



Source NAPIS et Spectromètre PSI-TOF dans le projet ANDROMEDE

Elodie Verzeroli

► To cite this version:

Elodie Verzeroli. Source NAPIS et Spectromètre PSI-TOF dans le projet ANDROMEDE. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS221 . tel-01632665

HAL Id: tel-01632665

<https://theses.hal.science/tel-01632665>

Submitted on 10 Nov 2017

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

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

Source NAPIS et Spectromètre PSI-TOF dans le projet ANDROMEDE

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°576 : particules hadrons énergie et noyau :
instrumentation, image, cosmos et simulation (Pheniics)

Spécialité de doctorat: Physique des particules

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 21/09/2017, par

Mme Elodie Verzeroli

Composition du Jury :

M. Alain Brunelle
Directeur de recherche, ICSN – Gif-sur-Yvette
M. Gérard Benassayag
Directeur de recherche, CEMES – Toulouse
Mme. Anouk Galtayries
Maître de conférences, IRCP – Paris
M. Christian Colliex
Directeur de recherche émérite, LPS – Orsay
M. Serge Della Negra
Directeur de recherche, IPNO - Orsay
M. Bernard Rasser
Directeur technique, ORSAY GROUP - Fuveau

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-Directeur de thèse

à Pierre

**« On a deux vies, et la deuxième commence
quand on se rend compte qu'on n'en a
qu'une »**

Confucius

Remerciements

C'est avec plaisir que je consacre les premières pages de ce manuscrit à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse...

Je ne pourrais commencer sans citer et remercier du plus profond de mon cœur mon premier Directeur de thèse Pierre SUDRAUD, pour m'avoir toujours soutenue, guidée et formée tellement en si peu de temps. Je te serai toujours reconnaissante pour ce cadeau que tu m'as fait ; et même si ta disparition fut extrêmement brutale, je mesure cette chance que j'ai eue de t'avoir en tant que mentor et en tant qu'ami. Merci pour tout Pierre.

Je suis très reconnaissante à mon Directeur de thèse Serge DELLA NEGRA, pour avoir toujours cru en moi tout au long de cette période assez difficile. Merci de m'avoir encouragée, conseillée et orientée durant ces trois années. Ta confiance et ton estime seront toujours pour moi des éléments très précieux. Travailler ensemble a toujours été synonyme d'une grande complicité. Un grand merci du fond du cœur.

Un immense merci à mon Directeur de thèse Bernard RASSER qui a accepté de remplacer Pierre après sa disparition. Tu as toujours été un exemple pour moi par ta générosité et tes connaissances. Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as apporté durant ces années de stage et de thèse.

Je te remercie Antoine CORBIN, Directeur d'ORSAY GROUP, pour ton soutien exceptionnel et pour m'avoir permis de continuer mon aventure dans le groupe en tant que responsable commerciale des produits ORSAY PHYSICS, merci pour tout !

Je suis très reconnaissante à Anouk GALTAYRIES et Gérard BENASSAYAG pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Merci beaucoup Gérard pour toutes ces excellentes discussions que nous avons eues et qui m'ont permises d'apprendre énormément sur la physique des particules. J'adresse également mes grands remerciements à Alain BRUNELLE et Christian COLLIEX pour avoir accepté d'être membres du jury de ma thèse. C'est avec fierté que je réalise que Christian a été le directeur de thèse de Pierre SUDRAUD et que j'ai eu la chance de l'avoir dans mon jury de thèse.

Un message très particulier à Marie PLANCHET, une personne tout simplement exceptionnelle et une grande amie, qui a toujours été présente pour moi à n'importe quel moment et surtout dans les moments les plus difficiles.

Je remercie l'institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO) et l'université Paris-Sud qui m'ont accueillie et l'ANRT pour sa participation au financement de ma thèse, via une bourse CIFRE.

Mes remerciements à Anne DELOBBE, la directrice R&D d'ORSAY PHYSICS, pour nos discussions et son important soutien.

Je suis très reconnaissante à François COMPAIN avec qui nous formions avec Pierre une équipe exceptionnelle pour le démarrage de ma thèse. Merci pour toute l'aide que tu m'as apportée au début puis pour ton soutien infailible.

Un grand merci à Arnaud HOUEL, le Directeur engineering d'ORSAY PHYSICS, sans qui cette thèse n'aurait pas aussi bien abouti !

Je remercie Jean LESREL, le responsable technique du projet ANDROMEDE à l'IPNO, pour sa collaboration, ses conseils et son implication continue dans ce travail, ainsi que Philippe BLACHE du bureau d'étude mécanique de l'IPNO pour son aide.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner Corinne DESSAIN et Valérie OBERTI pour leurs encouragements et leur assistance morale durant ces trois années.

Je tiens à remercier aussi l'équipe d'ORSAY PHYSICS et plus particulièrement Stéphane MICLO, Dulce COMPAIN, Laurent ALCARAZ, Marcel TENCE et Yves DE PUYDT pour leur exceptionnel soutien.

Je remercie également mes parents Nadine et Joël, ma mamie Réjane et ma mamie Lucienne pour m'avoir entourée, soutenue et surtout pour avoir toujours cru en moi. Un grand merci à Manu pour ton soutien lors de la soutenance.

Enfin, je prie toute personne qui m'aurait aidé directement ou indirectement et que j'aurais oublié de remercier de bien vouloir m'en excuser.

Maintenant une nouvelle page s'ouvre...

Table des matières

Glossaire	11
Introduction.....	13
Chapitre 1 : Etat de l'art	15
1.1 Contexte et intérêts du MeV-SIMS.....	15
1.1.1 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry) .	15
1.1.2 SIMS à haute énergie et cluster-SIMS	21
1.1.3 Des agrégats aux nanoparticules de haute énergie pour l'analyse de surface	25
1.1.4 Nécessité des études SIMS « à l'air »	29
1.2 Le projet Andromède	31
1.2.1 Description du projet Andromède.....	31
1.2.2 Structure du projet Andromède.....	33
1.2.3 Les attentes et applications du projet Andromède.....	40
1.3 Quelques généralités sur l'optique des particules chargées et les sources LMIS	41
1.3.1 L'optique des particules chargées	41
1.3.2 Les sources LMIS.....	44
1.3.3 Les aberrations des lentilles	48
Chapitre 2 : La source NAPIS	49
2.1 Description et Cahier des charges de la source NAPIS.....	49
2.1.1 Contexte	49
2.1.2 Descriptifs de la source NAPIS.....	50
2.1.3 Cahier des charges de la source NAPIS.....	52
2.2 Conception de la source NAPIS	54
2.2.1 Description de la source NAPIS	54
2.2.2 Le logiciel SIMION	59
2.2.3 Etude et optimisation de la géométrie de la colonne NAPIS	61
2.2.4 Réalisation de la source NAPIS	86
Chapitre 3 : Validation de la colonne NAPIS et Intégration dans ANDROMEDE	93
3.1 Tests physiques de la colonne NAPIS et validation du cahier des charges	93
3.1.1 Démarrage et procédure d'alignement de la colonne	93
3.1.2 Tracé des spectres d'émission.....	96
3.1.3 Calculs de résolution en masse	99

3.1.4	Mise en évidence de l'émission de nanoparticules d'or et courant des clusters.....	100
3.1.5	Injection directe dans le tube sans décélération à 20 keV	101
3.1.6	Injection avec décélération 1 qkeV pour injection dans la source ECR.....	102
3.2	Faisceaux délivrés par la colonne ionique ANDRO-NEC installée sur le terminal du Pelletron de 4 MV de NEC.....	103
3.2.1	Installation de la colonne ANDRO-NEC dans le terminal de l'accélérateur.....	103
3.2.2	Ligne de faisceau haute énergie (HE) d'agrégats et de nanoparticules	105
3.2.3	Caractérisation des faisceaux extraits d'ANDRO-NEC accéléré de 2 à 4 MeV	107
3.2.4	Caractéristiques des spectres transmis sur la ligne 1°29	109
Chapitre 4 : Analyseur de masse : Extraction des ions secondaires et Spectromètre de masse PSI-TOF.....		115
4.1	Le spectromètre à temps de vol orthogonal (OTOF).....	115
4.1.1	Choix du type de spectromètre : l'OTOF	115
4.1.2	Structure et conception du spectromètre PSI-TOF	117
4.1.3	Calcul en considérant le spectromètre idéal	118
4.1.4	Limitations du spectromètre OTOF	122
4.1.5	Réalisation du spectromètre	128
4.2	Les systèmes d'extraction des ions secondaires	133
4.2.1	La colonne d'extraction colinéaire à la focalisation du faisceau primaire : PSI-FIB	133
4.2.2	La colonne d'extraction indépendante du primaire : ExOTOF	149
4.3	Couplage de la colonne d'extraction avec le spectromètre PSI-TOF	157
4.3.1	Choix de la colonne d'extraction	157
4.3.2	Optimisation du couplage	165
4.4	Conclusions du chapitre 4	177
Conclusion générale		179

Glossaire

NAPIS: NAno Particle Ion Source

TOF-SIMS: Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

SNMS: Secondary Neutral Mass Spectrometry

FAB: Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry

PDMS: Plasma Desorption Mass Spectrometry

LSIMS: Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry

LDI: Laser Desorption Ionization

MALDI: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization

ESI: Electrospray Ionization

GC-MS: Gas Chromatography – Mass Spectrometry

Q-TOF: Quadrupôle Time of Flight

ICR: Ion Cyclotron Resonance

FT-ICR: Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance

LMIS: Liquid Metal Ion Source

LMAIS: Liquid Metal Alloy Ion Source

DART: Direct Analysis in Real Time

DESI: Desorption Electrospray Ionization

LA-ICP-MS: Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

TEM: Transmission Electron Microscope

IBA: MeV Ion Beam Analysis

PIXE: Particle Induced X-ray Emission

PIGE: Particle Induced Gamma-ray Emission

RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy

IBIL: Ion Beam Induced Luminescence

ECR: Electron Cyclotron Resonance

GMCS: Galette de micro-canaux

TDC: Time to Digital Converter

EHD: Electro-HydroDynamic

FIB: Focused Ion Beam

EBIS: Electron Beam Ion Source

NP: NanoParticules

MVA: Movable Variable Aperture

TCP-IP: Transmission Control Protocol – Internet Protocol

ESA : Analyseur à Secteur Electrostatique

WD: Working Distance

BPM: Beam Profil Monitor

C&C : Contrôle et Commande

NEC : National Electrostatic Corporation

EPEM : Electron Proton Emission Microscope*

UHV: Ultra High Vacuum ($P < 10^{-11}$ mbar)

LAMMA: Laser Microprobe Mass Analyzer

Introduction

Le but du projet ANDROMEDE est de créer un nouvel instrument pour l'analyse d'objets nanométriques par spectrométrie de masse présents à la surface d'échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ce projet est une alternative efficace à la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). L'information moléculaire (masse et structure) est obtenue à partir de l'impact de nanoparticules (NP) par exemple Au_{400}^{4+} accélérées dans la gamme du MeV grâce à un accélérateur électrostatique de 4MV. Ces projectiles bombardent des échantillons hydratés ou non-hydratés dans un vide adéquate pour des applications en biologie et des études « in-vivo ». L'impact des nanoparticules entraîne la désorption de la matière depuis la surface dans un diamètre de quelques dizaines de nanomètres. Les ions éjectés dits secondaires sont extraits pour être analysés par spectrométrie de masse par temps de vol. Deux spectromètres ont été envisagés : un temps de vol direct avec faisceau pulsé et un second spectromètre par temps de vol avec une accélération orthogonale (OTOF). Cet instrument permet de réaliser de nouvelles expérimentations sur des échantillons biologiques et chimiques aussi bien sous vide qu'à la pression quasi ambiante.

ANDROMEDE est une évolution et une synthèse de trois précédents projets de l'IPN d'Orsay : Orion (clusters accélérés avec l'accélérateur tandem d'Orsay de 15 MV), Tancrede (production de faisceaux intenses d'ions moléculaires multichargés) et PEGASE (accélérations de nanoparticules délivrées par une LMIS à 130 kV).

Un des éléments principaux du projet ANDROMEDE est le développement d'une nouvelle génération de source d'ions permettant la production de nanoparticules placée sur le terminal de l'accélérateur électrostatique de 4 MV. Cette source est appelée NAPIS (NANo Particles Ion Source) et est développée en collaboration avec la société ORSAY PHYSICS, partenaire du projet ANDROMEDE. L'autre élément est le spectromètre de masse couplé à l'optique d'extraction et de transmission des ions secondaires pour l'analyse des ions moléculaires éjectés également développé conjointement avec la société ORSAY PHYSICS. Ce partage d'expertise a été crucial au bon déroulement et développement de l'ensemble du projet ANDROMEDE qui a mené aux premières expériences de transmission du faisceau jusqu'à la cible avec une transmission de 100%.

Le mémoire de thèse est organisé en quatre chapitres. Dans le chapitre I, l'état de l'art des différents éléments de mon sujet de thèse est présenté. Le premier porte sur l'analyse de surface, la spectrométrie de masse qui est un des éléments essentiel de ma thèse. Dans cette partie, le contexte et l'intérêt du SIMS à haute énergie sont développés. La deuxième partie concerne le projet ANDROMEDE, porté par le laboratoire IPN d'Orsay, qui permet de réaliser des analyses SIMS à haute énergie grâce à un accélérateur de 4 MeV. Cette thèse s'inscrit dans le projet ANDROMEDE et traitera plusieurs parties de ce projet. La dernière partie développe les principes de la source LMIS et de l'optique des particules chargées pour le développement de la source NAPIS, source de clusters d'or pour le projet ANDROMEDE.

Dans le chapitre II, la description et le cahier des charges de la source NAPIS sont réalisés. La société ORSAY PHYSICS est partenaire du projet et responsable du développement de la source NAPIS. Toute la conception de cette source ainsi que les simulations permettant de valider une première fois le cahier des charges sont décrites. A la fin du chapitre, l'électronique et le logiciel associé sont présentés.

Dans le chapitre III, les tests des sources d'ions NAPIS et ANDRO-NEC sont développés avec leurs caractéristiques intrinsèques comparées au cahier des charges. Ensuite les tests d'acceptance de cette source placée dans le terminal haute tension de l'accélérateur sur le site de l'IPN d'Orsay sont discutés et présentés. L'ensemble de la ligne de faisceau ANDROMEDE est décrite et les premiers résultats de transmission du faisceau à haute énergie dans la ligne sont présentés avec les images des premiers faisceaux accélérés.

Dans le chapitre IV, nous abordons l'analyse en masse des ions secondaires. La première partie de ce chapitre concerne le choix et la conception du spectromètre à temps de vol : le spectromètre OTOF est alors étudié théoriquement sous forme de simulations en prenant tout d'abord un faisceau entrant parfait, i.e. parfaitement parallèle. Cette étude permet alors de déduire la ligne d'extraction et de transfert des ions secondaires, ce qui sera décrit dans la deuxième partie de ce chapitre. Deux colonnes d'extraction sont analysées théoriquement. Une de ces colonnes est adaptée aux colonnes ioniques développées par ORSAY PHYSICS dans le domaine du keV. La seconde est adaptée à d'autres dispositifs dont ANDROMEDE. Une comparaison théorique de leurs performances ainsi que de leurs intégrations sur une plateforme est abordée pour choisir laquelle des deux colonnes sera implémentée dans le projet ANDROMEDE. Les simulations de ces deux colonnes sont développées. En dernière partie, le couplage de la colonne d'extraction et du spectromètre OTOF appelé PSI-TOF est simulé pour obtenir la résolution en masse et le taux de transmission des ions secondaires espérés.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1 Contexte et intérêts du MeV-SIMS

1.1.1 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry)

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse qui permet d'obtenir une identification atomique et moléculaire d'un échantillon. Son principe repose sur la séparation des ions et/ou molécules chargés positivement ou négativement en fonction de leur rapport masse sur charge (m/q)¹. Plusieurs méthodes de production d'ions sont utilisées, dans notre cas nous considérons le bombardement d'une surface solide par des particules primaires d'énergie de l'ordre du keV ou du MeV. Ce bombardement produit une séquence complexe d'interactions qui pulvérise le solide et conduit à l'émission d'atomes, d'agrégats et aussi de molécules d'ions ou d'espèces neutres. La majorité des particules éjectées de la surface est neutre : seule une faible quantité jusqu'à quelques % existe à l'état ionisé. La probabilité d'ionisation dépend d'un grand nombre de paramètres chimiques et physiques qui peut varier pour la même espèce ionique. Malgré cette difficulté, cette méthode permet d'analyser et caractériser les surfaces solides et un grand nombre de techniques ont été développées dont les acronymes précisent le type de spectromètre de masse et le processus d'éjection comme le TOF-SIMS (*Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*), ou spécifient l'émission comme le SNMS (*Secondary Neutral Mass Spectrometry*), ou enfin le mode de bombardement comme le FAB (*Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry*) ou le PDMS (*Plasma Desorption Mass Spectrometry*) (Figure 1).

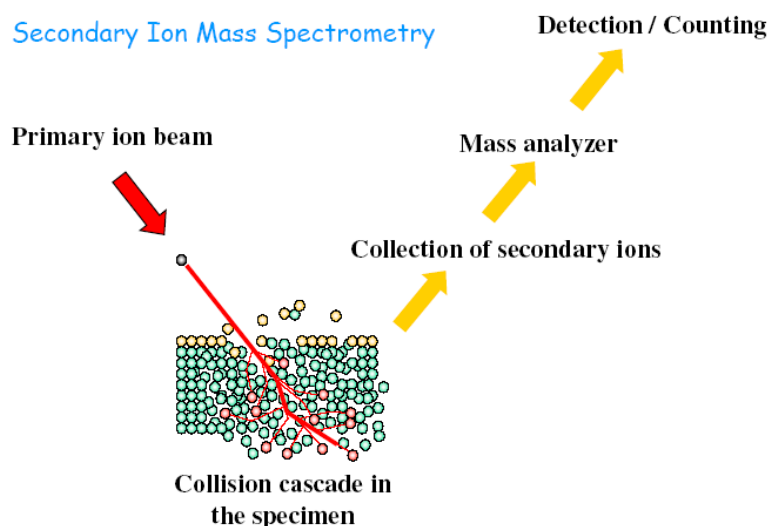


Figure 1. Schéma résumant le phénomène de pulvérisation

1.1.1.1 L'émission secondaire

L'émission secondaire induite par l'impact de particules a plusieurs dénominations en fonction des modèles, du processus étudié, des surfaces et de l'énergie des particules. Elles recouvrent toutes le passage en phase gazeuse des éléments du solide irradié. Les deux termes les plus couramment utilisés sont : pulvérisation qui

¹ G. Lawson, J.F.J. Todd, R.F Bonner, Dyn. Mass Spectrom, 4 (1975), 39.

se rapporte à l'éjection sous toutes les formes (neutres, ions, fragments, molécules, agrégats) des éléments du matériau sous impact d'ions et la désorption qui s'applique le plus souvent à l'émission superficielle de molécules. Dans tous les cas, il y a une modification du solide et de la surface de celui-ci avec des dommages et de l'érosion. Cette émission est le résultat du bombardement par des particules énergétiques primaires. Ce phénomène a été observé en premier par Grove² dans les décharges de gaz au milieu du XIXe siècle, mais la pulvérisation d'une cathode d'or par un faisceau d'ions a été clairement démontrée par Goldstein³ bien après. A la suite, en 1910, Joseph John Thomson a décrit l'apparition de rayons secondaires (chargés positivement) lorsqu'une surface de métal est bombardée par un faisceau primaire^{4,5}.

Pour caractériser l'érosion induite par le bombardement des ions, le rendement de pulvérisation Y est défini comme étant la somme de toutes les particules éjectées de la surface par l'ion primaire touchant la surface, et la probabilité d'ionisation P comme étant le nombre d'ions d'une espèce donnée divisé par le nombre de particules pulvérisées de cette même espèce. Par conséquent, le rendement d'ions secondaires η est le nombre d'ions pulvérisés par particule primaire, $\eta=Y \times P$, i.e. le rendement de pulvérisation multiplié par la probabilité d'ionisation. Une autre définition du rendement d'émission ionique est aussi souvent utilisée : elle est définie comme le rapport des ions détectés sur le nombre d'ions primaires ayant bombardés la surface. Un autre paramètre de l'érosion peut être quantifié, c'est le volume du cratère créé par l'impact. Un troisième paramètre caractérisant l'interaction est l'énergie déposée dans le solide par la particule primaire notée dE/dx qui correspond à l'énergie perdue par le projectile par unité de longueur dans le solide. Il y a principalement deux modes de dépôt d'énergie en fonction de la vitesse de la particule. A basse vitesse c'est-à-dire pour des ions dans le domaine du keV, où les collisions atomiques élastiques dominent, nous sommes dans le régime du pouvoir d'arrêt nucléaire. A plus grande vitesse, pour des particules ayant une énergie de l'ordre du MeV, où les interactions électroniques (collisions inélastiques) sont prépondérantes, c'est le pouvoir d'arrêt électronique. Plusieurs données liées à ces processus de perte d'énergie sont quantifiées : la profondeur d'arrêt, le diamètre de la trace créée dans le solide, le désordre.

D'un point de vue analytique, deux types d'analyse de la surface sont utilisés qui dépendent de la dose d'ions primaires. Dans le cas où les ions primaires bombardent une surface vierge, ils analysent les couches superficielles sans modification, nous sommes en SIMS statique. La dose maximum pour ce régime est liée au diamètre de la zone perturbée par l'ion primaire, elle est entre 10^{12} et 10^{13} ion/cm². Au-dessus de cette dose, les ions primaires bombardent une surface qui se modifie et s'érode donc nous sommes en SIMS dynamique qui est associé à l'analyse en profondeur de l'échantillon.

1.1.1.2 L'analyse de surface par Emission ionique et Spectrométrie de masse

Historiquement, le premier instrument commercialisé⁶ utilisant la détection d'ions pulvérisés pour caractériser des surfaces solides a été construit par Herzog en 1963⁷. A la suite, Raymond Castaing et Georges Slodzian ont fabriqué le premier spectromètre SIMS couplé à un analyseur magnétique destiné à l'imagerie⁸. Le SIMS statique précédemment défini comme technique d'analyse de surface a été introduit par Benninghoven en 1969⁹. L'analyse de surface organique avec la désorption de molécules intactes a été démontrée en utilisant des ions de hautes énergies dans le domaine du MeV par Macfarlane et Torgerson en

² W. R. Grove, Philos. Mag. 5 (1853) 203.

³ E. Goldstein, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 4 (1902) 237.

⁴ Thomson, J. J. "Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analyses" Longmans, Green and co., 1913. American Society for Mass Spectrometry, Santa Fe, NM, USA, www.asms.org

⁵ Van der Heide, P. "Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices" Wiley, 2014

⁶ En fait dès 1918, A. J. Dempster, de l'université de Chicago a développé un instrument à champ magnétique équipé de la première source à impact électronique (IE) (AJ. Dempster, Phys. Rev., 11 (1918), 316.). La base de la spectrométrie de masse magnétique était mise en place et les améliorations continues des éléments magnétiques et électrostatiques permettent actuellement d'atteindre de très hautes performances.

⁷ H. J. Liebl and R. F. K. Herzog, J. Appl. Phys. 34, 2893, 1963

⁸ Castaing, R.; Slodzian, G. "Microanalyse par émission ionique secondaire" Journal de Microscopie (Paris), 1962, 1, 395-410

⁹ A. Benninghoven, Chem. Phys. Lett., 6 (1970) 616

1974^{10,11}. Ces premières expériences ont ouvert l'analyse des surfaces organiques et biologiques qui ont été étendues au domaine d'énergie plus faible du keV avec les expériences de Benninghoven en 1976¹². Dans le domaine du keV, deux limitations apparurent rapidement : la destruction rapide de la cible sous le bombardement et des phénomènes de charge avec des échantillons non conducteurs. Pour minimiser ces problèmes, Barber¹³ en 1981 a développé la technique FAB (Fast Atomic Bombardment). Il utilisait un faisceau primaire d'atomes d'argon de 3-10 keV pour s'affranchir des problèmes de charges de surface possibles avec des ions, et introduisait les molécules à analyser dans une matrice liquide peu volatile de type glycérol. Ceci a permis d'obtenir des spectres d'ions secondaires sur une plus longue durée. Cette nouvelle technique fut nommée LSIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry).

Ces développements instrumentaux ont été fortement influencés par les recherches de Macfarlane et Torgerson qui ont montré qu'il est possible d'analyser des molécules organiques de grande taille grâce à la technique PDMS (Plasma Desorption Mass Spectrometry). Cette technique utilise les produits de fission nucléaire du californium 252 (²⁵²Cf), ayant une énergie d'environ 100 MeV et capables de passer à travers une fine feuille d'aluminium sur laquelle est déposé l'échantillon. La gamme de masse analysée a pu atteindre 20 kDa. Dans les années 80, de nombreux chercheurs dans le monde ont pu utiliser ces sources de produits de fission ainsi que des accélérateurs de particules pour des applications principalement dans le domaine de la biologie. Ces développements ont été associés à un fort engouement pour les techniques d'analyse par temps de vol qui firent un bond technologique concernant la résolution en masse, le taux d'acquisition et la dynamique de détection.

Avec les mêmes techniques et parallèlement, les lasers ont aussi été utilisés pour analyser des surfaces. Initialement sans matrice, la LDI (Laser Desorption Ionisation) a conduit Kaufman et F. Hillenkamp au développement du LAMMA (Laser Microprobe Mass Analyzer), puis les travaux de Hillenkamp et Karas ont permis d'étudier l'effet de matrices organiques sur la désorption des molécules incorporées dans celles-ci et sa mise au point des matrices qui engendre la pulvérisation de molécules lourdes à très lourdes. Cette technique est appelée MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) et a été récompensé par un prix Nobel suite à la démonstration pour la première fois de ces possibilités par la désorption de molécules biologiques de masse très élevée par Koichi Tanaka.

Initialement, la conception de l'analyseur par temps de vol (TOF) est apparue avec William Stephen en 1946¹⁴. Les performances de ce type de spectromètre se sont continuellement améliorées grâce à l'ajout d'un réflecteur électrostatique suggéré par Mamyrin¹⁵ dans les années 1970. Il a pour effet de compenser les différences de temps de vol de mêmes masses liées aux différences d'énergie initiale des ions secondaires qui limitent la résolution en masse de l'instrument. La première association d'un spectromètre de masse par temps de vol (TOF) avec un faisceau d'ions primaires pulsé a été réalisée par Chait¹⁶ pour détecter de petites molécules. Ce type de spectromètre est maintenant très répandu, car l'évolution des technologies et de l'électronique a permis d'obtenir des hautes résolutions en masse $M/\Delta M > 30000$, mais plus généralement autour de 10000. De plus, par le principe même de la technique, il permet une analyse simultanée de tous les ions secondaires émis d'une source ou d'une surface **sans limitation en masse**. En effet des masses moléculaires de plusieurs centaines de milliers de daltons ont ainsi été détectées. La limitation vers les masses très élevées est liée à leur production et détection. La technique de spectrométrie de masse par temps de vol est basée sur le mode pulsé ou ion par ion et l'analyse s'effectue pendant un temps défini par la masse la plus élevée à analyser. En général, ce type de spectromètre est équipé d'un système de pulsation : une impulsion d'ions primaires est envoyée pendant un temps court, inférieur ou égal à la nanoseconde, les ions secondaires émis sont ensuite analysés avant l'impulsion suivante. Il en résulte ainsi un cycle utile plus

¹⁰ D. F. Torgerson, R. P. Skowronski, R. D. Macfarlane, Biochem. Biophys. Res. Commun. 60 (1974) 616

¹¹ R. D. Macfarlane, D. F. Torgerson, Science 191 (1976) 920

¹² A. Benninghoven, D. Jaspers, W. Sichteremann, Appl. Phys 11 (1976) 35

¹³ M. Barber, R.S. Bardoli, R.D. Sedgwick, A.H. Tyler, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 7 (1981), 32

¹⁴ W.E. Stephens, Phys. Rev., 69 (1946), 691

¹⁵ Mamyrin, B. A.; Karataev, V. I.; Shmikk, D. V.; Zagulin, V. A. (1973). "The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution". Sov. Phys. JETP. 37: 45.

¹⁶ B. T. Chait and K. G. Standing, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 40 (1981) 185

faible comparé à un analyseur magnétique qui a une plage de masse restreinte. Les progrès de l'électronique et des détecteurs ont permis d'obtenir des taux de répétition de 50 à 100 kHz limités par la gamme de masse étudiée. Une autre approche de l'utilisation du temps de vol est le temps de vol à accélération orthogonale qui a été développé pour la première fois en URSS¹⁷. Un exemple est présenté sur la Figure 2. Initialement ce type de spectromètre de masse a été utilisé avec des sources d'ions continus (le plus souvent l'ionisation par électrospray ou ESI). L'accélération orthogonale combinée au refroidissement ionique collisionnel permet de séparer la production d'ions dans la source ionique et l'analyse de masse. Dans cette technique, une très haute résolution peut être obtenue pour les ions produits dans les sources MALDI ou ESI. De nouvelles applications en analyse de surface ont aussi été étudiées avec succès en utilisant des agrégats et nanoparticules¹⁸.

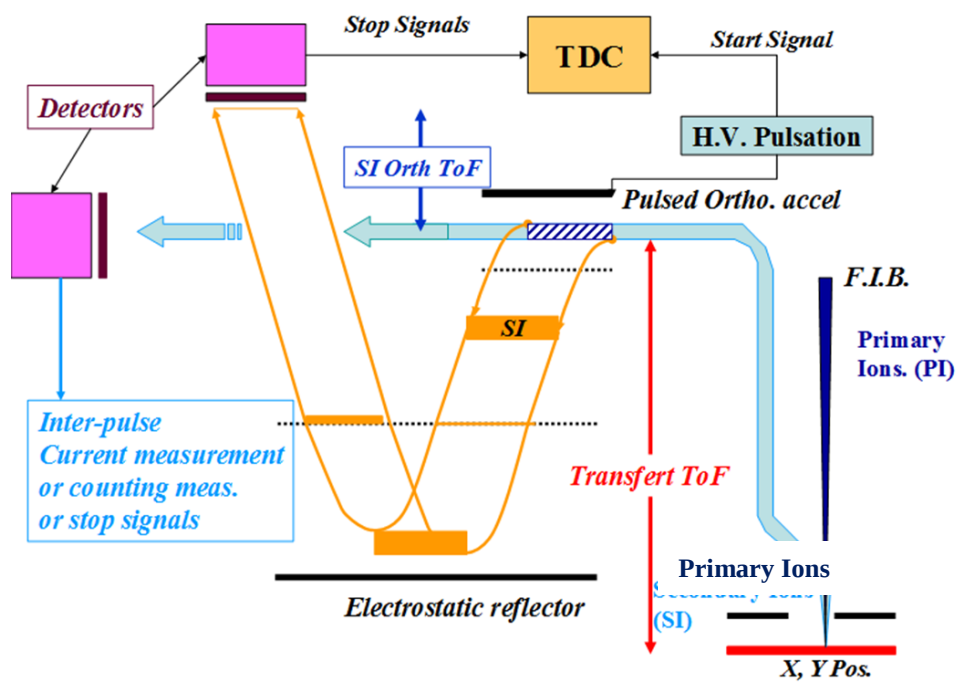


Figure 2. Spectromètre de masse par temps de vol à accélération orthogonale pour l'analyse de surface par FIB

Dans ce cas, le faisceau d'ions primaires n'est pas pulsé pour fournir le départ de la mesure, il peut bombarder continûment la surface ; les ions secondaires sont accélérés avec un faible potentiel et focalisés dans une cellule où peut être appliquée une tension pulsée perpendiculaire à la trajectoire des ions. La mesure de temps de vol est prise à partir de cette impulsion. Les avantages de cette approche sont multiples : la qualité optique du faisceau primaire n'est plus affectée par la pulsation ; la résolution du temps de vol n'est pas affectée par les caractéristiques du faisceau primaire en particulier le spectre de vitesse initial ; le cycle utile de la mesure des masses élevées peut atteindre 50 %. Malheureusement le problème concerne ce cycle utile qui est dépendant de la masse par le temps de vol des ions analysés. La collection n'est pas identique pour des ions légers et des ions lourds. En effet la vitesse de transit dans la cellule est plus rapide pour les ions légers et une faible proportion est déviée par le champ électrique pulsé. L'entreprise TOFWERK commercialise ce type de spectromètre de masse qui peut être utilisé avec de nombreuses sources d'ions (<http://www.tofwerk.com/htof/>).

Indépendamment de la technique de temps de vol d'autres approches liées à l'analyse en phase gazeuse avec des couplages chromatographiques ou par électrospray, les développements de Fenn dans les années

¹⁷ Dodonov, A. F., Chernushevich, I. V., Dodonova, T. F., Raznikov, V. V., Tal'rose, V. L. Inventor's Certificate No. 1681340A1, USSR, February 25, 1987., Dodonov, A. F.; Chernushevich, I. V.; Laiko, V. V. Extended Abstract from the Proceedings of the 12th International Mass Spectrometry Conference; Amsterdam, The Netherlands, - August 26-30, 1991;

¹⁸ A. Tempez, J.A. Schutz, S. Della Negra, J. Depauw, D. Jacquet, A. Novikov, Y. Le Beyec, M. Pautrat, M. Caroff, M. Ugarov, H. Bensaoula, M. Gonin, K. Fuhrer, AND Amina Woods, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 18, 371-376 (2004)

90^{19 20} ont constitué une véritable avancée technologique pour la spectrométrie de masse des biomolécules de masse lourde, car elles peuvent être produites multichargées et intactes. Cette caractéristique permet d'effectuer l'analyse en masse avec des instruments magnétiques ou quadripolaires et améliore la détection car il augmente l'énergie des ions moléculaires. Les analyseurs quadripolaires sont aussi apparus dans les années 50 à la suite des travaux de Wolfgang Paul à l'Université de Bonn²¹. La résolution en masse n'était qu'unitaire, mais il était d'une grande simplicité d'utilisation, une large gamme dynamique et un faible encombrement. Ils ont eu une forte expansion et sont toujours commercialisés avec des améliorations notables sur la gamme en masse et la résolution. Le principal intérêt de ces spectromètres de masse est la facilité de les coupler à des chromatographies et en particulier le couplage simple avec la GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry), ce qui a ainsi favorisé leur émergence dans le domaine de l'analyse quantitative en chimie organique.

Les appareils actuels sont souvent des combinaisons de plusieurs quadripôles par exemple triple quad d'AB Sciex ou TSQ 8000 de ThermoScientific. Leur intérêt actuel est qu'ils sont parfaitement adaptés aux études de la fragmentation des molécules qui permettent d'accéder à leur structure. La technique est simple, les ions formés dans la source entrent dans le premier analyseur où l'ion étudié est sélectionné (ion précurseur). Seuls les ions ayant le bon rapport m/z sélectionné pourront sortir de ce premier spectromètre. Ils entrent ensuite dans une cellule gazeuse, les collisions entre le gaz et les ions sélectionnés induisent les différentes fragmentations contrôlées par l'énergie transférée en énergie interne et l'énergie des liaisons de la molécule. Les rapports m/z de ces fragments sont analysés dans le second analyseur. Ces études de fragmentation peuvent être obtenues avec d'autres couplages tels que la configuration Q-TOF (Quadrupôle-time-of-flight) qui est utilisée avec les sources de type Électrospray.

Les meilleures résolutions en masse sont actuellement obtenues grâce à une nouvelle approche de l'analyse en masse avec la résonance cyclotronique des ions (ICR) développée initialement par J. A. Hipple et al²² dans le début des années 50. Ce système a été amélioré par Melvin B. Comisarow et Alan G. Marschall en 1974²³ et actuellement, avec l'augmentation de l'intensité des champs magnétiques qui peuvent atteindre 15 T sur certains appareils, des résolutions en masse de l'ordre du million ou de quelques centaines de milliers pour des molécules organiques sont obtenues. La précision est exceptionnelle, de l'ordre d'une ppm et permet de déterminer la composition des molécules par la mesure de la masse sur ce type de spectromètres qui sont commercialisés. Le second intérêt de ces spectromètres réside dans la possibilité de sélectionner dans la cellule de mesure elle-même, un ion pour effectuer ensuite une étape de collision et ceci autant de fois qu'il est nécessaire. Ce spectromètre permet aussi de faire de la (MS)ⁿ pour déterminer la structure de molécules complexes.

Récemment un dernier type de spectromètre de masse est apparu, il est développé par A. Makharov^{24 25} et commercialisé par Thermo Fisher Scientific, et appelé l'Orbitrap. Ce spectromètre est électrostatique, il est composé d'une électrode creuse, à l'intérieur de laquelle est placée une électrode coaxiale en forme de fuseau, ce qui permet d'obtenir un champ électrostatique quadri-logarithmique qui est le secret de cet instrument. Les ions sont injectés tangentiellement à l'électrode centrale et piégés autour d'elle par la force électrostatique qui compense les forces centrifuges. Il y a donc un mouvement circulaire autour de l'électrode centrale et un mouvement oscillatoire suivant l'axe de révolution de cet instrument ce qui permet d'utiliser, comme dans les ICR, le courant induit par ces oscillations en l'analysant par une transformée de Fourier et ainsi de mesurer le rapport m/z . La précision des mesures en m/z est excellente (1-2 ppm aisément) et la résolution est supérieure à 100 000²⁶ Récemment, le dernier développement nommé l'Orbitrap Fusion™

¹⁹ J.B. Fenn, M. Matthias, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science*, 246 (1989), 64-71

²⁰ J.B. Fenn, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 4 (1993), 524

²¹ W. Paul, H. S. Steinwedel, *Z Naturforsch.*, 8a, 448 (1953)

²² J.A. Hipple, H. Sommer, H.A. Thomas, *Phys. Rev.*, 76 (1949), 1877.

²³ M.B. Comisarow, A.G. Marshall, *Chem. Phys. Letters*, 25(1974), 282.

²⁴ Makarov, A (2000). *Analytical Chemistry*. 72 (6): 1156-62

²⁵ Hu, Q; Noll, RJ; Li, H; Makarov, A; Hardman, M; Graham Cooks, R (2005). *JMS*. 40 (4): 430-43.

²⁶ Makarov, A; Denisov, E; Lange, O; Horning, S (2006). *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 17 (7): 977-82.

Lumos™ Tribid™ Mass Spectrometer a atteint 10^6 . Cet instrument peut rivaliser avec les FT-ICR. L'Orbitrap est principalement utilisé en spectrométrie de masse en tandem, associé à un piège linéaire²⁷.

Ce type d'instrument principalement utilisé en couplage avec des sources électrospray a été récemment couplé à un spectromètre d'analyse de surfaces et d'imagerie ionique par des faisceaux d'agrégats par l'entreprise IONTOF dans le cadre du « 3D NanoSIMS Project NPL / NCE-MS ». Ce couplage permet d'avoir une nette amélioration de la résolution par rapport au temps de vol et ainsi d'améliorer l'attribution des ions moléculaires. Cette association fournit ainsi des capacités d'imagerie tissulaire ultramodernes. Un deuxième avantage est que cette solution permet de disposer d'une cellule de fragmentation donnant accès à la structure des molécules et ainsi de lever de nombreuses ambiguïtés isobariques. Cet instrument 3D OrbiSIMS a été lancé lors de la journée scientifique et technologique NiCE-MSI du 29 novembre 2016 ²⁸.

²⁷ Makarov, A; Denisov, E; Kholomeev, A; Balschun, W; Lange, O; Strupat, K; Horning, S (2006). Anal. Chem. 78 (7): 2113–20.

²⁸ <http://www.npl.co.uk/science-technology/surface-and-nanoanalysis/nice-msi/>

1.1.2 SIMS à haute énergie et cluster-SIMS

A la suite des travaux de R. Macfarlane effectués avec les produits de fission de Californium, plusieurs équipes ont mené des études sur les processus de désorption-ionisation dans un large domaine d'énergie s'étendant du keV au GeV. Ces études montrent que le paramètre essentiel de l'émission secondaire de molécules intactes est la densité d'énergie déposée dans les premières couches de la surface de l'échantillon (environ les 10 à 20 premiers nanomètres). Les rendements d'émission ionique moléculaire maximums sont obtenus pour une énergie par nucléons de 1 MeV/u quelle que soit la masse atomique du projectile. Le taux d'émission augmente avec la masse du projectile²⁹. En fait ce maximum de l'émission secondaire est relié à la densité d'énergie transférée dans le milieu par les électrons qui dépend de leur vitesse et donc de la vitesse de l'ion primaire. Plus celle-ci est élevée plus l'énergie se dilue dans un grand volume lié à leur parcours et la densité diminue. Le second paramètre est la charge de l'ion, plus celle-ci est élevée plus l'émission secondaire est importante et ceci quelle que soit l'énergie du projectile. Ce paramètre est lié à l'interaction électronique qui augmente avec la charge de l'ion³⁰. Après ces résultats, la question a été quel moyen permettrait de déposer plus d'énergie que de l'Uranium multichargé d'un GeV. Il n'y a qu'un moyen, qui est de bombarder une surface très petite, nanométrique, simultanément par plusieurs atomes donc d'utiliser des agrégats comme sonde de la surface ou pour modifier des matériaux. Cette différence entre des ions atomiques de haute énergie et des molécules comme le C₆₀ de quelques MeV est schématisée sur la Figure 3.

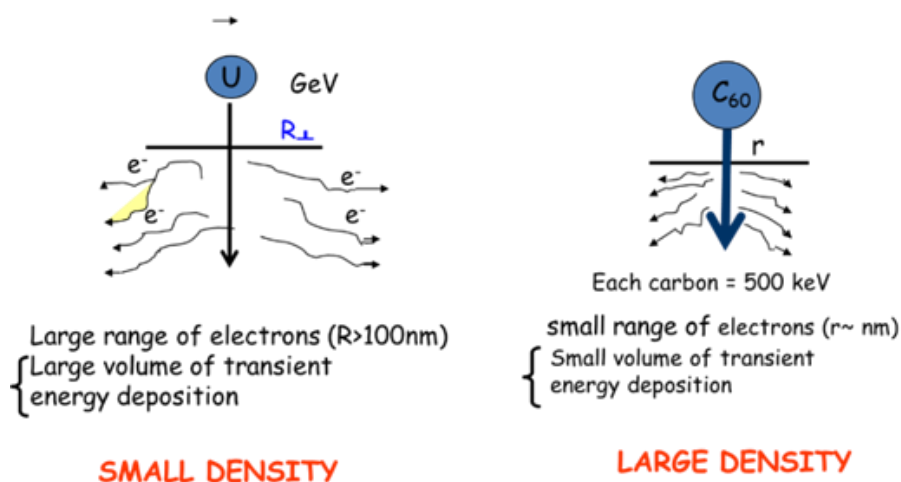


Figure 3. Intérêt des clusters pour déposer une grande densité d'énergie dans le matériau

Pour la même perte d'énergie le parcours des électrons est totalement différent : toute l'énergie déposée est concentrée autour de la trajectoire du fullerène (C₆₀). Cette approche simple a permis d'expliquer les effets non-linéaires observés dans le cas de métaux comme le titane, qui ne subissait aucune création de défauts avec un bombardement de l'ion atomique uranium³¹. Le faisceau de fullerènes induisait des traces continues qui ont pu être observées par microscopie électronique ; elles avaient un diamètre d'environ 10 à 20 nm. Cette forte densité d'énergie induit dans les matériaux organiques des cratères correspondant à l'éjection de 10⁷ unités de masse atomique. La comparaison entre les images AFM d'une surface d'un cristal de valine bombardée par des fullerènes ou des ions iode dans le domaine du MeV montre la différence très importante de la densité d'énergie. Il faut noter que la formation de ce cratère ne correspond pas à une

²⁹ S. DELLA-NEGRA, D. JACQUET, I. LORTHIOIS, Y. LE BEYEC, O. BECKER, K. WIEN, Int. J. of Mass Spectrometry and Ions Physics 53 (1983) 215-226

³⁰ K. WIEN, O. BECKER, W. GUTHIER, S. DELLA-NEGRA, Y. LE BEYEC, B. MONART, K. STANDING, G. MAYNARD, C. DEUTSCH, Int. J. of Mass Spectrometry and Ions Processes 78 (1987) 273-304.

³¹ H. DAMMAK, A. DUNLOP, D. LESUEUR, A. BRUNELLE, S. DELLA-NEGRA, Y. LE BEYEC, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1135.

destruction des molécules mais à une éjection de molécules intactes et d'agrégats moléculaires. La Figure 4 extrait de la référence³² montre ces effets.

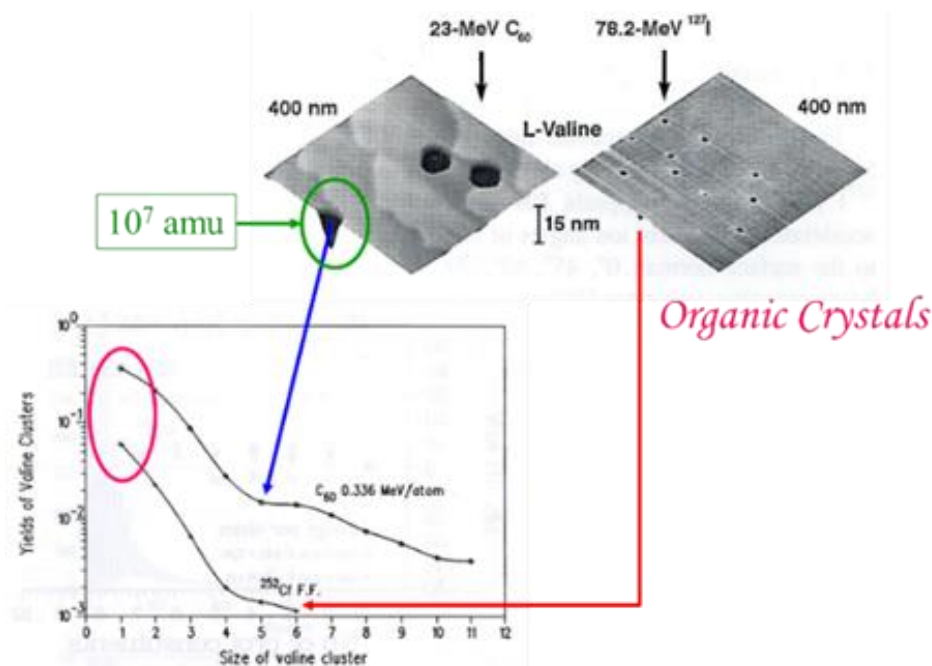


Figure 4. Cratères produits par l'impact de fullerènes et d'ions Iode énergétiques et les taux d'émission secondaire d'agrégats moléculaires

En fait, le bombardement par des agrégats énergétiques et l'augmentation de la densité d'énergie favorisent l'émission de molécules intactes : des molécules d'insuline et de trypsine sont désorbées de la surface intactes et multichargées avec des rendements approchant l'unité soit 1000 fois plus élevés qu'avec les produits de fission du californium. Les spectres sont proches de ceux obtenus par MALDI mais sans l'utilisation de matrice³³. Il faut noter que ces études avaient déjà été abordées dans les années 70 par Anderson et Bay qui avaient mesuré à l'aide d'une microbalance à quartz la masse de l'argent ou l'or pulvérisés après bombardement de différentes espèces d'ions primaires atomiques et agrégats dans le domaine de la centaine de keV^{34,35}. Ces études ont mis en évidence un effet non linéaire du rendement de pulvérisation d'une surface métallique lorsque le nombre d'atomes constituant l'ion primaire est augmenté. En effet, le rendement de pulvérisation induit par un projectile contenant n atomes est supérieur à n fois le rendement induit par des projectiles monoatomiques de même vitesse. Depuis la fin des années 80, différentes sources d'ions poly-atomiques ont été développées. En 1987, Reuter utilise une source de CF_3^+ et mesure un meilleur rendement d'ionisation que pour une source d' O_2^+ ³⁶. En 1989, une source de SF_5^+ est développée démontrant un meilleur rendement d'ionisation que les sources monoatomiques³⁷.

Par la suite, l'équipe de l'IPNO, après avoir étudié le bombardement réalisé par des ions atomiques dans le domaine du keV au GeV³⁸, a exploré systématiquement l'utilisation des agrégats comme projectiles avec des

³² D.B. DAYA, A. HALLEN, J. ERIKSSON, J. KOPNICZKY, R. PAPALEO, C. REIMANN, P. HÅKANSSON, B. SUNQVIST, A. BRUNELLE, S. DELLA-NEGRA, Y. LE BEYEC, Nucl. Instr. and Meth. in Physics and Research « Beam and Materials » B106 (1995) 233.

³³ A. BRUNELLE, S. DELLA-NEGRA, C. DEPRUN, J. DEPAUW, P. HAKANSSON, D. JACQUET, Y. LE BEYEC, M. PAUTRAT, Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Processes 164 (1997) 193

³⁴ H. H. Andersen, H. L. Bay, J. Appl. Phys., 45 (1974), 953

³⁵ H. H. Andersen, H. L. Bay, J. Appl. Phys., 46 (1975), 2416-2422

³⁶ Reuter, W. "Secondary Ion Emission from Metal Targets under CF_3^+ and O_2^+ Bombardment" Analytical Chemistry, 1987, 59, 2081-2087

³⁷ Appelhans, A. D.; Delmore, J. E. "Comparison of Polyatomic and Atomic Primary Beams for Secondary Ion Mass Spectrometry of Organics" Analytical Chemistry, 1989, 61, 1087-1093

³⁸ Brunelle, A.; Chaurand, P.; Della-Negra, S.; Le Beyec, Y.; Parilis, E. "Secondary Electron Emission Yields from a CsI Surface Under Impacts of Large Molecules at Low Velocities ($5 \times 10^3 - 7 \times 10^4$ ms⁻¹), Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1997, 11, 353-62

constituants atomiques différents : carbone, iodure de césium et or. Ces études sont menées en parallèle par d'autres laboratoires qui élargissent la palette des ions SF₅³⁹, agrégats métalliques d'étain⁴⁰, d'or⁴¹, de bismuth⁴², ainsi que des molécules jusqu'aux fullerènes (C₆₀)^{43,44,45,46}. Les résultats de ces expériences ont tous montrés une augmentation non linéaire des rendements d'émission ionique et de la pulvérisation aussi bien pour les surfaces métalliques que moléculaires en fonction du nombre de constituants de l'agrégat à vitesse constante^{47 48}. Ils ont mis en évidence l'augmentation du rendement de pulvérisation en fonction de la vitesse du projectile dans le domaine du keV, avec un maximum atteint autour de la centaine du keV par atome quel que soit l'agrégat primaire utilisé tant qu'il ne dépasse pas une dizaine d'atomes^{49,50}. Du point de vue instrumental, ces études montrent qu'un optimum pour l'analyse de surfaces peut être obtenu avec une énergie de 20 à 30 keV, 60 keV pour les ions deux fois chargés des agrégats constitué de 3 à 5 atomes de Bismuth ou d'or. Un deuxième point important de ces résultats est que l'augmentation du rendement de pulvérisation ionique secondaire est plus rapide que l'endommagement du film organique^{51 52 53 54 55}.

Depuis les années 2000, des appareils commerciaux utilisant des agrégats d'or, de bismuth et des molécules de fullerènes sont disponibles (www.ionoptika.com, www.iontof.com, www.phi.com). Pour les ions métalliques, les faisceaux sont produits par des sources LMIS (Liquid Metal Ion Source) comme il a été initié par le groupe d'Orsay en collaboration avec P. Sudraud qui créa l'entreprise ORSAY PHYSICS leader dans la fabrication de ce type de source. En effet, ces sources sont développées depuis les années 1980 pour leurs qualités optiques car ce sont des sources très brillantes qui permettent d'avoir des tailles de faisceaux atteignant dans le cas du gallium moins de 3 nm de diamètre et une dizaine de nanomètres pour les faisceaux d'ions atomiques d'or, des spots de quelques centaines de nm peuvent être obtenus pour les agrégats avec ces sources ce qui en fait un bon outil pour l'imagerie.

Les recherches fondamentales et instrumentales ont été poursuivies à Orsay et il est maintenant possible d'obtenir des faisceaux de nanoparticules d'or constitués de plusieurs centaines d'atomes d'or. Le bombardement des surfaces par ces nouveaux faisceaux permet d'obtenir encore un gain d'un facteur 1000 par rapport à un faisceau atomique de même énergie dans le domaine de la dizaine de keV avec un taux d'endommagement faible concentré sur le front du projectile qui reste intact tout le long de la pénétration dans le solide⁵⁶. Dans le domaine du keV, les nanoparticules d'or ont plusieurs particularités : elles pénètrent plus profondément que les ions atomiques de même vitesse ; elles restent intactes au sein du matériau et

³⁹ W. Szymczak, K. Wittmaack, NIM B, 88 (1994), 149-153

⁴⁰ Focused Ion Beam Technology bibliography, Nanotechnology, vol 1 (1990), 163

⁴¹ M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, M.G. Blain, E.A. Schweikert, G. Ben Assayag, P. Sudraud, Nucl. Instr. and Meth., B62 (1991), 8

⁴² F. Kollmer, Surface Sciences, 231-232 (2004), 153-158

⁴³ K. Boussofiane-Baudin, G. Bolbach, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, P. Hakansson, Y. Le Beyec, Nucl. Instr. and Meth., B88 (1994), 160

⁴⁴ D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Blenkinsopp, R. Hill, J. C. Vickerman, Anal. Chem., 75 (2003), 1754-1764

⁴⁵ Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szweczyk, E. J. Smiley, N. Winograd and B. J. Garrison, Anal. Chem., 75 (2003), 4402-4407

⁴⁶ D. Weibel, Anal. Chem., 75 (2003), 1754

⁴⁷ H.H. Andersen, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Chaumont, H. Bernas, Phys. Rev. Lett. 80 (1998), 5433

⁴⁸ S. Bouneau, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, M. Fallavier, J.C. Poizat, H.H. Andersen, Phys. Rev., B 65 (2002), 144106

⁴⁹ A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, K. Baudin, H.H. Andersen, Phys. Rev., A 63 (2001), 22902

⁵⁰ A. Novikov, M. Caroff, S. Della-Negra, J. Depauw, Y. Le Beyec, M. Pautrat, J. A. Schultz, A. Tempez, A. Woods, Rapid Comm. Mass Spectrom., 19 (2005), 1851-1857

⁵¹ A. Novikov, M. Caroff, S. Della-Negra, J. Depauw, M. Fallavier, Y. Le Beyec, M. Pautrat, J. A. Schultz, A. Tempez and A. S. Woods, 2005, Rapid Commun. Mass Spectrom., 19 (2005), 1851-1857

⁵² Shard, A. G.; Havelund, R.; Seah, M. P.; Spencer, S. J.; Gilmore, I. S.; Winograd, N.; Mao, D.; Miyayama, T.; Niehuis, E.; Rading, D.; Moellers, R. Analytical Chemistry, 2012, 84, 7865-7873.

⁵³ Fletcher, J. S.; Lockyer, N. P.; Vaidyanathan, S.; Vickerman, J. C. Analytical Chemistry, 2007, 79, 2199-2206

⁵⁴ Fletcher, J. S.; Rabbani, S.; Henderson, A.; Blenkinsopp, P.; Thompson, S. P.; Lockyer, N. P.; Vickerman, J. C. Analytical Chemistry, 2008, 80, 9058-9064.

⁵⁵ N. Wehbe, M. Fallavier, S. Della Negra, J. Depauw, A. Brunelle, H.H. Andersen, Nucl. Instrum. & Meth. In Phys. Res., B268 (2010), 259

⁵⁶ A. NOVIKOV, MARTINE CAROFF, SERGE DELLA-NEGRA, J. DEPAUW, YVON LE BEYEC, MICHÈLE PAUTRAT, J. ALBERT SCHULTZ, AGNÈS TEMPEZ AND AMINA WOODS, Rapid Comm. Mass Spectrom., 19, 1851-1857 (2005)

sont observées sous forme cristalline après leur arrêt dans le solide⁵⁷; et au niveau de l'émission ionique il y a la formation d'adduits avec l'or qui augmente la sensibilité analytique⁵⁸.

D'autres faisceaux d'ions complexes ont été développés dans les années 1980 par l'équipe de Yamada composés d'agrégats d'argon de plusieurs centaines à milliers d'atomes. Ce type de sources a été développé par Yamada vers le milieu des années 1980⁵⁹ ⁶⁰. Elles ont montré des qualités inégalées pour polir des surfaces. Dans le cadre des mesures de profils en profondeur de matière organique, ces ions permettent d'éroder la surface sans détruire les molécules organiques des couches inférieures ce qui est une caractéristique essentielle pour ces mesures⁶¹. Ils ont une faible énergie par atome, typiquement quelques eV par d'atome donc ils ne pénètrent pas profondément dans les matériaux organiques et ils déposent leur énergie dans les premiers nanomètres du solide. Cette haute densité d'énergie conduit à des rendements de pulvérisation très élevés sans induire de dommages dans les couches inférieures ce qui permet d'avoir toujours une surface intacte et donc un signal moléculaire constant dans le cas de SIMS Dynamique et de mesure de profil en profondeur. Des résultats équivalents peuvent être obtenus avec des faisceaux de fullerènes mais dans ce cas le carbone reste sur la surface et un dépôt se forme ce qui modifie le taux d'émission. Le faisceau d'argon est inerte et il ne se dépose pas sur la surface pulvérisée, la surface ne présente donc pas les problèmes du dépôt de carbone associé à l'utilisation des projectiles C₆₀. De plus, les faisceaux d'argon permettent une analyse en profondeur avec une meilleure résolution que les faisceaux de fullerène⁶². Cela est expliqué par l'énergie par atome pour les agrégats d'argon inférieure à celle du fullerène. Aujourd'hui, ces agrégats sont de plus en plus utilisés pour des études de profilage en profondeur et d'imagerie en trois-dimensions dans des échantillons organiques⁶³ ⁶⁴ ⁶⁵ ⁶⁶.

Un grand nombre de spectromètres de masse couple à la fois les avantages des agrégats de bismuth permettant d'obtenir d'excellents rendements d'émission avec une résolution spatiale élevée, et ceux des faisceaux d'agrégats d'argon qui permettent d'obtenir une excellente résolution en profondeur. Cette méthode, dénommée « Dual Beam »⁶⁷, indique qu'un faisceau pulvérise la matière d'une surface d'une centaine de μm^2 et qu'ensuite l'analyse se fait avec un autre faisceau au centre de la surface pulvérisée ce qui permet d'avoir une image 3D des échantillons.

⁵⁷ C. Guillermier, S. Della-Negra, E. A. Schweikert, A. Dunlop, G. Rizza, *International Journal of Mass Spectrometry* 275 (2008) 86-90

⁵⁸ C. GUILLERMIER, S. DELLA NEGRA, R. D. RICKMAN, G. J. HAGER, E. A. SCHWEIKERT, *Int. Journal of Mass Spect.*, Volume 263, Issues 2-3, 5(2007), 298-303.

⁵⁹ I. Yamada, T. Takag, *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 120-123

⁶⁰ Method for surface treatment with extra-low-speed ion beam. European Patent Application EP0516480, Kind Code: A2

⁶¹ N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 216 (2004), 379-389

⁶² Shard, A. G.; Havelund, R.; Seah, M. P.; Spencer, S. J.; Gilmore, I. S.; Winograd, N.; Mao, D.; Miyayama, T.; Niehuis, E.; Rading, D.; Moellers, R. *Analytical Chemistry*, 2012, 84, 7865-7873.

⁶³ Fletcher, J. S.; Lockyer, N. P.; Vaidyanathan, S.; Vickerman, J. C. *Analytical Chemistry*, 2007, 79, 2199-2206.

⁶⁴ Fletcher, J. S.; Rabbani, S.; Henderson, A.; Blenkinsopp, P.; Thompson, S. P.; Lockyer, N. P.; Vickerman, J. C. *Analytical Chemistry*, 2008, 80, 9058-9064.

⁶⁵ Jones, E. A.; Lockyer, N. P.; Vickerman, J. C. *Analytical Chemistry*, 2009, 80, 2125-2132.

⁶⁶ Piwowar, A. M.; Fletcher, J. S.; Kordys, J.; Lockyer, N. P.; Winograd, N.; Vickerman, J. C. *Analytical Chemistry*, 2010, 82, 8291-8299.

⁶⁷ H.-G. Cramer, U. Jürgens, E. Niehuis, M. Terhorst, Z. Zhang, A. Benninghoven, in *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IX*, Ed. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner. Wiley, Chichester, New York, (1994), 449

1.1.3 Des agrégats aux nanoparticules de haute énergie pour l'analyse de surface

1.1.3.1 Le projet ORION

Parallèlement aux études menées dans le domaine du keV et au vu des résultats obtenus, le groupe de l'IPNO a décidé d'introduire ces nouveaux faisceaux d'agrégats et de molécules au niveau des accélérateurs pour obtenir des énergies élevées de plusieurs dizaines de MeV. C'est le projet ORION, qui a délivré ces premiers faisceaux d'agrégats énergétiques en 1991. Deux voies de production ont été mises en place, l'une à partir de source à pulvérisation induite par un faisceau de césium. Les ions produits sont négatifs, ils sont accélérés par le premier étage électrostatique de l'accélérateur, puis au terminal ils traversent une cellule gazeuse, les collisions conduisent à l'épluchage des ions et aussi en partie à leur fragmentation. Les ions positifs obtenus sont accélérés par le même potentiel et atteignent ainsi des énergies de plusieurs dizaines de MeV. La sélection des ions agrégats ou moléculaires est effectuée par une analyse magnétique ou temps de vol. Cette première approche développée sur l'accélérateur Tandem Van de Graaff de 15 MV a permis de fournir des faisceaux d'agrégats dans un large domaine : des agrégats de carbone aux agrégats d'or et aussi des faisceaux moléculaires, en particulier des fullerènes multichargés jusqu'à 45 MeV. Cette voie a été appliquée avec l'accélérateur Aramis du CSNSM ce qui a permis d'effectuer les expériences de pulvérisation⁵⁰ et aussi suivie dans plusieurs laboratoires comme en Allemagne à Erlangen⁶⁸ et aussi en Suisse au Paul Scherer Institute⁶⁹. La seconde option a consisté à modifier l'accélérateur au niveau du terminal pour introduire une colonne ionique complète avec un barillet de trois sources LMIS, avec leur ligne de focalisation, la sélection en masse par un filtre de Wien et l'injection par deux déflecteurs électrostatiques pour injecter ces faisceaux sur la ligne d'accélération du Tandem. Cette approche a permis d'injecter des faisceaux continus sélectionnés d'agrégats, et a été dupliquée sur un Van de Graaff de 2.5 MV à l'IPN de Lyon⁷⁰. A partir des années 2000, les faisceaux de nanoparticules d'or de plusieurs centaines à milliers d'atomes ont été accélérés avec un potentiel de 200 kV à 4 MV sur l'accélérateur⁷¹. Des expériences réalisées avec ces faisceaux ont permis de déterminer la charge et donc la masse des nanoparticules délivrées par la source LMIS installée dans le terminal. Les nanoparticules sont multichargées, de m/z de 100 avec 4 charges positives en moyenne ce qui donne Au_{400}^{4+} d'où des ions de 16 MeV⁷⁴.

L'analyse de surface organique avec ces faisceaux⁷² a permis d'obtenir des taux d'émission jamais atteints auparavant. La Figure 5 présente le taux d'émission secondaire des ions moléculaires intacts de glycine en fonction de l'énergie du domaine du keV au MeV. Celui-ci croît avec l'énergie des projectiles et il y a des dizaines d'ions moléculaires émis simultanément pour un seul impact.

⁶⁸ Ch. SCHOPPMANN, P. WOHLFART, D. BRANDL, M. SAUER, Ch. TOMASCHKO, H. VOIT, K. BOUSSOFIANE, A. BRUNELLE, P. CHAURAND, J. DEPAUW, S. DELLA-NEGRA, P. HÅKANSSON, Y. LE BEYEC, Nucl. Instr. and Meth. B82 (1993) 156.

⁶⁹ F. Ames, M. Döbeli, C.R. Musil, P.W. Nebiker, L. Scandela, M. Suter and H.A. Synal, N.I.M. B 112 (1996) 64-67

⁷⁰ M. Fallavier, Y. Champelovier, M. Ferrari, R. Kirsch, J.C. Poizat, J. Remillieux, J.P. Thomas, B. Canut, M. Monchanin, S.M.M. Ramos, P. Thévenard, S. Della Negra, J.P. Mouffron, P. Nicol, European Physical Journal, D9 (1999) 529.

⁷¹ S. BOUNEAU, S. DELLA-NEGRA, J. DEPAUW, D. JACQUET, Y. LEBEYEC, J.P. MOUFFRON, A. NOVIKOV, M. PAUTRAT. N.I.M. B225 (2004) 579-589

⁷² S. Della-Negra, J. Depauw, C. Guillermier and E.A. Schweikert, Surf. Interface Anal., 2011, 43, 62-65.

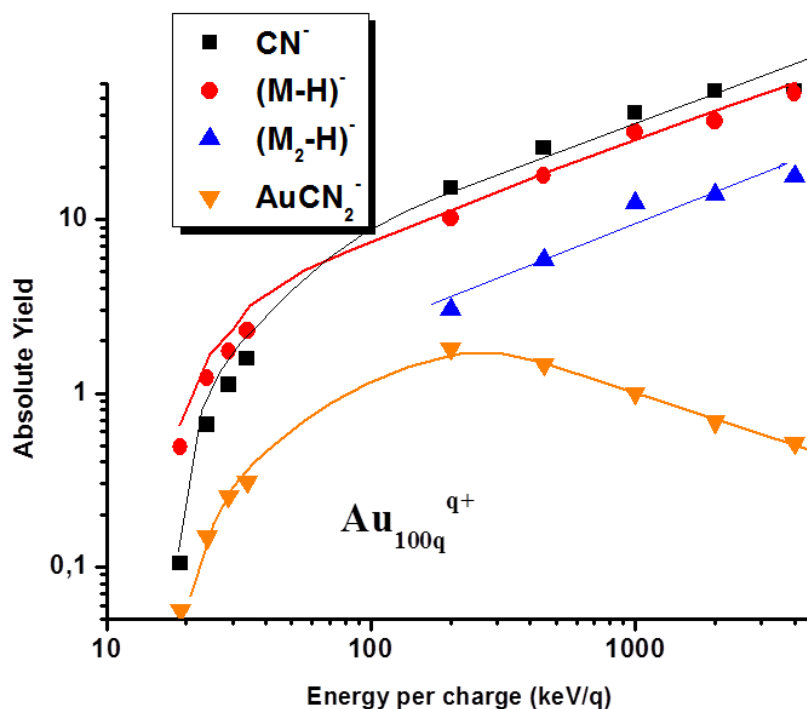


Figure 5. Rendements d'émission secondaire des ions CN^- , moléculaire, dimère et un adduct d'or, en fonction de l'énergie du projectile Au_{400}^{4+}

Ce comportement est aussi observé pour les agrégats moléculaires. L'augmentation de la masse du projectile induit aussi une augmentation du taux d'émission linéairement avec le nombre de constituants. Cette étude a été menée entre $N/q = 100$ et 1500 .

Ces taux qui conduisent à l'émission de plusieurs centaines d'ions de masses différentes permettent d'obtenir un spectre de masse avec 1 seul impact soit l'analyse d'un volume d'environ 1000 nm^3 . Un exemple à « basse énergie » est présenté sur la Figure 6 et la Figure 7 qui montrent un spectre de masse et la distribution isotopique des CN^- émis d'un mélange de glycine ^{13}C et glycine ^{15}N .

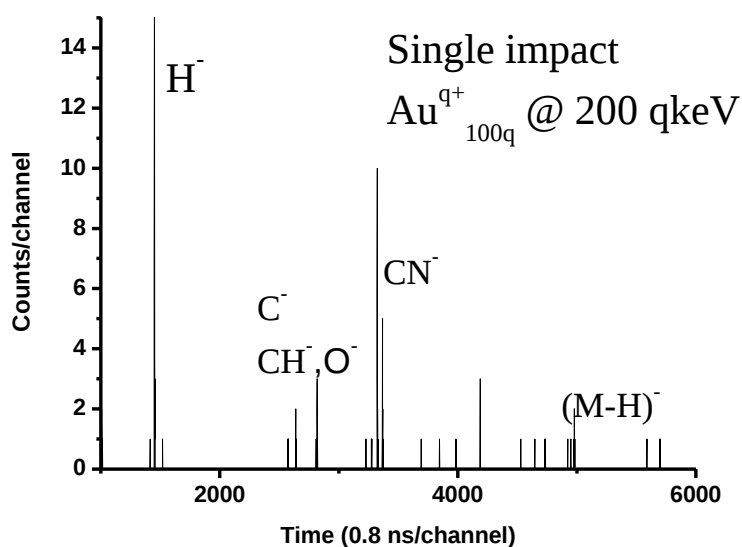


Figure 6. Mesure du temps de vol des ions secondaires négatifs obtenus avec un seul impact d' Au_{400}^{4+} d'énergie 200 qkeV sur un échantillon de glycine

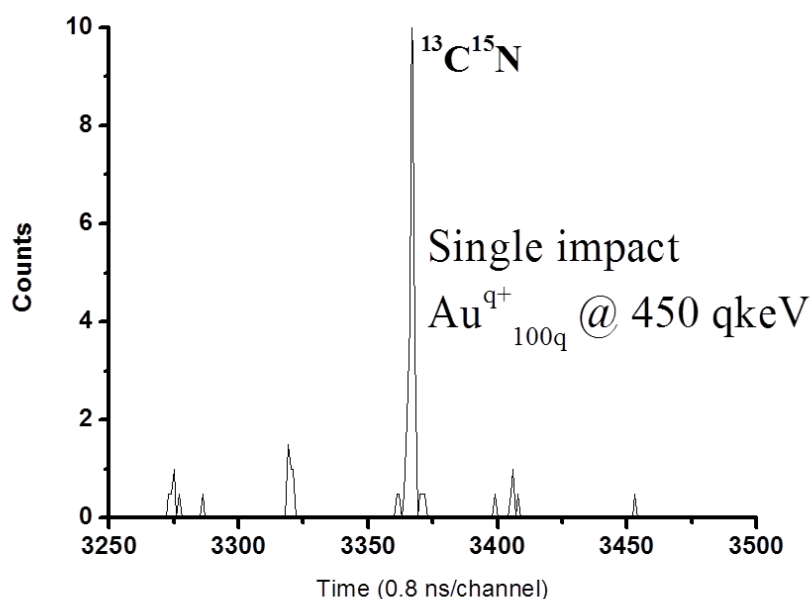


Figure 7. Mesure du temps de vol des isotopes de CN obtenus avec un seul impact d' Au_{400}^{4+} d'énergie 450 qkeV sur un échantillon d'un mélange de glycine ^{13}C et ^{15}N .

Cette efficacité de détection a été démontrée aussi avec des molécules plus complexes de lipide A extrait de bactéries. Le rendement d'émission d'ions moléculaire a atteint 30%, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 50 par comparaison avec un faisceau d'ions primaires d'or 9 à 200 qkeV ⁷³. Un dernier point important est la forte émission d'électrons et de protons sous l'impact de ces nanoparticules énergétiques. Cette forte émission permet d'envisager la localisation des impacts par microscopie par émission aussi bien en négatif qu'en positif.

1.1.3.2 Le projet PEGASE

A la suite du projet ORION et des résultats obtenus avec les nanoparticules énergétiques, un nouveau projet dédié à l'analyse de surface par spectrométrie de masse et nanoparticules a vu le jour : c'est le projet PEGASE, financé par la NSF (Grant CHE-0750377), qui a débuté en 2009 grâce à une collaboration entre l'IPNO et le TAMU (*Texas A&M University*). PEGASE est une plateforme de 130 kV permettant l'accélération d'agrégats et de nanoparticules produits par une source LMIS⁷⁴ (Figure 8). Cette collaboration a permis le développement d'un microscope à émission électronique et protonique qui donne la possibilité de localiser les impacts des ions grâce à l'émission d'électrons secondaires lors de la pulvérisation⁷⁵. Ainsi, une localisation de l'impact de chaque particule est obtenue avec une précision d'environ un micromètre.

⁷³ A. NOVIKOV, MARTINE CAROFF, SERGE DELLA-NEGRA, J. DEPAUW, YVON LE BEYEC, MICHÈLE PAUTRAT, J. ALBERT SCHULTZ, AGNÈS TEMPEZ AND AMINA WOODS, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 19, 1851-1857 (2005)

⁷⁴ S. Della-Negra, J. Arianer, J. Depauw, S.V. Verkhoturov and E.A. Schweikert, *Surf. Interface Anal.*, 2011, 43, 66-69.

⁷⁵ M. J. Eller, S. V. Verkhoturov, S. Della-Negra, and E. A. Schweikert, *Rev. Sci. Instrum.* 84, 103706 (2013)

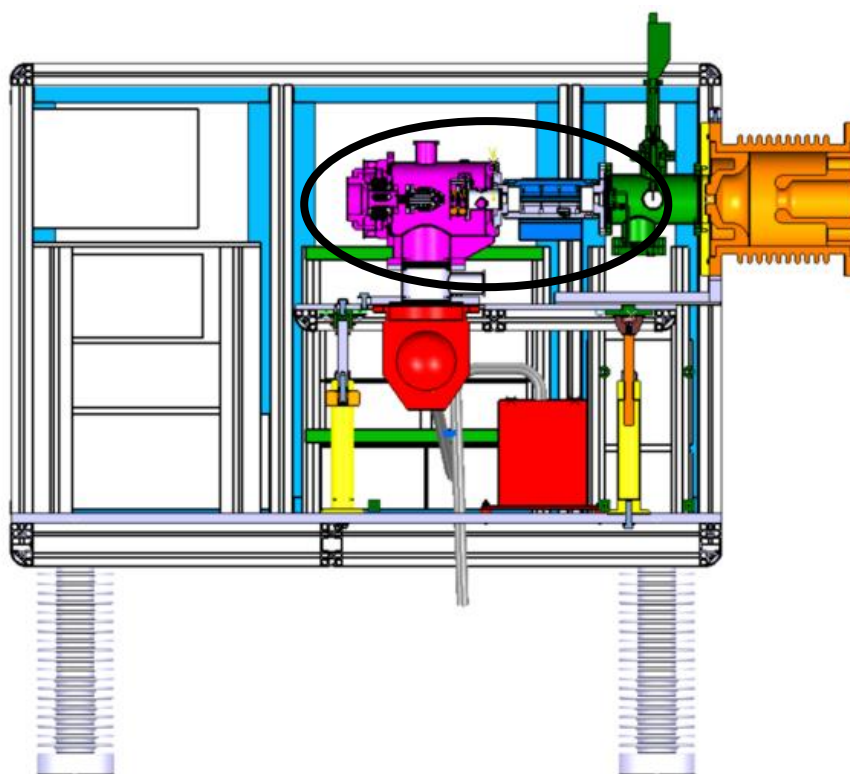


Figure 8. La plateforme PEGASE de 130 kV

Cet instrument a démontré l'avantage des nanoparticules pour l'analyse de surfaces biologiques natives grâce à la forte augmentation du taux de désorption d'ions moléculaire lipidiques⁷⁶. Les spectres sont similaires à ceux obtenus par MALDI, mais sans matrice et avec des doses très faibles. Il a été noté qu'il sera possible d'effectuer une analyse par fluorescence induite par l'impact des nanoparticules simultanément à l'émission ionique⁷⁷. Ces faisceaux de nanoparticules ont aussi permis de caractériser des nano-objets individuels⁷⁸ jusqu'à des monocouches de graphènes par réflexion et transmission^{79 80}.

Ces résultats obtenus au Texas A&M University en collaboration avec l'équipe du professeur E.A. Schweikert ont permis de valider la conception d'un nouveau projet plus ambitieux pour sonder des nano-domaines et des nano-objets utilisant des nanoparticules et molécules multichargées de haute vitesse, appelé **Andromède**, pour lequel un développement de source et de spectrométrie de masse font l'objet de cette thèse.

⁷⁶ F.A. Fernandez-Lima, J. Post, J.D. DeBord, M.J. Eller, S.V. Verkhoturov, S. Della-Negra, A.S. Woods, E.A. Schweikert, Anal. Chem. 2011, 83, 8448-8453

⁷⁷ Francisco A. Fernandez-Lima, Michael J. Eller, J. Daniel DeBord, Michaela J. Levy, Stanislav V. Verkhoturov, Serge Della-Negra, and Emile A. Schweikert, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3 (3), pp 337-341

⁷⁸ C.-K. Liang, S. V. Verkhoturov, Y. Bistrat, S. Dikler, J. D. DeBord, F. A. Fernandez-Lima, E. A. Schweikert and S. Della-Negra, Surface and Interface Analysis, Volume 45, Issue 1, January 2013, Pages: 329-332,

⁷⁹ Michael J. Eller, Chao-Kai Liang, Serge Della-Negra, Aaron B. Clubb, Hansoo Kim, Amanda E. Young, and Emile A. Schweikert, online 29 January 2015, in The Journal of Chemical Physics (Vol.142, Issue 4).

