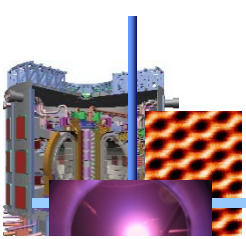


Détection d'ions négatifs en plasmas par spectrométrie de masse

Gilles Cartry

Laboratoire PIIM, Université d'Aix Marseille, CNRS



Les ions négatifs et la spectrométrie de masse, une clarification

Lorsque l'on parle d'ions négatifs et de spectrométrie de masse, il peut s'agir de:

① Détection de radicaux neutres par attachement d'électrons à l'entrée du spectromètre de masse

- Habituellement les neutres sont ionisés positivement dans la chambre d'ionisation du spectromètre pour pouvoir être détectés: $e + AB \rightarrow AB^+$
- Il est aussi possible de créer des ions négatifs (IN) dans la chambre d'ionisation: $e + XY \rightarrow XY^-$
Ces ions négatifs peuvent ensuite être mesurés par le spectromètre. Cette méthode, qui possède certains avantages, ne sera pas présentée ici

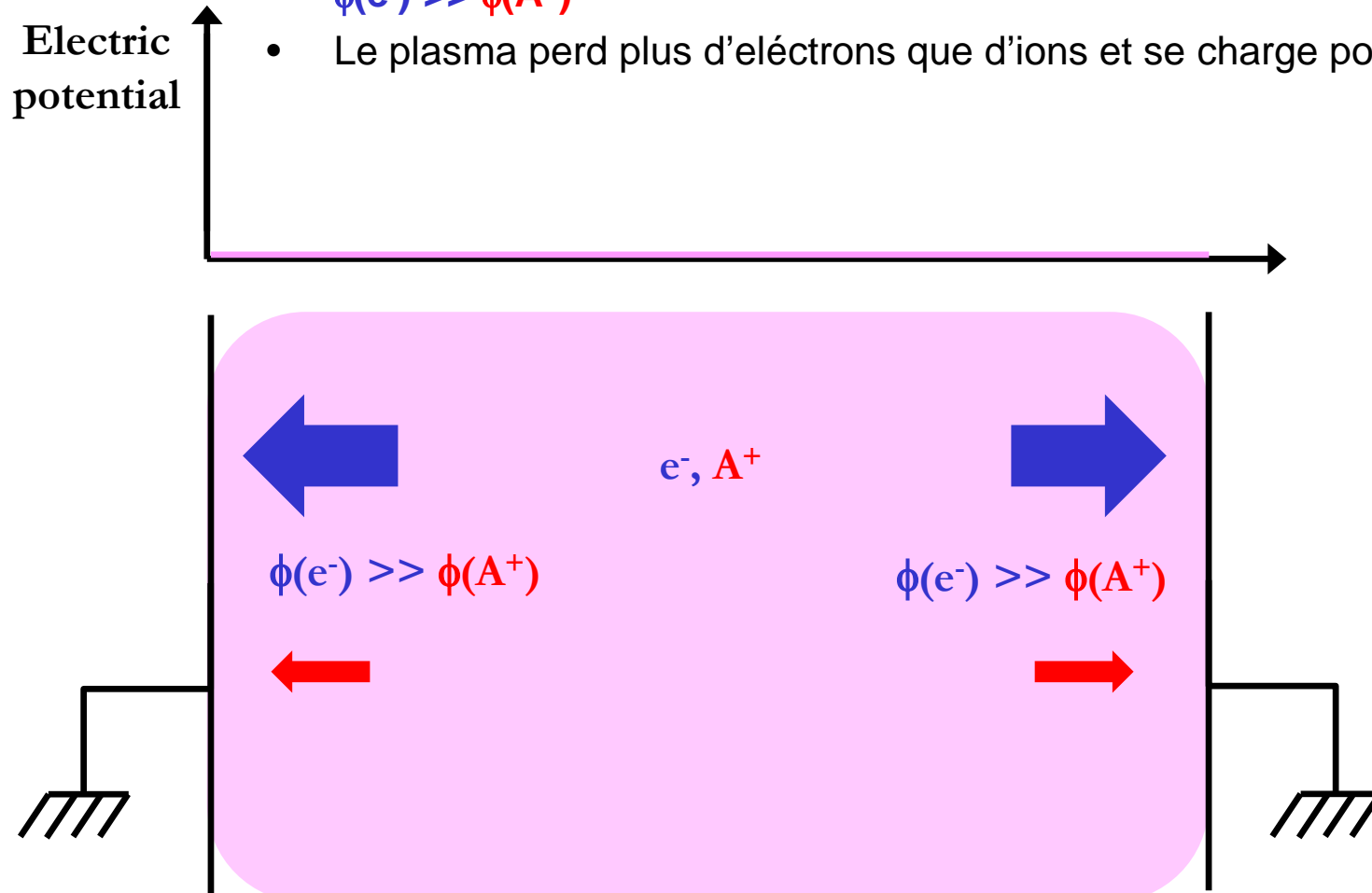
Stoffels E, Stoffels W W and Tachibana K 1998 Electron attachment mass spectrometry as a diagnostics for electronegative gases and plasmas *Review of Scientific Instruments* 69 116

② Détection d'ions négatifs créés dans le plasma

- C'est l'objet de cette présentation

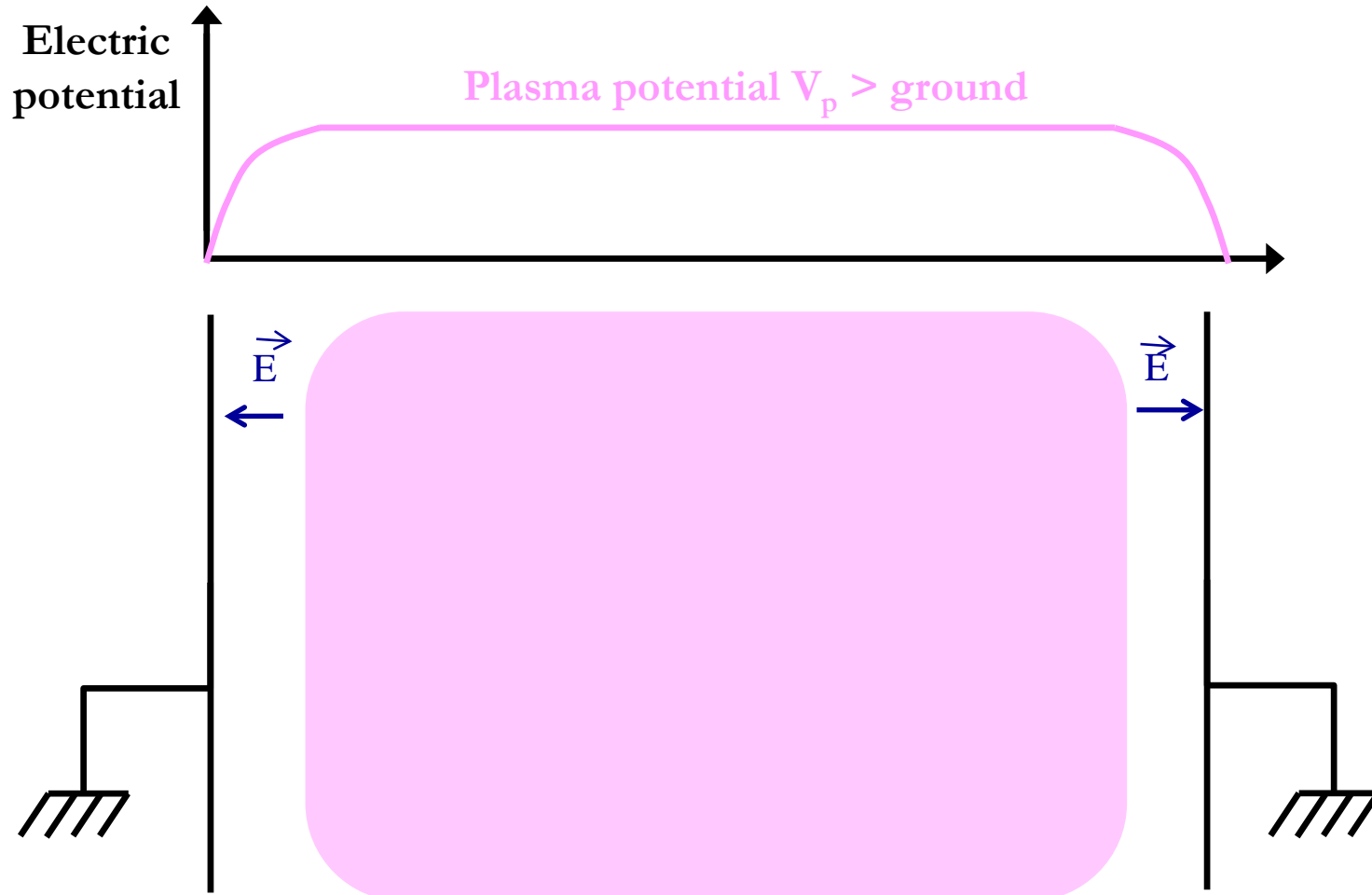
Les ions négatifs dans les plasmas

- Electrons = faible masse = forte mobilité
- Initialement: Flux d'électrons perdus à la paroi \gg Flux d'ions:
 $\phi(e^-) \gg \phi(A^+)$
- Le plasma perd plus d'électrons que d'ions et se charge positivement



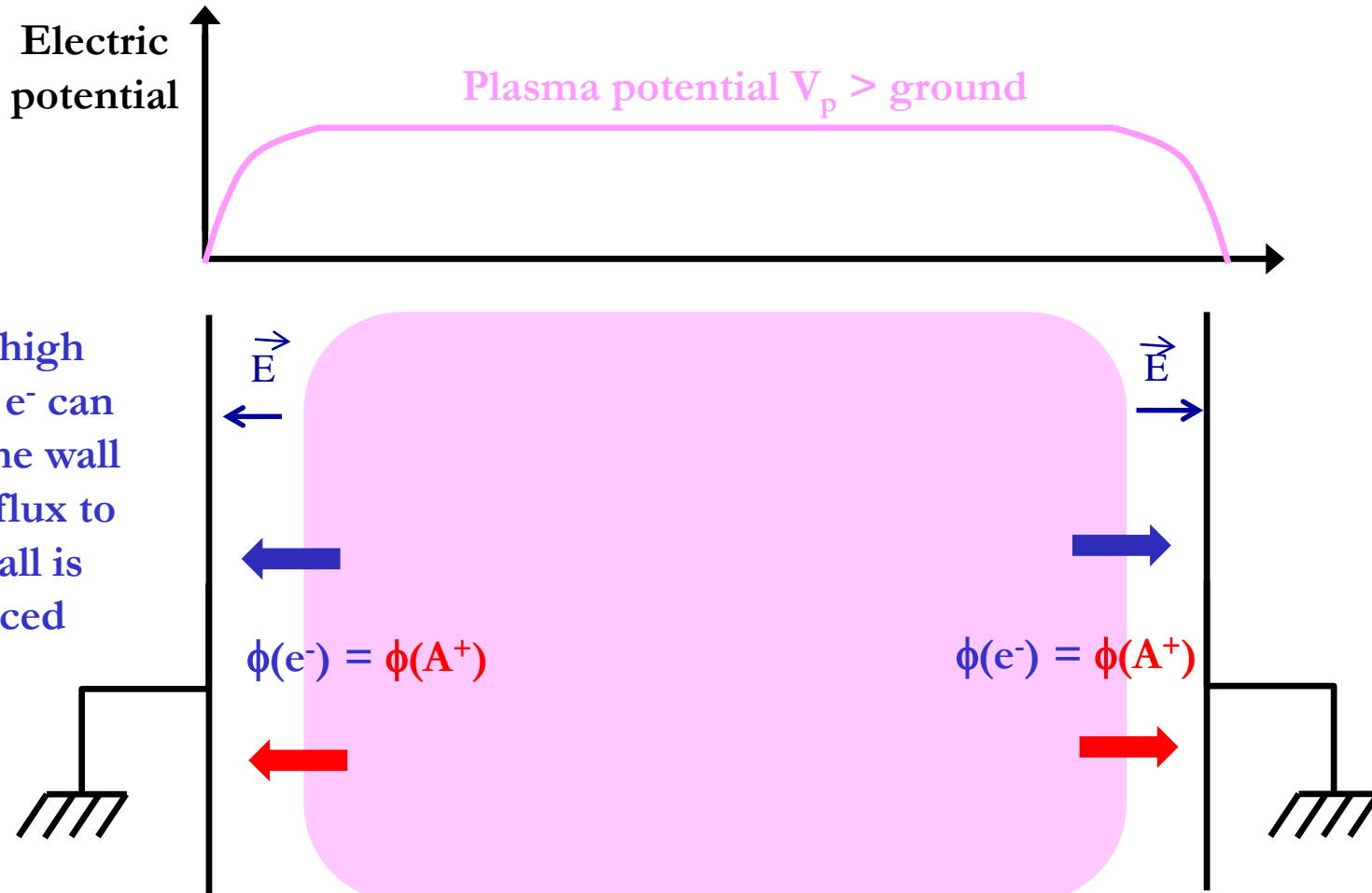
Les ions négatifs dans les plasmas

- Le potentiel du plasma V_p devient supérieur au potentiel des parois
- Une gaine se forme (zone de charge d'espace présentant un fort champ électrique dirigé vers la paroi)



Les ions négatifs dans les plasmas

- La perte d'électrons est ralentie, on atteint un état stationnaire où les flux perdus d'ions positifs et d'électrons sont égaux:
 $\phi(e^-) = \phi(A^+)$



Only high energy e^- can reach the wall
 The e^- flux to the wall is reduced

Les ions négatifs dans les plasmas

- La perte d'électrons est ralentie, on atteint un état stationnaire où les flux perdus d'ions positifs et d'électrons sont égaux:

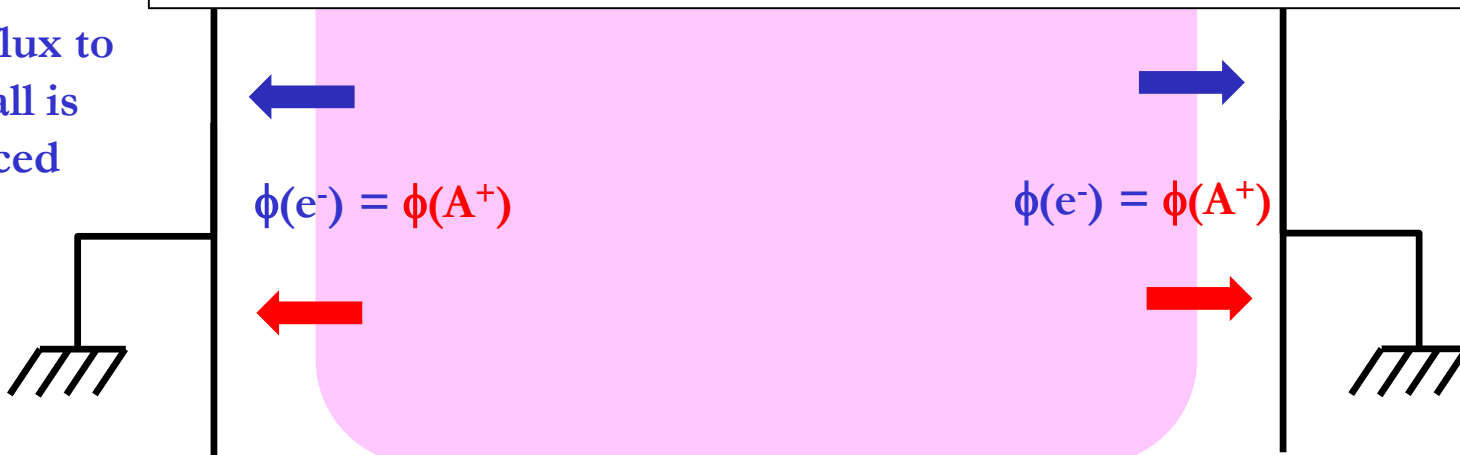
$$\phi(e^-) = \phi(A^+)$$

Electri
potenti

$$\phi(A^+) = n \sqrt{\frac{kTe}{mi}} = \phi(e^-) = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kTe}{\pi me}} \exp\left(\frac{-e\Delta V}{kTe}\right)$$

$$\Delta V = -\frac{kTe}{2} \ln\left(\frac{2\pi me}{mi}\right)$$

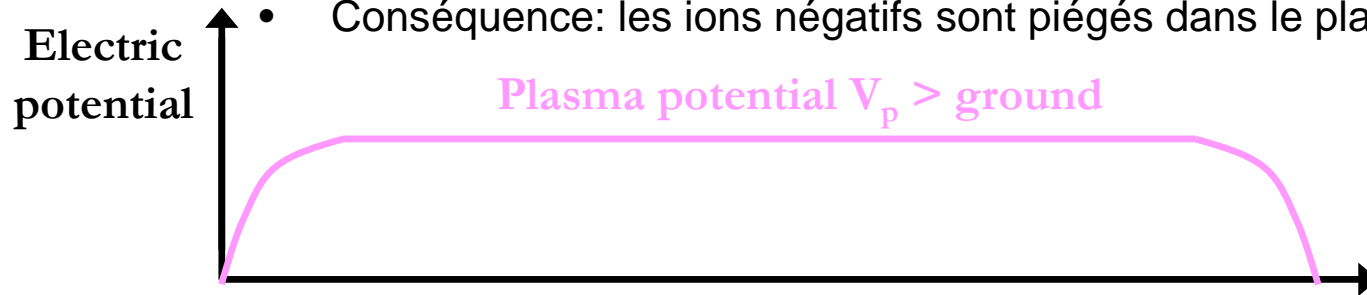
Only high energy e^- can reach the wall
The e^- flux to the wall is reduced



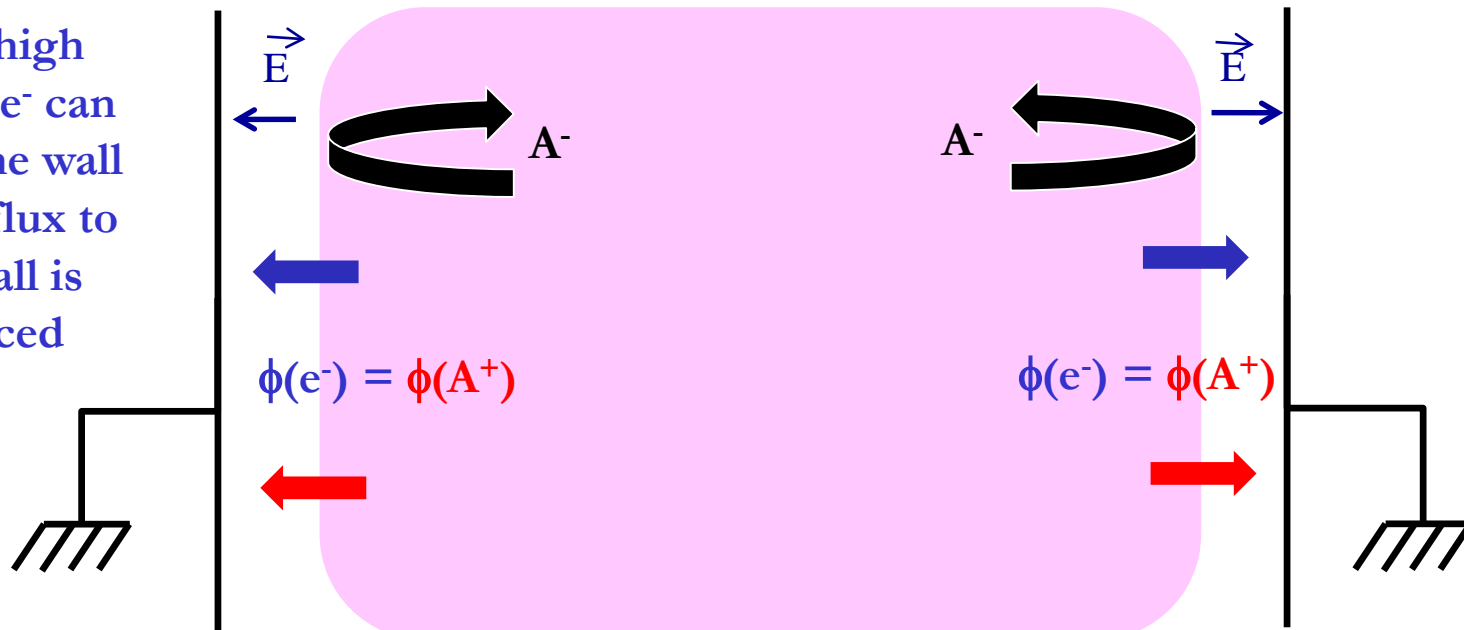
Les ions négatifs dans les plasmas



- La faible énergie des ions négatifs (IN) dans le plasma ne leur permet pas de vaincre la barrière de potentiel ΔV que représente la gaine
- Conséquence: les ions négatifs sont piégés dans le plasma !

