

RAUniversité d'Aix Marseille

Thèse de Doctorat

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'université d'Aix Marseille

Discipline : Rayonnement et Plasmas

Ecole doctorale Physique et Sciences de la Matière

Présenté par

Ahmad AHMAD

**Etude de la production d'ions négatifs sur des surfaces
de carbone dans un plasma d'hydrogène sans Cs à basse
pression**

BRAITHWAITE Nicholas	The Open University, United Kingdom	Rapporteur
LAYET Jean-Marc	Université d'Aix Marseille	Directeur de thèse
CARTRY Gilles	Université d'Aix Marseille	Co-directeur
MAZOUFFRE Stéphane	CNRS, Orléans	Rapporteur
MINEA Tiberiu	Université Paris-Sud 11	
SIMONIN Alain	Commissariat à l'énergie atomique	
KHEMLICHE Hocine	Université Paris-Sud 11	
GICQUEL Alix	Université Paris Nord	

A mon père, à ma mère, à ma chérie, à ma petite line, à ma famille, à mes amis...

Ce travail a été effectué dans le groupe Plasma Surface du laboratoire PIIM de l'université Aix Marseille. Je remercie Monsieur Jean-Marc LAYET de m'avoir accueilli dans son équipe et dans son laboratoire et aussi d'avoir dirigé le travail de cette thèse.

Je voudrais remercier fortement gilles CARTRY le co-directeur de cette thèse non seulement pour ses talents de pilote qui ont été à la base de la réussite de ce travail mais aussi pour son côté humain qui a rendu le travail avec lui très plaisant. Je le remercie aussi pour sa constante disponibilité, sa patience, son imagination et sa culture vertigineuse.

Je remercie les membres de mon jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger mon travail, et plus particulièrement Messieurs Nicholas BRAITHWAITE et Stéphane MAZOUFFRE pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Je remercie Jean BERNARD (JB) pour l'aide qu'il m'a apportée dans la réalisation des montages expérimentaux et aussi pour son efficacité et ses talents qui ont rendu tous les problèmes techniques simples.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail et en particulier Cédric PARDANAUD, Pravin KUMAR...

Je remercie les personnes avec lesquelles j'ai partagé le bureau pendant ces trois ans et aussi pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée: Othmen SAIDI, Jérôme DUBOIS, Antonin BALTAYAN, Alyen...et je remercie Stéphane pour le salut de tous les jours accompagné par des petits et des nombreux coups...

Un grand merci pour tous les membres de l'équipe plasma surface et aux secrétaires (Cynthia JULIEN, Nathalie BONIFAY, Marie-Annick) ainsi qu'à tous les membres de laboratoire PIIM.

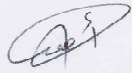
بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله على عباده الشاكرين الوافين ، والعلماء والصلح على سيدنا
محمد الصادق الوعد الأمين . أشكر كل الشكر لله الذي بفضلته شتم
النعم ، الفضل على الفضل له الذي أحسنني على تمام هذا العمل الذي
أصيبه عنده ...

لا يتسع المكان ولا تتسع الكلمات لا أدرك لستكر كل مساهم و
ساحد بوصولي لهذا المقام ولا ضائياً لذكرهم ، فأردت ولو
بإختصار ذكر من خطر ببالي وأنا أكتب هذه الكلمات و
عذر ١٠ على غايها عني ...

أشكر بادئاً ببدء والدي : أمي وأبي ، فلو لا جميل صبرها ورعايتها
ما وصلت لهذا ، ولا أنسى إخواني وأخواني وكل أقرابي ...
أشكر زوجتي الحبيبة التي عاينته يوماً منذ بدأت هذا العمل
من أنهيته بفضل الله من ساعدني مكنته دائماً القلب المحنون و
الحظن الدافئ سواء في راحتي أو في حدي أو غيبي ...
وأخيراً وليس آخراً أشكر أهلي وعائلي الثانية (بيت عمي)
على كل الدعم والحب الذي بذلوه من أجلي وأجلي عائلي ...
أشكر أصدقاء المكتب والدراسة ...
أشكر لين ...

مسيليا في ٢٠ / ١٠ / ٢٠١٤




استاذة في ٢٠ / ١٠ / ٢٠١٤

Tables des matières

LEXIQUE	10
INTRODUCTION ET MOTIVATION.....	13
1 CHAPITRE 1	22
1.1 Principe général de la mesure	22
1.2 Dispositif expérimental	23
1.2.1 Le réacteur PHISIS	23
1.2.1.1 Description du réacteur	23
1.2.1.2 Pompage et injection de gaz	25
1.2.2 La canne de transfert.....	25
1.2.2.1 Description	25
1.2.2.2 Le porte-échantillon	27
1.2.3 Sonde de Langmuir	28
1.2.4 Spectromètre de masse.....	28
1.2.4.1 Mode de fonctionnement.....	29
1.2.4.2 Description des électrodes de spectromètre	30
1.2.4.3 L'extraction.....	32
1.2.4.4 Angle d'acceptance	33
1.2.4.5 Transmission du spectromètre.....	33
1.2.4.6 Calcul du pourcentage des ions positifs et du potentiel plasma	35
1.2.4.7 Représentation des spectres:.....	37
1.2.4.8 Potentiels d'extraction choisis.....	40
1.2.5 Principe de la spectroscopie Raman.....	41
1.2.5.1 Spectromètre Raman utilisé	43
1.3 Protocole expérimental	45
1.3.1 Introduction et préparation des échantillons	45
1.3.2 Les conditions expérimentales utilisées.....	46
1.3.3 Comparaison des FDIN dans un plasma micro-onde et dans un plasma RF.....	52
1.3.4 Choix de la distance surface-spectromètre.....	53
1.4 Conclusion.....	56
2 CHAPITRE 2	59
2.1 Introduction et motivation.....	59
2.2 Le modèle.....	61

