de qualité extrapolé à flux nul. Nous ne pouvons donc pas mesurer avec précision γ_w , la contribution du revêtement au taux de relaxation (voir chapitre 3).

5.3.2 Application d'une seule couche de téflon

Les premiers revêtements ont été recuits sous vide à 405°C. Ils sont composés d'une seule couche de téflon (figure 5.2). Le traitement est très rapide (1h30) et on ne fait pas de palier

intermédiaire. On peut comparer les revêtements d'EFOS-3, EFOS-4, EFOS-6 et EFOS-7 (essai N°5) qui ont la même procédure de téflonisation. Par la suite, un palier en température a été fait autour de 350°C, température supérieure à la température de fusion du téflon mais inférieure à sa température de décomposition sous vide (EFOS-7, essai N°10).

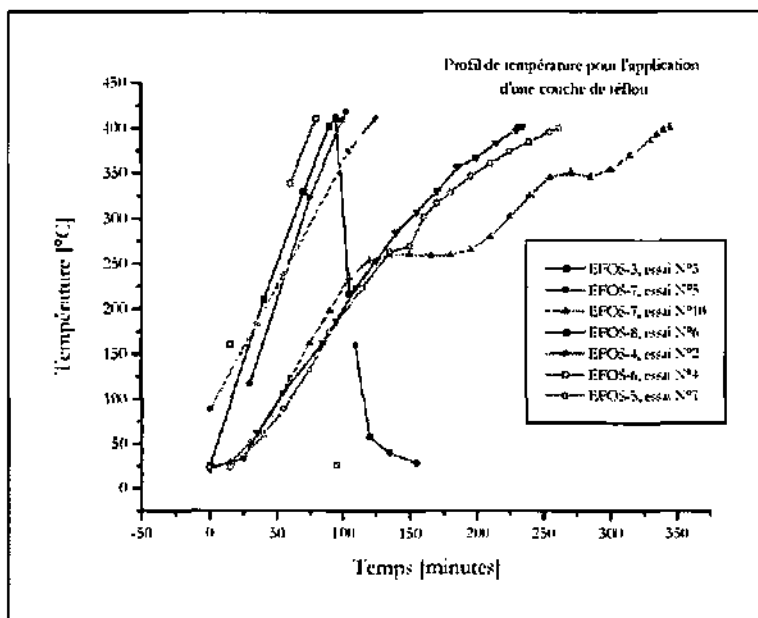


Figure 5.2 : Profils de température pour les revêtements à une seule couche

5.3.3 Application d'une deuxième couche de téflon

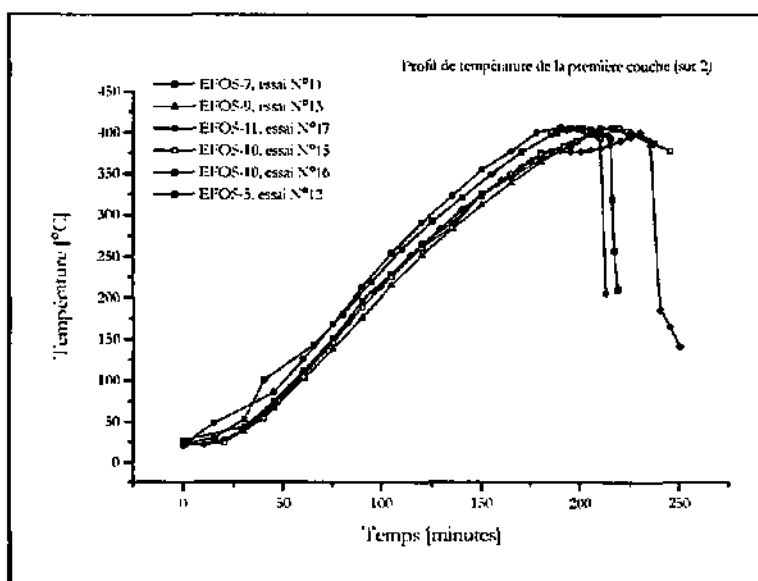


Figure 5.3 : Profils de température de la première cuisson

Sur la figure 5.1, nous voyons qu'une deuxième couche de téflon améliore le facteur de qualité du maser mais, à plusieurs reprises, nous avons eu des difficultés pour appliquer la 2^{ème} couche de téflon. La deuxième couche n'adhère pas si la couche sous-jacente est trop lisse, dans le cas où le premier recuit se fait à trop haute température ou bien durant trop longtemps. C'est le cas de l'essai N°15 sur EFOS-10 (voir figure 5.3). Il faut toutefois

constater qu'il y a très peu de différence entre le profil de l'essai N°15 et de l'essai N°16. Les problèmes d'adhésion peuvent aussi être dus à une dispersion qui ne contient pas un pourcentage assez élevé de savon, dans le cas où elle est trop diluée (par exemple pour EFOS-7, essai N°9) ou si elle ne contient pas de Triton (essai N°14).

Sur la figure 5.4, nous avons repris les profils de température de la deuxième couche de téflon, celle qui est probablement la plus critique par rapport aux résultats obtenus. Comme le revêtement ne doit pas recevoir de couche ultérieure, il peut être recuit plus longtemps.

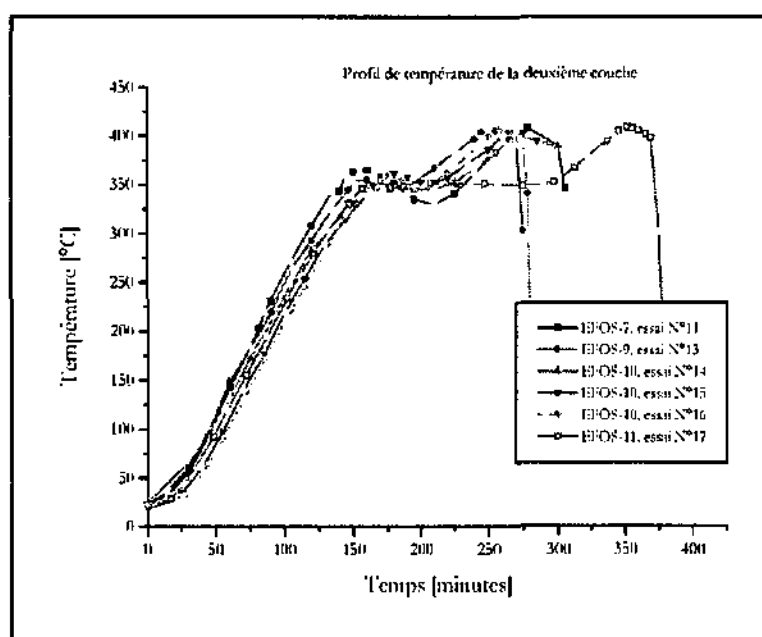


Figure 5.4 : Profils de température de la téflonisation de la dernière couche de différents revêtements (on considère la température maximale au sommet du ballon).

5.3.4 Disparité des résultats

Parfois, pour une même procédure de téflonisation, on peut obtenir des revêtements ayant des facteurs de qualité initiaux et des vieillissements différents. Par exemple EFOS-8 et EFOS-5 (essai N°7) suivent la même procédure de téflonisation (voir figure 5.2) mais EFOS-8 ne vieillit pas au cours du temps alors qu'EFOS-5 voit son facteur de qualité diminuer de façon linéaire.

Dans les revêtements de deux couches, EFOS-9 donne de très bons résultats mais les autres ballons sont moins bons, comme par exemple l'essai N°12 d'EFOS-5 (voir tableau 5.1).

D'autre part, certains résultats ne sont pas cohérents. Même avec le même mode opératoire, les résultats ne sont pas répétitifs. Le facteur de qualité est différent d'un ballon à l'autre.

5.3.5 Vieillissement du revêtement

Si la valeur initiale du facteur de qualité varie, le vieillissement peut lui aussi varier selon le film appliqué : il peut diminuer de façon exponentielle (essai N°11) et s'atténuer au cours du temps ou bien être continu et linéaire (essai N°10) (voir chapitre 11).

Pour EFOS-10, essai N°15, lorsqu'on augmente la pression en hydrogène, la constante de temps de l'exponentielle caractérisant l'évolution du facteur de qualité en fonction du temps diminue. Le facteur de qualité diminue plus rapidement si la pression est plus élevée. Nous en reparlerons au chapitre 12, dans l'étude du vieillissement du téflon.

5.3.6 Conclusion

En regardant les premiers résultats, nous pouvons déjà voir quelques constantes dans les revêtements. La plus évidente est que les revêtements constitués de deux couches de téflon sont meilleurs que ceux qui n'en comportent qu'une seule. Avec deux couches, les performances initiales sont environ 50% meilleures (voir figure 5.1). On peut aussi tenir compte de la vitesse de chauffage du four et de la durée du palier qui varie sensiblement d'un revêtement à l'autre : plus de trois heures au-delà de 350°C pour les ballons d'EFOS-7 (essai N°11) et EFOS-5 (essai N°12) mais seulement deux heures pour le ballon d'EFOS-9. Voyant que le ballon d'EFOS-9 est celui qui a donné les meilleurs résultats, c'est sur le profil de température suivi par ce ballon que nous nous sommes basés pour améliorer le revêtement.

Cependant, il ne suffit pas d'une bonne procédure pour avoir de bons résultats. Comme nous l'avons vu ci-dessus, pour une même procédure de téflonisation, les résultats peuvent varier d'un revêtement à l'autre. Pour garantir au mieux la fabrication d'un revêtement performant, il faut donc éliminer autant que possible les erreurs de non-reproductibilité dues à la procédure utilisée, par exemple : type de four utilisé, âge de la dispersion, problème d'application d'une deuxième couche, etc. C'est ce que nous avons développé en particulier dans ce chapitre. Nous reprendrons au point 5.4.3 tous les paramètres limitant la reproductibilité et nous reparlerons en détail des profils de température de recuit au chapitre 6.

5.4 Problèmes mis en évidence avec cette procédure

5.4.1 Contrôle thermique

Deux problèmes liés au contrôle thermique ont été mis en évidence :

- La température n'est pas homogène : Dans cet ancien système de recuit, on fait le vide uniquement dans le ballon qui est monté sur un système à vide. Au niveau du col du ballon, le joint O-ring en viton doit être refroidi par un système de circulation d'eau. Ce système provoque un gradient de température de 40°C entre le haut du ballon et son col.
- Le profil de température n'est pas reproductible : il n'y a pas de contrôle thermique fiable, on règle la température manuellement en adaptant la quantité de courant dans les corps de chauffe à la courbe thermique désirée. On contrôle donc très mal la température effective du ballon. Le recuit n'est donc pas répétitif.

5.4.2 Rodage

Le rodage peut être trop ou trop peu marqué. S'il est trop peu marqué, le téflon aura tendance à ne pas adhérer sur la surface. S'il est trop marqué, cela se répercutera probablement sur la rugosité de la surface du téflon.

5.4.3 Reproductibilité de la dispersion

5.4.3.1 Age de la dispersion

Selon le fabricant, la dispersion neuve peut être utilisée pendant 6 mois. L'ammoniac maintient le pH de la dispersion supérieur à 9. Il empêche la dégradation des agents mouillants. Petit à petit, l'ammoniac s'évapore et les agents mouillants se dégradent. On voit alors que la dispersion s'agglomère.

Par ailleurs, certains fabricants de masers disent qu'il y a des bons et des mauvais lots de téflon. Ils utilisent le même lot de téflon le plus longtemps possible en mélangeant la dispersion régulièrement ou avant utilisation.

5.4.3.2 Dilution de la dispersion

Lors de l'essai de téflonisation pour le maser EFOS-7, nous avons remarqué que la dispersion était trop diluée. Dans ce cas, la couche de téflon appliquée est trop mince et le facteur de qualité moins bon. Il faudra étalonner la densité du téflon pour chaque dispersion et la diluer de façon à obtenir toujours la même densité finale.

Nous pouvons remarquer que cet échantillon trop dilué provient probablement de la couche supérieure d'une dispersion qui commence à décanter et dont la densité n'est plus uniforme. Cela serait donc un signe que, dans le cas où nous avons une dispersion trop diluée, elle serait aussi trop vieille.

5.4.4 Séchage sous vide ou sous air

Le séchage sous vide provoque des traînées sur la surface et des bulles en bas du ballon. Le séchage devrait peut-être se faire à l'air pour avoir une couche plus régulière de téflon. De plus, dans le cas du séchage sous vide, la couche est beaucoup plus épaisse en bas du ballon qu'en haut (différence d'un facteur 4).

5.4.5 Adhérence du téflon sur la couche inférieure

Nous avons remarqué au point 5.3.3 que l'adhérence d'une deuxième couche de téflon est très critique. Cela dépend de la température et de la durée du recuit de la couche inférieure. Il faut que la température soit assez élevée pour fondre le téflon et obtenir une surface lisse mais pas trop pour que la deuxième couche puisse adhérer.

5.4.6 Autres problèmes

Quelle est la composition du revêtement? Quels sont les groupes terminaux? L'aspect noir du téflon est-il dû à du téflon mal brûlé ou à un agent mouillant qui n'a pas pu s'échapper? Les agents mouillants sont-ils complètement éliminés? Le téflon est-il lisse? Est-il assez épais?

5.5 Réponses aux premiers problèmes

5.5.1 Contrôle thermique

Les problèmes de gradient de température ont été facilement résolus par l'utilisation d'un nouveau four sous vide mieux adapté à l'expérience et dans lequel on peut mettre le ballon tout entier. On utilise également un contrôle de température électronique. Nous avons ainsi une température homogène dans tout le volume du four. D'autre part, en mettant le ballon

entièrement sous vide, il faudra tenir compte de l'introduction d'impuretés. Le four ne doit pas être pollué, il faut le contrôler régulièrement.



*Figure 5.5 : Photo d'un ballon bien rodé téflonisé trois fois.
On remarque de nombreuses coulures verticales*

5.5.2 Rodage

Sur un ballon peu rodé (rodage à peine visible sur le ballon sec), le téflon adhère sur la surface. Cela permet un temps de rodage plus court et une surface effective moins importante du revêtement après traitement vu qu'il y a moins d'aspérités sur le quartz. Lorsqu'on a un ballon mieux rodé, la dispersion de téflon forme des coulures sur le quartz (voir figure 5.5). À première vue, le revêtement n'est pas lisse. Il faut cependant remarquer qu'un revêtement qui semble lisse ne donne pas toujours de bons résultats et vice versa.

5.5.3 Reproductibilité de la dispersion

5.5.3.1 Age de la dispersion

On change de dispersion de téflon tous les 6 mois comme prescrit par le fabricant. Nous n'avons pas remarqué qu'un lot de téflon pouvait être meilleur ou moins bon qu'un autre. De plus la dispersion est agitée continuellement sur un agitateur magnétique pour éviter toute décantation et son pH est vérifié avant utilisation.

Plus tard, nous avons même changé de solution tous les trois mois, en prenant pratiquement une nouvelle solution pour chaque nouvelle téflonisation. Nous avons remarqué quelques problèmes avec l'agitation magnétique. À la longue, il y a usure du téflon de l'agitateur et risque de contamination de la dispersion par le métal. Par la suite, nous n'avons plus agité la solution continuellement (voir chapitre 8).

5.5.3.2 Dilution de la dispersion

Comme nous l'avons vu au point 5.4.3.2, il est facile de faire en sorte d'avoir toujours la même dilution finale en adaptant la proportion d'eau ajoutée à la densité de la dispersion initiale. Cependant, si les dispersions de téflon varient parfois de par leur densité, on peut penser à fortiori que leur composition change d'un échantillon à l'autre. Il s'agit là d'un paramètre qui reste très difficile à contrôler.

5.5.4 Adhérence du téflon sur la couche inférieure

Pour garantir l'adhérence du téflon, il faut contrôler le recuit des couches inférieures qui ne doit pas être trop long ni à trop haute température. C'est pourquoi, nous avons opté pour un traitement thermique sans palier et avec une température maximale effective de 370°C environ. De plus, nous avons ajouté un agent mouillant, le Fluorad, aux couches successives. Il s'est avéré que cet agent mouillant est déjà éliminé à basse température durant le recuit et qu'il ne dégrade pas les performances du maser. Nous parlerons plus en détail de cet agent mouillant au chapitre 6.

5.5.5 Autres problèmes

Différentes analyses, essais et expériences ont été réalisés pour tenter de répondre aux autres problèmes. Nous les décrirons tout au long de ce travail.

5.6 Méthode de recherche

5.6.1 Introduction

Voilà donc notre point de départ : la procédure de téflonisation du ballon d'EFOS-9 modifiée pour limiter les erreurs de non-reproductibilité. A partir de là, nous avons apporté différentes modifications, motivées par des hypothèses liées aux propriétés du téflon et des polymères décrites dans la littérature, des résultats d'analyse du téflon et surtout des résultats des différents revêtements dans le maser à hydrogène. Au fur et à mesure des expériences, nous avons pu élaborer un modèle qualitatif décrivant l'évolution du revêtement de téflon en contact avec l'hydrogène atomique (voir chapitre 12).

5.6.2 Analyses et facteur de qualité

Pour prévoir et comprendre le « comportement » de l'hydrogène atomique sur le téflon dans le maser à hydrogène, il est utile de mieux connaître la structure physique et chimique du téflon. Il est parfois difficile de tirer des conclusions à partir des observations, vu que les mesures sur le maser lui-même sont souvent encore plus sensibles que les analyses chimiques standards. On a constaté par exemple, dans certains cas, que les résultats des analyses pouvaient être identiques pour deux revêtements même si leur facteur de qualité et son évolution au cours du temps étaient très différents. Il est de toute façon très utile de comparer les résultats des analyses avec les résultats dans le maser.

Nous avons fait deux types d'analyses: analyse de la structure physique du téflon, nous indiquant quelle est la surface réelle du revêtement (voir chapitre 7), et analyse chimique, nous indiquant quelle est la réactivité de la surface (voir chapitre 8). De plus, pour déterminer le meilleur profil de température à suivre pour le recuit du FEP, nous avons fait différentes analyses thermiques à partir de la dispersion de FEP et du revêtement après recuit (voir chapitre 6).

5.6.3 Recherches bibliographiques

Les recherches bibliographiques ont permis, d'une part, de mettre en œuvre un plan d'expériences diverses, basées sur les recherches précédemment effectuées dans le domaine. D'autre part, vu qu'il y a eu très peu de développements des revêtements de téflon dans le ballon de stockage du maser à hydrogène depuis plus de 20 ans, nous nous sommes parfois basés sur des études qui ne concernaient pas directement le sujet : effet des radia-

tions sur le téflon, passivation au fluor de polymères et stabilité à l'air à hautes températures. Ces recherches bibliographiques, comme nous le montrerons dans les chapitres qui suivent, nous ont permis de mieux comprendre certains phénomènes et d'orienter notre recherche.

5.6.4 Nouvelles procédures

Au fur et à mesure des résultats des analyses et des résultats dans le maser, nous avons essayé différentes techniques qui seront décrites dans les chapitres qui suivent.

Il est aussi nécessaire de faire remarquer que certaines orientations de la recherche ont été motivées par des facteurs externes. Par exemple, nous n'avons plus fait de téflonisation sous oxygène à cause des propriétés fortement réductrices du titane qui compose la cavité du maser à hydrogène spatial.

5.7 Conclusion

Partant de la procédure de téflonisation utilisée précédemment, nous avons recherché plusieurs méthodes nous amenant à améliorer la technique et la reproductibilité des revêtements des ballons de stockage. Nous décrirons nos expériences dans les prochains chapitres.

6. ANALYSES THERMIQUES

6.1 Propriétés thermiques du téflon	2
6.1.1 Introduction	2
6.1.2 Propriétés du téflon FEP120 en fonction de la température	2
6.1.3 Stabilité thermique du téflon sous air et sous vide	3
6.1.4 Réactions des groupes terminaux aux différentes températures	5
6.1.5 Réactions des agents mouillants lors du recuit	6
6.1.6 Conclusion	6
6.2 Transformation du téflon due à la chaleur	7
6.2.1 Introduction	7
6.2.2 Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle	7
6.2.2.1 Analyse du FEP120 sous vide	7
6.2.2.2 Analyse du FEP120 sous oxygène	8
6.2.2.3 Palier en température	9
6.2.2.4 Destruction du Triton	9
6.2.2.4.1 Introduction	9
6.2.2.4.2 Analyse du téflon FEP120 sans Triton sous oxygène et sous vide	9
6.2.2.4.3 Analyse du FEP120 après recuit	10
6.2.2.4.4 Conclusions	11
6.2.2.5 Conclusions	11
6.2.3 Procédure de recuit de la dispersion de téflon	12
6.2.3.1 Introduction	12
6.2.3.2 Paramètres importants	12
6.2.3.2.1 Traitements appliqués dans le passé	12
6.2.3.2.2 Données de la littérature	12
6.2.3.2.3 Analyse thermogravimétrique	13
6.2.3.3 Mise en place d'une procédure	13
6.2.3.3.1 Introduction	13
6.2.3.3.2 Recuit sous vide	13
6.2.3.3.3 Recuit sous air et sous vide	14
6.2.3.4 Conclusion	14
6.2.4 Observations durant la cuisson	14
6.2.4.1 Température de dégazage maximal	14
6.2.4.2 Destruction du Fluorad	15
6.2.4.3 Destruction des autres composants de la dispersion	16
6.2.4.4 Destruction des agents mouillants d'un film épais	16
6.2.5 Conclusions	16

Dans ce chapitre, nous décrivons les propriétés thermiques du téflon, les analyses thermiques effectuées durant notre étude et les différents traitements thermiques appliqués aux revêtements étudiés.

6.1 Propriétés thermiques du téflon

6.1.1 Introduction

Il est très important de savoir quelle est la température maximale à laquelle nous pouvons faire le recuit sans détruire le téflon. En effet, le téflon fond à haute température. Plus sa température est élevée, plus sa viscosité diminue et plus il formera un revêtement lisse. Pour avoir une surface effective de téflon la plus faible possible, il faut donc atteindre la température la plus élevée possible.

D'autre part, les impuretés, les groupes terminaux et même les chaînes de téflon peuvent réagir, se casser, être détruits et éliminés à haute température. Il faut donc veiller à ne pas trop chauffer pour ne pas détruire le téflon et, en ce qui concerne les agents mouillants contenus dans le téflon, une des difficultés a été de savoir si l'on pouvait les brûler sans détruire le téflon, si la température à laquelle ils sont éliminés est inférieure à la température de dégradation du téflon. Cela dépend aussi de l'épaisseur du film : par exemple, même sous air, si on chauffe un film épais à 300°C, les agents mouillants s'échappent difficilement et le film peut prendre une coloration brune que l'on n'observe pas si le film est plus mince car les agents mouillants peuvent alors s'échapper (voir point 6.2.4.4). Nous avons donc recherché dans la littérature des éléments de réponse et fait des analyses thermogravimétriques pour déterminer quel est le meilleur profil de température pour le recuit du revêtement de téflon.

6.1.2 Propriétés du téflon FEP120 en fonction de la température

Comme on peut le voir sur le tableau 6.1 et le tableau 6.2, il ne devrait pas y avoir de problèmes quant à l'élimination des agents mouillants du FEP120 durant la cuisson. En effet, ils devraient être éliminés avant que le téflon ne soit détruit. On voit également que, au-delà de 380°C, la durée du traitement thermique est très limitée.

Phénomène physique observé	température
Volatilisation des agents mouillants	230 C° - 260 C°
Température de fusion	290 C° - 400 C°
Température de traitement thermique	350 C° - 380 C°
Température maximale d'utilisation	205 C°

Tableau 6.1: Propriétés thermiques du FEP 120 [Cav91, DupTee]

Température de traitement thermique	Durée du traitement thermique
400°C	1 min.
370°C	5 min.
340°C	17 min.
315°C	30 min.
290°C	45 min.

Tableau 6.2: Durées de traitement du FEP selon Dupont

Il faut cependant remarquer que ces données concernent le téflon FEP traité sous oxygène. Sous vide, le FEP se dégrade à plus haute température comme le montrent les analyses ci-dessous (point 6.2.2), ce qui permettra une meilleure fusion du téflon et par conséquent un

revêtement plus lisse. D'autre part, la température de destruction des agents mouillants sera aussi plus élevée et moins bien définie.

On utilisera en même temps les avantages du traitement sous oxygène et ceux du traitement sous vide dans les recuits sous oxygène suivis d'un recuit sous vide (point 11.3.5).

6.1.3 Stabilité thermique du téflon sous air et sous vide

Toujours selon la littérature, le FEP commence à perdre du poids quand on le chauffe à une température moins élevée sous air que sous vide (voir tableau 6.3).

Polymère	Taux de perte en poids à 350 C° [%/min.]		Température [C°] pour 25% de perte en poids en 2 h		± de temp. [C°]
	Vide	Oxygène	Vide	Oxygène	
PTFE	2x10 ⁻⁶	3x10 ⁻⁶	494	482	-12
FEP	2x10 ⁻⁶	13x10 ⁻³	481	417	-64
PCTFE	31x10 ⁻¹	22x10 ⁻¹	349	355	+6

Tableau 6.3: Taux de dégradation de polymères fluorés sous oxygène et sous vide [CKW83]

Sous air, en effet, il y a oxydation du polymère. Sous l'effet de la température, le polymère se casse et les fragments réagissent avec l'oxygène (combustion) et ne peuvent plus se combiner à nouveau. Les petites chaînes ainsi formées sont volatiles et s'échappent lors du recuit. On note une diminution de la masse de polymère.

Sous vide, par contre, les fragments de téflon formés par le recuit peuvent se combiner à nouveau, le polymère se dégrade moins rapidement.

Le tableau 6.4 indique la perte initiale de poids de téflon quand ce dernier est recuit sous air. On remarque qu'à des températures inférieures à 350°C, la perte en poids est inférieure à 0,1% par heure dans le cas du FEP. Par contre, il ne faut pas rester trop longtemps à des températures supérieures à 350°C pour éviter de détruire le téflon.

Temp. [C°]	Pertes en poids [%/heure]			
	PTFE, résine en granules	Résine de PTFE, dispersion de poudre	Résine PFA	Résine FEP
230	0.00005 à 0.0001	0.0001 à 0.0002		0.0004
260	0.0001	0.0006		0.001
290	0.0003	0.0015		0.01
320	0.0005	0.0045	0.008	0.02
340	0.0018	0.014	0.026	0.08
370	0.004	0.032	0.12	0.3
400	0.008	0.08	0.45	
425	0.15	0.15	1.5	

Tableau 6.4: Pertes en poids initiales des différentes résines de téflon sous air [DupS86]

On peut chauffer le PTFE à plus haute température que le FEP mais il fond également à plus haute température. A même taux de dégradation, le PTFE est plus visqueux que le

FEP. Il est donc plus difficile d'obtenir une couche de téflon lisse avec le PTFE. C'est ce qui a été observé par les autres constructeurs de masers [Zit70].

Le tableau 6.3 donne une comparaison de la dégradation des différents téflons sous air et sous vide. Les figures 6.1 et 6.2 comparent également les polymères sous air et sous vide. On peut noter que, dans le cas du FEP, l'effet du traitement sous air ou sous vide est très différent. En fait, on peut aller à une température supérieure de 64°C si on fait le traitement sous vide plutôt que sous air. Après le PTFE, c'est le FEP qui résiste le mieux à la température. Même sous oxygène, il reste structuellement intact jusqu'à 249°C.

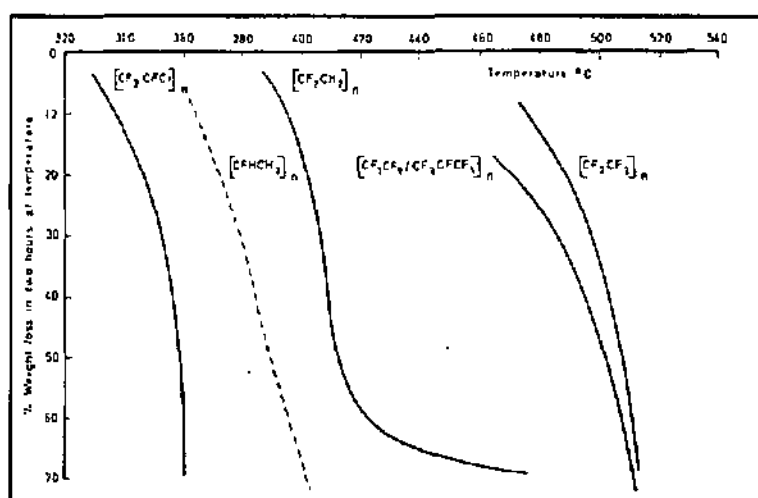


Figure 6.1 : Comparaison de la stabilité thermique de polymère fluorés sous vide [CKW83]

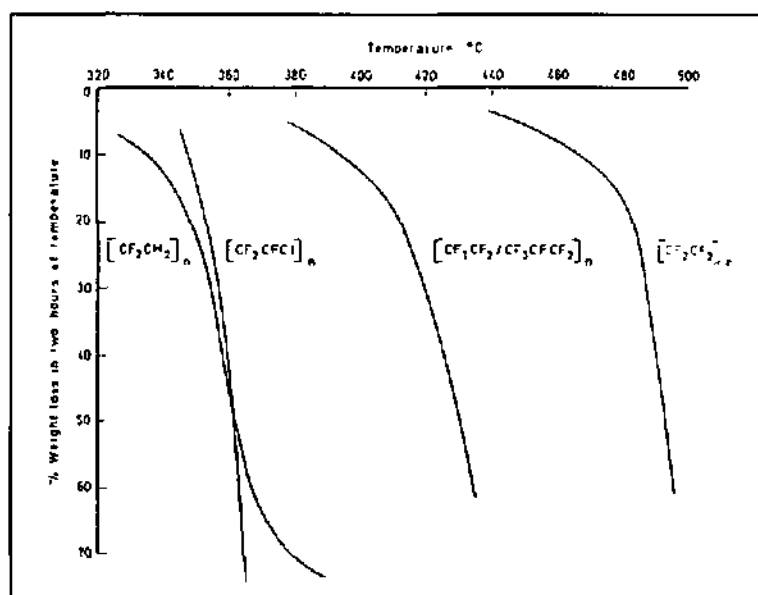


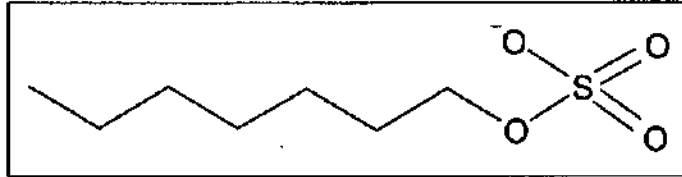
Figure 6.2 : Comparaison de la stabilité thermique de polymères fluorés sous oxygène [CKW83]

Sous vide, la température de dégradation du FEP est légèrement inférieure à celle du PTFE. Sous oxygène, cette différence de température de dégradation s'accroît. Pour le FEP, il y a 25% de perte de poids à 417°C sous vide et à 481°C sous oxygène.

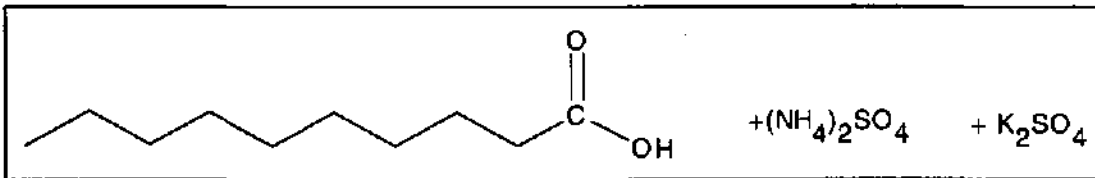
Dans le cas du FEP120, faire le recuit sous oxygène ou sous vide est donc tout à fait différent. C'est un fait que l'on ne peut pas négliger dans l'étude du traitement thermique.

6.1.4 Réactions des groupes terminaux aux différentes températures

Après polymérisation, les groupes terminaux sont des sulfates instables dans l'eau qui s'hydrolysent en acides carboxyliques et sulfates d'ammonium ou de potassium :



Formule 6.1



Formule 6.2

Durant le recuit à température élevée, le groupe acide peut se transformer en hydrure (à 250°C) selon la formule 6.3 du tableau 6.5. Ensuite, sous oxygène, à 370°C, ce dernier se transforme en fluorure d'acide qui redevient un groupe acide à température ambiante. D'autre part, il peut y avoir également formation de groupes terminaux insaturés.

Sous vide, on peut donc s'attendre à avoir des groupes terminaux hydrures et vinyle après traitement thermique. Sous oxygène, par contre, nous aurons plutôt des groupes acides ou des fluorures d'acide. Les analyses ESCA (voir point 8.3.4) montreront que nous n'avons en effet pas détecté de groupes C-O après traitement sous vide. Les analyses infrarouge (voir point 8.3.2) montreront d'autre part la présence de groupes terminaux $\text{CF}=\text{CF}_2$ et CF_2H comme on s'y attendait. Par ailleurs, après recuit sous vide, le revêtement est brun, signe de la présence de doubles liaisons tandis que le téflon recuit sous air est incolore (voir point 8.3.6.1).

Réaction	Température	Réf.
$-\text{CF}_2-\text{COOH} \rightarrow -\text{CF}_2\text{H} + \text{CO}_2$ Formule 6.3	250 C°	[FC81]
$-\text{CF}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow -\text{COF} + \text{HF}$ Formule 6.4	370 C°	[FC81]
$-\text{COF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{COOH} + \text{HF}$ Formule 6.5	température ambiante	[FC81]
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COOH} \rightarrow -\text{CF}=\text{CF}_2 + \text{CO}_2 + \text{HF}$ Formule 6.6	haute température	[FC81, BS59]

Tableau 6.5 : Réactions des groupes terminaux aux différentes températures

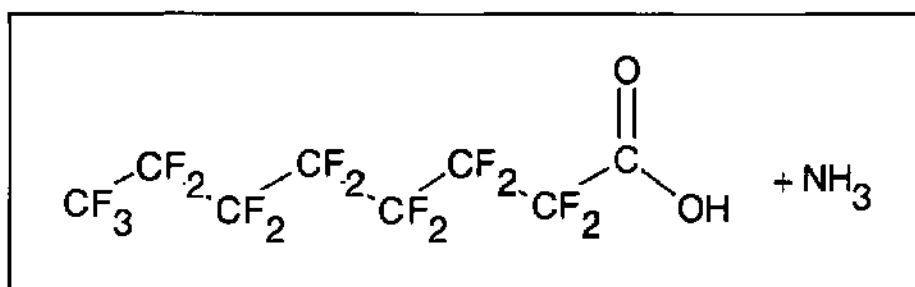
La présence de groupes acides en bouts de chaînes pourrait être défavorable pour le facteur de qualité du téflon. Ce n'est cependant pas certain et, d'autre part, on peut s'attendre à ce que le traitement postérieur sous vide ainsi que la passivation au fluor suppriment ces groupes terminaux.

Il est également intéressant de noter que le fait de remettre le revêtement à l'air après utilisation du ballon dans le maser, améliore le facteur de qualité par la suite. Il n'y a donc probablement pas de dégradation ou formation de groupes terminaux gênants sous air à température ambiante après le traitement thermique et nous n'avons donc jamais pris le soin de mettre le ballon sous azote ou sous une autre atmosphère inerte après téflonisation.

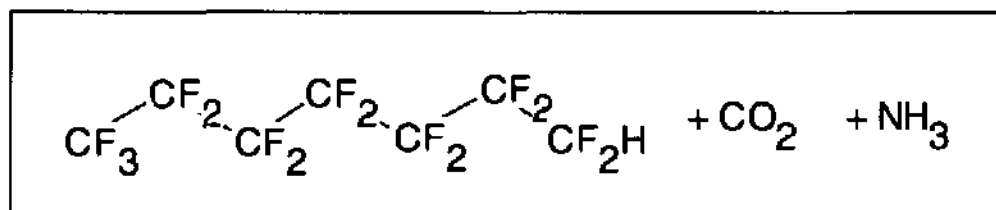
6.1.5 Réactions des agents mouillants lors du recuit

En règle générale, à part le polymère, les composants des dispersions de téflon sont volatilisés entre 38 et 260°C sous air [DupM86]. Après chauffage à 350°C, les principaux résidus sont des produits de dégradation du Triton et du sulfate de potassium. Dans le cas du FEP120, les agents mouillants sont éliminés entre 232 et 260°C [Cav91].

Le perfluoro-octanoate d'ammonium (Fluorad de 3M), agent émulsifiant de la polymérisation, se décompose à 180°C. Par contre, selon 3M [Flu], la température de décomposition du Fluorad est d'environ 130°C. Il est donc totalement éliminé à la température de recuit. Il perd l'ammoniac et forme des acides carboxyliques volatils [Cav91] (voir formule 6.7). Il peut aussi perdre un CO₂ et former un autre produit volatil (voir formule 6.8).



Formule 6.7



Formule 6.8

Le Triton, quand à lui, se décompose difficilement et seulement à température élevée. Des essais ont été fait en utilisant une dispersion ne contenant pas de Triton. Nos analyses thermogravimétriques ont aussi porté sur l'étude de la dégradation du Triton durant le recuit.

6.1.6 Conclusion

La température et les conditions de traitement thermique (sous air ou sous vide) sont très importantes pour la composition et l'état de surface du revêtement de téflon après traite-

ment thermique. Nous avons fait des analyses thermogravimétriques pour déterminer quelles étaient les meilleures conditions de recuit.

La température de dégradation du téflon et des agents mouillants est bien connue sous air mais l'est beaucoup moins sous vide. Les analyses thermogravimétriques sont aussi très importantes pour contrôler les réactions qui ont lieu aux différentes températures.

D'autre part, notons qu'il est très important que la température soit homogène sur tout le ballon pour avoir les mêmes conditions sur tout le revêtement.

6.2 Transformation du téflon due à la chaleur

6.2.1 Introduction

Plusieurs échantillons de téflon ont été analysés par thermogravimétrie pour vérifier à quelle température le téflon et les agents mouillants se dégradent.

Les analyses ont été faites sous oxygène et sous vide, dans des conditions de températures semblables à celles utilisées en général pour le recuit. La vitesse de chauffage était cependant plus élevée que dans les conditions normales de recuit (120°C /heure au lieu de 50°C /heure).

Nous avons aussi observé l'augmentation de pression lors des recuits de revêtements sous vide (voir point 6.2.3). Disons dès à présent que ces augmentations de pression sont assez caractéristiques et se répètent d'un revêtement à l'autre.

6.2.2 Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

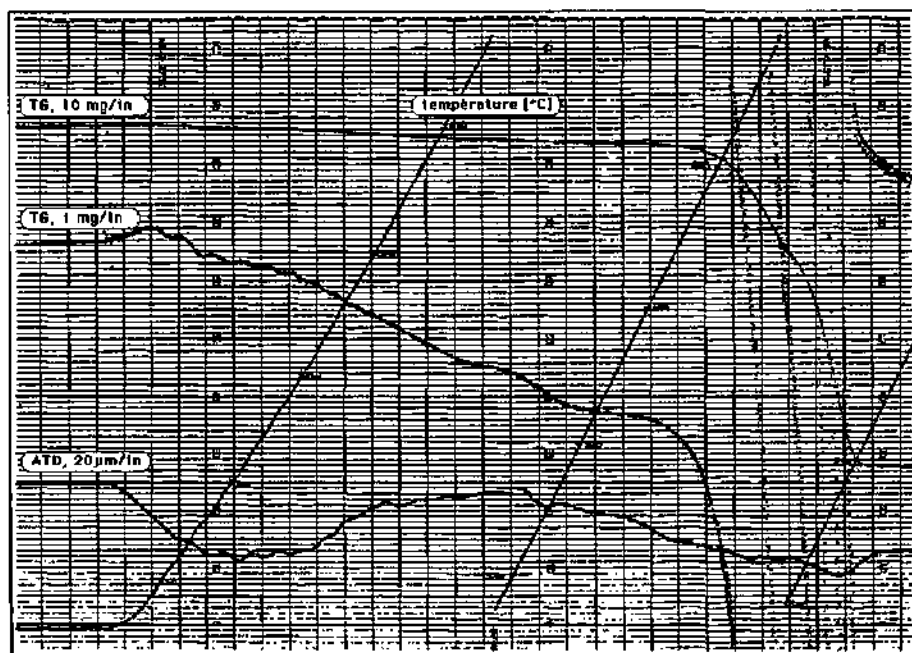


Figure 6.3 : Analyse thermogravimétrique du FEP 120 sous vide

6.2.2.1 Analyse du FEP120 sous vide

Sous vide, le téflon FEP120 perd ses agents mouillants à des températures mal définies et progressivement. En ATD (analyse thermique différentielle), il y a une absorption d'énergie dès que l'on commence à chauffer (voir figure 6.3). Cette absorption correspond à

l'évaporation de l'eau et d'autres molécules sous vide. Il y a une diminution de masse progressive. On ne peut dire exactement à quelle température les agents mouillants sont éliminés. Certains sont peut-être évaporés avant d'être décomposés. La thermogravimétrie montre également une perte de poids (de 5%) due à cette élimination des agents mouillants de la température ambiante jusqu'à 350°C, température à laquelle nous avons un palier jusqu'au début de la dégradation du téflon lui-même aux alentours de 410°C.

Cette analyse nous pousserait à penser qu'il vaut mieux faire le recuit du téflon sous oxygène pour détruire plus sûrement les agents mouillants. Sous vide, les agents mouillants sont détruits progressivement et il est difficile de savoir s'ils le sont complètement après le recuit.

D'autre part, sous vide, le téflon se dégrade à plus haute température que sous oxygène comme nous le verrons plus loin. Cela permet de faire le recuit à plus haute température, température à laquelle la viscosité est moins importante. De ce fait, nous avons la formation d'un revêtement plus lisse.

6.2.2.2 Analyse du FEP120 sous oxygène

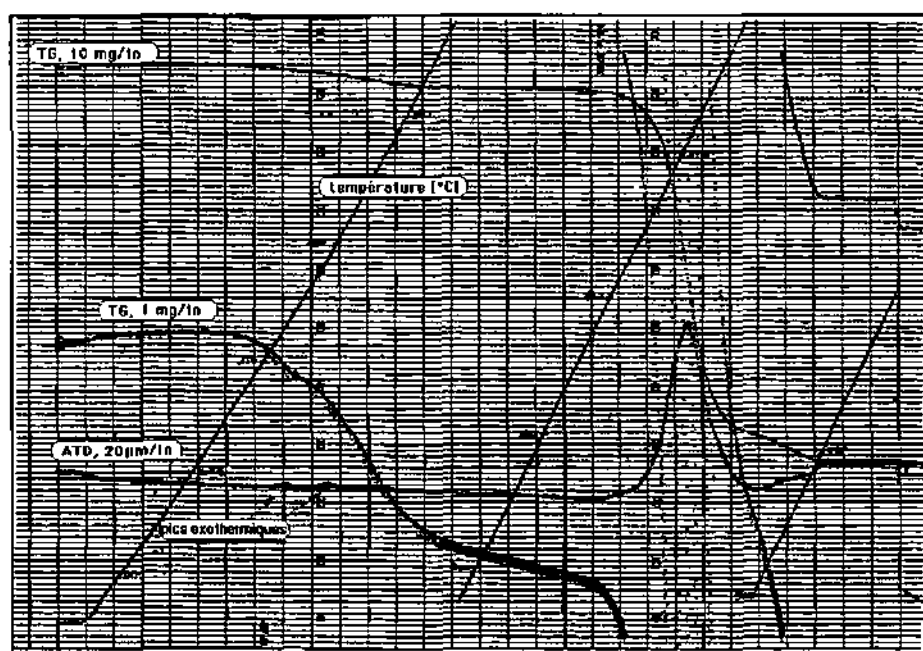


Figure 6.4 : Analyse thermogravimétrique du FEP120 sous oxygène

On augmente la température de l'échantillon, à la vitesse de 50°C par heure, jusqu'à 600°C, sous vide.

On remarque une perte de poids très nette à 157°C et 188°C, températures de dégradation des divers agents mouillants. Cette perte de poids est liée aux pics exothermiques en ATD. D'autre part, le téflon lui-même se dégrade complètement à une température inférieure que sous vide: environ 386°C.

Donc, d'une part les agents mouillants se dégradent mieux et complètement, à des températures mieux définies. D'autre part, le téflon sera probablement moins lisse car il n'est pas possible de monter à des températures aussi élevées.

Il faut aussi tenir compte du fait que le recuit sous oxygène entraîne probablement la formation de groupes terminaux acides.

6.2.2.3 Palier en température

Pour améliorer l'état de surface du revêtement et éliminer le plus possible les agents mouillants, nous avons pensé faire un palier à température élevée lors du recuit. C'est pourquoi, nous avons analysé l'effet de la température sur le téflon à 250°C sous oxygène (palier de trois heures). Selon la littérature, les pertes de téflon sont faibles à cette température (voir point 6.1.2).

Nous n'avons pas remarqué de perte de poids (voir figure 6.5) durant le palier. Cela montre d'une part que le polymère n'est pas détruit à 250°C sous air et, d'autre part, que les agents mouillants sont probablement détruits à plus basse température. Nous pouvons donc recuire le téflon assez longtemps à cette température sans dommage.

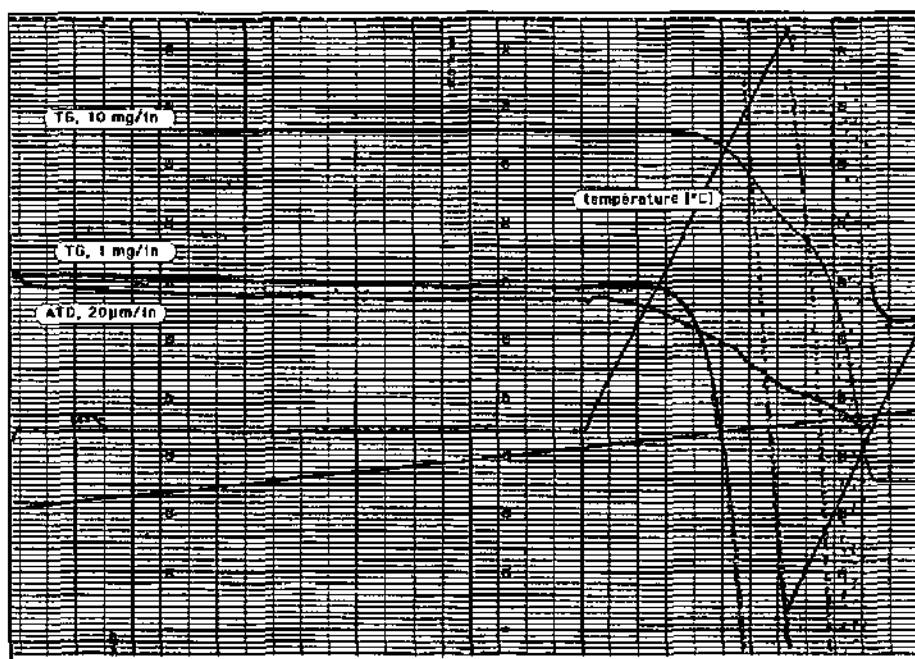


Figure 6.5 : FEP120 sous air à 250°C : il n'a pas de dégradation thermique

6.2.2.4 Destruction du Triton

6.2.2.4.1 Introduction

Selon certains auteurs, la destruction du Triton n'est pas évidente, surtout sous vide. C'est pourquoi nous avons testé le téflon de façon à mettre en évidence si le Triton est éliminé ou pas.

6.2.2.4.2 Analyse du téflon FEP120 sans Triton sous oxygène et sous vide

Ce téflon a été préparé tout spécialement pour nos essais à l'Observatoire de Neuchâtel. En effet, il ne contient pas de Triton, agent mouillant qui se décompose seulement à des températures élevées. Nous avons refait la même analyse thermogravimétrique que précédemment sous oxygène. On ne voit pas de pic d'absorption caractéristique de la décomposition d'agent mouillant à 190°C. On peut donc penser que c'est le Triton qui est éliminé à cette température sous oxygène. Il ne devrait donc pas causer de problèmes d'élimination lors du recuit qui se fait à une température bien plus élevée. On peut supposer qu'il est totalement éliminé à 400°C même sous vide. D'autre part, le Triton stabilise la dispersion et favorise

l'adhésion sur le quartz et sur une couche inférieure de téflon. Il vaut donc mieux en avoir dans la dispersion.

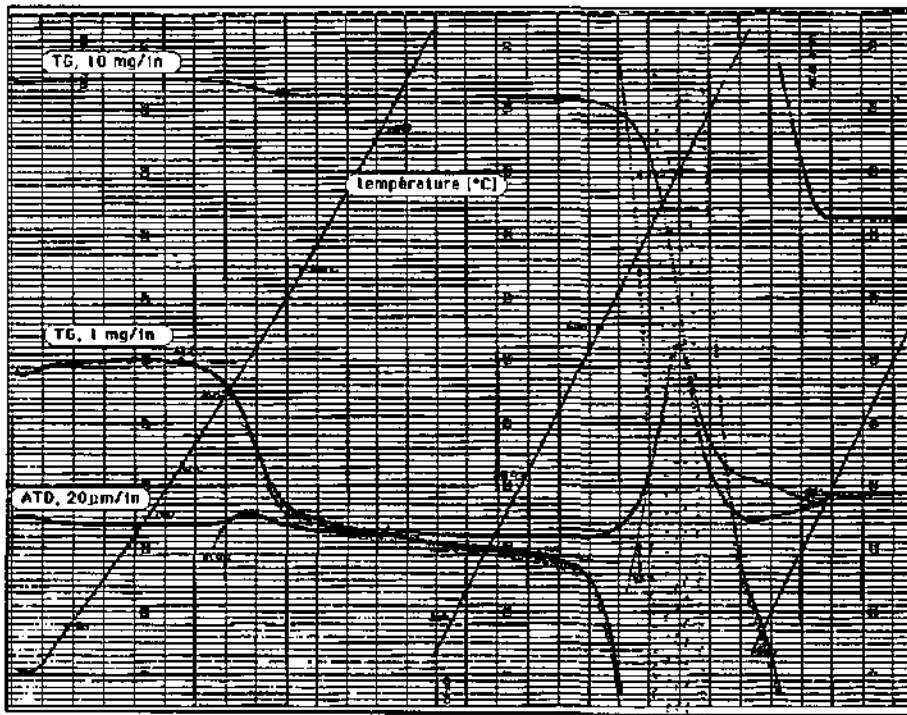


Figure 6.6 : Analyse thermogravimétrique du FEP 120 sans Triton
sous oxygène

Sous vide, l'analyse thermogravimétrique donne les mêmes résultats que pour le FEP120 normal. On remarque seulement que la perte de poids avant 380°C équivalait à 5% de l'échantillon pour le FEP120 normal et n'est plus que de 3.7% avec le FEP120 sans Triton, ce qui est logique car la dispersion contient une plus faible quantité d'agents mouillants et ce qui montre que le Triton est bien éliminé avant 380°C sous vide.

6.2.2.4.3 Analyse du FEP120 après recuit

Nous avons analysé sous vide du FEP120 ayant subi un recuit à 250°C sous air pendant 3 heures. Selon les analyses précédentes (voir points 6.2.2.1 et 6.2.2.2), il ne devrait plus y avoir d'agents mouillants dans l'échantillon.

L'échantillon qui a servi pour cette analyse provient d'un échantillon de la dispersion recuite préalablement sur une plaquette de quartz selon la procédure de téflonisation standard. Il était beaucoup plus petit que les autres (8mg à la place de 70mg). C'est pourquoi l'échelle de l'analyse thermogravimétrique est différente. Il y a tout d'abord un gain de poids jusqu'à 415°C, température à laquelle le téflon se dégrade. Le poids chute tout d'un coup. Ce gain de poids correspond à la stabilisation de l'appareil. On peut penser qu'il n'y a pas de diminution de masse jusqu'à 415°C. Les agents mouillants ont bien été éliminés par le traitement thermique sous oxygène jusqu'à 250°C.

Cette analyse justifie les traitements thermiques mis en œuvre pour le recuit de certains revêtements de ballons de stockage de masers (point 10.3). Sur ces revêtements, nous avons d'abord fait un traitement sous oxygène pour nous assurer de bien éliminer tous les agents mouillants, y compris le Triton. Ensuite, nous avons fait de nouveau un recuit mais sous

vide, à plus haute température pour éliminer les groupes terminaux acides et obtenir une surface plus lisse.

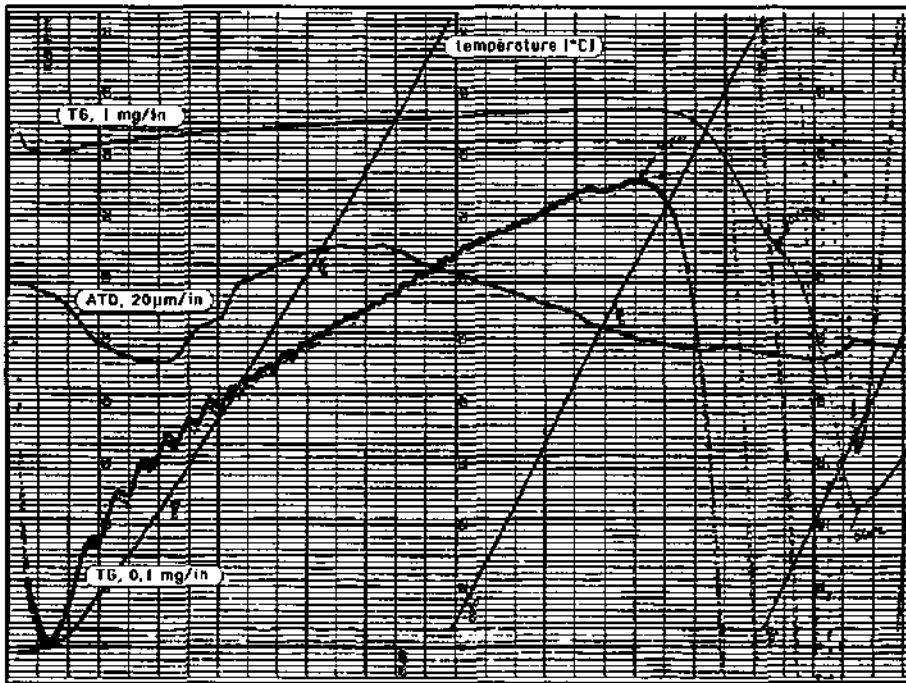


Figure 6.7 : Analyse thermogravimétrique du FEP 120 sous vide (après recuit)

6.2.2.4.4 Conclusions

Sous oxygène, il a été montré clairement que le Triton est éliminé à 190°C, température qui est inférieure à la température maximale de recuit. Sous vide, l'élimination du Triton est moins évidente mais on peut noter une perte de poids importante (5% au lieu de 3.7%) dans le téflon avec Triton par rapport au téflon sans Triton. On peut donc raisonnablement penser que le Triton est également éliminé sous vide en dessous de 380°C.

6.2.2.5 Conclusions

De ces observations, on peut déduire qu'il y a des avantages et des inconvénients à chaque traitement thermique, sous air ou sous vide :

- Sous air, les agents mouillants sont totalement éliminés à des températures bien définies mais il se forme peut-être des groupes terminaux oxygénés qui ne sont pas désirés sur la surface de téflon car ils interfèrent avec l'hydrogène atomique.
- Sous vide, on peut chauffer le téflon à haute température avant qu'il ne se dégrade.

Nous avons donc fait des essais de téflonisation sous air suivi d'un autre recuit sous vide à plus haute température (seulement après la dernière couche) pour lisser le revêtement et éliminer les groupes terminaux oxygénés qui se seraient formés. La passivation au fluor sert aussi à éliminer les groupes terminaux oxygénés. D'autre part, on ne sait pas si les groupes terminaux formés sur les couches inférieures pourront aussi être éliminés (voir point 11.3.5).

Nous avons aussi téflonisé des ballons avec recuit sous vide uniquement. Nous avons ensuite passivé le revêtement au fluor. Cela permet de détruire complètement les agents

mouillants (comme avec le traitement sous oxygène), sans former de groupes terminaux oxygénés, et avec une couche lisse de téflon, chauffée à plus de 400°C. (voir point 8.2.6. et 11.3.7)

L'essai que nous avons fait avec du téflon sans Triton n'a pas été concluant (voir point 5.3.3 et point 11.3.3.2)

6.2.3 Procédure de recuit de la dispersion de téflon

6.2.3.1 Introduction

A partir des données thermiques concernant le téflon, nous avons pu déterminer une procédure correcte de recuit tenant compte de différentes sources. Nous reprendrons ici brièvement les paramètres importants pour expliquer notre démarche pour l'établissement d'une nouvelle procédure. Ensuite, nous décrirons les différents traitements thermiques utilisés tout au long de ce travail. Dans le point suivant (6.2.4), nous examinerons ce qui se passe lors du recuit. Le changement de pression peut être un indicateur précieux. Enfin, au chapitre 11, nous reprendrons les facteurs de qualité des revêtements selon les différents traitements thermiques utilisés.

6.2.3.2 Paramètres importants

6.2.3.2.1 Traitements appliqués dans le passé

Comme nous l'avons décrit au chapitre 5, le facteur de qualité des masers dépend en grande partie du profil de température utilisé pour le recuit du revêtement du ballon de stockage. Pour cette étude, nous nous sommes basés sur le profil de température de recuit du revêtement du ballon d'EFOS-9 qui a donné de très bons résultats dans le maser. Il s'agit donc d'un revêtement composé de deux couches de téflon. La première couche est recuite sous vide jusqu'à 406°C, avec une augmentation de température de 50°C par heure environ et un petit palier à 366°C. Pour la deuxième couche, la seule différence est qu'on augmente la durée du palier à 360°C (voir figure 5.3 et figure 5.4).

Nous devons tenir compte aussi du traitement thermique utilisé par les autres constructeurs de masers. Leur procédure est décrite au point 4.6.2.5. Contrairement au traitement utilisé à l'Observatoire, le recuit a lieu sous air uniquement. Selon les fabricants, ils font une circulation d'air à 200°C pour brûler et évacuer les agents mouillants puis ils chauffent à 400°C dans le four [MR69] ou bien à 375°C durant 10 minutes [VL78, MVB+87] ou 20 minutes à 380°C [ZUR70] ou encore à 360°C [PDA80]. Le refroidissement peut être plus ou moins lent. Si le téflon est brun, c'est qu'il reste des agents mouillants [MR69]. Dans notre cas, la coloration brune peut aussi provenir du téflon qui commence à brûler (voir point 6.2.4.1).

La grande différence entre ces deux types de procédures est donc le fait que le recuit ait lieu sous air ou sous vide.

6.2.3.2.2 Données de la littérature

Comme nous l'avons décrit au point 6.1, nous devons aussi tenir compte des données de la littérature concernant les températures limites de traitement du téflon. Il faut pour cela bien distinguer entre les traitements sous air ou sous vide. En effet, comme nous l'avons décrit dans les analyses thermogravimétriques, le téflon, et surtout le FEP, ne se dégrade pas à la même température sous air ou sous vide.

Sous air, les agents mouillants sont détruits entre 38 et 260°C environ. Le téflon peut rester au maximum 1 minute à 400°C sans qu'il ne soit trop endommagé mais il y a déjà perte de poids [Cav91, DupTec, DupS86, DupM86]. Avec le FEP, on peut aller à une température 60 °C plus élevée sous vide. Cela permet de mieux fondre le polymère et obtenir une surface plus lisse.

Aux températures élevées, il y a aussi transformation des groupes terminaux. Les groupes terminaux acides sont transformés en hydrure ($-CF_2H$) ou en vinyle au delà de 250°C [FC81, BS59]. Sous air, il peut y avoir formation de groupes acides.

Comme il y a peu de données dans la littérature concernant la décomposition du téflon sous vide, nous reprendrons ci-dessous les résultats des analyses thermogravimétriques.

6.2.3.2.3 Analyse thermogravimétrique

Sous air, les agents mouillants sont totalement détruits à 157°C et 188°C. Vers 386°C, le téflon commence à se dégrader très rapidement. Sous vide, par contre, la température de dégradation des agents mouillants est mal définie mais certainement inférieure à 350°C. Le téflon ne se dégrade pas avant 410°C. Il n'y a pas de perte de poids à 350°C sous vide, nous pouvons donc faire un palier à cette température pour permettre au téflon de fondre et de mieux s'étaler sur la surface.

6.2.3.3 Mise en place d'une procédure

6.2.3.3.1 Introduction

Nous nous sommes basés sur tous ces résultats pour déterminer quelle était la meilleure procédure de recuit. Il faut tenir compte d'une part de la dégradation des agents mouillants, mais ce n'est pas le plus difficile car nous avons vu qu'ils étaient détruits avant le téflon. D'autre part, il faut aller à la plus haute température possible pour liquéfier le téflon et qu'il se répartisse sur toute la surface mais sans toutefois détruire le téflon. C'est pourquoi, nous sommes montés à 405°C sous vide et, de plus, nous avons fait un palier à 350°C, c'est-à-dire au-delà de la température de fusion du téflon, quand il est encore assez visqueux. Nous avons vu que, contrairement à ce qui se passe vers 400°C, le téflon reste stable même pendant deux heures à cette température de palier.

6.2.3.3.2 Recuit sous vide

Une des technique de téflonisation est de recuire le téflon uniquement sous vide, selon la technique utilisée précédemment à l'Observatoire et qui a fait ses preuves.

La première couche est recuite en augmentant la température régulièrement à la vitesse de 50°C par heure et ce jusqu'à atteindre 380°C. Puis, la température diminue jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 50°C par heure (cette vitesse de baisse de température peut diminuer en deçà de 250°C, on est limité par le four qui se refroidit trop lentement). Cela permet d'éliminer les agents mouillants et de fondre partiellement le téflon. Comme la couche n'est pas trop anti-adhésive, les couches successives de dispersion peuvent mouiller le revêtement.

Les couches intermédiaires suivent le même profil de température que la première couche. Pour la dernière couche, par contre, le revêtement doit être le plus inerte possible car il sera en contact avec l'hydrogène atomique. On fait donc un palier d'environ deux heures à 350°C, juste au-dessus de la température de fusion, température à laquelle le téflon peut

rester sans se dégrader, puis on augmente la température jusqu'à 405°C environ, température maximale du téflon avant la dégradation.

Il est aussi important de noter que la température est la plus homogène possible sur tout le ballon. En effet, on utilise un four entièrement sous vide et on entoure le ballon d'un cylindre de cuivre pour augmenter cette homogénéité.

6.2.3.3 Recuit sous air et sous vide

Pour allier les avantages du recuit sous vide au recuit sous air, lors de quelques essais, nous avons fait un recuit sous air (pour bien brûler les agents mouillants), suivi d'un recuit sous vide (pour pouvoir aller à plus haute température, fondre le téflon et ne pas avoir de groupes acides). Comme nous le verrons au chapitre 11, cette méthode a donné de bons résultats dans le maser à hydrogène. Malheureusement, nous n'avons pas pu poursuivre les recherches en ce sens car le recuit sous air n'est pas applicable à la cavité en saphir /titane pour le maser spatial. En effet, le titane s'oxyde sous oxygène et sous azote à température élevée.

Les essais ont été effectués avec des revêtements à deux couches : recuit de la première couche à 300°C sous courant d'oxygène durant 2h et recuit de la deuxième couche à 300°C sous courant d'oxygène durant 2h puis sous vide à 380°C.

6.2.3.4 Conclusion

Deux techniques de téflonisations ont été utilisées pour le revêtement du ballon de stockage du maser : le recuit sous vide et le recuit sous vide et sous air. Nous reparlerons des résultats de ces deux techniques au chapitre 11.

6.2.4 Observations durant la cuisson

6.2.4.1 Température de dégazage maximal

Durant les recuits sous vide des ballons de stockage téflonisés du maser H, on enregistre la température en différents points autour du ballon ainsi que la pression dans l'enceinte sous vide. On observe une augmentation de pression aux températures caractéristiques de perte de poids du téflon. Sur la figure 6.8 par exemple, où on a une augmentation de la température d'environ 50°C par heure jusqu'à 380°C environ, on remarque un dégazage maximum lorsque le four monte à 70°C, 100°C, 220°C et 340°C (échelle de température de 0°C à 500°C).

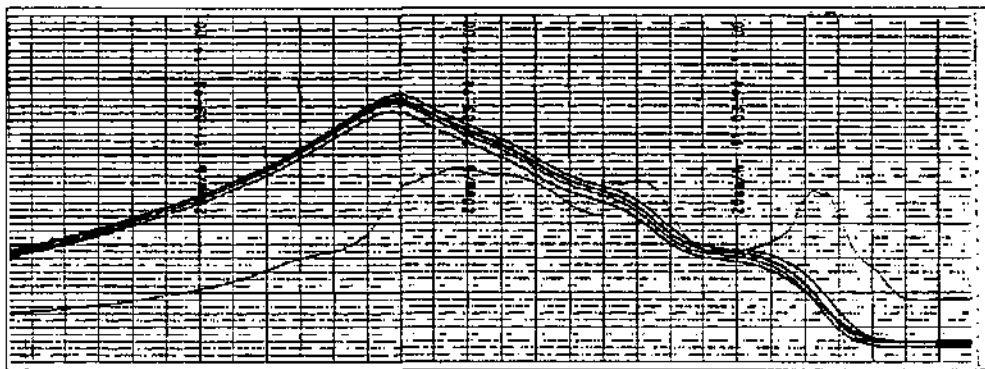


Figure 6.8 : Enregistrement de recuit : température et pression de la première couche

Après l'application d'une couche finale de téflon (figure 6.8), le recuit est plus long et se fait à température plus élevée. On fait un palier à 350°C et on monte jusqu'à 405°C. On remarque alors un dégazage supplémentaire à 405°C, qui correspond probablement au début de la décomposition du téflon. On remarque également qu'après destruction des agents mouillants jusqu'à 350°C, il n'y a pas de destruction de téflon jusqu'à 405°C, ce qui correspond aux observations du point 6.2.2.3.

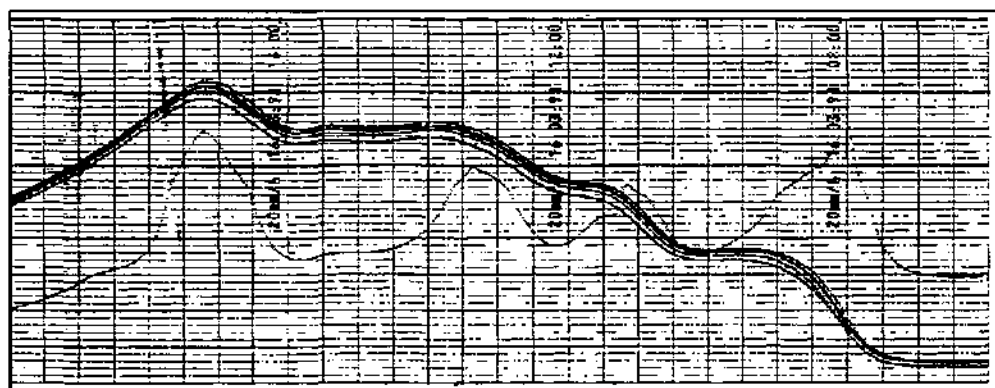


Figure 6.9 : Enregistrement de recuit : températures et pression de la couche finale

Nous avons aussi relevé les températures auxquelles ont lieu les dégazages maximums pour plusieurs recuits de première, seconde ou dernière couche de téflon. Dans un graphique indiquant la fréquence de dégazage maximum en fonction de la température (Figure 6.10), on remarque que les températures de dégazage les plus fréquentes sont: 70°C, 240°C, 340°C et 405°C environ.

On ne peut trouver de corrélation entre la température de dégazage maximum sous vide et la température de réaction exothermique sous air. Sous vide, l'évaporation a lieu à plus basse température et commence dès la température ambiante.

6.2.4.2 Destruction du Fluorad

Selon la littérature (voir point 4.5.3.1), Le Fluorad se décompose vers 130°C ou 180°C (selon les sources) et les autres agents mouillants sont volatilisés entre 230 et 260°C.

Selon les analyses thermogravimétriques, la décomposition du Fluorad a lieu à 150-157°C environ sous air (voir figure 6.4 et figure 6.6).

Lors du recuit sous vide, on remarque un pic de dégazage vers 70°C correspondant sans doute à la volatilisation du Fluorad ou de ses composés. En effet, dans le cas où il ne s'agit pas du recuit de la première couche, il a été nécessaire d'ajouter du Fluorad à la dispersion de téflon pour améliorer l'adhérence sur les couches de téflon inférieures ; le pic à 70°C est alors beaucoup plus important.

Ajouter du Fluorad à la dispersion de départ n'affecte donc pas la composition du revêtement final vu que le recuit se fait à une température beaucoup plus élevée que sa température d'évaporation.

Le dégazage commence dès que la température augmente. En ATD, nous n'avons pas vu de décomposition à 150 °C sous vide comme on pouvait s'y attendre. Il est possible que l'évaporation soit complète ou presque et que le Fluorad ne se décompose pas.

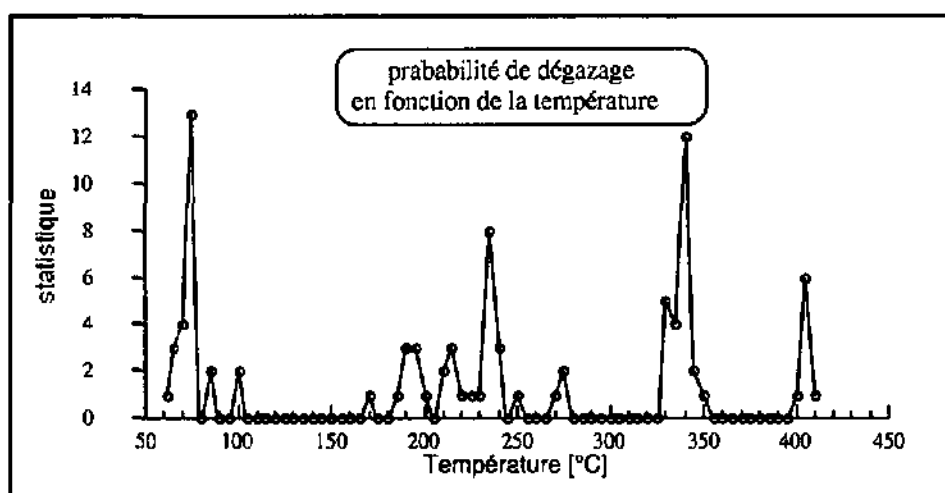


Figure 6.10 : Fréquence de température de dégazages maximums (pour des recuits de différents revêtements).

6.2.4.3 Destruction des autres composants de la dispersion

Vers 240°C ou à plus basse température sous vide, il y a probablement destruction du Triton. Aux températures plus élevées, et surtout à 405°C, nous avons probablement le début de la destruction du téflon.

Durant le recuit, on remarque aussi la formation d'un dépôt jaunâtre et gras sur la cloche en quartz du four sous vide. La cloche étant plus froide que le reste du four, les vapeurs de produits décomposés ou partiellement décomposés s'y déposent.

6.2.4.4 Destruction des agents mouillants d'un film épais

Nous avons fait des essais de recuit de téflon en couches épaisses à partir de la poudre provenant de la dispersion séchée de FEP. Nous avons ainsi chauffé des petits tas de téflon de 200µm d'épaisseur sous air durant 10 heures à 300°C. Nous avons fait l'essai en utilisant du téflon avec et sans Triton.

En voulant recuire directement un film épais de téflon, nous nous sommes alors rendu compte que les agents mouillants ne pouvaient pas s'échapper du film. Le film avec Triton devient brun, l'autre reste incolore, ce qui montre que le Triton ne peut pas s'échapper même si le téflon est originairement en poudre. En fait, le téflon fond tout de suite et l'agent mouillant ne peut plus s'échapper. Après 34h de recuit, le téflon devient plus clair, ce qui montre que les agents mouillants mal brûlés remontent lentement vers la surface à cette température.

Nous ne savons pas si le même phénomène se produit dans le cas du film mince dans le ballon de stockage, un film mince de téflon avec Triton reste en effet transparent dans les mêmes conditions de recuit.

6.2.5 Conclusions

Les analyses thermogravimétriques ainsi que l'analyse de l'enregistrement des pressions lors des recuits sous vide ont permis de mieux comprendre ce qui se passe lors du recuit. Les

températures de dégradation ou d'évaporation des différentes substances sont différentes sous air ou sous vide.

Nous avons tiré plusieurs conclusions :

- Le Fluorad est bien éliminé à basse température sous air comme sous vide.
- Le Triton est éliminé à 190°C sous air et à moins de 380°C sous vide.
- Sous air, les molécules de téflon commencent à se détruire vers 380°C environ. A 250°C, température du palier, il n'y a pas de perte significative de matière.
- Sous vide, les molécules de téflon commencent à se détruire vers 405°C. C'est la température maximale à laquelle on peut aller. Le temps passé à cette température doit être le plus court possible. Entre 350°C et 400°C, il n'y a pas de perte de poids du téflon. Les agents mouillants ont déjà été totalement éliminés et la température est trop basse pour que le téflon soit détruit.
- On ne peut savoir à quelle température il faut monter pour liquéfier le téflon. La viscosité diminue de façon continue avec la température.

Nous avons repris dans le tableau 6.6 les résultats comparatifs de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermique différentielle avec le dégazage lors du recuit.

description de l'expérience	mesure	Températures [°C]			
recuit sous vide d'une première couche: 50°C/heure, jusqu'à 370°C	T max. de dégazage	75	235	340	
recuit sous vide d'une dernière couche: 50°C/heure jusqu'à 350°C, palier de 2h, montée à 405°C	T max. de dégazage	75	235	340	405
TG/ATD sous vide du FEP120 120°C/heure, jusqu'à 600°C	début de perte de poids	70	390	510	
	début de réaction endo.	TN			
TG/ATD sous oxygène du FEP120 120°C/h jusqu'à 600°C	début de perte de poids	110	170	390	
	début de réaction exo.	157	188		

Tableau 6.6 : Comparaison des résultats liés au dégazage
et destruction thermique

7. ANALYSE DE LA STRUCTURE PHYSIQUE - SURFACE EFFECTIVE

7.1 Introduction	3
7.2 Informations concernant la structure du téflon	3
7.2.1 Informations générales	3
7.2.1.1 Informations concernant le PTFE	3
7.2.1.2 Informations concernant le FEP	3
7.2.2 Schéma de la structure cristalline du téflon	4
7.2.3 Calcul de la densité de groupes terminaux en surface	4
7.2.4 Téflon cristallin ou amorphe	5
7.2.5 Effet du taux de cristallinité sur les propriétés du téflon	6
7.2.5.1 Perméabilité	6
7.2.5.2 Surface effective	6
7.2.6 Conclusions	6
7.3 Mesure de l'angle de contact (test de la goutte)	6
7.3.1 Introduction	6
7.3.2 Données de la littérature sur le téflon	7
7.3.3 Méthode	8
7.3.4 Résultats	8
7.3.4.1 Test qualitatif	8
7.3.4.2 Test semi-quantitatif	9
7.3.4.3 Angle de contact et fluoration	10
7.3.5 Conclusion	10
7.4 Microscopie électronique par balayage	11
7.4.1 Introduction	11
7.4.2 Film de téflon FEP120 à partir d'une dispersion coagulée	11
7.4.3 Film commercial FEP120 de 12.5 μm d'épaisseur	12
7.4.4 Film FEP120 deux couches cuites sous air et sous vide	13
7.4.5 Film de téflon FEP 120 recuit sous air	14
7.4.6 Tableau comparatif des résultats en microscopie électronique	14
7.4.7 Conclusions et comparaison des résultats avec la littérature	15
7.5 Méthode α -step	15
7.5.1 FEP120 quatre couches	15
7.5.2 FEP120 spécial sans Triton	16
7.5.3 Tableau comparatif des résultats avec la méthode α -step	16
7.5.4 Conclusions	17
7.6 Microscopie de force atomique	17
7.6.1 Photos du téflon	17
7.6.2 Mesure de la surface réelle du téflon	19
7.6.3 Tableau comparatif des résultats en microscopie de force atomique	21
7.7 Méthode BET	21
7.8 Epaisseur de la couche	22
7.8.1 Observations générales	22

7.8.2 Interprétation des résultats	22
7.8.2.1 Epaisseur critique	22
7.8.2.2 Pourquoi faut-il un téflon épais ?	23
7.9 Effet du rodage du quartz	23
7.10 Conclusion	23
7.10.1 Tableau comparatif de la structure du revêtement	23
7.10.2 Test de la goutte	24
7.10.3 Epaisseur de la couche	24

Dans ce chapitre, nous décrirons les propriétés physiques du téflon, les analyses concernant la rugosité de la surface du revêtement effectuées durant notre étude et les différents traitements appliqués qui ont pu changer l'aspect physique des revêtements étudiés.

7.1 Introduction

On peut étudier la structure d'un polymère à plusieurs niveaux [OXD+96]. La macrostructure où l'on voit les défauts à l'œil nu, la microstructure mesurée par exemple avec la profilométrie ou la microscopie électronique et la nanostructure qui est étudiée par exemple avec l'AFM. Il y a plusieurs manières de mesurer la surface effective, la rugosité ou la porosité d'un matériau. Pour l'analyse de surface d'un polymère, le test de la goutte est souvent utilisé. Nous avons aussi employé d'autres méthodes comme la microscopie électronique, l' α -step, la microscopie de force atomique (AFM) et la mesure de l'épaisseur de la couche qui est critique pour la qualité du revêtement. Le BET a aussi été pris en considération.

7.2 Informations concernant la structure du téflon

7.2.1 Informations générales

Dans le téflon, le fluor entoure complètement la chaîne carbonée linéaire [Zit70]. De plus, l'encombrement de ces atomes de fluor force la chaîne à prendre une structure en spirale, structure qui permet le plus grand écartement entre les atomes de fluor.

7.2.1.1 Informations concernant le PTFE

Dans la littérature et les informations de Dupont concernant le téflon, on peut trouver les renseignements suivants. Il faut noter dès à présent que les données concernant le PTFE sont plus importantes que celles concernant le FEP. Elles peuvent cependant nous aider dans la connaissance du FEP, ces deux polymères étant très semblables.

Le PTFE a un poids moléculaire de $5 \cdot 10^6$. Il y a 10^5 groupes de CF_2 dans la chaîne et la région amorphe peut valoir 10% en volume. Les bouts de chaînes sortent de la structure lamellaire (cf. point 7.2.2), on peut ainsi penser que plus de 90% des groupes terminaux sortent à la surface de la lamelle. Il y a de ce fait une forte concentration de groupes terminaux en surface (1 unité sur 450, un groupe terminal tous les 64 plis). L'épaisseur des lamelles va de 300 à 1000 Å.

A 19°C, il y a transition de phase: rotation de 180° de la chaîne tous les 15 CF_2 (19.5Å) plutôt que tous les 13 CF_2 (16.9Å). On remarque un changement dans le wall shift du maser à cette température[Zit70].

Sur le PTFE, au microscope électronique, on voit des bandes de 15 à 25 μm de longueur sur 0.3 à 1.2 μm de largeur. La distance entre les stries va de 0.02 à 0.05 μm . L'épaisseur des bandes augmente si le refroidissement, lors du recuit, est moins rapide, ce qui correspond à une plus grande cristallinité. A 36°C/min., on voit une faible partie cristalline; à 0.3°C/min., une grande partie cristalline. Les propriétés physiques du téflon dépendent en fait plus du type de recuit que du type de téflon.[THS+]

7.2.1.2 Informations concernant le FEP

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, la densité du FEP120 est de 2.3 g /cm³. Le FEP est généralement moins perméable que le PTFE. Dans la dispersion, la taille des grains de téflon va de 0.1 à 0.25 μm [DupFep].

Dans le FEP, les groupes CF_3 dans la chaîne ne changent pratiquement pas la conformation de l'hélice. Le CF_3 prend la place d'un fluor et déborde hors de l'hélice. Le copoly-

mère est inséré dans la molécule et ne constitue donc pas une partie amorphe à part [BE65]. La chaîne est moins rigide que dans le cas du PTFE [Eby64]. L'épaisseur des lamelles de téflon FEP120 est d'environ $350\text{\AA}$ pour un téflon contenant 7% de comonomère. Les lamelles sont donc moins épaisses que dans le cas du PTFE. En effet, plus il y a de comonomère, plus les lamelles sont fines. La densité et la cristallinité sont proportionnelles à l'épaisseur des lamelles.

Le poids moléculaire du FEP étant moins élevé que celui du PTFE (cf. point 4.2) et les lamelles plus fines, il y a plus de groupes terminaux à la surface de la lamelle: un tous les 18 plis. 1 unité sur 140 en surface est un groupe terminal.

7.2.2 Schéma de la structure cristalline du téflon

Selon Zitzewitz [Zit70] la structure du PTFE et du FEP est lamellaire. La figure 7.1 est un schéma typique de la structure cristalline d'un polymère. Avec sa structure en spirale, le téflon peut être schématisé comme une série de tubes placés côte à côte. La structure cristalline du téflon pourra être étudiée seulement dans deux dimensions.

Comme nous l'avons écrit au point 7.2.1.1, on notera la présence préférentielle des groupes terminaux en surface. Il est donc très important de déterminer quels sont ces groupes et comment les éliminer (voir chapitre 8).

Nous pouvons donc considérer qu'il y a deux niveaux dans la structure cristalline du téflon: la structure en spirale due à l'encombrement des atomes de fluor (rotation tous les 15 CF_2) et la structure en lamelles avec des plis dans la chaîne de téflon tous les $350\text{\AA}$ dans le cas du FEP.

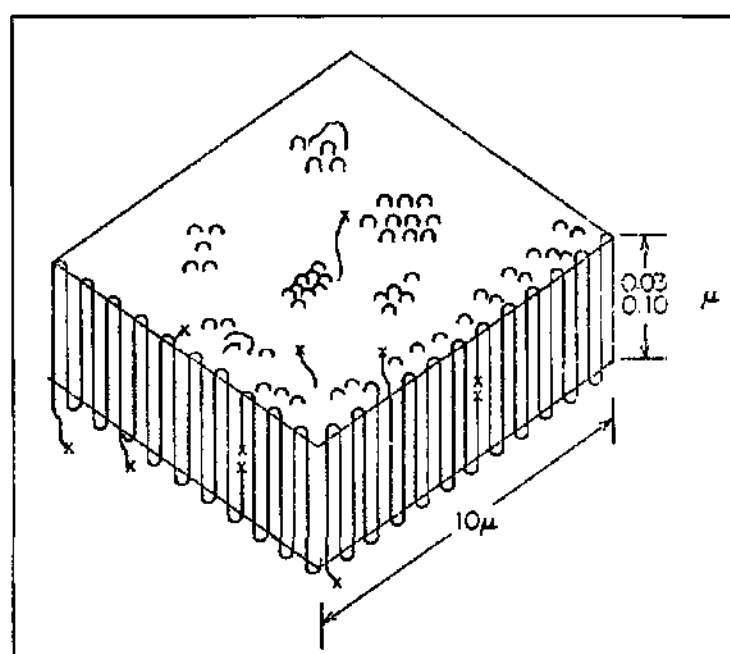


Figure 7.1 : Structure cristalline du téflon[Zit70]

7.2.3 Calcul de la densité de groupes terminaux en surface

Zitzewitz a décrit la structure du polymère en surface à l'état atomique. Il considère qu'une boucle de polymère en surface, composée de 7 groupes CF_2 occupe une surface $S=55.5\text{\AA}^2$, pour une distance $d=5.66\text{\AA}$ du 1^{er} au 7^{ème} groupe CF_2 (voir Formule 7.1).

$$S = \sqrt{3}d^2$$

Formule 7.1

Pour le FEP, il y a un groupe terminal tous les 140 CF_2 en surface, on peut alors calculer quel est le nombre de groupes et le nombre de sites par m^2 :

nombre de groupes $\text{CF}_2 = 7 \cdot 10^{20} / 55.5 = 1.26 \cdot 10^{19}$ par m^2 .

nombre de sites (groupes terminaux) $= 9 \cdot 16$ par m^2 . Le nombre de groupes terminaux sur le téflon à la surface du ballon standard s'élève à $1.16 \cdot 10^{16}$.

Dans les calculs de taux de relaxation (voir chapitre 12), pour faire un modèle quantitatif, il faudrait aussi savoir quelle est la proportion de groupes terminaux qui ne sont pas perfluorés, qui sont donc des sites possibles. Ensuite, il faudrait aussi déterminer quelle serait la proportion de sites actifs compte tenu de la recombinaison possible des radicaux. De plus, il pourrait y avoir aussi des impuretés ou des molécules adsorbées qui fausseraient ces approximations.

Il faudrait aussi déterminer le « rayon d'action » des groupes terminaux qui pourraient être variés et déterminer si les atomes peuvent être piégés dans des aspérités du film. On pourrait ainsi déterminer le temps que l'atome passe sur la surface et la relaxation que cela entraîne. Ce calcul reste cependant utopique dans le cas d'un revêtement en téflon car la surface est trop hétérogène. Il serait toutefois intéressant d'imaginer un autre revêtement fabriqué à partir de chloro-perfluorotriméthylsilane (voir point 4.6.4.1) qui serait plus homogène et à partir duquel on pourrait rechercher un modèle quantitatif. Nous nous sommes donc limités à un modèle qualitatif (voir point 14.4).

7.2.4 Téflon cristallin ou amorphe

Le téflon, PTFE ou FEP, a une structure semi-cristalline, le PTFE étant plus cristallin que le FEP. Le degré de cristallinité (orientation des chaînes moléculaires) dépend du traitement thermique. En effet, selon Dupont de Nemours [DupTef, DupRes], si on maintient le téflon à sa température de cristallisation (entre 307°C et 327°C pour le PTFE par exemple), on obtiendra un téflon plutôt cristallin. Par contre, un refroidissement rapide, de $1^\circ\text{C}/\text{minute}$ ou plus, se traduit par une faible cristallinité. Le téflon n'a alors pas le temps de cristalliser et est plutôt amorphe [FVVB95]. D'autre part, il est souvent difficile, dans le cas du PTFE, de descendre la cristallinité en deçà de 50%, vu qu'il est difficile de refroidir tout le polymère en même temps et très vite. (On peut penser que c'est la même chose dans le cas du FEP). La cristallinité dépend aussi du poids moléculaire de la molécule.

Les polymères mis en œuvre dans les conditions normales ont une cristallinité comprise entre 50 et 70 %.

Dans le cas de nos revêtements de FEP120, on peut penser que le polymère sera plutôt amorphe vu que la température décroît rapidement après le recuit. En effet, on refroidit à $50^\circ\text{C}/\text{heure}$, environ 1°C par minute (voir procédure de téflonisation en annexe du chapitre 5).

En infrarouge, l'absorption du spectre à $12.85 \mu\text{m}$ est une fonction linéaire de l'état cristallin de l'échantillon de PTFE. Pour le FEP, on ne connaît pas le pic correspondant à l'état cristallin.

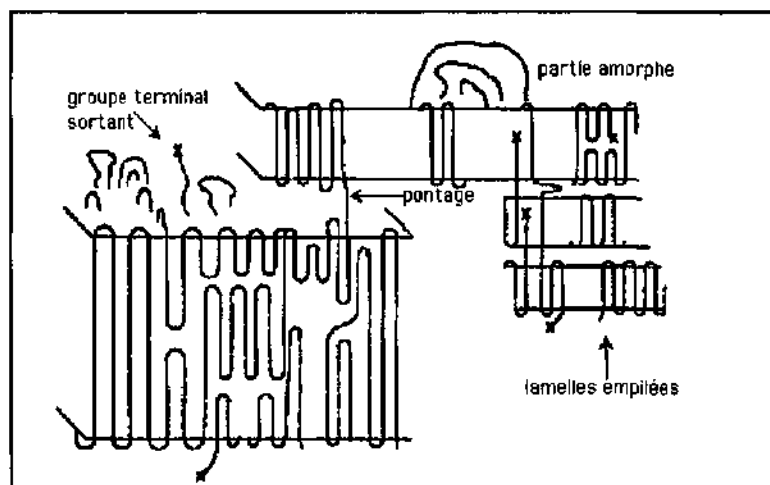


Figure 7.2 : Forme amorphe du téflon [Zit70]

7.2.5 Effet du taux de cristallinité sur les propriétés du téflon

7.2.5.1 Perméabilité

La cristallinité a plusieurs effets sur le polymère. En particulier, elle diminue la perméabilité. Le téflon FEP dans sa forme amorphe est donc plus perméable. Cela n'est probablement pas très bon pour le revêtement du ballon de stockage où les interactions de l'hydrogène avec la paroi doivent être les plus faibles possible.

Si le téflon est amorphe, les groupes terminaux ou impuretés migrent également plus facilement jusqu'en surface. D'autre part, la passivation au fluor est sans doute aussi plus efficace et pénètre dans la masse.

7.2.5.2 Surface effective

Selon des fabricants de masers russes [KMM+94], le téflon cristallin a une surface effective mal définie qui dépend de la profondeur des trous. La surface est plus grande que si le téflon est amorphe. Il est surtout difficile de l'évaluer. Pour avoir une surface effective répétitive, il vaut mieux se mettre dans les conditions où l'on a un téflon amorphe.

7.2.6 Conclusions

Il est très difficile de déterminer le taux de cristallinité du téflon FEP du revêtement du ballon de stockage de l'hydrogène. On peut penser qu'il est plutôt amorphe mais sans plus. Nous n'avons pas fait d'analyse qui permette de le montrer.

7.3 Mesure de l'angle de contact (test de la goutte)

7.3.1 Introduction

Le paramètre de base pour un liquide mouillant un solide est l'angle de contact [DSEW95]. On peut distinguer l'angle de contact dynamique et l'angle de contact statique. Pour une goutte immobile (angle de contact statique, voir figure 7.3), il est défini comme l'angle entre la tangente au liquide à la ligne de contact air / liquide / solide et une ligne à travers la base de la goutte de liquide touchant le solide. L'angle de contact est dû aux forces intermoléculaires des atomes en phase gazeuse, solide et liquide [LPA+94]. La mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide dépend donc de la force de cohésion des molécules de ce

liquide entre elles et de la force d'adhésion du liquide sur la surface. Si la force d'adhésion est plus grande que les forces de cohésion, la goutte s'aplatit sur la surface, elle mouille la surface et l'angle de contact est $< 90^\circ$. Si, par contre, les forces de cohésion sont plus importantes, c'est-à-dire que le liquide adhère peu sur la surface, la goutte est sphérique, l'angle de contact est $> 90^\circ$. On peut dire aussi que pour un même liquide, plus l'énergie de surface du solide est grande, plus l'angle de contact sera petit.

Zisman (1960) a découvert que l'angle de contact d'un liquide reflète la composition chimique de la surface du solide [Zis64]. Cependant, d'autres auteurs montreront qu'il est difficile de déterminer l'angle de contact limite si on utilise des liquides polaires ou avec liaisons hydrogène. Par contre, les résultats obtenus avec la méthode dynamique sont comparables avec ceux obtenus par d'autres techniques. Nous n'avons donc pas une méthode quantitative mais seulement semi-quantitative. Avec cette même méthode, nous pouvons comparer des résultats entre eux.

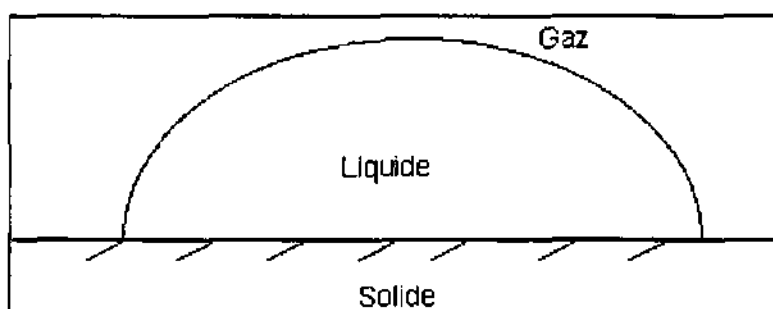


Figure 7.3 : Schéma de l'angle de contact

En utilisant plusieurs liquides différents, de tensions de surface connues, on peut alors caractériser le solide (par exemple: eau, glycérol, formamide, diiodométhane et tricrésyl phosphate [IK82]). On peut aussi comparer plusieurs surfaces en utilisant toujours le même liquide. C'est ce que nous avons fait dans le cas de la surface de téflon. Nous avons utilisé de l'eau pour la caractériser.

Si le solide contient des groupes électrophiles en surface, le liquide adhérerait mieux et la goutte serait plus étalée. Ce test de la goutte est donc une indication de la présence ou de l'absence de groupes électrophiles en surface. Dans notre cas, il sera une indication de la présence de groupes terminaux en surface.

De plus, la mesure dynamique de l'angle de contact est également une indication de la rugosité de la surface. C'est très important pour nous car la surface effective est un paramètre qui fait beaucoup varier le facteur de qualité du téflon. Dans le cas d'une surface rugueuse, le déplacement d (voir figure 7.4) sera plus important.

Le test de la goutte est donc en même temps une mesure physique et chimique de la surface.

7.3.2 Données de la littérature sur le téflon

Selon Dupont [DupRes], le téflon PTFE est extrêmement hydrophobe. L'eau ne le mouille pratiquement pas. L'angle de contact avec l'eau vaut 108° . Dans la littérature [CLN73], on trouve une valeur d'angle de contact progressif pour le téflon: Q_A (angle progressif) vaut 109° , l'énergie de surface du téflon vaut 47.6 erg cm^{-2} . Cette faible énergie de surface explique la valeur élevée de l'angle de contact.

7.3.3 Méthode

Dans la procédure de fabrication du revêtement du ballon de stockage d'hydrogène, nous utilisons un test, appelé test de la goutte, basé sur le principe de la mesure de l'angle de contact décrits ci-dessus et qui est utilisé depuis le début dans la fabrication du revêtement du ballon de stockage du maser H (voir procédure de téflonisation en annexe A5). Dans le cas où le test est négatif, nous pouvons être certains que le revêtement ne pourra être utilisé dans le maser. Dans le cas contraire, on ne peut être sûr qu'il soit bon.

Deux tests sont effectués: le premier, qualitatif, avec une grosse goutte d'eau, est une appréciation de la qualité de toute la surface. Il nous indique si le téflon couvre bien toute la surface. Le deuxième, mesurant l'adhésion d'une petite goutte d'eau sur le téflon est une mesure semi-quantitative et dynamique de la rugosité et de la tension de surface. Le ballon est roulé tout doucement jusqu'à ce que la goutte commence à glisser. Le déplacement horizontal d (voir figure 7.4) est déterminé par la distance parcourue par le ballon jusqu'à ce que la goutte commence à glisser. Plus la goutte adhère sur la surface, plus la distance d sera grande. Pour un bon revêtement (test positif), le déplacement d doit être inférieur à 20 mm avec une valeur moyenne d'environ 15 mm au cours de plusieurs essais successifs. Si, lors d'un essai, d est plus grand que 20 mm, le revêtement est suspect.

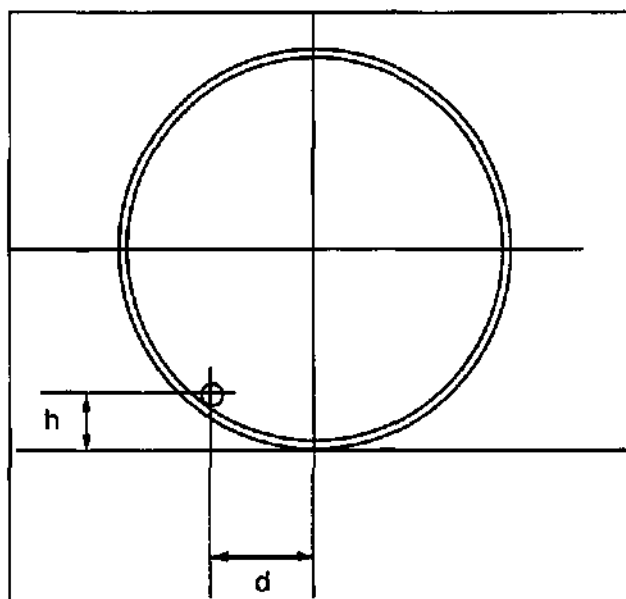


Figure 7.4 : Définition du déplacement d

7.3.4 Résultats

7.3.4.1 Test qualitatif

Dans les essais que nous avons fait, le test qualitatif sur toute la surface intérieure du ballon a toujours été positif sauf quand on a utilisé d'autres polymères que le téflon comme revêtement. Par exemple, pour le PCTFE, l'eau accroche sur la surface et la déforme même. Pour le téflon AF1600 dilué à 1% dans le Fluorinert et recuit 3 heures à 220°C, l'eau mouille la première couche en bas uniquement. Il n'y avait pas de téflon par endroits. Après la deuxième couche, le test est bon partout (8-14mm). Notons que, malgré cela, la qualité de ce revêtement est médiocre. Le AF est le seul téflon qui n'ait pas adhéré sur toute la surface dès la première couche.

Un revêtement de FEP120 n'a cependant pas passé le test de la goutte qualitatif. Il s'agit d'un ballon téflonisé 3 fois, traité aux radiations, essayé dans un maser puis passivé au fluor (essai N°49 dans EFOS-12). La goutte accroche au sommet du ballon, à l'endroit d'impact de l'hydrogène atomique. Mais le ballon passe le test de la goutte semi-quantitatif par ailleurs. Il s'agit d'un cas isolé. Ce ballon n'a pas donné de bons résultats dans les masers (voir point 9.4.6).

7.3.4.2 Test semi-quantitatif

Dans presque tous les cas, le test de la goutte est bon. Il indique seulement si le ballon est acceptable ou franchement mauvais. Dans le cas du PCTFE par exemple, le test est très mauvais mais nous n'avons pas eu l'occasion de tester le ballon. Pour le premier ballon d'EFOS-12, le test est mauvais et le ballon est très mauvais. Pour certains revêtements, le test de la goutte s'améliore avec le nombre de couches, par exemple dans le cas de la téflonisation du ballon pour EFOS-1 du 7.5.95 (tableau 7.1). Pour d'autres essais, par contre, le test de la goutte donne approximativement les mêmes résultats à chaque couche, il peut même empirer avec le nombre de couches.