⁸⁰ Sheng Geng, Stanislav V. Verkhoturov, Michael J. Eller, Serge Della-Negra, and Emile A. Schweikert, The Journal of Chemical Physics 146, 054305 (2017); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4975171>

1.1.4 Nécessité des études SIMS « à l'air »

Les techniques précédentes permettent d'analyser correctement des échantillons sous vide. Cependant, certains échantillons se dégradent sous vide, et nécessitent des études à des pressions proches de la pression atmosphérique. Le seul inconvénient de la technique SIMS est qu'elle utilise des ions et des clusters primaires d'énergie de l'ordre de quelques keV ne pouvant pas traverser plus que quelques centaines de microns dans l'air.

Les techniques de spectrométrie de masse à la pression atmosphérique utilisées sont : la spectroscopie MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation*), les sources DART (*Direct Analysis in Real Time*) et la spectroscopie DESI (*Desorption Electro-Spray Ionization*). Malheureusement toutes ces techniques sont limitées par la résolution spatiale du faisceau primaire qui sera d'environ 30 microns dans le meilleur des cas pour le MALDI et de l'ordre du millimètre pour le DART et le DESI, ce qui est loin des caractéristiques obtenues sous vide par Cluster-SIMS qui a montré l'intérêt des cartographies ayant des résolutions submicroniques. Seule la technique MALDI est proche, mais le choix de la matrice dans ce cas peut grandement influencer la détection limite de certaines des espèces ioniques. Une grande attention doit être portée lorsqu'un échantillon de composition moléculaire inconnue est analysé. La spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif et à ablation laser ou LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) permet d'obtenir des résolutions spatiales de l'ordre de la dizaine du micron mais cette technique détruit toute l'information moléculaire par l'ablation laser. Aujourd'hui, il n'existe aucune technique de spectrométrie de masse capable de fournir des cartes moléculaires de masses lourdes à la pression atmosphérique avec une excellente résolution spatiale.

Les études expérimentales menées par le laboratoire de l'IPNO et du TAMU, ont montré d'autres propriétés très intéressantes des nanoparticules. En effet, elles restent intactes quand elles pénètrent la matière solide ou gazeuse sur une distance limitée. Des images obtenues par TEM (*Transmission Electron Microscope*) haute résolution (HRTEM) ont montré des nano-cristaux dans les feuilles de carbone à basse énergie (80 keV). L'intégrité des nanoparticules a aussi été démontré dans le cas des fullerènes C_{60} , qui à 10 MeV restent intacts à travers 80 cm dans une cellule gazeuse d'un accélérateur tandem Van de Graaff⁸¹. Plus récemment, Winograd et al. ont démontré que les ions C_{60}^+ accélérés à quelques dizaines de keV passent à travers de petites cellules gazeuses à 8 mtorr⁸². Avec Pégase, cette hypothèse avancée dans le projet Andromède a été vérifiée en bombardant une feuille de carbone fine se trouvant dans un vide résiduel de plusieurs mbars par le faisceaux de nanoparticules traversant une zone de pompage différentielle d'une dizaine de cm sans être fragmenté. Les impacts des nanoparticules ont été clairement observés par microscopie électronique sans différence avec les expériences réalisées sous vide⁸³. Des ions secondaires ont pu être analysés suite à ces irradiations. Ainsi, ce résultat rend possible l'analyse de surface sous vide partiel et l'analyse moléculaire de nano-objets sur des échantillons hydratés ne nécessitant aucune préparation particulière. Des nanoparticules Au_{400}^{4+} d'énergie 1 MeV peuvent traverser plusieurs dizaines de nanomètres de carbone, ce qui correspond à plusieurs centimètres dans l'air sous pression proche de l'atmosphère.

La technique d'utilisation des faisceaux à la pression atmosphérique a déjà été expérimentée avec des protons et des ions hélium pour réaliser des analyses élémentaires d'objets dans les conditions atmosphériques avec les techniques IBA (*MeV Ion Beam Analysis*), allant du PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) et du PIGE (*Particle Induced Gamma-ray Emission*) au RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), IBIC (*Ion Beam Induced Charge*) et IBIL (*Ion Beam Induced Luminescence*). Il a aussi été démontré qu'il est possible d'utiliser des ions lourds de l'ordre du MeV pour produire des ions secondaires de la surface solide dans un mode PDMS ou MeV-SIMS⁸⁴. De plus, les mesures PIXE, RBS et SIMS peuvent être

⁸¹ S. Della-Negra, et al, Nucl. Instr. And Meth. In Physics Research, B74, 453-456 (1993).

⁸² A. Carado, M.K. Passarelli, J. Kozole, J.E. Wingate, N. Winograd, A.V. Loboda, Anal. Chem., 80, 7921-7929 (2008)

⁸³ J.D. DeBord, S. Della-Negra, F. A. Fernandez-Lima, S.V. Verkhoturov, E.A. Schweikert, J. Phys. Chem. C, 2012, 116 (14), pp 8138-8144

⁸⁴ J. Matsuo, S. Ninomiya, H. Yamada, K. Ichiki, Y. Wakamatsu, M. Hada, T. Seki, & T. Aoki, Surf. & Interface Anal., 42, 2010, 1612-1615

réalisées simultanément avec le même faisceau d'ions apportant des informations complémentaires sur l'échantillon⁸⁵.

Depuis des décennies, l'analyse de surface est réalisée sous vide permettant d'obtenir des surfaces non-affectées par l'air ambiant. Ces études ont pu apporter une meilleure compréhension des surfaces. Comme il a été écrit au début de ce paragraphe, plusieurs surfaces d'intérêts ne peuvent pas être analysées sous vide pour plusieurs raisons : l'échantillon à analyser est trop large et trop précieux pour le mettre dans une enceinte sous vide, soit il contient des éléments volatiles ou liquide (ce qui est le cas pour des cellules biologiques). Dans le cas d'éléments biologiques pour pallier cette difficulté, des techniques qui permettent d'extraire l'eau de l'échantillon et de la remplacer par une résine compatible sous vide sont utilisées, mais cela altère l'échantillon à analyser. Analyser à l'air ambiant permet de faciliter la préparation de l'échantillon et aussi d'augmenter le rendement des analyses.

Les applications possibles de la spectrométrie MeV-SIMS sont nombreuses pour l'analyse de matériaux tels que l'archéologie, l'astrophysique, la géologie, le biomédical, etc. Il est très important que cette technique d'analyse ne laisse aucune marque sur les échantillons car ils sont souvent uniques et de grande valeur.

Ainsi, la technique MeV-SIMS se révèle être une méthode d'analyse très prometteuse pour beaucoup de domaines, car elle donne non seulement la possibilité de réaliser des études à la pression atmosphérique, mais elle conserve aussi une bonne résolution spatiale sans avoir besoin d'une matrice. Cette approche MeV-SIMS est supportée par l'IAEA et fait l'objet de nombreux workshops ces dernières années (Joint ICTP-IAEA Workshop on "Advanced Ion Beam Techniques: Imaging and Characterisation with MeV ions"). Ce type de développement est réalisé dans plusieurs laboratoires en Europe et au Japon comme l'avait montré la conférence : « Joint IAEA-SPIRIT-Japan Technical Meeting on Development and Utilization of MeV-SIMS » qui s'est déroulée en 2012 à l'Inter University Center Dubrovnik en Croatie.

⁸⁵ B.N.Jones, V.Palitsin, R.P.Webb, NIMB (2010), 268, 1714-1717

1.2 Le projet Andromède

1.2.1 Description du projet Andromède

Le projet ANDROMEDE (financé par le programme pour les investissements d'avenir : EQUIPEX, ANR-10-EQPX-23) est un nouvel instrument dédié à l'analyse et la modification de surfaces en utilisant l'impact d'ions, de l'hydrogène aux nanoparticules, avec des énergies de plusieurs MeV. Les faisceaux d'ions sont produits par deux sources : une source d'ions à métal liquide LMIS (*Liquid Metal Ion Source*) et une source à résonance cyclotronique électronique ECR (*Electron Cyclotron Resonance*). Cette dernière est du type Microgan de 10 GHz, fabriquée par Pantechnik⁸⁶. Elle possède un ajustement du puits magnétique permettant la production d'ions multichargés et d'ions moléculaires comme le C_{60}^{3+} . La colonne LMIS, nommée NAPIS (*NANo Particles Ion Source*), est le fruit d'un développement collaboratif entre le laboratoire IPNO et l'entreprise ORSAY PHYSICS. Elle permet de produire une large gamme d'agrégats et de nanoparticules.

Les faisceaux d'ions délivrés par ces sources, sont accélérés par un accélérateur électrostatique de 4 MeV fabriqué par NEC⁸⁷. Grâce à ce large choix de faisceaux d'ions dans la gamme d'énergie du MeV, il pourra être réalisé des analyses de surfaces par spectrométrie de masse et des expériences d'astrophysique nucléaire correspondant au processus de combustion du carbone dans les étoiles de la fragmentation moléculaire en relation avec la détection moléculaire spatiale et dans le futur les techniques μ IBA.

L'objectif principal de ce projet est de créer un nouvel instrument d'imagerie ionique pour l'analyse de nano-objets présents sur la surface de l'échantillon avec une localisation spatiale submicrométrique et une analyse chimique d'un volume d'environ 1000 nm³. En effet, en SIMS, l'utilisation d'agrégats de haute énergie augmentera le taux de production des ions moléculaires secondaires d'un facteur 100 par rapport aux ions atomiques de dizaines de keV utilisés commercialement. L'utilisation de nanoparticules comme Au_{400}^{4+} conduit à un gain encore supplémentaire qui permet la détection de quelques dizaines d'ions moléculaires par impact. Ces résultats, précédemment mentionnés, ont montré que la technique SIMS utilisant des nanoparticules de plusieurs MeV est un outil approprié pour analyser des surfaces organiques.

De plus, cet instrument permettra dans une deuxième étape, l'analyse de surface à la pression atmosphérique, et ainsi l'analyse par spectrométrie de masse de surfaces biologiques hydratées. Ce projet est une alternative efficace au SIMS classique. L'information moléculaire (masse) sera obtenue grâce aux impacts de nanoparticules (NP), comme par exemple Au_{400}^{4+} ou des fullerènes C_{60}^{n+} , accélérés par un accélérateur électrostatique Van de Graaff allant jusqu'à 4 MV. L'impact des nanoparticules engendre la désorption de la matière depuis la surface de l'échantillon correspondant à quelques dizaines de nanomètres en profondeur. Les ions secondaires éjectés sont alors extraits et analysés par un spectromètre de masse par temps de vol (TOF). Ce puissant instrument pour l'analyse de surface à l'échelle submicronique rassemblera les techniques et méthodes d'analyse de spectrométrie de masse efficaces et permettra les comparaisons in-situ des échantillons sous vide et à la pression atmosphérique.

Dans le cadre du projet, la première approche est d'utiliser le faisceau de nanoparticules d'énergie du MeV pour l'analyse de toutes les surfaces organiques, biologiques et nano-structurées sous vide. Le large taux d'émission d'ions permet une analyse des structures moléculaires et une imagerie 2D submicronique.

L'instrument a été réceptionné en juillet 2015. Il est installé temporairement à SuperACO à Orsay en attendant la disponibilité du centre pluridisciplinaire IGLEX (voir Figure 9). La plateforme Andromède est en fonctionnement depuis septembre 2016, elle est équipée déjà de trois dispositifs expérimentaux : Stella pour des études astrophysiques nucléaires avec la combustion du carbone en dessous du seuil coulombien de la réaction C+C, AGAT qui étudie la fragmentation moléculaire par réaction inverse qui utilise des faisceaux

⁸⁶ www.pantechnik.com

⁸⁷ www.pelletron.com

moléculaires de haute énergie et enfin EVE qui est un spectromètre de masse par temps de vol de haute résolution ($M/\Delta M = 10000$), associé à un microscope à émission de protons et d'électrons (développé lors du projet PEGASE) permettant de faire de l'imagerie ionique de surface avec une résolution spatiale submicrométrique (Figure 10). Il est aussi équipé d'une platine XYZ de positionnement des échantillons ayant une résolution d'une centaine de nanomètres et d'un sas d'introduction.



Figure 9. Photo de l'installation de l'instrument Andromède à SuperAco en 2016

IPN
INSTITUT DE PHYSIQUE NUCLÉAIRE
ORSAY

ANDROMEDE

STELLA

AGAT

4 MV
Des protons aux nanoparticules
2 sources d'ions:
LMIS, ORSAY PHYSICS
ECR, TESCAN GREAT HOLDING
PANTECHNIK

Trois expériences opérationnelles

Novembre 2016
STELLA
Nucléosynthèse
Combustion du carbone
3-4 MV, $C^{1,2,3,4+}$

Avril 2017
AGAT
Fragmentation moléculaire
Collision molécules Atomes
3-4 MV, $CH_{1,2,3,4}^{+}$

Mai 2017
Imagerie Ionique
Santé, Exobiologie
4 MV, SF_3^{+} , Au_{400}^{4+}

Figure 10. Plateforme Andromède et ses équipements en 2017 à SuperACO

1.2.2 Structure du projet Andromède

Le projet Andromède est donc constitué de plusieurs éléments:

- L'accélérateur de type Pelletron de 4 MV avec deux sources au terminal
- ANDRO-NEC ou NAPIS (NAParticle Ion Source) : pour la production de nanoparticules multichargées à partir de sources de type LMIS (ANDRO-NEC est une réplique de la source NAPIS installée dans le terminal de l'accélérateur)
- MicroGAN : qui est une source ECR développée par Pantechnik et qui permet par une adaptation du champ magnétique de produire des ions atomiques multichargés ou des ions moléculaires multichargés
- Pensine : qui est le couplage des deux sources précédentes pour augmenter la charge des ions atomiques ou des nanoparticules. (en développement)
- EVE : le spectromètre de masse permettant de faire l'imagerie ionique sous vide
- ADAM : la collection et transfert ionique pour des analyses d'imagerie ionique à la pression atmosphérique.

Un schéma d'Andromède indiquant ces éléments est présenté sur la Figure 11. Les deux sources peuvent fonctionner en couplage ou fonctionner séparément. Une ligne de faisceau en sortie de l'accélérateur permet de focaliser le faisceau accéléré grâce à un doublet de quadropôles électrostatiques avant d'être séparé en masse par l'aimant qui sélectionne des ions atomiques pour la physique nucléaire sur la ligne à 90° et aussi sépare les fragments des nanoparticules intactes pour la ligne à 1°29 qui sont focalisées par un triplet quadripolaire.

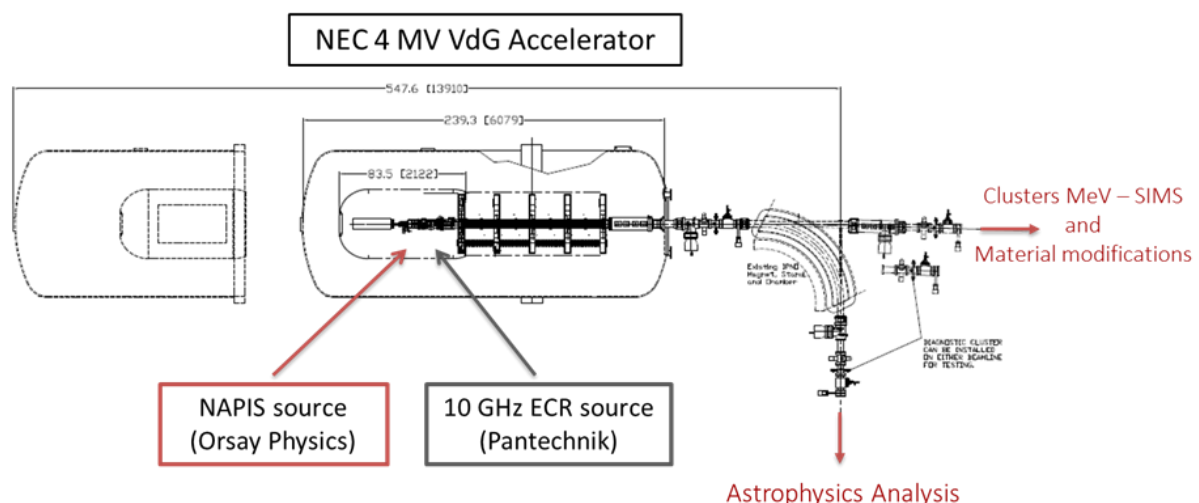


Figure 11. Schéma de la structure d'Andromède avec l'accélérateur Van de Graaff de NEC, la source NAPIS d'ORSAY PHYSICS et la source ECR de Pantechnik.

1.2.2.1 Production de nanoparticules multichargées : Pensine

L'accélération de clusters ou de nanoparticules demande la production d'ions avec la charge la plus haute possible pour atteindre plus facilement les hautes énergies ($\text{charge} \times \text{énergie de la nanoparticule} = n \cdot q \text{ keV}$) en gardant une tension d'accélération raisonnable. Le but est d'obtenir la plus large gamme d'ions moléculaires et de nanoparticules. Pensine est l'acronyme de **PrEparation of Nano structured Surfaces by soft Implantation of Nano-particles and large molEcules**, car ce dispositif dans le domaine du keV pourra servir d'implanteur de nanoparticules.

1.2.2.1.1 LMIS / NAPIS

L'objectif est de produire des clusters lourds et massifs (composés de plusieurs centaines d'atomes) et des nanoparticules ayant une grande intensité et une grande brillance. Le développement de ces sources (voir Figure 12), réalisé conjointement entre l'IPNO et la société ORSAY PHYSICS, rend possible l'apparition de nouveaux projectiles contenant plusieurs centaines à quelques milliers d'atomes⁸⁸.

Ces sources sont très brillantes, ce qui permet d'obtenir des tailles de faisceaux atteignant dans le cas d'une source gallium, moins de 3 nm de résolution, et d'une dizaine de nm pour l'ion d'or atomique. De plus, des spots de quelques dizaines de nm peuvent être obtenus, ce qui fait des sources LMIS un bon candidat pour l'imagerie. Ces sources seront décrites plus en détail dans le chapitre 2.

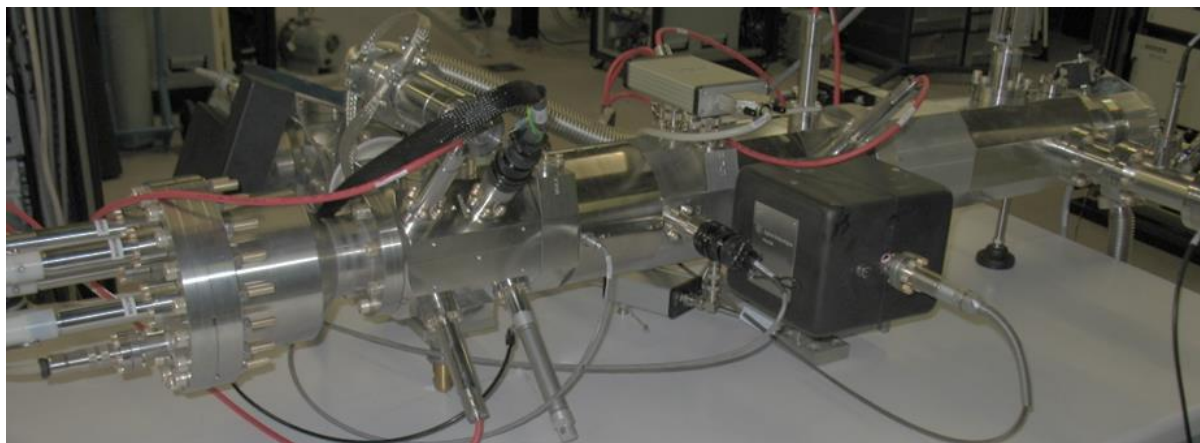


Figure 12. Photo de la source NAPIS en test à ORSAY PHYSICS

1.2.2.1.2 Injection des nanoparticules (NPs) dans la source ECR

Pour augmenter l'énergie tout en gardant des tensions raisonnables, la solution est d'augmenter l'état de charge des particules. La source LMIS ne délivre que des ions mono ou faiblement chargés. Pour obtenir des états de charge plus élevés, l'idée est de coupler la source LMIS (qui produit les nanoparticules lourdes) et la source ECR (connue pour délivrer des ions ou clusters très fortement chargés). Les recherches entreprises par le laboratoire IPNO et Pantechnik ont permis d'obtenir des faisceaux de forte intensité d'ions moléculaires multichargés. En utilisant la source ECR Microgan de Pantechnik (Figure 13.), l'équipe de Serge Della Negra a obtenu des faisceaux moléculaires de C_{60}^{q+} , $C_{36}H_{18}^{q+}$, $C_{24}H_{12}^{q+}$ avec q variant de 1 à 8 mais aussi CH_n^+ , CO_2^+ et SF_n^+ ($n=0$ à 5). L'intensité de ces faisceaux est comprise entre le nA à quelques dizaines de μA . Ces ions sont obtenus par injection de gaz ou par sublimation de molécules à partir d'un four. En utilisant NAPIS pour injecter des ions atomique dans la source ECR, on étend la gamme des ions multichargés aux ions métalliques jusqu'à l'or et l'injection des nanoparticules, permettant l'obtention de nanoparticules avec un état de charge très élevé, et des caractéristiques de faisceaux uniques, qui ne seraient pas obtenues avec d'autres sources d'ions connues à ce jour. La Figure 14 présente le couplage NAPIS + MicroGAN.

⁸⁸ S. Bouneau, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, A. Novikov, M. Pautrat, Nucl. Instr. And Meth. B225 (2004) 579-589

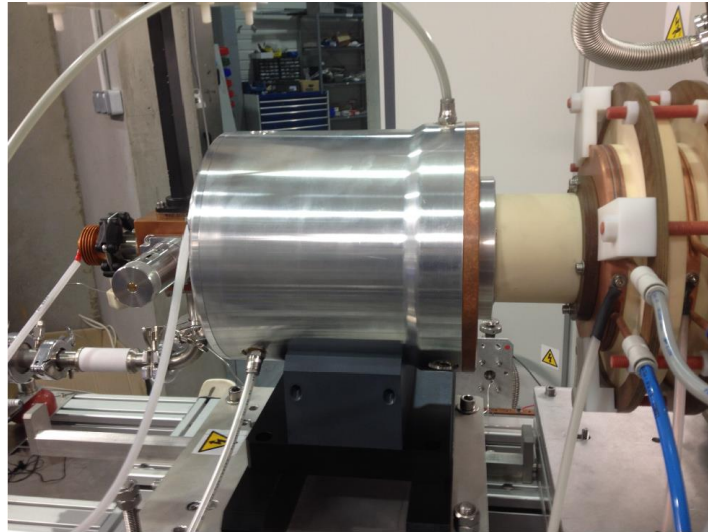


Figure 13. Photo de la source ECR MicroGAN modifiée pour Andromède

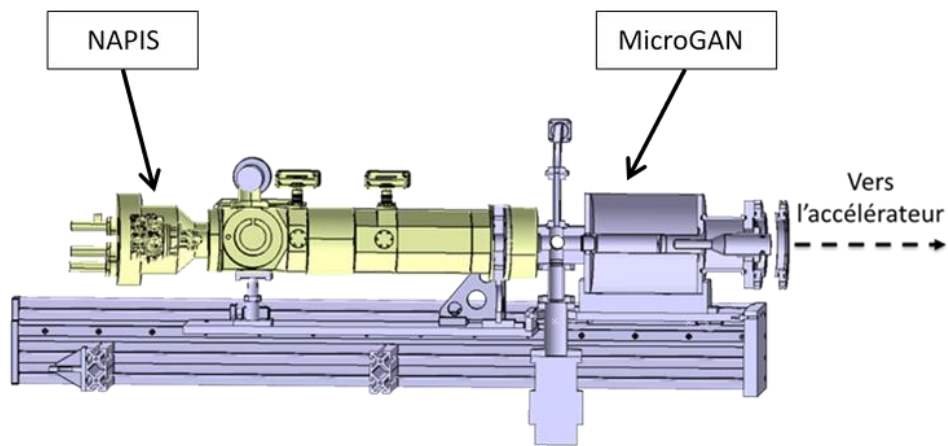


Figure 14. Schéma du couplage entre la source NAPIS et la source ECR MicroGAN sur le terminal de l'accélérateur Van de Graaff

1.2.2.2 La plateforme haute tension NEC

La nouvelle plateforme Pelletron de 4 MV du projet Andromède est développée par NEC, spécialiste de ces types d'accélérateurs, et intégrera les sources LMIS d'Orsay Physics et ECR de Pantechnik dans son terminal.

1.2.2.2.1 La première génération du générateur Van de Graaff

Développé par R. J. Van de Graaff en 1931, le générateur Van de Graaff est constitué d'une courroie isolante entraînée par des poulies et d'une colonne isolante portant l'électrode sphérique du terminal montant à un fort potentiel de quelques MV (Figure 15.).

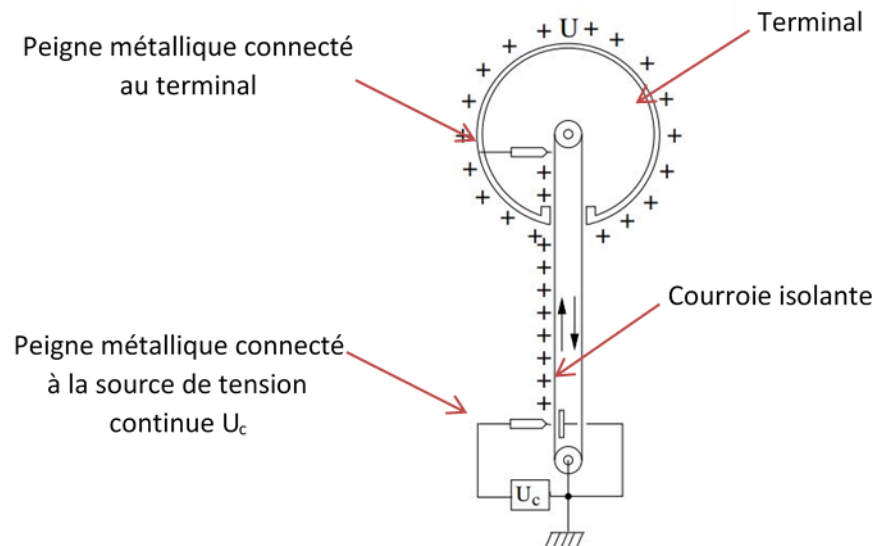


Figure 15. Schéma du générateur Van de Graaff

La courroie est chargée électriquement par un peigne de fils métalliques connecté à une source de tension continue. La quantité de charges électriques déposées sur cette courroie est contrôlée par la tension U_c . Les charges, positives ou négatives, dépendant de la polarité de la source, sont transportées par la courroie, et transférées à l'électrode du terminal grâce à un autre peigne métallique collectant les charges et situé en haut de la colonne. D'après les lois électrostatiques, toutes les charges sont accumulées sur la surface externe de l'électrode du terminal. Ainsi, la tension obtenue sur cette électrode isolée est fonction de son diamètre, fonctionnant donc comme un condensateur sphérique.

La tension maximum atteignable sur le terminal est fortement limitée par les décharges corona, qui créent des pertes de charges. Ainsi, le design est un élément important du générateur Van de Graaff.

1.2.2.2.2 La seconde génération du générateur HT : le Pelletron® de NEC

Développée par Herb et NEC (*National Electrostatics Corporation*) dans le milieu des années 60, la chaîne porteuse des charges du Pelletron est considérée comme étant une grande amélioration des générateur Van de Graaff. Comme les courroies des Van de Graaff ont subi plusieurs difficultés opérationnelles (comme des instabilités au niveau de la tension du terminal), le Pelletron possède une chaîne qui montre une meilleure stabilité. Cette chaîne est constituée de pellets métalliques connectés par des isolants en nylon. Les pellets métalliques sont chargés par l'effet d'influence électrostatique dans un champ électrique.

Pour une charge positive, le champ électrique de l'inducteur U_c doit être négatif car il repousse les électrons des pellets pendant qu'ils sont toujours en contact avec la poulie reliée à la masse. Puisque le pellet est toujours sous l'influence du champ électrique quand il rompt le contact avec la poulie, il conserve une charge positive nette. La chaîne transporte les charges jusqu'au terminal grâce à une supresseuse négative, où le processus inverse se déroule : quand le pellet atteint la poulie du terminal, la chaîne est sous l'influence de l'électrode supresseuse négative permettant d'éviter les décharges éventuelles lorsque le pellet entre en contact avec la poulie du terminal. Les charges positives sont ainsi guidées vers le terminal progressivement. Si le terminal est chargé négativement, toutes ces électrodes doivent être de polarité inverse. Pendant un cycle, les pellets ne sont jamais en contact direct avec les électrodes sauf avec celles des poulies car l'effet d'influence est utilisé dans cette configuration (voir Figure 16).

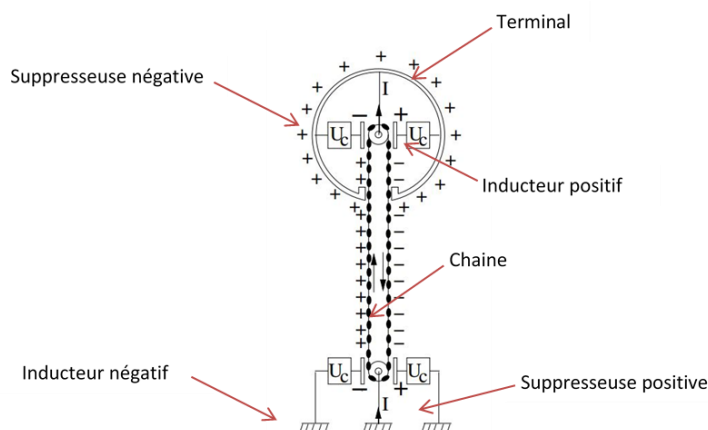


Figure 16. Schéma du générateur haute tension Pelletron

Les courants de charge typiques du Pelletron sont de l'ordre de 100-300 μA , et les tensions peuvent monter jusqu'à 30 MV. La tension du terminal peut être réglée grâce à la tension U_c entre l'inducteur et la poulie. Les poulies ont un diamètre de 30 à 60 cm en général avec une chaîne d'environ 5 m (dépendant de la tension du terminal). Sur le projet Andromède il y a quatre chaînes permettant d'extraire des courants ioniques de 200 μA .

1.2.2.3 Spectrométrie de masse sous vide et à l'air dans Andromède

Dans ce projet, deux spectromètres de masse à temps de vol seront développés :

- Le premier ADAM pour réaliser les analyses à haute pression (en développement),
- Le second pour les analyses sous vide dans la chambre EVE qui est en opération actuellement sur Andromède.

1.2.2.3.1 Spectrométrie de masse à « la pression atmosphérique »

Pour obtenir une analyse moléculaire de membranes d'échantillons hydratés, certains obstacles techniques doivent être surpassés. En effet, si un seul impact de nanoparticules sonde un petit volume d'environ 10^3 nm^3 , le nombre de molécules touchées est assez petit. Il est alors indispensable d'augmenter la production d'ions secondaires d'où Andromède. Une détection réussie dépend du nombre de molécules présentes dans le volume d'interaction mais aussi de l'efficacité d'ionisation, et de l'efficacité de la collection/transport/détection des ions secondaires (i.e. la transition depuis la zone de plus haute pression vers le spectromètre de masse et le détecteur). Dans le cas d'Andromède, les ions éjectés depuis la zone de haute pression est très proche de l'orifice menant au spectromètre (très faible distance de travail). Sous ces conditions, l'efficacité de collection/détection est estimée à environ 5 - 10 %. Les premières études permettront de mieux comprendre les mécanismes et les effets des échantillons hydratés sur l'efficacité de détection. Même si le mécanisme exact d'émission des ions secondaires par l'impact des nanoparticules est toujours inconnu, les premiers résultats sous vide indiquent un mécanisme de sublimation rapide. Ce processus correspond à un rapide changement depuis un volume solide petit vers un gaz épais et très dense qui se dilate de façon supersonique sous vide. Les molécules sont localisées dans la matrice d'eau et le mécanisme de transfert des protons pourrait jouer un rôle dans la production d'ions pendant la phase intermédiaire entre l'état solide et gazeux. Ce mécanisme pourrait être très similaire à celui du MALDI IR (Infra-Rouge), en particulier avec une matrice d'eau⁸⁹. De plus, des analyses récentes réalisées à partir de fullerènes sur des échantillons de cellules cryogénisées ont montré clairement l'effet bénéfique de l'eau

⁸⁹ R. W. Nelson, et al., Science, 246, 1585-1587, 1989

déposée sur la surface en augmentant l'ionisation des molécules biologiques⁹⁰ ou en injectant de l'eau dans l'enceinte^{91 92}.

Du point de vue instrumental, deux possibilités sont envisagées. La première option est d'injecter les ions extraits dans un spectromètre de masse à temps de vol orthogonal (OTOF = *Orthogonal Time Of Flight*) développé en collaboration entre l'IPNO, le TAMU (équipe du professeur E. A. Schweikert) et Brucker Daltonics, en partant de leur spectromètre micrOTOF et de leur système d'injection Apollo TM II ESI. Ce système serait développé pour ce type d'application. Il permettra la migration des ions secondaires depuis la zone de haute pression de l'échantillon vers la chambre du spectromètre qui sera à plus basse pression. Une deuxième option envisagée est d'extraire les ions et de les transférer par une cellule de collection d'ions RF dupliqué des séparateurs de physique nucléaire⁹³ et mise en œuvre pour les sources électrospray⁹⁴ et récemment pour une source d'ions par impact électronique dans le cadre de la thèse d'Olivier de Castro du LIST⁹⁵. Dans ce cadre, le spectromètre de masse OTOF sera développé en collaboration entre l'IPNO et ORSAY PHYSICS. Il est nommé PSI-TOF. La description plus détaillée de ce spectromètre sera faite dans le chapitre 4.

1.2.2.3.2 Spectromètre de masse pour imagerie ionique EVE

La chambre EVE est développée par l'IPNO. Il y a une colonne d'introduction du faisceau de l'accélérateur qui permet de définir la taille du faisceau bombardant les cibles. Il est constitué de deux platines portant plusieurs tailles de collimateurs de 10 μm à 800 μm fournies par ORSAY PHYSICS avec un système de déviateurs pulsés à la nanoseconde pour obtenir des faisceaux pulsés et aussi de contrôler le nombre d'ions par impulsion jusqu'à un seul ion par impulsion. Ces déviateurs permettent un balayage contrôlé de la cible par le faisceau. Au centre de la chambre se trouve une platine XYZ (Figure 17) supportant les cibles, le mouvement de cette platine permet des déplacements sur 50 mm avec une précision de 1 à quelques nm et un pas de 100 nm. Ce système permet d'effectuer une image ionique de grande dimension supérieure au mm. En face de la cible il y a une lentille d'accélération qui permet d'extraire les particules émises de la surface. Derrière cette zone d'accélération, il y a une lentille de focalisation et un déviateur magnétique ou électrostatique pulsé qui permet de dévier, soit seulement les électrons dans le cas d'analyse exclusivement des particules négatives, soit les électrons ou les protons dans le cas d'une analyse bipolaire. Il y a donc deux lignes à 45 ° l'une de l'autre : la première perpendiculaire à la surface correspond à l'analyse en masse par temps de vol, et la seconde à 45 ° correspond au microscope à émission électronique ou protonique qui est constitué de 4 lentilles supplémentaires et de trois déviateurs permettant d'obtenir un grandissement allant jusqu'à 400. La détection des électrons ou protons est effectuée par des galettes de microcanaux (GMC) et la localisation des impacts par la lumière émise par un scintillateur qui émet de la lumière sous le bombardement des électrons dont le nombre est amplifié par les GMCs, l'énergie de ces électrons est de 4 keV. La lumière est ensuite analysée par une caméra CMOS de 1.2 Mpixels. La détection des électrons sur la partie métallisée de l'écran scintillateur permet d'obtenir un signal de départ du temps de vol.

Le temps de vol est aussi constitué d'une lentille et d'un jeu de déviateur. La détection des ions est aussi assurée par des GMCs associées à un plan multi-anode constitué de 64 anodes indépendantes. Ce détecteur^{96 97 98} permet d'effectuer une localisation des impacts des ions ce qui donne accès à la distribution angulaire

⁹⁰ P. D. Piehowski, et al., *Langmuir*, 24, 7906-7911, 2008

⁹¹ Mouhib T.; Delcorte A.; Poleunis C.; Bertrand P. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2010, 21, 2005–2010

⁹² Mouhib T.; Delcorte A.; Poleunis C.; Bertrand P. *Surf. Interface Anal.* 2013, 45, 46–49

⁹³ M. Ranjan, S. Purushothaman, T. Dickel, H. Geissel, W. R. Plaß, D. Schäfer, C. Scheidenberger, J. Van de Walle, H. Weick, and P. Dendooven, *Europhysics Letters*, vol. 96, no. 52001, pp. 1 – 6, 2011.

⁹⁴ S. Naimia, S. Nakamura, Y. Ito, H. Mita, K. Okada, A. Ozawa, P. Schury, T. Sonoda, A. Takamine, M. Wada, and H. Wollnik, *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 337, pp. 24 – 28, 2013.

⁹⁵ O. De Castro, PhD Thesis PHENIICS Doctoral School 576, December 7th 2016

⁹⁶ S. BOUNEAU, P. COHEN, S. DELLA-NEGRA, D. JACQUET, Y. LEBEYEC, J. LE BRIS, M. PAUTRAT, R. SELLEM, *Review of Scientific Instruments* 74 (2003) 57

⁹⁷ S. BOUNEAU, S. DELLA-NEGRA, D. JACQUET, Y. LE BEYEC, M. PAUTRAT, M.H. SHAPIRO AND T.A. TOMBRELLO, *Phys. Rev. B*, vol. 71, (2005)174110

⁹⁸ S. BOUNEAU, A. BRUNELLE, S. DELLA-NEGRA, J. DEPAUW, D. JACQUET, Y. LEBEYEC, A. NOVIKOV, M. PAUTRAT and H.H. ANDERSEN, *N.I.M. B* 251 (2006) 383-389

des ions secondaires émis et effectuer des différenciations d'émission. L'avantage important de ce détecteur est la multi détection pour une masse donnée. Le module Codeur de Temps Numérique (CTN ou TDC en anglais) associé permet le codage de plusieurs milliers d'ions par impact. Deux possibilités de temps de vol sont implémentées : un temps de vol simple linéaire et un temps de vol à haute résolution équipé d'un réflecteur électrostatique à deux étages similaire à celui décrit dans la référence⁹⁹. La Figure 17 présente la chambre EVE et ses équipements et la Figure 18 une photographie du centre de la chambre avec les trois lignes de faisceaux, le faisceau incident, le faisceau d'ion secondaire et le microscope à émission.

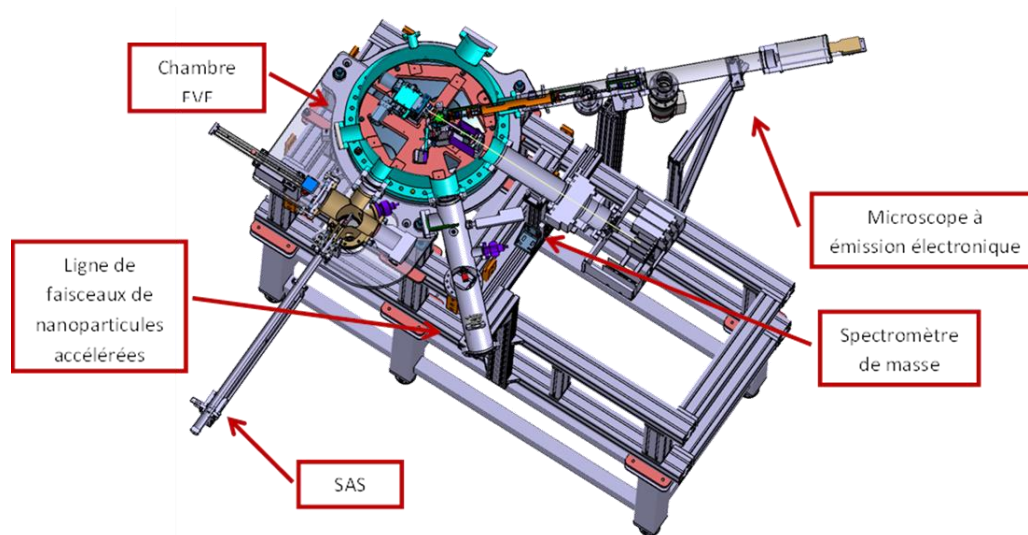


Figure 17. Schéma de la chambre EVE avec le microscope à émission électronique et protonique, la ligne de faisceau accéléré, et le spectromètre

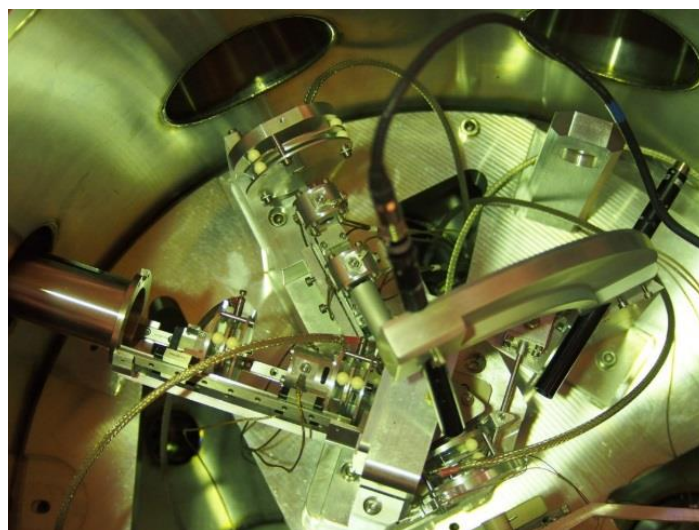


Figure 18. Le centre de la chambre EVE : avec la ligne d'injection du faisceau qui vient du haut à droite, la platine support de cible au bas de l'image avec la lentille accélératrice, le déviateur qui sépare les électrons vers le microscope à émission vers la gauche de l'image, et perpendiculaire à la cible le bras de temps de vol qui est vers le haut légèrement à gauche de l'image.

Le couplage du temps de vol et du microscope à émission permet d'obtenir la localisation des impacts et les informations chimiques à l'échelle nanométrique (par la spectrométrie de masse). La chambre EVE sera modifiée pour adapter le spectromètre PSI-TOF et effectuer les tests de réception et l'étalonnage de la transmission de l'ensemble de transfert des ions et de l'accélération orthogonale dans des conditions d'émission équivalente aux mesures avec un temps de vol direct qui fournit le nombre d'ions par impact.

⁹⁹ A. BRUNELLE, S. DELLA-NEGRA, J. DEPAUW, H. JORET, Y. LE BEYEC, Rapid Communication in Mass Spectrom., Vol. 5, n° 1 (1991) 40.

1.2.3 Les attentes et applications du projet Andromède

Andromède est le premier et unique instrument permettant l'analyse de nano-objets par spectrométrie de masse par impact de nanoparticules accélérées dans le domaine du MeV. Le premier but est d'assembler l'instrument avec tous ses composants. En effet, l'intégration de la source NAPIS et de l'ECR sur le terminal de l'accélérateur Van de Graaff, ainsi que l'alignement de toute la ligne de faisceau prennent du temps pour une validation complète, avec en but ultime de réaliser des analyses SIMS à la pression atmosphérique.

L'idée future sera d'améliorer la sensibilité de la détection. Les recherches seront basées plus particulièrement sur l'utilisation de nouveaux projectiles, en utilisant surtout des nanoparticules ayant des états de charge très élevés, et l'augmentation de la collection/détection des ions secondaires vers le spectromètre TOF.

Pour aller plus loin, l'équipe de l'IPNO a l'intention de développer une nouvelle chambre expérimentale permettant les études en SIMS dynamique et statique, et de valider toutes les performances de l'instrument Andromède. Andromède constitue ainsi une alternative efficace au SIMS traditionnel de par sa nouveauté, ses performances et son unicité.

Andromède sera bientôt installée dans un nouveau bâtiment appelé IGLEX, entièrement rénové pour accueillir deux Equipex (Andromède et ThomX) de l'université Paris-Sud (Figure 19).

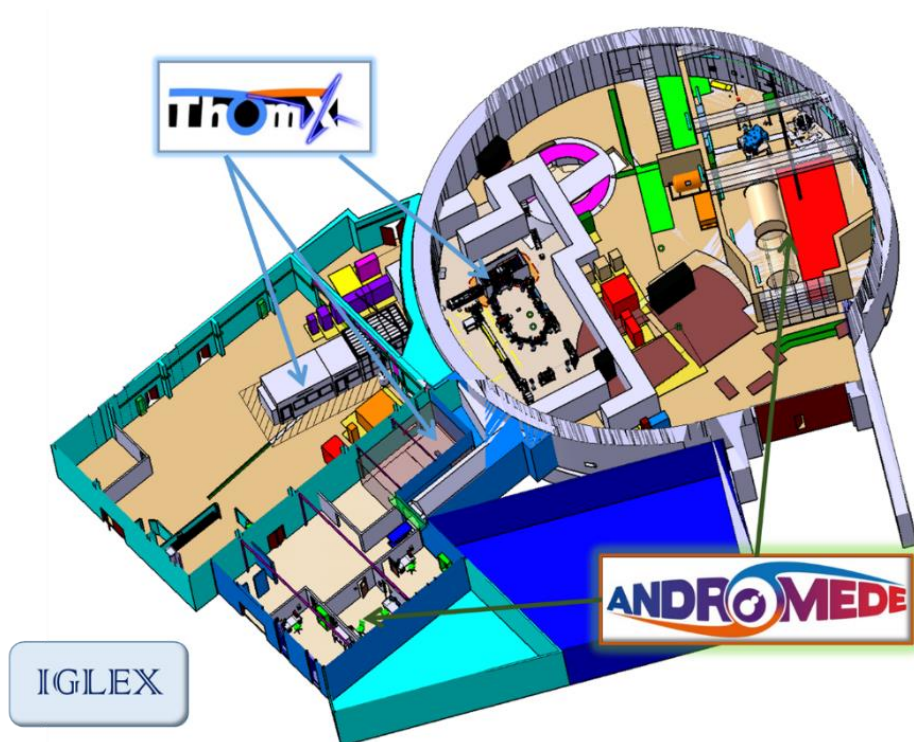


Figure 19. Le futur bâtiment IGLEX accueillera les deux Equipex (ThomX et Andromède) pour renforcer de nouvelles collaborations et assurer une multidisciplinarité

1.3 Quelques généralités sur l'optique des particules chargées et les sources LMIS

1.3.1 L'optique des particules chargées

1.3.1.1 *Analogie et différences entre l'optique photonique et l'optique des particules chargées*

Il existe une analogie importante entre l'optique photonique et l'optique de particules chargées. En optique classique, les porteurs d'énergie sont les photons, alors qu'en optique des particules chargées il s'agit en général d'ions ou d'électrons. Le Tableau 1 suivant décrit les propriétés majeures de ces deux types de porteurs d'énergie.

En optique photonique, les rayons sont des lignes brisées, dont les brusques déviations correspondent à une traversée d'un dioptré. Cette déviation obéit à la loi élémentaire de Descartes :

$$n_1 \times \sin(i_1) = n_2 \times \sin(i_2)$$

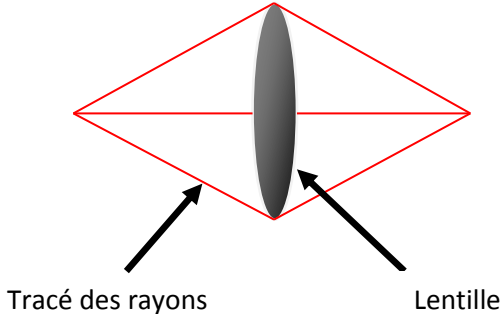
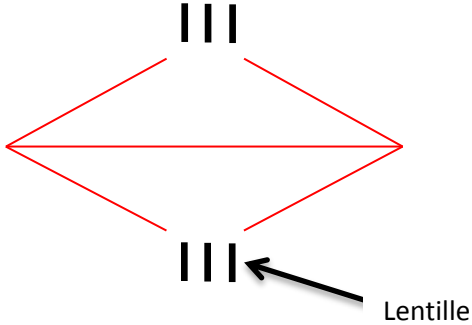
Avec n_n l'indice du milieu n et i l'angle d'incidence. Un dioptré est dans ce cas une séparation entre deux milieux de potentiels V_1 (indice $n_1 = \sqrt{V_1}$) et V_2 (indice $n_2 = \sqrt{V_2}$).

Cette analogie est valable jusqu'à la limite de validité de l'optique géométrique. Dans le cas de l'optique photonique, si les variations de l'indice sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde ne sont pas négligeables, les lois de l'optique géométriques ne sont plus valables. Le problème doit être résolu en utilisant les lois de l'optique ondulatoire. Il en est de même pour l'optique électrique : lorsque la variation de potentiel électrique sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde électronique $\lambda = h/mv$ n'est pas négligeable, alors les lois de l'optique des particules chargées, énoncées par analogie avec l'optique photonique, ne sont plus valables. Les phénomènes ne peuvent être décrits que si on prend en compte l'aspect ondulatoire de l'électron.

Les deux types de porteurs obéissent à leur propre équation d'onde. Dans les deux cas, un des paramètres gouvernant la formation des images est la diffraction. En accélérant suffisamment les particules chargées, on peut rendre la longueur d'onde associée nettement plus petite que la longueur d'onde de la lumière, d'où le développement des microscopes électroniques et ioniques pour imager ou modifier des objets nanométriques.

	PHOTON	ELECTRON
Charge	0	-e
Masse	$h\nu / c^2$	m_0
Masse au repos	0	m_0
Quantité de mouvement	$p = h\nu / c$	$p = m_0 v$
Energie	$W = h\nu$	$W = \frac{1}{2} m_0 v^2$
Longueur d'onde	$\lambda = c / \nu$	$\lambda = h / m_0 v$
Equation d'onde	Solution réelle	Solution complexe
Statistique	Bose	Fermi
Indice de réfraction	$n = c / c' = c / \lambda \nu$	$n = \sqrt{V}$
Forme des éléments focalisant	arbitraire	Limité par l'équation de Laplace
Composants optique	Statiques	Statiques et dynamiques

Tableau 1. Tableau donnant les propriétés majeures en fonction du porteur d'énergie

Optique classique (photonique)	Optique des particules chargées
 Tracé des rayons Lentille	 Lentille
Particules = photons Lentille en verre Dépend du rayon de courbure et de son indice	Particules = ions et électrons Lentille électrostatique ou magnétique Dépend de la tension aux bornes des électrodes

Plus mathématiquement, le champ électrostatique ou magnétique exerce une force F sur la particule chargée q qui la dévie spatialement :

$$\vec{F} = q\vec{E} + q(\vec{v} * \vec{B}) = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

1.3.1.2 Les lentilles électrostatiques

Nous nous intéresserons ici aux lentilles à symétrie de révolution. Elles sont constituées d'éléments en forme de cylindres ou de rondelles portés à différents potentiels. Il existe plusieurs types de lentilles électrostatiques telles que les lentilles dites de « Einzel » ou les lentilles à immersion.

La lentille condenseur de NAPIS (que nous verrons dans la partie suivante) est une lentille Einzel (ou unipotentielle car elle ne modifie pas l'énergie des particules avant et après sa traversée). Son principe est donné à la Figure 20.

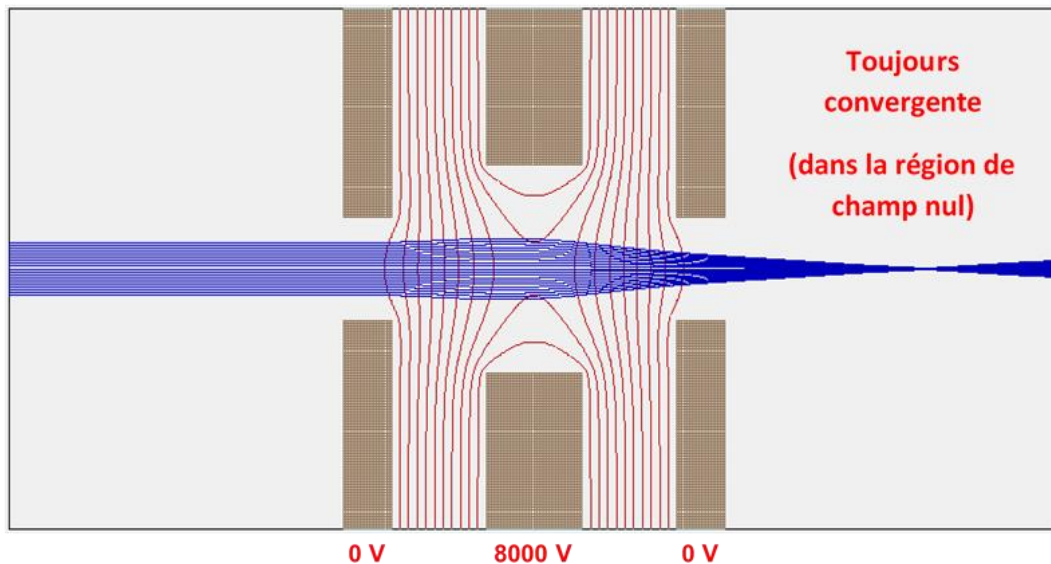


Figure 20. Exemple d'une lentille Einzel avec focalisation du faisceau en bleu. Les lignes rouges représentent les équipotentielles de la lentille.

La lentille Einzel a la propriété de toujours faire converger le faisceau de particules.

1.3.2 Les sources LMIS

1.3.2.1 Principe du fonctionnement d'une source LMIS

Une LMIS (*Liquid Metal Ion Source*) se compose d'un réservoir de quelques millimètres, d'où émerge une pointe métallique (généralement en tungstène). Le réservoir contient le métal à ioniser, sous forme solide ou liquide. Si le métal est solide à température ambiante, il est chauffé par un filament juste au-dessus de sa température de fusion. La pointe, dont le rayon de courbure est de quelques microns subit un traitement de surface pour qu'un film de métal liquide mouille parfaitement sa surface (voir Figure 21).

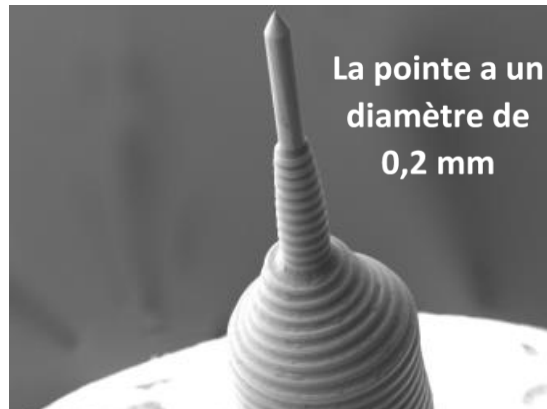


Figure 21. Photo d'une pointe LMIS gallium

L'application d'une différence de potentiel entre la pointe et une électrode d'extraction conduit à une compétition entre l'énergie de surface, qui tend à minimiser la surface du ménisque, et l'énergie électrostatique, qui tend à dilater ce ménisque. A l'équilibre, on assiste à la formation d'un cône liquide stable, appelé cône de Taylor, pour un champ d'environ 10^{10} V/m. Dès la formation de cette structure électrohydrodynamique (EHD), on assiste à une émission ionique issue de l'apex du cône (voir Figure 22). Des calculs et des observations au TEM 3 MeV ont été effectués dans les années 80, notamment par l'équipe du LPS d'Orsay, montrant qu'une nanostructure de 3 nm, en forme de jet était à l'origine de l'évaporation de champ d'ions. La petite taille de la structure émissive, et sa stabilité sont à l'origine des qualités optiques des LMIS, et du développement de la FIB (*Focused Ion Beam*) industrielle dans les années 1990-2010.

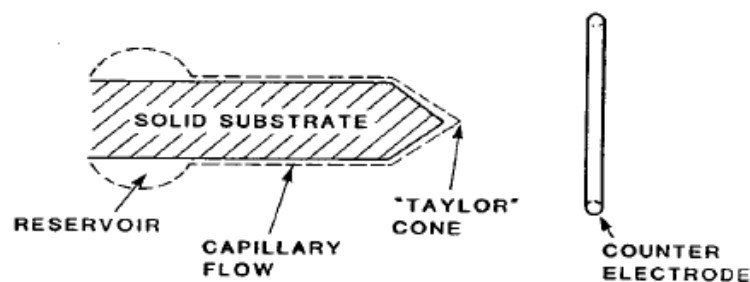


Figure 22. Schéma du mécanisme de fonctionnement d'une pointe LMIS. Le cône se stabilise, puis le liquide mouille la pointe, formation des ions¹⁰⁰.

La formation du cône de Taylor, qui engendre l'émission ionique, a lieu pour une différence de potentiel seuil entre la source et l'électrode d'extraction $V_{\text{source}} - V_{\text{ext}}$. Une fois le seuil d'extraction atteint la source émet des

¹⁰⁰ From J. Orloff, University of Maryland and FEI Company.

ions et le courant d'émission augmente depuis un seuil de 1 à 2 μA , jusqu'à quelques dizaines de microampères, si l'on augmente $V_{\text{source}} - V_{\text{ext}}$. Une électrode de régulation, appelée (improprement) supresseuse est polarisée à V_{sup} pour réguler l'émission à une valeur de courant constante, avec une action minimale sur la focalisation globale (voir Figure 23).

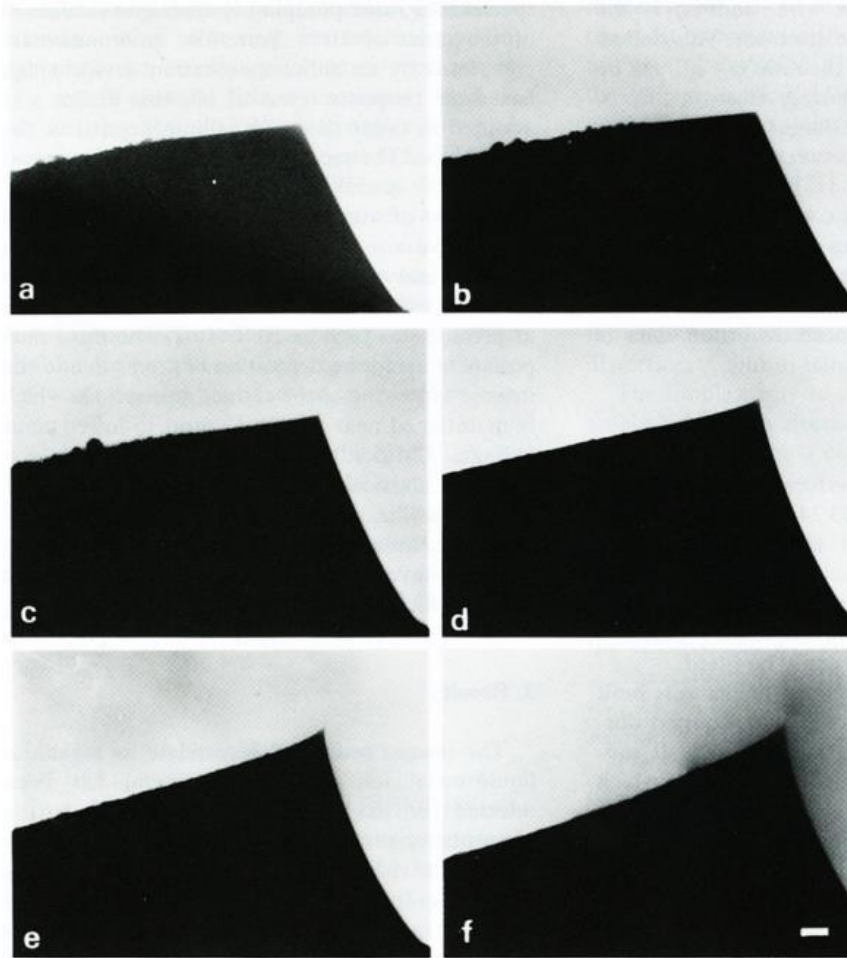


Figure 23. Evolution du cône de Taylor (liquide gallium) lorsque le courant est augmenté régulièrement de 0 à 40 μA : (a) $I < 1 \mu\text{A}$ et $V = 4,63 \text{ kV}$; (b) $I = 2 \mu\text{A}$ et $V = 4,63 \text{ kV}$; (c) $I = 5 \mu\text{A}$ et $V = 4,7 \text{ kV}$; (d) $I = 14 \mu\text{A}$ et $V = 5 \text{ kV}$; (e) $I = 30 \mu\text{A}$ et $V = 5,5 \text{ kV}$; (f) $I = 40 \mu\text{A}$ et $V = 6,2 \text{ kV}$ ¹⁰¹. Le trait représente 100 nm sur les images.

Il existe deux types de source :

- Les sources à métal liquide LMIS qui se composent d'un matériau pur, en général du gallium.
- Les sources à alliage métallique liquide LMAIS (Liquid Metal Alloy Ion Source) qui se composent de plusieurs matériaux qui forment un eutectique. Ce type de sources doit être chauffé de manière permanente, afin de maintenir l'alliage en phase liquide.

Raisons du développement des sources d'alliages :

Si les ions gallium conviennent relativement bien à la gravure, certaines applications des ions focalisés nécessitent d'autres types d'ions, notamment pour modifier les propriétés électroniques d'un semi-conducteur. Les éléments intéressants sont souvent des métaux à point de fusion élevé, présentant une pression de vapeur importante à la température de fusion. Un alliage eutectique résout souvent le problème, en abaissant le point de fusion. En revanche, il nécessite l'utilisation d'un filtre de masse afin de sélectionner l'ion intéressant.

Mécanismes d'ionisation :

¹⁰¹ G. Benassayag et al., Electrohydrodynamic ion source, 1984

L'évaporation de champ se produit lorsqu'un atome est évaporé de la surface d'un solide ou d'un liquide sous forme d'ion lorsque celle-ci est soumise à un champ électrique très élevé de l'ordre de quelques dizaines de volts par nanomètre.

L'ionisation de champ se produit lorsqu'un atome isolé est soumis à un champ électrique du même ordre et s'ionise dans l'espace.

L'évaporation de champ est le phénomène prédominant pour des petits courants d'émission. En revanche, l'ionisation de champ est celui qui est prépondérant pour l'émission d'ions clusters multichargés à fort courant (voir Figure 24).

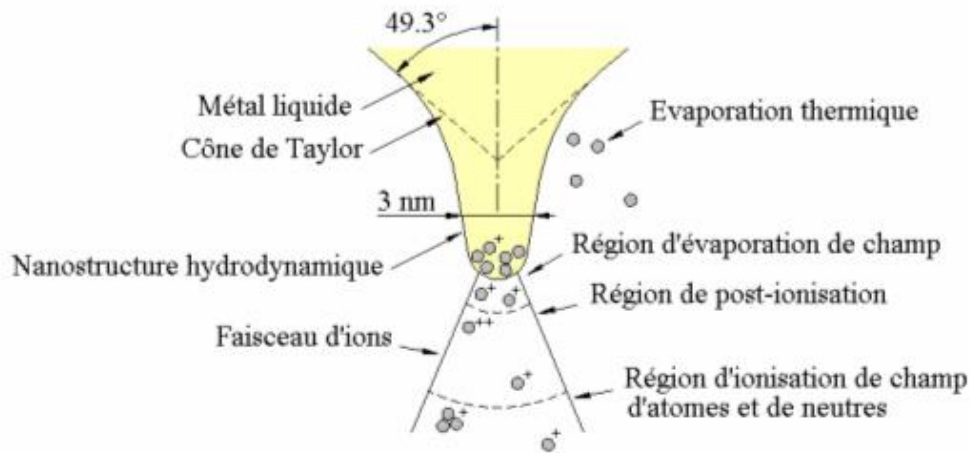


Figure 24. Schéma simplifié des mécanismes d'ionisation pour une source LMIS

1.3.2.2 Caractéristiques des sources LMIS

1.3.2.2.1 La Brillance d'une source

La brillance permet de caractériser la performance de la source LMIS. Elle mesure la capacité d'une source à délivrer un courant dans une taille de spot de faisceau donnée et dans un angle solide donné.

$$B = \frac{d^2 I}{d\Omega * dA} = \frac{j_{\Omega}}{\pi d_0^2 / 4}$$

Avec $d^2 I$: Le courant d'émission
 $d\Omega$: L'angle d'émission
 dA : La surface d'émission
 j_{Ω} : La densité angulaire
 d_0 : Le diamètre de la source virtuelle

Les sources LMIS sont les sources ayant les plus grandes brillances ($B = 10^6 \text{ A.cm}^{-2}.\text{sr}^{-1}$ avec $j_{\Omega} = 15 \mu\text{A}.\text{sr}^{-1}$ et $d_0 = 50 \text{ nm}$).

La brillance réduite ($B_r = B / V$) est une quantité conservée le long du faisceau de particules dans un système optique idéal (système sans aberration).

1.3.2.2.2 Les effets de charges d'espace

En addition aux effets portant sur la taille du faisceau ainsi que sur la distribution de courant imposée par les aberrations des lentilles, il est nécessaire de prendre en compte les effets des interactions des ions entre eux sur le diamètre du faisceau. Les interactions coulombiennes dans le faisceau augmentent donc sa taille apparente du fait de la répulsion mutuelle des ions. C'est un effet essentiellement défocalisant qui peut être généralement compensé par une lentille refocalisant le faisceau. Il se manifeste surtout pour les particules de faible vitesse où elles ont un temps d'interaction notable.

Dans les LMIS, les interactions coulombiennes se manifestent très près de la région d'émission où la densité de charges est considérable, et se traduisent malheureusement par un élargissement de la taille virtuelle de source qui est de l'ordre de 50nm, alors que le nano-jet d'émission a 3nm de diamètre !

1.3.2.2.3 La distribution en énergie

La distribution en énergie est un paramètre important pour les LMIS. Elle varie avec le courant de source (ou courant d'émission) comme indiqué sur la Figure 25 : Elle est de 4.5eV au seuil d'émission (1 à 2 μA) pour une source gallium. Elle augmente ensuite avec le courant. Pour la source LMAIS AuGe utilisée dans Andromède, elle est un peu supérieure.

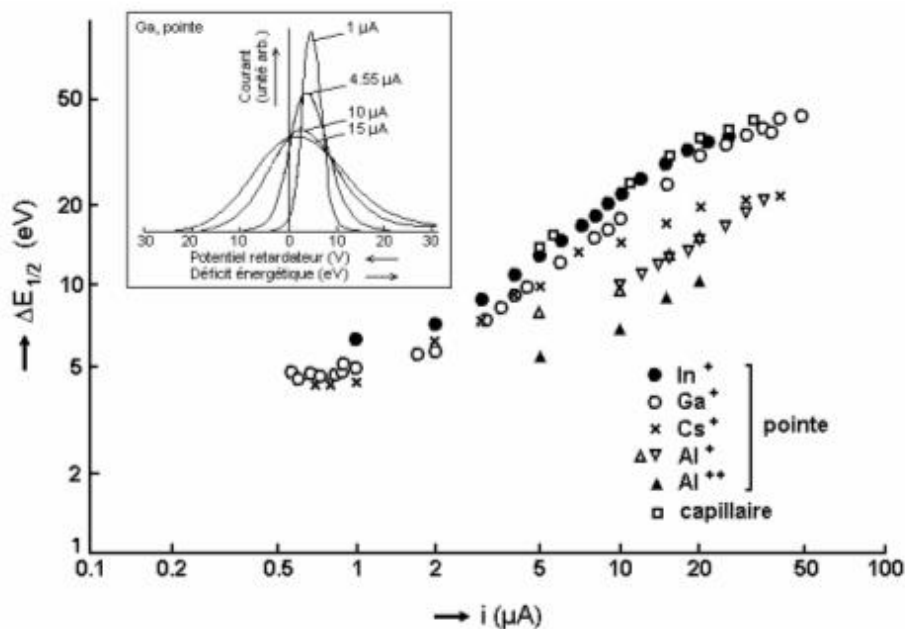


Figure 25. Distribution en énergie de la source LMIS gallium en fonction du courant d'émission

La distribution en énergie s'élargit rapidement lorsque le courant de sonde augmente ou lorsque la température augmente. D'où l'intérêt de travailler avec de faibles courants afin de réduire la taille de sonde et donc d'augmenter la résolution (utilisation pour les FIB pour atteindre les meilleures résolutions).

1.3.3 Les aberrations des lentilles

Si les lentilles étaient parfaites, elles seraient stigmatiques, c'est à dire capables d'imager exactement un point de l'espace objet en un point dans l'espace image de la lentille. En réalité, les lentilles électrostatiques et magnétiques sont loin d'être parfaites. Elles possèdent toutes les aberrations connues de l'optique photonique. De plus, l'optique des particules chargées est également limitée par la répulsion des particules entre elles (charge d'espace mentionnée précédemment).

L'ampleur des effets des aberrations des lentilles dépend de la distance des particules à l'axe de la lentille et aussi de l'angle des trajectoires. Ainsi, l'effet des aberrations de la lentille va dépendre de la taille du diaphragme utilisée pour limiter les trajectoires latéralement. En revanche, le courant (nombre de particules par seconde) passant dans le système optique dépend de la taille de ces diaphragmes. Le but est donc de trouver le meilleur compromis entre la qualité de l'image et le courant mesuré.

La plus importante différence entre l'optique photonique et l'optique des particules chargées réside dans la possibilité de combiner plusieurs lentilles optiques de manière à supprimer les aberrations des lentilles individuellement. Cependant, cela est impossible pour des lentilles électrostatiques ou électromagnétiques sauf si la symétrie du système n'est plus considérée comme étant parfaitement de révolution (utilisation de correcteur d'aberrations).

Ci-dessous, la liste de quelques aberrations avec leur dépendance selon r (distance de la particule à l'axe optique) et selon l'angle d'ouverture α .

Aberration	Dépendance en position	Dépendance selon l'ouverture angulaire
Astigmatisme	r^2	α
Sphérique	--	α^3
Chromatique	--	α

L'aberration chromatique est liée à l'énergie des particules. Si elles étaient toutes accélérées de la même façon, il n'y aurait pas d'aberration chromatique. Les particules possédant une grande énergie coupent toujours l'axe optique à une plus longue distance de la lentille par rapport à celles de plus basse énergie.

L'aberration sphérique est liée à une augmentation de la force électrostatique radiale avec la distance à l'axe optique. Par exemple, un rayon séparé d'une distance r_1 de l'axe interceptera l'axe plus loin qu'un rayon séparé de r_2 de l'axe avec $r_1 < r_2$. La focale de la lentille dépend donc de r la position du rayon par rapport à l'axe optique.

Les aberrations des lentilles entraînent l'apparition d'un « waist » du faisceau (ou cercle de moindre confusion, plan dans lequel le diamètre du faisceau est le plus petit) et de son image gaussienne (plan dans lequel le faisceau serait le plus fin si il n'y avait pas d'aberrations sphériques et chromatiques) représentées sur la Figure 26 :

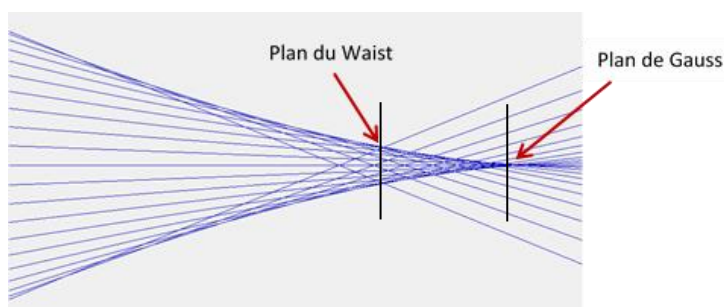


Figure 26. Schéma des effets des aberrations sur un faisceau représenté par divers rayons en bleu

Chapitre 2 : La source NAPIS

2.1 Description et Cahier des charges de la source NAPIS

2.1.1 Contexte

Dans le cadre du projet Andromède, deux sources LMIS sont à concevoir. La première est la source NAPIS (qui fait l'objet de cette thèse), elle est la source permettant de faire les tests, les futurs développements et la validation expérimentale des performances ; et la seconde est la source ANDRO-NEC qui sera placée au terminal de l'accélérateur, ce qui implique quelques changements mécaniques et physiques pour le couplage. La source NAPIS est développée par Orsay Physics en collaboration avec L'IPNO. Elle utilise la technique des sources LMIS gallium, maîtrisée par Orsay Physics, en remplaçant le gallium par un alliage métallique d'or et de germanium (AuGe) permettant de produire les nanoparticules (clusters d'or) nécessaires pour l'analyse en MeV-SIMS. Dans le cadre du projet Andromède, on appelle source l'ensemble constitué de la source LMIS elle-même et de la colonne ionique de transport et de focalisation du faisceau. Cette source est placée sur le terminal de l'accélérateur Van de Graaff de 4 MV et doit pouvoir fonctionner selon deux modes :

- Le mode d'injection directe : les ions primaires délivrés par la colonne ionique sont injectés directement dans le tube accélérateur. Ainsi, il est demandé de pouvoir mettre en forme le faisceau en sortie de la colonne - le plus parallèlement possible - pour injecter un faisceau quasi parallèle dans le tube accélérateur.
- Le mode d'injection dans la source ECR : la source NAPIS est considérée comme injecteur de la source ECR Microgan de Pantechnik, toutes deux installées sur le terminal de l'accélérateur. Dans ce cas, la source ECR sert à augmenter la charge positive des ions injectés par la source NAPIS.

Il est à noter que la source ECR peut aussi fonctionner toute seule avec un gaz. Ce mode de fonctionnement ne sera pas détaillé dans cette thèse.

Le choix de la source et colonne ionique a été arrêté à la suite des essais effectués à Orsay Physics. Ces essais ont été réalisés en partant d'une colonne ionique standard d'Orsay Physics, Cobra ExB, et ont permis de valider les tests de pré faisabilité de la source NAPIS. NAPIS est donc une évolution de la source LMIS et de la colonne ionique Cobra ExB d'Orsay Physics.

Le couplage NAPIS-ECR n'est pas une nouveauté car ce type d'arrangement est utilisé sur les accélérateurs de physique nucléaire pour augmenter la charge des ions de $1+$ à $n+$ et ainsi augmenter l'énergie des ions. Différentes configurations ont été utilisées : des sources d'ions telles que la source à ionisation de surface, la source à gaz à cathode creuse, couplées à des sources ECR de différentes puissance RF¹⁰². Le couplage avec une source LMIS a déjà été effectué dans le même but avec une source EBIS (Electron Beam Ion Source)¹⁰³.

¹⁰² Thèse de N. Chauvin, n° ISN0076, 10 juillet 2000

¹⁰³ A. Pikin, et al., Study of a liquid metal ion source for external ion injection into electron-beam ion source, Review of scientific instruments 77, 03A909, 2006

2.1.2 Descriptifs de la source NAPIS

2.1.2.1 Source NAPIS en injection directe dans le tube accélérateur

Avant l'injection directe dans le tube accélérateur, le faisceau, dont l'énergie peut varier entre 10 et 20 qkeV selon la tension d'accélération, est sélectionné en vitesse par le filtre de Wien (qui correspond à une sélection en masse des ions primaires) testés sur la colonne Cobra ExB d'Orsay Physics. En effet, l'utilisation de sources d'alliage requiert l'utilisation d'un filtre de masse. Une LMAIS est composée de deux éléments chimiques au minimum. Le but est de pouvoir les séparer parfaitement, en sortie de colonne, afin de les utiliser de manière totalement indépendante. Si on prend exemple sur une source AuGe, elle va émettre plusieurs espèces ioniques monomères, dimères avec différents degrés d'ionisation tels que Au_n^{m+} , $Au_pGe_n^{m+}$ avec différentes intensités.

2.1.2.2 Source NAPIS comme injecteur de la source ECR Microgan

2.1.2.2.1 Contraintes physiques

Dans le cas du couplage NAPIS-ECR, l'injection dans le plasma de la source ECR impose de décélérer les ions créés par la source NAPIS. Les contraintes sont imposées par les caractéristiques de la source ECR. En effet, la vitesse des ions injectés doit être faible pour être piégés dans le plasma et ainsi permettre l'interaction ions-électrons dans celui-ci qui doit conduire à une augmentation de la charge des ions.

Il est important que l'énergie des ions incidents soit proche de la température ionique et électronique du plasma. En effet, le ralentissement s'effectue par collisions avec les ions, les électrons du plasma et aussi les neutres. Dans le cas d'Andromède, des ions lourds à très lourds sont injectés, d'où des vitesses plus faibles. Dans un plasma ECR, les températures des électrons peuvent atteindre des keV pour obtenir de hauts états de charge (Tableau 2). Dans le cas d'Andromède, les valeurs sont plus faibles, environ une centaine d'eV et pour les ions ce sont des eV.