2.2.1	Description du modèle	61
2.3	Trajectoire des ions négatifs dans le plasma.....	63
2.3.1	Formes des gaines.....	63
2.3.2	Calculs des angles d'arrivées des ions au spectromètre de masse	69
2.3.3	Calculs des déviations des ions.....	72
2.3.3.1	Gaine devant l'échantillon	73
2.3.3.2	Gaine devant le spectromètre de masse.....	77
2.3.3.3	Calcul de la déviation dans le plasma :	78
2.3.4	Résultat des calculs d'angles d'arrivée et de déviations des ions	79
2.4	Emission des ions négatifs par la surface : calculs SRIM	91
2.4.1	Le logiciel SRIM	91
2.4.2	Paramètres d'entrée des calculs SRIM.....	92
2.4.3	Les résultats des calculs SRIM	94
2.5	Transmission dans le spectromètre de masse	98
2.5.1	Le logiciel SIMION	98
2.5.2	Calculs de la transmission du spectromètre	99
2.5.3	Les résultats de la modélisation du spectromètre.....	103
2.6	Calcul des FDINs par le modèle:.....	108
2.6.1	Validation du modèle:.....	110
2.6.2	Résultat du modèle.....	113
2.6.2.1	Comparaison modèle et expérience dans un plasma RF de 2Pa H ₂ 20W	113
2.6.2.2	Provenance spatiale des ions négatifs	116
2.6.2.3	Origine angulaire des ions négatifs	118
2.6.2.4	Contribution des mécanismes de création des ions négatifs.....	120
2.6.2.5	Forme globale des FDINs	122
2.6.2.6	Comparaison modèle et expérience à 0.2Pa H ₂ et 100W:	123
2.6.2.7	Etude de l'influence des ions minoritaires sur le calcul:	127
2.6.2.8	Etude de l'influence de la rugosité de surface sur le calcul:	128
2.7	Conclusion.....	131
3	CHAPITRE 3	134
3.1	Introduction et motivation.....	134
3.2	Etude des FDINs sur différents métaux	135
3.3	Différents matériaux utilisés.....	139
3.3.1	Graphite HOPG.....	139
3.3.2	Diamant dopé au bore (BDD)	139
3.3.3	Diamant nano cristalline (NCD), diamant ultra nano cristalline (uNCD) et diamant micro cristallin (μCD)	140

3.3.4	Diamond-like carbon (DLC).....	141
3.3.5	Fullerènes.....	141
3.4	Evolution des états de surface sous exposition plasma.....	143
3.4.1	Evolution temporelle du rendement d'ions négatifs	143
3.4.2	Mesures Raman.....	146
3.4.2.1	Spectroscopie Raman des matériaux carbonés.....	146
3.4.2.2	Spectroscopie Raman sur les matériaux carbonés étudiés.....	147
3.5	Etude des FDINs sur les différents matériaux carbonés à basse température.....	153
3.6	Etude des FDINs sur les différents matériaux carbonés à haute température	164
3.6.1	Interaction hydrogène graphite et hydrogène diamant.....	164
3.6.2	Etudes sur graphite HOPG.....	166
3.6.3	Etude sur BDD.....	170
3.6.4	Comparaison HOPG/BDD.....	173
3.6.5	Comparaison HOPG avec différents diamants:	175
3.6.6	Mesures Raman à haute température :	185
3.7	Conclusion.....	190
CONCLUSION GENERALE.....		193
ANNEXE :		196
BIBLIOGRAPHIE:.....		200

Lexique

FDIN : la fonction de distribution des ions négatifs

HOPG: high oriented pyrolytic graphite

BDD: diamant dopé au bore

uNCD : ultra nano cristalline diamant

NCD : nano cristalline diamant

DLC : diamant-like-carbone

μ NCD : micro nano cristalline diamant

C60 : le fullerène C60

C70 : le fullerène C70

E_{impact} : l'énergie d'impact des ions positifs dans les calculs SRIM

$f(E)$: la FDIN émise à la surface calculée par SRIM avec un E_{impact} donnée.

$f'(E)$: la FDIN collectées par le spectromètre de masse calculée par le modèle.

$f''(E)$: la FDIN détectée par le spectromètre de masse calculée par le modèle

T_{MS} : transmission à l'intérieur de spectromètre de masse

n_e : Densité électronique en m^{-3}

T_e : Température électronique en eV

V_p : Potentiel plasma en V

V_s : Potentiel surface en V

V_{ext} : le potentiel d'extraction en V

V_{MS} : le potentiel du nez de spectromètre de masse

D : Distance surface-spectromètre en mm

E_i : L'énergie initiale de l'ion négatif sur la surface en eV

E_1 : l'énergie d'entrée des ions dans le plasma

E_{MS} : l'énergie des ions négatifs à l'entrée du spectromètre de masse

α : L'angle entre la normale à l'échantillon et l'axe du spectromètre de masse en °

Θ_0 : l'angle initial de l'ion négatif émis à la surface

Θ_1 : l'angle d'entrée des ions négatifs dans le plasma

Θ_{MS} : l'angle d'arrivée des ions négatifs à l'entrée du spectromètre de masse

g_1 : La taille de la gaine devant l'échantillon

g_2 : La taille de la gaine devant le spectromètre.

Introduction et motivation

Le plasma, tout comme le solide, le liquide ou le gaz, est un état de la matière. Le terme plasma, appelé aussi « quatrième état de la matière », a été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain Irving Langmuir en 1928 par analogie avec le plasma sanguin. S'ils sont inexistantes dans nos conditions naturelles de température et de pression, les plasmas sont extrêmement répandus dans l'Univers puisqu'ils représentent plus de 99% de la matière connue, et ils peuvent être divisés en deux grandes catégories, les plasmas froids et les plasmas chauds, distinguées par la température de leurs espèces.

Le plasma est un gaz ionisé formé d'ions, d'électrons et aussi des atomes neutres suivant son degré d'ionisation. Il est électriquement neutre. Les exemples de plasmas existants sont très nombreux allant des plasmas naturels (comme les étoiles, l'ionosphère, les comètes, les éclairs...) aux plasmas industriels en passant par les plasmas de fusion (tokamaks) ou autres plasmas tels que ceux rencontrés dans les laboratoires, les téléviseurs, les tubes à décharge...