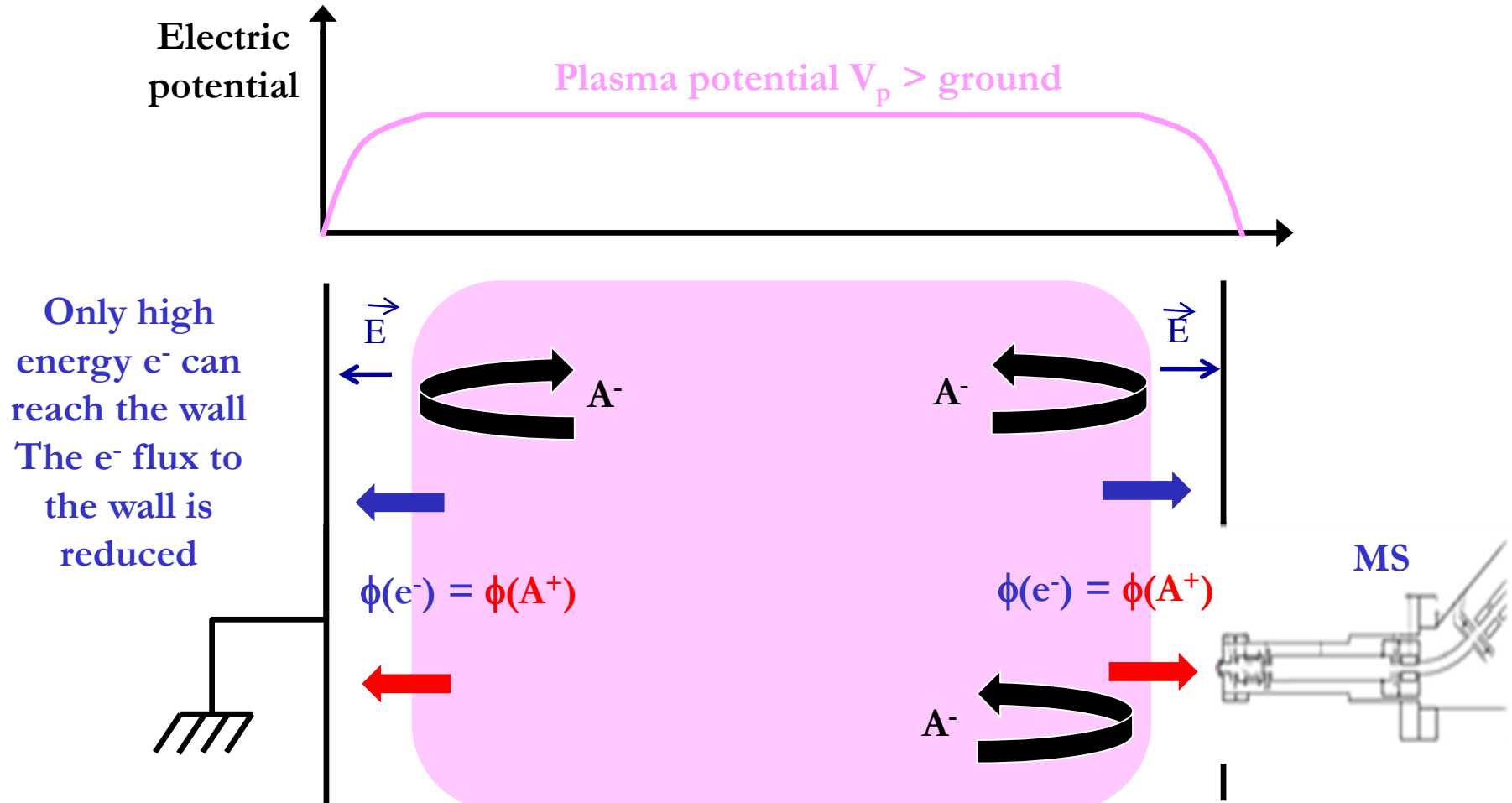


Only high energy e^- can reach the wall
The e^- flux to the wall is reduced

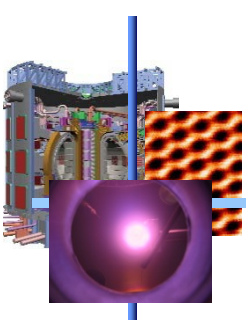


Les ions négatifs dans les plasmas

- Si l'on met un spectromètre de masse (MS) en bordure ou dans le plasma, on détecte les ions positifs mais pas les ions négatifs (IN) !



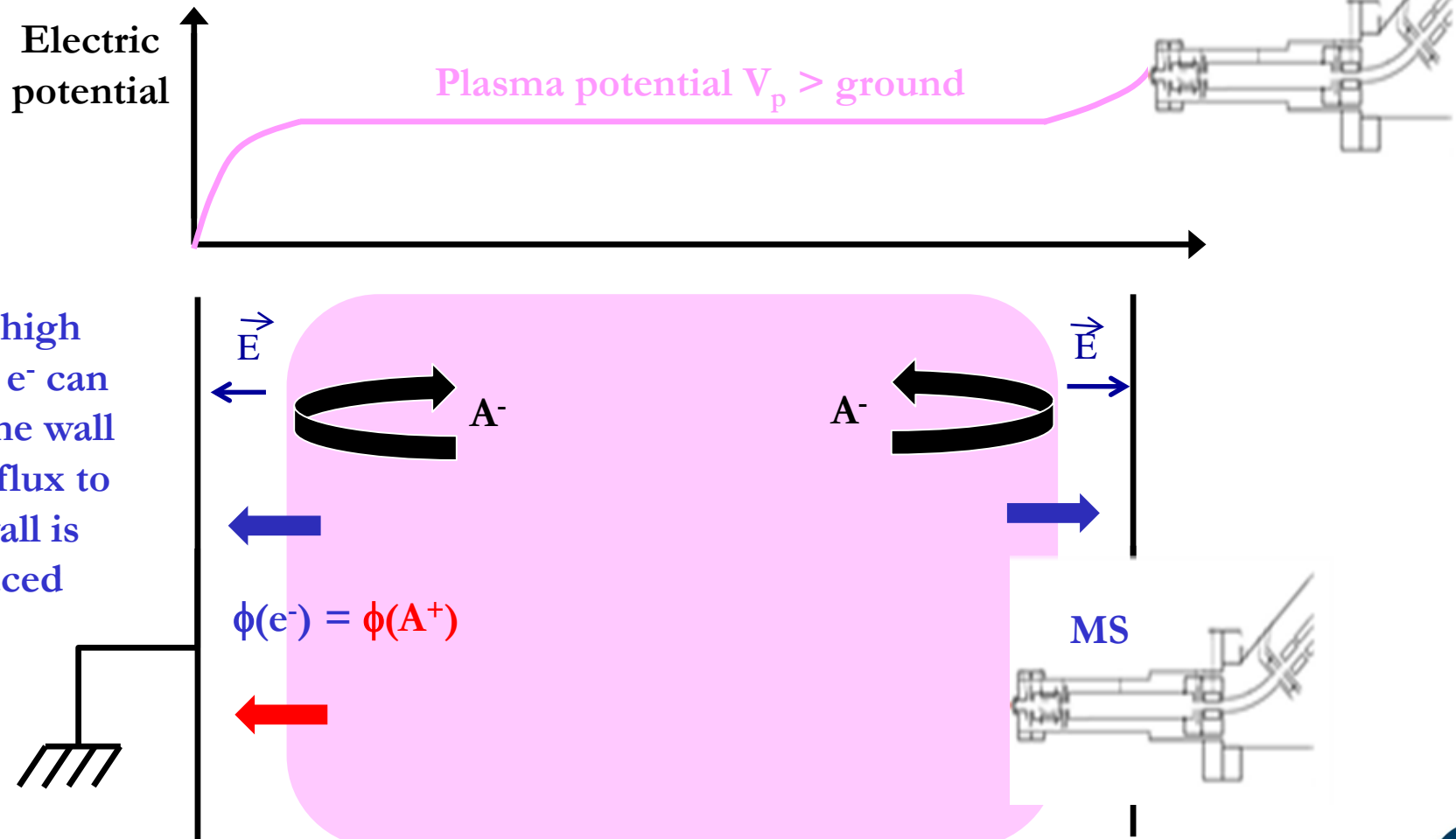
Les ions négatifs dans les plasmas



- ❖ Les ions négatifs sont piégés dans les plasmas par les gaines
- ❖ Comment les détecter par spectrométrie de masse ?
 - ❖ Une gaine se formera toujours devant le spectromètre de masse
 - ❖ Cette gaine empêche les ions négatifs de sortir
- ❖ On peut imaginer de polariser positivement par rapport au plasma l'entrée du spectromètre de masse...

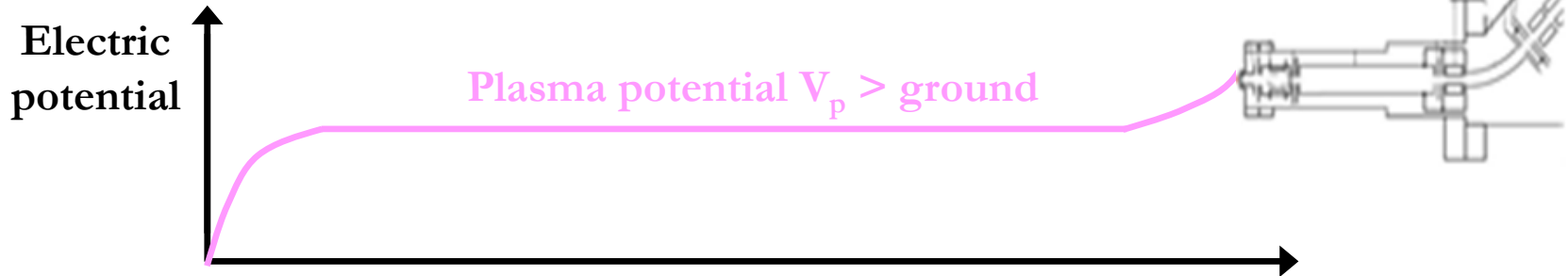
Les ions négatifs dans les plasmas

- Peut-on polariser positivement le nez du MS pour attirer les IN ?

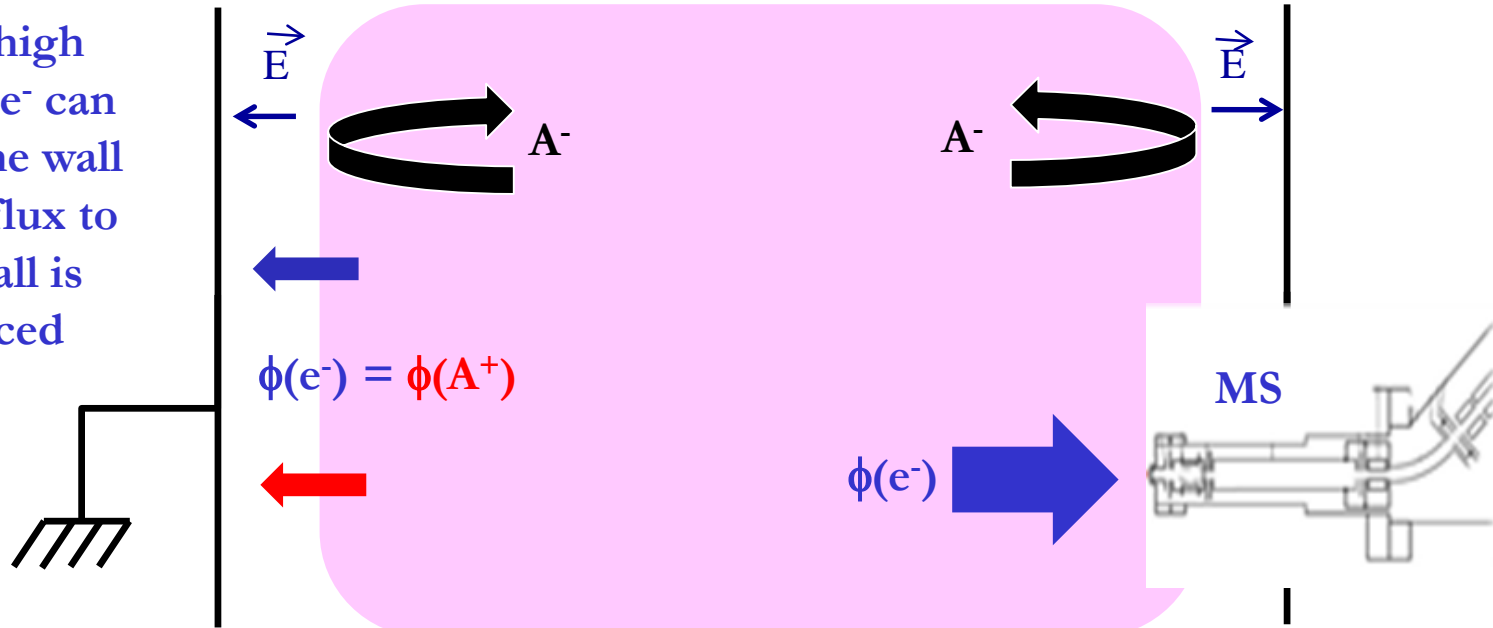


Les ions négatifs dans les plasmas

- Ceci provoque un flux important d'électrons vers le MS
- Le plasma se charge positivement, le potentiel plasma monte...