	Masse (amu)	Energie (eV)	Vitesse (m/s)	Vitesse (cm/s)
test masse 100	100	1	1,39E+03	1,39E+05
	100	10	4,39E+03	4,39E+05
électron 9,11E-31 kg	5,49E-04	10	1,87E+06	1,87E+08
	5,49E-04	100	5,93E+06	5,93E+08
	5,49E-04	1000	1,87E+07	1,87E+09
Au2	394	10	2,21E+03	2,21E+05
	394	100	7,00E+03	7,00E+05
Au100	20000	200	1,39E+03	1,39E+05
	20000	2000	4,39E+03	4,39E+05

Tableau 2. Comparaison entre les différentes vitesses en fonction de la masse de l'élément

Le problème de l'injection est de minimiser la vitesse des ions pour les ralentir efficacement à l'entrée du plasma. L'énergie des ions injectés doit être supérieure au potentiel plasma, lié au phénomène de diffusion ambipolaire dans la source ECR. Ces valeurs ne sont pas connues précisément, mais on les estime à environ une dizaine d'eV.

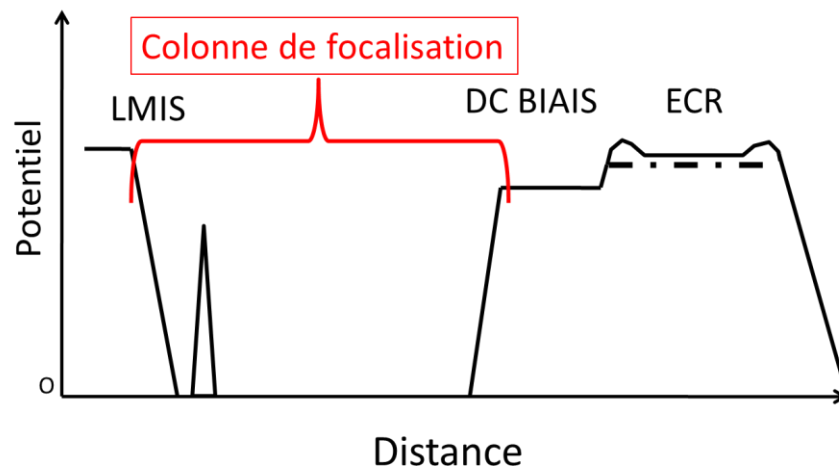


Figure 27. Schéma des potentiels le long de la ligne de faisceau depuis la source NAPIS à la source ECR

Il y a deux étapes de décélération : une première dans la colonne et une autre à la jonction du tube DC Bias-plasma. L'objectif est d'augmenter la charge des ions positifs fournis par la source NAPIS. L'énergie d'injection de quelques centaines de Volts (200 à 500 V) demandée par la source ECR conduit, par exemple, au jeu de valeur suivant : la source LMIS à 20 kV, électrode de décélération de la colonne ionique à 20 kV - 300 V, le tube DC Bias à 20 kV – 300 V, la source ECR à 20 kV (voir Figure 27). Le diamètre du faisceau doit être compris entre 2 et 3 mm, avec une divergence faible inférieure à 3 mrad, avec un faisceau en sortie sur l'axe magnétique.

2.1.2.2.2 Contraintes mécaniques

Pour maintenir l'accord en fréquence et les conditions de fonctionnement établies actuellement, il est nécessaire de conserver la géométrie de l'injection HF avec les pièces en cuivre autour. La connexion avec la colonne ionique NAPIS s'effectue sur une pièce en inox incorporant ce tube. Il est aussi nécessaire de prévoir un isolement entre l'ECR et la chambre de la colonne ionique car l'enceinte de celle-ci restera à la masse. L'isolant doit tenir une différence de potentiel de 25 kV pour 20 kV en fonctionnement (voir Figure 28).

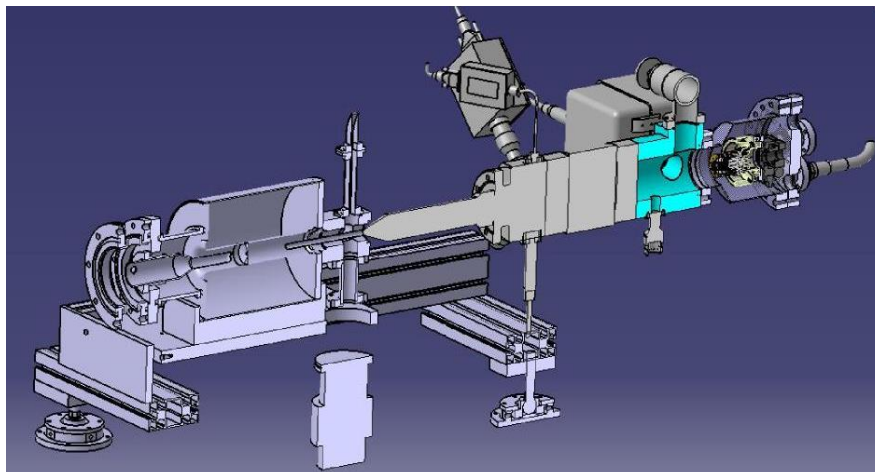


Figure 28. Schéma en perspective de l'ensemble Cobra ExB (avant développement NAPIS) et de l'ECR

2.1.3 Cahier des charges de la source NAPIS

Source d'ions

Sur la base des LMIS, les faisceaux délivrés sont du type Au_{nq}^{q+} avec $n=1, 2, 3$ et $q=1, 2$, avec la possibilité d'obtenir des nanoparticules où $n>25$ jusqu'à 500 et $q=4, 5, 6$. La génération de clusters de masses élevées ($n>50$) nécessite des courants « source » supérieurs à 50 μA . L'énergie des ions doit être comprise entre 10 et 20 keV.

Colonne ionique

Le faisceau d'ions doit être filtré en masse, avec une résolution en masse (mesurée à mi-hauteur du pic) de $M/\Delta M=20$ permettant de séparer Au_3 et Au_3Si . Une résolution en masse de 10 est acceptable dans le cas des clusters de masses élevées. Le diamètre des collimateurs (avant le filtre de Wien et pour la sélection en masse) doit permettre de transmettre 133 pA de nano-gouttes Au_{100q}^{q+} avec une tension d'accélération de 20 kV et un courant « source » de 40-50 μA .

Définition de l'injection directe dans le tube accélérateur

La source doit permettre l'injection dans l'accélérateur d'un faisceau d'énergie de 20 keV avec un diamètre inférieur ou égal à 2 mm et quasi-parallèle (i.e. divergence inférieure à 0,5 mrad).

Définition de l'injection dans la source ECR avec décélération

L'énergie d'injection dans la source ECR est fixée à 1 keV car le faisceau doit traverser un tube de 190 mm de long et de 10 mm de diamètre porté à quelques kilovolts ce qui représente une distance assez longue pour un faisceau de faible énergie (voir Figure 29). Le diamètre du faisceau doit être inférieur ou égal à 3 mm et la divergence inférieure ou égale à 4 mrad. Le faisceau devra être parfaitement situé au centre du tube. En effet la principale difficulté réside dans le champ hexapolaire d'environ 4000 G qui règne sur 10 cm à l'injection.

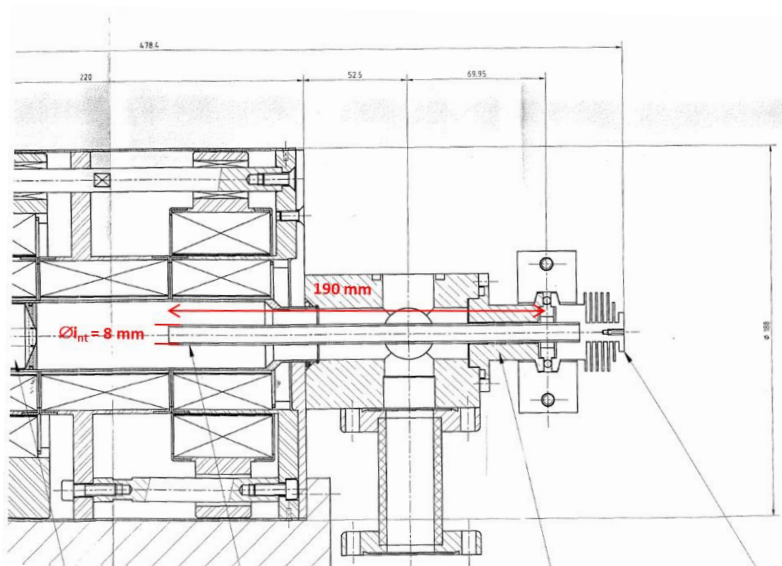


Figure 29. Structure de la zone d'injection de la source NAPIS dans la source ECR

Contraintes annexes de la source NAPIS

La base de la colonne NAPIS est la colonne Cobra ExB d'Orsay Physics qui comporte un filtre de Wien ayant les qualités requises. Pour des conditions d'encombrement du terminal de l'accélérateur Pelletron NEC, il faut minimiser le plus possible la longueur de la colonne ionique NAPIS, en restant compatible avec les spécifications du faisceau.

La principale contrainte sur la colonne NAPIS placée sur le terminal de l'accélérateur est la pression de 6 bars de SF₆. Cette pression nécessite d'éviter les mouvements de pièces. Ainsi, l'ajustage XY de la position de la source et des collimateurs doit être sous vide. Une technologie développée à Orsay Physics permet d'ajuster des diaphragmes sous vide. Un ajustement dans les deux plans est à conserver pour pouvoir centrer le faisceau extrait de la colonne par rapport à l'accélérateur ou au tube DC Bias.

De plus, il est nécessaire d'avoir derrière le filtre de Wien, une cage de Faraday qui recevra le faisceau grâce à des déviateurs électrostatiques, pour contrôler le faisceau injecté aussi bien dans l'accélérateur que dans l'ECR.

Résumé du cahier des charges des performances physiques de la source NAPIS

Spécifications des performances physiques de NAPIS	
Ions Au ⁺	$I_{Au^+} > 20$ nA avec faisceau d'énergie 20 qkeV Résolution en masse : $R_m = M/\Delta M > 20$ à mi-hauteur de pic
Nanoparticules Au _{q100} ^{q+}	$I_{Auq100^{q+}} > 133$ pA avec faisceau d'énergie 20 qkeV Résolution en masse : $R_m (Au^+) = M/\Delta M > 10$ à mi-hauteur de pic
Injection directe dans le tube accélérateur	20 qkeV $\varnothing < 2$ mm < 0,5 mrad (faisceau quasi-parallèle)
Injection dans la source ECR avec décélération	1 qkeV $\varnothing < 3$ mm < 4 mrad avec $\varnothing_{tube} = 10$ mm

Tableau 3. Récapitulatif du cahier des charges sur les performances physiques de la source NAPIS

Les principales spécifications ainsi décrites entre les partenaires ont permis d'établir la structure de la future colonne NAPIS avec ses principaux composants (voir Figure 30) :

- La source AuGe émet les nanoparticules
- la lentille condenseur met en forme le faisceau avant son entrée dans le filtre de Wien
- le filtre de Wien et les diaphragmes de masses permettent de sélectionner les ions en fonction de leur vitesse (et donc en fonction de leur masse)
- la lentille décélératrice parallélise le faisceau en sortie et le décélère dans le cas de son injection dans la source ECR

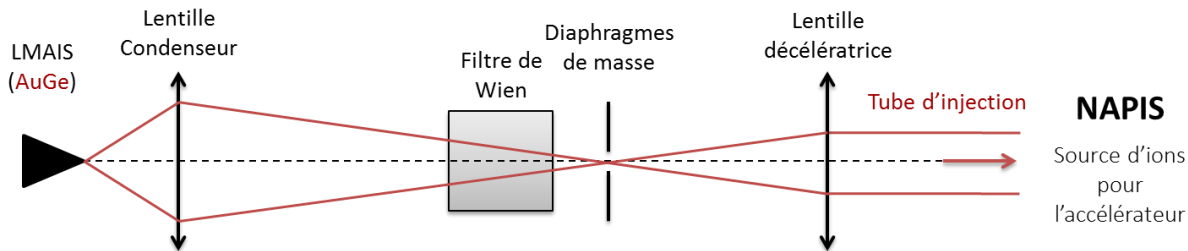


Figure 30. Schéma simplifié de la source NAPIS après l'élaboration du cahier des charges

2.2 Conception de la source NAPIS

Cette partie donne la description de NAPIS et montre les simulations effectuées avec le logiciel Simion pour l'étude théorique de la source en respectant le cahier des charges précédemment décrit.

2.2.1 Description de la source NAPIS

2.2.1.1 Description générale

La colonne NAPIS est une colonne ionique filtrée en masse destinée à injecter un faisceau d'ions lourds parallèle, soit à haute énergie directement dans un accélérateur, soit à basse énergie pour injection dans une source ECR. Cette colonne utilise une source LMAIS (l'alliage étant AuGe), installée sur un stage XY de moteurs pas à pas permettant de centrer précisément la source. Le faisceau est focalisé dans le plan de sélection en masse par la lentille condenseur puis filtré en masse pour pouvoir sélectionner les clusters lourds Au_{q100}^{q+} utilisés pour la désorption de molécules. Ce filtrage est assuré par l'association du filtre de Wien avec des diaphragmes de sélection en masse (*Mass apertures*).

Le Steerer XY 1 permet de réaligner le faisceau à l'entrée du filtre de Wien et le Blanking ou Steerer XY 2 de le réaligner dans à l'entrée du jeu de lentilles décélératrices. Après le filtre, l'intensité de chaque pic est mesurée grâce à une cage de Faraday (FC) où le faisceau a été préalablement dévié par l'un des déviateurs du blanking.

Enfin, le faisceau est mis en forme pour l'injection par les lentilles décélératrices qui peuvent travailler selon deux modes: soit en injection directe, soit en injection avec décélération. La Figure 31 schématise les différents composants de la colonne.

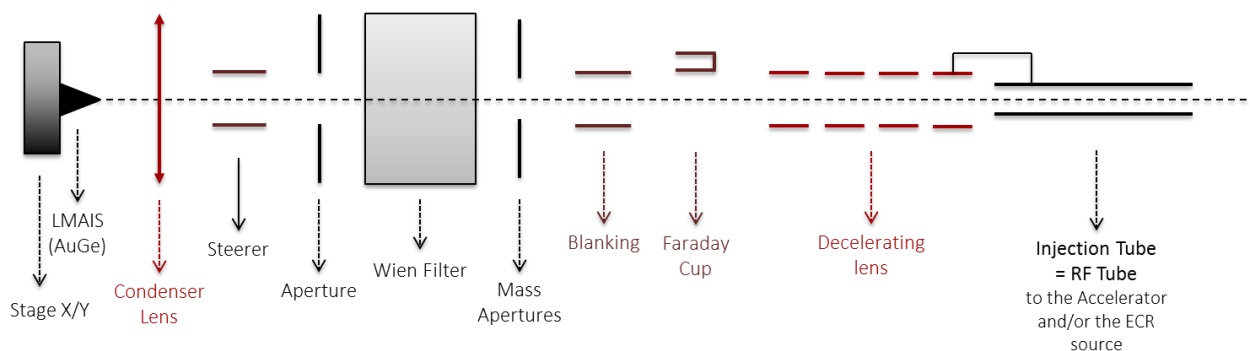


Figure 31. Schéma des composants de la colonne NAPIS

2.2.1.2 Description de chaque élément composant la colonne NAPIS

2.2.1.2.1 Source LMIS

Le faisceau d'ions de la colonne NAPIS est produit par une source AuGe LMAIS. L'application d'une différence de potentiel entre la pointe et l'électrode de l'extraction engendre –comme nous l'avons vu plus haut dans la partie 1.3.2.1- la formation d'un cône de Taylor. L'émission d'ions débute lorsque qu'une certaine valeur de la tension d'extraction est atteinte, c'est-à-dire que la différence de potentiel entre la pointe (source tip) et l'extraction V_{ext} est suffisamment élevée.

L'énergie des ions est définie par le potentiel de la pointe V_{source} dont la valeur peut varier de 1 kV jusqu'à 30 kV. Le courant d'émission est déterminé principalement par la tension d'extraction V_{ext} (i.e. la différence de potentiel entre l'énergie et l'extraction) et est régulé par la tension de la supresseuse V_{sup} (i.e. la différence de potentiel entre l'énergie et la supresseuse). Lorsque la tension d'extraction dépasse la tension seuil d'émission, la source émet des ions et le courant d'émission augmente avec la tension d'extraction.

La tension de la supresseuse est utilisée pour réguler l'émission à un courant donné. Le principal avantage de la supresseuse réside dans le fait qu'une variation de V_{sup} n'influence presque pas l'optique du faisceau et surtout l'énergie de celui-ci. Ici aussi, plus la tension de la supresseuse est élevée, plus le courant d'émission des ions est important. De plus, un collimateur est ajouté en amont de la lentille condenseur pour d'un part protéger les électrodes des impacts des ions primaires, et d'autre part pour sélectionner seulement la partie de faisceau centrale ayant moins d'aberrations optiques que les rayons externes. La Figure 32 illustre les divers composants de la source avec le condenseur.

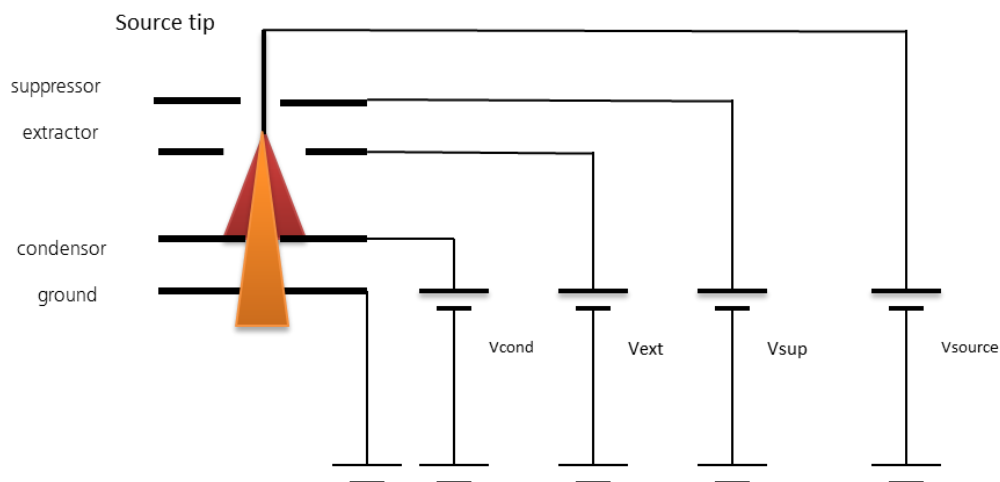


Figure 32. Schéma des tensions appliquées sur la source LMIS pour émettre les ions ainsi que le condenseur pour focaliser les ions émis.

2.2.1.2.2 La lentille condenseur

Les électrodes du condenseur permettent de focaliser le faisceau. La colonne est optimisée pour travailler en mode symétrique ce qui signifie que le potentiel de la première électrode $L_{1,1}$ est maintenue égal à 0 Volt et celui de $L_{1,2}$ est ajusté pour la focalisation, ou asymétrique (la première électrode $L_{1,1}$ est maintenue au même potentiel que celui de l'électrode d'extraction).

La lentille condenseur de NAPIS est une lentille à trois électrodes avec la troisième étant au potentiel 0. La première et la deuxième électrode peuvent être polarisées.

On règle seulement $L_{1,2}$ pour que le faisceau soit focalisé dans le plan du diaphragme de sélection en masse (MVA pour « *Mechanical Variable Aperture* ») en sortie du filtre de Wien (voir Figure 33).

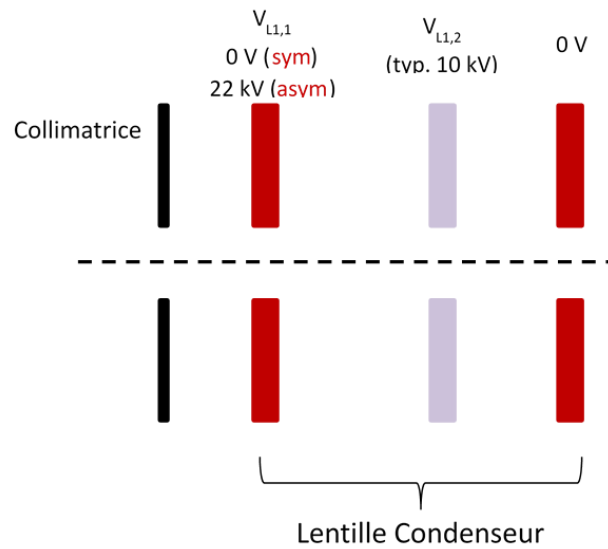


Figure 33. Schéma de la lentille « condenseur » à 3 électrodes avec la collimatrice qui protège les électrodes.

2.2.1.2.3 Le filtre de Wien

L'utilisation de sources d'alliage requiert l'utilisation d'un filtre de masse.

Le filtre de Wien utilise des champs électrostatique E et magnétique B croisés et orthogonaux entre eux et à la direction du faisceau pour sélectionner les ions en vitesse (Figure 34). Ces champs créent une force électromagnétique transverse F sur la particule de charge q donnée par :

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Avec q la charge et v la vitesse de la particule.

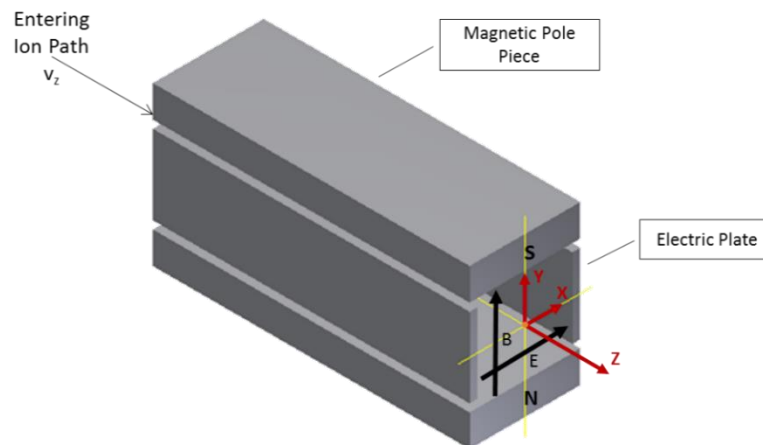


Figure 34. Représentation en 3D du filtre de Wien

Si la vitesse de la particule est notée v_z dans la direction de l'axe z , E_x le champ électrique et B_y le champ magnétique, la force électromagnétique transverse de la particule peut être écrit par :

$$F_x = q (E_x - v_z B_y)$$

Pour sélectionner des particules en vitesse v_z , les valeurs des champs sont choisies telles que la force résultante soit nulle pour une vitesse donnée :

$$v_z = \frac{E_x}{B_y}$$

Les particules avec cette vitesse nominale peuvent traverser le filtre sans être défléchies. En revanche, les particules plus rapides sont défléchies dans la direction des x négatifs, pendant que les particules plus lentes sont défléchies dans la direction des x positifs. Ainsi, en plaçant un diaphragme après le filtre, les particules sont sélectionnées selon la valeur de leur vitesse (Figure 35).

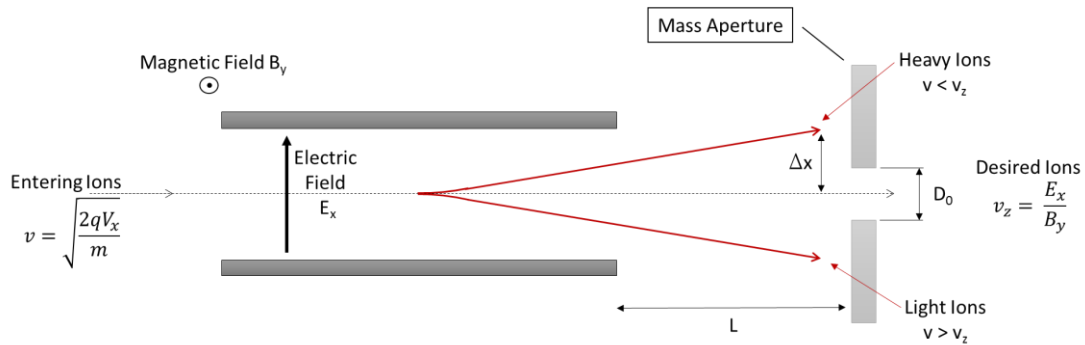


Figure 35. Dessin schématique du principe d'un filtre de Wien

Le filtre de Wien est un filtre en vitesse. Si les particules sont toutes de même masse (i.e. électrons), alors la vitesse définit l'énergie cinétique des particules, d'où l'obtention d'un filtre en énergie. Cependant, si les particules sont de plusieurs types (i.e. espèces d'ions), alors les particules de masses différentes auront des vitesses différentes pour la même énergie ce qui donne dans ce cas un filtre en masse.

Pour une tension d'accélération donnée notée V_0 , en écrivant l'égalité entre l'énergie cinétique et potentielle, la sélection en vitesse correspond à une sélection en masse :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m v^2 &= q V_0 \\ \frac{m}{q} &= 2 V_0 \frac{B^2}{E^2} \\ \frac{m}{q} &= \frac{1}{2} V_0 d^2 k^2 \frac{I^2}{V_w^2} \end{aligned}$$

où I représente le courant dans la bobine, d la distance entre les plaques électriques, V_w la tension appliquée sur celles-ci ($E = 2V_w / d$), et k une constante.

Un logiciel permet de scanner soit le champ électrique, soit le champ magnétique pour obtenir à la sortie du diaphragme de sélection en masse un spectre des différents ions ou composés ioniques créés par la source.

2.2.1.2.4 Les steerers / blanking

Le steerer comporte 4 plaques (i.e. les plaques face à face ont un potentiel égal en valeur absolue mais opposées en signe) fonctionnant en paire suivant les axes X et Y :

Dans la colonne NAPIS, le Steerer 1 permet de réaligner le faisceau à l'entrée du filtre de Wien, et le Steerer 2 a deux rôles : il permet de réaligner le faisceau dans la lentille objectif, mais aussi de dévier rapidement (Blanking) le faisceau dans la cage de Faraday (FC).

2.2.1.2.5 La lentille de décélération

Pour finir, le faisceau est mis en forme, avant l'injection, par la lentille décélératrice. Elle peut travailler selon deux modes : soit sans freinage, pour une injection directe dans l'accélérateur Van De Graaff avec l'énergie de la source, soit en injection avec décélération, dans le but d'une post-ionisation multiple dans une source d'ion à résonance cyclotronique (ECR). L'énergie avant décélération étant supérieure à 10 keV (V_0), il faut décélérer à moins de 2 keV et paralléliser le faisceau avant l'injection dans la source ECR.

Partant de la géométrie de la colonne Cobra ExB, le but est de trouver la meilleure configuration de la nouvelle lentille décélératrice. En effet, dans le cas de la colonne à ions Cobra ExB, cette lentille est appelée lentille objectif à trois électrodes car elle focalise sans décélérer (donc un seul degré de liberté) le faisceau primaire sur un échantillon dans le but d'obtenir une image de cette surface. Ici pour la colonne NAPIS, le but est complètement différent. La lentille décélératrice doit à la fois faire la décélération et la parallélisation, i.e. doit avoir deux degrés de liberté, requérant donc quatre électrodes. Nous devons donc abandonner la géométrie de type conique de nos lentilles objectives actuelles qui n'est pas justifiée dans cette configuration (car encombrement trop important dans les limitations géométriques définies) et partir sur une lentille de type tube (Figure 36).

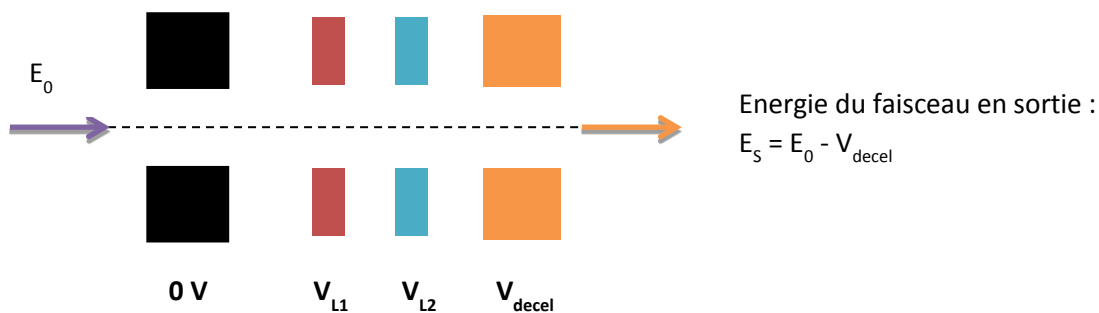


Figure 36. Schéma de la lentille décélératrice à 4 électrodes de la colonne NAPIS

2.2.2 Le logiciel SIMION

Le logiciel SIMION est un programme de simulation permettant de calculer les champs électriques et/ou magnétiques et les trajectoires des ions ou autres particules chargées sous l'influence de ces champs en 2D ou en 3D dans différentes configurations (à symétrie de révolution ou plane, sans symétrie, ...).

Ce logiciel permet de visualiser les trajectoires et incorpore un « workbench » qui permet à l'utilisateur de dessiner, d'orienter, d'agrandir et de positionner des lentilles ou composants optiques. Des systèmes complexes ou même des instruments entiers peuvent être représentés. Les ions peuvent être simulés soit individuellement soit en groupe selon plusieurs modes. D'autres options permettent d'enregistrer les données pour les exporter et les analyser.

C'est donc un programme qui permet de modéliser un large champ que ce soit pour modéliser des sources d'ions ou des détecteurs optiques, des pièges à ions, des secteurs électrostatiques ou magnétiques, des quadripôles, ...

2.2.2.1 *Equations de base*

Le principe de fonctionnement du logiciel SIMION peut se résumer à travers les trois étapes suivantes : en premier, la création d'un ensemble d'électrodes et la définition de leurs potentiels associés, ensuite SIMION calcule le potentiel électrostatique dans tout l'espace soumis à l'influence des électrodes (c'est la résolution numérique de l'équation de Laplace), pour enfin calculer et dessiner les trajectoires des ions sous l'influence des champs électrostatiques définis.

Le logiciel SIMION repose sur une discrétisation de l'espace à modéliser en un ensemble de points qui constituent le maillage. Le potentiel en n'importe quel point situé à l'intérieur de l'assemblage électrostatique peut être obtenu en résolvant numériquement l'équation de Laplace :

$$\Delta V = 0$$

En tenant compte des conditions aux limites imposées par les potentiels des électrodes.

Le potentiel en n'importe quel point de l'espace est défini grâce aux propriétés du potentiel au voisinage.

La précision de la résolution numérique de l'équation de Laplace en tout point dépend de la définition de l'échelle du maillage (mm / unité de grille).

Cette résolution numérique est réalisée par une technique itérative de différences finies.

2.2.2.2 *Méthode des différences finies*

En analyse numérique, la méthode des différences finies est une technique courante de recherche de solutions approchées d'équations aux dérivées partielles. Elle consiste à résoudre un système de relations liant les valeurs des fonctions inconnues en certains points suffisamment proches les uns des autres.

Elle procède en deux étapes : d'une part la discrétisation par différences finies et d'autre part la convergence du système numérique ainsi obtenu lorsque la distance entre les points diminue.

Résoudre l'équation de Laplace en coordonnées cylindriques revient à résoudre l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} * \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

L'idée de base est de couvrir la région à analyser avec un réseau de points en grille qui est le plus souvent carré. A chaque point de la grille, l'équation de Laplace aux dérivées partielles est approximée par une « équation aux différences finies » qui relie le potentiel à chaque point du réseau avec le potentiel des points adjacents selon :

$$V = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{4}$$

Ces équations sont résolues pour obtenir le potentiel à chaque point de la grille.

Ces techniques nécessitent beaucoup de mémoire. Ainsi, elles imposent des limites sur la taille des maillages utilisés et induisent des limitations sur les résolutions des espaces simulés.

Ce logiciel sera utilisé dans toute la suite de cette partie pour modéliser la source NAPIS.

2.2.3 Etude et optimisation de la géométrie de la colonne NAPIS

En se basant sur la géométrie de la colonne Cobra ExB d'Orsay Physics, l'idée est de trouver la meilleure configuration pour chaque élément de la colonne en répondant au cahier des charges précédemment décrit. Cette étude, dite théorique, car elle repose seulement sur les résultats de simulations, est fondamentale pour la création et la fabrication d'une nouvelle colonne. En effet, il faut s'assurer que les résultats des simulations répondent correctement au cahier des charges, en gardant toujours une certaine marge de sécurité. Il est toujours vrai que les performances de l'instrument lors des tests expérimentaux, sont dégradées à cause de divers facteurs qui ne sont pas pris en compte lors des simulations (exemple : alignement mécanique et physique imparfait, interférences physiques non prises en compte ...).

L'étude théorique est réalisée en **deux temps** : Nous commençons par décrire la configuration en étudiant successivement chaque élément et en précisant leur principe de réglage. Puis nous faisons les simulations complètes de la colonne.

2.2.3.1 Conception physique de la colonne NAPIS

Nous décrivons ici les différents éléments de la colonne et leur principe de fonctionnement et de réglage.

2.2.3.1.1 Source LMIS et extraction

2.2.3.1.1.1 Description dans le logiciel Simion

La géométrie de la source et de l'extraction décrit l'ensemble de la source, i.e. la pointe, la supresseuse, l'extracteur et le diaphragme d'ouverture. Cet ensemble est défini dans un seul fichier Simion pour une meilleure définition du champ localement. Le tracé des équipotentielles dans cette géométrie (Figure 37) montre que le potentiel varie peu au-delà d'une distance de l'ordre du diamètre du trou d'extraction depuis la pointe d'émission. Le calcul peut alors être limité à une zone d'environ 6 mm de l'extrémité de la pointe. Le champ est aussi limité par le diamètre extérieur du tube entretoise entre l'extracteur et le diaphragme d'ouverture, soit un rayon 6,5 mm.

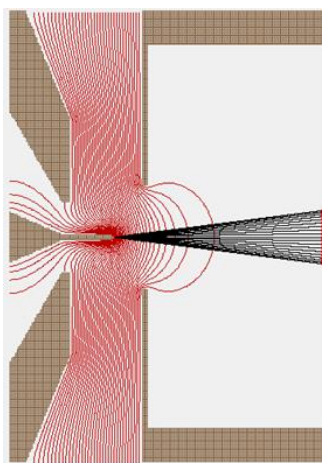


Figure 37. Dessin des équipotentielles en rouge au niveau de la pointe LMIS et de l'extracteur, et des trajectoires des ions en noir. $V_{\text{tip}} = 30 \text{ kV}$, $V_{\text{supp}} = 29 \text{ kV}$, $V_{\text{ext}} = 22 \text{ kV}$. Equipotentielles de 30000 V à 22000 V par pas de 200 V. trajectoires $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}$ avec α variant de -90° à $+90^\circ$ par pas de 10° .

Notre but ici est essentiellement de déterminer la position de la source virtuelle d'où semblent provenir les rayons après extraction.

2.2.3.1.1.2 Détermination du point source virtuel

Dans les mêmes conditions que celles décrites pour la figure 37 au-dessus, les trajectoires sont tracées partant de la pointe avec des angles de -90° à $+90^\circ$ par pas de 10° , et à une énergie radiale de 5 eV. A partir des coordonnées r et r' (position et angle en coordonnées cylindriques) des rayons à la sortie du champ, un diagramme d'émittance peut être tracé avec ces données. La Figure 38 et la Figure 39 montrent les diagrammes de l'image gaussienne et de la striction minimum (waist) obtenus pour une énergie initiale de 5 eV.

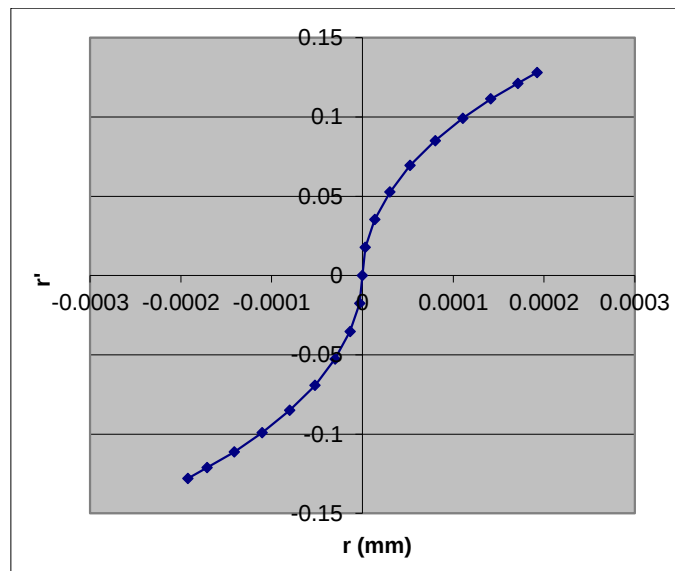


Figure 38. Diagramme d'émittance de l'image gaussienne pour une énergie radiale de 5 eV obtenue à $\Delta x = -29.7 \mu\text{m}$

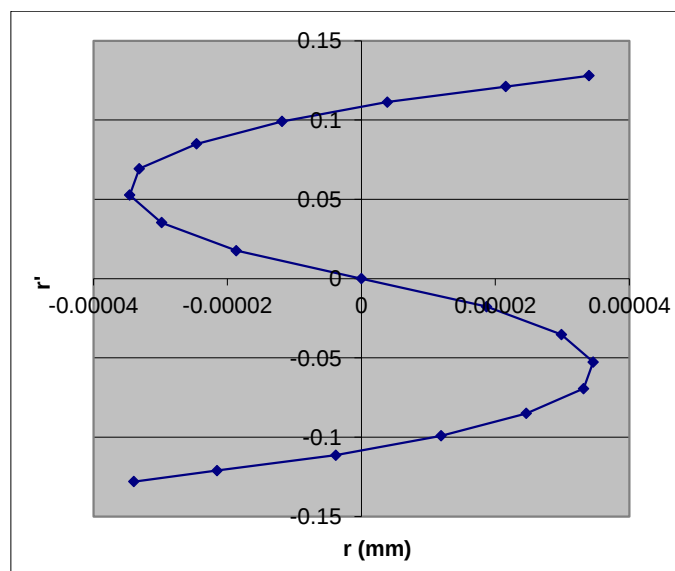


Figure 39. Diagramme d'émittance de la striction minimum pour une énergie radiale de 5 eV obtenue à $\Delta x = -30.93 \mu\text{m}$

L'image gaussienne et la striction minimum sont très proches et leurs positions dépendent très peu de l'énergie latérale. Le point source virtuel est situé à environ $-30 \mu\text{m}$ de l'extrémité de la pointe. En revanche, le diamètre de la striction minimum dépend fortement de l'énergie comme le montre le Tableau 4.

E_{rad} (eV)	Δx (μm)	D_{sm} (nm)	α_{ouv} (rd)	D_{do} (mm)
0.5	-30.72	6.7	0.040	0.834
1	-30.44	9.8	0.057	1.208
2	-30.53	27.6	0.081	1.707
3	-30.68	40.4	0.099	2.096
4	-30.83	53.7	0.115	2.424
5	-30.93	69.2	0.128	2.710

Tableau 4. Tableau donnant l'évolution de la position du point source virtuel Δx , du diamètre de la striction minimum D_{sm} , de l'angle d'ouverture α_{ouv} et du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme d'ouverture D_{do} en fonction de l'énergie radiale des ions E_{rad}

2.2.3.1.1.3 Etude de l'influence de la suppresseuse

Il est aussi nécessaire d'étudier l'effet de la suppresseuse sur le champ autour de la pointe émettrice.

Pour $E_{\text{rad}} = 5$ eV, $V_{\text{tip}} = 30$ kV et $V_{\text{ext}} = 22$ kV, la tension de la suppresseuse est variée sur la plage de 0 à 2 kV. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 5.

$V_{\text{suppresseur}}$ (kV)	Δx (μm)	D_{sm} (nm)	α_{ouv} (rd)	D_{do} (mm)
28	-27.25	61.5	0.127	2.688
29	-30.93	69.2	0.128	2.710
30	-35.13	80.0	0.129	2.731

Tableau 5. Tableau montrant les effets de la variation de la tension de la suppresseuse sur la position du point source virtuel Δx , du diamètre de la striction minimum D_{sm} , de l'angle d'ouverture α_{ouv} et du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme d'ouverture D_{do}

La striction minimum avance légèrement quand la tension de la suppresseuse décroît, et son diamètre diminue. Cela est dû à une augmentation du champ extracteur.

L'effet de la suppresseuse reste cependant faible sur le point source virtuel et nous le négligerons dans la suite.

2.2.3.1.1.4 Etude de l'influence de la tension d'extraction

De même, il est possible d'étudier l'effet de l'extractrice sur le champ autour de la pointe émettrice.

Pour $E_{\text{rad}} = 5$ eV, $V_{\text{tip}} = 30$ kV et $V_{\text{supp}} = 30$ kV, la tension de l'électrode extractrice est variée sur la plage de 5 à 10 kV, soit de 25 à 20 kV. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 6.

V_{extr} (kV)	Δx (μm)	D_{sm} (nm)	α_{ouv} (rd)	D_{do} (mm)
25	-35.91	145.7	0.162	3.437
24	-35.56	115.0	0.148	3.147
23	-35.31	94.5	0.138	2.918
22	-35.13	80.0	0.129	2.731
21	-35.00	67.4	0.122	2.575
20	-34.89	58.4	0.115	2.443

Tableau 6. Tableau montrant les effets de la variation de la tension de l'extractrice sur la position du point source virtuel Δx , du diamètre de la striction minimum D_{sm} , de l'angle d'ouverture α_{ouv} et du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme d'ouverture D_{do} .

La position de la striction minimum varie donc très peu en fonction de la tension d'extraction, mais son diamètre croît rapidement quand le champ extracteur diminue (Figure 40).

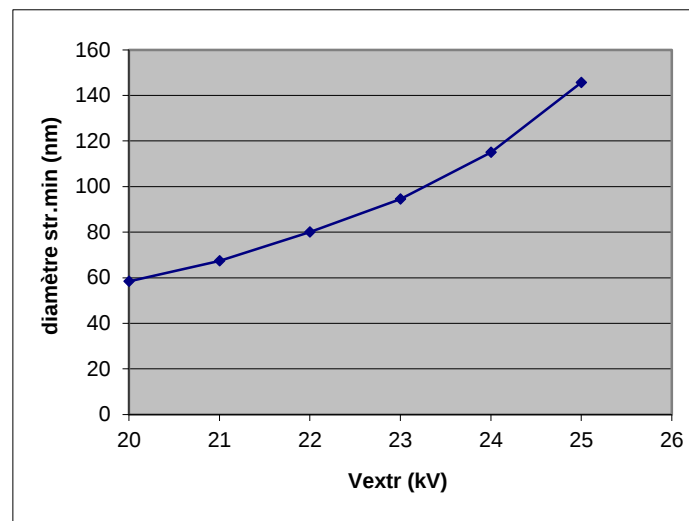


Figure 40. Courbe donnant la variation du diamètre de la striction minimum en fonction de la tension d'extracteur

2.2.3.1.1.5 Conclusion de la modélisation de la source LMIS avec le logiciel Simion

Cette étude de l'extraction de la source LMIS par la modélisation avec Simion a permis de dégager les points essentiels suivants :

- la source virtuelle est située très près de l'extrémité de la pointe (à environ $-30\text{ }\mu\text{m}$ de celle-ci) et sa position varie peu en fonction des différents paramètres (tension d'extraction et de supresseuse).
- cette simulation repose sur une description assez sommaire de l'extrémité de la pointe, assimilée à un triangle lui-même discrétisé en « marches d'escalier » par Simion ⁽¹⁰⁴⁾, et surtout elle ne tient pas compte des effets de charge d'espace. Elle permet cependant de retrouver les principaux points expérimentaux connus : la position de la source virtuelle et même le diamètre. L'étude du diamètre de cette source virtuelle montre que les aberrations de l'espace d'extraction ne sont cependant pas négligeables.

¹⁰⁴ Une meilleure description de la pointe serait possible avec un autre programme de simulation mieux adapté, utilisant des éléments finis au second ordre (permettant de décrire rigoureusement les courbures) et un maillage à pas variable.

2.2.3.1.2 Condenseur NAPIS

2.2.3.1.2.1 Description dans le logiciel Simion

La lentille condenseur est reprise du développement de la colonne Cobra ExB d'Orsay Physics. C'est une lentille à trois électrodes dont le schéma est représenté sur la Figure 41. On retrouve devant la 1^e électrode de la lentille la collectrice reliée au potentiel de l'extraction.

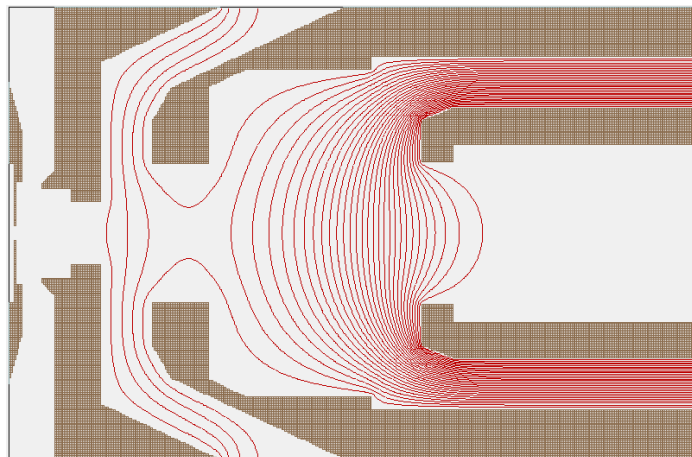


Figure 41. Dessin de la lentille condenseur de NAPIS dans le logiciel Simion avec le tracé des équipotentielles en rouge. La lentille est en mode asymétrique avec la collimatrice à 22 kV, $V_{L1,1} = 22$ kV, $V_{L1,2} = 26$ kV, $V_{L1,3} = 0$ V¹⁰⁵.

2.2.3.1.2.2 Etude et comparaison des modes asymétriques et symétriques de la lentille condenseur de NAPIS

Les modèles de la source LMIS, de la lentille condenseur et des diaphragmes d'ouverture et de masse ont été introduit dans le logiciel Simion.

Le rôle du condenseur est de focaliser le faisceau dans le plan du diaphragme de sélection en masse, ce qui implique de choisir un diaphragme suffisamment petit pour séparer les espèces (filtre de Wien) et le diaphragme d'ouverture permet le contrôle du courant de sonde.

Notre but est ici de déterminer le meilleur mode d'utilisation du condenseur pour avoir un compromis optimal entre la résolution en masse et le courant transmis. Nous considérons successivement trois modes, ces calculs de principe étant faits dans les conditions d'une LMIS classique avec source Gallium, i.e. en considérant une énergie initiale des ions de 1 eV et en négligeant leur dispersion en énergie.

Mode asymétrique

Dans ce mode, la 1^e électrode du condenseur est au potentiel de l'extraction et la dernière à la masse ; on ajuste la focalisation dans le diaphragme de sélection en masse par la tension $V_{L1,2}$ de l'électrode centrale de la lentille.

Les conditions suivantes ont été utilisées :

- $V_0 = 30$ kV, $V_{L1,1} = V_{\text{ext}} = 22$ kV
- $x_0 = y_0 = 0$ (position initiale des ions sur la pointe émettrice)

¹⁰⁵ Pour des raisons de confidentialité, les dimensions de la lentille ne sont pas représentées ici.

- $E_0 = 1$ eV (énergie initiale des ions)
- Diaphragme d'ouverture = $800\text{ }\mu\text{m}$,
- Diaphragme de masse = $50\text{ }\mu\text{m}$

La tension $V_{L1,2}$ et l'angle d'émission des ions au niveau de la pointe LMIS par rapport à l'axe optique (ou angle d'émission source) α_s sont ajustés pour focaliser le faisceau dans le plan du diaphragme de masse en remplissant le diaphragme d'ouverture. L'optimisation est obtenue pour $V_{L1,1} = 26121$ V et $\alpha_s = \pm 29,7^\circ$ (voir Figure 42).

Les mesures de diamètre sont alors réalisées au niveau du plan du diaphragme de masse et dans le plan de la collectrice :

- $D_{\text{mass}} = 27.6\text{ }\mu\text{m}$ dans diaphragme de masse pas complètement rempli.
- $D_{\text{coll}} = 532\text{ }\mu\text{m}$ dans le plan de la collectrice qui ne limite donc pas le courant.

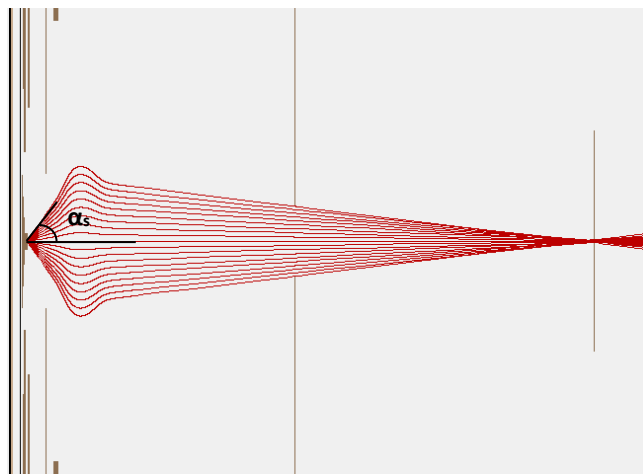


Figure 42. Dessin de la simulation avec la focalisation dans le plan du diaphragme de masse dans le cas du mode asymétrique. Les rayons des ions primaires sont représentés en rouge.

Mode symétrique

Dans ce mode, la 1^e et la 3^e électrode du condenseur sont à la masse et on ajuste la focalisation dans le diaphragme de sélection en masse par la tension $V_{L1,2}$ de l'électrode centrale de la lentille, en utilisant la même procédure que pour le mode asymétrique.

Les conditions sont fournies ci-dessous :

- $V_0 = 30$ kV, $V_{\text{ext}} = 22$ kV, $V_{L1,1} = 0$
- $x_0 = y_0 = 0$ (position initiale des ions sur la pointe émettrice)
- $E_0 = 1$ eV (énergie radiale des ions)
- Diaphragme d'ouverture = $800\text{ }\mu\text{m}$,

En utilisant un diaphragme de masse de $800\text{ }\mu\text{m}$, $V_{L1,2}$ et α_s sont ajustés pour obtenir la focalisation dans le plan du diaphragme de masse en remplissant le diaphragme d'ouverture (voir Figure 43). L'optimisation est obtenue pour $V_{L1} = 15380$ V et $\alpha_s = \pm 72^\circ$ (fort gain en courant d'un facteur de 5,9 par rapport au mode asymétrique).

Les mesures de diamètre au niveau du plan du diaphragme de masse et dans le plan de la collectrice donnent :

- $D_{\text{mass}} = 728\text{ }\mu\text{m}$ dans diaphragme de masse ($\gg 100\text{ }\mu\text{m}$) ce qui conduit à une forte diminution de la résolution en masse.

- $D_{\text{coll}} = 532 \mu\text{m}$ dans le plan de la collectrice qui ne limite donc pas le courant.

Ce mode de réglage permet certes de gagner fortement en courant mais n'est pas utilisable car le diamètre élevé du faisceau dans le plan du diaphragme de sélection en masse ne permet pas d'obtenir une bonne résolution en masse.

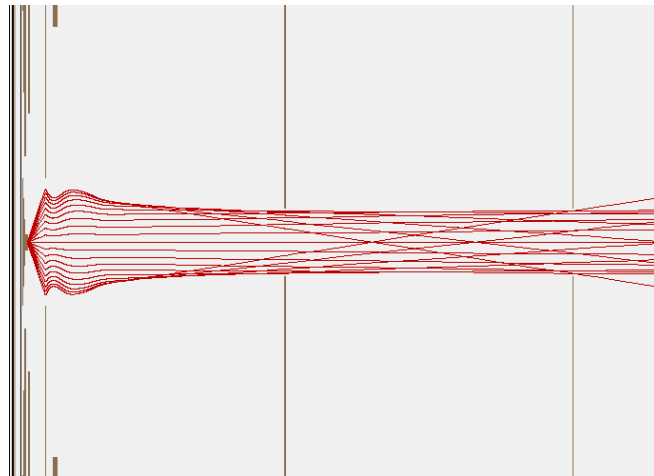


Figure 43. Dessin de la simulation avec la focalisation dans le plan du diaphragme de masse dans le cas du mode symétrique. Les rayons des ions primaires sont représentés en rouge.

Mode intermédiaire

Dans ce mode, la 3^e électrode du condenseur est à la masse, et on ajuste simultanément le couple $V_{L1,1} - V_{L1,2}$ pour obtenir le meilleur courant tout en conservant un diamètre raisonnable ($D_{\text{faisceau}} < 100 \mu\text{m}$) dans le plan du diaphragme de sélection en masse.

Les calculs avec différents couples de valeur du Tableau 7 ont permis de trouver un bon compromis pour $V_{L1,1} = 10 \text{ kV}$ et $V_{L1,2} = 23538 \text{ V}$: le diamètre du faisceau est de $100 \mu\text{m}$ et le gain en courant par rapport au mode asymétrique est de 2.66.

$V_{L1,1} \text{ (kV)}$	$V_{L1,2} \text{ (V)}$	$\alpha_s (\pm^\circ)$	$D_{\text{mass}} (\mu\text{m})$
22	26121	29.7	28
10	23583	48.42	100
7.5	22495	61.2	213
5	20940	74.7	428
0	15380	72	728

Tableau 7. Tableau donnant l'évolution de l'angle d'ouverture et du diamètre du faisceau en fonction de la valeur intermédiaire de $V_{L1,1}$. La meilleure valeur de $V_{L1,1}$ reste 10 kV.

Les mesures de diamètre réalisées au niveau du plan du diaphragme de masse et dans le plan de la collectrice donnent (Figure 44) :

- $D_{\text{mass}} = 100 \mu\text{m}$ dans diaphragme de masse pas complètement rempli, plus gros qu'en mode asymétrique mais nettement plus petit qu'en mode symétrique ce qui conduit à une perte de résolution en masse plus modérée.
- $D_{\text{coll}} = 532 \mu\text{m}$ dans le plan de la collectrice qui ne limite donc pas le courant.

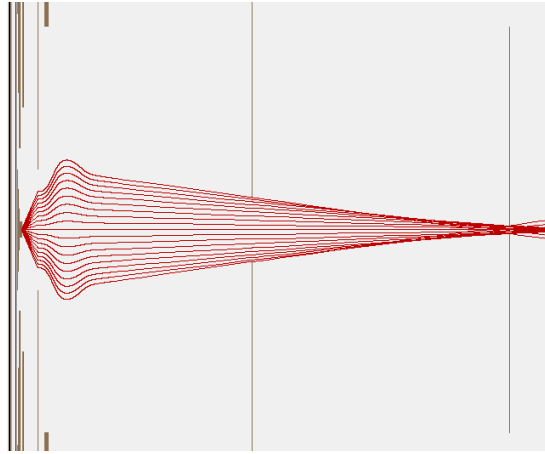


Figure 44. Dessin de la simulation avec la focalisation dans le plan du diaphragme de masse dans le cas du mode intermédiaire. Les rayons des ions primaires sont représentés en rouge

Conclusion de l'étude

En résumé, cette étude permet d'énoncer :

- Le mode asymétrique donne les plus petits spots et la meilleure résolution en masse mais il limite l'ouverture angulaire à $\pm 30^\circ$ et donc le courant
- le mode symétrique améliore très nettement l'ouverture angulaire à la source mais le diamètre dans le plan du diaphragme de sélection en masse devient très grand et donc la résolution en masse devient très mauvaise.
- le mode intermédiaire à $V_{L1,1} = 10$ kV offre un bon compromis avec une ouverture angulaire à la source de $\pm 48.4^\circ$ correspondant à un gain de courant de 2.66 et un diamètre dans le plan du diaphragme de masse de $100 \mu\text{m}$ acceptable pour la résolution en masse.
- le gain en courant en mode intermédiaire peut être amélioré à $V_{L1,1}$ plus faible mais au détriment de la résolution en masse.
- l'amélioration du courant dans les modes intermédiaire et symétrique provient de l'accélération entre la collectrice et l'entrée du condenseur qui ferme l'angle à l'entrée de la lentille et permet donc une plus grande acceptance (Figure 45).

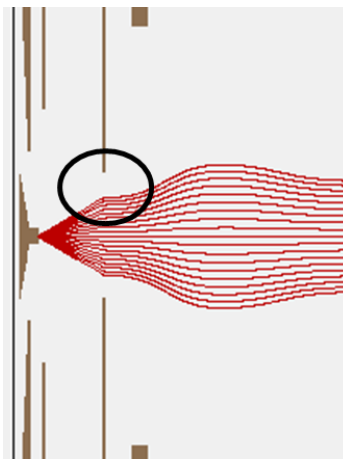


Figure 45. Zoom de l'extraction des ions (rayons en rouge) au niveau de la collimatrice (rond noir). L'accélération des ions en mode symétrique ou intermédiaire se manifeste par une réduction de la taille du faisceau dans le plan de la collimatrice.

2.2.3.1.3 Modélisation du filtre de Wien et évaluation de la résolution en masse

2.2.3.1.3.1 Modélisation du filtre de Wien sous Simion

Cette modélisation se déroule en deux étapes : modélisation du champ électrique puis celle du champ magnétique.

Modélisation du champ électrique

Cette modélisation 2D est réalisée avec un maillage 10 μm (Figure 46).

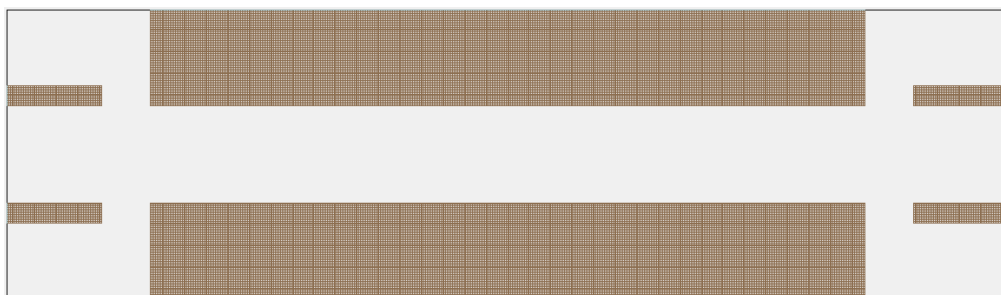


Figure 46. Modélisation des plaques du champ électrique sous le logiciel Simion.

L'angle de déviation de la masse 197 (Or) pour $E_0 = 20 \text{ kV}$ est de $1,15^\circ$ et la position dans le plan de sélection en masse à 90 mm après la sortie des plaques de champ électrique est de 2,10 mm. Ceci correspond à une déviation au centre des plaques avec une longueur effective de 31,8 mm.

Modélisation du champ magnétique

Cette modélisation 2D est réalisée avec un maillage 10 μm (Figure 47).

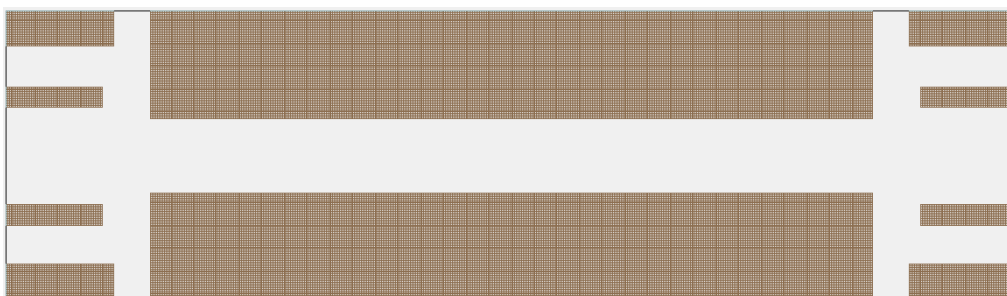


Figure 47. Modélisation des plaques du champ magnétique sous le logiciel Simion.

Le champ est fixé à 1800 G pour une « polarisation » des pôles de $\pm 900 \text{ G}$. La déviation pour la masse 197 (Or) à $E_0 = 20 \text{ keV}$ est de $1,15^\circ$ et la position à la sortie du filtre 0,42 mm.

2.2.3.1.3.2 Insertion du filtre de Wien dans la colonne NAPIS et simulations

L'extrémité des plaques du filtre de Wien est à 90 mm du diaphragme de sélection en masse et celui-ci à 331,1 mm du point source. Les deux éléments (électrique et magnétique) sont intégrés sur l'axe de la colonne. Il faut aussi noter que c'est une modélisation 'pseudo 3D' obtenue par superposition de deux modélisations 2D.

Dans ces conditions, la condition de sélection calculée pour des ions de masse 197 (Au^+) à 20 kV donne les résultats suivants : pour $B = 1800 \text{ G } (\pm 900)$ et $B = 2700 \text{ G } (\pm 1350)$ correspondant à $I_{\text{bobines}} = 1$ et 1.5 A, les tensions des plaques du champ électrique sont respectivement de 37.64 V et 56.46 V.

La bande passante en masse pour un diaphragme de sélection en masse de diamètre 100 μm a été calculée en utilisant un rayon axial. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 8 où M_0 est la masse centrale sélectionnée et M_{inf} et M_{sup} les masses extrêmes passant respectivement à -50 μm et +50 μm de l'axe ; $R_m = M/\Delta M$ est la résolution en masse correspondante.

I (A)	B (Gauss)	M_0 (amu)	V_w (V)	M_{inf} (amu)	M_{sup} (amu)	ΔM (amu)	R_m
1	1800	197	37.64	189	206.7	17.7	10.5
		98.5	53.23	95.3	101.9	6.6	14.9
1.5	2700	197	56.46	190.9	203.4	12.5	15.8
		98.5	79.846	96.3	100.7	4.4	22.3

Tableau 8. Tableau donnant les résolutions en masse pour Au^+ et Au^{++} pour un courant de bobine fixé.

Ce tableau permet de retrouver les points théoriques et de montrer que la résolution en masse est:

- inversement proportionnelle à la racine de la masse : $R_m = kM^{-1/2}$
- proportionnelle à l'excitation du filtre : $R_m = k'I$

Cependant, les calculs précédents (Tableau 8) sont des calculs de dispersion sur le diamètre du diaphragme de sélection en masse, ainsi la résolution en masse calculée correspond à un faisceau de largeur nulle. En réalité le faisceau a une certaine largeur dont la valeur exacte dépend des conditions de focalisation et de la dispersion en énergie. Si l'hypothèse considérée est de remplir le diaphragme de sélection en masse par le faisceau, dans ce cas la dispersion pour séparer deux faisceaux doit être égale au double du diamètre du diaphragme, donc ici 200 μm (en prenant un diamètre de 100 μm pour le diaphragme de sélection en masse). Les valeurs correspondantes obtenues par Simion sont indiquées dans le Tableau 9 : la résolution théorique maximum sur Au^+ n'est alors que de 7,9.

I (A)	B (Gauss)	M_0 (amu)	V_w (V)	M_{inf} (amu)	M_{sup} (amu)	ΔM (amu)	R_m
1,5	2700	197	56,46	185,07	210,1	25,03	7,871

Tableau 9. Tableau donnant les résolutions en masse pour Au^+ et Au^{++} pour un courant de bobine fixé à 1,5 A en considérant que le diaphragme de sélection en masse est rempli par le faisceau.

Il faut noter que cette résolution correspond à une séparation complète des pics et qu'à 10% de hauteur de pic elle sera légèrement meilleure suivant la distribution exacte de ce pic.

les trajectoires correspondantes à une énergie initiale de 1 eV et remplissant le diaphragme d'ouverture ($\alpha_s = \pm 15,2^\circ$, $V_{L1,1} = 0 \text{ V}$ et $V_{L1,2} = 14235 \text{ V}$) sont représentées Figure 48 pour la masse centrale ($M_0 = 197 \text{ amu}$) et les masses extrêmes M_{inf} (188,4 amu) et M_{sup} (206,1 amu). Le diamètre de faisceau correspondant à la masse centrale est de 41 μm .

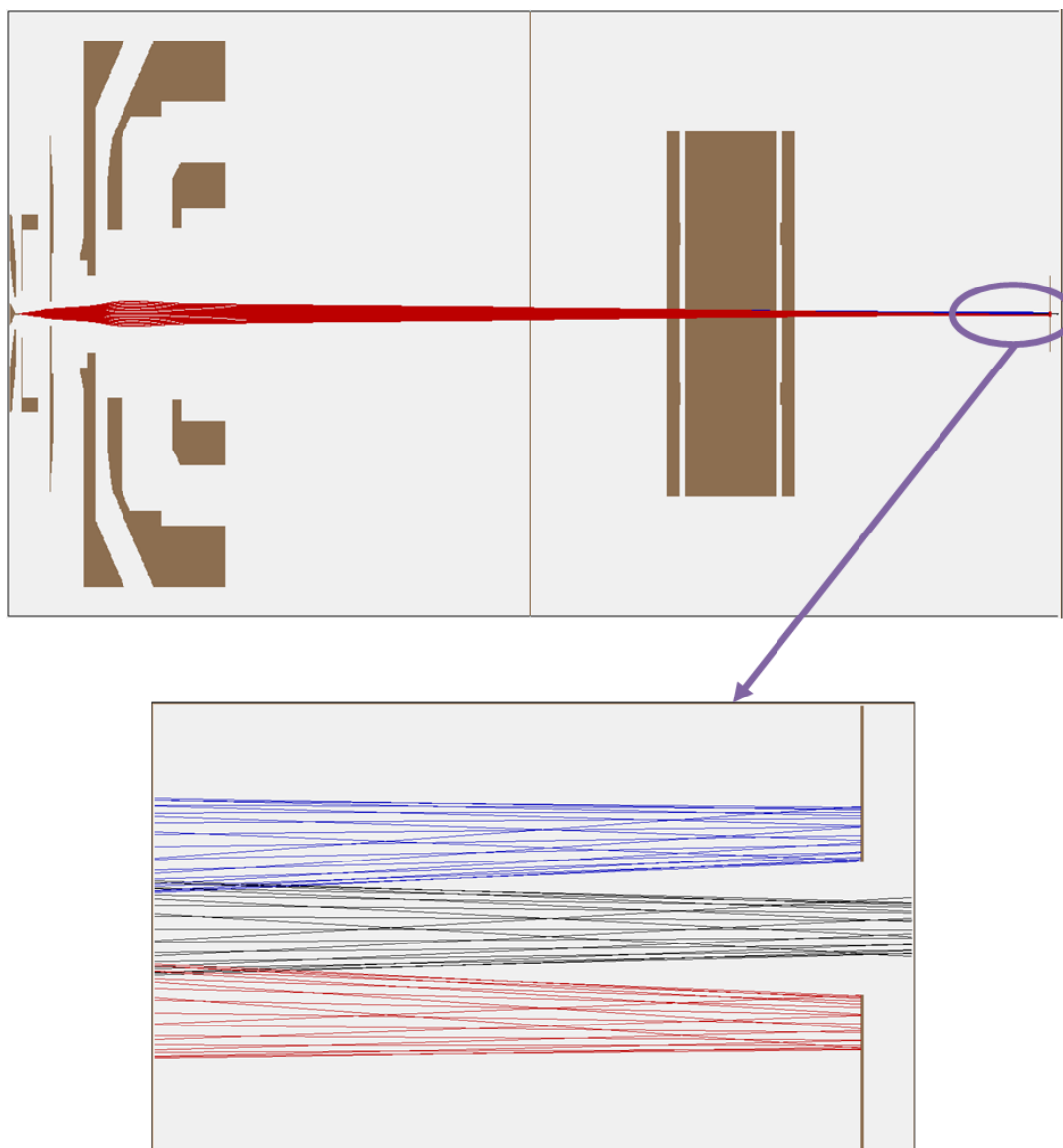


Figure 48. Simulation sous Simion montrant la séparation des différentes masses : le faisceau noir représente les trajectoires des ions de masse 197 amu , en rouge la masse 188,4 amu et en bleu la masse 206,1 amu. L'image du bas est un zoom du diaphragme de sélection en masse de celle du haut, avec le rectangle précédant le diaphragme étant le filtre de Wien.

Cette largeur de faisceau montre que la résolution pourrait être meilleure avec un diaphragme plus petit. La résolution correspond alors à une dispersion de 50 μm qui donnerait une résolution en masse de $R_m = 15,785$. Ceci pourrait être un réglage plus intéressant au moins à faible courant d'émission où la dispersion en énergie est modérée.

L'intérêt est de travailler à courant de bobines aussi élevé que possible (en évitant un échauffement excessif de celles-ci), tout en sachant que les tensions des plaques électriques ne peuvent dépasser 150 V (donc plus la masse est élevée, plus la tension sera petite et inversement). Ainsi le courant de bobines sera déterminé par l'élément de plus faible masse qui doit être étudié.

2.2.3.1.4 Déviation (Blanking) et cage de Faraday

Cette partie est commune aux colonnes développées à Orsay Physics. Dans le cas de NAPIS, la déviation devant la cage de Faraday est constituée de quatre plaques (comme un Steerer) et la cage de Faraday est cylindrique. Ainsi, le courant peut être mesuré en déviant le faisceau suivant l'axe X ou Y et vérifier s'il est homogène dans les deux plans.

Dans la simulation Simion, le blanking est représenté par seulement deux plaques et la cage de Faraday par une forme en U (Figure 49 de la coupe dans la longueur de la colonne).

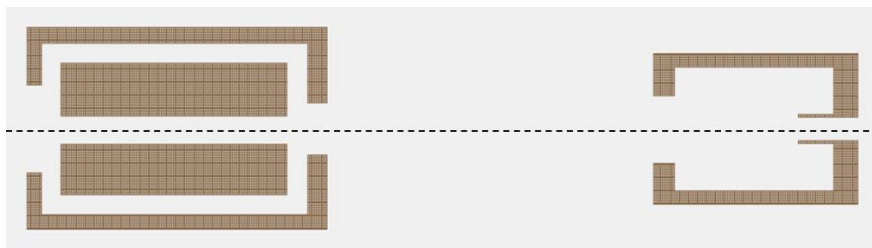


Figure 49. Schéma sous Simion du blanking (à gauche) et de la cage de Faraday (à droite) de la colonne NAPIS.

La question est de déterminer la tension à appliquer sur les deux plaques du blanking (elles sont portées au même potentiel mais avec des polarités opposées) pour dévier correctement le rayon dans la cage de Faraday. La Figure 50 et le Tableau 10 donnent quelques valeurs.

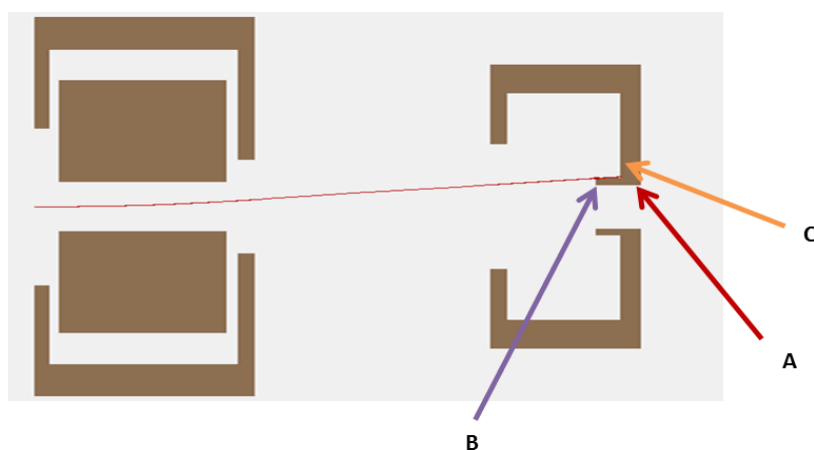


Figure 50. Simulation en utilisant un rayon (en rouge) arrivant au centre des plaques du blanking puis dévié dans la cage de Faraday. Les points A, B et C représentent les différents points d'impacts caractéristiques de l'ion dans la cage de Faraday.

Point	V_{blk} (V)
A	19
B	38
C	55

Tableau 10. Tableau donnant les valeurs de tensions à mettre sur la plaque du bas du blanking pour dévier le faisceau vers la cage de Faraday. Lorsque le rayon tape la cage de Faraday au point A, elle ne mesure pas de courant ; au point B, elle trouve un courant souvent plus élevé que la réalité dû à des rebonds ; au point C, elle mesure la bonne valeur.

La valeur de tension du blanking utilisée lors des tests expérimentaux sera donc de l'ordre de 120 V pour dévier correctement le faisceau entier dans la cage de Faraday.

Dans la suite des simulations, ces deux éléments ne seront plus représentés car ils alourdissent le fichier de simulation et ne sont pas nécessaires pour évaluer les performances de la colonne.

2.2.3.1.5 Lentille décélératrice NAPIS

Le but est de concevoir une toute nouvelle lentille répondant au cahier des charges : décélération et parallélisation comme il a été précisé précédemment. Elle est constituée de quatre tubes de diamètre 7 mm. L'électrode d'entrée est à la masse et celle de sortie est au potentiel de décélération qui sera aussi appliqué au tube de décélération. Cette lentille comporte donc 3 dioptries distincts notés D1, D2 et D3 qui correspondent au changement d'une électrode à l'autre (analogie avec le changement de milieu en optique photonique). Les différentes étapes d'optimisation de la lentille décélératrice (contraintes géométriques et réduction au mieux des aberrations optiques) amènent à la configuration de Figure 51.

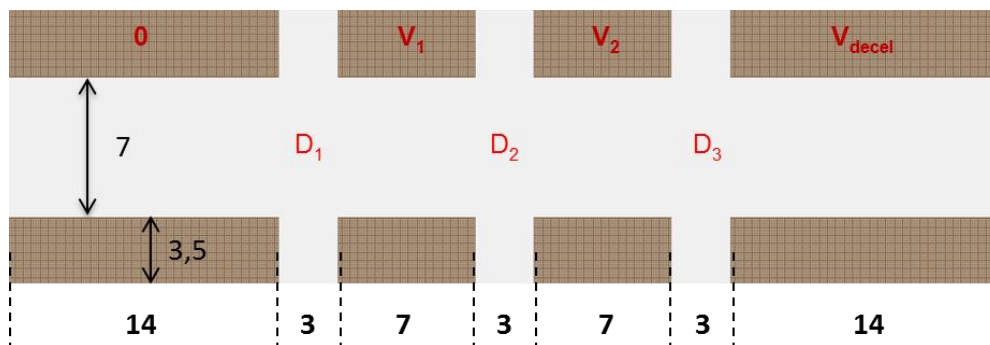


Figure 51. Géométrie de la lentille décélératrice développée pour la colonne NAPIS. Les valeurs de distance sont exprimées en mm et en noires. Les valeurs en rouges donnent les positions des trois dioptries de la lentille et les valeurs des tensions à appliquées sur chacune d'elles.

2.2.3.1.6 Simulation de l'ensemble de la colonne

Les différents éléments précédemment décrits et analysés sont incorporés dans un fichier Simion de type IOB permettant de les assembler entre eux pour définir la colonne NAPIS. Ce fichier comporte la source LMIS, les électrodes d'extraction des ions, la lentille condenseur, un diaphragme d'ouverture et un diaphragme de sélection en masse et la lentille décélératrice dans un premier temps. Cette géométrie de colonne est représentée sur la Figure 52 en vue anamorphosée.



Figure 52. Première géométrie de la colonne NAPIS (de gauche à droite : la source LMIS avec la supprimeuse et l'extractrice, la lentille condenseur à trois électrodes et le collimateur, le diaphragme de sélection en masse ¹⁰⁶ et la lentille décélératrice à quatre électrodes).

Pour les premières simulations théoriques, il n'est pas nécessaire de représenter les éléments du « blanking », de la cage de Faraday (Faraday cup, FC) et du filtre de Wien.

Notons que nous avons étendu le workbench (i.e. les dimensions de la colonne dans le fichier Simion) jusqu'au niveau du plan d'injection de la source ECR (on enregistre les données des ions se déplaçant dans le plan $x=500$ mm).

¹⁰⁶ Pas visible sur la figure car il fait 100 μ m de diamètre.

2.2.3.2 Simulations de NAPIS

Dans cette partie, nous allons optimiser la colonne NAPIS pour vérifier que l'on obtient les spécifications du cahier des charges. La première étape consiste à prendre en compte la distribution en énergie initiale des ions dans les simulations et la seconde qui sera plus précise avec « tous » les rayons en fonction de l'angle d'émission.

2.2.3.2.1 Etude des simulations avec la distribution en énergie des ions

Cette partie porte sur les résultats des simulations de la colonne NAPIS en faisceau total (sans filtrer les espèces ioniques). Il sera déterminé le diamètre du faisceau et l'angle minimal du faisceau dans les deux modes du cahier des charges : l'injection directe à 20 qkeV et la décélération à 1 qkeV.