Référence ballon N°	Date	Maser	essai N°	Déplacement d [mm]				Remarques
				couche 1	couche 2	couche 3	F2	
910491	févr.92	EFOS-12	20	6-9.5	7-20	5-10		AF1600 *
910301	avr.92	EFOS-14	23		17-28	13-18		**
910302	avr.92	EFOS-13	25		14-42	16-40	12-30	***
910403	avr.92	EFOS-15	26			15-40	19-49	
901203	juil.92	EFOS-12	27		10-11	15		
901102A	déc.92		28		13	15-22		trop de F ₂
930107	mars.94	EFOS-3	33	15-17	5,12,22			
930106	mai.94	EFOS-16	34		11-18			mauvais ****
930105	sept.94	EFOS-8	36	13-17	16-19			
950317	07.05.95	EFOS-1	37	96	20-21	10-14		mauvais *****

Tableau 7.1 : Résultats du test de la goutte (les listes des différentes téflonisations se trouvent sur le tableau 11.1).

* Malgré le très bon résultat du test de la goutte, le revêtement de téflon AF n'est pas bon pour le maser à hydrogène. Le test est probablement bon car la surface est lisse mais la composition chimique ne satisfait pas les exigences du ballon de stockage.

** Troisième cuisson sous vide après deux cuissons sous oxygène. Ici, il est évident que la cuisson à 405°C après deux cuissons sous oxygène à 300°C améliore le revêtement. Il est possible qu'une partie des groupes terminaux oxygénés soient éliminés. Ils sont perfluorés ou, au moins, moins électrophiles. D'autre part, si la surface est plus lisse, le test de la goutte est aussi meilleur.

*** Le fluor améliore le test de la goutte. Il y a diminution de l'énergie de surface par passivation au fluor et réaction des groupes terminaux en CF₃.

**** Malgré le test de la goutte positif, les résultats ne sont pas satisfaisants dans le maser.

***** Il y a amélioration des résultats du test d'une couche à l'autre. Cela montre probablement que le revêtement devient plus lisse avec le nombre de couches. D'autre part, le test de la goutte était très mauvais après la première couche et ce ballon a donné de mau-

vais résultats dans le maser (cf. point 11.2.4). La dispersion de FEP au départ n'était peut-être pas satisfaisante.

7.3.4.3 Angle de contact et fluoration

L'énergie de surface d'un polymère solide est déterminée par la structure moléculaire chimique et physique des couches superficielles sur une profondeur maximum d'environ 10 Å. La fluoration modifie la composition chimique de la surface et donc aussi l'énergie de surface. L'énergie de surface a aussi un effet sur l'adhésion et la mouillabilité [LPA+94].

Comme nous l'avons vu plus haut, la fluoration améliore le test de la goutte mais cela n'est pas toujours vrai (voir figure 8.2). Nous avons comparé les résultats du test avec les valeurs mesurées du facteur de qualité (voir figure 7.5) mais nous n'avons pas trouvé de corrélation entre elles.

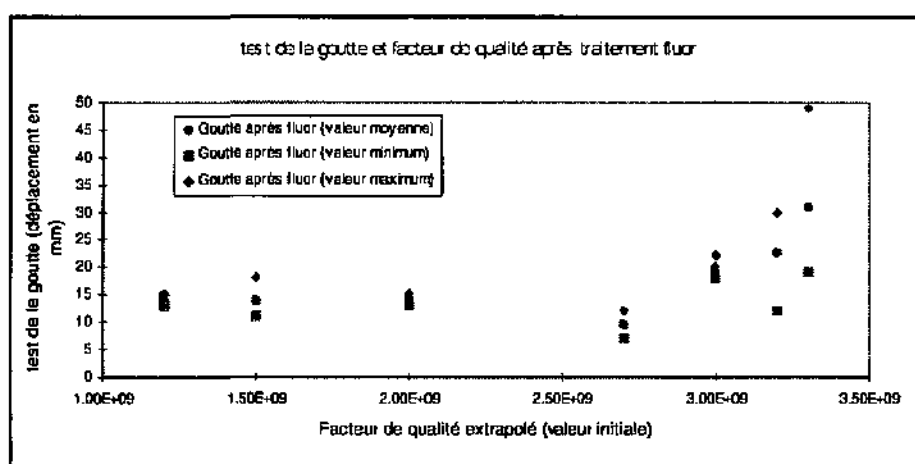


Figure 7.5 : Test de la goutte en fonction du facteur de qualité

Parfois, comme dans le cas du ballon d'EFOS-15, les résultats du test de la goutte peuvent être très mauvais (test de la goutte après fluoration : 49mm, 25, 19) mais le facteur de qualité très bon : 3.5e9 après 15 jours.

D'autre part, dans le cas du ballon d'EFOS-1 passivé une deuxième fois au fluor (essai N°42), le test de la goutte est bien meilleur après la deuxième passivation. Le facteur de qualité est également plus élevé.

7.3.5 Conclusion

Dans le cas où le test est négatif, le test de la goutte est une indication formelle que le facteur de qualité du maser sera mauvais avec ce revêtement dans le ballon de stockage. Ce test de la goutte n'est toutefois pas assez précis pour nous indiquer si un revêtement est bon et nous n'avons pas pu en retirer des résultats répétitifs. Cependant, dans certains cas, il peut montrer une évolution nette du revêtement. Par exemple, pour l'essai N°18 dans le maser EFOS-12, le test de la goutte est mauvais et le ballon est très mauvais. Dans le cas du PCTFE, le test est très mauvais mais nous n'avons pas eu l'occasion de tester le ballon dans le maser à cause des propriétés diélectriques défavorables du polymère.

Le test de la goutte est un test qualitatif qui renseigne d'une part sur la rugosité de la surface. C'est très important car la surface effective est un paramètre qui fait beaucoup varier le facteur de qualité du téflon. D'autre part, il renseigne aussi sur la composition chimique

de la surface: si la composition chimique varie d'un revêtement à l'autre, l'angle de contact entre l'eau et le téflon peut varier énormément. Un mauvais facteur de qualité peut signifier une augmentation du nombre de groupes terminaux en surface.

Personnellement, nous pensons que le test de la goutte détecte mieux la rugosité de la surface que les différences de compositions chimiques. En effet, par d'autres méthodes, l'infrarouge en particulier, nous avons pu constater que des ballons de compositions chimiques différentes passaient tous très bien le test de la goutte même s'ils n'étaient pas tous bons dans le maser.

Remarque: Dans la littérature, on relève souvent des mesures d'angles de contact dynamique. Dans le cas du maser à hydrogène, nous n'avons pas pu utiliser cette méthode car il aurait fallu pouvoir reproduire les revêtements du ballon sur d'autres surfaces (par exemple: capillaires, surface planes, etc.) plus faciles à étudier. Le test de la goutte utilisé ici est donc surtout utile pour comparer les revêtements entre eux.

7.4 Microscopie électronique par balayage

7.4.1 Introduction

Pour contrôler la surface physique du film de téflon, nous l'avons examinée au microscope électronique. Des photos ont été faites pour différents traitements du téflon. Voici l'analyse de quatre types de revêtements.

Les défauts que l'on peut remarquer sur les films ne se retrouvent pas sur les revêtements des ballons de stockage. Ces défauts sont dus à une mauvaise manipulation des échantillons.

7.4.2 Film de téflon FEP120 à partir d'une dispersion coagulée

Au point 4.5.2, nous avons dit qu'il est important d'utiliser le téflon rapidement. Après trois mois, il est nécessaire de le jeter car les grains de téflon de la dispersion risquent de coaguler.



Figure 7.6 : Film de FEP provenant d'une dispersion coagulée (grossissement 2000 fois)

En plus de la procédure utilisée pour la téflonisation du ballon de stockage, les résultats obtenus dans le maser dépendent donc aussi de la dispersion de départ. Avant cette étude,

généralement, quand un constructeur de masers obtenait de bons résultats, il gardait la dispersion utilisée le plus longtemps possible et faisait tous ses revêtements avec cette dispersion, la secouant avant utilisation. Le lot de FEP120 N°1136 a donné de bons résultats pour les revêtements des ballons de stockage des masers EFOS-9, EFOS-10 et EFOS-11. Dans EFOS-12 (essai N°18), par contre, il a donné de mauvais résultats. Cela peut être dû d'une part au fait que la dispersion était trop vieille (même si le ballon pour EFOS-11 a été téflonisé peu de temps auparavant) et d'autre part au fait que nous avons utilisé une autre procédure avec séchage lent qui avait pour effet d'obtenir une couche de téflon très mince, ce qui est défavorable (voir point 11.3.2.6).

Le film de la figure 7.6 et figure 7.7 est fait à partir de cette même dispersion vieille de trois ans dans laquelle les grains de téflon ne sont plus stabilisés et commencent à coaguler. Le téflon se dépose au fond du récipient. La dispersion se sépare.

Pour cet échantillon, la procédure de téflonisation est la même que pour le revêtement du ballon d'EFOS-12 (essai N°18) : la première couche est recuite sous air pendant 3h30 à 300°C, la deuxième couche est recuite sous air durant 23h à 300°C, le dernier recuit se fait sous vide à 395°C.

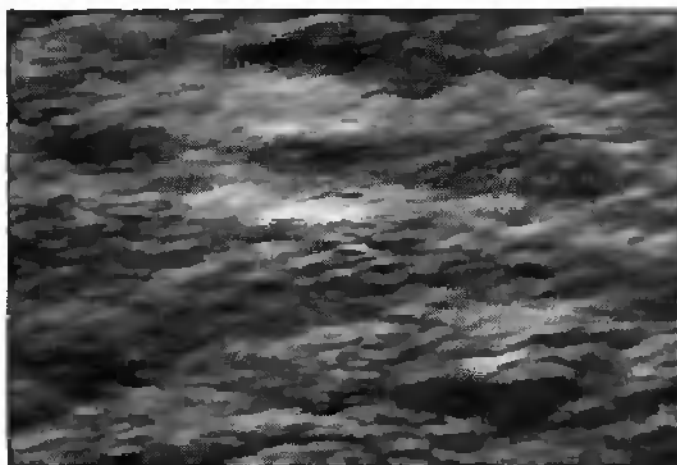


Figure 7.7 : Film de FEP provenant d'une dispersion coagulée (grossissement 5000 fois)

On peut voir deux structures en surface: des bosses de 10 μm de longueur sur 5 μm de largeur ainsi que des grains de 0.75 à 1.25 μm de long sur 0.25 à 0.5 μm de large.

Au microscope électronique, on voit donc des grains plus gros que ceux de la dispersion de départ. Ils ont la même taille que les grains de téflon coagulés. Le film fabriqué à partir de cette solution n'est pas lisse. Il n'y a pas de coulures mais il ressemble à une pelure d'orange. On voit aussi cette structure à l'œil nu. Le mauvais facteur de qualité constaté avec un revêtement de ce genre est lié à la surface du film qui peut être sensiblement plus rugueuse.

7.4.3 Film commercial FEP120 de 12.5 μm d'épaisseur

Nous avons reçu ce film de Dupont de Nemours. Il s'agit d'un échantillon de FEP120 sous forme de film de 12.5 μm d'épaisseur. Au microscope, la surface est très lisse (figure 7.8). Les défauts observés sur la surface sont uniquement de la poussière et des rayures dues à

un mauvais traitement mécanique du film. Contrairement aux films réalisés à l'Observatoire, on ne voit pas de structure grossière du téflon de plusieurs microns, mais uniquement des grains de $0.1\mu\text{m}$ sur $0.2\mu\text{m}$ qui correspondent à la dimension des grains de téflon dans la dispersion.



Figure 7.8 : Film commercial de FEP (grossissement 5000 fois)

7.4.4 Film FEP120 deux couches cuites sous air et sous vide

Procédure de téflonisation: la première couche est recuite sous air durant 3h à 260°C . La deuxième couche est recuite sous vide jusqu'à 405°C . Il s'agit du même téflon que pour l'essai du point 7.4.2 avant que la dispersion ne coagule. Ce revêtement est celui qui ressemble le plus à ceux utilisés dans les ballons des masers H.



Figure 7.9 : Film de FEP standard fabriqué à l'Observatoire (grossissement 2000 fois)

Sur la figure 7.9, on voit très bien que le téflon est beaucoup plus lisse que sur la figure 7.6 qui est faite au même grossissement. Au microscope électronique, on remarque trois structures en surface: des bosses de 35 à $50\mu\text{m}$ de diamètre, des grains de 6 à $7\mu\text{m}$ de long sur 2 à $3\mu\text{m}$ de large et une troisième structure plus fine de grains de $0.15\mu\text{m}$ de diamètre. Cette dernière structure correspond à la grandeur des grains dans la dispersion.

C'est le plus lisse des trois échantillons fabriqués au laboratoire. C'est également celui qui est chauffé à plus haute température.

7.4.5 Film de téflon FEP 120 recuit sous air

Film recuit à 385°C sous air uniquement. Le film est blanc opaque et non pas transparent, ce qui montre qu'il n'a pas fondu. Il est recuit à une température 20°C inférieure à la température normale de téflonisation sous vide. On peut s'attendre à ce que le film soit moins lisse. Dans un maser, un revêtement qui subit les mêmes conditions de recuit ne donne pas de bons résultats.

Au microscope électronique (figure 7.10), il présente les mêmes structures que le film recuit sous vide à 405°C. On voit cependant qu'il est plus granuleux. On voit les grains de téflon, plus gros, qui sortent et ne sont pas fondus dans la masse.

7.4.6 Tableau comparatif des résultats en microscopie électronique

Sur chaque téflon recuit au laboratoire, on remarque une première structure de 20 à 40 μm de diamètre.

Puis une deuxième structure de 5 μm de longueur sur 3 μm de large environ.



*Figure 7.10 : Film de FEP fabriqué à l'Observatoire
(grossissement 5000 fois)*

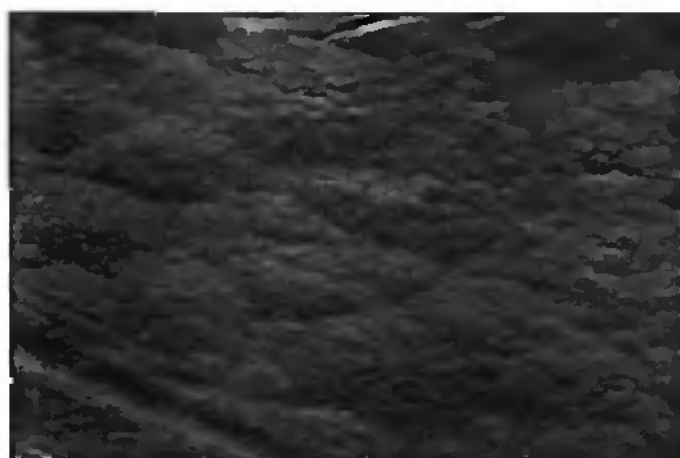


Figure 7.11 : Film de FEP recuit sous air (grossissement 5000 fois)

Sur chaque échantillon, on peut voir une structure fine qui correspond plus ou moins aux grains de téflon dans la dispersion. On remarque cependant que dans le cas du téflon commercial et du téflon recuit à 405°C, les grains sont plus petits (500 Å sur 1000 Å). Dans le téflon recuit sous air à 385°C, on n'a pas atteint la température de fusion. Les grains ont une dimension de 1000 à 2000 Å. La troisième structure est plus grossière dans le cas de téflon coagulé: 1µm de longueur sur 0.1 à 0.5µm de large. Il faut noter aussi que ces grains de téflon sont à la limite de ce que l'on peut voir sur les photos en microscopie électronique.

type d'échantillon	grossissement	dimension des structures observées [µm]	
FEP120 coagulé, recuit sous air et sous vide à 395°C	200X fois	5 à 10 / 3 à 5	0.75 à 1.25 / 0.25 à 0.5
	500X fois	5 à 10 / 3 à 5	0.75 à 1.25 / 0.12
FEP120 commercial, 12.5µm d'épaisseur	500X fois		0.2 à 0.5 / <0.05 à 0.1
FEP120 recuit sous air et sous vide à 405°C	200X fois	(3 208-40) 5 à 7 / 2 à 3	0.25 à 0.4 / 0.15
	500X fois	4 à 7 / 2 à 3	0.15 à 0.5 / 0.05 à 0.07
FEP120 recuit sous air à 385°C	500X fois	5 à 9 / 2 à 4	0.1 à 0.2 de diamètre
PTFE [218]		bandes : 15 à 25/0.3 à 1.2	distance entre stries : 0.02 à 0.05
FEP [217]		sphérolithes de 1 à 2 max.	
FEP, taille des grains [432]			0.1 à 0.25

Tableau 7.2 : Récapitulatif des dimensions en microscopie électronique

7.4.7 Conclusions et comparaison des résultats avec la littérature

On peut tirer plusieurs conclusions de ces mesures:

Plus la température de recuit est élevée, plus le téflon est lisse. Sur le film recuit à plus basse température (385°C), les grains de téflon ne sont pas fondus dans la masse.

Le film commercial est le plus lisse. Il présente des grains de 0.1 micron.

Le film fabriqué à partir d'une dispersion de téflon vieille qui coagule présente des bosses de grandeurs assez importantes qui portent à croire que la surface de téflon est plus importante que sur un revêtement lisse. On voit d'ailleurs cette structure à l'œil nu. Elle se présente comme une "pelure d'orange". Il ne convient pas d'utiliser de vieilles dispersions même si elles ont donné de bons résultats pour d'autres revêtements. Une dispersion qui coagule ne peut plus être utilisée.

En comparant avec la littérature, les dimensions des grains sont identiques. On ne distingue cependant pas les stries qui sont trop petites pour être vues au microscope mais on remarque bien la structure fibreuse du téflon. La structure la plus fine est allongée.

Dans le futur, il serait également intéressant d'observer au microscope électronique des revêtements avec un nombre de couches différent. Cela permettrait de vérifier si le revêtement se lisse avec le nombre de couches.

7.5 Méthode α -step

Un type d'analyse complémentaire à la microscopie électronique est l' α -step qui a été essayé à l'Institut de Microtechnique à Neuchâtel. L' α -step permet de mesurer les défauts d'une surface grâce à une pointe métallique qui suit le profil de la surface. Nous avons fait deux mesures sur le téflon.

7.5.1 FEP120 quatre couches

Sur un échantillon de téflon quatre épaisseurs, sous vide, traité au fluor et détaché du ballon, on voit une structure spéciale, comme des boucles sortant de la surface. On mesure

des creux de 80, 100 μm de largeur et 1.6 à 2.4 μm de profondeur. Nous avons tenté de représenter cette structure sur la figure 7.12 et la figure 7.13.

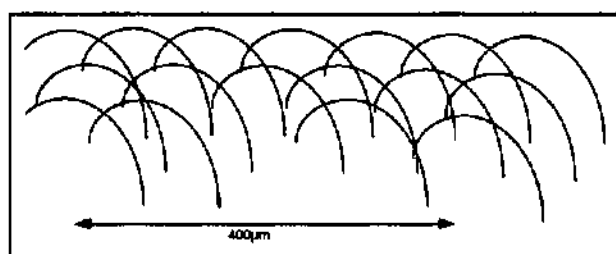


Figure 7.12 : Représentation schématisée du FEP120, 4 couches comme il se présente en α -step

7.5.2 FEP120 spécial sans Triton

Sur un film de FEP120 sans Triton, téflonisé sur une plaquette de quartz et non pas dans un ballon de stockage, on ne voit pas du tout la même structure. Ce film est recuit deux fois sous vide. Pour un même grossissement, on voit des points sur toute la surface et non pas la structure en forme de « boucles » (voir figure 7.12). En fait, les trous sont beaucoup plus petits: 30, 40 μm de largeur sur 0.5, 0.6 μm de profondeur. On voit peut-être aussi la surface sous un autre angle.

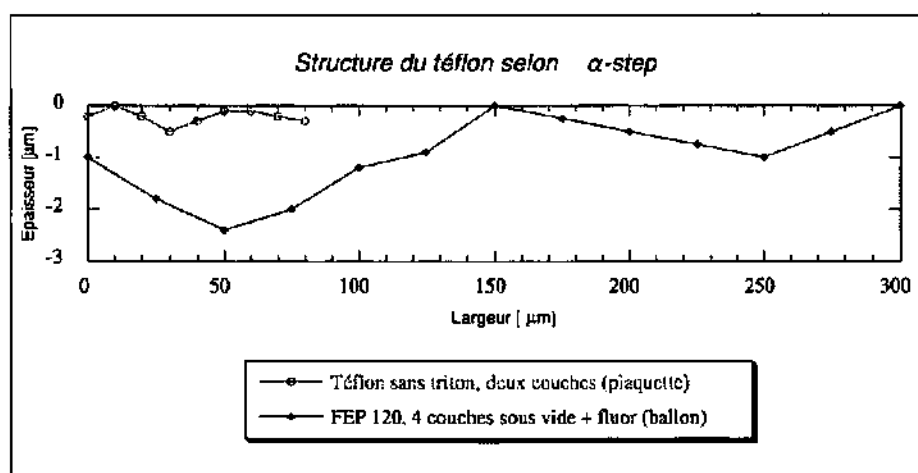


Figure 7.13: Représentation graphique des résultats en α -step

7.5.3 Tableau comparatif des résultats avec la méthode α -step

Sur le tableau 7.3 et la figure 7.13, nous avons repris les résultats obtenus à partir de la méthode α -step. Nous pouvons ainsi nous représenter le téflon plus facilement à partir des quelques points mesurés.

type d'échantillon	dimension des structures observées [μm]
FEP120, 4 couches, traité au fluor	80-100 de large sur 1.6-2.4 de profondeur
FEP120 sans Triton	30, 40 de large sur 0.5, 0.6 de profondeur

Tableau 7.3 : Résultats de la méthode α -step

7.5.4 Conclusions

Le téflon peut être représenté comme une surface bosselée.

Le désavantage de la méthode α -step est que la pointe est en contact direct avec la surface. Comme le téflon est un polymère qui a une faible résistance mécanique, il est très probable qu'il puisse se déformer au contact de cette pointe. La méthode est en général plutôt utilisée pour des surfaces métalliques.

Avec cette méthode, on ne voit donc que la première structure grossière du téflon.

7.6 Microscopie de force atomique

7.6.1 Photos du téflon

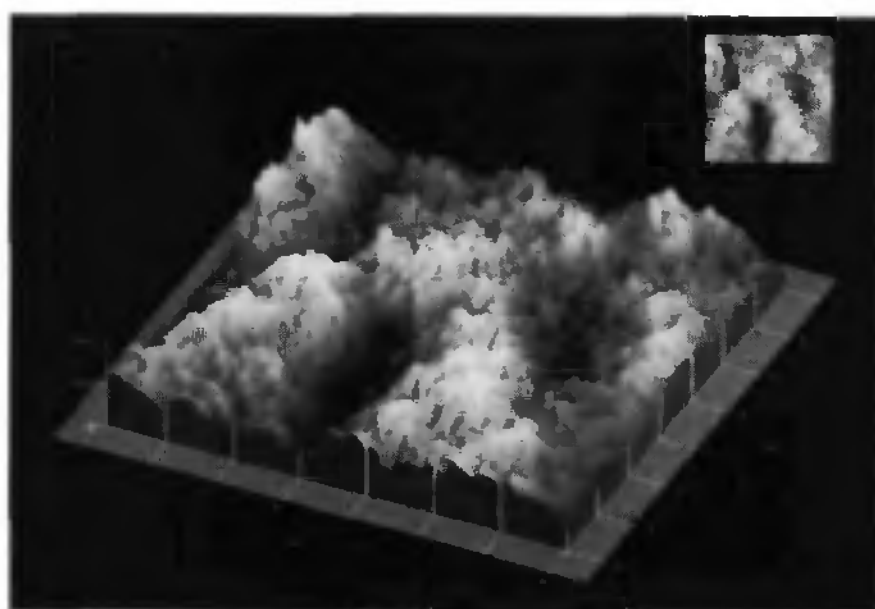


Figure 7.14 : FEP120 $7\mu\text{m}$ / $7\mu\text{m}$ / $2000\text{ \AA}$

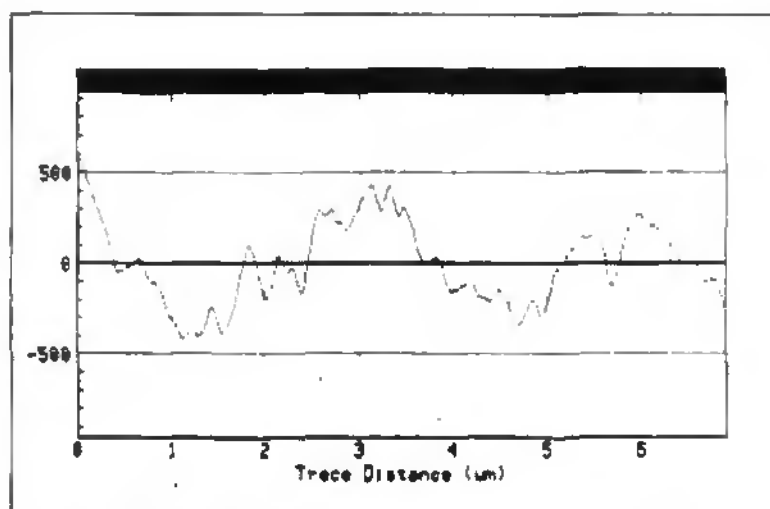


Figure 7.15 : profil du téflon FEP120 $2000\text{ \AA}$ / $7\mu\text{m}$

Nous avons fait la photo d'un revêtement de téflon. Ce revêtement a été fait à partir d'une dispersion de FEP120 appliquée 4 fois sur un ballon de stockage standard de maser et re-

cuite sous vide après chaque couche. Après les 4 recuits, le ballon a été passivé au fluor à 200°C. La température étant trop élevée, le fluor a attaqué le quartz et le revêtement s'est détaché pendant la passivation. Il s'agit donc du même revêtement que celui utilisé pour l' α -step (cf. point 7.5.2).

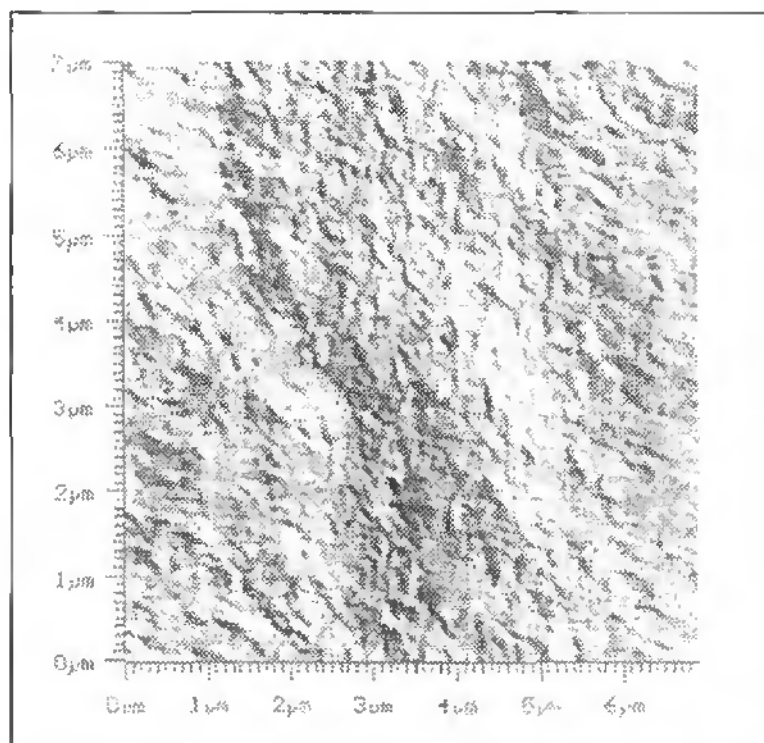


Figure 7.16 : Téflon FEP120 7µm / 7µm vu de haut

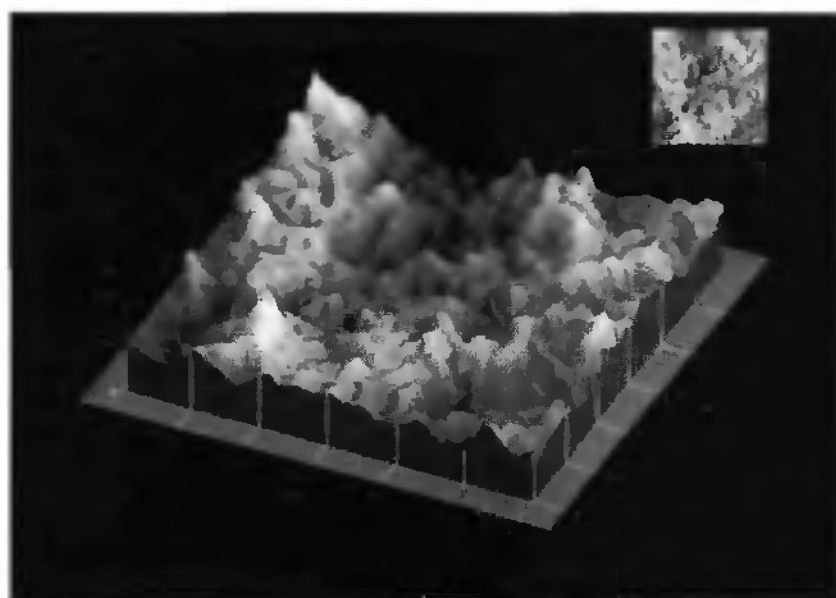


Figure 7.17 : FEP120 3µm / 3µm / 1500Å

Nous avons fait des balayages de la surface et enregistré les résultats à différentes échelles. Sur les photos (figure 7.13 à 7.20), il est intéressant de remarquer que les échelles selon les axes x et y ne sont pas les mêmes que l'échelle selon l'axe z. On a augmenté l'échelle selon

z. Cela veut dire qu'en fait la surface n'est pas aussi vallonnée qu'elle ne le parait. Elle est même très lisse.

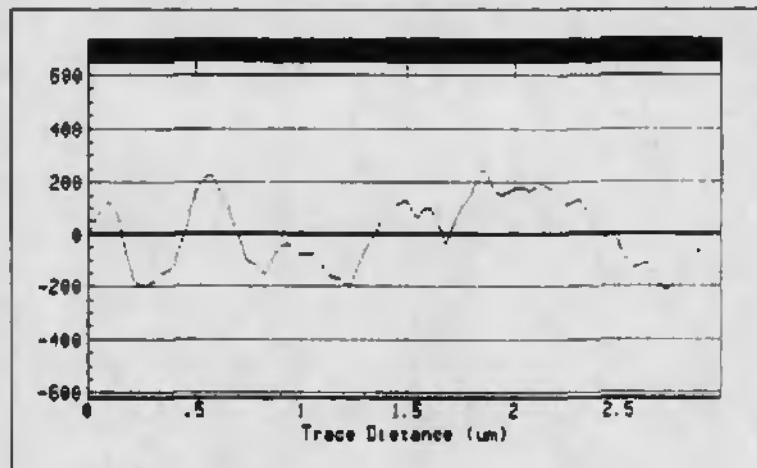


Figure 7.18 : profil du téflon FEP120 1500 Å / 3 μm

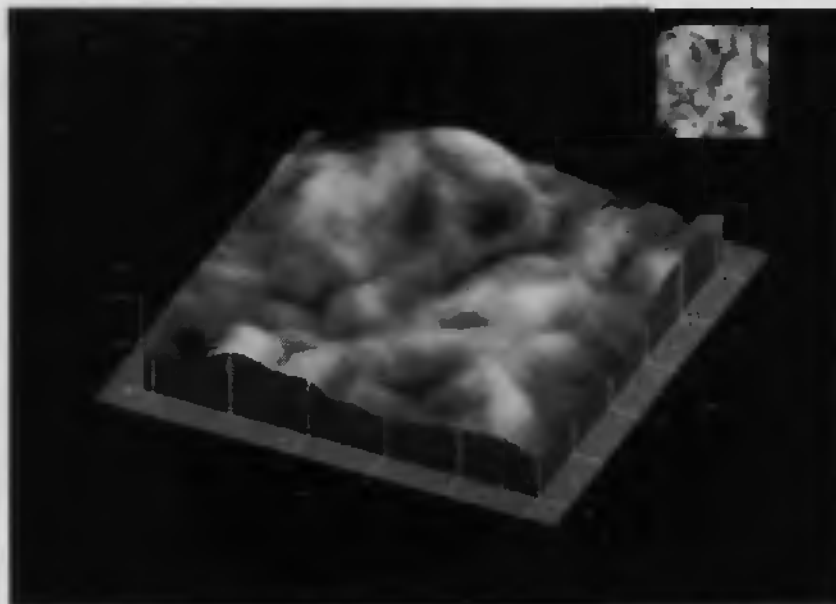


Figure 7.19 : FEP120 1 μm / 1 μm / 1000 Å

L'AFM est une technique qui permet de voir jusqu'au nanomètre, qui permet de voir les molécules en surface. Cependant, si la surface n'est pas lisse, les performances de l'appareil sont fortement diminuées. On le voit bien sur la photo de la figure 7.20. On voit les bosses de 0.25 μm de diamètre mais on ne peut avoir une meilleure résolution.

7.6.2 Mesure de la surface réelle du téflon

A partir des coordonnées des différents points de la surface obtenue avec la microscopie de force atomique, nous avons mesuré la surface réelle du téflon. On considère les surfaces triangulaires formées par trois points voisins. Puis on additionne toutes les surfaces triangulaires et on obtient ainsi une approximation de la surface réelle totale. On divise la surface obtenue par la surface projetée pour avoir le rapport de surface correspondant au fac-

teur de rugosité. Ce calcul de surface a été effectué à l'Observatoire par Laurent de Schoulenpikoff (voir tableau 7.5).

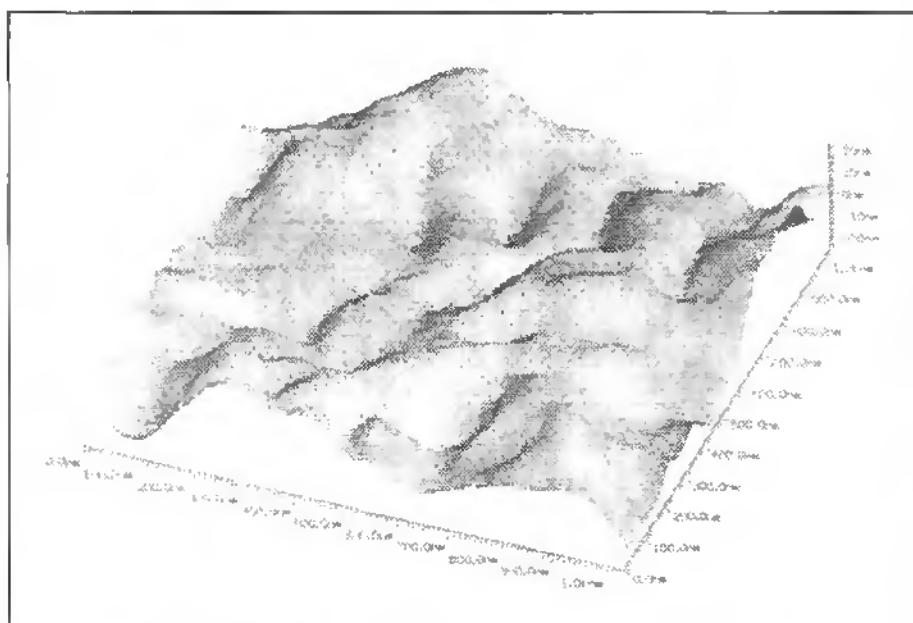


Figure 7.20 : Autre représentation du FEP120 $1\mu\text{m} / 1\mu\text{m} / 1000\text{\AA}$

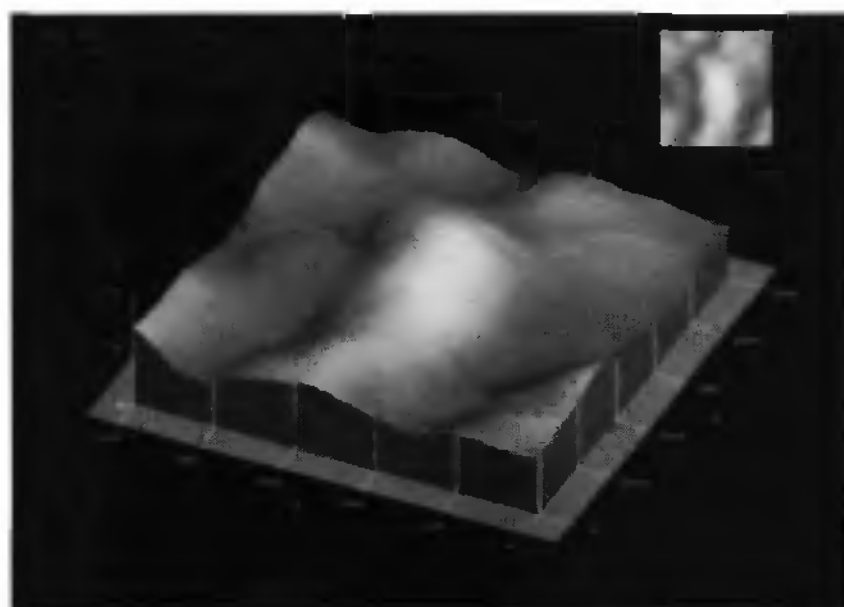


Figure 7.21 : FEP120 $0.5\mu\text{m} / 0.5\mu\text{m} / 500\text{\AA}$

Le rapport des surfaces est très proche de un. La surface réelle est à peu près égale à la surface projetée. En fait, l'AFM ne mesure pas exactement la surface réelle. On voit dans l'image à l'échelle $0.5\mu\text{m} / 0.5\mu\text{m}$ que l'on arrive aux limites de l'appareil pour un échantillon de ce type.

Faire des mesures sur d'autres échantillons de téflon donnerait probablement les mêmes résultats.

Dans un article [SdTCW94], on a une mesure de la rugosité de certaines surfaces de polymères. On peut comparer cette rugosité avec celle mesurée pour nos revêtements de FEP.

Le facteur de rugosité est le rapport entre la surface réelle et la surface apparente (voir tableau 7.4).

Par comparaison avec le revêtement de FEP traité à l'observatoire, nous constatons que le facteur de rugosité du FEP est plus faible. Le FEP serait donc moins rugueux que d'autres polymères. Cependant, il est difficile de comparer parce que nous n'avons pas utilisé la même méthode d'analyse.

Polymère	Facteur de rugosité
LDPE	1.06
HDPE	1.14
PP	1.13
PE-CO-PP	1.1

Tableau 7.4 : Facteurs de rugosité pour différents polymères

Echelle latérale [μm]	Facteur de rugosité
7	1.015
2.98	1.02
1.03	1.012
0.5	1.009

Tableau 7.5 : Facteur de rugosité mesuré pour l'échantillon de FEP120.

7.6.3 Tableau comparatif des résultats en microscopie de force atomique

Nous n'avons analysé qu'un seul échantillon. Sur le tableau 7.6 sont rassemblées les mesures sur les échantillons à différentes échelles.

échelle latérale	dimension des structures observées	
7 μm /7 μm	3à5 μm de diamètre	0.2à0.4 μm de diamètre
3 μm /3 μm		0.2 μm
1 μm /1 μm		0.15à 0.3 μm
0.5 μm /0.5 μm		0.25 μm

Tableau 7.6 : récapitulatif des dimensions en AFM

On voit donc une structure fine de 0.2 μm de diamètre et une deuxième structure plus grande de 3 à 5 μm de diamètre. On ne voit pas de fibres comme avec la microscopie électronique mais plutôt de simples bosses de formes inégales.

Avec la microscopie de force atomique, on devrait pouvoir visualiser les structures plus fines également, jusqu'à une résolution de quelques angströms. Cependant, comme la surface n'est pas lisse, on ne peut observer à cette résolution.

7.7 Méthode BET

Le BET permet de mesurer la porosité de matériaux par adsorption de gaz (par exemple de l'azote) et pesée de l'échantillon. Plus le matériau est poreux, plus il absorbe du gaz. La mesure sera donc plus précise pour un matériau poreux que pour un autre qui ne l'est pas. Pour un matériau peu poreux, il faut donc un échantillon assez lourd pour faire une mesure valable. Dans le cas du téflon, nous avons évalué qu'il en faudrait plusieurs mètres carrés

pour faire une mesure correcte. Comme les revêtements sont différents d'un ballon à l'autre et que la surface n'est pas la même vers l'intérieur ou vers l'extérieur, on ne peut faire une bonne analyse de la surface à partir d'échantillons de revêtements de ballons de stockage. De plus, comme l'analyse est effectuée à partir d'azote plutôt que d'hydrogène gazeux, les trous dans le revêtement peuvent être cachés par la grosseur des molécules d'azote.

Techniquement, il n'est donc pas possible de comparer deux revêtements par cette analyse. Dans la littérature [WWP67], on avait déjà cherché à mesurer la dimension de particules de téflon mais les résultats étaient meilleurs avec la microscopie électronique qu'avec le BET. De plus, on peut penser que selon le type, la grosseur des molécules de gaz utilisées pour mesurer la surface, on aurait une porosité plus ou moins grande, plus grande si les molécules étaient plus petites car, alors, elles iraient dans les plus petits interstices. C'est un problème de fractals.

7.8 Epaisseur de la couche

7.8.1 Observations générales

Nous avons remarqué que l'épaisseur du revêtement est déterminante pour le facteur de qualité du téflon dans le ballon de stockage du maser H. Le facteur de qualité du maser s'améliore avec l'épaisseur du revêtement et le nombre de couches de téflon. D'autre part, lors d'un essai de séchage de téflon à la pression atmosphérique plutôt que sous vide, nous avons remarqué que la couche de téflon était beaucoup trop mince car il avait eu le temps de s'égoutter. Un ballon recouvert de deux couches d'un tel téflon séché à l'air a un très mauvais facteur de qualité (voir EFOS-12, essai N°18).

A cause de la technique de séchage sous vide où le ballon reste vertical, le film est plus épais en bas du ballon qu'à son sommet. On mesure une épaisseur d'environ $10\mu\text{m}$ au sommet et de $40\mu\text{m}$ en bas du ballon pour un film de quatre couches de téflon. Nous avons mesuré ces épaisseurs sur des revêtements retirés des ballons. Pour les ballons se trouvant dans les masers, nous pouvons connaître indirectement l'épaisseur des revêtements grâce à leur poids avant et après la téflonisation. Nous avons comparé l'épaisseur des revêtements avec leur facteur de qualité au chapitre 11.

Nous n'avons pas pu étudier l'effet de quatre couches de téflon sur le facteur de qualité. En effet, avec quatre couches, le téflon n'adhère plus sur le quartz. Il y a une trop forte cohésion entre les molécules du revêtement qui forment un film plastique qui se détache du quartz.

7.8.2 Interprétation des résultats

7.8.2.1 Epaisseur critique

Il est à remarquer que l'épaisseur est directement proportionnelle au nombre de couches. En effet, le poids de chaque couche est sensiblement le même. Avec quatre couches, nous avons une épaisseur de $10\mu\text{m}$ au sommet du ballon (lieu le plus critique vu que c'est là qu'est projeté l'hydrogène), $20\mu\text{m}$ sur les côtés et $40\mu\text{m}$ dans le bas du ballon. Vu que la masse de téflon déposée pour chaque couche est sensiblement la même, on suppose qu'il se dépose une couche de $2.5\mu\text{m}$ d'épaisseur dans le haut du ballon à chaque téflonisation. Les revêtements qui ne comportent qu'une seule couche de téflon sont au moins deux fois

moins bons que ceux qui sont réalisés actuellement avec trois couches de téflon (film de $7.5\mu\text{m}$ d'épaisseur dans le haut du ballon). Cette épaisseur peut donc être considérée comme critique (voir chapitre 11).

7.8.2.2 Pourquoi faut-il un téflon épais ?

Lors de nos essais, nous nous sommes demandé pourquoi le nombre de couches de téflon augmentait le facteur de qualité. Nous avons supposé qu'il y a trois causes :

- L'augmentation du nombre de couches rend le téflon plus lisse. La surface de téflon serait donc moins importante. C'est la cause la plus probable. Nous n'avons cependant pas pu le mettre en évidence car le calcul de surface effective par analyse AFM montre une surface effective sensiblement égale à la surface géométrique. Nous ne pourrions donc pas mettre en évidence une différence de rugosité entre deux revêtements (voir point 7.6.2).
- Il y a des trous localement sur le téflon. Ces trous sont bouchés par les couches successives de téflon. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée par microscopie électronique. On ne voit pas de trous dans le téflon.
- L'hydrogène peut entrer dans les interstices du téflon et ressortir sans interagir avec le téflon sur une distance de plusieurs microns, ce qui serait énorme. C'est donc une raison peu probable.

Nous avons donc constaté d'une part qu'il existe une épaisseur minimum de $7.5\mu\text{m}$ pour le revêtement de téflon mais nous n'avons pas pu établir la raison pour laquelle une telle épaisseur était nécessaire. Cette constatation a pu être mise en évidence uniquement grâce aux mesures de facteur de qualité de différents revêtements (voir chapitre 11).

7.9 Effet du rodage du quartz

Sous ce titre, nous aimerions reprendre l'effet du rodage du quartz sur l'adhérence du film de téflon sur le quartz d'une part et, d'autre part, son effet sur la rugosité du revêtement lui-même.

En fait, nous n'avons pas pu détecter de changements au niveau de la qualité du revêtement dans le maser.

En ce qui concerne l'adhérence, elle dépend plutôt de l'épaisseur du revêtement. Tous les revêtements de quatre couches que nous avons fait n'ont pas adhéré sur le quartz car ils étaient trop épais. L'adhérence dépend aussi de la passivation au fluor. Si elle est trop importante, le fluor attaque le quartz et le téflon se décolle.

Comme la qualité du revêtement ne dépend pas de la rugosité du ballon, nous avons limité le rodage du ballon à un rodage régulier mais minimum partout.

7.10 Conclusion

7.10.1 Tableau comparatif de la structure du revêtement

Dans le tableau 7.7 ci-dessous, nous avons écrit tous les résultats globaux concernant les dimensions des grains de téflon et des structures selon les différentes analyses.

Les revêtements pour la microscopie électronique ont été fait à partir de films composés de deux couches de téflon. Pour l'AFM, par contre, nous avons utilisé un film composé de 4 couches de téflon. Il est intéressant de noter que la structure semble identique dans les

deux cas. La seule différence réside dans le fait que l'on voit la structure fibreuse en microscopie électronique mais moins en AFM. Cela peut être dû au fait que l'on voit une moins grande surface en AFM et que l'angle de vue est différent.

On peut dire que la méthode qui nous donne le plus de renseignements et montre le plus de structures est la microscopie électronique. Cependant, elle ne nous permet pas de mesurer la profondeur du revêtement.

Type d'analyse	dimension des structures observées [μm]		
littérature (point 7.2)			grains de 0.1 à 0.25 μm
microscopie électronique	20-40 μm	5 sur 3 μm	0.05 à 0.1 μm
AFM		3-5 de diamètre	0.15 à 0.3 μm
α -step	40-100 μm		

Tableau 7.7 : Résultats globaux

Avec la microscopie de force atomique, on voit mieux la structure fine de la surface. Par contre, on ne voit pas la structure plus grossière.

L' α -step permet de voir la structure la plus grossière, de plusieurs dizaines de microns de diamètre.

7.10.2 Test de la goutte

Le test de la goutte reste l'analyse la plus simple de la surface du revêtement. Un film de téflon qui ne passe pas le test de la goutte ne donnera jamais de bons résultats dans le maser. Malheureusement, l'inverse n'est pas toujours vrai.

7.10.3 Epaisseur de la couche

Facile à mesurer par pesée du ballon, l'épaisseur de la couche nous permet de contrôler si le revêtement a une épaisseur standard conforme au nombre de couches de téflon. S'il est plus mince, par exemple dans le cas où la densité de la dispersion initiale était trop faible, le revêtement ne fournira probablement pas les performances attendues.

8. ANALYSE DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU REVETEMENT DE TEFLON

8.1 Introduction	3
8.2 Traitement du téflon et composition chimique	3
8.2.1 Introduction	3
8.2.2 Composition et propriétés de la dispersion avant cuisson	3
8.2.3 Effet de la température de recuit	4
8.2.4 Adsorption de molécules de gaz sur la surface du film	5
8.2.4.1 Introduction	5
8.2.4.2 Remise à l'air du revêtement après utilisation dans un maser	5
8.2.5 Phénomènes de diffusion dans le film	5
8.2.6 Passivation au fluor	6
8.2.6.1 Introduction	6
8.2.6.2 Passivation au fluor dans la littérature	6
8.2.6.2.1 Introduction	6
8.2.6.2.2 Réaction très exothermique	7
8.2.6.2.3 Dégradation du polymère	7
8.2.6.2.4 Formation de pontages	7
8.2.6.2.5 Addition d'impuretés présentes dans le gaz	8
8.2.6.3 Expérience : passivation au fluor du FEP	9
8.2.6.3.1 Introduction	9
8.2.6.3.2 Procédure du fabricant	9
8.2.6.3.3 Autres données de la littérature	9
8.2.6.3.4 Conditions de l'expérience	9
8.2.6.3.5 Description de l'expérience	10
8.2.6.3.6 Résultats de l'expérience	10
8.2.6.3.7 Possibilité de réactions annexes	11
8.2.6.3.8 Analyse du revêtement : test de la goutte	11
8.2.6.4 Conclusions	12
8.2.7 Effet des radiations	12
8.2.8 Conclusion	12
8.3 Les analyses chimiques du téflon	13
8.3.1 Introduction	13
8.3.1.1 Sensibilité des méthodes analytiques	13
8.3.1.2 Mise en œuvre des échantillons pour l'analyse	13
8.3.2 Spectroscopie infrarouge par transmission	14
8.3.2.1 Présentation de la méthode	14
8.3.2.2 Spectroscopie infrarouge de téflon dans la littérature	14
8.3.2.2.1 Groupes terminaux du PTFE	15
8.3.2.2.2 PTFE polymérisé par plasma	16
8.3.2.3 Méthode expérimentale d'analyse	17
8.3.2.3.1 Introduction	17

8.3.2.3.2 Le téflon dans des pastilles de KBr	17
8.3.2.3.3 Franges d'interférence sur les films minces	18
8.3.2.3.4 Spectres de films épais (250 μ m)	19
8.3.2.3.5 Soustraction et addition de spectres	19
8.3.2.4 Analyses effectuées sur les films de téflon FEP 120	20
8.3.2.4.1 Détection des groupes terminaux	20
8.3.2.4.2 Effet de la fluoration du film	22
8.3.2.4.3 Conclusions	24
8.3.3 Spectroscopie infrarouge de surface	25
8.3.4 Spectroscopie électronique (ESCA)	26
8.3.4.1 Définition	26
8.3.4.2 Recherche bibliographique	26
8.3.4.3 Résultats de l'expérience	28
8.3.4.3.1 Introduction	28
8.3.4.3.2 Conditions expérimentales	29
8.3.4.3.3 Difficultés liées à la méthode	29
8.3.4.3.4 Spectres d'échantillons de téflon	29
8.3.4.4 Conclusions	32
8.3.5 Résonance de spin électronique (ESR)	33
8.3.5.1 Introduction	33
8.3.5.2 Analyse d'échantillons de téflon	33
8.3.5.3 Conclusion	34
8.3.6 Aspect du revêtement	34
8.3.6.1 Coloration	34
8.3.6.2 Formation de coulures	35
8.3.7 Autres types d'analyses	35
8.4 Conclusions	35

Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps les propriétés chimiques du téflon, et la composition chimique du revêtement du maser à hydrogène suite aux différents traitements appliqués. Dans un deuxième temps, nous décrirons les analyses de la composition chimique de la surface du revêtement effectuées durant notre étude.

8.1 Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, le téflon a des propriétés chimiques exceptionnelles. Grâce aux atomes de fluor qui entourent toute la chaîne, il est inerte envers presque toutes les substances chimiques. A priori, le téflon ne devrait donc pas réagir avec l'hydrogène atomique. Cependant, nous verrons qu'il peut y avoir des impuretés dans le téflon, des résidus provenant de la dispersion de départ, des molécules de gaz adsorbées ainsi que différents groupes terminaux en fins de chaînes. Ces fonctions chimiques pourraient réagir avec l'hydrogène. Ce qui nous intéresse en particulier, c'est la surface du polymère, là où l'hydrogène interagit. La composition du téflon dans la masse nous importe moins. C'est pourquoi, nous avons surtout analysé la surface du polymère et non pas sa composition globale.

Dans ce chapitre, nous décrirons plus en détail le téflon utilisé comme revêtement dans le maser H, le FEP. En particulier, nous détaillerons les réactions chimiques qui ont lieu suite aux différents traitements chimiques sur le revêtement. Selon les traitements appliqués au téflon de la dispersion reçue de Dupont de Nemours, nous pourrions avoir des films de téflon dont la composition varie légèrement d'un processus à l'autre. Cette composition chimique influence les résultats dans le maser à hydrogène.

Ensuite, nous exposerons les différents résultats des analyses chimiques effectuées sur le téflon pour le caractériser.

8.2 Traitement du téflon et composition chimique

8.2.1 Introduction

La dispersion de FEP 120 est appliquée dans le ballon puis séchée sous vide. Elle est ensuite recuite sous vide ou sous oxygène, une ou plusieurs fois. On peut alors lui appliquer un traitement ultérieur : passivation au fluor ou radiation de protons.

8.2.2 Composition et propriétés de la dispersion avant cuisson

La composition de la dispersion de FEP que l'on reçoit de chez Dupont de Nemours à Genève peut varier légèrement d'un lot de téflon à un autre. De plus, elle évolue au cours du temps. C'est un paramètre que l'on contrôle très difficilement (voir chapitre 4). Si la dispersion a plus d'une année et demi ou si elle a été trop longtemps à l'air libre (par exemple lorsqu'on ouvre souvent le récipient), l'ammoniac contenu dans la dispersion et qui est un bactéricide peut s'échapper.

Nous pouvons contrôler la dispersion de plusieurs manières.

- Date de fabrication: Selon le fabricant, le téflon reste inchangé durant un an à un an et demi. Après cela il peut commencer à moisir, les grains de téflon commencent aussi à coaguler. Nous ne garderons pas une dispersion de téflon plus de 3 mois au laboratoire (voir chapitre 5), surtout si le récipient est souvent ouvert.
- On peut contrôler le pH de la dispersion. Comme l'ammoniac forme un mélange tampon, la dispersion aura toujours un pH aux environs de 9.26. Si la valeur du pH est plus faible, cela voudra dire que presque la totalité de l'ammoniac s'est évaporée. A ce moment-là, la dispersion n'est plus utilisable car les grains de téflon coagulent (voir point 4.5.2).

- Mesure de la densité de la dispersion: Selon le fabricant, la dispersion a une densité de 1.42 g/cm^3 . Avant de diluer la dispersion, on mesure sa densité et on dilue de façon à obtenir une densité finale de 1.252 g/cm^3 . Une variation de la densité ne correspond pas toujours à une composition différente. La dispersion peut simplement être plus ou moins diluée. D'autre part, deux dispersions d'origine de même densité peuvent malgré tout être de composition différente.
- Observation de la dispersion: la dispersion neuve a une belle couleur blanche légèrement bleutée à cause de l'ammoniac. Quand elle vieillit et qu'elle perd de l'ammoniac, elle devient grise. Quand une dispersion vieillit, il se forme des grains de téflon, visibles à l'œil nu. Par la suite, le téflon se sépare: une masse grise contenant le FEP surmontée d'un liquide jaunâtre contenant les agents mouillants. La dispersion qui contient des grains agglomérés de téflon est inapte à la téflonisation du ballon de stockage. En effet, une telle dispersion forme une surface de film très rugueuse (voir point 7.4.2). Le facteur de qualité d'un tel revêtement est trop mauvais pour que le maser puisse osciller. D'autre part, il se peut aussi que la dispersion neuve se sépare et qu'il faille la secouer avant l'emploi. La séparation de la dispersion est un signe de vieillissement. A la surface de la dispersion liquide, il peut aussi se former de la moisissure.
- Taille des grains de téflon: Dans la dispersion neuve, les grains de polymère ont une taille de 0.1 à $0.25 \mu\text{m}$ de diamètre. On retrouve cette taille de grains sur le film après le recuit. Dans le cas d'une dispersion coagulée, les grains seront deux à trois fois plus gros. De ce fait, la surface du film sera aussi beaucoup plus rugueuse. A l'œil nu, on ne voit les grains que s'ils sont coagulés (voir chapitre 7).

Les autres paramètres, comme la composition quantitative de la dispersion, ne peuvent pas être contrôlés.

8.2.3 Effet de la température de recuit

Groupes terminaux : Lors du traitement thermique (voir chapitre 6), plusieurs groupes terminaux peuvent se former : groupes acides, surtout en présence d'oxygène, doubles liaisons ou hydrures (voir chapitre 6).

Comme nous l'avons vu au chapitre 6, le profil de température du recuit est déterminant pour les résultats obtenus avec le maser H. Nous verrons en effet dans les résultats des analyses chimiques que la composition du revêtement diffère selon le traitement thermique utilisé.

Si on chauffe le revêtement à 300°C seulement, on remarque qu'il y a beaucoup moins de radicaux, c'est-à-dire d'électrons célibataires capables de faire relaxer l'hydrogène atomique, dans le téflon (voir point 8.3.5). On pourrait penser que cela est un avantage et que les atomes d'hydrogène interagissent moins avec une surface qui contient moins de radicaux.

A plus haute température, et spécialement au-delà de 400°C sous vide, de nombreux radicaux se forment, il reste du carbone dans la masse, provenant des agents mouillants mal brûlés. Le FEP lui-même commence à se dégrader. On le remarque à la couleur brune qu'il prend à cette température (voir point 8.3.6). Cependant, cette dégradation n'est pas directement liée à une mauvaise qualité du revêtement pour l'utilisation dans le maser. Il faut tenir compte de tous les facteurs physiques et chimiques ainsi que du fait que les radicaux dans la masse de téflon n'interagissent pas avec l'hydrogène atomique qui n'atteint que la surface (voir point 8.3.5) même si ces radicaux pourront migrer jusqu'à la surface (voir

point 8.2.5). Les propriétés de la surface du polymère peuvent être très différentes des propriétés de la masse.

8.2.4 Adsorption de molécules de gaz sur la surface du film

8.2.4.1 Introduction

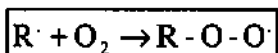
Durant le recuit, lors de la remise à l'air après le recuit, pendant la passivation ou après fonctionnement du maser H à l'occasion de la remise à l'air, des molécules de gaz peuvent s'adsorber sur la surface du téflon et changer sa composition chimique. Même s'il s'agit toujours de FEP, l'hydrogène est très sensible et « voit » en fait une autre surface, composée en partie de ces molécules adsorbées.

8.2.4.2 Remise à l'air du revêtement après utilisation dans un maser

La remise à l'air du maser se fait toujours en deux étapes: remise à la pression atmosphérique avec de l'azote sec et puis remise à l'air proprement dite. Cela permet une plus grande propreté de tous les composants sous vide du maser sur lesquels les molécules d'eau se fixeront moins facilement. Ainsi, le vide se fera plus facilement par après.

Nous avons remarqué que lorsqu'un revêtement est ainsi exposé à l'azote et puis à l'air après fonctionnement dans un maser, il s'améliore momentanément. Après la remise à l'azote le nouveau facteur de qualité est meilleur, il est généralement proche du facteur de qualité du ballon neuf (voir point 12.3).

Lors de la remise à l'air, il y a formation d'une monocouche d'azote en surface. Par analyse ESCA, nous n'avons pas trouvé d'oxygène adsorbé. D'autre part, on pourrait s'attendre, s'il y avait de l'oxygène en surface, à ce que l'hydrogène atomique relaxe sur cette molécule paramagnétique et il en résulterait donc une forte diminution du facteur de qualité. Il se pourrait aussi que l'oxygène réagisse avec les radicaux présents en surface mais cela ne changerait pas le nombre de radicaux (voir formule 8.1)



Formule 8.1

L'azote adsorbé réagit avec les sites présents en surface ou les cache pour l'hydrogène. On pense plutôt qu'il s'agit d'une adsorption et non pas d'une réaction chimique car le facteur de qualité redescend assez rapidement à la valeur qu'il avait avant de remettre le revêtement à l'air. Cette diminution rapide correspondrait alors à une désorption progressive de l'azote.

Il pourrait aussi y avoir adsorption d'eau en surface qui pourrait diminuer le taux de relaxation des atomes d'hydrogène sur le revêtement. La désorption de ces molécules gazeuses a une constante de temps de quelques semaines (voir chapitre 12).

8.2.5 Phénomènes de diffusion dans le film

Il peut également y avoir des phénomènes de diffusion dans le film. Les molécules de polymères partiellement dégradées, les impuretés du téflon ou plus souvent les radicaux peuvent remonter à la surface [MM93] par migration le long de la chaîne (réaction intramoléculaire) ou par passage d'une molécule à l'autre (réaction intermoléculaire). Comme le polymère est en partie amorphe et en partie cristallin, les chaînes et en particulier leurs extré-

mités peuvent aussi bouger et se retrouver en surface. Comme les extrémités des molécules ne rentrent pas toujours à nouveau dans la structure cristalline, on trouve une plus grande concentration de groupes terminaux en surface que dans la masse (voir point 7.2.1.2).

Sur le film, en plus des différents groupes terminaux et des impuretés qui s'y trouvaient déjà dès le départ, on peut trouver des molécules de gaz adsorbées ou des impuretés de la masse qui remontent progressivement à la surface. C'est ce phénomène que l'on observe indirectement quand on mesure la dégradation progressive du téflon sur plusieurs années. La constante de temps de ce phénomène de migration dans le film est très grande, de plusieurs mois si ce n'est des années. Nous en reparlerons au chapitre 12.

De plus, le polymère peut aussi se réorienter en surface pour diminuer la tension de surface selon le milieu avec lequel il est en contact. Ainsi, pour le polyéthylène traité à l'acide chromique [DSEW95], les groupes acides formés peuvent entrer ou sortir vers l'extérieur de la surface. Si les groupes migrent vers l'intérieur du polymère, sous certaines conditions, la tension de surface diminue.

8.2.6 Passivation au fluor

8.2.6.1 Introduction

La présence d'hydrocarbures oxydés ou d'autres fonctions chimiques à la surface du téflon augmente la mouillabilité de ce dernier [DR74]. On peut penser, comme nous l'avons déjà dit plus haut qu'elle augmente la réactivité de la surface vis-à-vis de l'hydrogène atomique. C'est pourquoi nous essayerons d'éliminer tous les groupes fonctionnels autres que les groupes perfluorés présents sur la surface. Pour cela, nous avons pensé à la fluoration.

Il est connu dans la littérature que le fluor gazeux réagit avec un très grand nombre de fonctions chimiques. Dans la fluoration de polymères, il y a substitution radicalaire des atomes ou fonctions chimiques de la surface par le fluor et formation de produits de réaction tels que le HF [KM94, LPKL94, Tan68]. Cette substitution se fait totalement ou partiellement. Les liaisons C-H, C-OH ou les doubles liaisons par exemple sont saturées en fluor. Le fluor est très réactionnel et la réaction se fera préférentiellement sur un carbone tertiaire.

8.2.6.2 Passivation au fluor dans la littérature

8.2.6.2.1 Introduction

Dans la littérature, on trouve plusieurs articles traitant de la fluoration de différents polymères. En général, il s'agit de polymères qui ne sont pas fluorés au départ. La fluoration, outre qu'elle sert à perfluorer les surfaces pour les rendre chimiquement inertes, est aussi largement utilisée pour la fabrication de membranes semi-perméables aux gaz. Elle a pour effet d'augmenter leur sélectivité.

On pourra par exemple perfluorer totalement du PE par exemple et obtenir la même mouillabilité que pour le PTFE [SH68]. Sous certaines conditions, il peut y avoir une diversification des fonctions chimiques en surface. Selon le polymère fluoré, on aura alors une augmentation ou une diminution de la polarité. Par l'analyse par angle de contact [AHB94], on notera par exemple, si la surface est plus polaire, une diminution de l'angle de contact avec l'eau et une augmentation de l'angle avec le CH_2I_2 qui est plutôt non-polaire.

[LPA+94]. Les fonctions de type CHF₂ font des liaisons hydrogène avec le liquide lors de la mesure de l'angle de contact [DSEW95].

La fluoration de polymères non-fluorés au départ est différente de la passivation au fluor de polymères fluorés, et ce, essentiellement en trois points :

- Lors de la fluoration, les fonctions chimiques du polymère peuvent être source de réactions parasites comme dans le cas de la fluoration par plasma du PET [XCW95]. L'oxygène présent dans le polymère est éjecté mais se combine à nouveau avec la surface et le fluor atomique en formant des fonctions fluorure d'acide.
- La fluoration de polymères non-fluorés a lieu, en général, dans des conditions beaucoup plus sévères de températures, pression et concentration en fluor dans le gaz (dans le cas du PE, par exemple, on utilise du fluor pur à 75°C durant 10 jours). En effet, il y a beaucoup plus de sites réactionnels. Il faut passiver l'entièreté de la surface et non pas uniquement les impuretés et défauts.
- Sur un polymère non-fluoré, on pourra obtenir un certain degré de fluoration lié aux conditions expérimentales. La substitution d'un atome d'hydrogène par un fluor entraîne un encombrement stérique sur la surface et les prochains atomes de fluor substitueront plus difficilement l'hydrogène encore présent [ACB81, KM94, LPKL94, AHB94, SIT72, ML70]. Selon [McCG94], on obtient un maximum de 10^{17} atomes de fluor par cm² en surface.

En plus de la fluoration, on peut avoir plusieurs effets collatéraux. Un de ces effets est l'explosion, emballement de la réaction qui peut se passer sur des polymères non-fluorés au départ. La fluoration est une réaction radicalaire [DSEW95, Ted, Tan68] qui peut amener plusieurs réactions parasites : dégradation du polymère par coupure de chaînes, pontages ; il peut aussi y avoir addition d'impuretés présentes dans le gaz. Nous détaillerons ces phénomènes ci-dessous.

8.2.6.2.2 Réaction très exothermique

Le fluor est très réactionnel et sa réaction avec des molécules organiques est très exothermique. En effet, la liaison C-F formée est beaucoup plus forte que la liaison F-F [AHB94]. Il faut faire attention à ce que la réaction ne s'emballe pas. Il y aurait alors une dégradation complète du polymère [OM69]. Pour cela, il faut limiter les conditions de passivation : concentration de fluor, température et pression.

8.2.6.2.3 Dégradation du polymère

Lors de la fluoration, il y a un effet de « etching » (gravure) qui peut entraîner une rugosité élevée du polymère [McCG94, ACB81, LPKL94]. Cela arrive surtout dans des conditions de fluoration énergique (concentration de fluor élevée ou pression, température élevées). On peut voir l'augmentation de rugosité par mesure d'angle de contact dynamique [LPA+94] ou par microscopie électronique.

8.2.6.2.4 Formation de pontages

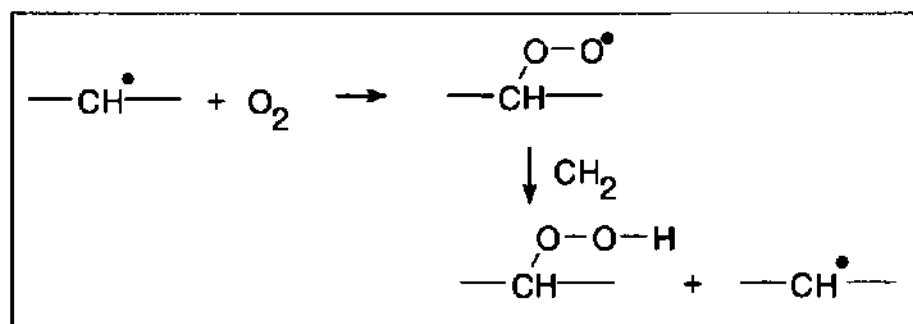
En général, il y a cependant formation de pontages (cross-linking) plutôt que dégradation dans le polymère passivé au fluor [KM94, AHB94, SH68, SGLP70]. On peut le constater par mesure du poids moléculaire moyen (lié à la viscosité) du polymère. Ces pontages peuvent avoir plusieurs effets sur la paroi :

- Formation d'un réseau dans le film [DSEW95, HCL94, SIT72] : La réaction radicalaire de fluoration peut couper les chaînes au niveau des liaisons C-C. Les chaînes se recombinent alors et forment tout un réseau dans lequel le polymère ne peut plus bouger. A ce moment-là, les impuretés ainsi que les bouts de chaînes restent figés définitivement comme ils se trouvaient au moment des pontages. Ils ne peuvent plus migrer en surface.
- Augmentation de l'énergie de surface : Avec les pontages, la structure physique de la surface peut changer. Les oligomères présents en surface disparaissent et le réseau devient plus serré en surface qu'auparavant. Cela entraîne une augmentation de l'énergie libre de surface. On peut mesurer ce changement d'énergie libre par l'angle de contact qui diminue. L'interaction de la surface du polymère avec les liquides est donc plus forte qu'avant [AHB94, SH68]. Il y a une augmentation d'adhésion.

La mesure par angle de contact tiendra cependant compte des variations d'énergie de surface provenant de changements de structure physique mais aussi de changements de structure chimique de la surface. Selon les cas, on pourra donc avoir une diminution ou une augmentation résultante de l'angle de contact après fluoration. L'énergie de surface des revêtements ainsi que le test de la goutte augmentent avec la fluoration en présence d'oxygène ou pour une faible fluoration d'hydrocarbures[AHB94]. Sous oxygène, il y a une réaction parasite (voir point 8.2.6.3.7) et dans l'autre cas, on diversifie les fonctions chimiques en surface.

Nous devons beaucoup tenir compte de l'énergie de surface. En effet, elle est liée à la réactivité avec l'hydrogène. On peut s'attendre à ce que à une énergie de surface élevée corresponde une réactivité élevée de la surface et donc un mauvais facteur de qualité.

8.2.6.2.5 Addition d'impuretés présentes dans le gaz



Formule 8.2

Dans la littérature, beaucoup de structures de surfaces de polymères après passivation sont décrites. Ces passivations ont lieu généralement à partir d'un mélange de fluor avec de l'azote, de l'oxygène, du dioxyde de carbone, etc. [KM94, AHB94, DSEW95, HCL94, SIT72, SdTCW94]. Dans le cas d'une passivation par un mélange de fluor avec un gaz inerte tel que l'hélium, on remarquera que, même en faibles quantités, les impuretés présentes dans le gaz peuvent avoir une grande importance dans la composition de la surface après passivation. L'oxygène surtout est dangereux car il est, du point de vue cinétique, beaucoup plus réactionnel que le fluor. En effet, il forme des radicaux de type C-O très stables (voir formule 8.2) Il y aura formation de nombreux groupes oxyfluorés -COF même si l'oxygène est présent à de très faibles concentrations. Ces groupes oxyfluorés, en présence d'air, se transforment en acide (voir chapitre 4). Il y a augmentation de l'énergie de

surface. Selon Dutoit [DSEW95], ces fluorures d'acides sont très stables jusqu'à une atmosphère de fluor pur. Selon Nakajima [NMKN94], il faudra aussi se méfier de la contamination par l'huile de pompe.

La fluoration en présence d'oxygène forme des groupes fonctionnels oxygénés par un processus radicalaire [AHB94] (voir Formule 8.2).

Il faudra donc veiller à ne pas avoir d'impuretés d'oxygène ou de fuites dans le système.

8.2.6.3 Expérience : passivation au fluor du FEP

8.2.6.3.1 Introduction

Dans le cas de polymères fluorés, les groupes terminaux ou les fonctions sur la chaîne réagissent avec le fluor et formeront ainsi des groupes CF_3 . On peut ainsi perfluorer le téflon, le rendant totalement inerte vis-à-vis de l'hydrogène gazeux.

Dans notre expérience, nous avons donc utilisé du fluor dans le but d'éliminer les impuretés (savons, etc.) ainsi que les groupes terminaux indésirables du revêtement en FEP du ballon de stockage.

8.2.6.3.2 Procédure du fabricant

Chez Dupont de Nemours [DupCom], le FEP est passivé en masse au fluor gazeux (10% dans de l'azote) à 200°C durant quelques heures. Ainsi tous les groupes terminaux sont transformés en CF_3 pour faire du FEP pur, référence pour l'étude des groupes terminaux en analyse IR (voir point 8.3.2).

8.2.6.3.3 Autres données de la littérature

Dans un article, nous avons trouvé que le Fluorokodek, polymère fluoré, peut aussi être passivé au fluor pour diminuer sa réactivité [BKC+76] (voir chapitre 4).

8.2.6.3.4 Conditions de l'expérience

D'une part, il a été très important de déterminer quelles sont les conditions optimales pour obtenir le meilleur rendement possible de la réaction en surface, c'est-à-dire l'élimination la plus efficace des groupes fonctionnels vis-à-vis de l'hydrogène atomique. Comme le HF a une température d'ébullition de 19.5°C, il ne devrait plus se trouver en surface après fluoration. Cela a été vérifié expérimentalement sur une balance thermique [SdTCW94].

D'autre part, il a aussi fallu tenir compte du fait que le film de FEP adhère très peu sur le quartz. Si les conditions de passivation sont trop sévères, le fluor traverse tout le film de FEP et réagit avec le quartz, provoquant le décollement du film de téflon. Si le film se détache du ballon, ce dernier est inutilisable dans le maser. Il faut lui refaire un revêtement. Par exemple, lors d'un essai de passivation à 180°C (essai N°28), le FEP s'est détaché spontanément du quartz.

Il faudra donc réaliser un compromis entre, d'une part, les meilleures conditions de fluoration portant à une passivation efficace de la surface et, d'autre part, des conditions pas trop sévères pour ne pas détacher le film de son support (température, concentration en fluor et temps de passivation limites).

8.2.6.3.5 Description de l'expérience

Sur la figure 8.1 se trouve le schéma du système de passivation au fluor. La procédure standard de fluoration consiste à faire passer un flux de fluor à 5% dans de l'hélium, à 76°C, sous 1 atmosphère et durant 30 minutes, dans le ballon de quartz téflonisé. Le ballon est préalablement rincé plusieurs fois à l'azote pour éliminer toute trace d'oxygène adsorbé. Après traitement, on rince de nouveau tout le système plusieurs fois à l'azote pour enlever le fluor et l'acide fluorhydrique restant qui pourraient réagir avec l'oxygène lors de la remise à l'air.

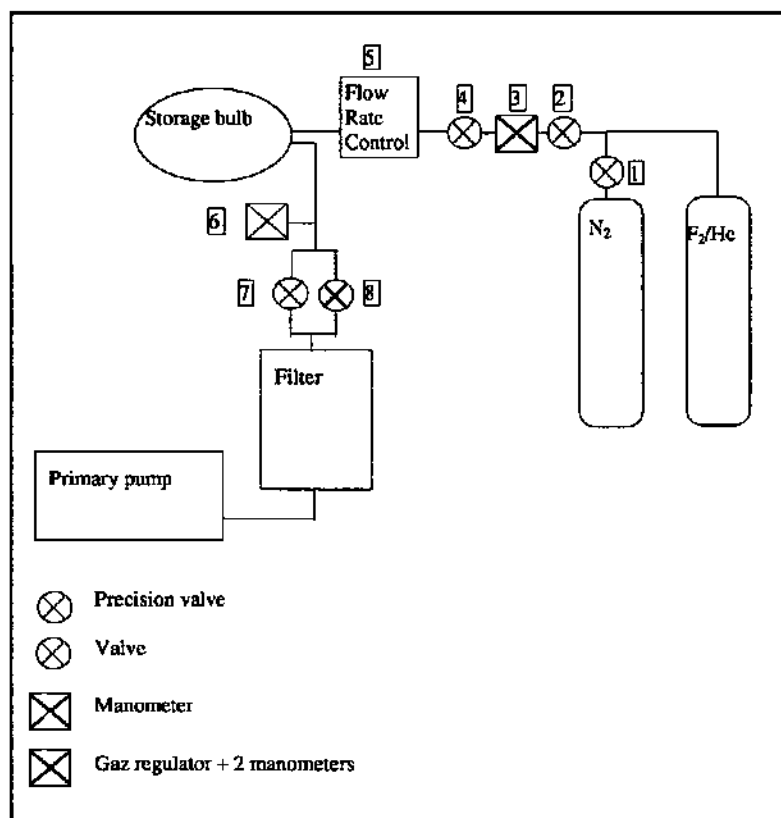


Figure 8.1 : Schéma du système de fluoration

Nous avons essayé de tenir compte de plusieurs facteurs: température, pression, concentration en fluor dans le gaz inerte (He), temps de passivation, flux, présence d'impuretés dans le gaz. Tous ces paramètres sont importants pour une bonne fluoration. Au point 8.3.2, nous décrivons l'effet de la température sur la réactivité des différents groupes terminaux. Plus la température de fluoration est élevée, plus la réaction est complète.

De plus, il faut éviter le plus possible les problèmes d'étanchéité, de laisser pénétrer d'autres gaz lors de la passivation. En effet, l'oxygène par exemple peut être très nocif et réagir avec la surface. L'étanchéité du système se fait entre le goulot du ballon de stockage et un joint en Viton. Comme la surface du revêtement de téflon est très rugueuse en bas du ballon, au niveau du col, l'étanchéité n'est pas très bonne. Pour éviter l'entrée d'air de l'extérieur, on applique une légère surpression d'un flux continu de fluor dans le ballon.

8.2.6.3.6 Résultats de l'expérience

Le résultat global est positif. Nous avons constaté une augmentation du facteur de qualité après fluoration. Nous l'étudierons plus en détail au chapitre 11.

8.2.6.3.7 Possibilité de réactions annexes

Par la fluoration, il n'y a pas seulement substitution de groupes fonctionnels par des CF_3 . Il peut aussi y avoir d'autres effets.

- Dégradation du revêtement : Vu les faibles conditions de fluoration, la dégradation du revêtement lors de la passivation est considérée comme négligeable par rapport à la dégradation qu'il pourrait y avoir par thermolyse lors du traitement thermique.
- Formation de pontages : Dans la littérature, nous avons repris la formation de pontages dans le polymère lors de la fluoration (voir point 8.2.6.2.4). Nous pouvons penser que ces effets de la fluoration ne s'appliquent pas directement à notre expérience ou n'ont pas d'influence sur la réactivité du revêtement de téflon car les conditions de fluoration sont trop modérées pour cela. Cependant, lorsque l'on soumet le FEP aux radiations, il peut y avoir formation de pontages (voir chapitre 9). Leurs effets pourront donc être intéressants pour mieux comprendre les radiations. Il faudra aussi tenir compte du fait que les radiations ont un effet sur toute l'épaisseur du film alors que la fluoration a seulement un effet en surface.

Lors du traitement d'un film de FEP 120 commercial au fluor à 5% dans l'hélium à 175°C durant deux heures, on remarque que la surface du film change d'aspect. Elle était complètement lisse avant traitement. Après traitement, on voit à l'œil nu la formation d'une faible rugosité, signe d'un changement de la structure du polymère. Cela correspond à un changement de la structure physique de la surface au niveau de la formation de pontages ou d'un effet de « etching ».

D'autre part, nous n'avons pas trouvé de changements visibles sur les films des ballons de stockage après fluoration dans les conditions normales de passivation (76°C, 30 minutes). Il n'empêche qu'il y a peut-être là aussi formation de pontages. Les pontages dans la masse pourraient être une source d'amélioration du facteur de qualité ou, en tout cas, ils pourraient empêcher le téflon de se dégrader au cours du temps vu que les groupes terminaux ne pourraient remonter à la surface. Les pontages en surface pourraient augmenter la capacité d'adhésion sur le film et donc dégrader la surface.

- Présence d'impuretés : En présence d'impuretés dans le gaz ou si de l'air pénètre dans le ballon lors de la fluoration, il peut y avoir formation de groupes fonctionnels sur la surface : groupes oxyfluorés se transformant en groupes acides lors de la remise à l'air. S'il n'y a pas de flux de fluor dans le ballon, il se peut aussi que les groupes fonctionnels ayant été substitués réagissent de nouveau avec la surface.

8.2.6.3.8 Analyse du revêtement : test de la goutte

Après fluoration, le ballon a perdu un peu de poids. La première analyse que nous faisons sur le revêtement est le test de la goutte. Cependant, il s'agit d'un test très peu sensible comme nous l'avons déjà fait remarquer au chapitre 7. La plupart du temps, il est seulement indicatif et n'est pas synonyme d'un bon facteur de qualité. Lors de nos essais de fluoration, nous avons parfois vu soit une amélioration du test de la goutte après fluoration, soit une dégradation (voir figure 8.2) qui n'étaient pas liées à une amélioration ou à une diminution du facteur de qualité du ballon. Le test de la goutte a lieu d'ailleurs après le traitement thermique de chaque couche et reste imprévisible.

La diminution de l'angle de contact pourrait être due à plusieurs phénomènes : fonctionnalisation de la surface à cause de la réaction de l'oxygène et du fluor combinés (impuretés

dans le gaz) ou augmentation de l'énergie de surface due à la présence de pontages et d'une structure serrée en surface du film. Elle peut aussi correspondre à l'erreur sur la mesure vu qu'il s'agit d'une analyse très peu précise.

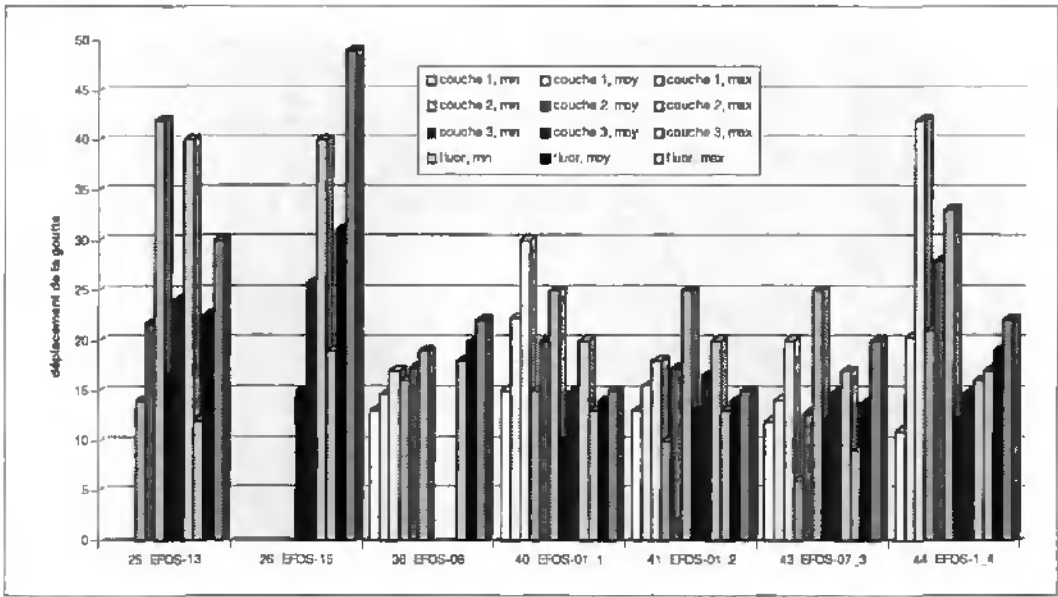


Figure 8.2 : Résultats du test de la goutte aux différentes étapes de la téflonisation

Lors d'un essai, nous avons traité une première fois le téflon au fluor sans faire passer de flux. Après cette passivation, les résultats du test de la goutte et le facteur de qualité étaient médiocres. Puis, nous avons refait une passivation avec un flux de fluor et une légère surpression pour éviter la présence d'impuretés provenant de l'air ambiant. Après cette passivation, le test de la goutte était excellent et le facteur de qualité bien meilleur qu'avant (voir chapitre 11, essais N°40 et 42).

8.2.6.4 Conclusions

Nous verrons au chapitre 11 que la passivation avec une légère surpression d'un flux de fluor améliore le revêtement de téflon dans le ballon de stockage du maser H.

8.2.7 Effet des radiations

Pour simuler l'effet des radiations dans l'espace, nous avons soumis le maser à 10 krad de radiation de protons. Au lieu de voir une dégradation du revêtement, nous avons constaté une amélioration. Nous n'avons pas pu caractériser, par des analyses, le revêtement soumis aux radiations. Nous avons cependant traité de cette expérience au chapitre 9.

8.2.8 Conclusion

On remarque une fois de plus que le revêtement de téflon du ballon de stockage du maser H est de composition complexe et très sensible à l'hydrogène atomique. Il est cependant intéressant de noter dès à présent que la passivation au fluor, les radiations ainsi que la remise à l'air contribuent à une amélioration du revêtement.

8.3 Les analyses chimiques du téflon

8.3.1 Introduction

Nous énumérerons ici les différentes méthodes d'analyses chimiques utilisées pour la caractérisation du téflon et leurs liens avec les différents traitements utilisés. Dans la littérature [DR74], les meilleures méthodes citées pour l'analyse de surfaces de polymères sont l'ESCA, le test de la goutte et la microscopie électronique. Cependant, en ce qui concerne le téflon, la meilleure analyse restera toujours la mesure du facteur de qualité lui-même dans le maser. En effet, le maser est un instrument très précis et il est perturbé par les moindres impuretés ou irrégularités du revêtement de téflon (voir chapitres 11 et 12).

8.3.1.1 Sensibilité des méthodes analytiques

Les chaînes de FEP sont longues. Elles sont composées de 10^4 groupes CF_2 et CF_3 . Les analyses chimiques que nous utiliserons et qui devraient mettre en évidence le type de groupes terminaux présents devront donc tenir compte du fait qu'un groupe sur 5'000 seulement est un groupe terminal. De plus, il peut y avoir plusieurs types de groupes terminaux. Il y a une plus grande densité de groupes terminaux en surface (un groupe tous les 140), les analyses de surface devront donc être sensibles à mieux que 1%. Dans la masse, la sensibilité de l'appareil devra être plus grande et capable de détecter un groupe sur 5000, donc 0.02%. Les analyses de surface sont cependant moins précises que les analyses dans la masse, ce qui complique les mesures. Plusieurs types d'analyses ne pourront donc pas être prises en considération. D'autre part, nous sommes surtout intéressés à la surface du téflon, lieu d'interaction avec l'hydrogène. C'est pourquoi, certains résultats ne seront pas significatifs pour nous car ils portent sur toute l'épaisseur du film de FEP.

Les analyses qui ont donné les meilleurs résultats sont les analyses infrarouge et ESCA (analyse XPS). Les analyses infrarouge mettront en évidence la présence de fonctions chimiques telles que les doubles liaisons ; l'analyse ESCA par contre mettra plutôt en évidence les fonctions comportant d'autres atomes comme la fonction acide contenant de l'oxygène.

8.3.1.2 Mise en œuvre des échantillons pour l'analyse

La mise en œuvre des échantillons dépend de l'analyse à effectuer. Elle entraîne très probablement une dégradation ou un changement de la surface du revêtement. En effet, par exemple, le seul fait de remettre un revêtement à l'air change la mesure du facteur de qualité. L'hydrogène est sensible aux molécules de gaz adsorbées sur le film de téflon.

Pour détacher le film de téflon du quartz, nous l'avons plongé dans un mélange d'acide fluorhydrique dilué et d'acide nitrique. Nous avons constaté lors des analyses ESCA que cela a changé la composition chimique de la surface et faussé les mesures. En effet, contrairement au PTFE, le FEP réagit faiblement avec le HF. Par la suite, nous avons pu détacher le téflon mécaniquement, sans changer sa composition chimique. Nous avons cependant pu retirer des informations intéressantes de cette analyse (voir point 8.3.4.3.4).

Pour l'analyse IR, nous devons utiliser un film de téflon de 200 μm d'épaisseur environ car le téflon absorbe très peu. Comme nous avons uniquement des échantillons de l'ordre de 10 μm d'épaisseur, il a fallu chauffer plusieurs couches de téflon superposées pour les souder en un film d'épaisseur donnée. Le téflon a donc pu se dégrader durant ce chauffage sous air. Malgré le pressage à chaud (la plaque est à 320°C au maximum) et à l'air des films de téflon pour l'infrarouge, nous verrons que nous n'avons pas détecté de groupes oxygé-

nés sur le téflon. Le film épais de téflon n'a pas pu être fabriqué directement par recuit d'une couche épaisse de téflon. En effet, au-delà d'une épaisseur critique de la couche, le recuit ne se fait plus de la même façon car les agents mouillants ne peuvent plus s'échapper du film (voir chapitre 6).

Ces sources d'erreurs doivent être prises en compte pour interpréter les résultats. D'autre part, elles nous ont parfois apporté d'autres renseignements concernant les propriétés du téflon.

8.3.2 Spectroscopie infrarouge par transmission

8.3.2.1 Présentation de la méthode

Sous l'effet du rayonnement infrarouge, les molécules peuvent vibrer. Chaque type de liaison vibre à une ou plusieurs fréquences bien déterminées caractéristiques de l'élongation ou de la torsion de la liaison. Le spectre d'absorption de lumière à ces différentes fréquences indique quels sont les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon.

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une méthode d'analyse très sensible. C'est certainement celle qui a donné les meilleurs résultats dans le cas de l'étude des groupes terminaux de notre revêtement. En effet, en utilisant cette méthode, on pourra soustraire les spectres les uns des autres et détecter ainsi des groupes terminaux présents en de très faibles quantités (environ 10 ppm.), concentrations auxquelles on peut s'attendre dans le cas du FEP [Koe75].

D'autre part, l'inconvénient de l'analyse infrarouge est qu'elle se fait sur toute l'épaisseur du film. Ce n'est pas une analyse de surface mais une analyse dans la masse. Cependant, si nous sommes intéressés par l'analyse de surface en vue de prévoir les réactions des atomes d'hydrogène, nous devons également connaître la composition de la masse, car les groupes terminaux et les impuretés peuvent migrer de l'intérieur vers l'extérieur du film comme nous l'avons vu au point 8.2.5. Pour connaître le comportement du film à long terme, il faut donc en étudier la composition globale.

Sur le spectre infrarouge du FEP (voir figure 8.3), les pics correspondent aux différentes liaisons C-F. On note le fingerprint de la molécule (squelette) de 650 à 1500 cm^{-1} et les groupes fonctionnels ensuite. Sur ce spectre, il est difficile de voir les pics caractéristiques des groupes terminaux (voir tableau 8.2) car ils sont présents à de très faibles concentrations. Il faudra donc trouver des astuces pour pouvoir détecter ces groupes.

8.3.2.2 Spectroscopie infrarouge de téflon dans la littérature

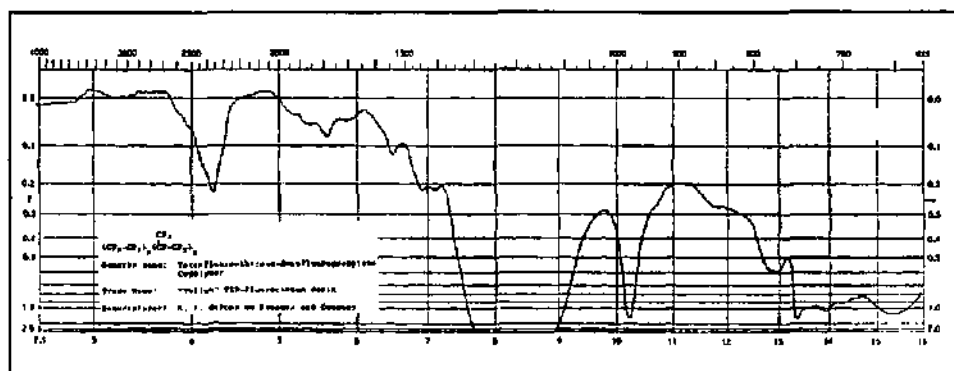


Figure 8.3 : Spectre IR du FEP 120 (par Dupont de Nemours)

R. Cavanaugh du laboratoire de recherche Dupont de Nemours à Genève nous a fourni la liste des groupes terminaux du FEP avec leur fréquence d'absorption en infrarouge (tableau 8.1).

Nom du groupe	Structure	Fréquence [cm^{-1}]
fluorure d'acide	-COF	1882
acide (monomère)	-COOH	1811
acide (dimère)	-COOH	1777
vinyle	-CF=CF ₂	1785
amide	CONH ₂	1767
hydrure	CF ₂ H	3009

Tableau 8.1 : Fréquences d'absorption des groupes terminaux du FEP selon Dupont [DupCom]

8.3.2.2.1 Groupes terminaux du PTFE

Plusieurs articles reprennent des études portant sur la détection de groupes terminaux du téflon. En général, il s'agit de téflon synthétisé par plasma ou par d'autres méthodes provoquant la formation de chaînes plutôt courtes et donc une proportion assez importante de groupes terminaux, plus facilement détectables en infrarouge. Il peut aussi être transformé.

Dans la littérature, nous avons trouvé uniquement des données d'analyses IR concernant le PTFE, le PTFE irradié et des films de polymères fluorés synthétisés par plasma à partir de C₂F₄. Les travaux sur le PTFE sont en effet beaucoup plus importants que ceux sur le FEP. Nous avons supposé que les pics caractéristiques des groupes terminaux du FEP sont les mêmes que pour le PTFE. Cela a été vérifié par les données du Dr Cavanaugh. Les fréquences d'absorption pour les différents groupes terminaux [Cav91, BS59, FC81, GH71, FHE84, Fri84] sont reportées dans le tableau 8.2. Après recuit, la concentration en groupes acides ou carbonyles est plus faible (comme nous l'avons expliqué au chapitre 6).

Fonction	Formule	Fréquence d'absorption [cm^{-1}]
fluorure d'acide	-COF	1882; 1870-1890; ~1880
acide (monomère)	-COOH	1811-1812
acide (dimère)	-COOH	1777-1779
carbonyle	-C=O	1850
groupe acide ou ester	-C=O	1725
OH de l'acide	- OH	3086; 3100; 3555; 3560; 3571
vinyle	-CF=CF ₂	1782; 1783; 1785; 1786; 1780-1790
amide	-CONH ₂	1767
hydrure	-CF ₂ H	3009

Tableau 8.2 : Groupes terminaux du téflon [FC81, BS59, FHE84, Fri84, GH71, Cav91, BLMcK63, Wei54]

La figure 8.4 représente le spectre infrarouge des groupes terminaux se trouvant sur le PTFE synthétisé en utilisant une grande quantité d'initiateur. Il s'agit donc de chaînes

courtes de polymère sur lesquelles se trouve une proportion élevée de groupes terminaux. Ce polymère est ensuite traité successivement avec de l'acide, puis neutralisé à l'hydroxyde de sodium. Il est alors chauffé à 300°C sous atmosphère inerte. L'auteur a comparé les fréquences des pics caractéristiques de l'analyse infrarouge après chaque traitement avec les fréquences de produits fluorés synthétisés qui comportent les mêmes groupes fonctionnels: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$ pour le groupe vinyle, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CO}_2\text{Na}$ pour le sel de sodium et $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ pour l'acide.

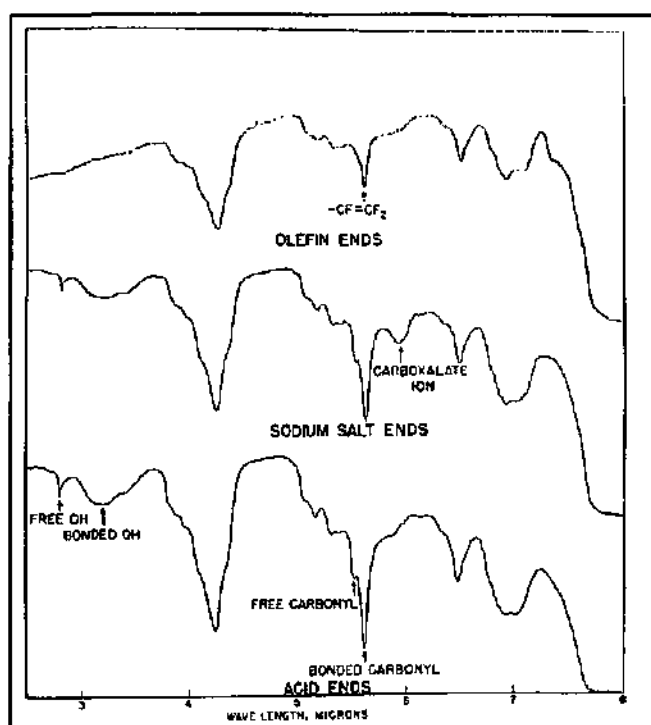


Figure 8.4 : Spectre infrarouge de polytétrafluoroéthylène avec différents groupes terminaux [BS59]

En recherchant les groupes terminaux, il a noté l'absence de sulfates. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 4, les sulfates provenant de la réaction d'initiation s'hydrolysent en acides carboxyliques. A 300°C sous atmosphère inerte, le polymère perd un CO_2 et est transformé en groupe insaturé. Les groupes terminaux acides ne sont pas tous neutralisés par l'hydroxyde de sodium. Certains restent coincés à l'intérieur du polymère.

Juste après la polymérisation, on ne trouve pas de groupes terminaux contenant de l'hydrogène. En effet, il n'y avait pas de molécules hydrogénées dans le milieu réactionnel.

Notons qu'il existe une fréquence caractéristique de la cristallinité du PTFE. Nous ne connaissons cependant pas la fréquence caractéristique correspondante pour le FEP. Nous ne pouvons donc pas la mesurer par infrarouge.