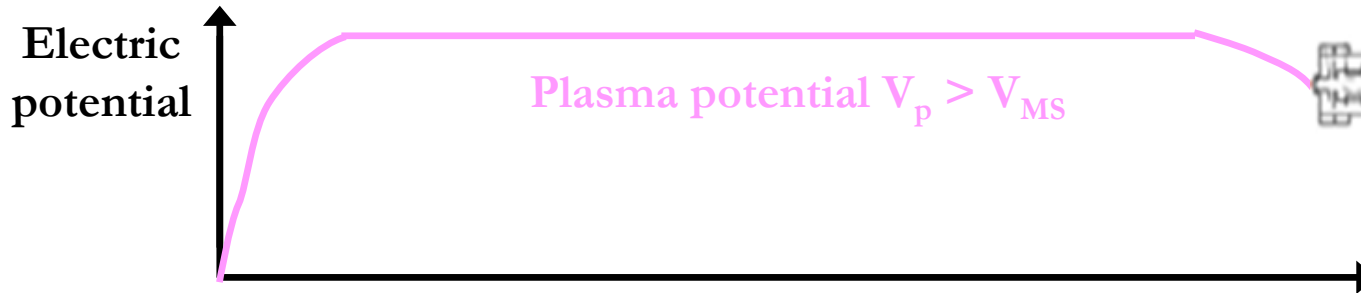


Only high energy e^- can reach the wall
The e^- flux to the wall is reduced

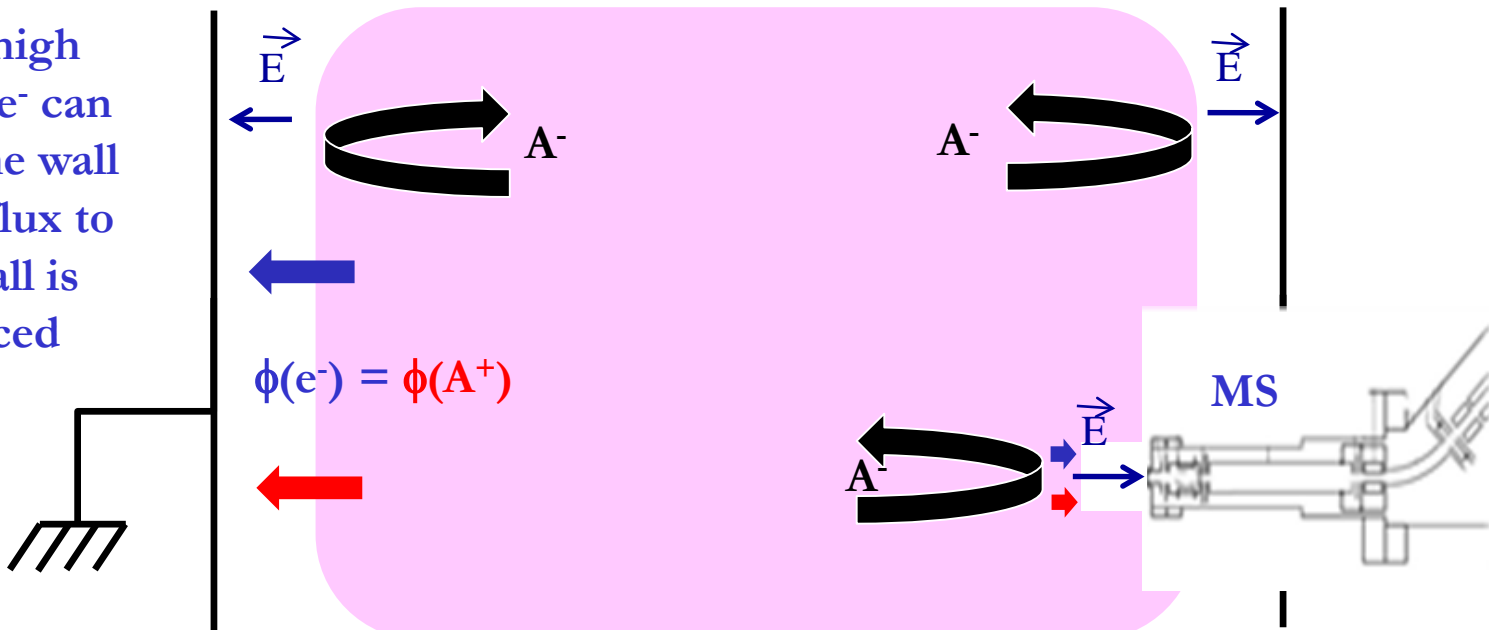


Les ions négatifs dans les plasmas

- V_p devient supérieur à la polarisation du MS
- Les ions négatifs sont piégés



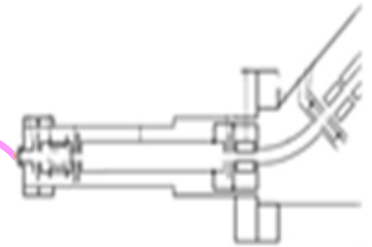
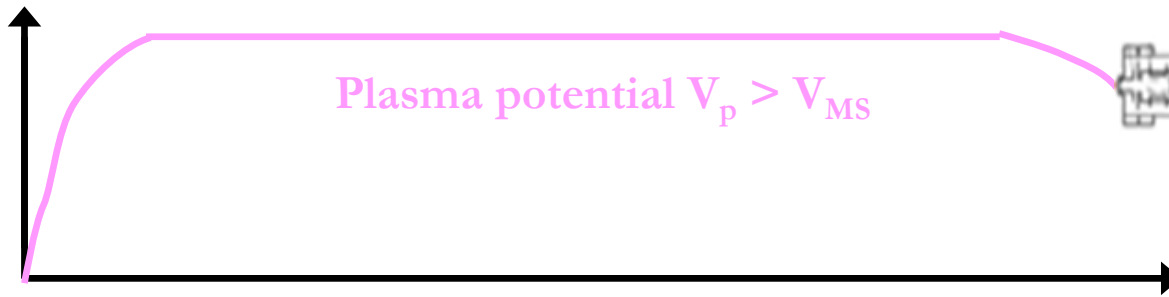
Only high energy e^- can reach the wall
The e^- flux to the wall is reduced



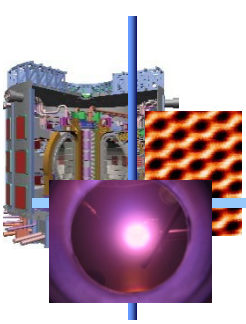
Les ions négatifs dans les plasmas

- La structure de potentiel est souvent plus compliquée que représentée ici
- mais le résultat est le même... dans la plupart des cas la méthode ne marche pas

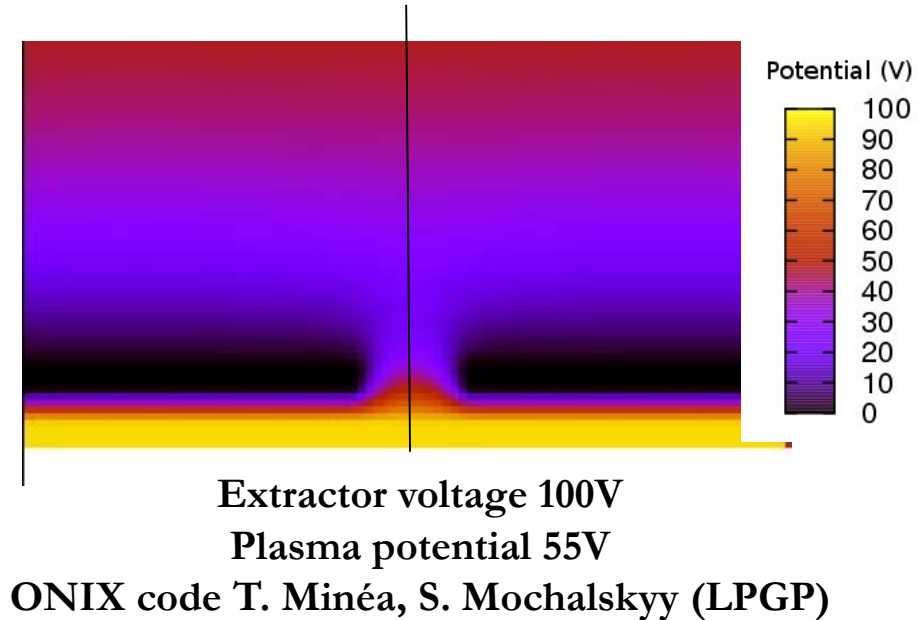
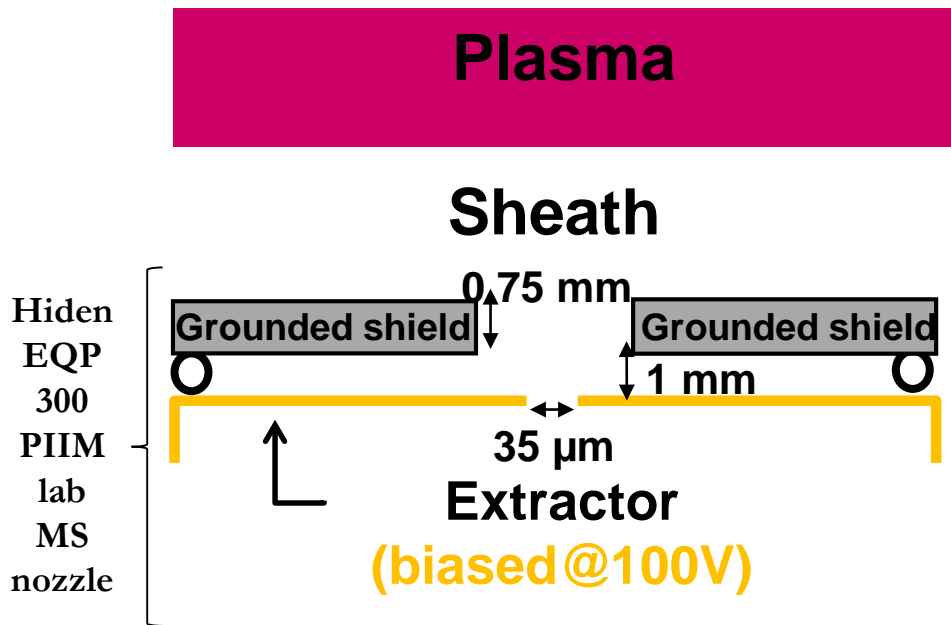
Electric
potential



Les ions négatifs dans les plasmas



Un exemple:
 Plasma H₂ ; 0.2 Pa ; 100 W
 V_p = 55 V ; V_{MS} = 100 V

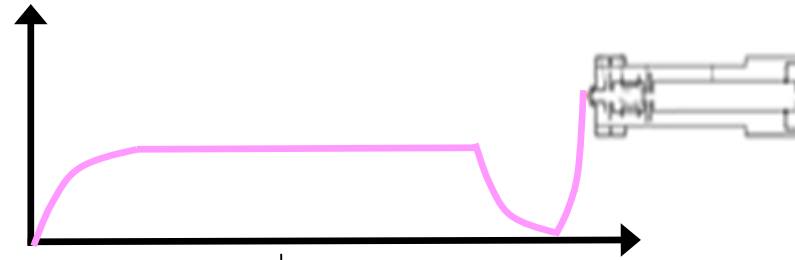


Ahmad A et al 2013 *Plasma Sources Science and Technology* 22 025006

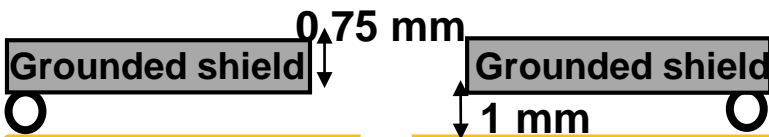
Les ions négatifs dans les plasmas



Un exemple:
 Plasma H₂ ; 0.2 Pa ; 100 W
 V_p = 55 V ; V_{MS} = 100 V

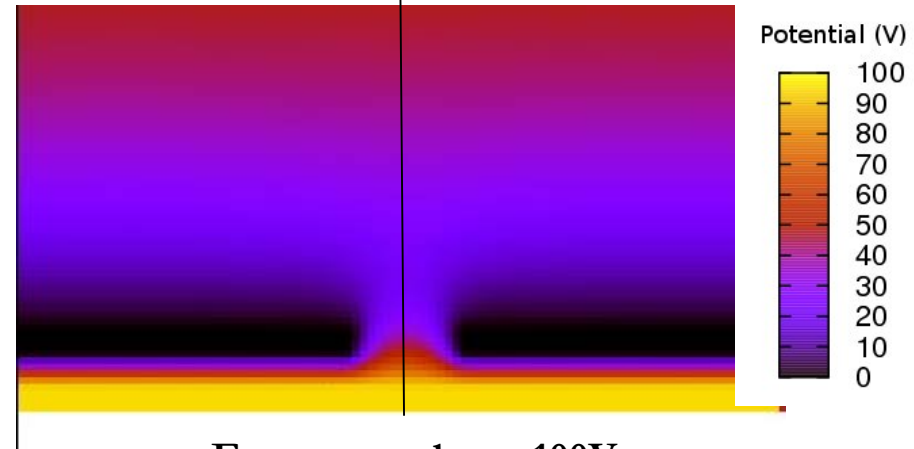


Sheath



Hidden
 EQP
 300
 PIIM
 lab
 MS
 nozzle

Extractor
 (biased @ 100V)

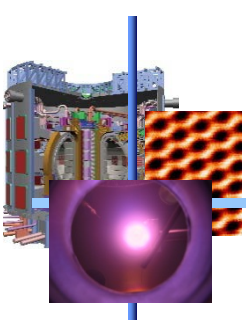


Extractor voltage 100V
 Plasma potential 55V

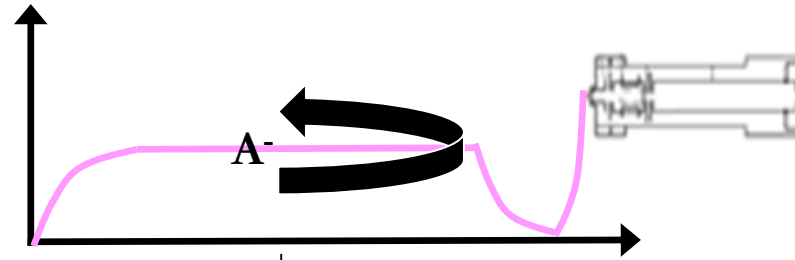
ONIX code T. Minéa, S. Mochalsky (LPGP)

Ahmad A et al 2013 *Plasma Sources Science and Technology* 22 025006

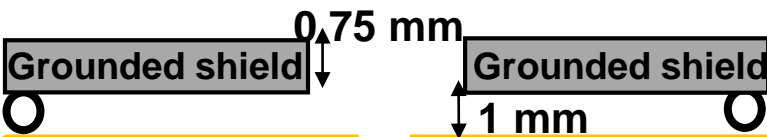
Les ions négatifs dans les plasmas



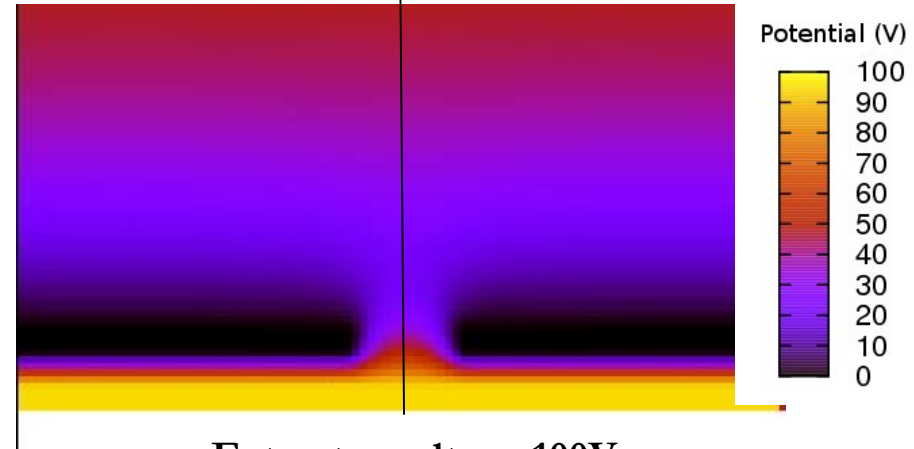
Un exemple:
 Plasma H₂ ; 0.2 Pa ; 100 W
 V_p = 55 V ; V_{MS} = 100 V



Sheath



Hidden
 EQP
 300
 PIIM
 lab
 MS
 nozzle

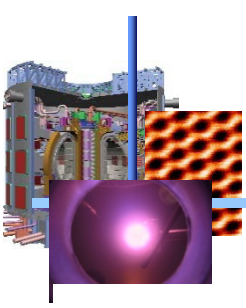


Extractor voltage 100V
 Plasma potential 55V

ONIX code T. Minéa, S. Mochalsky (LPGP)

Ahmad A et al 2013 *Plasma Sources Science and Technology* 22 025006

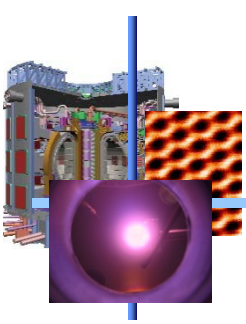
Les ions négatifs dans les plasmas



- ❖ Polariser l'entrée du spectromètre de masse positivement par rapport au plasma:
 - ❖ Cela ne marche pas en général
 - ❖ Dans certaines conditions, on peut réussir à maintenir une gaine anodique (champ électrique dirigée depuis le MS vers le plasma). C'est relativement rare... voir pour cela:

Barnat E V, Laity G R and Baalrud S D 2014 Response of the plasma to the size of an anode electrode biased near the plasma potential *Physics of Plasmas* 21 103512

Quand et comment peut-on détecter les ions négatifs par spectrométrie de masse ?



① Si la gaine est absente

- ❖ En utilisant une barrière magnétique qui piège les électrons
- ❖ En post décharge (en pulsant le plasma)

② Si les ions négatifs dans le plasma ont suffisamment d'énergie pour franchir la barrière de potentiel de la gaine

Quand et comment peut-on détecter les ions négatifs par spectrométrie de masse ?