2.2.3.2.1.1 Distribution en énergie des ions émis

La source NAPIS n'ayant pas encore fonctionné, il n'existe pas de données avec ce type de source d'ions portant sur la distribution en énergie des ions émis. Cependant, des résultats précédents réalisés par l'IPNO¹⁰⁷ montrent que sur les clusters lourds à fort courant d'émission ($> 50 \mu\text{A}$), il existe deux pics correspondant à deux zones distinctes d'ionisation. Pour Au_3^+ à $50 \mu\text{A}$ (Figure 53), la séparation entre les pics est de l'ordre de 100 V avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 175 V. La largeur de la composante basse énergie augmentant avec la masse des ions, nous considérons pour la suite de cette étude une largeur en énergie de 200 eV. Pour un fonctionnement correct de la colonne, cette dispersion en énergie doit rester faible devant l'énergie des ions. Dans le cas de l'injection directe, ceci ne pose pas de problème, mais dans celui de l'injection dans la source ECR, nous travaillerons donc à l'énergie d'injection maximum compatible avec l'isolation à l'entrée de la source ECR, soit un keV.

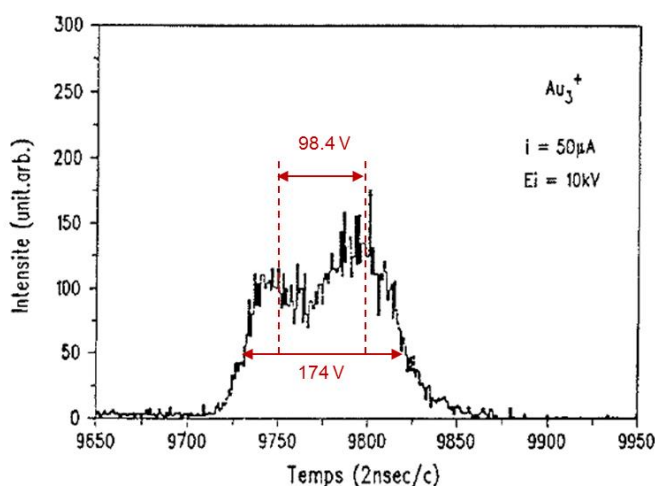


Figure 53. Forme des pics de temps de vol des agrégats Au_3^+ pour un courant d'émission i de $50 \mu\text{A}$ et une énergie de 10 keV. Ce pic de temps de vol est dédoublé et l'intensité relative de chacune des deux bosses varie avec le courant d'émission. (Figure extraite de la thèse de Karima Baudin⁶¹)

Ces résultats supposent un mécanisme de production des agrégats en LMIS qui rend compte des deux effets correspondant aux deux bosses. Ce modèle repose sur la fragmentation en vol de deux types de gouttelettes métastables émises de la pointe. Les premières explosent immédiatement au niveau de la pointe car elles sont très fortement chargées. Les secondes doivent leur métastabilité à l'addition conjuguée de l'énergie thermique et électrostatique. Elles se fragmentent au bout d'un temps τ évalué par P. Joyes à 10^{-11} s ¹⁰⁸.

¹⁰⁷ Thèse K. Bousofianne, IPNOrsay, 10 novembre 1993.

¹⁰⁸ J. Van de Wall and P. Joyes, Z. Phys. D-Aoms, Molecules and Clusters 12,221-224 (1989)

Lorsque le courant d'émission i (μA) est augmenté, la probabilité de réaction d'un des deux mécanismes est favorisée.

De plus, le déficit énergétique ΔE mesuré pour la méthode de temps de vol permet d'attester que les agrégats ne sont pas directement produit sur la pointe de la LMIS mais à une distance d de l'ordre de 0,1 à 0,2 μm . Ce qui prouve bien que l'émission des agrégats correspond à un mode d'ionisation de champ.

Les simulations présentées dans la partie suivante prendront en compte une bande d'énergie maximale de 200 eV.

2.2.3.2.1.2 Simulations de la colonne NAPIS avec des clusters lourds et réglage du filtre de Wien

Nous reprenons dans cette partie les calculs en considérant la dispersion en énergie de 200eV typique des clusters comme nous venons de la voir. Nous ne traiterons pas toutes les énergies, mais considérerons plus particulièrement l'énergie centrale (100 eV) et les énergies extrêmes (1 et 200 eV). Le condenseur est réglé pour focaliser le faisceau dans le plan du diaphragme de masse.

La méthode utilisée est la même que celle décrite précédemment. Les conditions générales de la source sont les suivantes:

- $V_0 = 20 \text{ kV}$
- $V_{\text{supp}} = 1 \text{ kV}$
- $V_{\text{ext}} = 8 \text{ kV}$
- $\Delta V = 200 \text{ eV}$ (trois groupes d'ions d'énergies initiales $E_0 = 1, 100$ et 200 eV sont choisis pour faciliter le calcul).
- $\varnothing_{\text{ouverture}} = 800 \mu\text{m}$ (diaphragme fixé)
- $\varnothing_{\text{masse}} = 100 \mu\text{m}$

La focalisation est réglée sur l'énergie centrale (100 eV) pour remplir le diaphragme d'ouverture de 800 μm et celui de sélection en masse de 100 μm . Les conditions optimales sont obtenues pour : $V_{L1,1} = 550 \text{ V}$ et $V_{L1,2} = 14914 \text{ V}$ avec $\alpha_s = \pm 7,65^\circ$

La détermination des ouvertures (à la source) des énergies extrêmes et strictions minimum donnent le Tableau 11 suivant. Les valeurs à 20 kV sans l'utilisation de $V_{L1,1}$ (mode asymétrique) sont en italique et en rouge pour comparaison.

$E_0 \text{ (eV)}$	$\alpha \text{ (}^\circ\text{)}$	$dx_{\text{str.min}} \text{ (mm)}$	$D_{\text{str.min}} \text{ (}\mu\text{m)}$
1	$\pm 26,1^\circ$ <i>($\pm 10,26^\circ$)</i>	- 22,93 <i>(-46,38)</i>	22,5 <i>(2,71)</i>
100	$\pm 7,695$ <i>($\pm 5,04^\circ$)</i>	- 0,009 <i>(0,002)</i>	99,3 <i>(34,22)</i>
200	$\pm 1,062$ <i>($\pm 0,963^\circ$)</i>	201,2 <i>(133,38)</i>	1,36 <i>(1,44)</i>

Tableau 11. Tableau donnant l'ouverture angulaire dans le diaphragme d'ouverture de 800 μm nécessaire pour remplir le diaphragme de masse de 100 μm et les strictions minimum en fonction des énergies initiales des ions émis. En rouge et en italique sont représentées les valeurs obtenues en mode condenseur asymétrique.

Le gain en courant obtenu pour cette énergie centrale de 100 eV est donc de $(7,65/5,04)^2$ soit un facteur de **2,3**.

Les trajectoires correspondantes sont représentées sur la Figure 54.

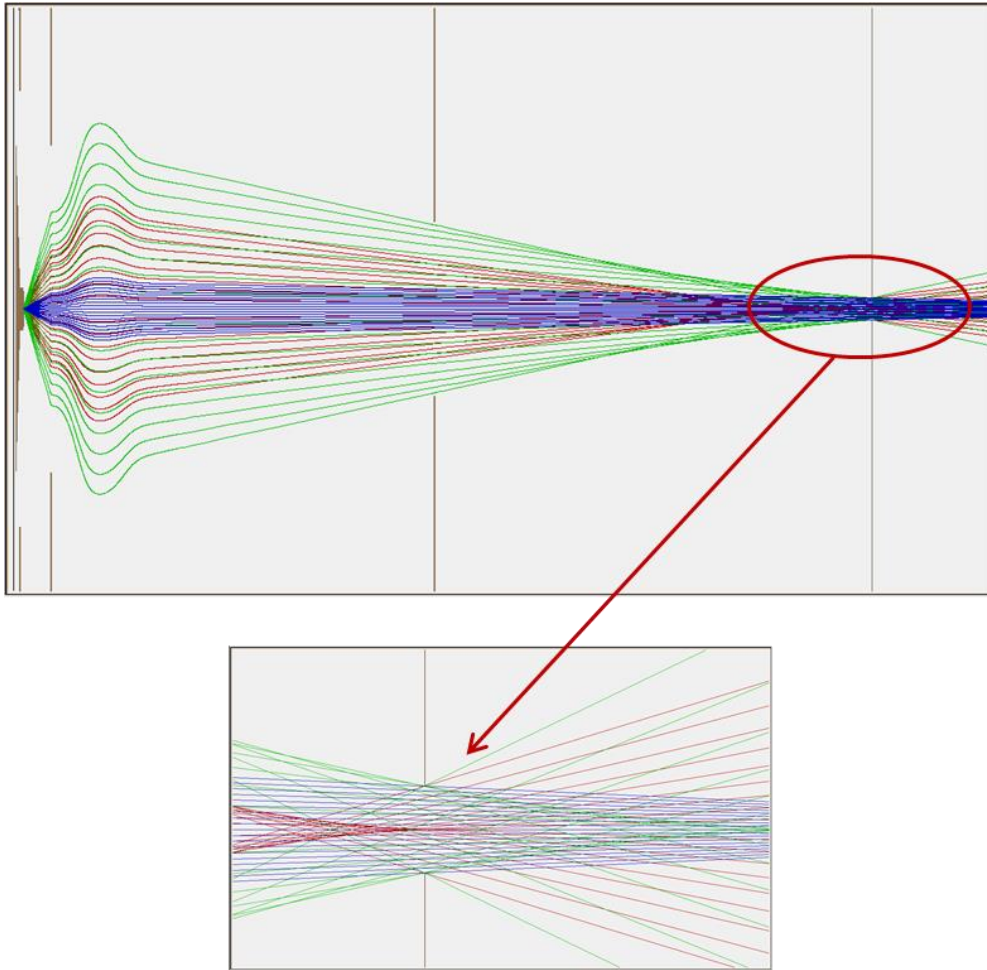


Figure 54. Simulations des trajectoires des rayons aux trois énergies $E_0 = 1$ eV (rouge), 100 eV (vert) et 200 eV (bleu) pour la première figure. La seconde correspond à un zoom de la première au niveau du diaphragme de sélection en masse. Les angles d'ouverture sont de $\pm 7,65^\circ$ pour 100 eV, $\pm 25,83^\circ$ pour 1 eV et de $\pm 1,04^\circ$ pour 200 eV.

2.2.3.2.1.3 Simulations en injection directe à 20 qkeV

La parallélisation des rayons à 100 eV est obtenue pour $V_{L2,2} = V_{L2,3} = 7109$ V. Dans ces conditions, le faisceau a les caractéristiques suivantes :

$$\varnothing_{\text{rayons 100 eV}} = 546 \mu\text{m} \text{ et } \alpha_{\text{max}} = \pm 0,38 \text{ mrad}$$

Ces valeurs sont très peu différentes de celles obtenues dans la géométrie précédente (rappel : $\varnothing_{\text{rayons 100 eV}} = 542 \mu\text{m}$ et $\alpha_{\text{max}} = \pm 0,41 \text{ mrad}$).

2.2.3.2.1.4 Simulations avec décélération à 1 qkeV

Pour une décélération à 1000 V (électrode de sortie $V_{L2,4} = 19000$ V), la valeur de $V_{L2,2}$ résultant de l'optimisation dans la géométrie précédente ($V_{L2,2} = 17500$ V) est récupérée et l'optimisation se fait seulement sur $V_{L2,3}$ qui donne 4708 V pour paralléliser le faisceau à 100 eV. Dans ces conditions, le faisceau a les caractéristiques suivantes :

$$\varnothing_{\text{rayons 100 eV}} = 1883 \mu\text{m} \text{ et } \alpha_{\text{max}} = \pm 4,45 \text{ mrad}$$

2.2.3.2.1.5 Conclusions

- Les simulations de la colonne NAPIS avec une largeur en énergie de 200 eV typique des clusters lourds a permis de déterminer de nouvelles conditions d'optimisation des tensions $V_{L1,1}$ et $V_{L1,2}$ du condenseur.
- Dans ces conditions, nous avons montré qu'il était possible de paralléliser correctement le faisceau, aussi bien en mode d'injection directe qu'en injection avec décélération à 1 keV.
- Toutefois les calculs des trajectoires tels que faits jusqu'à présent pour l'ensemble des énergies ne sont pas complets car ils ne tiennent compte que des rayons coupés « au minimum », soit dans le diaphragme d'ouverture pour l'énergie centrale 100 eV, soit dans le diaphragme de masse pour les énergies extrêmes 1 et 200 eV. Il faut cependant tenir compte de la totalité des rayons passant par les deux diaphragmes, et ce pour les différentes énergies. Ceci fera l'objet de la partie suivante.

2.2.3.2.2 Simulation globale de NAPIS avec « tous » les rayons

Dans la précédente partie, il a été signalé que les calculs ne tenaient pas compte de tous les rayons pour les énergies autres que 100 eV. En effet, le faisceau ne remplissait pas le diaphragme d'ouverture pour les énergies extrêmes (1 eV et 200 eV). Dans cette partie une étude plus complète est réalisée avec tous les rayons passant par l'ensemble des deux diaphragmes (ouverture et sélection en masse) en modélisant la nouvelle géométrie de la colonne NAPIS.

2.2.3.2.2.1 Limitation des calculs précédents

Jusqu'à présent, il était question de déterminer simultanément la tension de condenseur et l'angle d'ouverture à la source pour remplir le diaphragme d'ouverture et le diaphragme de sélection en masse pour les rayons d'énergie médiane 100 eV. Cependant, pour les rayons d'énergie extrêmes 1 eV et 200 eV, l'ouverture angulaire avait été déterminée par le diaphragme de sélection en masse uniquement. Il faut tenir compte de la totalité des rayons passant par les deux diaphragmes, et ce pour les différentes énergies.

Dans ce cas, les angles d'ouverture à l'émission sur la pointe sont alors de $\pm 91,8^\circ$ pour les rayons de 1 eV (limités par le diamètre du diaphragme d'ouverture) et de $\pm 5,32^\circ$ pour les rayons de 200 eV (limités par le diamètre du diaphragme de sélection en masse). Sur la Figure 55, les rayons d'énergies extrêmes élargissent considérablement la largeur du faisceau dans le plan du diaphragme de masse et donc la résolution en masse est fortement diminuée.

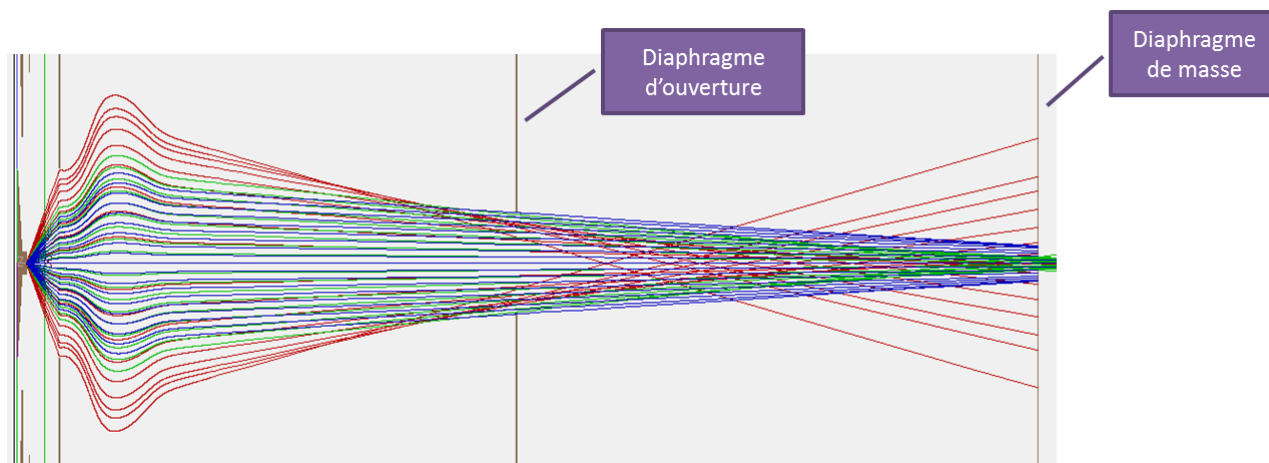


Figure 55. Simulations des trajectoires des rayons aux trois énergies $E_0 = 1$ eV (rouge), 100 eV (vert) et 200 eV (bleu) dans le cas où la totalité des rayons passant par les deux diaphragmes est pris en compte. Les angles d'ouverture sont de $\pm 7,65^\circ$ pour 100 eV, $\pm 91,8^\circ$ pour 1 eV (limitation donnée par le diaphragme d'ouverture) et de $\pm 5,32^\circ$ pour 200 eV (limitation donnée par le diaphragme de sélection en masse).

2.2.3.2.2 Optimisation en fonction de l'énergie initiale

2.2.3.2.2.1 $E_0 = 100 \text{ eV}$

Pour l'énergie médiane de 100 eV, $V_{L1,1}$ est fixée et $V_{L1,2}$ est déterminée pour remplir le diaphragme d'ouverture. Le calcul est fait en prenant des angles d'ouverture à la source suffisamment large ($\pm 45^\circ$ par exemple) pour être sûr de remplir ce diaphragme. Pour cela, il faut que cet angle d'ouverture permette la coupure par la collectrice, et ainsi être sûr de ne pas rater d'éventuels rayons parasites. L'ouverture $\alpha_{\max}$, correspondant au rayon extrême passant par le diaphragme d'ouverture, et le diamètre D du faisceau dans le plan du diaphragme de masse sont déterminés concomitamment. Un exemple est donné sur la Figure 56 pour $V_{L1,1} = 2500 \text{ V}$ (mode intermédiaire du condenseur) et $V_{L1,2} = 15472 \text{ V}$. Dans ce cas, l'ouverture correspondant au rayon maximum passant par les deux diaphragmes est $\pm 7,2^\circ$.

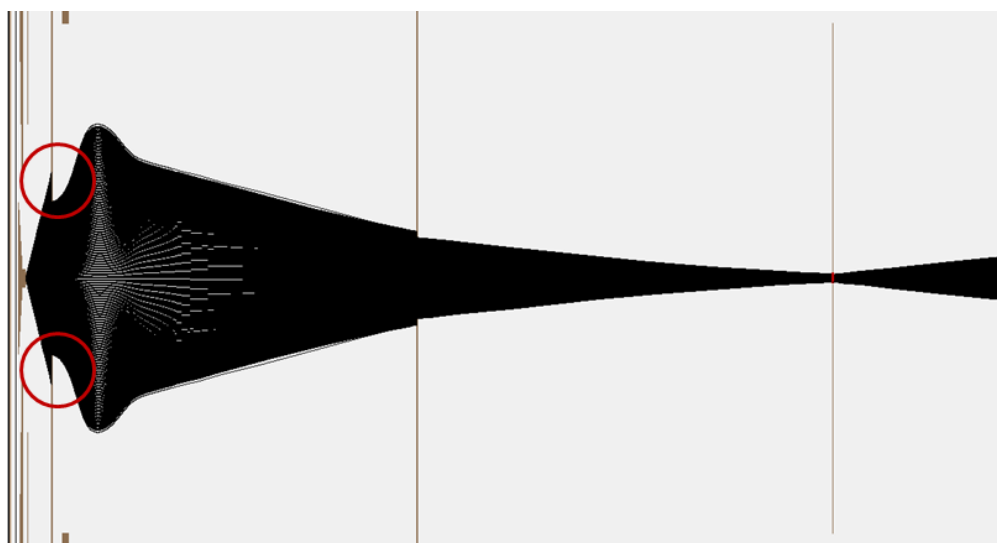


Figure 56. Simulations des trajectoires des rayons 100 eV avec la condition que la collectrice coupe le faisceau en entrée du condenseur, ce qui permet d'affirmer que tous les rayons sont considérés (cf. cercles rouges). Cette simulation est obtenue avec les conditions $V_{L1,1} = 2500 \text{ V}$ et $V_{L1,2} = 15472 \text{ V}$, avec un angle d'ouverture de $\pm 7,2^\circ$.

L'étude a été réalisée en faisant varier $V_{L1,1}$ de 12000 V (correspondant au mode asymétrique habituel du condenseur pour une énergie de 20 kV et une extraction de 8 kV) à 2000 V. Les résultats sont donnés dans le Tableau 12.

$V_{L1,1} \text{ (V)}$	$V_{L1,2} \text{ (V)}$	$D \text{ (}\mu\text{m)}$	$\alpha_{\max} (\pm^\circ)$	$I/I(V_{L1,1} = 12000 \text{ V})$
12000	17198	38	5,2	
10000	16952	40,8	5,4	1,078
8000	16642	46,5	5,8	1,244
6000	16275	52,8	6,2	1,422
4000	15846	63,8	6,7	1,66
3000	15337	72,7	7,0	1,812
2500	15472	79,4	7,2	1,917
2000	15337	86,7	7,4	2,025
550	14914	1576	7,65	2,164

Tableau 12. Tableau donnant la variation du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme de masse, de l'angle d'ouverture et du gain en courant par rapport à la situation mode condenseur asymétrique en fonction de la tension de la lentille condenseur pour des ions d'énergie 100 eV.

Ainsi, l'angle d'ouverture maximum augmente quand $V_{L1,1}$ diminue (condition qui tend vers celle du mode symétrique du condenseur avec $V_{L1,1} = 0$ V). Ceci correspond à une augmentation du courant représenté sur la Figure 57 relativement à sa valeur en mode asymétrique ($V_{L1,1} = 12000$ V). Cette augmentation atteint un facteur 2 pour $V_{L1,1} = 2000$ V.

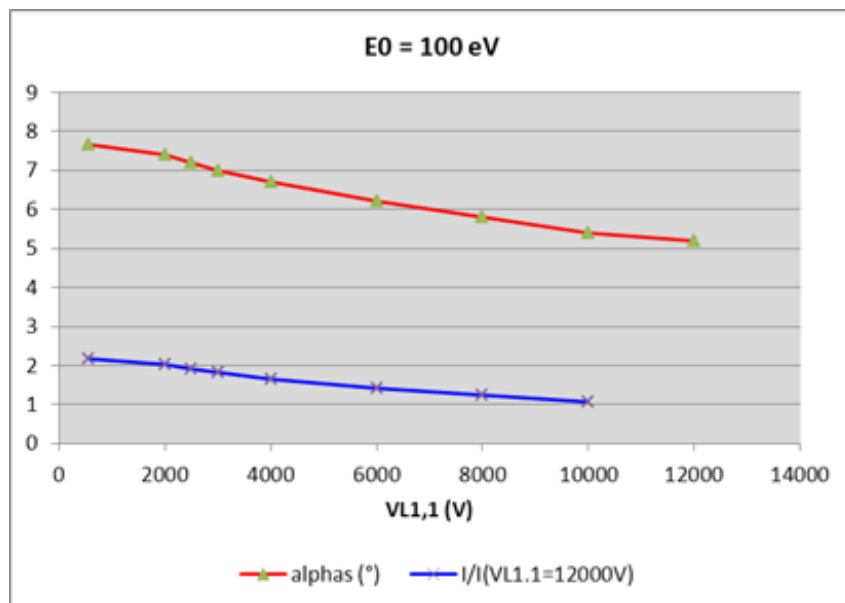


Figure 57. Courbe donnant les évolutions de l'angle d'ouverture maximum en degré (courbe en rouge) et du gain en courant (courbe en bleue) en fonction de la valeur de la première électrode de la lentille condenseur $V_{L1,1}$.

Toutefois, lorsque $V_{L1,1}$ diminue beaucoup, des rayons de plus grande ouverture que l'angle α_{max} passent quand même à travers les diaphragmes et font des spots parasites dans le plan du diaphragme de masse. La résolution en masse est alors fortement dégradée (Figure 58). C'est un effet assez subtil mais très pernicieux qui apparaît à partir de $V_{L1,1}$ de l'ordre de 2000 V et s'accroît aux plus faibles valeurs. La valeur minimale de $V_{L1,1}$ garantissant de ne pas avoir de coupure est de 2500 V, qui donne donc la valeur limite, où le gain en courant est de 1,9 et le diamètre de faisceau dans le diaphragme de masse est de 80 μm .

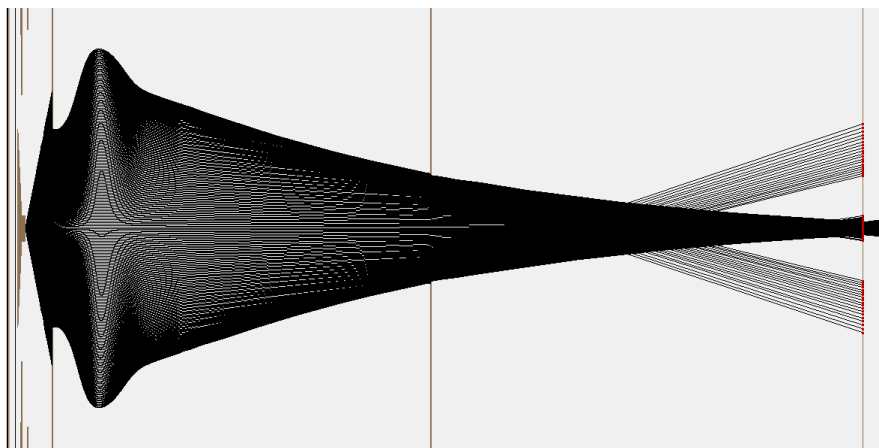


Figure 58. Simulations des trajectoires des rayons 100 eV avec la condition que la collectrice coupe le faisceau en entrée du condenseur et $V_{L1,1} = 550$ V. Il y a apparition de spots parasites dans le plan du diaphragme de masse.

Cet effet provient de la coupure dans la caustique enveloppe des rayons par le diaphragme d'ouverture. La Figure 59 montre le diagramme d'émittance juste avant le diaphragme d'ouverture. Dans ce plan, le diamètre du faisceau est de 826 μm et le diagramme est donc coupé par le diaphragme de diamètre 800 μm (représenté en rouge sur la Figure 59/1). Le diagramme d'émittance résultant juste après le diaphragme d'ouverture est représenté sur la Figure 59/2. Ce diagramme évolue ensuite dans l'espace de glissement

entre les deux diaphragmes pour aboutir dans le plan du diaphragme de sélection en masse au diagramme représenté sur la Figure 59/3 où les deux spots parasites dus aux rayons de grande ouverture apparaissent sur les trajectoires de la Figure 58. Ceci se traduit géométriquement par un faisceau 'creux' présentant un anneau autour du spot central. Pour éviter ce phénomène, il faut que le diaphragme d'ouverture ne coupe pas une partie de la courbe du diagramme d'émittance comme cela est indiqué dans les figures ci-dessous.

Ainsi, les valeurs en rouge et en gras dans le Tableau 12 semblent donner le meilleur compromis entre gain en courant et aberration sphérique.

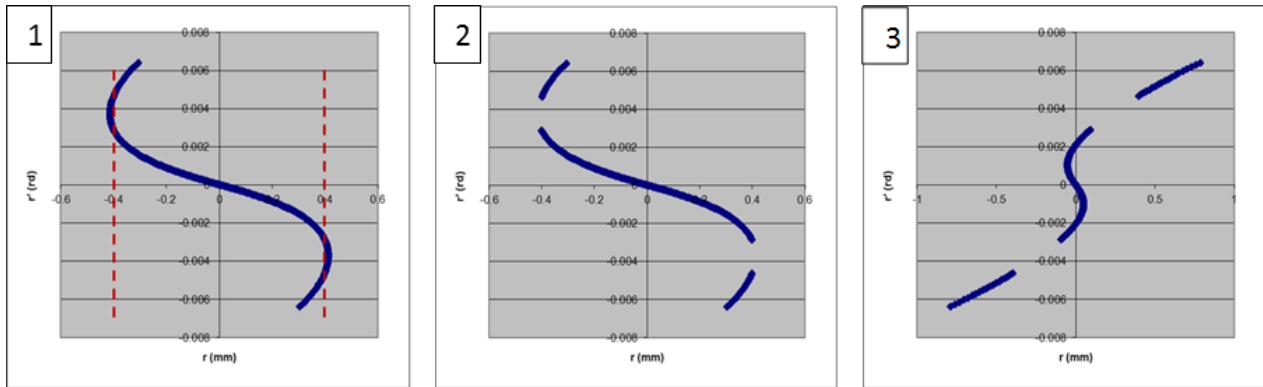


Figure 59. Les diagrammes d'émittance obtenus pour le premier avant le diaphragme d'ouverture (les deux traits en pointillés rouge correspondent à la largeur du diaphragme d'ouverture de 80 μm), le deuxième après le diaphragme d'ouverture, et le troisième dans le plan du diaphragme de masse. Une coupure du faisceau est observée après le diaphragme d'ouverture qui traduit un faisceau creux, i.e. un anneau autour d'un spot central.

2.2.3.2.2.2 $E_0 = 1 \text{ eV}$

La même méthode a été appliquée pour une énergie initiale de 1 eV et les résultats correspondants sont donnés dans le Tableau 13. Nous retrouvons évidemment l'augmentation de l'angle d'ouverture maximum à la source quand $V_{L1,1}$ diminue, mais la limitation vient du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme de sélection en masse (qui dépasse les 100 μm pour $V_{L1,1} = 1000 \text{ V}$) et non des rayons parasites de grande ouverture comme précédemment. Ainsi, pour être assuré de ne pas avoir de coupure, la valeur minimale de $V_{L1,1}$ est de 1500 V.

$V_{L1,1} \text{ (V)}$	$V_{L1,1} \text{ (V)}$	$D \text{ (}\mu\text{m)}$	$\alpha_{\text{max}} (\pm^\circ)$	$I/I(V_{L1,1}=12000 \text{ V})$
12000	17113	38	29	
10000	16866	43	31	1.143
8000	16556	47	33	1.295
6000	16188	51.4	35	1.457
5000	15980	57.6	37	1.628
4000	15754	65	39	1.809
2000	15241	85	43	2.199
1500	15095	96.4	45	2.408
1000	14946	104	45	2.408

Tableau 13. Tableau donnant la variation du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme de masse, de l'angle d'ouverture et du gain en courant par rapport à la situation mode condenseur asymétrique en fonction de la tension de la lentille condenseur pour des ions d'énergie 1 eV.

La même méthode a été appliquée pour une énergie initiale de 200 eV et les résultats correspondants sont donnés dans le Tableau 14. Dans ce cas, la valeur minimale de $V_{L1,1}$ garantissant de ne pas avoir de coupure est de 2500 V.

$V_{L1,1}$ (V)	$V_{L1,1}$ (V)	D (μm)	α_{smax} ($\pm^\circ$)	I/I($V_{L1,1}=12000 \text{ V}$)
12000	17279	37.7	4.3	
10000	17032	41.4	4.5	1.095
8000	16725	46.4	4.8	1.246
6000	16360	51.8	5.1	1.407
4000	15934	62.2	5.5	1.636
3000	15693	72.5	5.8	1.819
2500	15562	76.8	5.9	1.883
2000	15431	85.2	6.1	2.012
1500	15291	90.8	6.2	2.079

Tableau 14. Tableau donnant la variation du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme de masse, de l'angle d'ouverture et du gain en courant par rapport à la situation mode condenseur asymétrique en fonction de la tension de la lentille condenseur pour des ions d'énergie 200 eV.

Après avoir déterminé les conditions d'optimisation pour chaque énergie, il est alors nécessaire de chercher une optimisation commune aux trois énergies. Les valeurs optimales précédemment obtenues montrent que $V_{L1,1} = 2500 \text{ V}$ est commune aux énergies 100 et 200 eV. Les propriétés à cette valeur de $V_{L1,1}$ pour les ions d'énergie 1, 10 et 200 eV sont données dans le Tableau 15.

E_0 (eV)	$V_{L1,2}$ (V)	D (μm)	α_{smax} ($\pm^\circ$)
1	15378	79.1	42
100	15472	79.4	7.2
200	15565	76.8	5.9

Tableau 15. Tableau donnant la variation du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme de masse et de l'angle d'ouverture en fonction de la tension de la lentille condenseur (mode intermédiaire avec $V_{L1,1} = 2500 \text{ V}$) pour les trois configurations $E_0 = 1, 100$ et 200 eV.

Ainsi, les valeurs optimales de $V_{L1,2}$ sont sensiblement différentes, avec respectivement 94 et 93 V d'écart pour 1 et 200 eV par rapport à l'énergie centrale 100 eV. Une première approche a été de prendre la valeur de $V_{L1,2}$ correspondant à l'énergie centrale (100 eV) soit $V_{L1,2} = 15472 \text{ V}$. Les résultats (Figure 60) montrent que les rayons 1 eV sont sur-focalisés et les rayons 200 eV sous-focalisés, conduisant à des diamètres dans le plan du diaphragme de masse respectivement de 1.482 mm et 278 μm donc largement supérieurs au diamètre de 100 μm .

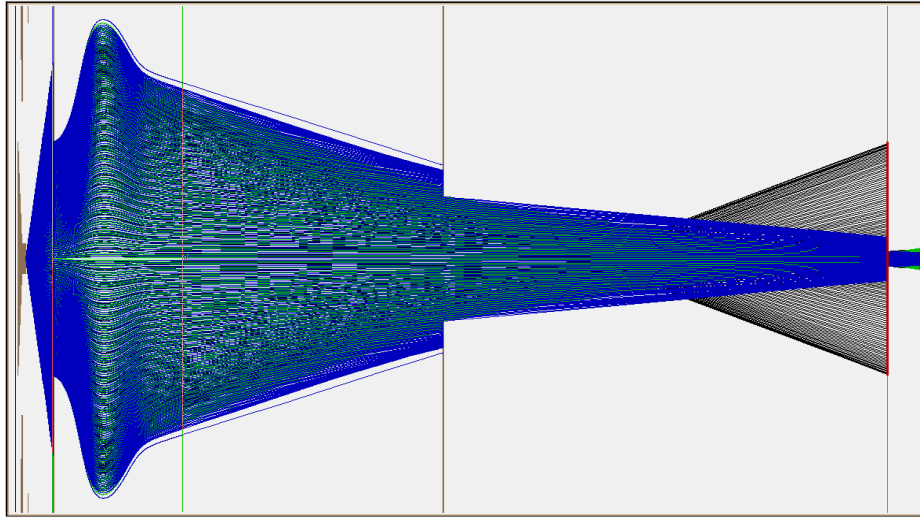


Figure 60. Simulations montrant les trajectoires des ions d'énergie 1 eV (noir), 100 eV (vert) et 200 eV (bleu). Les ions d'énergie 1 eV sont sur-focalisés et les ions d'énergie 200 eV sont sous-focalisés.

De nombreuses simulations ont montré qu'il n'est pas possible de trouver une solution satisfaisante pour les trois énergies simultanément, que ce soit à $V_{L1,1} = 15472$ V ou même dans le réglage asymétrique $V_{L1,1} = 12000$ V : pour le diaphragme d'ouverture de $800 \mu\text{m}$, il existe toujours des diamètres dans le plan du diaphragme de masse supérieurs à $100 \mu\text{m}$ pour les énergies différentes de celle optimisée. Le diamètre global le plus grand peut être minimisé en égalisant ceux des énergies 1 et 200 eV mais le diamètre pour l'énergie centrale est alors supérieur à $100 \mu\text{m}$. Ainsi, l'idée a été d'optimiser $V_{L1,2}$ pour avoir un diamètre de $100 \mu\text{m}$ pour l'énergie centrale, les diamètres des autres énergies étant donnés dans le Tableau 16 ci-dessous.

$V_{L1,1}$ (V)	$V_{L1,2}$ (V)	$D_{1\text{eV}}$ (μm)	$D_{100\text{eV}}$ (μm)	$D_{200\text{eV}}$ (μm)
12000	17173	452	100	362
2500	15461	1422	100	306

Tableau 16. Tableau donnant la variation du diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme de masse en fonction de l'énergie des ions à 1, 100 et 200 eV dans le cas où le condenseur est en mode asymétrique (12000 V) ou en mode intermédiaire (2500 V).

Ces diamètres peuvent être grands, mais la distribution en énergie fait qu'ils devraient être peu intenses : l'ajustement final sera donc fait expérimentalement en faisant un compromis entre courant transmis et résolution en masse. Ses deux conditions seront étudiées lors de la parallélisation du faisceau en injection directe ou en décélération dans les parties suivantes.

2.2.3.2.4 Simulations en injection directe à 20 qkeV

Les résultats sont donnés dans le Tableau 17. La diminution de $V_{L1,1}$ à 2500 V augmente sensiblement le courant comme cela a été montré précédemment mais elle détériore les caractéristiques du faisceau. Cependant, celles-ci restent acceptables et ce mode est préférable (voir Figure 61). Les valeurs à $V_{L1,1} = 2500$ V sont également très peu différentes de celles obtenues avec l'optimisation précédente (partie 2.2.3.2.1.3).

$V_{L1,1}$ (V)	V_{L2} (V)	D (μm)	α (mrad)
12000	7756	360	± 0.325
2500	7284	473	± 0.636

Tableau 17. Tableau donnant le diamètre et l'angle d'ouverture du faisceau en sortie de la colonne en injection directe à 20 qkeV dans le cas où le condenseur est en mode asymétrique (12000 V) ou en mode intermédiaire (2500 V) en prenant en compte les trois configurations 1, 100 et 200 eV d'énergie des ions.

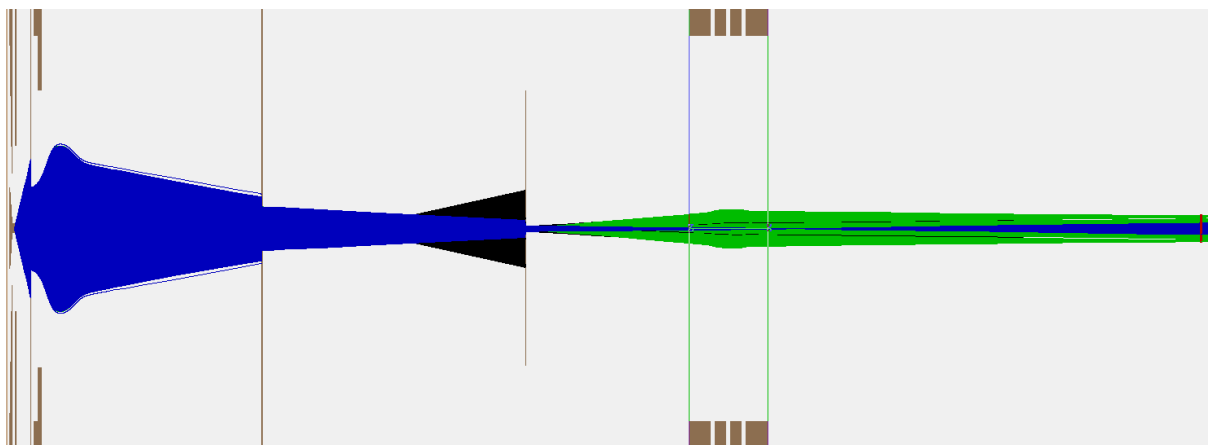


Figure 61. Simulations montrant les trajectoires en injection directe à 20 qkeV des ions d'énergie 1 eV (noir), 100 eV (vert) et 200 eV (bleu) dans le cas où le condenseur est en mode intermédiaire avec $V_{L1,1} = 2500$ V. Le faisceau est parallélisé en sortie de la colonne et les mesures sont prises dans le plan représenté par le trait rouge.

2.2.3.2.2.5 Simulations avec décélération à 1 qkeV

Les résultats sont donnés dans le Tableau 18 et la Figure 62. Les mêmes conclusions que pour l'injection directe s'appliquent aussi dans ce cas.

$V_{L1,1}$ (V)	$V_{L2,1}$ (V)	$V_{L2,2}$ (V)	D (μm)	α (mrad)
12000	17500	4333	1800	± 4.26
2500	17500	4636	1879	± 4.63

Tableau 18. Tableau donnant le diamètre et l'angle d'ouverture du faisceau en sortie de la colonne en injection en décélération à 1qkeV dans le cas où le condenseur est en mode asymétrique (12000 V) ou en mode intermédiaire (2500 V) en prenant en compte les trois configurations 1, 100 et 200 eV d'énergie des ions.

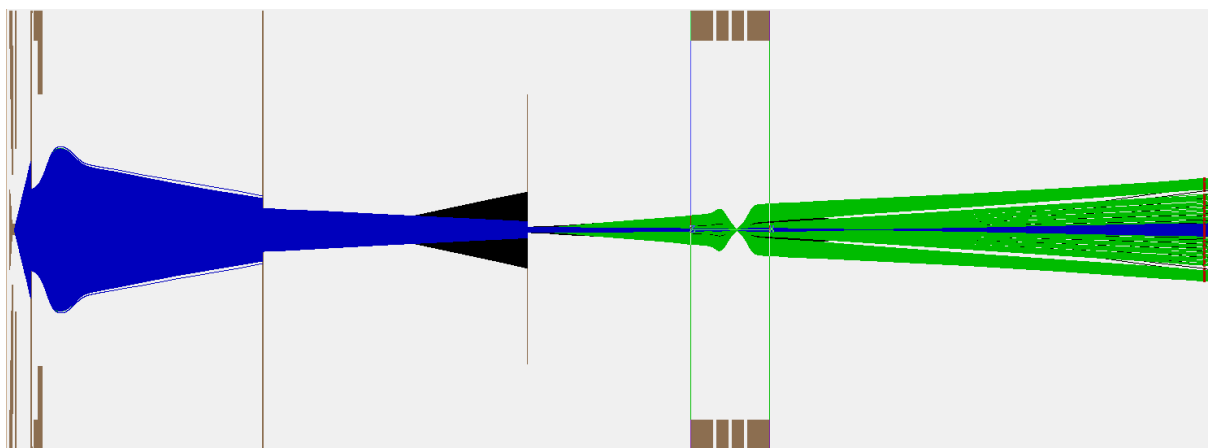


Figure 62. Simulations montrant les trajectoires en injection par décélération à 1 qkeV des ions d'énergie 1 eV (noir), 100 eV (vert) et 200 eV (bleu) dans le cas où le condenseur est en mode intermédiaire avec $V_{L1,1} = 2500$ V. Le faisceau est parallélisé (attention la vue est déformée) en sortie de la colonne et les mesures sont prises dans le plan représenté par le trait rouge.

2.2.3.2.2.6 Conclusions

Après avoir détaillé la limitation des calculs précédents, la méthode pour prendre en compte tous les rayons des trois énergies a été décrite. Si l'optimisation est possible pour chaque énergie individuellement, il est impossible de trouver un réglage complètement satisfaisant pour l'ensemble des énergies : en optimisant sur l'énergie moyenne (100 eV), les rayons 1 eV sont toujours sur-focalisés et divergent au niveau du diaphragmes de masse alors que les rayons 200 eV sont sous-focalisés et convergent après ce diaphragme. Pour ces deux énergies, ceci conduit à des diamètres de faisceau dans le plan du diaphragme de masse supérieur à 100 μm . Toutefois la distribution en énergie est telle qu'il ne devrait pas y avoir beaucoup de courant à ces énergies. Ainsi, le meilleur compromis entre courant et résolution en masse sera trouvé expérimentalement.

En ce qui concerne le courant, la valeur de 2500 V choisie pour $V_{L1,1}$ doit permettre de gagner un facteur 1.9 par rapport au mode asymétrique classique ($V_{L1,1} = V_0 - V_{\text{extr}}$).

D'autre part, il a été vérifié que ceci affectait peu la parallélisation du faisceau pour l'injection, que ce soit en injection directe ou à 1000 eV.

2.2.4 Réalisation de la source NAPIS

2.2.4.1 Conception et réalisation mécanique

Suite aux résultats des premières simulations, la conception mécanique de la colonne NAPIS peut commencer. Elle reprend les éléments optiques précédemment décrits pour les assembler. Une attention particulière est donnée au parcours des ions dans la colonne car ils ne doivent pas « voir » les isolants lors de leurs chemins. Les connectiques des éléments sont également dessinées. Les vues en 3D de la colonne NAPIS réalisées par le bureau d'étude sont représentées sur la Figure 63 et la Figure 64.

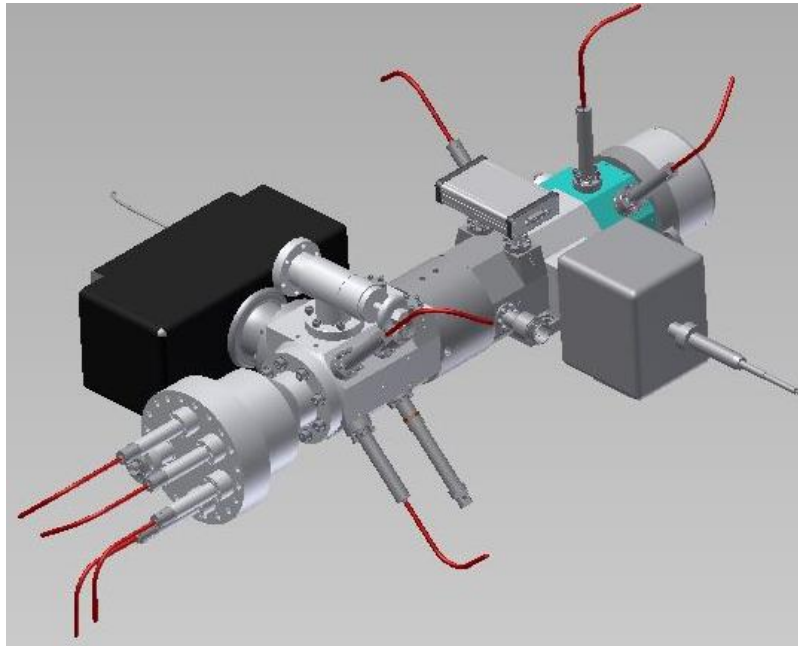


Figure 63. Vue 3D en perspective de la colonne NAPIS sur le logiciel Inventor.

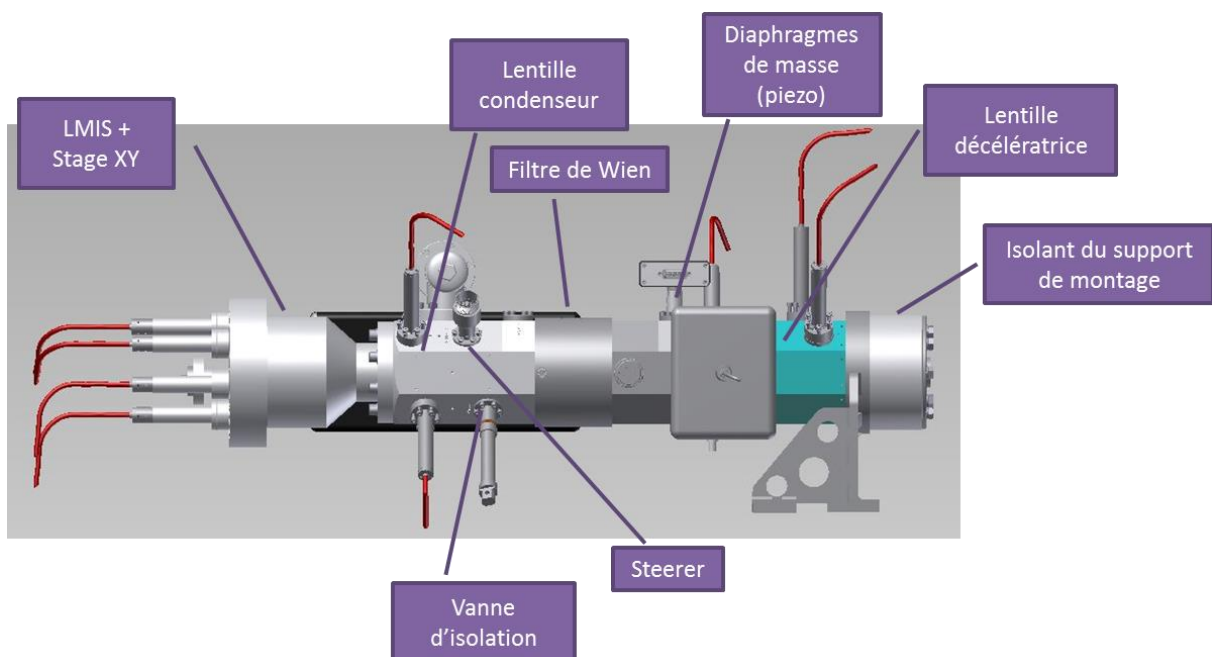


Figure 64. Vue de profil de la colonne NAPIS sur le logiciel Inventor.

Les dessins techniques donnent quelques dimensions externes de la colonne NAPIS (Figure 65 et Figure 66). L'intérieur de la colonne n'est pas représenté pour des raisons de confidentialité.

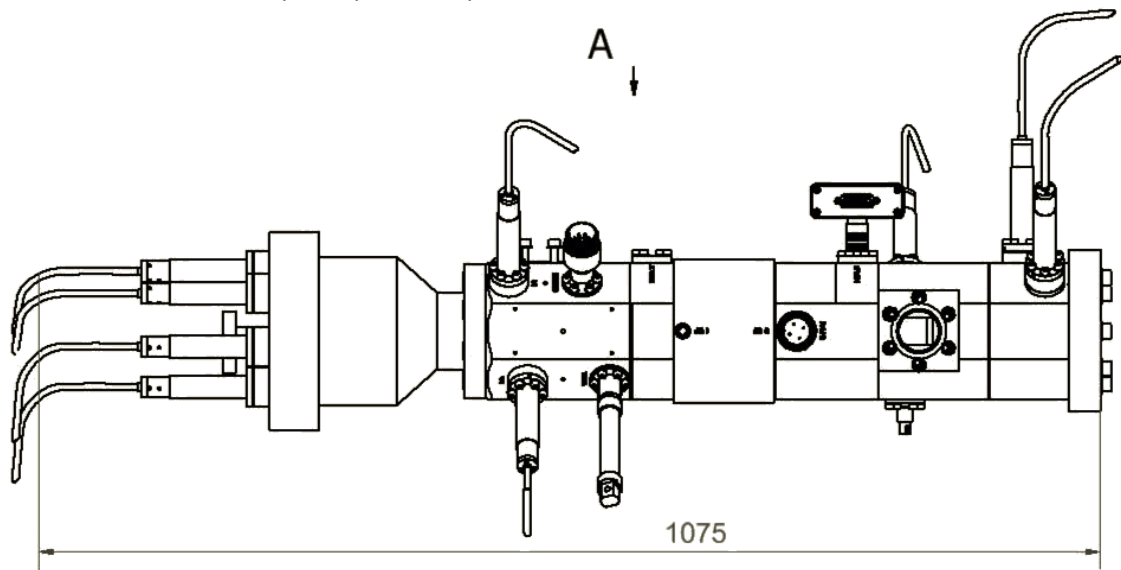


Figure 65. Dessin technique de la colonne NAPIS (vue de profil).

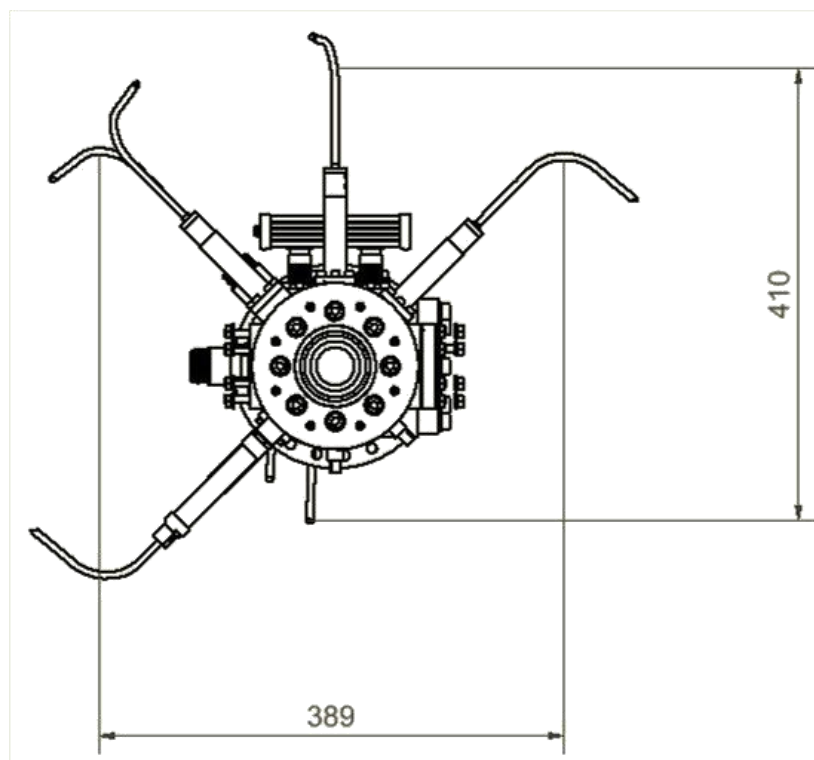


Figure 66. Dessin technique de la colonne NAPIS (vue depuis la sortie de la colonne).

La colonne après fabrication est représentée plus loin sur la Figure 74.

2.2.4.2 Architecture de l'électronique

Une nouvelle électronique a été développée pour la colonne spécifique NAPIS. Elle utilise aussi les châssis hautes tensions avec une carte superviseur associée. Le module du filtre de Wien est un nouveau module incluant les alimentations de champ électrique, magnétique et la régulation du champ par la sonde de Hall. Le schéma synoptique de la colonne et de ses divers composants est représenté sur la Figure 67.

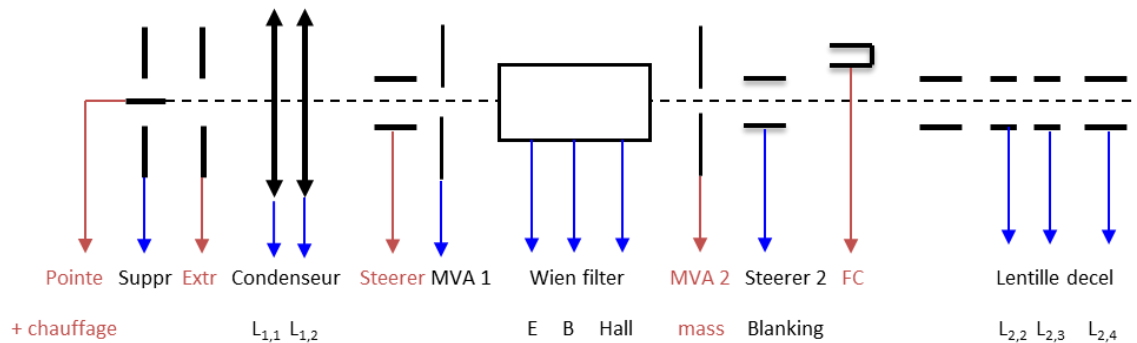
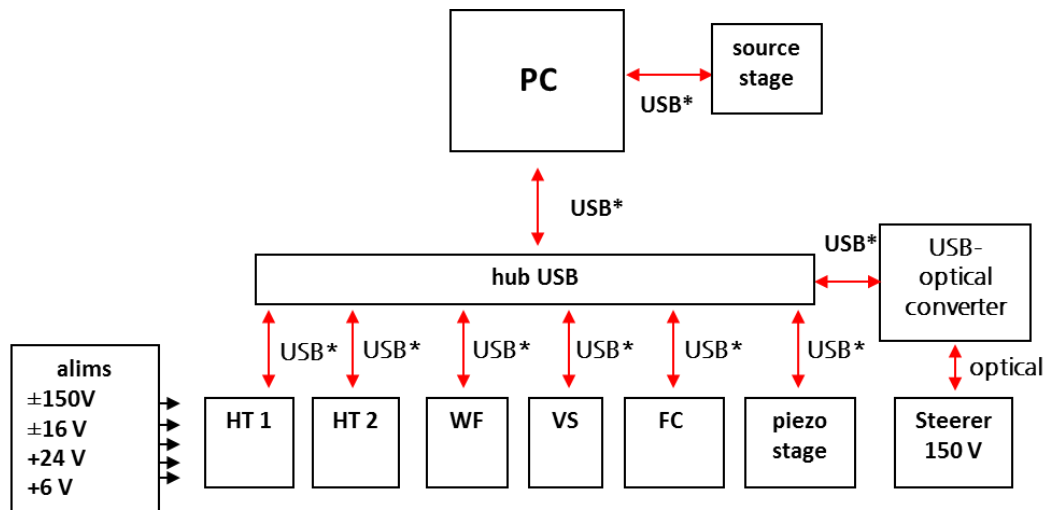


Figure 67. Schéma synoptique de la colonne NAPIS. Chaque flèche doit permettre un paramétrage électronique.

De plus, il est nécessaire d'intégrer une carte contrôlant le vide et réglant les sécurités de la colonne NAPIS lors de son utilisation. Le module appelé « vide et sécurité » (VS) assure l'ensemble des sécurités liées au vide. Des « interlocks » peuvent être connectés pour mettre en route les pompes ioniques indépendamment du logiciel.

D'après le cahier des charges, les principales sous-parties du rack électronique et ses connexions au PC choisies par le bureau d'étude électronique sont représentés dans la Figure 68 :

- Un premier châssis HT (noté HT1) contient les alimentations *Energy, Heating, Suppressor, Extractor, Condensor* ($L_{1,1}$ et $L_{1,2}$). Ces alimentations sont pilotées par une carte superviseur 6 voies.
- Un deuxième châssis HT (noté HT2) annexe contient les alimentations de la lentille décélératrice ($L_{2,2}$, $L_{2,3}$, $L_{2,4}$), pilotées par une carte superviseur 3 voies.
- Les modules « filtre de Wien » (WF) et vide et sécurité » sont intégrés dans le châssis HT2 qui intègre le module MVA piézoélectrique (diaphragme de masse).
- La commande de blanking (steerer 2) et la lecture de l'électrométrie sont intégrées sur une carte appelée « blankométries » qui est aussi intégrée dans le châssis HT2.
- Les modules pilotant la stage de la source en X et Y sont montés sur rail à l'arrière du rack électronique NAPIS.
- Tous ces châssis sont pilotés sous protocole RS232 par des liaisons USB raccordées au PC par un hub USB. Ce hub possède sept ports pour la HT1, HT2, WF, les MVA piézoélectriques et la carte Vide et sécurité. Le châssis steerer reste piloté par liaison optique.



USB signifie que la connectique est de l'USB codée suivant le protocole RS232*

Figure 68. Schéma de l'électronique de la colonne NAPIS répondant au cahier des charges.

L'électronique satisfait les normes CE et UL-CSA. Une photo de l'arrière du rack électronique développé pour la colonne NAPIS est représentée Figure 69.

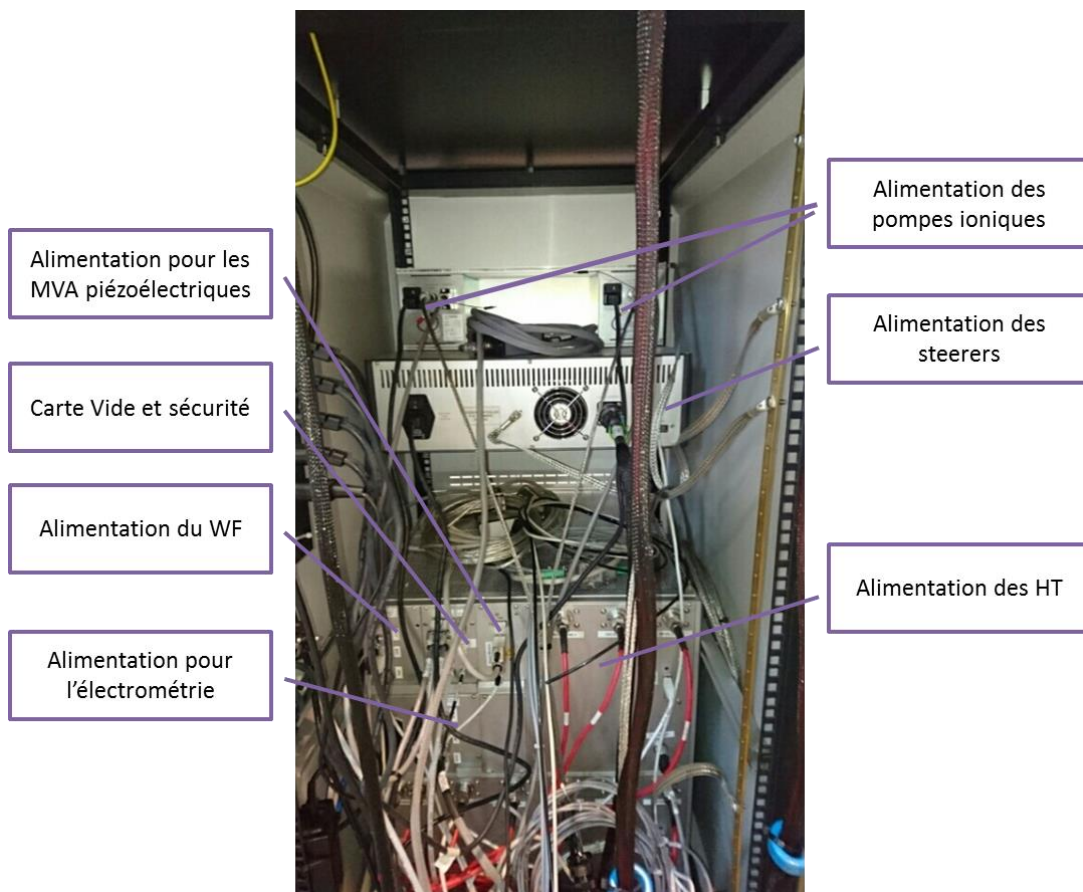


Figure 69. Photo de l'arrière du rack électronique de la colonne NAPIS.

2.2.4.3 Architecture du logiciel

Après avoir déterminé l'architecture de l'électronique de la colonne NAPIS, une interface homme-machine (IHM) permettant de contrôler chacun des éléments doit être développée.

L'architecture du logiciel de la colonne NAPIS est de type client/serveur. Au lancement, le serveur initialise la communication avec chacun des éléments, puis attend que le client se connecte en utilisant un protocole de type TCPIP. Après authentification, le client est capable d'envoyer des commandes au serveur et reçoit un retour de l'exécution de l'opération.

Lors du démarrage du serveur (Figure 70), puis du client, une première fenêtre contenant une liste de tous les éléments s'ouvre permettant d'ouvrir seulement les fenêtres qui sont utiles à l'utilisateur (Figure 71).

De plus, des conditions portant sur l'émission et la position de la source ainsi que des positions des MVA et sont prédéfinies pour faciliter l'utilisation de la colonne.

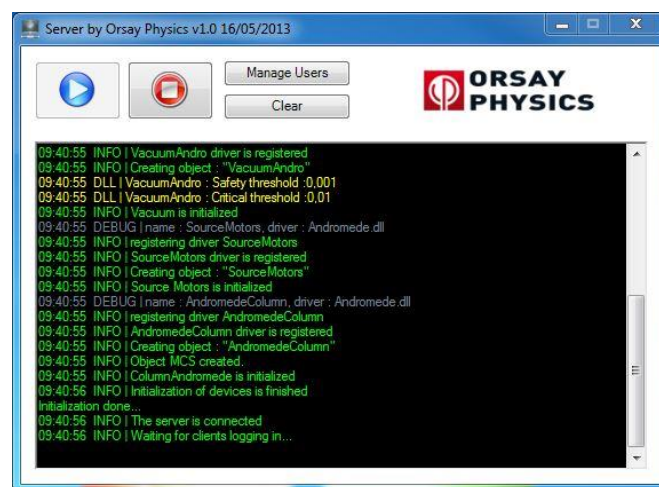


Figure 70. Capture d'écran de la fenêtre du serveur de NAPIS lors de l'initialisation du démarrage.

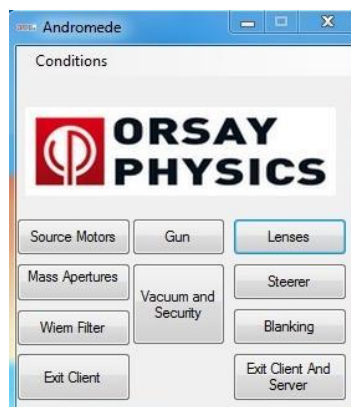


Figure 71. Capture d'écran de la fenêtre s'ouvrant après l'étape d'initialisation du serveur et de la connexion avec le client. Les différents boutons correspondent à des fenêtres différentes, et chacune contrôlant un élément de la colonne NAPIS.

La fenêtre pilotant le filtre de Wien permet de tracer des spectres en masse en établissant la courbe de calibration (permettant de déterminer le coefficient directeur de la droite) décrite dans la partie 3.1.2

2.2.4.4 Outil de caractérisation

Pour tester expérimentalement les performances de cette colonne, il est nécessaire de définir un outillage de test permettant de la tester dans les deux modes : avec ou sans décélération. En effet, pour estimer la résolution en masse du filtre de Wien, la cage de Faraday de la colonne sera utilisée, mais pour étudier la forme du faisceau (diamètre et angle) en sortie de la colonne (i.e. dans le tube d'injection), un développement supplémentaire doit être réalisé.

Le principe est de mettre un détecteur dans le plan correspondant à l'injection dans la source ECR ($x = 768,5$ mm en prenant la référence $x = 0$ à la pointe LMIS). Ce détecteur doit être au même potentiel que la dernière électrode de la lentille décélératrice. Il est nécessaire de pouvoir mesurer les dimensions du faisceau et d'étudier la distribution de courant. Pour cela, une configuration utilisant un diaphragme isolé (diamètre de $200 \mu\text{m} < \text{diamètre du faisceau}$), balayant le faisceau (MVA = *Movable Aperture*) et porté au même potentiel que le tube d'injection est la meilleure solution. Le principe de cette solution est représenté Figure 72.

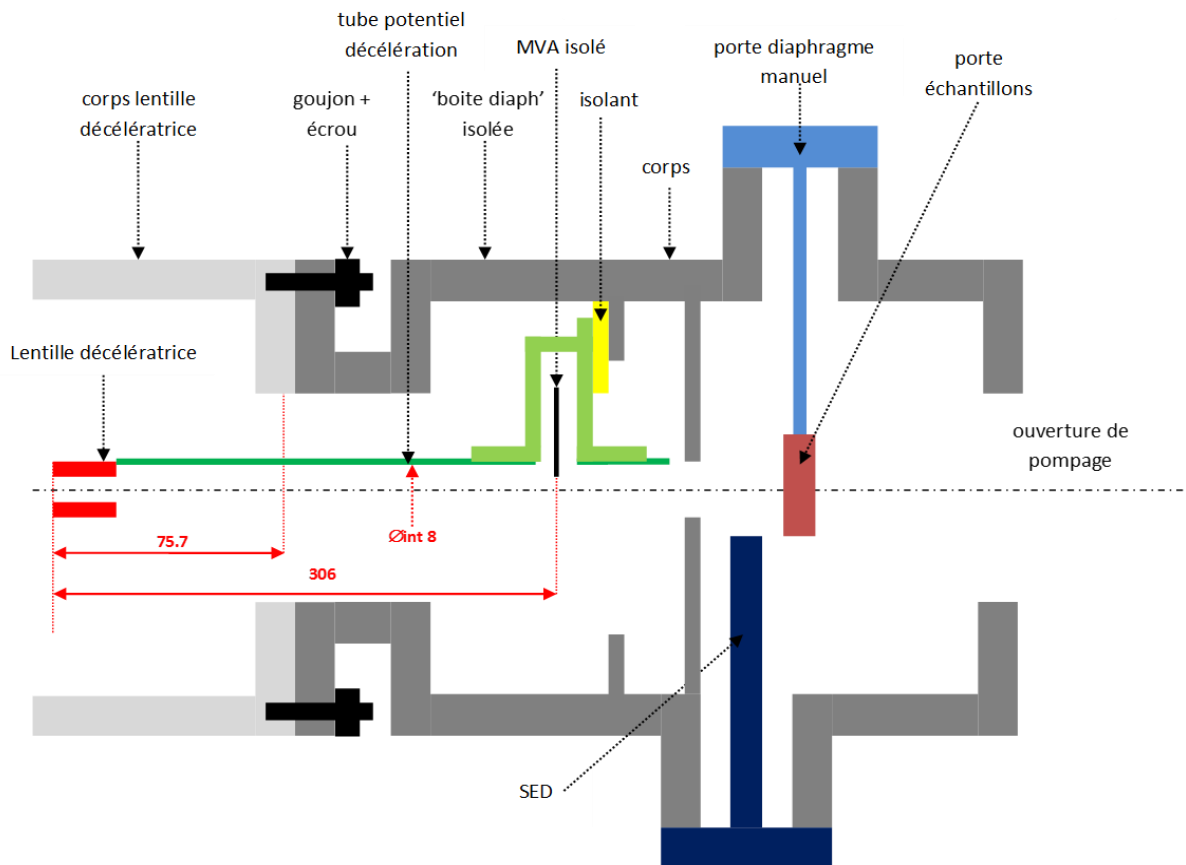


Figure 72. Schéma de l'outil de caractérisation de la colonne NAPIS. Cet outil sera monté après le corps de la lentille décélératrice et une pompe turbo sera montée en sortie. Les dimensions en rouge sont données en mm.

Un porte échantillon est ajouté pour permettre une évaluation du courant en sortie de la colonne NAPIS en mode avec ou sans déclaration. Ainsi ce porte échantillon n'est pas isolé comme les MVA et référencé à la masse. En mode décélération à 1 qkeV, le faisceau après avoir traversé les MVA est post-accélééré vers ce porte-échantillon (Figure 73). Il est à noter que l'espace au niveau des diaphragmes est équipotentiel, il n'est donc pas perturbé par la plaque de mesure à la masse.

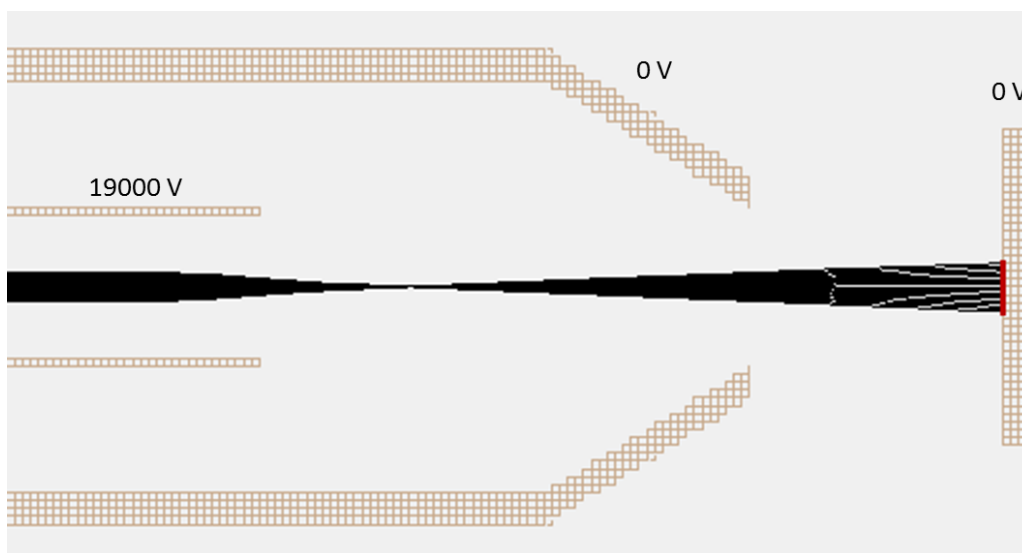


Figure 73. Simulations du faisceau en noir en sortie de la colonne NAPIS après avoir été décéléré à 1 keV (électrode au potentiel 19000 V), il est post-accélééré à 20 keV pour taper dans l'échantillon à 0 V.

Cette configuration ainsi validée est nécessaire pour les tests expérimentaux qui sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 3 : Validation de la colonne NAPIS et Intégration dans ANDROMEDE

Ce chapitre est consacré dans une première partie à la validation physique des performances de la colonne NAPIS d'après le cahier des charges établi dans le chapitre précédent. La deuxième partie traitera du couplage de la source ANDRO-NEC, qui est une réplique de la colonne NAPIS, à l'accélérateur 4 MV de NEC et intégrée dans son terminal.

3.1 Tests physiques de la colonne NAPIS et validation du cahier des charges

Les tests de la colonne NAPIS regroupent les tests des performances physiques de la colonne répondant au cahier des charges établi, ainsi que ceux concernant l'électronique et le software livrés avec la colonne, qui permettent son utilisation complète.

3.1.1 Démarrage et procédure d'alignement de la colonne

Après l'assemblage de tous les éléments de la colonne en salle blanche (voir Figure 74), du rack de l'électronique et du software installé, les tests de validation peuvent commencer. Le potentiel de la source (qui détermine l'énergie des ions d'un état de charge donné) a été maintenu à 20 kV pour tous les tests comme décrit dans le cahier des charges.

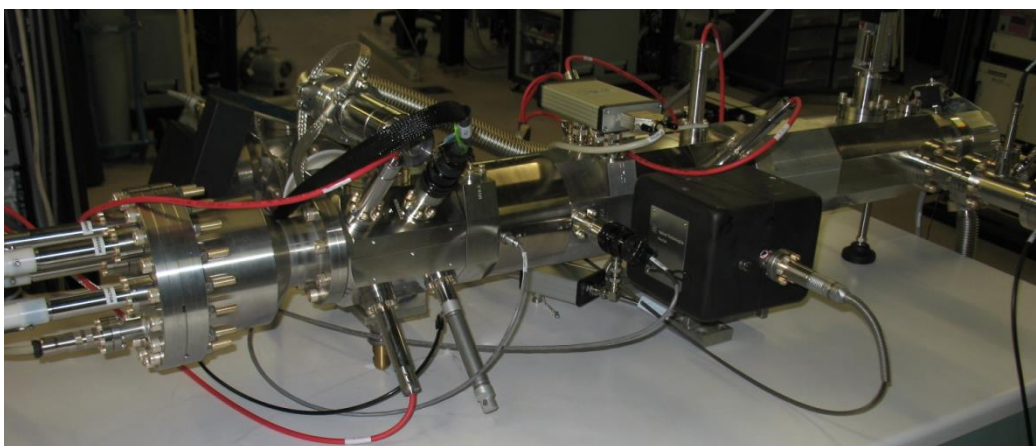


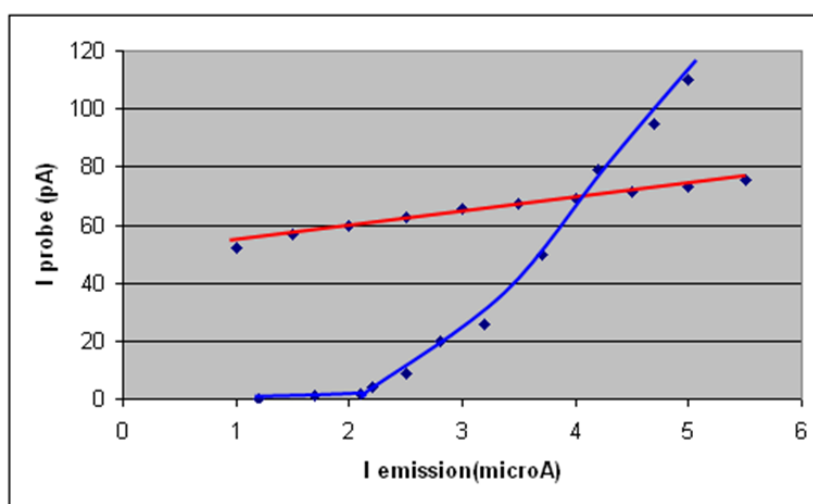
Figure 74. Photo de la colonne NAPIS à Orsay Physics pour les tests de validation

Comme en optique photonique, avant de vérifier les performances physiques d'une colonne, il faut au préalable l'aligner. Une procédure innovante a dû être développée pour aligner de manière systématique ses

différents composants. En effet, la colonne NAPIS n'a pas la possibilité de former un faisceau focalisé pour réaliser une image balayée, car elle délivre un faisceau parallèle à énergie variable. La démarche consiste donc à obtenir un faisceau bien parallèle en sortie, contrairement à une optique FIB classique, munie d'un objectif, où l'on recherche le meilleur point de focalisation possible, ce qui facilite les mises au point. Un nouveau protocole d'alignement doit être établi.

La colonne NAPIS est conçue avec les deux blocs lentilles (Condenseur et décélétratrice) fixes. Les différents éléments de la colonne sont alors alignés grâce aux éléments mobiles, c'est-à-dire la source AuGe réglable avec des moteurs pas à pas X et Y et les MVA commandés par des moteurs piézoélectriques X et Y.

La première étape des tests est de vérifier que la source AuGe émet bien axialement suivant l'axe Z. Pour cela, le diaphragme le plus gros (i.e. 800 μm) est placé dans l'axe, le but étant de chercher la position de la source qui permet d'obtenir le plus fort courant dans la cage de Faraday (i.e. en déviant le faisceau grâce au steerer 2). Pour un courant d'émission de 10 μA , la valeur du courant total correspondant est notée. Parfois sur les LMAIS, la direction d'émission quitte l'axe lorsque le courant d'émission est réduit. La procédure de vérification est la suivante : Quand le courant d'émission est divisé par deux (ici 5 μA), le courant total de la cage de Faraday doit diminuer de moins de 20% par rapport à la précédente valeur obtenue à 10 μA d'émission. S'il diminue de plus de 20%, la source ne « tire pas droit » il faut alors la changer (voir Figure 75).