La fusion nucléaire, ou encore appelée fusion thermonucléaire, est un processus où deux noyaux atomiques fusionnent pour former un noyau plus lourd. Cette réaction libère une quantité énorme d'énergie et est la principale source d'énergie des étoiles. Cette source d'énergie a motivé plusieurs générations de chercheurs à comprendre ces réactions et à étudier la possibilité de les réaliser sur terre. Les recherches sur la fusion thermonucléaire datent du début des années 60. Différentes réactions de fusion nucléaire existent comme l'hélium-hélium (principale réaction de fusion dans le Soleil), le deutérium-deutérium, le deutérium-tritium et beaucoup d'autres. Cette dernière dont la section efficace est relativement importante peut être produite sur terre à des températures très élevées, de quelques dizaines de millions de degrés, avec deux méthodes différentes

- Fusion par confinement inertiel par laser qui consiste à envoyer plusieurs faisceaux laser avec une puissance qui dépasse le Pétawatt (laser Mégajoule) sur une cible de deutérium et de tritium de diamètre millimétrique qui va entraîner

des phénomènes physiques conduisant à la compression de la cible et à la multiplication de sa densité par un facteur 1000, pour donner une densité inégalée sur Terre, à savoir 10^{26} particules/cm⁻³, et une température de l'ordre de 10 millions de degrés. Ces conditions conduisent à un nombre très important de réactions de fusion, pendant environ 10 picosecondes.

- Fusion par confinement magnétique qui consiste à maintenir le plasma de fusion confiné par des champs magnétiques intenses loin des parois de tokamak ou de stellerator (machines de fusion par confinement magnétique). La température atteint 150 millions de degrés au centre du plasma, là où les deux noyaux de deutérium et de tritium fusionnent.

Les machines de type tokamak, dont ITER sera un exemple (International Thermonuclear Experimental Reactor), sont les machines les plus étudiées pour la production d'énergie par fusion. Un tokamak est un tore où plusieurs types de bobines sont installés de manière toroïdale et poloïdale, de sorte que le champ magnétique résultant à l'intérieur du tore confine au mieux les particules du plasma. Dans ITER, le plasma est confiné suivant des lignes de champs hélicoïdales.

Plusieurs défis restent encore à relever pour la réalisation du projet ITER, allant des problèmes de physique comme l'interaction plasma paroi, confinement du plasma, contrôle des phénomènes physiques comme les ELMs¹..., aux problèmes techniques de construction et d'ingénieries. La réalisation de la réaction de fusion dans un plasma de quelques centaines de millions de degrés et le confinement de celui-ci est un défi scientifique majeur pour la communauté fusion. Le critère de Lawson² ($nTt_E > 10^{21}$ (keV m⁻³ s)), exprime les contraintes sur les paramètres du plasma pour produire de l'énergie à partir de la fusion thermonucléaire, et impose une température de l'ordre de 10 à 20 keV³. Pour atteindre ces températures élevées (plusieurs centaines de millions de degrés), il est nécessaire de chauffer le plasma. Le premier mécanisme de chauffage du plasma est

¹ Edge localized mode

² Le critère de Lawson présente les conditions qu'il faut réaliser pour faire s'entretenir la réaction de fusion D+T

³ 1eV=11600K

l'effet joule (appelé aussi chauffage par régime ohmique) lié au courant induit par la configuration du champ magnétique dans le tokamak qui permet d'atteindre une température d'une dizaine de millions de degrés. Pour atteindre les températures requises pour la fusion thermonucléaire, il faut donc introduire des systèmes de chauffage supplémentaires. D'une part le chauffage par ondes radiofréquences, qui consiste à coupler au plasma une onde à une fréquence choisie de manière à être en résonance avec une catégorie de particules du plasma et à leur communiquer de l'énergie. Et d'autre part le chauffage par injection de particules neutres très énergétiques, qui consiste à chauffer le plasma grâce aux collisions entre les particules très énergétiques injectées et les particules du plasma, et qui reste le système le plus efficace [¹].

Cette thèse s'intéresse au système d'injection de particules neutres très énergétiques appelé encore injecteur de neutres (IDN). L'injecteur de neutres d'ITER est un système de 15m de longueur, 9m de largeur et 5m de hauteur, et qui sera installé sur ITER en double exemplaire. Pour obtenir des particules très énergétiques, la méthode consiste à accélérer un faisceau de particules chargées (des ions deutérium pour ITER) avec des champs électriques intenses. La configuration magnétique dans le tokamak piège les particules chargées, elle va donc empêcher les particules du faisceau d'atteindre le cœur du plasma, siège de la réaction de fusion. Il faut donc neutraliser le faisceau avant de l'injecter dans la décharge. L'IDN est composé de trois parties principales : une source d'ions, un accélérateur, et un neutraliseur.

Afin de pénétrer jusqu'au centre de la décharge pour y déposer l'énergie, les particules du faisceau doivent être portées à très haute énergie. Avec une source d'ions positifs de deutérium le faisceau de neutres peut atteindre une énergie maximale de 500 keV, au-delà le pouvoir de neutralisation du faisceau d'ions devient 0%. Dans les IDNs installés sur les machines actuelles comme JET le faisceau de neutres utilisé a une énergie de 100 keV. Pour ITER le faisceau nécessaire est de 1 MeV, ce qui est impossible à réaliser avec une source d'ions positifs. Par contre il est facile de détacher l'électron supplémentaire d'un ion H^+ ou D^+ grâce à une cellule de gaz sur le passage du faisceau, avec un rendement de conversion optimale de 55% [²], quel que soit l'énergie du faisceau. L'utilisation des ions négatifs présente ainsi un grand intérêt pour la production d'un faisceau de neutres.

Cependant, la faible énergie de liaison de cet électron (0,75 eV pour H⁻), qui permet ce détachement facile, rend également très difficile la production d'ions négatifs et ralentit l'exploitation de ces systèmes. Le succès des futurs tokamaks (ITER, DEMO) repose en grande partie sur le développement du système de chauffage par faisceaux de neutres à haute énergie qui nécessite d'intenses courants d'ions négatifs.