8.3.2.2.2 PTFE polymérisé par plasma

Lorsqu'un polymère est polymérisé par plasma, il y a simultanément un processus de synthèse du polymère et un processus de dégradation. Selon les conditions opérationnelles, la dégradation d'un polymère fluoré peut être plus importante que sa synthèse ou vice versa [IK82]. Le PTFE peut être polymérisé par plasma à partir de tétrafluoroéthylène. Durant la réaction de polymérisation, le monomère se scinde. Un taux de pontages élevé, des impu-

retés et des radicaux libres peuvent être présents dans le revêtement. Les chaînes du polymère ainsi formées sont moins longues et moins pures. On trouve un plus grand pourcentage de groupes terminaux non fluorés. Dans le FEP synthétisé par plasma sous air, on détectera moins de radicaux en ESR car ils ont été oxydés, tout comme dans le cas du polyéthylène où il y a réaction du gaz avec l'air résiduel du réacteur [IK82, HK78]. Il peut aussi y avoir oxydation lors de l'exposition du film à l'air après traitement. Sur le film provenant du plasma, on a ainsi constaté la présence de plusieurs pour cent de groupes carbonyles. En conclusion, les chaînes de polymères polymérisées par plasma contiennent plus de groupes étrangers que les polymères obtenus par des voies traditionnelles. Sur le spectre infrarouge, on voit très bien les pics correspondant aux différents groupes terminaux (voir figure 8.5). De plus, selon Giegengack [GH71], à l'infrarouge, on constate la présence de larges bandes caractéristiques d'un polymère amorphe.

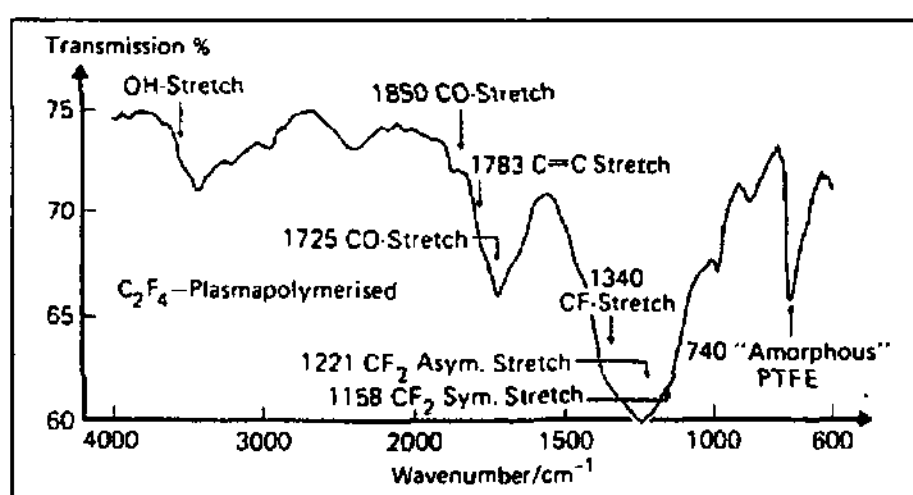


Figure 8.5 : Spectre infrarouge du PTFE polymérisé par plasma [HK78]

Pour un groupe fonctionnel donné, la surface du pic est directement proportionnelle à sa concentration. De plus, l'absorption atomique du carbonyle est 4 à 5 fois plus élevée que l'absorption des carbones fluorés [HK78], ce qui facilite son observation.

8.3.2.3 Méthode expérimentale d'analyse

8.3.2.3.1 Introduction

Pour l'analyse infrarouge, nous avons utilisé plusieurs types d'échantillons: pastilles de KBr, films minces et épais. Nous nous sommes cependant trouvés face à des difficultés expérimentales. En effet, nous avons remarqué que le FEP absorbe très peu. Il faut une épaisseur assez importante de téflon pour faire l'analyse.

8.3.2.3.2 Le téflon dans des pastilles de KBr

Nous avons tout d'abord fait des spectres infrarouge à partir de pastilles de KBr. Les résultats ont été très mauvais, il n'y avait pas assez de sensibilité et on ne voyait donc pas les pics correspondant aux groupes terminaux du FEP. Par contre, on voyait les pics de l'eau se trouvant dans le KBr. En fait, le téflon n'est pas assez concentré dans la pastille.

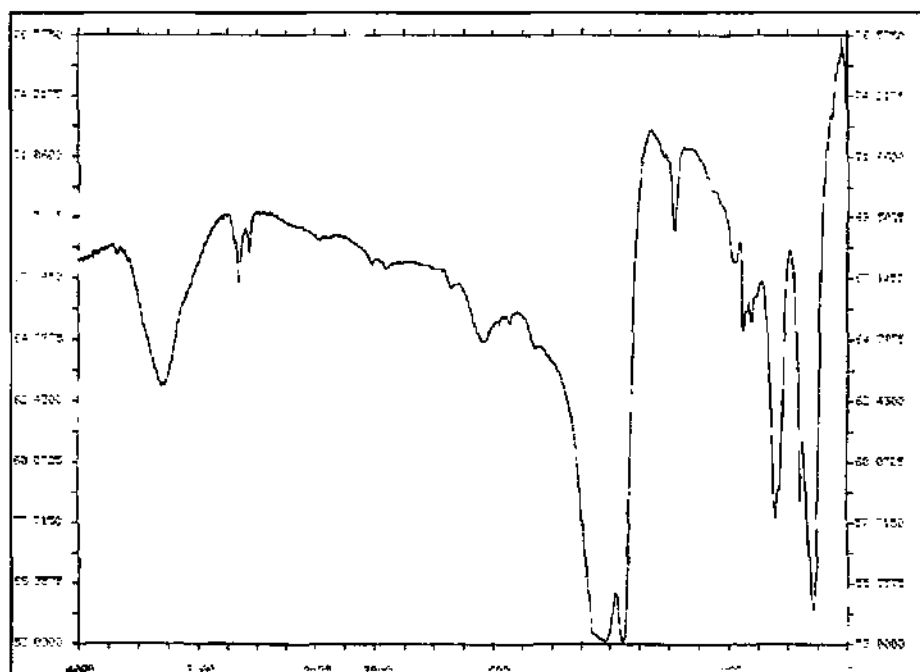


Figure 8.6 : Spectre du FEP120 dans une pastille de KBr

8.3.2.3.3 Franges d'interférence sur les films minces

Nous avons utilisé des films minces de FEP commercial pour faire des essais. Le FEP n'est pas assez absorbant. Aux fréquences plus élevées, on ne voit que des franges d'interférences, caractéristiques d'une trop faible concentration de produit (voir figure 8.7).

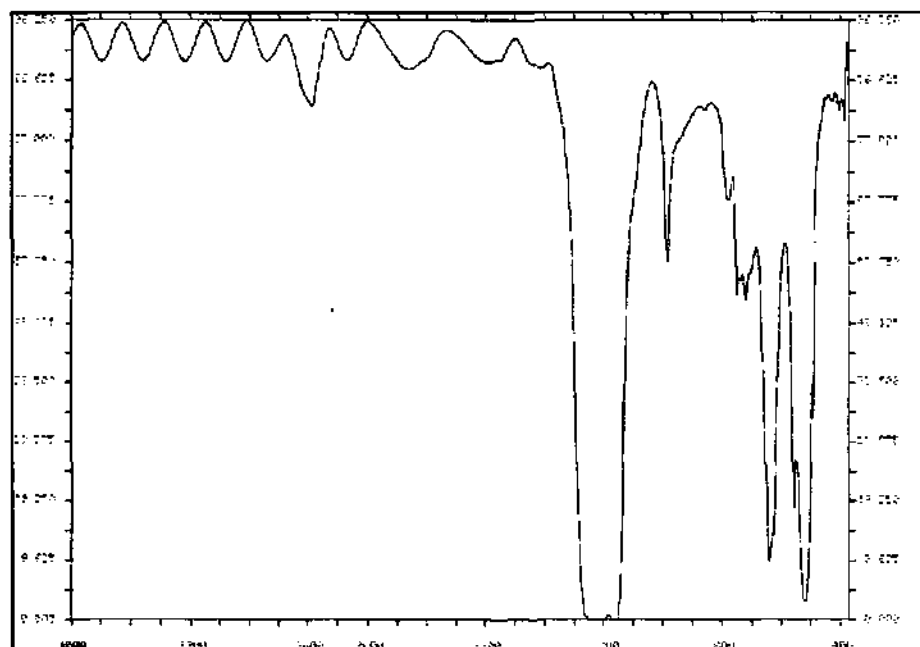


Figure 8.7 : Spectre du film commercial (film de 12.5 μ m d'épaisseur)

Les franges d'interférence nous permettent aussi de mesurer l'épaisseur du téflon (voir formule 8.3) où n est l'indice de réfraction. On suppose qu'il est de l'ordre de 1.5 dans le cas des films de FEP. Sur ce spectre, nous avons 4 franges d'interférences entre 2830 et

3930 cm^{-1} . L'épaisseur vaut donc $1.2 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$, c'est-à-dire $12\text{ }\mu\text{m}$. La mesure est correcte puisque nous avons un film de $12.5\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

$$\text{épaisseur} = \frac{\text{nombre de franges}}{2n(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)}$$

Formule 8.3

Nous pourrions aussi avoir des franges d'interférences lors de la soustraction de films (voir point 8.3.2.3.5). Nous avons également remarqué qu'il n'est pas indiqué d'additionner les spectres de films minces montrant des franges d'interférences. En effet, au lieu de voir que les groupes terminaux ressortent du bruit de fond, on observe que les franges s'additionnent.

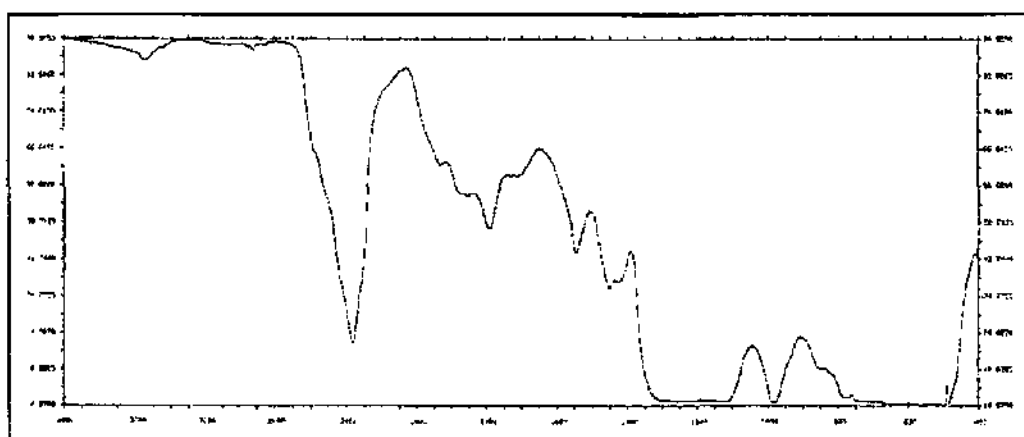


Figure 8.8 : Spectre du film épais de FEP 120 (spectre 34)

8.3.2.3.4 Spectres de films épais ($250\text{ }\mu\text{m}$)

Comme le téflon absorbe très peu, il est donc nécessaire d'utiliser des films assez épais, de l'ordre de $250\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Il y aura alors saturation des pics dans le « fingerprint » mais on ne s'en occupe pas vu que nous sommes plutôt intéressés par les groupes terminaux (voir figure 8.8). Comme le film doit être assez épais, on le plie sur plusieurs épaisseurs et on le presse en chauffant légèrement. Il y a plusieurs risques d'erreurs liés à cette méthode. En effet, on ne connaît pas la température exacte à laquelle on chauffe le film (environ 200°C), il est chauffé à l'air libre, il peut brûler partiellement et sa composition peut donc changer fortement. D'autre part, nous ne pouvons pas utiliser des couches épaisses de dispersion car la dégradation des agents mouillants est plus efficace dans un film mince. Dans un film épais, l'agent mouillant s'échappera plus lentement et plus difficilement (voir point 6.2.4.4).

8.3.2.3.5 Soustraction et addition de spectres

Il n'est pas facile de distinguer les groupes terminaux du bruit de fond. Par transformée de Fourier, nous avons la possibilité d'additionner des spectres ou de les soustraire [Koe75]. La soustraction permet de mettre en évidence des changements au niveau de la composition mais aussi de l'état physique. Par exemple, en soustrayant un film de téflon perfluoré (avec uniquement des CF_3 en bouts de chaînes) d'un échantillon, on peut mettre en évi-

dence les groupes terminaux de l'échantillon. Le spectre final peut cependant être faussé par une différence de structure physique entre les deux spectres.

Nous avons essayé deux méthodes : soit faire deux spectres de deux films différents mais de même épaisseur autant que possible et les soustraire l'un à l'autre par la suite. On peut pondérer les films l'un par rapport à l'autre pour mettre en évidence les pics caractéristiques des groupes terminaux (voir figure 8.9). On peut aussi soustraire directement les spectres l'un de l'autre en les mettant tous les deux dans l'appareil. Le spectre différence obtenu correspond alors à de très faibles quantités d'échantillon et il y a beaucoup de franges d'interférence. Il est impossible de voir les pics correspondant aux groupes terminaux. De plus, on ne peut pas pondérer un échantillon par rapport à l'autre. Nous n'avons donc pas utilisé cette méthode.

8.3.2.4 Analyses effectuées sur les films de téflon FEP 120

Les analyses ont été faites avec le spectromètre infrarouge par transformée de Fourier Perkin-Elmer 1710 X de l'institut de chimie de l'Université de Neuchâtel. Nous avons utilisé des films épais de FEP (environ 300µm). La technique habituelle consiste à faire le spectre d'un échantillon et à en soustraire un autre qui diffère par les groupes terminaux. On fait également une pondération de ces spectres l'un par rapport à l'autre. Cela permet ainsi de mettre les groupes terminaux en évidence (voir point 8.3.2.3.5).

8.3.2.4.1 Détection des groupes terminaux

Pour mettre en évidence les groupes terminaux présents dans le film de téflon FEP, nous avons soustrait des échantillons un film de FEP120 perfluoré, reçu de Dupont de Nemours. Sur ce polymère, il n'y a pas d'autres groupes terminaux que des CF_3 (voir point 8.2.6.3.2).

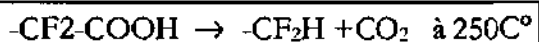
Type d'échantillon		Fréquences d'absorption et taux en IR					
Facteur de pondération	épaisseur (mm)	-CONH2	-COOH dimère	-CF=CF2	-COOH monomère	-COF	-CF2H
46 : FEP 120 film commercial - FEP perfluoré							
1.15	310/330	0.2%	--	2.69%	--	--	0.6%
55 : FEP 120 film commercial - FEP perfluoré (comme N°46)							
0.3	350/330	--	--	0.55%	--	--	0.26%
43 : 120 traité à 405°C sous vide - FEP perfluoré							
1	320/330	--	--	0.05%	--	0.26%	0.5%
42 : FEP 120 sec. traité 34h à 300°C sous air - FEP perfluoré							
0.46	170/330	--	--	0.7%	--	--	0.45%
45 : FEP120 traité 24h à 300°C sous air - FEP perfluoré							
0.75	280/330	0.14%	--	1.4%	--	0.17%	0.53%
41 : FEP 120 sec sans triton. traité 34h à 300°C sous air - FEP perfluoré							
0.73	270/330	--	--	0.7%	0.02%	0.2%	0.3%
44 : FEP 120 sans triton. traité 24h à 300°C sous air - FEP perfluoré							
0.77	330/330	0.2%	--	1.1%	0.04%	0.3%	0.3%

Tableau 8.3 : Groupes terminaux détectés dans les échantillons de FEP120

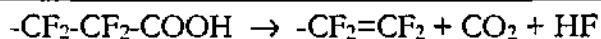
Dans un premier temps, nous avons analysé quelques échantillons de téflon FEP commercial ou fabriqué à l'Observatoire avec plusieurs traitements thermiques différents. Dans le FEP, nous avons pu détecter un certain nombre de groupes terminaux et en déterminer une quantité relative selon les traitements thermiques et chimiques appliqués (voir tableau 8.3). Par facilité, nous avons aussi indiqué le numéro de l'analyse effectuée. Sur le téflon

AF, nous n'avons pas pu mettre en évidence les groupes terminaux. Peut-être n'ont-ils pas les mêmes fréquences caractéristiques que sur le FEP.

Cette étude est semi-quantitative. Les pourcentages indiqués dans le tableau correspondent à la différence de niveau d'absorption du pic par rapport au niveau de bruit. On ne s'occupe donc pas de la surface du pic ni de l'absorbance des différentes fonctions chimiques. Pour un film, un taux d'absorption élevé ne correspondra pas nécessairement à un taux d'impuretés élevé dans le film. Si la structure physique des deux films, l'échantillon et le film perfluoré, est la même, les groupes terminaux ressortent plus facilement du bruit de fond. C'est le cas par exemple du FEP commercial. Il est certainement plus ressemblant physiquement au FEP perfluoré que les films fabriqués à l'Observatoire.



Formule 8.4



Formule 8.5

De plus, nous pouvons dire que les revêtements chauffés sous air ne présentent en général pas de groupes terminaux acides. Il y a probablement eu pyrolyse selon la formule 8.4 et la formule 8.5. Ces réactions ont lieu en dessous de 300°C , température inférieure à la température de recuit, ce qui explique que nous ne détectons pas d'acide dans nos échantillons.

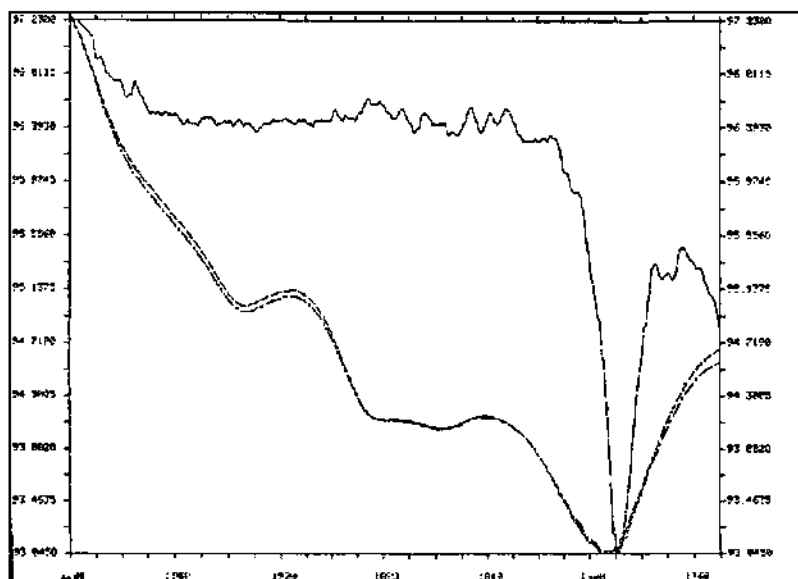


Figure 8.9 : Spectre infrarouge du FEP 120 commercial - groupe vinyle (spectre N°46)

Toujours selon cette analyse, le Triton n'est pas détectable dans le film chauffé à 300°C sous air. En effet, on ne voit pas de différence entre un film avec ou sans Triton au départ. On pourra en déduire que le Triton est détruit à plus basse température et qu'il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des dispersions sans Triton pour nos revêtements (voir point 6.2.2.4.1). D'autre part, alors que l'absorbance des groupes acides est plus grande [HK78],

nous avons surtout pu détecter des doubles liaisons en bouts de chaînes ($-\text{CF}=\text{CF}_2$) ainsi que des groupes hydrures ($-\text{CF}_2\text{H}$) formés suite au traitement thermique (voir chapitre 4).

Si on compare l'absorption due au groupe vinyle pour les différents films, on peut les classer selon l'absorbance du groupe terminal (voir tableau 8.4). Parmi les films fabriqués à l'Observatoire, on remarque une plus grande proportion de groupes vinyles sur les films traités sous air à plus basse température.

Traitement du téflon	absorbance relative [%]
FEP 120: film commercial	2.69
FEP 120: film commercial (autre échantillon)	0.55
FEP 120 traité à 405°C sous vide	0.05
FEP 120 sec, traité 34h à 300°C sous air	0.7
FEP120 traité 24h à 300°C sous air	1.4
FEP 120 sec sans triton, traité 34h à 300°C sous air	0.7
FEP 120 sans triton, traité 24h à 300°C sous air	1.1

Tableau 8.4 : Absorbances relatives du groupe vinyle

8.3.2.4.2 Effet de la fluoration du film

Type d'échantillon		Fréquences d'absorption et taux en IR					
Facteur de pondération	épaisseur [mm]	$-\text{CONH}_2$	$-\text{COOH}$ dimère	$-\text{CF}=\text{CF}_2$	$-\text{COOH}$ monomère	$-\text{COF}$	$-\text{CF}_2\text{H}$
51: FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (1h30, TN)							
0.43	350/430	--	--	--	--	--	0.05%
53: FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (1h30, TN) (comme N°51)							
0.79	270/210	--	--	--	--	--	0.19%
52: FEP recuit sous air et vide - idem traité au fluor (1h30, TN)							
0.43	160/240	--	--	--	--	--	0.06%
54 : FEP recuit sous air et vide - idem traité au fluor (1h30, TN) (comme N°52)							
0.55	110/240	--	--	--	--	--	--
49 :FEP120 traité 24h à 300°C sous air - idem traité au fluor (1h30, TN)							
1.02	280/280	--	--	0.6%	--	--	--
56: FEP commercial traité au fluor (1h30, TN) - FEP perfluoré							
0.69	430/330	--	--	1.14%	--	--	0.04%
57: FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (50', 100°C)							
0.31	350/350	--	--	--	--	--	0.23%
58: FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (50', 100°C) (comme N°57)							
1.24	390/350	--	--	0.75%	--	--	0.58%
59 : soustraction de deux spectres d'un même film (FEP comm. passivé au fluor)							
		--	--	--	--	--	--
60 : FEP commercial passivé (1h30, TN) - FEP commercial passivé (1h, 100°C)							
0.73	430/350	--	--	0.18%	--	--	0.28%

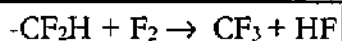
Tableau 8.5 : Analyse infrarouge de FEP passivé au fluor

Dans un deuxième temps, nous avons mesuré l'effet de la passivation au fluor sur les films de FEP. Nous avons comparé des films les uns avec les autres en les soustrayant : film non passivé au fluor, film de Dupont de Nemours entièrement passivé au fluor (voir point

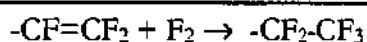
8.2.6.3.2), film passivé avec du fluor à 5% à différentes températures. Comme les groupes terminaux ressortent mieux sur le FEP commercial, nous utiliserons de préférence ce téflon pour les tests de fluoration, considérant que nous pourrions appliquer les résultats au FEP des ballons de stockage du maser H.

Nous avons détecté la transformation des groupes hydrures et vinyles. Cela nous a montré la réactivité du fluor vis-à-vis du téflon (voir tableau 8.6). Sur le tableau, T.N. correspond à la température ambiante.

Les essais N°51 à N°54 nous montrent l'effet de la passivation au fluor à température ambiante. On voit la disparition du groupe hydrure selon la formule 8.6. L'analyse N°49 quand à elle nous montre la disparition du groupe vinyle (voir formule 8.7).



Formule 8.6



Formule 8.7

Données de l'expérience	vinyle [°u]	hydrure [°u]
51 : FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (1h30, T.N)	--	0,05
53 : FEP comm. - FEP comm. traité au fluor (1h30, T.N) (comme N°51)	--	0,19
52 : FEP recuit sous air et vide - idem traité au fluor (1h30, T.N)	--	0,06
54 : FEP recuit sous air et vide - idem traité au fluor (1h30, T.N) (comme N°52)	--	--
49 : FEP120 traité 24h à 300°C sous air - idem traité au fluor (1h30, T.N)	0,6	--
56 : FEP commercial traité au fluor (1h30, T.N) - FEP perfluoré	1,14	0,04
57 : FEP commercial - FEP commercial traité au fluor (50', 100°C)	--	0,23
58 : FEP comm. - FEP comm. traité au fluor (50', 100°C) (comme N°57)	0,75	0,58
59 : soustraction de deux spectres d'un même film (FEP comm. passivé)	--	--
60 : FEP comm. passivé (1h30, T.N) - FEP comm. passivé (1h, 100°C)	0,18	0,28

Tableau 8.6 : Absorbances des groupes vinyle et hydrure

D'autre part, d'après l'analyse N° 56, nous pouvons constater que cette disparition des groupes vinyles et hydrures est seulement partielle et sans doute plus importante dans le cas de l'hydrure.

A 100°C, la passivation est plus efficace, on remarque une perte plus importante d'hydrure et de vinyle (voir analyse N°60).

Mise en évidence du groupe vinyle (vers 1785 cm⁻¹) : Sur la figure 8.10 à la figure 8.13, le pic du groupe vinyle est bien visible. Il faut remarquer cependant qu'il n'est pas souvent facile d'interpréter les spectres obtenus. Comme nous l'avons déjà mentionné, les quantités de groupes terminaux sont très faibles. Parfois, le pic forme des franges d'interférences comme dans le cas du groupe vinyle sur la figure 8.11. Cela correspond peut-être à de très faibles proportions de ce groupe. Il peut aussi être caché dans un pic plus important (voir figure 8.13). Les groupes hydrures à 3009 cm⁻¹ se détachent mieux (figure 8.14, figure 8.15, figure 8.16)

La figure 8.12 est cependant nettement différente. Il s'agit de la soustraction de deux spectres du même échantillon. Nous remarquons alors que, sur les autres analyses, les pics correspondant aux groupes terminaux sont bien réels, il ne s'agit pas d'artefacts.

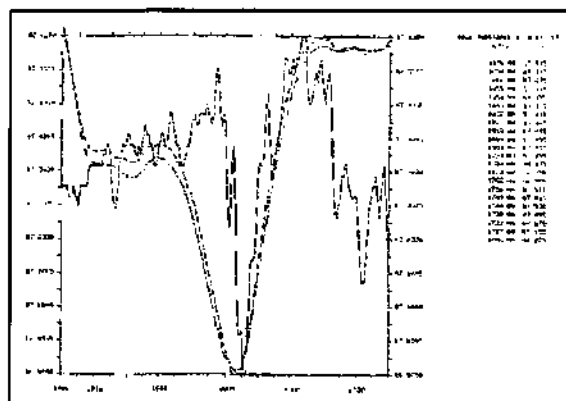


Figure 8.10 : Spectre
N°55, groupe vinyle

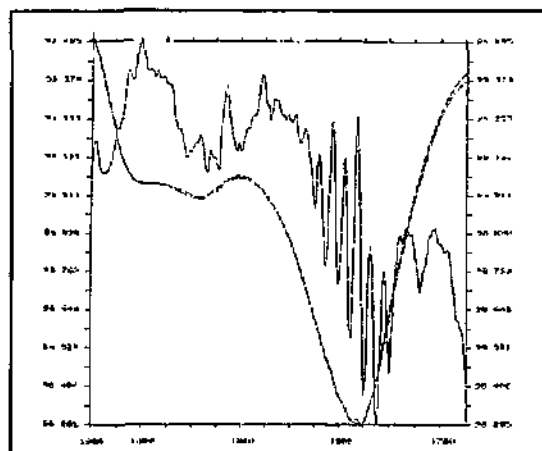


Figure 8.11: Spectre
N°58, groupe vinyle

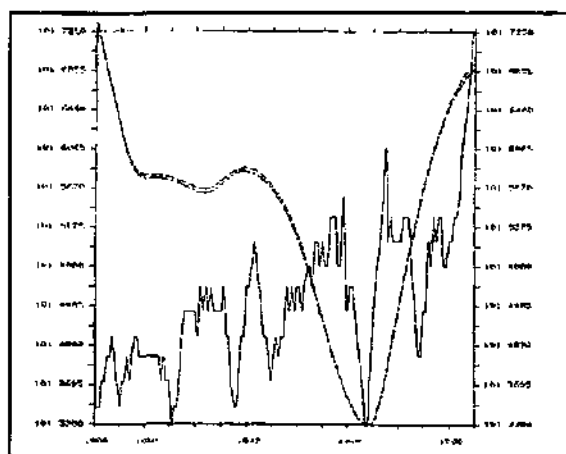


Figure 8.12 : Spectre
N° 59, groupe vinyle

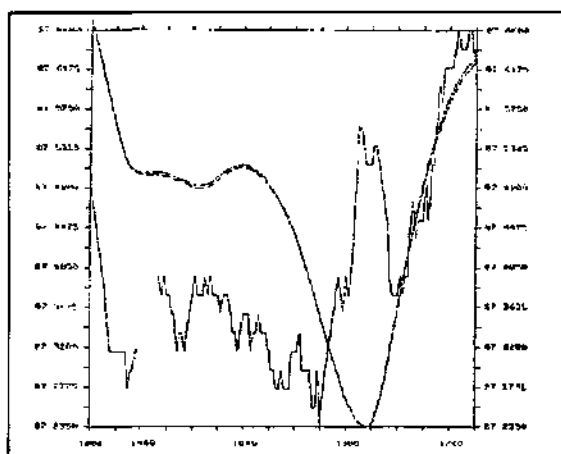


Figure 8.13 : Spectre
N°60, groupe vinyle

8.3.2.4.3 Conclusions

Bien qu'étant à la limite de détection en analyse infrarouge à cause des faibles concentrations des groupes recherchés, nous avons pu détecter les groupes terminaux vinyles et hydrures sur les films de téflon. Vu la longueur des chaînes de polymère, ils sont présents en de très faibles quantités. Les groupes oxygénés ne sont pas visibles, même lors du traitement sous air. Les proportions de groupes terminaux varient d'un revêtement à l'autre.

Parmi les revêtements fabriqués à l'Observatoire, on remarque une plus grande proportion de groupes vinyles sur ceux traités à 300°C sous air que sur ceux traité à 405°C sous vide.

Même s'il est difficile de comparer les résultats des analyses entre eux, nous pouvons cependant dire que la passivation au fluor a un effet indéniable. Elle transforme les groupes terminaux en CF_3 et est plus ou moins importante selon la température.

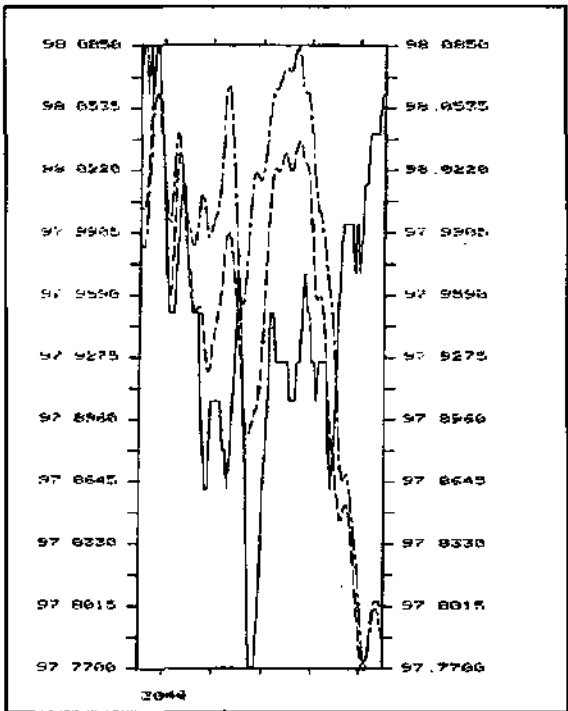


Figure 8.14 : Spectre
N°53, groupe hydrure

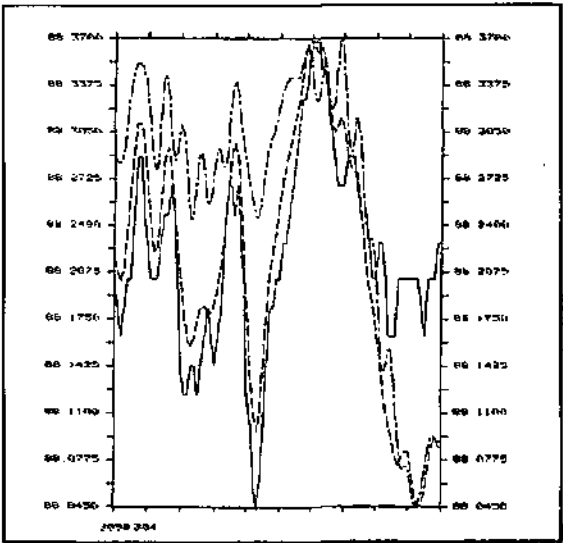


Figure 8.15 : Spectre
N°55, groupe hydrure

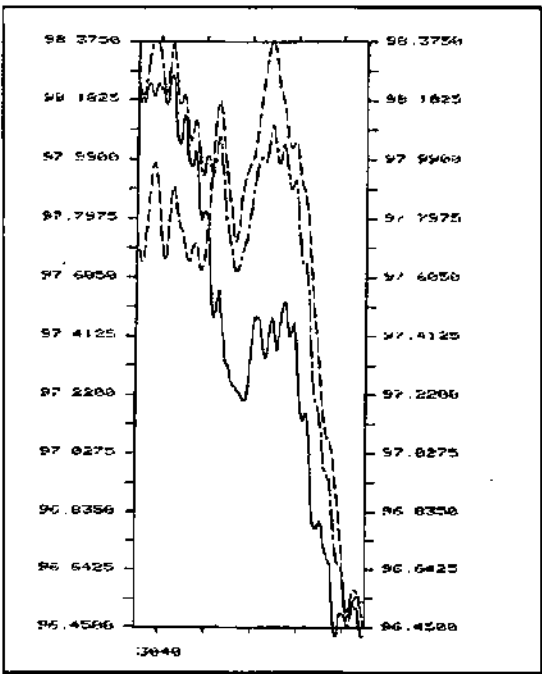


Figure 8.16 : Spectre N° 58, groupe hydrure

8.3.3 Spectroscopie infrarouge de surface

L'analyse infrarouge de surface est utilisée pour caractériser chimiquement la surface de matériaux sur une épaisseur de 100 nm environ.

S'il est nécessaire d'avoir un minimum de groupes terminaux sur l'échantillon en analyse infrarouge par transmission, minimum atteint uniquement pour les groupes terminaux vi-

nyl et hydrure, la limite de détection est plus élevée dans le cas de spectroscopie infrarouge de surface car les pics sont plus larges. Même si les groupes terminaux sont plus concentrés en surface, cela ne suffit cependant pas pour permettre leur détection par cette méthode. De plus, cette analyse est techniquement difficile car la surface de téflon n'est pas plane. Nous avons donc renoncé à l'utiliser même si elle nous aurait donné des renseignements directs concernant la composition de la surface du film.

8.3.4 Spectroscopie électronique (ESCA)

8.3.4.1 Définition

La spectroscopie électronique ou analyse ESCA est la mesure de l'énergie des électrons émis par une surface soumise à un faisceau de rayons X [LPA+94]. C'est donc une analyse de surface. Elle met en évidence la présence de tous les éléments chimiques en surface à partir de l'hélium. La source est un rayonnement X, du magnésium ou de l'aluminium en général, qui frappe la surface de l'échantillon. L'énergie de radiation du Mg vaut 1253.7 eV et de l'Al: 1486.6 eV [SBGS95]. L'énergie du rayonnement émis dépend du type d'atomes rencontrés et comment ils sont liés. A partir de l'énergie du rayonnement émis, on détermine l'énergie de liaison des électrons des atomes à la surface. On a donc un spectre reprenant les énergies du rayonnement émis. Comme pour l'analyse infrarouge, il est aussi possible de faire des soustractions de spectres avec cette méthode [Fre94] de façon à mettre en évidence les impuretés ou groupes terminaux présents en surface. Sur le spectre, il peut aussi y avoir des pics Auger correspondant à une désexcitation Auger: un électron passe sur une couche inférieure et un électron des couches supérieures est émis. Les pics Auger sont très intenses, ce qui permet de mesurer le déplacement chimique avec précision.

L'analyse se fait sur une profondeur de 1 à 5 nm et sur une surface de 1 cm². Elle pourrait être quantitative si on comparait plusieurs échantillons de composition chimique similaire entre eux.

Cette méthode nous permettra surtout de mettre en évidence la présence d'autres atomes sur la surface, comme l'oxygène par exemple. On pourra alors déduire que l'on a des groupes acides en surface.

8.3.4.2 Recherche bibliographique

Ce type d'analyse a été utilisé pour mesurer l'effet de passivation sur la surface de revêtement comme dans le cas de l'halogénéation du diamant synthétique, par exemple, où on peut mesurer la quantité de carbone fluoré en faisant la soustraction de spectre avec et sans fluor [Fre94]. Nos conditions sont cependant un peu différentes vu qu'il s'agit de la fluoration des groupes terminaux uniquement.

Analyse du PFA[YOSY95]: le spectre est très différent lorsque le polymère est plongé au préalable dans l'eau. Selon l'auteur, cela serait dû à des migrations de groupes fonctionnels et d'impuretés dans le polymère. Sur le PFA, on voit vraiment une augmentation du pic C-O (C_{1s}), O_{1s} et diminution de F_{1s}.

Clark [CF75] fait l'analyse ESCA de nombreux polymères fluorés: il détermine ainsi les énergies correspondant à différentes fonctions chimiques de ces polymères (voir tableau 8.7 et tableau 8.8). Le polymère fluoré peut être contaminé par des hydrocarbures (pic à 285 eV). Lors de la fluoration du polyéthylène, il peut y avoir des impuretés d'eau dans le système. L'eau est adsorbée sur le polymère. On voit le pic de l'eau qui se présente comme

un élargissement du pic C-O vers les plus hautes énergies de liaison. Concernant la mise en œuvre des films, les films pressés sont préférables pour éviter la contamination. L'ESCA est plus sensible que l'infrarouge de surface pour détecter la présence d'oxygène. Dans le pic du carbone, on voit plusieurs pics correspondant au CF, CF₂, CF₃ [CF75, IK82].

Groupe	Energie de liaison [eV]
(CH ₂) _n	285
C=O du PE	288
O=C	533
H ₂ O	535

Tableau 8.7 : Energies de liaison des groupes du polyéthylène

Groupe	Energie de liaison [eV]
(CH ₂) _n	285
C-O	287
C ₆ F ₆	289
(CF ₂ -CH ₂) _n	291
CF ₃	293.7 (selon [CF75])
CF ₂	291.8 (selon [CF75])
CF	289.8 (selon [CF75])
CF	686eV

Tableau 8.8 : Energie de liaison des différents groupes du téflon

Beaucoup de mesures ESCA ont été faites sur le PTFE [CLN73]. Il présente deux pics caractéristiques: C(1s) à 291.5 eV et F(1s) à 689.0 eV. A cause de la perte de compensation de charges, la position des pics est déplacée vers les énergies plus élevées. On soustrait les pics satellites [SBG595]. Sous l'effet des rayons X, le PTFE se décompose, la concentration en atomes de fluor en surface diminue [SBG595]. La pression augmente de 10⁹ à 10⁻⁷ mBar. Dans le spectre ESCA du PTFE, on voit le C_{1s} du CF₂ (liaison C-F) et du graphite (liaison C-H). On ne parle pas de carbone oxydé. Il y a une augmentation du rapport des pics F_{1s}/C_{1s} du C-F. Cela veut dire que les fluors restent mais que les carbones liés au fluor diminuent. Il y a dégradation du polymère par coupure des chaînes. Avec le temps, quand le polymère est soumis aux rayons X, les pics sont déplacés vers des énergies moins élevées et on voit grandir un deuxième pic caractéristique d'un (CF-C)_n à 288eV. Le traitement à l'argon du film de polymère fluoré peut aussi provoquer la formation de cross-linking. Il faudra tenir compte de la possibilité de réaction du polymère durant la mesure et exposer sa surface le moins de temps possible.

Enfin, l'ESCA est une méthode d'analyse qui a déjà été utilisée pour des revêtements de ballons de stockage de masers à hydrogène [ITK89]. On a pu ainsi constater d'une part les effets de l'hydrogène sur le téflon à long terme et, d'autre part, que le revêtement de téflon n'est pas reproductible.

Turner [Tur78] montre que la surface de FEP est très semblable à celle de PTFE. Quand on retire le film de FEP du ballon du maser, on distingue deux zones: une zone plus claire

et une autre plus foncée, brune. La portion brune est caractéristique de la portion de revêtement qui a été le plus en contact avec l'hydrogène atomique (par exemple au sommet du ballon, où le faisceau d'hydrogène frappe la paroi). A l'analyse, cette partie brunie présente des pics d'oxygène et d'hydrocarbures. Sur la partie claire, par contre, il n'y a pas d'oxygène et peu d'hydrocarbures. Sur la figure 8.17 et la figure 8.18 se trouve les spectres ESCA des deux zones. On distingue l'oxygène lié au carbone à 535eV sur la figure 8.18. Il est intéressant de faire remarquer que, contrairement aux films de Turner, les films des ballons des masers de l'Observatoire ne changent pas de couleur quand ils sont exposés à l'hydrogène atomique.

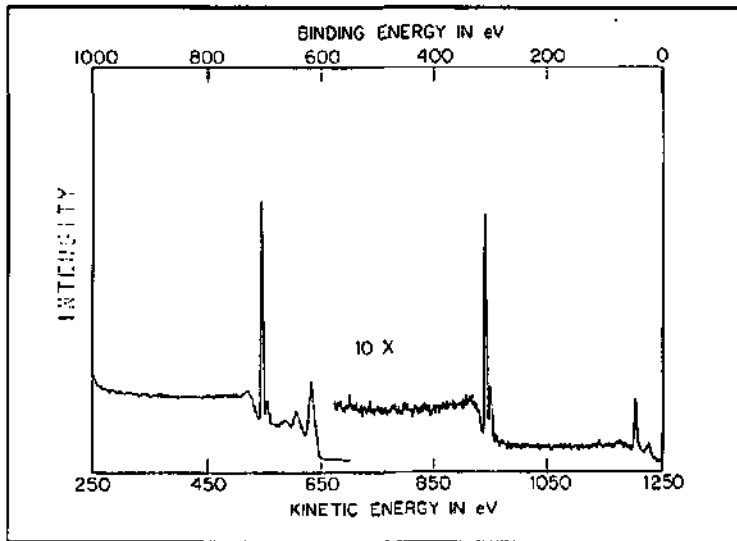


Figure 8.17 : Zone claire du film de téflon [Tur78]

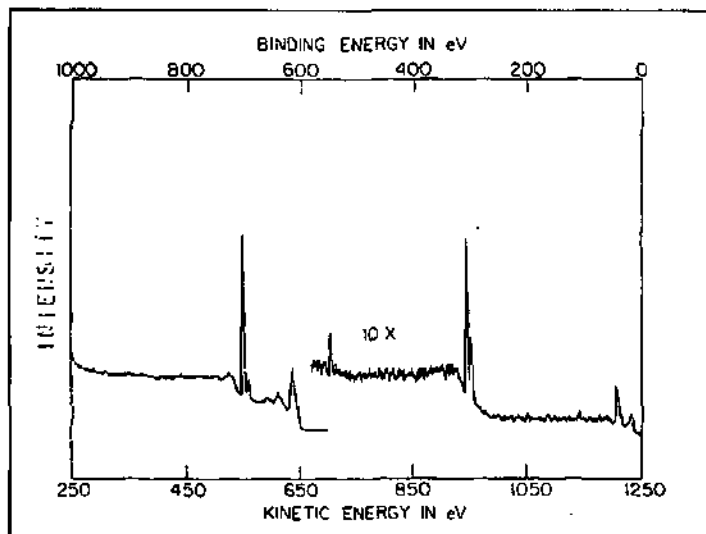


Figure 8.18 : Zone brune du film de téflon [Tur78]

8.3.4.3 Résultats de l'expérience

8.3.4.3.1 Introduction

L'analyse ESCA est vraiment une analyse de surface sur une épaisseur de quelques nanomètres. Elle pourra donc nous renseigner sur la surface chimique vue par l'hydrogène ato-

mique dans le maser. Cependant, elle comporte plusieurs inconvénients dont il faudra tenir compte (voir le point 8.3.4.3.3)

8.3.4.3.2 Conditions expérimentales

Nous avons utilisé différents types de films (voir tableau 8.9): film de FEP commercial, film téflonisé deux fois sous vide (comme celui d'EFOS-9 qui a donné de très bons résultats dans le maser), film téflonisé trois fois sous vide (comme celui d'EFOS-12, essai N°27), quatre fois sous vide, sous air. Nous avons aussi mesuré un film de téflon AF pour mettre en évidence l'oxygène présent dans la chaîne.

En général, les films ont été détachés de leur support de quartz grâce à une solution d'acide (20ml d'eau déminéralisée, 20ml HNO_3 concentré et 10 ml HF à 40%). Nous l'avons indiqué dans le tableau 8.9 car nous avons remarqué que ce traitement a probablement changé la composition du film et faussé les mesures. Certains échantillons ont ensuite été passivés au fluor.

Les films commerciaux de FEP de Dupont de Nemours ont une épaisseur de 12.5 μm , les autres ont une épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns. Les échantillons ne sont pas conducteurs. Ils se chargent lors de la mesure. Dans l'appareil, ils sont collés sur un support de quartz. Selon la façon dont ils sont collés, ils seront plus ou moins chargés.

8.3.4.3.3 Difficultés liées à la méthode

Pour interpréter les spectres, il faut tenir compte de plusieurs effets:

- Comme la source n'est pas monochromatique, il y a des pics satellites sur le spectre. Le pic satellite le plus important, α_3 , a un déplacement d'énergie de 8.4 eV et une intensité de 8% par rapport au pic principal. On le retrouvera dans les spectres d'échantillons de téflon. On peut également trouver un deuxième pic satellite avec un déplacement de 10.2 eV et une intensité de 4.1% par rapport au pic principal.
- L'échantillon de téflon n'est pas conducteur, il peut se charger. Les pics sont alors tous déplacés vers des énergies plus élevées. Dans le cas où l'échantillon est chargé sur une partie de la surface analysée, il y a dédoublement des pics.
- Les pics n'ont pas exactement la même énergie si le carbone est lié à un, deux ou trois atomes de fluor. On remarque alors un élargissement de la raie du C-F.
- De plus, chaque échantillon a du carbone en surface (poussière) et l'oxygène de l'air peut aussi s'adsorber. Il faudra veiller à ne pas confondre ces atomes avec les atomes de la surface proprement dite.

Il est donc très difficile de déterminer à quoi est dû un deuxième pic de carbone.

8.3.4.3.4 Spectres d'échantillons de téflon

Sur le tableau 8.9, nous avons repris les résultats des analyses de téflon. Le pic caractéristique du carbone oxydé C-O se trouve au même endroit que le pic satellite du C-F. Pour savoir s'il y a des carbones oxydés sur le film, il a fallu mesurer si le pic est plus important que les 8% du pic satellite normal. On ne pourra donc déceler le carbone oxydé que s'il est en grande quantité, sinon, il sera complètement perdu dans le pic satellite. Dans le tableau, nous avons indiqué en gras les pics satellites trop importants correspondant à une oxydation effective des carbones en surface. Dans le cas où nous avons des carbones oxydés, on devrait aussi voir un troisième pic, le pic satellite du C-O, environ 8 eV plus bas. Vu les fai-

bles concentrations en carbone lié à de l'oxygène, il est souvent impossible de voir ce pic satellite. Sur l'échantillon N°4, à la figure 8.21, on peut deviner ce troisième pic.

Nous avons constaté que le FEP normal, sans traitement particulier, ne présente pas de carbone oxydé. Par contre, le traitement à l'HF du FEP oxyde ce dernier. D'autre part, la passivation au fluor à 78°C perfluore à nouveau ces groupes oxydés. Tous les revêtements de FEP se comportent de la même manière.

Le téflon AF est assez différent. L'analyse met en évidence les fonctions éthers présentes sur toute la chaîne (voir chapitre 4).

N°	Type de revêtement	Traitement				Spectre global	C-O/C-F ou sat./C-F	pic O?	Remarques
		air	vide	HF	F ₂				
1	commercial						9.5%		
2	commercial + F ₂				X		9.3%	X	O adsorbé?
3	EFOS-9 sur quartz		X				7.8%		pas de C-O
4	EFOS-9 HF 1		X	X		O: int.7	45.0%	X	beaucoup de C-O
5	EFOS-9 HF 2		X	X		int. 6.5	11.9%	X	+ non-chargé
6	EFOS-9 HF F ₂		X	X	X	int. 4.1	9.7%	X	16.5% non chargé
7	EFOS-12 HF	X	X	X			16.3%	X	un petit peu d'O
8	EFOS-12 HF F ₂	X	X	X	X		9.5%	X	bcp. O ads. (2 pics)
9	AIR HF	X		X			17.4%	X	C-O en plus
10	4 couches + F ₂ (180°C) 1	X		X		int. 9,5	9.7%		très peu de C-O
11	4 couches + F ₂ (180°C) 2	X		X			10.7%		pas de C-O
12	AF 1200 sur quartz	X				O: int. 1.3	C-O > C-F	X	

Tableau 8.9 : Résultats des analyses ESCA

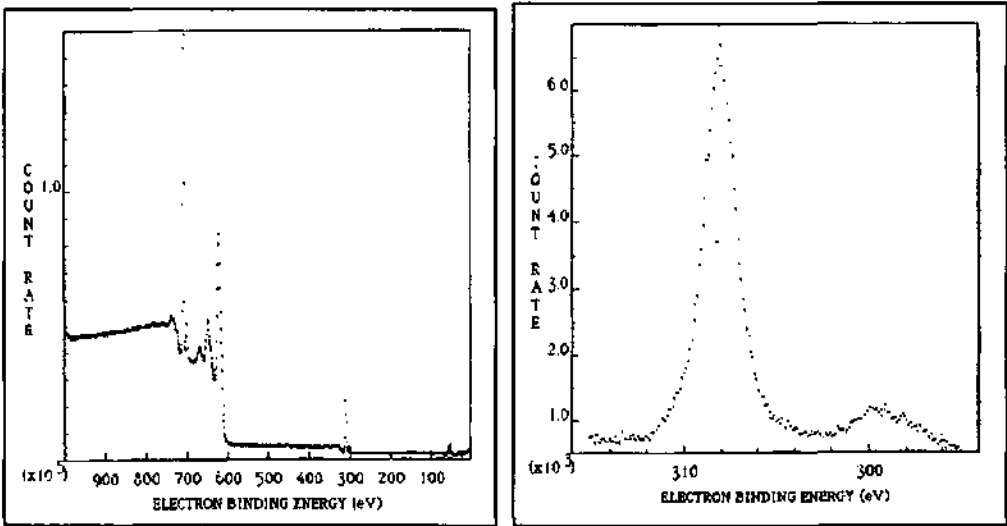
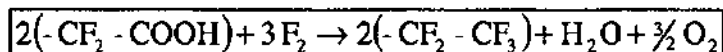


Figure 8.19 : Spectres ESCA du FEP cuit deux fois sous vide (échantillon N°3)

L'acide fluorhydrique a probablement réagi avec le FEP pour former des oxydes. Il a ainsi permis de mettre en évidence le fait que, lors de la passivation, le fluor réagit avec l'oxyde pour former des CF₃. Si, par exemple, l'oxygène lié au carbone fait partie d'un groupe acide, il a pu réagir selon la formule 8.8.



Formule 8.8

Donc, même si nous ne pouvons pas déterminer par l'analyse ESCA si le revêtement de FEP du maser est oxydé, nous pouvons croire que la passivation au fluor enlève les oxydes éventuels. D'autre part, le pic de l'oxygène est parfois présent sur des revêtements passivés au fluor. Il s'agit peut-être d'oxygène adsorbé sur le revêtement ou d'oxygène lié au carbone. Nous n'avons pas pu interpréter ce pic. Sur tous les spectres, nous trouvons des pics Auger vers 600eV. Nous ne les avons pas interprétés.

Sur la figure 8.19, on ne voit pas de pic caractéristique de l'oxygène. Le téflon a été cuit sous vide et n'a pas subi de traitements ultérieurs particuliers. Il est donc normal qu'il ne se soit pas oxydé.

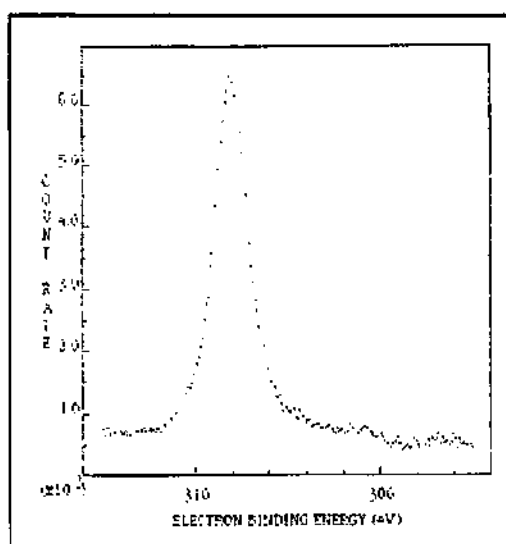


Figure 8.20 : Spectre ESCA du FEP cuit deux fois sous vide, soustraction des pics satellites (échantillon N°3)

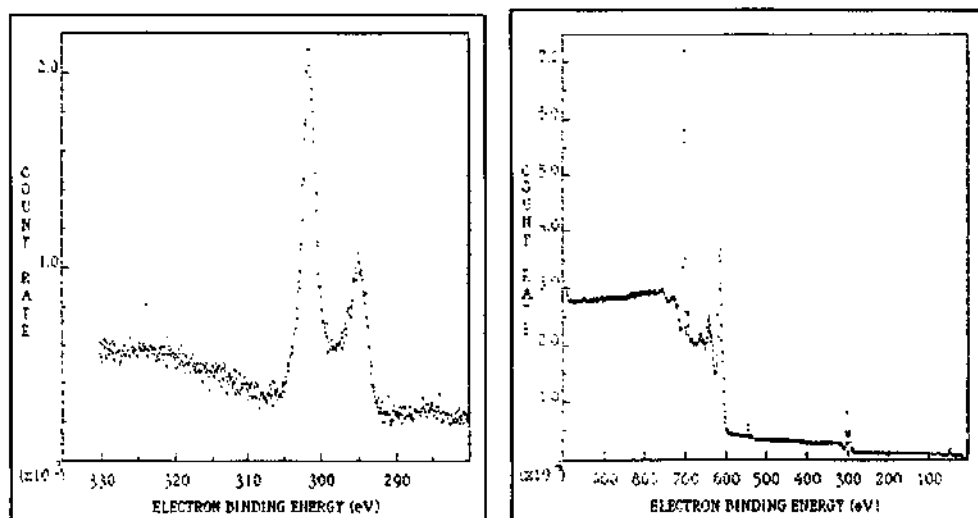


Figure 8.21 : FEP cuit deux fois sous vide, détaché à l'HF (échantillon N°4)

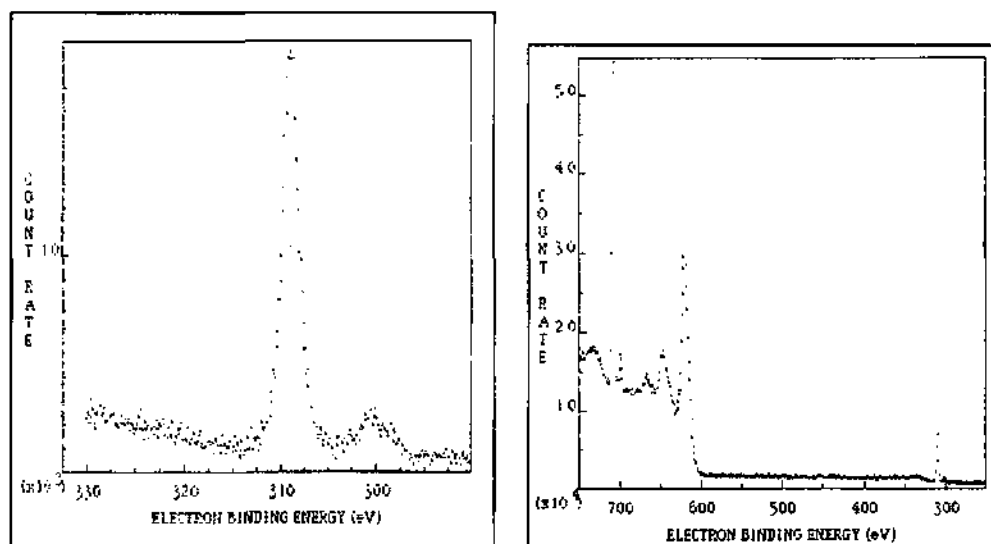


Figure 8.22 : FEP commercial sans traitement, film de 12.5 μ m (échantillon N°1)

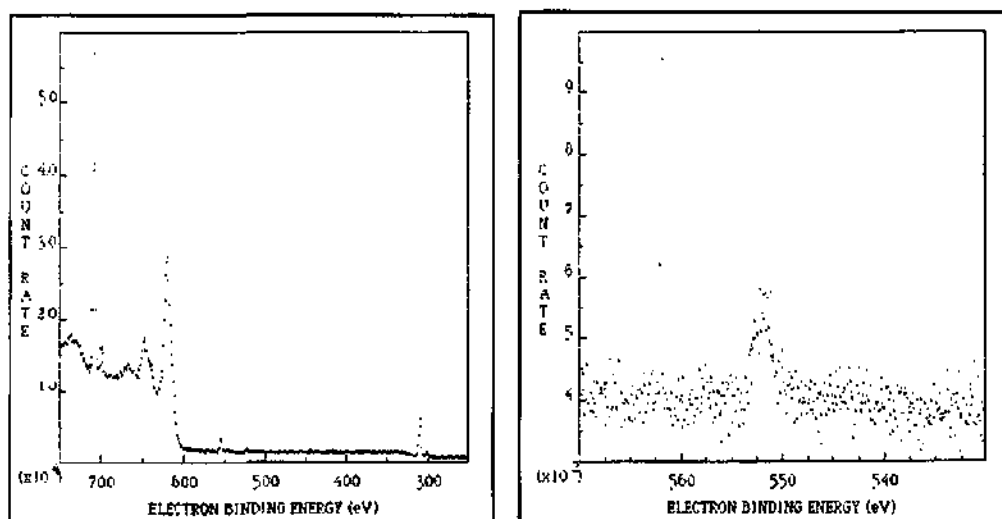


Figure 8.23 : FEP commercial traité au fluor (échantillon N°2)

Sur le spectre de l'échantillon N°4 (figure 8.21), on note la présence d'oxygène lié au carbone dû au traitement à l'acide fluorhydrique.

Sur le spectre du film commercial (figure 8.22 et figure 8.23), non traité, de l'oxygène non lié au carbone est adsorbé en surface après fluoration (pic vers 550eV).

8.3.4.4 Conclusions

La méthode d'analyse ESCA nous a permis de détecter la présence d'oxygène à la surface de films de FEP traité à l'acide fluorhydrique et nitrique. On ne retrouve plus cet oxygène sur le téflon passivé avec du fluor. Sur les surfaces de téflon non traité, on ne détecte aucun groupe terminal. Contrairement à l'infrarouge, l'ESCA n'a pas mis en évidence les groupes vinyliques et hydrides.

Lors de la remise à l'air, il y a formation d'une monocouche d'azote en surface. Cependant, par analyse ESCA, nous n'avons pas vu d'azote ou d'oxygène adsorbé.

Le pic à droite du C-F pourrait cependant être aussi du C-H ou bien un C-F plus ou moins substitué. Cependant, chaque fois que nous avons la présence de C-O, nous avons aussi un pic d'oxygène. Cela nous confirme que nous avons bien du carbone oxydé en surface. Il faut cependant se méfier car nous pourrions aussi avoir d'autres fonctions chimiques et de l'oxygène adsorbé sur la surface. Cette analyse ne nous apporte donc pas de certitudes concernant la composition de la surface de téflon.

8.3.5 Résonance de spin électronique (ESR)

8.3.5.1 Introduction

La spectroscopie ESR est une technique qui permet la détection d'électrons non-appariés dans la matière. Ces derniers correspondent à la présence de radicaux libres dans le polymère. Cette méthode donne une intensité relative mais aucune indication sur le type d'éléments. Comme c'est précisément le paramagnétisme du revêtement du ballon de stockage qui est à l'origine de la relaxation des atomes d'hydrogène lors des collisions sur la paroi, la méthode est particulièrement adaptée à notre recherche.

Cependant, il faudra tenir compte du fait qu'il s'agit d'une analyse de tout l'échantillon et non pas uniquement de sa surface. Si les résultats ne sont pas directement utilisables parce que la composition de la masse peut être différente de la composition de la surface, l'analyse pourra nous être utile pour prévoir l'évolution d'un type de revêtement, étant donné que les impuretés de la masse peuvent migrer vers la surface au cours du temps.

8.3.5.2 Analyse d'échantillons de téflon

L'analyse est effectuée sur des échantillons de dispersion de FEP appliquée sur des plaquettes de quartz adaptées à l'appareil. Cette dispersion est recuite sous air ou sous vide à différentes températures. Les radicaux présents dans les échantillons proviennent de la pyrolyse partielle du polymère.

Sur le tableau 8.10, nous avons repris tous les résultats des analyses ESR. Il s'agit en fait de deux séries d'échantillons que l'on ne peut pas comparer entre elles.

A partir de ce tableau, nous pouvons déduire que :

- On ne peut détecter la présence de radicaux dans le FEP commercial ou dans le téflon amorphe (téflon AF).
- Pour deux échantillons recuits à la même température, le revêtement traité sous vide contient plus de radicaux que le revêtement traité sous oxygène. Cela est normal. En effet, sous oxygène, les particules brûlent plus complètement. Il ne reste pas de radicaux. Par contre, pour une même température, la dégradation du téflon sera aussi plus importante. Nous reparlerons de l'effet comparé des radicaux et des fonctions chimiques au point 11.4.8.
- Sous vide, plus la température de recuit est élevée, plus il y a de radicaux dans le revêtement. C'est normal vu que la dégradation du téflon augmente avec la température (voir chapitre 6). D'autre part, à température plus élevée, le téflon devient plus lisse, la surface réelle du revêtement diminue. Dans le ballon de stockage, le nombre de collisions de l'hydrogène avec la paroi est inversement proportionnel à la surface. Il se peut aussi qu'il y ait moins d'impuretés et de groupes terminaux à plus haute température.

N°	Type de téflon	traitement thermique appliqué	Masse FEP	Intensité relative
1	Quartz (réf.)		-	0
2	FEP120 N°1141	vide à 400C°, plateau à 250C°	38.4 mg	4.2
3	FEP120 N°1234	vide à 400C°, plateau à 250C°	55.5 mg	15.0
4	FEP120 N°1136	vide à 400C°, plateau à 250C°	58.2 mg	3.5
5	FEP120 N°1141	O ₂ à 400C°, plateau à 250C°	45 mg	1.7
6	FEP120 N°1234	O ₂ à 400C°, plateau à 250C°	50.9 mg	1.0
7	FEP120 N°1136	O ₂ à 400C°, plateau à 250C°	59.1 mg	1.8
8	FEP120 N°1136	vide à 300C°	4.1 mg	0.014
9	FEP120 N°1136	O ₂ à 300C°, vide à 380C°	10.4 mg	0.08
10	FEP120 -TE5819N	oxygène à 300C°, vide à 380C°	8.1 mg	0.069
11	FEP120 N°1136	vide à 400C°	9.8 mg	1
12	FEP120 -TE5819N	vide à 400C°	8.2mg	0.69
13	AF1600	O ₂ à 220C°, vide à 260C°	3.2mg	0.014
14	FEP120 comm.(réf.)	pas de recuit	21.1mg	0.014
15	FEP120 fluoré (réf.)	pas de recuit	101.6mg	0.009
16	quartz (réf.)		-	0.014
17	quartz rodé (réf.)		-	0.014
18	vide		-	0

Tableau 8.10 : Résultats de l'analyse ESR, il y a deux séries de données (de 1 à 7 et de 8 à 18). Les intensités relatives ne peuvent être comparées entre elles.

8.3.5.3 Conclusion

Les résultats en ESR sont donc en contradiction avec les performances du maser. On sait en effet qu'un maser ne peut pas fonctionner avec un ballon recouvert de téflon recuit à 300°C car la surface effective du revêtement est trop importante et que, même, un revêtement recuit à 410°C est meilleur qu'un revêtement recuit à 400°C. On peut dire d'une part que le facteur « surface » est plus important que le facteur « proportion de radicaux dans la masse ». D'autre part, comme l'ESR est une méthode spectroscopique par transmission et non pas une méthode de surface, les impuretés se trouvant dans la masse de téflon sont "vues" en ESR. En surface, si on considère que les radicaux libres se trouvent sur des portions de téflon mal brûlé, on peut imaginer qu'il y a moins de radicaux libres car ils subliment plus facilement.

Un revêtement recuit préalablement sous air et recuit une deuxième fois sous vide présente dix fois moins de radicaux que le revêtement recuit uniquement sous vide. C'est pourquoi nous avons utilisé cette technique de téflonisation (sous air + sous vide) pour nos essais.

8.3.6 Aspect du revêtement

8.3.6.1 Coloration

A propos de l'étude de la fluoration de poly(vinyle fluoride) (C₂FH₃) [SIT72], on remarque qu'après fluoration à plus de 50%, si on chauffe le film à plus de 300°C, le film prend une légère coloration brune due à la formation de doubles liaisons par perte de fluorure

d'hydrogène. La coloration brune de nos films pourra donc être en partie due à la présence de doubles liaisons dans le film.

Une autre raison de la coloration brune peut être la dégradation incomplète des agents mouillants présents dans le film. En effet, si par exemple on chauffe un film de téflon épais sous air à 300°C, les agents mouillants s'échappent difficilement et le film peut prendre une coloration brune que l'on ne voit pas si le film est plus mince et que les agents mouillants peuvent s'échapper (voir chapitre 6).

Donc, il y a au moins deux raisons à la présence d'une coloration après traitement thermique. Elle est certainement liée à la présence d'impuretés dans le film et peut-être aussi en surface.

8.3.6.2 Formation de coulures

Nous avons observé qu'une dispersion vieille où les grains de téflon coagulent, forme un revêtement homogène, sans coulures mais granuleux, semblable à une pelure d'orange. Les coulures sont par contre liées à l'utilisation d'une dispersion fraîche de téflon.

8.3.7 Autres types d'analyses

Nous avons envisagé d'utiliser d'autres types d'analyses pour caractériser le revêtement du ballon de stockage du maser. Cependant, en général, les autres analyses telles que la RMN de surface sont moins sensibles. Elles ne peuvent détecter les très faibles concentrations de fonctions chimiques étrangères présentes sur le revêtement.

SIMS est plus adaptée à des surfaces contenant différents atomes. Elle donne des informations sur les atomes présents en surface mais pas sur les fonctions chimiques. Ce n'est pas une méthode très intéressante pour nous.

8.4 Conclusions

Pour mesurer l'interaction du téflon avec l'hydrogène, il est préférable d'avoir des méthodes d'analyses de surface, car c'est cette dernière qui nous intéresse directement même si la composition globale n'est pas à négliger pour l'évolution du revêtement et la migration des impuretés au cours du temps. Cependant, les analyses de surface sont en général moins sensibles, en général elles ne peuvent détecter en deçà du pour-cent, cela limite donc le choix. Souvent, comme dans le cas de l'analyse infrarouge, nous avons dû faire une analyse sur toute l'épaisseur du film.

Par infrarouge, nous avons pu mettre en évidence la présence de groupes hydrure et vinyle en bouts de chaînes. Grâce à la passivation au fluor, ces groupes sont éliminés en partie. Les fonctions acides ne sont pas détectables.

Grâce à l'ESCA, on note la présence d'oxyde à la surface du film traité par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. Par la passivation au fluor, ces oxydes sont éliminés.

En ESR, on détecte les radicaux présents à l'intérieur du film. Plus la température de recuit est élevée, plus la concentration en radicaux est grande (voir chapitre 10 et 13).

Enfin, l'aspect du film de téflon peut être aussi indicatif. La présence de coulures est un signe de l'utilisation d'une dispersion fraîche.

Les analyses chimiques fournissent relativement peu de résultats. Elles sont surtout intéressantes pour montrer l'intérêt de passiver le revêtement au fluor. Le plus grand problème

rencontré avec les mesures chimiques du téflon est qu'elles ne sont jamais assez sensibles pour notre application. En fait, c'est le maser à hydrogène lui-même qui est la meilleure analyse, nous en reparlerons dans les prochains chapitres.

9. RADIATIONS

9.1 Introduction	3
9.2 Effet des radiations	3
9.2.1 Types de radiations ionisantes et définitions	3
9.2.1.1 Introduction	3
9.2.1.2 Définitions	3
9.2.1.3 Electrons accélérés	3
9.2.1.4 Radiation de protons	4
9.2.1.5 Rayonnements électromagnétiques γ	4
9.2.2 Energie absorbée par la matière	4
9.2.3 Radiations et polymères	5
9.2.3.1 Introduction	5
9.2.3.2 Radiations sur le PTFE	6
9.2.3.2.1 Introduction	6
9.2.3.2.2 Effet de l'oxygène	6
9.2.3.2.3 Radiations dans l'espace	6
9.2.3.2.4 Radiations de rayonnements γ et effet de la température	7
9.2.3.3 Radiations sur le FEP	7
9.2.3.3.1 Introduction	7
9.2.3.3.2 Stabilité du FEP aux radiations	8
9.2.3.3.3 Conclusion	9
9.2.3.4 Phénomène de post-irradiation	9
9.2.3.5 Conclusion	9
9.2.4 Les radiations sur le ballon de stockage du maser H	10
9.2.4.1 Introduction	10
9.2.4.2 Expérience de Suter	10
9.2.4.3 Expérience des russes - Kalachev	10
9.2.4.4 Conclusions	10
9.3 Irradiation d'un maser à hydrogène	11
9.3.1 Introduction	11
9.3.2 Doses de radiations dans l'espace	11
9.3.3 Expérience	12
9.3.4 Résultats dans maser H	13
9.3.5 Conclusion	14
9.4 Irradiation d'un ballon de stockage téflonisé	15
9.4.1 Introduction	15
9.4.2 Dose de radiations	15
9.4.3 Expérience	15
9.4.4 Résultats dans le maser	17
9.4.5 Conclusions	17
9.4.6 Traitement ultérieur au fluor	17
9.5 Conclusion et perspectives	18

9.5.1 Conclusions	18
9.5.2 Perspectives	18
9.5.3 Note sur les pontages	18

Dans ce chapitre, nous reprendrons l'effet du traitement par irradiation sur les propriétés du téflon. Nous exposerons aussi les différents essais réalisés à l'Observatoire.

9.1 Introduction

Nous avons étudié l'effet des radiations de protons sur le revêtement du ballon de stockage du maser H. Comme nous désirions fabriquer un maser qui devait être utilisé dans un satellite, nous avons d'abord fait ces essais pour vérifier si le revêtement du ballon de stockage ne se dégradait pas sous l'effet des radiations spatiales. Pour cela, nous avons utilisé des conditions d'irradiation du revêtement semblables à celles qu'il rencontrerait dans l'espace durant son activité (voir point 9.3.2). Après un premier essai, nous avons remarqué que les radiations améliorent le revêtement au lieu de le dégrader. C'est pourquoi nous avons continué les recherches en ce sens et irradié un autre ballon téflonisé (voir point 9.4).

9.2 Effet des radiations

9.2.1 Types de radiations ionisantes et définitions

9.2.1.1 Introduction

Lors d'une irradiation, les transformations chimiques de la matière sont dues à l'énergie des radiations transférée à la matière lors d'interactions de différents types entre les particules primaires de la radiation et les électrons et atomes de la matière. Il peut y avoir ionisation et excitation des molécules.

Il existe différents types de radiations[MM93, MT89]: radiations α (noyau d'hélium: He^{++}), β (électrons), γ (rayonnement électromagnétique) ou radiations de protons.

L'ionisation peut avoir lieu soit directement, par le flux des particules chargées: électrons, protons, rayonnement α , etc. ou indirectement, dans le cas de radiations électromagnétiques, à partir des particules chargées provenant de l'interaction du rayonnement avec la matière.

Les radiations ont comme effet de former des molécules excitées, des ions positifs et négatifs et des électrons secondaires.

9.2.1.2 Définitions

L'énergie du rayonnement s'exprime en eV: $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Par exemple, le rayonnement électromagnétique γ du ^{60}Co a une énergie de 1.17 ou 1.33 MeV, γ du Cs a une énergie de 0.66 MeV. Les électrons provenant d'accélérateurs ont une énergie réglable de 0.5 à 200 MeV.

On parle aussi d'intensité de la source. $1 \text{ Ci} = 3.7 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde $= 3.7 \cdot 10^{10}$ dps.

Dose absorbée: $1 \text{ rad} = 100 \text{ erg} = 10^{-5} \text{ J}$ par gramme de matière. $1 \text{ rad} = 0.01 \text{ J/kg} = 0.01 \text{ Gy}$. Il faut quelques millions de rads pour faire une réaction radiochimique. Pour faire les cross-linking, on utilise environ 5 à 10 kGy [YXW93].

9.2.1.3 Electrons accélérés

Lors de l'irradiation de substances organiques, la majorité de l'énergie est transférée par l'intermédiaire d'électrons secondaires produits par la radiation incidente. Quand il passe à travers la matière, l'électron peut perdre son énergie soit en ionisant la matière, soit en émettant des radiations électromagnétiques. Si l'énergie des électrons ne dépasse pas quelques MeV, la majorité de l'énergie est dissipée par ionisation de la matière.

9.2.1.4 Radiation de protons

Lors de l'interaction des protons avec la matière, il y a diffraction inélastique qui provoque une ionisation et une excitation des atomes et molécules. Si l'énergie des protons est suffisamment faible (inférieure à 100keV), la perte d'énergie est due à des collisions élastiques avec la matière.

Le pouvoir d'arrêt, et donc le pouvoir de la matière d'absorber les radiations, dépend du type de radiations mais aussi de l'énergie de ces radiations et du type d'atomes et molécules du milieu. Dans le cas de protons en contact avec du téflon, le pouvoir d'arrêt est inversement proportionnel à l'énergie des radiations (voir figure 9.1). Plus l'énergie des protons est faible, plus ils sont efficaces.

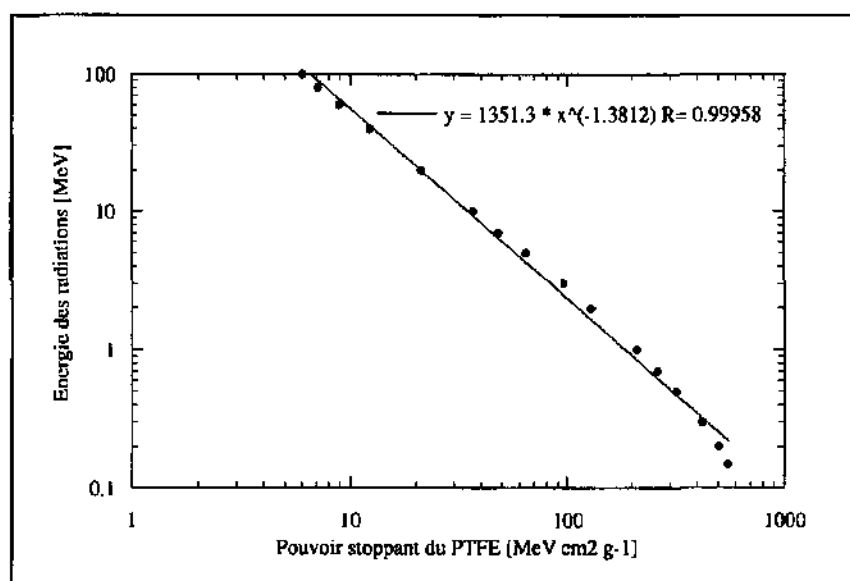


Figure 9.1 : Pouvoir d'arrêt du PTFE pour des protons de haute énergie
[MT89]

9.2.1.5 Rayonnements électromagnétiques γ

Lors de l'interaction des rayonnements γ avec la matière, une partie de l'énergie est transformée en énergie cinétique des particules chargées alors qu'une autre partie est transférée à un rayonnement γ secondaire.

9.2.2 Énergie absorbée par la matière

Nous pouvons connaître la dose de radiation envoyée sur un objet, mais il faudra calculer la dose probablement absorbée par cet objet. Cette dernière dépend des propriétés du rayonnement et du matériau irradié. Nous ne pouvons pas la connaître dans l'absolu.

La différence entre les types de radiations consiste plutôt dans leur pouvoir de pénétration et de destruction de la matière, l'un étant inversement proportionnel à l'autre. L'effet des radiations est le même, indépendamment du type de radiation incidente. Selon Singh [SS76], les radiations par électrons ou rayonnement γ ont le même effet. Elles forment des ions ou des radicaux qui facilitent la polymérisation. Mercier [MM93] ne fait pas non plus de distinction entre les différents types de rayonnements ionisants. Il semble qu'ils ont tous le même effet. L'important est plutôt de connaître l'énergie absorbée par la matière. Cette

énergie dépendra du type de radiations mais aussi de l'énergie de ces radiations et des matériaux traversés.

On peut utiliser le même dosimètre pour mesurer des doses de radiations d'électrons ou de rayonnements γ par exemple.

Dans nos essais, nous avons utilisé des radiations de protons pour reproduire l'effet des radiations dans l'espace. Par la suite, en supposant que les réactions chimiques produites par les radiations sont indépendantes du type de radiations, nous pourrions utiliser d'autres radiations moins coûteuses à produire. Dans la littérature concernant l'effet des radiations sur les polymères, nous avons également constaté que l'effet des radiations sur le PTFE par rayonnement γ ou par protons sont semblables (voir point 9.2.3).

9.2.3 Radiations et polymères

9.2.3.1 Introduction

Sous l'effet des radiations, il y a tout d'abord transformation primaire de la matière organique : les molécules réagissent et forment des ions positifs excités et des électrons. Ceux-ci peuvent réagir avec les espèces chimiques environnantes et former d'autres ions, positifs et négatifs ainsi que des radicaux.

Les halogénures sont ainsi coupés de façon homolytique et forment des radicaux. La liaison C-X est beaucoup plus sensible que la liaison C-C. L'atome de fluor est le plus réactif des halogènes.

Le polymère peut être coupé dans la chaîne ou latéralement. Il peut y avoir formation de doubles liaisons, dégradation ou pontages. En présence d'oxygène, il y a formation de peroxydes ou d'hydroperoxydes [TOYS70, MAA71]. Sous l'effet de très fortes irradiations, de l'ordre de 10MGy, tous les plastiques se dégradent.

En général, les recherches sur l'effet des radiations sur les polymères ont été effectuées pour mesurer le taux de dégradation et de pontages, ces derniers améliorant les propriétés des matériaux : résistance mécanique, résistance aux radiations et aux températures élevées.

Dans la littérature, il y a plus de données sur le PTFE que sur le FEP car c'est un produit plus répandu. Nous verrons cependant que même si les propriétés chimiques et physiques du PTFE et du FEP sont très semblables, ce n'est pas toujours le cas en ce qui concerne l'effet des radiations.

Les propriétés mécaniques du PTFE se dégradent généralement très rapidement sous l'effet des radiations. En effet, s'il y a dégradation du polymère sous l'effet des radiations, l'effet de cette dégradation sur les propriétés du téflon sera tout de suite très important. Les longues chaînes de polymères seront coupées et le poids moléculaire moyen variera fortement. Par contre, le taux de modifications chimiques du polymère est plus grand dans le cas du FEP que du PTFE. Cela dépend du taux cristallin [LL95]. En effet, le FEP étant moins cristallin, il y aura moins d'effet de cage et les radicaux formés ne pourront pas se recombinaisonner.

La température de transition vitreuse du PTFE est beaucoup plus élevée que celle du FEP: 330°C au lieu de 90°C. Les données concernant le PTFE peuvent être une indication mais ne doivent pas être directement appliquées au FEP.

Le premier effet des radiations est la formation d'hydrogène (dans le cas de polymères composés en grande partie d'hydrogène), expulsion d'électrons et formation de macro-

radicaux. Cela entraîne la formation de liaisons pontales, doubles liaisons et dégradation (liée à la formation de gaz). Pour la formation des liaisons pontales, les radicaux migrent par transfert d'hydrogène (par exemple), transfert intra ou inter moléculaire. Dans le cas du FEP, le radical migrera jusqu'au carbone tertiaire ou groupe acide (voir point 9.2.3.3.2).

9.2.3.2 Radiations sur le PTFE

9.2.3.2.1 Introduction

Le PTFE est très sensible aux radiations. En présence d'oxygène, même en faibles quantités, il se dégrade très rapidement. Son poids moléculaire chute alors très rapidement et ses propriétés mécaniques changent fortement.

Les radicaux fluorés formés lors du traitement aux radiations sont stables. Cela favorise les réactions et la dégradation du polymère. Pour les films de polymères exposés directement aux radiations, on observe d'abord une déformation, le polymère devient fragile, il y a décoloration. Bouquet [BM82] analyse le PTFE après exposition aux électrons et protons: la surface s'écaille.

Plusieurs études ont été faites pour mesurer l'effet des radiations sur le PTFE. Selon les conditions expérimentales, l'effet sera différent, il pourra y avoir dégradation ou pontages.

Selon que l'on considère les radiations dans l'espace: radiations de protons en présence d'oxygène atomique ou traitement de polymère par des rayonnements au cobalt par exemple (rayonnements γ), l'effet sera le même et dépendra plutôt de la présence d'oxygène, de l'énergie absorbée ou de la température à laquelle l'objet est irradié.

Les molécules de PTFE sont très sensibles mécaniquement aux radiations qui cassent les chaînes, diminuant très rapidement le poids moléculaire moyen. D'autres polymères formeront plutôt des pontages ou bien diminueront moins rapidement leur poids moléculaire. D'autre part, la perte de gaz par le polymère n'est pas plus élevée que pour un autre polymère. Cette quantité de gaz peut être plus importante dans le cas de polymères avec des groupes adjacents [EC97].

9.2.3.2.2 Effet de l'oxygène

Toutes les radiations ionisantes ont un effet fortement destructeur sur le PTFE en présence d'oxygène. Les radicaux réagissent avec l'oxygène et forment des peroxydes ou des hydroperoxydes stables. En bouts de chaînes, il y a formation ultérieure de fluorures d'acide [LL95] hydrolysés en acides. Les chaînes moléculaires sont cassées et ne se reforment plus. Le poids moléculaire diminue. A haut taux de radiations, le PTFE est complètement détruit et se retrouve sous forme de poudre [JYXW93, Cha54].

Le fabriquant (DuPont) [Bou, Rad, JYXW93] indique que le seuil de dégradation due aux radiations est de $2\text{--}7 \cdot 10^4$ rads dans l'air et $2\text{--}7 \cdot 10^5$ rads sous vide.

Les impuretés peuvent aussi être un facteur qui favorise l'effet destructeur des radiations.

9.2.3.2.3 Radiations dans l'espace

Dans la littérature, on retrouve des données concernant l'effet des radiations sur des fusées ou autres matériaux ayant subi l'effet des radiations. Le PTFE est très sensible aux radiations (limité à 1 Mrad). Un minimum d'écrans limite les doses à des niveaux acceptables.

Dans les ceintures de Van Allen ou pour des orbites géostationnaires, le PTFE demande au préalable à être testé spécialement.

Dans tous les cas, l'oxygène atomique joue un grand rôle et accélère la dégradation du polymère.

Young [YS93] reprend l'effet des radiations spatiales sur un satellite exposé durant 5 ans aux radiations. Sur ce satellite, le téflon sert à protéger la surface des miroirs car il est très résistant à l'oxygène atomique grâce à sa structure perfluorée. On remarque que le téflon se dégrade et que la concentration d'oxygène sur le polymère augmente.

Il faut remarquer que ces données sur les radiations dans l'espace ne sont pas directement applicables à l'effet probable des radiations sur le revêtement du ballon de stockage. En effet, ce dernier est sous vide. Il n'est pas en contact avec l'oxygène atomique.

9.2.3.2.4 Radiations de rayonnements γ et effet de la température

Dans les essais de radiations de polymères dans la littérature, on retrouve en général que le PTFE se dégrade sous l'effet des radiations. Les chaînes se cassent, le poids moléculaire diminue et les propriétés mécaniques sont moins bonnes. Cependant, sous certaines conditions de radiations, on voit des effets de pontages.

Le PTFE est très sensible aux radiations γ ou aux électrons [Lyo95]. On peut mesurer sa dégradation en mesurant son taux cristallin. En effet, le téflon est partiellement cristallin au départ. Les radiations provoquent une augmentation du taux cristallin. Durant le traitement par radiations, les chaînes de la phase amorphe sont scindées préférentiellement et forment de nouvelles lamelles dans cette région [FC81]. Dans des conditions normales de radiations, les molécules se dégradent, il n'y a pas de pontage. En présence d'oxygène surtout, le taux cristallin augmente rapidement. L'oxygène favorise la scission des chaînes.

La dégradation du polymère a toujours lieu sous la température de fusion mais elle diminue avec l'augmentation de température. Le téflon, comme d'autres polymères partiellement cristallins, a une transition vitreuse comme les substances entièrement amorphes [Zit70]. Au-delà de cette température, la substance est ductile (malléable) et a également d'autres propriétés d'un liquide. A une température supérieure à la température de transition vitreuse [SZZZ94, OTKS75], c'est-à-dire au-delà de 330-340°C, les chaînes de polymères sont plus mobiles et peuvent faire des pontages. Le taux cristallin diminue avec l'augmentation de la proportion de pontages. Vers cette température, la structure du polymère change brutalement (la dose idéale d'irradiation est de 2 à 20 kGy de ^{60}Co).

Le cross-linking du PTFE a lieu entre 5 et 10 kGy (≈ 500 à 1000 krad). Avec 1 MGy, la dose est trop grande. Il y a dégradation du polymère.

Un polymère qui a eu des pontages de cette manière est plus résistant aux radiations ultérieures. Grâce à la formation d'un réseau à température élevée, il faut beaucoup plus de radiations pour détruire le PTFE : 1 MGy au lieu de 50 kGy.

9.2.3.3 Radiations sur le FEP

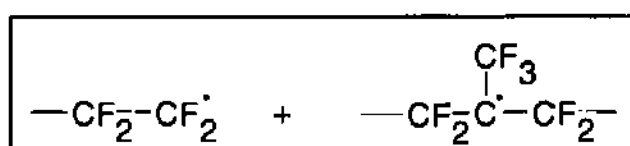
9.2.3.3.1 Introduction

Selon la documentation de Dupont [Bou, Rad], le FEP a une limite de dégradation de 2 à 7 10^5 rad dans l'air et 2 à 7 10^6 rad sous vide. Au-delà de ces doses, il perd ses propriétés mé-

caniques progressivement. Il tolère une dose de radiations 10 à 100 fois plus élevée que le PTFE.

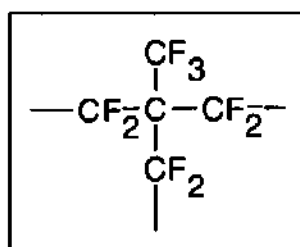
9.2.3.3.2 Stabilité du FEP aux radiations

Dans l'espace, on constate une dégradation du FEP sous des intensités d'irradiation dix fois plus élevées que celles pour le PTFE. Le FEP est donc dix fois plus résistant que le PTFE. En effet, alors que leurs propriétés chimiques sont très semblables, en ce qui concerne l'effet des radiations sur le téflon, le FEP est différent du PTFE en deux points qui favorisent la formation de pontages. D'abord, sa température de transition vitreuse est beaucoup plus basse. Elle a lieu vers 90°C. C'est l'introduction de molécules d'hexafluoropropylène qui diminue la cristallinité et augmente la mobilité de la chaîne. D'autre part, vu la présence de groupes $-CF_3$ latéraux, les radicaux se formeront de façon préférentielle sur le carbone tertiaire [JYXW93], donc latéralement sur la chaîne, et réagiront facilement avec les radicaux se trouvant en bout de chaîne d'une autre molécule [LMD94]. Les radicaux formés sur la chaîne peuvent aussi migrer jusqu'au carbone tertiaire, cette position étant plus stable [ITS167, SCK85].



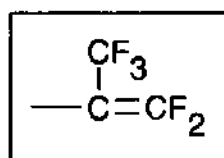
Formule 9.1

Expérimentalement, on constate que la quantité de radicaux sur le carbone tertiaire diminue rapidement au-delà de la température de transition vitreuse [ITS167]. Cela veut dire qu'il y a réaction sur ces radicaux. Le FEP pourra donc faire, plus facilement que le PTFE, des pontages au-delà de la température de transition vitreuse et sous vide [FPW66, BL62]. Ces pontages sur le carbone tertiaire ont été montrés par analyses XPS [JYXW93]. On retrouve la présence de carbone lié indirectement au fluor (voir Formule 9.2).



Formule 9.2

On trouve aussi des carbones formant une double liaison et non liés au fluor.



Formule 9.3

L'expérience a été faite avec une dose entre 5 et 10 kGy. La quantité de pontages dépend directement du taux de radiations. Un polymère irradié de cette manière est stable vis-à-vis de radiations successives.

Les pontages dans les chaînes de polymères ont comme effet de limiter les mouvements des chaînes de polymère [JYXW93]. Ils figent les molécules de polymères dans un réseau tridimensionnel. L'avantage, dans notre cas, sera que les impuretés se trouvant dans la masse de téflon ne peuvent plus remonter à la surface, ou seulement par transfert de groupes fonctionnels ou de radicaux d'une chaîne à l'autre. Les groupes terminaux restent comme figés dans la masse.

Sous oxygène, même à de très faibles doses de radiations, il y a dégradation des molécules de polymère comme sur le PTFE. Les propriétés mécaniques décroissent très rapidement [JYXW93].

Grâce au traitement par radiations, il y a probablement également transformation des groupes terminaux. Par exemple, on sait que dans le PE, les groupes terminaux vinyliques sont très réactionnels. Ils se trouvent souvent dans la phase amorphe et participent à la formation de pontages.

9.2.3.3 Conclusion

La stabilité du FEP aux radiations, son aptitude à faire des pontages en fait un polymère qui se dégrade seulement à des doses 10 à 100 fois plus élevées que pour le PTFE.

9.2.3.4 Phénomène de post-irradiation

Les radicaux libres dans les zones amorphes peuvent être détruits par des capteurs de radicaux. Par contre, les radicaux se trouvant dans les zones cristallines sont protégés. Mais, après un certain temps, des radicaux réapparaissent dans les zones amorphes. Au cours du temps, les radicaux des zones cristallines participent à des réactions d'échange inter ou intramacromoléculaires qui transfèrent les centres actifs vers les zones amorphes [MM93]. Cette remarque peut nous être utile pour comprendre les mécanismes de dégradation du revêtement de téflon au cours du temps. Il faudra tenir compte de la migration lente des radicaux ou même des fonctions chimiques vers la surface du polymère (voir point 12.3). Après irradiation, lors de la remise à l'air, il y a formation de radicaux.

9.2.3.5 Conclusion

Les effets principaux de l'irradiation sur les polymères sont essentiellement de deux types : dégradation et formation de pontages.

L'oxygène favorise la dégradation des polymères car il empêche les radicaux de se recombiner. Après irradiation, on peut avoir des effets d'oxydation qui peuvent dégrader très fortement le polymère. Il faudra y faire attention pour nos expériences.

Une température élevée entraînera la formation de pontages car les radicaux sont plus libres de bouger.

La présence de carbone tertiaire comme dans le cas du FEP, entraîne la formation de pontages car les radicaux se placent préférentiellement à cet endroit.

L'utilisation de FEP plutôt que de PTFE comme revêtement du ballon de stockage du maser à hydrogène pourra donc être un avantage en ce qui concerne l'irradiation dans l'espace car ce polymère est plus résistant aux radiations.

9.2.4 Les radiations sur le ballon de stockage du maser H

9.2.4.1 Introduction

Dans la littérature, on trouve très peu d'essais d'irradiation de masers. Comme les radiations entraînent la formation de radicaux dans le téflon, elles sont à priori défavorables pour le facteur de qualité du ballon de stockage.

Nous avons trouvé deux expériences de radiations sur le revêtement de téflon du ballon.

9.2.4.2 Expérience de Suter

Suter [Mor90] a exposé le ballon téflonisé aux radiations. Il est irradié à l'air avec 10 krads de 1.25 MeV de photons d'une source γ . Il a observé une augmentation du facteur de qualité de 6 à 15% alors qu'il attendait le contraire. La densité de la couche de téflon a diminué sous l'effet des radiations.

Malgré ce que l'on aurait pu croire, que les radiations dégradent le téflon sous air, cela n'a pas été le cas.

9.2.4.3 Expérience des russes - Kalachev

Kalachev [KMM+94] montre que les radiations dégradent un revêtement en téflon PTFE. Il préconise l'utilisation d'un revêtement fait à partir d'un plasma de monomère fluoré: perfluorokérosène et C_4F_4 . Ses résultats sont en contradiction avec les nôtres.

Si le revêtement fait à partir du plasma est moins pur chimiquement - il contient beaucoup de groupes chimiques différents - sa surface est cependant plus lisse que la surface du PTFE qui est cristallin, avec une surface non-reproductible et pleine d'aspérités à l'échelle microscopique. Le PTFE contient des impuretés en surface et aussi dans la masse. Ces dernières migrent vers la surface au cours du temps. L'hydrogène atomique relaxe sur la surface inhomogène du revêtement.

Le revêtement fait à partir de plasma forme un réseau de polymère amorphe avec des pontages. Selon l'auteur toujours, il est plus reproductible et résistant au bombardement de l'hydrogène atomique.

On notera aussi qu'il préconise une passivation à l'hydrogène pour enlever tous les sites réactionnels présents en surface (cf. point 12.2.2.2). Cela est contradictoire avec nos résultats.

En ce qui concerne les radiations, le temps de vie des atomes d'hydrogène dans le ballon varie avec la dose appliquée. Selon l'auteur, le PTFE est plus sensible aux radiations que le polymère provenant du plasma. Les radiations ont comme effet de dégrader le téflon.

Nous ne tiendrons pas tellement compte des affirmations de l'auteur. En effet, ses résultats sont assez contradictoires avec ce qui est connu dans la littérature. En particulier, les traitements par plasmas sont difficilement reproductibles et demandent un très grand contrôle de tous les paramètres. De plus, il recherche l'effet des radiations sur le PTFE et non pas sur le FEP.

9.2.4.4 Conclusions

L'effet des radiations sur le FEP comme revêtement du ballon de stockage dans le maser H n'est pas encore bien connu. C'est pourquoi nous avons fait un essai de radiations sur un maser comme test préparatoire à la mise en orbite.

9.3 Irradiation d'un maser à hydrogène

9.3.1 Introduction

Dans cette partie du chapitre, nous décrirons l'expérience effectuée sur le maser à hydrogène EFOS-12 pour simuler l'irradiation à laquelle il serait soumis à bord d'un satellite dans la mission Radioastron. Nous avons fait cette expérience « in situ », c'est-à-dire que nous avons irradié le maser en fonctionnement.

9.3.2 Doses de radiations dans l'espace

L'Agence Spatiale Européenne [Eva93] a calculé la dose que recevrait le maser sur une orbite circulaire de 950 km, inclinée à 98.5° durant 3 ans. C'est en effet la trajectoire du satellite russe Meteor 3M. Les trois ans de la mission étaient programmés pendant une période d'activité solaire minimum (entre 1993 et 1999) de telle façon qu'il n'a pas été prévu de fluctuations du spectre solaire dans le modèle [Vet89, Sel80]. Cependant, si le satellite devait fonctionner durant une période de spectre solaire maximum, la dose de protons serait environ deux fois plus élevée.

Dans le maser à hydrogène placé sur un satellite, appelé aussi maser spatial, le revêtement du ballon de stockage n'est pas directement soumis aux radiations. En effet, les écrans magnétiques et thermiques servent également comme blindages vis-à-vis des radiations. Le pouvoir absorbant de ces métaux dépend surtout de leur densité. Le saphir lui-même sert aussi de blindage pour les radiations. On pourra calculer une épaisseur équivalente d'aluminium pour ces blindages (voir tableau 9.1).

Nombre de couches	Epaisseur [mm]	Densité [g/cm ³]	Matériau	Ecran [g/cm ²]
4	0.5	8.7	Ecran magnétique	1.74
1	5	3.97	Cylindre en saphir	1.99
1	5	2.7	Cavité microonde en Al	1.35
Total				5

Tableau 9.1 : Blindage du maser spatial

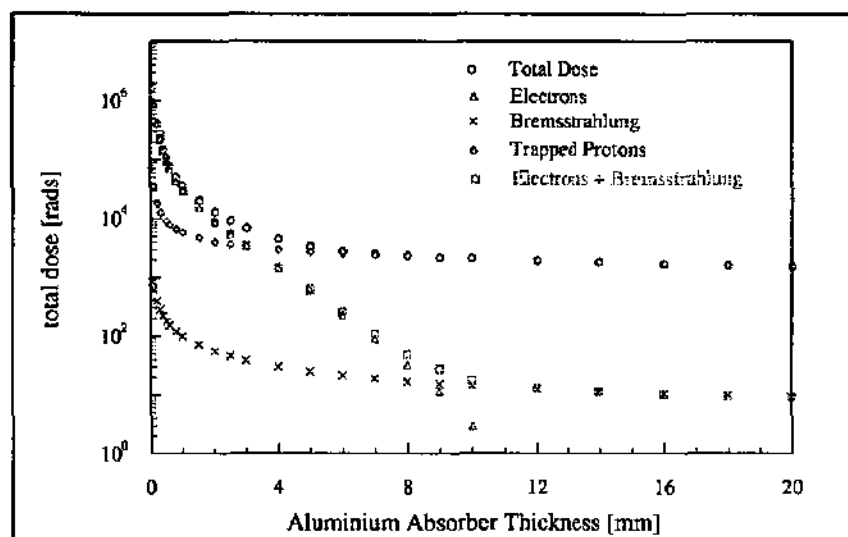
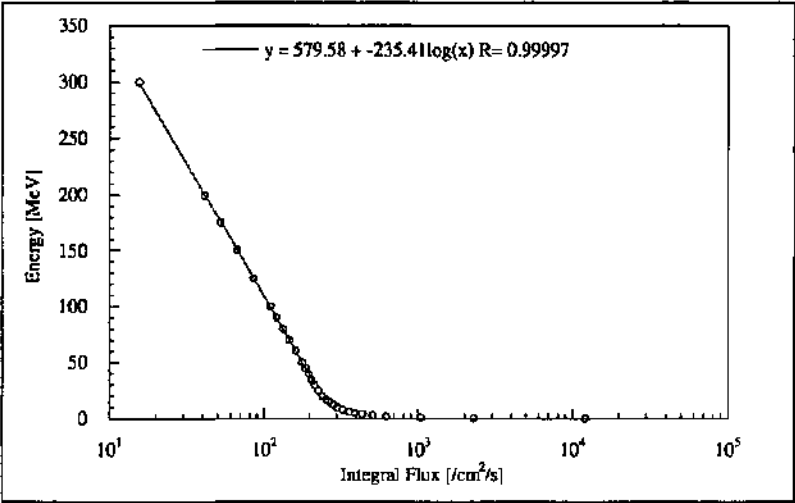


Figure 9.2 : Dose de radiations sur le satellite au centre de sphères d'aluminium

Evans [Eva93] a calculé la dose totale de radiations que subirait le maser à hydrogène sur le satellite Meteor 3M durant 3 ans. En tenant compte de l'épaisseur équivalente d'aluminium, on pourra calculer la dose que subirait le téflon [Sel80] (figure 9.2).