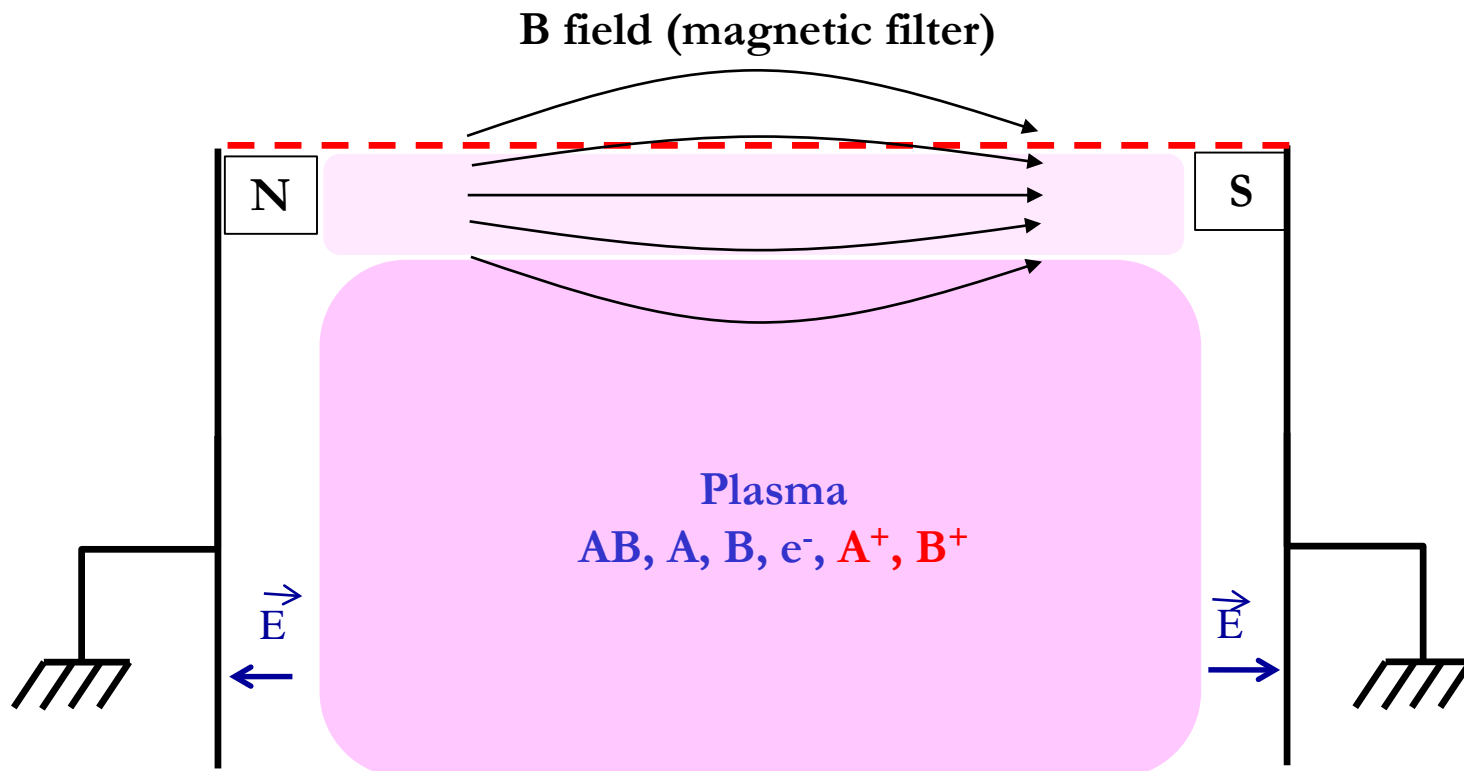
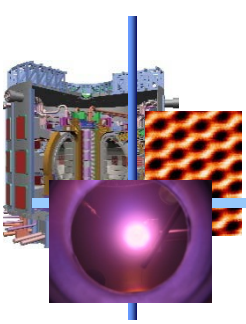


① Si la gaine est absente

- ❖ En utilisant une barrière magnétique qui piège les électrons
- ❖ En post décharge (en pulsant le plasma)

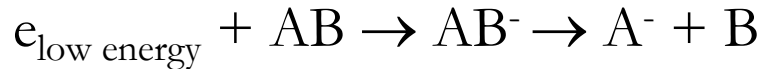
② Si les ions négatifs dans le plasma ont suffisamment d'énergie pour franchir la barrière de potentiel de la gaine

Barrière magnétique



Barrière magnétique

- ❖ Dans la plupart des plasmas les ions négatifs sont formés par attachement dissociatif d'électrons de faible énergie sur les molécules:

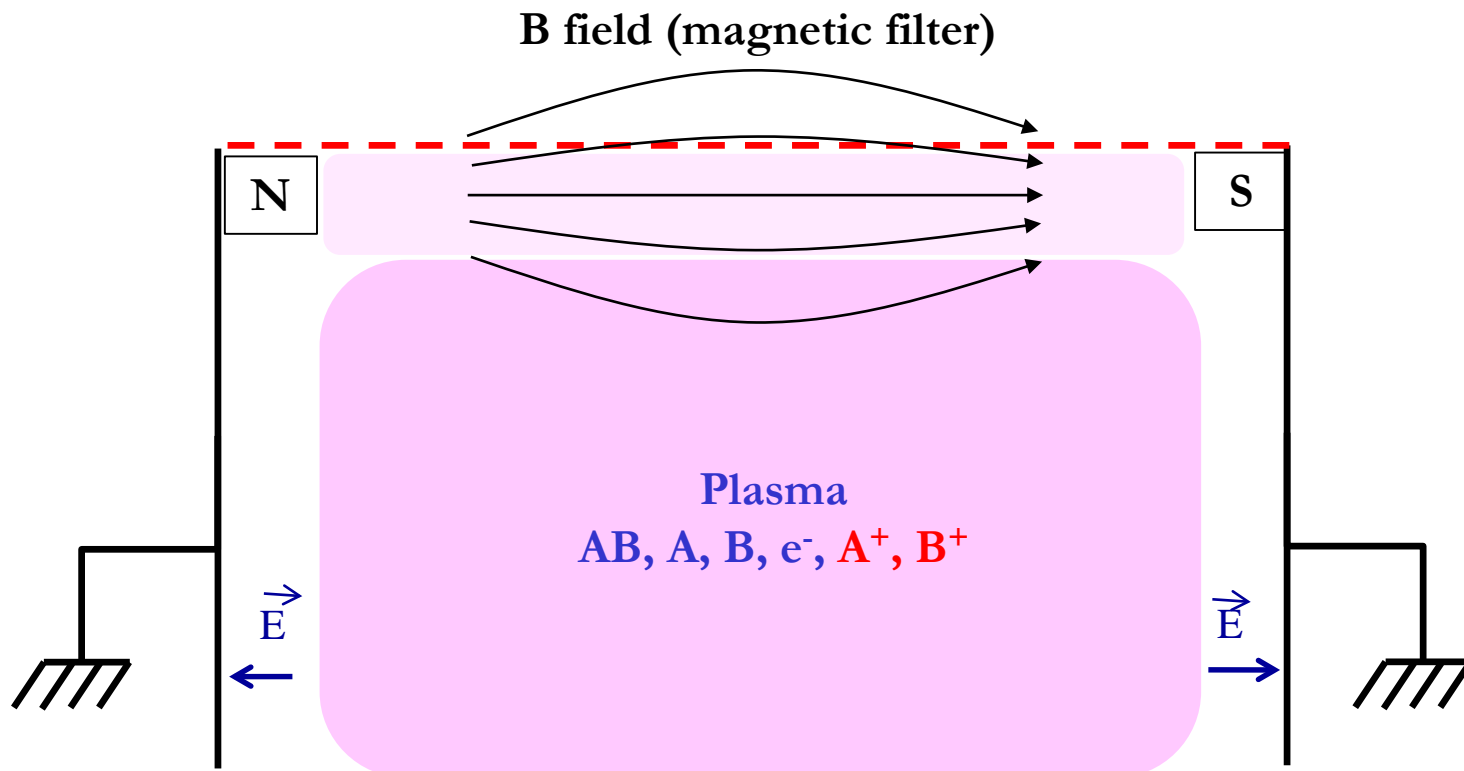
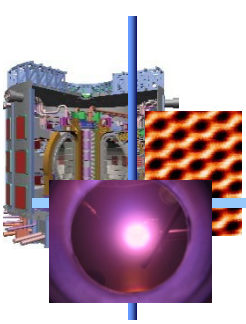


- ❖ Et détruit en partie par collision avec des électrons de plus grande énergie:

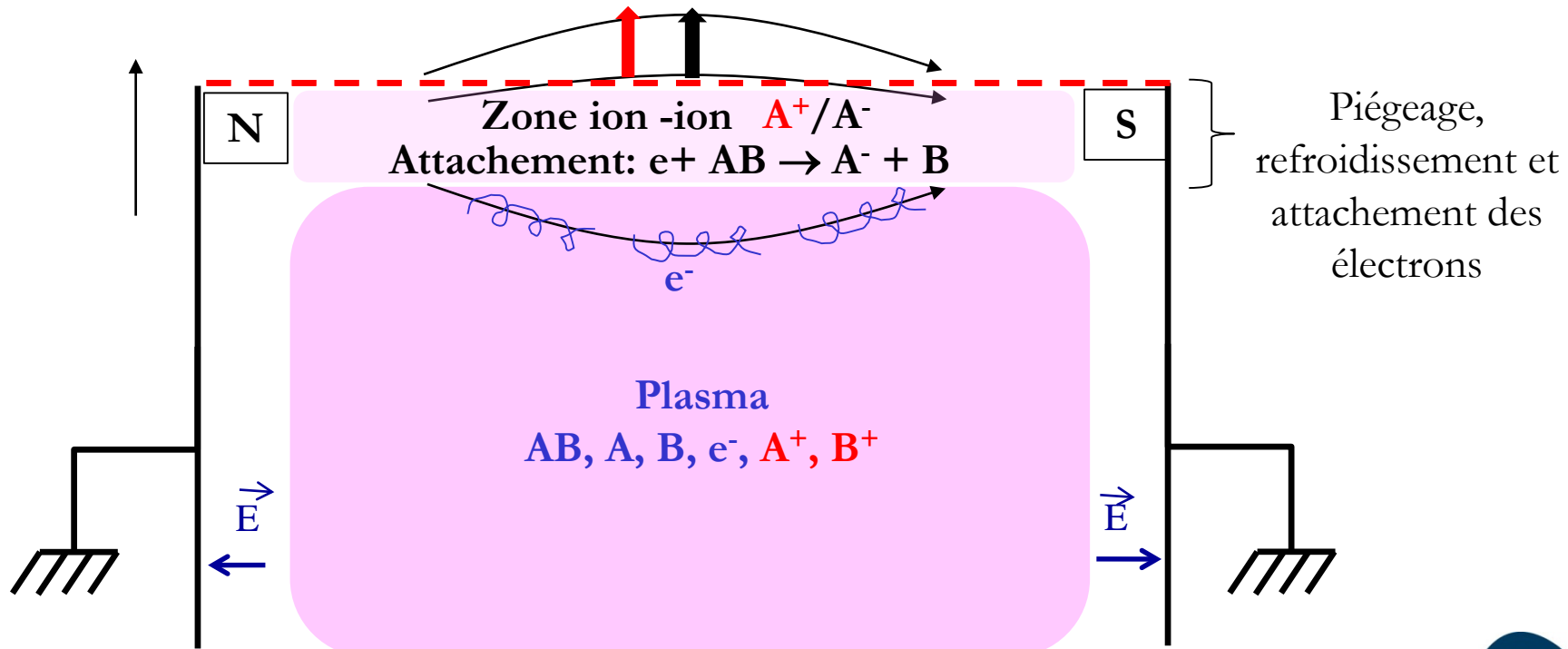


Dans une barrière magnétique, les électrons sont piégés, leur temps de vie augmente permettant ainsi leur refroidissement et leur attachement sur les molécules

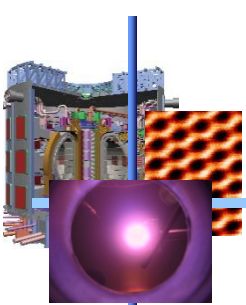
Barrière magnétique



Barrière magnétique

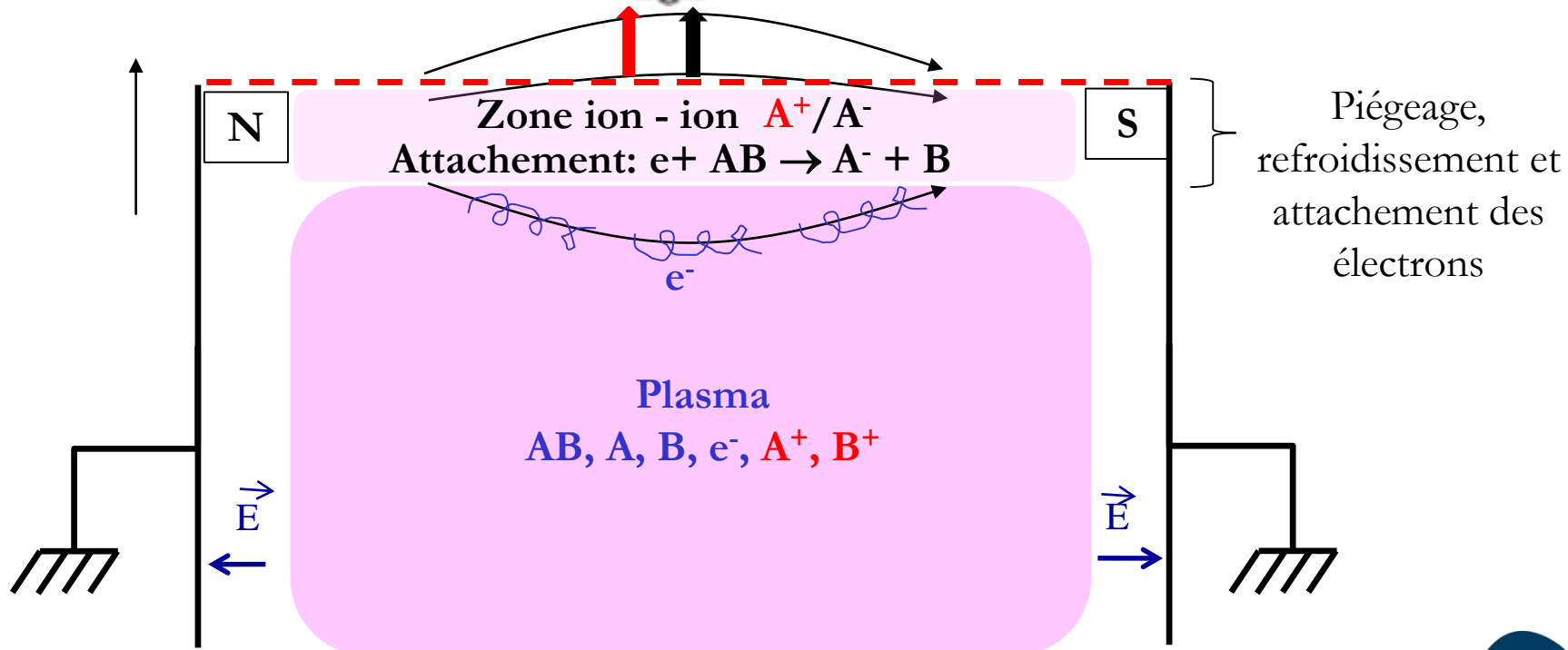
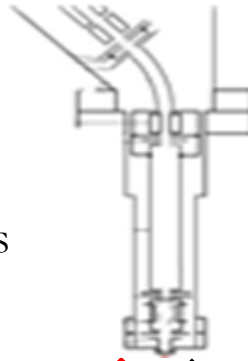


Barrière magnétique



- Il n'y a pas de différence de mobilité entre espèces positives et négatives donc pas de gaine
- Les ions négatifs ne sont pas piégés

- Les ions négatifs peuvent être détectés avec le spectromètre de masse de la même manière que les ions positifs
- Sur le principe, il suffit d'inverser toutes les tensions du MS



Barrière magnétique

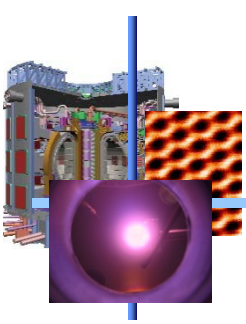
- ❖ On détecte dans cette situation uniquement les IN formés par attachement dans la zone de filtrage magnétique
- ❖ Les IN formés dans le plasma ne sortent pas et ne sont pas détectés
- ❖ Ceci n'a de véritable intérêt que si les IN formés sont utilisés pour une application
 - ❖ Les sources d'IN pour la fusion thermonucléaire utilisent une barrière magnétique

Heinemann B et al Fusion Eng. Des. 88 512–6

- ❖ Il existe des prototypes de propulseur plasma pour satellite utilisant une barrière magnétique et des plasmas ions-ions

Aaenesland et al IEEE transactions on plasma science 43 (2014) p321

Quand et comment peut-on détecter les ions négatifs par spectrométrie de masse ?

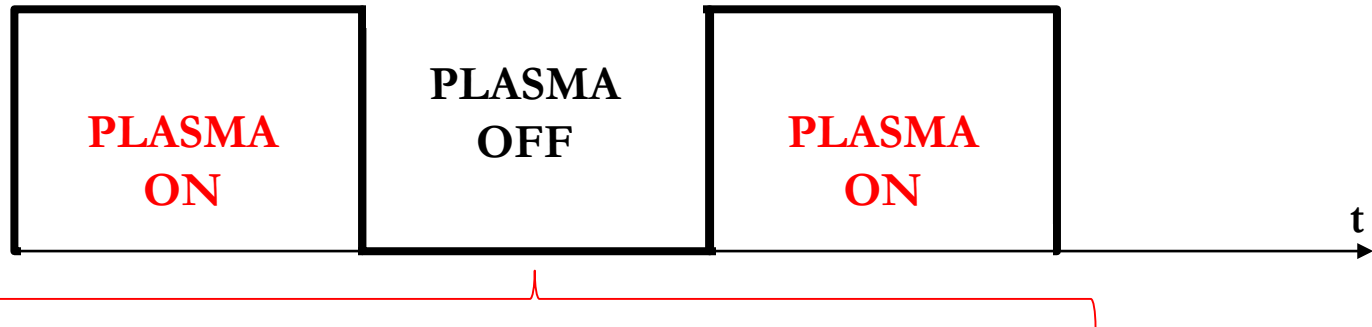


① Si la gaine est absente

- ❖ En utilisant une barrière magnétique qui piège les électrons
- ❖ En post décharge (en pulsant le plasma)

② Si les ions négatifs dans le plasma ont suffisamment d'énergie pour franchir la barrière de potentiel de la gaine

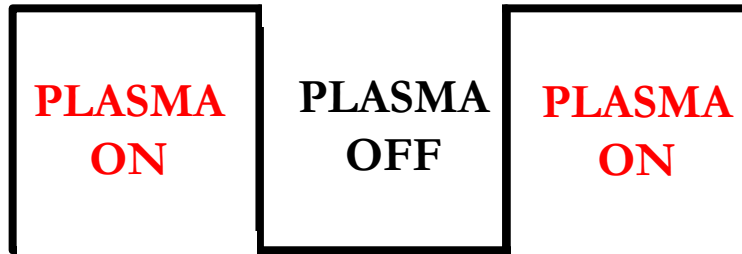
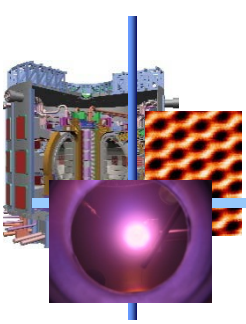
Plasmas pulsés



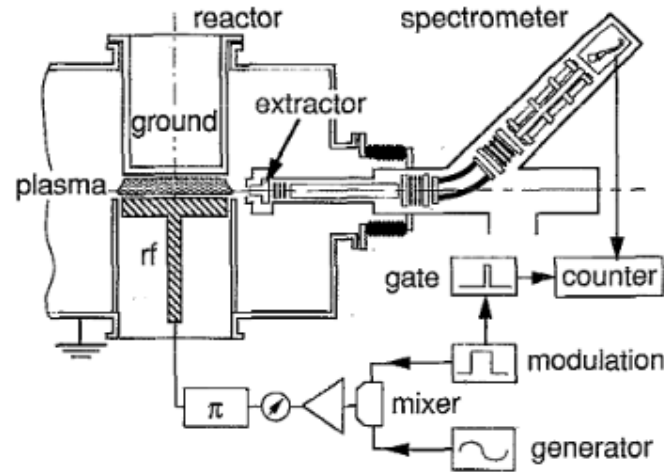
- ❖ Pendant la période OFF la température des électrons refroidit très vite (quelques μs à dizaine de μs)
- ❖ Les IN vont sortir du plasma lorsque la chute de potentiel dans la gaine aura suffisamment diminuée
(T_e et n_e diminuent, il reste un plasma ion-ion)

$$\Delta V = - \frac{kT_e}{2} \ln\left(\frac{2\pi m_e}{m_i}\right)$$
- ❖ Dans ces conditions on détecte
 - ❖ Les ions négatifs formés pendant la phase ON
 - et/ou
 - ❖ Les ions négatifs formés par attachement pendant la phase OFF: $e + AB \rightarrow A^- + B$