Jusqu'en 1989, deux types de sources d'ions négatifs en plasma étaient développées, les sources en volume et les sources en surface. Ces sources diffèrent selon le mode de production des ions. Dans les sources en volume les ions négatifs sont créés par attachement dissociatif [^{3,4}] entre une molécule vibrationnellement excitée et les électrons froids du plasma (<1eV). Les ions négatifs créés en volume sont généralement à très basse énergie (Ti<Te). La production en surface se fait par deux mécanismes : la rétrodiffusion d'un ion positif ou d'un atome et la pulvérisation d'un atome adsorbé. Ceci se produit en particulier lorsqu'un ion positif (H⁺, H₂⁺ ou H₃⁺) bombarde une surface polarisée négativement. Les ions négatifs sont créés avec une énergie plus importante que les ions négatifs formés en volume.

Les premiers résultats expérimentaux de production en surface ont été obtenus par BELCHENKO et *al.* (1973), qui ont démontré une augmentation du rendement d'ions négatifs sur les surfaces couvertes de Cs [^{5,6}]. Lorsqu'une surface polarisée négativement est bombardée par les ions d'hydrogène du plasma à des énergies supérieures à 100 eV, une réflexion importante de ces ions se produit ainsi qu'une émission d'atomes d'hydrogène adsorbés. Une fraction de ces atomes pulvérisés et rétrodiffusés peut devenir des ions négatifs par un transfert de charge avec la surface. Cette fraction dépend fortement du travail de sortie du matériau. Un faible travail de sortie amène à un rendement d'ions négatifs élevé. Dans la plupart des expériences sur la production d'ions négatifs en surface, le faible travail de sortie est obtenu par une injection de Césium [^{7,8,9}], soit sous forme de vapeur dans le plasma, soit sous forme d'un liquide qui se diffuse sur un matériau poreux. Lors du bombardement de la surface par des espèces hydrogénées, si le travail de sortie de la surface, qui présente un minimum pour une monocouche partielle de césium [12], est suffisamment petit certaines de ces espèces peuvent capturer un électron du niveau de Fermi par effet tunnel en quittant la surface. Si

leur vitesse est grande, ils peuvent conserver cet électron supplémentaire, et un ion négatif est formé. Des travaux très importants ont été réalisés par (EHLERS and LEUNG, 1980) au Lawrence Berkeley National Laboratory sur une surface de molybdène couvert de Cs. VAN Os et *al.* (1988) étaient les premiers à démontrer un important courant d'ions négatifs sur une surface de Barium sans Cs [^{10,11,12,13,14}]. Ces travaux présentaient plusieurs avantages sur les sources d'ions avec Cs :

- 1- Le travail de sortie du Barium est indépendant des paramètres du procédé au contraire de Cs. En effet le travail de sortie du Cs est lié à l'épaisseur de Cs déposé et il est quasi impossible de maintenir une monocouche de Cs sur une surface bombardée par le plasma
- 2- Un rendement d'ions négatifs comparable avec les surfaces couvertes de Cs était obtenu.

Pour plus d'information, le barium a un travail de sortie de 2.5eV comparé à 1.45eV pour une monocouche de Cs et à 4.5eV pour le HOPG utilisé dans nos expériences.

VAN Os et *al.* [12] ont montré que le transfert résonnant de charge entre la surface et l'atome qui est à la base de la formation de l'ion négatif ne dépend pas juste du travail de sortie du matériau mais aussi de la largeur de la bande de conduction. Pour le Barium le niveau de Fermi est à 3.65eV [¹⁵] alors que pour une monocouche de Cs sur une surface de tungstène le niveau de Fermi est à 1.96eV ce qui signifie que la densité d'électron dans le Barium est plus importante que pour une monocouche de Cs sur du tungstène. VAN Os et *al.* ont montré que la haute densité d'électron dans le Barium était à l'origine de l'augmentation de rendement d'ions négatifs.

En 1989 Leung [¹⁶], montre que l'injection de vapeur de Cs dans une source d'ions négatifs en volume augmente largement le courant d'ions négatifs extrait. Ce nouveau type de sources de production d'ions négatifs est appelé source hybride. L'explication de cette importante augmentation du courant d'ions négatifs est venue bien plus tard. La création des ions négatifs sur la grille d'extraction [¹⁷] est à la base de ce résultat. Ceci montre que cet effet n'est pas du essentiellement au césium et que l'utilisation d'un matériau adéquat pour la grille pourrait conduire à des courants d'ions négatifs importants.

Actuellement, les sources d'ions négatifs efficaces utilisent le césium. Plusieurs sources d'ions négatifs sont développées en Allemagne [^{18,19}], en Amérique [²⁰], au Japon [²¹] et en Irlande [²²] pour des applications en fusion ou pour des accélérateurs des particules. Le développement d'une source d'ions négatifs à haute densité pour ITER [^{23, 24, 25}] fait l'objet d'une intense recherche, allant des caractérisations expérimentales et modélisation du plasma, à la gestion du césium et l'extraction des ions négatifs [^{26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35}]. Les courants intenses de D^- envisagés pour le NBI d'ITER, proviennent de l'interaction d'une surface métallique à faible travail de sortie avec les ions et les neutres d'un plasma [^{36, 37}]. Le faible travail de sortie est obtenu avec un dépôt de césium qui permet un transfert efficace d'électrons du métal à la particule incidente et augmente sensiblement le rendement de production d'ions négatifs en surface. Cependant, malgré son efficacité, cette technique présente des inconvénients majeurs tels que les problèmes de stabilité à long terme, la pollution de l'accélérateur, et la consommation élevée de Cs, qui peut disqualifier son application pour DEMO et complique fortement le fonctionnement des sources d'ions dans ITER. Cela encourage donc le développement de sources d'ions négatifs à haut rendement sans Cs pour les injecteurs de neutres des prochains réacteurs de fusion ainsi que pour ITER. Le choix de la surface dans ces sources est très important car elle influe directement sur le rendement d'ions négatifs par ses caractéristiques électroniques.

Un autre défi à relever pour réaliser la fusion nucléaire dans un tokamak est le contrôle du transport de chaleur entre le cœur du plasma ($> 10^6$ K) et le bord (10^3 K), ainsi que la minimisation des pertes de puissance due à l'interaction plasma-surface. Les matériaux carbonés qui ont d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques, sont utilisées dans de nombreux tokamaks et devraient également être utilisés pendant la première phase du fonctionnement d'ITER [³⁸]. Les tuiles du divertor sont ainsi faites de fibres de carbone (CFC)[³⁹]. La production d'ions négatifs sur ces tuiles peut affecter le flux de chaleur reçu par le divertor à travers la réaction de neutralisation H^+/H^- qui provoque des rayonnements moléculaire [⁴⁰]. La compréhension et la modélisation du flux thermique sur le divertor doit donc prendre en compte la formation d'ions négatifs sur les surfaces de carbone, ou sur des surfaces métalliques dans le cas d'un divertor en tungstène. Dans

cette thèse nous nous consacrons essentiellement à la production d'ions négatifs sur des surfaces carbonées.