Pour un blindage de 5g/cm² d'aluminium qui correspond à une épaisseur de 20mm, on remarque que la dose d'électrons et de Bremsstrahlung (radiations électromagnétiques) est négligeable. Pour le test d'irradiation du maser, nous n'avons donc utilisé que des protons. Pour trois années, la dose effective sur le revêtement du ballon de stockage sera de 1500 rads.



Il faut aussi considérer l'énergie des radiations. A cause du blindage, seuls les protons de plus de 67.5 MeV arriveront au téflon. Dans le test, nous avons utilisé des protons d'énergies différentes, correspondant à ce que le maser rencontrerait dans l'espace.

Sur la figure 9.3, nous avons représenté la dose totale pour les différentes énergies dans l'espace. Par calcul, nous pouvons mesurer que le flux total durant trois ans sur le revêtement de téflon est de 1.42 10¹⁰ cm², correspondant à une dose de 1500 rad.

Pour le test, il sera également important de mesurer l'effet des radiations pour un flux maximum. Le flux le plus important qui peut exister sur cette orbite est de 3000 cm²s⁻¹ pour des protons de plus de 67.5 MeV.

9.3.3 Expérience

Nombre de couches	Epaisseur [mm]	Densité [g/cm ³]	Matériau	Ecran [g/cm ²]
1	1	8.2	supra 50	0.82
3	0.8	8.7	écran (mumétal)	2.088
	total: 19.44	2.7	aluminium	5.2488
1	1.5		quartz	négligeable
Total				8.16

Tableau 9.2 : Blindage du maser terrestre

Nous avons fait l'expérience sur un maser terrestre, en adaptant les flux et énergies arrivant sur le téflon. Les doses de radiations au centre du maser correspondent à celles qui arrive-

raient sur le revêtement du ballon de stockage du maser spatial dans l'espace. Le maser terrestre a un blindage correspondant à 8.16g/cm² d'aluminium (voir tableau 9.2)

La dose absorbée est égale au pouvoir stoppant multiplié par le flux de radiations [MT89]:

$$D = F \times \frac{dE}{dx}$$

Formule 9.4

Sur le tableau 9.3 se trouve le programme de radiations initialement prévu. Les expériences 3 et 4 ont été raccourcies à 80% du flux prévu. Par contre, vu qu'il n'y avait pas de dégradation du signal, nous avons ajouté une expérience en prenant des protons arrivant sur le revêtement avec une énergie très faible et donc sur lesquels le téflon avait un pouvoir stoppant très élevé. Le flux total était de 1.0 10⁹ cm⁻².

Le téflon est donc soumis à 10 krad de radiations environ, ce qui correspond à une dose beaucoup plus élevée que celle qu'il recevrait dans l'espace durant trois ans. De plus, pour pouvoir simuler toutes les causes de dégradation, nous avons utilisé des protons d'énergies différentes, un flux maximum et également des protons d'énergie très faible et donc très destructeurs.

Il est à remarquer que cette dose de 10 krad est beaucoup plus faible que les doses utilisées lors de l'irradiation de polymères pour la formation de pontages. Il faut par exemple 2 Mrads de ⁶⁰Co pour ponter le PTFE [SZZZ94, OTKS95] ou 1.3 Mrads d'électrons à 2 MeV pour ponter le FEP [BL62].

expérience N°	énergie au centre du maser [MeV]	dose incidente [cm-2]	atténuation du flux par le blindage du maser	dose au centre du maser: [cm-2]	dose totale	pouvoir stoppant: dE/dx [MeV cm2g-1]	Dose absorbée: D [MeV g-1]
flux maximum	200.3	3.22E+06	1.589	2.03E+06			8.10E+06
	100.3	7.53E+06	1.859	4.05E+06		6.5868	2.67E+07
	50.6	9.88E+06	2.091	4.73E+06	1.08E+07	10.8798	5.15E+07
10 fois flux maximum	200.3	4.29E+07	1.589	2.70E+07		3.9877	1.08E+08
	100.3	1.00E+08	1.859	5.38E+07		6.5868	3.54E+08
	50.6	1.32E+08	2.091	6.31E+07	1.44E+08	10.8798	6.87E+08
flux 3 ans	200.3	2.15E+09	1.589	1.35E+09		3.9877	5.38E+09
	100.3	5.02E+09	1.859	2.70E+09		6.5868	1.78E+10
	50.6	5.51E+09	2.091	1.68E+09	5.73E+09	10.8798	1.83E+10
flux 15 ans	200.3	2.15E+10	1.589	1.35E+10		3.9877	5.38E+10
	100.3	5.02E+10	1.859	2.70E+10		6.5868	1.78E+11
	50.6	2.88E+10	2.091	1.38E+10	5.43E+10	10.8798	1.50E+11
5 faible				109	109	200 à 500	2 à 5 1011
Dose absorbée totale						6.2449E+11 à 9.2449E+11	
Conversion en rads:						9991.84 à 14791.84	

Tableau 9.3 : Doses d'irradiation sur le maser

9.3.4 Résultats dans maser H

Comme l'hydrogène atomique dans le ballon de stockage du maser est très sensible à de faibles variations de la composition ou de la structure du revêtement, nous nous attendions à voir une forte dégradation du facteur de qualité du revêtement, même à des doses de radiations où les propriétés mécaniques du polymère ne changent pas. L'hydrogène atomique est sensible à la présence de radicaux à la surface du revêtement et peut relaxer, réagir et produire éventuellement de nouveaux radicaux.

Cependant, nous n'avons pas vu de dégradation durant toute la durée du traitement d'irradiation « in situ ». La pression reste absolument constante. Durant le test d'irradiation, le maser a toujours été en fonctionnement. Son amplitude était bonne tout le temps. Nous n'avons pas réussi à le stopper en dégradant le téflon par radiations.

La figure 12.24 reprend les valeurs du facteur de qualité au cours du temps. L'irradiation a eu lieu après 40 jours de fonctionnement du maser. Le facteur de qualité est extrapolé à pression d'hydrogène nulle. Le facteur de qualité s'est d'abord fortement amélioré puis il est resté stable durant des années.

La figure 12.25 reprend l'évolution de l'amplitude en fonction du temps. Après plusieurs années, l'amplitude du maser continue d'augmenter alors que la pression en hydrogène n'a pas changé. Cette augmentation d'amplitude ne peut pas être attribuée à une amélioration de la source au cours du temps. Une source normale peut s'améliorer durant les premiers jours d'utilisation puis elle ne peut que vieillir. L'amplitude devrait donc diminuer.

Le maser, après traitement aux radiations selon les pires conditions qu'il pourrait retrouver dans l'espace, n'a donc pas subi de dommages apparents. Le traitement aux radiations semble même améliorer la surface à long terme. C'est le seul maser qui a un tel comportement.

Notre article [CB94] reprend les résultats à court terme de cette expérience. Au début de l'année 1994, nous pouvions seulement certifier que le facteur de qualité ne diminuait pas.

9.3.5 Conclusion

Comme nous avons pu le montrer, 10 krad de radiations de protons sous vide améliorent le facteur de qualité d'un revêtement du ballon de stockage du maser en polymère FEP. Nous n'avons jamais observé d'aussi bons résultats dans le maser à hydrogène avec un autre ballon, surtout en ce qui concerne l'évolution du revêtement au cours du temps.

Par rapport aux données de la littérature, nous avons utilisé beaucoup moins de radiations et fait l'expérience à une température plus faible (température de fonctionnement du maser, 40°C). Selon Turner [Mor90], l'amélioration du revêtement a aussi lieu lorsque le traitement par radiations est effectué sous air. Il y a donc d'autres phénomènes qui entrent en jeu.

Nous nous sommes demandé pourquoi il y avait une amélioration du revêtement de téflon soumis aux radiations. Normalement, vu l'augmentation de la concentration de radicaux formés par les radiations, on s'attendrait à ce que le revêtement soit moins bon, qu'il y ait plus d'interactions avec l'hydrogène atomique dans le maser.

En nous basant sur les données de la littérature, nous avons émis plusieurs hypothèses expliquant l'amélioration du revêtement après irradiation et son faible vieillissement par la suite.

- Formation de pontages plutôt que dégradation: grâce à la structure du polymère avec groupes $-CF_3$ latéraux, il y a probablement eu formation de pontages dans le FEP. Le très faible vieillissement du FEP peut être expliqué par la structure en réseau qui empêche les chaînes de bouger et les impuretés et /ou groupes terminaux de remonter en surface (voir point 12.3). Cet effet entraînera même une amélioration du facteur de qualité à long terme.
- Lissage de la surface du revêtement: durant l'irradiation, les chaînes de polymères se sont transformées, réorganisées. Par ce fait, la surface du film de téflon peut être plus lisse à l'échelle microscopique.

- Diminution du nombre de radicaux en surface: Au lieu d'augmenter la concentration de radicaux en surface, les radiations peuvent la diminuer. En effet, il se pourrait que les radicaux formés réagissent avec les radicaux se trouvant déjà au préalable à la surface du revêtement (sites actifs). Ainsi, il y a diminution de la concentration totale de sites actifs.

9.4 Irradiation d'un ballon de stockage téflonisé

9.4.1 Introduction

Nous avons refait le test par irradiation sur un autre revêtement pour confirmer nos résultats. Pour cela, nous avons essayé de copier le plus possible l'expérience en irradiant le téflon avec la même dose de radiations de protons (10 krad de radiations de protons) et à une température proche de celle du ballon dans le maser en fonctionnement (40°C). Nous avons également fait le test à même température. La différence fondamentale entre les deux expériences consiste par le fait que, pour cette deuxième expérience, nous avons irradié uniquement le ballon de stockage téflonisé. L'expérience se fait sous vide. Après irradiation, le ballon a été maintenu sous vide durant trois semaines pour éviter les phénomènes radioactifs indésirables en présence d'air.

9.4.2 Dose de radiations

Pour le plan de l'expérience, nous pouvons nous baser sur celle qui a été réalisée sur le maser en 1993 (voir tableau 9.5).

Il n'est pas nécessaire de prendre autant de temps que lors du dernier essai. Il est surtout important d'avoir la même dose absorbée par le téflon. On peut cependant reprendre les mêmes énergies de rayonnement pour reproduire au mieux l'expérience.

Il suffirait donc de refaire le quatrième essai à flux élevé, un peu plus longtemps (voir Tableau 9.3).

La dose absorbée à faible énergie dépend énormément de l'énergie du rayonnement. Or, comme l'épaisseur traversée est approximative, il est difficile de la déterminer exactement.

Le temps qu'il faut pour faire la mesure est le temps qu'il faudrait pour faire une telle expérience avec le même flux que celui qui a été utilisé pour l'expérience 4, c'est-à-dire $4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Il faudra donc environ 4 h 15' d'exposition pour un ballon.

9.4.3 Expérience

L'expérience a été faite sur deux ballons recouverts de téflon, les ballons N°91.04.01 et N°93.01.04. Nous avons placé les ballons l'un derrière l'autre pour profiter au maximum des radiations et pour pouvoir faire deux essais en un (voir figure 9.4). Chaque ballon est entouré d'un manteau chauffant. On considère que la température du manteau chauffant est presque identique à celle du revêtement de téflon. Les ballons sont pompés au moyen d'une pompe ionique (pression de 10^{-7} Torr environ). Le courant dans la pompe est de 300 μA durant toute l'expérience (on pourrait descendre à moins de 200 μA si on ne chauffait pas).

En mesurant la proportion de protons qui arrivent sur les ballons, on se rend compte que la différence est grande entre les deux ballons à cause de la divergence du faisceau de protons. On considère alors que chaque ballon reçoit une quantité moyenne de radiations et on expose chaque côté à la moitié des radiations. Ils reçoivent ainsi chacun la même dose

de radiations. On aurait pu aussi irradier un seul ballon à la fois mais nous n'aurions certainement pas eu le temps de réaliser l'entièreté de l'expérience.

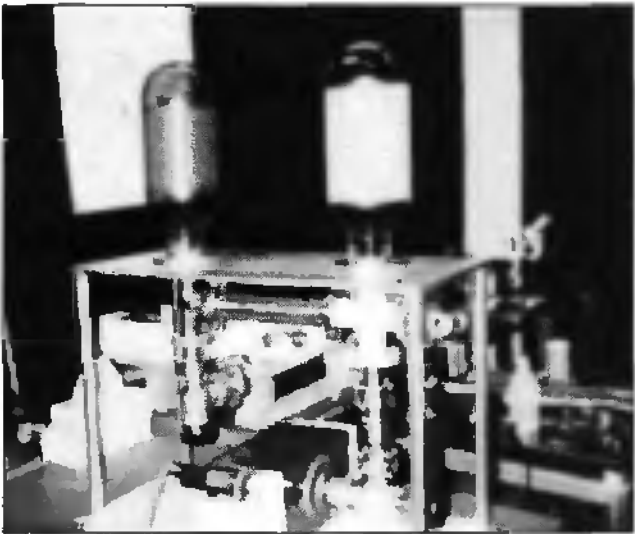


Figure 9.4: Système de pompage des ballons pour traitement aux radiations

Sur le tableau 9.4, nous avons repris les quantités de radiations reçues effectivement par les deux ballons et la moyenne utilisée pour calculer la dose totale à appliquer d'un côté et de l'autre des ballons. Cette moyenne est appliquée directement. C'est la valeur que nous considérerons dans la mesure du flux lors de l'expérience.

N°	Energie désirée [MeV]	ép. alu. [mm]	Facteur d'étalonnage		
			Position 1	Position 2	Position moy.
1	200	121	173.9	108.1	141.0
2	100	206	66.2	36.4	51.3
3	50	232	31.5	16.5	24.0
4	0	255			

Tableau 9.4: Facteurs d'étalonnage pour les deux ballons

Puis, nous avons appliqué la dose désirée selon le calcul effectué à partir de l'expérience faite sur le maser EFOS-15 en 1993. Nous avons repris la dose correspondant à la somme des doses des expériences 3 à 5 (voir tableau 9.3).

Energie au centre du maser [MeV]	Expérience N°3 (dose)		Expérience N°4 (dose)		Expérience N°5 (dose)		dose totale [cm ²]	temp. [h]
	Dose au cœur du maser [cm ²]	dose absorbée D [MeV.g ⁻¹]	Dose au cœur du maser [cm ²]	dose absorbée D [MeV.g ⁻¹]	Dose au cœur du maser [cm ²]	dose absorbée D [MeV.g ⁻¹]		
200.3	1.35E+09	5.38E+09	1.35E+10	5.38E+10			1.49E+10	1.0313
100.3	2.70E+09	1.78E+10	2.70E+10	1.78E+11			2.97E+10	2.0625
50.6	1.68E+09	1.83E+10	1.38E+10	1.50E+11			1.55E+10	1.075
Faible énergie					1.00E+09	2 à 5E+11	1.00E+09	10.694
Total							6.10E+10	4.2382

Tableau 9.5 : Plan d'irradiation appliqué sur le maser

Le temps d'exposition est bien sûr beaucoup plus réduit que ce que l'on aurait dans l'espace. Il dépend uniquement des protons à disposition au moment même. Dans l'espace, le flux est de 3000 p/cm²/sec. Le temps utilisé pour bombarder l'échantillon dépend du faisceau de protons. Par moments, nous n'avons pas pu avoir de protons pour des raisons

indépendantes de notre volonté. Ci-dessous, nous avons repris les doses réellement appliquées. On change la disposition des ballons entre chaque expérience.

Nr.	Énergie désirée [MeV]	ép. alu. [mm]	Énergie réelle [MeV]	temps d'exp. [sec]	fluence [p/cm ²]	dose [rad]	dose [MeV/g]	Pouvoir stoppa [MeV cm ² /g]	flux [p/cm ² /sec]
1	200	121	200.2	1241	7.45E+09	4.34E+02	2.71E+10	3.63743	6.01E+06
91.04.01	100	206	101.1	2721	1.49E+10	1.38E+03	8.63E+10	5.80808	5.46E+06
proche	50	232	51.8	1609	7.75E+09	1.20E+03	7.47E+10	9.63461	4.82E+06
2	50	232	51.8	1609	7.75E+09	1.20E+03	7.47E+10	9.63583	4.56E+06
93.04.04	100	206	101.1	2823	1.49E+10	1.38E+03	8.63E+10	5.80808	5.26E+06
proche	200	121	200.2	1037	7.45E+09	4.34E+02	2.71E+10	3.63696	7.19E+06
3(+ 8mm alu.)	faible	232	51.8-8mm alu.	220	1.00E+09	1.54E+02	9.64E+09	9.64373	4.56E+06
4	faible	232	51.8-8mm alu.	241	1.00E+09	1.54E+02	9.64E+09	9.64373	4.16E+06
91.04.01 proche									
Total				11591	6.21E+10	6.33E+03	3.95E+11		

Tableau 9.6: Plan d'irradiation effectué

Dans le cas de protons de faibles énergies, il est difficile de savoir si nous avons effectivement ces énergies. Il s'agit d'une approximation. Nous avons mis une plaque d'aluminium de 8mm devant les ballons et considéré que les ballons ont une épaisseur équivalente de 1mm d'aluminium (le quartz du ballon a une épaisseur de 1.5mm).

9.4.4 Résultats dans le maser

Le ballon N°91.04.01 a été détruit par erreur avant de pouvoir être mesuré. Il avait été testé précédemment dans un maser. Ce revêtement a été irradié à une température de 100°C pour pouvoir observer l'effet des radiations au-delà de la température de transition vitreuse (voir point 9.2.3.3.2). Nous n'avons pas eu le temps de répéter l'expérience.

Le ballon N°93.04.01 n'avait pas été testé précédemment, nous ne pourrions donc pas comparer ses performances avec celles d'un revêtement qui n'a pas été irradié. Toutefois, son facteur de qualité initial est bon (voir résultats d'EFOS-12, essai N°46). Après quelques mesures, nous l'avons passivé au fluor. Le résultat a été très mauvais (voir point 9.4.6).

Après irradiations, les ballons n'ont pas changé d'aspect.

9.4.5 Conclusions

Nous n'avons pas pu obtenir de résultats représentatif à partir de cette manipulation à cause de la destruction du ballon de référence. Il est cependant intéressant de constater que les radiations n'ont probablement pas dégradé le ballon même si ce dernier a été remis à l'air.

9.4.6 Traitement ultérieur au fluor

Après mesure dans le maser à hydrogène, le revêtement du ballon N°93.04.01 a été passivé au fluor. Le but de ce traitement effectué après le traitement par irradiation était de passer la surface modifiée par les radiations. Le revêtement a donc été soumis successivement aux radiations, hydrogène atomique et fluor gazeux.

Ce traitement n'a pas donné de bons résultats. On remarque au test de la goutte que la goutte accroche très fort sur une surface d'environ ½ centimètre carré au sommet du ballon, à l'endroit d'impact de l'hydrogène atomique provenant du sélecteur d'état.

Le facteur de qualité est fortement diminué et la puissance maximale du signal de sortie est très élevée. Grâce à cette variation importante du revêtement, nous avons pu mettre en évidence une variation de γ_b correspondant à un taux de recombinaison des atomes d'hydrogène sur le téflon de 20% environ. Si on considérait que le taux de recombinaison

des atomes sur cette surface de $\frac{1}{2}$ centimètre carré est de 100%, le facteur de qualité serait encore plus faible (voir chapitre 11).

9.5 Conclusion et perspectives

9.5.1 Conclusions

Contrairement à ce que l'on attendait, le traitement par irradiation de protons améliore le revêtement de FEP120 du ballon de stockage du maser à hydrogène à long terme.

Un autre maser a été traité au fluor par la suite et a montré une forte dégradation due à l'effet combiné des radiations, hydrogène atomique sur le revêtement et fluor

9.5.2 Perspectives

Jusqu'à présent, nous n'avons utilisé que des rayonnements de protons. Cependant, selon la littérature, l'effet des radiations ne dépend pas tant du type de radiations que de l'énergie absorbée. Il serait intéressant de faire des essais d'irradiations avec des radiations moins coûteuses que les protons, par exemple avec des rayonnements γ du ^{60}Co .

Lors du test par irradiation, seule un tiers de la surface est soumise aux radiations. Il serait intéressant de pouvoir irradier l'entièreté du revêtement.

9.5.3 Note sur les pontages

Nous avons supposé que l'amélioration de la qualité du revêtement suite au traitement par irradiation pourrait être due à la formation de pontages dans le polymère.

Comme nous l'avons déjà dit, les pontages améliorent le revêtement du ballon de stockage car les impuretés restent figées et ne peuvent plus remonter en surface. Il y a alors une diminution du vieillissement du téflon au cours du temps. On a même remarqué une amélioration. Il faudra cependant tenir compte du fait que, selon certains auteurs [AHB94, CLN73], les pontages augmentent l'adhésion en surface. Ils expliquent cela par le fait que quand il y a pontage, le squelette carboné est moins protégé que lorsque les chaînes sont linéaires. L'énergie de surface du polymère change également à cause du changement de densité du polymère.

10. CONCLUSIONS CONCERNANT L'ASPECT ANALYTIQUE ET LES DIFFÉRENTS TRAITEMENTS APPLIQUES

10.1 Introduction	2
10.2 Analyses thermiques	2
10.2.1 Introduction	2
10.2.2 Températures de recuit sous air et sous vide	2
10.2.3 Agents mouillants et dégradation des groupes terminaux	2
10.2.4 Conclusion	3
10.3 Analyses physiques	3
10.3.1 Echelles de structure physique du téflon	3
10.3.2 Test de la goutte	3
10.3.3 Taux cristallin du polymère	3
10.3.4 Epaisseur du revêtement	4
10.3.5 Conclusions	4
10.4 Analyses chimiques	4
10.4.1 Introduction	4
10.4.2 Composition chimique des groupes terminaux	4
10.4.3 Présence de radicaux dans le film	4
10.4.4 Passivation au fluor	5
10.5 Radiations	5
10.6 Conclusions	5

Dans ce chapitre, nous avons repris les résultats obtenus à partir des différentes analyses du téflon et procédures de téflonisation décrites dans les chapitres 6, 7, 8 et 9. Grâce à ces analyses, nous avons pu mettre en évidence les caractéristiques du téflon et distinguer les revêtements selon les différentes techniques de téflonisation utilisées.

10.1 Introduction

Comme le maser est de plus en plus utilisé pour de multiples applications, il devient toujours plus important de pouvoir prévoir la qualité d'un revêtement ainsi que son évolution au cours du temps en se basant sur des analyses physiques et chimiques du revêtement. Le montage d'un maser et son étuvage, avant de pouvoir faire des mesures du facteur de qualité, peuvent prendre jusqu'à un mois, il faut de faire un contrôle de qualité du revêtement à l'avance. Cependant, on remarquera que le meilleur contrôle de qualité a lieu lors de la mesure du facteur de qualité dans le maser. L'horloge atomique est en effet plus sensible aux variations physico-chimiques du revêtement qu'à toutes les autres méthodes d'analyse. De plus, à part le test de la goutte, la pesée du revêtement et son observation visuelle, il est impossible d'analyser le revêtement sans le détacher du ballon de quartz. Nous pouvons donc rechercher les propriétés d'un revêtement correspondant à une technique de téflonisation mais nous ne pouvons pas, a priori, déterminer quel sera le facteur de qualité d'un maser contenant un type de revêtement donné, vu que le facteur de qualité n'est pas toujours reproductible pour une même technique de téflonisation (voir chapitre 11).

10.2 Analyses thermiques

10.2.1 Introduction

Il a été très important de faire des analyses thermiques préalables pour comprendre quel est le meilleur traitement à adopter. Du traitement thermique dépendra :

- la rugosité de la surface : la surface est d'autant plus lisse que le recuit a lieu à plus haute température et durant un laps de temps plus long.
- la composition du film de téflon : les impuretés sont éliminées ou pas selon les conditions de recuit (température, présence d'oxygène)
- la dégradation du polymère liée à la concentration en radicaux si on porte l'échantillon à trop haute température.

10.2.2 Températures de recuit sous air et sous vide

Sous air, les impuretés sont éliminées à des températures bien déterminées. La température maximale de traitement thermique mesurée est de 385°C environ.

Sous vide, on peut aller à plus haute température sans dégrader le téflon. Cette différence de température de dégradation sous air ou sous vide est très grande dans le cas du FEP (64°C). Nous avons mesuré une température maximale de recuit de 410°C mais, déjà à 405°C, température maximale de nos revêtements, on constate un dégazage correspondant à un début de dégradation du téflon.

10.2.3 Agents mouillants et dégradation des groupes terminaux

Sous air, les agents mouillants sont détruits à 157°C et à 188°C. Sous vide, la température de dégradation des agents mouillants est moins bien définie mais est en tous cas inférieure à 350°C.

A la température de recuit, les agents mouillants sont donc complètement détruits et éliminés du film de téflon. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser une dispersion à laquelle on a soustrait l'agent mouillant. De plus, le Fluorad ajouté - pour augmenter l'adhésion de la

dispersion sur une couche inférieure - est détruit et éliminé à 70°C sous vide. Nous pouvons donc l'utiliser sans crainte de polluer le revêtement.

En ce qui concerne les groupes terminaux, sous air, il y a risque de formation de groupes acides qui peuvent être une cause de relaxation des atomes d'hydrogène. Sous vide, il y a formation de groupes vinyle et hydrure en fin de chaînes.

10.2.4 Conclusion

Au chapitre 11, nous verrons que les analyses thermiques nous ont permis de mettre en œuvre une procédure de téflonisation sous air et sous vide qui a donné de très bons résultats et qui allie les avantages du recuit sous air et du recuit sous vide.

10.3 Analyses physiques

10.3.1 Echelles de structure physique du téflon

Le FEP est un polymère partiellement cristallin. Ses chaînes ont une structure en spirale et forment des lamelles. Les groupes terminaux sortent préférentiellement des lamelles, il y a donc une forte proportion de groupes terminaux en surface (un groupe terminal tous les 140).

Grâce à la microscopie électronique, l'analyse α -step et AFM, nous avons pu déterminer les différentes structures de notre revêtement de téflon (voir tableau 10.1). La plus petite est celle des grains de téflon eux-mêmes dans la dispersion.

Type d'analyse	Dimension des structures observées (μm)		
Littérature			grains de 0.1 à 0.25 μm
Microscopie électronique	20-40 μm	5 sur 3 μm	0.05 à 0.1 μm
AFM		diamètre : 3-5 μm	0.15 à 0.3 μm
α -step	40-100 μm		

Tableau 10.1 : Dimensions de la structure du FEP120

Pour un revêtement réalisé à partir d'une vieille dispersion de téflon, on peut observer une structure granuleuse en microscopie électronique. On voyait déjà cette différence de revêtement à l'œil nu. Un revêtement de ce type a une structure de type pelure d'orange. Par contre, un revêtement de téflon neuf est caractérisé par la présence de coulures sur le quartz et une surface sans grains.

10.3.2 Test de la goutte

Le test de la goutte dépend en fait à la fois de la structure physique et de la composition chimique du revêtement. Le test de la goutte nous indique si un revêtement est très mauvais mais il ne peut distinguer un mauvais revêtement d'un bon.

10.3.3 Taux cristallin du polymère

Le FEP120 est un polymère partiellement cristallin. Son degré de cristallinité dépendra de la procédure de téflonisation utilisée et en particulier de la vitesse de refroidissement du revêtement. Le taux de cristallinité est important car il détermine la surface effective du revêtement et sa perméabilité, et donc la possibilité de migration des groupes terminaux et des impuretés dans le revêtement. Cependant, il ne nous a pas été possible de mesurer la cristallinité du FEP.

10.3.4 Épaisseur du revêtement

Nous verrons au chapitre 11 que les performances d'un revêtement dépendent très fort de l'épaisseur de celui-ci. On peut mesurer l'épaisseur du téflon si on le détache du ballon de quartz. Nous avons vu que dans les conditions normales de téflonisation, chaque couche a une épaisseur d'environ $2.5\mu\text{m}$ au sommet du ballon, $5\mu\text{m}$ au centre et $10\mu\text{m}$ en bas correspondant à environ un gramme de téflon après recuit. La pesée du ballon est donc une méthode indirecte mais non-destructive de mesure de l'épaisseur du revêtement.

10.3.5 Conclusions

Nous avons pu mettre en évidence les différents niveaux de structure du téflon en général. Nous pouvons distinguer un mauvais revêtement par son aspect ou par le test de la goutte mais ces analyses ne nous permettent pas de déterminer si un revêtement donnera de bons résultats dans le maser à hydrogène.

10.4 Analyses chimiques

10.4.1 Introduction

Le téflon est un polymère inerte fait de longues chaînes de carbone perfluoré. Cependant, comme revêtement du ballon de stockage du maser à hydrogène, il doit être le plus parfait possible car l'hydrogène est sensible à chaque anomalie. Il est donc nécessaire de détecter la présence de groupes terminaux autres que des CF_3 , les agents mouillants qui restent après le recuit ainsi que la proportion de radicaux après différents traitements.

Comme la proportion de groupes terminaux est très faible dans le téflon, il est très difficile de les détecter et beaucoup de méthodes, notamment certaines méthodes de surface ne sont pas assez précises. D'autres analyses telles que l'infrarouge fournissent un résultat mais il s'agit d'une analyse dans la masse et non pas d'une analyse de surface. La composition de la surface n'étant pas toujours identique à celle de la masse, les indications que l'on en tire seront donc moins intéressantes.

Le téflon est surtout connu pour sa stabilité chimique, il ne réagit pas avec la plupart des substances chimiques. Cependant, les analyses chimiques ont permis de mettre en évidence une certaine réactivité du téflon en présence de mélange d' HF et HNO_3 ou de fluor gazeux. Dans un mélange d' HF et HNO_3 dilué dans de l'eau, on constate la formation d'une couche d'oxyde en surface du film de téflon. Sur le spectre ESCA, il y a apparition d'un pic de carbone lié à l'oxygène.

10.4.2 Composition chimique des groupes terminaux

L'infrarouge met en évidence la présence de groupes terminaux vinyliques et de carbone partiellement fluorés ($-\text{CF}_2\text{H}$) dans le revêtement. L'ESCA nous a permis de mettre en évidence la présence de groupes oxydes à la surface de films détachés de leur support à l' HF .

10.4.3 Présence de radicaux dans le film

La coloration brune du revêtement est une indication de la présence d'additifs mal brûlés présents dans le revêtements ou peut-être aussi de doubles liaisons dans la chaîne ou en bouts de chaîne du téflon.

L'ESR met en évidence une quantité beaucoup plus grande de radicaux dans la masse pour les films recuits à 400°C plutôt que pour ceux recuits à 300°C seulement et plus de radicaux également, pour un recuit à même température, dans les revêtements recuits sous vide que sous oxygène. Nous devons donc faire un compromis : d'une part, il faut utiliser des revêtements recuits à température élevée pour avoir une surface la plus lisse possible mais, d'autre part, plus la température de recuit est élevée, plus il y a de radicaux dans le revêtement. Ces radicaux remonteront à la surface au cours du temps et augmenteront peut-être le taux de relaxation de l'hydrogène atomique sur le revêtement. Cependant, il se peut aussi qu'ils réagissent entre eux sans causer de dégât à la surface.

10.4.4 Passivation au fluor

La passivation au fluor serait un traitement de surface radical pour le téflon. Cependant, pour notre application, il est également important que le téflon adhère sur le ballon de quartz. On devra donc se soumettre à un compromis limitant le traitement. Nous avons donc utilisé du fluor à 5% dans de l'hélium et passivé à une température de 75°C environ. Dans ces conditions, grâce à l'analyse infrarouge, nous avons pu mettre en évidence la transformation des groupes vinyles et CF_2H en hydrocarbures perfluorés sous l'effet du fluor gazeux. Par analyse ESCA, nous avons vu que les revêtements oxydés par la solution d' HF-HNO_3 perdent leur couche d'oxyde lors du traitement au fluor. Le revêtement perd tout de suite sa couleur brune et devient incolore, ce qui confirme l'élimination des doubles liaisons ou des impuretés dans la masse.

Dans la littérature, il est connu que la passivation au fluor peut favoriser la formation de pontage des chaînes (voir chapitre 8). Cet effet peut être important pour notre revêtement car il empêche la migration d'impuretés vers la surface du film et donc son vieillissement (voir chapitre 11). Nous n'avons cependant pas pu le mesurer.

10.5 Radiations

Les radiations sur le revêtement ont comme premier effet de former des cross-linking. Ces cross-linking permettront de limiter le vieillissement du revêtement à long terme (voir chapitre 12). Après traitement, le revêtement peut être remis à l'air ou bien laissé sous vide.

Nous avons également remarqué qu'une passivation au fluor, après irradiation et exposition à l'hydrogène atomique, entraîne une forte dégradation du revêtement à l'endroit d'impact de l'hydrogène atomique. Ce comportement après passivation au fluor n'avait pas été mis en évidence lors des autres essais de passivation même si le maser était utilisé avant le traitement.

L'irradiation d'un polymère entraîne aussi la formation de radicaux. Ces radicaux ne semblent toutefois pas détériorer le revêtement. Nous en reparlerons au point 11.4.8.

10.6 Conclusions

Les analyses nous ont donc permis de mieux caractériser le revêtement du ballon de stockage du maser à hydrogène en général. Nous avons pu également mettre au point plusieurs techniques de téflonisation qui tiennent compte des conditions de recuit et de traitements ultérieurs tels que la fluoration ou le traitement aux radiations. Nous avons ainsi éliminé au mieux les fonctions chimiques indésirables. Cependant, les résultats dans le maser à hydrogène sont parfois différents de ce que l'on attendrait si l'on se basait uniquement sur les résultats des analyses. En combinant les résultats des analyses avec les résultats obtenus par le

facteur de qualité, nous pourrons déterminer quelle est la procédure de téflonisation qui donne les meilleurs résultats. Nous décrirons en détail les différentes procédures utilisées, ainsi que les résultats dans le maser, au chapitre 11.

11. DIFFERENTS TYPES DE REVETEMENTS ET RESULTATS GENERAUX DANS LE MASER H

11.1 Introduction	3
11.2 Les différents traitements appliqués	4
11.2.1 Introduction	4
11.2.2 Tableaux des procédures utilisées	4
11.3 Analyse des revêtements dans le maser	8
11.3.1 Introduction	8
11.3.1.1 Tableau général des résultats	8
11.3.1.2 Résultats antérieurs	8
11.3.2 Faibles modifications de la technique de téflonisation	9
11.3.2.1 Rodage du ballon	9
11.3.2.2 Nettoyage du ballon	9
11.3.2.3 Solution neuve de téflon	9
11.3.2.4 Dilution de la dispersion de téflon	10
11.3.2.5 Ajout d'agent mouillant à la dispersion de téflon	11
11.3.2.6 Séchage à l'air	11
11.3.2.7 Amélioration de l'homogénéité de la cuisson, température critique	12
11.3.2.8 Résultats obtenus	12
11.3.3 Utilisation d'un polymère spécial	13
11.3.3.1 Introduction	13
11.3.3.2 Téflon spécial sans Triton	13
11.3.3.3 PCTFE	14
11.3.3.3.1 Introduction	14
11.3.3.3.2 WAXE600	14
11.3.3.3.3 WAXE1500	14
11.3.3.4 Téflon amorphe	15
11.3.3.4.1 Introduction	15
11.3.3.4.2 Essai N°19 avec deux couches de téflon AF1600	15
11.3.3.4.3 Essai N°20 avec trois couches de téflon AF1600	15
11.3.3.5 Résultats obtenus avec les revêtements divers	16
11.3.3.6 Conclusion	17
11.3.4 Nombre de couches	17
11.3.4.1 Introduction	17
11.3.4.2 Technique de téflonisation	17
11.3.4.3 Résultats globaux	18
11.3.4.4 Double revêtement	20
11.3.4.5 Triple revêtement	21
11.3.4.6 Revêtement quatre couches	24
11.3.4.7 Conclusion	24
11.3.5 Recuit sous air et sous vide	24
11.3.5.1 Introduction	24

11.3.5.2 Description de la procédure utilisée	25
11.3.5.3 Résultats des analyses chimiques avec cette procédure	25
11.3.5.4 Essais de recuits sous oxygène et sous vide	25
11.3.5.5 Résultats obtenus avec le recuit sous air et sous vide	26
11.3.5.6 Conclusions	28
11.3.6 Utilisation d'une même dispersion de téflon	28
11.3.7 Passivation au fluor	29
11.3.7.1 Introduction	29
11.3.7.2 Procédure de passivation	30
11.3.7.2.1 Introduction	30
11.3.7.2.2 Température de fluoration	30
11.3.7.2.3 Etanchéité du système	31
11.3.7.2.4 Flux de gaz dans le ballon	31
11.3.7.2.5 Conclusion	32
11.3.7.3 Résultats des analyses chimiques avec cette procédure	32
11.3.7.4 Effets collatéraux	32
11.3.7.4.1 Introduction	32
11.3.7.4.2 Effets de la passivation au fluor selon la littérature	32
11.3.7.4.3 Décollement du téflon	33
11.3.7.4.4 Remise à l'air après fluoration	33
11.3.7.5 Facteurs de qualité obtenus après fluoration	33
11.3.7.6 Conclusion	35
11.3.8 Traitement aux radiations	36
11.3.8.1 Introduction	36
11.3.8.2 Irradiation d'un maser à hydrogène	36
11.3.8.3 Irradiation d'un ballon de stockage téflonisé	37
11.3.8.4 Passivation ultérieure au fluor	37
11.3.8.5 Conclusions	38
11.3.9 Résultats obtenus avec le maser spatial	38
11.3.10 Résultats obtenus avec les masers russes	39
11.4 Conclusions générales	40
11.4.1 Introduction	40
11.4.2 Dispersion utilisée	40
11.4.3 Conditions de recuit	40
11.4.4 Nombre de couches et épaisseur du revêtement	40
11.4.5 Passivation au fluor	41
11.4.6 Traitement aux radiations	41
11.4.7 Autres paramètres	41
11.4.8 Lien entre fonctions chimiques, radicaux et facteur de qualité	41

Dans ce chapitre, nous reprendrons les procédures utilisées et les facteurs de qualité obtenus pour les différents revêtements des ballons de stockage du maser H. Nous avons pu tirer certaines conclusions concernant les propriétés des revêtements en lien avec la procédure de téflonisation utilisée. La mesure du facteur de qualité d'un maser est en soi une analyse de la surface du revêtement du ballon de stockage.

11.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les revêtements que nous avons fabriqués au cours de ce travail et les résultats qu'ils ont donnés dans le maser. Il est important de rappeler que cette mesure dans le maser est en définitive l'analyse la plus sensible de la surface du téflon.

Même si l'extrapolation ne peut pas toujours se faire dans des marges d'erreur raisonnables, nous sommes partis de la mesure du facteur de qualité extrapolé pour déterminer la qualité d'un revêtement (voir point 3.4.4.5). Pour pouvoir comparer les résultats ou voir l'évolution au cours du temps, il a parfois fallu interpoler le facteur de qualité à une certaine valeur de pression.

Nous reprendrons sur différents graphiques les facteurs de qualité des revêtements en fonction du temps : le facteur de qualité initial, après quelques jours de fonctionnement du maser seulement, et ensuite son évolution au cours du temps. Nous pourrons alors comparer les résultats obtenus pour les différents masers.

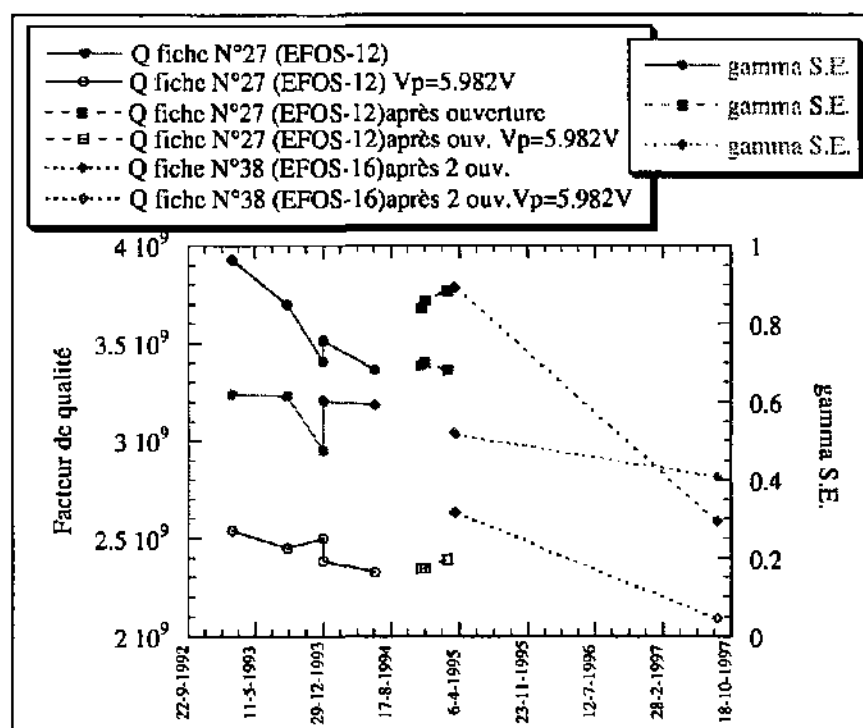


Figure 11.1 : Facteur de qualité et relaxation due au spin exchange pour EFOS-12

Dans certains cas, nous ne pouvons tenir compte des résultats. Par exemple, sur la figure 11.1 (troisième point de mesure), nous voyons qu'il peut y avoir un brusque changement de la mesure du facteur de qualité extrapolé, opérationnel et de $\gamma_{S.E.}$. Dans ce cas-là, il est préférable de ne pas tenir compte de ce point de mesure car il est probablement faussé par des changements qui ne dépendent pas du revêtement du ballon de stockage.

11.2 Les différents traitements appliqués

11.2.1 Introduction

Sous ce point, nous avons repris les différents traitements appliqués aux ballons de stockage durant notre étude. Dans ce chapitre, par la suite, nous les reprendrons un par un en nous référant aussi aux différents chapitres dans lesquels ces méthodes ont été décrites. Enfin, nous aimerions aussi ouvrir des perspectives sur d'autres possibilités de revêtements que nous n'avons pas poursuivies pour différentes raisons.

Notre étude a été effectuée en plusieurs étapes. D'abord, pour un contrat de l'agence spatiale européenne, nous avons téflonisé plusieurs ballons avec différentes techniques : sous air et sous vide, avec des polymères différents, en appliquant trois couches de téflon ou en faisant une passivation au fluor. Un ballon a également été irradié aux protons. C'étaient nos premiers essais. Souvent, nous n'avons pas pu répéter les expériences, les résultats particuliers devant être interprétés comme des généralités. Ensuite, dans un deuxième temps, nous avons fait différents essais en utilisant quatre couches de téflon et en changeant les conditions de fluoration. Puis, une série de trois ballons, deux couches, téflonisés sous vide et passivés au fluor. Nous avons pu comparer les résultats de ces ballons tous téflonisés avec la même méthode. Puis, toujours en tenant compte des résultats obtenus et en se limitant à des revêtements applicables au maser spatial, une série de quatre ballons, trois couches sous vide avec passivation au fluor. Dernièrement, nous avons repris une étude sur le traitement aux radiations.

Pour améliorer la technique de téflonisation, nous nous sommes toujours basés sur les résultats précédents et, dans un deuxième temps, sur les limites imposées par les nouvelles cavités pour le maser spatial. Dans le cas du maser spatial, nous n'avons plus de ballon de stockage en quartz, il est nécessaire de téfloniser toute la cavité. Comme cette dernière est constituée de différents matériaux dont le titane qui s'oxyde très facilement à l'oxygène et à l'azote à une température inférieure à la température de recuit du téflon, nous n'avons pas pu faire de recuits sous oxygène.

Ainsi, nous avons fabriqué différents revêtements en nous adaptant dans la mesure du possible aux meilleures conditions de téflonisation : amélioration de l'homogénéité de la cuisson, température de recuit optimale, ajout d'agent mouillant, cuisson sous vide et sous oxygène, augmentation du nombre de couches, passivation au fluor et irradiation.

De plus, il faut faire une remarque préliminaire : cette recherche a été faite dans le cadre du développement du maser à l'Observatoire. Nous étions donc liés à des contraintes de temps et d'efficacité du produit. C'est pourquoi, nous n'avons pas toujours pu faire tous les essais désirés ni répéter les techniques utilisées.

11.2.2 Tableaux des procédures utilisées

Nous avons repris ici les différentes procédures utilisées depuis le début de ce travail. Les procédures utilisées par le passé ont été présentées au chapitre 5. Dans les tableaux qui suivent, « v /four » signifie « vide dans le four », selon la nouvelle procédure de téflonisation où le vide est fait au niveau du four et non pas au niveau du col du ballon de sorte que le gradient thermique est plus faible (voir chapitre 5).

Sur le tableau 11.1, nous avons indiqué tous les revêtements avec, en italique, ceux qui n'ont pas fonctionné.

Nous pouvons distinguer ces revêtements selon la procédure utilisée. Une série de revêtements a été réalisée selon l'ancienne méthode décrite au chapitre 5 (voir tableau 11.2). Certains revêtements (N°14 et 15) n'ont pas donné de bons résultats dans le maser car la deuxième couche adhère mal. Par la suite, nous avons ajouté du Fluorad à la dispersion pour améliorer l'adhésion sur le téflon.

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/lour	Temp. [°C]	F ₂	rad.	
13		EFOS-9	6.6.90		2		x		406			
14		EFOS-10	3.9.90	sans triton	1		x		400			la deuxième couche n'adhère pas
15		EFOS-10	13.12.90		2		x		406			la deuxième couche adhère mal
16		EFOS-10	27.3.91		2		x		406			
17		EFOS-11	3.5.91		2		x		400			
18	91.02.02	EFOS-12	9.7.91	rienes, séchage brut	2	x		x	290 (36.80, 24h)/380/213			explosion, venait pasteuriser à 41.5°C.
19	90.12.03	EFOS-13	3.9.91	AF, 1%	2		x	x	220(3h-3h)/260(3h)			
20	91.04.01	EFOS-12	17.2.92	AF, 1%	3			x	p. 170, 310/330			
22	91.04.03		3.92	PCTFE600	2		x					fond à 45°C
23	91.03.01	EFOS-14	1.4.92	FEIP-22.01.92	2		x	x	290(2h/2h)/375			1.83g téflon
24	90.12.03	EFOS-13	3.4.92	PCTFE1500			x		200			Prop. diélectriques différentes
25	91.03.02	EFOS-13	13.4.92	FEIP-22.01.92	2		x	x	290(2h/2h)/420	7N (2h)		monté par erreur à 420°C
26	91.04.03	EFOS-15	29.4.92	FEIP-22.01.92	2		x	x	280(2h)/380(3.3h)	100 (1h)	x	gentilles 49, 25, 19
27	90.12.03	EFOS-12	14.7.92	FEIP-22.01.92	3			x	380-405	100 (1h)		
28	90.11.02.4		18.12.92		4			x	380-405	180 (2h)		décalté
29	90.11.02.4		for. 92		4			x	>690			démité
30	90.01.06		28.6.93		4			x	380-405	100 (1h)		découpé au col, 5 rinçages F ₂ , décalté
31	93.01.07		17.12.93		2			x	380-405	100		F ₂ 3x, filer bouché, mal rincé, décalté
32	93.01.06		1.2.94	rienes, avec unilat	2			x	380-405			décalté avc.
33	93.01.07	EFOS-5	3.94		2			x	380-405	76(30')		fluor stagnant
34	93.01.06	EFOS-16	5.94		2			x	380-405	76(30')		12-11-18mm. F ₂ , stag., bras sûr
35	SAMIR	EFOS-12	15.6.94		3			x	380-405	78(30')		F ₂ stagnant
36	93.01.05	EFOS-8	9.94		2			x	380-405	77(30')		F ₂ stagnant
37	93.01.16	EFOS-1	7.03.95		3			x	380-405	stag.		bcp de trinités
40	93.01.06	EFOS-1	1.02.96	rienes fin '94	3			x	380-405	stag.		bcp de trinités
41	91.04.01	EFOS-1	26.02.96	rienes fin '94	3			x	380-405	stag.		bcp de trinités
42	N°40	EFOS-1								fluor.		
43	95.03.17	EFOS-7	28.05.96	frass	3			x	380-405	fluor.		
44	95.03.16	EFOS-1	26.06.96	frass	3			x	380-405	fluor.		
46	93.03.04	EFOS-12	26.11.96	frass	3			x	380-405		x	
47	91.04.01	EFOS-12	14.02.97	frass	3			x	380-405		x	cassé après radiations
49	93.01.04	EFOS-12	26.11.96	frass	3			x	380-405	fluor.	x	radiations/hydrogène/fluor

Tableau 11.1 : Liste complète des procédures utilisées

N°	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
				couches	air	vide	v/lour	Temp. [°C]	F ₂	rad.	
13	EFOS-9	6.6.90		2		x		406			
16	EFOS-10	27.3.91		2		x		406			
17	EFOS-11	3.5.91		2		x		400			
14	EFOS-10	3.9.90	sans triton	1		x		400			la deuxième couche n'adhère pas
15	EFOS-10	13.12.90		2		x		406			la deuxième couche adhère mal

Tableau 11.2 : Liste des revêtements selon l'ancienne procédure de téflonisation

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/lour	Temp. [°C]	F ₂	rad.	
19	90.12.03	EFOS-13	3.9.91	AF, 1%	2		x	x	220(3h-3h)/260(3h)			
20	91.04.01	EFOS-12	17.2.92	AF, 1%	3			x	balier 170, 310/330			
22	91.04.03		3.92	PCTFE600	2		x					fond à 45°C
24	90.12.03	EFOS-13	3.4.92	PCTFE1500			x		200			Prop. diélectriques différentes

Tableau 11.3 : Revêtements en téflon AF et PCTFE

Nous avons téflonisé une série de ballons avec de nouveaux revêtements en téflon AF et PCTFE (voir chapitre 4). Aucun n'a donné de bons résultats pour différentes raisons. Nous avons repris les procédures utilisées sur le tableau 11.3.

Puis, une série de ballons a été téflonisée avec la même dispersion de téflon. Ils ont tous donné de très bons résultats tout en n'ayant pas la même procédure de téflonisation (voir tableau 11.4).

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/four	Temp. [°C]	P2	rad.	
23	91.03.01	EFOS-14	1.4.92	TEP-22.01.92	2	x		x	290(2h/2h)/375			1.83g téflon
25	91.03.02	EFOS-13	13.4.92	TEP-22.01.92	2	x		x	290(2h/2h)/420	TN		monté par erreur à 420°C
26	91.04.03	EFOS-15	29.4.92	TEP-22.01.92	2	x		x	280(2h)/380(3.5h)	100	x	gouttes: 49, 25, 19
27	90.12.03	EFOS-12	14.7.92	TEP-22.01.92	3			x	380-405	100		

Tableau 11.4 : Revêtements d'EFOS-12, 13, 14 et 15

Vu les excellents résultats obtenus avec un ballon téflonisé trois fois, nous avons tenté de téfloniser quatre fois les ballons pour améliorer le facteur de qualité. Nous nous sommes ainsi rendu compte que le téflon adhère très peu sur le quartz. Son adhésion dépend de l'épaisseur du film : plus le film est épais, moins il adhère. Au-delà d'une certaine épaisseur critique, le film ne peut plus adhérer par lui-même sur le quartz. Nous devons donc faire un compromis entre l'adhérence du film sur le quartz et le nombre de couches (voir tableau 11.5 et point 11.3.4.6). L'adhérence dépend aussi de la passivation au fluor, nous en reparlerons plus loin. D'autre part, même en couche mince, on peut l'enlever très facilement en introduisant de l'eau entre le film et le quartz.

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/four	Temp. [°C]	P2	rad.	
28	90.11.02.4		18.12.92		4			N	380-405	180		décollé
30	90.01.06		28.6.93		4			N	380-405	100		décollé au sol
31	93.01.07		17.12.93		2			N	380-405	100		filtre bouché, mal rincé, décollé
32	93.01.06		1.2.94	rincé, avec métal	2			N	380-405			détaché mécaniquement

Tableau 11.5 : Films détachés du quartz

Nous avons fait une série de ballons téflonisés deux fois sous vide et traités ensuite au fluor. Ils n'ont pas tous donné les mêmes résultats. Nous pouvons les comparer avec les ballons téflonisés sans four à vide, en faisant le vide au niveau du goulot et sans traitement au fluor. Nous verrons que le fluor n'apporte pas toujours une amélioration (voir tableau 11.6).

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/four	Temp. [°C]	P2	rad.	
13		EFOS-9	6.6.90		2		x		406			
16		EFOS-10	27.3.91		2		x		406			
17		EFOS-11	5.5.91		2		x		400			
31	93.01.07		17.12.93		2			N	380-405	100		F ₂ 5s, bouché, mal rincé, décollé
33	93.01.07	EFOS-3	5.94		2			x	380-405	76(30°)		fluor stagnant
34	93.01.06	EFOS-16	5.94		2			N	380-405	76(30°)		12-11-18mm, F ₂ stag, brun clair
36	93.01.05	EFOS-8	9.94		2			x	380-405	77(30°)		F ₂ stagnant

Tableau 11.6 : Revêtement recuits deux fois sous vide

Une autre série de ballons téflonisés trois fois sous vide est reprise dans le tableau 11.7.

Certains ballons ont été passivés au fluor et ont donné différents résultats. Nous nous sommes rendu compte que cette expérience était très sensible à la présence d'oxygène durant la passivation (voir chapitre 8). Comme nous avons appliqué différentes méthodes pour passiver, en utilisant un flux de fluor gazeux ou en rinçant une ou plusieurs fois le ballon de téflon avec le fluor, nous avons pu introduire de l'oxygène dans le ballon lorsque l'étanchéité n'était pas parfaite. Cela peut expliquer les résultats parfois médiocres sur les revêtements. Sur le tableau 11.8, nous avons repris tous les revêtements traités au fluor.

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/tour	Temp. [°C]	F ₂	rad.	
27	90.12.03	EPOS-12	14.7.92	FREP-22.01.92	3			x	380-405	100 (1h)		
35	SAPHIR	EPOS-12	15.6.94		3			x	380-405	78(30')		F ₂ stagnant
36	93.01.05	EPOS-8	9.94		2			x	380-405	77(30')		F ₂ stagnant
37	93.03.16	EPOS-1	7.03.93		3			x	380-405	stag.		bp de trainées
40	93.01.06	EPOS-1	1.02.96	rieux fin '94	3			x	380-405	stag.		bp de trainées
41	91.04.01	EPOS-1	26.02.96	rieux fin '94	3			x	380-405	stag.		bp de trainées
42	N°40	EPOS-1								flux		2 ^{ème} passivation au fluor
43	95.03.17	EPOS-7	28.05.96	frais	3			x	380-405	flux		
44	95.03.16	EPOS-1	26.06.96	frais	3			x	380-405	flux		
46	93.01.04		26.11.96		3			x	380-405			pas essayé
47	91.04.01	EPOS-12	14.02.97		3			x	380-405			

Tableau 11.7 : Revêtements recuits trois fois sous vide

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/tour	Temp. [°C]	F ₂	rad.	
25	91.03.02	EPOS-13	13.4.92	FREP-22.01.92	2	x		x	290(2h)/420	1'N (2h)		monité par erreur à 420°C
26	91.04.03	EPOS-15	29.4.92	FREP-22.01.92	2	x		x	280(2h)/380(3.3h)	100 (1h)	x	goutte:49, 25, 19
27	90.12.03	EPOS-12	14.7.92	FREP-22.01.92	3			x	380-405	100 (1h)		
28	90.11.02A		18.12.92		4			x	380-405	180 (2h)		décollé
30	90.01.06		28.6.93		4			x	380-405	100 (1h)		décollé au vol, F ₂ , OBS (5x)
31	93.01.07		17.12.93		2			x	380-405	100		F ₂ 5x, boudé, mal rincé, décollé
33	93.01.07	EPOS-3	3.94		2			x	380-405	76(30')		fluor stagnant
34	93.01.06	EPOS-16	3.94		2			x	380-405	76(30')		12-14-18mm. F ₂ stag., brun clair
35	SAPHIR	EPOS-12	15.6.94		3			x	380-405	78(30')		F ₂ stagnant
36	93.01.05	EPOS-8	9.94		2			x	380-405	77(30')		F ₂ stagnant
37	93.03.16	EPOS-1	7.03.93		3			x	380-405	stag.		bp de trainées
40	93.01.06	EPOS-1	1.02.96	rieux fin '94	3			x	380-405	stag.		bp de trainées
41	91.04.01	EPOS-1	26.02.96	rieux fin '94	3			x	380-405	stag.		bp de trainées
42	N°40	EPOS-1								flux		
43	95.03.17	EPOS-7	28.05.96	frais	3			x	380-405	flux		
44	95.03.16	EPOS-1	26.06.96	frais	3			x	380-405	flux		

Tableau 11.8 : Revêtements traités au fluor

Enfin, la procédure impliquant un traitement aux radiations a donné de très bons résultats (voir tableau 11.9).

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/tour	Temp. [°C]	F ₂	rad.	
26	91.04.03	EPOS-15	29.4.92	FREP-22.01.92	2		x		280(2h)/380(3.3h)	100 (1h)		goutte:49, 25, 19
46	93.01.04	EPOS-12	26.11.96		3			x	380-405		x	pas de fluor
47	91.04.01	EPOS-12	14.02.97	frais	3			x	380-405		x	cassé après radiations
49	93.01.04	EPOS-12	26.11.96		3			x	380-405	flux	x	radiations/hydrogène/fluor

Tableau 11.9 : Revêtements irradiés avec des protons

Certains autres essais n'ont donné aucun bon résultat, comme la procédure utilisant un séchage lent et régulier du téflon (essai N°18), l'utilisation d'une dispersion polluée par le métal de l'agitateur magnétique, etc.

11.3 Analyse des revêtements dans le maser

11.3.1 Introduction

11.3.1.1 Tableau général des résultats

Sur le tableau 11.10 se trouvent les différents traitements réalisés sur les ballons de stockage et leurs performances dans le maser. Parfois, nous avons mis un même revêtement dans différents ballons ou effectué différents essais. Nous reprendrons ces différents résultats au cours de ce chapitre. Les résultats seront souvent consignés, par facilité, en fonction du nombre de jours de fonctionnement sous flux d'hydrogène atomique dans le maser. En effet, nous avons vu que la qualité du ballon ne change pas tant qu'il n'est pas soumis à l'hydrogène atomique. Nous en reparlerons au chapitre 12.

maser	date	méthode	facteur de qualité
1 EFOS-3	19.10.83	1 couche sous vide à 15°C barbare	ballon détruit
2 EFOS-4	26.10.83	1 couche sous vide à 10°C barbare	
3 EFOS-3	23.11.83	1 couche sous vide à 10°C barbare	
4 EFOS-6	27.2.85	1 couche sous vide à 15°C barbare	Q initial: 2.25 E9
5 EFOS-7	29.1.85	1 couche sous vide à 15°C barbare	diminution rapide de Q
6 EFOS-8	27.10.87	1 couche sous vide à 400°C barbare	Q initial: 2.26 E9, pas de diminution après 3 ans
7 EFOS-6	8.3.88	1 couche sous vide à 400°C barbare	Q se dégrade de façon linéaire
8 EFOS-7	30.3.89	1 couche sous vide à 400°C barbare	pas mieux car diffusion au ballon seul
9 EFOS-7	7.4.89	1 couche sous vide à 400°C barbare	test goutte négatif, téflon trop séché
19 EFOS-7	18.4.89	1 couche sous vide à 400°C barbare (deux pakers)	Q = 2.08 E9, dim linéaire, Q initial: 8.8 E9 après 60 j
11 EFOS-7	14.12.89	2 couches 40°C sous vide barbare	
12 EFOS-6	25.4.90	2 couches 405°C sous vide barbare	
13 EFOS-9	8.6.90	2 couches 405°C sous vide barbare	Extrapolé = 2.77 E9 (ex. <2.0-1.94 E9)
14 EFOS-10	3.6.90	Teflon spécial, on ne peut appliquer la couche 2, restes de couche 2 non faite, 400°C sous vide.	Extrapolé = 3.5 E9 (ex. <3.0 E9), 10.4.90: 3.4e9, 11.1.94: 3.2e9
			Q extr. = 1.77 E9
15 EFOS-10	13.12.90	2 couches 405°C sous vide barbare (la deuxième couche adhérait mal)	Q extr. = 2.35 E9 extrapolé pour co-lépendant. Degré ad. linéaire 1.7-1.58 E9
16 EFOS-10	27.3.91	2 couches 405°C sous vide barbare	
17 EFOS-11	3.5.91	FEP 120 séchage rapide, 2 couches vide 400°C barbare	
18 EFOS-12	9.7.91	FEP 120 séchage lent, 2 couches O2 300°C (2h30-24h) et vide 335°C (solution vieille)	très mauvais: solution vieille (granuleux), trop peu de Teflon, test goutte nég.
19 EFOS-13	3.8.91	AF1800, 1% dans Fluorinert, 2 couches: O2 220°C vide 275°C	Test de la goutte bon mais Q diminue très vite
20 EFOS-12	17.2.92	AF1800, 1% dans Fluorinert, 3 couches vide 320°C	Champ fort 2 E+9, baisse à 1.66 E+9 après 80 jours
61 EFOS-14	-	AF1800, 1% dans Fluorinert, 3 couches vide 320°C	suite de EFOS-12, baisse de 1.7A 1.6 E+9 du 80 au 110 jour
22	3.92	PCTFE wax 1500 + allyl-méthyl-oléone, 2 couches	Test goutte mauvais, pas l'osmose
63 EFOS-14	1.4.92	FEP 120 séchage rapide, 2 couches O2 300°C (2h) et vide 295°C	2.8 E+9, 3.4 E+9 en 26 jours, puis ouverture 3.4 E+9;
84 EFOS-13	5.4.92	PCTFE wax 1500 fondus, 200°C	prop. diélectriques différentes, facteur de qualité de la cavité mauvais
25 EFOS-13	13.4.92	FEP 120 séchage rapide, 2 couches O2 300°C (2h) et vide 335°C, F2	3.3 E+9, 3.2 E+9 après 30 jours, puis stable sur 400 jours
28 EFOS-16	29.4.92	FEP 120 séchage rapide, 2 couches O2 300°C (2h) et vide 335°C, F2 100°C puis traitement radiations.	3.6 E+9 après 15 jours, 3.2 E+9 (35% red. 3.55E9 à 3.0E9 à 450 j. (TRES BON)
27 EFOS-12	14.7.92	FEP 160 séchage rapide, 3 couches vide 395°C-420°C, F2 100°C	4.2 E9 diminution lente à 3.4 E9 à 600 j.
29	16.12.92	FEP 120 séchage rapide, 4 couches vide 400°C-430°C, F2 150°C	le téflon s'est décollé spontanément (ballon 1)
29	16v.93	FEP 120 séchage rapide, 4 couches vide 400°C-430°C monté à 600°C	irréversible
30	26.6.93	FEP 120 séchage rapide, 4 couches vide 400°C-430°C, F2 100°C	Teflon décollé, tombé dans le ballon (ballon 2)
31	17.12.93	2 couches vide, F2	3 reculs du fluor dans le ballon, décollé, vu au Teflon (ballon 3)
32	1.2.94	2 couches vide (vieux Teflon)	vieux Teflon, avec métal?, détaché mécaniquement. (ballon 4)
33 EFOS-3	3.94	nouveau Teflon, 2 couches sous vide, F2 75°C	Q=3.189 5.16 jours le bon
34 EFOS-16	5.94	2 couches sous vide, F2 78°C	Q mauvais
35 SAPHIR	15.6.94	3 couches sous vide, F2 78°C	très approximativement, très bons résultats
36 EFOS-6	9.94	2 couches sous vide, F2 100°C ballon N°93 01.95	réajustement bon
37 EFOS-1	7.05.95	3 couches sous vide, F2 70-80°C, 30 min, 1 atm. (pour coup de trainée)	Mauvais Q initial, meurt après 2 mois
88 EFOS-16	-	ballon d'EFOS-12	OK
38 EFOS-12	-	essai avec asphal	voir N°35
90 EFOS-1	1.02.96	essai 1: ballon N°93.01.06, 3 couches sous vide, F2 100°C (beaucoup de trainées) (télion vieux de fin '94	Mauvais Q initial, 8.5 10e, 2.6 10e après quelques jours
91 EFOS-1	28.02.96	essai 2: ballon N°91.04.01, 3 couches sous vide, F2 100°C (beaucoup de trainées) (télion vieux de fin '94	
92 EFOS-1	-	essai 3: après refluoration avec flux continu	
93 EFOS-7	29.05.96	essai 3: ballon N°95.03.17, 3 couches sous vide, F2 à 75°C, téflon frais	
44 EFOS-1	29.05.96	essai 4: 95.03.16, 3 couches sous vide -flux à 75°C, téflon frais	
45 SAPHIR	-	-	-
95 EFOS-12	26.11.96	93.01.04, 3 couches sous vide, pour radiations et flux	radiations à 40°C, 3.6e9, fluoration (goutte meuf)
97 EFOS-12	14.03.97	ballon 91.04.01, 3 couches sous vide, pour radiations et flux	2.88 E9, radiations à 100°C, cassé dans maser
48	19.02.97	ballon 93.01.05, pas encore téflonné	
49 EFOS-12	26.11.99	93.01.04, 3 couches sous vide, radiations et flux	<1.5e9

Tableau 11.10 : Revêtements des différents ballons de stockage

11.3.1.2 Résultats antérieurs

Les téflonisation et les résultats obtenus avant le début de ce travail sont présentés au chapitre 5. Nous reprendrons certains de ces résultats dans le point concernant les résultats obtenus avec un ballon téflonisé 2 fois sous vide. Nous comparerons surtout nos résultats avec le meilleur ballon téflonisé auparavant, à savoir le ballon d'EFOS-9, qui avait un facteur initial extrapolé de 3 10⁹.

11.3.2 Faibles modifications de la technique de téflonisation

Nous décrivons sous ce titre quelques améliorations de la technique de téflonisation liées surtout à une meilleure répétition des expériences ainsi qu'à une habileté acquise au fil du temps.

11.3.2.1 Rodage du ballon

Avant le début de ce travail, l'on rodait beaucoup les ballons. Avec le frottement des billes de verre mélangées au Carborundum, le quartz devenait blanc opaque. Nous nous sommes demandé s'il était nécessaire de roder autant le ballon. S'il est fort rodé, on peut penser que le téflon adhèrera mieux au quartz et que la dispersion s'étalera de façon plus régulière sur toute la surface. D'autre part, un rodage important peut aussi augmenter la rugosité du revêtement en surface.

Par nos essais, nous nous sommes très vite rendu compte que l'adhérence ne dépendait pas de l'intensité du rodage, le téflon a la même adhérence dans tous les cas. Nous avons alors limité le rodage à un faible polissage régulier mais à peine visible sur toute la surface. Grâce à de petites expériences sur des lamelles de quartz plus ou moins rodées, nous avons pu remarquer que le rodage est nécessaire pour garantir une couche uniforme mais, d'autre part, qu'il suffit d'un léger rodage pour garantir une bonne mouillabilité sur toute la surface et obtenir de très bons résultats. En ce qui concerne la rugosité de la surface, elle ne dépend pas de la rugosité du quartz : le téflon est assez épais, d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de microns et cache toutes les imperfections de la surface de quartz.

11.3.2.2 Nettoyage du ballon

En ce qui concerne le nettoyage du ballon, nous avons gardé la même procédure en éliminant toutefois le traitement au Fréon qui n'est pas écologique (voir annexe A5). Nous avons remarqué que nous pouvons enlever facilement une couche supérieure de dispersion de téflon mal appliquée et séchée. Il suffit de rincer le revêtement avec de l'eau puis avec de l'alcool. La couche ultérieure de dispersion s'étale parfaitement. C'est un avantage qui évite de devoir retirer toutes les couches de téflon précédemment recuites.

Lorsqu'un mauvais revêtement a été fabriqué dans un ballon de stockage, nous pouvons l'enlever très facilement en coupant tout d'abord le téflon au niveau du col et en introduisant très délicatement de l'eau entre la paroi de quartz et le film. Ce procédé peut être utilisé pour tout revêtement assez épais qui ne se déchirera pas durant l'opération, c'est-à-dire avec des revêtements constitués de plus d'une couche. Pour les revêtements d'une couche de téflon, il est préférable de brûler tout le téflon par traitement thermique à haute température sous vide ($>1000^{\circ}\text{C}$) comme pour un recuit du quartz.

Ces améliorations dans la procédure de nettoyage ont surtout apporté un gain de temps plus qu'une amélioration du revêtement lui-même.

Il faut remarquer qu'en ce qui concerne la cavité en saphir pour le maser spatial, l'opération serait plus critique et difficile à réaliser vu la géométrie du cylindre et la composition de la cavité qui ne résiste pas à des contraintes thermiques trop élevées.

11.3.2.3 Solution neuve de téflon

Lors de nos essais, nous avons parfois constaté que certains revêtements pouvaient s'avérer mauvais sans qu'il n'y ait aucun signe prémonitoire visible, la technique de téflonisation

étant appliquée correctement. En fait, le facteur de qualité obtenu dans le maser à hydrogène dépend aussi de la qualité de la dispersion utilisée, de sa composition mais surtout de son âge. Comme nous l'avons vu au point 4.5.2, la dispersion est composée de différentes substances. Au fil du temps, l'ammoniac présent dans la dispersion peut s'évaporer et les stabilisateurs se dégradent. C'est alors que la dispersion commence à coaguler. Comme nous l'avons vu au chapitre 7, lorsqu'une dispersion est trop vieille, après recuit, le revêtement a un aspect de pelure d'orange. On peut voir à l'œil nu qu'il est très rugueux (voir point 7.4.2). Avec une dispersion fraîche, par contre, le revêtement obtenu forme des coulures verticales régulières.

Certains fabricants de masers proposaient durant les décennies passées d'utiliser toujours la même dispersion, celle qui avait donné un jour de bons résultats. Nous avons aussi eu une telle dispersion qui a donné de très bons résultats quel que soit le traitement utilisé (voir point 11.3.6).

Cependant, nous avons préféré avoir toujours du téflon frais. Durant cette recherche, nous nous sommes rendu compte qu'en plus du fait de ne conserver la dispersion de téflon plus de 3 à 6 mois, il fallait surtout tenir compte de sa date de fabrication aux U.S.A.. Elle nous était souvent inconnue et nous recevions du téflon de un ou deux ans du centre Dupont de Nemours à Genève. Par la suite, nous avons fait venir le téflon directement des U.S.A. en tenant compte du fait que le téflon devait avoir un âge maximum de un an à un an et demi.

Nous avons vérifié la densité et le pH du téflon avant utilisation. Nous avons tenu compte de la densité pour la dilution. Pour un téflon frais, le pH est toujours aux environs de 9 (mélange tampon de l'ammoniac). Sa densité varie très peu d'une dispersion à l'autre. Au début de notre travail, nous avons mélangé continuellement le téflon avec un agitateur magnétique pour éviter la coagulation mais cela s'est avéré inutile si nous utilisons toujours une dispersion fraîche.

11.3.2.4 Dilution de la dispersion de téflon

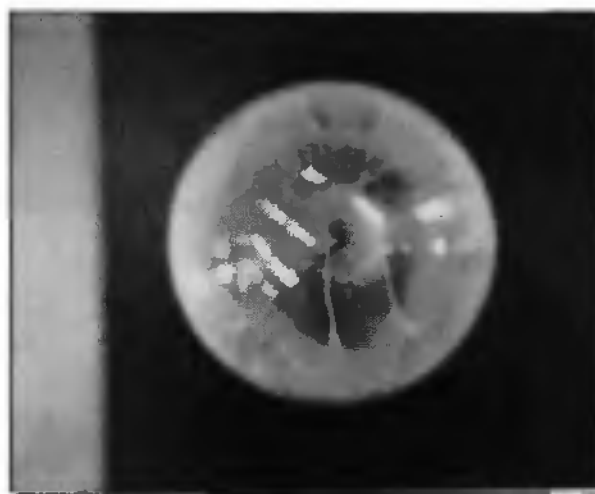


Figure 11.2 : Essai de dilution de téflon: FEP/eau/éthylène glycol: 15/9/1

Après avoir fait différents essais de dilutions de la dispersion de téflon et avoir appliqué cette dispersion dans des ballons de stockage, nous avons gardé la dilution de dispersion prescrite par la procédure initiale. Si la dispersion n'est pas assez diluée, le téflon s'écaille lors du séchage sous vide ou après, il tombe en miettes et laisse des plages qui ne sont pas

téflonisées. Si la dispersion est trop diluée, il n'y a plus assez de savon pour garantir la mouillabilité sur le quartz. Le film appliqué sera aussi trop mince.

Sur la figure 11.2, nous avons repris un essai de dilution de la dispersion avec de l'éthylène glycol (1/30 en volume de dilution), pour augmenter la viscosité et aider à obtenir une surface plus lisse et régulière de téflon. Cet éthylène glycol n'a pas donné de bons résultats. Sur les figures, on voit qu'il laisse de grosses coulures de téflon. Lors du séchage sous vide, comme sa pression de vapeur est plus élevée que celle de l'eau, il s'évapore difficilement. Une partie reste dans la couche de téflon séchée.

11.3.2.5 Ajout d'agent mouillant à la dispersion de téflon

Selon le téflon et le traitement thermique, les couches successives de téflon d'un revêtement peuvent ne pas mouiller le FEP sous-jacent car les forces de cohésion dans le téflon sont très grandes (voir point 7.3.1), le téflon a un très faible coefficient d'adhésion. Pour que la dilution de téflon adhère, il faudra y ajouter des agents mouillants. Nous avons fait des essais en ajoutant du Fluorad, lors de la dilution de téflon (1/10 en volume d'une solution de Fluorad à 10% lors de la dilution). Cet agent mouillant est déjà présent dans la dispersion commerciale. Nous avons vu que le Fluorad n'altère pas les propriétés du revêtement ni ne change son aspect. Lors du recuit sous vide, on remarque qu'il se décompose vers 70°C (voir point 6.2.3.2). Sous air, nous avons vu qu'il se décompose vers 150°C. Il n'est donc plus présent dans le revêtement après recuit. Nous l'avons ajouté systématiquement à chaque 2^{ème}, 3^{ème} ou 4^{ème} couche lors de la téflonisation de ballons et nous n'avons vu aucune altération du facteur de qualité du téflon due au Fluorad.

11.3.2.6 Séchage à l'air

Lors du séchage sous vide, le téflon se fige sur la paroi de quartz du ballon. Selon la dispersion utilisée, il forme plus ou moins de coulures verticales. Ces coulures augmentent avec le nombre de couches. De plus, l'épaisseur du revêtement varie d'un facteur 4 entre le haut et le bas du ballon. Voilà pourquoi nous avons fait un essai de revêtement séché à l'air plutôt que sous vide pour améliorer l'homogénéité du film de téflon sur un ballon de quartz (EFOS-12, essai N°18).

Description de l'expérience effectuée : utilisation du téflon FEP120 lot 1136. Il s'agit d'une vieille dispersion qui, de plus, est diluée depuis 2 mois. Le téflon est séché à pression atmosphérique : le ballon est vertical et le téflon s'égoutte. Recuit de la première couche : sous oxygène à 300°C pendant 3h30, deuxième couche : sous oxygène à 300 °C pendant 24h puis sous vide à 380°C pendant 10h , 50°C/heure. Après le troisième recuit, le déplacement du test de la goutte est très grand (27-28 mm). Nous avons fait un autre recuit en chauffant le téflon à 415°C sous vide. Le test de la goutte n'est pas bon, elle accroche par endroits (18-28mm).

Si le revêtement est régulier, sans les rainures caractéristiques, il est cependant devenu plus mince. La différence par rapport à un revêtement normal est que la couche contient beaucoup moins de téflon. En effet comme, lors du séchage sous vide, le téflon est figé en moins de 70 secondes (temps entre le moment où on met le ballon vertical jusqu'à ce qu'il soit sec), il n'a pas le temps de couler le long du quartz. Le téflon séché à pression atmosphérique, par contre, s'égoutte durant toute la nuit. Cet essai avec deux couches de téflon séché à pression atmosphérique n'a donc pas été concluant. Nous n'avons pas pu mesurer le facteur de qualité tellement il était mauvais. D'autre part, nous avons introduit d'autres

variations à la procédure standard : cuisson sous air à 290°C durant 24h et surtout nous avons utilisé un téflon assez vieux qui commençait déjà à coaguler. Ces changements ont pu eux aussi influencer les résultats.

Cet essai va dans le même sens que les conclusions des essais de couches multiples au point 11.3.4.7. Le facteur de qualité dépend plus de l'épaisseur de la couche que de sa rugosité apparente en surface. De plus, comme nous avons un vieux téflon, il se peut que l'aspect lisse de la surface soit dû au téflon plus qu'à la méthode de séchage. En effet, nous avons déjà vu pour d'autres revêtements qu'un vieux téflon forme une couche uniforme mais très rugueuse, avec une structure « pelure d'orange » visible à l'œil nu alors qu'un téflon neuf est lisse avec des coulures visibles.

Etant donné les bons résultats obtenus à partir de ballons recouverts de couches multiples et l'importance d'un revêtement de téflon épais, il ne nous a pas semblé opportun de continuer à sécher les ballons à pression atmosphérique.

11.3.2.7 Amélioration de l'homogénéité de la cuisson, température critique

Comme nous l'avons déjà souligné au chapitre 4, il est très important que la température soit homogène sur tout le ballon pour avoir les mêmes conditions de recuit partout. Dans l'ancien système de recuit, le ballon était mis sous vide au niveau du col et il était nécessaire de refroidir le joint en Viton par un système de circulation d'eau. Cela provoquait un gradient de température important sur tout le ballon. De plus, le contrôle de température était uniquement manuel. Dans le nouveau four entièrement sous vide, le gradient de température est beaucoup moins important (voir chapitre 6) et les résultats sont tout à fait reproductibles. D'autre part, vu que tout le four est sous vide, il faudra qu'il soit parfaitement propre.

11.3.2.8 Résultats obtenus

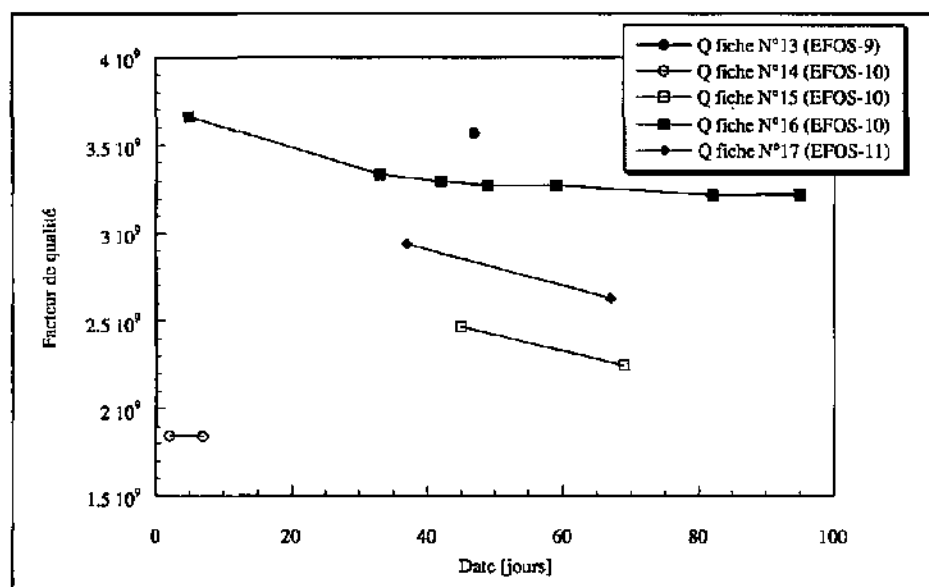


Figure 11.3 : Facteur de qualité des revêtements antérieurs à notre étude

Sur le tableau 11.11 et la figure 11.3, nous avons repris les résultats obtenus avec les ballons téflonisés avant le début de cette étude. Comme le ballon d'EFOS-9 a donné de très bons résultats, par la suite, nous nous sommes basés sur son profil de température de recuit. Les

résultats des essais N°13 (ballon d'EFOS-9) et N°16 (ballon d'EFOS-10) sont très bons. Le facteur de qualité est supérieur à 3×10^9 après 100 jours. Par contre, les essais N°14 et N°15 ne sont pas bons. Le facteur de qualité est inférieur à 2.5×10^8 ou même à 2×10^9 . Pour l'essai N°14, nous voyons que la deuxième couche n'a pas adhéré. Comme nous l'avons souligné au point 11.3.2.5, l'ajout de Fluorad (agent mouillant) est très utile pour éviter ce genre de problème et n'apporte pas de dégradation du revêtement. Pour l'essai N°15, l'utilisation de téflon sans Triton fait que la deuxième couche n'adhère pas. Nous en reparlerons plus en détail au point 11.3.3.2.

N°	Maser	Date	Remarques	Résultats
13	EFOS-9	6.6.90		$Q_{\text{extrapolé}} = 3.5 \cdot 10^9$ ($Q_p = 3.0 \cdot 10^9$), 10.9.90: $3.4 \cdot 10^9$; 11.1.94: $3.2 \cdot 10^9$
16	EFOS-10	27.3.91		$Q_{\text{extr. initial}} = 3.1 \cdot 10^9$; $3 \cdot 10^9$; $Q_{\text{op.}} = 2.8 \cdot 10^9$, $2.3 \cdot 10^9$ après deux ans
17	EFOS-11	3.5.91		$Q_{\text{extr.}} = 2.9 \cdot 10^9$, $2.6 \cdot 10^9$ après un mois; $Q_{\text{op.}} = 2.4 \cdot 10^9$
14	EFOS-10	3.9.90	téflon sans Triton, la deuxième couche n'adhère pas	$Q_{\text{extr.}} = 1.77 \cdot 10^9$
15	EFOS-10	13.12.90	la deuxième couche adhère mal	$Q_{\text{extr.}} = 2.35 \cdot 10^8$ Dégrad. linéaire $1.7 \cdot 10^8$

Tableau 11.11 : Résultats obtenus avec les anciens revêtements

11.3.3 Utilisation d'un polymère spécial

11.3.3.1 Introduction

Nous avons fait différents essais d'utilisation d'autres polymères que le FEP120 traditionnel comme revêtement. Comme nous l'avons écrit au chapitre 2, d'autres constructeurs de masers avaient comparé la relaxation de différents revêtements (voir point 2.2.2.3) tels que le paraflint ou le Dri-film mais ils avaient conclu que le FEP était le meilleur. Le PTFE peut aussi être un bon revêtement, il est très inerte chimiquement, mais comme il est plus visqueux que le FEP à la température maximale de recuit, il forme des films plus rugueux.

Depuis lors, d'autres polymères sont apparus sur le marché et il était intéressant de les essayer.

11.3.3.2 Téflon spécial sans Triton

Le recuit de la dispersion de téflon est important pour deux raisons : d'abord, il lisse le revêtement (le polymère de téflon fond partiellement) et puis, il brûle les agents mouillants, l'initiateur et autres molécules étrangères présentes dans le film (voir chapitre 6). Cependant, il se pourrait que les agents mouillants soient mal brûlés et contaminent le téflon. Le revêtement serait alors moins inerte vis-à-vis de l'hydrogène atomique. La maison Dupont de Nemours de Genève a alors préparé une dispersion de téflon spéciale sans agent mouillant Triton (voir point 4.6.3), ce dernier se dégradant à plus haute température que d'autres agents mouillants.

Si on recuit un petit tas de poudre de téflon (disposé sur une épaisseur de $200 \mu\text{m}$ environ) sous air et à 300°C , on constate que le téflon avec Triton devient brun alors que le téflon sans Triton reste incolore. Cela nous montre que le Triton s'échappe difficilement du film épais et visqueux. Après 34h, le film est plus clair, les agents mouillants ont migré vers la surface ou bien l'oxygène s'est frayé un chemin pour arriver au Triton. Cependant, la dégradation partielle du Triton est plutôt due à l'épaisseur du film qu'aux propriétés chimiques du Triton lui-même. En effet, avec les essais de thermogravimétrie (voir au chapitre 6), nous avons constaté que le Triton se dégrade à plus basse température que la tempéra-

ture de recuit. De plus, il s'agit d'une dispersion difficile à préparer et qui mouille moins bien le quartz et les couches inférieures de téflon qu'une dispersion normale. Nous avons fait un essai avec ce téflon mais il n'a pas donné de bons résultats à cause du manque de mouillabilité (voir figure 11.3). Par la suite, nous n'avons plus pu faire d'essais car le téflon était devenu trop vieux. Nous aurions pu ajouter du Fluorad à la dispersion pour compenser le manque d'agent mouillant. Cependant, vu les difficultés de mise en œuvre de cette dispersion sans Triton, nous avons pensé qu'il n'était pas nécessaire d'utiliser un tel téflon.

11.3.3.3 PCTFE

11.3.3.3.1 Introduction

Le PCTFE ou polychlorotrifluoroéthylène (décrit au point 4.6.5) est un polymère semblable au PTFE mais dont un fluor sur quatre serait remplacé par du chlore. Il se présente sous la forme d'huile ou de cire selon la longueur des chaînes. Il a l'avantage d'être moins visqueux que le FEP ou que le PTFE et de pouvoir former une couche mince de téflon. De plus, il est pur, sans additifs caractéristiques des dispersions. Nous avons utilisé de la WAXE1500 : mélange de WAXE600 et de polymère solide (poudre blanche). La WAXE600 fond à 60°C, la WAXE1500 vers 150°C. Le polymère est stable jusqu'à 260°C environ. La WAXE600 est dissoute par l'éthyl-méthyl-cétone alors que le polymère reste sous forme d'une poudre blanche. On peut donc séparer facilement la WAXE600 du mélange contenu dans la WAXE1500. Nous avons fait deux essais que nous décrirons ci-dessous.

11.3.3.3.2 WAXE600

La WAXE600 dissoute dans l'éthyl-méthyl-cétone est appliquée sur le ballon de quartz. On laisse sécher le revêtement. Après le test de la goutte, on applique une 2^{ème} couche. Le résultat du test de la goutte est très mauvais. L'eau enlève une partie de la WAXE600. Elle mouille le long des parois latérales et abîme le revêtement au niveau de la calotte. La WAXE600 est un matériau pâteux, transparent. De plus, la WAXE600 qui contient encore du solvant fond à 45°C (la WAXE600 pure fond vers 60°C). Ce revêtement est donc inutilisable dans le maser où la cavité est précisément maintenue à 45°C.

11.3.3.3.3 WAXE1500

Comme la WAXE1500 commence à fondre vers 150°C, on la met telle quelle dans le ballon que l'on chauffe à l'étuve sous air à 180°C. A cette température, la cire coule dans le ballon et on peut ainsi appliquer un film mince. On recommence l'opération avec une deuxième couche car la première couche ne couvre pas partout. Le test de la goutte est bon partout (10-15mm), la masse de PCTFE appliquée dans le ballon vaut environ 5g (par comparaison, la masse de FEP pour un revêtement de trois couches vaut environ 3g).

Dans le maser, on remarque que ce polymère diminue le facteur de qualité de la cavité. En fait, les propriétés diélectriques du PCTFE sont très différentes de celles du FEP. Le facteur de puissance est 50 fois plus grand pour le PCTFE que pour FEP. Il ne peut donc pas convenir à nos applications.

Comme nous l'avons décrit au point 4.6.5, l'hydrogène est probablement plus réactionnel vis-à-vis des atomes de chlore que vis-à-vis des atomes de fluor du téflon. L'idée était alors de le passiver complètement en surface avec du fluor pour que le PCTFE deviennent sem-

blable au PTFE. Cependant, d'une part il est difficile que cette réaction soit complète en surface et, de plus, elle devrait aussi avoir lieu sur toute l'épaisseur du film pour améliorer le facteur de puissance du revêtement. Si la réaction n'est pas complète sur toute l'épaisseur du film, le facteur de qualité de la cavité pourrait limiter les performances du maser.

En conclusion, nous pouvons penser que ce revêtement a peu de chances de fonctionner dans le maser à hydrogène. A l'avenir, nous pourrions toutefois essayer avec moins de PCTFE dans le ballon pour améliorer le facteur de qualité de la cavité, puis passiver au mieux le revêtement.

11.3.3.4 Téflon amorphe

11.3.3.4.1 Introduction

Ces dernières années, Dupont de Nemours a commercialisé un téflon amorphe, appelé téflon AF1600. (Il existe aussi le téflon AF2400 qui est différent de par la longueur de ses chaînes et donc par ses propriétés physiques). Nous avons décrit ce polymère au point 4.6.4. Ce téflon amorphe est un polymère qui se présente sous forme d'une poudre. Il a la particularité de pouvoir se dissoudre dans un solvant spécial, le Fluorinert FC-75 fabriqué par 3M. Il a été utilisé comme revêtement pour plusieurs raisons: il est pur, tous les groupes terminaux sont des CF_3 , il se dissout dans un solvant qui s'évapore à basse température et qui a une faible pression de vapeur. Il ne contient donc pas d'agents mouillants et autres stabilisateurs que l'on retrouve dans les dispersions. De plus, comme il s'agit d'un téflon amorphe, il forme un film très lisse de téflon sur le quartz. Il est transparent et incolore. L'analyse ESR a montré une concentration très faible en radicaux dans le revêtement de téflon AF.

Nous avons fait deux revêtements de ballons avec ce téflon amorphe.

11.3.3.4.2 Essai N°19 avec deux couches de téflon AF1600

Pour le premier essai, nous avons pris du téflon amorphe AF1600 dissous à 1% dans du Fluorinert. Le revêtement adhère bien sur le quartz partiellement dépoli comme pour les revêtements en FEP120. Nous avons traité une première couche sous air à 220°C puis la deuxième couche sous air (à 220°C) et sous vide à 260°C. Après la première couche, le test de la goutte est négatif en bas du ballon. Il n'y a pas de téflon à cet endroit. Le test de la goutte est bon après la deuxième couche. Le téflon est lisse partout. Cet essai n'a pas donné de résultats satisfaisants dans le maser.

11.3.3.4.3 Essai N°20 avec trois couches de téflon AF1600

Selon le traitement thermique préconisé par Dupont, pour le deuxième essai, nous avons appliqué trois couches de téflon amorphe et recuit sous vide jusqu'à 330°C avec un palier à 185°C, au-delà de la température de transition vitreuse, pour éliminer au mieux le solvant. Le test de la goutte est moyen.

L'épaisseur totale de la couche est de l'ordre du micron. En effet, on voit des interférences lumineuses sur le revêtement après l'application de la troisième couche. Ces interférences ont lieu justement quand le film a une épaisseur d'environ un micron.

Cependant, les résultats ne sont quand même pas assez bons.

11.3.3.5 Résultats obtenus avec les revêtements divers

Sur le tableau 11.12, nous avons repris les résultats concernant les revêtements en PCTFE et en téflon amorphe AF1600. Sur la figure 11.4, par contre, nous n'avons repris que les résultats concernant les essais effectués avec le téflon amorphe, étant donné que la mesure du facteur de qualité n'a pas été possible dans les ballons recouverts de PCTFE. Les deux résultats obtenus avec le téflon amorphe sont insuffisants : le facteur de qualité initial est très faible : $1.6 \cdot 10^9$ et $2 \cdot 10^9$ et il diminue rapidement en fonction du temps.

N°	Ballon	Maser	Date	Remarques	Résultats
19	90.12.03	EFOS-13	3.9.91	AF 1%, deux couches sous air et rûle à 260°C.	Test de la goutte bon mais Q diminue très vite
20	91.04.01	EFOS-12	17.2.92	AF 1%, trois couches sous rûle à 330°C.	$2 \cdot 10^9$, $1.85 \cdot 10^9$ après 80 j./remis de 1.7 à $1.6 \cdot 10^9$ du 90 au 110 j.
22	91.04.03		3.92	PCTFE600, deux couches	fond à +5°C.
24	90.12.03	EFOS-13	3.4.92	PCTFE1500 sous air à 200°C	Prop. diélectriques différentes

Tableau 11.12 : Résultats obtenus avec d'autres revêtements

L'essai N°21 dans le maser EFOS-14 est la suite de l'essai N°20 dans le maser EFOS-12. Après remise à l'air du ballon, le téflon amorphe continue à donner de mauvais résultats. Il n'y a pas d'augmentation du facteur de qualité comme c'était le cas pour tous les ballons recouverts de téflon FEP120, on voit même plutôt une diminution comme s'il avait vieilli à cause de cette remise à l'air. Cette diminution du facteur de qualité pourrait être due à un autre type d'atmosphère présente dans le ballon : présence de Fluorinert plutôt que d'azote ou d'oxygène, ou bien à une adsorption différente des molécules d'azote ou d'oxygène de l'air en surface. Nous en reparlerons au chapitre 12.

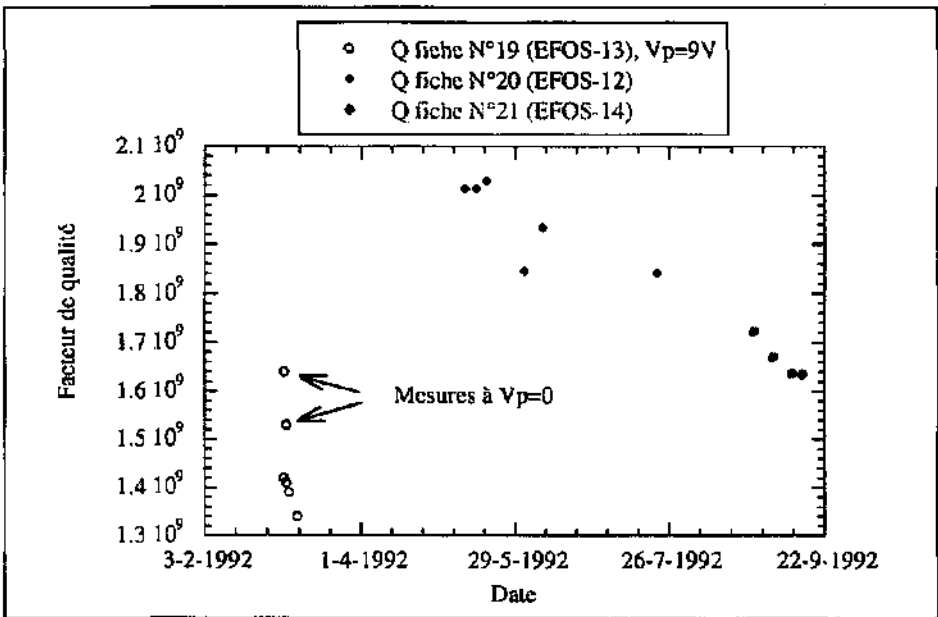


Figure 11.4 : Facteur de qualité des ballons téflonisés avec le téflon amorphe

Plusieurs facteurs pourraient expliquer les mauvais résultats des revêtements de téflon amorphe dans le maser. Ces facteurs sont liés à la composition de ce téflon ainsi qu'à son solvant. Le téflon AF contient en effet des fonctions éthers tout au long de la chaîne, ces fonctions Pourraient augmenter le taux de relaxation de l'hydrogène atomique. De plus, il se peut qu'il reste du solvant après le recuit. Ce solvant, le Fluorinert, contient aussi des fonctions éthers dans un cycle. Selon les spécifications du Fluorinert, les températures de

recuit appliquées aux revêtements devraient suffire mais nous avons remarqué par la suite, lors de l'analyse ESCA, que le film de téflon AF dégazait encore beaucoup. On l'a remarqué grâce à la pression qui augmentait rapidement dans l'appareil quand on y mettait l'échantillon. Cependant, si le solvant est la cause du mauvais facteur de qualité lié à ce téflon, le revêtement devrait s'améliorer au cours du temps au lieu de se dégrader puisqu'il est continuellement pompé sous vide. D'autre part, nous avons observé que le test de la goutte est meilleur avant traitement thermique du revêtement qu'après. Cela signifie que le solvant améliore le test de la goutte. Le résultat du test de la goutte peut donc être trompeur.