En rouge: La source émet dans la bonne direction

En bleu: La source n'émet pas dans la bonne direction, i.e. elle ne tire pas droit.

Figure 75. Courbes donnant le courant du faisceau en sortie du collimateur pour une LMIS en fonction du courant d'émission dans deux cas : lorsque la source émet dans la bonne direction et lorsqu'elle ne tire pas droit.

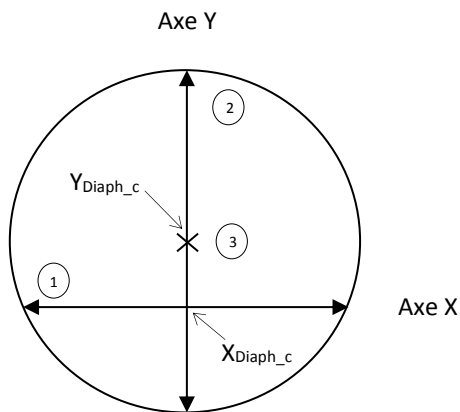
Après cette première vérification essentielle, il faut poursuivre l'alignement des diaphragmes de masses (MVA). Le principe consiste à balayer les diaphragmes de masse suivant les axes X et Y, l'un après l'autre pour les centrer par rapport aux lentilles fixes. Il faut chercher les valeurs de Y_{source} et Y_{Diaph} qui permettent d'obtenir un maximum de courant. L'axe X des diaphragmes est balayé en allant d'un extrême à un autre (il doit rester seulement quelques dizaines de pA dans la FC aux deux extrêmes de X_{Diaph}), avec un pas de 100 μm ou 50 μm . A chaque pas, la valeur de X_{source} est modifiée pour obtenir le plus d'intensité dans la FC.

Les positions du diaphragme et de la source suivant Y ne doivent évidemment pas être modifiées durant l'opération. La courbe de X_{source} en fonction de X_{Diaph} est tracée. L'inverse du coefficient directeur de la droite obtenue correspond au grandissement. La courbe de I_{FC} en fonction de X_{source} est aussi tracée. C'est une courbe en cloche dont la FWHM (Full Width at Half Maximum) doit correspondre approximativement à la largeur du diaphragme utilisé. La valeur du milieu de la largeur à mi-hauteur est notée, puis le diaphragme en X à cette valeur est placé à cette valeur (elle ne correspond pas forcément au maximum d'intensité de la courbe). La même procédure est à suivre pour le balayage suivant Y_{Diaph} à X_{Diaph} et X_{source} déterminés

précédemment. Après la réalisation de ces deux balayages, le diaphragme par rapport à la lentille L1 et la source est centré. La colonne est alignée.

Il est à noter qu'habituellement les FIB sont alignées en utilisant la « wobble » des lentilles. Mais dans notre cas, la colonne NAPIS n'est pas capable de faire une image 2D donc il a été nécessaire de développer une nouvelle procédure d'alignement de la colonne.

Résumé de la procédure :



1. Balayage suivant X_{Diaph} à Y_{Diaph} et Y_{Source} fixés. La valeur choisie est au milieu de la FWHM de la courbe $I_{FC}=f(X_{Source})$ → X_{Diaph_c} est obtenu

2. Balayage suivant Y_{Diaph} à X_{Diaph} et X_{Source} fixés. LA valeur choisie est au milieu de la FWHM de la courbe $I_{FC}=f(Y_{Source})$ → Y_{Diaph_c} est obtenu

3. Le diaphragme est centré par rapport à la source et la lentille. La colonne est alignée.

3.1.2 Tracé des spectres d'émission

Après avoir aligné les divers éléments de la colonne NAPIS suivant la procédure décrite au-dessus, elle peut être testée physiquement, c'est-à-dire qu'il est possible de vérifier ses aptitudes vis-à-vis du cahier des charges établi.

Il existe deux modes principaux de fonctionnement de la colonne NAPIS : avec ou sans utilisation du filtre de Wien. Lorsque le filtre de Wien n'est pas utilisé, le mode est appelé courant total. Cela signifie que les mesures portent sur un faisceau qui contient tous les ions et composés ioniques émis par la source d'alliage. Lorsque le filtre de Wien fonctionne, une espèce est sélectionnée en séparant plus ou moins les différents composés selon l'intensité du champ magnétique fixée.

Dans les deux cas, l'intensité du courant total peut être optimisée. Cela signifie qu'il est possible de trouver une position de source suivant les axes X et Y pour obtenir le plus fort courant possible dans la cage de Faraday. Un spectre à une intensité I_w de la bobine du filtre donnée est alors tracé, par exemple $I_w = 1$ A pour séparer les ions. Ensuite, la tension V_w est déterminée, elle correspond au pic Au^+ . La source est optimisée sur ce pic de manière à obtenir la plus grande intensité, puis un spectre à I_w fixé à 1 A est tracé (Figure 76 et Figure 77) grâce au logiciel qui permet de balayer suivant la tension du champ électrique du filtre de Wien.

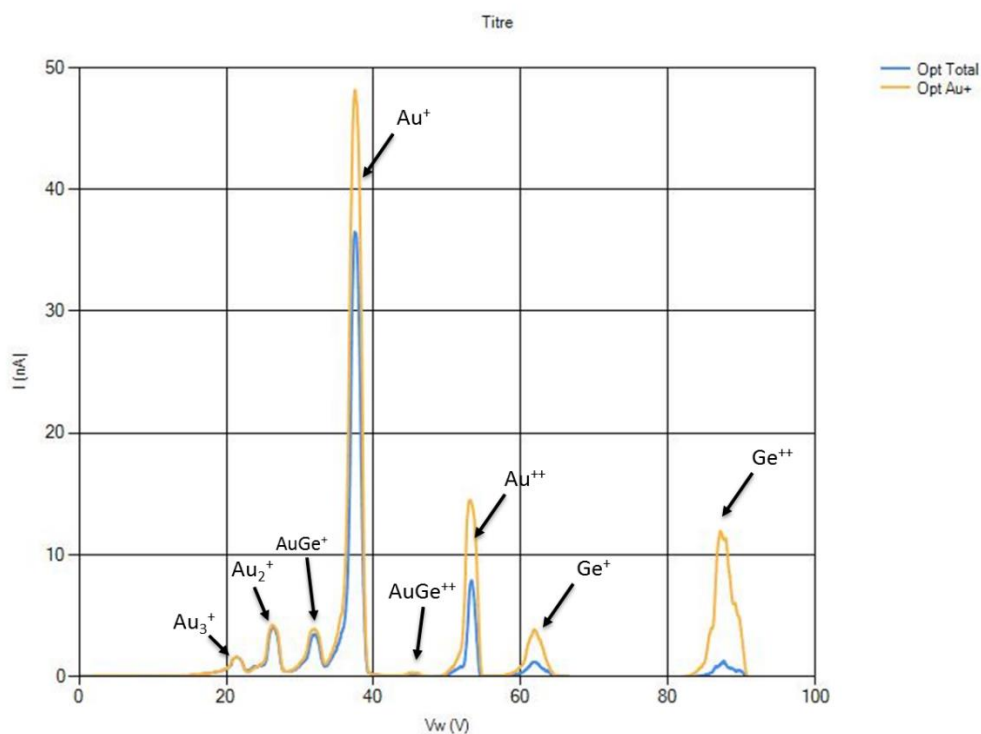


Figure 76. Exemple d'un tracé de spectre en faisant varier la tension du filtre et en gardant le courant I_w fixé à 1 A. Les deux courbes correspondent à deux optimisations différentes: la courbe bleue correspond à une optimisation sur le courant total et la deuxième en jaune à une optimisation sur le pic Au^+ . L'ordonnée (I) en nA correspond à l'intensité mesurée dans la cage de Faraday. Le pic le plus intense dans les deux cas est le pic Au^+ .

Après avoir déterminé cette courbe de calibration, le logiciel permet de tracer directement en masse (et non plus en tension du filtre de Wien) la courbe de la Figure 79 :

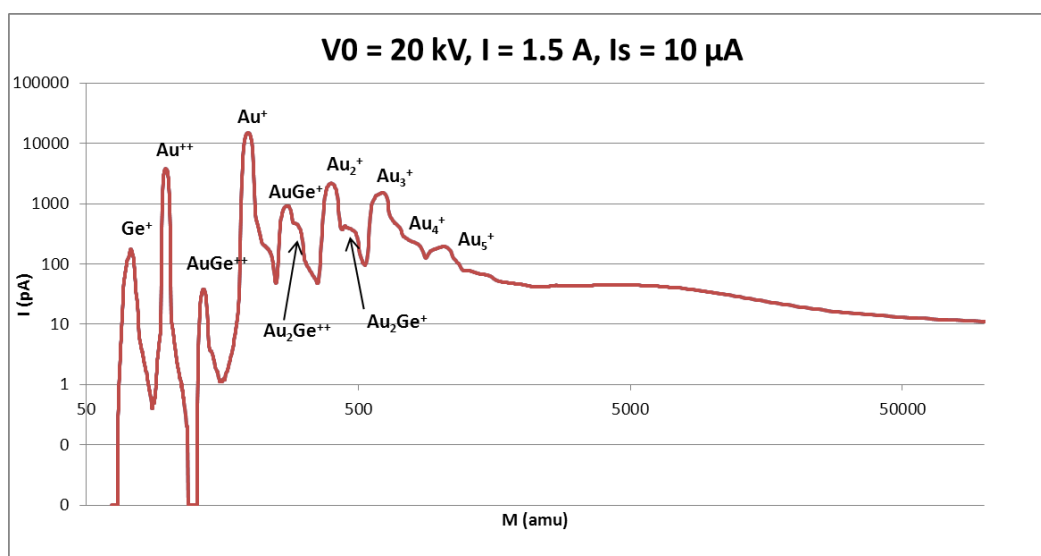


Figure 79. Spectre de masse obtenu avec NAPIS tracé en échelle logarithmique, où V_0 est l'énergie de la source, I_s le courant d'émission et I le courant du filtre de Wien.

Le spectre de la source en fonction de la masse est ainsi obtenu. Chaque pic correspond à un composé ionique de la source qui est déterminé par la connaissance des masses de l'or ($M(\text{Au}) = 197 \text{ amu}$) et du germanium ($M(\text{Ge}) = 74 \text{ amu}$) indiqué dans le Tableau 19.

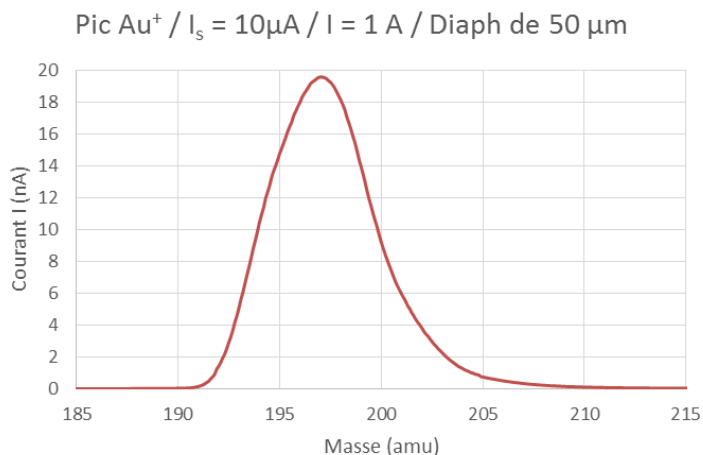
Nom du composé ionique	Masse (amu)
Au^+	197
Ge^+	74
Au^{++}	$197/2 = \mathbf{98,5}$
AuGe^+	$197+74 = \mathbf{271}$
AuGe^{++}	$(197+74) / 2 = \mathbf{135,5}$
Au_3^+	$3*197 = \mathbf{591}$

Tableau 19. Tableau indiquant la masse des principaux composés ioniques émis par la source NAPIS

3.1.3 Calculs de résolution en masse

Pour valider le cahier des charges, la résolution en masse du filtre doit être calculée pour des ions légers (i.e. courant d'émission I_s de 10 μA – Figure 80) et pour les ions lourds ($I_s = 50 \mu\text{A}$ – Figure 81) en utilisant les spectres tracés précédemment. Cette résolution est déterminée sur le pic d' Au^+ à mi-hauteur (comme spécifié dans le cahier des charges).

La largeur du pic ΔM (en amu) est mesurée, puis la masse connue de l'ion (si $\text{Au}^+ \Rightarrow 197$ amu et si $\text{Au}^{++} \Rightarrow 98,5$ amu) est divisée par ΔM . Cela donne la résolution en masse notée $R_m = \frac{M}{\Delta M}$.



Pic Au^+

Ions légers ($I_s=10 \mu\text{A}$)

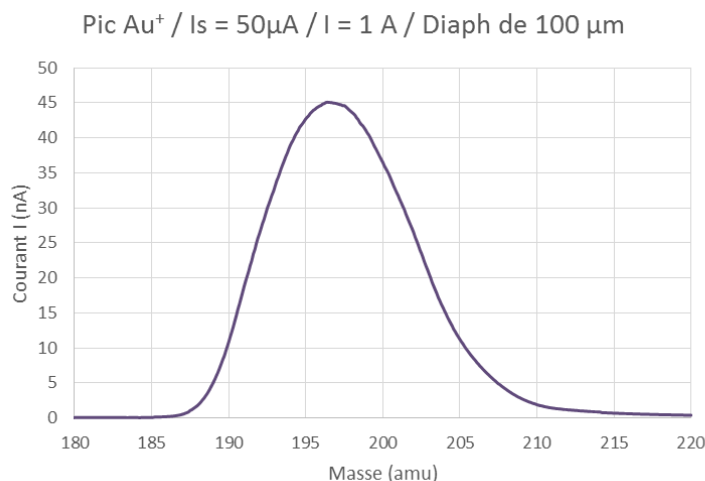
$$R_m = \frac{M}{\Delta M}$$

$$R_m \text{ à } 50\% = 33$$

Rappel cahier des charges :

$$R_m \text{ à } 50\% \geq 20$$

Figure 80. Calcul de la résolution en masse à 50 % sur le pic Au^+ avec une émission d'ions légers (10 μA). La résolution en masse obtenue expérimentalement est bien supérieure à la valeur établie dans le cahier des charges.



Pic Au^+

Ions lourds ($I_s=50 \mu\text{A}$)

$$R_m = \frac{M}{\Delta M}$$

$$R_m \text{ à } 50\% = 18$$

Rappel cahier des charges :

$$R_m \text{ à } 50\% \geq 10$$

Figure 81. Calcul de la résolution en masse à 50 % sur le pic Au^+ avec une émission d'ions lourds (50 μA). La résolution en masse obtenue expérimentalement est bien supérieure à la valeur établie dans le cahier des charges.

3.1.4 Mise en évidence de l'émission de nanoparticules d'or et courant des clusters

Nous avons vérifié que la source AuGe est capable d'émettre des ions lourds (ou nanoparticules de type Au_{100}^{q+}) en traçant le spectre de masse de la source d'alliage (voir Figure 82). Les mesures de courant se font dans la cage de Faraday pour un courant d'émission (source) supérieur à 40 μA . Pour ces tracés, nous avons optimisé la position de la source pour obtenir le plus fort courant de clusters.

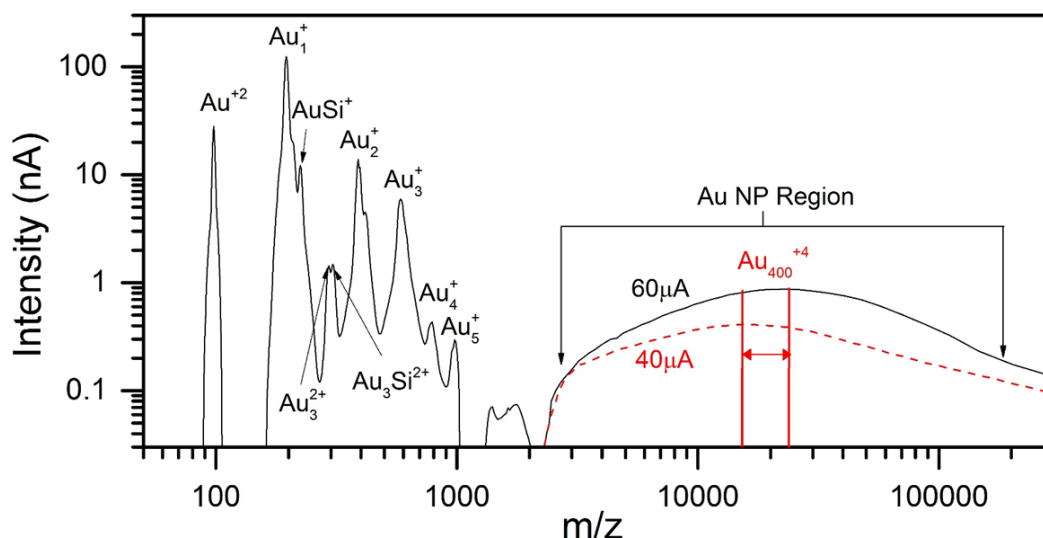


Figure 82. Spectre en masse de la source AuGe en mode émission grande (i.e. $I_s > 40 \mu\text{A}$). Cette courbe met en évidence l'augmentation de la « bosse » des nanoparticules (masse $M > 10000 \text{ amu}$) lorsque le courant de source I_s est augmenté de 40 μA à 60 μA . Les échelles sont logarithmiques¹⁰⁹.

De plus, pour la validation du cahier des charges, il faut mesurer le courant maximum de la « bosse » de ces clusters Au_{100}^{q+} (voir Figure 83). Ce résultat est obtenu après avoir optimisé le courant source sur la masse $m/q = 19700$.

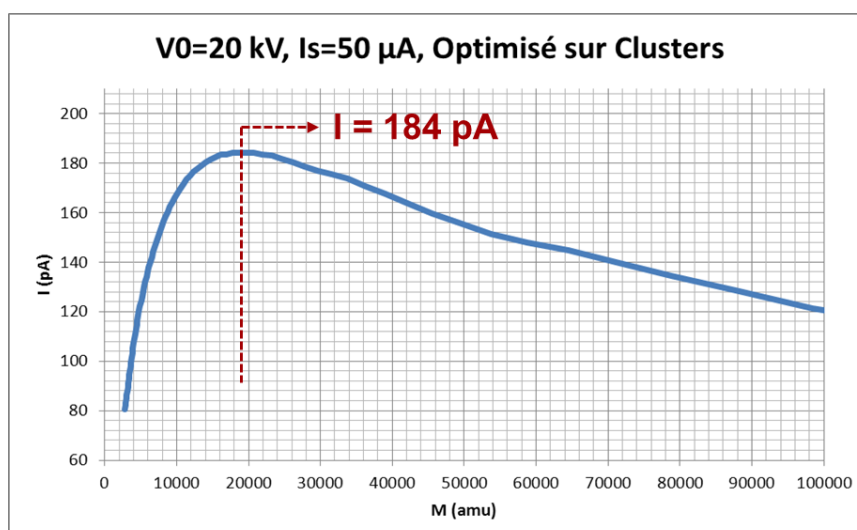


Figure 83. Courbe du courant de clusters (pA) en fonction de la masse (amu) pour un courant d'émission de 50 μA . Un courant maximum e 184 pA est obtenu, ce qui est nettement supérieur au courant des clusters demandé dans le cahier des charges (rappel 133 pA demandé).

¹⁰⁹ M.J. Eller et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 365 (2015) 367–370

3.1.5 Injection directe dans le tube sans décélération à 20 keV

Dans la suite de la validation des performances de la colonne NAPIS suivant le cahier des charges, l'injection directe sans décélération est à vérifier. Elle consiste à obtenir le faisceau le plus parallèle possible (très faible ouverture angulaire en sortie) sans décélérer (donc l'électrode de sortie est au potentiel zéro).

Pour vérifier ces performances, l'idée a été d'installer un diaphragme en sortie de diamètre 200 μm avec lequel le flux du faisceau est balayé selon X ou Y (Figure 84). Ces mesures sont réalisées grâce à l'outil de caractérisation développé par Orsay Physics qui permet de mesurer le diamètre du faisceau en utilisant un capteur en fin de colonne mesurant le courant lors du balayage du diaphragme.

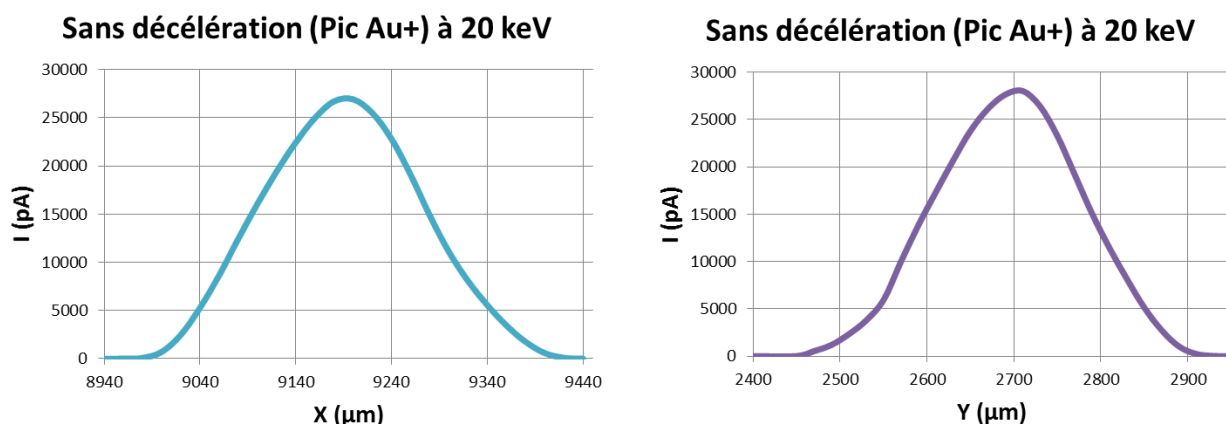


Figure 84. Coupes de faisceau Au^+ suivant le plan Y et X à la sortie de la colonne NAPIS. Ces courbes sont réalisées grâce à l'outil de caractérisation décrit dans la partie 2.2.4.4. Pour cela, dans un premier cas, on a fixé le Y du diaphragme est fixé et l'axe X est balayé et dans l'autre c'est l'inverse. Conditions: $I_s = 10 \mu\text{A}$ / $I_w = 1,5 \text{ A}$ / $\text{MVA} = 100 \mu\text{m}$ / $V_{L2,2} = 8000 \text{ V}$ / $V_{L2,3} = V_{L2,4} = 0 \text{ V}$

La Figure 84 permet d'affirmer que le faisceau ainsi balayé en sortie de la colonne NAPIS est de diamètre : $\varnothing_x$ (FWHM) = 200 μm et $\varnothing_y$ (FWHM) = 200 μm (faisceau bien rond). Ces résultats valident le cahier des charges qui spécifiait un faisceau non décéléré de diamètre inférieur à 2 mm.

Les mesures d'angles n'ont pas été réalisées directement, mais les mesures de diamètre sont faites à grande distance de la lentille de décélération, donc l'angle doit être faible (< 5 mrad).

3.1.6 Injection avec décélération 1 qkeV pour injection dans la source ECR

La dernière validation de la colonne NAPIS porte sur l'injection avec décélération. Cette situation correspond à décélérer le faisceau en entrée de la source ECR qui demande une décélération à 1qkeV. Ainsi l'électrode de décélération doit être au potentiel de 19000 V (=20000 - 1000 V où 20 keV est l'énergie du faisceau en entrée), ainsi que le tube RF. Les simulations sous le logiciel Simion, précédemment décrites (partie 2.2.3.2.2.5), ont donné les ordres de grandeur des valeurs de tension à appliquer sur les électrodes de la lentille décélétratrice pour paralléliser et décélérer le faisceau dans le cas où $I_s = 10 \mu\text{A}$, $I_w = 1,5 \text{ A}$, $D_{\text{diaph de masse}} = 100 \mu\text{m}$: $V_{L2,2} = 17500 \text{ V}$, $V_{L2,3} = 8000 \text{ V}$ et $V_{L2,4} = 19000 \text{ V}$.

Les mesures expérimentales sont réalisées grâce à l'outil de caractérisation comme pour la partie précédente (injection directe). Le principe reste le même dans cette partie : le diaphragme de 200 μm de diamètre est balayé en X avec Y fixé (Figure 85) et en Y avec X fixé (Figure 86).

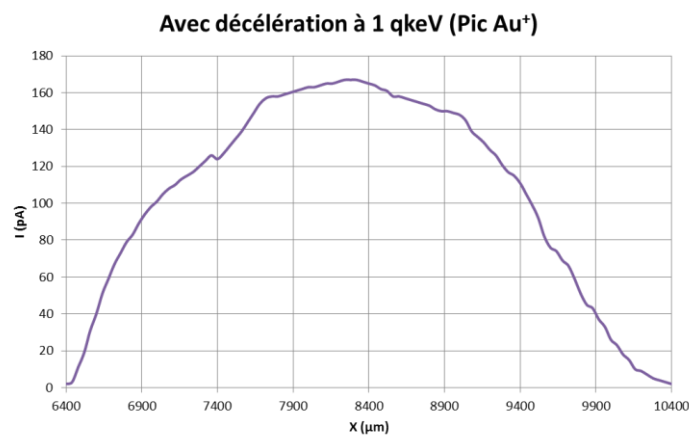


Figure 85. Coupe de faisceau Au⁺ suivant l'axe X en gardant Y fixé après décélération à 1 qkeV. A la FWHM, le faisceau mesure 2700 μm suivant X. Les tensions appliquées sur la lentille sont $V_{L2,2} = 17500 \text{ V}$, $V_{L2,3} = 8000 \text{ V}$ et $V_{L2,4} = 19000 \text{ V}$. Conditions: $I_s = 10 \mu\text{A}$ / $I_w = 1,5 \text{ A}$ / diamètre du diaphragme de masse = 100 μm . Validation du cahier des charges car diamètre inférieur à 3 mm.

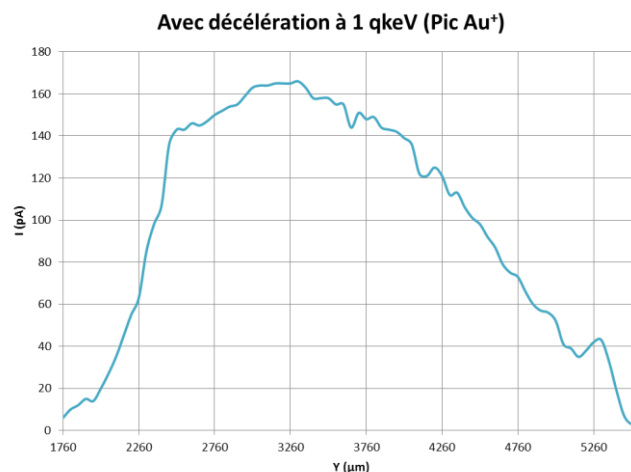


Figure 86. Coupe de faisceau Au⁺ suivant l'axe Y en gardant X fixé après décélération à 1 qkeV. A la FWHM, le faisceau mesure 2300 μm suivant Y. Les tensions appliquées sur la lentille sont $V_{L2,2} = 17500 \text{ V}$, $V_{L2,3} = 8000 \text{ V}$ et $V_{L2,4} = 19000 \text{ V}$. Conditions: $I_s = 10 \mu\text{A}$ / $I_w = 1,5 \text{ A}$ / diamètre du diaphragme de masse = 100 μm . Validation du cahier des charges car diamètre inférieur à 3 mm.

Ainsi, tous ces différents tests physiques ont démontré que le cahier des charges de la colonne NAPIS préalablement établi est validé dans sa totalité.

3.2 Faisceaux délivrés par la colonne ionique ANDRO-NEC installée sur le terminal du Pelletron de 4 MV de NEC

Cette partie traite du couplage de la colonne ANDRO-NEC avec l'accélérateur 4MV ainsi que la validation des performances dans ces conditions.

3.2.1 Installation de la colonne ANDRO-NEC dans le terminal de l'accélérateur

La colonne LMIS (ANDRO-NEC) installée dans le terminal de l'accélérateur est la réplique de la source NAPIS. Actuellement, elle est installée à la place de la seconde source ECR MicroGAN de Pantechnik. L'injection des faisceaux délivrés par cette colonne traverse une lentille Einzel, un déviateur en Y qui n'est pas utilisé dans ce cas, un second filtre de Wien à aimant permanent qui est utilisé par la source ECR et sert à sortir les faisceaux du terminal et enfin une post accélération de 5 à 30 kV qui permet l'injection dans le tube accélérateur.

La Figure 87 montre la colonne ANDRO-NEC positionnée dans le terminal entre les coffres où sont placées l'électronique de commande et les alimentations. L'électronique et les alimentations ont été réalisées par NEC en suivant les spécifications validées par les essais de la colonne NAPIS décrits précédemment. Cette réalisation est spécifique car elle doit pouvoir supporter des claquages de plusieurs MV sans destruction et aussi être disposée dans un espace restreint autour et au plus près de la colonne (Figure 87 et Figure 88). Le contrôle et la Commande de cet ensemble s'effectue par fibre optique et une liaison Ethernet est aussi utilisée pour le contrôle et commande (C&C) des éléments de collimations de la source.



Figure 87. Photographie de la colonne ANDRO-NEC installée dans le terminal de l'accélérateur NEC. L'intégration de la colonne a été longuement étudiée car le volume disponible est très restreint dans le terminal. (à gauche : vue arrière / à droite : vue latérale de la colonne câblée).

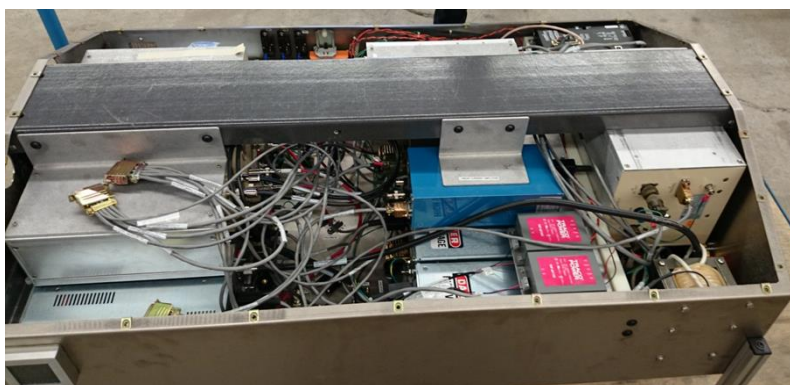


Figure 88. Photographie du coffre de l'électronique de commande, de la liaison Ethernet et des alimentations de la colonne ANDRO-NEC. Ce coffre est placé dans le terminal de l'accélérateur.

La Figure 89 présente le terminal équipé de tous ces coffres, de droite à gauche les deux premiers coffres près du tube accélérateur contiennent les éléments concernant l'injection des faisceaux dans le tube, le pompage réalisé par deux étages de pompes turbo-moléculaires associées à un réservoir, qui est vidé par une pompe à membrane périodiquement dans un second réservoir. Ce dernier réservoir est pompé lors de l'arrêt de la haute tension par une pompe primaire depuis l'extérieur du « Tank » de l'accélérateur. Dans ces coffres se trouve aussi l'alimentation générale de l'ensemble du terminal obtenue par des alternateurs entraînés par des moteurs placés à la masse dans le tank par l'intermédiaire d'un arbre en plexiglass. Les deux autres coffres à gauche contiennent les alimentations et l'électronique C&C des sources d'ions et de leur colonne, en haut celles de la source ECR avec les bouteilles de gaz (quatre) et surtout la source RF de 100 W et 10 GHz, en bas c'est le coffre d'ANDRO-NEC présenté sur la Figure 88.

Le terminal a été défini pour placer les deux sources en Tandem comme il a été décrit dans la partie 1.2.2.1. Dans ce cas, la colonne ANDRO-NEC sera reculée pour placer la source ECR. La source ECR sera, soit un espace de glissement pour les ions de la colonne LMIS, soit utilisée comme source d'ions moléculaires, soit comme un amplificateur de charge pour les ions produits avec la source LMIS.

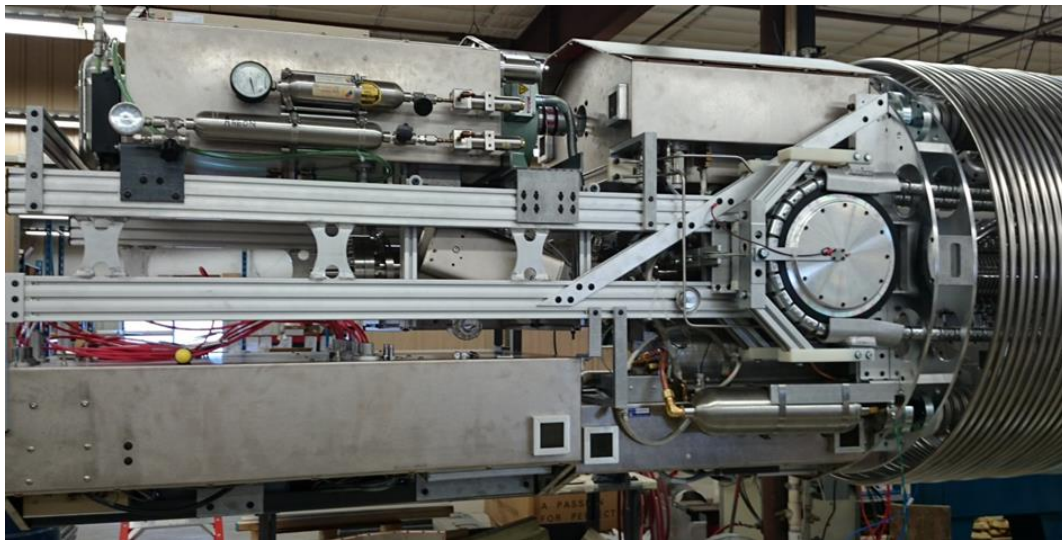


Figure 89. Photo du terminal de l'accélérateur équipé avec la source ANDRO-NEC et son électronique.

3.2.2 Ligne de faisceau haute énergie (HE) d'agrégats et de nanoparticules

Les faisceaux d'ions atomiques d'agrégats et de nanoparticules produits et sélectionnés au niveau de la colonne ANDRO-NEC sont de nouveau filtrés et alignés dans le plan horizontal par le second filtre de Wien. La post-accélération qui est choisie entre 10 et 20 kV injecte les ions avec une énergie totale de 30 à 40 qkeV dans le tube accélérateur. Au cours des tests, les faisceaux d'ions ont été extraits de l'accélérateur avec un potentiel 1 MV à 4 MV et avec une transmission de 100 %. Il faut noter qu'il a été possible de mesurer les faisceaux d'ions sans tension d'accélération ce qui montre une excellente qualité de faisceau primaire car la longueur de vol est de 6 m dans un vide de 1.10^{-8} hPa.

Après l'accélération dans le tank se trouve un déviateur électrostatique déplaçant le faisceau dans le plan vertical et un doublet quadripolaire électrostatique qui permet de focaliser les faisceaux avant leur analyse et/ou déviation par un aimant de 1.3 m de rayon et 1.4 T de champ magnétique. Les faisceaux sont caractérisés par trois éléments placés sur la ligne de faisceau dans cet ordre, en premier se trouve un analyseur de profil (BPM : Beam Profiler Monitor) qui permet de connaître la forme du faisceau en X et Y de déterminer sa position par rapport à l'axe optique et sa largeur. La description de cet élément est présentée dans le paragraphe suivant. Ensuite il y a un jeu de fentes permettant de vérifier la taille du faisceau et surtout de sélectionner la taille en X et Y de ce faisceau. Des tailles d'une centaine de microns à plusieurs mm peuvent ainsi être obtenues. Ces fentes servent aussi à diminuer l'intensité du faisceau incident si nécessaire et à éliminer les halos ou faisceaux parasites. Derrière cet élément se trouve une cage de faraday qui donne l'intensité du faisceau transmis. Cet ensemble de diagnostic est dupliqué derrière l'aimant d'analyse pour effectuer les mêmes caractérisations sur les faisceaux déviés et délivrés aux expériences. La ligne de diagnostics des faisceaux à la sortie de l'accélérateur et l'aimant d'analyse et déviation sont présentés sur la Figure 90.

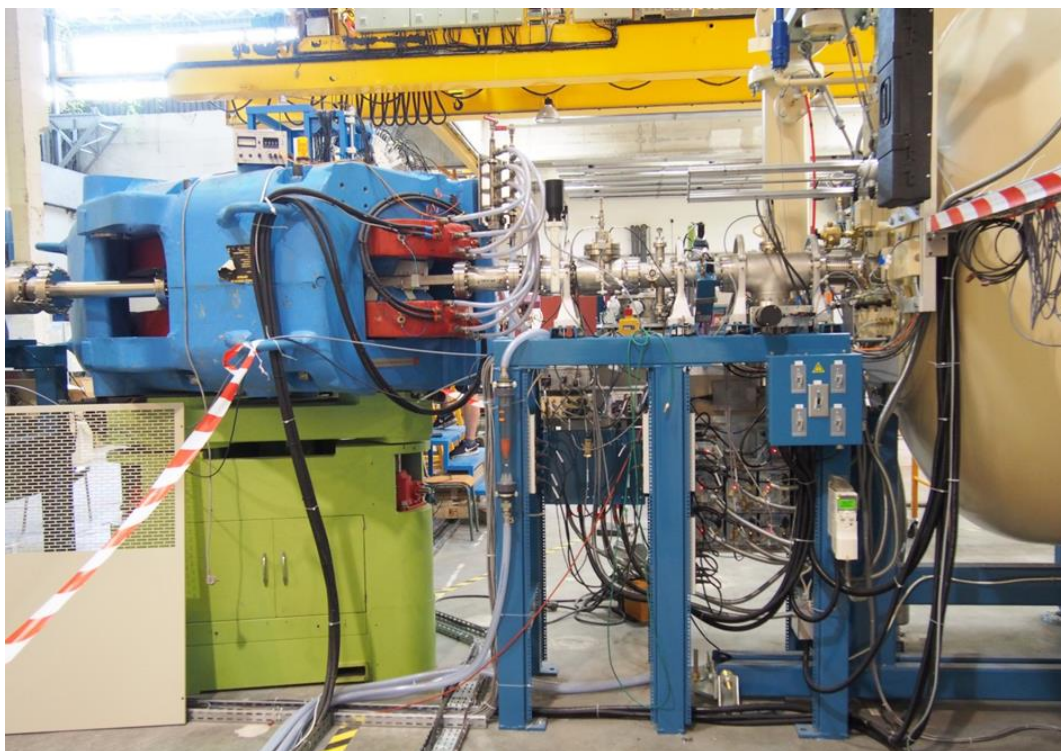


Figure 90. Photo de la ligne de diagnostic du faisceau accéléré en sortie de l'accélérateur et de l'aimant d'analyse.

L'aimant d'analyse permet de dévier le faisceau de haute énergie suivant trois axes : le premier est une déviation à 90°, un deuxième à 70° et le dernier à 1°29'. Chacun de ses axes a un but d'analyse particulier.

La première déviation à 90° sert à fournir des faisceaux d'ions atomiques analysés en énergie et en masse dans le cas de faisceaux moléculaires légers qui peuvent se fragmenter en vol. Cet aimant a dévié des faisceaux de germanium (Ge^+) de 2 MeV délivrés par la source ANDRO-NEC avec un champ magnétique de 11500 G.

Une seconde ligne est sur un axe à 70° (actuellement non installée) et sera dédiée aux expériences d'implantations, de pulvérisation et pour les mesures IBA (Ion Beam Analysis).

La dernière ligne de faisceau, qui est active, est sur un axe optique à 1°29 sur lequel est placée l'expérience EVE avec son spectromètre de masse par temps de vol associé à un microscope à émission de proton et d'électron (EPEM). Cette ligne de faisceaux est dédiée aux faisceaux moléculaires lourds comme les faisceaux de fullerène C_{60}^{n+} et surtout les agrégats métalliques et nanoparticules produits par la source LMIS. L'aimant d'analyse permet de dévier sur cette ligne des nanoparticules accélérées avec un potentiel de 4 MV et un rapport m/z de 2000.

Sur cette ligne à 1°29, derrière l'aimant d'analyse, il y a un triplet quadripolaire permettant de focaliser les faisceaux devant l'expérience EVE (Figure 91-A) suivi par la même ligne de diagnostic précédemment décrite (Figure 91-B). Avant de pénétrer dans la chambre d'analyse, il y a de nouveaux des éléments pour contrôler et définir la position et la taille du faisceau d'analyse. Cet ensemble est constitué d'une matrice de 30 collimateurs allant de 20 μm à 800 μm et de deux jeux de déviateurs électrostatiques en X et Y pour déplacer le faisceau si nécessaire. Sur le jeu de plaques Y, il est appliqué une pulsation sous la forme d'un créneau qui sans tension laisse le faisceau traverser un second collimateur qui se déplace en X et Y et qui est équipé de 16 collimateurs ayant actuellement des diamètres variant de 20 à 800 μm . Les tensions applicables sur les déviateurs sont ± 4 kV et la pulsation est assurée par un ensemble Behlke semblable à celui qui sera décrit dans le paragraphe du spectromètre de masse (voir partie 4.1.5.2). Les tensions appliquées pour pulser le faisceau sont de + et - 1.5 kV respectivement sur chacune des plaques. Ces éléments associés à l'ensemble de la ligne de faisceaux depuis la sortie de l'accélérateur permettent de balayer une surface d'au moins 2 mm de diamètre sur la cible au centre de la chambre EVE après le passage d'un tube collimateur de 2mm de diamètre et de longueur 4 cm placé à 45° dont l'extrémité est placée à 6mm de la cible à analyser.

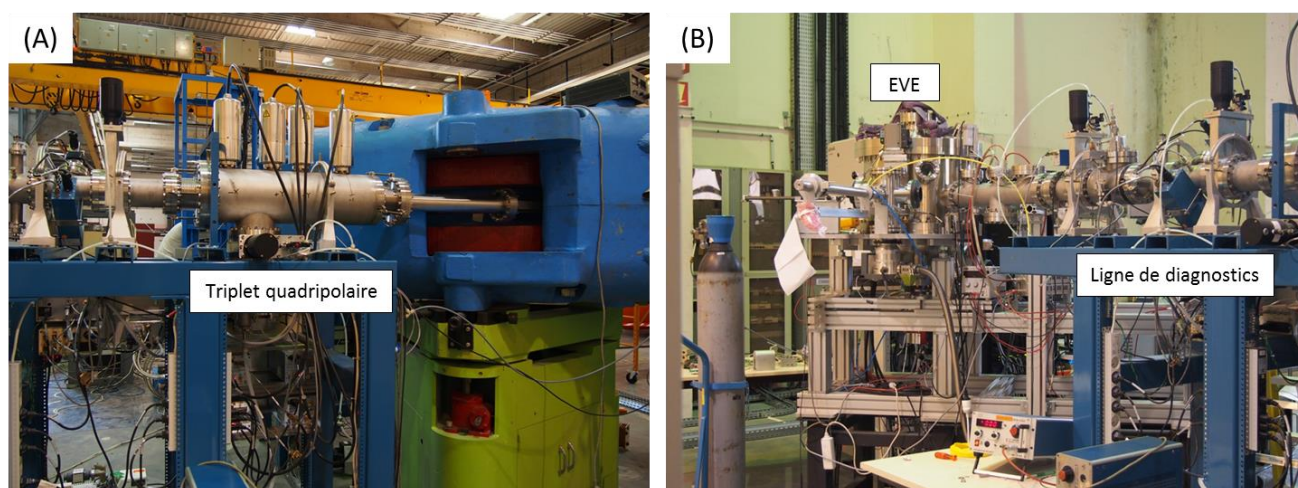


Figure 91. Photo de la ligne de faisceau 1°29 en sortie de l'aimant. (A) Vue du triplet électrostatique placé derrière l'aimant d'analyse sur la ligne déviée à 1°29. (B) Vue de la ligne de diagnostic placée derrière le triplet (figure A) et devant la chambre d'analyse de surface EVE.

3.2.3 Caractérisation des faisceaux extraits d'ANDRO-NEC accéléré de 2 à 4 MeV

La colonne ANDRO-NEC est contrôlée et commandée depuis la masse grâce à l'électronique de commande déportée au niveau du terminal et aux liaisons optiques et Ethernet. L'alignement de la source grâce à la platine XY et des collimateurs est réalisé dans les mêmes conditions que NAPIS depuis le C&C (Contrôle et Commande) de NEC. Les conditions d'émission de la source, d'extraction des ions et de leur focalisation sont identiques à celles obtenues avec NAPIS ou au cours de la réception d'ANDRO-NEC avec l'électronique de NAPIS en laboratoire. Le spectre présenté sur la Figure 93 a été obtenu sur l'accélérateur, il est extrait de l'écran de contrôle NEC présenté sur la Figure 92. Ce spectre correspond à l'analyse du faisceau extrait avec 7 μ A de courant source et 20 kV d'énergie. Le spectre obtenu correspond à l'analyse du faisceau par le filtre de Wien de la colonne ANDRO-NEC. Le faisceau est dévié vers une cage de Faraday par le déviateur placé après le collimateur de sélection en masse qui a été sélectionné sur la matrice de 30 collimateurs disponibles de 20 μ m à 800 μ m. La mesure d'intensité est effectuée au niveau du terminal et transférée à la masse. Dans le cas présenté, le faisceau est sélectionné par un collimateur de 200 μ m. Les résultats obtenus sont comparables aux tests en laboratoire dans le cas présent il a été possible d'extraire : 33 nA d' Au^+ , 4 nA de Au_2^+ , 2 nA de Au_3^+ , 200 pA de Au_5^+ et 100 pA de nanoparticules Au_{400}^{4+} avec 40 μ A de courant source. Ces faisceaux ont été extraits de l'accélérateur à des tensions de 1 / 2,5 / 3 et 4 MV, la transmission des faisceaux a atteint 100 % avec l'ajustement du second Filtre de Wien permettant d'aligner le faisceau (la valeur correspond au m/z de l'ion sélectionné par le filtre de Wien de la colonne ANDRO-NEC) et l'ajustement de la lentille de parallélisation à une valeur comprise entre 7,90-7,96 kV qui correspond à la valeur théorique.

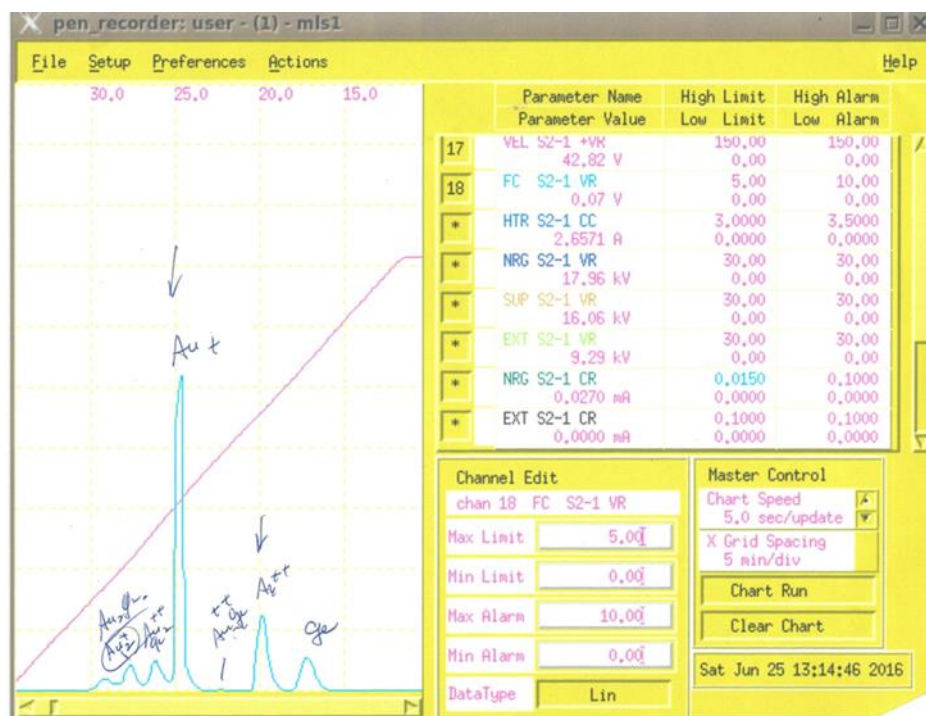


Figure 92. Photo de la page du C&C NEC présentant le spectre de masse de la source LMAIS AuGe d'ANDRO-NEC mesuré avec le filtre de Wien de la colonne placée au terminal de l'accélérateur.

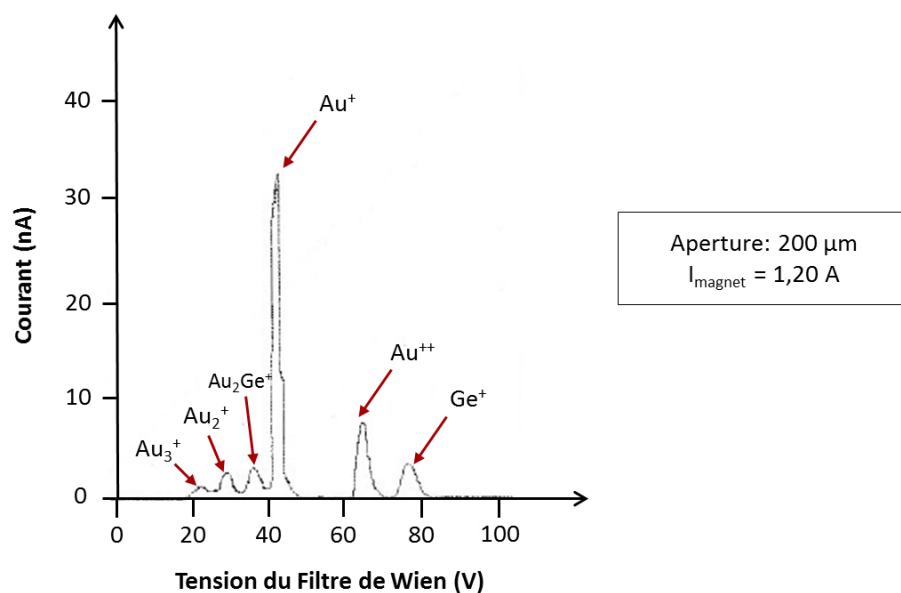


Figure 93. Spectre de masse extrait de l'accélérateur grâce au filtre de Wien intégré dans la colonne ionique ANDRO-NEC avec un diaphragme de $200\ \mu m$ et pour un courant de $1,20\ A$ pour les bobines de l'aimant.

3.2.4 Caractéristiques des spectres transmis sur la ligne 1°29

Les faisceaux délivrés par l'accélérateur sont ensuite analysés par l'intermédiaire d'un profileur de faisceaux (BPM) et des cages de Faraday présents sur les lignes de faisceaux.

3.2.4.1 Description du Beam Profile Monitor (BPM)

Le BPM est un outil permettant de visualiser en temps réel la forme et la position du faisceau de particules chargées suivant le plan perpendiculaire à l'axe de propagation du faisceau (noté ici axe Z). Il peut caractériser à la fois des faisceaux d'ions positifs et négatifs, et même des électrons. Il est utilisé en combinaison avec un oscilloscope pour visualiser les signaux obtenus.

Le BPM utilisé pour ANDROMEDE est composé d'un seul fil relié à la masse formant un segment d'une hélice en rotation suivant un axe incliné de 45° par rapport à la verticale du plan (XY) perpendiculaire à l'axe Z (Figure 94).

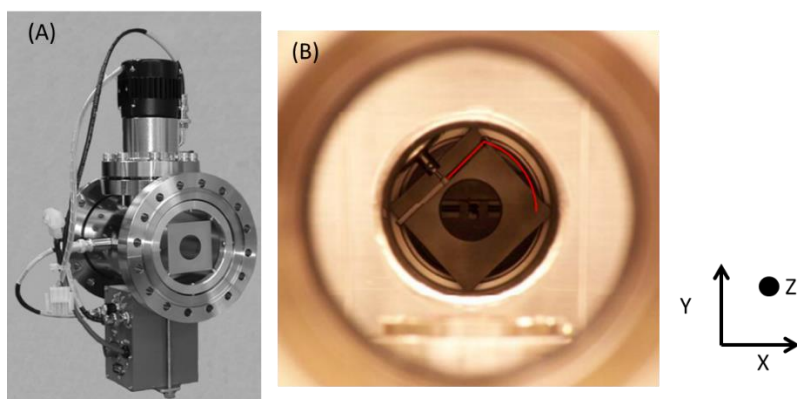


Figure 94. Photo du BPM de NEC. (A) montre la tranche mécanique du BPM de NEC avec son préamplificateur. (B) montre l'intérieur du BPM et son hélice. La direction de propagation du faisceau d'ions est suivant l'axe Z.

Ainsi, pour chaque cycle, le fil balaie le faisceau dans les deux directions orthogonales X et Y dont le principe est résumé sur la Figure 95.

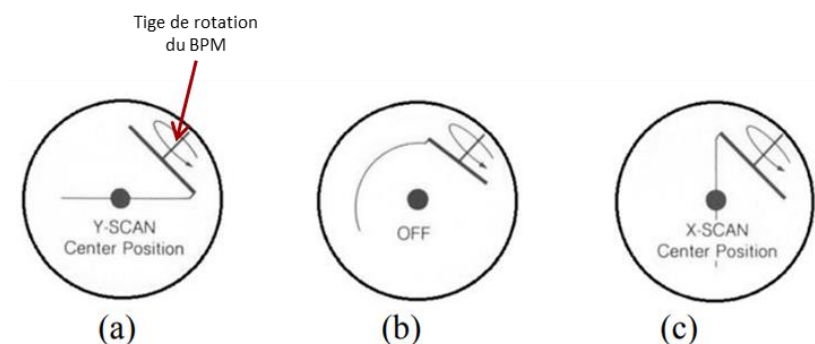


Figure 95. Schéma de principe du BPM : l'axe de rotation de l'hélice est incliné à 45° par rapport au plan horizontal. (a) montre le fil balayant le faisceau suivant la direction Y comme le fil est horizontal de par sa géométrie. (b) montre que le fil n'interagit pas avec le faisceau. (c) montre le fil balayant le faisceau suivant la direction X comme le fil est vertical à cet instant de son cycle.

La tige de rotation de l'hélice possède un aimant placé à une position précise permettant de définir le centre des axes X et Y. Cet aimant produit une impulsion indiquant le début de la rotation (voir Figure 96).

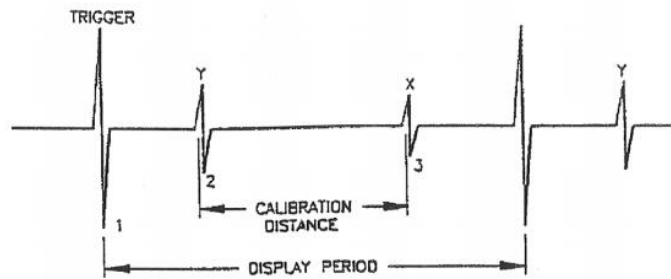


Figure 96. Schéma montrant le début de la mesure de chaque cycle de rotation, puis la mesure en balayant suivant l'axe Y puis celle suivant l'axe X.

Lors de l'interaction entre l'hélice et le faisceau d'ions, l'impact des ions sur l'hélice génère des électrons secondaires proportionnellement au flux d'ions impactant le fil de l'hélice. Ces électrons sont collectés par une électrode isolée et portée à un potentiel positif pour améliorer la collection reliée à un amplifieur de gain pour afficher le signal collecté sur l'écran de l'oscilloscope. Le mouvement quasi linéaire de l'hélice passant dans le faisceau est complexe à décrire mais le calcul permet d'avoir une relation simple pour un étalonnage entre les deux positions de références :

$$D = \pi R / \sqrt{2}$$

où r est le rayon du cercle balayé par l'hélice.

L'alignement de cet ensemble associé aux fentes de définition est réalisé optiquement sur l'axe théorique du faisceau. Le signal obtenu permet de définir la position du faisceau par rapport au centre théorique ainsi que la largeur et la forme du faisceau sur les deux axes. Les résultats obtenus avec ce détecteur seront présentés dans la suite du chapitre.

3.2.4.2 Résultats obtenus pour des faisceaux d'agrégats d'or

A la sortie de l'accélérateur, le faisceau peut être aligné parfaitement en X et Y et l'image du BPM sur la Figure 97 présente le profil en Y à gauche de l'image et à droite en X dans le sens de la sélection en masse des filtres de masse d'un faisceau d' Au_3^+ . En partie supérieure de l'écran, les barres vertes indiquent les centres en Y et X du BPM qui sont alignés sur l'axe optique ionique. La largeur à la base du faisceau qui est symétrique est de 1 mm et la largeur à mi-hauteur de 500 μm .



Figure 97. Image du profil du faisceau obtenu avec le BPM à la sortie de l'accélérateur avec un faisceau Au_3^+ de 3 MeV.

Le même faisceau est présenté derrière l'aimant d'analyse (Figure 98). Il y a le pic principal correspondant au trimère de l'or et d'autres pics beaucoup moins intenses avec l'aimant étant aligné sur l'un des deux pour vérifier en mesurant leur intensité que ce soient bien des ions. Ils correspondent à gauche au composé Au_3Ge^+ et à droite aux différents composés Au_2Ge^+ et $\text{Au}_5\text{Ge}^{++}$. La largeur à mi-hauteur au niveau de l'entrée de la ligne EVE est inférieure à $400\text{ }\mu\text{m}$.



Figure 98. Image du profil du faisceau Au_3^+ de 3 MeV obtenu avec le BPM après l'analyse magnétique avec une focalisation par le triplet. Les hauteurs des deux pics jaunes représentent l'intensité du faisceau suivant X et Y. Dans ce cas, le faisceau n'est pas parfaitement optimisé et centré suivant les deux axes.

La focalisation optimum du triplet permet d'obtenir des images comme celle de la Figure 99, où le faisceau d' Au_3^+ est parfaitement aligné en X et Y et les traces de celui-ci correspondent à la largeur du fil du BPM soit inférieur à $500\text{ }\mu\text{m}$. Le contrôle de la dimension effectué avec les fentes donnent une dimension de $200\text{ }\mu\text{m}$. Le même résultat est obtenu pour les ions atomiques.

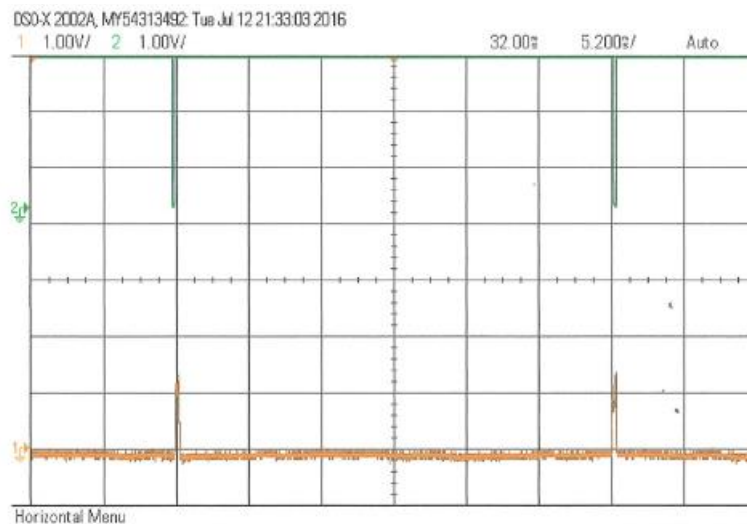


Figure 99. Profil du faisceau obtenu avec le BPM avec un faisceau Au_3^+ de 3 MeV en optimisant avec la lentille triplet.

3.2.4.3 Séparation de l'aimant d'analyse haute énergie

Précédemment nous avons observé des petits pics parasites très inférieurs au pourcent et parfaitement séparés qui correspondent probablement à une mauvaise séparation du halo du faisceau accéléré (car il ne semblait pas avoir de faisceaux parasites visibles avant l'aimant de déviation).

Pour réaliser cette expérience, le collimateur de sélection en masse a été choisi de 600 et 800 μm et le filtre de Wien d'ANDRO-NEC a été ajusté pour sélectionner Au_3^+ et Au_3Ge^+ toujours accélérés à 3 MeV. Dans les conditions de la Figure 98, nous obtenons clairement deux pics derrière l'aimant d'analyse. La distance mesurée sur le BPM atteint les 2.5 mm. En diminuant le potentiel du filtre de Wien pour obtenir une plus grande intensité de trimère de l'or avec un atome de germanium, nous avons obtenu l'image du faisceau sur une feuille placée sur le premier jeu de collimateur de la ligne d'injection du spectromètre EVE (Figure 100). Les faisceaux ont été décalés par rapport au centre correspondant à l'axe optique et les fentes de définitions sont complètement ouvertes. La forme des empreintes des faisceaux est probablement due au désalignement du faisceau dans le triplet. Le trou correspondant à l'entrée du dispositif de collimation fait 2 mm (Figure 101). La distance entre les faisceaux et ceux-ci par rapport à l'axe sont en accord avec la mesure du BPM et les deux faisceaux sont bien distants de plus de 2mm ce qui traduit une excellente séparation à haute énergie.

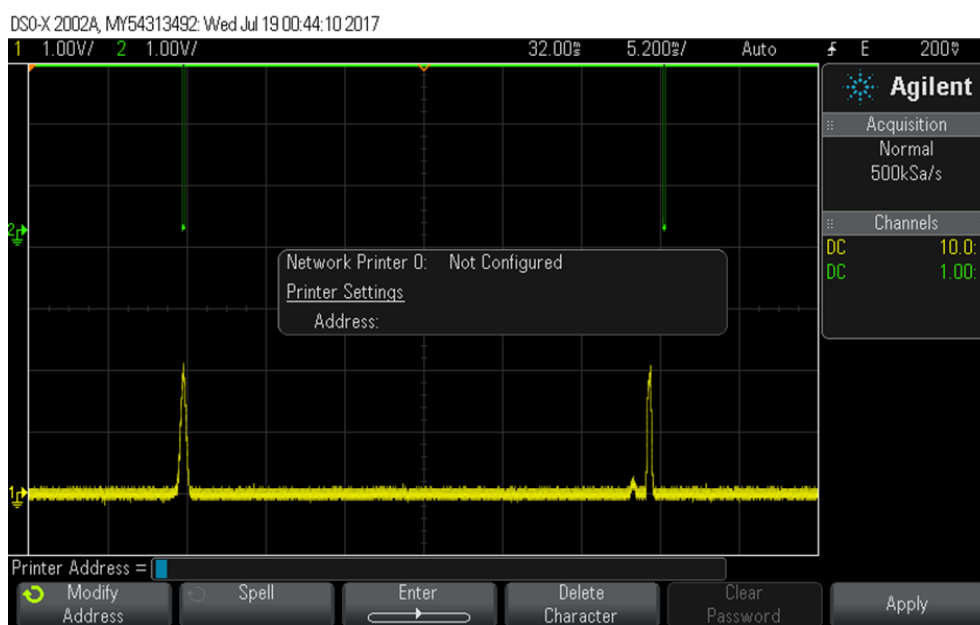


Figure 100. Profil du faisceau obtenu avec le BPM avec ajustement identique à la figure 110 mais avec un collimateur de sélection en masse de diamètre plus grand et un ajustement du filtre de masse décalé permettant une sélection du trimère d'or avec un atome de germanium.



Figure 101. Image de la séparation des deux faisceaux Au_3^+ et Au_3Ge^+ à l'entrée de la zone d'injection dans le spectromètre EVE. Le papier est supporté par le dispositif matriciel de 30 collimateurs. Le diamètre du trou est de 2 mm.

3.2.4.4 Conclusions

Il faut noter que les faisceaux d'ions, des ions atomiques jusqu'aux agrégats Au_5^+ , sur lesquels tous ces tests ont été effectués, ont été transmis à 100 % dans la zone d'injection d'EVE par un collimateur de 600 μm . Les faisceaux d' Au_3^+ et d' Au_5^+ ont été utilisés avec succès pour obtenir des spectres de masses d'amino-acides Glycine, Cystéine, Phénylalanine et de la molécule de bradikinine qui est une kinine constituée de 9 amino-acides de masse 1060 Daltons.

Les intensités sont suffisantes pour définir par collimation des faisceaux pulsés d' Au_3^+ et d' Au_5^+ de 20 μm de diamètre qui ont des intensités de plusieurs pA à des dizaines de pA. Quelques secondes suffisent pour obtenir un spectre de masse avec une fréquence de pulsation de 10 kHz. L'ajustement des éléments de la ligne de faisceau et les éléments de déviation et les collimateurs installés sur l'ensemble EVE permettent de balayer la cible comme le montre la Figure 102 des impact de faisceaux de 200 et 400 μm sur une cible en papier positionnée sur le porte échantillon d'EVE au centre du spectromètre : Le champ de vision du spectromètre n'est que de 500x500 μm^2 .

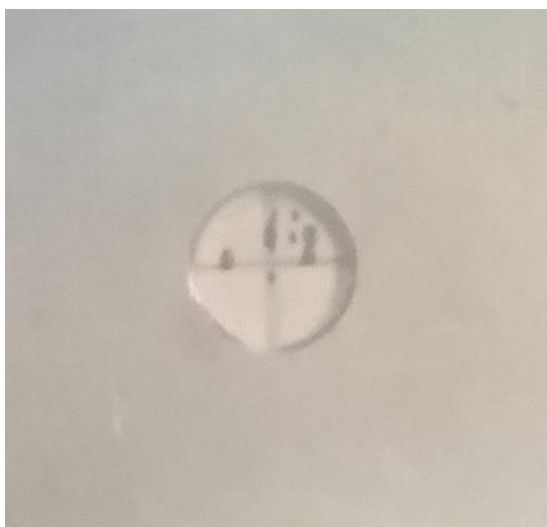


Figure 102. Différentes traces de faisceaux d' Au_3^+ de 3 MeV sur un papier placé sur le porte-échantillon d'EVE. Le diamètre du spot est de 4 mm et deux diamètres de faisceaux ont été utilisés 200 μm et 400 μm correspondant au FOV du spectromètre. La cible était fixe et le faisceau a balayé la cible.

Chapitre 4 : Analyseur de masse : Extraction des ions secondaires et Spectromètre de masse PSI-TOF

Dans ce chapitre, l'analyse des ions secondaires est abordée en considérant d'abord la conception du spectromètre OTOF puis la ligne d'extraction et de transfert des ions secondaires vers le spectromètre et enfin l'étude du couplage théorique de l'ensemble et les performances attendues en termes de transmission et de résolution en masse.

4.1 Le spectromètre à temps de vol orthogonal (OTOF)

4.1.1 Choix du type de spectromètre : l'OTOF

Compte tenu des applications envisagées (analyse d'échantillons a priori pas connus avec une large gamme de masse - des ions atomiques aux grosses molécules -, avec une grande sensibilité et une haute résolution en masse, ...), les spectromètres de masse de type temps de vol - dits spectromètres TOF - semblent mieux adaptés que des spectromètres à secteur magnétique ou à quadrupôle. C'est donc ce type de spectromètre que l'on choisit.

Les spectromètres à temps de vol classiques (généralement avec réflecteur électrostatique) utilisent un faisceau primaire pulsé : l'impulsion d'ions primaires donne l'instant de départ des ions secondaires, et l'instant d'arrivée de ces ions secondaires après une longueur de vol dans le spectromètre permet de mesurer leur temps de vol et d'en déduire leur masse. On obtient donc un spectre de masse pour chaque impulsion et le balayage de l'échantillon par le faisceau primaire permet d'acquérir une image 2D ou 3D de l'échantillon avec un spectre de masse par pixel ou voxel. Ce type de spectromètres a toutefois deux inconvénients principaux :

- La résolution en masse est déterminée par la durée de l'impulsion du faisceau d'ions primaire qui doit donc être très courte, typiquement de la nanoseconde. Pour obtenir des impulsions aussi courtes et de bonnes intensités, il est nécessaire d'utiliser un rassembleur ou « buncher » électrostatique qui a pour effet d'élargir la distribution en énergie et donc d'augmenter la taille de sonde par les aberrations chromatiques. Or un de nos critères principaux est d'avoir une excellente résolution latérale.
- La durée d'impulsion étant très courte par rapport au temps de vol des ions secondaires, le rapport cyclique (durée de l'impact/temps de vol pour la masse la plus lourde) est très petit (typiquement 10^{-4}).

Afin de pallier au premier inconvénient, si on ne veut pas pulser le faisceau primaire, l'utilisation d'un faisceau continu nécessite de pulser le faisceau secondaire. Un modèle de spectromètre permettant ceci est le spectromètre OTOF schématisé sur la Figure 103.

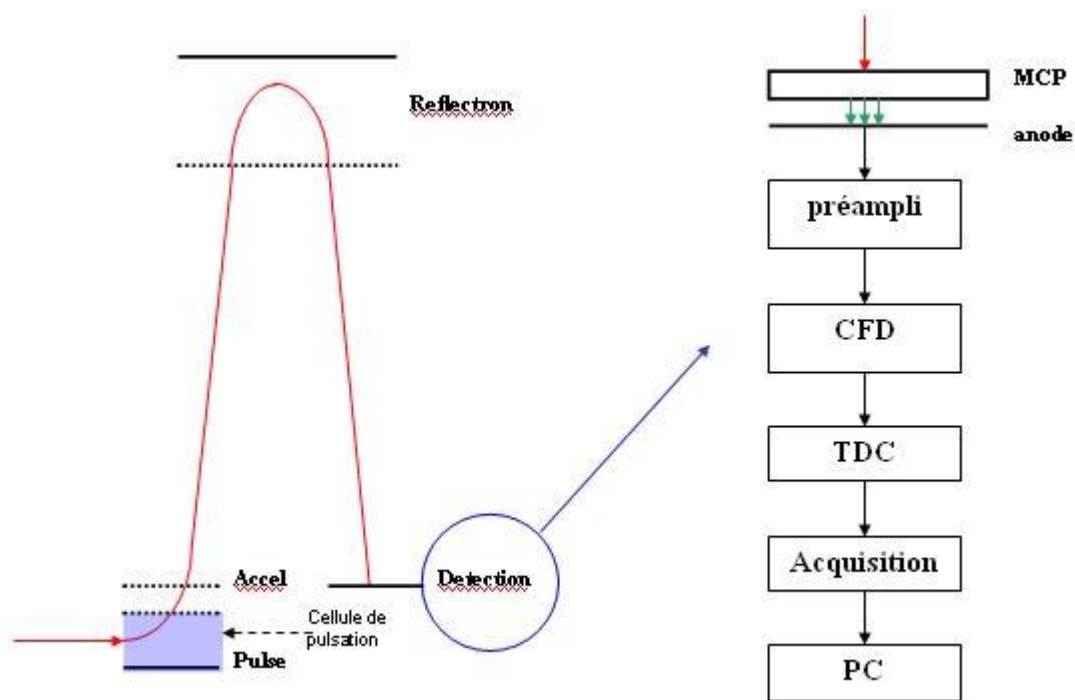


Figure 103. Schéma de principe du spectromètre OTOF

Les ions, arrivant en continu avec une énergie de quelques dizaines d'eV dans la cellule de pulsation, sont déviés orthogonalement à leurs trajectoires initiales par un potentiel pulsé appliqué sur la ou les plaques de la zone d'accélération orthogonale à la trajectoire des ions. Après cette déviation, ils sont accélérés par la grille d'accélération pour être injectés dans le spectromètre à une énergie de quelques keV. Ce spectromètre est un spectromètre à temps de vol équipé d'un réflecteur électrostatique assurant une focalisation temporelle des ions de même masse et d'énergies initiales différentes.

Dans ce type de spectromètre, le cycle utile est donné par le rapport du temps de remplissage de la cellule de pulsation à la période de répétition des pulses, donnée par le maximum du temps de vol maximum et de la période maximum de pulsation de l'électronique. Le temps de remplissage de la cellule dépend de la vitesse des ions et donc de leur masse à énergie fixée et le cycle utile va donc dépendre de la masse en $M^{1/2}$. La Figure 104 montre le cycle utile en fonction de la masse dans la géométrie choisie. Il est de 6.7% pour le Si_{28} avec une gamme de masse de 300, et augmente avec la racine carrée de la masse. Pour les masses très lourdes ce cycle utile atteint aisément les 50 %.

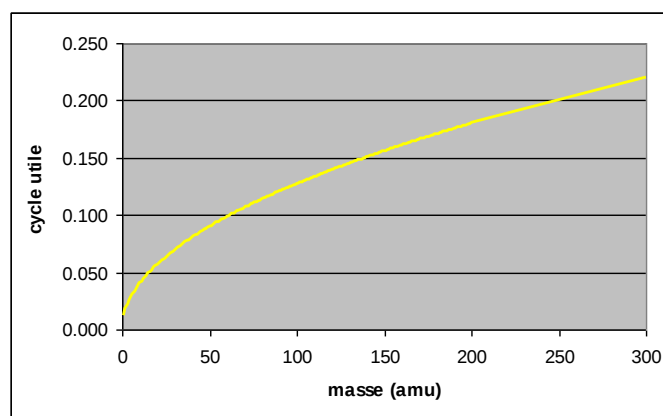


Figure 104. Cycle utile du spectromètre OTOF

4.1.2 Structure et conception du spectromètre PSI-TOF

Le développement des spectromètres OTOF résulte initialement principalement des travaux effectués par les chercheurs étudiant l'interaction de faisceaux moléculaires avec des lasers. Ils sont basés sur les études de Wiley & Mac Laren¹¹⁰ dans une géométrie linéaire. Les buts de ces recherches étaient l'amélioration de la résolution et surtout l'augmentation du volume d'ionisation/d'interaction sans perte de résolution en masse. Un article plus récent¹¹¹ a comparé théoriquement un certain nombre de structures accélératrices pour des spectromètres à temps de vol linéaire, en considérant dans un premier temps la structure la plus simple (type Wiley & McLaren) et jusqu'à une structure comportant 4 étages. En supposant une vitesse transverse nulle (i.e. pas de divergence du faisceau en entrée du spectromètre), les solutions des accélérations avec 2-4 espaces permettent d'atteindre des résolutions en masse supérieures à $2 \cdot 10^4$ de base avec une expansion du faisceau de 2/10 de l'espace d'accélération primaire. Cette étude systématique démontre la précision nécessaire sur les distances et les potentiels. La structure à 4 étages permet de dé-corréler certains paramètres et obtenir ainsi des degrés de libertés supplémentaires d'ajustements pour compenser les défauts mécaniques par exemple. Pour bénéficier des résolutions accessibles théoriquement, il faut une énergie transverse nulle car celle-ci dégrade irrémédiablement le gain obtenu. Aussi, il faut noter que le rapport entre l'espace d'accélération et la longueur de vol et est assez petit de l'ordre de 10 ou moins. Pour le cahier des charges du spectromètre PSI-TOF, une focalisation d'ordre 2 telle qu'étudiée par W. A. de Heer & P. Milani¹¹² est bien adaptée. Dans ce cadre, les conditions de focalisation imposent les rapports d_2/l et d_3/l ainsi que le champ d'accélération. L'idée est de simplifier la zone de pulsation en limitant à une seule électrode pulsée et une accélération en deux étapes avec deux grilles à la masse pour une bonne définition du champ et un blindage suffisant de la zone de pulsation (voir Figure 105).

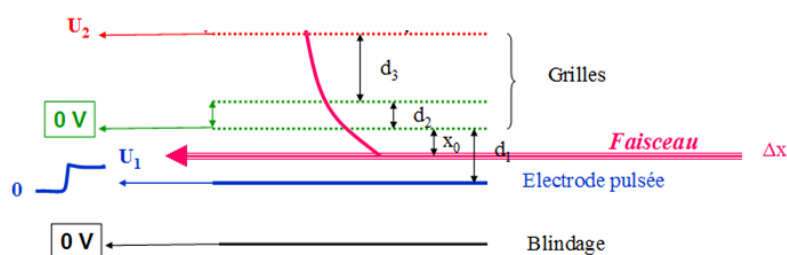


Figure 105. Schéma de la partie pulsation du spectromètre sans réflectron avec les distances entre chaque électrode ou grille.

Pour le spectromètre PSI-TOF, il y a trois éléments principaux :

- La structure d'accélération qui focalise les ions temporellement et spatialement à l'entrée d'un réflecteur électrostatique. Pour des raisons de simplicité et pour minimiser les effets de rayonnement de la pulsation, la structure de celle-ci suit les spécifications de W.A. de Heer et P. Milani¹¹³. Le spectromètre doit être aussi capable d'analyser un faisceau d'ions de 3 mm de diamètre en entrée.
- Le réflecteur électrostatique qui refocalise spatialement et temporellement ces ions sur un détecteur. Ce réflecteur électrostatique doit être capable de compenser la différence d'énergie des ions dus à leur localisation dans l'espace d'accélération. Pour une compensation plus efficace et ainsi pour augmenter la résolution en masse, nous utilisons un réflectron à deux étages. (Mamyrin¹¹⁴).
- Une post accélération est incorporée pour assurer une énergie d'impact de 9-10 keV sur le détecteur.