Des expériences par des faisceaux ont montré sur une surface de diamant dopée un rendement d'ions négatifs deux fois plus élevé que sur une surface de graphite HOPG recouverte de Cs [⁴¹]. Schiesko et al ont déjà effectué des travaux importants sur la production d'ions H^- sur une surface de graphite HOPG dans un plasma sans Cs [⁴², ⁴³].

Lors de la thèse précédente réalisée dans l'équipe, L Schiesko a montré qu'un grand nombre d'ions négatifs H^- et D^- peuvent être créés sur une surface de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) sous bombardement par des ions positifs dans un plasma à basse pression de H_2 et D_2 [¹, ⁴⁴, ⁴⁵, ⁴⁶]. Un travail expérimental important a été réalisé afin de pouvoir mettre en évidence les mécanismes de production des ions négatifs en surface. L. Schiesko dans sa thèse a révélé deux mécanismes de production en surface : la rétrodiffusion d'un ion positif sous forme d'un ion négatif et la pulvérisation d'un hydrogène adsorbé sous la forme d'un ion négatif [5, 9, 10]. Il a prouvé dans ses travaux que les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs mesurées (FDINs) sont composées d'un pic principal suivi d'une queue énergétique. Il a également montré que la queue énergétique peut s'expliquer par le phénomène de rétrodiffusion alors que le pic principal est majoritairement formé par les ions négatifs pulvérisés.

En se basant sur les travaux réalisés, par L Schiesko notre but est d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de production des ions négatifs en surface. Pour cela nous nous attacherons à mieux décrire les formes des FDINs et nous comparerons le graphite à d'autres matériaux carbonés.

Expérimentalement, nous travaillons avec une source plasma basse pression, dans laquelle l'échantillon étudié est placé face à un spectromètre de masse. Le spectromètre sert à mesurer les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs créés à la surface. Dans le chapitre 1 de cette thèse nous détaillerons le dispositif et le protocole expérimental utilisé. Dans le chapitre 2, Nous nous intéresserons à la forme de la fonction de distribution des ions négatifs et à la répartition angulaire des ions négatifs émis par la surface. Cette distribution angulaire est modifiée par le champ électrique présent devant l'échantillon et devant le spectromètre utilisé pour mesurer les FDINs. Notre but est de

développer un modèle qui calcule les trajectoires des ions entre la surface et le détecteur du spectromètre afin de reproduire les mesures expérimentales. Dans la chapitre 3, nous étudierons le rendement d'ions négatifs sur les différents matériaux tels que le graphite HOPG, le diamant dopé au bore (BDD), le diamant nanocristallin, le diamant ultra nanocristallin, le diamant microcristallin, le DLC (diamond-like carbon), les fullerènes C60 et C70, le silicium, le tungstène et le molybdène. Des mesures Raman seront également faites sur les surfaces avant et après exposition au plasma afin de connaître l'état de la surface et son influence sur la production des ions négatifs.

CHAPITRE 1

1 Chapitre 1

1.1 Principe général de la mesure

Le but de cette thèse est d'étudier la production d'ions négatifs en surface dans un plasma à basse pression. Dans notre réacteur, nous créons un plasma (hydrogène, deutérium) sous basse pression (0.2 à 2 Pa). L'échantillon est placé au centre du réacteur par une canne coulissante. On applique à l'échantillon (surface HOPG...) un potentiel inférieur au potentiel plasma. Un champ électrique E se forme entre le plasma et la surface, un flux d'ions positifs est accéléré vers la surface, la bombarde, crée des ions négatifs en surface qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique et sont collectés par un spectromètre de masse selon leur énergie. Une fonction de distribution des ions négatifs (FDI) est enregistrée par le spectromètre de masse (Figure 1.1). Ces mesures s'effectuent dans le réacteur PHISIS que je présente dans la partie suivante.

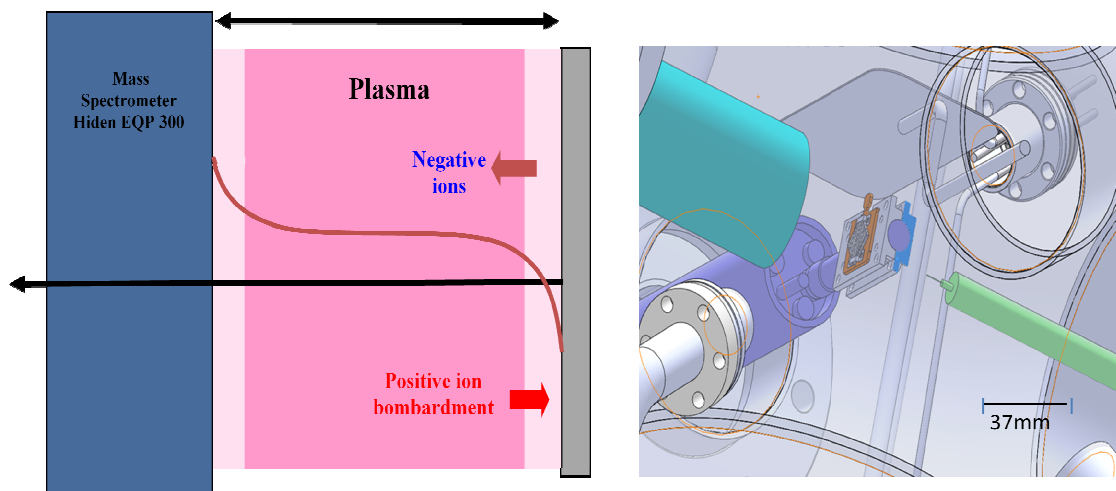


Figure 1.1 profil de potentiel entre la surface et le spectromètre de masse (à gauche), l'échantillon dans la chambre de diffusion (à droite).