D'autre part, l'épaisseur de la couche est très faible (de l'ordre du micron). On a vu dans d'autres cas que l'épaisseur de la couche peut être le point déterminant du revêtement. C'est peut-être l'épaisseur de la couche qui détermine le facteur de qualité initial. On peut aussi penser que si la couche de téflon est trop mince, l'hydrogène peut « voir » le quartz. Le ballon de l'essai N°20 est probablement meilleur que celui de l'essai N°19 car la couche est plus épaisse et le téflon est traité uniquement sous vide, ce qui empêche peut-être la formation d'autres groupes oxygénés dans le film. La composition chimique influencera plutôt le vieillissement du revêtement.

11.3.3.6 Conclusion

Les nouveaux types de téflon n'ont pas donné de bons résultats dans le maser à hydrogène. Il ne nous a pas semblé opportun de continuer les recherches en ce sens. En effet, même si cela aurait pu être intéressant, nous ne pouvions nous permettre de faire des essais qui avaient de fortes chances de donner de mauvais résultats.

A l'avenir, on pourrait reprendre les essais de revêtements avec du téflon amorphe mais en appliquant plus de couches ou en utilisant un téflon plus concentré. Il faudrait utiliser un traitement thermique identique à celui de l'essai N°20 ou même plus long.

On pourrait aussi essayer d'autres matériaux pour téfloniser le ballon de stockage, par exemple du chloro-perfluorotriméthylsilane qui formerait une couche bien définie de $-CF_3$ sur le quartz. Mais ce revêtement serait probablement trop mince (voir chapitre 14).

11.3.4 Nombre de couches

11.3.4.1 Introduction

Avant le début de cette étude, il a été constaté que les revêtements deux couches sont meilleurs que les revêtements fabriqués à partir d'une seule couche de téflon (voir chapitre 5). De plus, l'essai N°18 avec un revêtement plus mince à cause d'une autre technique de séchage n'a pas donné de bons résultats dans le maser H. Nous avons donc fait un revêtement trois couches en 1992 (essai N°27) qui a donné des résultats excellents. Il nous semblait alors évident que le facteur de qualité d'un revêtement dépend du nombre de couches appliquées. C'est pourquoi, pour améliorer la technique de téflonisation, nous avons eu l'occasion de faire différents revêtements à deux, trois ou quatre couches. Nous n'avons plus fait de revêtements d'une seule couche.

11.3.4.2 Technique de téflonisation

Selon la nouvelle méthode, on fait un revêtement de plusieurs couches en utilisant toujours les mêmes conditions de recuit pour les premières couches (voir point 6.2.3.4). Pour la dernière couche, par contre, on fait un palier à 350°C pour liquéfier le plus possible la surface,

puis on monte à 405°C, température maximale de recuit du FEP sous vide (voir chapitre 6). En effet, pour la dernière couche, nous ne sommes pas conditionnés par une couche ultérieure qui mouillerait moins bien un téflon trop lisse. De plus, comme c'est surtout la surface du revêtement qui nous intéresse, il est encore plus important de bien brûler les agents mouillants de cette dernière couche. Pour la deuxième couche et les couches suivantes, nous ajoutons du Fluorad à la dispersion pour augmenter l'adhésion sur le film de téflon sous-jacent.

11.3.4.3 Résultats globaux

Nous voudrions tout d'abord comparer systématiquement les revêtements obtenus avec des revêtements deux ou trois couches pour pouvoir constater si un revêtement trois couches est effectivement meilleur qu'un revêtement deux couches. Sur le tableau 11.13 et la figure 11.5, nous avons repris les résultats pour tous les revêtements recuits uniquement sous vide, deux ou trois couches, avec ou sans traitement fluor ultérieur. A première vue, nous pouvons dire que le revêtement trois couches n'est pas précisément meilleur qu'un autre. Nous avons remis tous ces revêtements par ordre, du moins bon au meilleur selon les facteurs de qualité obtenus (voir tableau 11.14).

N°	Maser	Date	méthode ancienne	couches	fluor	Stagnant ou Dynamique	Remarques
13	EPOS-9	6.6.90	x	2			lot N°1136
16	EPOS-10	27.3.91	x	2			lot N°1136
17	EPOS-11	3.5.91	x	2			lot N°1136
27	EPOS-12	14.7.92		3	100°C(1h)	D	FEP-22.01.92
33	EPOS-3	3.94		2	76°C	S	
34	EPOS-16	5.94		2	76°C	S	test de la goutte OK
35	EPOS-12(S)	13.6.94		3	76°C (30')	S	
36	EPOS-8	9.94		2	76°C	S	
37	EPOS-1	7.05.95		3	76°C (30')	S	trainées
40	EPOS-1	1.02.96		3	76°C	S	trainées, vieux fin '94
41	EPOS-1	26.02.96		3	76°C	S	trainées, vieux fin '94
42	EPOS-1			3	76°C	D	2ème traitement au fluor
43	EPOS-7	28.05.96		3	76°C	D	téflon frais
44	EPOS-1	26.06.96		3	76°C	D	téflon frais
47	EPOS-12	14.02.97		3			(radiations)

Tableau 11.13 : Revêtements deux ou trois couches sous vide

De ces résultats, nous constatons que les revêtements à trois couches peuvent donner de très bons résultats, meilleurs que tous ceux obtenus avec deux couches. C'est le cas des essais N°27, N°35 et, dans une moindre mesure, N°43. D'autre part, les revêtements trois couches peuvent aussi être mauvais comme les revêtements deux couches. Nous avons pensé que cela peut dépendre de plusieurs facteurs : du traitement au fluor - nous en reparlerons en détail au point 11.3.7 - mais aussi de la dispersion utilisée (nous en reparlerons au point 11.3.6). Dans le tableau 11.14, nous avons tout d'abord les bons ballons téflonisés trois fois sous vide, puis les bons ballons téflonisés deux fois sous vide, puis viennent les mauvais ballons téflonisés trois fois sous vide et qui ont rencontré des problèmes dus en partie à une mauvaise fluoration.

De ce tableau général, nous ne pouvons donc pas déduire tout de suite qu'un revêtement à trois couches sera automatiquement bon. Nous reprendrons ci-dessous les résultats obtenus selon le nombre de couches appliquées.

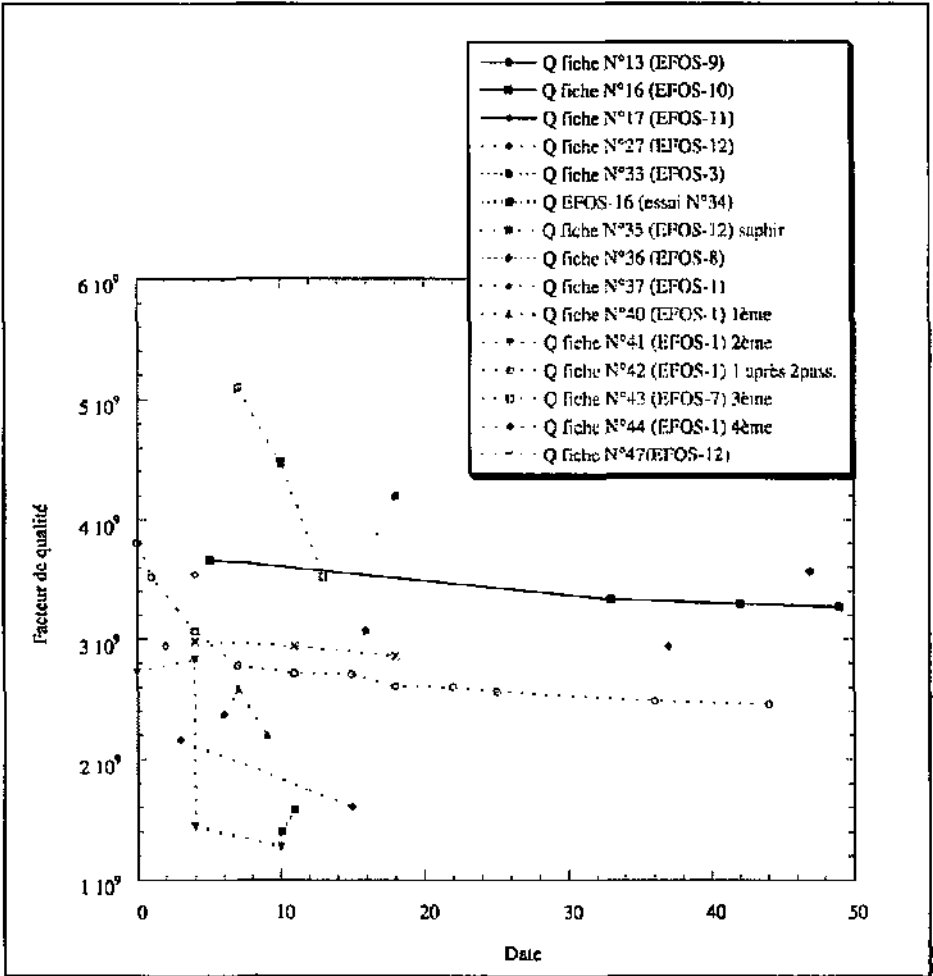


Figure 11.5 : Facteur de qualité extrapolé des revêtements deux ou trois couches sous vide

N°	Maser	Date	méthode ancienne	couches	fluor	Stagnant ou Dynamique	Remarques
35	EFOS-12(S)	15.6.94		3	76°C (30')	S	
27	EFOS-12	14.7.92		3	100°C (1h)	D	FEP-22.01.92
43	EFOS-7	28.05.96		3	76°C	D	téflon frais
13	EFOS-9	6.6.90	x	2			lot N°1136
16	EFOS-10	27.3.91	x	2			lot N°1136
36	EFOS-8	9.94		2	76°C	S	
17	EFOS-11	3.5.91	x	2			lot N°1136
33	EFOS-3	3.94		2	76°C	S	
47	EFOS-12	14.02.97		3			(radiations)
42	EFOS-1			3	76°C	D	2ème traitement au fluor
44	EFOS-1	26.06.96		3	76°C	D	téflon frais
40	EFOS-1	1.02.96		3	76°C	S	trainées, vieux fin '94
37	EFOS-1	7.05.95		3	76°C (30')	S	trainées
41	EFOS-1	26.02.96		3	76°C	S	trainées, vieux fin '94
34	EFOS-16	5.94		2	76°C	S	test de la goutte OK

Tableau 11.14 : Revêtements téflonisés deux ou trois fois sous vide :
par ordre de facteur de qualité, du meilleur au moins bon

11.3.4.4 Double revêtement

Nous avons fait différents revêtements contenant deux couches de FEP. Certains de ces revêtements ont été en partie recuits sous air. Nous en parlerons au point 11.3.4. Il est intéressant de noter que les revêtements deux couches ne sont pas toujours bons. Tout en gardant la même procédure et la même dispersion de téflon, on peut obtenir différents résultats et avoir même des ballons inutilisables.

N°	Ballon	Maser	Date	Remarques	Résultats
13		EPOS-9	6.6.90	ancienne méthode	$Q_{extrapolé} = 3.5 \cdot 10^9$ ($Q_p = 3.0 \cdot 10^9$), 10.9.90: $3.4 \cdot 10^9$; 11.1.94: $3.2 \cdot 10^9$
16		EPOS-10	27.3.91	ancienne méthode	$Q_{extr. initial} = 3.1 \cdot 10^9$ à $3 \cdot 10^9$; $Q_{op.} = 2.8 \cdot 10^9$, $2.3 \cdot 10^9$ après deux ans
17		EPOS-11	3.5.91	ancienne méthode	$Q_{extr.} = 2.9 \cdot 10^9$, $2.6 \cdot 10^9$ après un mois; $Q_{op.} = 2.4 \cdot 10^9$
33	93.01.07	EPOS-3	3.94	F_2 76°C stagnant	$QI = 3.1 \cdot 10^9$ à 16 jours
34	93.01.06	EPOS-16	5.94	F_2 76°C stagnant, p OK	$Q_{extr.} = 1.4 \cdot 10^9$
36	93.01.05	EPOS-8	9.94	F_2 76°C stagnant	$Q_{extr.} = 3.5 \cdot 10^9$

Tableau 11.15 : Propriétés des revêtements téflonisés deux fois sous vide

Nous avons repris la liste de tous les revêtements effectués depuis celui d'EPOS-9 et qui ont donné de bons résultats dans le maser à hydrogène. Nous n'avons pas repris les résultats des revêtements recuits sous air. Ils seront interprétés au point 11.3.5.

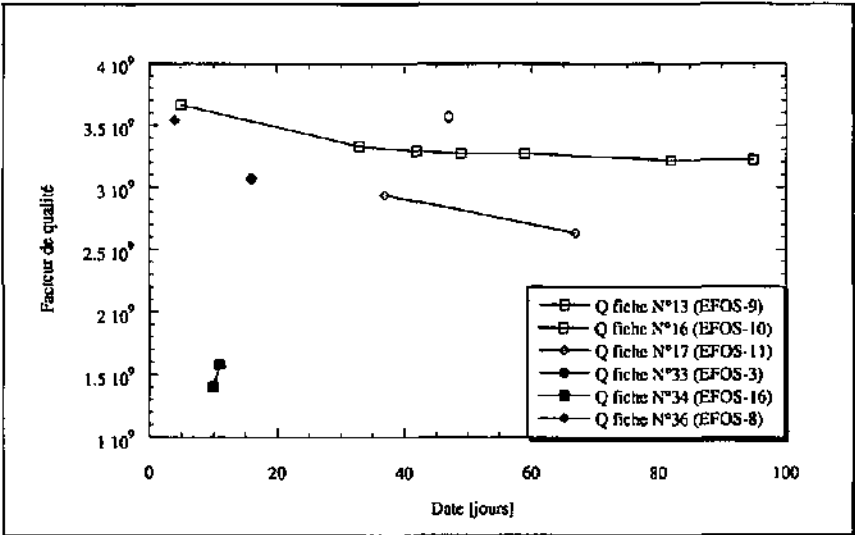


Figure 11.6 : Facteur de qualité des revêtements téflonisés deux fois sous vide

Les facteurs de qualité extrapolés des différents revêtements deux couches sont présentés sur la figure 11.6. On remarque surtout que les résultats sont semblables pour les essais N°13-14-17-33-36, le meilleur ballon étant celui d'EPOS-9 (facteur de qualité = $3.5 \cdot 10^9$ après 50 jours d'utilisation dans le maser). L'essai N°34, par contre a donné de mauvais résultats. On ne voit pas d'amélioration du facteur de qualité entre la première série (N°13-14-17) et la deuxième (N°33-34-36) même si cette dernière correspond à un recuit sous vide plus homogène et à un traitement ultérieur au fluor. En fait, le traitement au fluor a été soupçonné d'apporter plutôt une dégradation au revêtement. Nous en avons discuté au chapitre 8 et nous en reparlerons au point 11.3.7.

Cependant, il est également nécessaire de préciser que les pourcentages de réussite d'une téflonisation avec l'ancienne méthode était aussi très faible. Nous n'avons pas repris ici les mauvais résultats obtenus avec cette méthode.

Nous avons ensuite repris ces résultats, sur la figure 11.7, selon les deux procédures pour pouvoir comparer les facteurs de qualité opérationnels. Les revêtements fabriqués avec l'ancienne méthode montrent tous un facteur de qualité extrapolé autour de $3 \cdot 10^9$. Le facteur de qualité extrapolé du maser EFOS-11 est un peu moins bon : $2.8 \cdot 10^9$. Le facteur de qualité opérationnel est supérieur à $2.2 \cdot 10^9$ dans tous les cas.

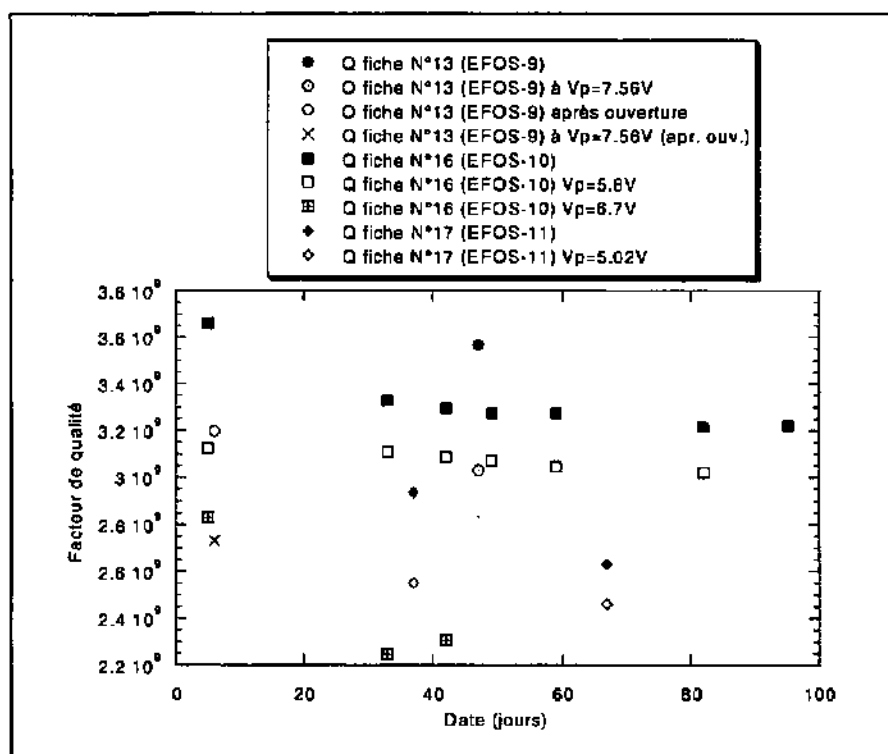


Figure 11.7 : Revêtements téflonisés deux fois sous vide selon l'ancienne méthode

Il est intéressant de noter, en outre, qu'après ouverture, le maser EFOS-9 ne présente pas un facteur de qualité plus élevé mais il faut aussi tenir compte du fait qu'il a fonctionné durant 3 ans avant d'être ouvert.

En ce qui concerne les revêtements deux couches sous vide, les résultats sont plutôt aléatoires. Nous en discuterons au point 11.3.6. Un bon revêtement tel celui de l'essai N°33 donne cependant un facteur de qualité opérationnel stable de $2.5 \cdot 10^9$ sur 400 jours au minimum (voir figure 11.8).

En conclusion : nous pouvons dire que l'utilisation d'un revêtement deux couches sous vide donne un facteur de qualité initial d'au moins $3 \cdot 10^9$. L'utilisation de fluor n'apporte pas d'amélioration notable. Certains revêtements peuvent donner de mauvais résultats. Nous tenterons de les expliquer par la suite.

11.3.4.5 Triple revêtement

Nous avons repris les résultats obtenus avec les revêtements 3 couches sur le tableau 11.16 et la figure 11.9. Le premier revêtement trois couches que nous avons fait a donné de très bons résultats dans le maser EFOS-12. Comme il s'agissait du seul changement introduit dans la procédure, il nous a semblé que les bons résultats dépendaient surtout de l'épaisseur de la couche. Nous avons parlé de l'importance de l'épaisseur de la couche au chapitre 7.

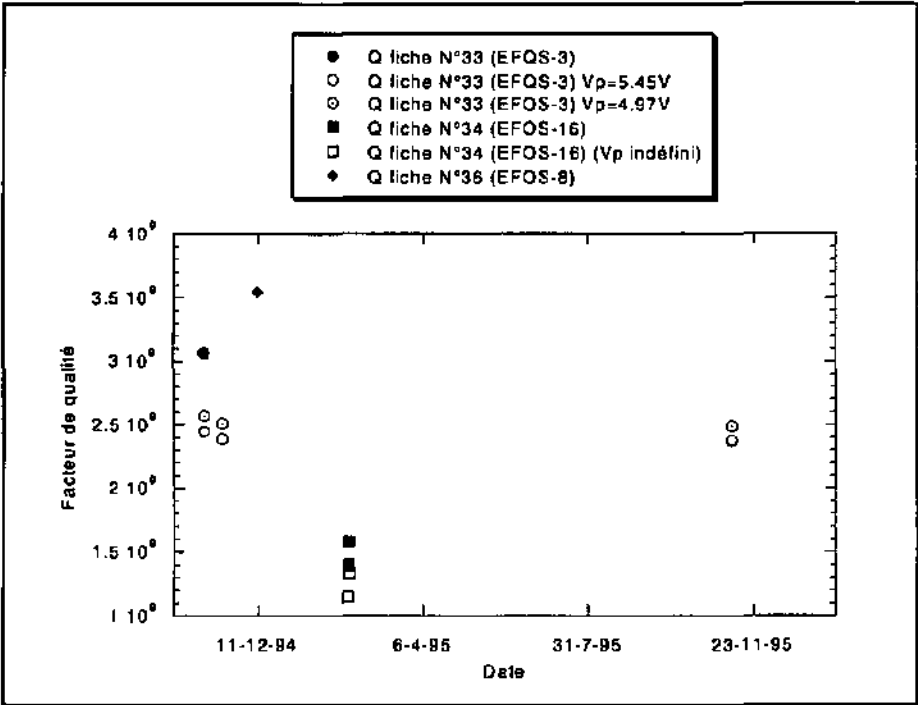


Figure 11.8 : Résultats obtenus avec les revêtements deux couches sous vide et fluoration

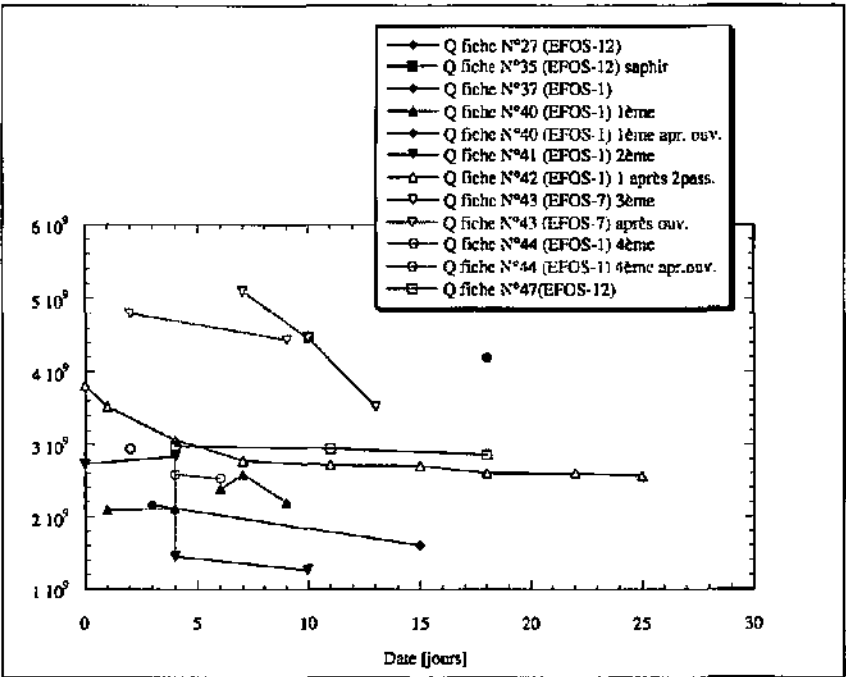


Figure 11.9 : Facteur de qualité des revêtements téflonisés trois fois sous vide

Sur la figure 11.9, nous avons également repris les résultats obtenus après ouverture du maser et remise du ballon sous azote et puis sous air. Nous voyons, en règle générale, une amélioration du revêtement. Nous reparlerons de ce phénomène au chapitre 12.

Nous obtenons de très bons résultats pour les essais N°27 et N°35, dans EFOS-12 et la cavité saphir. Le facteur de qualité extrapolé d'EFOS-7 (essai N°43) donne également de très bons résultats mais sa puissance de seuil est très élevée. Le facteur de qualité opérationnel

est faible par rapport au facteur de qualité extrapolé mais, si nous le comparons avec le facteur de qualité opérationnel de l'essai N°27, nous remarquons qu'ils sont du même ordre de grandeur (voir figure 11.10). Nous pouvons donc croire que nous avons un bon revêtement et que la valeur élevée de la puissance de seuil est liée à une imprécision du calcul et non pas au facteur de qualité (voir point 3.4.8.3.2).

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Remarques	Résultats
27	90.12.03	EFOS-12	14.7.92	FEF-22.01.92	F_2 à 100°C (1h)	4.2 E9 diminution lente à 3.4 E9 à 600 j.
35	SAITHIR	EFOS-12	15.6.94		F_2 à 78°C (30'), stagnant	4e9 aproximativement, très bons résultats
37	93.03.16	EFOS-1	7.05.95		F_2 à 78°C (30') stagnant, traitées	Mauvais Q initial, meurt après 2 mois
40	93.01.06	EFOS-1	1.02.96	nous fin '94	F_2 à 78°C (30') stagnant, traitées	2.5 109; 2.2 109 après 10h., plus bas apr. ouv.
41	91.04.01	EFOS-1	26.02.96	nous fin '94	F_2 à 78°C (30') stagnant, traitées	2.7e9; 1.3e9 après 10j.
42	N°40	EFOS-1			2ème traitement au fluor dynamique	3.8e9; 2.4e9 après 63j.
43	95.03.17	EFOS-7	28.05.96	frais	fluor dynamique	5.1e9, Qop. faible(2.4e9), 3.5e9 après 13j.
44	95.03.16	EFOS-1	26.06.96	frais	fluor dynamique	2.9e9; 2.6e9 après ouverture
46	93.01.04		26.11.96		radiations	3.50E+09
47	91.04.01	EFOS-12	14.02.97		(radiations)	avant radiations: 2.98e9

Tableau 11.16 : Résultats des revêtements téflonisés trois fois sous vide

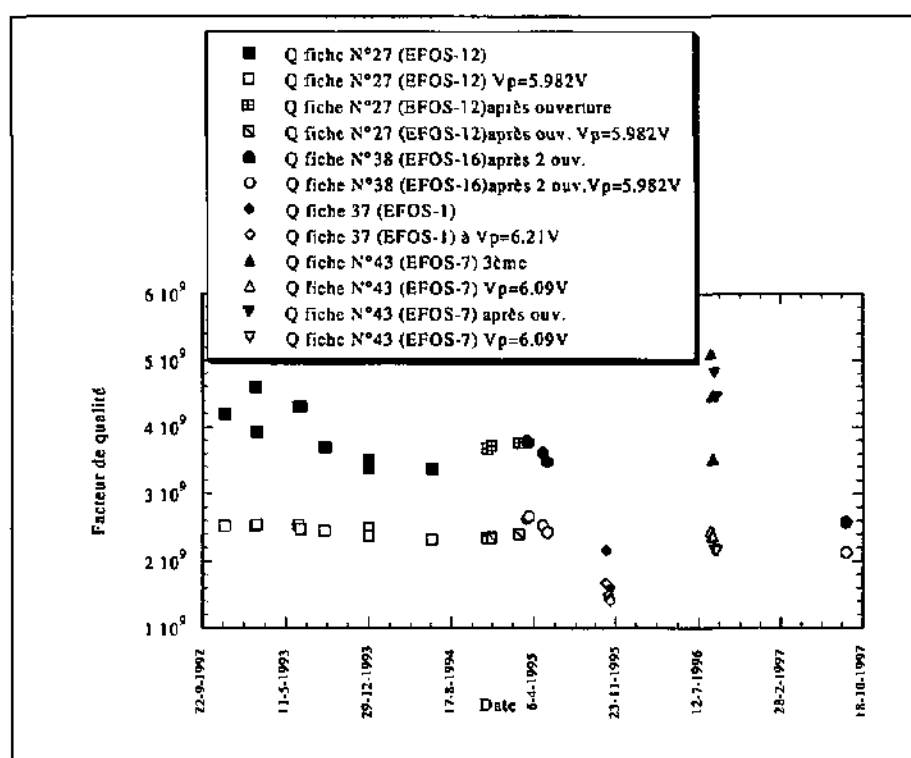


Figure 11.10 : Facteur de qualité extrapolé et opérationnel des revêtements recuits trois fois sous vide. Le facteur de qualité opérationnel est semblable pour EFOS-12 (essai N°27) et EFOS-7 (essai N°43)

Certains résultats obtenus avec les revêtements à trois couches sont très mauvais (essais N°37, 40 et 41). Dans l'interprétation des résultats, il faudra cependant tenir compte de la passivation au fluor qui n'a pas toujours été faite dans les meilleures conditions (voir chapitre 8).

En conclusion : mettre trois couches de téflon plutôt que deux ne peut qu'améliorer la qualité du revêtement du maser. Cette amélioration est moins importante que celle appor-

tée par la seconde couche. Elle est parfois très faible et peut être cachée par une mauvaise fluoration.

11.3.4.6 Revêtement quatre couches

Pour un revêtement quatre couches, nous sommes arrivés au-delà d'une limite d'adhésion du revêtement sur le quartz. Le film est trop épais et n'adhère plus. Il se décolle du quartz. On peut dire que les forces de cohésion dans le film sont plus grandes que les forces d'adhésion sur la paroi. Tous les films fabriqués avec quatre couches de téflon ont eu ce problème. Sur le tableau 11.17 se trouvent les résultats obtenus avec des ballons téflonisés quatre fois sous vide.

A l'avenir, nous pourrions utiliser de la colle spéciale pour faire adhérer le téflon au quartz. On pourrait ainsi allier le bon facteur de qualité lié à l'utilisation d'un revêtement très épais à l'adhérence nécessaire aux revêtements des ballons. Nous n'avons pas fait ces essais à cause de la probabilité, qui n'est pas négligeable, d'obtenir un mauvais revêtement à cause d'une pollution chimique par la colle.

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	v/four	Temp. [°C]	F2	md.	
28	90.11.02.A		18.12.92		4			N	380-405	180		décollé
30	90.01.06		28.6.93		4			N	380-405	109		décollé au sol

Tableau 11.17 : Résultats obtenus avec le ballon téflonisé quatre fois sous vide

11.3.4.7 Conclusion

Le nombre de couches est déterminant pour le facteur de qualité surtout entre une et deux couches. Nous en avons déjà discuté au chapitre 7 (point 7.8). Les causes de l'amélioration du revêtement grâce au nombre de couches sont diverses :

- l'augmentation du nombre de couches diminue la probabilité d'avoir des trous sur la surface de téflon.
- Plus le revêtement est épais, plus le téflon sera lisse en surface.

Nous remarquerons cependant que si l'amélioration des résultats est nette entre une et deux couches, elle l'est moins entre deux et trois couches. L'amélioration diminue donc avec le nombre de couches. On peut penser que l'ajout d'une quatrième couche n'améliorera pas forcément le facteur de qualité.

De plus, les résultats obtenus avec un revêtement donné restent parfois aléatoires. Nous avons eu certains mauvais résultats difficilement explicables. La fluoration n'améliore pas toujours le revêtement. Cela dépend beaucoup de la procédure utilisée. Nous le verrons au point 11.3.6. Les résultats peuvent aussi dépendre dans une certaine mesure de la dispersion utilisée (essai N°27 pour EFOS-12).

11.3.5 Recuit sous air et sous vide

11.3.5.1 Introduction

Après avoir fait des essais prometteurs en analysant des revêtements téflonisés sous air et sous vide (voir point 11.3.5.3), nous avons appliqué cette technique aux revêtements du maser à hydrogène. Par la suite, nous n'avons plus pu utiliser cette technique à cause du fort

pouvoir réducteur du titane composant la cavité du maser spatial. Les recherches en ce sens sont donc limitées mais se sont avérées très prometteuses.

11.3.5.2 Description de la procédure utilisée

Dans un premier temps, nous faisons un recuit sous air après chaque couche de téflon pour enlever au mieux tous les agents mouillants ; puis, après le recuit de la dernière couche sous air, nous faisons encore un dernier recuit sous vide pour fondre le téflon et améliorer l'état de surface.

Suite aux résultats obtenus par analyse thermique (voir point 11.3.5.3), nous avons pensé qu'il serait bien de procéder en deux étapes: d'abord élimination des agents mouillants en chauffant sous oxygène à une température supérieure à leur température de décomposition et ensuite chauffage à plus haute température sous vide.

Pour le recuit sous air, nous avons utilisé une étuve pouvant monter à une température de 300°C au maximum. La température effective du traitement sous air était de 290°C. Les durées d'exposition à l'air ont varié d'un revêtement à l'autre (voir point 11.3.5.4). Durant le recuit, un flux d'oxygène est envoyé continuellement dans le ballon pour améliorer l'oxydation des agents mouillants.

Le dernier recuit sous vide a lieu à des températures différentes selon les essais. En général, nous sommes montés à des températures moins élevées (380°C) que pour les autres essais uniquement sous vide où nous montons à un maximum de 405°C. Nous avons fait un palier à cette température de 380°C.

Pour la deuxième couche, nous ajoutons du Fluorad qui garantit l'adhésion de la dispersion sur le film de téflon.

11.3.5.3 Résultats des analyses chimiques avec cette procédure

Les analyses thermogravimétriques ont montré que les agents mouillants sont éliminés à des températures mieux définies sous air que sous vide grâce aux réactions de combustion (voir chapitre 6). D'autre part, le téflon se décompose à une température plus basse sous air que sous vide. Le premier recuit sous air permet donc d'éliminer les agents mouillants tandis que le recuit sous vide peut être réalisé à température plus élevée et permet donc de mieux liquéfier la couche de téflon.

L'analyse infrarouge ne met pas en évidence la présence de groupes acides après un recuit du téflon sous air. Par cela, nous ne pouvons cependant pas être certains qu'ils ne sont pas présents car la sensibilité de l'appareil infrarouge n'est peut-être pas assez bonne.

11.3.5.4 Essais de recuits sous oxygène et sous vide

Nous avons fait plusieurs essais avec recuit sous air suivi d'un recuit sous vide après la dernière couche. Tous les essais ont été fait sur des revêtements « deux couches ». Nous les avons repris dans le tableau 11.18.

Pour le premier essai, nous avons utilisé une procédure assez différente de celle utilisée pour les autres : tout d'abord le ballon de stockage a été séché, à pression atmosphérique, en position verticale. Le téflon utilisé était assez vieux (même s'il n'avait que deux mois de plus que pour l'essai N°17). Le temps de recuit était aussi beaucoup plus long que pour les essais ultérieurs : nous avons laissé le revêtement durant 24h sous air à 290°C pour faire le recuit de la deuxième couche et 10h sous vide à 380°C dans un premier temps puis à

415°C. Nous voulions ainsi être certains d'éliminer complètement les agents mouillants. Par la suite, le premier essai n'ayant pas fonctionné, nous avons changé la procédure, éliminant les causes probables de ce mauvais revêtement : revêtement trop mince suite au séchage sous air, temps de recuit trop élevé (et destruction partielle probable du film de téflon), utilisation d'une vieille dispersion de téflon.

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques	
					couches	air	vide	e/four	Temp. [°C]	F2	rad.		
18	91.03.02	EPOS-12	9.7.91	siemx séchage lent	2	x		x	290 (3h30-24h)/380(10h)			mauvais: recuit postérieur à 415°C.	
23	91.03.01	EPOS-14	1.4.92	FEIP-22.01.92	2	x		x	290(2h/2h)/375			1.83g téflon	
25	91.03.02	EPOS-13	13.4.92	FEIP-22.01.92	2	x		x	290(2h/2h)/420	17N		monté par erreur à 420°C	
26	91.04.03	EPOS-15	29.4.92	FEIP-22.01.92	2	x		x	280(2h)/580(3,3h)	100	x	gonflé:40, 25, 19	

Tableau 11.18 : Revêtements recuits sous air et sous vide

Pour les autres essais(N°23, 25 et 26), nous avons toujours utilisé la même procédure, la différence la plus importante consistant en l'application d'un traitement ultérieur au fluor ou pas. De plus, pour l'essai N°25, le recuit sous vide s'est fait par erreur à température plus élevée (pointe à 420°C). L'essai N°26 a été soumis ultérieurement aux radiations. Nous en parlerons au point 11.3.8.

11.3.5.5 Résultats obtenus avec le recuit sous air et sous vide

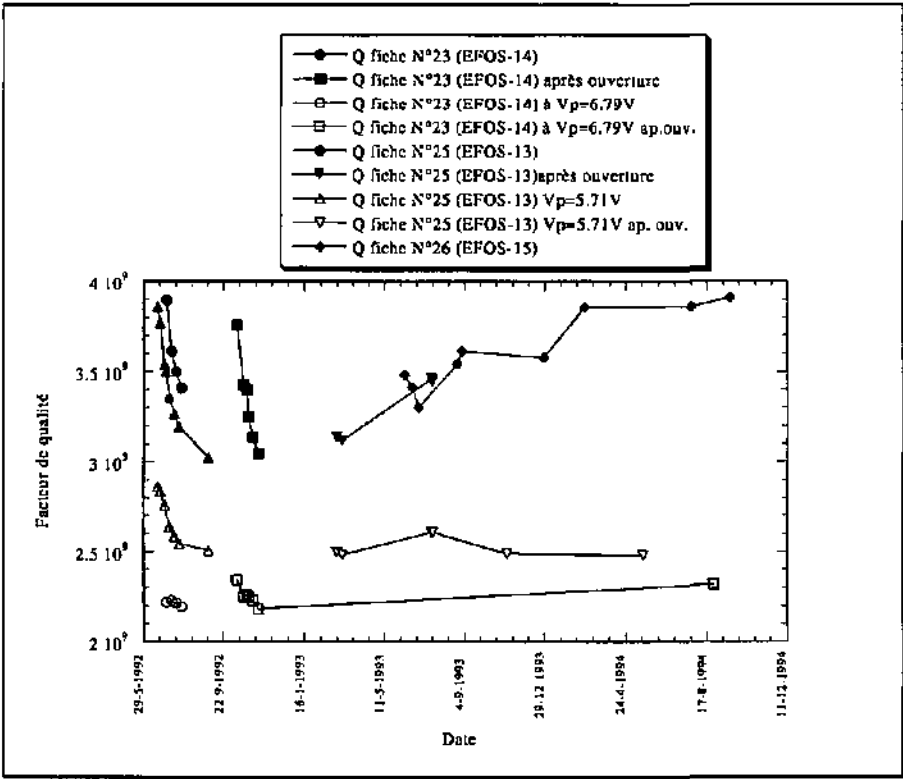


Figure 11.11 : Facteur de qualité extrapolé et opérationnel des revêtements de deux couches recuits sous air et sous vide.

Sur la figure 11.11, nous avons repris les résultats obtenus avec la procédure de recuit sous air et sous vide. L'essai N°18 est tellement médiocre qu'il ne nous a pas été permis d'en mesurer le facteur de qualité. Nous ne tiendrons plus compte de cet essai pour les comparaisons ultérieures entre les revêtements.

Nous avons aussi comparé les résultats obtenus avec le traitement sous vide uniquement. Tous les résultats de la comparaison se trouvent sur la figure 11.12.

Fiches N°11, 13, 16 et 17 : ballons deux couches recuits sous vide uniquement

Fiches 23, 25 et 26 : ballons deux couches avec traitement sous oxygène. La remontée du facteur de qualité d'EFOS-15 n'est pas à prendre en considération ici. Elle correspond aux suites du traitement par irradiation (voir point 11.3.8).

Fiches 33 et 36 : ballons deux couches avec traitement au fluor : les résultats sont moyens. Il semble que le fluor n'améliore pas le facteur de qualité.

Nous en avons tiré plusieurs conclusions intéressantes :

- Les essais N°23, 25 et 26 donnent les mêmes résultats. Cela est étonnant étant donné que les conditions de téflonisation varient d'un revêtement à l'autre. En particulier, la température maximale de recuit sous vide à 420°C pour l'essai N°25 ne semble pas détériorer la surface et le fluor à température ambiante ou à 100°C ne semble pas avoir une grande influence sur le revêtement.

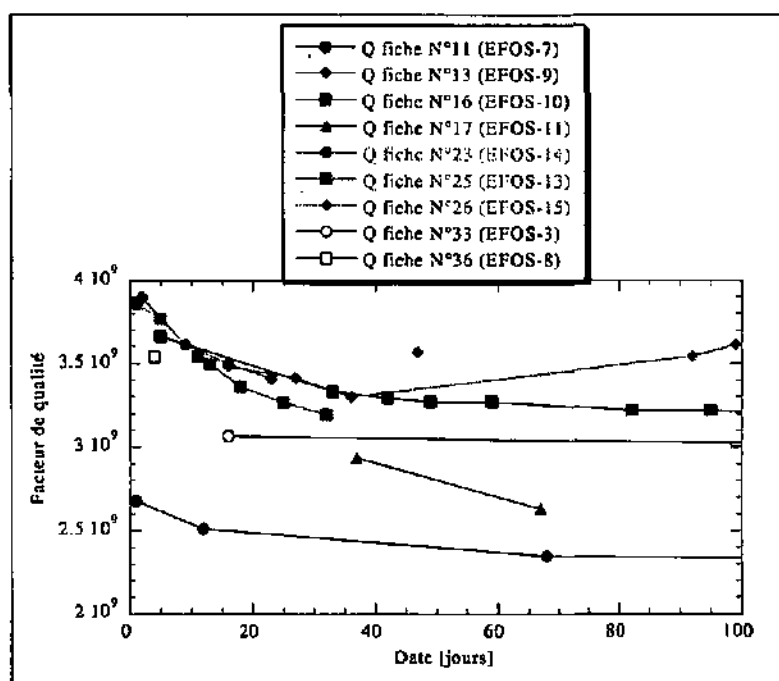


Figure 11.12 : Comparaison du facteur de qualité de plusieurs ballons comportant deux couches téflonisées

- Les revêtements recuits sous air et sous vide sont meilleurs que ceux recuits uniquement sous vide. En général, le recuit sous air apporte une amélioration du facteur de qualité. Ces résultats confirment ceux obtenus par analyse thermogravimétrique. La destruction des agents mouillants est probablement meilleure sous oxygène que sous vide. D'autre part, nous nous serions attendus à l'apparition, à la surface du revêtement, de groupes oxygénés. Si c'était le cas, nous aurions dû observer une détérioration des performances. Ces groupes oxygénés ne sont donc pas plus présents que sur les revêtements recuits sous vide uniquement.
- La fluoration n'apporte pas de meilleurs résultats. Même si nous voyons un changement effectif du revêtement qui devient incolore quand on le passive au fluor et que l'analyse

infrarouge montre un changement des groupes terminaux, nous ne voyons pas de grandes différences entre les revêtements traités au fluor ou pas.

- Il ne faut pas exclure le fait que les bons résultats obtenus lors des essais N°23, 25 et 26 sont peut-être dus à la dispersion de téflon utilisée qui a toujours donné de très bons résultats (voir point 11.3.6) pour les essais 23, 25, 26 et 27. D'autre part, il se peut aussi que les revêtements recuits uniquement sous vide soient moins bons à cause du mauvais traitement au fluor (voir point 11.3.7).

11.3.5.6 Conclusions

Il semble que le recuit sous air est important pour améliorer le facteur de qualité du revêtement et que, par contre, la fluoration n'amène pas beaucoup d'améliorations. Il y a cependant deux paramètres qui peuvent avoir de l'importance dans l'interprétation des résultats : la dispersion de téflon utilisée (nous en parlerons au point 11.3.6) et le traitement au fluor.

En ce qui concerne les conditions de recuit, la température maximale utilisée pour le recuit sous vide était de 380°C seulement avec un palier à cette température (avec un maximum à 420°C pour l'essai N°25). Il serait intéressant, pour mieux comparer les techniques, de chauffer le revêtement sous vide à 405°C comme pour les ballons recuits uniquement sous vide.

11.3.6 Utilisation d'une même dispersion de téflon

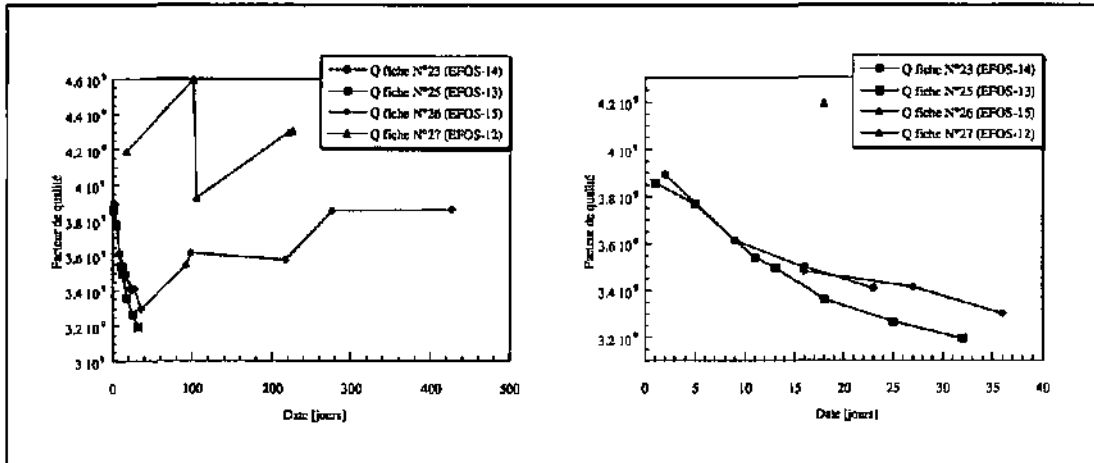


Figure 11.13 : Facteur de qualité des revêtements fabriqués à partir de la dispersion reçue de Dupont de Nemours et datant du 22/01/92

Parfois, des revêtements caractérisés par des procédures de téflonisation très différentes donnent des résultats très semblables. C'est le cas par exemple des revêtements N°23, 25 et 26. D'autre part, certains revêtements donnent des résultats très différents alors qu'ils sont fabriqués à partir de la même technique de téflonisation du ballon.

Nous avons remarqué que, dans certains cas, de bons résultats dans un maser peuvent être liés à la dispersion. Par exemple, dans le cas de la dispersion utilisée pour les revêtements N°23, 25, 26 et 27 : tous ces revêtements montrent un très bon facteur de qualité malgré l'utilisation de techniques qui n'ont pas toujours donné de très bons résultats dans d'autres cas (voir figure 11.13).

En particulier, nous voyons très bien sur ce graphique que l'essai N°27 donne un meilleur résultat que les autres. Il s'agit d'un ballon téflonisé trois fois sous vide uniquement. Nous pouvons donc dire que, pour un même téflon, la procédure de téflonisation à couches multiples et sous vide est meilleure que celle sous air.

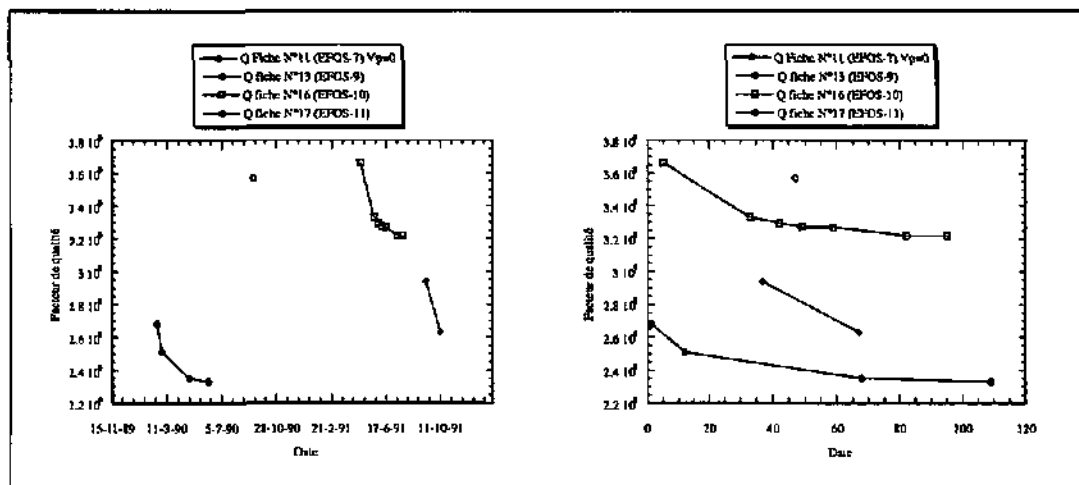


Figure 11.14 : Facteurs de qualité extrapolés pour les ballons téflonisés avec le FEP120, lot 1136 de Dupont de Nemours

Une autre dispersion a donné de très bons et de mauvais résultats (voir figure 11.14). C'est la dispersion utilisée pour les essais N°13, 16 et 17. Comme nous l'avons vu au point 11.3.4.4, ces essais ont donné de meilleurs facteurs de qualité que les autres ballons téflonisés par la suite. Nous nous sommes alors demandé si ces bons résultats étaient liés à la dispersion. Ce téflon a été également utilisé pour les essais N°12, 13 et 18 sans donner de très bons résultats : Pour l'essai N°18, le revêtement était trop mauvais pour permettre une mesure du facteur de qualité, le facteur de qualité extrapolé du maser EFOS-5 pour l'essai N°12 vaut 2.77×10^9 , le facteur de qualité opérationnel vaut : 1.94×10^9 à 2×10^9 . Ce sont à peu près les mêmes valeurs que pour l'essai N°11 (EFOS-7). De ces résultats comparatifs, nous pouvons déduire dans ce cas que ce n'est pas la dispersion qui est à l'origine des bons facteurs de qualité des essais 13, 16 et 17. Les autres essais deux couches sous vide (essais N°33, 34 et 36) sont peut-être moins bons à cause d'un mauvais traitement au fluor.

De ces résultats qui ne sont que des exemples, nous pouvons déduire que de très bons résultats peuvent être en partie dus à une bonne dispersion mais c'est loin d'être une généralité. Une dispersion peut même donner, avec la même procédure de téflonisation un bon et un mauvais résultat (essais N°33 et 34).

Il pourrait sembler étrange que le facteur de qualité dépende encore de la dispersion de départ qui a été tellement transformée par les recuits et traitements ultérieurs. Cependant, certains paramètres tels que la grandeur des grains de téflon par exemple dépendent de la dispersion de départ et peuvent avoir une influence sur la rugosité de surface obtenue.

11.3.7 Passivation au fluor

11.3.7.1 Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre 8, la fluoration du film de téflon pourrait à priori apporter une amélioration au revêtement du ballon de stockage du maser H. En effet, en

transformant tous les groupes terminaux et les impuretés en groupes perfluorés $-CF_3$, le fluor améliore la surface et la rend plus inerte vis-à-vis de l'hydrogène atomique. Nous verrons cependant que la passivation au fluor n'apporte pas toujours une amélioration du facteur de qualité du revêtement.

11.3.7.2 Procédure de passivation

11.3.7.2.1 Introduction

La procédure de passivation au fluor a été décrite au chapitre 8, point 8.2.6.3. Le revêtement est traité avec du fluor à 5% dans de l'hélium, en général à 78°C et durant 30 minutes. Cette passivation a lieu sous chapelle.

Avant de passiver le revêtement de téflon, il faut faire le vide dans le ballon et le rincer plusieurs fois avec de l'azote sec. De cette façon, nous éliminons l'oxygène et l'humidité qui se trouvaient dans le ballon et qui pourrait réagir avec le revêtement en présence de fluor. Ce rinçage a lieu à la température de fluoration de sorte que les molécules adsorbées sur le film puissent être éliminées. Après fluoration, nous procédons de nouveau au rinçage du ballon par une série de cycles de vidage et de remise sous azote sec. Ce rinçage ultérieur permet d'éliminer les produits de réaction comme le HF se trouvant dans le ballon et qui pourraient réagir avec le téflon lors de la remise à l'air. Cette partie de la procédure a également eu lieu à la température de passivation au fluor.

Nous devons distinguer quelques paramètres de la procédure qui peuvent changer d'un ballon à l'autre et qui peuvent être importants pour la qualité du revêtement dans le maser. En effet, les conditions de température, de flux et d'étanchéité peuvent varier d'un maser à l'autre. Nous les avons reprises dans le tableau 11.19.

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Traitement							Remarques
					couches	air	vide	n°/fluor	Temp. [°C]	F2	tail.	
25	91.03.02	EPOS-13	13.4.92	FEP-22.01.92	2	x		x	290(2h/2h)/420	TN (2h)		monté par erreur à 420°C
26	91.04.03	EPOS-15	29.4.92	FEP-22.01.92	2	x		x	280(2h)/380(3.3h)	160 (1h)	x	goutte:49, 25, 19
27	90.12.03	EPOS-12	14.7.92	FEP-22.01.92	3			x	380-405	100 (1h)		
28	90.11.02A		18.12.92		4			x	380-405	180 (2h)		décollé
30	90.01.06		28.6.93		4			x	380-405	100 (1h)		découpé au col, F ₂ OHS (5x)
31	93.01.07		17.12.93		2			x	380-405	100		F ₂ 5x, bouché, mal rincé, décollé
33	93.01.07	EPOS-3	3.94		2			x	380-405	76(30')		fluor stagnant
34	93.01.06	EPOS-16	5.94		2			x	380-405	76(30')		12-11-18mm, F ₂ stag., brun clair
35	SAPHIR	EPOS-12	15.6.94		3			x	380-405	78(30')		F ₂ stagnant
36	93.01.05	EPOS-8	9.94		2			x	380-405	77(30')		F ₂ stagnant
37	95.03.16	EPOS-1	7.05.95		3			x	380-405	stag.		bep de rainées
40	93.01.06	EPOS-1	1.02.96	vieux fin '94	3			x	380-405	stag.		bep de rainées
41	91.04.01	EPOS-1	26.02.96	vieux fin '94	3			x	380-405	stag.		bep de rainées
42	N°40	EPOS-1								flux		
43	95.03.17	EPOS-7	28.05.96	frais	3			x	380-405	flux		
44	95.03.16	EPOS-1	26.06.96	frais	3			x	380-405	flux		

Tableau 11.19 : Essais de téflonisation avec fluoration postérieure

11.3.7.2.2 Température de fluoration

Les effets du fluor sont différents suivant les températures de réaction (voir point 11.3.7.3). Nos essais ont été effectués à température ambiante, 78°C, 100°C et 180°C. Nous avons diminué la température de passivation après les problèmes de détachement de films de la surface de quartz (voir point 11.3.7.4.3). Dans les résultats du facteur de qualité, nous n'avons cependant pas vu de différences entre les essais passivés à plus haute ou plus basse

température. Par exemple, l'essai N°27 (EFOS-12) a été passivé à 100°C mais montre le même facteur de qualité que le saphir (essai N°35) qui a été traité à 78°C.

11.3.7.2.3 Etanchéité du système

Quand on effectue la passivation, un joint en Viton graissé avec de la graisse Fomblin (graisse fluorée résistante au fluor) assure l'étanchéité entre le col rodé du ballon et la pièce en aluminium qui amène le gaz. Nous avons essayé d'appliquer une couche de téflon sur le col pour que le fluor ne soit pas en contact direct avec le quartz. Cette couche de téflon au niveau du col est épaisse et rend la surface rugueuse. Il est donc difficile d'avoir un joint tout à fait étanche. De plus, les tuyaux d'arrivée et de sortie du gaz sont en téflon. Là aussi, nous ne pouvons garantir une très bonne étanchéité. Ces problèmes d'étanchéité ont vraisemblablement eu une influence sur la contamination du milieu réactionnel par l'air ambiant. En outre, il est difficile de connaître les proportions d'oxygène qui entrent dans le ballon. Cela dépend du revêtement lui-même. C'est un paramètre incontrôlable qui peut avoir une grande influence sur le facteur de qualité.

On pourrait peut-être éviter l'entrée d'oxygène suite à une mauvaise étanchéité en changeant le design du ballon de stockage en quartz (voir chapitre 14).

11.3.7.2.4 Flux de gaz dans le ballon

En ce qui concerne la passivation au fluor proprement dite, elle a été effectuée de différentes manières selon les essais. Les premiers essais ont été fait à l'EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne). Nous avons rincé le ballon avec un flux continu de fluor, en appliquant une surpression de gaz dans le ballon. Cette surpression était cependant dangereuse à cause de la mauvaise étanchéité du joint. Pour une question de sécurité et d'écologie, nous avons décidé de passiver le revêtement en laissant le fluor stagnant dans le ballon sans faire passer de flux. Comme la proportion de groupes fonctionnels est très faible en surface et dans le film de téflon, la quantité de fluor dans le ballon sera suffisante pour passiver l'entièreté des groupes fonctionnels et les produits de réaction se retrouveront à de très faibles concentrations qui n'influenceront pas la cinétique de la réaction. C'est ce que nous avons appelé le traitement au « fluor stagnant ».

Dans le cas de la cavité en saphir, nous avons obtenu un bon facteur de qualité avec cette méthode. Nous avons mis du fluor dans le ballon et attendu 30 minutes avant de le vider et de le rincer ensuite à l'azote sec. Avec la cavité en saphir, contrairement au ballon de quartz, l'étanchéité est parfaite car le design de la cavité nous permet de mettre un joint CF en cuivre. L'oxygène de l'air ambiant ne se mélangera pas du tout avec le fluor. Ces bons résultats nous montrent que ce ne sont pas les produits de réaction qui peuvent polluer le milieu mais bien l'oxygène qui entre dans le ballon.

Dans le cas de la passivation au fluor des revêtements dans les ballons de stockage en quartz, par contre, comme l'étanchéité n'est pas excellente, de l'oxygène de l'air a probablement pu entrer dans le ballon et dégrader le revêtement plutôt que l'améliorer (voir par exemple les essais N°34, 40 ou 41).

Par la suite, nous avons mieux contrôlé les conditions de réaction et maintenu une légère surpression de fluor dans le ballon tout en appliquant un flux régulier pour rincer continuellement le ballon, enlever les éventuels produits de réaction et éliminer au mieux

l'oxygène qui pourrait s'introduire dans le ballon. C'est ce que nous avons appelé les conditions de « fluor dynamique ».

11.3.7.2.5 Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que les conditions de passivation au fluor ont été variées. C'est la raison pour laquelle nous avons eu différents résultats dans les masers à hydrogène.

11.3.7.3 Résultats des analyses chimiques avec cette procédure

Nous avons analysé des échantillons de téflon traités au fluor et nous les avons comparés avec les résultats obtenus avec d'autres échantillons qui n'avaient pas été passivés au fluor (voir chapitre 8).

En infrarouge, nous voyons une diminution des groupes terminaux hydrures (groupes partiellement hydrogénés) après traitement au fluor à température ambiante. Avec une passivation à 100°C, la quantité de groupes terminaux partiellement hydrogénés et vinyles diminue plus fortement.

Par analyse ESCA, nous voyons que les oxydes qui avaient été formés à la surface du film par le traitement à l'acide ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) disparaissent avec la passivation au fluor.

11.3.7.4 Effets collatéraux

11.3.7.4.1 Introduction

Nous avons été surpris par les résultats obtenus lors de la passivation au fluor. Il semblerait que cela devrait conduire à une amélioration du revêtement. Cependant, les résultats sont plutôt semblables à ceux obtenus sans passivation. Peut-être y a-t-il introduction d'impuretés qui effacent les bénéfices obtenus grâce à la passivation. Il se peut aussi qu'il y ait plus d'adsorption si on passive au fluor. L'énergie de surface augmente (voir bibliographie au chapitre 8). Si l'on supprime les entrées d'air, les résultats deviennent excellents (par exemple le saphir ou le ballon d'EFOS-1 qui a été retraité une deuxième fois au fluor en faisant plus attention).

Avec les facteurs de qualité mesurés pour des ballons de stockage téflonisés et passivés au fluor, nous nous sommes demandé si, outre le fait qu'elle n'apporte pas nécessairement d'amélioration, la fluoration ne pouvait pas dégrader le revêtement et quel serait le mécanisme de dégradation. Nous avons repris le mécanisme de fluoration et les effets collatéraux possibles du chapitre 8, point 8.2.6.

11.3.7.4.2 Effets de la passivation au fluor selon la littérature

Nous avons résumé dans le tableau 11.20 les effets qui peuvent avoir lieu lors de la fluoration de polymères. Ces effets ne sont pas tous applicables au téflon. Nous l'avons également indiqué dans le tableau.

Dans nos conditions de fluoration sur le téflon FEP120, nous aurons donc une fluoration plus complète de la surface qui entraînera une diminution de l'énergie de surface et un facteur de qualité plus élevé, ce qui était prévisible. D'autre part, si nous avons des impuretés dans le gaz ou une entrée imprévue d'oxygène dans le système réactionnel, il y aura formation de groupes oxygénés et augmentation de l'énergie de surface.

Réaction chimique	Effet sur le polymère	Effet sur le facteur de qualité	Conditions de réaction
Pontage	augmente l'énergie de surface(réseau serré)	négligé	Fluoruration importante
	fige le réseau en profondeur	positif	Fluoruration très importante
Diversification de la surface	augmentation de l'énergie de surface	négligé	polymère en partie ou non fluoré
Perfluoruration	diminution de l'énergie de surface	positif	polymère fluoré
Formation de groupes oxydés	augmentation de l'énergie de surface	négligé	en présence d'oxygène

Tableau 11.20 : Effets de la passivation au fluor sur les polymères
(voir chapitre 8)

11.3.7.4.3 Décollement du téflon

En ce qui concerne notre essai, il existe encore un paramètre dont nous devons tenir compte. Si les conditions de fluoruration sont trop sévères, c'est-à-dire à température élevée, concentration en fluor plus importante ou temps de passivation plus long, il y a des risques de décollement du téflon. Le fluor réagit alors non seulement avec la surface du polymère mais il pénètre aussi dans le film et réagit avec le quartz en détachant le téflon.

Nous avons vu au point 11.3.4.6 que le téflon peut se détacher du quartz s'il est trop épais. Le téflon s'est également détaché durant ou après la fluoruration quand les conditions de fluoruration étaient trop sévères. Par exemple, lors d'un essai à 180°C (essai N°28), le téflon s'est décollé. Pour l'essai N°31, le filtre se trouvant entre la pompe et le système s'est bouché. Le rinçage du ballon n'a pas été efficace et il restait du fluor dans le ballon au moment de la remise à l'air. Peu après, le téflon s'est décollé du ballon de quartz, le fluor ou l'acide fluorhydrique ayant continué à réagir avec le téflon.

Pour éviter le décollement du film de téflon et vu les résultats semblables obtenus malgré les différences de températures, nous nous sommes limités à chauffer le ballon à 78°C durant 30 minutes. C'est un traitement qui a donné de très bons résultats dans le cas du saphir par exemple.

11.3.7.4.4 Remise à l'air après fluoruration

Après fluoruration, la surface modifiée est mise en contact avec des molécules d'azote puis d'oxygène lors de la remise à l'air. D'autre part, nous avons remarqué que la remise à l'air d'un téflon qui a été soumis à l'hydrogène atomique améliore son facteur de qualité, probablement parce que les molécules qui composent l'air s'adsorbent de façon particulière sur la surface. Dans le cas de la fluoruration, nous avons parfois constaté un test de la goutte moins bon après passivation. Il se peut que les molécules s'adsorbent de façon différente sur une surface passivée au fluor. Nous n'avons cependant pas pu mettre en évidence un tel phénomène.

11.3.7.5 Facteurs de qualité obtenus après fluoruration

Sur le tableau 11.19, nous avons repris les différents essais de téflonisation avec fluoruration. Nous avons mentionné les particularités de chaque fluoruration étant donné qu'elles peuvent apporter des variations au facteur de qualité.

Sur le tableau 11.21 se trouvent tous les facteurs de qualité ou résultats des différents revêtements traités au fluor. Nous avons repris tous ces résultats dans un graphique en distinguant les essais selon la procédure de passivation appliquée (voir figure 11.15).

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Remarques	Résultats
25	91.03.02	EFOS-13	13.4.92	22.01.92	2 couches air(29)(2h/2h) et vide(42j), F ₂ 17N 2h	3.9e9-3.2e9 à 30 j., stable sur 400 j.
26	91.04.03	EFOS-15	29.4.92	22.01.92	2 air(28j) et vide (38j, 3.3h), F ₂ 100°C 1h, rad.(g=19-49)	3.5e9(15j), 3.3e9(35j); rad: 3.55e9 à 3.2e9(45j)
27	90.12.03	EFOS-12	14.7.92	22.03.92	3 couches sous vide, F ₂ 100°C	4.2e9 - 3.4e9 à 600 j.
28	90.11.02A		18.12.92		4 couches sous vide, F ₂ 180°C	décollé
30	90.01.06		28.6.93		4 couches sous vide, F ₂ 100°C 1h (5s)	découpé au col, décollé
31	93.03.07		17.12.93		2 couches sous vide, F ₂ 100°C (5s)	mal rincé, décollé
33	93.01.07	EFOS-3	3.94		2 couches sous vide, F ₂ 76°C 3h stagnant	QI=3.1e9 à 16 jours
34	93.01.06	EFOS-16	3.94		2 couches sous vide, F ₂ 76°C 3h stagnant (g bon)	Qextr.=1.4e9
35	SAP1.08	EFOS-12	15.6.94		3 couches sous vide, F ₂ 78°C 3h stagnant	4e9 approximativement, très bons résultats
36	93.01.05	EFOS-8	9.94		2 couches sous vide, F ₂ 77°C 3h stagnant	Qextr.=3.5e9
37	93.03.16	EFOS-1	7.05.95		3 couches sous vide, F ₂ stagnant, minées	Mauvais Q initial, meurt après 2 mois
40	93.01.06	EFOS-1	1.02.96	vieux fin '94	3 couches sous vide, F ₂ stagnant, minées	2.5 10 ⁹ ; 2.2 10 ⁹ après 10j, plus bas apr. ouv.
41	91.04.01	EFOS-1	26.02.96	vieux fin '94	3 couches sous vide, F ₂ stagnant, minées	2.7e9, 1.5e9 après 10j.
42	N°40	EFOS-1			flux dynamique	3.8e9, 2.4e9 après 63j.
43	93.03.17	EFOS-7	28.05.96	frais	3 couches sous vide, fluor dynamique	5.1e9, Qop. faible(2.4e9), 3.5e9 après 13j.
44	93.03.16	EFOS-1	26.06.96	frais	3 couches sous vide, fluor dynamique	2.9e9, 2.6e9 après ouverture

Tableau 11.21 : Facteur de qualité des revêtements après fluoration

Sur la figure 11.15 et la figure 11.16, nous voyons que la téflonisation avec « flux dynamique » donne toujours un bon facteur de qualité alors que la téflonisation avec « flux stagnant » donne des résultats très variables. Ces résultats dépendent de paramètres incontrôlables tels que l'étanchéité du joint du ballon. Sur la figure 11.17, nous voyons le facteur de qualité extrapolé des essais N°40 et 42. L'essai N°40 a été fait avec fluoration avec fluor stagnant. Pour l'essai N°42, nous avons repris le ballon téflonisé de l'essai N°40 et nous l'avons à nouveau traité au fluor. Après ce traitement, nous avons remarqué que le test de la goutte s'était amélioré. Ce n'est pourtant pas un critère suffisant car nous avons vu que le revêtement peut avoir un facteur de qualité bas ou élevé indépendamment du test de la goutte.

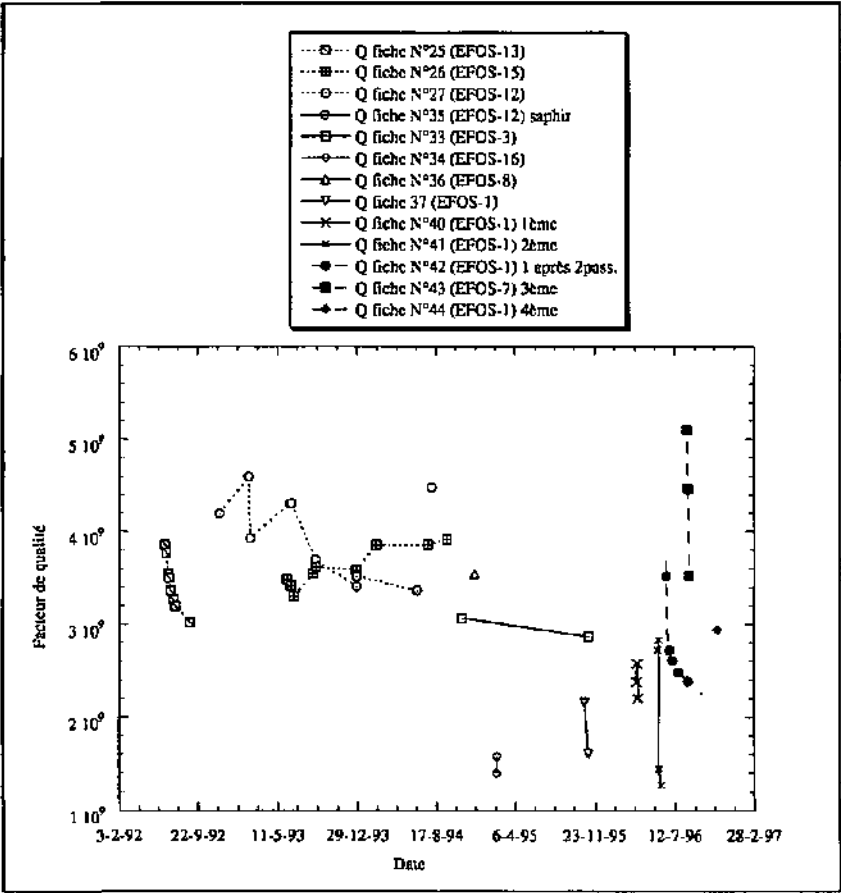


Figure 11.15 : Facteur de qualité des revêtements après fluoration

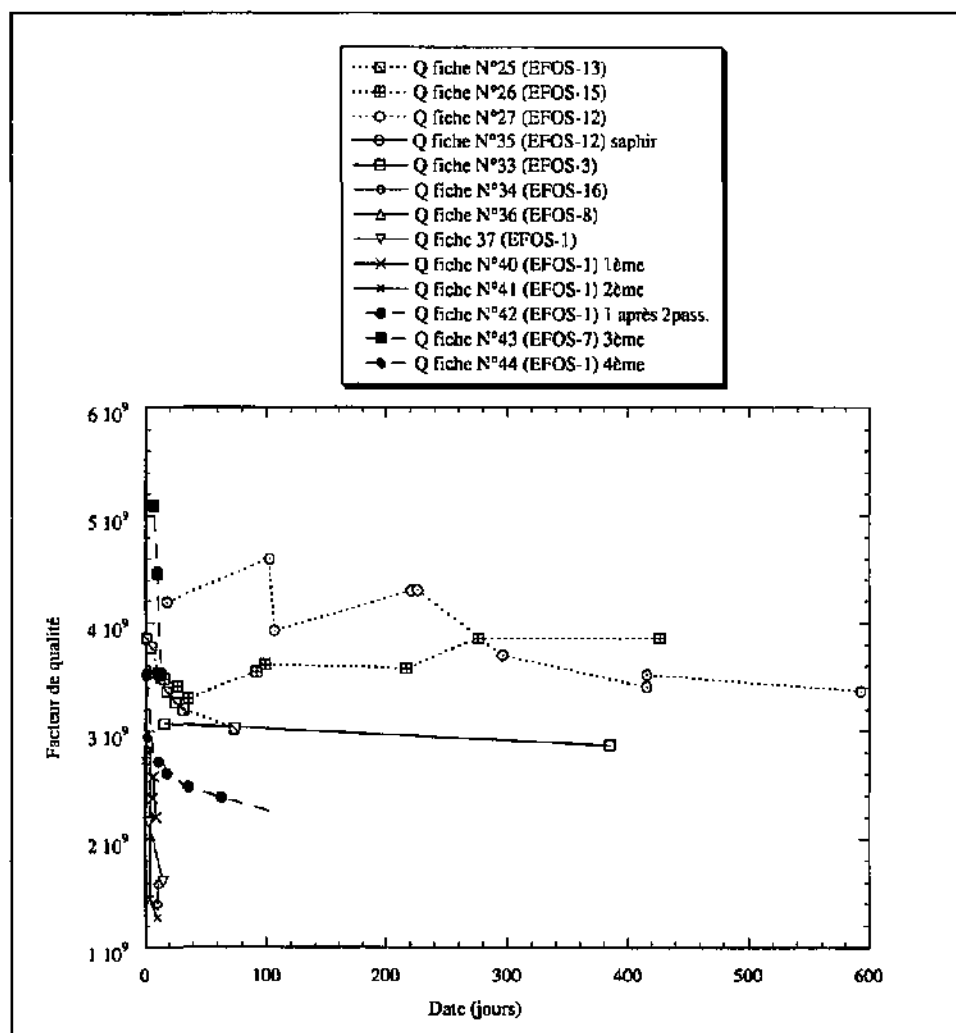


Figure 11.16 : Facteur de qualité des revêtements après fluoration en fonction du nombre de jours de flux d'hydrogène

11.3.7.6 Conclusion

La fluoration apporte en général une amélioration du facteur de qualité du maser. Il faut cependant tenir compte de deux points essentiels qui permettent d'améliorer ou de dégrader le revêtement : tout d'abord, l'expérience doit être faite en évitant au maximum le contact avec l'air. L'idéal serait d'avoir un système complètement étanche et de faire passer un flux de fluor dans le ballon. Il faut aussi veiller à bien rincer le ballon à l'azote avant et après la fluoration. Ensuite, il faut contrôler les paramètres de la réaction, tels que la température et le temps de passivation, pour éviter que le téflon ne se décolle du quartz.

Si nous ne sommes pas à même de contrôler tous les paramètres de la fluoration, le revêtement risque d'être pire après la fluoration qu'avant.

Vu le temps nécessaire pour mesurer le facteur de qualité d'un ballon dans un maser (en comptant la pose du ballon dans le maser), nous n'avons pas pu avoir de mesure de facteur de qualité avant et après fluoration d'un revêtement à part le cas particulier de l'essai N°49 étudié au point 11.3.8.4. La seule mesure que nous avons est, dans le cas de l'essai N°40-42,

une mesure après une mauvaise fluoration et ensuite, après une deuxième fluoration dans de bonnes conditions.

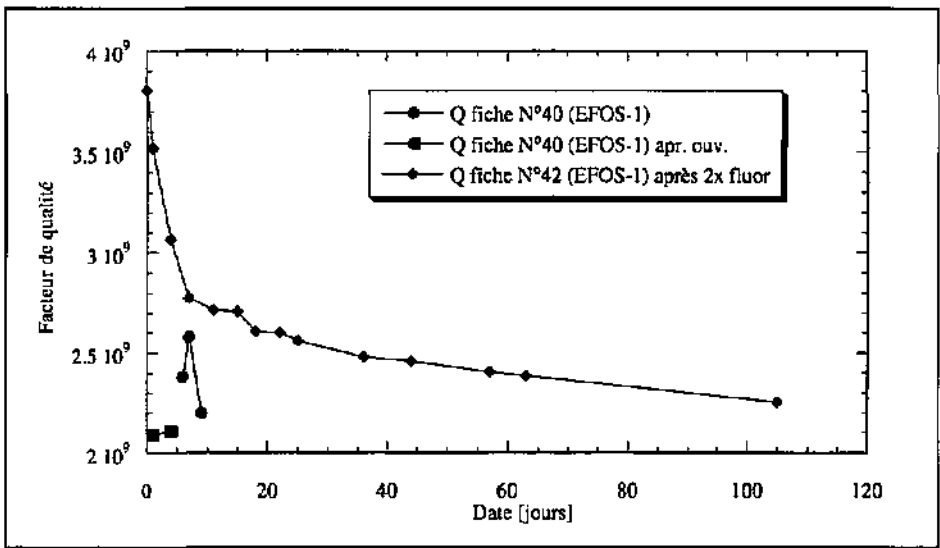


Figure 11.17 : Facteur de qualité de l'essai N°40 et N°42 (après fluoration)

11.3.8 Traitement aux radiations

11.3.8.1 Introduction

Nous avons fait plusieurs essais de traitements aux radiations que nous avons décrits au chapitre 9. Ci-dessous, nous nous contenterons de donner les résultats obtenus à partir des différents essais.

N°	Ballon	Maser	Date	Téflon	Remarques	Résultats
26	91.04.03	EFOS-15	29.4.92	FEP-22.01.92	2 air(280) et vide (380, 3.3h). F2 100°C, 1h, rad.(g=19-49)	3.5e9(15j), 3.3e9(35j) rad: 3.55e9 à 3.9e9(450j)
46	93.01.04	EFOS-12	26.11.96	FEP frais	3 couches sous vide, radiations à 40°C	3.5e9 puis fluor
47	91.04.01	EFOS-12	14.02.97	FEP frais	3 couches sous vide, radiations à 100°C	2.98e9, cassé après radiations
49	93.01.04	EFOS-12	26.11.96	FEP frais	3 couches sous vide, radiations à 40°C, fluor flux 77°C	dégradé par le fluor : <1.5e9

Tableau 11.22 : Résultats après irradiations aux protons

11.3.8.2 Irradiation d'un maser à hydrogène

Le maser EFOS-15 (essai N°26) a été soumis à un traitement aux protons. Pour tester le téflon dans l'espace, nous avons fait une simulation au PSI, en bombardant le maser avec les doses de protons qu'il pourrait rencontrer dans l'espace et même plus encore. Nous nous attendions à une dégradation du revêtement étant donné la formation de radicaux par les radiations. Cependant, durant le test aux radiations déjà, le maser a continué à fonctionner normalement, son amplitude ne changeant pas durant toute la durée de l'expérience.

Cet essai a mis en évidence une augmentation du facteur de qualité du maser au cours du temps. C'est l'unique cas de ce genre que nous avons eu (voir figure 12.24). Son amplitude reste stable sur plusieurs années (voir figure 12.25).

11.3.8.3 Irradiation d'un ballon de stockage téflonisé

Nous avons fait un deuxième test aux radiations qui a été mesuré dans le maser EFOS-12. Ce revêtement a donné de bons résultats même s'il a été mis à l'air après irradiation (voir figure 11.18, les deux premiers points).

Après irradiation. Le ballon de stockage téflonisé avec trois couches de téflon FEP120, sous vide, montre un facteur de qualité correct, même bon. Nous ne pouvons connaître l'appoint spécifique des radiations car nous n'avions pas mesuré le ballon précédemment. Ce test ne nous a pas donné l'occasion de connaître l'effet des radiations sur le vieillissement à long terme.

11.3.8.4 Passivation ultérieure au fluor

Après avoir mesuré le ballon irradié dans le maser à hydrogène, nous l'avons passivé au fluor. Ce traitement a formé un « spot » sur lequel une goutte d'eau s'accroche, spot à l'endroit d'impact du jet d'hydrogène provenant du sélecteur d'état. Le facteur de qualité est fortement diminué (voir figure 11.18), la puissance maximale est augmentée (voir figure 11.19), ce qui correspond à une diminution du facteur de mérite q liée à une augmentation de γ_0 dû au taux de recombinaison. Nous reparlerons de la recombinaison des atomes d'hydrogène sur le téflon au chapitre 12.

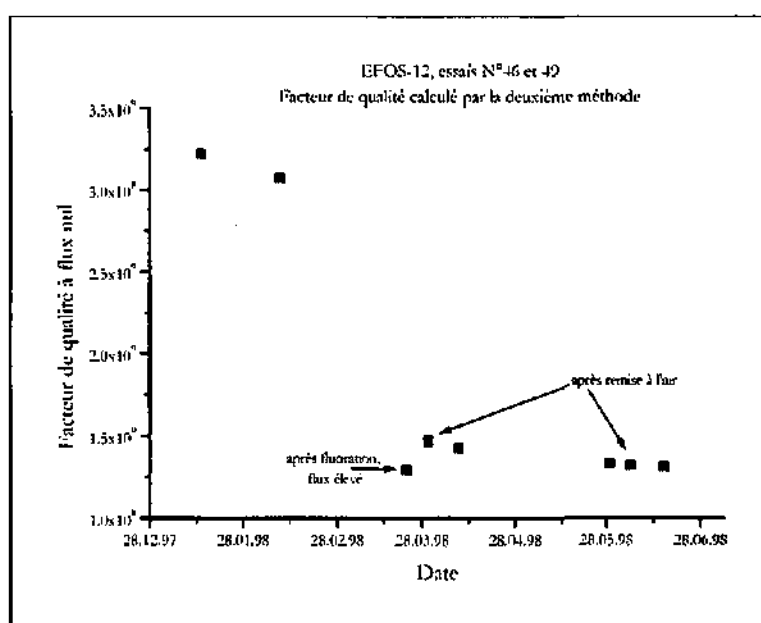


Figure 11.18 : Mesures du facteur de qualité d'EFOS-12 (essais N°46 et 49).
On observe une dégradation brutale du facteur de qualité après passivation au fluor. La remise à l'air n'entraîne pas d'amélioration notable.

La proportion de recombinaison sur la surface abîmée n'est cependant pas de 100%. Si elle valait 100%, cette surface serait comme un trou dans le téflon. Pour $\frac{1}{2}$ cm² de surface, on aurait une augmentation de γ_0 de 8.6 s⁻¹.

Cette expérience nous a permis également de mettre en évidence la présence plausible de recombinaison dépendant de la densité en hydrogène dans le ballon (voir point 12.2).

11.3.8.5 Conclusions

Le traitement par radiations de protons améliore le revêtement du ballon de stockage. Toutefois, nous avons remarqué qu'un traitement ultérieur au fluor, après exposition à l'hydrogène atomique, dégrade le téflon. Ce traitement nous a cependant permis de mettre en évidence certains comportements du maser à hydrogène (voir chapitre 12).

Il serait intéressant de continuer nos essais d'irradiation de ballons, pour observer surtout les effets à long terme.

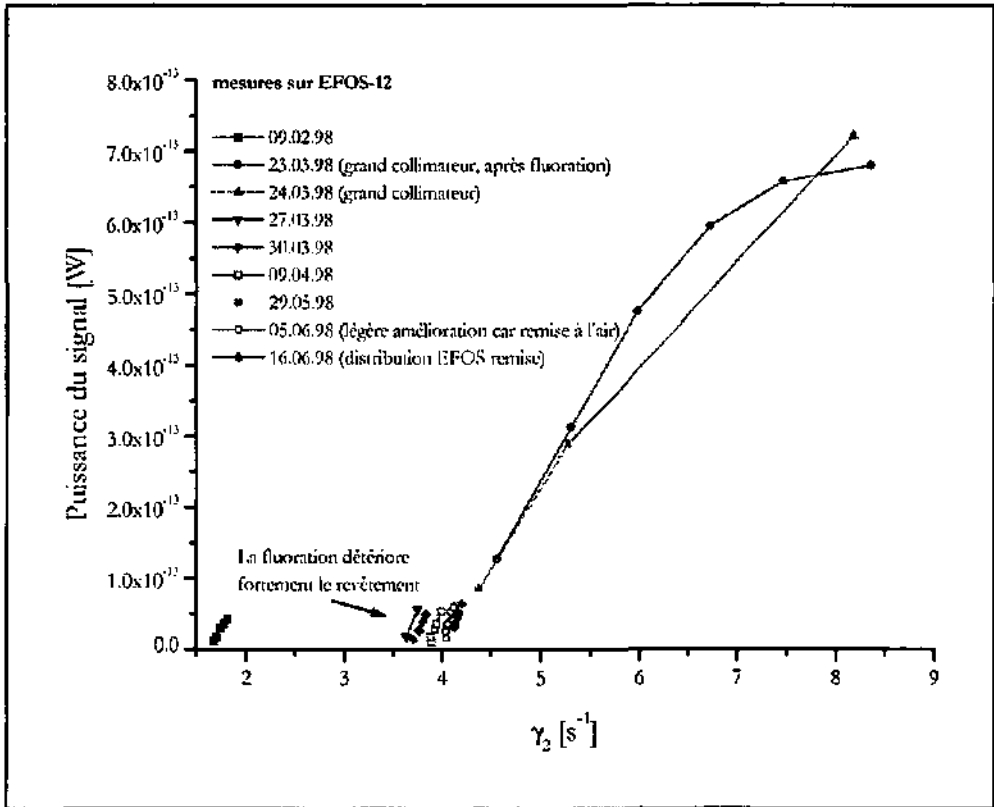


Figure 11.19 : Paramètres d'EFOS-12 (essais N°46 et 49). L'augmentation de Q_2 de 2 s^{-1} environ permet d'obtenir une puissance maximale beaucoup plus élevée avec un collimateur du dissociateur plus large.

11.3.9 Résultats obtenus avec le maser spatial

Comme nous l'avons décrit au point 11.3.7.4, le maser spatial a donné de bons résultats initiaux même passivé au fluor stagnant et cela grâce au joint CF en cuivre.

Date	Q _{extr.}	Q _{extr. éq.}	Q _{op.}	Q _{op. éq.}	Pression [V]	P _{th} [W]	q	S.E. [V]	Remarques	Maser
06.04.93	4.25E+09	4.74E+09				3.35E-15	0.142	22.09	Ic=5mA	EFOS-12
06.04.93	3.67E+09	4.21E+09							Ic=2mA	EFOS-12
12.05.93			1.95E+09	2.44E+09	7.13					EFOS-12
06.05.96	2.20E+09	2.72E+09				2.60E-14				EFOS-12
08.05.96			1.72E+09	2.18E+09	8.124				change avec le champ C	EFOS-12
15.05.96			1.55E+09	1.98E+09	?					EFOS-12
02.09.96	2.37E+09	2.90E+09	1.58E+09	2.02E+09	7.521	1.54E-14	0.091	7.37		EFOS-12
05.09.96			1.65E+09	2.10E+09	6.739				change avec le champ C	EFOS-12
06.09.96			1.76E+09	2.23E+09	6.706				démagn. pas mieux	EFOS-12
13.12.96	2.31E+09	2.84E+09							2105	spatial
12.02.97	2.65E+09	3.20E+09				1.25893E-14	0.08	4.25	pour 0 mBar	spatial
26.09.97	2.04E+09	3.60E+09	1.62E+09	2.06E+09	6.93	1.58489E-14	0.1	2.43	Jump C=2.5mA	spatial

Tableau 11.23 : Facteur de qualité du téflon dans la cavité en saphir

Les résultats obtenus dans le maser dépendent également de sa structure physique. Selon la configuration, la valeur de puissance maximale peut varier tout en gardant les mêmes valeurs de relaxations extrapolées mais aussi opérationnelles. C'est seulement le rapport flux total / flux utile qui change (voir aussi le point 12.5).

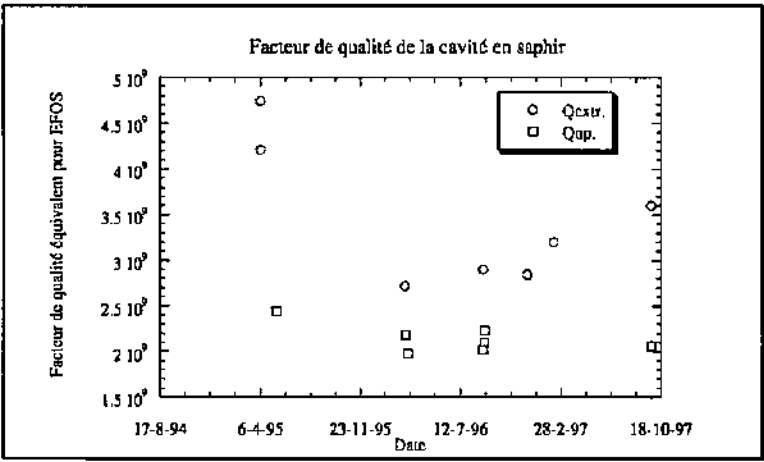


Figure 11.20 : Facteur de qualité équivalent du saphir
(*Q* extrapolé et opérationnel)

Dans le tableau 11.23 et la figure 11.20, nous avons repris les facteurs de qualité de la cavité saphir (essai N°35). Tous ces résultats sont mesurés après peu de jours d'exposition de la cavité à l'hydrogène atomique.

11.3.10 Résultats obtenus avec les masers russes

Les masers russes sont des masers dont la partie physique est construite en Russie. Toute l'électronique, par contre est conçue et fabriquée à l'Observatoire.

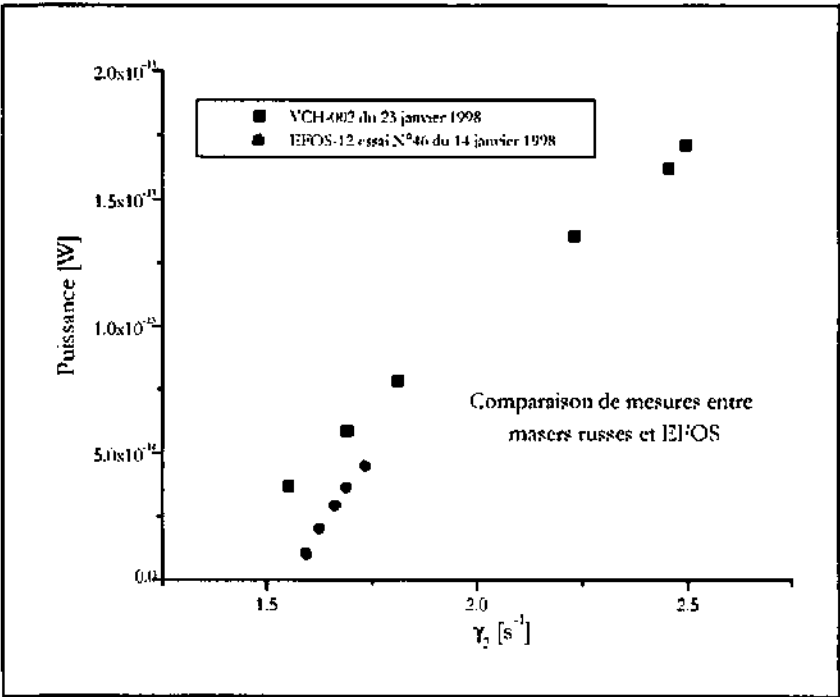


Figure 11.21 : Comparaison de mesures de puissance entre VCH-002 et
EFOS-12 (essai N°46)

Nous avons eu l'occasion de mesurer plusieurs masers russes. Ces mesures sont intéressante car elles nous permettent de comparer les propriétés des masers russes et de nos masers fabriqués à l'Observatoire. Comme nous ne pouvons connaître la pression en hydrogène dans le ballon, nous sommes obligés de calculer les paramètres du maser par interpolation.

Nous constatons que le maser russe a un γ_b plus élevé que celui des masers EFOS, ce qui lui permet d'atteindre une puissance de sortie plus élevée. Sur la figure 11.21, nous avons comparé les performances d'un maser russe avec celles d'un maser EFOS, fabriqué entièrement à l'Observatoire.

11.4 Conclusions générales

11.4.1 Introduction

A la fin de ce chapitre, nous reprendrons les différents paramètres qui améliorent la technique de téflonisation. Nous avons vu cependant que ces paramètres ne garantissent pas le résultat. Il suffit de très peu de chose pour détériorer complètement le revêtement et obtenir un mauvais facteur de qualité.

Comme il existe beaucoup de paramètres qui peuvent influencer le résultat, il sera toujours très important de documenter le plus possible chaque expérience de fluoration pour mieux comprendre quels étaient les facteurs positifs ou négatifs tout au long du traitement du téflon.

Nous avons également repris l'influence de la proportion de radicaux ou de fonctions chimiques sur le facteur de qualité du revêtement dans le ballon de stockage (voir point 11.4.8).

11.4.2 Dispersion utilisée

Il est important d'utiliser une dispersion fraîche de téflon. Cette dispersion forme des coulures verticales sur le ballon. Après quelques mois, la dispersion de téflon se sépare. Une dispersion qui se sépare donne un revêtement rugueux, type pelure d'orange et une surface effective du revêtement plus grande.

Nous avons vu que, selon la dispersion, nous pouvons avoir à priori de bons ou de mauvais ballons. Il s'agit d'un paramètre que nous ne pouvons pas contrôler.

11.4.3 Conditions de recuit

Les ballons recuits sous air et sous vide ont donné de meilleurs résultats que ceux recuits sous vide uniquement. Cependant, nous n'avons pas fait assez d'essais pour déterminer si ces bons résultats étaient dus au recuit ou à la dispersion utilisée.

11.4.4 Nombre de couches et épaisseur du revêtement

Le facteur de qualité du ballon de stockage augmente avec le nombre de couches de téflon appliquées. Cependant, nous sommes limités par l'adhésion du téflon sur le quartz qui devient critique à partir de 4 couches.

11.4.5 Passivation au fluor

Dans de bonnes conditions de fluoration, c'est-à-dire en absence d'oxygène, la fluoration augmente le facteur de qualité du ballon de stockage. Cependant, il est très important de ne pas polluer le système par d'autres gaz.

11.4.6 Traitement aux radiations

Le traitement aux radiations améliore à long terme le facteur de qualité du maser. Il doit être fait après passivation au fluor.

11.4.7 Autres paramètres

Nous ne maîtrisons pas encore tous les paramètres qui régissent la formation d'un revêtement, même si nous avons tenté d'étudier systématiquement toutes les différences entre les revêtements. Il reste donc encore plusieurs paramètres difficiles à contrôler et qui peuvent détériorer le revêtement du ballon de stockage. Comme la mesure du facteur de qualité dans le maser est l'analyse la plus sûre pour caractériser un revêtement, nous ne pouvons connaître la qualité d'un ballon avec certitude avant de l'avoir mesuré dans le maser.

11.4.8 Lien entre fonctions chimiques, radicaux et facteur de qualité

Au début de cette étude, nous avons pensé que l'hydrogène atomique relaxe plus facilement sur des espèces radicalaires. C'est la raison pour laquelle nous avons analysé les différents types de revêtements par ESR.

Malgré le fait que, à priori, il semble que l'hydrogène relaxe sur les radicaux, nous avons remarqué que leur présence n'entraîne pas une dégradation manifeste au cours du temps. Les fonctions chimiques, par contre, auront une importance beaucoup plus grande pour la relaxation de l'hydrogène atomique.

Dans le tableau 11.24, nous avons repris les différents procédés de téflonisation qui favorisent la formation ou l'élimination de fonctions chimiques ou de radicaux en lien avec les résultats obtenus dans le maser à hydrogène. L'effet du recuit sous air est difficile à déterminer. L'effet dû à l'utilisation d'une vieille dispersion de téflon ou au nombre de couches de téflon est plutôt un effet physique, de rugosité de surface du revêtement.

Traitement appliqué	Radicaux	Fonctions chimiques	Facteur de qualité
Augmentation de la température de recuit	↗	↘	↗
Diminution temp. recuit	↘	↗	↘
Irradiation	↗		↗
Fluoruration		↘	↗
Fluoruration au fluor stagnant		↗	↘
téflon AF		↗	↘

Tableau 11.24 : Effet des différentes techniques de téflonisation sur la proportion de fonctions chimiques et de radicaux et lien avec le facteur de qualité

Compte tenu des résultats d'analyse des différents revêtements et des facteurs de qualité obtenus dans les masers à hydrogène, il nous semble que l'hydrogène atomique est plus sensible aux fonctions chimiques en bouts de chaînes du polymère ou présentes dans les impuretés ou agents mouillants mal brûlés qu'aux radicaux eux-mêmes.

Les chaînes de polymères se casseront préférentiellement entre deux carbones car cette liaison est plus faible que la liaison C-F. Les radicaux peuvent migrer le long des chaînes et se recombinaison entre eux, formant ainsi de plus longues chaînes ou des pontages (comme dans le cas de l'effet des radiations sur le FEP, voir chapitre 9) plutôt que des doubles liaisons. Ils peuvent aussi réagir en surface avec un atome d'hydrogène atomique et ne plus être actifs. Mais ils formeront alors des fonctions hydrures.

Comme l'effet des radicaux semble négligeable par rapport à l'effet des fonctions chimiques déjà présentes dans le revêtement, il faut supposer qu'ils se combinent et forment des pontages ou des chaînes plus longues plutôt que de remonter en surface et de former des groupes hydrures. De plus, comme nous l'avons vu au chapitre 9, les pontages font probablement un effet de cage qui diminue les migrations de fonctions chimiques jusqu'en surface et, par là même, diminue le vieillissement du revêtement.