Plasmas pulsés

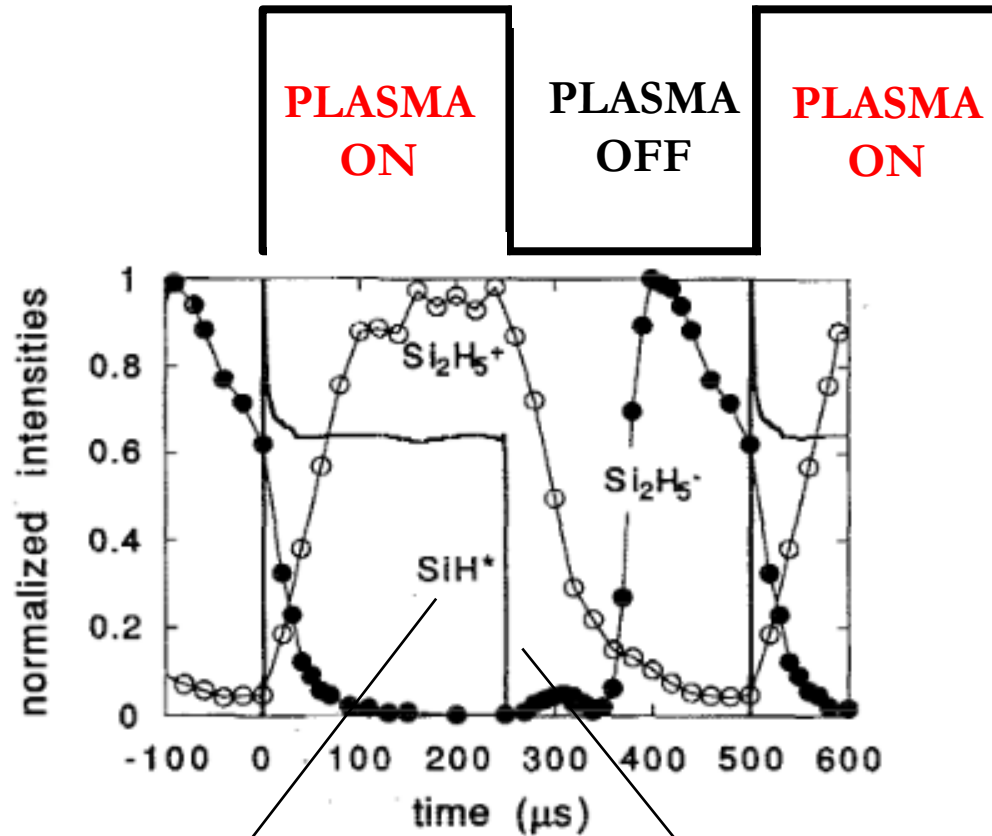
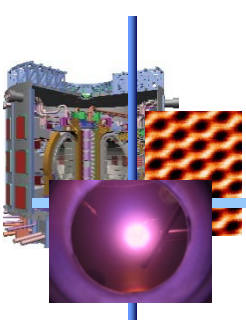


**Plasma RF pulsé de silane (SiH_4)
10 Pa**



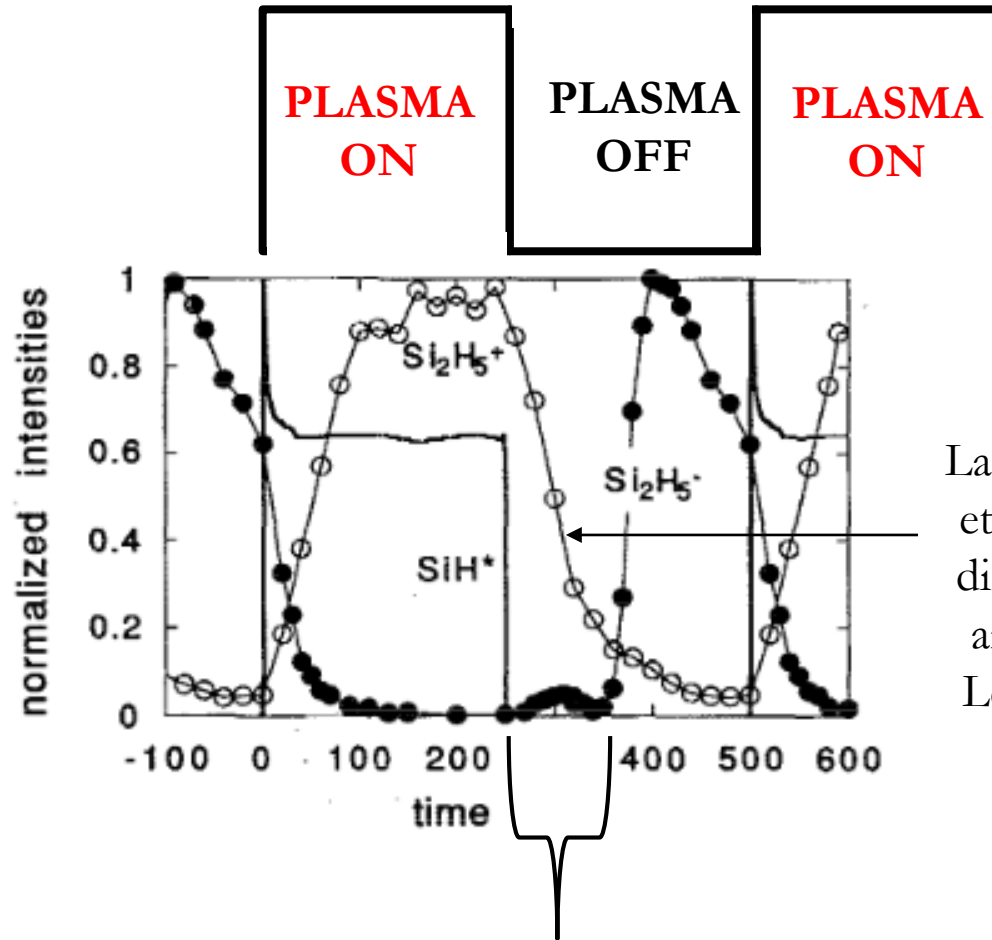
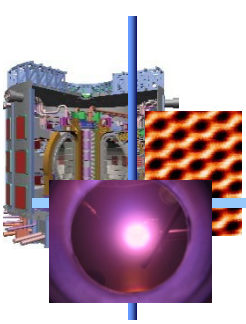
Howling A A, Sansonnens L, Dorier J-L and Hollenstein C 1994
Time-resolved measurements of highly polymerized negative ions
in radio frequency silane plasma deposition experiments Journal of
Applied Physics 75 1340

Plasmas pulsés



Refroidissement très rapide des électrons

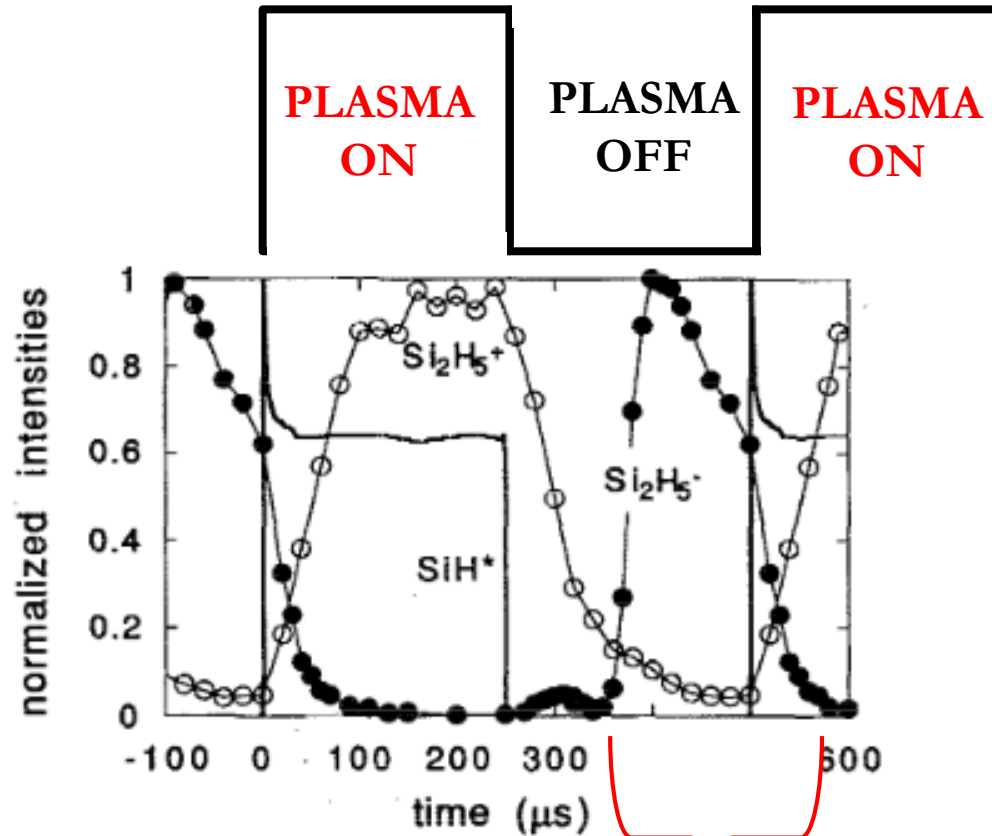
Plasmas pulsés



La densité d'ions positifs et la densité d'électrons diminuent par diffusion ambipolaire à la paroi. Le rapport I_N/I_P tend petit à petit vers 1

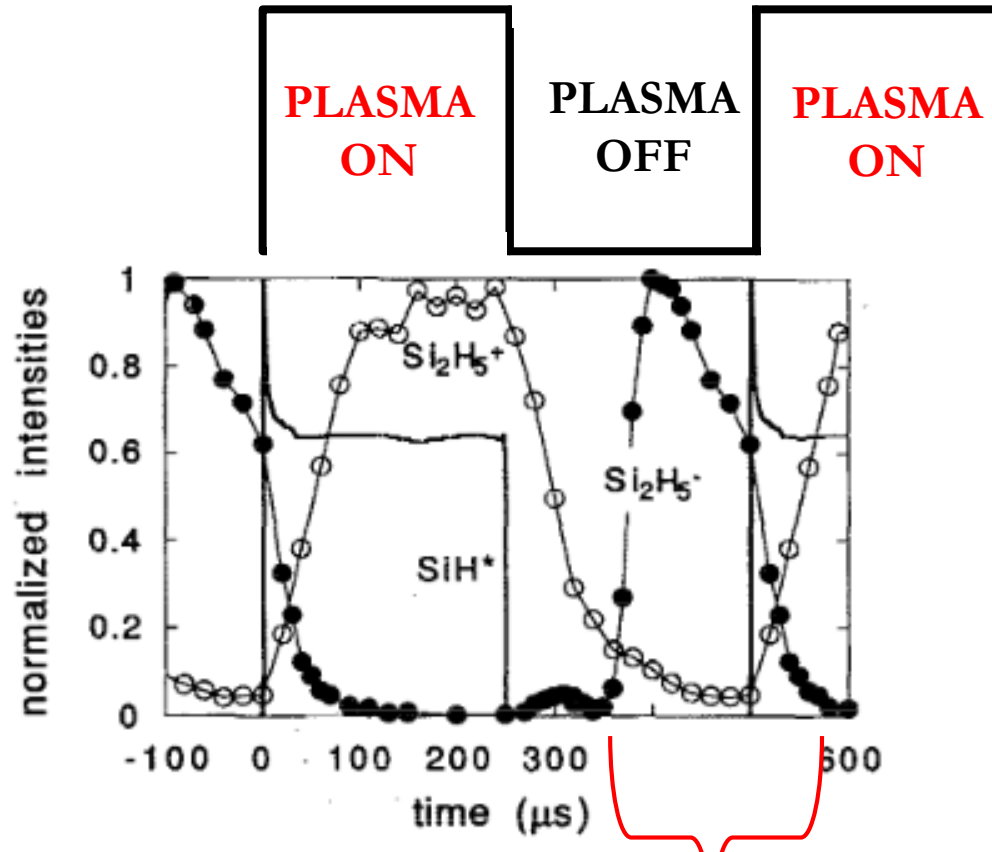
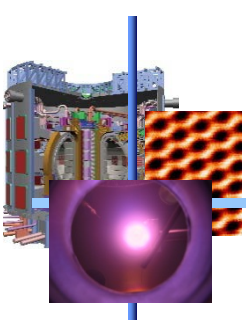
Temps nécessaire pour obtenir un plasma quasi ion-ion dans lequel il n'y a plus de différence de mobilité entre espèces chargés (\Rightarrow disparition de la gaine)
+ temps de transit des ions dans le spectromètre de masse

Plasmas pulsés



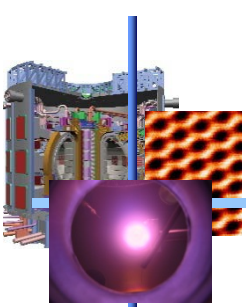
Détection des ions négatifs

Plasmas pulsés



Les ions négatifs détectés viennent-ils du plasma ou sont-ils formés par attachement dissociatif pendant la phase OFF ?

Plasmas pulsés



Les ions négatifs détectés viennent-ils du plasma ou sont ils formés par attachement dissociatif pendant la phase OFF ?

- ❖ Il n'est pas facile de répondre à cette question
- ❖ Il faut analyser au cas par cas en faisant varier les conditions expérimentales (rapport cyclique, fréquence) et en étudiant le plasma (analyses des électrons, analyse des neutres...)
- ❖ On peut se référer au papier suivant qui fournit une analyse très complète de ce genre de situations:

Overzet L J, Lin Y and Luo L 1992

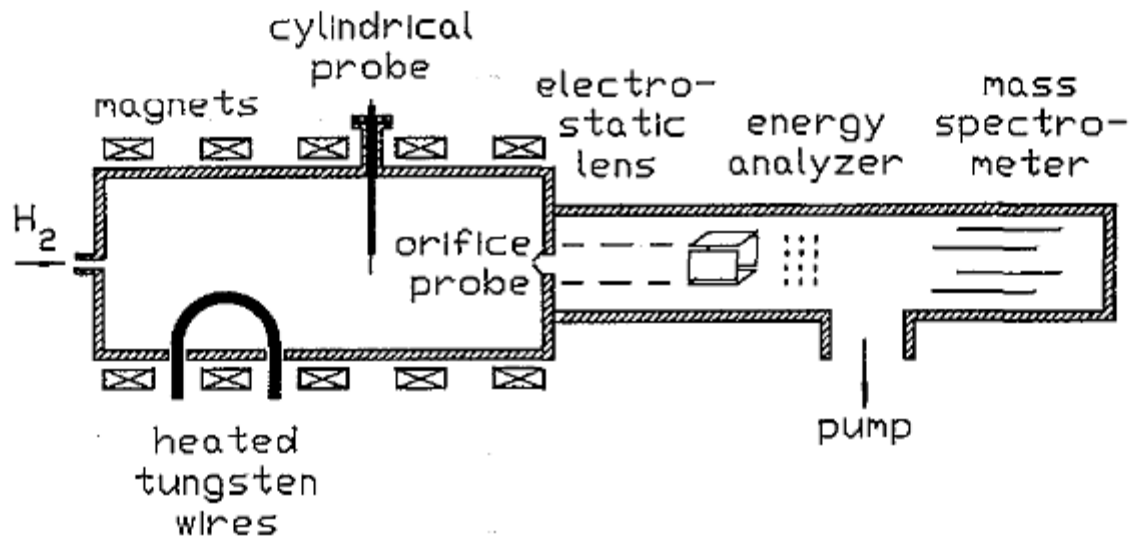
Modeling and measurements of the negative ion flux from amplitude modulated rf discharges

Journal of Applied Physics 72 5579

Plasmas pulsés

Un exemple

Plasma créé par filaments en H_2 , $P < 0.5$ Pa



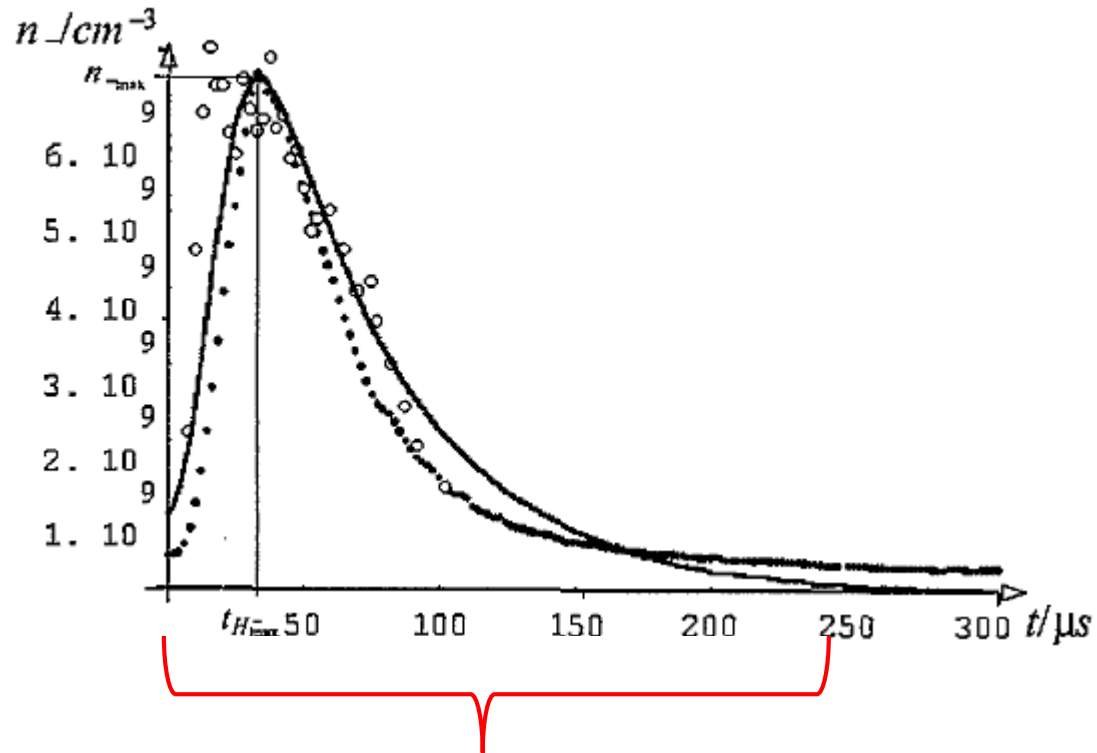
Katsch H-M, Quandt E and Koster A 1995 Comparison of time-resolved H-density measurements in a hydrogen discharge and model calculations *Journal of Physics D: Applied Physics* 28 493