¹¹⁰ W.C. Wiley & I.H. MacLaren The Rev. of Scientific Instr. Vol 26,12 (1955) 1150

¹¹¹ D.P. Seecombe & T.J. Reddish, Rev. of Scientific Instr. Vol. 72, 2 (2001) 1330

¹¹² W.A. de Heer & P. Milani, Rev. of Scientific Instr. Vol.62, 3 (1991) 670

¹¹³ W.A. de Heer & P. Milani, Rev. of Scientific Instr. Vol.62, 3 (1991) 670

¹¹⁴ Mamyrin, B. A.; Karataev, V. I.; Shmikk, D. V.; Zagulin, V. A. (1973). "The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution". Sov. Phys. JETP. 37: 45.

4.1.3 Calcul en considérant le spectromètre idéal

Le schéma de structure du spectromètre de masse PSI-TOF est présenté sur la Figure 106 :

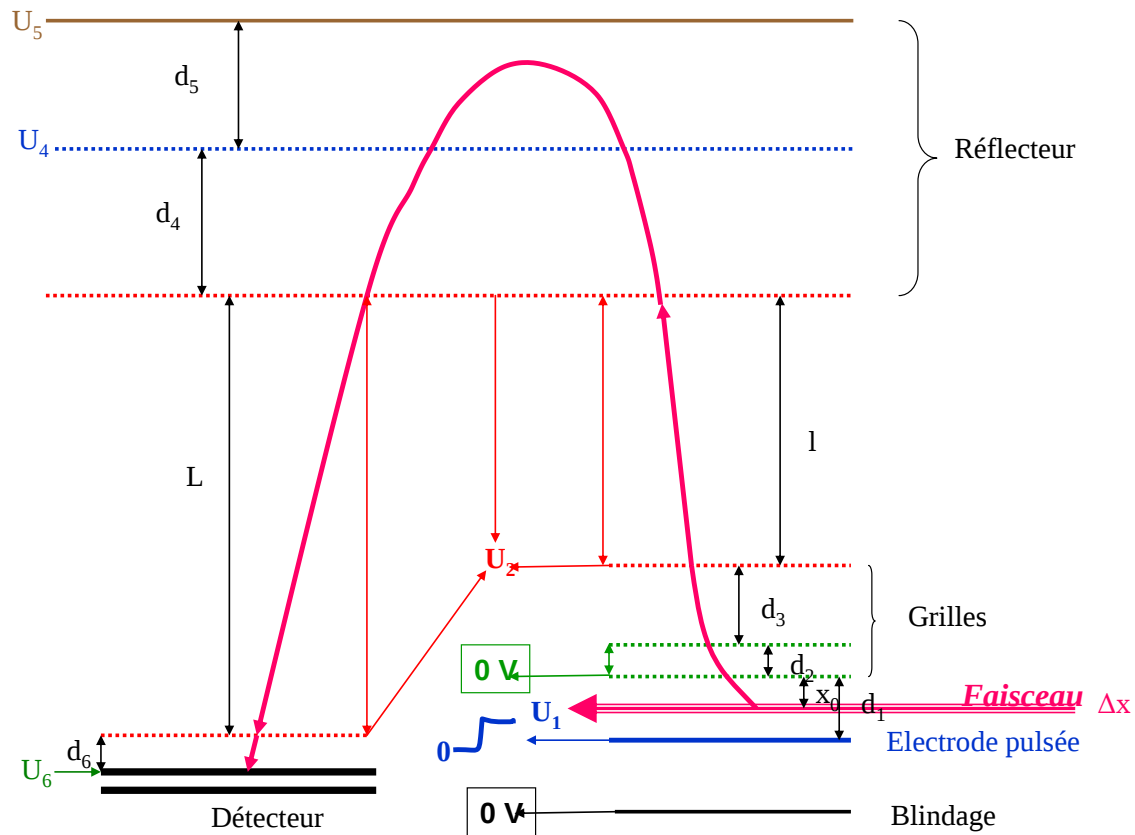


Figure 106. Schéma du PSI-TOF avec les longueurs de chaque espace.

Le calcul idéal considère un faisceau monochromatique et parfaitement parallèle en entrée du spectromètre. L'optimisation s'effectue en deux étapes : une première pour obtenir la focalisation juste à l'entrée du réflecteur et la seconde sur le détecteur en prenant en compte la post-accélération.

Un calcul analytique de temps de vol a donc été entrepris. Celui-ci comporte un espace de pulsation suivant les caractéristiques établies précédemment, un réflecteur électrostatique et une post-accélération pour améliorer la détection des ions. Les dimensions des différents espaces et les tensions des différents éléments ont été déterminées lors de calculs préliminaires non détaillés ici avec différentes géométries qui ont permis :

- L'optimisation des dimensions de la zone de pulsation en acceptant un faisceau parallèle (angle d'ouverture nul) et de diamètre 3mm ou plus.
- De définir les caractéristiques des éléments du temps de vol reflex et des potentiels à appliquer pour obtenir une excellente séparation et résolution en masse.
- De vérifier les contraintes des réglages de la solution choisie.

Le schéma de principe du spectromètre est représenté à la Figure 107. Les tensions correspondent à une énergie E_0 des ions (positif ici) à l'entrée du spectromètre de 50 eV.

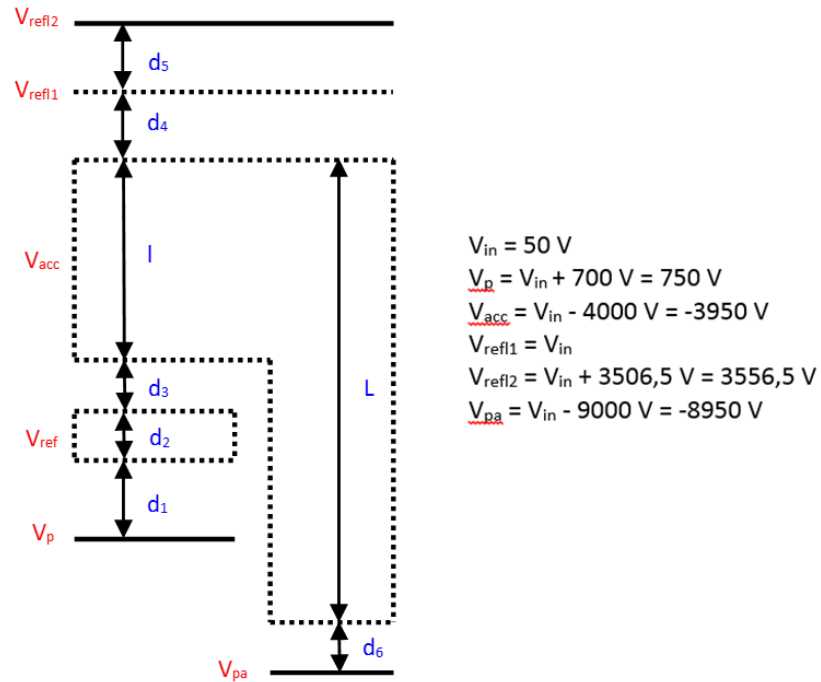


Figure 107. Schéma de principe du spectromètre avec le réflectron à deux étages

Les équations du spectromètre avec réflectron à deux étages sont données dans le Tableau 20 où y_0 est l'ordonnée par rapport à la plaque de pulsation des ions entrant dans la cellule de pulsation, α leur angle d'ouverture et $E_{iny} = qV_{in}\sin^2\alpha$, l'énergie des ions en entrée du spectromètre suivant l'axe Y (Figure 108).

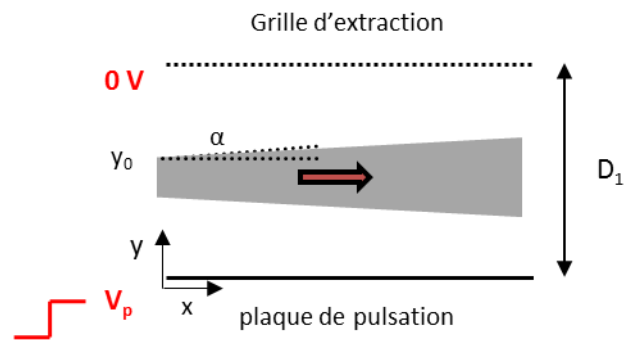


Figure 108. Schéma de l'espace de pulsation du spectromètre OTOF

étage	temps de vol (ns)	vitesse (m/s)
pulsation	$t_{d1} = \sqrt{\frac{2M}{q}} \frac{d_1}{V_p - V_{ref}} \left(\sqrt{(V_p - V_{ref}) \left(1 - \frac{y_0}{D_1}\right) + V_0 \sin^2 \alpha} - \sqrt{V_0} \sin \alpha \right)$	$v_{d1} = \frac{q}{m} \frac{(V_p - V_{ref})}{d_1} t_{d1} + v_{y0}$
glissement 1	$t_{d2} = d_2 / v_{d1}$	$v_{d2} = v_{d1}$
accélération	$t_{d3} = \frac{M}{q} \frac{d_3}{V_{ref} - V_{acc}} \left(\sqrt{v_{d2}^2 + \frac{2q}{M} (V_{ref} - V_{acc})} - v_{d2} \right)$	$v_{d3} = \frac{q}{M} \frac{V_{ref} - V_{acc}}{d_3} t_{d1} + v_{d2}$
glissement 2	$t_l = l / v_{d3}$	$v_l = v_{d3}$
réflectron 1 ^e étage aller	$t_{d4a} = \frac{M}{q} \frac{d_4}{V_{acc} - V_{refl1}} \left(\sqrt{v_l^2 + \frac{2q}{M} (V_{acc} - V_{refl1})} - v_l \right)$	$v_{d4a} = \frac{q}{M} \frac{V_{acc} - V_{refl1}}{d_4} t_{d4a} + v_l$
réflectron	$t_{d5} = 2 \frac{M}{q} \frac{d_5}{V_{refl2} - V_{refl1}} v_{d4a}$	$v_{d5} = v_{d4a}$
réflectron 1 ^e étage retour	$t_{d4r} = \frac{M}{q} \frac{d_4}{V_{refl1} - V_{acc}} \left(\sqrt{v_{d5}^2 + \frac{2q}{M} (V_{refl1} - V_{acc})} - v_{d5} \right)$	$v_{d4r} = \frac{q}{M} \frac{V_{refl1} - V_{acc}}{d_4} t_{d4r} + v_{d5}$
glissement 3	$t_L = L / v_{d4r}$	$v_L = v_{d4r}$
post- accélération	$t_{d6} = \frac{M}{q} \frac{d_6}{V_{acc} - V_{pa}} \left(\sqrt{v_L^2 + \frac{2q}{M} (V_{acc} - V_{pa})} - v_L \right)$	$v_{pa} = \frac{q}{M} \frac{V_{acc} - V_{pa}}{d_6} t_{d6} + v_L$

Tableau 20. Tableau donnant les équations du spectromètre pour chaque partie.

A partir de cette géométrie de base, les différents paramètres ont été optimisés pour obtenir des performances compatibles avec notre cahier des charges (résolution en masse de 10000 à mi-hauteur de pic). Cette optimisation se fait en plusieurs étapes, d'abord en refocalisant temporellement à l'entrée du réflecteur les ions déviés sur la largeur du faisceau dans la cellule de pulsation, puis en les refocalisant temporellement à l'aide du réflecteur sur le détecteur en rattrapant leur dispersion en énergie. Dans cette optimisation, nous avons pris en compte la post-accélération sur le détecteur.

Sur la Figure 109 est présenté l'optimum du réglage de ce dispositif expérimental pour une énergie d'entrée des ions de 50 eV. Entre 3 et 5 mm, la différence de temps est très faible.

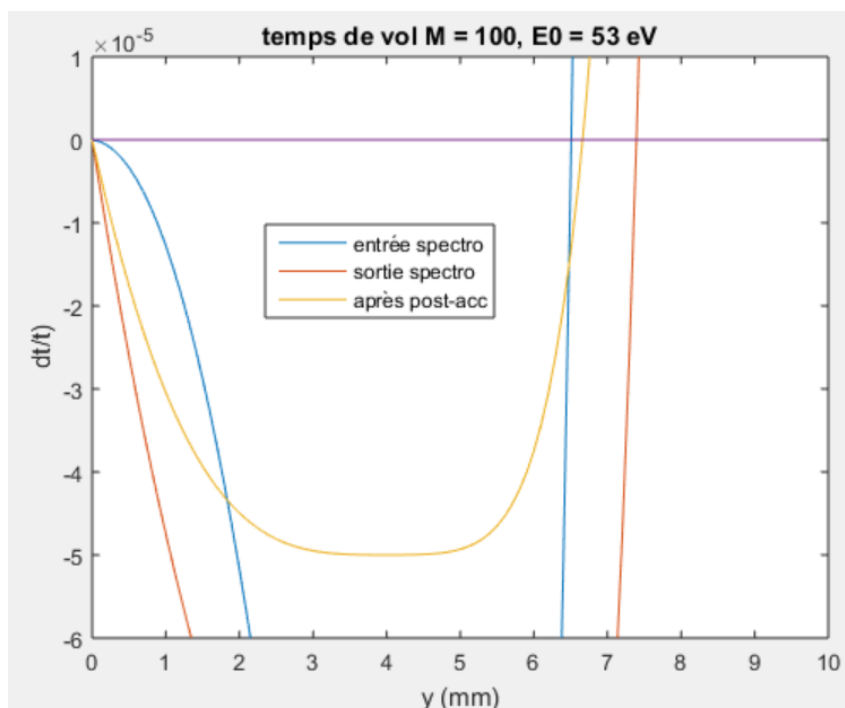


Figure 109. Courbes donnant le temps de vol de la masse 100. La courbe est centrée sur $Y_0 = 4\text{mm}$.

Le calcul de la résolution en masse $M/dM = 1/2 \times t/dt$ en fonction de la largeur du faisceau à l'entrée (centrée sur $Y_0 = 4\text{mm}$) est donné sur la Figure 110. Les résultats montrent que la résolution en masse est supérieure à 10^5 jusqu'à une largeur de l'ordre de 3,3 mm.

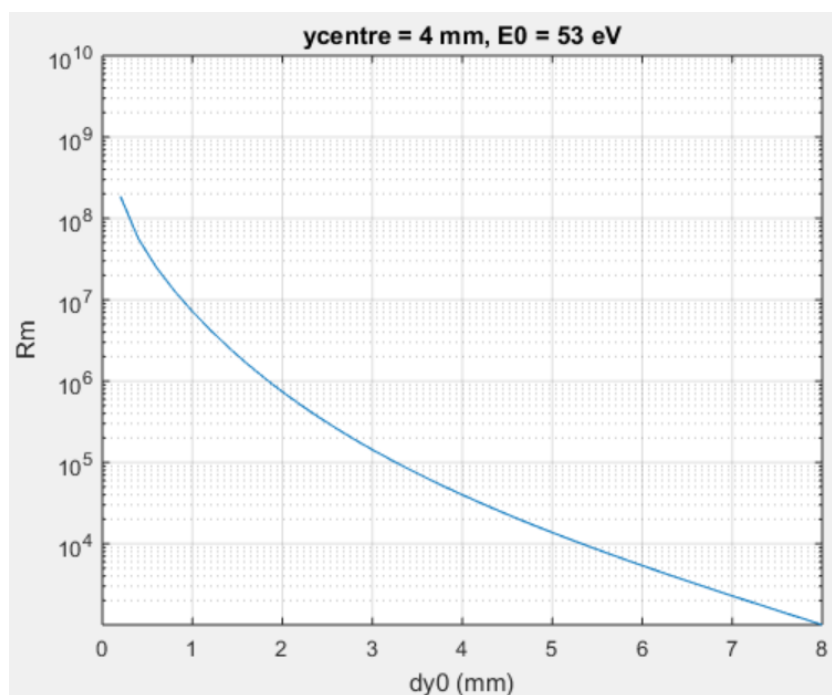


Figure 110. Courbe donnant la résolution ne masse en fonction de la largeur du faisceau à l'entrée centré sur $Y_0 = 4\text{mm}$.

Ce calcul est toutefois un calcul dans les conditions idéales d'un faisceau monochromatique et sans ouverture angulaire. Il y a de fait certaines limitations aux performances du spectromètre que nous allons maintenant examiner.

4.1.4 Limitations du spectromètre TOF

4.1.4.1 Influence de l'ouverture angulaire du faisceau en entrée du spectromètre

Il a été montré que l'accélération en deux temps et le réflecteur à deux étages du PSI-TOF permettent d'obtenir une résolution en masse théorique supérieure à 10^5 pour un faisceau parfaitement parallèle et de largeur 3 mm. Mais l'ouverture angulaire affecte très fortement la résolution en masse des spectromètres TOF. Il est donc nécessaire de caractériser l'influence sur la résolution en masse de l'ouverture angulaire du faisceau à l'entrée du spectromètre. Le calcul sera fait analytiquement en deux étapes, la première étant de caractériser l'espace de pulsation puis l'ensemble du spectromètre à deux étages.

4.1.4.1.1 L'espace de pulsation

D'après les calculs décrits dans la partie 4.1.3, les résultats pour une énergie qV_0 du faisceau de 50 eV, un faisceau centré à $y_0 = 5$ mm, des ouvertures 0 et $\pm 1^\circ$ et une tension de pulse $V_p - V_{ref}$ de 900 V sont donnés dans le Tableau 21 pour la masse $M = 1$.

α_0 (°)	t_{D1} (ns)	E_{D1} (eV)
-1	34.154	450.015
0	33.956	450
1	33.759	450.015

Tableau 21. Tableau donnant le temps de vol en fonction de l'ouverture angulaire des ions à l'entrée du spectromètre. L'énergie E_{D1} des ions à la sortie de l'espace de pulsation est indiquée dans la troisième colonne.

L'écart de temps entre les ions d'ouverture -1° et $+1^\circ$ est de 0.395 ns. Ce temps est bien identique au 'turn around time' introduit par Guilhaus⁽¹¹⁵⁾ et correspond au temps mis par un ion d'ouverture -1° pour repasser à y_0 . Ce temps noté t_{tar} est représenté sur les trajectoires zoomées de la Figure 111.

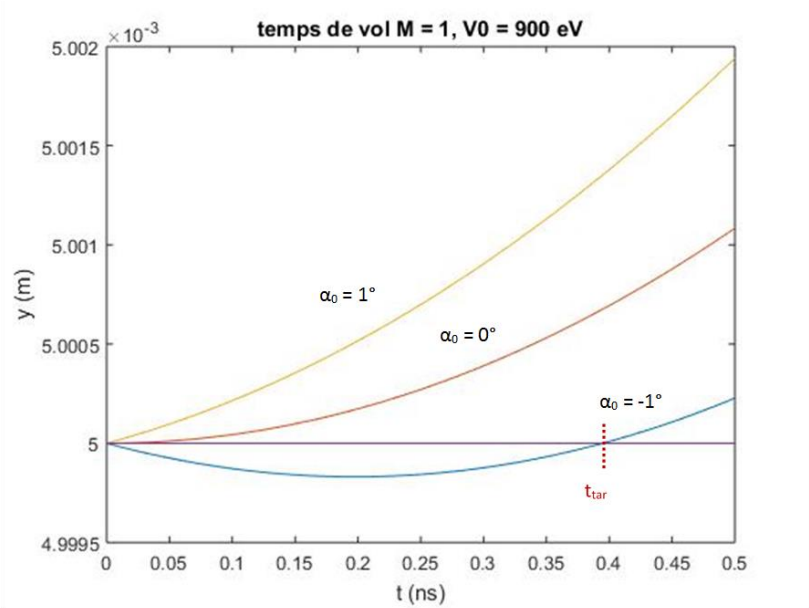


Figure 111. Trajectoires des ions secondaires en fonction de leur ouverture angulaire.

¹¹⁵ J.Coles, M.Guilhaus, Trends in Analytical Chemistry, 12, (1993), pp. 203-213

Pour le rayon -1° , la situation au point t_{tar} est la même que celle de l'ion $+1^\circ$ à l'instant $t = 0$ ⁽¹¹⁶⁾ et à partir de ce point les deux sont focalisés en temps de la même façon, mais avec le décalage t_{tar} incompressible. Ce temps limite donc la résolution en masse : pour l'ion de masse 1 dont le temps de vol dans le spectro est de l'ordre de $1 \mu s$ (en prenant la tension d'accélération du spectromètre à 4 kV), ceci correspond à une résolution en masse de l'ordre de 1266.

On peut montrer analytiquement que le turn around time est donné par :

$$t_{tar} = -2^{3/2} \frac{D_1}{V_p} \sqrt{\frac{M}{q}} V_{in} \sin \alpha$$

Il est donc proportionnel à la racine carrée de l'énergie radiale des ions.

4.1.4.1.2 Calcul analytique en prenant en compte le spectromètre complet avec réflectron à deux étages

La variation du temps de vol dans les mêmes conditions que précédemment est représentée sur la Figure 112 pour des ouvertures angulaires de $\pm 0.5^\circ$ et $\pm 1^\circ$. On notera que l'écart entre les courbes est indépendant de y .

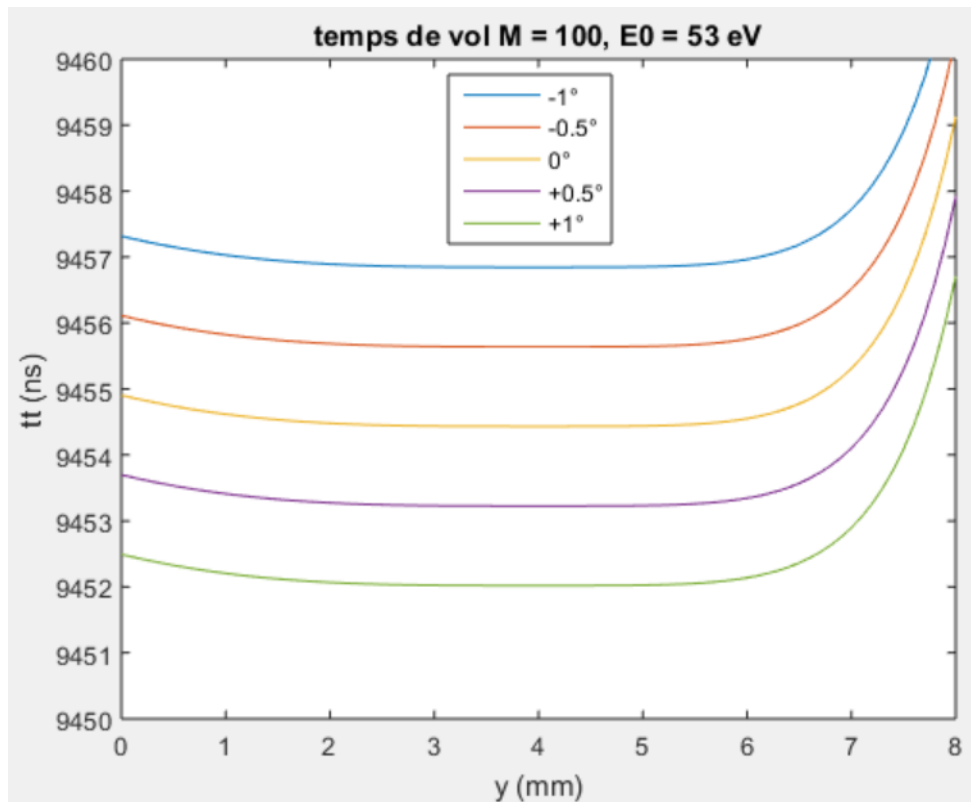


Figure 112. Courbes donnant les temps de vol en fonction de Y_0 pour des angles d'ouverture de $-1^\circ, -0.5^\circ, 0^\circ, +0.5^\circ$ et $+1^\circ$ à 50 eV

L'influence sur la résolution en masse de cette variation du temps de vol en fonction de l'angle d'ouverture peut être calculée analytiquement à partir des formules du temps de vol et du turn around time données plus haut. La variation de la résolution en masse $R_m = \frac{1}{2} t_{TOF}/t_{tar}$ est représentée sur la Figure 113.

¹¹⁶ Ce qui est confirmé par l'énergie ED1 au niveau de la grille identique dans les deux cas (colonne 3 du Tableau 21)

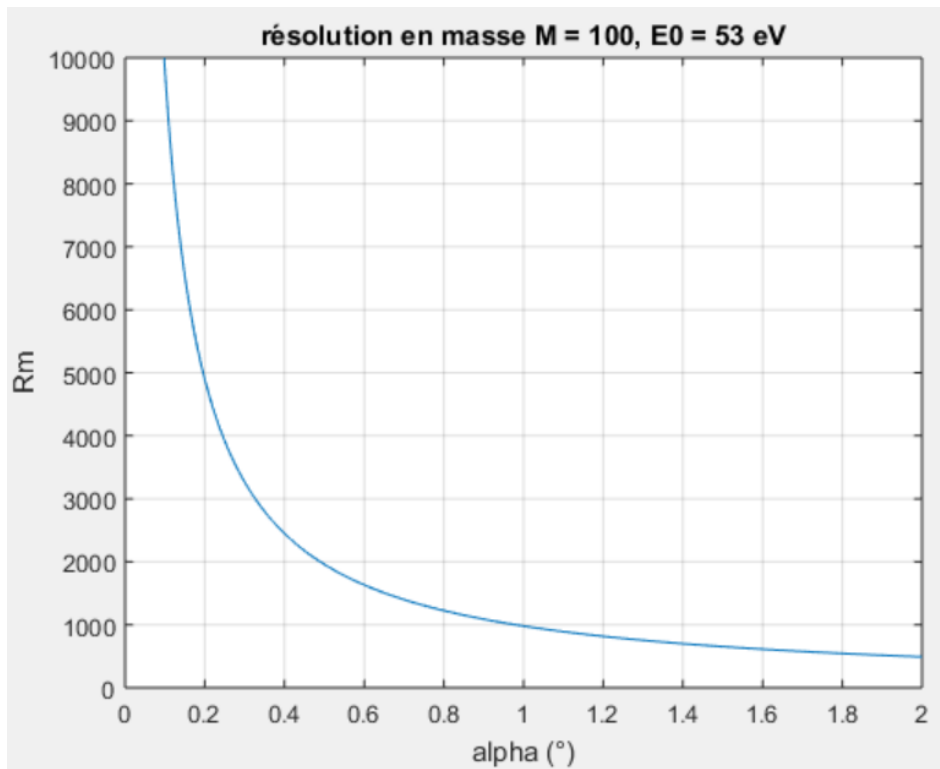


Figure 113. Courbe donnant l'évolution de la résolution en masse en fonction de l'ouverture angulaire alpha du faisceau en entrée du spectromètre.

On voit que la résolution en masse n'est supérieure à 10000 que si l'angle d'ouverture est inférieur à 0.1° et qu'elle est légèrement inférieure à 1000 pour une ouverture de 1° :

$$R_m > 10000 \text{ si } \alpha < 0.1^\circ$$

$$R_m = 979 \text{ pour } \alpha = 1^\circ$$

Toutefois cette limitation à la résolution en masse est à pondérer du nombre d'ions ayant cette ouverture. C'est pourquoi il est fondamental de coupler les calculs de résolution en masse avec ceux de l'optique d'extraction et de transfert pour injecter dans le spectromètre les ions avec leurs caractéristiques (y , α) et leurs poids statistiques. Ceci sera fait dans la dernière partie de ce chapitre.

4.1.4.2 Influence de la durée d'impulsion

Dans tous les calculs précédents, nous avons considéré les tensions du spectromètre comme étant statiques, en particulier la tension de pulsation, ce qui équivalait à un pulse infiniment long. Or celui-ci doit être assez court pour que la cellule puisse se remplir entre les pulses mais assez long pour que tous les ions de la cellule aient le temps de quitter celle-ci. Il est donc nécessaire de déterminer la durée optimum du pulse.

La distance parcourue dans l'espace de pulsation par un ion de masse M pendant la durée de pulse t_p est donnée - en conservant les notations précédentes - par :

$$y(t_p) = \frac{1}{2} \frac{q}{M} \frac{V_p - V_{ref}}{d_1} t_p^2 + v_{y0} t_p$$

Cette distance est représentée sur la Figure 114 pour un angle initial nul ($v_{y0} = 0$).

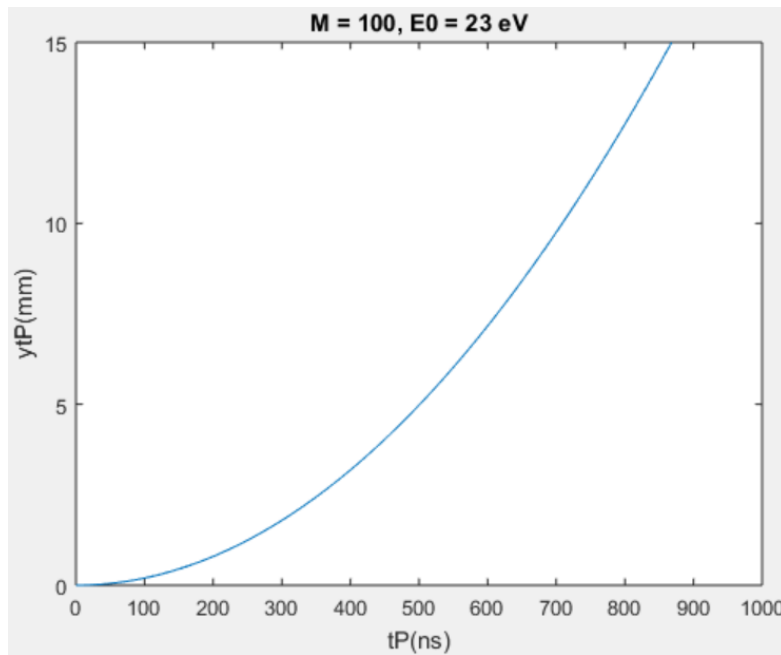
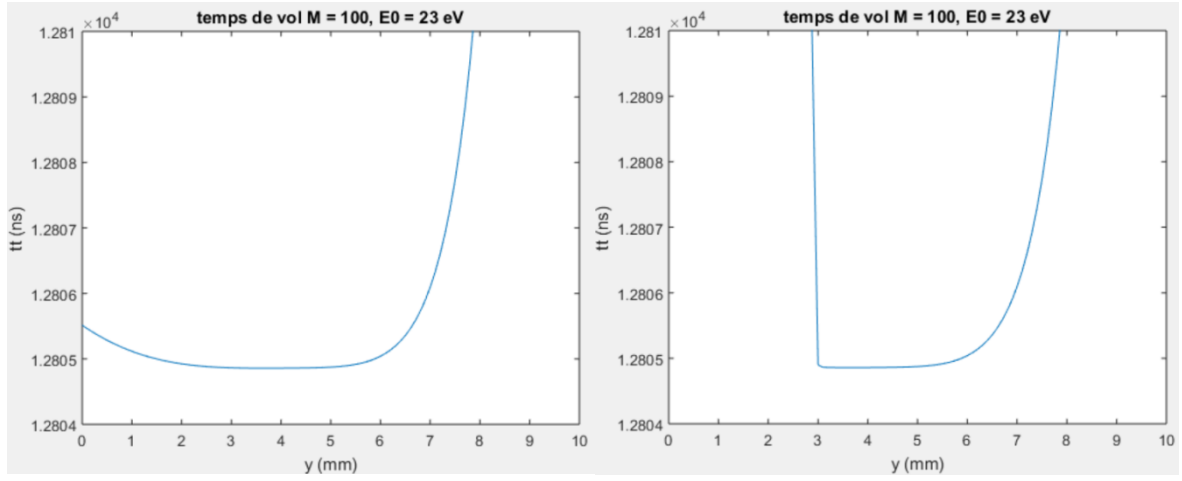


Figure 114. Courbe représentant la distance parcourue dans l'espace de pulsation par un ion de masse 100 en fonction de la durée du pulse.

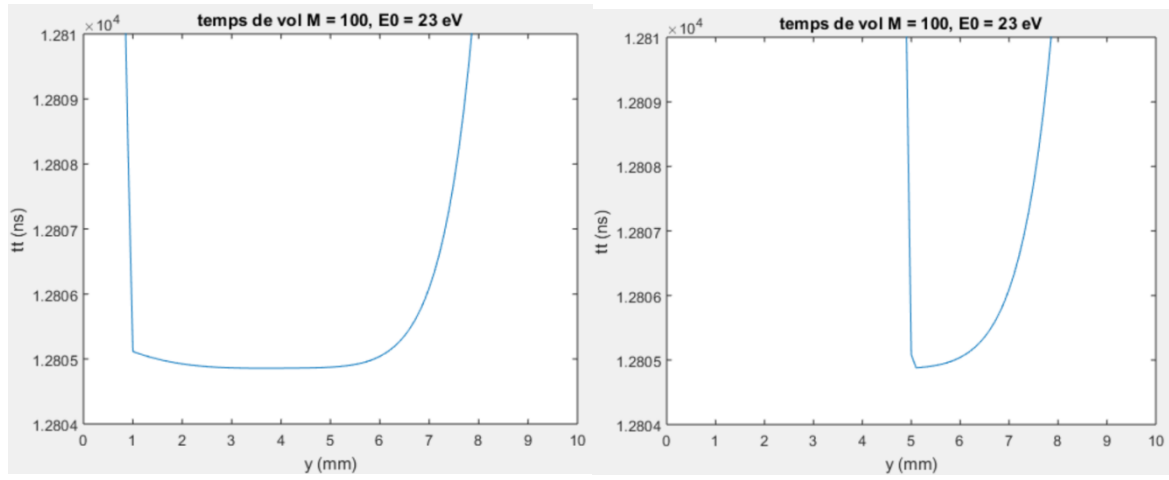
La durée minimum pour que tous les ions aient quitté la cellule en étant complètement accélérés correspond à $y(t_p) = 10$ mm et, pour les ions de masse 100, vaut 708.8 ns. Dans ces conditions, tous les ions sont correctement refocalisés par le spectromètre, quelle que soit la valeur de y_0 (Figure 115-a).

Si la durée d'impulsion est plus courte, seule une partie de ceux-ci est complètement accélérée ; par exemple pour $t_p = 593$ ns, $y(t_p) = 7$ mm et seuls les ions d'ordonnées initiales comprises entre 3 et 10 mm sont complètement accélérés dans la cellule de pulsation et donc correctement focalisés sur le détecteur (Figure 115-b). Pour les ions avec y_0 entre 0 et 3 mm, tout se passe comme si l'espace de pulsation était plus court (7 mm) et l'espace de glissement d_{2eff} plus long ($d_{2eff} = d_2 + d_1 - y(t_p)$). Ces ions ne sont donc pas correctement refocalisés par le spectromètre comme le montre la Figure 115-b. La Figure 115-c et Figure 115-d représentent d'autres courbes respectivement pour $t_p = 673$ ns ($y(t_p) = 9$ mm) et $t_p = 501$ ns ($y(t_p) = 5$ mm).



(a) $t_p = 710$ ns

(b) $t_p = 593$ ns



(c) $t_p = 673$ ns

(d) $t_p = 501$ ns

Figure 115. Courbes donnant les temps de vol de la masse 100 en fonction de l'ordonnée initiale dans la cellule de pulsation. (a) Durée minimum de pulse pour que tous les ions aient quitté la cellule de pulsation. (b), (c), (d) : t_p plus petite

En conclusion, la durée de l'impulsion doit être suffisamment longue pour que tous les ions de la masse la plus élevée de la gamme de masse à transmettre soient complètement accélérés sur la hauteur totale d_1 de la cellule de pulsation. Cette durée minimum, donnée par t_{D1} dans le Tableau 20, est présentée sur la Figure 116 en fonction de la masse maximum. La durée minimum de pulse est 709 ns pour $M_{\max} = 100$, 1228 ns pour $M_{\max} = 300$ et 2242 ns pour $M_{\max} = 1000$. On prévoira donc une durée de pulse t_p variable de 0,1 à 3 μ s.

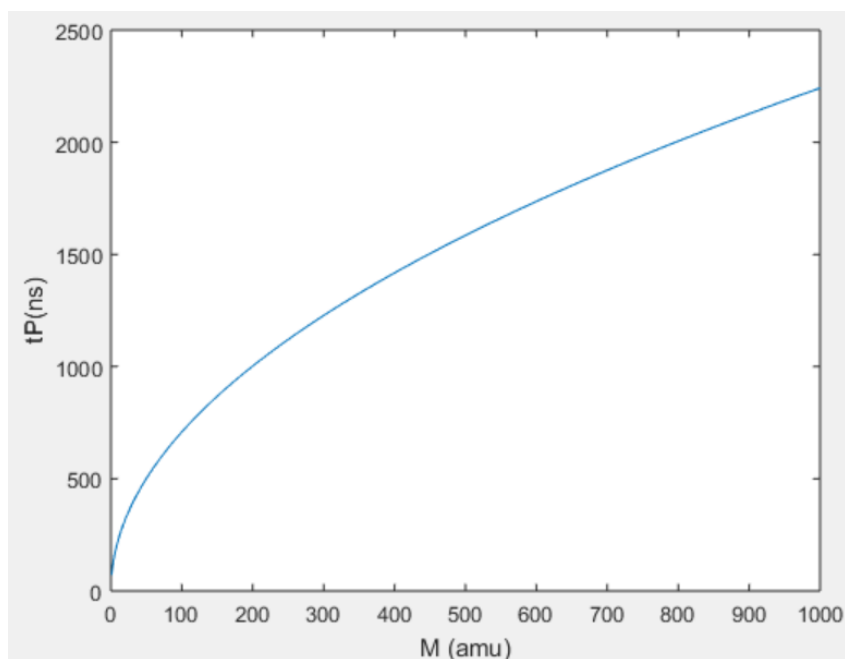


Figure 116. Courbe représentant la durée du pulse en fonction de la masse de l'ion secondaire.

Cette durée de pulse reste faible devant le temps de remplissage de la cellule t_{cell} et le temps de vol total t_t lui-même, comme le montre le Tableau 22 pour différentes gammes de masses.

M (amu)	t_p (μs)	t_{cell} (μs)	t_t (μs)
100	0.709	3.755	11.792
300	1.228	6.504	20.424
1000	2.241	11.875	37.289

Tableau 22. Tableau donnant le temps de pulse (t_p), le temps de remplissage de la cellule (t_{cell}) et le temps de vol (t_t) en fonction des masses des ions secondaires.

Pendant toute la durée de l'impulsion, les ions arrivant de l'optique de transfert sont déviés dès l'entrée de la cellule de pulsation et n'arrivent pas sur le détecteur, ils ne perturbent donc pas le spectre des différentes masses.

4.1.5 Réalisation du spectromètre

La structure d'ensemble du spectromètre PSI-TOF que nous venons de concevoir est représentée sur la Figure 117 avec les différentes alimentations nécessaires de chaque électrode.

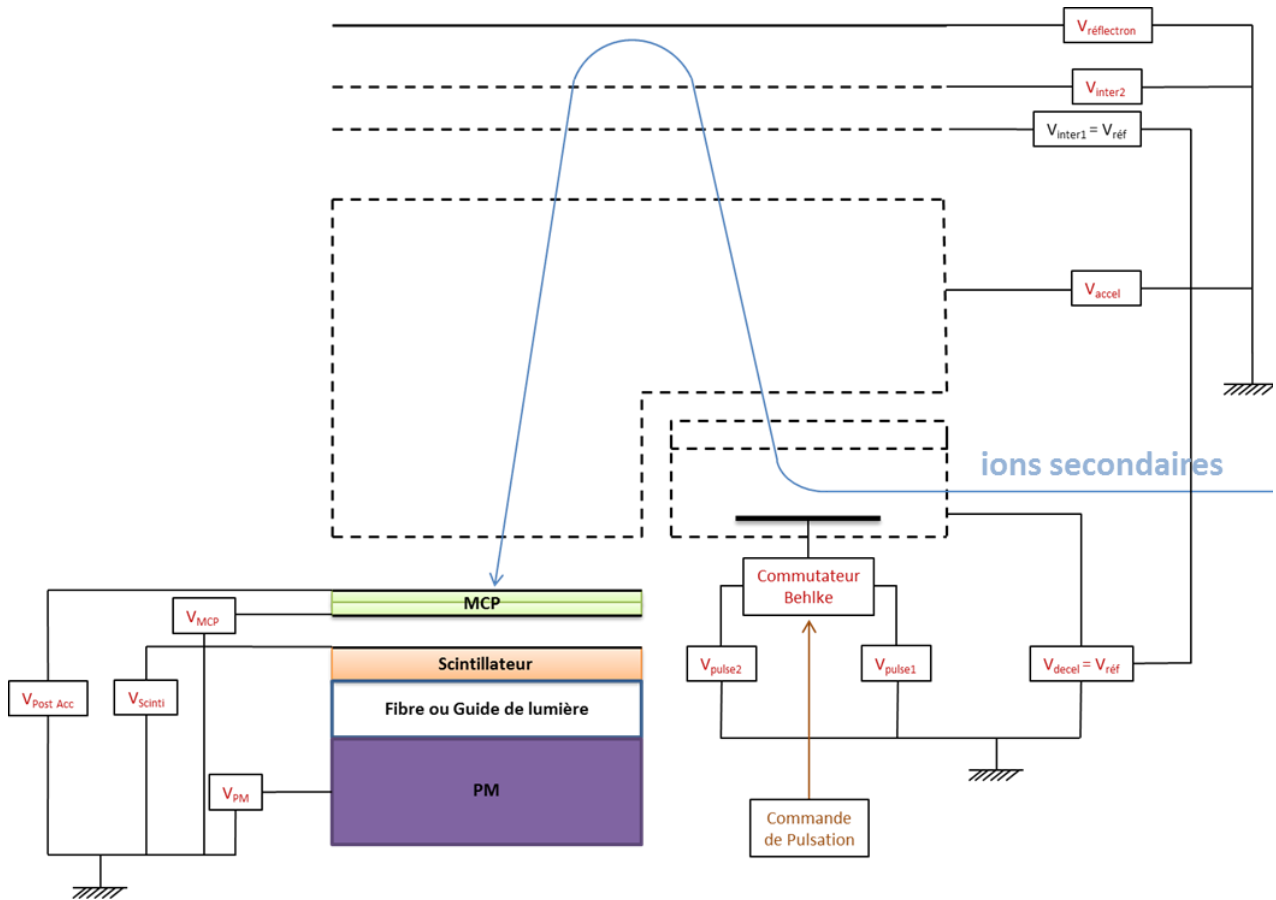


Figure 117. Schéma de la structure du spectromètre OTOF appelé PSI-TOF avec les alimentations pour chaque électrode. Il peut être divisé en quatre parties : la pulsation, le temps de vol, le réflectron et la détection.

Nous présentons ici rapidement la réalisation du spectromètre en considérant d'abord la partie mécanique puis certaines parties spécifiques comme le système de pulsation et le détecteur.

4.1.5.1 Mécanique

Les dimensions retenues permettent d'avoir un temps de vol compact tenant dans une enceinte de 500x200x100 mm³. Les caractéristiques du temps de vol permettent de placer la détection à l'extérieur de l'enceinte et aussi de placer un détecteur dans l'axe de l'injection du faisceau pour contrôler ces spécifications. La zone de pulsation-accélération est suffisamment petite pour limiter l'utilisation d'électrodes intermédiaires et être blindée pour minimiser son rayonnement. La Figure 118 et Figure 119 montrent le prototype du spectromètre OTOF tel que construit. Il a été conçu pour être compatible UHV (Ultra High vacuum > 10⁻⁸ mbar).

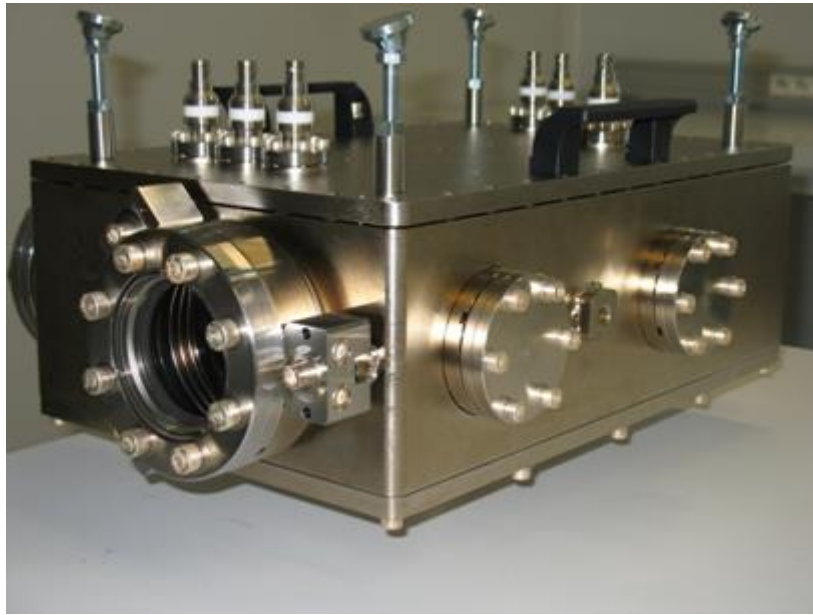


Figure 118. Spectromètre PSI-TOF (vue extérieure)

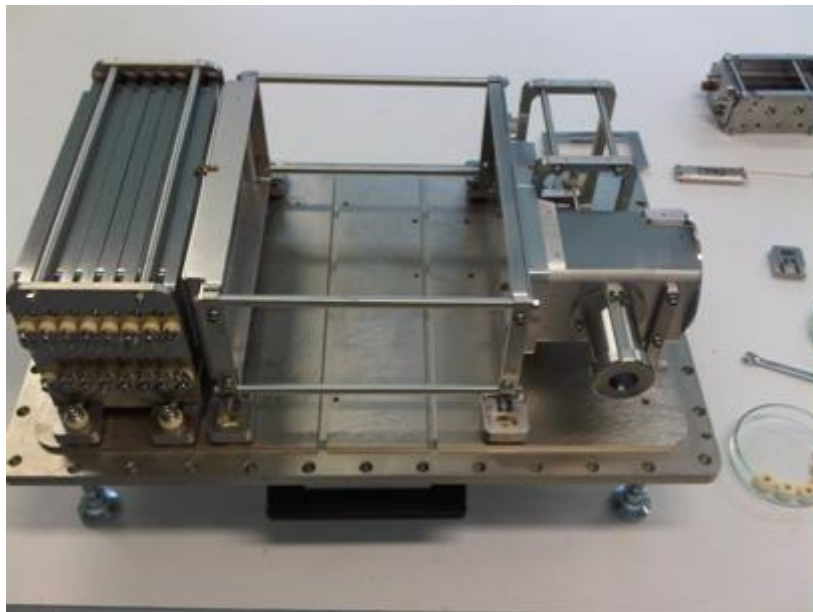


Figure 119. Spectromètre PSI-TOF (vue intérieure)

4.1.5.2 L'électronique de la cellule de pulsation

L'électronique doit être capable de générer des pulses de haute amplitude (850 V) et de temps de montée et de descente très courts (10 à 30 ns). La durée des pulses doit être réglable entre quelques centaines de ns et quelques μ s, et la fréquence de répétition doit pouvoir atteindre 50 kHz. D'autre part cette électronique de pulsation doit générer des pulses dans les deux polarités des ions secondaires et par rapport au potentiel flottant de l'entrée du spectromètre.

Pour atteindre ces caractéristiques très pointues, nous avons utilisé le commutateur Behlke (technologie MOSFET) adapté à notre application et polarisé comme indiqué sur la Figure 120 pour les deux polarités des ions secondaires que nous étudierons. Deux alimentations +1 kV et -1 kV flottantes permettent de générer les hautes tensions nécessaires au fonctionnement du commutateur, dont la commande TTL est fournie par un générateur dédié qui déclenchera aussi la mesure de temps effectuée par un le TDC (Time to Digital Converter).

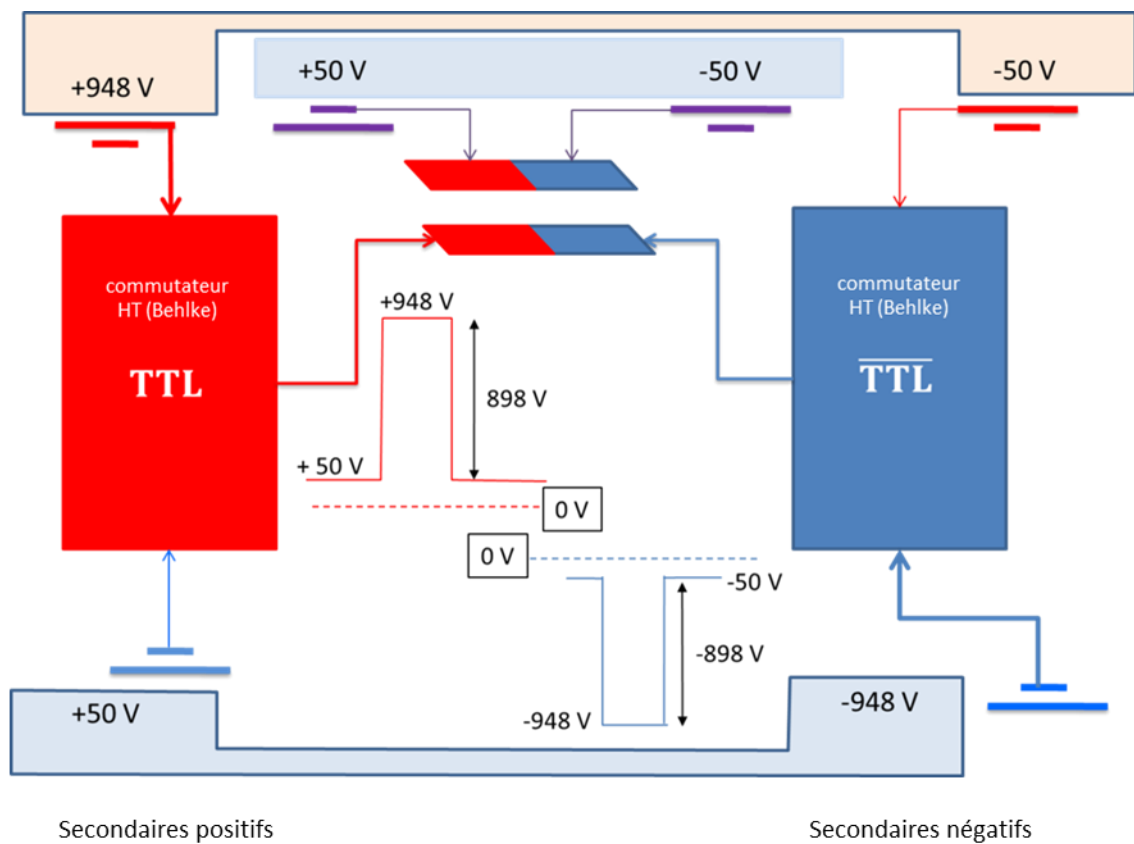


Figure 120. Schéma de la pulsation en prenant la référence à la masse

4.1.5.3 Le détecteur

Les détecteurs classiques des spectromètres à temps de vol utilisent un ensemble de galettes à micro-canaux (généralement deux galettes) associées à une anode adaptée à une sortie rapide. Ces dispositifs se prêtent toutefois mal à un mode de fonctionnement flottant avec une anode à la haute tension. Le détecteur LAG64 développé à l'IPN d'Orsay permet de fonctionner dans ces conditions mais le problème reste l'utilisation de la capacité HF et HT.

Les ions secondaires sont extraits sous une tension élevée et sont décélérés à l'entrée du spectromètre. Ils sont ensuite ré-accélérés dans celui-ci puis au niveau du détecteur comme il a été écrit précédemment pour augmenter le rendement en masses lourdes. Pour gérer toutes ces contraintes dans les deux polarités, il est nécessaire que le détecteur soit flottant. Pour permettre des analyses avec une très grande dynamique dans le futur la détection a été conçue pour pouvoir être multianode ce qui permettra de détecter plusieurs ions de même masse donc de même temps simultanément. Ce détecteur spécifique permet de s'affranchir des difficultés liées à la haute tension par une conversion électrons photons qui permet aussi de placer l'élément détecteur à l'extérieur ce qui facilitera la connectique dans le cas de détection multianode et l'évolution vers cette détection. Il comprend sous vide :

- Une double galette à microcanaux dont l'entrée peut être polarisée jusqu'à $\pm 8\text{ kV}$
- Un scintillateur rapide pouvant être polarisé à $\pm 18\text{ kV}$
- Un guide de lumière assurant l'isolation électrique
- La détection à l'air est réalisée par un photomultiplicateur rapide mono ou multianode

La Figure 121 et la Figure 122 montrent une photo et le schéma de principe de ce détecteur avec ses tensions de polarisation pour les deux polarités d'ions secondaires.

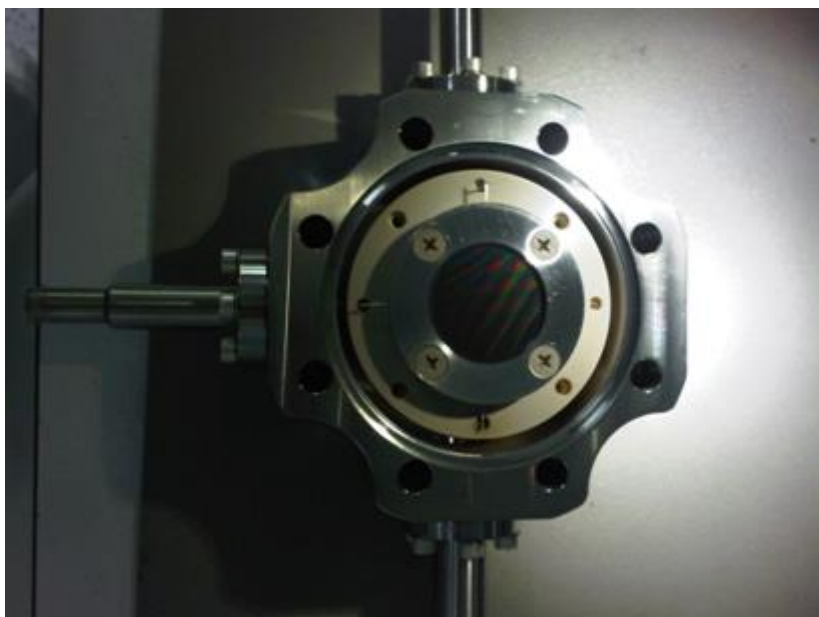


Figure 121. Détecteur du spectromètre PSI-TOF

Détection I.S. PSI-TOF

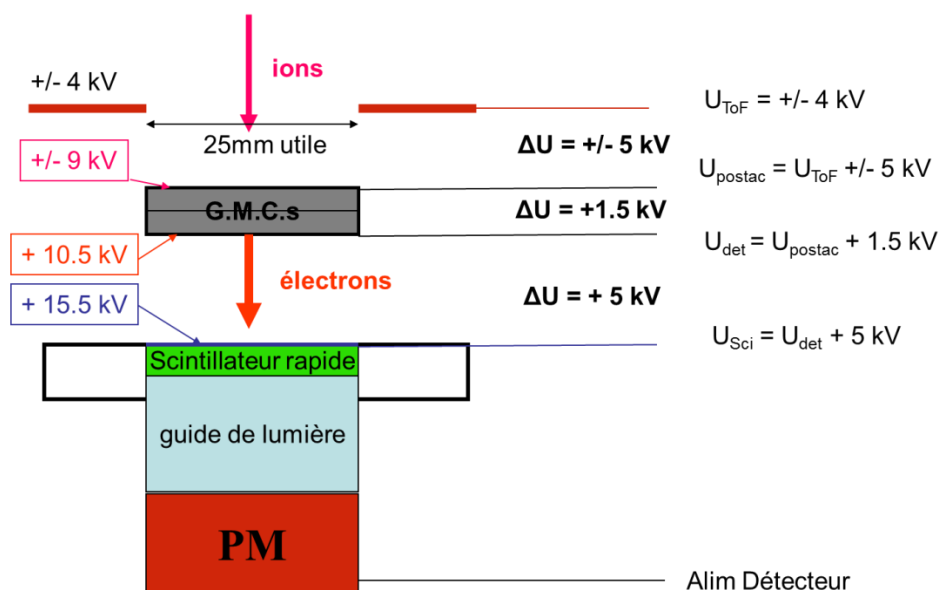


Figure 122. Schéma du détecteur des ions secondaires du spectromètre PSI-TOF

La mesure du temps de vol doit se faire avec une grande résolution et une très bonne précision. Pour garantir une résolution en masse élevée (l'objectif est d'obtenir 10000 à 50 % de hauteur de pic), la résolution doit être de l'ordre de la nanoseconde, mais pour garantir une bonne détermination de la masse il est nécessaire d'avoir un pas de numérisation trois fois inférieur et surtout avoir une DNL (Differential Non Linearity) très faible. Cette mesure doit pouvoir être multivoies pour utiliser un détecteur multi-anodes.

Compte-tenu de ces besoins très exigeants, un système de mesure numérique de temps (TDC = Time to Digital Converter) a été développé spécifiquement. Ceci a été fait en collaboration avec l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay^{117 118} et la DPTI de l'ISMMO qui possède une très longue et très poussée expérience dans ce domaine.

Le système multivoie réalisé à partir d'un FPGA commercial (Virtex 4 de Xilinx) a une DNL inférieure à 125 ps avec un temps mort inférieur à 4 ns et une profondeur d'échelle de 22 bits, permettant de mesurer des temps jusqu'à 500 μs , ce qui est bien au-delà de la gamme de masse prévue (temps de vol = 33 μs à la masse 1000).

Ce TDC communique directement avec le PC par liaison USB et une carte interface a été développée pour adapter les signaux du détecteur au format LVDS utilisé en entrée par le TDC. Cette carte génère également les impulsions TTL de commande du commutateur haute tension.

¹¹⁷ E. Festa, R. Sellem, L. Tassan Got, Nucl. Instrument and Methods in Physics Research Section A, 1985, 234, 2, 305-314

¹¹⁸ S. BOUNEAU, P. COHEN, S. DELLA-NEGRA, D. JACQUET, Y. LEBEYEC, J. LE BRIS, M. PAUTRAT, R. SELLEM, Review of Scientific Instruments 74 (2003) 57.

4.2 Les systèmes d'extraction des ions secondaires

L'optique d'extraction et de transfert est nécessaire pour amener les ions secondaires « proprement » vers le spectromètre de masse. Dans cette thèse, le spectromètre considéré est de type OTOF (*Orthogonal Time Of Flight*) dont le choix et l'étude ont été traités dans le paragraphe précédent. Pour obtenir la résolution en masse spécifiée de ce spectromètre, le faisceau en entrée du spectromètre doit être décéléré, de faible ouverture angulaire et de petites dimensions. Pour le spectromètre de type OTOF retenu (spectromètre appelé PSI-TOF) ces trois critères, pour obtenir la résolution en masse souhaitée de 10000, sont les suivants :

- Energie du faisceau en entrée : 20 ou 50 eV (l'effet de l'énergie des ions en entrée sera étudié)
- Dimensions du faisceau en entrée : 3 mm x 3 mm
- Angle de déviation de l'enveloppe du faisceau en entrée : $<1^\circ$

L'angle de déviation et la dimension la plus faible du faisceau d'ions secondaire se trouve dans la direction de l'accélération. Elle définit la position des différents éléments.

Dans cette partie, deux systèmes d'extraction des ions secondaires sont étudiés théoriquement pour être ensuite comparés : une extraction des ions secondaires colinéaire avec le faisceau d'ions primaires –appelée PSI-FIB- et une extraction indépendante, appelée ExOTOF.

4.2.1 La colonne d'extraction colinéaire à la focalisation du faisceau primaire : PSI-FIB

L'intérêt de la colonne PSI-FIB est de garder une incidence normale pour préserver la qualité de la sonde primaire et une extraction normale pour obtenir une bonne efficacité d'extraction des ions secondaires et une excellente compacité mécanique.

4.2.1.1 Description de la colonne PSI-FIB

4.2.1.1.1 Description générale

La colonne PSI-FIB a la particularité de pouvoir extraire les ions secondaires pour une analyse SIMS en plus de focaliser les ions primaires sur l'échantillon. Ainsi, l'objectif permet le passage des ions primaires dans un sens et les ions secondaires dans l'autre (voir Figure 123). L'échantillon est polarisé à ± 100 V ce qui permet de diminuer le potentiel d'extraction au niveau de l'objectif. Un analyseur en énergie électrostatique (ESA) cylindrique (analyseur à secteur électrostatique) permet de dévier les ions secondaires et ainsi séparer la trajectoires de ces ions de ceux des ions primaires. La lentille accélératrice permet de refocaliser les ions secondaires pour les transporter sur une longue distance tout en minimisant leurs temps de vol (voir partie 4.2.1.2.1.3). Enfin la dernière lentille décélère et parallélise le faisceau secondaire à l'entrée du spectromètre.

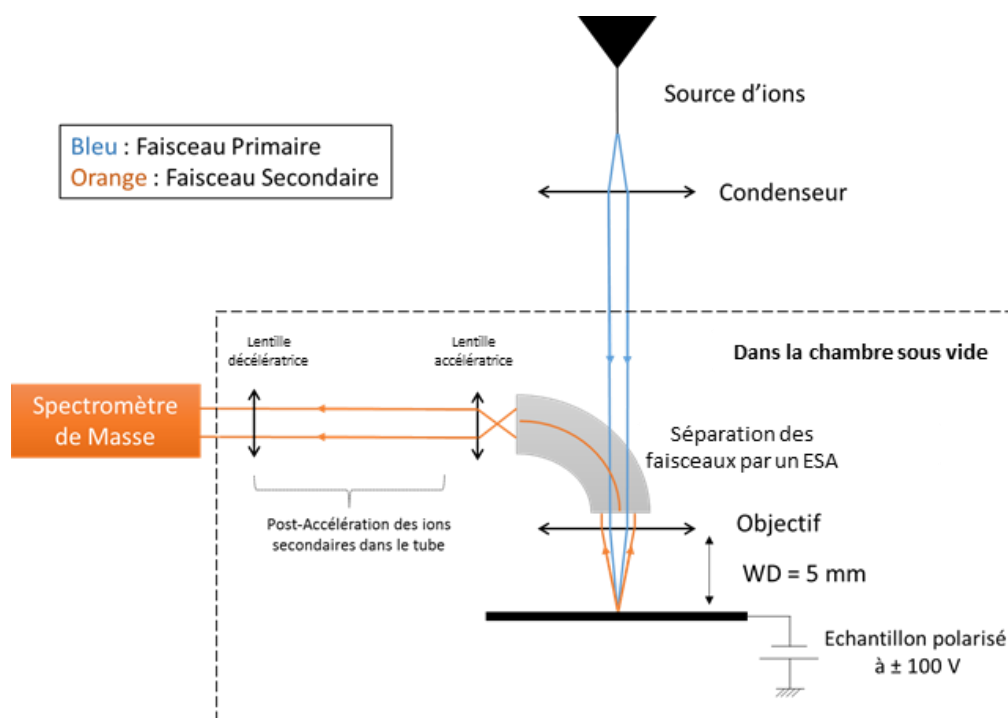


Figure 123. Schéma de l'intégration de la colonne PSI-FIB sur une chambre sous vide. Le faisceau d'ions primaires représenté en bleu interagit avec l'échantillon toujours perpendiculaire à l'axe optique de la colonne d'extraction dont le faisceau d'ions secondaires est représenté en orange. Les axes et optiques de focalisation et d'extraction sont communs dans cette configuration.

La lentille «objectif» est le cœur de la colonne PSI-FIB et la principale difficulté optique. En effet, la plupart des machines SIMS existantes utilisent des colonnes séparées pour les ions primaires et secondaires. Ceci conduit à un encombrement important (avec plusieurs brides sur la chambre) et des conditions de focalisation du faisceau primaire moins favorables. Seuls l'instrument développé par Liebl¹¹⁹ et le NanoSIMS 50 de la société CAMECA¹²⁰ utilise un mode colinéaire, mais cette configuration a une contrainte importante : la polarité des ions primaires et secondaires sont opposées. Pour analyser une surface avec des ions secondaires négatifs il faut utiliser des ions primaires positifs et réciproquement. Ceci est une limitation importante, en particulier compte-tenu de la faible brillance des sources d'ions négatives (Duoplasmatron sur le NanoSIMS 50).

Dans le cas de PSI-FIB, la lentille « objectif » développée est capable de transporter les ions secondaires émis de la surface analysée quelle que soit la polarité de ces ions.

4.2.1.1.2 Le secteur électrostatique : ESA

Le choix d'un secteur électrostatique est justifié dans le cas de PSI-FIB car un déviateur à plaques parallèles ne permet pas de dévier un faisceau à 90°. Un déviateur à plaques parallèles à 45° dégrade les paramètres de taille et divergence du faisceau et ne les conserve pas identique sur les deux axes ce qui complique son transport sur une longue distance. Il est nécessaire de conserver un champ perpendiculaire à la trajectoire, il faut utiliser un secteur électrostatique. Pour des raisons de simplicité de réalisation, nous avons choisi un secteur électrostatique cylindrique un des axes étant important pour notre application.

Un secteur électrostatique¹²¹ est constitué de deux secteurs cylindriques concentriques (Figure 124) et défini par son indice noté n :

¹¹⁹ H. Liebl, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 46 (1983) 511-514

¹²⁰ www.cameca.com

¹²¹ P. Grivet, Electron Optics, Part 1 (1965)

$$n = 1 + \frac{r_0}{R_0}$$

Avec r_0 le rayon central dans le plan dispersif et R_0 le rayon de courbure dans le plan transverse.

Dans le cas d'un ESA cylindrique, R_0 tend vers l'infini $\rightarrow n_{\text{ESA cylindrique}} = 1$

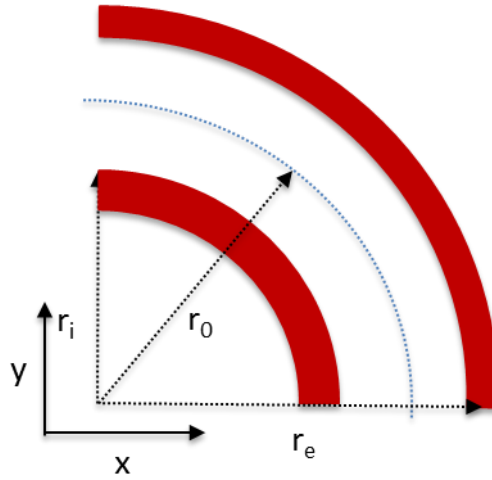


Figure 124. Représentation du secteur électrostatique ESA cylindrique dans le plan dispersif sur la figure de gauche et dans le plan transverse (ou non-dispersif) sur la figure de droite. Les rayons r_0 , r_i et r_e désignent respectivement le rayon central, le rayon interne et le rayon externe de l'ESA cylindrique.

Dans cette configuration, l'énergie de la particule reste constante. La force centrifuge est compensée par la force électrique et la particule chargée est maintenue sur une trajectoire circulaire.

Sur le rayon central, la particule chargée est soumise à une force électrique F_e agissant perpendiculairement à sa direction, et à la force centrifuge F_r . En écrivant la relation d'équilibre entre les deux forces, nous obtenons:

$$q E = \frac{m v_0^2}{r_0}$$

Avec q la charge de l'ion considéré, E le champ électrique appliqué entre les deux plaques, m la masse de l'ion et v_0 la vitesse de l'ion.

De plus, la relation de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = q V_0$$

Avec V_0 le potentiel électrique.

Ces deux relations précédentes permettent d'obtenir la relation suivante :

$$r_0 = \frac{2 V_0}{E}$$

Cette relation montre que tous les ions de même énergie accélérés par un potentiel V_0 dans un champ électrique E suivent des trajectoires de même rayon de courbure r_0 quel que soit leur valeur m/q , par contre les ions d'énergies cinétiques différentes suivent des trajectoires de rayons de courbure différents, il y a une sélection en énergie (voir Figure 125).

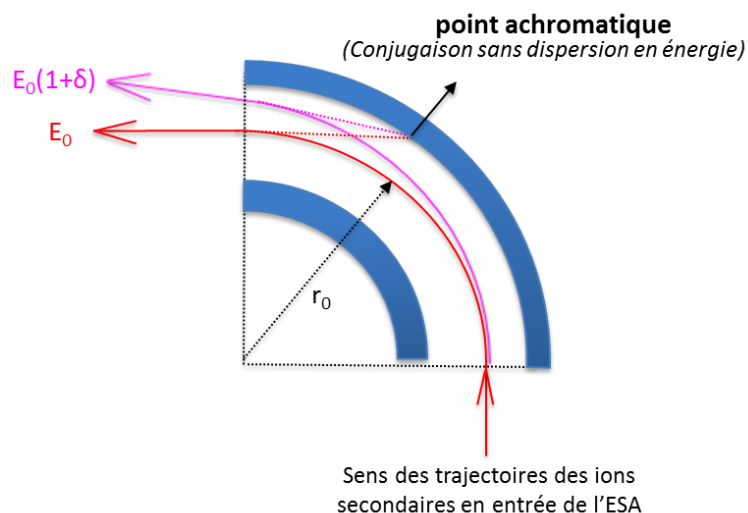


Figure 125. Schéma de la dispersion en énergie dans un ESA cylindrique. La courbe rouge représente la trajectoire de la particule chargée d'énergie E_0 qui ne subit pas de dispersion (confondue avec le rayon central r_0). La courbe violette représente la trajectoire de la particule chargée qui est déviée car elle n'a pas la même énergie que la première (ici notée $E_0' = E_0(1 + \delta)$ avec $\delta = dV/V$ la dispersion). Le point achromatique est le point de conjugaison sans dispersion en énergie. Il est défini en prolongeant les rayons des différentes trajectoires des particules chargées.

Dans le cas d'ESA cylindrique, il y a dispersion en énergie et focalisation uniquement dans le plan radial du secteur et aucune focalisation des particules chargées dans le plan transverse (pour avoir une focalisation dans les deux plans il faut utiliser une ESA sphérique). Le plan transverse est donc un espace de glissement pour les particules chargées.

4.2.1.1.3 Description complète de la colonne PSI-FIB

Pour refocaliser le faisceau dans le plan dispersif de l'ESA –et donc augmenter la transmission des ions secondaires- une lentille fente est utilisée permettant de refocaliser uniquement dans ce plan les ions secondaires en sortie de l'ESA (voir Figure 126).

Un déviateur quadrupolaire (quatre plaques) est ajouté dans le tube d'accélération pour redresser le faisceau en entrée de la lentille décélératrice (décalage du faisceau hors axe en sortie de l'ESA).

En fin de colonne de transfert, un double déviateur permet de réaligner le faisceau d'ions secondaires sur l'axe du détecteur qui suit, si un problème d'alignement apparaît.

Enfin, pour assurer une transmission du faisceau secondaire dans le cadre de l'obtention d'une image de la cible avec un champ suffisant, nous verrons plus loin (partie 4.2.1.2.2.2.3) que le balayage du faisceau primaire n'est pas satisfaisant dans cette configuration et le balayage est alors réalisé par un déplacement mécanique de l'échantillon grâce à une platine piézoélectrique dont la course est de 100 μm suivant les deux axes. Cette configuration permet de garder une transmission et une résolution constante car le faisceau secondaire reste toujours sur l'axe de l'optique de l'objectif, quelle que soit la zone analysée comprise dans le FOV.

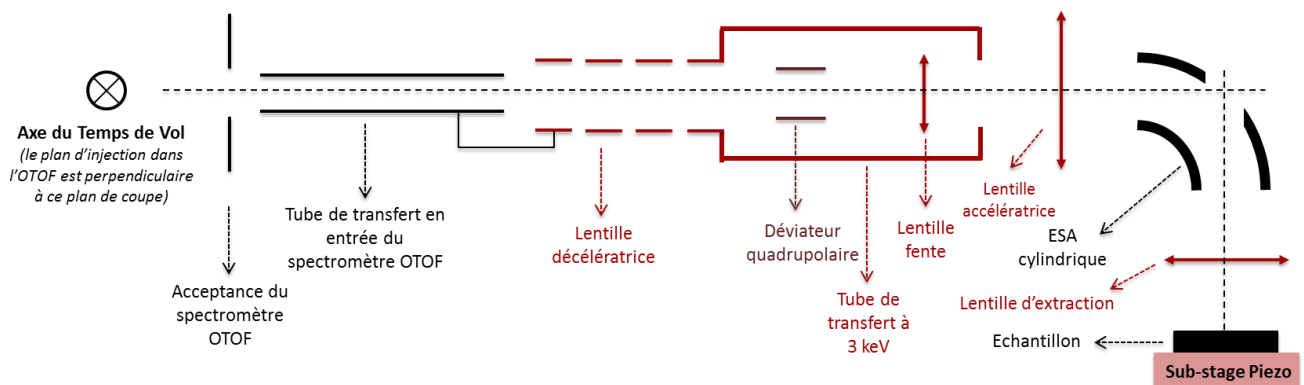


Figure 126. Schéma de la colonne PSI-FIB permettant la focalisation du faisceau primaire et l'extraction / transfert des ions secondaires émis depuis l'échantillon vers le spectromètre de masse OTOF. L'échantillon est polarisé à ± 100 V (dépend de la polarité des ions secondaires extraits). Le plan de dispersion de l'ESA correspond à ce plan de coupe et le plan non-dispersif ou transverse est le plan perpendiculaire à cette coupe. Le double déviateur entre la sortie de la colonne PSI-FIB et le spectromètre n'est pas représenté dans l'étude. L'accélération des ions dans le spectromètre s'effectue perpendiculairement à ce plan de coupe.

4.2.1.2 Etude et optimisation de la géométrie de la colonne PSI-FIB sous Simion

4.2.1.2.1 Conception physique des éléments de la colonne PSI-FIB

4.2.1.2.1.1 Lentille d'extraction

En partant de la configuration d'une lentille objectif basique de type Einzel (i.e. lentille à trois électrodes) qui permet de focaliser (V_{primaire}) le faisceau primaire sur l'échantillon (configuration FIB), certains éléments et degré de liberté supplémentaires doivent être ajoutés pour permettre de focaliser le faisceau primaire et d'extraire les ions secondaires :

- La distance entre l'échantillon et la première lentille de l'objectif (WD = Working Distance) est fixée à 5 mm pour bien collecter les ions secondaires et pouvoir placer autour d'autres instruments volumineux.
- L'échantillon peut être polarisé à ± 100 V (contrainte mécaniques) ce qui permet de donner aux ions secondaires une énergie d'accélération plus importante suivant l'axe optique et ainsi réduire leur énergie latérale. Aussi il faut ajouter une électrode (V_{ext}) permettant d'extraire les ions secondaires émis depuis l'échantillon (voir Figure 127).
- Une deuxième lentille est ajoutée elle permet un ajustement supplémentaire pour les ions secondaires. Elle est réglée par la tension V_{sec} qui permet de régler la position du cross-over et la forme du faisceau secondaire en entrée de l'ESA cylindrique.
- L'électrode de blindage avant à la masse entoure l'électrode d'extraction pour « contenir » le champ d'extraction au niveau de l'échantillon et perturber le moins possible les autres éléments environnants (voir Figure 127). Une autre électrode à la masse a été rajoutée entre les électrodes de focalisation primaire et secondaire afin de mieux découpler leurs effets.

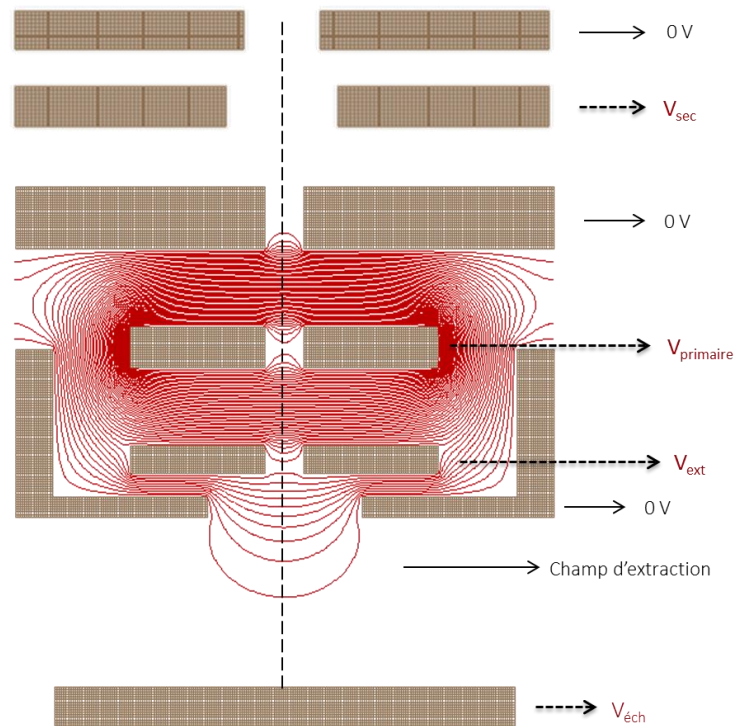


Figure 127. Représentation sous Simion de la lentille d'extraction à six électrodes de la colonne PSI-FIB. Simulation avec un champ d'extraction de 3800 V, une électrode de blindage à la masse, une électrode de focalisation du faisceau primaire à 18600 V et une électrode de découplage à la masse. Les lignes rouges représentent les lignes équipotentielles. Cette configuration n'est valable que pour l'extraction d'ions secondaires de polarité négative.