12. ANALYSE DETAILLEE DES RESULTATS ET ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU TEFLON

12.1 Introduction	4
12.2 Les différents types de relaxations sur le téflon	4
12.2.1 Introduction	4
12.2.2 Lien entre puissance, facteur de mérite, γ_{SE} et qualité du revêtement	4
12.2.2.1 Introduction	4
12.2.2.2 Puissance	4
12.2.2.3 Mesure de γ_{SE}	6
12.2.2.4 Facteur de mérite q	7
12.2.2.5 Conclusion	9
12.2.3 Cinétique de recombinaison des atomes sur la paroi	10
12.2.3.1 Introduction	10
12.2.3.2 Mécanisme de Rideal	10
12.2.3.3 Mécanisme d'Hinshelwood	11
12.2.3.4 Conclusion	11
12.2.4 Relaxation sur le téflon	11
12.2.5 Recombinaison indépendante de la densité d'hydrogène	12
12.2.5.1 Introduction	12
12.2.5.2 Recombinaison et γ_b	12
12.2.5.3 Exemples de recombinaisons	12
12.2.5.4 Conclusion	15
12.2.6 Recombinaison dépendant de la densité d'hydrogène	15
12.2.6.1 Introduction	15
12.2.6.2 Evaluation de γ_{SE}	16
12.2.6.3 Exemple de recombinaison dépendant du flux	17
12.2.6.4 Conclusion	19
12.2.7 Conclusion	19
12.3 Mesures du vieillissement du revêtement dans le maser	20
12.3.1 Introduction	20
12.3.2 Données de la littérature	20
12.3.2.1 Passivation du téflon au contact de l'hydrogène atomique	20
12.3.2.2 Energie de surface	20
12.3.3 Qualité du revêtement initial	21
12.3.3.1 Introduction	21
12.3.3.2 Evolution du facteur de qualité selon les propriétés du revêtement de départ	21
12.3.3.2.1 Exemples d'évolution du revêtement au cours du temps	21
12.3.3.2.2 Définitions	22
12.3.3.2.3 Facteur de qualité d'un mauvais revêtement	22
12.3.3.2.4 Facteur de qualité d'un bon revêtement	24
12.3.3.2.5 Conclusion	27

12.3.3.3 Rugosité et surface effective du revêtement	28
12.3.3.4 Nombre de couches et épaisseur du film de téflon	28
12.3.3.5 Trous sur la surface	29
12.3.3.6 Sites présents à la surface du revêtement	29
12.3.3.7 Impuretés présentes dans le revêtement et migration en surface	29
12.3.3.7.1 Introduction	29
12.3.3.7.2 Revue de la littérature	29
12.3.3.7.3 Essais en laboratoire	30
12.3.3.7.4 Cas du revêtement de téflon dans le ballon de stockage	30
12.3.3.7.5 Pontage du polymère	31
12.3.3.7.6 Conclusion	32
12.3.3.8 Conclusion	32
12.3.4 Facteur de qualité après remise à l'air	33
12.3.4.1 Introduction	33
12.3.4.2 Remise à l'air du FEP120	33
12.3.4.2.1 Remise à l'air après une courte période d'utilisation	33
12.3.4.2.2 Remise à l'air après une longue période d'utilisation	35
12.3.4.2.3 Résultats globaux	36
12.3.4.2.4 Conclusions	39
12.3.4.3 Remise à l'air du téflon AF1600	39
12.3.4.4 Phénomènes liés à la remise à l'air et explication chimique	40
12.3.4.4.1 Introduction et situation du phénomène	40
12.3.4.4.2 Recherche bibliographique : effet de l'eau sur une surface	40
12.3.4.4.3 Interprétation des résultats	41
12.3.4.4.4 Conclusion	41
12.3.5 Vieillessement et concentration en hydrogène atomique	42
12.3.5.1 Introduction	42
12.3.5.2 Description de l'expérience	42
12.3.5.2.1 Essais comparatifs d'EFOS-13 et EFOS-14	42
12.3.5.2.2 Etude du vieillissement à plusieurs pressions	43
12.3.5.3 Interprétation des résultats	45
12.3.5.4 Effet d'une concentration nulle d'hydrogène sur le vieillissement	45
12.3.6 Transformation chimique de la surface sous l'effet du flux d'hydrogène	46
12.3.7 Interprétation des données et établissement d'un modèle	47
12.3.7.1 Introduction	47
12.3.7.1.1 Pourquoi un modèle ?	47
12.3.7.1.2 Difficultés rencontrées pour l'établissement du modèle	47
12.3.7.2 Les différents phénomènes observés	47
12.3.7.2.1 Introduction	47
12.3.7.2.2 Phénomène zéro	48
12.3.7.2.3 Phénomène un	48
12.3.7.2.4 Phénomène deux	48
12.3.7.2.5 Phénomène trois	49
12.3.7.2.6 Conclusion	49
12.3.7.3 Recombinaison et vieillissement du revêtement	49

12.3.7.4 Les différents phénomènes au cours du temps	49
12.3.7.4.1 Introduction	49
12.3.7.4.2 Structure de la paroi	50
12.3.7.4.3 Le bombardement de l'hydrogène atomique	50
12.3.7.4.4 En quoi consiste le vieillissement ?	50
12.3.7.4.5 Processus qui interviennent tout au long de l'utilisation du ballon	50
12.3.7.4.6 Processus qui interviennent durant un temps limité	51
12.3.7.4.7 Etat d'équilibre	51
12.3.7.4.8 Augmentation ou diminution du facteur de qualité	52
12.3.8 Conclusion	52
12.4 Facteur de qualité et déplacement de fréquence au cours du temps	53
12.4.1 Introduction	53
12.4.2 Données expérimentales	53
12.4.2.1 Introduction	53
12.4.2.2 Mesure du déplacement de fréquence et de Q pour un bon téflon	53
12.4.2.3 Mesure du déplacement de fréquence et de Q pour un mauvais téflon	57
12.4.3 Relaxation et déplacement de fréquence	59
12.4.4 Déplacement de fréquence par collision	61
12.4.5 Conclusion	61
12.5 Structure physique du maser et flux efficace (I_{tot}/I)	61
12.6 Conclusions générales sur les phénomènes observés	63

Ce chapitre reprend l'interaction des atomes d'hydrogène sur le revêtement de téflon de la cavité de stockage du maser à hydrogène. Nous décrirons entre autres les différents taux de relaxation sur la paroi et un modèle simplifié du vieillissement du téflon en contact avec l'hydrogène atomique. Nous avons aussi pu mettre en évidence certains comportements liés au design du maser.

12.1 Introduction

Les nombreux résultats obtenus à partir de données concernant les différents revêtements nous ont permis d'approfondir la théorie du maser et de mettre en évidence certains types de relaxations. En effet, la théorie du maser a été faite à partir d'un seul revêtement possédant certaines caractéristiques propres. Ces caractéristiques ont ensuite été généralisées à l'ensemble des masers. Les auteurs [VA89] n'avaient pas tenu compte du fait qu'il pourrait y avoir de grandes variations d'un revêtement de FEP à un autre. En étudiant les paramètres du maser sur différents revêtement, avant et après transformation de la surface, ainsi qu'au cours du temps sur des périodes allant jusqu'à plusieurs années, nous avons donc pu mettre en évidence d'autres caractéristiques du maser. Nous y avons fait allusion dans les chapitres précédents, en particulier au chapitre 3 et nous les étudierons plus en détail ci-dessous.

Dans ce chapitre, nous décrirons donc le comportement de l'hydrogène atomique sur le revêtement du ballon de stockage du maser H : relaxation, détermination du flux utile, transformation chimique et vieillissement du revêtement. La méthodologie utilisée pour déterminer les différents paramètres du maser a été décrite au chapitre 3.

12.2 Les différents types de relaxations sur le téflon

12.2.1 Introduction

Dans cette partie du chapitre, nous mettrons en évidence comment nous avons pu déterminer les différents taux de relaxation en partant de comportements inattendus du maser.

12.2.2 Lien entre puissance, facteur de mérite, $\gamma_{s,E}$ et qualité du revêtement

12.2.2.1 Introduction

Lors de nos test d'irradiation du revêtement du ballon de stockage, nous avons fluoré le revêtement du ballon d'EFOS-12 qui avait été irradié aux protons antérieurement (voir essais N°46 et N°49). Nous en avons mesuré le facteur de qualité avant et après traitement. Après fluoration, le facteur de qualité a brusquement baissé. Nous avons pu alors mettre en évidence certains comportements inattendus du maser à hydrogène en comparant les résultats avant et après traitement au fluor. En particulier, nous avons pu mettre en évidence les différents taux de relaxation sur le téflon.

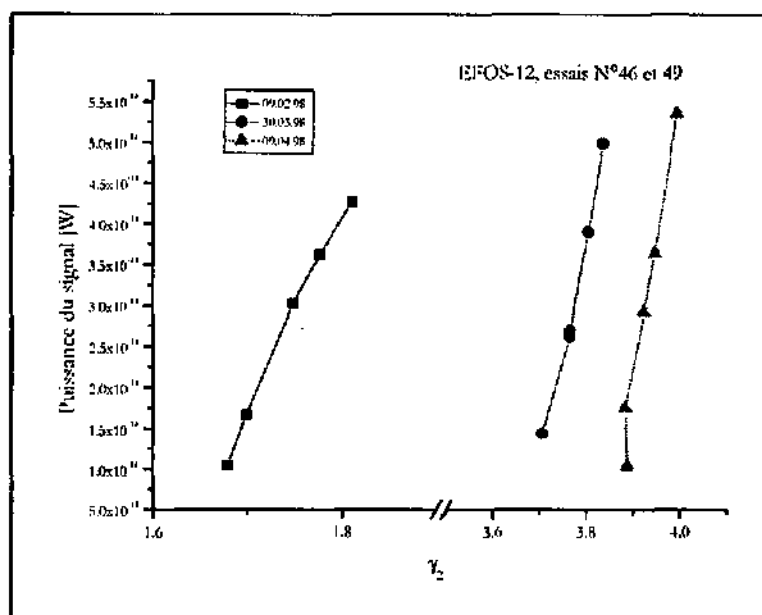
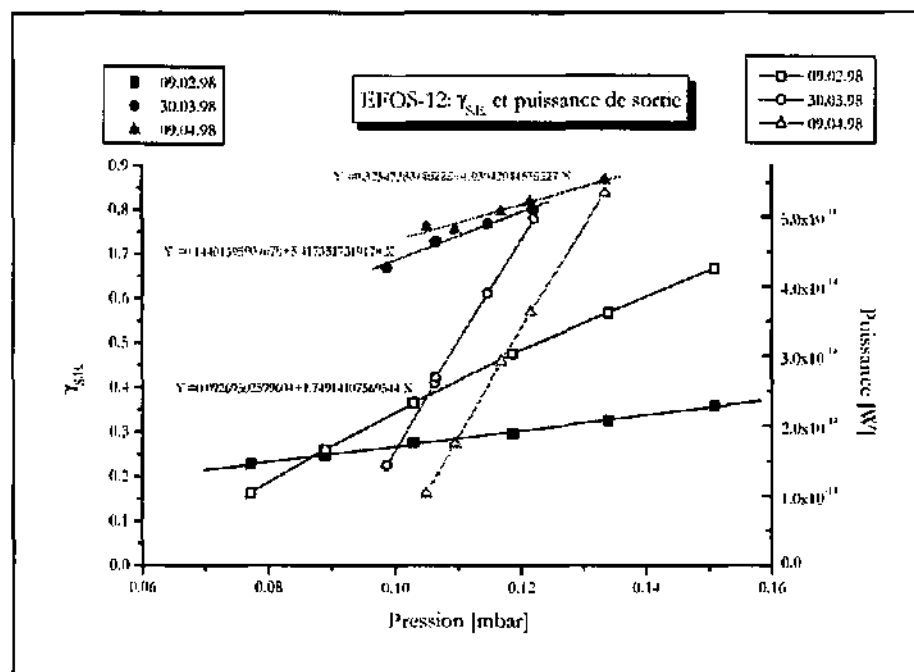
L'évolution des revêtements au cours du temps dans différents masers nous a aussi permis de confirmer ces observations.

12.2.2.2 Puissance

Le mauvais facteur de qualité d'EFOS-12 (essai N°49) permet, curieusement, d'obtenir une puissance maximale très élevée du maser (voir figure 12.1 et figure 12.2). Avant traitement, la puissance maximale vaut 6.15×10^{-14} pour un γ_0 de 1.45 s^{-1} et après traitement, la puissance maximale vaut 3.6×10^{-13} pour un γ_0 de 3.13 s^{-1} .

C'est comme si, dans le cas où le revêtement est détérioré, ce mauvais facteur de qualité était lié à une meilleure efficacité du sélecteur d'état, ce qui est improbable. Il faudra plutôt supposer que le spin exchange est plus faible, ce qui veut dire que la densité en atomes dans

le ballon est plus faible. Cela correspond en fait à un γ_b plus élevé que le γ_b géométrique (voir point 12.2.3).



A partir des données de puissance du signal en fonction du taux de relaxation, nous avons calculé, en extrapolant à l'aide d'un polynôme du deuxième degré, ce que vaudrait la puis-

sance maximale du maser. Ce calcul est fait par extrapolation à partir de quelques données mesurées loin de cette valeur. L'erreur peut donc être grande.

Nous avons observé le même phénomène dans l'évolution du maser EFOS-13 au cours du temps (voir figure 12.3 et figure 12.4). Plus le taux de relaxation à flux nul est grand, plus la puissance maximale est élevée et cela malgré le fait qu'un facteur de qualité plus faible est lié à une puissance de seuil plus élevée.

C'est grâce à la diminution du spin exchange que le maser aura une puissance de sortie maximale plus élevée.

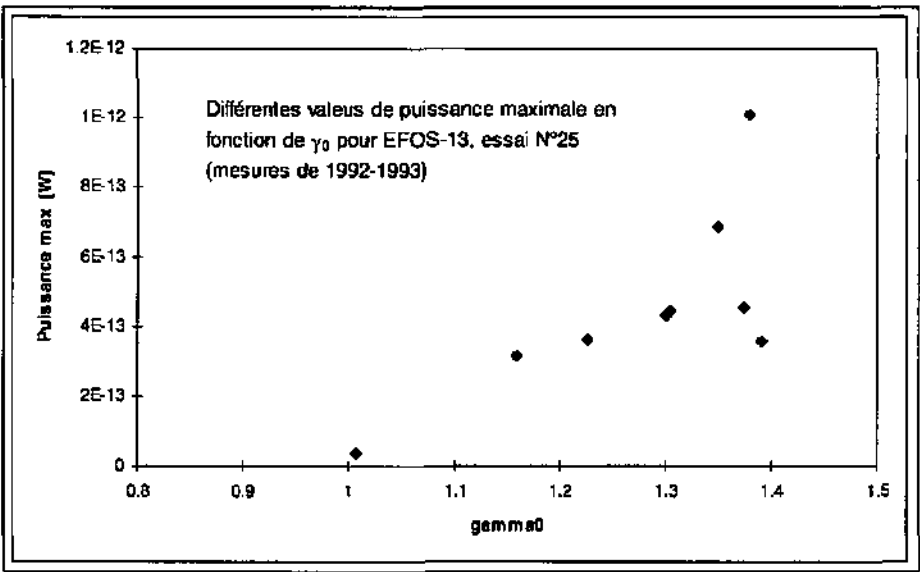


Figure 12.3 : Mesure de la puissance maximale en fonction du taux de relaxation (EFOS-13, essai N°25)

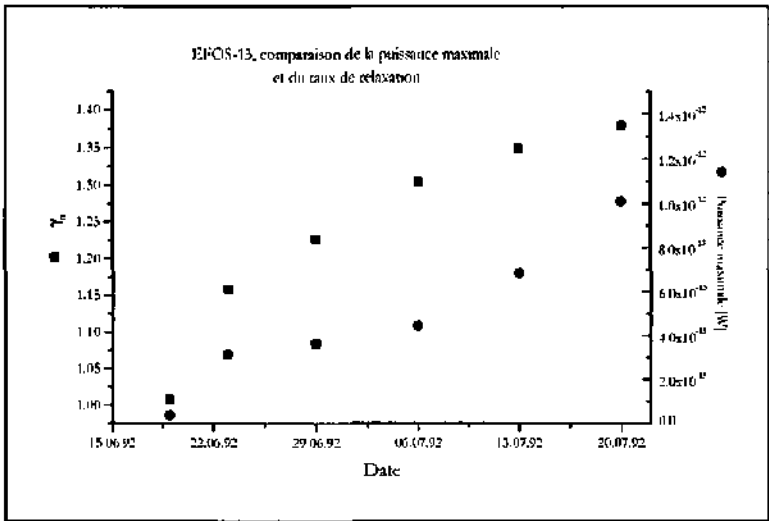


Figure 12.4 : Mesures sur EFOS-13 (essai N°25) : La puissance maximale est proportionnelle au taux de relaxation.

12.2.2.3 Mesure de $\gamma_{S.E.}$

D'autre part, dans le cas d'EFOS-12 mais aussi pour tous les revêtements, au cours du temps, $\gamma_{S.E.}$ diminue comme le facteur de qualité pour une pression donnée. Au chapitre 3,

nous avons en effet repris plusieurs graphiques montrant l'évolution du facteur de qualité et de $\gamma_{s,e}$ au cours du temps. $\gamma_{s,e}$ varie de façon inversement proportionnelle à γ_0 (voir figure 3.14 et figure 12.5). On peut donc supposer qu'il y a un lien entre la densité d'atomes dans le ballon et γ_0 . La densité d'atomes ne serait pas seulement liée au γ_b géométrique.

Sur la figure 12.2, nous voyons également que la contribution de $\gamma_{s,e}$ est plus faible pour une même différence de puissance après fluoruration du revêtement (mesures des 30 mars et 9 avril 1998).

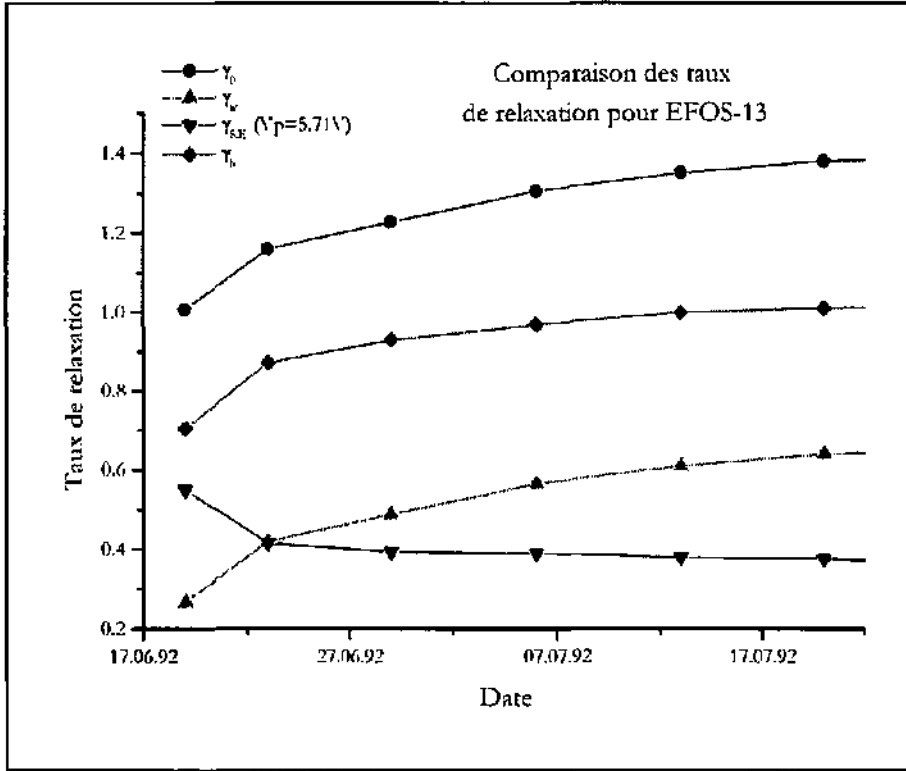


Figure 12.5 : Taux de relaxation pour le maser EFOS-13 : $\gamma_{s,e}$ diminue alors que γ_w augmente

12.2.2.4 Facteur de mérite q

Nous avons vu au chapitre 3 que le facteur de mérite q devrait augmenter au cours du temps, suivant le taux de relaxation extrapolé à flux nul. En effet [VA89], q est proportionnel à γ_0 et inversement proportionnel à γ_b (voir formule 12.1).

$$q \propto \frac{T_b}{\sqrt{T_{10}T_{20}}} \propto \frac{\gamma_b + \gamma_w}{\gamma_b} = \frac{\gamma_0}{\gamma_b}$$

Formule 12.1

On remarque cependant que, dans certains cas, le facteur de mérite q peut diminuer au cours du temps alors que le téflon vieillit (voir figure 12.6 et figure 12.7). cette diminution de q correspond à une augmentation de la puissance maximale (voir figure 12.8).

Pour que q diminue au cours du temps alors que le taux de relaxation augmente, il faut supposer que γ_b augmente lui aussi, plus rapidement que γ_w , selon le rapport décrit par la formule 12.2. Nous en reparlerons au point 12.3.

$$\frac{\text{augmentation de } \gamma_b}{\gamma_b + \gamma_{brecomb}} > \frac{\text{augmentation de } \gamma_w}{\gamma_w}$$

Formule 12.2

Il est difficile de savoir si q diminue réellement au cours du temps. Il pourrait s'agir d'une erreur systématique. Dans le cas d'EFOS-14, nous avons calculé le facteur de mérite par extrapolation (voir figure 12.6) et par interpolation (voir figure 12.7). Dans les deux cas, q diminue au cours du temps alors que le taux de relaxation extrapolé augmente. Dans le cas d'EFOS-13 (voir figure 12.8), par contre, l'évolution de q varie au cours du temps, l'erreur sur la mesure est probablement élevée. Nous n'avons pas pu expliquer pourquoi le facteur de mérite q diminue au cours du temps pour l'essai N°23 et pourquoi il augmente pour d'autres essais tels qu'EFOS-13, essai N°25 (voir figure 3.20). Ces différences pourraient aussi être dues à des erreurs systématiques.

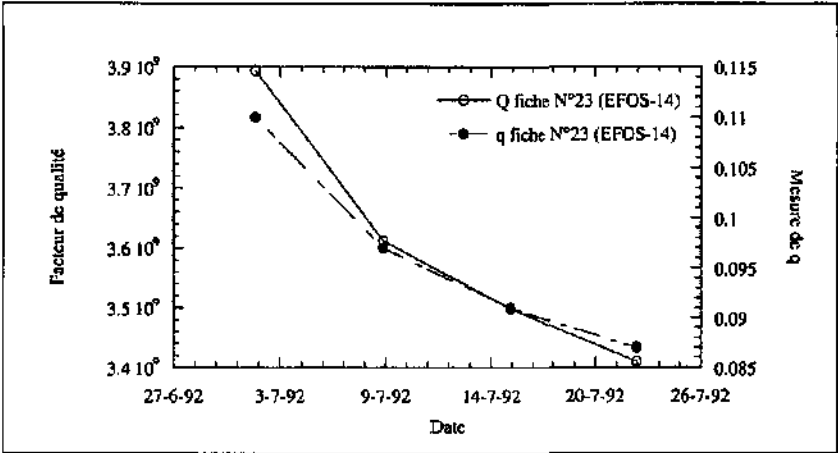


Figure 12.6 : Mesure du facteur de qualité et de q pour EFOS-14 téflonisé avec du FEP120 : q est proportionnel au facteur de qualité

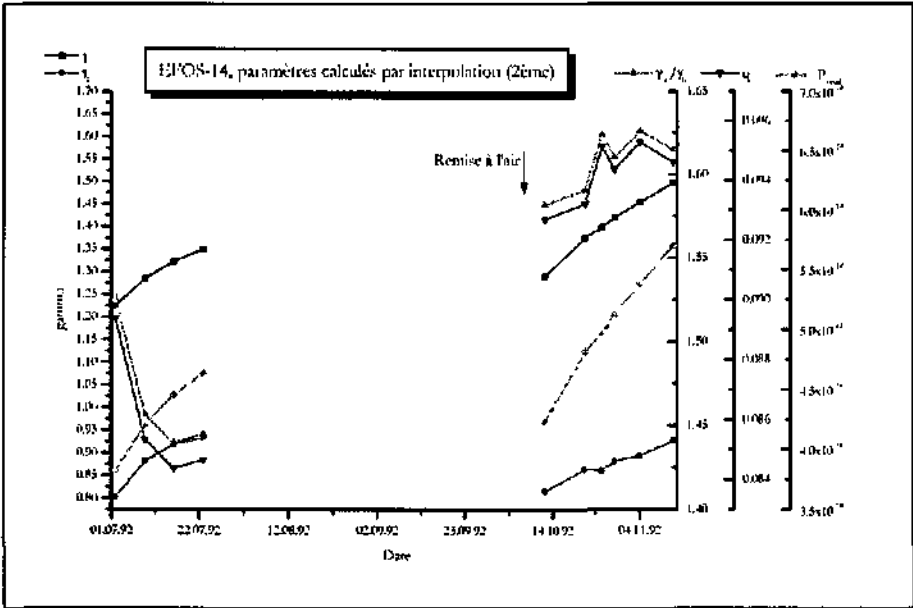


Figure 12.7 : Paramètres d'EFOS-14 au cours du temps. On remarque qu'avant la remise à l'air, q diminue au cours du temps.

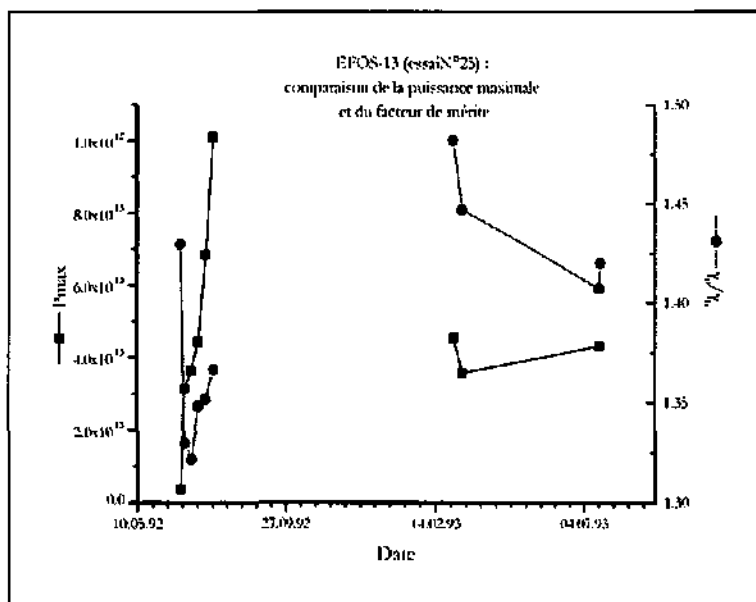


Figure 12.8 : Paramètres d'EFOS-13 au cours du temps. On remarque que q ne varie pas toujours selon la valeur de la puissance maximale. On peut donc penser que le calcul n'est pas très précis mais seulement indicatif.

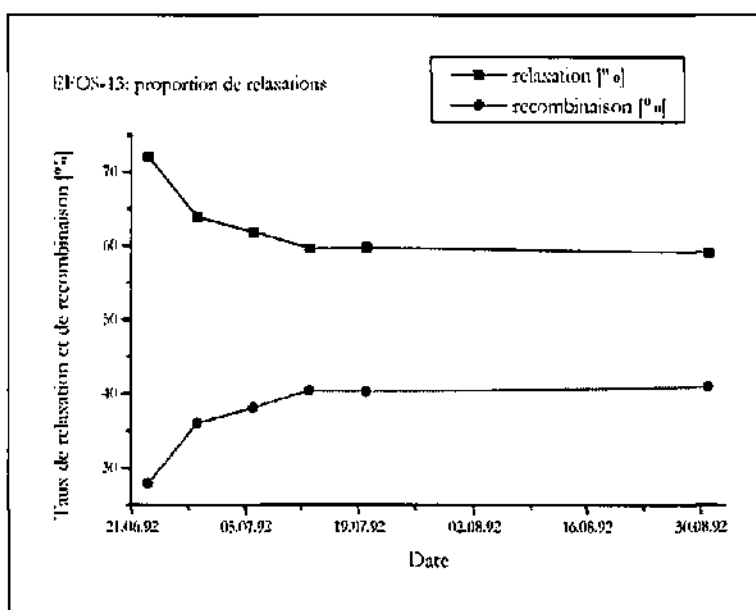


Figure 12.9 : EFOS-13 (essai N°25) : Evolution de la proportion de recombinaison et de relaxation au cours du temps (on considère que γ_h géométrique vaut 0.76 s^{-1}).

12.2.2.5 Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire qu'un taux de relaxation qui augmente au cours du temps correspond d'une part à une puissance de seuil plus élevée (il faut plus d'atomes pour faire fonctionner le maser). D'autre part, la puissance maximale sera plus élevée (le spin exchange est moins important).

Pour une même pression, et donc un même flux d'hydrogène dans le ballon, la relaxation due au spin exchange diminue au cours du temps alors que la relaxation à flux nul aug-

mente. L'efficacité du dissociateur restant constante, on doit alors supposer que la densité d'atomes diminue dans le ballon.

La mesure au cours du temps du facteur de mérite q montre que γ_b augmente plus rapidement au cours du temps que γ_0 à cause d'un taux non négligeable de recombinaison.

Par ces mesures, nous pouvons déterminer que γ_b ne dépend pas seulement de la géométrie du ballon mais aussi de la recombinaison des atomes d'hydrogène sur la paroi. C'est ce que nous étudierons au point 12.2.3. Plus γ_0 est élevé (contribution plus importante du téflon), plus γ_b est élevé. La contribution au γ_b est telle que la contribution au spin exchange est plus importante que la contribution au seuil de puissance (voir point 12.2.2.2).

12.2.3 Cinétique de recombinaison des atomes sur la paroi

12.2.3.1 Introduction

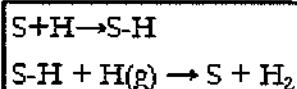
La recombinaison des atomes d'hydrogène présents dans le ballon a lieu, en règle générale, sur la paroi téflonisée [VA89]. Son mécanisme n'est malheureusement pas connu. Des études ont été faites au sujet de l'interaction de l'atome d'hydrogène avec des paraffines de différentes longueurs de chaîne. A partir de 5 atomes de carbone dans la chaîne, le nombre de réactions possibles devient tellement grand qu'il est même impossible de déterminer la première étape de la réaction. Mais Rideal et Hinshelwood [BG72, JMT73] ont mis en évidence les mécanismes de recombinaison de l'hydrogène sur le verre. Nous pouvons penser, à priori, que ces mêmes mécanismes sont valables pour l'interaction de l'hydrogène sur le téflon. A partir de ces mécanismes et des résultats obtenus dans le maser à hydrogène concernant le taux de relaxation des atomes sur la paroi, nous pourrions comprendre mieux quel est le type d'interaction des atomes sur la paroi.

Sur le verre, les propriétés physiques de la surface peuvent changer et la cinétique varier.

Nous verrons ci-dessous que la relaxation des atomes d'hydrogène sur la paroi peut être de différents types correspondant à plusieurs cinétiques.

12.2.3.2 Mécanisme de Rideal

Selon le mécanisme de Rideal, il y a réaction d'un atome d'hydrogène avec un atome déjà adsorbé sur la surface (voir formule 12.3). Ce mécanisme a lieu à température moyenne sur le verre. La vitesse de la réaction est directement proportionnelle à la densité d'atomes d'hydrogène présents dans le ballon. Il s'agit donc d'une cinétique d'ordre 1, dépendant de la densité d'hydrogène.



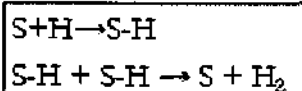
Formule 12.3

Ce mécanisme, s'il est présent sur le téflon, sera mis en évidence comme une contribution de la recombinaison sur le téflon variant selon la densité d'atomes dans le ballon. Cette contribution s'ajoutera donc à $\gamma_{s.e.}$. Nous en reparlerons au point 12.2.6. De plus, cette recombinaison sur le téflon dépendra aussi de l'état de la surface. Nous verrons que nous ne pourrions la mettre en évidence qu'au cas où le revêtement est détérioré.

12.2.3.3 Mécanisme d'Hinshelwood

Selon le mécanisme d'Hinshelwood, deux atomes liés à la surface se recombinent. Il y a diffusion de l'hydrogène adsorbé et recombinaison sur la surface.

Pour cette réaction, il faut que les atomes d'hydrogène adsorbés soient proches les uns des autres. Ce mécanisme peut avoir lieu à basse température ($< -100^{\circ}\text{C}$) ou à haute température ($> 200^{\circ}\text{C}$) dans le cas de la recombinaison sur le verre. En effet, à basse température, la densité de S-H est élevée, les atomes peuvent se retrouver facilement l'un près de l'autre pour réagir. A haute température, la mobilité des atomes d'hydrogène adsorbés est plus grande, ce qui facilite leur approche réciproque. La vitesse de cette réaction ne dépend pas de la densité d'hydrogène présent dans le ballon.



Formule 12.4

Ce mécanisme est donc d'ordre zéro selon la densité d'hydrogène dans le ballon mais d'ordre deux selon le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface. Il dépend donc au carré de la possibilité d'adsorption sur la surface.

12.2.3.4 Conclusion

L'hydrogène peut se recombiner de plusieurs façons sur le verre. On peut penser qu'il en sera de même sur le téflon. La cinétique de la réaction, qui peut dépendre ou pas de la densité d'hydrogène dans le ballon, pourra nous renseigner sur le mécanisme de recombinaison. Nous verrons au point 12.2.5 et au point 12.2.6 que les deux types de recombinaison ont lieu sur le téflon. On pourra les distinguer car l'un dépend de la densité d'hydrogène et l'autre pas.

La vitesse de recombinaison des molécules d'hydrogène sur le téflon dépendra ou non de la densité d'hydrogène. Elle dépendra aussi toujours de la surface du revêtement. En effet, plus les atomes d'hydrogène s'adsorbent facilement sur la surface, plus il y aura de recombinaison. Nous l'étudierons au point 12.2.5 et au point 12.2.6. Le taux de recombinaison dépend donc sensiblement de l'énergie de liaison entre l'atome adsorbé et la surface [WW62].

12.2.4 Relaxation sur le téflon

Les atomes d'hydrogène peuvent relaxer quand ils frappent la paroi de téflon à cause d'un déphasage de phase et d'interactions différents d'un atome à l'autre. Les atomes relaxent lorsqu'ils touchent la paroi mais repartent dans le ballon. Ils contribuent encore au spin exchange. Le taux de relaxation lié à ce phénomène est noté γ_w . Nous l'avons décrit au chapitre 2 et 3.

Nous pouvons penser que la relaxation sur le téflon sera liée au wall-shift. Nous l'étudierons au point 12.4.

12.2.5 Recombinaison indépendante de la densité d'hydrogène

12.2.5.1 Introduction

Comme nous l'avons dit au point 12.2.2, nous avons observé une certaine interaction des atomes d'hydrogène sur la paroi qui entraîne la disparition de ces atomes. Nous avons pu la mettre en évidence en notant une diminution de la densité des atomes dans le ballon.

Dans le cas où les atomes interagissent avec la surface selon le mécanisme d'Hinshelwood, la cinétique de la réaction de recombinaison peut être indépendante du flux.

Nous reprendrons ci-dessous les essais dans lesquels nous avons remarqué un taux de relaxation lié à une baisse de la densité d'hydrogène atomique dans le ballon mais indépendant du flux.

12.2.5.2 Recombinaison et γ_b

Nous avons vu au point 12.2.2 que la recombinaison des atomes sur le téflon est une contribution au taux de relaxation. Contrairement aux atomes d'hydrogène, les molécules d'hydrogène ne font pas de spin exchange. Les atomes qui se recombinaient en molécules se comportent, au point de vue de la relaxation, comme s'ils sortaient du ballon. La recombinaison entraîne donc un changement de la valeur réelle de γ_b . γ_b n'est en fait plus seulement lié aux dimensions de la cavité de stockage et au collimateur mais aussi à la recombinaison sur les parois.

γ_{total} est composé d'une part d'une contribution géométrique et, d'autre part, de la recombinaison sur le téflon (voir formule 12.5).

$$\gamma_{\text{total}} = \gamma_{b0} + \gamma_{\text{recomb}}$$

Formule 12.5

On peut aussi dire qu'il y a deux composantes dans la relaxation due au téflon, dont une fait varier le γ_b (voir formule 12.6). C'est ce que nous avons mesuré en première approximation mais il sera toutefois plus approprié de cumuler γ_{recomb} avec γ_b , vu qu'ils ont le même effet sur la différence de population et de cohérence.

$$\gamma_{\text{wapparent}} = \gamma_w + \gamma_{\text{recomb}}$$

Formule 12.6

12.2.5.3 Exemples de recombinaisons

Ce taux de relaxation lié à une recombinaison des atomes sur la paroi indépendante du flux a pu être calculé grâce au calcul par interpolation du facteur x (voir chapitre 3, formule 3.48). Dans la mesure sur EFOS-12 (essai N°46 et 49), le facteur x a fort diminué entre les deux essais. Il vaut 2.2 s avant fluoration et 1.34 s après. Comme nous pouvons supposer que l'efficacité du dissociateur ne change pas au cours du temps, les variations du paramètre x sont directement liées à γ_{total} . C'est grâce à cet essai que nous avons pu déterminer avec certitude que γ_{total} n'était pas seulement lié à la géométrie du ballon mais aussi à la recombinaison sur la paroi (voir tableau 12.2).

Par la suite, nous avons aussi calculé le paramètre x au cours du temps pour plusieurs autres masers.

Sur la figure 12.5 et la figure 12.7, nous avons repris la valeur de γ_b au cours du temps dans les masers EFOS-13 et EFOS-14. Dans les deux cas, γ_b augmente au cours du temps comme γ_w .

Sur la figure 12.9, nous avons repris l'évolution de la proportion de relaxation et de recombinaison au cours du temps dans EFOS-13. Nous voyons que sur le maser qui vieillit, il y a plus de relaxation et de recombinaison mais, en plus, la proportion de recombinaison augmente (voir tableau 12.1 et tableau 12.2). Sur un maser normal, la proportion de taux de recombinaison vaut environ 20% de la relaxation sur le téflon. Il faut cependant tenir compte du fait que cette proportion sera plus faible sur un bon maser et plus importante sur un maser dont le revêtement est dégradé.

γ_b est toujours calculé en supposant que le paramètre r_{se} vaut 2 (efficacité maximale du sélecteur d'état).

Date	Essai	γ_b [s^{-1}]	γ_w [s^{-1}]	γ_w [%]	γ_b [s^{-1}]	γ_{recomb} [s^{-1}]	γ_{recomb} [%]
19.6.92		1.01	0.30	122.14	0.71	-0.05	-22.14
23.6.92		1.16	0.29	72.10	0.87	0.11	27.90
29.6.92		1.23	0.30	63.96	0.93	0.17	36.04
6.7.92		1.30	0.34	61.86	0.97	0.21	38.14
13.7.92		1.35	0.35	59.59	1.00	0.24	40.41
20.7.92		1.38	0.37	59.75	1.01	0.25	40.25
31.8.92		1.45	0.41	59.10	1.04	0.28	40.90
3.3.93		1.37	0.45	72.76	0.93	0.17	27.24
11.3.93	ouverture	1.39	0.43	68.10	0.96	0.20	31.90
19.7.93		1.30	0.38	69.71	0.92	0.16	30.29
20.7.93		1.29	0.38	71.70	0.91	0.15	28.30

Tableau 12.1 : Taux de relaxation sur le téflon dans le cas d'EFOS-13, on considère que γ_b géométrique vaut $0.76 s^{-1}$.

Date	Essai	γ_b [s^{-1}]	γ_w [s^{-1}]	γ_w [%]	γ_b [s^{-1}]	γ_{recomb} [s^{-1}]	γ_{recomb} [%]
09.02.98	46	1.45	0.54	78.19	0.9109	0.15	21.81
30.03.98	49	3.04	1.59	69.84	1.4472	0.69	30.16
09.04.98	49	3.13	1.68	70.83	1.4510	0.69	29.17

Tableau 12.2 : Taux de relaxation sur le téflon dans le cas d'EFOS-12 (essais N°46 et 49 avant et après fluoration). On considère que γ_b géométrique vaut $0.76 s^{-1}$.

Dans certains cas, surtout si γ_b ne varie pas en même temps et que l'on modifie physiquement le maser, nous devons tenir compte du fait que la variation de x peut être due à un changement du rapport I_{tot}/I . C'est ce que nous avons constaté dans le cas du maser spatial. Ce changement entraînera une variation des performances de la puissance du maser. Il sera étudié au point 12.5. Nous pouvons donc comparer γ_b pour deux mesures sur un maser identique mais nous ne pourrions pas comparer les résultats de x pour deux masers de caractéristiques différentes (voir point 12.5).

Nous avons aussi mesuré les paramètres pour le maser EFOS-7. En prenant le paramètre $r_{se}=2$, on trouve des valeurs de γ_b inférieures au γ_b géométrique (voir tableau 12.3). Il faut

dra tenir compte du fait que l'efficacité du sélecteur d'état n'est pas maximale et faire le calcul pour une valeur de rse arbitraire de 2.5, correspondant à une recombinaison initiale de 20% (voir tableau 12.4).

Date	Essai	γ_0 [s ⁻¹]	γ_w [s ⁻¹]	γ_w [%]	γ_b [s ⁻¹]	$\gamma_{brecomb}$ [s ⁻¹]	$\gamma_{brecomb}$ [%]
16.08.96		1.32	0.62	111.15	0.70	-0.06	-11.15
19.08.96		1.39	0.70	110.86	0.69	-0.07	-10.86
22.08.96		1.48	0.64	88.75	0.84	0.08	11.25
26.08.96	après	1.45	0.65	94.98	0.79	0.03	5.02
02.09.96	ouverture	1.50	0.63	86.20	0.86	0.10	13.80

Tableau 12.3 : mesure des paramètres d'EFOS-7, le γ_b est trop petit.

Date	Essai	γ_0 [s ⁻¹]	γ_w [s ⁻¹]	γ_w [%]	γ_b [s ⁻¹] (rse=2.5)	$\gamma_{brecomb}$ [s ⁻¹]	$\gamma_{brecomb}$ [%]
16.08.96		1.32	0.62	84.63	0.87	0.11	15.37
19.08.96		1.39	0.70	87.12	0.86	0.10	12.88
22.08.96		1.48	0.64	68.72	1.05	0.29	31.28
26.08.96	après	1.45	0.65	73.67	0.99	0.23	26.33
02.09.96	ouverture	1.50	0.63	66.67	1.08	0.32	33.33

Tableau 12.4 : Nouvelle mesure des paramètres d'EFOS-7 avec rse=2.5

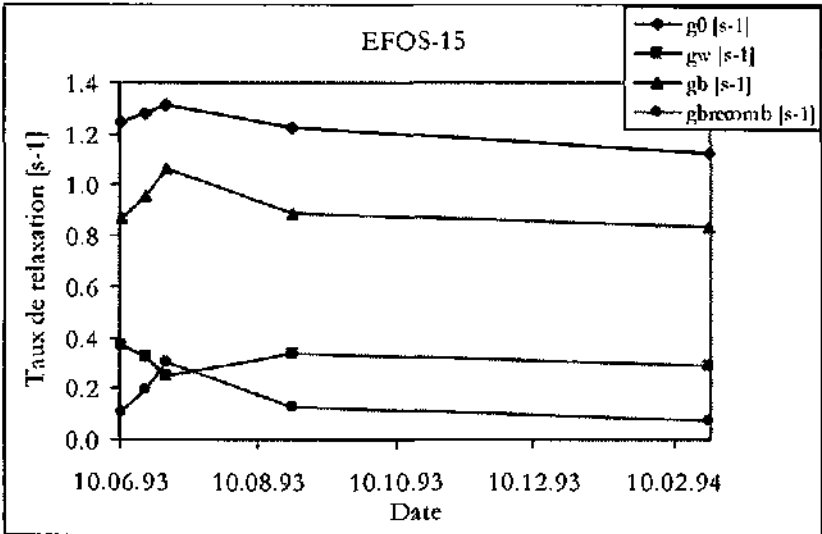


Figure 12.10 : Taux de relaxation au cours du temps dans le maser EFOS-15 (essai N°26), on ne considère pas les données du 28 décembre 1993.

Date	Essai	γ_0 [s ⁻¹]	γ_w [s ⁻¹]	γ_w [%]	γ_b [s ⁻¹]	$\gamma_{brecomb}$ [s ⁻¹]	$\gamma_{brecomb}$ [%]
10.06.93		1.24	0.37	77.13	0.87	0.11	22.87
21.06.93		1.28	0.32	62.35	0.96	0.20	37.65
30.06.93		1.32	0.25	45.06	1.07	0.31	54.94
25.08.93	après	1.22	0.34	72.51	0.89	0.13	27.49
28.12.93	radiations	1.17	0.09	20.99	1.09	0.33	79.01
25.02.94		1.12	0.29	80.23	0.83	0.07	19.77

Tableau 12.5 : Résultats sur EFOS-15, le calcul de γ_b du 28 décembre est probablement faux.

Nous pouvons aussi comparer les résultats obtenus avec le maser EFOS-15 (essai N°26) avant et après traitement aux radiations in situ (voir figure 11.18, figure 12.10 et tableau 12.5). Le traitement aux radiations a été effectué après 40 jours d'utilisation du maser. Après radiations, γ_0 et γ_b diminuent.

12.2.5.4 Conclusion

Contrairement à ce que nous avons pensé initialement, γ_b ne dépend pas seulement de la géométrie du ballon et de son collimateur. Il faut tenir compte de l'effet de la recombinaison sur la paroi. Cette recombinaison, comme γ_w en général (voir point 12.3), peut varier au cours du temps. Elle entraîne une variation de la densité d'atomes dans le ballon pour une même pression d'hydrogène dans le dissociateur et une amélioration des performances du maser malgré la puissance de seuil plus élevée (voir point 0).

A priori, dans le mécanisme d'Hinshelwood (voir point 12.2.3.3), l'adsorption d'atomes d'hydrogène sur la surface dépend d'une part de la densité d'atomes dans le ballon mais aussi de la qualité de la surface elle-même. On peut imaginer que, selon le mécanisme utilisé par les atomes, le facteur « densité d'atomes dans le ballon » peut être plus important que le facteur « qualité de la surface » ou vice versa. En fait, dans l'étude du vieillissement du revêtement, on remarque que les propriétés du revêtement sont critiques alors que, au moins pour une part, le taux de relaxation dû à la recombinaison est indépendant du flux. C'est comme si, au début de l'injection de l'hydrogène atomique dans la cavité, tous les atomes sont adsorbés sur le revêtement. Puis, si l'on change la densité d'atomes dans le ballon, la densité en surface ne varie pas, il y a toujours un certain taux d'atomes adsorbés, taux dépendant des propriétés de la surface. On peut donc imaginer que là où il y a un trou, un site actif, le premier atome qui touche s'adsorbe, indépendamment de la densité d'hydrogène. Tout revient à dire que l'on a des zones adsorbantes et d'autres pas. Plus la zone collante est grande, plus les atomes ont des chances de se recombinaison. Cela ne dépend donc plus de la densité d'hydrogène. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, les atomes font, dans des conditions normales de pression, environ 0.1 collision par groupe et par seconde. Le temps pour arriver à un équilibre sur un site actif sera donc de l'ordre de quelques dizaines de secondes au maximum, quelque soit la pression d'hydrogène dans le dissociateur.

12.2.6 Recombinaison dépendant de la densité d'hydrogène

12.2.6.1 Introduction

A partir des données brutes mesurées sur le maser à hydrogène EFOS-12 lors des essais 46 et 49 (voir figure 12.1), nous avons pu mettre en évidence que $\gamma_{S.E.apparent}$ augmente plus rapidement après le traitement au fluor qu'avant, il faut donc en conclure qu'il existe un type de relaxation lié à la composition de la surface mais aussi à la densité d'hydrogène dans le ballon. Ce comportement a pu être mis en évidence grâce à la grande différence de qualité du revêtement entre les 2 essais. C'est ce que nous avons appelé le taux de recombinaison dépendant du flux. Nous n'avons pas pu mettre en évidence ce taux de relaxation dans d'autres ballons de stockage lors du vieillissement du ballon. Desaintfusien ne l'a pas mis en évidence non plus lors de ses essais[VA89]. Nous n'avons pas pu mesurer la variation de densité d'hydrogène dans le ballon liée au taux de recombinaison dépendant du flux.

La figure 12.1 est très importante car elle nous montre que si $\gamma_{S.E.}$ augmente plus rapidement en fonction de la pression appliquée dans le cas d'une dégradation du revêtement du ballon de stockage, il faut aussi noter que la puissance en fonction de la pression augmente encore plus rapidement. Cela revient à dire que pour une même différence de puissance, $\gamma_{S.E.}$ augmentera moins rapidement, même s'il y a une contribution due à la recombinaison sur le téflon dépendant de la concentration en hydrogène (voir figure 12.2).

12.2.6.2 Evaluation de $\gamma_{S.E.}$

Nous avons pu mettre en évidence un taux de relaxation dépendant à la fois du flux d'hydrogène mais aussi de la qualité du revêtement du ballon de stockage. Nous l'avons appelé $\gamma_{recombH}$. Ce taux de relaxation n'est donc pas du spin exchange mais s'y ajoute (voir formule 12.7). Même si nous n'avons pas pu mesurer son effet sur le changement de densité d'hydrogène dans le ballon, nous avons pensé qu'il était lié à une recombinaison des atomes d'hydrogène sur la paroi, recombinaison dépendante du flux et obéissant à la cinétique du mécanisme de Rideal (voir point 12.2.3.2 et formule 12.8). En effet, la puissance maximale augmente très rapidement dans ces essais, ce qui est lié à la densité d'atomes dans le ballon (voir point 12.2.2.2).

$$\gamma_{S.E. apparent} = \gamma_H = \gamma_{S.E.} + \gamma_{recombH}$$

Formule 12.7

$$\gamma_{total} = \gamma_{b0} + \gamma_{recomb} + \gamma_{recombH}$$

Formule 12.8

La relaxation due à la recombinaison selon Rideal dépend d'une part de la densité d'hydrogène dans le ballon mais aussi de la surface de téflon, comme $\gamma_{S.E.}$ dépend de la densité d'atomes mais aussi de la section efficace des atomes par exemple (voir formule 12.9).

$$\gamma_{brecombH} = n\bar{v}R_w = \frac{I_{tot}\bar{v}R_w}{V\gamma_{total}}$$

Formule 12.9

Il est très difficile d'estimer le taux de recombinaison dépendant de la densité en hydrogène atomique car les deux sont liés. Plus le flux d'hydrogène dans le ballon est important, plus il y a de recombinaison et la densité en hydrogène est diminuée par cette recombinaison (voir formule 12.10). Dans la théorie du maser [VA89], on suppose que le taux de relaxation dû au spin exchange est directement lié au flux d'atomes dans le ballon (voir formule 3.5 et formule 3.7). Or, si la densité d'hydrogène dans le ballon varie avec γ_b , comme γ_{total} varie avec la pression d'hydrogène dans le ballon (voir formule 12.8), le taux de relaxation n'est plus lié directement au flux d'hydrogène. Plus le flux d'hydrogène est élevé, plus la contribution au taux de relaxation faiblira car la densité d'hydrogène faiblira à cause de la recombinaison sur la paroi dépendante du flux. Il faudrait donc refaire une théorie du maser pour calculer quantitativement les paramètres. C'est un travail qui pourra être fait dans le futur.

Pour l'instant, nous nous contenterons de faire une approximation se basant sur une théorie simplifiée (voir point 12.2.6.3).

$$\gamma_{brecombH} = n\bar{v}R_w = \frac{I_{tot}\bar{v}R_w}{V\gamma_{btot}} = \frac{I_{tot}C_w}{\gamma_{btot}} = \frac{I_{tot}C_w}{(\gamma_{b0} + \gamma_{recomb} + \gamma_{brecombH})}$$

Formule 12.10

12.2.6.3 Exemple de recombinaison dépendant du flux

Nous avons fait une évaluation qualitative de l'importance de ce taux de relaxation dans le ballon. A partir des données de $\gamma_{S.E.}$ de l'essai N°46, nous avons tout d'abord calculé que vaut le flux I_{tot} en fonction de la pression. Nous avons pour cela supposé que $\gamma_{recombH}$ était négligeable pour cet essai vu que le revêtement avait un taux de relaxation γ_w faible. Puis, à partir de ces valeurs de I_{tot} , nous avons calculé $\gamma_{recombH}$ pour l'essai N°49. C'est une approximation qui nous montre que nous avons bien de la recombinaison sur la paroi liée à la densité d'hydrogène.

On constate, d'autre part, un taux de recombinaison indépendant du flux d'hydrogène.

Dans la mesure du taux de relaxation, il faudra tenir compte du fait que le taux de recombinaison dépend de la densité d'hydrogène dans le ballon, il dépend donc d'un terme variant lui-même avec la pression d'hydrogène (voir formule 12.10)

On doit aussi rechercher que vaut $\gamma_{S.E. apparent}$. On peut alors dire que vaut le flux I_{tot} en fonction de $\gamma_{S.E.}$ (voir formule 12.11).

$$\begin{aligned}\gamma_{S.E. apparent} &= \gamma_{S.E.} + \gamma_{recombH} \\ \gamma_{S.E. apparent} &= \frac{I_{tot}\bar{v}_r\sigma}{V\gamma_{btot}} + \frac{I_{tot}C_w}{\gamma_{btot}} = \frac{I_{tot}}{\gamma_{btot}} \left(\frac{\bar{v}_r\sigma}{V} + C_w \right) \\ \gamma_{S.E. apparent} &= \frac{I_{tot}}{(\gamma_{b0} + \gamma_{recomb} + \gamma_{recombH})} \left(\frac{\bar{v}_r\sigma}{V} + C_w \right) \\ \gamma_{recombH} &= \frac{\gamma_{S.E. apparent} * C_w}{\left(\frac{\bar{v}_r\sigma}{V} + C_w \right)} \\ I_{tot} &= \frac{\gamma_{S.E. apparent} * \left(\gamma_{b0} + \gamma_{recomb} + \frac{\gamma_{S.E. apparent} * C_w}{\left(\frac{\bar{v}_r\sigma}{V} + C_w \right)} \right)}{\left(\frac{\bar{v}_r\sigma}{V} + C_w \right)} \\ I_{tot} &= \frac{(\gamma_{b0} + \gamma_{recomb}) * \gamma_{S.E. apparent} + C_w * \gamma_{S.E. apparent}^2}{\left(\frac{\bar{v}_r\sigma}{V} + C_w \right)}\end{aligned}$$

Formule 12.11

$$\frac{\bar{v}_r \sigma}{V} = 2.774 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1} \text{ (voir chapitre 3)}$$

Cette équation (voir formule 12.11) nous permet donc de calculer C_w et donc $\gamma_{recombH}$. « $\gamma_{b0} + \gamma_{recomb}$ » est calculé à partir du facteur de qualité à flux nul. Sur la figure 12.12, nous avons repris le fit utilisé pour déterminer le paramètre C_w lié à la densité d'hydrogène atomique dans le ballon. Sur la figure 12.12, nous avons représenté les différents taux de relaxation d'EFOS-12 à partir de cette hypothèse de départ.

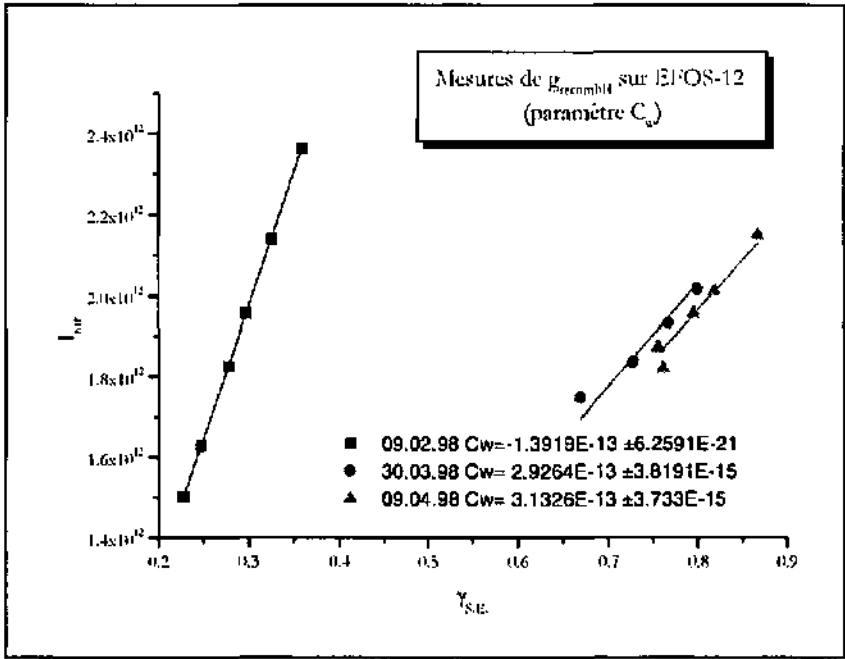


Figure 12.11 : Calcul du paramètre C_w dans EFOS-12

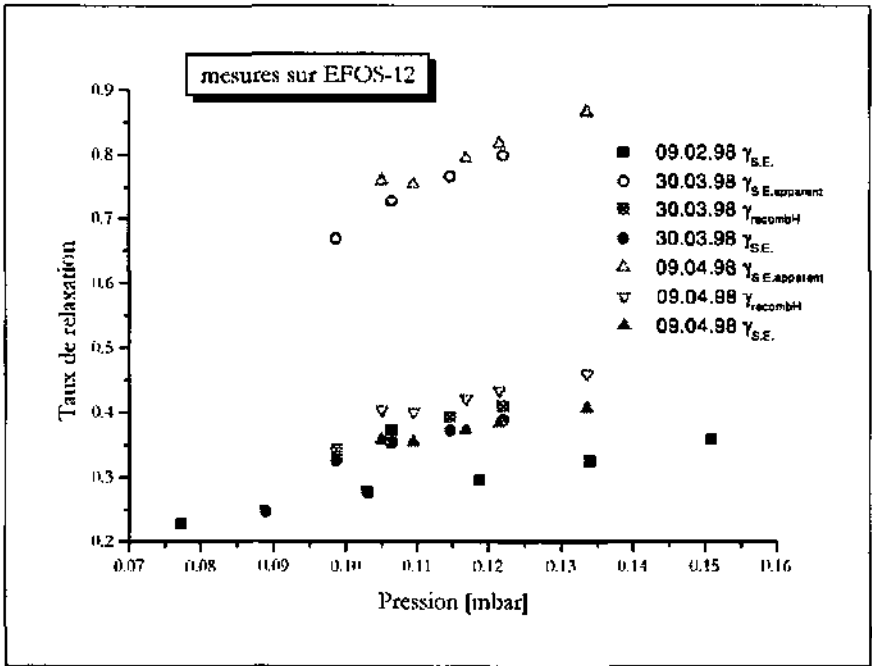


Figure 12.12 : Mesure du taux de relaxation dépendant du flux dans le maser EFOS-12.

Si le flux correspondant à une certaine pression est constant, la mesure de $\gamma_{S.E.}$ pour l'essai N°49 devrait donner des valeurs plus faible à même pression que pour l'essai N°46 car le γ_{total} est plus élevé. Nous avons certainement une erreur non négligeable qui s'additionne à tous les niveaux de la mesure. Par exemple, l'extrapolation à flux nul pour l'essai N°49 peut être imprécise.

12.2.6.4 Conclusion

Contrairement à Desaintfusien [VA89] qui considère que la recombinaison dépendant de la concentration en hydrogène est négligeable, nous avons pu mettre en évidence que, pour des revêtements dégradés tout au moins, la recombinaison sur la surface dépendant de la densité d'atomes d'hydrogène n'est pas négligeable. Elle s'apparente au mécanisme de Ri-deal où la vitesse de la réaction est liée au premier degré à la densité d'hydrogène atomique dans le ballon (voir point 12.2.3.2).

Nous devons refaire une autre théorie du maser, tenant compte de la variation de γ_{total} en fonction de la pression pour pouvoir calculer les paramètres du maser correctement. Cette recombinaison sur la paroi dépendant de la densité en hydrogène dans le ballon reste une observation qualitative et non pas quantitative.

12.2.7 Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence d'autres types de relaxation, liés au taux de relaxation sur la paroi (voir formule 12.12 et formule 12.8). Ces nouvelles relaxations sont liées aux phénomènes de recombinaison des atomes d'hydrogène sur la paroi. Ils n'agissent pas de la même manière sur les paramètres du maser que la relaxation pure. Cette recombinaison peut être dépendante ou indépendante du flux.

$$\gamma = \gamma_w + \gamma_{se} + \gamma_b + \gamma_{recomb} + \gamma_{recombH} + \gamma_m$$

Formule 12.12

Il y a donc plusieurs types de relaxations sur la paroi dont on ignorait l'existence jusqu'à présent et qui ont été mis en évidence tout d'abord sur un mauvais revêtement et ensuite à partir des résultats obtenus sur tous les revêtements. Cette mise en évidence a également été possible grâce à un essai à haut flux d'hydrogène atomique effectué alors que, dans un maser EFOS standard, nous ne devons jamais utiliser un flux où le spin exchange des atomes limite la puissance (essai N°49 sur EFOS-12, 23 mars 1998).

En conclusion, nous pouvons donc émettre l'hypothèse qu'il existe au moins deux mécanismes de recombinaison sur la paroi, dépendant ou pas de la concentration en hydrogène atomique dans le ballon.

Selon Vanier, le facteur de qualité et le déplacement de fréquence sont indépendants. Le facteur de qualité Q mesure la recombinaison en surface des atomes d'hydrogène : l'atome d'hydrogène peut réagir avec un autre atome d'hydrogène sur la paroi. Tout se passe en somme comme si l'atome sortait du ballon. Nous avons $T_1 = T_2$. En ce qui concerne le déplacement de fréquence, par contre, il dépend du temps que l'atome passe en surface : l'atome fait des collisions courtes sur la surface qui provoquent un déplacement de fréquence sans relaxation. Par contre, nous verrons au point 12.4 que le déplacement de fréquence et la dispersion de phase (facteur de qualité) sont liés. Quand l'hydrogène entre en

collision avec la paroi, cela change le couplage noyau-électron, le couplage hyperfin [VV70]. Il y a seulement shift de fréquence. Nous avons mis en évidence une composante γ_w . Il y a donc trois possibilités différentes de relaxation sur le téflon, correspondant à trois mécanismes différents.

Il faut toutefois souligner que ce type de relaxation lié à la recombinaison sur la paroi dépendant de la densité d'hydrogène reste une observation qualitative et non pas quantitative.

12.3 Mesures du vieillissement du revêtement dans le maser

12.3.1 Introduction

Au chapitre 11, nous avons repris le facteur de qualité obtenu pour les différents revêtements des masers à hydrogène. Nous avons vu qu'il varie au cours du temps. Nous tenterons de déterminer quelles sont les causes qui interviennent dans la baisse du facteur de qualité et comment l'hydrogène atomique interagit et dégrade ou améliore le revêtement. Nous tenterons alors d'élaborer un modèle de dégradation des performances du maser lié à l'interaction de l'hydrogène atomique sur la paroi et nous verrons comment un revêtement peut évoluer au cours du temps. Cette évolution pourra dépendre d'une part de la qualité du revêtement initial et, d'autre part, des conditions de fonctionnement du maser (concentration en hydrogène par exemple). Pour établir ce modèle, nous nous baserons essentiellement sur les facteurs de qualité à flux nul calculés au cours du temps sur plusieurs masers différents.

12.3.2 Données de la littérature

12.3.2.1 Passivation du téflon au contact de l'hydrogène atomique

Kalachev [KMM+94] étudie des revêtements de PTFE pour le maser à hydrogène. Pour enlever les sites présents en surface, on peut passiver le revêtement avec de l'hydrogène atomique. On met une grande quantité d'hydrogène atomique au début pour passiver tous les sites présents. Cela permet une amélioration d'un facteur trois. Il mesure le temps de vie des atomes par des mesures de recombinaison des radicaux.

Ces observations sont en contradiction avec nos observations concernant l'augmentation du facteur de qualité lors de l'arrêt du flux d'hydrogène dans le ballon (voir point 12.3.5.4).

D'autre part, il constate une migration des impuretés depuis la masse de téflon après quelques temps.

12.3.2.2 Energie de surface

Si on compare l'énergie d'activation des hydrocarbures halogénés, les molécules substituées par du fluor sont beaucoup moins réactionnelles, ont une énergie d'activation beaucoup plus élevée que les molécules substituées par d'autres atomes d'halogène. CF_4 par exemple ne réagit pas avec l'hydrogène atomique, son énergie d'activation vaut 43.7 kcal /mole. Par contre, pour CF_3Br , l'énergie d'activation vaut 17.5kcal/mole et pour CCl_4 , elle est inférieure à 3.3 kcal /mole.

Le coefficient de recombinaison γ du téflon est 4 fois plus petit que pour le PCTFE [JMT73, p. 422] (voir point 12.2.3).

Vanier [VA89] étudie aussi quel est le lien entre le taux de relaxation et l'énergie de surface. Nous en avons déjà parlé au chapitre 3 (point 3.3.4.2.2).

12.3.3 Qualité du revêtement initial

12.3.3.1 Introduction

La qualité du revêtement initial est très importante et décisive pour le facteur de qualité initial du revêtement. Elle est également déterminante pour l'évolution du revêtement au cours du temps. En effet, nous avons vu qu'un mauvais ballon voit son facteur de qualité se dégrader rapidement et de façon linéaire avec le temps. Nous devons tenir compte de ce phénomène dans le modèle.

Il faudra distinguer deux types de propriétés du revêtement : celles qui ne changent pas au cours du temps et celles qui sont liées à un vieillissement du revêtement. Comme ne variant pas au cours du temps, nous pouvons distinguer tous les phénomènes liés à la structure physique du revêtement tels que la rugosité, l'épaisseur du téflon et les trous présents en surface ainsi que les pontages dans le polymère. Ces propriétés physiques peuvent influencer indirectement la vitesse de dégradation du revêtement. Nous le verrons en particulier dans le cas des pontages (voir point 12.3.7.2.4).

Les propriétés du revêtement qui varient au cours du temps sont nombreuses : concentration de radicaux en surface, impuretés dans la masse, présence de groupes terminaux variés etc. Ils influencent directement le vieillissement du revêtement.

En général, on peut considérer que certains éléments favorisent un facteur de qualité élevé, c'est le cas de l'épaisseur du téflon, le traitement aux radiations sous certaines conditions ou la fluoration, et d'autres le diminuent - tels que le recuit à trop basse température, l'utilisation d'un matériau de départ autre que le FEP120 ou l'application d'une seule couche de téflon (voir aussi le chapitre 11).

12.3.3.2 Evolution du facteur de qualité selon les propriétés du revêtement de départ

12.3.3.2.1 Exemples d'évolution du revêtement au cours du temps

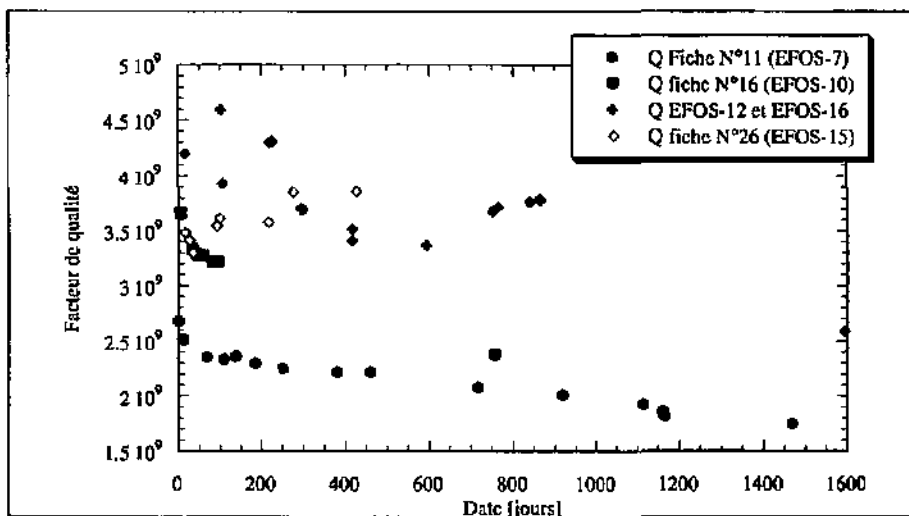


Figure 12.13 : Facteur de qualité de différents ballons sur des périodes très longues

Sur la figure 12.13, nous avons repris les facteurs de qualité au cours du temps pour différents revêtements. Pour le facteur de qualité d'EFOS-12 et 16, on remarque une augmentation du facteur de qualité après ouverture, après 700 jours d'utilisation environ (voir point 12.3.3.3). L'essai N°26 met en évidence une augmentation du facteur de qualité après traitement aux radiations (voir point 12.3.5.4).

12.3.3.2.2 Définitions

Tout d'abord, il est nécessaire de donner ici quelques précisions concernant le nombre de jours d'exposition à l'hydrogène atomique (noté « date [jours] » dans les figures). En effet, comme nous mesurerons le facteur de qualité au cours du temps, nous avons dû prendre une référence. Comme la conservation du ballon téflonisé sous air ou la mise sous vide dans le maser ne dégrade pas le téflon et que, d'autre part, l'exposition à l'hydrogène atomique, donc la mise en fonction du maser, influence fortement le facteur de qualité, nous avons pris cette dernière comme référence. Si le ballon est remis à l'air, il faudra alors deux références : le temps d'exposition total (en enlevant le nombre de jours entre les deux expositions) et le temps d'exposition après ouverture du maser. Nous verrons que le ballon ne se comporte pas de la même manière après la mise à l'air s'il a fonctionné durant des années ou seulement durant quelques semaines avant son ouverture. Le facteur de qualité après ouverture dépend donc dans une certaine mesure du temps d'exposition à l'hydrogène atomique avant ouverture.

Nous avons remarqué que le facteur de qualité extrapolé d'un maser peut être bon ou mauvais. Si le facteur de qualité est bon au départ, il suit une dégradation exponentielle au début puis cette dégradation devient linéaire. Un mauvais ballon suit une dégradation linéaire dès le départ et devient inutilisable après quelques semaines. Nous en reparlerons aux points 12.3.3.2.3 et 12.3.3.2.3).

12.3.3.2.3 Facteur de qualité d'un mauvais revêtement

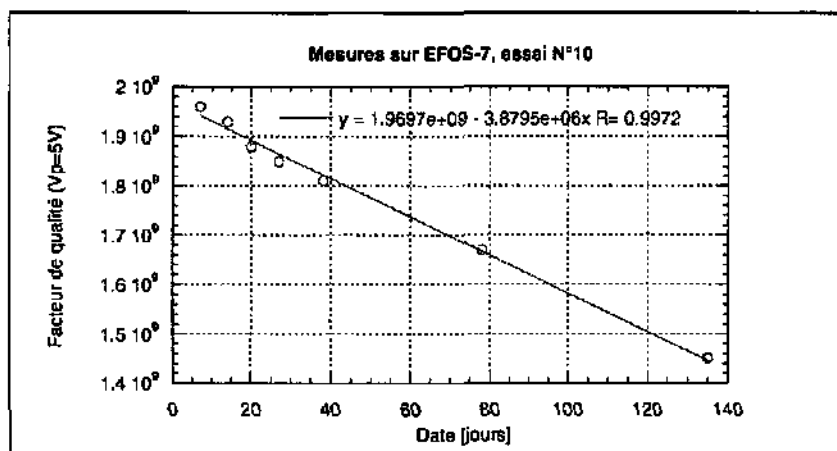


Figure 12.14 : Mesure du facteur de qualité d'EFOS-7, essai N°10.

*Le revêtement est mauvais. La dégradation est linéaire
dès les premières semaines d'utilisation*

Nous avons pu mesurer les facteurs de qualité de nombreux revêtements et observer leur évolution au cours du temps, sur des périodes allant jusqu'à plusieurs années. Nous avons ainsi pu constater que les mesures obtenues pouvaient être très différentes d'un maser à

l'autre, ou plutôt d'un revêtement du ballon de stockage à l'autre. Nous avons ainsi pu classer les revêtements, au point de vue de leur efficacité dans les ballons de stockage, en deux catégories. Certains revêtements, en effet, montrent un facteur de qualité extrapolé initial faible, de l'ordre de 2×10^9 . En général, la vitesse de dégradation de ces revêtements est élevée et présente un profil linéaire de telle sorte que le facteur de qualité du revêtement est insuffisant déjà après quelques semaines d'exposition à l'hydrogène atomique (de l'ordre de 10^9). Nous voyons un exemple d'un tel revêtement sur la figure 12.14. Par facilité, nous appelons les revêtements de cette catégorie les « mauvais » revêtements.

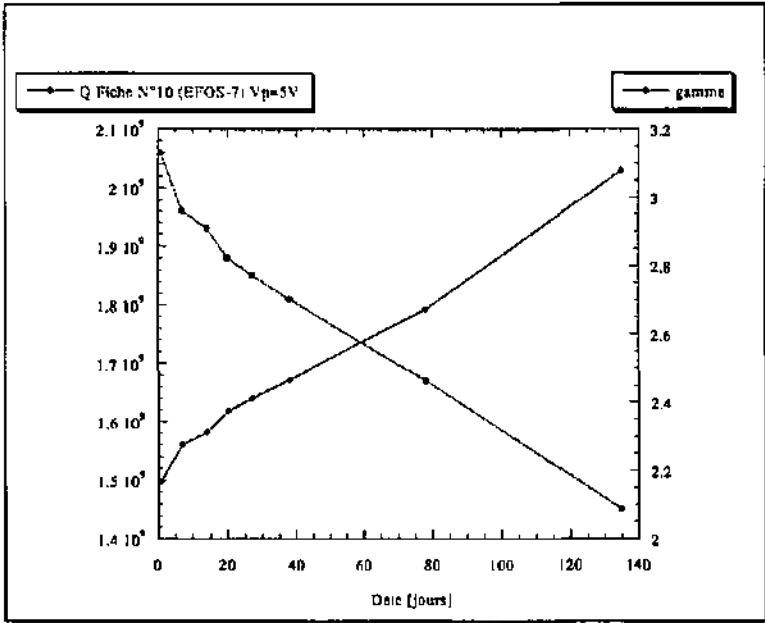


Figure 12.15 : Facteur de qualité et taux de relaxation d'EFOS-7 (essai N°10) au cours du temps

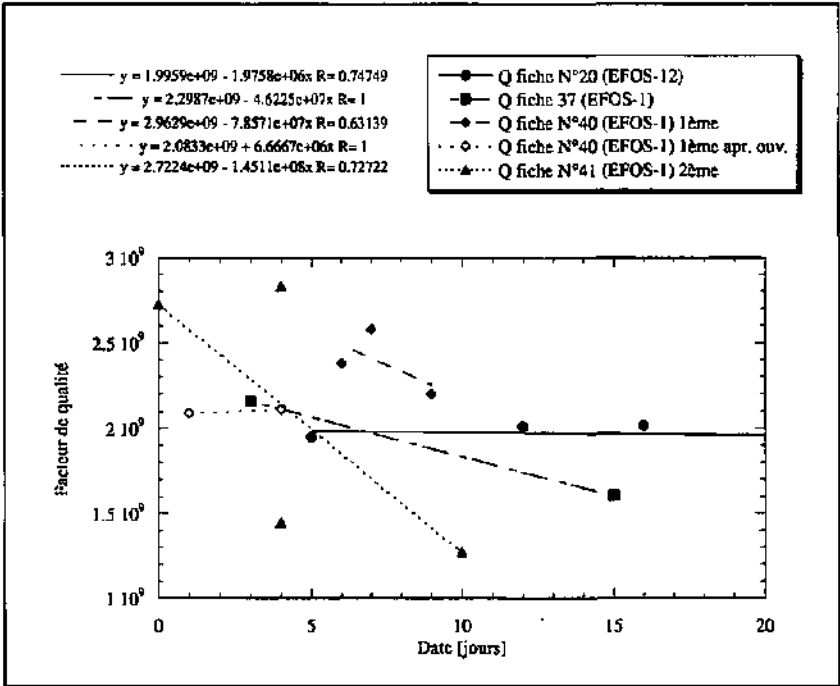


Figure 12.16 : Facteur de qualité de mauvais revêtements

Nous avons repris sur la figure 12.15 l'évolution du facteur de qualité et du taux de relaxation pour le maser EFOS-7 (essai N°10). Nous voyons que la dégradation linéaire du facteur de qualité correspond à une augmentation linéaire du taux de relaxation.

Le ballon revêtu d'un tel téflon ne peut fonctionner plus de quelques semaines dans le maser. Nous avons souvent vu un lien entre ces deux phénomènes : mauvais facteur de qualité initial et vitesse de dégradation élevée. Sur la figure 12.16, nous présentons les résultats pour différents revêtements aux qualités insuffisantes. Certains ballons (voir essai N°20 par exemple), cependant, ont un faible facteur de qualité initial et ne vieillissent que très peu. Nous les avons aussi classés parmi les « mauvais » ballons.

12.3.3.2.4 Facteur de qualité d'un bon revêtement

L'autre catégorie concerne ce que nous avons appelé les « bons » revêtements : ils ont en général un facteur de qualité extrapolé initial élevé, supérieur à 3.5×10^9 . Leur dégradation au cours du temps est liée à une diminution exponentielle du facteur de qualité (voir figure 12.17). Il sera intéressant de les comparer entre eux, de voir ce qui les différencie, en nous basant également sur le traitement de téflonisation utilisé, les autres analyses, etc.

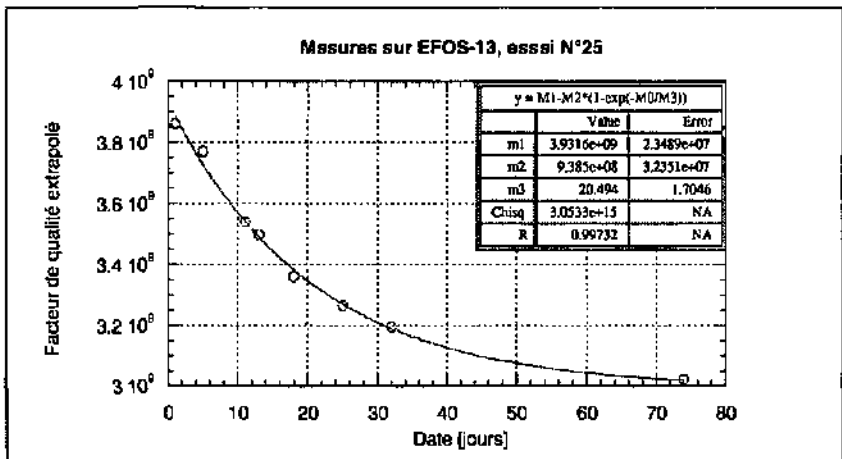


Figure 12.17 : Mesure du facteur de qualité d'EFOS-13, essai N°25.
Le revêtement est bon. La dégradation initiale est exponentielle.

Un bon revêtement est caractérisé par un facteur de qualité initial élevé ($Q_{extr.}$ supérieur à 3×10^9) et une diminution initiale, c'est-à-dire durant les premières semaines, exponentielle. On voit une stabilisation au bout de 100 jours environ d'exposition du ballon à l'hydrogène atomique. Le taux de relaxation suit le même type de courbe (voir figure 12.18).

Sur la figure 12.19, on voit quelques exemples de facteurs de qualité de bons revêtements. La diminution du facteur de qualité initial d'EFOS-7 est exponentielle, tout comme pour les ballons d'EFOS-13 et 14. En ce qui concerne l'essai N°27 sur EFOS-12, nous n'avons pas fait assez de mesures pour voir cette diminution exponentielle initiale. La constante de temps mesurée varie entre 10 et 20 jours. Dans le cas d'EFOS-7 (essai N°11) et d'EFOS-12, nous avons aussi des valeurs du facteur de qualité pour un laps de temps très long de 1500 jours. On constate au début un vieillissement rapide, comme pour les autres masers, exponentiel sur quelques dizaines de jours (voir figure 12.19). Ensuite, le revêtement du ballon de stockage du maser continue à se dégrader lentement de façon linéaire (voir figure 12.20).

Notons que, pour EFOS-12, la diminution linéaire du facteur de qualité sur de longues périodes est plus rapide que dans le cas d'EFOS-7. Il faut cependant remarquer que le facteur de qualité est nettement plus élevé. Nous avons peut-être un autre phénomène de vieillissement (voir figure 12.20).

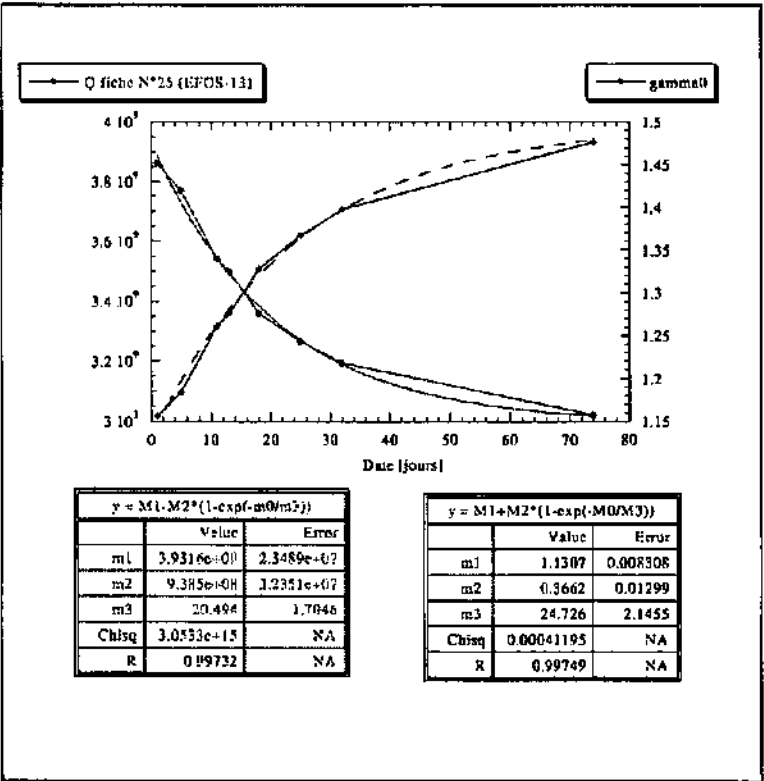


Figure 12.18 : Facteur de qualité et taux de relaxation d'EFOS-13 (essai N°25) au cours du temps

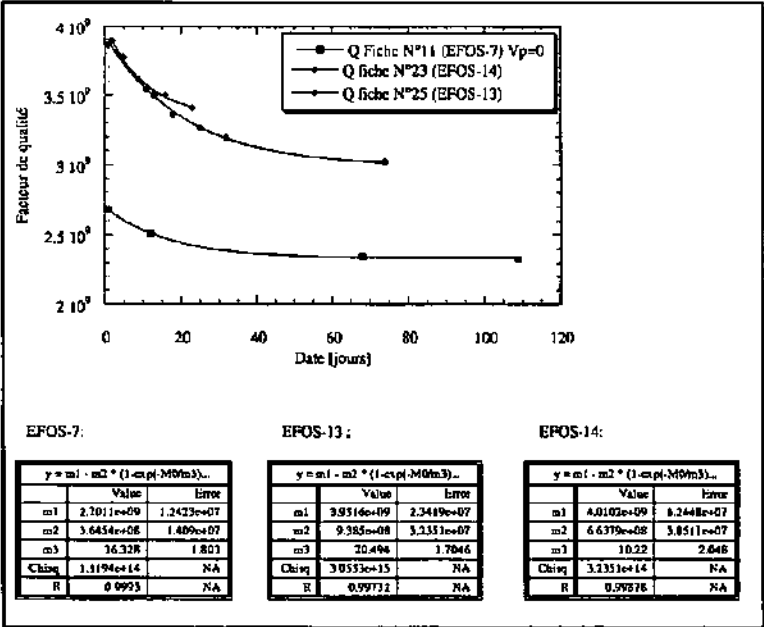


Figure 12.19 : Diminution initiale exponentielle du facteur de qualité

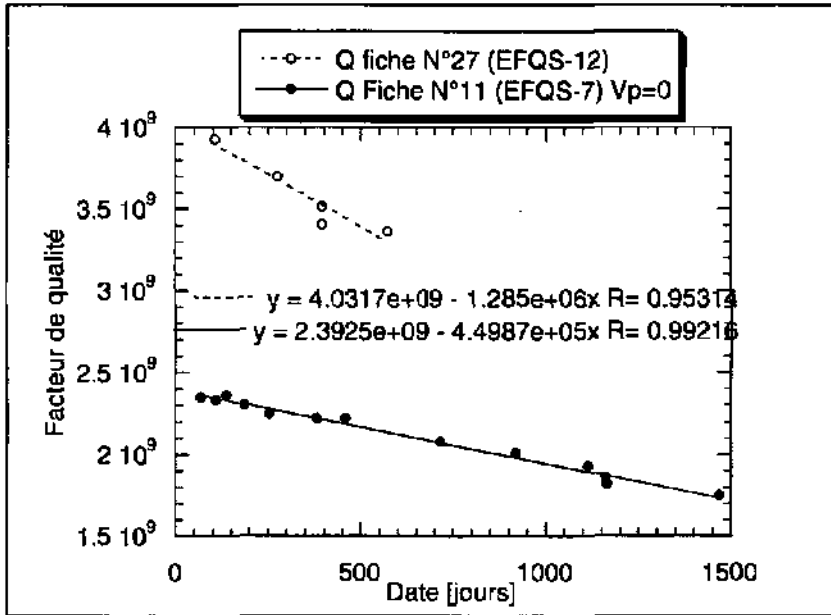


Figure 12.20 : Diminution linéaire du facteur de qualité : comparaison entre EFOS-7 et EFOS-12

Sur la figure 12.21, nous avons la diminution linéaire du facteur de qualité d'EFOS-12 sur plusieurs années. Pour comparer, nous avons aussi repris le facteur de qualité opérationnel. On peut voir que le facteur de qualité opérationnel diminue environ 4 fois moins vite que le facteur de qualité extrapolé. Quand on calcule le taux de relaxation, on remarque que le taux de relaxation à flux nul augmente deux fois plus vite que le taux de relaxation global (voir figure 12.22). En fait, c'est le spin exchange qui change. γ_{SE} diminue avec le temps (voir point 12.2.2.3). Pour le modèle, nous tiendrons compte du facteur de qualité extrapolé pour ne pas faire intervenir trop de variables.

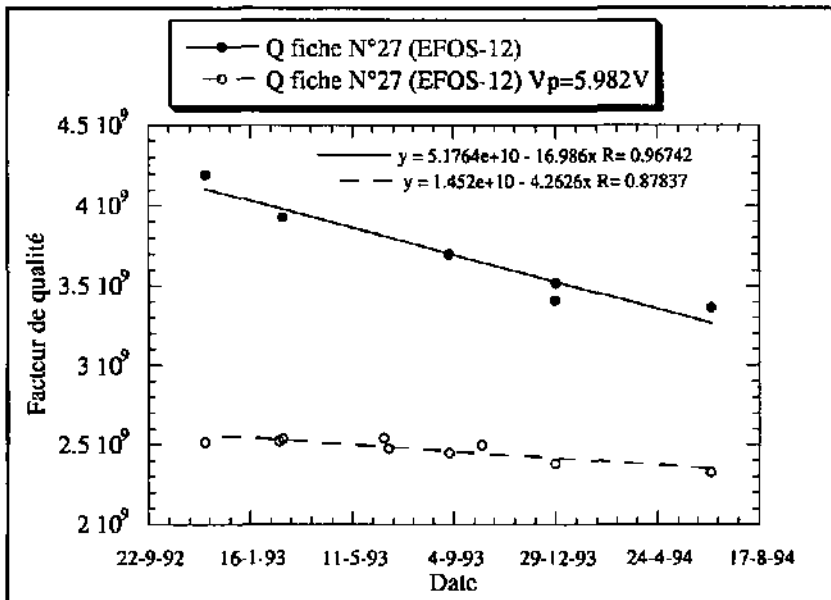


Figure 12.21 : EFOS-12, diminution linéaire du facteur de qualité

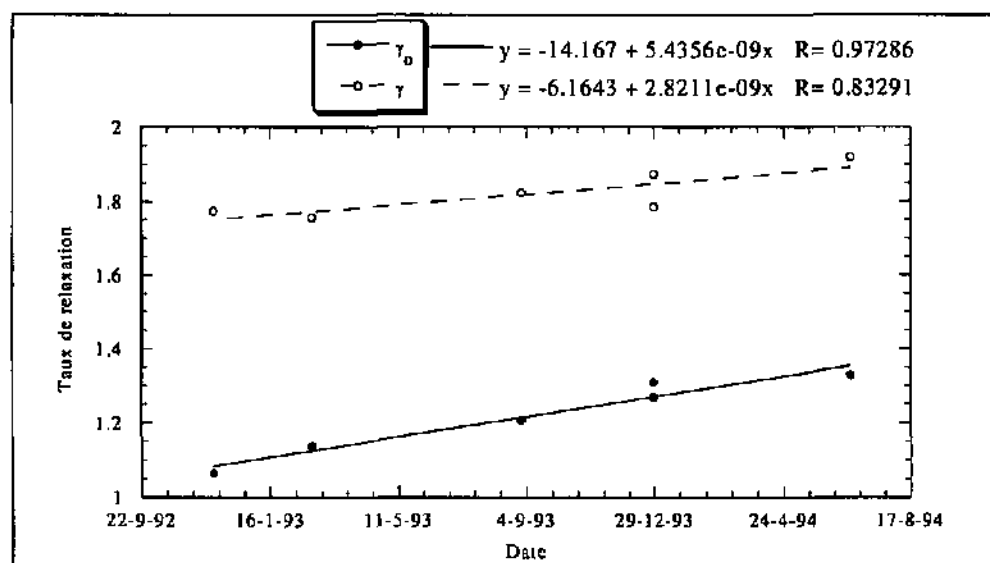


Figure 12.22 : EFOS-12, augmentation linéaire du taux de relaxation

12.3.3.2.5 Conclusion

Le modèle se base sur les résultats obtenus surtout depuis 1992. En effet, les mesures de facteurs de qualité effectuées avant étaient seulement des mesures initiales. De plus, elles n'étaient pas extrapolées à flux nul (voir chapitre 3, point 3.4.4.3). La figure 12.23 donne un exemple de bon ballon téflonisé (essai N°11) et de deux mauvais (essais N°5 et 10).

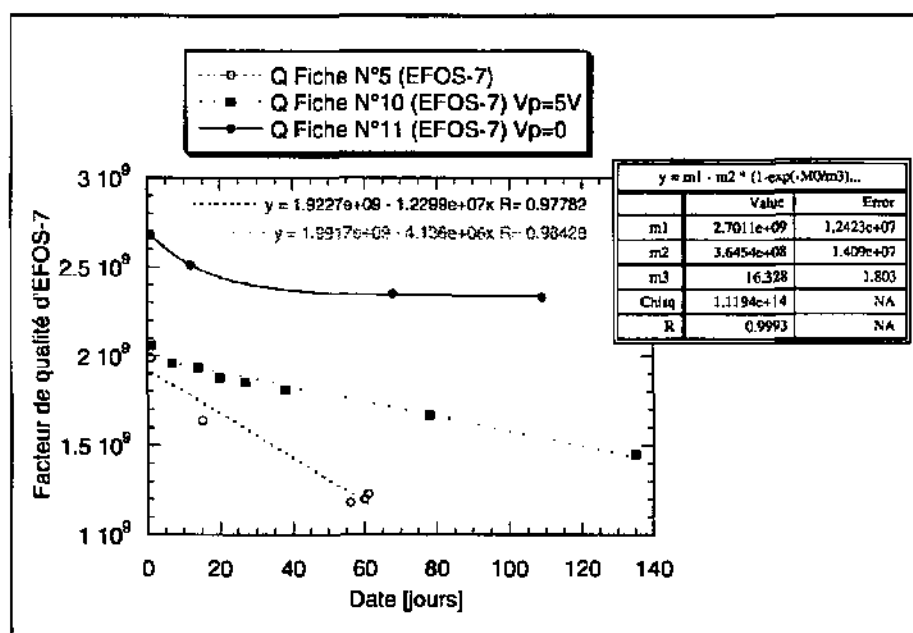


Figure 12.23 : Facteur de qualité d'EFOS-7 (1988-1990)

Pour récapituler, nous avons constaté que les bons revêtements des masers suivent tout d'abord une dégradation exponentielle avec une constante de temps de 10 à 20 jours. Puis, le facteur de qualité devient plus stable et suit une faible dégradation linéaire. Enfin, après plusieurs années, le facteur de qualité ne bouge plus.

Nous avons également remarqué que la diminution linéaire du facteur de qualité est plus prononcée lorsque le facteur de qualité initial est meilleur.

Il n'est parfois pas facile d'expliquer pourquoi certains revêtements sont « bons » et d'autres « mauvais ». Nous avons toutefois essayé de comprendre quels étaient les phénomènes qui pouvaient influencer le facteur de qualité du maser et donc la composition physico-chimique du revêtement.

Dans le cas d'un mauvais ballon, il est parfois plus difficile de montrer une évolution reproductible du facteur de qualité d'un revêtement à l'autre. Il faut tenir compte du fait que certains résultats sont imprécis à cause des conditions expérimentales (il faut parfois mesurer le facteur de qualité en champ fort pour éliminer les problèmes magnétiques). En général, on constate une valeur initiale du facteur de qualité faible et, dès les premiers jours d'exposition à l'hydrogène atomique, une diminution linéaire au cours du temps. Comme dans le cas des bons ballons, cette diminution linéaire est moins importante lorsque le facteur de qualité initial est faible.

12.3.3.3 Rugosité et surface effective du revêtement

La rugosité de la surface peut être liée à deux phénomènes : d'une part, comme le FEP appliqué sur la surface est très visqueux à la température de recuit, il se peut qu'il ne s'étale pas bien. D'autre part, si le téflon est plutôt cristallin, il formera une surface moins lisse au niveau atomique.

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, plus le rapport surface effective sur surface géométrique est grand, plus le nombre de collisions de l'hydrogène atomique sur la paroi sera élevé. Au point de vue de l'interaction de l'hydrogène avec la surface, cela veut dire que plus une surface est rugueuse, moins bon est son facteur de qualité initial. Nous avons eu par exemple des problèmes d'adhésion d'une deuxième couche sur un revêtement (EFOS-10, essai N°15, voir chapitre 5), ou un ballon avec téflon trop vieux formant une surface de type pelure d'orange (EFOS-12, essai N°18). Dans ce dernier cas, le facteur de qualité est tellement mauvais que nous n'avons pas observé son vieillissement. De tels revêtements rugueux ont donc donné un mauvais facteur de qualité initial et puis une dégradation rapide et linéaire de ce facteur de qualité. Nous voyons donc que plus la rugosité est élevée, plus le vieillissement est rapide. En fait, comme le revêtement est mauvais, on est alors obligé de travailler avec une concentration en hydrogène plus élevée. Nous verrons au point 12.3.5 que la cinétique de dégradation du revêtement est liée à la concentration en hydrogène.

Si la rugosité de la surface est liée à un taux cristallin élevé, on pourrait avoir aussi un lien indirect car un revêtement cristallin pourrait favoriser une plus grande diffusion des impuretés vers la surface et donc une dégradation plus rapide. Cependant, il ne nous est pas possible de mesurer ce taux cristallin et il nous semble peu probable que les revêtements soient différents les uns des autres au point de vue cristallin, étant donné que le procédé de recuit est commun à tous les revêtements.

En conclusion, si la rugosité de surface ne change pas au cours du temps, elle peut toutefois intervenir dans la constante de temps de dégradation du téflon. A une rugosité élevée correspond un vieillissement important du revêtement au cours du temps.

12.3.3.4 Nombre de couches et épaisseur du film de téflon

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le nombre de couches est directement lié à la qualité du revêtement. En fait, il est lié à la rugosité de la surface. Comme le téflon est un liquide très visqueux à sa température maximale de recuit, en augmentant le

nombre de couches, on permet à la surface de devenir plus lisse. On se retrouve donc dans le cas d'un revêtement rugueux ou lisse (voir point 12.3.3.3).

D'autre part, avec un plus grand nombre de couches, il y aura moins de « trous » sur la surface, l'hydrogène ne verra plus le quartz mais seulement le téflon (voir point 12.3.3.5).

Une autre hypothèse encore est de penser que l'hydrogène peut s'infiltrer dans les interstices du téflon et parvenir jusqu'au quartz si l'épaisseur du film est trop mince. Cela est peu probable, l'épaisseur du film étant toujours supérieure à au moins un micron pour une couche de téflon. Un atome parvenant au quartz après avoir traversé un micron de téflon devrait être complètement déphasé en ressortant et donc inutile pour la mesure. Nous avons donc éliminé cette hypothèse.

12.3.3.5 Trous sur la surface

Il peut y avoir des « trous » sur la surface. Ces trous ont le même effet que si l'hydrogène voyait un collimateur avec un plus grand diamètre. Ils n'interviennent pas dans le modèle de dégradation du téflon mais diminuent uniquement le facteur de qualité initial.

12.3.3.6 Sites présents à la surface du revêtement

La nouvelle technique de téflonisation de Vessot, avec un palier de 2-3 heures à 270°C, donne un très bon Q initial puis une baisse en fonction du temps. Si le téflon reste trop longtemps sous oxygène à température élevée, il suppose qu'il y a formation de groupes acides qui forment des radicaux en réagissant avec l'hydrogène atomique [Ves92]. Dans ce cas, selon le traitement utilisé, il peut y avoir une concentration différente de groupes carbonyles en surface.

Avec les résultats que nous avons obtenus durant cette étude, nous voyons que nous pourrions avoir différentes structures chimiques à la surface du revêtement selon les conditions de téflonisation et les traitements ultérieurs. Des « sites » - fonctions chimiques pouvant réagir avec l'hydrogène atomique et former des « sites actifs » - sont présents à la surface du revêtement. Leur concentration en surface dépend de la dispersion de départ, des températures et des conditions de recuit (sous vide ou sous oxygène) ainsi que de la passivation au fluor. On peut penser que plus la concentration en sites sur la surface est élevée, plus le revêtement sera mauvais. Ces sites peuvent être des groupes terminaux autres que des $-CF_3$ ou des impuretés, des agents mouillants mal éliminés, provenant de la masse de réflon.

12.3.3.7 Impuretés présentes dans le revêtement et migration en surface

12.3.3.7.1 Introduction

Ci-dessous, nous décrivons comment nous avons pu mettre en évidence un vieillissement de la surface du revêtement dû à la migration d'impuretés ou de groupes terminaux provenant du cœur du revêtement.

12.3.3.7.2 Revue de la littérature

Dans la littérature, nous avons trouvé plusieurs articles concernant la migration de groupes terminaux ou de fonctions chimiques vers la surface ou à l'intérieur du polymère. Kalachev[KMM+94] cite la migration d'impuretés dans le revêtement de PTFE du maser à hydrogène après quelques temps de fonctionnement.

Pour d'autres applications telles que le polyéthylène traité à l'acide chromique [DSEW95], les groupes acides formés peuvent entrer ou sortir vers l'extérieur de la surface. Si les groupes migrent vers l'intérieur du polymère, sous certaines conditions, la tension de surface diminue mais l'entropie augmente. Les radicaux des zones cristallines participent à des réactions d'échange inter - ou intra - macromoléculaires qui transfèrent les centres actifs vers les zones amorphes [MM93].

Les impuretés ainsi que les groupes fonctionnels peuvent migrer dans le polymère vers la surface ou en direction opposée [YOSY95]. Cela dépend si le milieu extérieur est hydrophobe ou pas. Par exemple, les groupes oxygénés du PFA sec ne remontent pas en surface. Les impuretés hydrophobes par contre, oui. D'autre part, si ce polymère est exposé à l'eau, sa composition en surface change, ce sont alors les groupes hydrophiles qui migrent vers la surface. De cette façon, les tensions aux interfaces sont minimisées. On voit de grandes différences dans l'analyse ESCA du PFA.