Plasmas pulsés



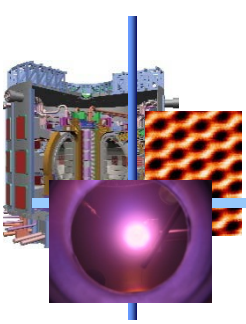
**PLASMA
ON**

**PLASMA
OFF**



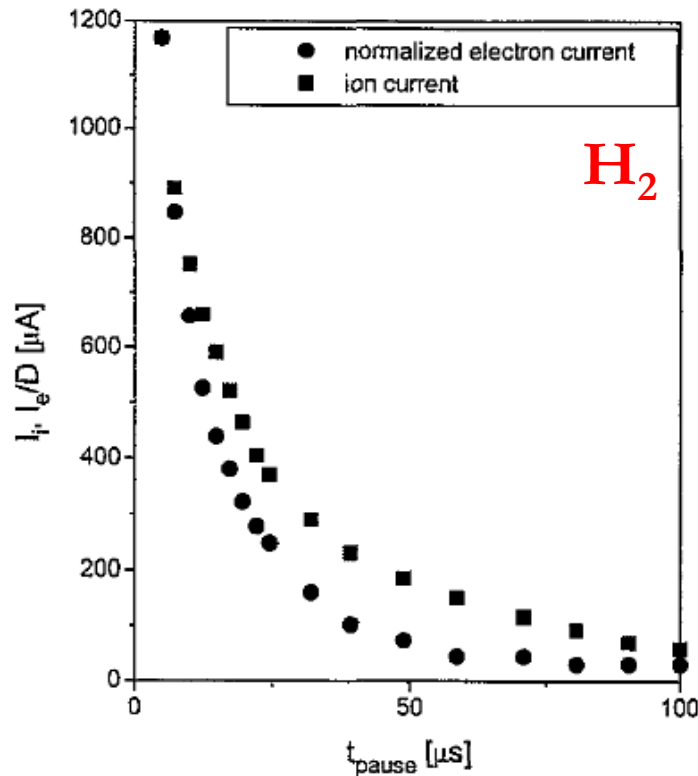
Les ions négatifs H^- détectés viennent-ils du plasma ou sont-ils formés par attachement dissociatif pendant la phase OFF ?

Plasmas pulsés



**PLASMA
ON**

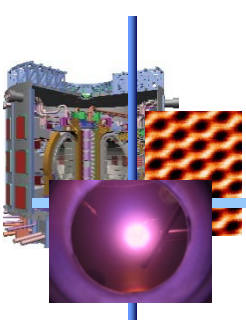
**PLASMA
OFF**



Le courant d'électrons (sonde de Langmuir) décroît plus vite que le courant d'ions positifs

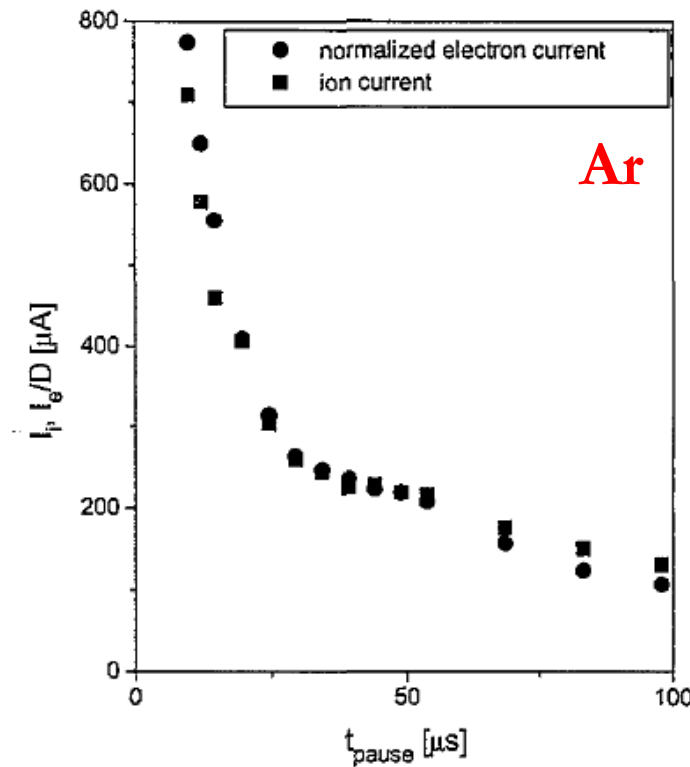
Ceci suggère que les électrons sont perdus par attachement dissociatif plutôt que par diffusion à la paroi avec les ions positifs

Plasmas pulsés



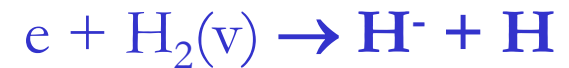
**PLASMA
ON**

**PLASMA
OFF**

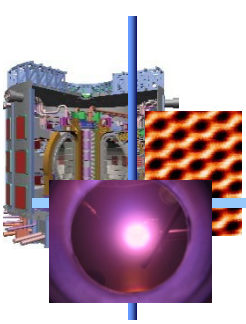


Ce phénomène ne se produit pas en argon, les courants d'électrons et d'ions positifs diminuent de la même façon

Les ions négatifs observés sont probablement formés par attachement dissociatif pendant la période OFF



Quand et comment peut-on détecter les ions négatifs par spectrométrie de masse ?



① Si la gaine est absente

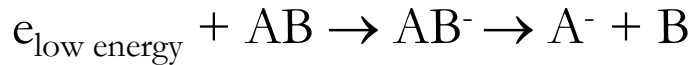
- ❖ En utilisant une barrière magnétique qui piège les électrons
- ❖ En post décharge (en pulsant le plasma)

② Si les ions négatifs dans le plasma ont suffisamment d'énergie pour franchir la barrière de potentiel de la gaine

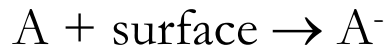
Ions négatifs énergétiques



- ❖ Dans la plupart des plasmas les ions négatifs sont principalement formés par attachement dissociatif d'électrons de faible énergie sur les molécules:



- ❖ Mais ils peuvent être aussi formés en surface:

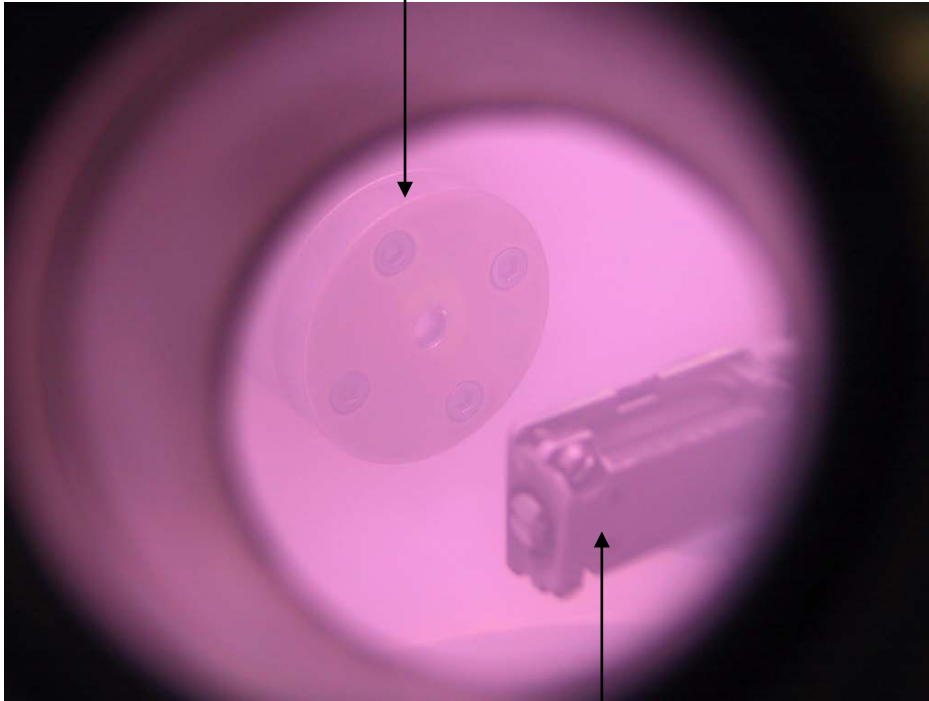


- ❖ Il s'agit de l'ionisation de surface où l'espèce A ou A⁺ est rétrodiffusée de la surface en capturant un (ou deux) électron(s) au matériau
- ❖ C'est un phénomène très probable sur les métaux à faible travail de sortie
- ❖ On peut également l'observer aisément avec des espèces très électronégatives (F⁻ par exemple, voir O⁻)

Ions négatifs énergétiques

Un exemple de detection d'ions négatifs énergétiques

Mass and energy analyzer

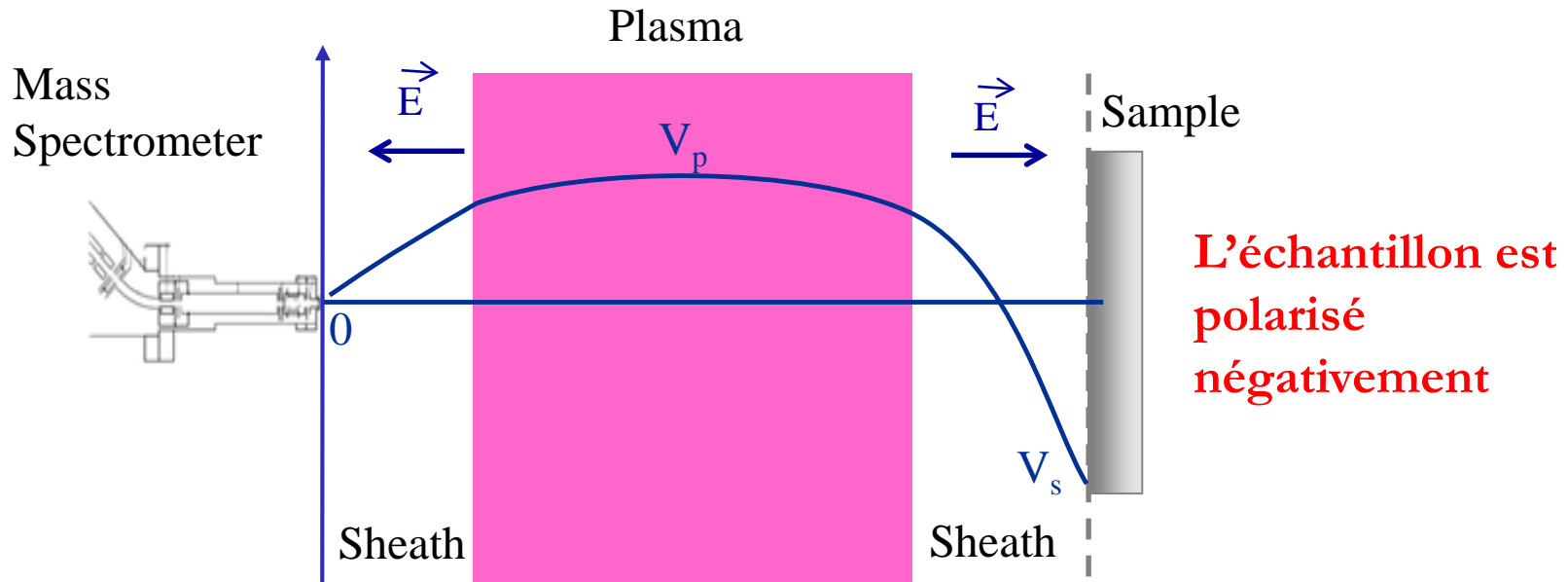
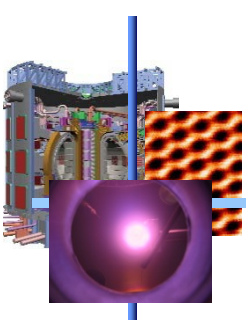


Sample holder

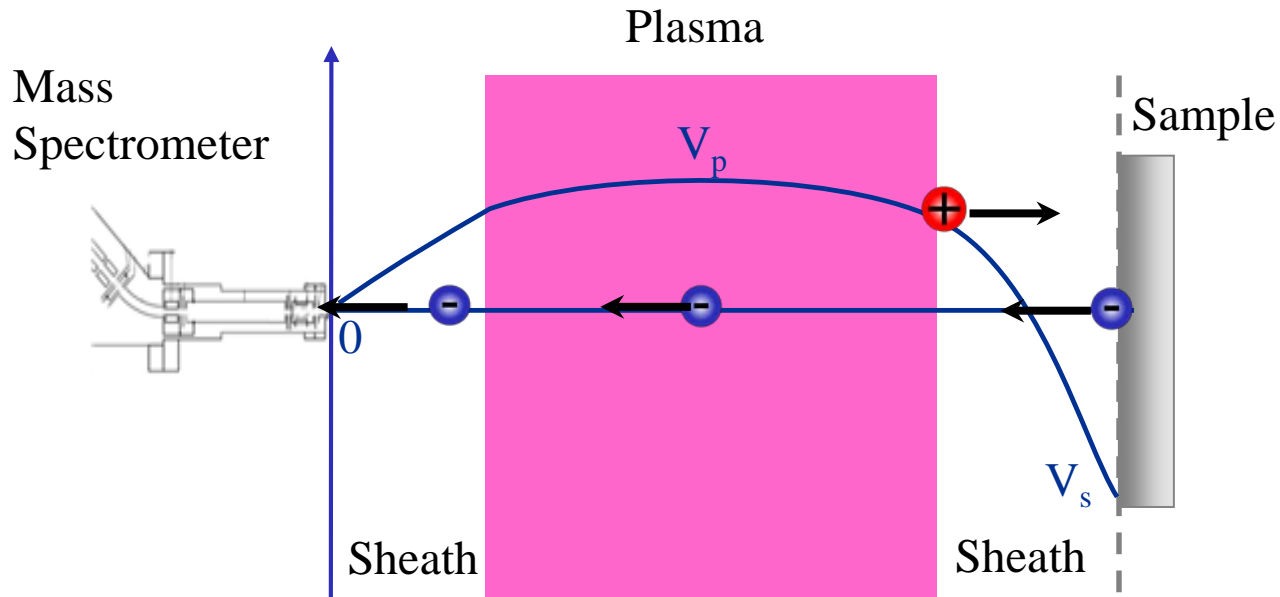


Sample

Ions négatifs énergétiques



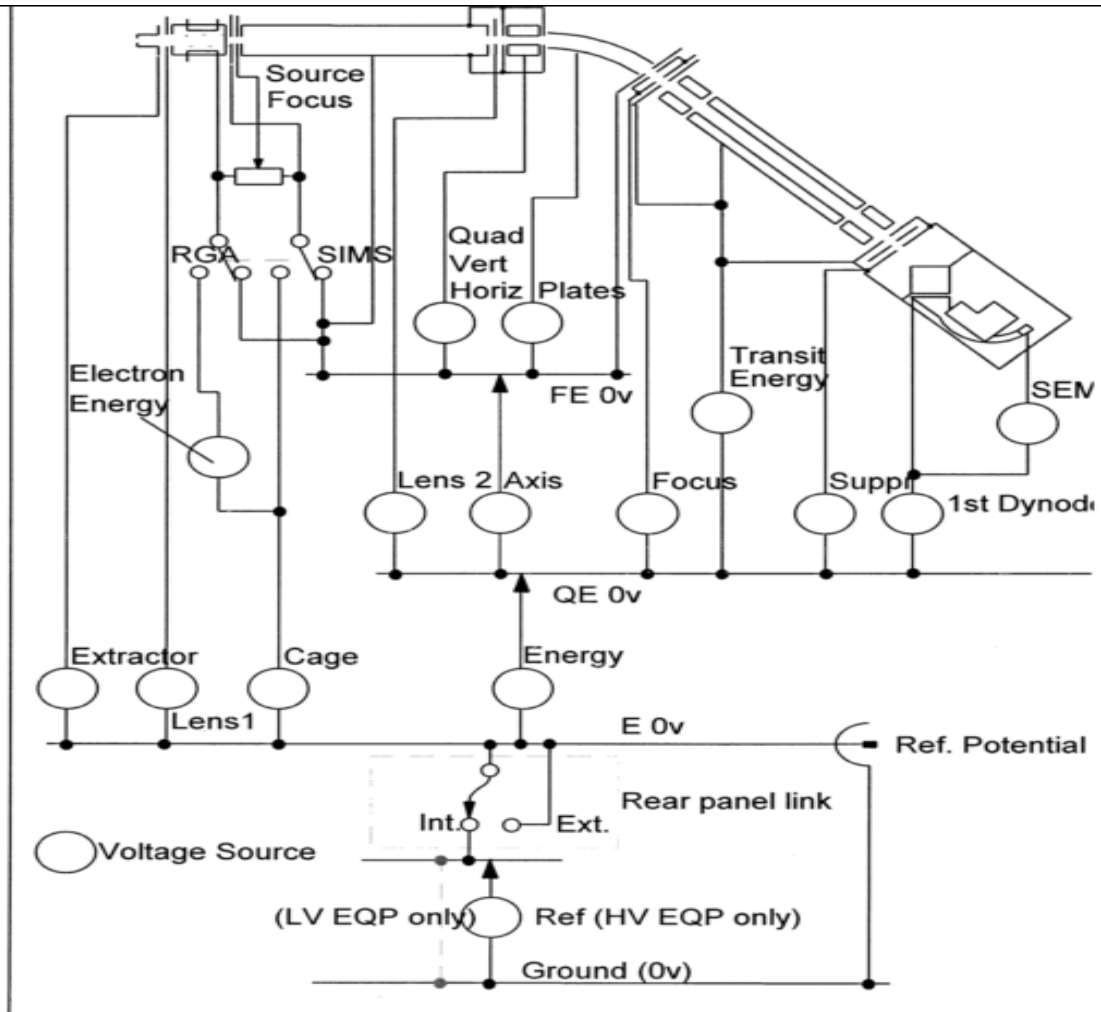
Ions négatifs énergétiques



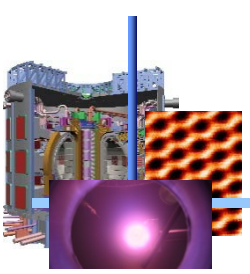
- Les ions négatifs formés en surface sont accélérés dans la gaine devant l'échantillon
- A basse pression ils traversent le plasma sans collision et ont assez d'énergie pour passer la barrière de potentiel devant le MS
- Ils peuvent être détectés par le spectromètre