Toute la difficulté de cette colonne est de trouver le bon couple de tensions qui permet à la fois de focaliser le faisceau primaire dans les meilleures conditions et d'extraire les ions secondaires avec la meilleure efficacité et le moins d'aberrations.

La valeur de la tension d'extraction permettant d'optimiser l'extraction des ions secondaires est fixée dans la suite à **+/- 3800 V** selon la polarité des ions. Pour des ions primaires positifs d'énergie de 30 keV et l'extraction de secondaires négatifs, le couple optimal de tensions de focalisation est de 18600 V pour les ions primaires et de -110V pour les ions secondaires.

4.2.1.2.1.2 ESA cylindrique

Les dimensions de l'ESA sont principalement dictées par les contraintes mécaniques. En effet, il faut qu'il s'intègre dans la colonne entre l'objectif et le balayage du faisceau primaire qui est constitué d'un double octopôle. Le blindage doit être conçu pour minimiser les perturbations sur le faisceau primaire. Un trou est réalisé dans le blindage ainsi que dans l'électrode extérieure pour laisser passer le faisceau primaire (voir Figure 128).

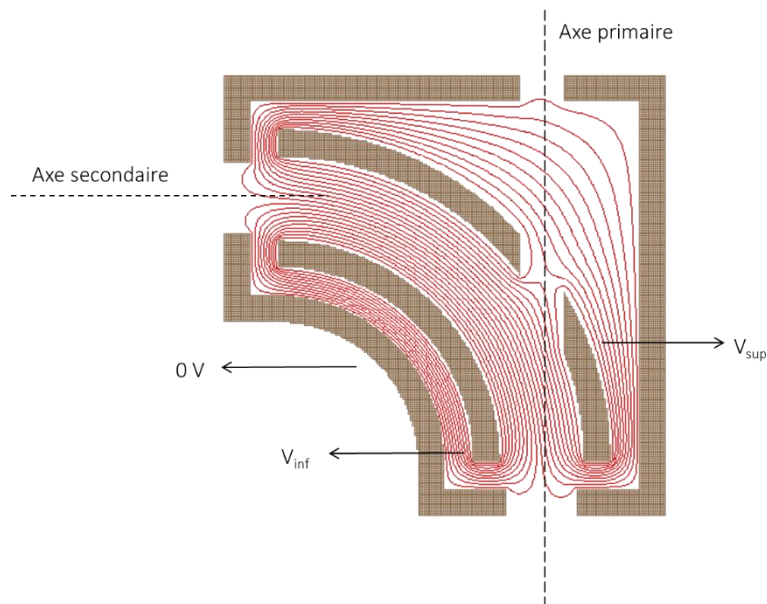


Figure 128. Représentation sous Simion de l'ESA cylindrique en coupe dans son plan dispersif (ou aussi nommé plan de rotation de l'ESA). Il est considéré que dans le plan perpendiculaire il est infini par rapport à la largeur du faisceau. Les lignes équipotentielles de l'ESA cylindrique sont représentées. Cette simulation a été réalisée en prenant $V_{sup} = -31,67 \text{ V}$ et $V_{inf} = +31,67 \text{ V}$.

La polarisation de l'ESA entraînera une légère déviation du faisceau primaire due au gradient de champ entre l'électrode blindage à la masse et l'électrode supérieure (voir Figure 128). Cette petite déviation sera compensée par une tension statique ajoutée sur l'octopôle du balayage.

La détermination de la tension de l'ESA est réalisée en prenant toutes les électrodes à la masse sauf l'objectif. Un ion d'énergie initiale de 3 eV (le maximum des distributions en énergie des ions atomiques varie de 3 à 10 eV en fonction de la masse de ces ions et du projectile) éjecté de l'échantillon polarisé à 100V et aligné sur l'axe optique du primaire est considéré. La tension de l'ESA est ajustée pour faire tourner l'ion de 90°. Ceci est obtenu pour $V_{sup} = -31,67 \text{ V}$ et $V_{inf} = +31,67 \text{ V}$. Notons qu'il y a alors à la sortie de l'ESA un décalage de 100 μm par rapport à l'axe optique des ions secondaires en sortie de l'ESA, mais le faisceau reste parallèle à cet axe. En réalité, les deux tensions doivent être légèrement différentes (de l'ordre de 0,001 V) pour tourner exactement sur le cercle médian. Pour être plus simple et plus pratique, nous ne prendrons que des tensions symétriques pour l'ESA dans la suite.

4.2.1.2.1.3 Lentille accélératrice

La lentille accélératrice des ions secondaires de la colonne PSI-FIB est une lentille à quatre électrodes permettant à la fois d'accélérer le faisceau en sortie de la lentille et de le focaliser ou le paralléliser si nécessaire.

La première électrode est au potentiel de 0 V (il est possible d'appliquer une tension pour permettre de bloquer le faisceau secondaire et améliorer ainsi le cycle utile), et sur la dernière électrode est appliqué un potentiel d'accélération choisi et fixé à 3 kV qui est le potentiel maintenu tout le long du tube de transfert de PSI-FIB. Les deux électrodes au centre de cette lentille permettent de faire varier la position du cross-over à l'intérieur de la lentille pour obtenir un faisceau divergent, convergent ou quasi-parallèle à la sortie de cet ensemble (voir Figure 129).

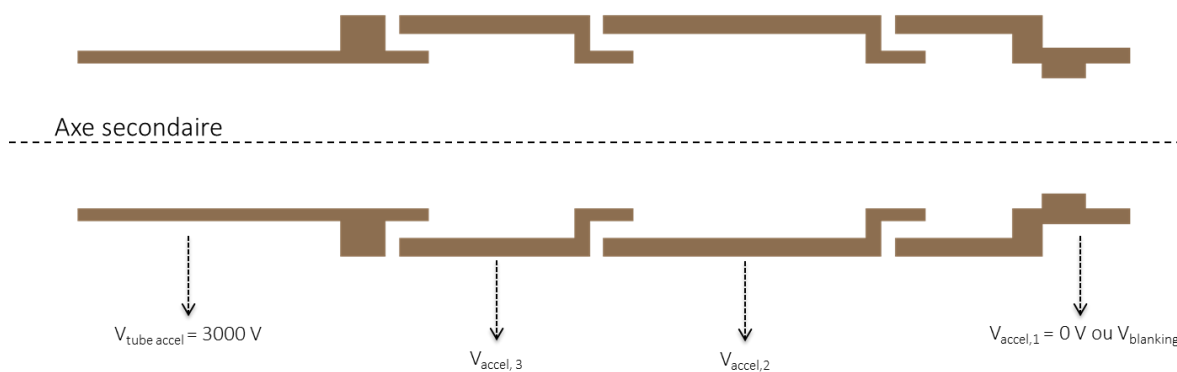


Figure 129. Représentation sous Simion de la lentille accélératrice à quatre électrodes de la colonne PIS-FIB.

Cette géométrie est principalement définie par les contraintes mécaniques qui nécessitent de placer cet ensemble le plus près de l'ESA (2.5 mm) pour réduire le plus possible le temps de vol des ions secondaires dans la colonne et aussi éviter que le diamètre du faisceau à l'intérieur de ce jeu de lentilles soit trop gros.

4.2.1.2.1.4 Lentille fente

Dans le plan dispersif de l'ESA, le faisceau est divergent en sortie de la lentille accélératrice, ce qui n'est pas le cas dans le plan du spectromètre. Le faisceau est dissymétrique dans les deux plans. Il est nécessaire de faire converger le faisceau des ions secondaires vers la lentille décélératrice pour optimiser la transmission et la forme du faisceau. Cette focalisation doit se réaliser seulement dans un seul plan qui est le plan dispersif. On utilise pour ceci une lentille fente qui ne focalise que dans un seul plan (plan transverse), la fente étant considérée comme infinie dans l'autre plan (plan de dispersion) pour ne pas affecter les ions dans ce plan (voir Figure 130).

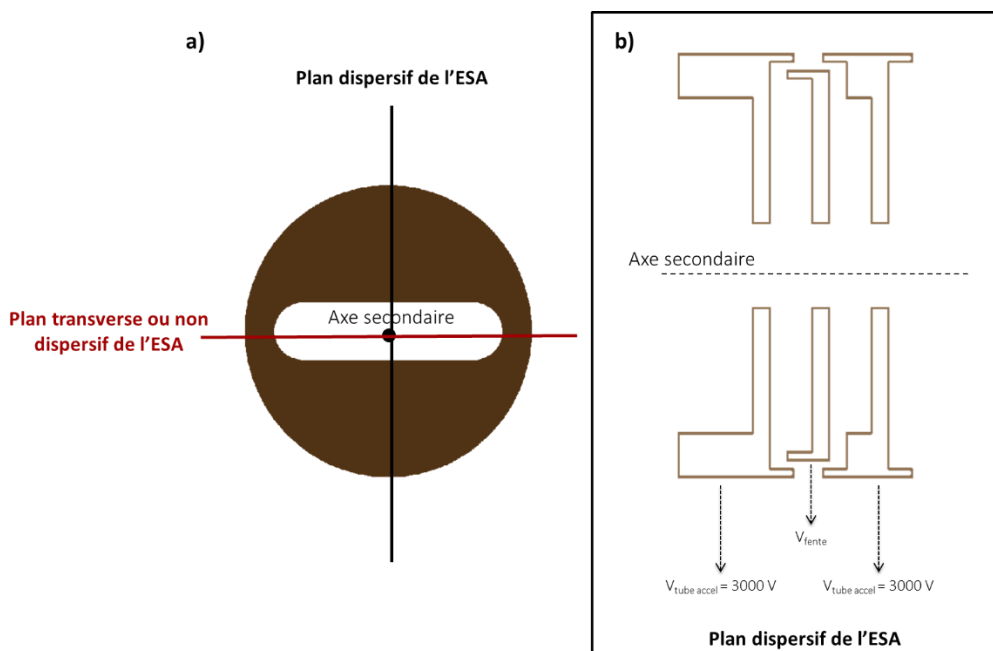


Figure 130. Représentation sous Simion de la lentille fente à trois électrodes de la colonne PIS-FIB. a) Cette vue est prise depuis celle des ions secondaires entrant dans la lentille fente. Dans notre cas on a un rapport 4 entre le trou dans le plan de dispersion et celui dans le plan non-dispersif. b) Cette coupe est prise dans le plan de dispersion de l'ESA cylindrique.

En pratique, cette lentille est à trous rectangulaires arrondis (voir Figure 130), la longueur dans le plan de dispersion est au moins supérieure à 3 fois celle du plan transverse pour que cela n'affecte pas les trajectoires des ions dans le plan de dispersion.

Dans notre cas, on a pris un facteur 4 et nous avons vérifié par les simulations que le faisceau n'est pas affecté par cette lentille dans le plan de dispersion.

4.2.1.2.1.5 Déviateur quadrupolaire

Pour compenser des désaxements ou des déviations angulaires, il est nécessaire de placer un déviateur quadrupolaire pour redresser le faisceau secondaire sur l'axe dans le plan dispersif (voir Figure 131). La lentille fente amplifie ce décalage qui peut être en partie rattrapé grâce au déviateur quatre plaques. Il a en plus l'avantage de pouvoir agir dans le plan de dispersion si besoin.

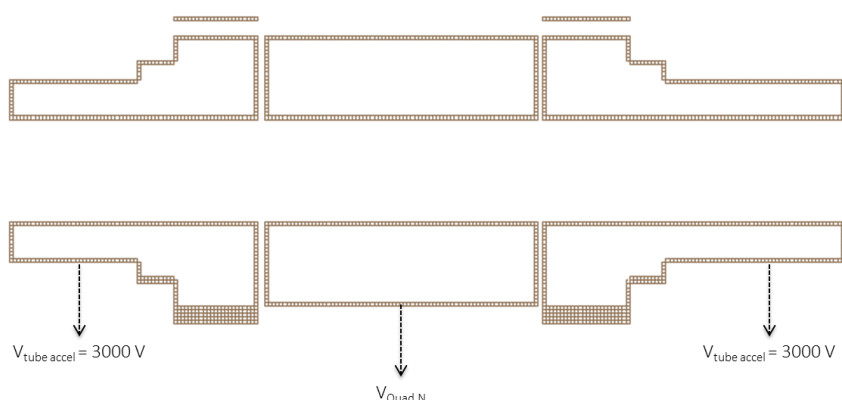


Figure 131. Représentation sous Simion du déviateur quadrupolaire en coupe dans le plan dispersif. Par défaut toutes les électrodes sont au potentiel du tube d'accélération, i.e. 3000 V. $V_{quad,N}$ est réglé par rapport à la tension d'accélération.

4.2.1.2.1.6 Lentille décélératrice et diaphragme d'entrée du spectromètre

La lentille décélératrice est la lentille qui à l'entrée du spectromètre ralentit les ions de l'énergie de transfert (à 3 kV) à l'énergie d'injection dans le spectromètre (quelques dizaines de V) et réduit l'ouverture angulaire du faisceau à une valeur compatible avec l'acceptance du spectromètre ($<0.1^\circ$ dans le plan d'injection). Pour remplir simultanément ces deux fonctions, on utilise - comme pour la lentille accélératrice vue plus haut mais en sens inverse pour les tensions - une lentille à quatre électrodes (voir Figure 132). Pour réduire les aberrations, les diamètres des trous des électrodes sont grands par rapport aux dimensions du faisceau.

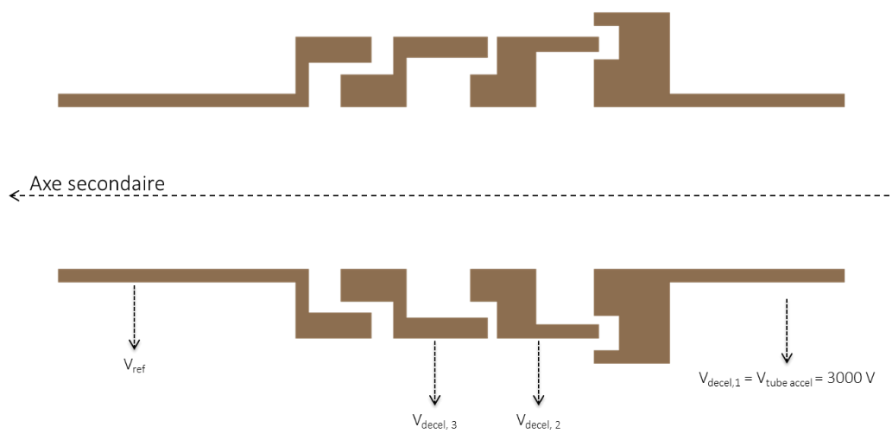


Figure 132. Représentation sous Simion de la lentille décélératrice à quatre électrodes de PSI-FIB.

Le diaphragme d'entrée du spectromètre délimite l'acceptance géométrique du spectromètre. Pour réaliser une comparaison valable entre les colonnes PSI-FIB et ExOTOF, le diaphragme choisi est de 1 mm x 3 mm. La plus grande dimension de cette fente est parallèle à celle de la lentille fente et est perpendiculaire à la direction de l'accélération de l'OTOF. Un diaphragme circulaire de 1 mm est représenté pour la modélisation 2D dans le plan de pulsation du spectromètre. Il est polarisé au potentiel de la dernière électrode de la lentille décélératrice (i.e. le potentiel décélérateur = V_{ref}).

N.B. Tous les calculs en transmission qui seront effectués par la suite sont faits en symétrie de révolution pour faciliter les simulations.

4.2.1.2.2 Etude des simulations de la colonne PSI-FIB complète

4.2.1.2.2.1 Représentation de la colonne PSI-FIB complète

Tous les éléments décrits précédemment sont assemblés dans le logiciel Simion (voir Figure 133).

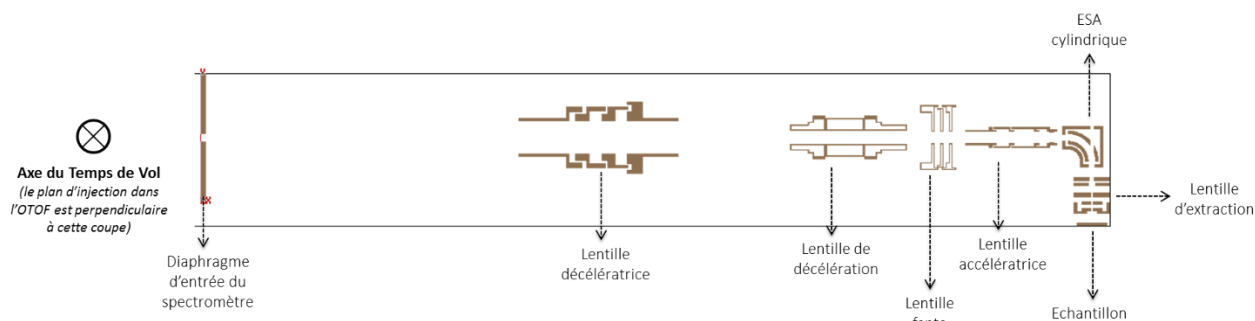


Figure 133. Ensemble des éléments optiques composant la colonne PSI-FIB sous Simion

Pour une configuration avec extraction des ions secondaires négatifs et un faisceau primaire d'ions positifs à 30 keV, l'échantillon est porté à -100 V, l'électrode d'extraction à +3800 V, le tube d'accélération à +3000 V et la sortie de la lentille décélératrice et le diaphragme d'entrée du spectromètre sont à -80 V qui correspond à une décélération de 80 V donnant une énergie finale de 20 eV.

4.2.1.2.2.2 Optimisation de l'injection à 3 eV d'énergie initiale

Dans cette partie, les simulations ont été découpées en deux parties : dans le plan de dispersion et dans le plan transverse de l'ESA cylindrique.

De plus, l'extraction des ions secondaires va dépendre fortement de l'énergie des ions primaires focalisés sur la surface de l'échantillon. En effet, les tensions sur les électrodes de l'objectif sont limitées à 20 kV. Ainsi, pour une énergie du faisceau primaire d'ions positifs de 30 keV, la lentille « objectif » étant aussi la lentille d'extraction, on ne peut extraire que des ions secondaires négatifs. Pour extraire des ions secondaires positifs, la lentille « objectif » doit travailler en mode accélérateur pour les ions primaires, ce qui requiert des tensions de l'ordre de 30 kV ou plus ; il faut donc baisser l'énergie des ions primaires à 10 keV pour rester dans un domaine de tension acceptable pour la lentille « objectif ». A cette énergie, il est possible d'extraire des ions secondaires positifs ou négatifs en bombardant seulement avec des ions primaires positifs. Chaque mode sera étudié dans la suite. L'ESA cylindrique permet la séparation du faisceau d'ions secondaires dans la colonne.

Pour évaluer cette colonne, il est nécessaire d'évaluer le taux de transmission des ions secondaires en prenant en compte de la distribution angulaire et donc de l'angle d'acceptance et de la probabilité

correspondante noté Elv_0 . Pour ces calculs la distribution angulaire est de Lambert simple de plus considéré dans un plan et non en 3 dimensions qui change la pondération. Cette approximation sera analysée à la fin du chapitre. Chaque ion secondaire émis a un poids statistique lors de l'extraction qui dépend de l'angle d'élévation initial. Ce coefficient est noté « $\cos(Elv_0)$ ». Ici l'hypothèse d'une distribution de Lambert a été choisie et seulement la transmission dans un plan est considérée (en 3D le poids statistique est $\cos(\alpha) \cdot \sin(\alpha)$ – voir partie 4.3.2.1).

L'injection est optimisée pour paralléliser au mieux un faisceau situé sur l'axe optique avec une énergie initiale de 3 eV et des angles d'ouverture Elv_0 de $-$ à $+90^\circ$.

4.2.1.2.2.1 *Optimisation pour un faisceau primaire positif de 30 keV et une extraction d'ions secondaires négatifs*

Pour obtenir une bonne transmission, il faut d'abord une bonne collection des ions secondaires émis depuis l'échantillon et donc une extraction par un champ électrique élevé. L'électrode de collection est portée à 3800 V avec un potentiel sur l'échantillon de -100 V.

L'électrode de l'objectif est portée à 18600 V pour focaliser les ions primaires sur l'échantillon. De plus, $V_{\text{secondaire}} = -110$ V qui permettent d'optimiser la focalisation du faisceau à l'entrée de l'ESA cylindrique, i.e. un faisceau fin et le moins divergent possible. Les tensions de l'ESA pour la déflexion à 90° des ions d'énergie 23 eV sont de $\pm 31,67$ V.

Les tensions de la lentille accélératrice sont déterminées en faisant converger le faisceau à l'entrée de la lentille décélératrice dans le plan perpendiculaire au plan d'injection dans le spectromètre (i.e. plan dispersif de l'ESA). Le tube de transfert est fixé à +3 kV. Le couple de valeur est donné par $V_{\text{accel},2} = 930$ V et $V_{\text{accel},3} = 140$ V. Les tensions de la lentille décélératrice sont optimisées en considérant le faisceau dans le plan d'injection du spectromètre. La solution satisfaisante pour la lentille décélératrice est donnée par $V_{\text{decel},2} = -320$ V, $V_{\text{decel},3} = 2500$ V et $V_{\text{ref}} = -80$ V pour obtenir les spécifications d'injection définies par les 1 mm de la fente d'entrée.

Dans le plan de dispersion, il est alors possible d'optimiser la lentille fente : $V_{\text{fente}} = -2100$ V pour injecter le faisceau dans les 3 mm de la fente.

Dans le plan d'injection, les rayons passant par le diaphragme d'entrée du spectromètre ont une ouverture angulaire inférieure à $\pm 0,3^\circ$. Le diamètre est défini par le diaphragme dans ce cas.

Pour calculer le taux de transmission, il est nécessaire de considérer que la probabilité d'émission des ions secondaires depuis l'échantillon n'est pas isotrope. Il faut alors introduire un poids statistique pour chaque trajectoire. Dans le cas d'une distribution lambertienne, l'émission dans la direction α est en $\cos(\alpha)$ et le poids statistique affecté est noté :

$$w(\alpha_{\text{in}}) = w_{\text{ang2D}}(\alpha_{\text{in}}) = \text{arrondi}[\cos(\alpha_{\text{in}})/\cos(89^\circ)]$$

La division par $\cos(89^\circ)$ servant à normaliser à un poids statistique de 1 pour l'angle d'émission de 89° . Les poids statistiques sont ainsi toujours supérieurs ou égaux à 1, et on les arrondit à l'entier le plus proche pour qu'ils soient entiers.

La transmission à une énergie donnée s'écrit :

$$T(E) = \frac{\sum_{\text{angles transmis}} w_{\text{ang}}}{\sum_{-90^\circ}^{90^\circ} w_{\text{ang}}}$$

où $\sum_{-90^\circ}^{90^\circ} w_{\text{ang}}$ est égal à 6569 avec les poids statistiques en valeurs entières.

Dans cette configuration, le taux de transmission en prenant en compte le poids statistique est de 65% (voir Figure 134).

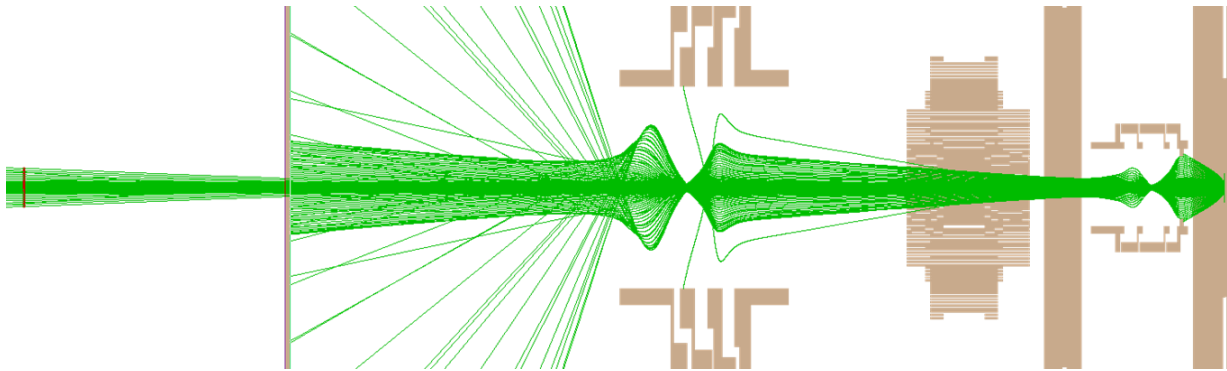


Figure 134. Représentation des trajectoires dans le plan d'injection des ions secondaires émis de -90° à $+90^\circ$ avec une énergie initiale de 3 eV. La transmission vers le spectromètre est de 65% correspondant au cône d'émission des ions secondaires compris entre -45° et $+45^\circ$. L'ouverture angulaire à l'entrée du spectromètre est de $0,3^\circ$. Le taux d'ions secondaires transmis en prenant en compte le poids statistique est de 65%.

Dans le plan de dispersion, l'ouverture angulaire est plus grande mais reste inférieure à $\pm 0,6^\circ$. En revanche le taux de transmission tombe à 44% (voir Figure 135).

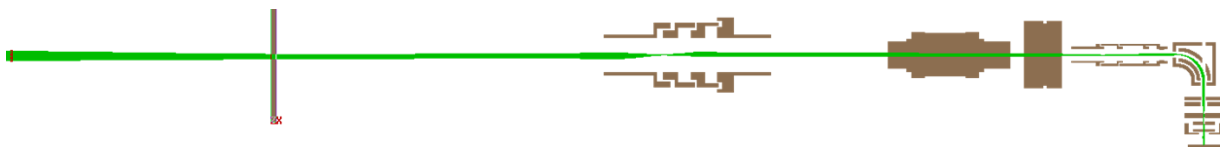


Figure 135. Représentation des trajectoires dans le plan de dispersion des ions secondaires en vert dans la colonne PSI-FIB. La transmission vers le spectromètre en comptant les ions partant de -45° à $+45^\circ$ est de 44% en prenant une énergie initiale des ions de 3 eV.

4.2.1.2.2.2 Optimisation pour un faisceau primaire positif de 10 keV et une extraction d'ions secondaires positifs

Dans ce cas, l'extraction et le transfert des ions secondaires nécessitent d'utiliser des tensions négatives et la lentille objectif doit fonctionner en mode accélérateur pour les ions primaires. L'échantillon est polarisé à -100V et les ions secondaires sont extraits par une tension de -3800V. Les ions primaires d'énergie 10 keV sont alors focalisés sur l'échantillon pour $V_{\text{primaire}} = -17550 \text{ V}^{122}$.

De plus, les ions secondaires sont focalisés à l'entrée du spectromètre pour $V_{\text{secondaire}} = 103 \text{ V}$.

Pour les lentilles accélératrice et décélératrice : Le tube d'accélération est fixé à -3 kV. Le couple de valeur est donné par $V_{\text{accel},2} = -1000 \text{ V}$ et $V_{\text{accel},3} = -155 \text{ V}$. La solution satisfaisante pour la lentille décélératrice est donnée par $V_{\text{decel},2} = 320 \text{ V}$, $V_{\text{decel},3} = -2500 \text{ V}$ et $V_{\text{ref}} = 80 \text{ V}$.

Dans le plan de dispersion de l'ESA, il est alors possible d'optimiser la lentille fente : $V_{\text{fente}} = -800 \text{ V}$.

La dimension de la fente en entrée du spectromètre est de 3mm dans le plan de dispersion et de 1 mm dans le plan d'injection.

¹²²Dans cette polarité, la tension nécessaire pour focaliser le faisceau primaire de 10 keV montre qu'il est impossible de travailler avec des ions primaires d'énergie de 30 keV (cela nécessiterait d'avoir $V_{\text{primaire}} > 20 \text{ kV}$ qui est une limitation due au choix des dimensions de la lentille).

Dans le plan d'injection, les rayons passant par le diaphragme d'entrée du spectromètre ont une ouverture angulaire inférieure à $\pm 0,3^\circ$. Le diamètre est défini par le diaphragme dans ce cas. Le taux de transmission en prenant en compte le poids statistique est de 66% (voir Figure 136).

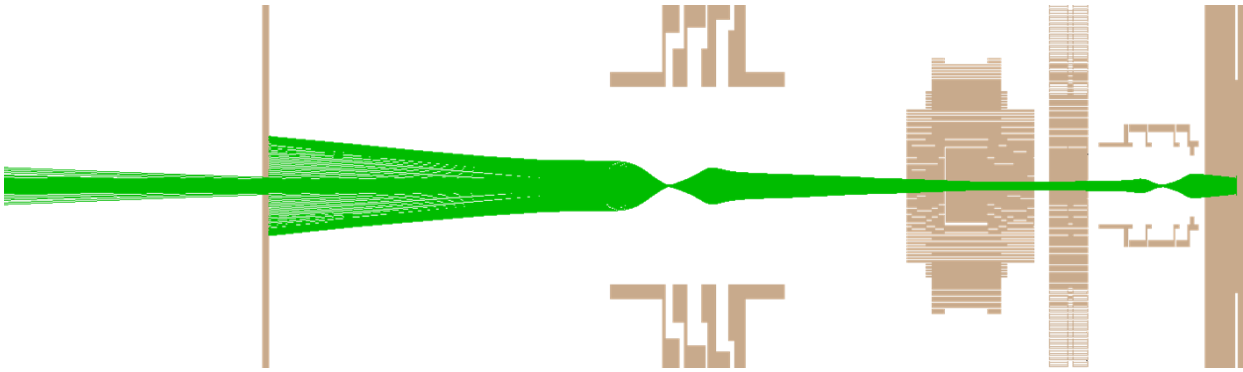


Figure 136. Représentation des trajectoires dans le plan d'injection des ions secondaires en vert dans la colonne PSI-FIB. La transmission vers le spectromètre en comptant les ions partant de -90° à $+90^\circ$ est de 66% en prenant une énergie initiale des ions de 3 eV, correspondant au cône d'émission des ions secondaires compris entre -45° et $+45^\circ$. L'ouverture angulaire est $<0,3^\circ$.

Dans le plan de dispersion, l'ouverture angulaire est plus grande mais reste inférieure à $\pm 0,7^\circ$. En revanche le taux de transmission statistique tombe à 46% (voir Figure 137).

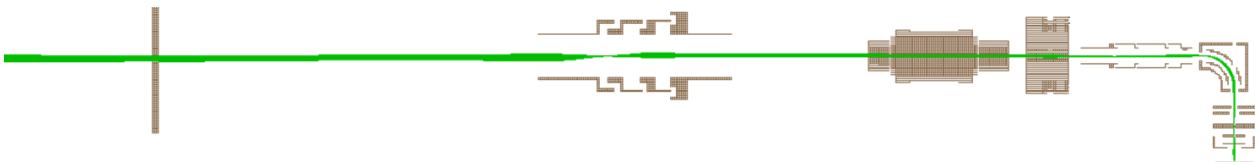


Figure 137. Représentation des trajectoires dans le plan de dispersion des ions secondaires en vert dans la colonne PSI-FIB. La transmission vers le spectromètre en comptant les ions partant de -45° à $+45^\circ$ est de 46% en prenant une énergie initiale des ions de 3 eV.

N.B. Les tensions trouvées dans ce cas sont très proches de celles trouvées dans le cas 4.2.1.2.2.2.1. Il suffit juste de prendre l'inverse des tensions sauf pour V_{primaire} .

4.2.1.2.2.2.3 *Optimisation pour un faisceau primaire positif de 10 keV et une extraction d'ions secondaires négatifs*

De la même façon, l'optimisation est réalisée pour une extraction d'ions secondaires négatifs. Ce cas sera le plus difficile comme on peut l'imaginer car les tensions seront beaucoup plus basses que dans les deux cas précédents.

Les conditions de focalisation du faisceau primaire sont : $V_{\text{primaire}} = +6510$ V tout en gardant une extraction de +4000 V, et $V_{\text{secondaire}} = -110$ V qui permettent de faire converger au mieux le faisceau en entrée de l'ESA cylindrique ($\pm 31,67$ V).

Pour les lentilles accélératrice et décélératrice, le potentiel du tube d'accélération est fixé à +3 kV. Le couple de valeur est correspondant $V_{\text{accel},2} = 1900$ V et $V_{\text{accel},3} = 200$ V. Le couple de valeurs pour la lentille décélératrice trouvé est $V_{\text{decel},2} = -455$ V, $V_{\text{decel},3} = 3000$ V et $V_{\text{ref}} = -80$ V.

Dans le plan de dispersion, il est alors possible d'optimiser la lentille fente, sa valeur est $V_{\text{fente}} = 2000$ V.

L'acceptance du diaphragme en entrée du spectromètre est de 3mm dans le plan de dispersion de l'ESA et de 1 mm dans le plan non dispersif de l'ESA.

Dans cette configuration, nous n'obtenons pas d'ions secondaires en sortie de la colonne PSI-FIB, en réalité on obtient très peu d'ions secondaires en sortie car les simulations discrétisent les solutions (voir Figure 138 et Figure 139).

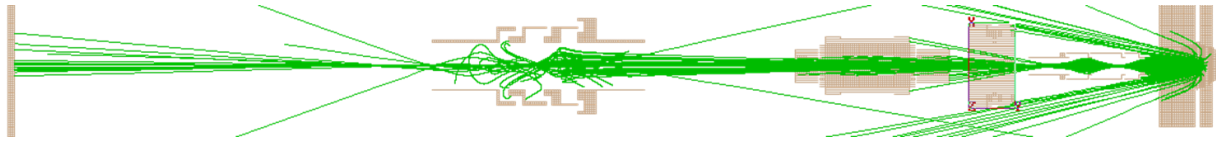


Figure 138. Représentation des trajectoires dans le plan non dispersif de l'ESA des ions secondaires en vert dans la colonne PSI-FIB.

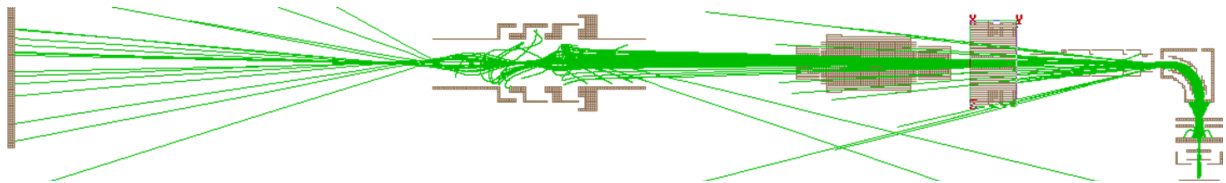


Figure 139. Représentation des trajectoires dans le plan de dispersion de l'ESA des ions secondaires en vert dans la colonne PSI-FIB.

D'autre part, les calculs avec les rayons partant hors d'axe montrent qu'il est nécessaire d'utiliser une platine piezo supportant l'échantillon à analyser pour obtenir une image de l'échantillon sans utiliser le balayage du faisceau primaire. En effet, lorsque la colonne PSI-FIB sera utilisée en mode « analyse des ions secondaires » ou imagerie ionique, cette platine permettra de balayer l'échantillon sous le faisceau primaire. Cela permettra de garder l'extraction du faisceau des ions secondaires toujours sur l'axe optique. De premières simulations ont montré que si on balaie le primaire, le secondaire doit être compensé par un système optique supplémentaire qui permet de redresser le faisceau secondaire sur l'axe. Ce système s'appelle un transfert dynamique (voir 4.2.2.2.1.2). L'ajout d'un tel système compliquerait beaucoup trop l'utilisation de cette colonne, ce qui n'est pas l'objectif de ce développement. Le choix s'est alors porté sur l'ajout de cette platine piezo qui permet de déplacer l'échantillon sur $100\text{ }\mu\text{m}$ X $100\text{ }\mu\text{m}$ en X et en Y.

4.2.1.3 Structure de l'électronique de la colonne PSI-FIB

La structure de l'électronique nécessaire pour alimenter la colonne PSI-FIB électroniquement (nombre d'alimentations nécessaires, quelles tensions, quelle stabilité, ...) est présentée sur le schéma synoptique de la Figure 140.

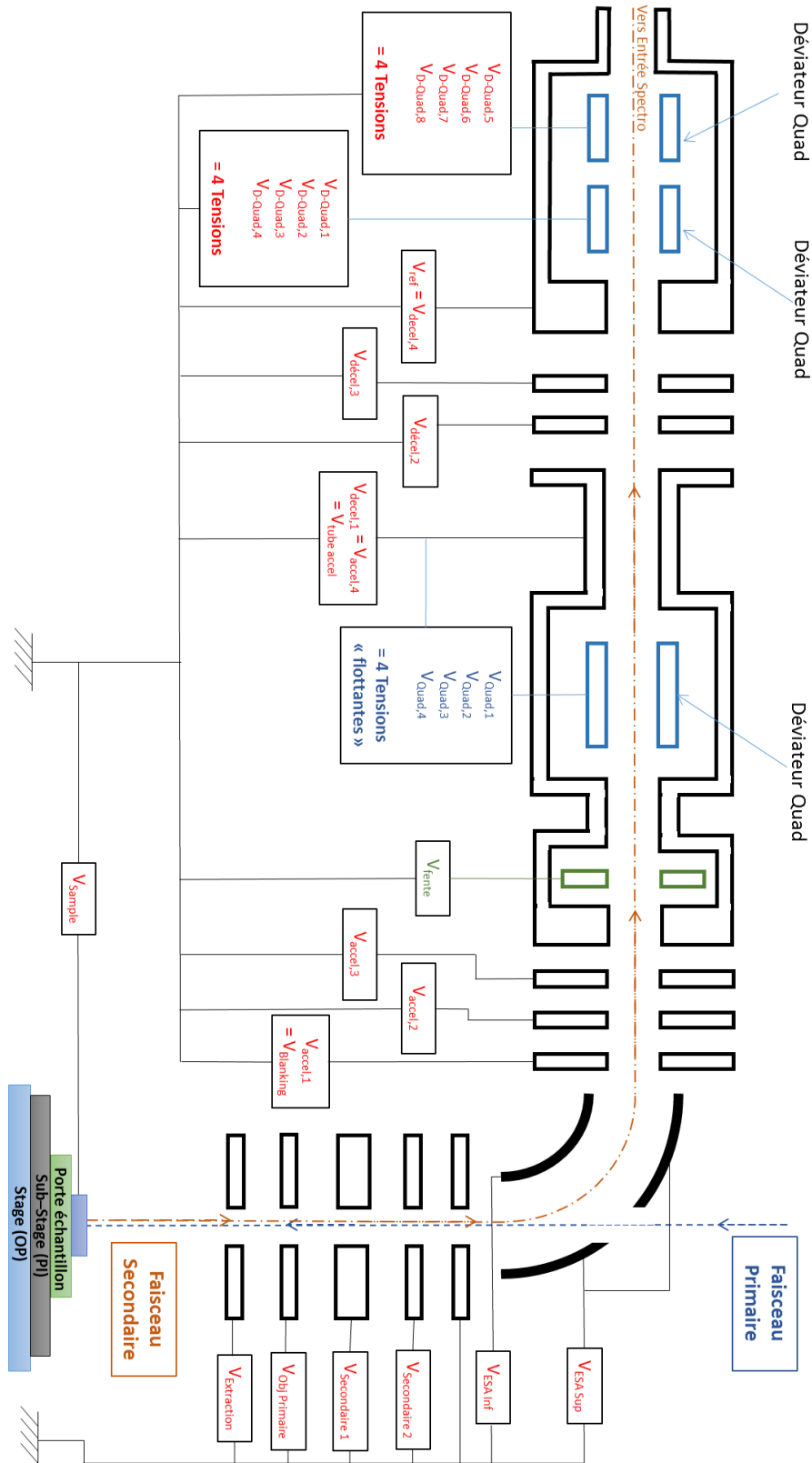


Figure 140. Schéma synoptique de la colonne PSI-FIB du cahier des charges de l'électronique.

Dans le cas de la colonne PSI-FIB, il y a beaucoup d'alimentations et donc de paramètres à régler, mais toutes les tensions sont statiques. De plus, un double déviateur est ajouté en bout de la colonne, pour permettre de redresser le faisceau par rapport à l'axe optique du spectromètre pour compenser l'éventuel désalignement mécanique entre les deux systèmes.

4.2.2 La colonne d'extraction indépendante du primaire : ExOTOF

En complément de la première partie détaillant la conception théorique de la colonne PSI-FIB, il est intéressant de la comparer avec une colonne d'extraction et de transfert des ions secondaires indépendante du faisceau primaire et plus facile d'intégration sur une plateforme. Dans ce cas, il est alors possible de s'affranchir du balayage mécanique de l'échantillon (difficile à réaliser en pratique), qui est remplacé par un transfert dynamique (TD permettant la déviation du faisceau. Cette colonne est appelée ExOTOF.

4.2.2.1 Description de la colonne ExOTOF

Les ions du faisceau primaire entrent en interaction avec un échantillon à la masse. Ces impacts induisent l'émission d'ions secondaires qui sont récupérés dans l'optique secondaire ExOTOF puis transférés vers le spectromètre de masse. Cette colonne est d'autant plus intéressante car elle permet d'adapter n'importe quel spectromètre de masse (magnétique ou électrostatique) et de s'adapter à de nombreuses chambres sous vide commercialisées. Dans le cadre de cette thèse, ExOTOF est adaptée pour se coupler à un spectromètre de masse OTOF.

L'idée est de partir de la géométrie de la colonne PSI-FIB précédemment étudiée dans le plan dit transverse et d'adapter la géométrie aux dimensions souhaitées et imposées par la chambre sous vide (voir Figure 141), et aussi d'ajouter un transfert dynamique pour transmettre efficacement les ions émis hors d'axe.

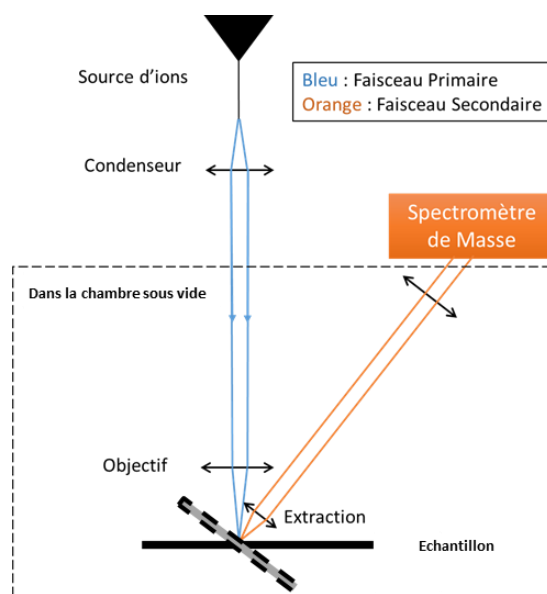


Figure 141. Schéma de l'intégration de la colonne ExOTOF sur une chambre sous vide. Le faisceau d'ions primaires représenté en bleu interagit avec l'échantillon qui peut être soit perpendiculaire avec le faisceau primaire soit perpendiculaire avec l'axe de la colonne d'extraction ExOTOF dont le faisceau d'ions secondaires est représenté en orange.

ExOTOF est composée d'une lentille d'extraction permettant d'extraire les ions secondaires en gardant un potentiel sur l'échantillon proche de 0 V ou à la masse (voir Figure 142). De plus, elle refocalise les ions secondaires pour les transporter sur une longue distance et réduit le temps de vol en les accélérant à 3 keV. Un double transfert dynamique flottant a été choisi pour permettre d'agrandir la surface d'analyse sans perdre la qualité de transmission du faisceau mais aussi pour s'affranchir de la position du cross-over du faisceau dans la colonne et ainsi gagner un degré de liberté sur le paramétrage du système. La lentille « décélétratrice » décélère et parallélise le faisceau secondaire à l'entrée du spectromètre. Le double déviateur en sortie du tube de transfert recentre le faisceau dans l'axe de la cellule de pulsation du spectromètre.

Les calculs suivants sont réalisés en considérant un faisceau primaire balayé sur un FOV (*Field Of View*) de +/- 100 μm en X et en Y.

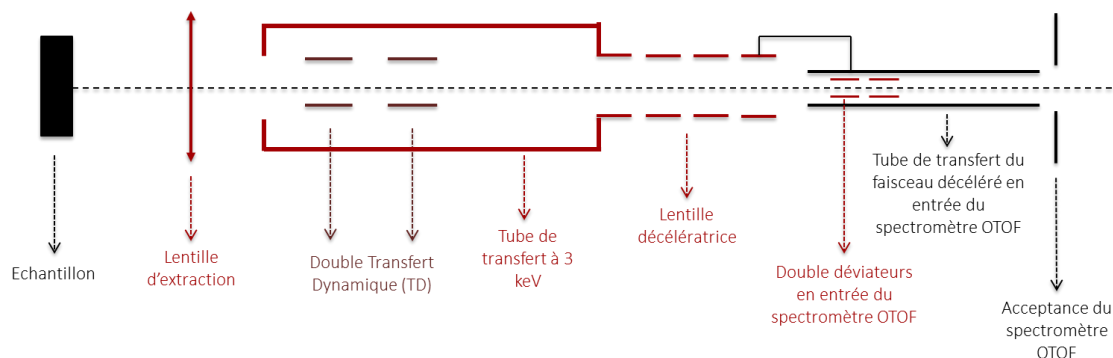


Figure 142. Schéma de la colonne ExOTOF permettant l'extraction et le transfert des ions secondaires émis depuis l'échantillon vers le spectromètre de masse OTOF. L'échantillon est considéré à la masse pour toute l'étude. Le spectromètre OTOF n'est pas représenté dans cette partie.

Certains des éléments composant ExOTOF sont présents dans la colonne PSI-FIB déjà décrite. Seul le transfert dynamique (TD) n'a pas été décrit jusqu'à présent.

Lorsque l'on balaye le faisceau primaire sur l'échantillon (point A sur la Figure 143), le faisceau secondaire doit être réaligné dans les optiques. Si ce n'est pas réalisé, le faisceau secondaire transmis s'étale en direction du spectromètre et de la détection lors du balayage (point A' sur la Figure 143). Même si d'autres lentilles peuvent être utilisées pour refocaliser le faisceau, la dimension du faisceau secondaire peut rapidement devenir très grande et limiter la transmission de l'optique secondaire et in fine la sensibilité du spectromètre.

Le dispositif de transfert dynamique¹²³ (Figure 143) permet de redresser les trajectoires pour qu'elles restent sur l'axe secondaire (point A'' sur la Figure 143) indépendamment du balayage. Ceci pourrait être obtenu avec un déviateur unique placé sur le cross-over du faisceau secondaire car ce point est fixe pour tous les ions qui pivotent autour de lui (équivalent pupille). Toutefois la position de ce cross-over peut varier avec les conditions de réglage de la lentille d'extraction rendant l'optimisation du faisceau secondaire et la position du cross-over non compatible avec l'implantation mécanique du transfert dynamique. Il est alors judicieux de choisir un double transfert dynamique permettant de pivoter autour d'un point non situé au centre des plaques.

Il faut donc déterminer, en fonction de la position du faisceau primaire lors du balayage, la tension à mettre sur les plaques pour redresser les trajectoires des ions secondaires selon l'axe optique. La tension des plaques va ainsi varier suivant le balayage (allant de -100 μm à +100 μm), d'où le nom de transfert dynamique. De plus, les signaux sont déphasés par rapport à ceux du balayage primaire pour tenir compte du temps de vol des ions.

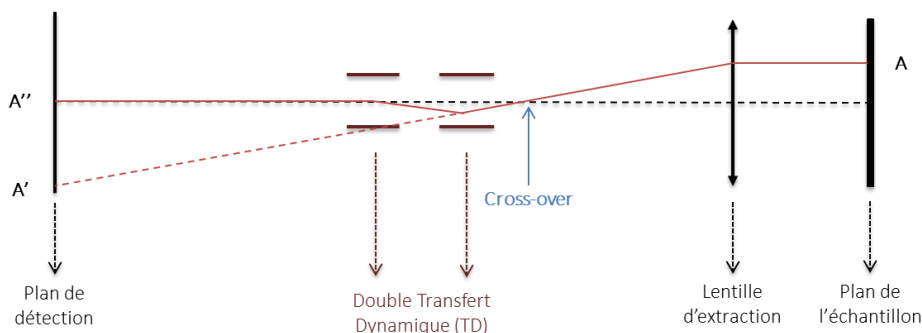


Figure 143. Dispositif de double transfert dynamique (TD) avec la trajectoire d'un rayon en rouge partant du point A vers le point A''.

¹²³ G. Slodzian, Natl. Bur. Std. (U.S.) Spec. Publ., 427, 33 (1975).

4.2.2.2 Etude et optimisation de la géométrie de la colonne ExOTOF sous Simion

4.2.2.2.1 Conception physique des éléments d'ExOTOF

4.2.2.2.1.1 Lentille d'extraction

En partant de la configuration d'une lentille de type Einzel (i.e. lentille à trois électrodes) et en reprenant les concepts de la lentille accélératrice développée pour la colonne PSI-FIB, une lentille à quatre électrodes est implémentée mécaniquement. Elle comprend une première électrode de blindage à la masse autour des trois électrodes pour perturber le moins possible les ions primaires et les électrons secondaires émis de l'échantillon (non compatible avec l'environnement de la station). La seconde électrode de la lentille sert à l'extraction des ions secondaires, la troisième à leur focalisation (en combinaison avec la lentille décélératrice) et la dernière est au potentiel d'accélération des ions secondaires. Ceux-ci sont transportés à une énergie élevée (3 keV) pour minimiser leur temps de vol ; ce qui est nécessaire pour garder un bon cycle utile.

Une courte distance de travail entre l'échantillon et la première électrode d'extraction permet de bien collecter les ions secondaires et son blindage au même potentiel que l'échantillon permet l'introduction autour d'autres instruments volumineux. Nous avons fixé cette distance de travail à 5 mm. La lentille d'extraction est représentée sur la Figure 144 avec les tensions appliquées.

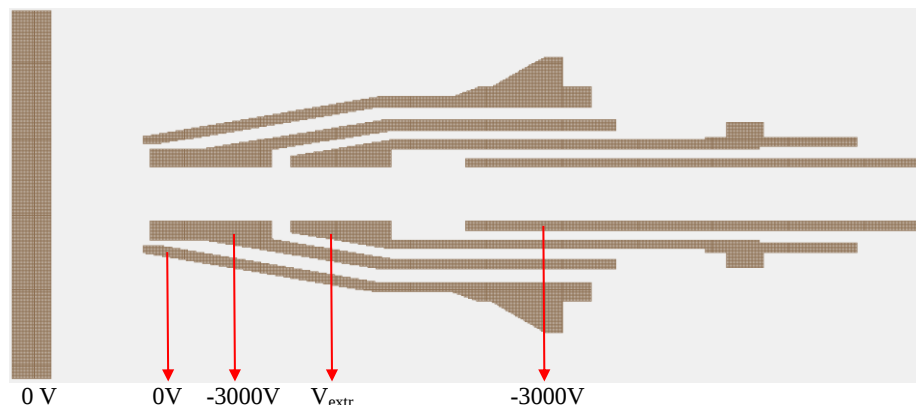


Figure 144. Représentation sous Simion de la lentille d'extraction à quatre électrodes de la colonne ExOTOF. Les tensions affichées sont valables dans le cas d'ions secondaires de charge positive avec une énergie initiale de 3 eV. La figure est déformée par le zoom appliqué.

4.2.2.2.1.2 Double transfert dynamique (TD)

Le TD est un double ensemble monté entre deux céramiques pour le rendre flottant à 3 kV. Ces deux TD ont exactement la même géométrie. Elle est représentée Figure 145.

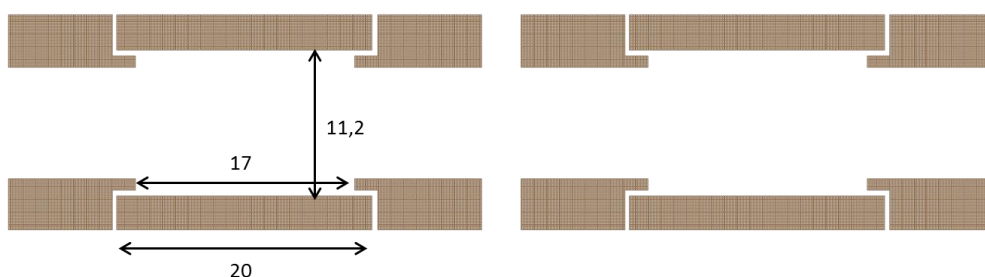


Figure 145. Représentation sous Simion du double TD. Les dimensions sont indiquées en mm.

4.2.2.2.1.3 DPA

L'idée est de créer une colonne d'extraction capable de fonctionner avec n'importe quel spectromètre qu'il soit compatible avec l'UHV (Ultra High Vacuum : $P < 10^{-8}$ Torr) ou non (i.e. $P > 10^{-8}$ Torr). La technique d'analyse de surface SIMS requiert un environnement UHV dans la chambre mais ne nécessite pas un spectromètre compatible.

Le DPA (Differential Pumping Aperture) est un tube de longueur d'environ 60 mm et de diamètre intérieur 3 mm couplé à une petite pompe ionique de 2 l.s^{-1} utilisé pour assurer un vide différentiel entre le spectromètre (si non UHV) et une chambre UHV. Il est représenté sous Simion par un tube polarisé au potentiel d'accélération choisi de 3 kV.

4.2.2.2.1.4 Lentille décélératrice

La lentille décélératrice d'ExOTOF est placée à l'entrée du spectromètre de masse OTOF. La géométrie de cette lentille est directement récupérée de l'optimisation faite pour PSI-FIB. Nous avons agrandi le diamètre intérieur des électrodes pour diminuer les aberrations des rayons externes et améliorer sensiblement les performances.

Une modification est cependant apportée sur cette lentille décélératrice par rapport à celle de PSI-FIB. L'ajout d'un diaphragme de fermeture du champ est intégré dans la dernière électrode pour séparer le champ de la lentille décélératrice de celui des déviateurs en entrée du spectromètre. La nouvelle géométrie est donnée sur la Figure 146.

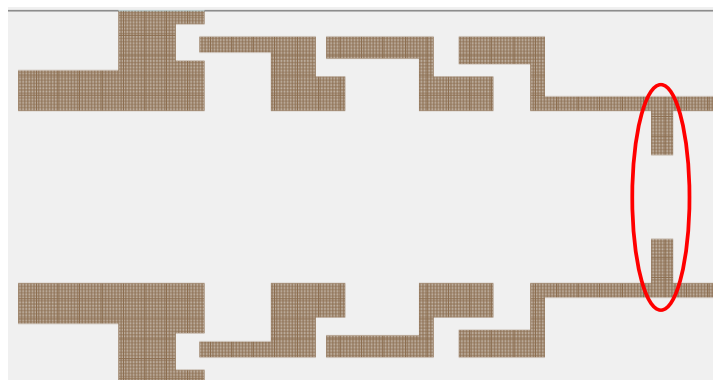


Figure 146. Représentation sous Simion de la lentille décélératrice à quatre électrodes de la colonne ExOTOF. L'ajout du diaphragme de fermeture sur la dernière électrode est marqué par un cercle rouge.

N.B. Le remplacement de l'ancienne lentille décélératrice par cette nouvelle géométrie modifie considérablement les conditions de parallélisation.

4.2.2.2.1.5 Diaphragme d'entrée du spectromètre

Le diaphragme d'entrée du spectromètre délimite l'acceptance géométrique du spectromètre. Pour réaliser une comparaison valable entre les colonnes ExOTOF et PSI-FIB, le diaphragme choisi est de 1 mm x 3 mm. Un diaphragme circulaire de 1 mm est représenté pour la modélisation 2D dans le plan de pulsation du spectromètre. Il est polarisé au potentiel de la dernière électrode de la lentille décélératrice (i.e. le potentiel décélérateur).

4.2.2.2.2 Etude des simulations de la colonne ExOTOF complète

4.2.2.2.2.1 Représentation de la colonne flottante ExOTOF

La colonne ExOTOF est simulée en mode flottant. En effet, le double TD est référencé à 3 kV dans un tube d'accélération situé entre la dernière électrode de la lentille d'extraction et la première de la lentille de décélération.

Pour une configuration avec extraction des ions secondaires positifs, la dernière électrode de la lentille d'extraction, le DPA et l'entrée de la lentille décélétratrice sont polarisés à -3 kV, et la sortie de la lentille décélétratrice et le diaphragme d'entrée du spectromètre sont à -20 V (décélération à 20 eV $\rightarrow 0 - 20 = -20$ V). L'ensemble de la colonne est représenté sur la Figure 147.



Figure 147. Ensemble des éléments optiques composant la colonne ExOTOF sous Simion.

4.2.2.2.2.2 Optimisation de l'injection

4.2.2.2.2.2.1 Optimisation du faisceau sur l'axe avec une énergie initiale de 3 eV

L'injection est optimisée pour paralléliser au mieux un faisceau issu de l'axe ($Y_0 = 0$) avec une énergie initiale de 3 eV et des angles d'ouverture α_0 de $-$ à $+90^\circ$.

Pour obtenir une bonne transmission, il faut d'abord une bonne collection des ions secondaires émis depuis l'échantillon et donc une extraction par un champ électrique élevé. L'électrode de collection est portée à 3 kV pour obtenir un champ de 3 kV/ 5 mm ce qui permet une collecte totale des ions (au moins jusqu'à 3 eV d'énergie initiale).

La valeur de tension de l'électrode d'extraction ($=V_{\text{ext}}$) est déterminée en parallélisant à peu près le faisceau en sortie de la lentille d'extraction pour $V_{\text{ext}} = -1638$ V.

Le couple $V_{\text{ext}} / V_{\text{decel}}$ est ensuite optimisé pour améliorer la parallélisation. Une solution satisfaisante est donnée par $V_{\text{ext}} = -1628$ V et $V_{\text{decel}} = -3000$ V / $+200$ V / -3000 V / -20 V. Dans ce cas, tous les rayons passent par le diaphragme d'entrée du spectromètre. Le diamètre du faisceau dans le plan du diaphragme est de 937 μm avec une ouverture de $\pm 0,67^\circ$. Les trajectoires correspondantes sont représentées sur la Figure 148 et le diagramme d'émittance correspondant dans le plan du diaphragme d'entrée du spectromètre sur la Figure 149.

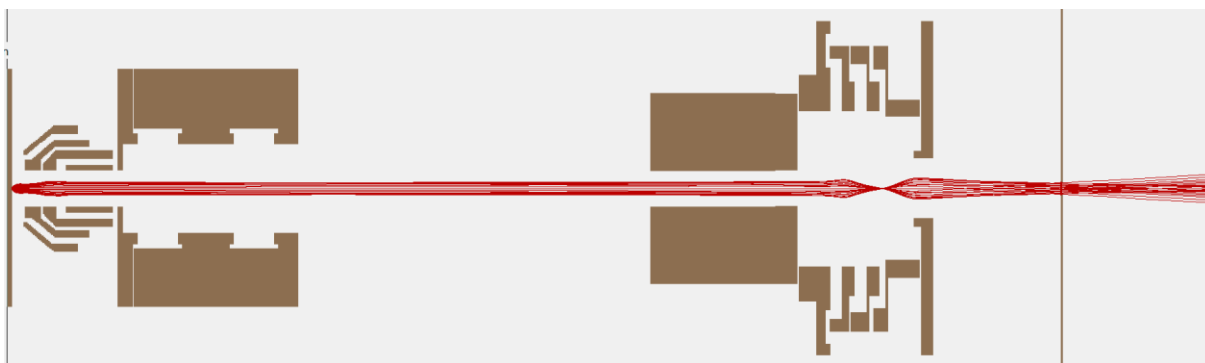


Figure 148. Représentation des trajectoires des ions secondaires en rouge dans la colonne ExTOF. La transmission vers le spectromètre est de 100 % en prenant une énergie initiale de 3 eV. L'ouverture angulaire du faisceau est de $\pm 0,51^\circ$ ce qui constitue une excellente valeur.

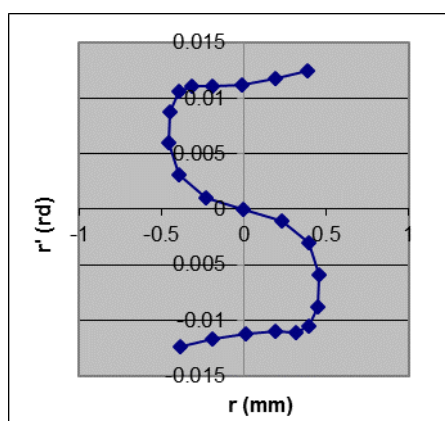


Figure 149. Diagramme d'émittance du faisceau représenté dans la figure précédente dans le plan du diaphragme d'entrée du spectromètre. La forme n'est pas exactement un S car les rayons extrêmes sont convergents.

4.2.2.2.2.2 Optimisation du faisceau hors d'axe avec une énergie initiale de 3 eV

Avant de procéder à la simulation du faisceau total, il faut déterminer les tensions à appliquer sur le double TD pour redresser un seul rayon sur l'axe optique de la colonne.

Un point d'ordonnée initial 100 μm (correspondant à un champ imagé de 200 μm) est émis perpendiculairement à l'échantillon (i.e. angle d'ouverture égal à 0°). Avec la tension $V_{\text{ext}} = -1660 \text{ V}$, le rayon est redressé avec le double TD : le premier TD fait converger le rayon d'énergie initiale 3 eV émis parallèlement à l'axe au centre du deuxième pour $V_{\text{TD1}} = -25,30 \text{ V}$. Le second TD redresse ce rayon suivant l'axe pour $V_{\text{TD2}} = 13,93 \text{ V}$. Ce rayon a alors après la lentille décélératrice excitée une ordonnée de $-9,5 \times 10^{-5} \text{ mm}$ et une ouverture de $9,6 \times 10^{-5}^\circ$, donc très proche de l'axe et peu divergent.

Pour la simulation du faisceau complet, les rayons sont toujours issus du point d'ordonnée $y_0 = 100 \mu\text{m}$ mais avec des ouvertures de $-$ à $+90^\circ$. Dans ces conditions préalablement établies, le faisceau est entièrement transmis avec un diamètre dans le plan du diaphragme d'entrée du spectromètre de 874 μm ($< 1 \text{ mm}$) et dans le plan de pulsation de l'OTOF de 1747 μm avec une ouverture de $-0,51^\circ$ à $+0,48^\circ$ (le faisceau n'est pas parfaitement symétrique dû au redressement par le double TD). Le faisceau est légèrement convergent comme le montre la Figure 150. Le diagramme d'émittance correspondant dans le plan du diaphragme d'entrée du spectromètre est visible Figure 151. Sa forme est très différente de celui du faisceau émis sur l'axe (Figure 149), mais il reste compatible avec l'acceptance du spectromètre. Ainsi, avec un double TD, il est possible d'obtenir une transmission de 100% des ions d'énergie initiale 3 eV sur l'axe et jusqu'à $\pm 100 \mu\text{m}$ de celui-ci.

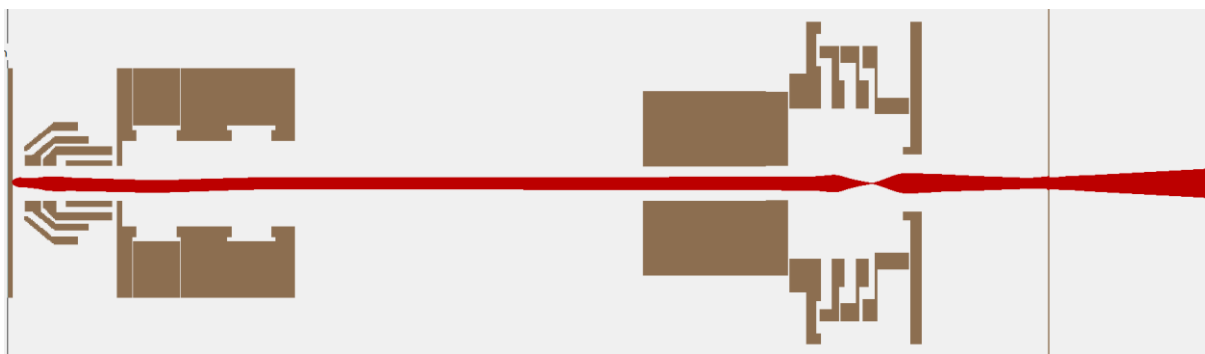


Figure 150. Représentation des trajectoires des ions secondaires en rouge dans la colonne ExOTOF après redressement par le double TD. La transmission vers le spectromètre est de 100 % en prenant une énergie initiale de 3 eV.

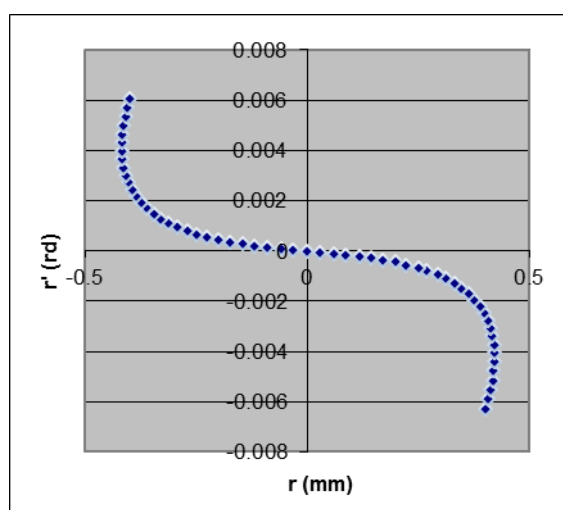


Figure 151. Diagramme d'émittance du faisceau représenté dans la figure précédente dans le plan du diaphragme d'entrée du spectromètre. La forme en « S » n'est plus retrouvée dû au redressement du TD qui introduit une déformation du faisceau.

Cette configuration est donc satisfaisante. Une deuxième étape est le calcul de la transmission en fonction de l'énergie initiale. En effet, jusqu'à présent, les tensions des électrodes ont été optimisées pour une énergie initiale de 3 eV. Cependant, les ions secondaires émis ont une certaine distribution en énergie qui dépend de l'échantillon principalement.

4.2.2.3 Développements de l'électronique de la colonne ExOTOF

L'électronique d'ExOTOF est réalisée par le bureau d'étude électronique. Ce développement s'appuie sur le schéma synoptique de la colonne de la Figure 152. Un cahier des charges complet de l'électronique a été écrit et réalisé.

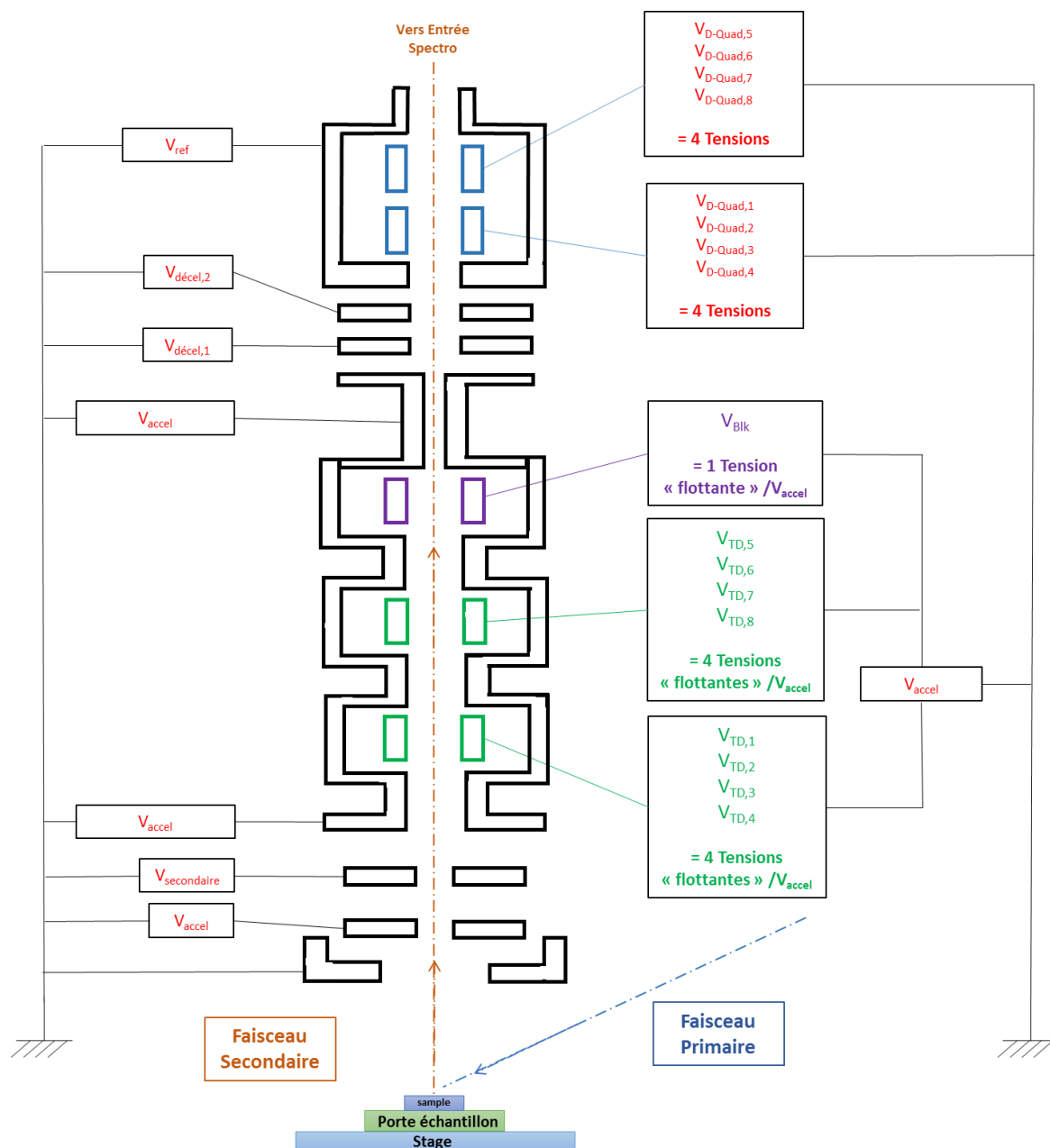


Figure 152. Schéma synoptique de la colonne ExOTOF donné au bureau d'étude électronique

Le point difficile de ce développement est de réaliser le double TD référencé par rapport à 3 kV. Le « blanking » est ajouté pour permettre de dévier le faisceau secondaire si besoin. Un double déviateur est ajouté en fin de colonne pour permettre de redresser le faisceau d'ions en entrée du spectromètre (si problème d'alignement entre l'ensemble ExOTOF et le spectromètre de masse).

4.3 Couplage de la colonne d'extraction avec le spectromètre PSI-TOF

Cette dernière partie est développée sur le couplage entre la colonne d'extraction et le spectromètre pour ainsi déterminer les performances en transmission et en résolution en masse.

4.3.1 Choix de la colonne d'extraction

Cette partie concerne la comparaison des deux optiques d'extraction lorsqu'elles sont couplées au spectromètre d'une part optique et d'autre part mécanique pour permettre le choix de l'un d'elle.

4.3.1.1 Comparaison optique

Pour comparer ces deux configurations, les calculs ont été réalisés en couplant le logiciel Simion avec Matlab pour simuler la forme des pics et calculer le temps de vol des ions secondaires dans le spectromètre. La simulation de l'émission des ions secondaires depuis la surface de l'échantillon est réalisée, dans un premier temps en 2D, en prenant en compte le poids statistique de la distribution angulaire supposée lambertienne. De plus, ce calcul doit aussi tenir compte de la distribution en énergie des ions à l'émission (ils ne sont pas mono-énergétiques) qui implique de simuler le pic avec l'ensemble de la distribution en énergie.

4.3.1.1.1 Méthodes de calculs

La variation des poids statistiques obtenus est représentée sur la Figure 153 (voir partie 4.2.1.2.2.2.1 pour la description).

La transmission à une énergie donnée s'écrit :

$$T(E) = \frac{\sum_{\text{angles transmis}} w_{ang}}{\sum_{-90^\circ}^{90^\circ} w_{ang}}$$

où $\sum_{-90^\circ}^{90^\circ} w_{ang}$ est égal à 6569.

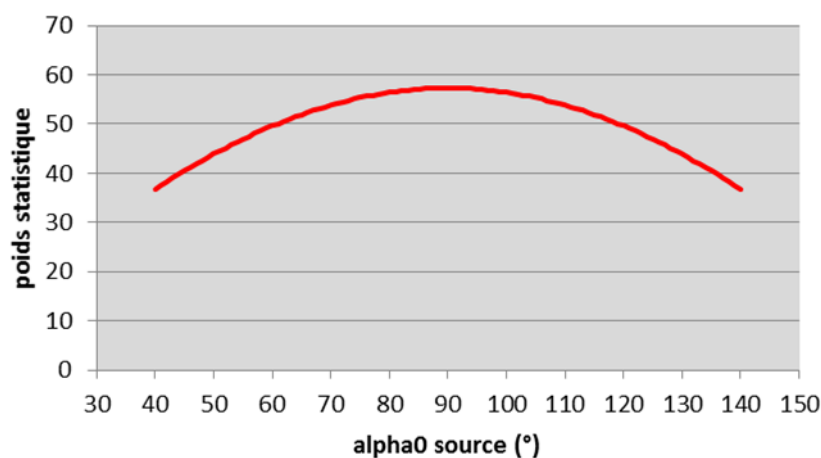


Figure 153. Courbe donnant la variation des poids statistiques en prenant une distribution lambertienne normalisée et à une énergie radiale de 3 eV.

De plus, il faut prendre en compte l'ensemble de la distribution en énergie des ions secondaires émis. Une distribution typique est donnée Figure 154 centrée sur une énergie de 3 eV. Notons que cette distribution est plutôt large (FWHM = 9,1 eV) et que beaucoup de distributions d'ions atomiques sont plus étroites (Al par exemple sur figure N), ainsi que toutes celles des ions moléculaires. C'est donc un cas plutôt défavorable – sauf pour certains ions atomiques où la distribution est centrée à une énergie supérieure - qui est traité et les résultats ainsi obtenus devraient donner une limite inférieure aux performances du spectromètre.

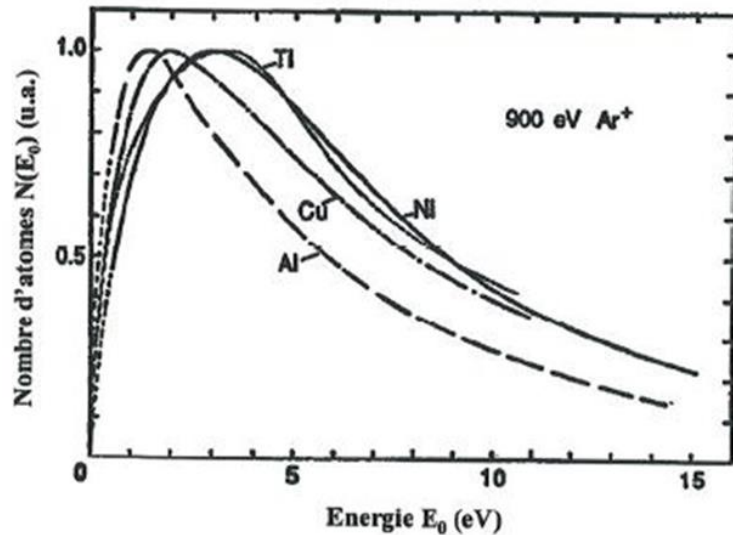


Figure 154. Distribution en énergie typique des ions secondaires atomiques émis.

A partir de cette distribution, un poids statistique est donné lié à l'énergie $w_{én}$ normalisé à 100 pour le maximum de la courbe à 3 eV.

Les distributions angulaires et énergétiques sont alors simplement convoluées en multipliant le poids statistique $w_{én}$ lié à la distribution en énergie par le nombre d'ions transmis N_{wang} d'une énergie donnée corrigé du poids statistique w_{ang} lié à la distribution angulaire. Le nombre d'ions transmis d'une énergie donnée corrigé de ces poids statistiques se note $N(E)_{corr}$ et Le nombre total d'ions transmis pour toutes les énergies est donc $N_{total\ transmis} = \sum_{1eV}^{10eV} N(E)_{corr}$.

Le nombre total d'ions émis est la somme des produits du poids statistiques en énergie par la somme des poids statistiques angulaires :

$$N_{total\ émis} = \sum_{1eV}^{10eV} (w_{én} \sum_{-90^\circ}^{90^\circ} w_{ang})$$

Or $\sum_{-90^\circ}^{90^\circ} w_{ang} = \sum_{-90^\circ}^{90^\circ} \frac{\cos(\alpha_i)}{\cos(89^\circ)} = 6569$ donc **$N_{total\ émis} = 4839142$** .