1.2 Dispositif expérimental

1.2.1 Le réacteur PHISIS

1.2.1.1 Description du réacteur

Le réacteur hélicon PHISIS Figure 1.2 (Plasma Helicon to Irradiate Surfaces In Situ) est le dispositif expérimental sur lequel toutes les expériences de cette thèse ont été réalisées. Le réacteur a été décrit de manière complète dans la thèse de Loïc SCHIESKO, nous nous contenterons donc ici de décrire brièvement de ce réacteur en détaillant les parties importantes pour la compréhension des résultats obtenus, et nous présenterons les développements qui ont été faits sur la machine durant cette thèse.

Le réacteur PHISIS a été fabriqué par la société Anutech, il est composé de deux chambres : une chambre source et une chambre de diffusion. Le plasma est amorcé dans la chambre source formée d'un tube en pyrex de diamètre 150 mm et de longueur 200 mm, entouré par une antenne de type Boswell qui sert à coupler la puissance au plasma. Un générateur RF Huttinger PFG 1600 a été utilisé, fonctionnant avec une fréquence de 13.56 MHz et délivrant une puissance maximale de 1600W. Ce générateur est lié directement à une boîte d'accord de type Huttinger PFM 3000A de configuration en L par l'intermédiaire d'un câble coaxial ainsi que d'une fibre optique qui assure le contrôle automatique de la boîte par le générateur. Cette boîte minimise la puissance réfléchie par le plasma en effectuant une adaptation d'impédance. Le plasma diffuse dans la chambre de diffusion où tous les diagnostics utilisés sont installés, notamment le spectromètre de masse, la sonde de Langmuir, les différentes jauges de pression et un écran dont on détaillera le rôle dans la partie protocole expérimental. Cet écran sert à minimiser les

fluctuations RF. Notre surface est localisée au milieu de la chambre de diffusion afin de pouvoir faire toutes les mesures nécessaires.

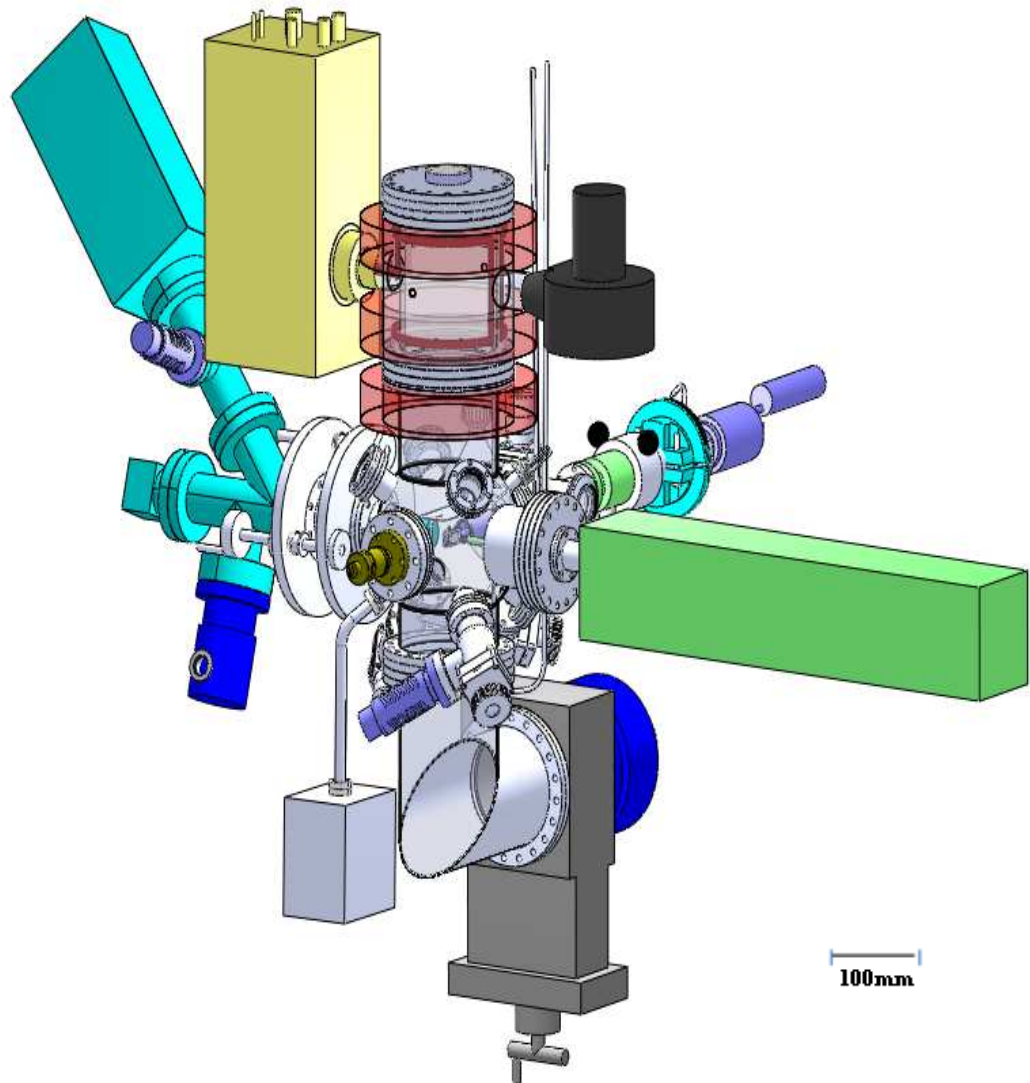


Figure 1.2 PHISIS.