12.3.3.7.3 Essais en laboratoire

Comme nous l'avons dit au chapitre 6 (voir point 6.2.4.4), les agents mouillants mal brûlés peuvent remonter jusqu'à la surface en quelques heures ou quelques jours à 300°C pour un film épais de téflon (200µm). Dans le cas d'un revêtement normal, nous pouvons penser que nous aurons le même phénomène mais plus lent car nous sommes à une température beaucoup plus basse.

12.3.3.7.4 Cas du revêtement de téflon dans le ballon de stockage

Les impuretés présentes à l'intérieur du film de téflon n'auront pas d'influence sur le facteur de qualité initial du revêtement mais bien sur son évolution au cours du temps. En effet, il peut y avoir des phénomènes de diffusion dans le film. Les molécules de polymères partiellement dégradées, les impuretés du téflon ou plus souvent les radicaux peuvent remonter à la surface [MM93] par migration le long de la chaîne (réaction intramoléculaire) ou par passage d'une molécule à l'autre (réaction intermoléculaire). Comme le polymère est en partie amorphe et en partie cristallin, les chaînes et en particulier leurs extrémités peuvent aussi bouger et se retrouver en surface. Comme les extrémités des molécules ne rentrent pas toujours à nouveau dans la structure cristalline, on trouve une plus grande concentration de groupes terminaux en surface que dans la masse (cf. point 7.2.1.2). Cette migration a lieu vers la surface à cause des forces d'attractions et de répulsion présentes entre les molécules. Les parties polaires se retrouvent en surface et celles qui ne le sont pas, dans le film. Le polymère se réoriente en surface pour diminuer la tension de surface selon le milieu avec lequel il est en contact.

Il y a beaucoup de radicaux présents dans le revêtement à cause de la température de recuit très élevée. Ce sont par exemple des fractions de polymère mal brûlées, des fractions d'agents mouillants qui n'ont pu s'échapper durant le recuit ou encore des groupes terminaux. Par ESR, nous avons mis en évidence que la proportion de radicaux dans la masse est beaucoup plus importante pour un revêtement recuit à 400°C que pour un revêtement recuit seulement à 300°C. Cependant, un revêtement recuit à 300°C ne peut pas fonctionner dans le maser. Cela est lié à d'autres facteurs dépendant de la température de recuit tels que la rugosité en surface.

Au cours du temps, nous aurons donc une concentration toujours plus élevée de « sites » en surface. Ces sites sont déjà actifs vis-à-vis de l'hydrogène atomique ou le deviendront au

contact de cet hydrogène. Cette augmentation de la concentration de sites actifs correspond à la dégradation linéaire au cours du temps que nous avons appelée « phénomène 2 ». La constante de temps de ce phénomène est très élevée, de plusieurs années. Ensuite, ce phénomène s'arrête. Les impuretés ont remonté en surface. On est à un état d'équilibre où la proportion de sites ne bouge plus.

12.3.3.7.5 Pontage du polymère

Comme nous l'avons vu au chapitre 9, les radiations entraînent la formation de pontages dans le polymère. Un essai de traitement aux radiations a été fait dans le ballon du maser EFOS-15 (essai N°26). Nous avons remarqué que le facteur de qualité d'un revêtement soumis aux radiations non seulement ne diminue pas au cours du temps mais s'améliore au contraire (voir figure 12.24). Comme les radiations ont été appliquées après la diminution initiale du facteur de qualité, nous avons vu seulement l'amélioration due aux pontages dans le revêtement durant le « phénomène 2 ». Avec un autre revêtement, il faudrait voir à quel moment commence l'amélioration du téflon.

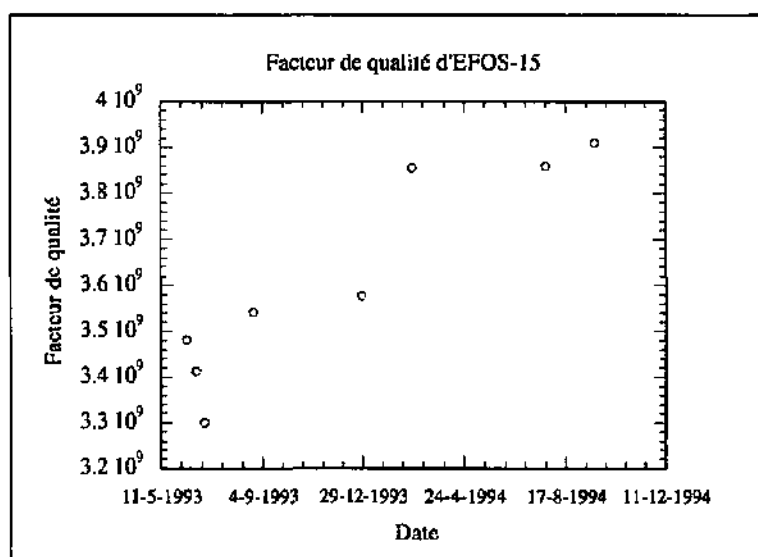


Figure 12.24 : Facteur de qualité extrapolé d'EFOS-15, le traitement aux radiations a été effectué après 40 jours d'utilisation dans le maser (4^{ème} mesure et suivantes)

Le pontage du polymère dû aux radiations provoquera donc une diminution, voire l'élimination de migrations d'impuretés et de groupes terminaux vers la surface. L'effet de ce phénomène est l'amélioration des résultats dans le maser à hydrogène à long terme.

Avant le traitement aux radiations, le revêtement du ballon d'EFOS-15 se comportait exactement comme les autres. L'arrêt de la dégradation du facteur de qualité constatée avec ce revêtement est probablement due à la formation d'un réseau au sein du polymère, par pontage. De la sorte, les impuretés se trouvant à l'intérieur du film ne peuvent plus remonter à la surface. Ces résultats confirment donc l'hypothèse d'un vieillissement dû à la migration d'impuretés dans le film.

Après traitement aux radiations, le facteur de qualité du revêtement augmente. Par la suite, on voit une augmentation de l'amplitude sur plusieurs années. Cette amélioration du facteur de qualité pourrait être due à une transformation chimique de la surface. Il pourrait y

avoir recombinaison de radicaux en surface ou stabilisation par les atomes d'hydrogène qui réagit avec les sites et les élimine. C'est ce que préconise Kalachev [KMM+94] quand il passive la surface de téflon avec de l'hydrogène. Cette amélioration de la surface atteint ensuite un équilibre. Le facteur de qualité ne change plus.

Nous n'avons pas pu mesurer le facteur de qualité en 1995-1996 mais nous avons constaté que l'amplitude du maser reste constante au cours du temps, ce qui est exceptionnel dans les premières années de vieillissement du maser (voir figure 12.25). En général, comme la source vieillit, on constate toujours une baisse d'amplitude même si le facteur de qualité ne change pas. Ici, on peut donc penser que le facteur de qualité s'améliore et compense le vieillissement de la source, ce qui se traduit par une amplitude inchangée. De toutes façons, une amplitude stable correspond au moins à un facteur de qualité qui ne baisse pas.

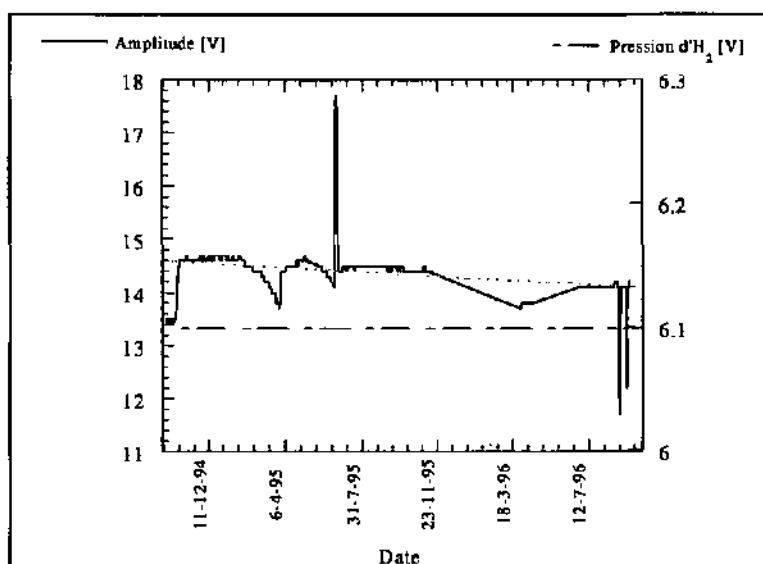


Figure 12.25 : Amplitude du signal d'EFOS-15 (1994-1996)

12.3.3.7.6 Conclusion

La migration des impuretés et des groupes terminaux vers la surface a pu être mise en évidence grâce à l'essai N°26 dans lequel des pontages dans le polymère ont été formés après traitement du revêtement aux radiations. Dans ce cas, les impuretés ne peuvent plus migrer et le revêtement s'améliore. Cette amélioration serait due à la recombinaison de radicaux en surface ou à la passivation par l'hydrogène atomique des sites présents. Il s'agit d'un autre processus qui a lieu à la surface du revêtement durant l'exposition à l'hydrogène atomique. Ce processus n'est pas visible si la migration a lieu. Nous reparlerons de la passivation à l'hydrogène atomique au point 12.3.6.

12.3.3.8 Conclusion

Il est intéressant de constater qu'un facteur de qualité initial mauvais est toujours lié à un vieillissement rapide du revêtement. Un bon facteur de qualité initial peut être lié à un vieillissement lent ou à un vieillissement rapide.

Il est probable que la dégradation du revêtement ne dépende pas seulement de la migration des impuretés. Certains facteurs peuvent être accélérés par une structure de surface mauvaise. Par exemple, si la surface réelle est très grande, il y aura plus d'interactions par se-

conde et donc plus de probabilités de former des sites actifs, destructeurs d'hydrogène atomique. Nous remarquons que nous ne maîtrisons donc pas tous les processus présents. Notre analyse n'exclut donc pas la présence d'autres facteurs que nous n'avons pas mis en évidence dans nos analyses. Certains processus peuvent être ralentis ou accélérés par une bonne ou mauvaise structure de surface.

12.3.4 Facteur de qualité après remise à l'air

12.3.4.1 Introduction

Ci-dessous, nous reprendrons les différents cas de remise à l'air de revêtement : pour des revêtements de FEP ou de téflon AF, après une durée d'utilisation longue, de plusieurs années, ou courte, de quelques jours, dans le maser. Nous avons remarqué que, excepté dans le cas de revêtement en téflon amorphe (AF1600), le facteur de qualité du maser augmente après la remise à l'air du revêtement. Les valeurs après ouverture par rapport aux valeurs initiales dépendent du temps d'utilisation du ballon dans le maser.

Il est important de noter également que ces remises à l'air n'ont pas été faites pour améliorer le téflon ou pour mesurer cet effet sur le revêtement mais pour des raisons de maintenance du maser. On ouvre un maser, par exemple, lorsque il y a eu des problèmes avec la source ou autre chose. Il n'est donc pas souvent possible d'évaluer exactement l'amélioration due à la remise à l'air et donc de faire un facteur de qualité juste avant la remise à l'air.

Ce que nous appelons "remise à l'air" est en fait d'abord une remise sous azote puis ouverture à l'air libre.

12.3.4.2 Remise à l'air du FEP120

Avec le FEP, on remarque dans tous les cas une amélioration par rapport au facteur de qualité juste avant l'ouverture du maser. Il faudra cependant faire une distinction entre les différents revêtements qui ont fonctionné plus ou moins longtemps dans le maser avant la remise à l'air.

Sur la figure 12.26, nous pouvons constater qu'après ouverture d'un maser qui a fonctionné peu de temps, le facteur de qualité reprend une valeur semblable à celle de départ (voir pour EFOS-14 par exemple). Par contre, si l'on ouvre après un long temps de fonctionnement, le facteur de qualité ne revient plus à un niveau initial (comme dans le cas d'EFOS-9). On voit qu'il y a plusieurs phénomènes qui entrent en jeu.

12.3.4.2.1 Remise à l'air après une courte période d'utilisation

Sur la figure 12.26, nous avons le facteur de qualité extrapolé d'EFOS-14 en fonction du nombre de jours d'utilisation dans le maser. Le maser a été remis à l'air après 29 jours d'utilisation. Nous voyons qu'après ouverture, le facteur de qualité reprend presque la même valeur initiale qu'auparavant. Cependant, en comparant l'évolution exponentielle des 2 courbes, nous voyons qu'il suffit de quelques semaines pour que l'effet de la remise à l'air du ballon soit complètement éliminé.

Comme nous l'avons vu au chapitre 3 (voir point 3.4.8.3.2), EFOS-7 a un facteur de qualité excellent mais une puissance de seuil élevée. Après quelques jours, il a été ouvert pour remplacer le sélecteur d'état. On voit que, pour une même pression en hydrogène, le facteur de qualité opérationnel continue de diminuer alors que le facteur de qualité extrapolé a

augmenté, reprenant presque sa valeur initiale comme dans le cas précédent d'EFOS-14. Or, tout en restant à la même pression, nous avons une puissance plus élevée après changement du sélecteur d'état et un facteur de qualité plus faible (voir figure 12.27). Comme nous avons changé le sélecteur d'état, il se peut que, pour une même pression, la concentration d'atomes dans le ballon soit plus élevée. Il est alors normal que le facteur de qualité opérationnel soit plus faible que ce que l'on pourrait attendre. Cet exemple nous montre qu'il est important de considérer le facteur de qualité extrapolé dans la mesure du vieillissement du revêtement et non pas le facteur de qualité opérationnel qui dépend aussi d'autres facteurs indépendants du revêtement.

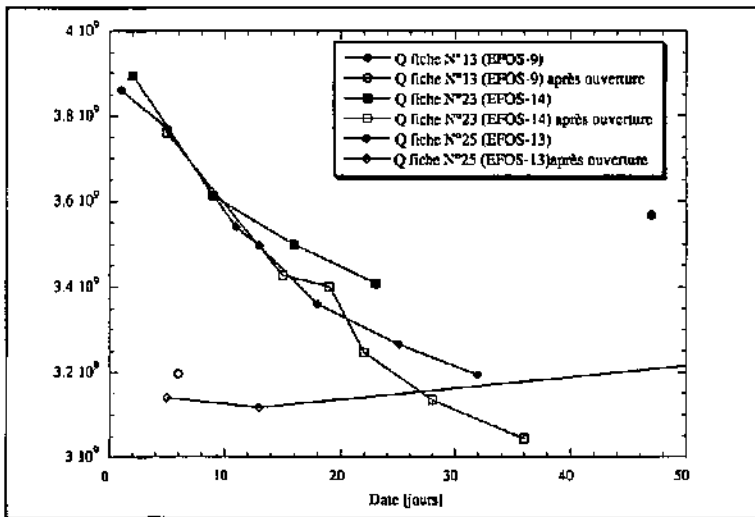


Figure 12.26 : Facteur de qualité extrapolé initial et après remise à l'air

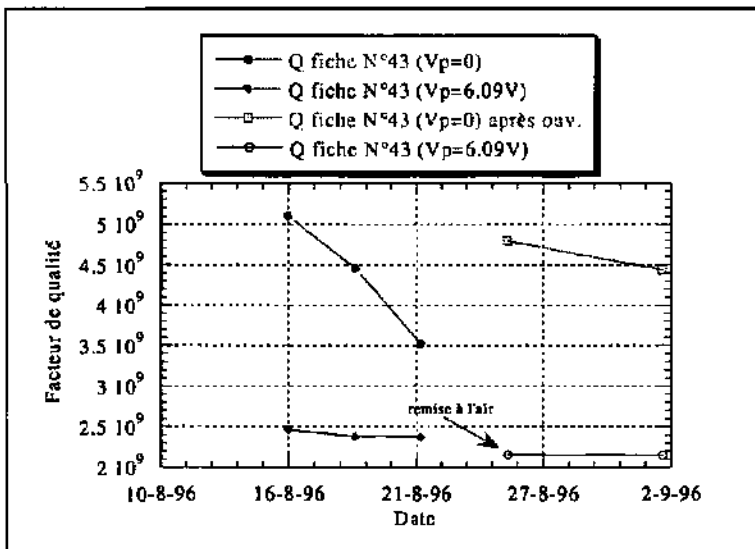


Figure 12.27 : Facteur de qualité d'EFOS-7 (août 1996)

La diminution exponentielle initiale du facteur de qualité est environ de même valeur absolue que l'amélioration lors de la remise à l'air. C'est pourquoi, le facteur de qualité après ouverture reprend sa valeur initiale

12.3.4.2 Remise à l'air après une longue période d'utilisation

Après un long temps d'utilisation du ballon dans le maser, le facteur de qualité après ouverture ne remonte plus à sa valeur initiale.

EFOS-9, par exemple, a fonctionné durant trois ans et quatre mois avant d'être ouvert. Le facteur de qualité est passé de 3.6 e9 à 3.2 e9 . C'est un très bon résultat après tant de temps. Pour connaître l'effet de la remise à l'air uniquement, il aurait fallu mesurer le facteur de qualité juste avant d'ouvrir le maser. Nous avons repris les données concernant EFOS-9 sur la figure 12.26.

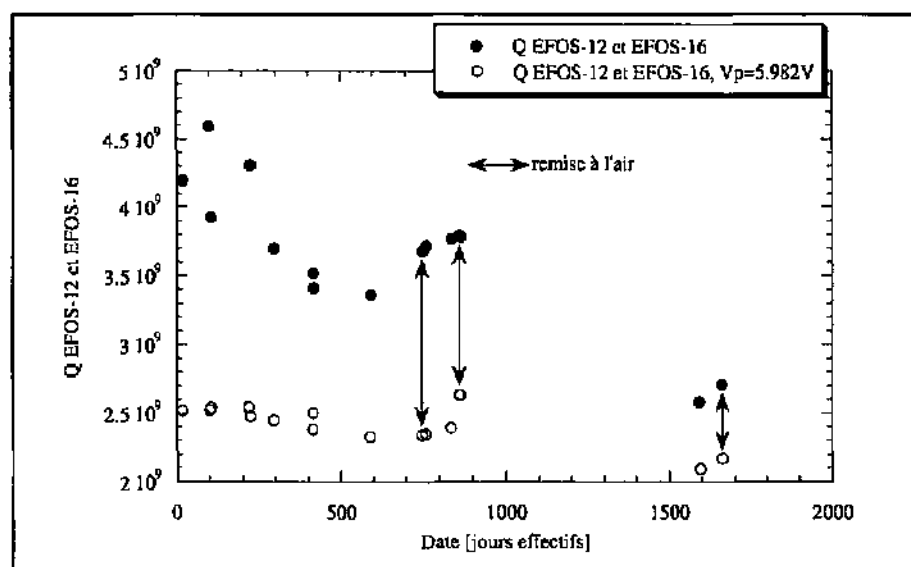


Figure 12.28 : Facteur de qualité du ballon d'EFOS-12 au cours du temps (trois remises à l'air)

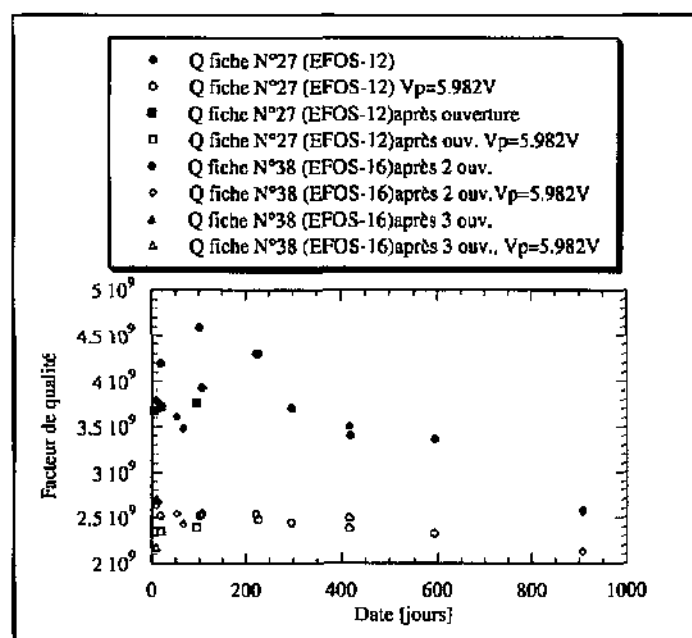


Figure 12.29 : Ballon d'EFOS-12 (remis plusieurs fois à l'air après des laps de temps allant jusqu'à 3 ans) : facteur de qualité en fonction du nombre de jours de fonctionnement de l'intégration en cours.

Dans le cas du ballon d'EFOS-12 (essai N°27), nous avons remis plusieurs fois ce ballon à l'air. Nous l'avons aussi mis dans un autre maser (EFOS-16). Sur la figure 12.29, la figure 12.30 et la figure 12.31, on remarque que si le facteur de qualité extrapolé est plus élevé après ouverture du maser, cette amélioration est beaucoup moins évidente pour le facteur de qualité à une certaine pression d'hydrogène. Cependant, il faut aussi tenir compte du fait que les mesures faites à une certaine pression dépendent aussi du sélecteur d'état et d'autres phénomènes annexes. Il y a probablement plus de risques d'erreurs que pour le facteur de qualité extrapolé.

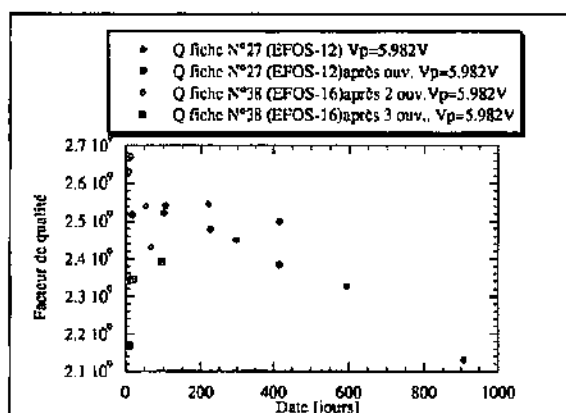


Figure 12.30 : Facteur de qualité d'EFOS-12 à $V_p=5.982V$

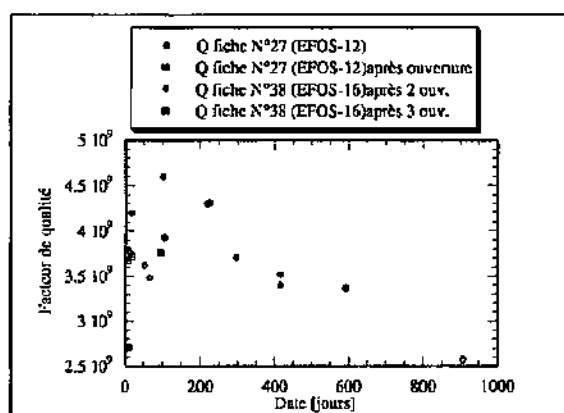


Figure 12.31 : Facteur de qualité extrapolé d'EFOS-12

En ce qui concerne EFOS-16 (mesures après la deuxième et la troisième remise à l'air), il s'agit d'un maser de même construction que le maser EFOS-12. Il se comporte de la même façon par rapport au téflon. Cela confirme donc le fait qu'en règle générale, la qualité mesurée des revêtements est indépendante du maser lui-même. Nous verrons au point 12.5 comme les paramètres du maser peuvent être faussés si on les compare pour deux structures du maser différentes.

En ce qui concerne EFOS-13, là aussi, nous avons des mesures avant et après ouverture du maser (voir figure 12.26). Comme le maser a fonctionné 137 jours avant d'être ouvert, son facteur de qualité ne remonte pas à la valeur initiale. Il est intéressant aussi de remarquer que, dans ce cas, le facteur de qualité ne descend pas brusquement durant les premiers jours d'utilisation. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène. Lorsqu'un ballon est remis à l'air après avoir fonctionné longtemps, son facteur de qualité ne reprend donc plus la valeur qu'il aurait eue s'il était mesuré pour la première fois. En effet, il faudra alors tenir compte du deuxième « phénomène de vieillissement » qui est lent mais continu et entraîne une diminution linéaire du facteur de qualité. Le ballon aura alors le facteur de qualité initial qu'il aurait normalement diminuée de la contribution correspondante au deuxième phénomène durant tout ce temps (voir point 12.3.4.2.3).

12.3.4.2.3 Résultats globaux

Nous avons comparé les résultats obtenus après ouverture du maser pour plusieurs revêtements différents. Sur le tableau 12.6, nous avons repris les données concernant les masers qui ont été ouverts durant les mesures.

Maser	Essai N°	durée 1er [jours]	$\Delta(\gamma_{2\text{exact}} - \gamma_{2\text{attendu}})$	$\Delta(\gamma_{2\text{exact}} - \gamma_{2\text{attendu}})$	$\Delta(\gamma_{2\text{exact}} - \gamma_{2\text{attendu}})$	$\Delta(\gamma_{1\text{final}} - \gamma_{2\text{exact}})$	$\Delta(\gamma_{1\text{final}} - \gamma_{2\text{exact}})$	$\Delta(\gamma_{1\text{final}} - \gamma_{2\text{exact}})$	$\Delta(\gamma_{1\text{final}} - \gamma_{1\text{début}})$
EPOS-1	40	9				-0.107	-0.087		0.153
EPOS-7(fin)	43	14	0.240	0.039		0.338	0.263		0.393
EPOS-9	13	1258							
EPOS-12/16	27/38	593	0.150	0.129	0.068	0.115	0.129	0.144	0.263
soirée	27/38	688	0.112	0.116	0.183	0.006	0.000	-0.099	0.119
EPOS-13	25	243	0.225	0.152	-0.198	0.056	0.047	0.188	0.322
EPOS-14	23	29	-0.003	0.026		0.122	0.008		0.161

Tableau 12.6 : Variation du facteur de qualité en fonction des différents phénomènes régissant le vieillissement du revêtement

$\Delta(\gamma_{1\text{final}} - \gamma_{1\text{début}})$ donne l'augmentation du taux de relaxation, correspondant à la somme des phénomènes 1 et 2 durant tout le temps de la première exposition à l'hydrogène atomique (entre la première et dernière mesure du facteur de qualité). Nous reparlerons des différents « phénomènes » au point 12.3.7.2.

$\gamma_{1\text{début}}$ = taux de relaxation, première mesure de l'intégration 1

$\gamma_{1\text{final}}$ = taux de relaxation, dernière mesure de l'intégration 1

$\Delta(\gamma_{2\text{exact}} - \gamma_{2\text{attendu}})$ est la différence entre le taux de relaxation à flux nul effectif et le taux de relaxation à flux nul qu'il y aurait eu si le maser fonctionnait pour la première fois avec ce revêtement, après ouverture du maser et autant de jours d'exposition à l'hydrogène atomique en continu. Si l'amélioration due à la remise à l'air est de même valeur absolue que le vieillissement dû au phénomène 1, cette différence correspond à la mesure du phénomène 2. Celui-ci augmente avec le temps d'exposition à l'hydrogène atomique.

$\Delta(\gamma_{1\text{final}} - \gamma_{2\text{exact}})$ est l'amélioration due à la remise à l'air, elle correspond à la mesure du phénomène 1. Cette mesure n'est pas toujours possible car nous n'avons pas souvent de mesure de facteur de qualité juste avant l'ouverture du maser.

Selon le maser, nous avons toujours repris deux ou trois mesures initiales, durant les premiers jours de fonctionnement du maser après ouverture. C'est pour cela que nous avons plusieurs courbes mesurant le même phénomène. Nous pourrions ainsi mesurer plutôt des tendances.

Tenant compte des différents phénomènes observés aux points 12.3.4.2.1 et 12.3.4.2.2, nous pourrions résumer certaines constantes qui se retrouvent dans nos essais (voir tableau 12.7). Nous en reparlerons au point 12.3.7.2.

	Intensité	Effet	Durée
1	élevée	diminution du facteur de qualité	courte, s'atténue rapidement au cours du temps
2	faible	diminution lente du facteur de qualité	longue et continue
Mise à l'air-1	élevée	augmentation brutale de l'amplitude du signal maser	très courte, impossible à mesurer par facteur de qualité
Mise à l'air-2	élevée	augmentation brutale du facteur de qualité	courte, dès la mise à l'air, puis disparaît en quelques semaines

Tableau 12.7 : Phénomènes physico-chimiques accompagnant le vieillissement et la remise à l'air du revêtement de téflon FEP120

Il reste encore un phénomène que nous n'avons pas pu mesurer mais qui avait été observé par le passé lorsqu'on remettait les masers en fonctionnement après ouverture : on voyait toujours une augmentation d'amplitude initiale qui baissait tout de suite jusqu'à reprendre la valeur précédente après quelques heures. Nous n'avons pas pu observer ce phénomène car on ne met pas le maser en marche directement après l'avoir refermé. Il est toujours d'abord pompé durant plusieurs jours.

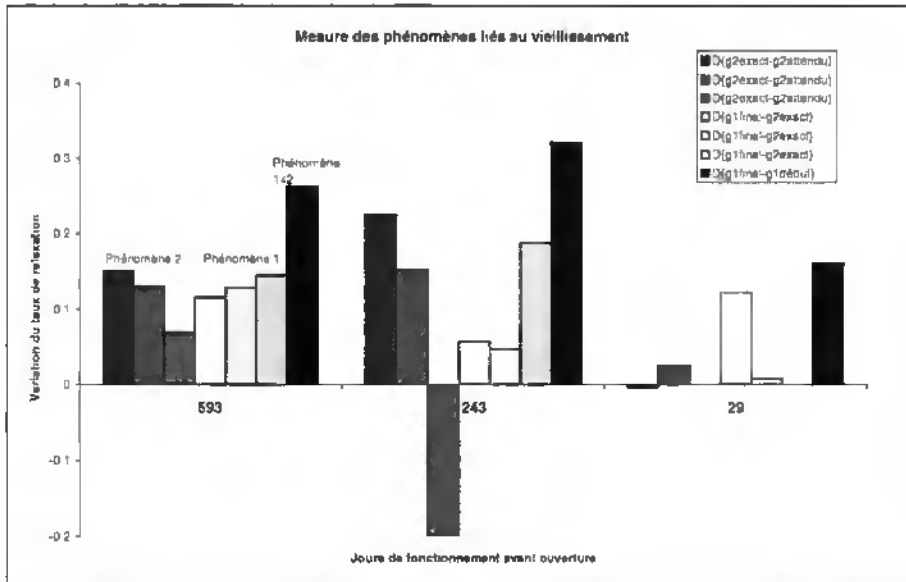


Figure 12.32 : Phénomènes de vieillissement du téflon en fonction du nombre de jours de fonctionnement du maser

Nous avons repris sur la figure 12.32 les données des masers EFOS-12, EFOS-13 et EFOS-14 en mesurant la contribution du maser à chaque phénomène. Nous n'avons pas repris les données concernant les autres masers qui avaient été remis à l'air durant leur fonctionnement car ces données sont incomplètes (EFOS-9) ou les mesures étaient trop imprécises pour voir une évolution au cours du temps (essais N°40 et 43). Si nous avions pu avoir plus de mesures au cours du temps, avant et après ouverture des masers, il aurait été intéressant de faire une étude plus approfondie et comparative des résultats. On peut cependant déjà tirer différentes conclusions concernant le vieillissement du revêtement et son amélioration lors de la remise à l'air.

- La diminution du taux de relaxation grâce à la remise à l'air est de l'ordre de 0.12 s^{-1} . Elle est de même grandeur pour tous les revêtements, elle ne dépend donc pas de sa qualité.
- L'augmentation du taux de relaxation qui n'est pas compensé par l'amélioration due à la remise à l'air est négligeable dans le cas d'un revêtement soumis 30 jours à l'hydrogène atomique. Pour nos essais, elle vaut environ 0.15 s^{-1} après 243 jours ou après 593 jours de fonctionnement du maser. Notons qu'il faudra aussi tenir compte du fait que cette contribution dépend de la qualité du téflon. Il faudrait comparer entre eux les mêmes revêtements pour pouvoir faire une vraie comparaison. Ici, on peut en déduire que l'essai N°27 a donné un revêtement qui est aussi stable sur 600 jours que l'essai N°25 sur 250 jours.

- Enfin, la valeur totale des deux phénomènes 1 et 2 augmente globalement au cours du temps. Là aussi, il est difficile de comparer les essais entre eux vu que la qualité du téflon varie. En regardant les résultats, nous pouvons dire que le téflon de l'essai N°27 vieillit moins vite que celui de l'essai N°25.

12.3.4.2.4 Conclusions

Dans ce point 12.3.3.3, nous avons mis en évidence plusieurs phénomènes liés à l'évolution du facteur de qualité dans le maser. Certains dépendent du vieillissement du téflon au contact de l'hydrogène atomique, d'autres de l'amélioration du revêtement lors de la remise à l'air. Nous avons remarqué que la diminution exponentielle initiale du facteur de qualité (voir point 12.3.3.2.3) est compensée par l'amélioration due à la remise à l'air. C'est pour cela que le facteur de qualité reprend sa valeur initiale après une courte période de fonctionnement dans le maser. Pour un temps de fonctionnement plus important, le facteur de qualité augmente d'autant mais est plus faible que le facteur de qualité initial.

Nous avons trop peu de données pour pouvoir déterminer si l'amélioration due à la remise à l'air est un phénomène constant, indépendant de la qualité du revêtement ou pas. Il est de ce fait également impossible de faire une distinction entre les phénomènes 1 et 2. Ce serait intéressant d'avoir plus de données pour mesurer quantitativement les différents phénomènes et imaginer un processus de dégradation du revêtement.

On peut penser que les différents phénomènes ont lieu en même temps mais peuvent en cacher d'autres. Par exemple, la forte diminution initiale cache une dégradation lente et continue qui correspond à la pente linéaire et qui pourrait être due par exemple à la migration d'impuretés dans le film de téflon vers sa surface au cours du temps. Il s'agit d'un phénomène qui peut prendre plusieurs années.

12.3.4.3 Remise à l'air du téflon AF1600

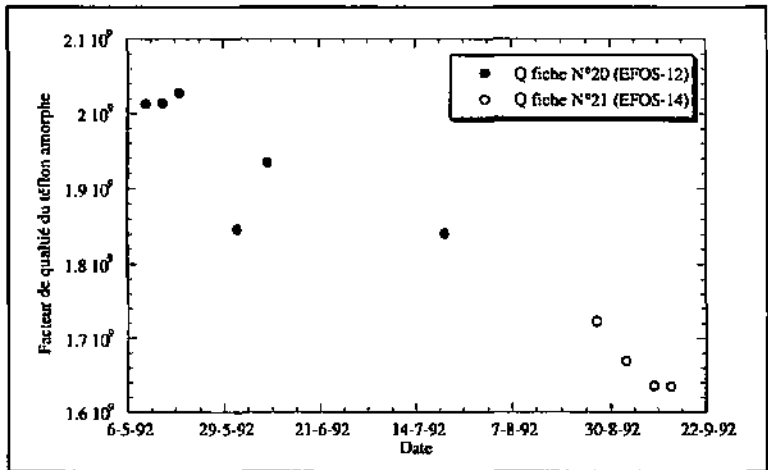


Figure 12.33 : Facteur de qualité du téflon amorphe avant et après ouverture du maser

Nous avons fait des essais avec le téflon amorphe dans le maser EFOS-12 (essai N°20). Par la suite, nous avons essayé ce téflon dans le maser EFOS-14. Le téflon a donc été remis à l'air entre les deux mesures. Nous avons repris les résultats sur la figure 12.33. Il s'agit de l'unique revêtement pour lequel nous n'avons pas vu d'amélioration du facteur de qualité

après remise à l'air. On voit même plutôt une diminution du facteur de qualité après remise dans le maser, comme s'il avait vieilli à cause de cette remise à l'air.

On peut penser que les phénomènes physico-chimiques liés à la remise à l'air et qui ont lieu dans le cas de revêtement de FEP ne se répètent pas dans le cas de téflon amorphe. La diminution du facteur de qualité pourrait être due à un autre type d'atmosphère présente dans le ballon : présence de Fluorinert plutôt que d'azote ou d'oxygène, ou bien à une adsorption différente des molécules d'azote ou d'oxygène de l'air en surface.

12.3.4.4 Phénomènes liés à la remise à l'air et explication chimique

12.3.4.4.1 Introduction et situation du phénomène

La remise à l'air du maser se fait toujours en deux étapes: remise à la pression atmosphérique avec de l'azote sec et puis remise à l'air proprement dite. Les molécules d'azote se fixent ainsi sur les parois du système et empêchent l'eau de s'y adsorber. Il est alors plus aisé de refaire le vide rapidement dans le système.

Dans le cas du FEP120, il y a manifestement une amélioration du revêtement après remise à l'air. Nous ne savons pas si sa valeur est indépendante du ballon, si elle dépend du revêtement ou si elle dépend du temps d'exposition du téflon à l'hydrogène atomique. L'amélioration due à la remise à l'air diminue en quelques semaines et le facteur de qualité reprend la valeur qu'il aurait eue après le même nombre total de jours d'exposition à l'hydrogène atomique mais sans remise à l'air.

Dans le cas du téflon AF, par contre, nous ne voyons pas d'amélioration lors de la remise à l'air mais bien plutôt un vieillissement de la surface.

12.3.4.4.2 Recherche bibliographique : effet de l'eau sur une surface

On peut penser que, dans un premier temps, le phénomène dominant est l'adsorption de molécules sur la surface. Dans la littérature, nous voyons que l'eau absorbée sur une surface empêche la recombinaison catalytique en surface des atomes d'hydrogène [JMT73]. Dans le cas d'un plasma d'hydrogène, il y a augmentation de la concentration d'atomes en présence de vapeur d'eau. L'eau sur une surface est comme un poison qui empêche la recombinaison de l'hydrogène atomique. D'autres auteurs ont aussi utilisé du téflon comme poison ou du PCTFE. Il s'agit là d'une application assez différente de la nôtre vu que nous avons des concentrations en hydrogène atomique et en vapeur d'eau beaucoup plus faibles.

Les sites d'adsorption de l'atome d'hydrogène sur une surface sont en fait des atomes déficitaires en électrons sur cette surface [JMT73]. Le « poison » qui empêche la recombinaison de l'hydrogène, doit en fait « neutraliser » ces sites. Ces « poisons » sont des bases de Lewis, capables de s'adsorber fortement sur les sites déficitaires en électrons. Les revêtements de polymères tels que le téflon isolent les atomes d'hydrogène des sites de la surface de verre. Le poison peut être aussi par exemple du H_3PO_4 , du Na_3PO_4 ou du HF .

Si on considère, d'autre part, la recombinaison de l'hydrogène en phase homogène, gazeuse, l'atome d'hydrogène peut rencontrer un autre atome d'hydrogène et un troisième atome d'une autre espèce peut aussi jouer un rôle dans la cinétique. Il s'agit d'une recombinaison qui met en jeu trois molécules. Dans ce cas, l'eau est un bon catalyseur de la réaction et peut jouer le rôle de ce troisième [JMT73]. Dans le cas où nous aurions des molécules d'eau dans le ballon, celles-ci auraient donc un effet négatif sur le facteur de qualité et

se manifesteraient comme une dégradation du ballon. Cependant, vu la pression très faible dans le ballon entraînant un écoulement moléculaire, il semble improbable que les atomes d'hydrogène puissent se recombinaient en présence d'une molécule d'eau.

Dans un autre article[BES+96], après que le PTFE soit soumis à un plasma d'hydrogène, il y a formation d'oxydes lors de la remise à l'air. Dans notre cas, nous pourrions avoir formation de liaisons chimiques avec les molécules d'air, liens qui pourraient cependant se casser par la suite vu le caractère réversible de ce phénomène.

12.3.4.4.3 Interprétation des résultats

Nous sommes devant un phénomène assez complexe :

- une amélioration de la qualité du revêtement de FEP après contact avec de l'azote ou de l'air. Cette amélioration s'estompe rapidement et devient insignifiante après quelques semaines.
- Une autre amélioration de l'amplitude du signal qui s'estompe sur quelques heures.
- Une détérioration du revêtement de téflon AF au contact de l'azote ou de l'air.
- Nous ne savons pas si c'est l'azote, l'oxygène ou l'eau qui a un effet favorable sur la surface.

Nous pouvons donc dire que, d'une part, l'hydrogène atomique dégrade la surface de téflon. Cette dégradation n'est pas réversible. D'autre part, l'azote, l'oxygène ou l'humidité de l'air améliore temporairement le téflon par adsorption. Cette adsorption n'est pas définitive. Il y a probablement deux processus de désorption, l'un rapide (sur quelques heures dans le maser) et l'autre de plusieurs semaines correspondant chacun à l'adsorption de différents types de molécules. Selon la littérature, l'humidité de l'air pourrait se fixer sur les sites déficitaires en électrons.

Ces sites peuvent déjà exister lors de la fabrication du réflon. Cela voudrait dire que les molécules gazeuses se fixent sur les sites avant la première expérience dans le maser et, de la même manière, après ouverture. L'augmentation du facteur de qualité lors de la mise à l'air correspondrait alors à la baisse du facteur de qualité nommée « phénomène 1 ». Le phénomène 1, diminution exponentielle du facteur de qualité correspondrait alors à la désorption de molécules gazeuses. Les molécules gazeuses peuvent se fixer sur les groupes terminaux réactionnels présents en surface ou sur les impuretés.

D'autre part, on peut imaginer que les molécules gazeuses se fixent sur des sites formés par l'hydrogène atomique. Il faudrait alors que l'augmentation du facteur de qualité soit proportionnel au temps de fonctionnement du maser. Or, ce n'est pas ce que nous avons constaté. Nous retiendrons donc la première hypothèse.

Cette hypothèse d'amélioration du revêtement par adsorption de molécules gazeuses n'est cependant pas applicable aux revêtements en téflon AF1600. Nous n'avons pas étudié le vieillissement de ces revêtements car nous avons fait trop peu d'expériences avec ce matériau.

12.3.4.4.4 Conclusion

En conclusion, la remise à l'air des masers nous a permis de mettre en évidence le fait que le phénomène 1 de vieillissement du revêtement du ballon de stockage (diminution exponentielle) est lié à l'adsorption de molécules gazeuses sur la surface de téflon.

Le phénomène 2 sera plutôt lié au téflon lui-même, à une dégradation continue qui dépend de la qualité du téflon en soi. Dans le cas de mauvais revêtements, on ne voit que la dégradation linéaire. On peut penser que la dégradation du téflon par lui-même est plus importante que le phénomène de désorption des molécules gazeuses.

12.3.5 Vieillessement et concentration en hydrogène atomique

12.3.5.1 Introduction

Nous avons comparé le vieillissement de deux revêtements en maintenant la pression en hydrogène constante entre les mesures (voir figure 12.34). Nous avons pu remarquer que le vieillissement est plus prononcé lorsque la pression en hydrogène est plus élevée. Suite à ce que nous avons remarqué au point 12.3.3.3, nous pourrions alors penser que la désorption est facilitée par la présence d'hydrogène dans le ballon.

12.3.5.2 Description de l'expérience

On peut connaître la pression en hydrogène dans le maser et on peut supposer que la pression en hydrogène atomique dans le ballon sera proportionnelle à la pression d'hydrogène moléculaire si on a les mêmes dimensions de ballon et de collimateur. Nous avons fait des essais comparatifs pour EFOS-13 et EFOS-14 ainsi que pour EFOS-10.

12.3.5.2.1 Essais comparatifs d'EFOS-13 et EFOS-14

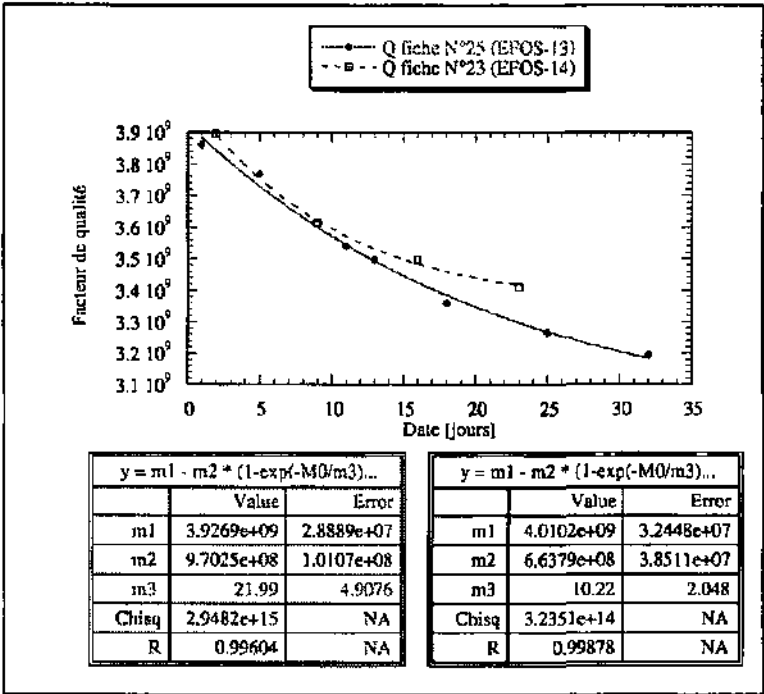


Figure 12.34 : Evolution du facteur de qualité pour EFOS-13 et EFOS-14

Lors de l'étude de l'évolution du facteur de qualité d'EFOS-13 et EFOS-14, on constate les résultats repris dans la figure 12.34. On peut déterminer un vieillissement pour EFOS-13 et EFOS-14 qui correspond à une équation exponentielle. Sur la figure, M0 correspond aux données de l'axe des X, m1, m2 et m3 sont des constantes :

m1 : Q initial au jour 0

m2 : diminution totale du facteur de qualité

m3 : constante de temps de l'exponentielle

EFOS-13 et EFOS-14 ont été téflonisés avec du FEP120, deux couches cuites sous oxygène suivi d'une cuisson sous vide. Contrairement à EFOS-14, EFOS-13 a été traité au fluor.

La pression en hydrogène entre les mesures pour les deux masers vaut :

- EFOS-13: $V_p = 6.493V$, ce qui correspond à une pression de 0.071041mBar.
- EFOS-14: $V_p = 6.009V$, ce qui correspond à une pression de 0.081454mBar.

Dans le maser EFOS-14, il y a une pression plus élevée en hydrogène moléculaire. On constate que la constante de temps de l'exponentielle correspondant au premier vieillissement du téflon est deux fois plus petite que la constante de temps pour le maser EFOS-13. Le maser s'équilibre donc deux fois plus rapidement.

12.3.5.2.2 Etude du vieillissement à plusieurs pressions

Comme le maser EFOS-10 (essai n°16) a d'abord eu une pression de fonctionnement de 5.8V durant les 25 premiers jours puis la pression a été modifiée à 6.7V. Nous avons donc pu comparer l'évolution du facteur de qualité à différentes pressions. Nous avons repris les résultats globaux sur la figure 12.35. Sur la figure 12.36 et la figure 12.37, nous avons repris les résultats obtenus et l'exponentielle correspondant au vieillissement lorsque le maser est maintenu à une pression d'hydrogène de 0.064mBar ($V_p=5.8V$) et de 0.0941mBar ($V_p=6.7V$). Nous voyons que la constante de temps, pour le facteur de qualité opérationnel, est plus faible lorsque la pression est plus élevée. Le maser arrive plus vite à l'équilibre. C'est la même constatation que pour les masers EFOS-13 et EFOS-14.

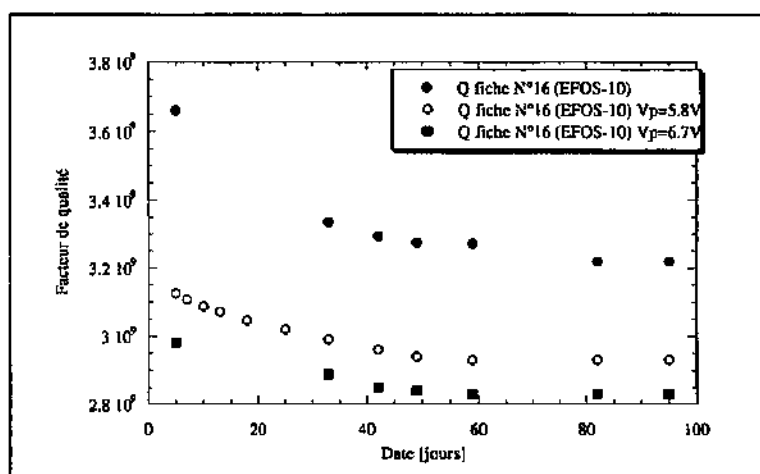


Figure 12.35 : Facteur de qualité d'EFOS-10 mesuré à différentes pressions

Nous avons donc comparé les constantes de temps pour un facteur de qualité opérationnel à même pression, vu que nous n'avions pas assez de mesures de facteur de qualité extrapolé. Cependant, il faut aussi tenir compte du fait que l'incertitude sur la mesure de la constante de temps est très grande dans le cas de l'exponentielle du facteur de qualité, de l'ordre de 50%. Nous ne pouvons tenir compte de ce résultat.

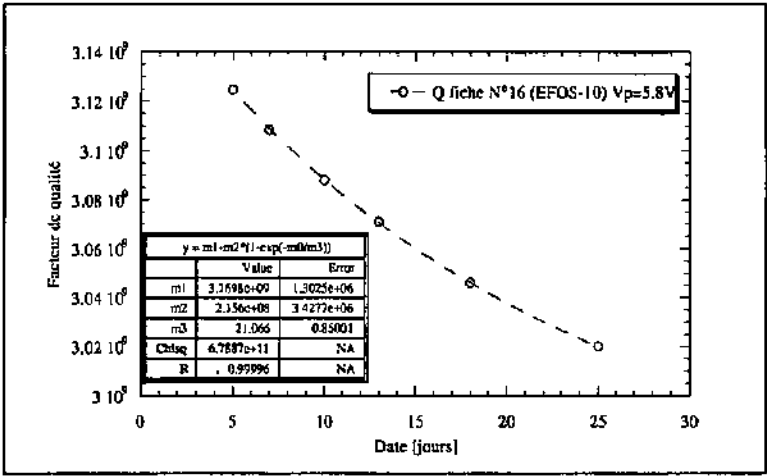


Figure 12.36 : Facteur de qualité d'EFOS-10 pour une pression intermédiaire de 0.064 mBar (de 0 à 25 jours de fonctionnement). La constante de temps de vieillissement vaut 21 jours pour le facteur de qualité opérationnel.

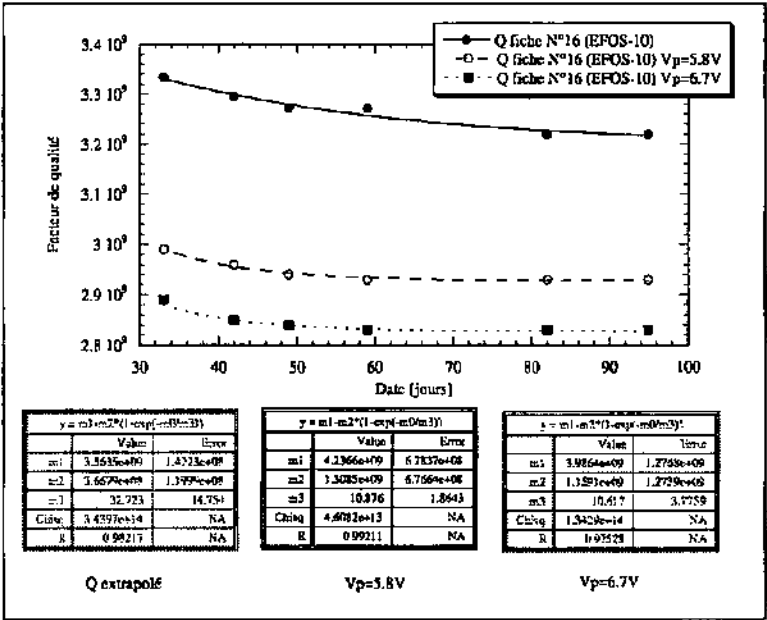


Figure 12.37 : Facteur de qualité d'EFOS-10 lorsque la pression est maintenue à 0.0941 mBar (de 25 à 100 jours de fonctionnement). La constante de temps de vieillissement est de 33 jours pour le facteur de qualité extrapolé mais seulement de 11 jours pour le facteur de qualité opérationnel.

Nous pouvons remarquer également que la constante de temps est plus faible dans le cas du facteur de qualité opérationnel que dans le cas du facteur de qualité extrapolé. En fait, le facteur de qualité opérationnel dépend aussi d'autres paramètres liés au spin exchange et qui varient au cours du temps. D'autre part, au cours du temps, les propriétés du revêtement du ballon de stockage changent. Il est donc difficile de comparer les mesures effectuées sur les 25 premiers jours de celles sur les jours suivants. Pour être certain du résultat, il faudrait vérifier que la constante de temps n'est pas automatiquement plus faible lorsqu'on ne prend que la queue de l'exponentielle. C'est du moins le cas pour les mesures du maser EFOS-13 (voir figure 12.34). La constante de temps est de 22 jours en comptant tous les points mais diminue si on prend seulement les points des derniers jours. Elle aug-

mente si on considère uniquement les premiers points. Il sera donc difficile de déduire quelque chose de cette mesure.

12.3.5.3 Interprétation des résultats

De ces deux expériences, nous déduisons que la vitesse de vieillissement du revêtement du ballon de stockage change avec la pression d'hydrogène. Plus la concentration en atomes d'hydrogène est élevée, plus le facteur de qualité baisse rapidement.

La concentration en hydrogène peut avoir une influence sur la constante de temps de l'équation régissant le vieillissement du revêtement (voir l'équation sur la figure 12.34, figure 12.36 et figure 12.37).

Il est cependant difficile d'énoncer des généralités à partir de nos expériences. Il aurait fallu faire beaucoup plus d'essais dans différents masers. Nous ne savons pas si la différence de constante de temps de vieillissement des téflons des deux masers EFOS-13 et 14 est due à la différence de qualité du film de téflon ou bien à l'effet de la concentration en hydrogène atomique. D'autre part, en ce qui concerne EFOS-10, nous avons observé que la constante de temps de l'équation exponentielle régissant le vieillissement diminue si on diminue la concentration en hydrogène atomique. Cependant, nous avons vu aussi que si nous comparons les premiers et les derniers points d'une courbe exponentielle telle que celle caractérisant le vieillissement initial d'EFOS-13, la courbe formée avec les premiers points a une constante de temps plus élevée que si on calcule l'équation à partir des derniers points. Les résultats obtenus avec le maser EFOS-10 ne sont donc pas très significatifs.

Cependant, si nos expériences mettent bien en évidence une diminution de la constante de temps de vieillissement initial du revêtement, nous pouvons dire que, dans l'hypothèse où le phénomène 1 serait lié à la désorption de molécules d'air de la surface, l'hydrogène atomique favoriserait alors la désorption des molécules d'air adsorbées sur le revêtement.

On peut aussi supposer que le phénomène 1 est lié à la formation de radicaux sur la surface. Ces radicaux se formeraient lentement et proviendraient de collisions de l'hydrogène avec la paroi. La vitesse de formation des radicaux sur la paroi dépendrait directement du flux d'hydrogène. Plus le flux d'hydrogène est élevé, plus vite on arrive à l'état d'équilibre et plus la constante de temps de l'exponentielle est faible.

Nous ne pourrions considérer ici l'évolution du phénomène 2 selon la concentration en hydrogène car les mesures ont été faites sur des temps trop courts. La valeur finale du facteur de qualité dépend certainement de la qualité du revêtement de téflon mais pourrait aussi être liée au flux d'hydrogène dans le ballon (comme l'a constaté Mattison[MVB+87]). Cependant, c'est le contraire qui est constaté pour EFOS-14 : la valeur finale de son facteur de qualité est plus élevée que celui d'EFOS-13. Nous devons cependant tenir compte de la différence physico-chimique intrinsèque aux revêtements.

12.3.5.4 Effet d'une concentration nulle d'hydrogène sur le vieillissement

Nous avons vu une amélioration du facteur de qualité lorsqu'un maser est arrêté durant un long laps de temps tout en restant sous vide. Par exemple, le maser EFOS-11 utilisé en Antarctique est arrêté tous les 6 mois pendant l'hiver. Après cet arrêt, on remarque une hausse d'amplitude temporaire. Mattison et Vessot [MVB+87] ont remarqué eux aussi une amélioration du facteur de qualité après arrêt temporaire du flux d'hydrogène dans un maser.

Quel est le mécanisme qui régit cette hausse du facteur de qualité ? Si nous considérons que le phénomène 2 est lié à un vieillissement du revêtement causé par la migration d'impuretés de l'intérieur du film vers la surface, on pourrait penser qu'il y a un effet d'attraction entre ces impuretés et l'hydrogène atomique, effet qui ne se produit plus en absence d'hydrogène. Les impuretés migrent alors de façon aléatoire dans le film et leur concentration en surface diminue. Cela se traduit par une hausse du facteur de qualité.

D'autre part, si on considère qu'il y a formation de radicaux en surface sous l'action de l'hydrogène atomique, on peut penser que les radicaux formés se recombinent peu à peu l'un avec l'autre. Le facteur de qualité dépend de la concentration de radicaux en surface. Plus cette concentration est faible, plus le facteur de qualité est élevé. Dans le cas de l'amélioration du facteur de qualité par arrêt du maser, il nous semble que la deuxième hypothèse soit plus plausible.

Avec cette observation d'une augmentation du facteur de qualité par arrêt du maser, nous formons l'hypothèse que les différents phénomènes caractérisant le vieillissement du revêtement ne seraient pas liés chacun seulement à un type de phénomène physico-chimique, mais à plusieurs.

12.3.6 Transformation chimique de la surface sous l'effet du flux d'hydrogène

Dans le cas du ballon d'EFOS-12 (essai n° 46), le revêtement a été traité aux radiations au préalable. Après avoir été utilisé dans le maser, il est traité au fluor. On constate que l'endroit où l'hydrogène frappe la paroi (en haut du ballon) est abîmé après la fluoration. A part ce cas, nous n'avons vu aucune transformation physico-chimique de la surface sous l'effet du flux d'hydrogène. Même après plusieurs années d'utilisation, le revêtement du ballon de stockage reste inchangé au point de vue macroscopique : pas de changement d'aspect, ni de couleur. Si le film était brun initialement, il le reste et s'il était incolore, il ne se colore pas. Nous n'avons cependant pas analysé ce revêtement après utilisation. D'autre part, comme le film devrait obligatoirement être remis à l'air avant analyse, il serait difficile de déduire la composition exacte du film après exposition au flux d'hydrogène vu l'effet important de l'air sur le revêtement (voir point 12.3.3.3).

Mattison quant à lui a remarqué que ses films de téflon sont bruns après utilisation [MVB+87] au niveau du premier impact de l'hydrogène sur la paroi du ballon. Il y a formation d'un « spot » brun. La composition en surface de ce spot est différente de celle du téflon. Les atomes de fluor sont remplacés par des atomes d'hydrogène, transformant le téflon en hydrocarbure. Il a analysé ce revêtement par analyse ESCA. Ce spot n'est cependant pas lié forcément à un mauvais facteur de qualité du ballon. Les films de Turner [Tur78] changent eux aussi de couleur sous l'effet de l'hydrogène atomique.

Nous avons trouvé d'autres articles concernant l'effet du plasma d'hydrogène sur le téflon, même si celui-ci n'est pas en contact direct [BUJ+94, BES+96] : l'hydrogène conduit à une défluoruration et création de groupes C-C et C-H. Dans ce cas, il y a cependant une concentration beaucoup plus élevée d'hydrogène. Lors de la remise à l'air, il y a formation de groupes oxygénés.

De toutes ces constatations, nous pouvons donc supposer qu'il y a une transformation chimique surtout au niveau de l'impact de l'hydrogène atomique sur le téflon.

12.3.7 Interprétation des données et établissement d'un modèle

12.3.7.1 Introduction

Parmi les différents phénomènes influençant l'évolution du facteur de qualité au cours du temps, nous devons considérer, d'une part, ceux liés à la fabrication du revêtement, tels que techniques de recuit, fluoration, traitement aux radiations, etc. qui se produisent avant de mettre le ballon dans le maser et, d'autre part, les phénomènes liés aux traitements ultérieurs du ballon de stockage, tels que la concentration en hydrogène atomique dans le ballon ou la remise à l'air.

Si ces premiers phénomènes peuvent avoir une influence sur le facteur de qualité initial ainsi que sur son évolution au cours du temps, les suivants sont liés uniquement au vieillissement du revêtement du ballon.

Dans un premier temps, nous avons observé le vieillissement du revêtement du ballon de stockage au cours du temps et nous avons essayé de faire ressortir les phénomènes qui se répètent d'un revêtement à l'autre. Nous avons analysé les données observées au point 12.3.7.2.

Au point 12.3.3, nous avons repris brièvement les différents phénomènes liés à la fabrication du téflon. Ils ont déjà été abordés plus en détail aux chapitres 6, 7, 8, 9 et 10.

Nous tenterons maintenant d'élaborer une hypothèse concernant l'interaction téflon /hydrogène et le vieillissement du revêtement dans le ballon de stockage. Nous n'avons cependant pas voulu élaborer un modèle théorique quantitatif, notre but étant plutôt de déterminer qualitativement quelles sont les causes de l'obtention d'un bon ou d'un mauvais revêtement.

12.3.7.1.1 Pourquoi un modèle ?

Le vieillissement est un paramètre critique du maser à hydrogène. Dans le cas du maser spatial en particulier, il faut pouvoir garantir que le revêtement ne vieillisse pas.

Grâce à ce modèle, on pourra expliquer les résultats et les prévoir.

12.3.7.1.2 Difficultés rencontrées pour l'établissement du modèle

Il nous a été très ardu d'élaborer un modèle en particulier parce que notre matériau de départ est très mal défini. En effet, si nous ne pouvons pas savoir ce que nous avons au départ, il est d'autant plus difficile d'évaluer comment le matériau évoluera au cours du temps. Nous sommes donc tout à fait conscients de la difficulté intrinsèque de ce travail. Cependant, il n'était pas motivé tout d'abord par le désir de faire une recherche fondamentale et bien délimitée, mais par l'application directe et importante qu'il pouvait avoir pour le développement des masers.

12.3.7.2 Les différents phénomènes observés

12.3.7.2.1 Introduction

A partir des résultats obtenus sur les différents ballons au cours du temps, nous pouvons déterminer quels sont les phénomènes successifs qui déterminent le vieillissement du revêtement de téflon. Nous avons distingué quatre étapes dans le vieillissement du ballon. Ces

quatre étapes se répètent mais peuvent être plus ou moins importantes selon la qualité du revêtement.

12.3.7.2.2 Phénomène zéro

Le premier phénomène dure seulement quelques heures. Il ne peut être mis en évidence par le facteur de qualité mais bien par l'amplitude du signal qui est très élevée et qui descend rapidement. Nous n'avons pas pu le constater nous-mêmes car nous mettons en marche le dissociateur seulement après quelques jours de mise sous vide du maser. Ce phénomène (nommé phénomène 0) est directement lié à la présence de molécules d'air adsorbées sur la surface.

12.3.7.2.3 Phénomène un

Le deuxième phénomène (phénomène 1) a été mis en évidence dans beaucoup de nos masers. En particulier, chaque fois qu'un maser est remis à l'air, son facteur de qualité augmente (voir point 12.3.4.2). Les mesures initiales du facteur de qualité (durant le premier mois dans le cas où nous avons un bon ballon et les premiers jours si nous avons un mauvais ballon) montrent une décroissance exponentielle rapide. La constante de temps de cette exponentielle dépend de la qualité du téflon mais aussi de la densité d'hydrogène dans le ballon. Ce phénomène est réversible. Lors de l'ouverture du ballon, il est complètement effacé.

Comme il s'agit d'un phénomène réversible, on peut penser qu'il peut être lié à la désorption de molécules de l'air de la surface de téflon : chaque fois que le téflon est remis à l'air, le facteur de qualité augmente, puis il diminue d'autant et revient à la valeur qu'il aurait si le maser n'avait pas été ouvert. Si on augmente la concentration en hydrogène, cette adsorption se fait plus rapidement et la constante de temps de l'exponentielle correspondant au vieillissement est plus faible.

D'autre part, nous ne pouvons exclure qu'il y ait des phénomènes réversibles liés à la concentration en hydrogène. Il se pourrait que l'hydrogène forme des radicaux sur des sites particuliers de la paroi, les rendant ainsi « actifs ». Lors de la remise à l'air, ces sites actifs sont cachés par des molécules. Ces molécules, adsorbées de façon particulièrement forte, pourraient se désorber lentement par la suite et montrer à nouveau les « sites actifs » que l'hydrogène avait formés. Il se peut que le facteur de qualité à l'équilibre, à la fin du phénomène 1, dépende en partie de la concentration en hydrogène. Cela ne correspond pas à l'hypothèse selon laquelle le nombre de sites en surface dépend uniquement de la désorption de molécules d'air. Plusieurs causes sont certainement mêlées pour ce phénomène.

12.3.7.2.4 Phénomène deux

Le troisième phénomène se poursuit pendant des années. C'est la diminution linéaire du facteur de qualité au cours du temps. Il commence dès le début du fonctionnement du maser, lors de la mise en marche du dissociateur. Ce phénomène pourrait lui aussi être provoqué par la migration d'impuretés dans le revêtement. Nous en reparlerons plus en détail au chapitre 13. Dans le cas où le revêtement est traité aux radiations, nous avons en effet vu que ce phénomène est éliminé. Le téflon ne se dégrade pas au cours du temps car le polymère forme un réseau qui limite fortement le mouvement des molécules piégées à l'intérieur.

Si on arrête ou si on diminue la concentration en hydrogène, on constate une amélioration du facteur de qualité. On peut supposer que les impuretés retournent dans la masse de téflon, fuyant la surface quand il n'y a plus d'hydrogène ou que les radicaux de la surface peuvent se recombinaison entre eux. Cette recombinaison est visible si on arrête le flux d'hydrogène car elle n'est plus compensée à ce moment-là par la formation de radicaux.

On voit que si la migration d'impuretés est éliminée, le facteur de qualité augmente aussi. La recombinaison de radicaux en surface était également cachée par la migration d'impuretés.

12.3.7.2.5 Phénomène trois

A un certain moment, le facteur de qualité du revêtement ne change plus au cours du temps. D'année en année le revêtement de téflon ne bouge plus. C'est ce que nous constatons actuellement avec les masers EFOS-4 (essai N°2) et EFOS-5 (essai N°7). Cela correspond à un nouvel équilibre qui s'est établi. On peut penser que la proportion de radicaux formés est alors égale à la quantité de radicaux qui se recombinaison. Si on augmentait la concentration en hydrogène, cette concentration de radicaux en surface pourrait augmenter et le facteur de qualité final à l'équilibre être plus bas.

Si on considère la migration d'impuretés depuis la masse de téflon, le phénomène 2 pourrait être dû à une migration vers la surface à cause d'attractions polaires, attractions entre les impuretés et l'hydrogène. Après un certain temps, on arriverait à l'équilibre, quand la migration serait terminée. Le téflon ne bougerait plus.

12.3.7.2.6 Conclusion

Voilà comment nous pouvons nous imaginer les interactions entre la surface et l'hydrogène atomique au cours du temps ainsi que l'évolution de cette surface.

12.3.7.3 Recombinaison et vieillissement du revêtement

Nous avons remarqué (voir point 12.2) que la proportion du taux de recombinaison augmente au cours du temps alors que le facteur de qualité diminue selon le phénomène 1. Nous pouvons donc dire que la désorption de molécules de la surface laisse des sites actifs sur lesquels l'hydrogène s'adsorbe très facilement et formera de la recombinaison.

Nous n'avons pas fait de mesures concernant l'évolution du taux de recombinaison en lien avec les autres phénomènes de vieillissement. Il aurait fallu pour cela reprendre toutes les données de tous les masers étudiés. L'évolution est aussi probablement trop faible pour que l'on puisse en tirer des résultats corrects, sans que l'erreur ne soit pas plus importante que l'évolution de la mesure.

12.3.7.4 Les différents phénomènes au cours du temps

12.3.7.4.1 Introduction

Nous reprendrons ici une synthèse de tous les processus intervenant dans le facteur de qualité et sa dégradation au cours du temps. On peut dire tout d'abord que certains processus ont lieu de manière continue tandis que d'autres s'atténuent au cours du temps. D'autre part, certains ont une valeur bénéfique sur le facteur de qualité et d'autres pas. Nous reprendrons ci-dessous tous les éléments en présence.

12.3.7.4.2 Structure de la paroi

La paroi est caractérisée d'une part par sa surface effective et son taux cristallin. D'autre part, sa composition chimique en surface est mal définie et peut varier au cours du temps sous l'effet de l'hydrogène atomique mais aussi à cause de la migration d'impuretés depuis l'intérieur du film de téflon. En surface, outre le téflon composé de groupes $-CF_2-$ ou $-CF_3$, on retrouve d'autres groupes terminaux tels que les hydrures : $-CF_2H$ ou des groupes vinyliques : $-CF=CF_2$. D'autre part, des agents mouillants mal brûlés peuvent aussi être présents ou remonter à la surface avec le temps. Ils ont une structure chimique mal définie. Après chaque mise à l'air, de plus, des molécules s'adsorbent sur la surface. Elles améliorent momentanément le revêtement.

12.3.7.4.3 Le bombardement de l'hydrogène atomique

Le ballon de stockage est soumis au bombardement de l'hydrogène atomique. Pour simplifier, nous pouvons dire que l'atome d'hydrogène peut interagir de deux manières sur la paroi : en faisant une collision élastique ou inélastique. Lorsqu'il fait une collision élastique, il ne change pas d'état d'énergie. Il rebondit simplement sur la surface. Il peut cependant être déphasé à chaque collision sur la surface en étant adsorbé durant un temps plus ou moins long. Plus son temps d'adsorption est long, plus il sortira déphasé et plus la dispersion de phase entre les atomes sera grande. En fait, ce déphasage dépend surtout de l'état de surface du revêtement [MVB+87]. Plus le revêtement a une énergie d'adsorption élevée, plus les atomes seront déphasés et plus le facteur de qualité sera bas.

L'atome peut aussi faire des collisions inélastiques sur la surface. Il peut réagir avec la surface pour former des radicaux ou se recombiner avec un autre atome d'hydrogène se trouvant déjà sur la paroi (voir point 12.2.3). En effet, son énergie est assez grande même pour casser une liaison C-F. Il est alors perdu pour la mesure. De plus, cette réaction avec la surface peut soit entraîner la formation de « sites actifs » qui auront comme effet d'augmenter la relaxation des autres atomes d'hydrogène frappant la paroi ou, au contraire, éliminer un site actif par recombinaison.

12.3.7.4.4 En quoi consiste le vieillissement ?

Le vieillissement est lié à la structure physico-chimique de l'entière du revêtement. Parler de vieillissement du revêtement revient à parler d'énergie de surface élevée ou de lieux où cette énergie de surface est élevée. Nous avons parlé ci-dessus de « sites actifs ». Pour qu'il y ait formation de sites actifs, il faut tout d'abord des fonctions chimiques en surface qui favorisent de tels sites (telles que fonctions acides, insaturées, etc.). D'autre part, il faut que l'hydrogène ait réagi sur ces sites. C'est la concentration en sites actifs sur la surface qui déterminera le facteur de qualité du revêtement. Si la concentration en sites actifs augmente, le facteur de qualité diminue et vice versa.

En plus de la vitesse des différentes réactions, plusieurs phénomènes interviennent dans l'évolution de la qualité du revêtement : la concentration en hydrogène et la présence de sites en surface.

12.3.7.4.5 Processus qui interviennent tout au long de l'utilisation du ballon

Formation de sites actifs : l'hydrogène atomique peut réagir avec la surface du revêtement et former des radicaux en surface. Ces radicaux feront relaxer les autres atomes

d'hydrogène frappant la surface à leur proximité. On dira que les « sites » deviennent des « sites actifs ».

Recombinaison des sites actifs : nous avons toujours remarqué que le facteur de qualité augmente ou reste stable si on baisse ou on arrête le flux d'hydrogène. On suppose alors qu'en plus de la formation de sites actifs sous l'action de l'hydrogène atomique, il y a en même temps une recombinaison des radicaux entre eux. Cela est confirmé par nos observations concernant le mécanisme de recombinaison sur la surface (voir point 12.2). Ces radicaux peuvent migrer le long des chaînes de polymère et se retrouver proches d'autres radicaux et réagir pour former une nouvelle molécule qui fait moins relaxer l'hydrogène atomique. Ils peuvent aussi réagir avec un atome d'hydrogène. Si cette recombinaison a lieu en absence d'hydrogène atomique, l'effet global que l'on verra sera une amélioration du facteur de qualité. Si, par contre, on applique un flux d'hydrogène atomique, la formation de radicaux sera en général plus importante que la recombinaison des sites.

La cinétique de recombinaison des radicaux variera selon la concentration de sites actifs présents en surface. Plus cette concentration sera élevée, plus le taux de recombinaison sera aussi élevé.

12.3.7.4.6 Processus qui interviennent durant un temps limité

Contact avec l'air ambiant : adsorption et désorption de molécules de l'air sur les sites ou sur les sites actifs. Ce sont deux processus qui durent, l'un quelques heures et l'autre quelques semaines. Ces processus sont réversibles. Ils apportent une amélioration temporaire au revêtement, amélioration qui disparaît complètement par la suite. La diminution du facteur de qualité liée à ce phénomène est exponentielle. L'adsorption de molécules sur des sites (fonctions chimiques à haute énergie de surface) ou des sites actifs (sites rendus radicalaires par réaction avec l'hydrogène atomique) améliore nettement le facteur de qualité qui diminuera ensuite d'autant plus rapidement que la concentration en hydrogène est élevée. L'adsorption peut se faire plus ou moins fortement, ce qui entraîne une désorption plus ou moins longue.

Accélération du processus de désorption des molécules adsorbées : l'hydrogène peut accélérer le processus de désorption des molécules de l'air en surface du revêtement après remise à l'air. Plus la concentration en hydrogène sera élevée, plus la constante de temps pour arriver à l'équilibre sera haute.

Migration d'impuretés : la migration d'impuretés est un phénomène qui fait baisser le facteur de qualité. Les impuretés migrent le long des chaînes de polymère ou d'une chaîne à l'autre et se retrouvent en surface. Cette migration a pour but de diminuer l'enthalpie du système. La migration commence dès la mise sous hydrogène du revêtement. Elle entraîne une diminution linéaire du facteur de qualité. Elle est ralentie ou s'arrête dans le cas où le polymère est figé par formation d'un réseau comme c'est le cas pour le téflon traité aux radiations.

12.3.7.4.7 Etat d'équilibre

Après plusieurs années en général, on arrive à un état d'équilibre où le nombre total de sites actifs, la distribution de l'énergie de surface ne changent plus. Il y a autant d'atomes d'hydrogène qui réagissent sur la surface pour former des sites actifs que de radicaux qui se

recombinent. Il n'y a plus de désorption de molécules en surface ni de migration depuis le cœur du revêtement visibles.

12.3.7.4.8 Augmentation ou diminution du facteur de qualité

Durant tout le vieillissement du revêtement, nous avons à faire avec des processus favorisant ou défavorisant une diminution du facteur de qualité. Sous certaines conditions, nous pourrions alors voir le facteur de qualité augmenter au cours du temps au lieu de diminuer. C'est le cas par exemple de l'augmentation du facteur de qualité constatée suite au traitement aux radiations du maser EFOS-15. Nous avons en fait une diminution globale des phénomènes amenant une diminution du facteur de qualité (migration des impuretés et formation de sites actifs). Même si la concentration en hydrogène dans le ballon n'a pas changé, le facteur de qualité augmente (recombinaison des radicaux). Il faut additionner tous les phénomènes. On voit alors qu'il y a une inversion de tendance suite à la diminution de migration d'impuretés.

Si on considère, d'une part, la migration des impuretés et la formation de sites actifs et, d'autre part, la recombinaison des radicaux sur la paroi, la vitesse du premier processus est plus élevée que celle du deuxième. Cependant, si on fige les molécules du polymère par la formation d'un réseau, c'est l'inverse qui se produit.

Il faudra donc toujours tenir compte d'une part de la vitesse des différents phénomènes mais aussi de la concentration des différentes espèces en présence. Certains processus réactionnels font intervenir la concentration en hydrogène, d'autres pas.

12.3.8 Conclusion

Grâce à ces mécanismes, nous pouvons mieux comprendre ce qui se passe dans le maser. Selon la concentration en hydrogène, ce sera l'un ou l'autre des mécanismes qui dominera : si on arrête le flux d'hydrogène, les sites actifs peuvent se recombinaisonner et s'éliminer. En présence d'hydrogène, il y a en même temps recombinaison et formation de radicaux. La recombinaison a été étudiée au point 12.2.

Ce modèle permet d'expliquer les résultats que nous avons obtenus. C'est une base de recherche pour obtenir dans l'avenir un meilleur revêtement. En effet, les masers étant destinés de plus en plus à être embarqués sur des satellites, il devient de plus en plus important de pouvoir assurer la durée de vie du revêtement. Si l'on peut montrer qu'un revêtement s'améliore au cours du temps, c'est une preuve qu'il ne se détériorera pas.

En ce qui concerne le vieillissement du téflon et la remise à l'air, nous pouvons déjà dire que nous avons plusieurs phénomènes en parallèle, plus ou moins importants et qui ont lieu à différents moments du vieillissement, ou plutôt, qui ont lieu dès le début du vieillissement mais qui peuvent s'atténuer avec le temps.

Pour prévoir l'évolution d'un revêtement, il faut tenir compte de plusieurs aspects :

- présence de molécules adsorbées sur le revêtement (lors de la remise à l'air)
- Migration des impuretés vers la surface
- Effet de l'hydrogène : formation de sites actifs et recombinaison des radicaux : effet positif et négatif en même temps.

Il y aura plusieurs phénomènes simultanés avec des vitesses différentes. C'est donc finalement un problème de cinétique, où le phénomène le plus rapide domine. La concentration

des différentes espèces telles que hydrogène atomique, sites actifs, impuretés diverses est aussi importante car elle intervient dans l'équation cinétique des différentes réactions influençant le facteur de qualité (voir point 12.2.3).

Tout au long du vieillissement du revêtement, c'est donc le processus qui domine qui dicte la cinétique de dégradation. Par exemple, durant les premières semaines, la désorption des molécules est le phénomène dominant, puis, quand cette désorption est terminée, c'est la migration des impuretés. On ne voit pas les autres phénomènes moins importants tels que la recombinaison de radicaux sauf si on stoppe cette migration par pontage du polymère par exemple.

Il peut exister d'autres processus que nous n'aurions pas remarqué à travers nos mesures du facteur de qualité. Notre liste n'est pas exhaustive. Nous n'avons pas établi de modèle quantitatif car nous étions devant un problème trop complexe faisant intervenir un trop grand nombre de paramètres. Nous nous sommes donc limités à proposer un modèle qualitatif sur la base de nos mesures dans les masers à hydrogène et de la bibliographie.

Il est aussi très intéressant de remarquer que nous avons mis en évidence une évolution semblable entre le facteur de qualité, lié à la dispersion de la phase des atomes et, d'autre part, le déplacement de fréquence qui est une mesure du déplacement moyen de fréquence par collision. On voit une variation linéaire entre ces deux mesures dans le cas du vieillissement initial du revêtement durant les premières semaines de mesures du maser.

12.4 Facteur de qualité et déplacement de fréquence au cours du temps

12.4.1 Introduction

Le facteur de qualité et le déplacement de fréquence varient avec la même constante de temps. C'est ce que nous décrirons ci-dessous. Cette constatation a aussi été faite par Mattison[MVB+87]. Cela voudrait dire que la formation de sites a à la fois un effet sur le facteur de qualité et sur le déplacement de fréquence.

12.4.2 Données expérimentales

12.4.2.1 Introduction

Peu de mesures ont été effectuées pour le déplacement de fréquence des masers à hydrogène à l'Observatoire. Nous avons cependant quelques données concernant le déplacement de fréquence durant les premières semaines de dégradation pour les revêtements des masers EFOS-7 et EFOS-10, correspondant aux essais N°10 et 16. Ces mesures ont été faites en 1989 et 1991. Ce déplacement de fréquence est mesuré par rapport à un autre maser à hydrogène plus stable. Il n'est donc pas absolu ni mesuré contre un étalon de fréquence absolu tel que l'horloge au césium.

L'essai N°10 n'a pas donné de bons résultats. Le facteur de qualité se dégrade de façon linéaire, déjà après 5 jours de flux d'hydrogène. L'essai N°16, par contre, a donné des résultats satisfaisants.

12.4.2.2 Mesure du déplacement de fréquence et de Q pour un bon téflon

Nous avons repris le facteur de qualité d'EFOS-10 (essai n°16) sur la figure 12.36. Nous avons comparé les données concernant le facteur de qualité du revêtement du ballon d'EFOS-10 (essai N°16) avec le déplacement de fréquence lié à la relaxation des atomes

dans le ballon (voir figure 12.38). Durant les 25 premiers jours d'utilisation de ce maser, la pression d'hydrogène est maintenue constante à 0.064mBar. Nous avons comparé les constantes de temps des deux phénomènes durant cette période pour éviter de faire intervenir d'autres paramètres comme la concentration en hydrogène atomique dans le ballon. L'évolution du facteur de qualité est considérée à cette pression de 0.064mBar. On remarque alors que le facteur de qualité et le déplacement de fréquence ont à peu près la même constante de temps : 21 jours pour le facteur de qualité et 18.5 jours pour le déplacement de fréquence.

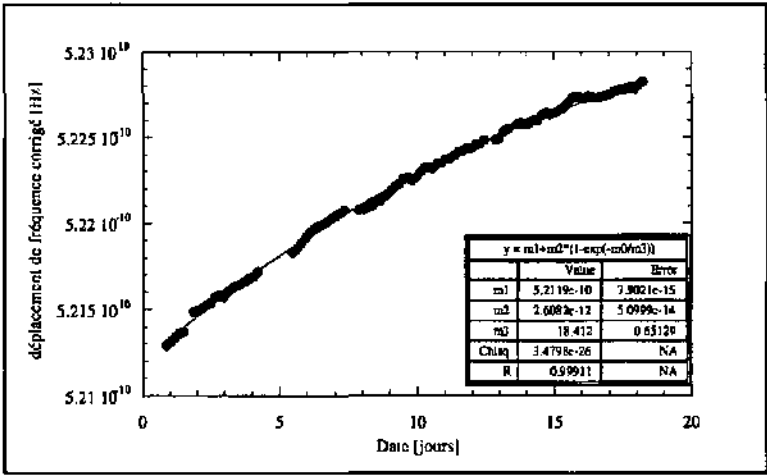


Figure 12.38 : Evolution du déplacement de fréquence d'EFOS-10 en fonction du temps, sur 20 jours

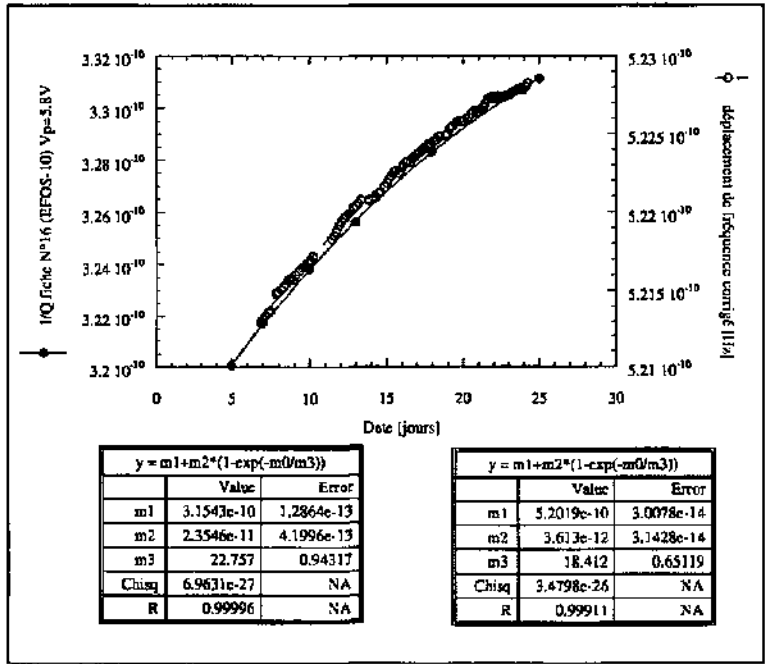


Figure 12.39 : Graphique reprenant l'inverse du facteur de qualité et le déplacement de fréquence pour EFOS-10 (essai N°16), durant les 20 premiers jours de mesures

Sur la figure 12.39, nous avons repris l'inverse du facteur de qualité et le déplacement de fréquence. On voit que les deux courbes se superposent presque, cela montre qu'elles ont

la même constante de temps, les mêmes phénomènes régissent le facteur de qualité et le déplacement de fréquence.

Sur la figure 12.40, nous avons pris, par contre, le déplacement de fréquence en fonction de $\gamma_{\text{téflon}}$. On voit que le rapport entre les deux courbes est linéaire. Cela montre bien qu'elles ont la même constante de temps. $\gamma_{\text{téflon}}$ est le taux de relaxation dû aux collisions sur le revêtement. Il correspond à $\gamma_{\text{w apparent}}$.

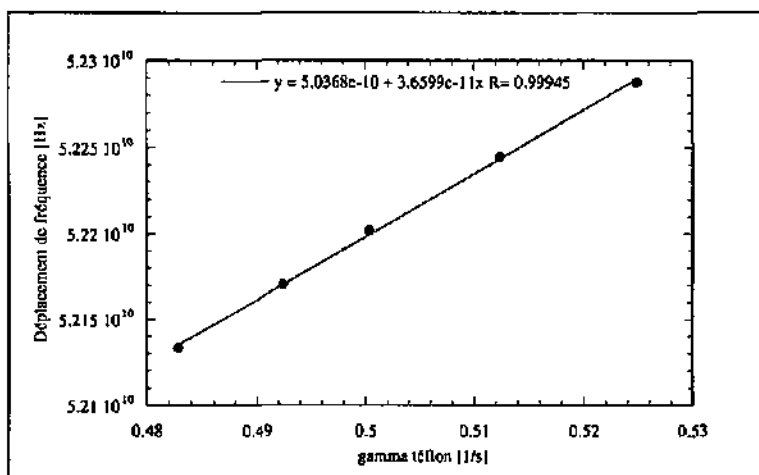


Figure 12.40 : Mesures sur EFOS-10 (essai N°16), pour $V_p=5.8V$

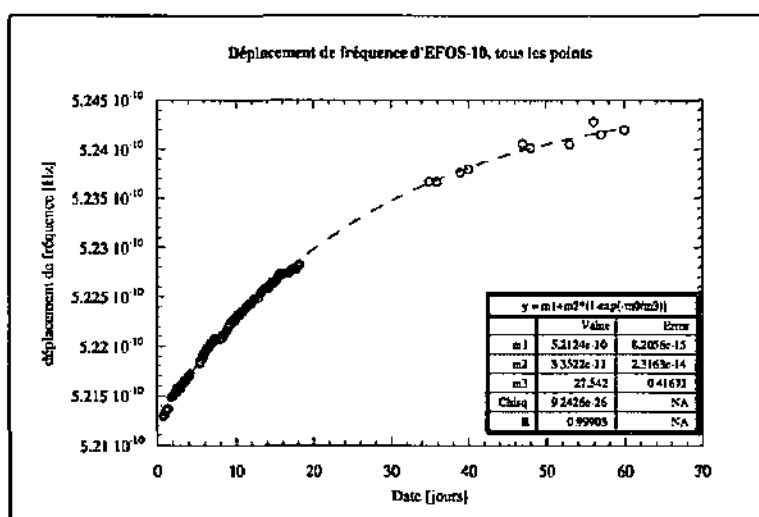


Figure 12.41 : Evolution du déplacement de fréquence en fonction du temps, sur 60 jours (du 25 avril au 24 juin 1991).

Si on change la pression en hydrogène, l'évolution du facteur de qualité correspondra à une autre exponentielle comme nous l'avons dit au point 12.3.5. Nous avons repris, sur la figure 12.41 et la figure 12.42, le facteur de qualité ainsi que le déplacement de fréquence durant les 60 premiers jours d'utilisation du maser. Il est intéressant de constater que le déplacement de fréquence continue à suivre à peu près la même exponentielle que le facteur de qualité : 27.5 jours pour le déplacement de fréquence et 37 jours pour le facteur de qualité.

Ici aussi, nous avons repris dans un même graphique l'inverse du facteur de qualité et le déplacement de fréquence (voir figure 12.43). Nous voyons que le déplacement de fréquence arrive plus vite à l'équilibre que le facteur de qualité.

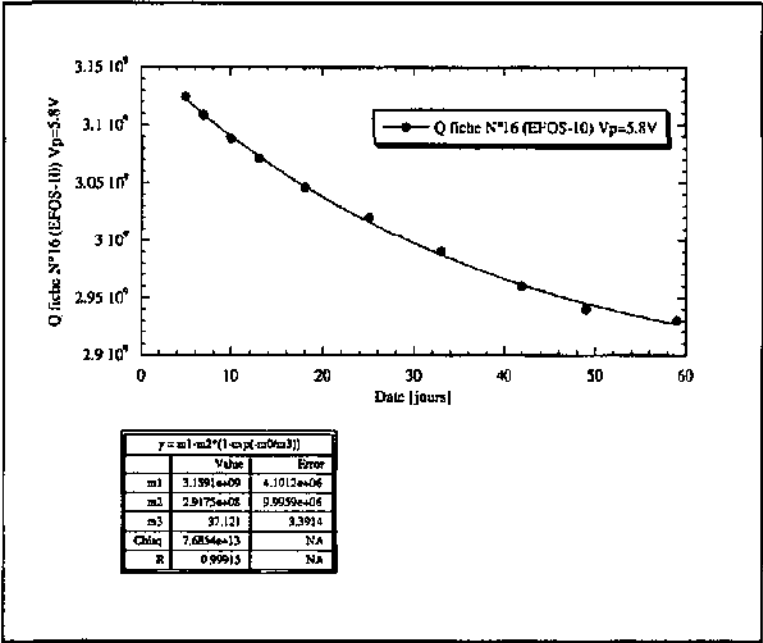


Figure 12.42 : Evolution du facteur de qualité d'EFOS-10 (sur les 60 premiers jours d'utilisation)

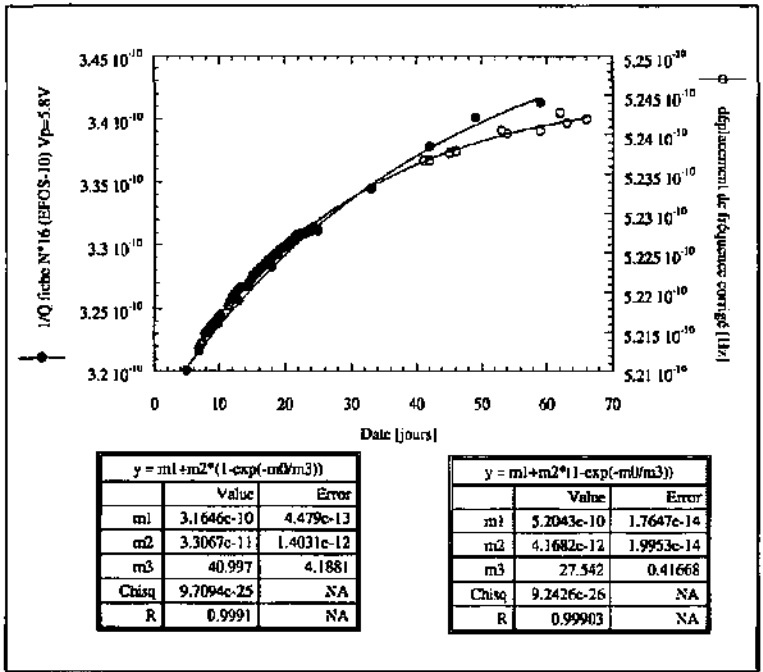


Figure 12.43 : Graphique comparatif du facteur de qualité et du déplacement de fréquence pour EFOS-10 sur une période de 60 jours

Nous avons repris le graphique comparant directement le déplacement de fréquence et le $\gamma_{\text{téflon}}$ sur toute la mesure (voir figure 12.44). Comme la pression varie au cours du temps, le déplacement de fréquence ne sera plus directement proportionnel à $\gamma_{\text{téflon}}$. Après les 25 jours d'utilisation, des étalonnages et différentes manipulations ont été faits sur le maser. L'amplitude a bougé peut-être à cause d'une magnétisation. Nous ne pouvons comparer les résultats avant et après car la pression a été augmentée et varie entre 6.5V et 7V. Cela ex-

plique le brusque changement mesuré pour $\gamma_{\text{téflon}}$. On voit cependant que le déplacement de fréquence extrapolé à $\gamma_{\text{téflon}}$ nul augmente.

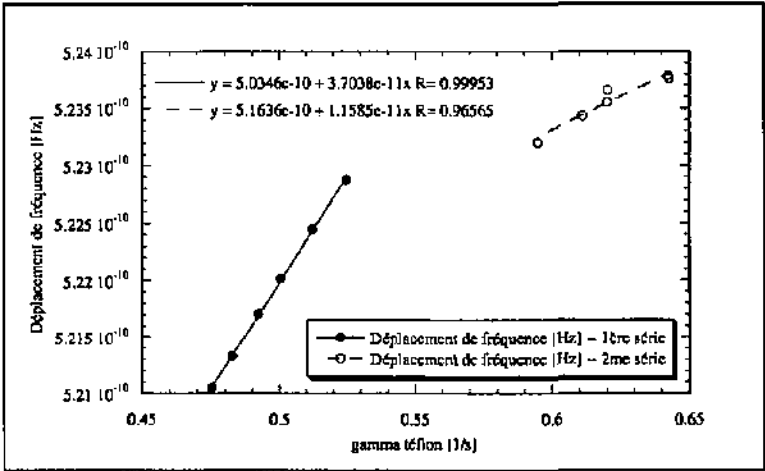


Figure 12.44 : Essai N°16 sur le maser EFOS-10, déplacement de fréquence en fonction de $\gamma_{\text{téflon}}$

12.4.2.3 Mesure du déplacement de fréquence et de Q pour un mauvais téflon

Le déplacement de fréquence a également été mesuré pour un maser qui avait un mauvais revêtement (EFOS-7 - essai N°10). Laurent-Guy Bernier [BBS90] avait déjà analysé ces mesures précédemment et montré un changement logarithmique du déplacement de fréquence alors que le facteur de qualité variait de façon linéaire (voir figure 12.45).

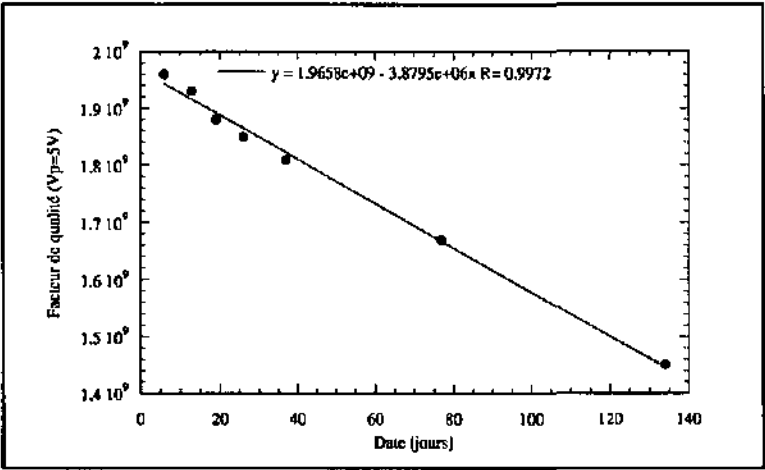


Figure 12.45 : Facteur de qualité du maser EFOS-7, partie linéaire

Il est cependant préférable de considérer le déplacement de fréquence et le facteur de qualité avec la même constante de temps, sur la même période. C'est pourquoi nous avons préféré prendre moins de mesures mais sur les mêmes périodes d'intégration. On pourrait imaginer en effet, si nous avions plus de données, que le déplacement de fréquence évolue de façon linéaire comme le facteur de qualité.

Nous avons repris le facteur de qualité et le déplacement de fréquence pour les mêmes périodes, durant les 30 premiers jours d'utilisation du maser, étant donné que nous n'avons pas de données concernant le déplacement de fréquence par la suite.

Nous remarquons que la constante de temps de la dégradation exponentielle du déplacement de fréquence vaut environ 10 jours sur une période de 20 jours, du 30 mai au 19 juin 1989 (voir figure 12.46). La constante de temps du facteur de qualité vaut également 10 jours sur une période de temps d'utilisation initiale de 20 jours (voir figure 12.47). Cependant, comme l'erreur sur cette mesure est de 70%, nous ne pouvons pas trop en tenir compte.