Ions négatifs énergétiques

Spectromètre de masse Hiden EQP 300



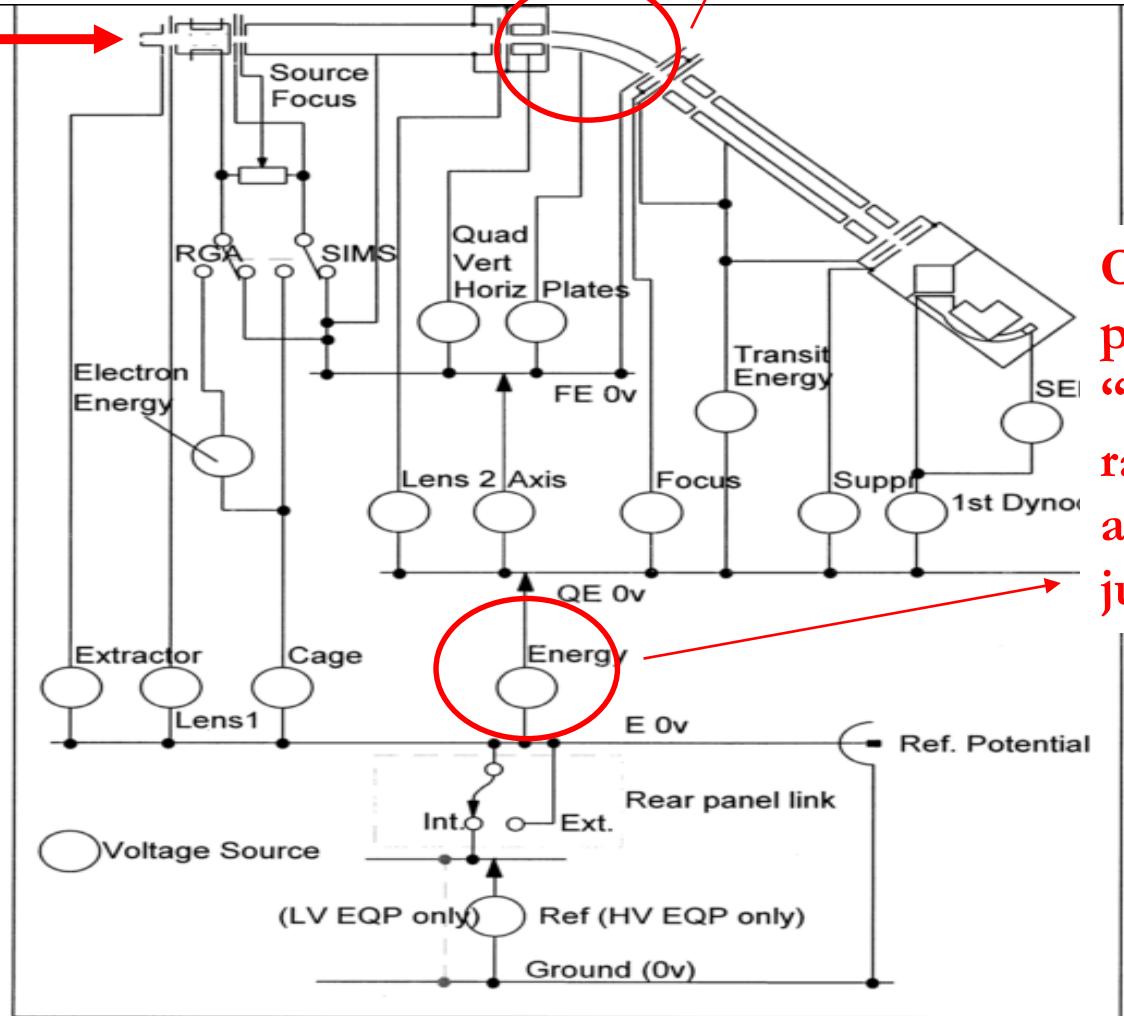
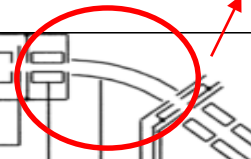
Ions négatifs énergétiques



Entrée des ions énergétiques



Filtre en énergie: seuls les ions ayant 40 eV peuvent passer



On scan le potentiel "energy" pour ralentir ou accélérer les ions jusqu'à 40 eV

Ions négatifs énergétiques

- ❖ Au moment de leur création en surface les IN ont une énergie totale:

$$E_{T\text{surf}} = E_c + E_p = E_i - eV_{\text{surf}} \quad (E_i = \text{énergie avec laquelle ils sont créés})$$

- ❖ A la sortie du filtre en énergie les IN ont une énergie totale:

$$E_{T\text{filter}} = 40 \text{ eV} - e(V_{\text{energy}} + V_{\text{axis}}) \quad (\text{avec } V_{\text{axis}} = 40 \text{ V par construction MS})$$

$$E_{T\text{filter}} = -eV_{\text{energy}}$$

- ❖ Si l'énergie totale est conservée entre la surface et le MS (pas de collision...)

$$E_{T\text{surf}} = E_i - eV_{\text{surf}} = E_{T\text{filter}} = -eV_{\text{energy}}$$

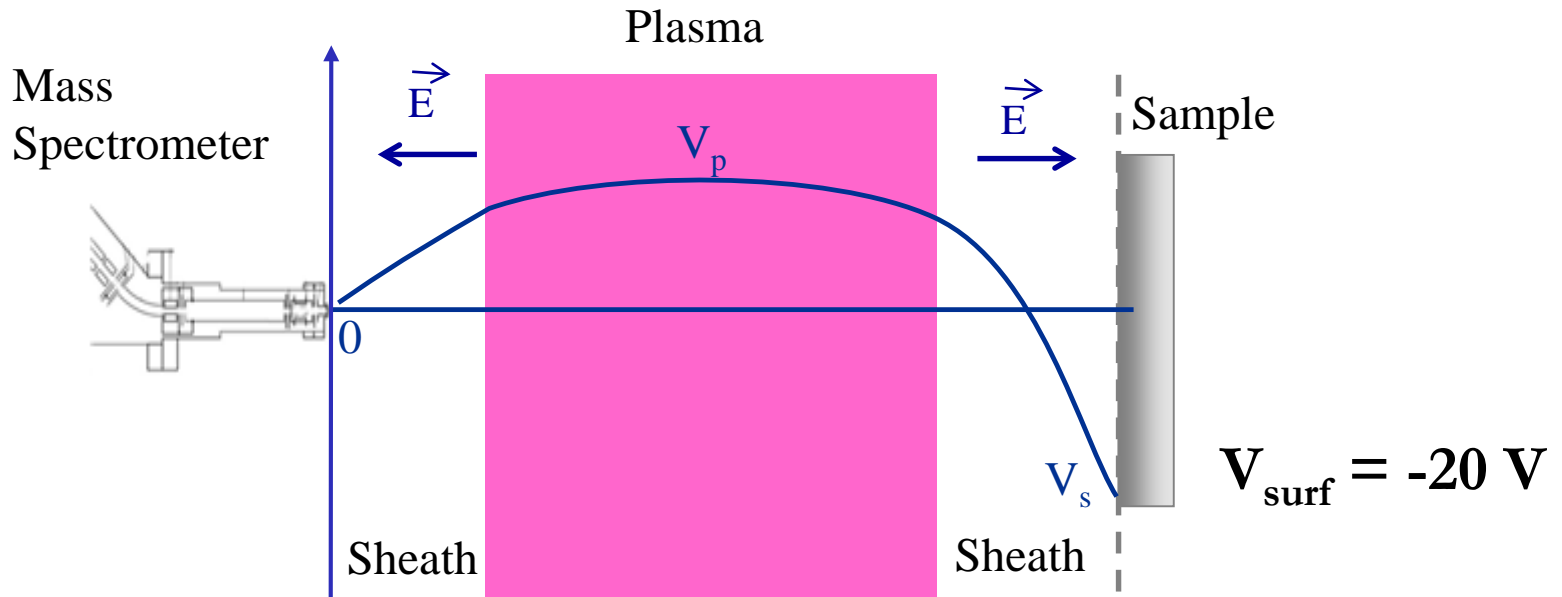
$$\text{Soit } V_{\text{energy}} = V_{\text{surf}} - E_i/e$$

- ❖ Lorsque l'on scanne le potentiel V_{energy} du spectromètre, on détecte le début de la distribution en énergie des IN ($E_i = 0$) à

$$V_{\text{energy}} = V_{\text{surf}} \quad (\text{avec } V_{\text{surf}} < 0)$$

Ions négatifs énergétiques

$$V_{\text{energy}} = V_{\text{surf}} - E_i/e$$



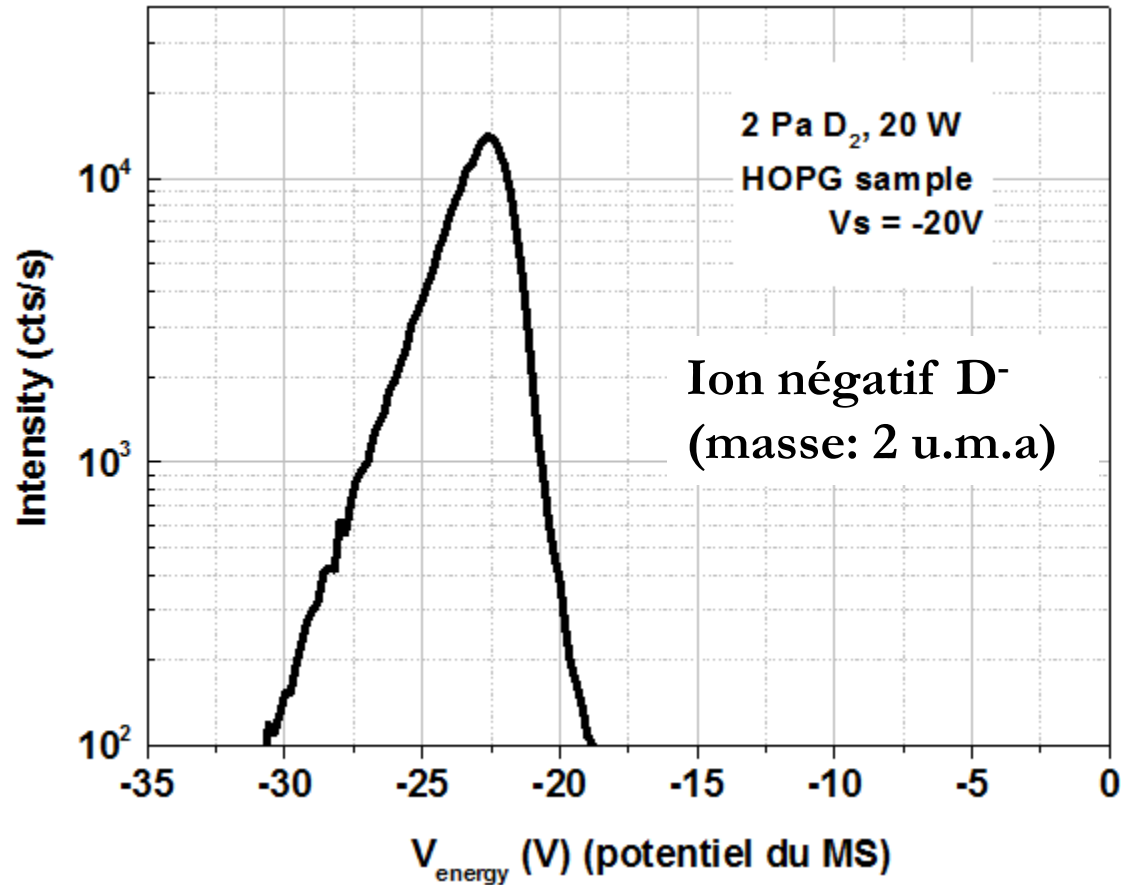
Dans cet exemple $V_{\text{surf}} = -20 \text{ V}$

soit $V_{\text{energy}} = -20 - E_i/e$

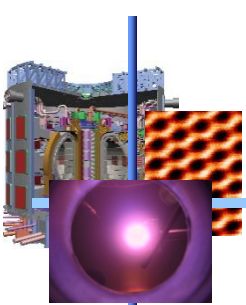
Ions négatifs énergétiques



Mesure spectro de
masse Hiden,
mode IonSims-,
Scan en énergie



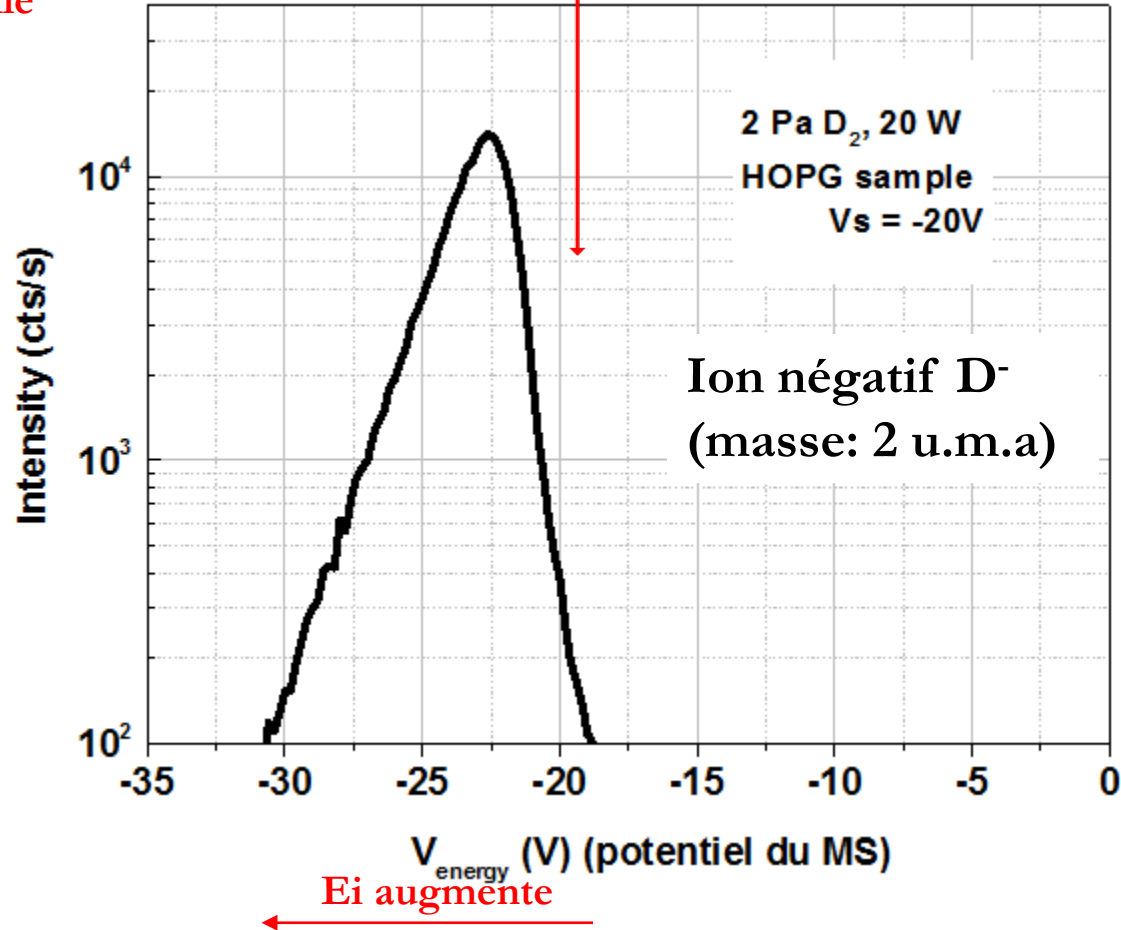
Ions négatifs énergétiques



$$V_{\text{energy}} = -20 - E_i/e$$

Ions négatifs créés avec une énergie initiale E_i nulle

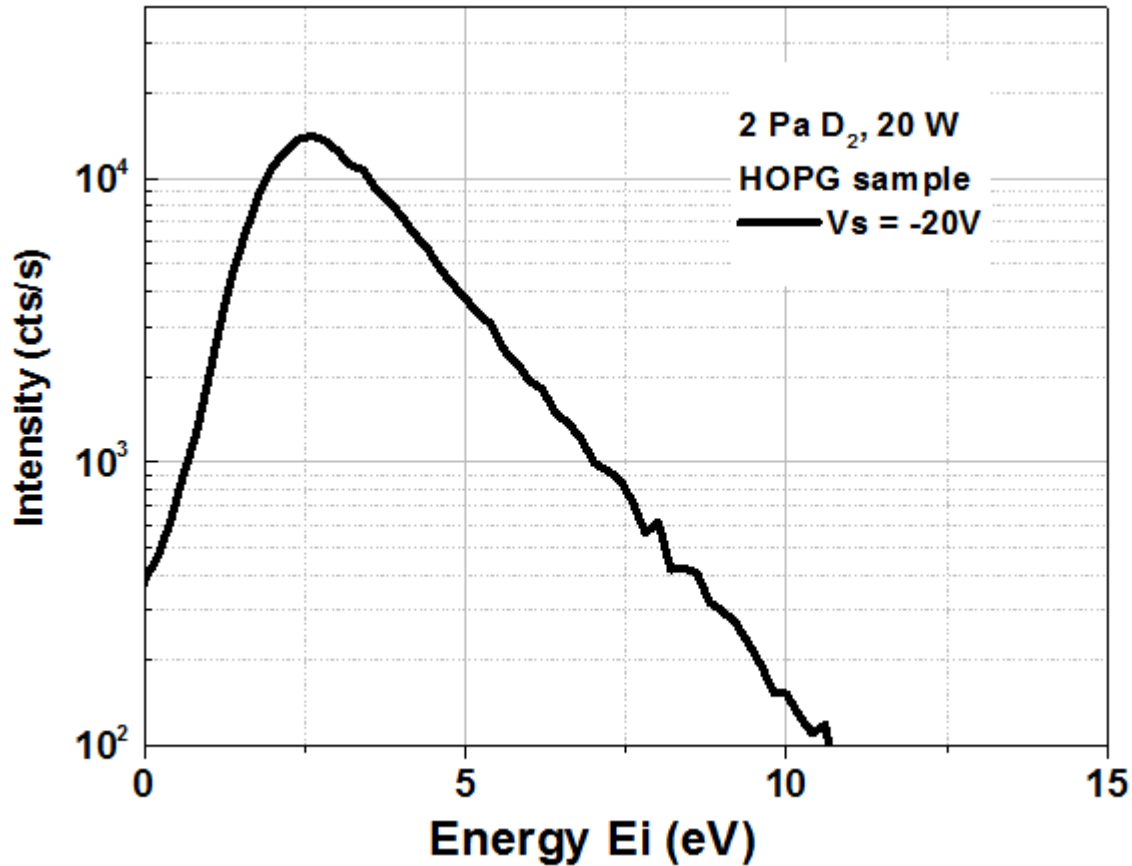
Mesure spectro de masse Hiden, mode IonSims-, Scan en énergie