1.2.1.2 Pompage et injection de gaz

C'est pour avoir peu d'impuretés dans le plasma, le système de pompage a dû être amélioré au cours de cette thèse. Le vide sur le réacteur est assuré par deux pompes : une pompe primaire à palettes de type Alcatel 2012A qui met en place un vide primaire de l'ordre de 10^{-4} mbar ainsi qu'une pompe secondaire turbomoléculaire Alcatel ATP400 de 400 l/s pour atteindre un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar. Le réacteur est de 20 litres environ, d'où un établissement rapide du vide. Deux autres systèmes de pompage sont installés sur le réacteur. Une pompe primaire de type Alcatel identique à la précédente est utilisée pour pomper sur la canne de transfert en continu ainsi que dans le sas d'introduction lors du changement d'échantillon, afin de pouvoir réunir les deux volumes : le réacteur et le sas et une deuxième pour pomper sur le spectromètre de masse. A cette dernière s'ajoute une pompe secondaire de type Varian V81 M qui assure un vide à l'intérieur du spectromètre de l'ordre de 10^{-9} mbar afin de minimiser la collection des particules dans le spectromètre. La pression à l'intérieur du réacteur est contrôlée par deux jauges : une jauge Baratron et une autre de type Bayer-Alper. Dans le spectromètre de masse la pression est contrôlée par une jauge de type Bayer-Alper.

L'injection de gaz dans le réacteur s'effectue par deux types de contrôleurs de flux. L'injection de l'hydrogène et de deutérium se fait par des débitmètres (BROOKS mass Flow Controller 5850) de 20sccm. L'injection de l'argon et de l'hélium se fait par des débitmètres (MKS mass Flow Controller) de 100sccm.

1.2.2 La canne de transfert

1.2.2.1 Description

La canne de transfert est un système fabriqué par l'entreprise allemande **Kindermann**. C'est un bras coulissant fait essentiellement d'inox. Elle peut être divisée en deux

parties : le porte-échantillon et le corps de la canne. Elle est utilisée pour placer les échantillons étudiés au centre de la chambre de diffusion et permet également le chauffage et la polarisation de ce dernier. La canne est reliée au réacteur par l'intermédiaire d'un sas. (Figure 1.3)

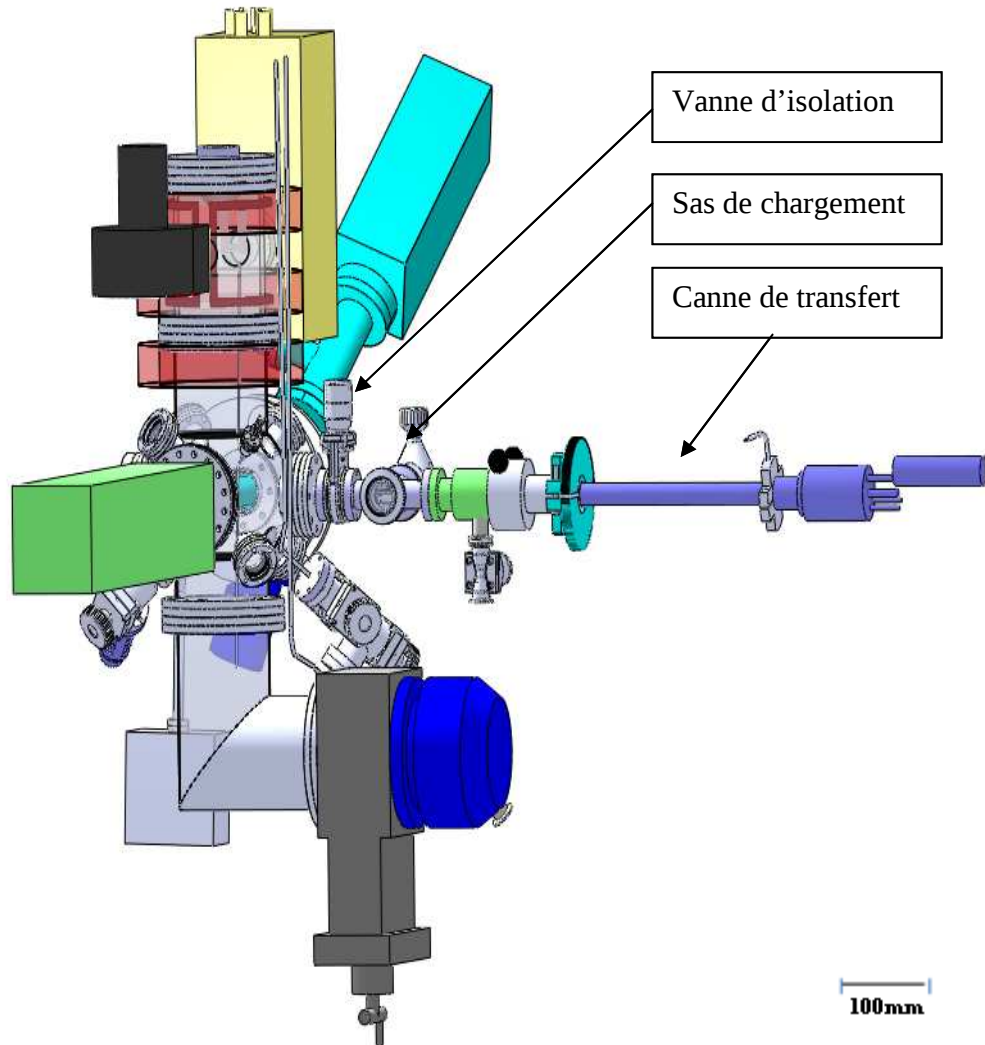


Figure 1.3 PHISIS avec la canne de transfert sortante

1.2.2.2 Le porte-échantillon

Le porte-échantillon (cf plan Figure 1.4) mesure 35mm de longueur, 19.7mm de largeur et 12 mm de hauteur. L'échantillon est inséré au centre d'une surface de molybdène fixée par quatre vis sur le porte-échantillon. La surface de molybdène présente un trou de 8mm de diamètre qui épouse la forme de l'échantillon exposé au plasma. Le porte-échantillon permet alors la polarisation de l'échantillon. Le chauffage de l'échantillon se fait par un courant qui circule dans un thermocoax.