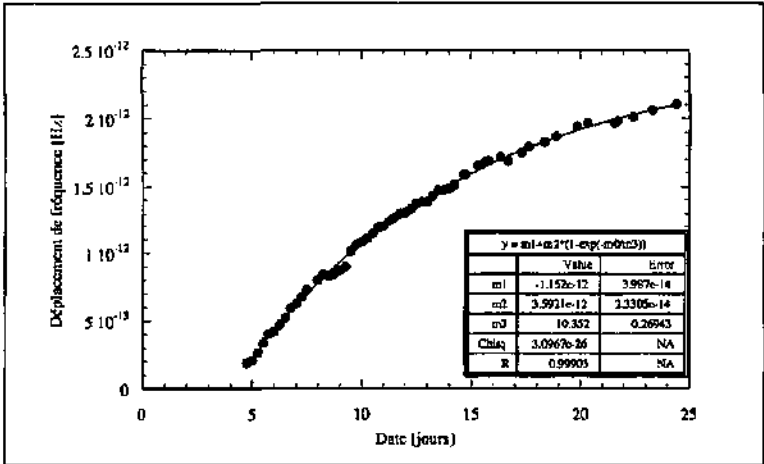


Figure 12.46 . Déplacement de fréquence du maser EFOS-7 en fonction du temps

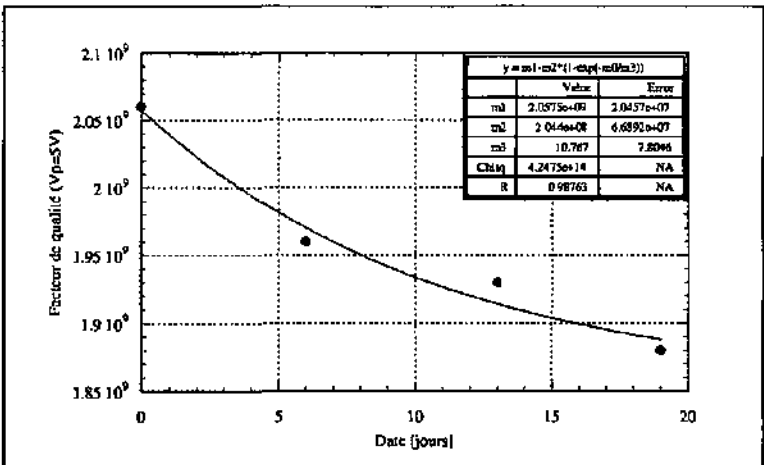


Figure 12.47 : Facteur de qualité du maser EFOS-7, sur 20 jours

Nous voyons donc qu'il est difficile de déterminer le lien entre la constante de temps du facteur de qualité et du déplacement de fréquence parce que nous avons très peu de mesures du facteur de qualité. Sur la figure 12.48, nous avons repris quelle serait la pente suivie par l'inverse du facteur de qualité si la constante de temps était de 10 jours.

Nous avons repris le déplacement de fréquence en fonction de $\gamma_{(\text{téflon}+\text{S.E.})}$ car nous n'avions pas de mesure du facteur de qualité extrapolé. Ici aussi, le rapport entre les deux est linéaire (voir figure 12.49). Il est de même grandeur que pour EFOS-10.

Sur 40 jours, la constante de temps augmente à 20 jours. En effet, c'est normal étant donné que la diminution devient linéaire (voir figure 12.50).

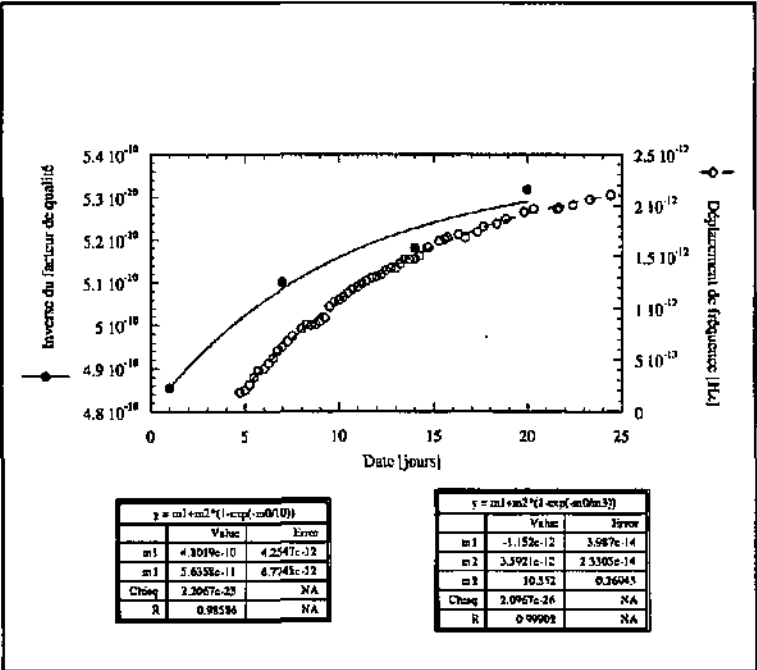


Figure 12.48 : Déplacement de fréquence et inverse du facteur de qualité pour le maser EFOS-7

En conclusion, nous voyons que, mesurés selon les mêmes périodes de temps, le déplacement de fréquence et le facteur de qualité suivent des courbes de vieillissement qui ont les mêmes constantes de temps. Il est difficile de comparer vraiment les résultats car nous n'avons pas beaucoup de mesures du facteur de qualité au cours du temps.

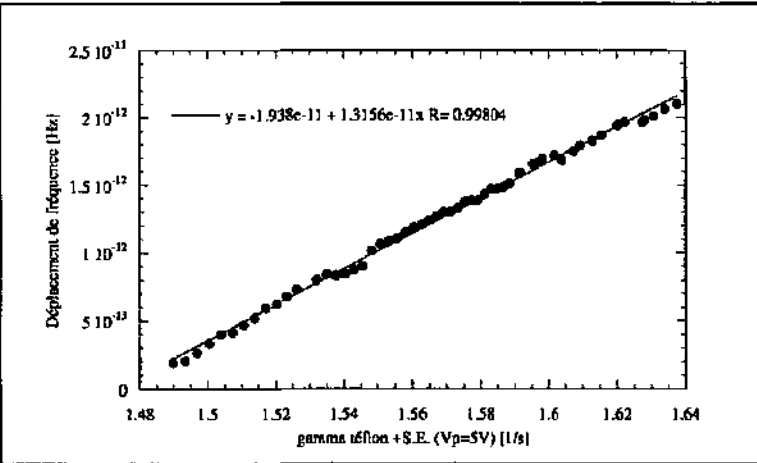


Figure 12.49 : Mesures sur EFOS-7 (essai N°10), déplacement de fréquence en fonction de la relaxation due au téflon et au spin exchange

12.4.3 Relaxation et déplacement de fréquence

En conclusion, nous pouvons dire que le déplacement de fréquence et la relaxation (calculée par le facteur de qualité) sont liés. C'est ce que nous avons pu constater avec un bon et un mauvais revêtement sur des temps de mesures assez courts (de l'ordre du mois). En général, on peut dire que l'évolution du déplacement de fréquence et l'évolution du facteur de qualité au cours du temps suivent la même loi.

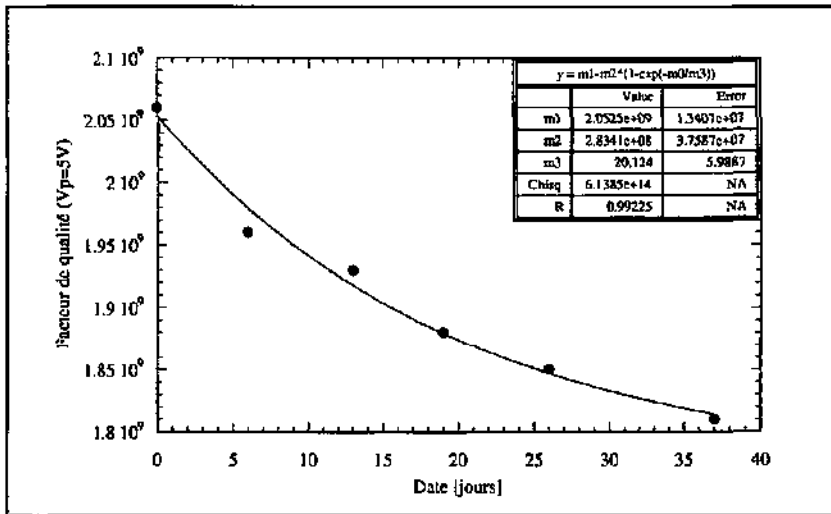


Figure 12.50 : Facteur de qualité du maser EFOS-7, sur 40 jours

Dans nos mesures sur le maser à hydrogène, l'écart type des fluctuations correspond à la relaxation des cohérences, c'est-à-dire au facteur de qualité, tandis que la valeur moyenne correspond au déplacement de fréquence (voir chapitre 3). Si chaque collision de l'hydrogène sur la paroi était identique et avait la même durée, l'hydrogène serait uniquement déphasé, il n'y aurait qu'un décalage de fréquence sans élargissement de la raie correspondant à une diminution du facteur de qualité. Cependant, la durée des collisions de l'hydrogène sur la surface n'est pas identique à chaque fois. Elle dépend entre autres de l'énergie de surface à l'endroit de la collision. Il y a alors une distribution statistique qui entraîne un élargissement de la raie. On remarque donc que si le déplacement de fréquence est plus important, c'est-à-dire si les forces d'adhésion de l'hydrogène sur le revêtement augmentent, il y aura aussi une plus grande dispersion du déphasage. Plus l'atome reste sur la paroi, plus il est déphasé. Plus il peut rester, plus sa dispersion liée au temps d'adsorption est longue. C'est ce à quoi nous nous attendions. En mesurant une évolution du facteur de qualité de nos ballons, nous mesurons par la même occasion une évolution du déplacement de fréquence qui varie de la même manière.

Nous pouvons donc conclure que nous avons une relation linéaire entre le déphasage moyen et la dispersion de phase. Nous ne pouvons toutefois pas déduire l'apport spécifique du déplacement de fréquence causé par la paroi car nous ne pouvons affirmer qu'il n'y a pas de déplacement de fréquence dû à la paroi si on extrapole $\gamma_{\text{téflon}}$ à zéro. Le déplacement de fréquence moyen n'est pas obligatoirement lié à la dispersion de phase. Il y a plusieurs exemples dans la littérature. A une certaine température, le déplacement de fréquence dû à la paroi s'annule [ZR71] mais il est tout à fait improbable d'avoir un facteur de qualité infini à cette pression. Nous n'avons pas mesuré le déplacement de fréquence absolu puisque nous comparons deux masers entre eux et que l'échelle est arbitraire. Nous ne pouvons donc pas comparer les résultats entre eux ni tirer plus d'informations de cette mesure.

Il serait intéressant de pouvoir comparer le facteur de qualité et le déplacement de fréquence sur des périodes beaucoup plus longues pour vérifier s'il y a bien une augmentation linéaire avec le temps du déplacement de fréquence durant le phénomène 2 du vieillissement (correspondant à une diminution linéaire du facteur de qualité).

12.4.4 Déplacement de fréquence par collision

Nous devons parler ici d'une augmentation de déplacement de fréquence qui dépend de l'autre maser à hydrogène et de réglages électroniques. Nous ne pouvons en déduire un déplacement de fréquence par collision.

Il faudrait pour cela connaître la fréquence absolue de l'hydrogène dans le maser, ce qui n'avait pas été fait au moment de la mesure en 1989 et 1991. Nous ne pouvons donc pas comparer nos résultats de facteurs de qualité avec ceux des autres constructeurs de masers à hydrogène qui ont mesuré le déplacement de fréquence dû à la paroi.

12.4.5 Conclusion

Comme l'augmentation de déplacement de fréquence a la même constante de temps que l'augmentation du taux de relaxation au cours du temps, on pourrait imaginer une méthode qui permette de calculer la fréquence exacte du maser à hydrogène en mesurant ce déplacement de fréquence par rapport à une horloge atomique au césium et en extrapolant le déplacement de fréquence pour un taux de relaxation nul (voir figure 12.39).

12.5 Structure physique du maser et flux efficace (I_{tot}/I)

Nous avons fait plusieurs essais sur le maser spatial. Ce maser est d'une conception toute nouvelle car il doit répondre à certaines normes différentes de celles d'une utilisation terrestre. En particulier, son poids a été réduits et les matériaux ainsi que le design sont différents. Les essais ont été fait en utilisant diverses assemblages physiques du maser. Sur le tableau 12.8, nous avons repris ces assemblages et les résultats obtenus.

date de mesure	intégration	résultats			
		puissance max	Gamma (I)	$s = rse / \text{gammaab}$	I_{tot}/I ($\gamma_0 = 11.76 \text{ s}^{-1}$)
13.12.96	1ère intégration, neck tube large	3.108178E-14	1.63455	3.14653	4.140171053
12.02.97	1ère intégration, neck tube large	6.82143E-14	1.72135	2.42384	3.189263158
26.09.97	2ème intégration	3.16166E-14	1.46484	3.35444	4.413736842
17.05.98	3ème intégration, couvercle et neck tube moyens	2.04461E-14	1.28574	3.95582	5.202394737
25.05.98	3ème intégration, couvercle et neck tube moyens	1.86506E-14	1.31619	3.94596	5.192052632
14.04.98	3ème intégration, couvercle et neck tube moyens	1.51038E-14	1.39756	3.90754	5.1415
15.04.98	3ème intégration, couvercle et neck tube moyens	1.74863E-14	1.37811	3.887	5.114473684
21.04.98	3ème intégration, sans couvercle				
23.04.98	3ème intégration, couvercle petit trou	2.62773E-14	1.403	3.58791	4.721934211
29.04.98	3ème intégration, neck tube étroit	1.58161E-14	1.32711	4.15568	5.336421053

Tableau 12.8 : Paramètres du maser spatial pour les trois intégrations de 1996 à 1998.

En particulier, nous avons modifié la largeur du tuyau se trouvant entre le sélecteur d'état et le collimateur du ballon. Nous l'avons appelé « neck tube ».

Nous avons aussi modifié l'ouverture du couvercle se trouvant au-dessus du dissociateur.

Suite à ces modifications, nous avons constaté un changement dans les performances du maser (voir figure 12.51). La puissance maximale du maser varie selon les caractéristiques de la machine.

D'autre part, le taux de relaxation ne varie sensiblement pas d'une intégration à l'autre (voir figure 12.52). C'est normal car le téflon est toujours remis à l'air après quelques jours de fonctionnement dans le maser seulement. Le taux de relaxation remonte alors à sa valeur initiale (voir point 12.3.4.2.1). Nous pouvons donc dire que les variations de puissance maximales ne sont pas liées dans ce cas à des variations de $\gamma_{\text{S.E.}}$.

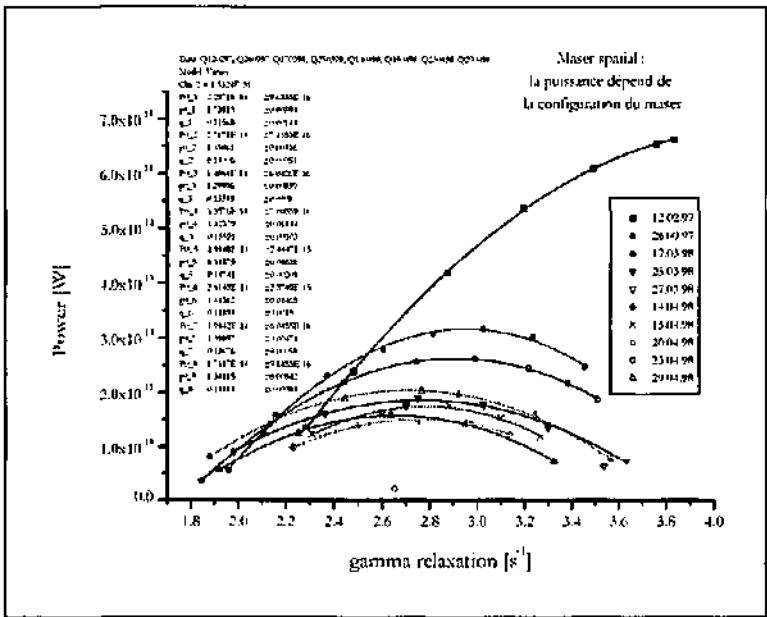


Figure 12.51 : Paramètres du maser spatial selon les différentes configurations utilisées.

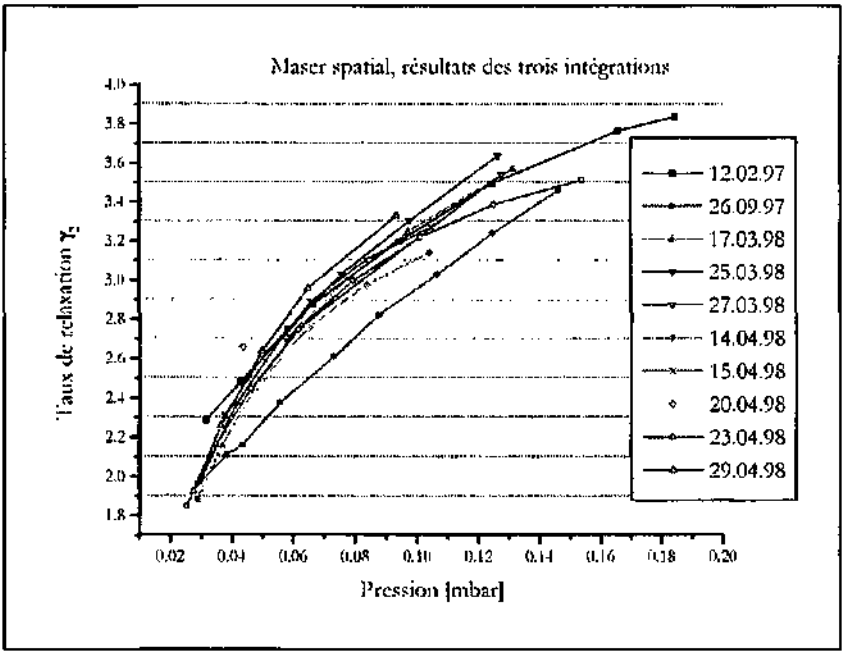


Figure 12.52 : Taux de relaxation du maser spatial à différentes pressions.

Grâce au calcul des paramètres par interpolation, nous avons pu déterminer le paramètre x (voir point 3.4.8.2.2). Comme le taux de relaxation ne change pas, on en déduit donc que le rapport I_{rot} / I varie d'une configuration du maser à l'autre. Idéalement, ce rapport devrait valoir 2, ce qui correspondrait à une efficacité maximale du sélecteur d'état (voir chapitre 3). Sur le tableau 12.8, nous voyons qu'il dépend aussi des pièces mécaniques utilisées :

- Un neck tube large améliore la sélectivité du jet. Certains atomes, quand ils sortent du ballon téflonisés peuvent y retourner sous forme atomique mais déphasés. Ils font augmenter le rapport I_{rot} / I .

- Un trou plus petit sur le couvercle du dissociateur contribue lui aussi à diminuer le rapport I_{rot}/I . Cela est probablement dû au fait que le jet est alors plus directionnel et les atomes d'hydrogène ne frappent pas les parois du neck tube avant d'entrer dans le ballon. Ils se trouvent alors dans le meilleur rapport I_{rot}/I .
- Nous avons vu aussi que les résultats peuvent dépendre du vide dans la machine.

Avec ces mesures, nous pouvons déduire qu'il faudra toujours tenir compte, dans les mesures de paramètres, d'un changement possible de I_{rot}/I lié à une variation de construction de la machine. Il sera important de vérifier la configuration du maser avant de dire qu'une variation des paramètres du maser est liée à une variation de la qualité du revêtement. La puissance ne dépend donc pas seulement du spin exchange. Elle peut varier avec les changements de configuration.

D'autre part, nous avons remarqué après avoir fait ces mesures que le dissociateur d'hydrogène avait été pollué. En effet, le plasma s'était probablement étalé au dehors du dissociateur, avait attaqué le joint en Viton et formé un film dans le dissociateur. Cette pollution a peut-être influencé les résultats et augmenté les effets dus à des configurations diverses.

12.6 Conclusions générales sur les phénomènes observés

Grâce aux multiples mesures effectuées sur les masers, nous avons pu comprendre mieux le comportement de l'hydrogène atomique vis-à-vis du téflon. Nous n'avons cependant pas pu faire de modèle quantitatif de l'interaction de l'hydrogène sur la paroi. Il faudrait pour cela disposer de beaucoup plus de données.

En particulier, nous avons pu montrer que l'hydrogène peut se recombinaison sur la surface du téflon pour former de l'hydrogène moléculaire selon le mécanisme d'Hinshelwood (voir point 12.2).

Les molécules d'air ou d'azote peuvent s'absorber sur la surface de téflon et limiter le taux de relaxation sur le téflon.

Sous l'action de l'hydrogène atomique, le revêtement de téflon se détériore ou les molécules d'air se désorbent.

On constate une migration lente des impuretés provenant de l'intérieur du revêtement vers la surface. Cette migration peut être limitée par les pontages du polymère.

Enfin, un changement de maser peut provoquer un changement d'efficacité du flux atomique. Il ne faut pas confondre ce paramètre avec les autres paramètres du maser.

Toutes ces observations n'avaient jamais été mises en évidence par le passé. Nous avons pu le faire en partie grâce à nos mesures comparatives entre plusieurs masers.

13. APPLICATIONS DU MASER A HYDROGENE

13.1 Introduction	2
13.2 Domaines d'application des horloges en général	2
13.2.1 Introduction	2
13.2.2 Horloges au césium	2
13.2.3 Horloges au rubidium	2
13.3 Utilisation du Maser à Hydrogène	2
13.3.1 Introduction	2
13.3.2 VLBI	3
13.3.3 Observation de la terre et géodésie	5
13.3.4 Poursuite de sondes interplanétaires	6
13.3.5 Système GPS	6
13.3.6 Expériences relativistes	6
13.4 Conclusion	6

Dans ce chapitre, nous exposerons quelques domaines d'utilisation des horloges atomiques, des masers à hydrogène en particulier.

13.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous exposerons un très bref compte-rendu des domaines d'utilisation des horloges atomiques et des masers à hydrogène en particulier. Toutes ces informations ont été reprises de la littérature [Aud86, Sch88, SW84, And93, For91]

13.2 Domaines d'application des horloges en général

13.2.1 Introduction

Les étalons atomiques de fréquence sont utilisés non seulement dans les domaines fréquence et temps mais aussi dans les domaines qui en découlent. Par exemple, on pourra faire des mesures précises de distance en déterminant le temps de propagation ou le déphasage des signaux électriques ou des mesures de vitesse en mesurant l'effet Doppler.

Les applications de nature purement scientifique feront appel aux étalons de fréquence les plus stables et /ou les plus exacts. Les applications techniques feront appel aux différents étalons de fréquence qui seront choisis selon leur spécificité et leur coût. En effet, les horloges n'ont pas toutes le même domaine de stabilité (voir figure 2.2). Nous reprendrons ci-dessous quelques domaines d'application des horloges au césium et au rubidium.

13.2.2 Horloges au césium

A l'heure actuelle, l'horloge au césium est l'horloge la plus exacte. On détermine l'heure exacte à partir de la comparaison entre plusieurs horloges primaires au césium dans le monde. Elle est donc utilisée comme générateur de temps international.

L'horloge au césium commerciale est utilisée pour assurer la synchronisation entre les réseaux de télécommunication.

13.2.3 Horloges au rubidium

Les horloges au rubidium sont stables sur de courtes durées. Ce sont cependant les horloges atomiques les moins coûteuses et les plus petites. Elles serviront dans les avions pour le système GPS par exemple.

Elles serviront aussi comme générateur de fréquence dans tous les domaines de télécommunication.

13.3 Utilisation du Maser à Hydrogène

13.3.1 Introduction

Le maser à hydrogène est utilisé pour sa grande stabilité dans des périodes de temps de 1 à 10'000 secondes (voir figure 2.2). Il sera utilisé dans différents domaines :

- * VLBI : radio-interférométrie à très longue base (Very Long Baseline Interferometry)
- * Observation de la terre et Géodésie
- * Poursuite de sondes interplanétaires
- * Système de navigation GPS de haute performances

* Détection d'ondes gravitationnelles et expériences relativistes

Nous développerons ces différents domaines d'activité ci-dessous.

13.3.2 VLBI

La technique de VLBI est utilisée en radioastronomie. Elle permet d'observer les corps célestes lointains et de faire ainsi la cartographie des galaxies lointaines.

Pour augmenter la résolution d'un télescope, on augmente son ouverture en fonction de la longueur d'onde des radiations. Le pouvoir de résolution est alors l'angle le plus petit que l'on puisse mesurer avec l'appareil. Il est mesuré en minutes ou en secondes d'arc. La résolution est donc donnée par le rapport λ/D . λ est la longueur d'onde des radiations et D , l'ouverture du télescope. D doit donc être le plus grand possible.

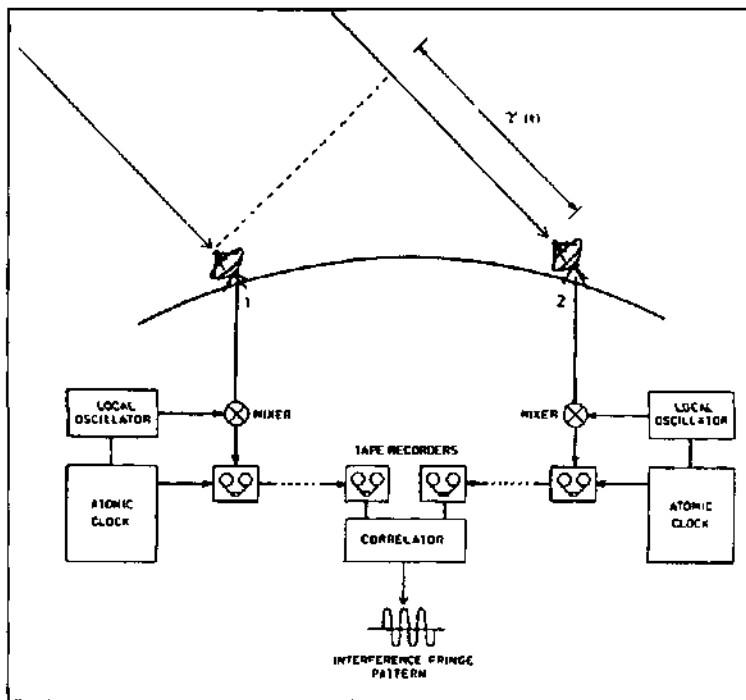


Figure 13.1 : Synchronisation de deux télescopes [Sch88]

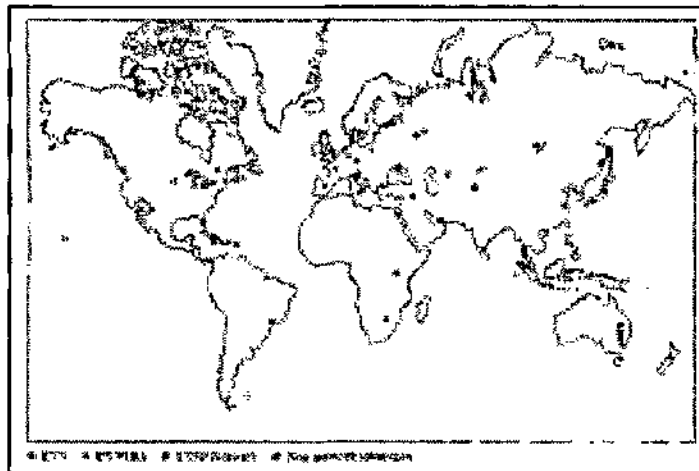


Figure 13.2: Réseau VLBI dans le monde [SW84]

La technique appelée VLBI consiste à utiliser deux ou plusieurs radiotélescopes (voir figure 13.1) synchronisés par des masers à hydrogène. Ils forment alors un seul grand radiotélescope. Ces radiotélescopes se trouvent à de très longues distances qui peuvent atteindre le diamètre de la terre. Sur la figure 13.2, nous avons représenté la carte des radiotélescopes formant un réseau VLBI dans le monde entier.

La résolution est cependant diminuée à cause des turbulences dans l'atmosphère terrestre. Un radiotélescope spatial, placé au-dessus des turbulences de l'atmosphère, atteindra presque la résolution théorique. Il permettra aussi d'obtenir une ouverture de télescope égale au diamètre de l'orbite (voir figure 13.3).

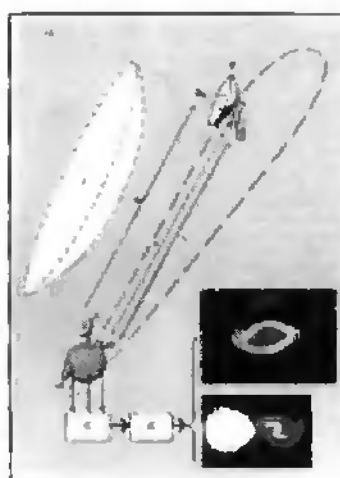


Figure 13.3 : Interférométrie [And93]

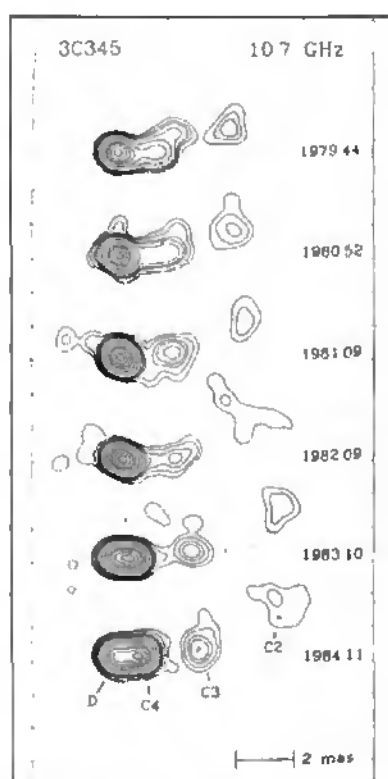


Figure 13.4 : Evolution d'une radio-galaxie [Sch88]

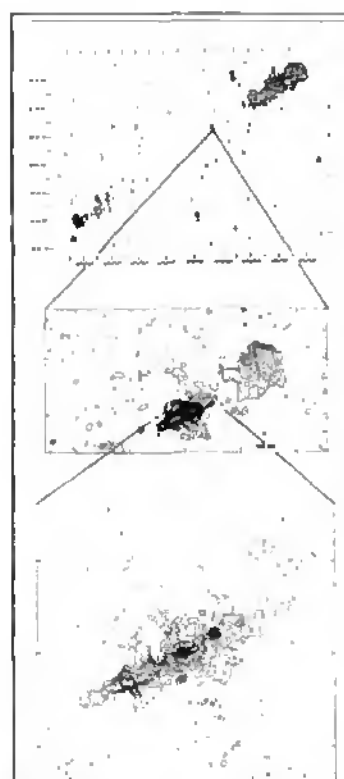


Figure 13.5 : Meilleure résolution de l'image de radio-galaxies [Sch88]

Les techniques de la radio-interférométrie à très longue base permettent de mesurer le diamètre angulaire de radio-sources avec une résolution de 10^{-3} seconde d'arc. Les observations effectuées à partir de radiotélescopes distants de milliers de kilomètres avec l'aide de masers à hydrogène donnent alors les meilleures résolutions jamais atteintes (voir figure 4.5). Elles montrent par exemple le mouvement des astres au cours du temps (voir figure 4.4).

13.3.3 Observation de la terre et géodésie

La géodésie étudie la forme et les dimensions de la terre. Grâce à la technique de VLBI, de nouveau, des radio-sources intenses permettent de repérer la position de points géodésiques à 1 cm près et d'effectuer des études géodynamiques très précises.

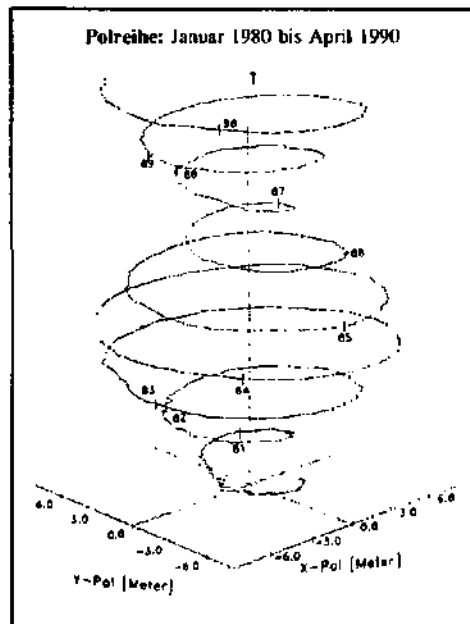


Figure 13.6 : Mouvement des pôles [For91]

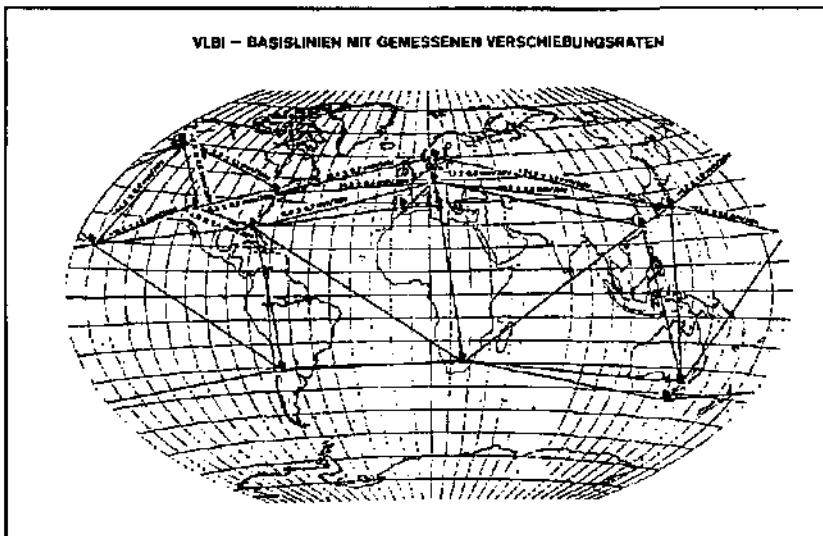


Figure 13.7 : Dérive des continents [For91]

Par exemple, sur la figure 13.6 est représentée la mesure du mouvement des pôles calculée grâce à ces radio-sources par les radiotélescopes synchronisés par les masers à hydrogène. Ce système permet aussi, par exemple, de mesurer la dérive des continents (voir figure 13.7).

13.3.4 Poursuite de sondes interplanétaires

La poursuite de sondes spatiales d'exploration du système solaire nécessite des mesures très précises de vitesse par effet Doppler.

Pour faire de la poursuite, l'horloge doit être stable sur le temps d'aller et retour du signal. Pour un satellite autour de la terre, ce temps d'aller et retour est de l'ordre de quelques dixièmes de secondes. Un oscillateur à quartz suffit alors. Pour une sonde planétaire, le temps d'aller et retour peut être de plusieurs dizaines de minutes. Il faut donc utiliser un maser à hydrogène, horloge la plus stable existant pour cette période de temps.

13.3.5 Système GPS

Le maser à hydrogène est utilisé dans le système GPS pour des mesures très précises. Si on utilisait un maser à hydrogène comme horloge embarquée à la place d'une horloge au rubidium ou au césium, la plus grande stabilité du maser à hydrogène permettrait d'espacer les mises à jour de l'échelle de temps du système pour une même erreur de navigation.

13.3.6 Expériences relativistes

En 1976, un maser à hydrogène a été lancé sur une trajectoire balistique de 10'000 km d'apogée. Cette expérience a permis la première mesure de la dilatation relativiste du temps causée par le champ gravitationnel (effet red-shift).

Le projet CRONOS de l'Observatoire pour lequel le maser spatial est développé vise à mesurer ce même effet avec une précision 100 fois supérieure.

Sur satellite, les masers à hydrogène pourraient aussi être utilisés pour détecter des ondes de gravitation.

13.4 Conclusion

Ces quelques exemples nous montrent l'étendue des domaines d'applications des masers à hydrogène. Pour ces applications, il est souvent utile d'avoir le système le plus performant possible, d'où l'utilité de ce travail.

14. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

14.1 Introduction	2
14.2 Apport de points originaux	2
14.2.1 Introduction	2
14.2.2 Interaction hydrogène - téflon	2
14.2.2.1 Calcul des paramètres du maser	2
14.2.2.2 Recombinaison sur la paroi	2
14.2.2.3 Vieillissement du téflon	2
14.2.2.4 Déplacement de fréquence et relaxation	3
14.2.2.5 Paramètres du maser	3
14.2.3 Analyse du téflon	3
14.2.4 Nouvelle procédure de téflonisation	3
14.2.5 Radicaux et fonctions chimiques	3
14.3 Nouveaux programmes pour l'amélioration du téflon	3
14.3.1 Introduction	3
14.3.2 Mesure des paramètres du maser	4
14.3.2.1 Mesure de la fréquence exacte du maser	4
14.3.2.2 Taux de recombinaison	4
14.3.3 Amélioration de la technique de téflonisation	4
14.3.3.1 Amélioration de l'étanchéité lors de la fluoration	4
14.3.3.2 Radiations	4
14.3.3.3 Colle à téflon	4
14.3.3.4 Analyses	5
14.4 Conclusion	5

Dans ce chapitre, nous reprendrons les points originaux de cette thèse et ceux que l'on pourrait encore développer dans le futur.

14.1 Introduction

Dans ce chapitre de conclusion, nous mettrons en évidence l'apport original de ce travail pour la recherche et le développement des masers à hydrogène. Dans un deuxième temps, nous présenterons les développements que l'on pourrait encore réaliser sur les revêtements des ballons de stockage.

14.2 Apport de points originaux

14.2.1 Introduction

Nous rappellerons ci-dessous les points originaux exposés tout au long de cette thèse. Il nous a semblé important de les reprendre de façon synthétique pour mieux les distinguer de ce qui était déjà connu avant le début de cette étude.

14.2.2 Interaction hydrogène - téflon

14.2.2.1 Calcul des paramètres du maser

Grâce à une nouvelle méthode d'estimation des paramètres du maser, nous avons pu mettre en évidence un paramètre x , dépendant à la fois du flux efficace dans le ballon et du taux de relaxation γ_b . Ce taux de relaxation γ_b nous a permis de calculer le facteur de mérite q et la puissance maximale du maser.

14.2.2.2 Recombinaison sur la paroi

Nous avons pu tirer beaucoup d'informations des calculs que nous avons fait à partir des résultats obtenus. En particulier, nous avons pu quantifier les différentes interactions de l'hydrogène atomique sur le téflon : non seulement l'hydrogène peut relaxer sur le téflon mais il réagit et forme des molécules d' H_2 . Le taux de recombinaison contribue à environ 1/5 de la relaxation sur la paroi. De plus, cette recombinaison peut se faire selon deux cinétiques différentes : indépendante de la densité d'hydrogène atomique ou d'ordre 1 selon la densité d'hydrogène atomique.

14.2.2.3 Vieillessement du téflon

Le vieillissement a été étudié en détail et sur des périodes de plusieurs années.

Notre étude portait sur le vieillissement des revêtements du ballon de stockage du maser à hydrogène. Nous avons pu retrouver plusieurs constantes, communes à tous les revêtements. Il existe quatre points qui contribuent à la dégradation du revêtement. Ces « phénomènes », simultanés au départ, se distinguent l'un de l'autre par leur constante de temps.

Phénomène 0 : lié à l'adsorption de faible énergie de molécules de gaz sur le téflon (constante de temps de quelques heures)

Phénomène 1 : lié à l'adsorption plus forte d'eau ou d'autres molécules provenant de l'air ambiant (constante de temps de quelques semaines)

Phénomène 2 : lié à la diffusion lente de groupes terminaux ou d'impuretés depuis la masse de téflon (constante de temps de plusieurs années)

De plus, l'hydrogène peut avoir un effet de passivation de la surface.

14.2.2.4 Déplacement de fréquence et relaxation

Nous avons pu mettre en évidence que la variation du wall shift et du taux de relaxation au cours du temps ont la même constante de temps, ce qui nous prouve que ces deux types d'interaction de l'hydrogène sur le téflon sont liées.

14.2.2.5 Paramètres du maser

Certaines performances du maser liées au revêtement du ballon peuvent aussi être en lien avec le design du maser.

14.2.3 Analyse du téflon

Les analyses nous ont permis de mieux caractériser le téflon en général : sa structure en surface, sa composition et en particulier la composition des groupes terminaux. Nous avons pu détecter des groupes terminaux hydrures et vinyles présents aux bouts des chaînes de polymères de téflon. De plus, nous avons pu déterminer l'effet de traitements particuliers (tels que la fluoration) sur le revêtement de téflon.

Nous avons pu également déterminer que les paramètres importants à contrôler avant utilisation d'un ballon dans un maser sont : la dispersion de téflon, la masse de téflon dans le ballon après recuit et l'aspect du revêtement et enfin, le test de la goutte qui doit impérativement être bon sur toute la surface du ballon.

14.2.4 Nouvelle procédure de téflonisation

Nous avons mis au point plusieurs techniques liés à une amélioration du téflon :

- Dispersion jeune et contrôle thermique efficace
- Nombre de couches élevé
- Recuit sous air et sous vide
- Passivation au fluor
- Irradiation

14.2.5 Radicaux et fonctions chimiques

Le téflon est formé en surface de groupes $-CF_2$ et $-CF_3$. D'autres fonctions chimiques sont également présentes en bouts de chaînes ou dans les agents mouillants encore présents. Ces fonctions chimiques entraînent directement une dégradation des performances du maser à cause de la relaxation des atomes d'hydrogène. Des radicaux sont également présents dans le revêtement. Vu les résultats des analyses et les mesures dans les masers, il semble que ces radicaux ne dégradent pas les performances du maser. Il se peut qu'ils se recombinent entre eux en allongeant les chaînes ou en formant des pontages.

14.3 Nouveaux programmes pour l'amélioration du téflon

14.3.1 Introduction

Les perspectives à envisager seront de deux types. Il faudrait d'une part améliorer la technique de téflonisation et, d'autre part, compléter et vérifier de façon quantitative le modèle d'interaction de l'hydrogène sur le téflon. Pour cela, il faudrait prendre beaucoup plus de mesures, comparer avec le déplacement de fréquence, etc. Nous reprendrons ces deux types de perspectives ci-dessous.

14.3.2 Mesure des paramètres du maser

14.3.2.1 Mesure de la fréquence exacte du maser

Connaissant l'évolution du déplacement de fréquence et du taux de relaxation au cours du temps, il serait intéressant de pouvoir extrapoler les données et de mesurer la fréquence exacte du maser à déplacement de fréquence nul. Nous pourrions ainsi comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Cette expérience n'a jamais pu être faite jusqu'à présent sans changer de ballon de stockage ou de température du maser (voir chapitre 2).

14.3.2.2 Taux de recombinaison

Pour calculer le taux de recombinaison dépendant de la densité d'hydrogène dans le ballon, il serait intéressant de recalculer les paramètres du maser en tenant compte d'un γ_0 variant avec la densité.

14.3.3 Amélioration de la technique de téflonisation

14.3.3.1 Amélioration de l'étanchéité lors de la fluoration

Les performances réalisées grâce à la fluoration sont limitées par la mauvaise étanchéité du circuit de fluor. Pour augmenter cette étanchéité, il faudrait changer le design du ballon et utiliser par exemple un joint CF au niveau du col ou mettre le ballon tout entier sous fluor. Il faudrait alors faire attention à la destruction du quartz par le fluor, à la contamination du gaz par tout ce qui se trouve sous la cloche, à la production de produits de réactions différents, etc.

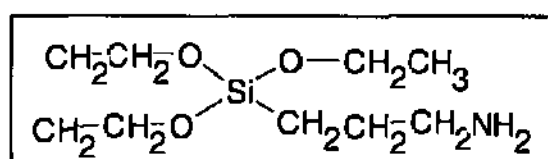
A cause de la réactivité et de la toxicité du fluor, il est difficile de se mettre dans des conditions optimales.

14.3.3.2 Radiations

Il faudrait continuer les essais avec radiations et déterminer quel est le traitement optimum pour le revêtement du maser H. Comme pour tous les traitements, il faudra certainement faire un compromis. En particulier, nous pourrions utiliser des radiations de ^{60}Co qui sont beaucoup moins coûteuses et irradier l'entièreté du ballon de stockage. Nous devrions aussi tester les ballons irradiés sur des périodes longues, de l'ordre d'une année au minimum pour pouvoir les observer à long terme.

14.3.3.3 Colle à téflon

L'épaisseur du revêtement est importante. Pour pouvoir augmenter le nombre de couches appliquées tout en garantissant quand même l'adhésion du téflon sur le quartz, nous pourrions utiliser une colle de type silane, la 3-(triéthoxysilyl)-propylaminesilane (voir formule 14.1) qui formerait un lien chimique entre le quartz et le téflon.



Formule 14.1

Cette « colle à téflon » pourrait cependant dégazer et polluer chimiquement le ballon de stockage.

14.3.3.4 Analyses

Pour mieux connaître la rugosité de la surface, nous pourrions comparer par microscopie électronique des revêtements avec un nombre de couches différent.

14.4 Conclusion

Jusqu'à présent, les chercheurs qui se fixaient comme but de mesurer la fréquence exacte de l'hydrogène atomique dans le maser supposaient que le « wall shift » est une constante physique. Dans cette perspective simplificatrice, ils assimilaient la surface de téflon à une surface uniforme de groupes $-CF_2$ [Zit70].

Dans cette thèse, nous avons démontré que loin d'être une constante physique, le wall shift et le taux de relaxation de l'hydrogène atomique sur le téflon sont une caractéristique technologique du maser et peuvent être très différents d'un revêtement à l'autre. De plus, nous avons montré le caractère évolutif de ces paramètres, mettant ainsi en évidence le vieillissement du téflon.

Ce travail nous a permis de mieux connaître la composition et la structure du revêtement de téflon dans le ballon de stockage du maser à hydrogène. La surface de téflon ne peut pas être assimilée simplement à une surface de $-CF_2$. Ce revêtement est partiellement cristallin, avec une certaine rugosité de surface. Il est composé de carbones fluorés mais il contient aussi des radicaux libres dans la masse et une proportion, qui n'est pas négligeable, de groupes terminaux variés en surface. De plus, il reste probablement des résidus de la dispersion initiale dans le film. Nous avons donc pu mettre en évidence que la surface du revêtement est très complexe. Dans ce travail, nous n'avons pu que rechercher l'effet global d'une surface inhomogène et composite de téflon.

Dans le futur, afin de pouvoir mieux quantifier l'interaction de l'hydrogène atomique sur le revêtement, et surtout pour faire des revêtements plus reproductibles, il faudrait développer de nouveaux revêtements qui se rapprochent davantage d'une substance pure et homogène.

Dans cette perspective, on pourrait essayer le chloro-perfluorotriméthylsilane. De plus, il faudrait chercher à utiliser un substrat lisse à l'échelle moléculaire de façon à pouvoir appliquer le revêtement par monocouches et à ce que l'hydrogène atomique ne vienne pas en contact avec le support.

Dans cette voie, nous sommes limités par la technologie du maser à hydrogène. Par exemple, la cavité de stockage utilisée est en quartz ou en saphir, matériaux rugueux qui peuvent difficilement être polis à l'échelle moléculaire. De plus, la surface du ballon de stockage se trouve dans une enceinte fermée. C'est une surface courbe beaucoup plus difficile à traiter à l'échelle moléculaire qu'une surface plane (dans le cas des semi-conducteurs par exemple).

Pour éliminer les phénomènes d'adsorption en surface, il faudrait également améliorer la qualité du vide dans le maser à un degré difficilement envisageable dans les conditions technologiques actuelles.

Dans un avenir proche, il est difficile d'imaginer qu'on puisse trouver rapidement une surface parfaitement maîtrisable à l'échelle moléculaire et compatible en même temps avec les contraintes technologiques du maser. En attendant, la maîtrise des caractéristiques de la surface du revêtement du ballon de stockage restera en grande partie empirique.

A3. ANNEXE : CALCUL DES PARAMETRES DU MASER

Ce calcul des paramètres du maser a été fait par Laurent-Guy Bernier à l'Observatoire.

Il permet de connaître les paramètres tout en les laissant dépendants les uns des autres. En entrant les valeurs de puissance et de facteur de qualité opérationnels correspondants, nous pourrions ainsi déterminer ce que vaut le taux de relaxation à flux nul, la puissance de seuil et q .

De plus, nous pourrions connaître un paramètre x (voir formule 3.50) liant l'efficacité du flux et γ_b . Dans l'exemple ci-dessous, nous recherchons ce que vaut l'efficacité du flux pour un γ_b qui vaudrait 0.77. Il sera intéressant d'analyser l'évolution de l'efficacité du sélecteur d'état au cours du temps.

L'exemple ci-dessous a été repris des mesures sur le maser spatial (maser SHM) du 12 février 1997.

■ description

A partir de mesures expérimentales de p_0 [W] vs Q (atomique) on estime les paramètres du maser.

Révision du 27.03.98

■ application

SHM mesures du 12.02.97

■ constantes

fréquence hyperfine hydrogène [Hz]

$$\nu_0 = 1420405751.0$$

$$1.420405751 \times 10^9$$

volumé du ballon [m³]

$$v_b = 1.718 \cdot 10^{-3}$$

$$0.001718$$

facteur de qualité chargé de la cavité

$$q_{qcav} = 31000$$

$$31000$$

couplage cavité

$$b = 0.20$$

$$0.2$$

constante de Planck [J s] (A&V p. 1541)

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$$

$$6.626 \times 10^{-34}$$

$$hb = h / (2\pi[Pf])$$

$$1.05456 \times 10^{-34}$$

perméabilité du vide

$$\mu_0 = 4\pi[Pf] \cdot 10^{-7}$$

$$1.25664 \times 10^{-6}$$

magnéton de Bohr [J/T] (A&V p. 1542)

$$\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}$$

$$9.274 \times 10^{-24}$$

section efficace de spin [m^2] hydrogène atomique à 313 K (A&V p. 963)

$$\sigma_{\text{spin}} = 23.3 \cdot 10^{-20}$$

$$2.33 \times 10^{-19}$$

filling factor prime (A&V p. 1197) (on suppose cette valeur)

$$f_{111} = 0.45$$

$$0.45$$

vitesse moyenne relative [m/s] des atomes d'hydrogène à 313 K (A&V p. 963)

$$v_r = 3626$$

$$3626$$

bruit thermique à 313 K, etc de Boltzmann A&V p. 1542

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 313$$

$$4.3194 \times 10^{-21}$$

constante $k_1 = k_1 p_{\text{rsc}}$

$$k_1 = \sigma_{\text{spin}} v_r / 2$$

$$4.22429 \times 10^{-16}$$

$$k_2 = hb / (m_0 \mu_B^2 f_{111} q_{\text{cav}})$$

$$6.99445 \times 10^{13}$$

$$k_3 = (\sigma_{\text{spin}} v_r hb) / (2 m_0 \mu_B^2 f_{111} q_{\text{cav}})$$

$$0.0295466$$

■ formules

On définit x comme le rapport entre rse et gb

$$rse = x gb$$

$$gb \times$$

flux de seuil sans SE A&V p. 1007 équation (6.3.37)

$$ith = k2 vb g20^2$$

$$1.20165 \times 10^{11} g20^2$$

facteur de mérite A&V p. 1007 équation (6.3.33)

$$q = k3 rse g20 / gb$$

$$0.0295466 g20 \times$$

flux utile exprimé en fonction de la relaxation totale selon A&V p. 1007 équation (6.3.30)

$$ia = (g2 - g20) gb vb / k1 / rse$$

$$\frac{4.06696 \times 10^{12} (g2 - g20)}{x}$$

signal maser en termes de flux A&V p. 1007 équation (6.3.40)

$$i0 = (1 - 3q) ia - ith - \frac{2 (q ia)^2}{ith}$$

$$\frac{-2.40329 \times 10^{11} (g2 - g20)^2 - 1.20165 \times 10^{11} g20^2 + 4.06696 \times 10^{12} (g2 - g20) (1 - 0.0886397 g20 \times)}{x}$$

flux opérationnel normalisé phi

$$phi = ia / ith$$

$$\frac{33.8449 (g2 - g20)}{g20^2 \times}$$

facteur de qualité atomique

$$qq = N \left[\frac{\pi n0}{g2} \right]$$

$$\frac{4.46234 \times 10^9}{g2}$$

puissance signal maser dans cavité A&V p. 1006 équation (6.3.27)

$$p0 = 0.5 h n0 i0 b / (1 + b)$$

$$7.84301 \times 10^{-26} \left(-2.40329 \times 10^{11} (g2 - g20)^2 - 1.20165 \times 10^{11} g20^2 + \frac{4.06696 \times 10^{12} (g2 - g20) (1 - 0.0886397 g20 \times)}{x} \right)$$

puissance de seuil A&V p. 1008 équation (6.3.4)

$$p_{0th} = 0.5 h n_0 i t h b / (1 + b)$$

$$9.42452 \times 10^{-15} g_{20}^3$$

■ estimation des paramètres

```
listeg2 = Pin0 / qqq /. qqq ->
{1.95 10^9, 1.80 10^9, 1.55 10^9, 1.40 10^9, 1.28 10^9, 1.19 10^9, 1.16 10^9}
{2.28838, 2.47908, 2.87893, 3.18738, 3.4862, 3.74986, 3.84684}

listep0 = {1.36 10^-14, 2.39 10^-14, 4.18 10^-14, 5.37 10^-14, 6.10 10^-14,
6.54 10^-14, 6.62 10^-14}
{1.36 × 10^-14, 2.39 × 10^-14, 4.18 × 10^-14, 5.37 × 10^-14, 6.1 × 10^-14, 6.54 × 10^-14, 6.62 × 10^-14}

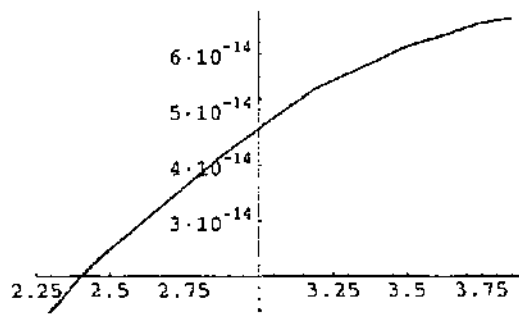
msqe = ((listep0 - Evaluate[p0 /. g2 -> listeg2]) / listep0)^2;

msqe = Apply[Plus, msqe];

sol = FindMinimum[msqe, {x, 2.00}, {g20, 1.00}]
{0.00381205, {x -> 2.40907, g20 -> 1.72369}}

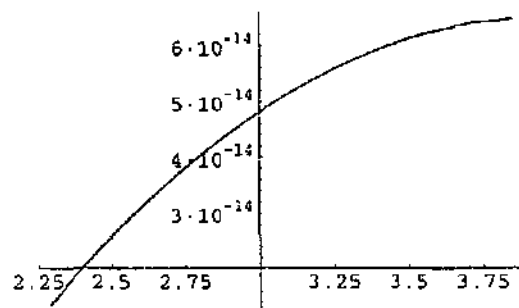
para = sol[[2]]
{x -> 2.40907, g20 -> 1.72369}
```

```
plot1 = ListPlot[Transpose[{listeg2, listep0}], PlotJoined -> True]
```

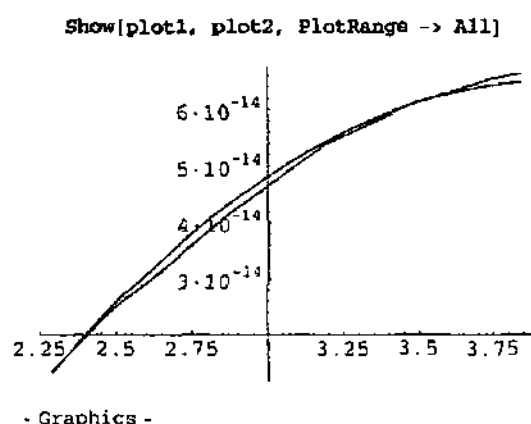


- Graphics -

```
plot2 = Plot[Evaluate[p0 /. para], {g2, First[listeg2], Last[listeg2]}]
```



- Graphics -



■ vérification des paramètres théoriques du maser

listeg2

{2.28838, 2.47908, 2.87893, 3.18738, 3.4862, 3.74986, 3.84684}

para = Join[sol[[2]], {g2 -> 3.847, gb -> 0.77}]

{x -> 2.40907, g20 -> 1.72309, g2 -> 3.847, gb -> 0.77}

q /. para

0.122649

ith /. para

3.56775×10^{11}

p0th /. para

2.79819×10^{-14}

phi /. para

10.0499

facteur de qualité atomique

qq /. para

1.15995×10^8

rapport h0t/l

rse /. para

1.85498

puissance de sortie A&V (6.3.40)

p0 /. para

6.47332×10^{-14}

10 Log[10, 1000 p0] /. para

-101.889

Flux atomique utile

ia /. para

3.58555×10^{16}

A5. ANNEXE : PROCEDURE DE TEFLONISATION EN 1990

A5.1 Introduction

Ci-dessous est reprise la procédure de téflonisation et dé-téflonisation à l'Observatoire en 1990.

A5.2 Type de téflon utilisé

Du Pont FLUOROPOLYMER type FEP120.

A5.2.1 Précautions de stockage

La solution est normalement livrée en seau de 13 kg. La durée de vie de la solution est de 3 mois environ car les résidus de l'initiateur de polymérisation provoquent une séparation de la solution. Afin de retarder la séparation, Du Pont recommande de rouler le seau lentement pendant 1 heure toutes les deux semaines.

A5.2.2 Etalonnage de la solution

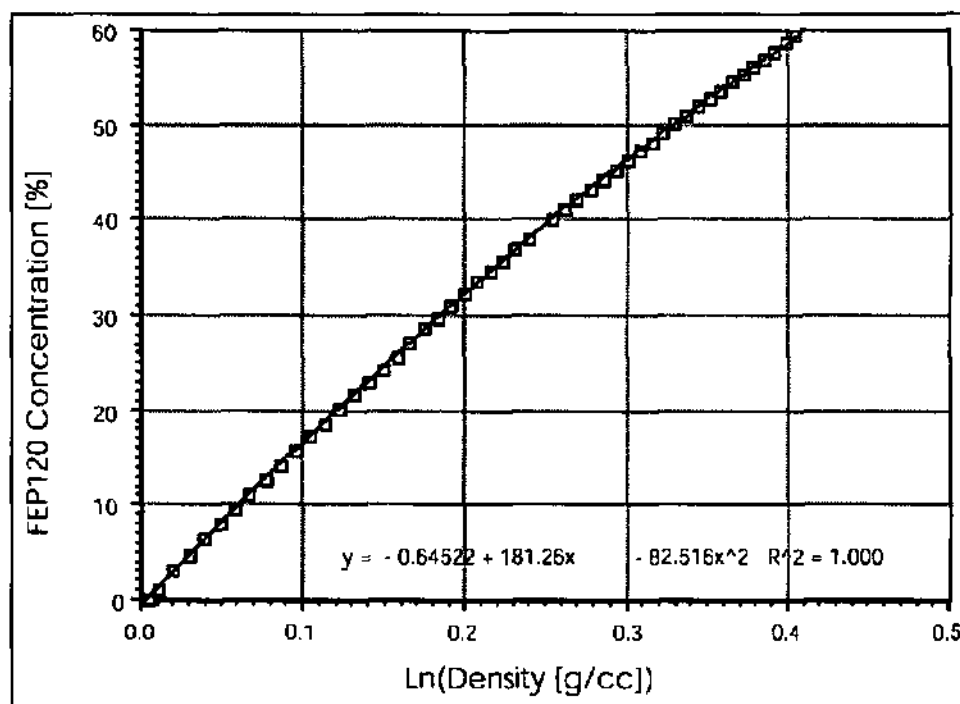


Figure A5.1 : Concentration de FEP en fonction de la densité relative

La concentration de téflon est mesurée en évaluant la densité de la solution. La figure 1 et le tableau 1 montrent le pourcentage en poids [%] de FEP120 dans l'émulsion en fonction de la densité en $[g/cm^3]$ mesurée à 25 C°.

La densité normale est 1.42 g/cm^3 .

La procédure normale spécifie de diluer 15 ml d'émulsion FEP120 avec 10 ml d'eau. La densité finale est calculée grâce à la formule a5.1.

$$d_{\text{finale}} = \frac{15 \times 1.42}{15 + 10} + \frac{10 \times 1.00}{15 + 10} = 1252 \text{ g/cm}^3$$

Formule A5.1

Densité [g/cm ³]	Concentration [%]	Densité [g/cm ³]	Concentration [%]	Densité [g/cm ³]	Concentration [%]	Densité [g/cm ³]	Concentration [%]
1.004	0	1.13	20.2	1.26	36.9	1.4	50.9
1.01	1.1	1.14	21.7	1.27	38	1.41	51.9
1.02	3	1.15	23.1	1.29	40.1	1.42	52.7
1.03	4.7	1.16	24.4	1.3	41.2	1.43	53.6
1.04	6.4	1.17	25.7	1.31	42.2	1.44	54.5
1.05	8	1.18	27.1	1.32	43.2	1.45	55.3
1.06	9.6	1.19	28.6	1.33	44.2	1.46	56.2
1.07	11.2	1.2	29.8	1.34	45.2	1.47	57
1.08	12.8	1.21	31.1	1.35	46.2	1.48	57.8
1.09	14.3	1.22	32.3	1.36	47.2	1.49	58.6
1.1	15.8	1.23	33.5	1.37	48.2	1.5	59.4
1.11	17.4	1.24	34.6	1.38	49.1		
1.12	18.7	1.25	35.8	1.39	50.1		

Tableau A5.1 : Concentration de FEP en fonction de la densité relative

A5.2.3 Procédure de dilution

A 15 ml d'émulsion de FEP120, il faut ajouter x [ml] d'eau déminéralisée, avec

$$x[\text{ml}] = \frac{15\text{ml} \times (d_{\text{initiale}}[\text{g/cm}^3] - d_{\text{finale}}[\text{g/cm}^3])}{d_{\text{finale}}[\text{g/cm}^3] - 1 \text{ g/cm}^3}$$

Formule A5.2

et $d_{\text{finale}} = 1252 \text{ g/cm}^3$.

A5.3 Procédure générale de téflonisation

- Le ballon de stockage doit recevoir 2 couches de FEP120. Les instructions des sections 7, 8, 9, 10 sont répétées pour chaque couche.
- La procédure de nettoyage de la section 6 n'est applicable que pour un ballon neuf.
- La procédure de dé-téflonisation de la section 12 remplace la procédure de nettoyage de la section 6 lorsque le ballon a déjà été utilisé.
- Tous les détails des opérations de téflonisation et de dé-téflonisation doivent être consignés dans le cahier de laboratoire du maser concerné.

A5.3.1 Préparation du ballon de quartz

La procédure de nettoyage qui suit ne s'applique que pour un ballon neuf. Si le ballon vient d'être dé-téflonisé à 1125 C°, le traitement dans le four constitue un nettoyage idéal. Il suffit de protéger le ballon à la sortie du four afin d'empêcher la pénétration par des poussières.

- Laver le ballon avec du Triton.

- b) Roder avec 200 [ml] billes de verre
100 [ml] poudre Carborandum
50 [ml] eau déminéralisée

en agitant le ballon par un mouvement circulaire, après fermeture avec un bouchon de caoutchouc, jusqu'à ce que la surface soit dépolie. Ne pas exagérer. Il suffit d'un léger dépoli. Un dépoli excessif augmente la surface interne et dégrade les performances après téflonisation.

- c) Evacuer les billes et l'abrasif, rincer.
- d) Laver avec du Triton des billes de verre pour déloger le résidu d'abrasif.
- e) Rincer 3 fois avec eau déminéralisée
1 fois avec alcool
2 fois avec du Fréon
Rincer l'extérieur avec du Fréon et sécher avec du papier.
- f) Sécher à l'azote sec.
- g) Contrôler au microscope la présence éventuelle de particules d'abrasif qui auraient résisté au rinçage.
- h) Attaquer 3 fois à l'acide sulfochromique à 60-80 C°.
- i) Rincer 3 fois à l'eau déminéralisée
3 fois à l'acétone qualité extra pure
- j) Sécher à l'azote.

A5.3.2 Mouillage de la paroi

Diluer 15 ml de FEP120 pour une densité finale de 1.252 g/cm³ selon la procédure décrite plus haut.

Verser très doucement la solution en la faisant glisser le long de la paroi sans introduire de bulles. Mouiller soigneusement la surface en évitant de former des bulles. Evacuer par le goulot en mouillant soigneusement celui-ci.

A5.3.3 Séchage

Après évacuation, il faut tourner le ballon lentement et continuellement afin d'éviter la formation de gouttes. Le goulot du ballon est fixé à l'embout spécial du système à vide de séchage.

Une pompe turbo-moléculaire convient pour le séchage à condition que la trappe cryogénique soit en place.

- a) Le système doit être sous vide jusqu'à la vanne qui précède immédiatement le ballon.
- b) Avant la mise en place du ballon sur le système à vide, la trappe doit être en place mais sans azote et la pompe turbo-moléculaire doit être en marche.
- c) L'azote liquide est versé dans la trappe.
- d) Le séchage est déclenché par l'ouverture de la vanne. Si on a peur de surcharger la pompe turbo on peut l'arrêter juste avant l'ouverture de la vanne et la faire redémarrer juste après.
- e) La trappe doit être nettoyée soigneusement avant réutilisation.

Attention: Il ne faut verser l'azote liquide qu'une fois le système sous vide, faute de quoi l'humidité de l'air se condense et forme de la glace dans la trappe.

A5.3.4 Traitement thermique du téflon

a) Mise en place du ballon sur le système à vide avec une trappe cryogénique propre.

Attention: Il ne faut verser l'azote liquide qu'une fois le système sous vide faute de quoi l'humidité de l'air se condense et forme de la glace dans le piège.

b) Mise en place des 4 thermocouples selon la figure a5.2

c) Mise en place du cylindre de répartition de la chaleur et des coquilles de chauffage.

d) Il faut noter périodiquement les 4 températures afin d'établir un profil de la température durant la cuisson.

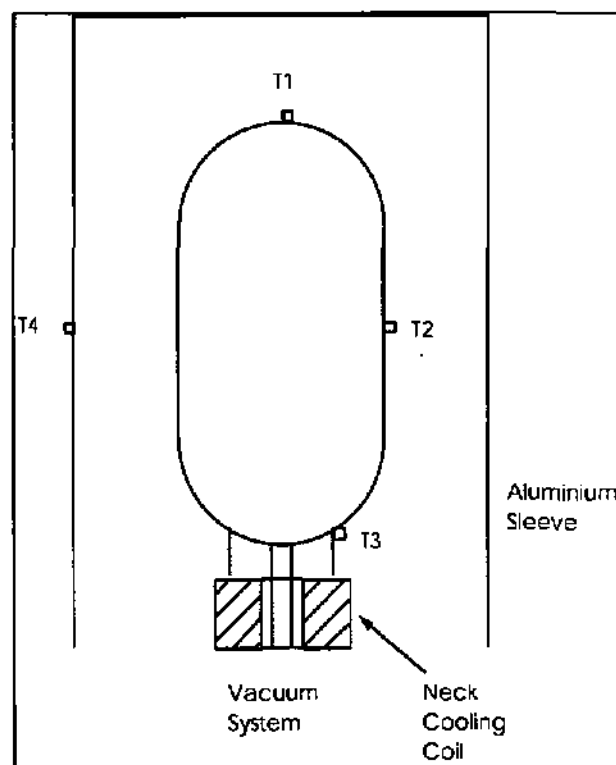


Figure A5.2 : Emplacement des thermocouples

A5.3.4.1 Traitement thermique de la couche N°1

a) Monter directement à 400 C°. Le point le plus chaud du ballon fait foi.

b) Couper le chauffage.

c) Attendre 1/2 heure tout en continuant de noter le profil de température. La température doit dépasser légèrement les 400 C° durant cette période.

d) Ouvrir la coquille de chauffage immédiatement, retirer le cylindre dès que possible et laisser refroidir sous vide.

A5.3.4.2 Traitement thermique de la couche N°2

a) Monter à 350 C°. Le point le plus chaud du ballon fait foi.

- b) Palier de 1/2 heure entre 350 et 360 C°. Le courant de chauffage doit être modulé pour maintenir la température. Pour EFOS-7, le 16.12.89, on avait 5 A dans le corps de chauffe durant la montée, puis 2.5 A après 1/4 heure, puis 0 A durant 1/4 heure.
- c) Monter à 400 C°. Le point le plus chaud du ballon fait foi.
- d) Attendre 1/2 heure tout en continuant de noter le profil de température. La température doit dépasser légèrement les 400 C° durant cette période.
- e) Ouvrir la coquille de chauffage immédiatement, retirer le cylindre dès que possible et laisser refroidir sous vide.

A5.4 Test de la goutte

- Une grosse goutte de 15x32 [mg] est déposée doucement dans le ballon (l'étalonnage du compte-gouttes est valable pour un angle de 45°). La goutte doit bien glisser partout.

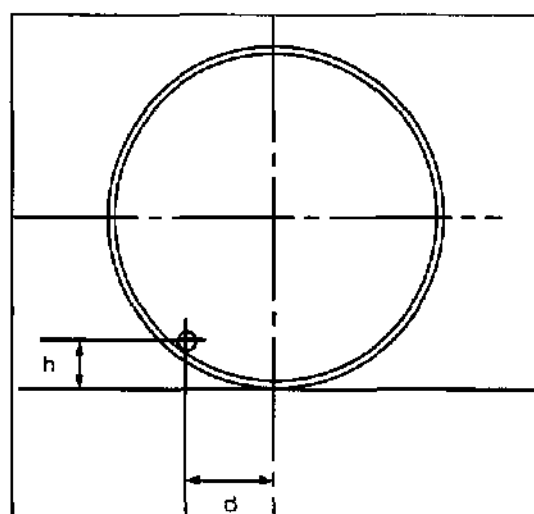


Figure A5.3 : Définition du déplacement d

- Une petite goutte de 2x32 [mg] est déposée doucement dans le ballon (l'étalonnage du compte-gouttes est valable pour un angle de 45°). La goutte est centrée en posant le ballon au dessus d'une feuille de papier millimétré. Le ballon est roulé tout doucement jusqu'à ce que la goutte commence à glisser. Le déplacement horizontal d , voir figure 3, est déterminé par le déplacement horizontal de la goutte au moment où elle commence à glisser. Pour un bon revêtement, le déplacement d doit être compris dans la gamme de 5 à 20 mm avec une valeur moyenne d'environ 15 mm au cours de plusieurs essais successifs. Si d est plus grand que 20 mm lors d'un essai le revêtement est suspect.

A5.5 Indications de Du Pont

Du Pont ne recommande pas la cuisson sous vide. Les processus associés aux gammes de température rencontrées durant la cuisson sont indiquées dans le tableau a5.2.

Gamme de température [°C]	Processus
80	Séchage
230-260	Destruction des agents mouillants
290-400	Liquéfaction du FEP120

Tableau A5.2 : Gammes de températures recommandées par Du Pont

A5.6 Dé-téflonisation

- a) Nettoyage à l'acide (Au dessus de 900 C° le gras déposé par les traces de doigts attaque le quartz).
- b) Chauffage à 1125 C°, 12 minutes, dans un four à l'air. Traitement réalisé normalement à Verre-et-quartz. La chaleur provoque la décomposition du téflon par pyrolyse.
- c) Refroidissement lent
- d) Emballage soigné pour prévenir une pollution de la surface propre.
- e) Le traitement au four constitue un nettoyage suffisant. Les nouvelles couches de FEP120 peuvent être appliquées directement sans autre préparation.
- f) Il se peut que la pyrolyse du FEP120 produise une couche blanche et friable de fluoro-silicates à cause de l'attaque du quartz par le fluor dégagé lors du traitement à haute température. Si cette couche est jugée excessive elle peut être enlevée à Asulab.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ACB81] M. Anand, R.E. Cohen and R.F. Baddour. Surface Characterization of Plasma-Fluorinated Polymers. *Photon, electron, and ion probes*, 21:353-370, 1981.
- [AG98] C. Audoin, B. Guinot. *Les fondements de la mesure du temps*, Masson 1998.
- [AHB94] M. Anand, J.P. Hobbs, I.J. Brass. Surface Fluorination of Polymers. *Organofluorine Chemistry, Series: Topics in Applied Chemistry*, pages 469-481, 1994.
- [And93] V. Andreyanov, Radio telescope in the sky, *Science in Russia*, (3-4): 8-13, 1993
- [Aud86] Les étalons atomiques de fréquence, Bulletin BNM, 63-64, janvier-avril 1986
- [BB62] Bouchiat M.-A. and Brossel J. *Académie des Sciences*, pages 3828-3830, 28 mai 1962.
- [BBS90] L.-G. Bernier, G. Busca and H. Schweda. On the Line Q Degradation in Hydrogen Maser. In *Proceedings of the 22nd annual PTTI Meeting*, 1990.
- [BE65] L.H. Bolz and R.K. Eby. Inclusion of Perfluoromethyl Groups in the Crystal of Copolymers of Tetrafluoroethylene and Hexafluoropropylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 69A(5), September-October 1965.
- [Ber92] Bernier L.-G. Evaluation of the atomic Quality factor Q and of the Figure of Merit in the EFOS Hydrogen Maser, Hydrogen Maser Teflonization and Evaluation for Space. In *ESTEC Contract N°9099/90/NL/US(SC)*, 1992.
- [Bern92] Bernier L.-G. Development of Advanced Hydrogen Masers; Hydrogen Maser Teflonization and Evaluation for Space, Space maser Study. In *ESTEC Contract N°9099/90/NL/US(SC)*, Work Order 03, WP-1, Phase 2, 1992.
- [BES+96] J.P. Badey, E. Espuche, D. Sage, B. Chabert, Y. Jugnet. A comparative study of the effects of ammonia and hydrogen plasma downstream treatment on the surface modification of polytetrafluoroethylene. *Polymer*, 37(8):1377-1386, avril 1996.
- [BG72] L.W. Bader and H.D. Gesser. Hydrogen atom recombinaison on glass surfaces. *Canadian Journal of Chemistry*, 50:2305-2312, 1972
- [BKC+76] R.B. Badachhape, P. Kamarchik, A.P. Conroy, G.P. Glass and J.L. Margrave. Preparation of Nonreactive Surfaces for Reaction-Rate Studies. *International Journal of Chemical Kinetics*, 8:23-24, 1976.
- [BL62] Bowers G.H. and Lovejoy E.R. Cross linking of teflon 100 FEP-fluorocarbon resin by radiation. *I & EC product research and development*, 1(2):89-92, juin 1962.
- [BLMcK63] M.I. Bro, E.R. Lovejoy and G.R. McKay. *J. Appl. Polym. Sci.*, 7:2121-2133, 1963.

- [BM82] F.L. Bouquet and C.R. Maag. Radiation effects on spacecraft dielectrics. In *Proceedings of conference on electrical insulation and dielectric phenomena, IEEE Publication 82 CH 1773-1*, :216-221, 1982.
- [Bou] Bouquet F.L. *Radiation effects on Teflon; fluorocarbon resin*. Systems company P.O. Box 876, Graham, WA 98338-0876.
- [Bre70] Brenner D. *Journal of Applied Physics*, 41: 2947-2950, 1970.
- [BS59] Bro M.I., Sperati C.A.. Endgroups in Tetrafluoroethylene Polymers. *Journal of Polymer Science*, 38:289-295, 1959.
- [BUJ+94] J.P. Badey, E. Urbaczewski-Espuche, Y.Jugnet, D.Sage, Tran Minh Duc and B.Chabert. Surface modification of polytetrafluoroethylene by microwave plasma downstream treatment. *Polymer*, 35 (12):2472-2479, 1994.
- [Cav91] Cavanaugh, Du Pont European Technical Center, Geneva. Dupont de Nemours International S.A., communication privée, 1991.
- [CB94] C.Coupler and L.-G. Bernier. Proton Irradiation Test of the Teflon Wall coating in the Atomic Hydrogen Maser in Preparation to Space Applications. In *Proceedings of the 8th European Frequency and Time Forum*, Munich, Germany, 9-11 March 1994.
- [CF75] D.T. Clark and W.J. Feast. Application of Electron spectroscopy for chemical applications (ESCA) to studies of structure and bonding in polymeric systems. *Journal of macromol. sci. - revs. macromol. chem.*, c12(2):191-286, 1975.
- [Cha54] A. Charlesby. How Radiation Affects Long-Chain Polymers. *Nucleonics*, pages 18-25, Juin 1954.
- [CKR63] S.B. Crampton, D. Kleppner and N.F. Ramsey. Hyperfine Separation of Ground-State Atomic Hydrogen. *Physical Review Letters*, 11(7):338-340, 1 octobre 1963.
- [CKW83] Critchley, Knight, Wright. *Fluorine-Containing Polymers. Heat Resistant Polymers: Technologically Useful materials*, Plenum Press, New-York, London, 1983.
- [CLN73] G.C.S. Collins, A.C. Lowe and D.Nicholas. An analysis of PTFE Surfaces Modified by exposure to glow discharges. *European Polymer Journal*, 9:1173-1185, 1973.
- [Deb70] Debely P.E. In *Proceedings of the 24th Annual Symposium on Frequency Control*, page 259, 1970.
- [DR74] D.W. Dwight and W.M. Riggs. Fluoropolymer Surface Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3):650-660, Juin 1974.
- [DSEW95] FJ Dutoit, RD Sanderson, WJ Engelbrecht, JB Wagener. The effect of surface fluorination on the wettability of high density polyethylene. *Journal of Fluorine Chemistry*, 74(1):43-48, sept 95.
- [DupCom] Dupont de Nemours. Communication privée.
- [DupFep] Dupont de Nemours. *FEP 120, product sheet*.

- [DupM86] Dupont de Nemours. *Du Pont Materials for Wire and Cable, Teflon Fluorocarbon Resins, Safe Handling Guide*, May 1986.
- [DupRes] Dupont de Nemours. *Teflon PTFE, Résines granulées, informations sur le produit*.
- [DupS86] Dupont de Nemours. *Safe Handling Guide for Teflon Products*, May 1986.
- [DupTec] Dupont de Nemours. *Technical documentation on FEP120*.
- [DupTef] Dupont de Nemours. *Teflon, Mechanical Design Data, informations sur le produit*.
- [DVA77] Desaintfuscien M., Viennet J. and Audoin C. *Metrologia*, 13:125, 1977.
- [Eby64] R.K. Eby. A Copolymer With Lamellae Morphology. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 68A(3), May-June 1964.
- [EC97] D.Evans and M.A. Crook. Irradiation of Plastics: Damage and Gas Evolution, *MRS Bulletin*, 22(4):36-40, 1997.
- [EDBH71] Essen L., Donaldson R.W., Bangham M.J., and Hope F.G. *Nature*, 229:110, 1971.
- [Eva93] H.Evans. Radiation analysis for a hydrogen maser in polar orbit (EOPP). *ESA, Estec*, réf. esa/estec/wma/he/EOPP/1, 15 juin 1993.
- [FC81] W. Keith Fisher and J.C. Corelli. Effect of Ionizing Radiation on the Chemical Composition, Crystalline Content and Structure, and Flow Properties of Polytetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19:2465-2493, 1981.
- [FHE84] M. Friedrich, D. Hinze, W. Ebert. Strukturveränderungen dünner glimmpolymerisierter fluorkohlenstoffsichten beim altern und tempem. *Thin Solid Films*, 112:61-69, 1984.
- [Flu] Fluorad, Fluorochemical Surfactant FC-143, *Product Information 3M*.
- [For91] *Forschungsgruppe Satellitengeodäsie*. Technische Universität München; Deutsches Geodätisches Forschungsinstitut (DGFI, Abt. I), München; Institut für Angewandte Geodäsie, (DGFI, Abt. II), Frankfurt am Main; Geodätisches Institut, Universität Bonn, pages 1-29, 1991
- [FPW66] Florin R.E., Parker M.S. and Wall L.A.. The mechanism of the depolymerisation of polytetrafluoroethylene with pyrolytic and radiolytic initiation. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 70A(2):115-131, mars-avril 1966.
- [Fre94] A Freedman. Halogenation of Diamond (100) and (111) Surfaces by Atomic Beams. *Journal of Applied Physics*, 75(6):3112-3120, 15 mars 1994.
- [Fn84] M. Friedrich. Infrarotanalyse von Glimmpolymerschichten aus Tetrafluorethen. *Wiss. Z. d. techn. Hochsch. Karl-Marx- Stadt*, 26(H5):689- 693, 1984.
- [FVVB95] L Ferry, G Vigier, R Vassoille, JL Bessede. Study of polytetrafluoroethylene crystallization. *Acta Polymerica*, 46(4):300-306, août 1995.

- [GH71] H. Giegengack, D. Hinze. Investigations of the Structure of Thin Fluorocarbon Films by X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy. *Phys. Status Solidi A*, 8:513, 1971.
- [HCL94] J.D. Hewes, S. Curran and E.A. Leone. The direct fluorination of a porous functionalized polymer. *Journal of applied polymer science*, 53:291-295, 1994.
- [HK78] U. Hetzler and E. Kay. Conduction mechanism in Plasma-polymerized tetrafluoroethylene. *J. Appl. Phys.*, 49(11):5617-5623, novembre 1978.
- [HM77] H. E. Hintermann, C. Menoud. Procédé de déposition d'un revêtement pour le ballon de stockage d'un maser à hydrogène. *Exposé d'invention* N°584 979, 1977.
- [HVL+70] H. Hellwig, R.F.C. Vessot, M.W. Levine, P.W. Zitzewitz, D.W. Allan and D.J. Glaze. Measurement of the Unperturbed Hydrogen Hyperfine Transition Frequency. *IEEE Transactions on Instrumentation and measurement*, IM-19(4):200-209, novembre 1970.
- [IK82] N. Inagaki and K. Katsuura. Glow Discharge Polymerisation of CF₄/CH₄ Mixture Investigated by Infrared Spectroscopy and ESCA. *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A18(4):661-672, 1982.
- [ITK89] N. Inagaki, S. Tasaka and H. Kawai. Improved adhesion of poly(tetrafluoroethylene) by NH₃-plasma treatment. *J. Adhesion Sci. Technol*, 3(8):637-649, 1989.
- [ITS167] M. Iwasaki, K. Toriyama, T. Sawaki and M. Inoue. Electron Spin Resonance of g-Irradiated Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene Copolymers. *The Journal of Chemical Physics*, 47(2), 15 juillet 1967.
- [JMT73] W.E. Jones, S.D. Macknight and L. Teng. The Kinetics of Atomic Hydrogen Reactions in the Gas Phase. *Chemical Reviews*, 73(5):407-440, 1973.
- [JYXW93] Sun Jiazhen, Zhang Yuefang, Zhong Xiaoguang and Zhang Wanxi. Studies on radiation crosslinking of fluoropolymers. *Radiat. Phys. Chem.*, 42(1-3):139-142, 1993.
- [KM94] AP Kharitonov, YL Moskvina. Direct fluorination of polymers. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 30(8):1251- 1255, 1994.
- [KMM+94] A. Kalachev, V. Marihin, L. Myasnikova, V. Svetlov, D. Muzhdaba and A. Myasnikov. Radiation Resistant and Reproducible Fluorine-Based Coatings of H-Maser Storage Box for a Possible Use in Space. *IEEE International Frequency Control Symposium*, pages 687-694, 1994.
- [Koe75] J. L. Koenig. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to chemical systems. *Applied spectroscopy*, 29(4):293-309, 1975.
- [LL95] U Lappan, K Lunkwitz. Radiation induced functionalization of fluoropolymers. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie - International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* 191: Part 2, 1995.

- [LMD94] Zhang Lihua, Zhou Maotang and Chen Donglin. Effects of structure multiplicity on mechanism of radiation crosslinking of polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, 44(3):303-308, 1994.
- [LPA+94] JD Leroux, DR Paul, M Arendt, Y Yuan, I Cabasso. Modification of Asymmetric Polysulfone Membranes by Mild Surface Fluorination .2. Characterization of the Fluorinated Surface. *Journal of Membrane Science*, 94:143-162, 19 septembre 1994.
- [LPKL94] JD Leroux, DR Paul, J Kampa, RJ Lagow. Modification of Asymmetric Polysulfone Membranes by Mild Surface Fluorination .1. Transport Properties. *Journal of Membrane Science*, 94:121-141, 19 septembre 1994.
- [Lyo95] Bernard J. Lyons. Radiation crosslinking of fluoropolymers- A review. *Radiat. Phys. Chem.*, 45(2):159-174, 1995.
- [MAA71] V.I. Muromtsev, R.A. Asaturyan and I.G. Akhvlediani. Electron Spin Resonance Spectra of Fluorocarbon Radicals. *Russian Chemical Reviews*, 40(2):175-183, 1971.
- [McCG94] James A. McCaulley and Harris A. Goldberg. Composition Depth Profiles of Plasma-Fluorinated Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 53:543-559, 1994.
- [MCKR67] Mathur, B.S., Crampton, S. B., Kleppner, D., Ramsey, N.F. Hyperfine Separation of Tritium. *Phys. Rev.*, 158:14-17, 1967.
- [ML70] J.L.Margrave and R.J.Lagow. Method harnesses direct fluorination. *C & EN*, :40-41, 12 janvier 1970.
- [MM93] J.-P. Mercier, E. Maréchal . *Traité des matériaux*, 13. Chimie des polymères, synthèse, réactions, dégradations. 1993.
- [Mor71] Morris D. *Metrologia*, 7:162-166, 1971.
- [Mor90] D. Morris. Special Hydrogen Maser Workshop. In *Proceedings of the 22nd annual PTI Meeting*, 1990.
- [MR69] C. Menoud and J. Racine. Résultats nouveaux obtenus avec les masers à hydrogène H₂ et H₃ du LSRH. *Colloque international de chronométrie*, Paris, 16 au 19 septembre 1969.
- [MRK67] C. Menoud, J. Racine, P. Kartaschoff. Description et performances actuelles des masers à hydrogène de L.S.R.H. *Journal Suisse d'Horlogerie*, (7/8):265-280, 1967.
- [MT89] Milinchuk V.K. and Tupikov V.I.. *Organic radiation chemistry handbook*. Ellis horwood series in physical chemistry, series editor: Kemp T.J., 1989.
- [MVB+87] E.M. Mattison, R.F.C. Vessot, C. Bain, S. Wasserman, and G. Whitesides. Surface Interaction of Atomic Hydrogen with Teflon. *41st Annual Frequency Control Symposium*, pages 95-98, 1987.
- [NMKN94] T Nakajima, Y Matsuo, S Kasamatsu, K Nakanishi. Carbon-fluorine bonding of fullerene c-6 fluorinated by elemental fluorine, with HF gas, under UV

- irradiation and in chlorofluoro-carbon solvent. *Carbon*, 32(6):1177-1180, 1994.
- [OM69] M. Okada, K. Makuuchi. Direct fluorination of polyethylene powder. *I & EC product research and development*, 8(3):334-335, septembre 1969.
- [OTKS95] Akihiro Oshima, Yoneho Tabata, Hisaaki Kudoh and Tadao Seguchi. Radiation induced crosslinking of polytetrafluoroethylene. *Radiat. Phys. Chem.*, 45(2):269-273, 1995.
- [OXD+96] HM Ormer, HH Xu, J Dahmen, K Englert, H Opfermann, W Gortz. Surface characterization of fluorinated polymers (PTFE, PVDF, PFA) for use in ultratrace analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 355(5-6):657-664, juillet 1996.
- [PDA77] P. Petit, M. Desaintfuscien et C. Audoin. Hydrogen maser with a double configuration bulb for wall shift measurements in the temperature range 25-120°C. In *Proceedings of the 31st annual symposium on frequency control*, pages 520-524, 1977.
- [PDA80] P. Petit, M. Desaintfuscien et C. Audoin. Temperature dependence of the Hydrogen Maser Wall Shift in the Temperature Range 295-395 K. *Metrologia*, 16:7-14, 1980.
- [Rad] Radiation tolerance of "teflon" resins. *The journal of Teflon*, reprint N°37.
- [RL74] Reinhardt V.S. and Lavanceau J. In *Proceedings of the 28th Annual Symposium on Frequency Control (Atlantic City)*, 1974.
- [Ros93] Rossi M.J., Département de Génie rural, IGE - Pollution atmosphérique et sol, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Communication privée, 1993.
- [SBGS95] M Schulze, K Bolwin, E Gulzow, W Schnurnberger. XPS analysis of PTFE decomposition due to ionizing radiation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 353(5-8):778-784, novembre-décembre 1995.
- [Sch88] R.T. Schilizzi, Very Long Baseline Interferometry (VLBI), *Europhysics News*, 19(4):46-52, avril 1988.
- [SCK85] S. Schlick, W. Chamulitrat and L. Kevan. Electron Spin Resonance Study of Peroxy Labels in a Copolymer of Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene. *J. Phys. Chem.*, 89:4278-4282, 1985.
- [SdTCW94] Sanderson R.D., du Toit F.J., Carstens P.A.B. and Wagener J.B.. Fluorination rates of polyolefins as a function of structure and gas atmosphere. *Journal of Thermal Analysis*, 41:563-581, 1994.
- [Sel80] S.M. Seltzer. *SHIELDOSE: a computer code for space shielding radiation dose calculations*. TN-1116 (NBS), 1980.
- [5GLP70] H. Schonhorn, P.K. Gallagher, J.P. Luongo, F.J. Padden Jr.. Communications to the Editor: Fluorination of Polyethylene Single Crystals, *Macromolecules*, 3(6):800-801, novembre-décembre 1970.

- [SH68] H. Schonhorn and R.H. Hansen. Surface Treatment of Polymers. II. Effectiveness of Fluorination as a Surface Treatment for Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 12:1231-1237, 1968.
- [SIT72] H.Shinohara, M. Iwasaki and S. Tsujimura. Fluorination of Polyhydrofluoroethylenes. I. Direct Fluorination of Poly(vinyl Fluoride) Film. *Journal of polymer Science: Part A-1*, 10:2129-2137, 1972.
- [SS76] Singh A. and Silverman J. Radiation processing: an overview. Radiation processing of polymers. In *Radiation processing ; transactions of the first international meeting ; Dorado Beach, 9-13 May 1976*, ed. J. Silverman, A.R. Van Dijken, pages 1-14.
- [SZZZ94] Jiazhen Sun, Yuefang Zhang, Xiaoguang Zhong and Xianglin Zhu. Modification of polatetrafluoroethylene by radiation-1. Improvement in high temperature properties and radiation stability. *Radiat. Phys. Chem.*, 44(6):655-659, 1994.
- [SW84] G. Setti, R. Wielebinski, *European Consortium for Very Long Baseline Interferometry*, An advanced science and technology network, pages 5-21, 1984
- [Tan68] K. Tanner. Vergütung von Kunststoffen. *Chimia*, 22:176-184, avril 1968.
- [Ted] J.M. Tedder. The fluorination of organic compounds using elementary fluorine, pages 104-137.
- [Tho97] P. Thomann. Vers une horloge primaire à atomes froids. *Ofmet Info*, 4(3):3-6, 1997.
- [THS+] H. Tingyung, D. Hongxin, Q. Shangkui, Z. Jiazhing, M. Li, S. Shoumei. Study on Crystalline Structure and Antifriction Property of Polytetrafluoroethylene (PTFE), pages 249-261.
- [TOYS70] Naoyuki Tamura, Yunosuke Oshima, Keiichi Yotsumoto and Hiromi Sunaga. Radiation Dosimeter Using Peroxy Radicals in Irradiated Polytetrafluoroethylene. *Japanese Journal of Applied Physics*, 9(9):1148-1153, Septembre 1970.
- [Tur78] N.H. Turner. An investigation of polymer coatings used in hydrogen maser storage bulbs. In *Proceedings of the 9th annual PTTI Applications and Planning Meeting, Greenbelt, Maryland*, pages 371-380, mars 1978.
- [UR70] Uzgiris E.E. and Ramsey N.F. *Phys.Rev. A* 1, page 429, 1970.
- [VA89] Vanier and Audoin. *The quantum Physics of atomic frequency standards*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1989.
- [Ves92] R.F.C. Vessot. Communication privée, *EFTF* 1992.
- [Vet89] J.I. Vette. Trapped radiation models in Development of Improved Models of the Earth's Radiation Environment. *Nasa Technical Note* 1, (4), 1989.
- [VL70] R.F.C. Vessot and M.W. Levine. Studies of Hydrogen Maser Wall Shift for High Molecular Weight Polytetrafluoroethylene. In *Proceedings of the 24th annual symposium on frequency control*, pages 270-274, 1970.

- [VL78] J. Vanier and R. Larouche. A comparison of the Wall Shift of TFE and TEP Teflon Coatings in the Hydrogen Maser. *Metrologia*, 14:31-37, 1978.
- [VLA75] J. Vanier, R. Larouche and C. Audoin. The Hydrogen Maser Wall Shift Problem. In *29th Annual Symposium on Frequency Control*, 1975.
- [VMIZ84] R.F.C. Vessot, E.M. Mattison, E.A. Imbier and Z. C. Zhai. Atomic Hydrogen Maser Measurements with Wall Surfaces of Carbon Tetrafluoride. In *Proceedings of the 16th annual PTTI Meeting*, 1984.
- [Vol73] Vollmert B. *Polymer Chemistry*, Springer, Berlin, page 155, 1973.
- [VPV+66] Vessot R., Peters, H. Vanier, J., Beehler, R., Halford, D., Harrach, R., Allan, D., Glaze, D., Snider, C., Barnes, J., Cutler, L., Bodily, L.. An Intercomparison of Hydrogen and Cesium Frequency Standards. *I.E.E.E. Trans. on Inst. and Meas.*, IM 15(4):16S-176, 1966.
- [VPV64] J. Vanier, H.E. Peters and R.F.C. Vessot. Exchange Collisions, Wall Interactions, and Resetability of the Hydrogen Maser. In *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, pages 185-188, 1964.
- [VV70] J. Vanier and R.F.C. Vessot. H Maser Wall Shift. *Metrologia*, 6(2):52-53, 1970.
- [Wei54] D.C. Weiblen. *Fluorine Chemistry*, J.H. Simonds, Ed., Academics, New York, III, Chap. 7, 1954.
- [WW62] B. Wood and H. Wise. The Kinetics of hydrogen atom recombinaison on pyrex glass and fused quartz, *Journal of physical Chemistry*, 66:1049-1053, juin 1962.
- [WWP67] J.W. Whalen, W.H. Wade and J.J. Porter. The Surface Area and Particle Structure of Teflon 6. *Journal of Colloid and interface Science*, 24:379-383, 1967.
- [XCW95] W Xiang, XD Chen, JQ Wang. Characterization of PET surface modification with CF₄-CH₄ (CF₄/CH₄~5) RF plasma by XPS and contact angle techniques. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry*, 33(5):807-813, 1S avril 1995.
- [YOSY95] H Yasuda, T Okuno, Y Sawa, T Yasuda. Surface configuration change observed for teflon-PFA on immersion in water. *Langmuir*, 11(8):325S-3260, août 1995.
- [YS93] Philip R. Young and Wayne S. Slemp. Space Environmental Effects on Selected Long Duration Exposure Facility Polymeric Materials. *ACS Symposium Series 527 - Irradiation of Polymeric Materials, Processes, Mechanisms and Applications* - Elsa Reichmanis, Curtis W. Frank and James H. O'Donnell, (18): 278-304, 1993.
- [Zis64] W.A. Zisman. 1 Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Adv. Chem. Series*, 43:112-135, 1964.
- [Zit70] Zitzewitz P.W. *Surface collision frequency shifts in the atomic hydrogen maser*. Thèse de doctorat, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1970.

- [ZR71] P.W. Zitzewitz and N.F. Ramsey. Studies of the Wall Shift in the Hydrogen Maser. *Physical Review A*, 3(1):51-61, janvier 1971.
- [ZUR70] P.W. Zitzewitz, E.E. Uzgis and N.F. Ramsey. Wall Shift of FEP Teflon in the Hydrogen Maser. *The Review of Scientific Instruments*, 41(1), janvier 1970.

REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué à l'Observatoire Cantonal de Neuchâtel, avec l'aide financière de l'Agence Spatiale Européenne.

J'aimerais remercier tout d'abord le Professeur Giovanni Busca qui m'a non seulement donné la possibilité de réaliser cette recherche mais aussi apporté ses précieuses critiques en tant que directeur de thèse.

Toute ma reconnaissance va également au Professeur Schumacher pour ses conseils et pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse. Je tiens également à remercier le Professeur Vuilleumier pour la même raison.

Je remercie tout spécialement Laurent-Guy Bernier qui m'a soutenue tout au long de ce travail et qui m'a fait entrer dans le monde des horloges atomiques. Sa collaboration a été très enrichissante.

Je tiens à remercier également Pierre Thomann pour sa disponibilité et ses conseils précieux à tous moments.

Merci à toute l'équipe maser et spécialement à Alain Jornod, Marianne Toimil et François Delaquis. Leurs observations judicieuses ont été capitales pour cette étude et m'ont convaincue de l'importance du travail en équipe dans le domaine de la recherche et du développement.

Je n'oublierai pas de remercier tous les doctorants et tous mes collègues présents et passés de l'Observatoire pour leur aide spontanée et désintéressée, leur accueil, leur amitié et toute la sympathie qu'ils ont eue à mon égard.

Mes remerciements vont également au centre de recherche Du Pont de Nemours à Genève et en particulier à Monsieur Cavanaugh pour ses renseignements concernant les propriétés du téflon FEP120 et à Monsieur Levi qui m'a si gentiment fourni du téflon.

Pour m'avoir donné la possibilité de faire les expériences décrites tout au long de cette thèse, en espérant n'oublier personne, merci encore à l'Institut de Chimie, l'Institut de Métallurgie Structurale et l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel ainsi qu'à Monsieur Burger du CSEM de Neuchâtel, à Françoise Steffes de l'Institut de Physique de l'Université de Fribourg, à Monsieur Tissot de l'Université de Genève, à Monsieur Schweiger du laboratoire de Chimie Physique de l'ETH à Zurich ainsi qu'à Monsieur Rossi du département de Génie Rural et à Monsieur Houriet du Département des Matériaux de l'EPF à Lausanne, ainsi qu'à Monsieur Hajdas du PSI à Villigen.

A mes parents et à toute ma famille en Belgique qui m'ont soutenue de loin, je tiens à dédier ce travail comme petit signe de gratitude. Un merci tout particulier pour les corrections orthographiques perspicaces de maman et Pascale.

Enfin, je n'aurais jamais pu accomplir ce travail sans la compréhension et la disponibilité de toutes mes amies du focolare.