$$V_{\text{energy}} = -20 - E_i/e$$

Ions négatifs énergétiques

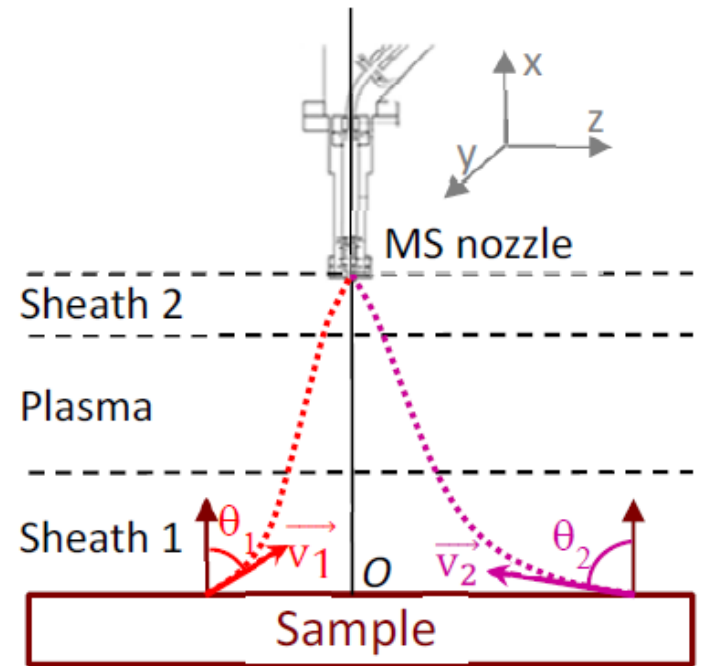
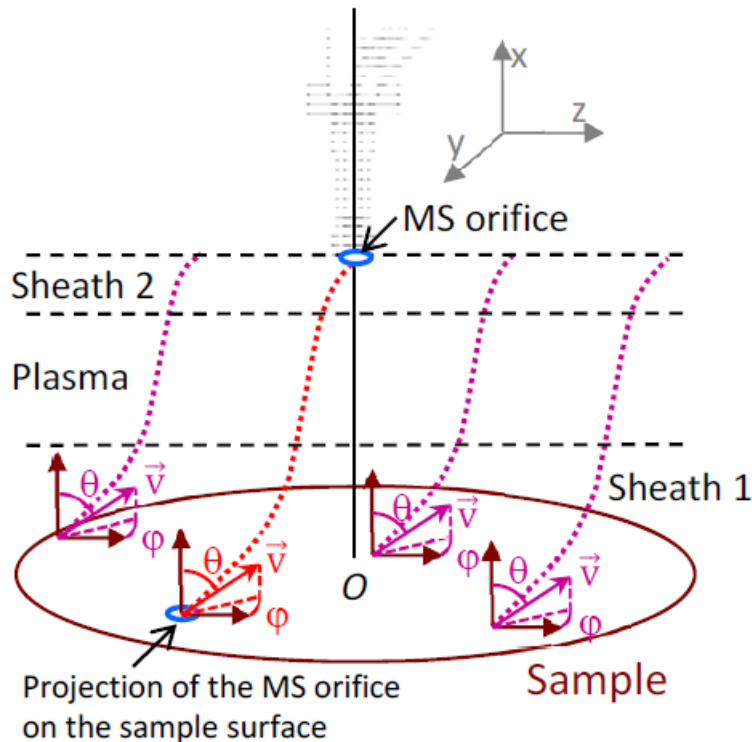
Connaissant V_{surf} on peut tracer la distribution des IN en fonction de leur énergie E_i



Ions négatifs énergétiques

Particularités de ce type de mesures:

Un grand nombre des IN émis ne sont pas détectés !



Première condition:

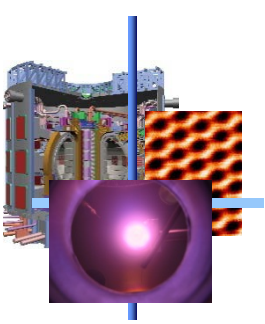
La trajectoire de l'IN doit le mener au spectromètre de masse !

Les trajectoires des IN sont fortement modifiées par le champ élec. dans la gaine
 Certaines angles/énergie d'émission ne permettent pas de remplir cette condition

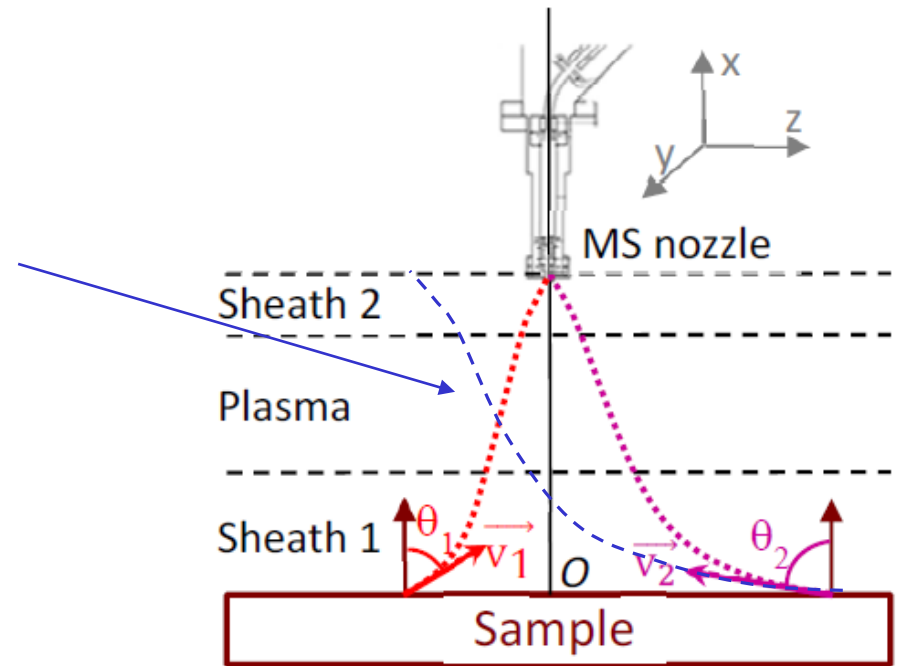
Ions négatifs énergétiques

Particularités de ce type de mesures:

Un grand nombre des IN émis ne sont pas détectés !



En bleu, même angle d'émission θ_2
 mais énergie plus grande:
 Pas de collection !



Première condition:

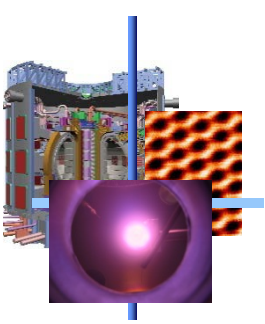
La trajectoire de l'IN doit le mener au spectromètre de masse !

Les trajectoires des IN sont fortement modifiées par le champ élec. dans la gaine
 Certaines angles/énergie d'émission ne permettent pas de remplir cette condition

Ions négatifs énergétiques

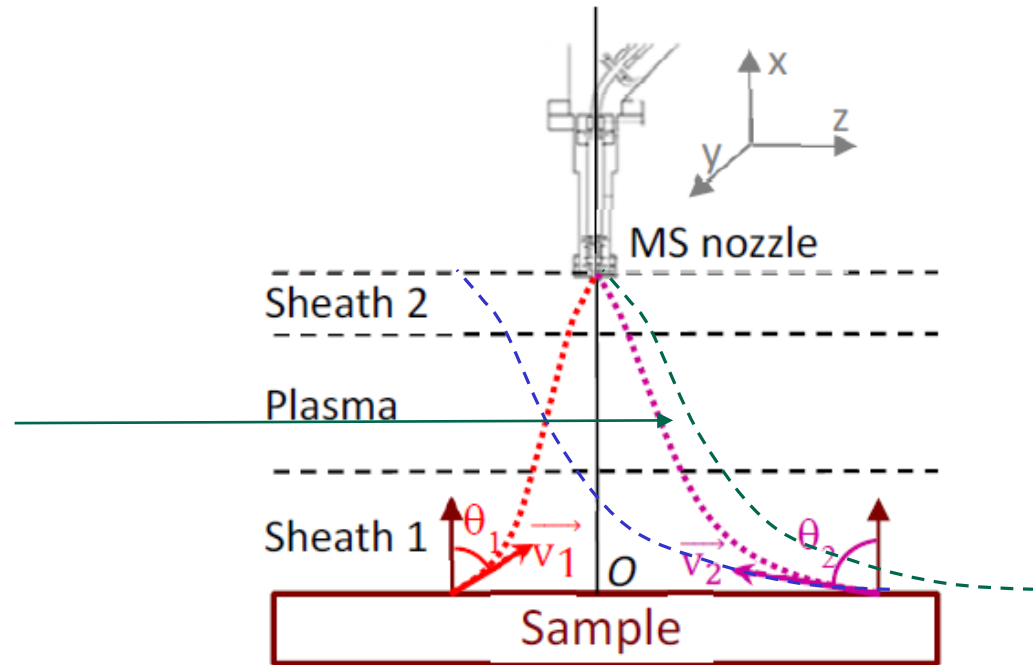
Particularités de ce type de mesures:

Un grand nombre des IN émis ne sont pas détectés !



En bleu, même angle d'émission θ_2
mais énergie plus grande:
Pas de collection !

Il faudrait que l'IN démarre d'une
position qui se trouve en dehors de
l'échantillon (en vert). Ca n'est pas
possible



Première condition:

La trajectoire de l'IN doit le mener au spectromètre de masse !

Les trajectoires des IN sont fortement modifiées par le champ élec. dans la gaine
Certaines angles/énergie d'émission ne permettent pas de remplir cette condition

Ions négatifs énergétiques

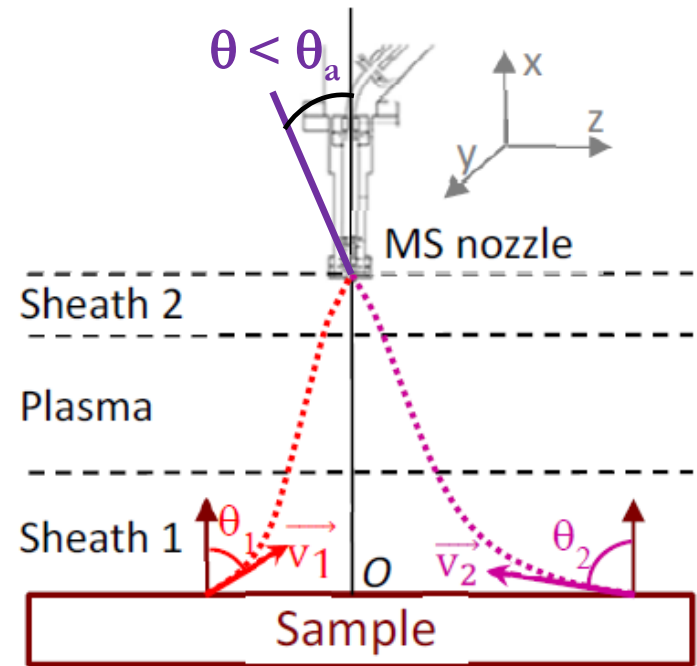
Particularités de ce type de mesures:

Un grand nombre des IN émis ne sont pas détectés !

Deuxième condition:

L'angle d'arrivée de l'IN sur le spectromètre de masse doit être inférieur à l'angle d'acceptance du MS (typiquement 2°)

Cet angle d'arrivée dépend bcp de l'angle et énergie d'émission de l'IN, et de la chute de potentiel dans la gaine (modification des trajectoires des IN)

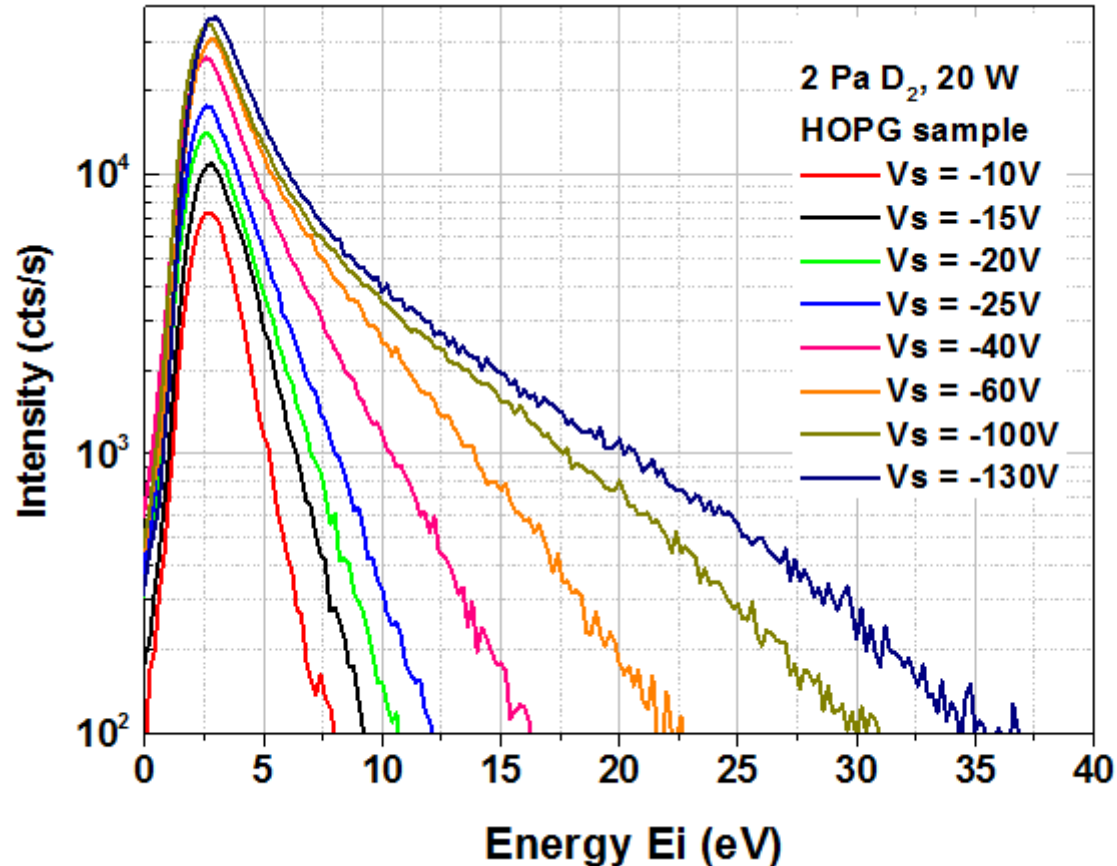


Ceci est une particularité de la détection des IN énergétiques qui limitent fortement leur collection

Les ions positifs sont accélérés par la gaine devant le MS et arrivent sous incidence faible

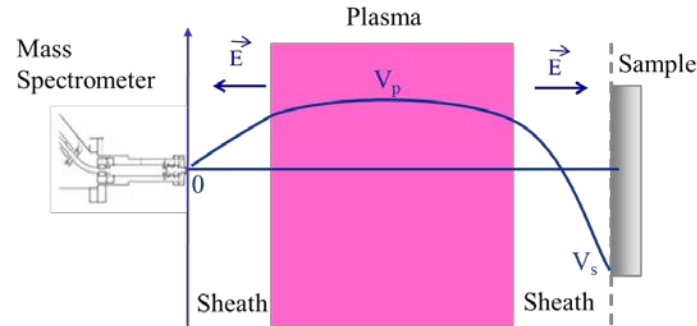
Ions négatifs énergétiques

Particularités de ce type de mesures:



La compréhension des distributions mesurées réclament donc une modélisation des trajectoires des IN !

Ions négatifs énergétiques



- ❖ Les IN énergétiques ont été étudiés abondamment dans les procédés plasmas de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique
 - ❖ Dans ces procédés une cathode est bombardé par les ions du plasma
 - ❖ Le matériau pulvérisé vient se déposer sur un échantillon placé en face
 - ❖ En gaz réactifs (Ar-O₂ par exemple), il peut y avoir création d'ions O⁻ lors du bombardement par Ar⁺, O₂⁺...

Mahieu S, Leroy W P, Van Aeken K and Depla D 2009 Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering *Journal of Applied Physics* 106 093302

- ❖ Ils ont été étudiés également d'un point de vue fondamentale pour comprendre l'ionisation de surface