La transmission de l'optique d'extraction et de transfert est donc:

$$T = N_{total\ transmis} / N_{total\ émis}$$

Il est aussi nécessaire de prendre en compte la position d'arrivée $x_{dét}(E_{in})$ des ions dans le plan du détecteur selon l'énergie initiale. En effet, jusqu'à présent l'optimisation a toujours été faite à une énergie initiale à l'émission donnée (3 eV), et pour les autres ions, les tensions de la colonne d'extraction ne sont pas optimisées et les trajectoires sont différentes. L'angle de déviation dans la cellule de pulsation en particulier, et les ions vont donc arriver dans le plan du détecteur à des positions différentes suivant leur énergie. Il est alors possible de déterminer la position d'arrivée $x_{dét}(E_{in})$:

$$x_{dét}(E_{in}) = (2qE_0/M)^{1/2} \cdot tt$$

où $E_0 = 20eV + E_{in}$ et tt est le temps de vol total dans le spectromètre. La variation de $x_{dét}(E_{in})$ est représentée sur la Figure 155. La position $x_{dét}$ varie de 75.021 mm pour $E_{in} = 1$ eV à 89.667 mm pour $E_{in} = 10$ eV. Elle est centrée sur le détecteur à $x_{dét} = 78.5$ mm pour $E_{in} = 3$ eV.

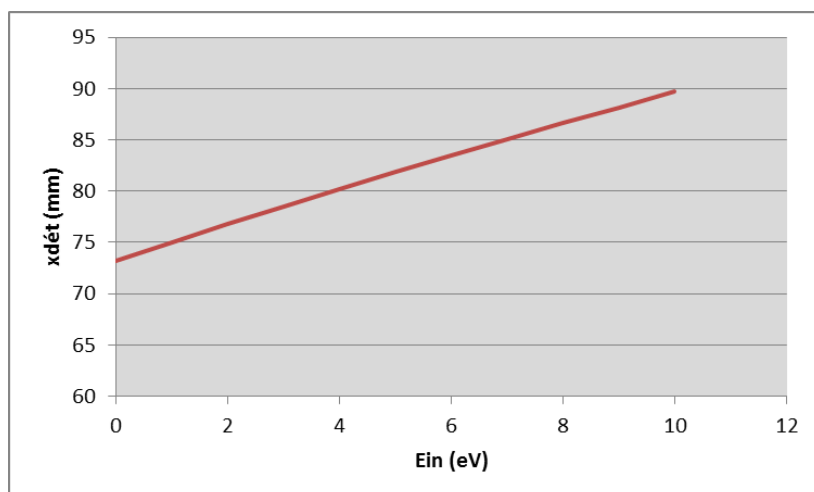


Figure 155. Courbe représentant la variation de x_{det} en fonction de l'énergie initiale E_{in} .

Les ions détectés sur toute la longueur du détecteur proviennent d'une tranche de même longueur dans la cellule de pulsation. La tranche d'ions issue de la cellule de pulsation est donc décalée sur le détecteur suivant l'énergie initiale des ions, comme représenté sur la Figure 156.



Figure 156. Schéma illustrant le décalage des tranches d'ions en fonction de leur énergie initiale depuis la cellule de pulsation jusqu'au détecteur.

La proportion d'ions détectés N_{det} correspond au recouvrement de la tranche de faisceau issue de la cellule de pulsation avec la longueur du détecteur, représentée sur la Figure 157. Cette proportion d'ions détectés intervient comme un facteur correctif du poids statistique lié à l'énergie et s'écrit :

$$w'_{en} = w_{en} * N_{det}$$

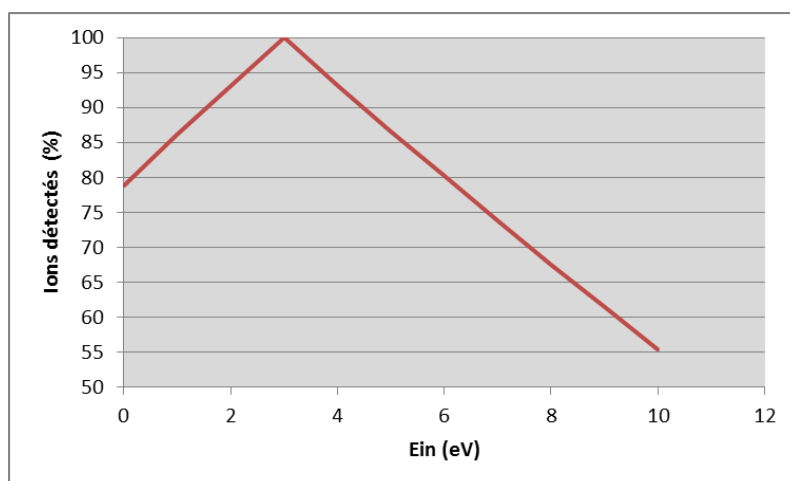


Figure 157. Courbe représentant la proportion d'ions détectés en fonction de l'énergie initiale.

4.3.1.1.2 Couplage PSI-FIB et PSI-TOF

La forme de pic de la masse 100 a été calculée selon la même méthode précédente pour une tension de décélération de 20 eV et une énergie initiale de 3 eV. D'un point de vue pratique, pour simuler la forme du pic, pour chaque énergie et chaque angle un nombre d'ions lancé est donné par :

$$N(E_{in}, \alpha_{in}) = w'_{én}(E_{in}) \cdot w_{ang}(\alpha_{in})$$

Le nombre total d'ions transmis pour toutes les énergies est donc $N_{total\ transmis} = \sum_{1eV}^{10eV} N(E)_{corr} = 1626061$. Le Tableau 23 donne le nombre total d'ions transmis en fonction de l'énergie initiale.

E (eV)	Nw _{ang}	w' _{én}	N'(E) _{corr} = Nw _{ang} x w' _{én}
1	5537	66	365422
2	4601	88	404888
3	4263	100	426300
4	2129	89	189481
5	1383	75	103725
6	977	60	58620
7	763	47	35861
8	465	37	17205
9	463	29	13427
10	463	24	11112

Tableau 23. Tableau donnant le nombre d'ions secondaires transmis d'une énergie donnée corrigée des poids statistiques angulaire et énergétiques.

La transmission de l'optique d'extraction et de transfert est donc:

$$T = N_{total\ transmis} / N_{total\ émis} = 1626061 / 4841353 = 0.336$$

Soit encore:

$$T = 34 \%$$

La Figure 158 (avec une résolution de 20 ps par canal du TDC) montre que le temps de vol moyen est de 11792.1 ns pour des ions monochromatiques de 3eV.

- Largeur totale = 2.457 ns $\Rightarrow R_m = 2400$ à la base du pic
- Partie centrale = 0.16 ns $\Rightarrow R_m = 41456$ à mi-hauteur de pic

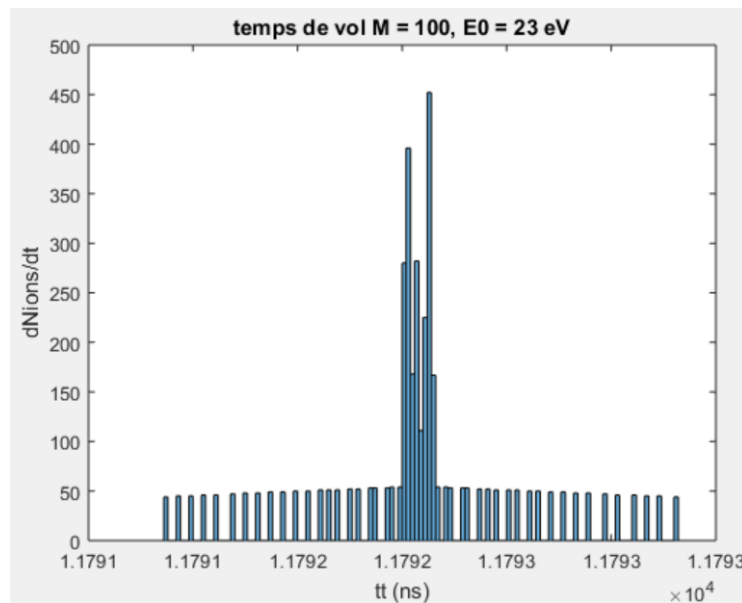


Figure 158. Histogramme représentant la forme du pic de la masse 100 pour des ions monochromatiques de 3 eV et une décélération à l'entrée du spectromètre de 20 eV. On trouve une résolution en masse de l'ordre de 40000 à 50% de hauteur de pic.

A partir du logiciel Simion, il est possible d'extraire les données de position et d'angles des ions secondaires en entrée du spectromètre qui deviennent des données pour le calcul analytique de la résolution en masse avec Matlab à différentes énergies de 1 à 10 eV.

En concaténant les pages de chaque énergie du fichier obtenu par Simion, l'optique d'extraction et de transfert PSI-FIB transmet 414 trajectoires.

Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 159 pour une résolution de 20 ps par canal. La distribution des temps de vol s'étend sur une plage de 2,707 ns autour d'un temps de vol moyen de 11792,088 ns. Ceci correspond à une résolution à la base du pic de $R_m(0\%) = 2178$, avec un pic central de largeur d'environ 0,16 ns correspondant à une **résolution en masse de l'ordre de 40000** avec une **transmission de l'ordre de 30%**.

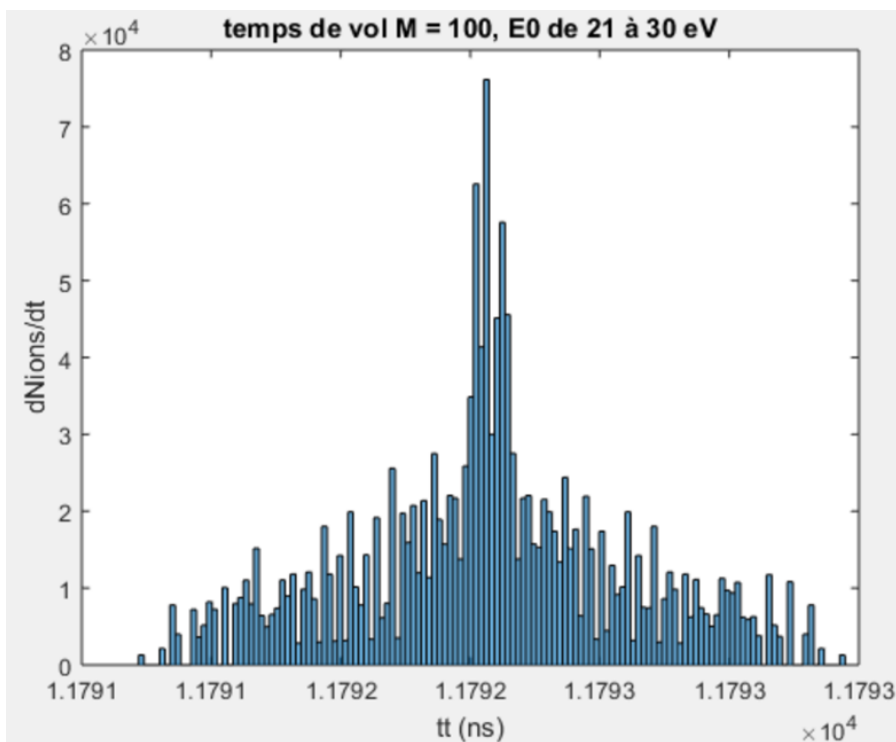


Figure 159. Histogramme représentant la forme du pic de la masse 100 pour des ions de 1 à 10 eV et une décélération à l'entrée du spectromètre de 20 eV. On trouve une résolution en masse de l'ordre de 40000 à 50% de hauteur de pic.

La résolution en masse à 50% est principalement déterminée par le pic central des ions de 3 eV. Ceci provient de la contribution « molle » et étalée des ions d'énergie différente de 23 eV. La densité du pic central est de $2,59 \cdot 10^6$ ions/ns alors que sur l'ensemble du spectre elle n'est que de $0,66 \cdot 10^6$ ions/ns.

Le nombre d'ions transmis (brut et corrigé du poids statistique angulaire) décroît rapidement au-dessus de 3 eV pour atteindre une transmission globale de 34 %. Ceci est lié à l'optique d'extraction et de transfert et non au spectromètre.

4.3.1.1.3 Couplage ExOTOF et PSI-TOF

De la même manière, en considérant les ions de 1 à 10 eV d'énergie d'émission et de -90° à $+90^\circ$ d'angle d'émission et transmis par la colonne ExOTOF, la forme de pic a pu ainsi être simulée, présentée sur la Figure 160 avec un pas de codage du TDC de 20 ps.

La distribution temporelle présente un pic central bien marqué, mais les flancs sont assez importants. Pour les diminuer, il faudrait sûrement optimiser un peu la parallélisation pour les énergies supérieures à 3 eV. La résolution à la base du pic est $R_m(0\%) = 1375$ en supprimant les rayons extrêmes ($E_{in} = 9$ eV, $\alpha_s = -$ et $+83^\circ$) et celle à mi-hauteur atteint presque 300000 ! La transmission dans ce cas est d'environ 50%.

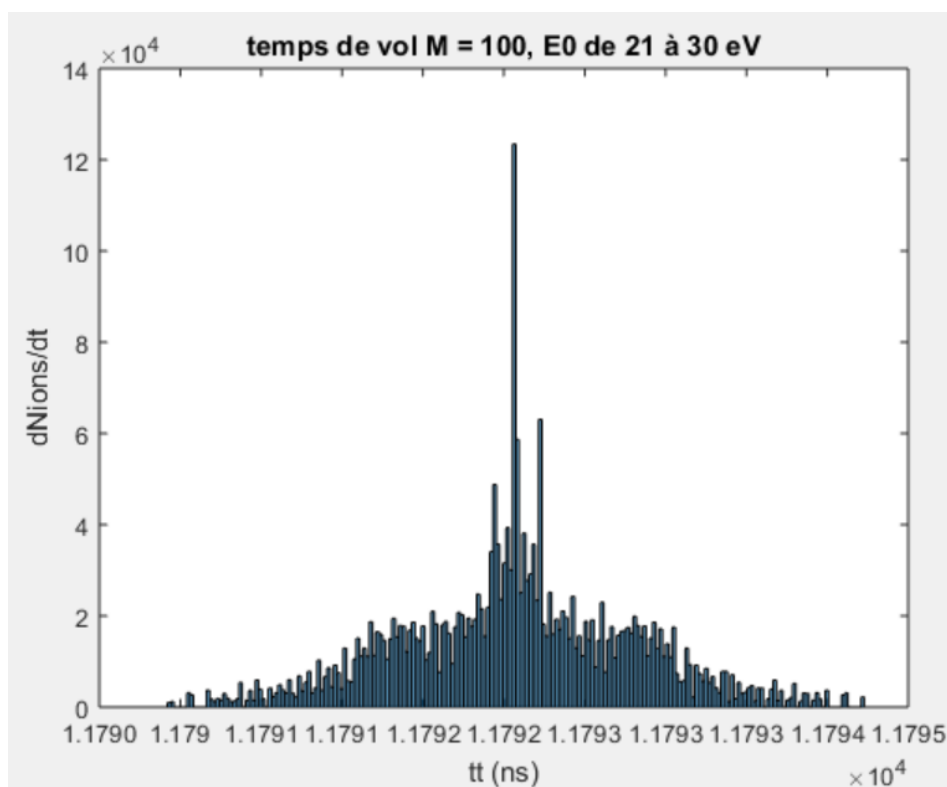


Figure 160. Histogramme représentant la forme du pic de la masse 100 pour des ions de 1 à 10 eV et une décélération à l'entrée du spectromètre de 20 eV. On trouve une résolution en masse de l'ordre de 300 000 à 50% de hauteur de pic.

En conclusion, le réglage ExOTOF + PSI-TOF est bien meilleur que PSI-FIB + ExOTOF (voir Tableau 24) aussi bien pour la résolution en masse que pour la transmission.

colonne	T (%)	$R_{m0\%}$	$R_{m50\%}$
PSI-FIB	33	2136	42115
EXOTOF	49.5	1375	294800

Tableau 24. Tableau récapitulatif des simulations dans les cas PSI-FIB + PSI-TOF et ExOTOF + PSI-TOF avec une décélération en sortie de l'optique d'extraction de 20 eV et en prenant en compte les ions d'énergie radiale allant de 1 à 10 eV.

Attention ce résultat n'est qu'un résultat théorique 2D. Le mode de calcul utilisé pour la transmission comme pour la résolution en masse considère une distribution angulaire 2D. Il est donc nécessaire d'évaluer les résultats en considérant cette fois une distribution angulaire 3D, ce qui constituera la prochaine partie de cette thèse.

4.3.1.2 Comparaison mécanique

Après avoir évalué théoriquement les performances des colonnes d'extraction des ions secondaires PSI-FIB et ExOTOFF, le choix industriel s'est rapidement porté sur la colonne ExOTOFF. La colonne PSI-FIB, même si elle amène de bons résultats en termes de parallélisation et de diamètre du faisceau en sortie de la colonne pour un faisceau sur l'axe (mais la transmission est vite dégradée dès que le faisceau n'est plus sur l'axe), il est difficile de l'intégrer sur une plateforme double faisceau FIB-SEM. En effet, la stage tenant le porte échantillon doit être modifiée pour permettre l'intégration de la colonne PSI-FIB : le tilt doit être supprimé (voir Figure 161) et un balayage mécanique complexe de durée de vie limitée doit être intégré. Cela rend l'utilisation de la plateforme analytique FIB-SEM difficile et complexe. De plus, l'intégration d'un SEM électromagnétique avec PSI-FIB est impossible dû à leurs objectifs trop larges et encombrants. Il faudrait sinon augmenter la « working distance » (WD = distance de travail entre la surface de l'échantillon et la dernière électrode de l'objectif) ce qui diminuerait la résolution du SEM ou la transmission des ions secondaires.

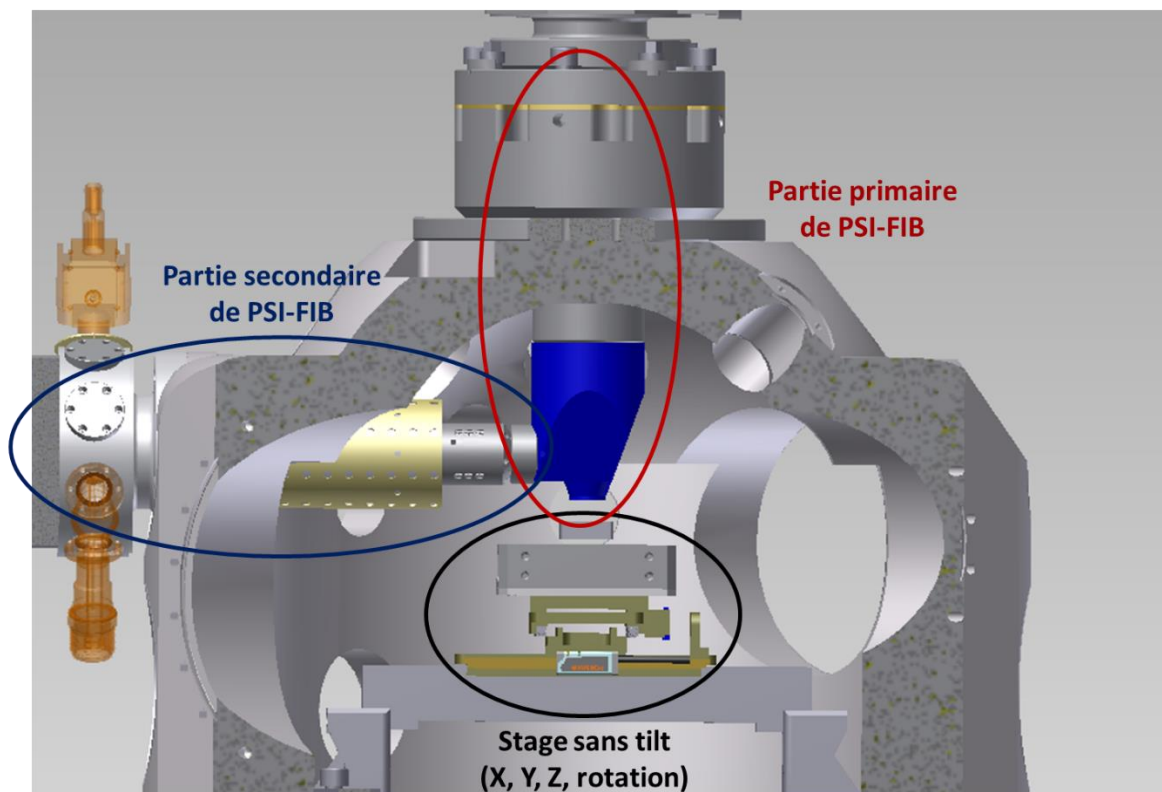
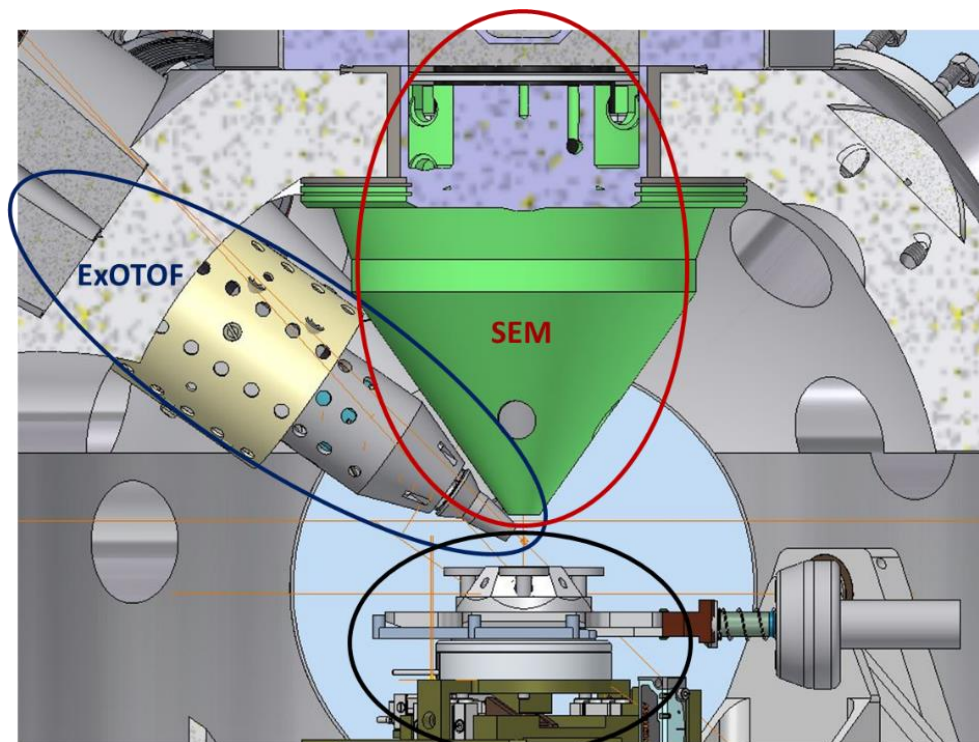


Figure 161. Intégration 3D de la colonne PSI-FIB sur la plateforme avec modélisation de la stage 4 axes sans tilt (X, Y, Z, rotation).

Ces raisons ont amené au choix de la fabrication industrielle de la colonne ExOTOFF. L'objectif de la colonne ExOTOFF a été dessiné pour permettre l'intégration de la FIB, du SEM électromagnétique et de détecteurs autour de l'échantillon. La platine de positionnement de l'échantillon garde ses cinq axes (X, Y, Z, tilt et rotation) pour permettre une excellente manipulation de celui-ci (voir Figure 162).



**Stage 5 axes
(X, Y, Z, tilt, rotation)**

Figure 162. Intégration 3D de la colonne ExOTOF sur la plateforme avec le SEM (objectif vert) et la FIB pour le faisceau primaire qui est cachée par la colonne ExOTOF avec modélisation de la stage 5 axes (X, Y, Z, tilt et rotation).

De plus, la colonne ExOTOF, étant indépendante du faisceau primaire provenant de la FIB, facilite son intégration et son utilisation sur la plateforme. Sa fabrication est plus aisée de par sa conception plus simple (pas d'utilisation d'ESA cylindrique et d'alignement entre le secondaire et la partie primaire). Ainsi, la suite ne traitera plus que du couplage de la colonne ExOTOF avec le spectromètre PSI-TOF. Cette colonne d'extraction a été produite à Orsay Physics (voir Figure 163).

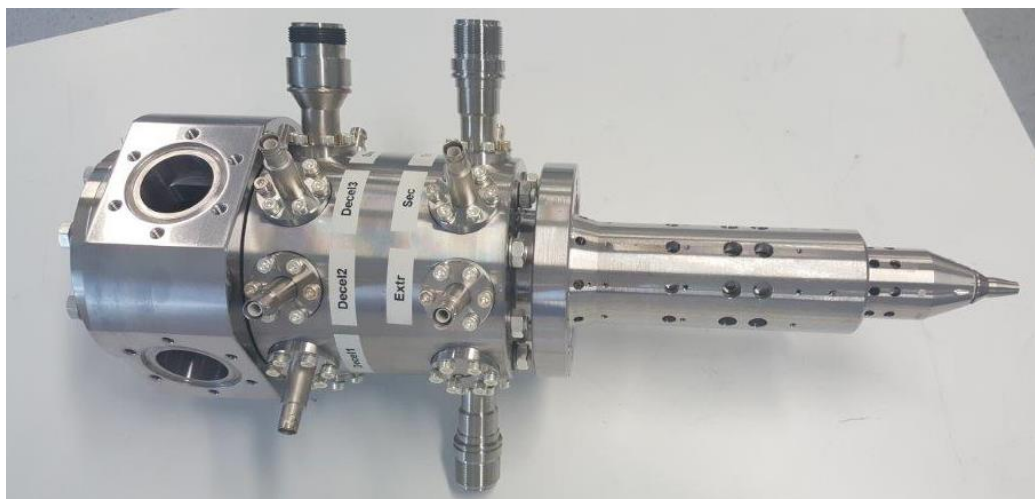


Figure 163. Photo de la colonne ExOTOF

Ainsi, une **comparaison rapide** des performances de couplage entre les deux instruments (PSI-FIB + PSI-TOF et ExOTOF + PSI-TOF) ont permis d'apprécier pour chacun leurs points forts et faibles. Il est maintenant question d'optimiser au mieux le couplage.

4.3.2 Optimisation du couplage

Dans les calculs précédents, la colonne ExOTOF a été optimisée en considérant une distribution angulaire lambertienne, i.e. avec une intensité dans la direction θ donnée par $I(\theta) = I_0 \cdot \cos(\theta)$ où I_0 est l'intensité dans la direction normale à la surface de l'échantillon. Les trajectoires émises dans cette direction étaient ainsi affectées d'un poids statistique $\cos(\theta)$ pour calculer la transmission et simuler la forme du pic pour obtenir la résolution en masse. Cependant cette description ne concerne que la distribution dans un plan et pour affiner cette simulation, il est nécessaire de considérer la distribution dans l'ensemble de l'espace.

4.3.2.1 Calcul de la transmission en 3D

4.3.2.1.1 Calcul analytique 3D

L'angle solide défini autour de la direction θ par un cône d'ouvertures $d\theta$ et $d\phi$ (Figure 164) s'exprime par : $d^2\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$

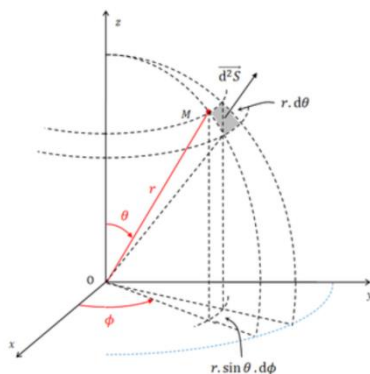


Figure 164. Schéma définissant les coordonnées sphériques utilisées dans cette partie

L'angle solide intégré sur une couronne d'angle $d\theta$ autour de la direction θ est donc :

$$d\Omega(\theta) = 2\pi \sin\theta \, d\theta$$

Le flux de particules émis dans cette couronne est :

$$dN(\theta) = I(\theta) \, d\Omega(\theta)$$

Soit pour une distribution lambertienne où $I(\theta) = I_0 \cos\theta$, le flux de particules émis est décrit par :

$$dN(\theta) = 2\pi I_0 \cos\theta \sin\theta \, d\theta$$

Le nombre de particules $N(\theta_0)$ émises dans un cône d'angle θ_0 s'obtient en intégrant $dN(\theta)$ entre 0 et θ_0 , soit :

$$N(\theta_0) = \pi I_0 \sin^2\theta_0$$

La transmission correspondante (rapport au nombre de particules émises dans tout l'espace) est donnée par :

$$T_{3D}(\theta_0) = \sin^2\theta_0$$

La transmission correspondante à l'ensemble des trajectoires transmises peut ainsi être calculée. Pour cela, les plages d'angle d'émission des ions passant par le diaphragme d'entrée du spectro doivent être déterminées. Elles sont données directement par le logiciel Simion. Les transmissions lambertiennes correspondantes (en %) sont calculées en 3D par :

$$T_{3DLambert}(E_{in}) (\%) = 100 \cdot \sum (\sin^2\alpha_{\max} - \sin^2\alpha_{\min})$$

Avec la somme se faisant pour chaque énergie sur toutes les plages d'angles d'émission positifs.

La transmission totale prenant en compte la distribution de Lambert et celle en énergie s'en déduit par :

$$T_{3DLambert} = \frac{\sum T_{Lambert}(\%) * w'_{én}}{100 * \sum w_{én}}$$

Le Tableau 25 donne dans la colonne 5 les valeurs obtenues pour la même configuration ExOTOF en 3D pour comparaison avec les résultats trouvés lors de l'évaluation en 2D.

E _{in} (eV)	Plage d'angle d'émission α _s (°)	w' _{én}	T _{2D} (E _{in}) (%)	T _{3Dan} (E _{in}) (%)
1	-90à+90	66	100	100
2	-90à+90	88	100	100
3	-78à+78	100	97.99	95.7
4	-70à-45,-15à+15,+45à+70	89	50.87	45.0
5	-65à-48,-10à+10,+48à+65	75	35.45	29.9
6	-61à-49,-8à+8,+49à+61	60	27.75	21.5
7	-58à-49,-6à+6,+49à+58	47	21.63	16.1
8	-56à-49,-5à+5,+49à+56	37	18.04	12.5
9	-83,-54à-48,-4à+4,+48à+54,+83	29	15.48	11.2
10	-52à-48,-3à+3,+48à+52	24	11.68	7.1
Toutes les énergies		615	49.5	46.4

Tableau 25. Tableau donnant les résultats de la transmission en 2D et en 3D pour ExOTOF.

Les valeurs de transmission pour chaque énergie sont sensiblement différentes de celles obtenues selon la méthode précédente. L'écart est d'autant plus important que la plage angulaire est limitée et atteint 65% pour 10 eV. La transmission totale pour toutes les énergies est alors **T_{3D} = 46.4 %**, également inférieure à T_{2D}.

4.3.2.1.2 Calcul en prenant les trajectoires discrètes en 3D pour comparaison avec le calcul analytique

Les trajectoires discrètes sont lancées sous Simion pour chercher à calculer la transmission en affectant à chacune un poids statistique. Dans la partie précédente, il a été établi que le nombre de particules émises en 3D dans une largeur dθ autour de la direction θ est donnée par dN(θ) = 2π I₀ cosθ sinθ dθ. Ainsi la variation du nombre de particules émises dans la direction est en cosθsinθ en 3D. De la même façon, le poids statistique des trajectoires émises dans la direction θ qui était en 2D w_{ang2D} = cosθ en 2D devient en 3D **w_{ang3D} = cosθ.sinθ**. La Figure 165 montre les variations de ces grandeurs.

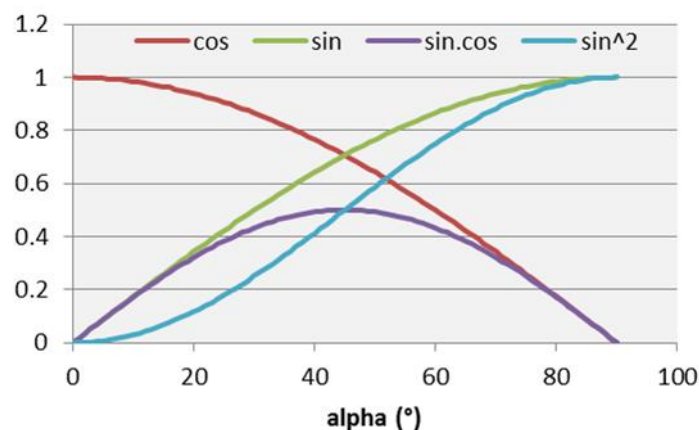


Figure 165. Courbes montrant les variations des différents poids statistiques en fonction de l'angle. La courbe en sin²θ correspondant au calcul analytique du nombre de particules transmises dans le cône d'angle d'ouverture θ.

Le poids statistique en 3D ($\cos\theta.\sin\theta$) est maximum à $\theta = \pi/4$, alors qu'en 2D ($\cos\theta$) il est maximum à $\theta = 0$. Ceci a un impact important qui sera traité dans les parties suivantes.

En pratique, les trajectoires sont lancées avec un pas $d\theta$ et la transmission est calculée en affectant à chacune d'elle un poids statistique qui tient compte de ce pas. Les transmissions sont normalisées pour qu'elles soient de 100% de 0 à 90°. Les expressions des transmissions normalisées sont alors :

$$\begin{aligned} \text{3D analytique : } & 100 * \sin^2\theta \\ \text{2D discret : } & \sum_0^\theta \cos\theta \, d\theta * 100 \\ \text{3D discret : } & \sum_0^\theta \cos\theta \sin\theta \, d\theta * 200 \end{aligned}$$

Ces transmissions sont présentées sur la Figure 166. Le calcul discret en 2D (poids statistique en $\cos\theta$) surestime la transmission, alors que **le calcul discret en 3D (poids statistique en $\cos\theta.\sin\theta$) donne une valeur en très bon accord avec le calcul analytique.**

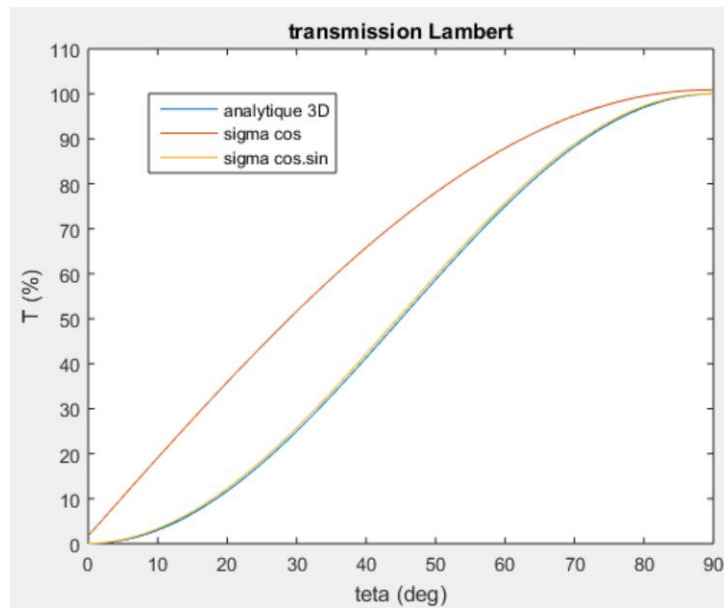


Figure 166. Courbe des transmissions en fonction de l'angle teta pour les cas 3D analytique, 3D discret et 2D discret.

La légère différence entre le calcul 3D discret et le calcul analytique provient du pas $d\theta$, de 1° dans le calcul précédent. En diminuant ce pas, l'écart entre ces deux transmissions diminue fortement. Le Tableau 26 montre les transmissions calculées entre 10 et 45° avec différents pas ; le ratio tend vers 1 quand $d\theta$ diminue. Pour la valeur couramment utilisée $d\theta = 1^\circ$, l'écart n'est cependant que de 2.5%.

$d\theta$ (°)	$0.5 \sin^2\theta$	$\sum \cos\theta_i \sin\theta_i$	$\sum \cos\theta_i \sin\theta_i / 0.5 \sin^2\theta$
1	0.23492	0.24075	1.0248
0.1	0.23492	0.23551	1.0025
0.01	0.23492	0.23498	1.00026

Tableau 26. Tableau donnant les transmissions en fonction du pas $d\theta$.

Le poids statistique $\cos\theta.\sin\theta$ reflète donc bien la transmission 3D pour une distribution lambertienne, et sera le poids utilisé dans la suite des calculs. Afin que les poids statistiques soient supérieurs ou égaux à 1 et entiers pour toutes les valeurs d'angle, ils sont normalisés suivant :

$$w_{\text{ang3D}} = \text{arrondi}[\cos\theta\sin\theta/(\cos(1^\circ)\sin(1^\circ))]$$

Les résultats obtenus avec cette méthode sont donnés dans le Tableau 27 où la 3^e colonne ($N_{\text{traj transmes}}$) donne le nombre de trajectoires transmises dans le calcul Simion (181 pour l'ensemble des trajectoires de -90° à +90°), la 4^e colonne donne le nombre total d'ions émis corrigé du poids statistique en $\cos\theta.\sin\theta$, la 5^e

colonne donne le nombre d'ions transmis corrigé du poids statistique en $\cos\theta.\sin\theta$, la 6^e colonne –rapport des deux précédentes- est la transmission obtenue par le calcul avec les trajectoires discrètes, la 7^e la transmission obtenue par le calcul analytique avec les mêmes trajectoires, et la dernière colonne rappelle les résultats en 2D.

E_{in} (eV)	$w_{én}$	$N_{traj\ transises}$	$\Sigma w_{ang} w_{én}$ émis	$\Sigma w_{ang} w_{én}$ transmis	$T_{3Ddiscret}$ (%)	T_{3Danal} (%)	$T_{2D}(E_{in})$ (%)
1	77	181	253330	217140	85.71	100	100
2	94	181	309260	289520	93.62	100	100
3	100	157	329000	315800	95.99	95.7	97.99
4	95	83	312550	137238	43.91	45.0	50.87
5	86	57	282941	78300	27.67	29.9	35.45
6	75	43	246750	45960	18.63	21.5	27.75
7	64	33	210560	27636	13.13	16.1	21.63
8	55	27	180950	17464	9.65	12.5	18.04
9	48	23	157920	11890	7.53	11.2	15.48
10	43	17	141470	7008	4.95	7.1	11.68
total	737	802	2424731	1147955	47.34 (¹²⁴)	46.4	49.5

Tableau 27. Tableau donnant le récapitulatif des transmissions suivant les énergies allant de 1 à 10 eV dans les cas du calcul analytique 3D, du calcul avec les trajectoires discrètes en 2D et en 3D.

La transmission totale obtenue avec toutes les énergies de 1 à 10 eV est alors $T_{3D\ discret} = 47.3\ \%$. Elle est légèrement supérieure à la valeur précédemment obtenue par le calcul analytique ($T_{3D\ an} = 46.4\ \%$), l'écart provenant du pas angulaire de 1° , mais en meilleur accord (+2%) que celle obtenue par le calcul en 2D (+7%).

¹²⁴ Ce n'est pas la somme des transmissions pour chaque énergie mais la transmission rapport des sommes des trajectoires transmises et émises corrigées du poids statistique.

4.3.2.2 *Calculs de la résolution en masse et de la transmission pour le couplage ExOTOF + PSI-TOF*

4.3.2.2.1 *Influence du poids statistique angulaire 3D sur la forme de pic*

En remplaçant le poids statistique angulaire 2D ($=k \cdot \cos(\theta)$) par celui en 3D ($=k' \cdot \cos(\theta) \cdot \sin(\theta)$), et en utilisant les mêmes données en entrée du spectromètre correspondant aux trajectoires optimales d'ExOTOF, la forme de pic résultante (Figure 167 avec 20 ps/canal) est très différente de celles obtenues précédemment en 2D avec les mêmes trajectoires en entrée. Au lieu d'un pic central, il y a apparition de deux bosses séparées d'environ 1,7 ns. De plus, cette forme de pic se retrouve à toutes les énergies de 1 à 10 eV. Une analyse plus fine des temps de vol en fonction de l'angle d'ouverture montre que le maximum de ces bosses correspond aux trajectoires -45° et $+45^\circ$ qui ont le poids statistique wang3D le plus important.

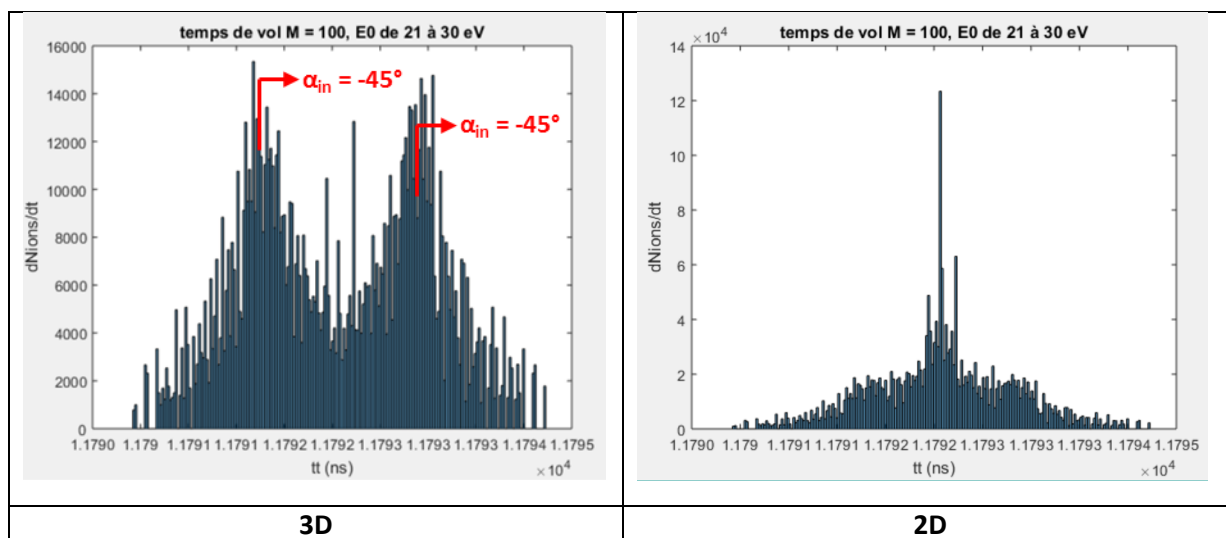


Figure 167. Histogramme représentant la forme de pic pour la masse 100 en prenant une configuration 3D et en comparant avec celle obtenue précédemment en 2D. Il y a apparition de deux pics à -45° et $+45^\circ$ en 3D au lieu du pic central à 0° en 2D.

La largeur totale de la distribution est de 4.29 ns, correspondant à une résolution en masse à la base du pic $R_{m0\%} = 1375$ (même résultat obtenu en 2D et en 3D). En revanche, la largeur à mi-hauteur est beaucoup plus importante en 3D (2.33 ns) et la résolution à mi-hauteur n'est plus que $R_{m50\%} = 2532$, donc très inférieure à la valeur obtenue en 2D ($R_{m50\%} = 294800$).

L'optimisation de la colonne ExOTOF doit donc être complètement reprise pour paralléliser au mieux les ions émis au voisinage des directions -45° et $+45^\circ$ qui ont la plus forte contribution au faisceau.

4.3.2.2.2 Décélération à 20 eV et diaphragme de 3 mm en entrée du spectromètre

Il est nécessaire de d'optimiser la parallélisation des trajectoires avec le poids statistique en $\cos(\theta) \cdot \sin(\theta)$ pour trouver un compromis optimum transmission-résolution en masse avec un diaphragme de 3mm en entrée du spectromètre qui est le cas pour PSI-TOF.

Les trajectoires qui ont le poids statistiques le plus fort sont celles autour de -45° et $+45^\circ$ doivent être mieux parallélisées. Ceci est réalisé sous Simion, en lançant avec une énergie initiale de 3 eV trois trajectoires d'angle d'émission -45° , 0° , $+45^\circ$ et en ajustant les tensions des lentilles d'extraction (V_{ext}) et de décélération ($V_{\text{décel}}$) pour paralléliser au mieux ces trajectoires. Une première optimisation est obtenue pour les valeurs $V_{\text{ext}} = -1580$ V et $V_{\text{décel}} = 3000$ V, 142 V, -3000 V, -20 V. Les angles et positions des rayons $+45^\circ$ sont respectivement de -0.007° et 0,316 mm (Figure 168).

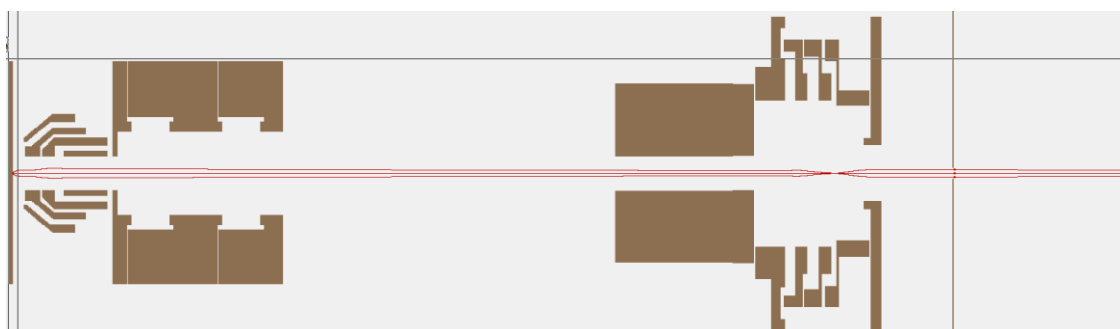


Figure 168. Trajectoires des ions secondaires de 3 eV d'énergie radiale et d'angle -45° , 0° , $+45^\circ$ dans la colonne ExOTOF dans la configuration $V_{\text{ext}} = -1580$ V et $V_{\text{décel}} = 3000$ V, 142 V, -3000 V, -20 V. Les angles et positions des rayons $+45^\circ$ sont respectivement de -0.007° et 0,316 mm.

Dans cette configuration de tension, les trajectoires sont ensuite lancées pour toutes les énergies de 1 à 10 eV pour construire l'histogramme du pic de la masse 100. La forme de pic résultante est donnée sur la Figure 169. Ce réglage permet d'atteindre une transmission de 70%, une résolution en masse à 50% de 4602 (20 ps/canal) et à 0% de 661. Pour un diaphragme en entrée du spectromètre de 1 mm, on obtient une transmission de l'ordre de 40% et une résolution en masse à 0% de 1435 et à mi-hauteur de 7717.

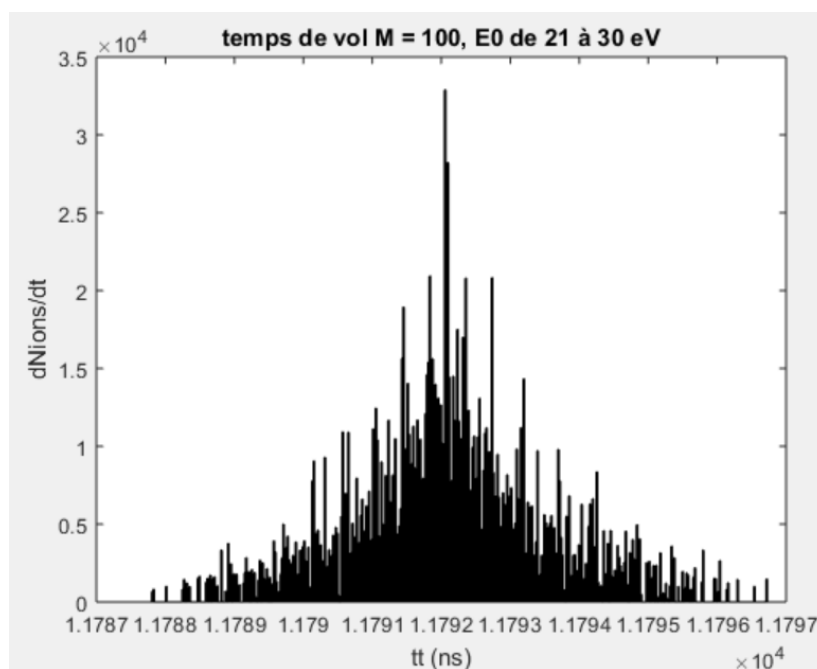


Figure 169. Histogramme de la simulation en 3D résultant de l'optimisation de la colonne ExOTOF $V_{\text{ext}} = -1580$ V et $V_{\text{décel}} = 3000$ V, 142 V, -3000 V, -20 V. ce réglage permet d'obtenir une transmission de 70%, une résolution en masse à 50% de 4602 (20 ps/canal) et à 0% de 661.

La distribution des temps de vol est beaucoup plus centrée qu'elle ne l'était dans l'optimisation précédente même s'il subsiste encore partiellement des bosses latérales. Le Tableau 28 compare les résultats obtenus dans les deux configurations d'optimisation de la colonne ExOTOF.

Configuration	T (%)	R _{m0%}	R _{m50%}
Optimisation sur rayon 0°	47,3	1375	2525
Optimisation sur rayons +45° et -45°	69,4	661	4602

Tableau 28. Tableau donnant les taux de transmission et les résolutions en masse fonction de la configuration d'optimisation de la colonne ExOTOF.

Le diaphragme étant plus grand (avant il était pris à 1 mm et ici on calcule avec une diaphragme en entrée de 3 mm), des ions ayant de plus grandes ouvertures passent dans ce diaphragme ce qui diminue la résolution en masse à 0%.

Il est alors intéressant de faire une optimisation de la colonne ExOTOF en prenant des rayons avec une énergie supérieure à 3 eV (par exemple 5 eV) en espérant que les rayons d'énergie de 3 eV (qui ont le poids statistique le plus important) seront alors mieux focalisés et ainsi la transmission et la résolution en masse seront améliorées.

De la même manière, les rayons -45° et +45° sont optimisés mais pour une énergie initiale de 5 eV. Pour $V_{\text{extr}} = -1600$ V, la parallélisation de ces rayons est obtenue pour $V_{\text{décel}} = -3000, 178, -3000, -20$ V. Les angles et positions des rayons +45° à l'entrée du spectromètre sont alors respectivement de -0.0055° et -0.714 mm. La transmission obtenue est de 75,1%, soit une transmission légèrement meilleure, et la résolution en masse à la base du pic est de 470 et à mi-hauteur de 4675 (20 ps/canal) dégradée.

Ces résultats montrent que le taux de transmission des ions est augmenté avec le diaphragme de 3 mm au détriment de la résolution en masse. La décélération à 20 eV est aussi un facteur qui rend très difficile l'optimisation dans ce cas. La prochaine partie traitera alors d'une optimisation avec une décélération à 50 eV ce qui devrait améliorer les résultats.

4.3.2.2.3 Décélération à 50 eV et diaphragme de 3 mm en entrée du spectromètre

4.3.2.2.3.1 Réglage de la colonne ExOTOF

Dans cette configuration, la tension de la dernière électrode de la lentille de décélération de la colonne ExOTOF est fixée à 50 eV.

Avec la même tension d'extraction $V_{\text{extr}} = 1600$ V et une énergie initiale de 5 eV, une première parallélisation a été obtenue pour $V_{\text{décel}} = -3000, 325, -3000, -50$ V. L'amplitude à l'entrée du spectromètre du rayon $+45^\circ$ est alors de -0.821 mm avec un angle d'ouverture de -0.007° . Dans ces conditions, les angles d'émission des ions d'énergie initiale de 5 eV transmis sont compris entre -85° et $+85^\circ$, soit une transmission de 99.2%, avec une ouverture angulaire maximum de 0.93° à l'entrée du spectromètre. Les ions d'énergie initiale 3 eV sont alors tous transmis, avec une ouverture maximum de $\pm 0.56^\circ$ et une amplitude maximum de ± 0.65 mm. Avec l'ensemble des trajectoires pour les énergies de 1 à 10 eV, la transmission est alors de 78% (supérieure à 75% obtenue avec une décélération de 20 eV).

Pour obtenir la forme du pic, il est nécessaire de simuler le spectromètre avec la nouvelle énergie d'entrée de 50 eV, ce qui nécessite de modifier le réglage précédent correspondant à une entrée d'énergie de 23 eV.

4.3.2.2.3.2 Réglage du spectromètre

En partant du réglage du spectromètre à 23 eV (20 eV de décélération + 3 eV pour le maximum de la distribution en énergie), il est possible de calculer par interpolation linéaire les valeurs des tensions du spectromètre pour une énergie de 53 eV ; elles sont indiquées dans le Tableau 29.

E_0 (eV)	23 eV	53 eV
V_p (V)	329,2	758,6
V_{acc} (V)	1466,4	3379,1
V_{refl1} (V)	0	0
V_{refl2} (V)	1285	2961
V_{pa} (V)	9000	9000

Tableau 29. Tableau donnant les valeurs de tensions du spectromètre pour une entrée des ions d'énergie 50 eV calculées par interpolation linéaire des valeurs précédemment calculées à 20 eV.

Comme précédemment, la tension du réflectron est optimisée pour obtenir la plus faible dispersion $\Delta t/t$. La valeur optimale ainsi trouvée est $V_{\text{refl2}} = 2963,02$ V et la courbe correspondante est donnée sur la Figure 170.

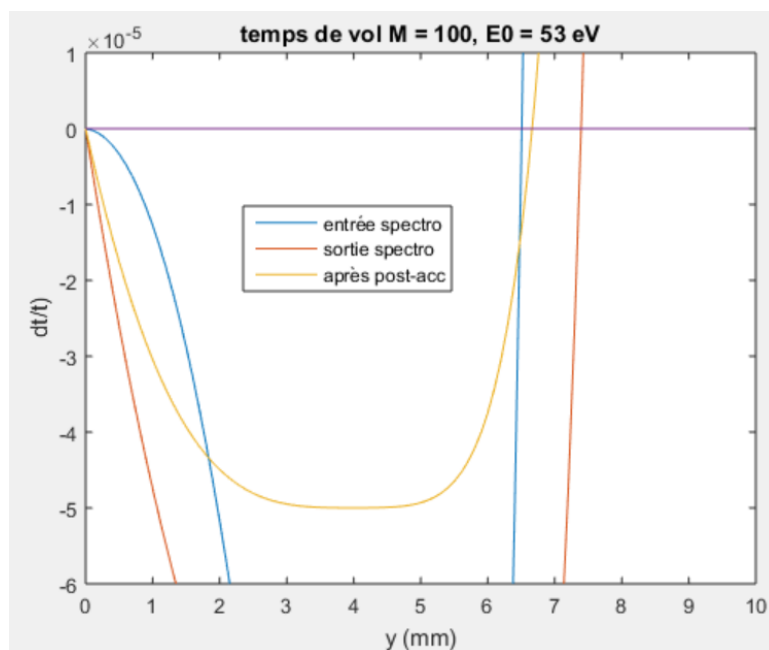


Figure 170. Courbe donnant le temps de vol des ions de masse 100 pour $V_{refl2} = 2963,02$ V.

La résolution en masse peut ainsi être calculée sur une plage de largeur dy autour du centre du plateau à $y = 4$ mm. Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 171.

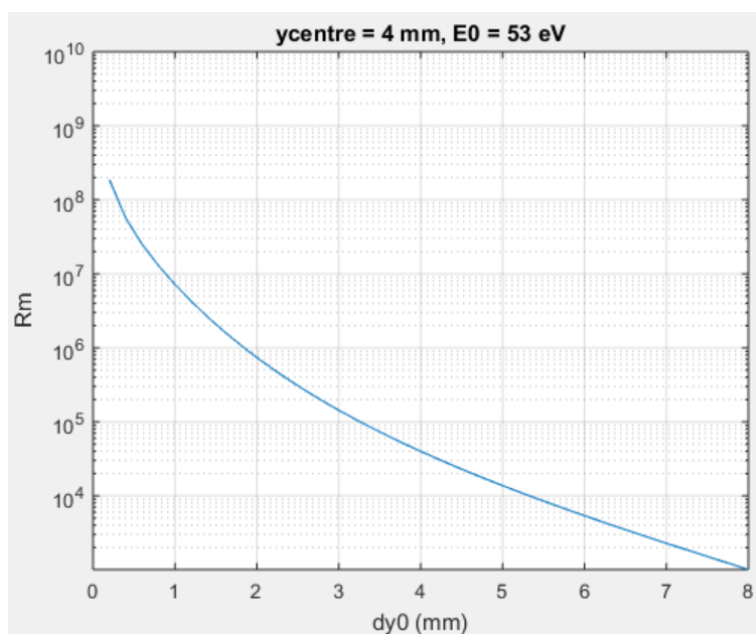


Figure 171. Courbe donnant la résolution en masse en fonction de la largeur de la cellule de pulsation.

La résolution en masse est supérieure à 10000 sur une plage de largeur 5 mm et supérieure à 100000 sur une plage de largeur 3 mm. Ces valeurs sont assez similaires à celles obtenues avec une décélération à 20 eV.

La variation du temps de vol pour des ouvertures angulaires à l'entrée du spectromètre de $\pm 1^\circ$ est représentée sur la Figure 172.

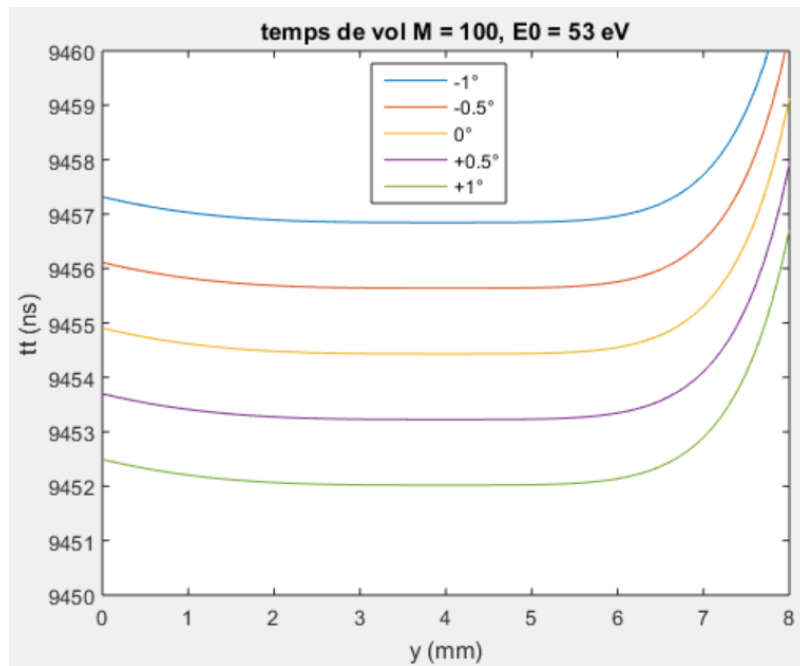


Figure 172. Variation du temps de vol en fonction de la largeur de la cellule de pulsation pour trois ouvertures angulaires -1° , $-0,5^\circ$, 0° , $+0,5^\circ$, $+1^\circ$.

L'écart de temps entre les ions d'ouverture -1° et $+1^\circ$ est de 4,826 ns pour un temps de vol au centre et à 0° de 9454,9 ns, ce qui correspond à une résolution en masse de 980. Cette valeur est assez faible donc la parallélisation des rayons de la partie centrale du pic doit être très bien réalisée avec des ouvertures très inférieures à 1° .

4.3.2.2.3.3 Forme de pic et résolution en masse

Avec les réglages précédemment décrits pour la parallélisation des trajectoires et le réglage du spectromètre, la forme du pic est représentée sur la Figure 173 avec une résolution du TDC de 20 ps/ canal. Les résultats obtenus pour cette configuration sont : $T = 77.9\%$, $R_{m0\%} = 980$ et $R_{m50\%} = 8155$.

Ils sont bien meilleurs que ceux obtenus avec une décélération à 20 eV, puisqu'on peut avec la même colonne ExOTOF atteindre avec le spectromètre PSI-TOF une résolution en masse à 50% de hauteur de pic proche mais inférieure à 10000 avec une transmission proche de 80%.

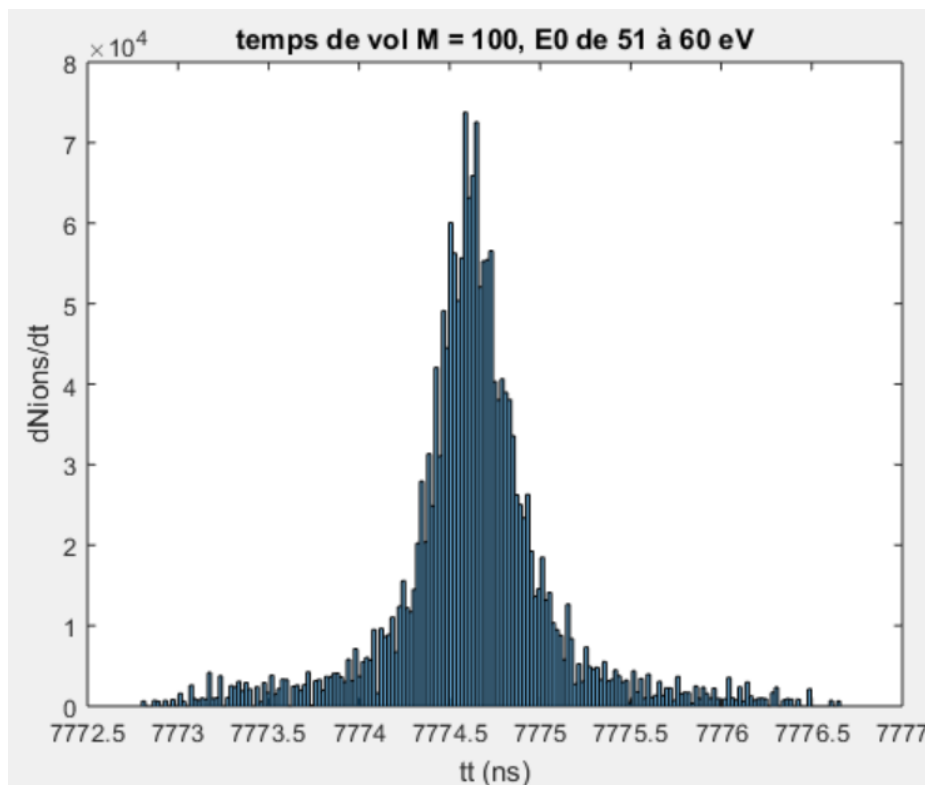


Figure 173. Histogramme représentant la forme du pic de la masse 100 (20 ps/canal) après une décélération de 50 eV.

De plus, un décalage léger du faisceau à l'entrée du spectromètre (le centre de la cellule est à $y=4$ mm) permet d'augmenter la résolution en masse à mi-hauteur (voir Figure 174), mais en dissymétrisant légèrement le pic.

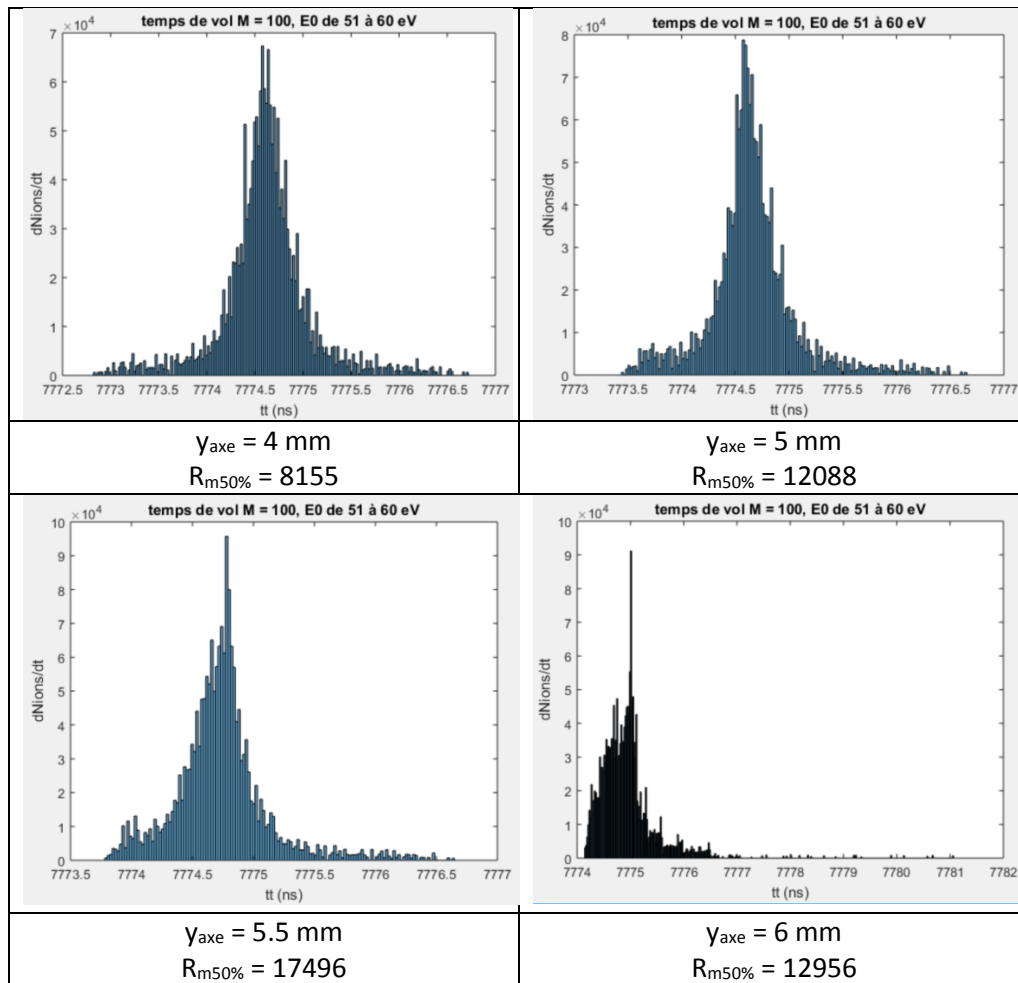


Figure 174. Histogramme de la forme de pic pour le calcul de la résolution en masse en fonction de y_{axe} où le centre est à 4 mm et les autres valeurs de y_{axe} désignent un décalage du faisceau en entrée du spectromètre.

Paradoxalement, la résolution en masse est moins bonne à $y_{\text{axe}} = 4 \text{ mm}$ qu'à 5 mm où elle atteint alors **12000** avec une forme de pic très peu déformée. Lorsque le faisceau en entrée du spectromètre est décalé par rapport à l'axe ($y_{\text{axe}} = 6 \text{ mm}$), le pic devient dissymétrique et la résolution en masse se dégrade aussi. Toutefois le pic légèrement dissymétrique à $y_{\text{axe}} = 5.5 \text{ mm}$ donne la résolution optimale qui atteint alors $R_{m50\%} = 17496$.

Le gain essentiel est apporté par la plus grande énergie à l'entrée du spectromètre qui permet d'augmenter la transmission. La résolution en masse pourrait être augmentée en utilisant un diaphragme d'entrée plus petit et ainsi avoir deux modes de fonctionnement du spectromètre : haute transmission avec gros diaphragme et un autre mode de haute résolution en masse avec un plus petit diaphragme. Ceci demanderait un nouveau développement pour la partie mécanique permettant de changer le diaphragme en entrée du spectromètre. Ceci pourrait constituer une amélioration de l'instrument dans le futur.

4.4 Conclusions du chapitre 4

La première solution étudiée concernait le couplage de la colonne PSI-FIB avec le spectromètre mais celle-ci a été abandonnée au vu de la complexité du système et des performances calculées.

La solution choisie est donc le couplage de la colonne ExOTOF et du spectromètre PSI-TOF avec les paramètres suivants :

- Décélération à 50 eV en entrée du spectromètre
- Diaphragme en entrée du spectromètre de 3 mm

L'optimisation d'ExOTOF est obtenue avec les réglages suivants :

- $V_{\text{ext}} = 1600 \text{ V}$
- $V_{\text{décel}} = -3000 \text{ V} / +325 \text{ V} / -3000 \text{ V} / -50 \text{ V}$

Le faisceau en sortie de la colonne ExOTOF a une ouverture maximale de $\pm 0.56^\circ$ pour les ions d'énergie 3 eV (ils sont tous transmis). La transmission atteint les 78 % en prenant en compte les énergies radiales comprises entre 1 et 10 eV.

L'optimisation du PSI-TOF est obtenue avec les réglages suivants :

- $V_p = 758,6 \text{ V}$
- $V_{\text{acc}} = 3379,1 \text{ V}$
- $V_{\text{réfl1}} = 0 \text{ V}$
- $V_{\text{réfl2}} = 2963,02 \text{ V}$
- $V_{\text{pa}} = 9000 \text{ V}$

Sans décalage du faisceau en entrée du spectromètre ($Y_{\text{axe}} = 4 \text{ mm}$), la résolution en masse à mi-hauteur obtenue est de 8155.

Avec décalage du faisceau en entrée du spectromètre ($Y = 5,5 \text{ mm}$ i.e. décalage de 1,5 mm), la résolution en masse à mi-hauteur atteint 17496.

Ces résultats théoriques respectent le cahier des charges du spectromètre qui demandait une résolution minimale de 10000 à mi-hauteur à la masse 100 u.

Conclusion générale

Les travaux de recherche effectués pendant cette thèse ont permis de développer plusieurs éléments du projet ANDROMEDE : d'une part une nouvelle source délivrant des nanoparticules d'or pour l'analyse d'échantillons biologiques et d'autre part un spectromètre de masse couplé à son optique d'extraction compact et facile d'intégration sur une plateforme pour l'analyse chimique des échantillons.

Les efforts de la communauté scientifique se portant de plus en plus sur l'analyse du « vivant », ANDROMEDE s'inscrit parfaitement dans ce thème. Il a déjà été démontré l'intérêt des nanoparticules accélérées dans la gamme keV au MeV pour la désorption de la matière organique avec une augmentation du taux d'ions secondaires émis de près de 1000 avec des faisceaux de haute énergie. La disponibilité des faisceaux de nanoparticules énergétiques va permettre l'extension de ces études à l'analyse d'échantillons hydratés ou non-hydratés sous une pression assez élevée. Il manquait un instrument permettant d'effectuer de telles analyses et étant complémentaires aux analyses déjà réalisées aujourd'hui telles que le SIMS et le MALDI.

La source NAPIS est une source possédant une excellente brillance et ayant la possibilité de s'intégrer dans le terminal d'un accélérateur électrostatique Pelletron de chez NEC. Il a été prouvé que la source répond parfaitement au cahier des charges émettant un courant de nanoparticules supérieur à 150 pA, injectant un faisceau de 20 qkeV d'ouverture angulaire inférieure à 0,5 mrad et de diamètre inférieur à 2 mm et un faisceau de 1 qkeV d'ouverture angulaire inférieure à 4 mrad et de diamètre inférieur à 3 mm. Cette nouvelle source, spécialement développée pour ce projet, s'ajoute au portefeuille produit de la société ORSAY PHYSICS. De plus, ORSAY PHYSICS a déjà reçu des demandes de cotations pour une telle source.

Le couplage de la source ANDRO-NEC (colonne identique à NAPIS) avec l'accélérateur a été réalisé avec succès et a montré qu'il est possible de transmettre 100% du faisceau d'agrégats depuis la sortie de la colonne jusqu'à la chambre EVE grâce à un excellent alignement de la ligne et d'obtenir grâce à la brillance de la source des faisceaux micrométriques. Ces résultats augurent de belles perspectives d'avenir pour les études d'imagerie ioniques « in-vivo » envisagées.

L'étude et la comparaison de deux types d'optiques d'extraction a permis de choisir l'extraction directe (ExOTOF) qui est supérieure en terme de performances et plus facile à concevoir et à intégrer. Le couplage entre l'ExOTOF et le spectromètre PSI-TOF montre d'excellentes performances en terme de transmission ($\sim 80\%$) et de résolution en masse (> 10000 à mi-hauteur). Le spectromètre PSI-TOF, ayant une configuration compacte, est aussi un nouveau produit bientôt commercialisable pour la société. Il permet une ouverture vers le domaine de l'analyse de surface nouveau pour ORSAY PHYSICS. Les tests de validation seront entrepris avant la fin de l'année.

Cette thèse a principalement porté sur du développement instrumental s'inscrivant dans le projet ANDROMEDE grâce à la collaboration entre l'IPN d'Orsay et la société ORSAY PHYSICS. Dans ce cadre, l'étude et le développement entrepris ont été réalisés dans un environnement exceptionnel ce qui a permis le bon déroulement de cette thèse.

La prochaine étape dans le prolongement de cette thèse (et qui est en cours) concerne le couplage du spectromètre PSI-TOF avec l'optique d'extraction ExOTOF à la chambre EVE. L'installation de cet ensemble (déjà conçu) permettra de valider les performances de l'instrument et d'obtenir des spectres de masses d'échantillons biologiques en vide poussé et aussi sous une pression contrôlée. Le partenariat entre la société ORSAY PHYSICS et le laboratoire IPN d'Orsay va se poursuivre dans le cadre de ce projet autour des tests du spectromètre PSI-TOF. Il est à noter qu'après la phase de validation des différentes lignes de faisceaux et leur utilisation pendant au moins une année, ANDROMEDE sera déplacée dans le bâtiment IGLEX de l'Université Paris-Sud de façon permanente. L'espace a été spécialement aménagé pour permettre la collaboration entre plusieurs projets de la même envergure.

Titre : Source NAPIS et Spectromètre PSI-TOF dans le projet ANDROMEDE

Mots clés : Source d'ions / Extraction des ions / Spectromètre / OTOF

Résumé : Le projet ANDROMEDE a pour but de créer un nouvel instrument d'imagerie ionique sub-micrométrique et d'analyse par spectrométrie de masse, en utilisant l'impact d'ions sur des nano-objets présents à la surface des échantillons solides et plus particulièrement sur les échantillons biologiques. L'étude de ces échantillons avec l'objectif d'analyse in vitro et in vivo nécessite une préparation complexe et requiert une expérimentation à la pression atmosphérique. Cet instrument unique ouvre une nouvelle voie dans l'analyse de surfaces, complémentaire aux méthodes utilisées de nos jours.

Au sein du projet ANDROMEDE, deux éléments ont été développés dans le cadre de notre étude. La source NAPIS qui délivre les nanoparticules permettant d'augmenter le rendement d'éjection des ions secondaires, et le spectromètre de masse PSI-TOF pour l'analyse chimique des éléments émis depuis la surface de l'échantillon.

Le faisceau primaire de nanoparticules de la source NAPIS est accéléré dans un accélérateur de type Pelletron® 4MeV et amené sur une cible. La source de nanoparticules NAPIS a été développée et validée indépendamment au sein de la société ORSAY PHYSICS, avant son couplage sur l'accélérateur.

Une nouvelle optique d'extraction appelée ExOTOF ainsi que le spectromètre de masse à extraction orthogonale PSI-TOF ont été développés pour permettre l'analyse des ions secondaires et augmenter la résolution en masse du système.

Ces ensembles ont été spécialement dessinés pour ce projet. Ils permettront une extraction et une analyse efficace des ions secondaires émis depuis la surface de l'échantillon en utilisant des faisceaux continus et auront leur application pour les analyses à la pression atmosphérique. L'ensemble a été validé et les premiers tests de sortie du faisceau primaire ont été réalisés avec succès.

Title : NAPIS Source and PSI-TOF Spectrometer in the ANDROMEDE Project

Keywords : Ion Source / Ion Extraction / Spectrometer / OTOF

Abstract : The goal of the ANDROMEDE project is to create a new instrument for sub-micrometric ion imaging and analysis by mass spectrometry, using ion impacts on nano-objects present in the solid sample surface and more particularly on biological samples. In-vitro and in-vivo analysis of these types of samples require mostly complex preparation and even atmospheric pressure experimentation. This unique instrument opens a new path for surface analysis characterization, which is complementary to the standard methods and technics used today.

In the ANDROMEDE project, two elements have been developed in our study. The NAPIS source which delivers the nanoparticles allowing the increase of the secondary ion yield and the PSI-TOF mass spectrometer for the chemical analysis of the elements emitted from the sample surface.

The NAPIS source delivers a primary beam of accelerated nanoparticles in a Pelletron® 4MeV accelerator which is driven to a target. The NAPIS nanoparticles source has been developed and validated independently in the ORSAY PHYSICS Company firstly before its coupling on the accelerator.

The new extraction optics called ExOTOF as well as the PSI-TOF orthogonal extraction mass spectrometer have been developed for the reliable secondary ions study and the increase of the mass resolution.

These instruments have been specially designed for this project. This development will allow an efficient extraction and analysis of the secondary ions emitted from the sample surface using continuous primary beams and will have applications for atmospheric pressure studies. The assembly has been completely validated and the first tests of the output beam have been successfully carried out.