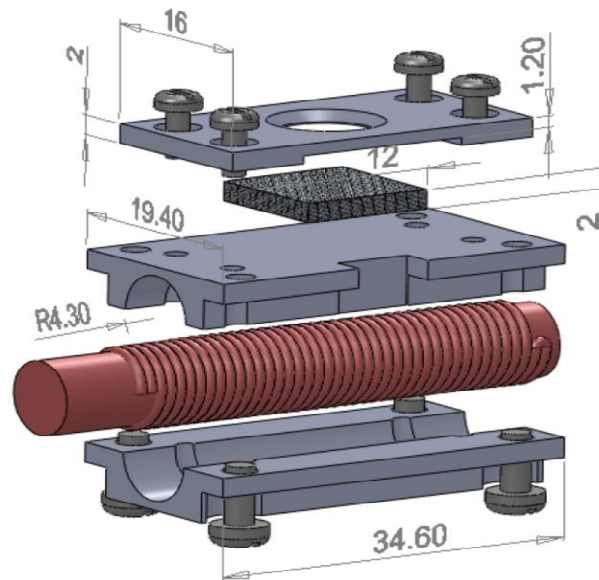


Figure 1.4 Porte échantillon (unité : mm)

1.2.3 Sonde de Langmuir

La sonde de Langmuir est un fil métallique de forme cylindrique dont on connaît le diamètre et la longueur. Elle sera insérée au cœur du plasma par un système robotisé, ceci permet des mesures en différents points du plasma. Une variation de polarisation de ce fil entre -90 V et +90 V permet de tracer une caractéristique courant-tension afin de mesurer les paramètres du plasma. La sonde utilisée est munie d'un filtre RF. Cette méthode de mesure fut utilisée pour la première fois par Irving Langmuir en 1926 [⁴⁷].

1.2.4 Spectromètre de masse

C'est un spectromètre de masse Hidden EQP 300 (Electrostatic Quadrupole Plasma) (Figure 1.5). Il combine un secteur d'analyse électrostatique pour l'énergie avec un filtre de masse quadrupolaire de haute performance. Le spectromètre de masse EQP 300 est conçu pour l'analyse d'énergie entre 0 et 1100 eV pour une masse allant jusqu'à 300 a.m.u des ions, et des neutres générés dans le plasma. Une pression maximale de 10^{-7} mbar est nécessaire pour réaliser des mesures avec le spectromètre afin de limiter les collisions entre les espèces analysées et le gaz présent dans l'appareil. Le spectromètre est maintenu à une pression de 10^{-9} mbar par une pompe turbo-moléculaire, la mesure est effectuée grâce à une jauge de type Bayer-Alper. Un trou d'entrée de 35 μm permet de maintenir un vide de 10^{-5} mbar même en présence d'un plasma d'hydrogène à 2Pa dans l'enceinte. Le spectromètre est contrôlé par un PC. Ainsi, les spectres de masse et les distributions d'énergie des neutres, et des ions (positifs et négatifs) peuvent être facilement acquises, stockées et manipulées en utilisant le logiciel MASsoft produit par Hidden analytical.

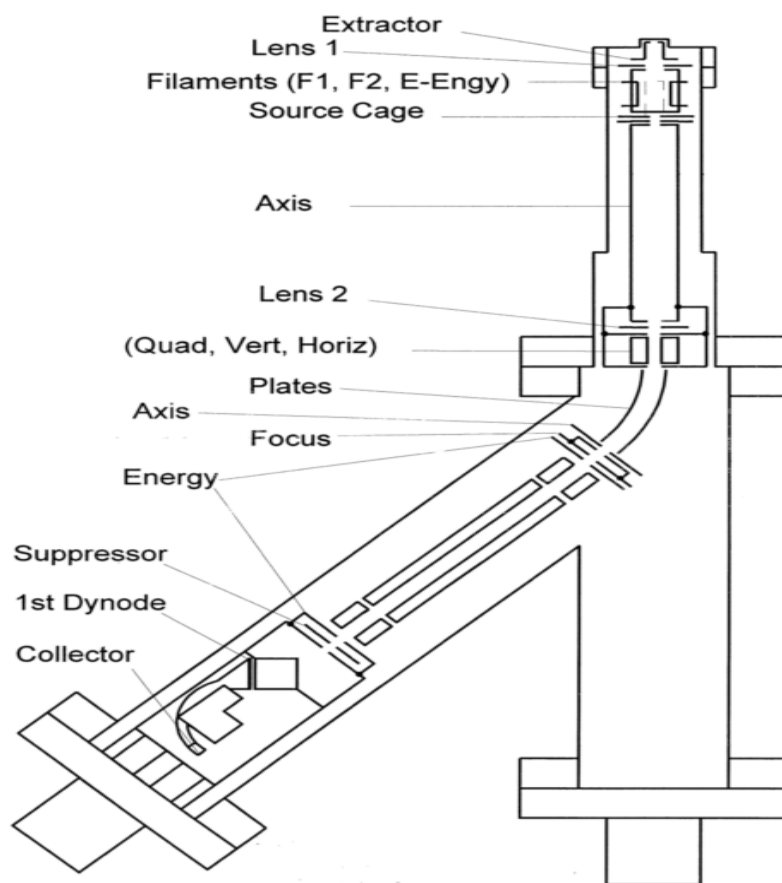


Figure 1.5 Schéma du spectromètre de masse

1.2.4.1 Mode de fonctionnement

Le spectromètre de masse comporte deux modes de fonctionnement

- mode RGA : C'est une analyse des gaz résiduels. Ce mode est utilisé pour faire une analyse en masse et en énergie des espèces neutres (radicaux, atomes...), afin de pouvoir déterminer la composition d'un gaz ou d'un plasma. En mode RGA, le potentiel d'extraction (voir plus loin) est généralement réglé pour empêcher la pénétration des ions à partir du plasma et s'assurer que seuls les neutres seront analysés. Les neutres et les radicaux sont prélevés dans le plasma puis ionisés à l'intérieur d'une source d'ions par

impact électronique. L'énergie des électrons ionisants peut être contrôlée afin de permettre la détection des radicaux. Les ions issus de la source sont directement dirigés vers le centre du filtre en énergie.

- mode SIMS : C'est le mode d'analyse des ions (Secondary Ion Mass spectrometer analysis). Dans ce mode les ions sont extraits du plasma via un orifice percé dans un extracteur polarisé. Derrière l'extracteur se trouve la lentille *lens1* qui sert à focaliser le faisceau d'ions sur le filtre en énergie afin de maximiser le signal.

1.2.4.2 Description des électrodes de spectromètre

Le spectromètre de masse est composé de quatre parties (Figure 1.6) l'extracteur, l'analyseur en énergie, le filtre de masse et le détecteur. Chaque partie est formée de plusieurs électrodes.

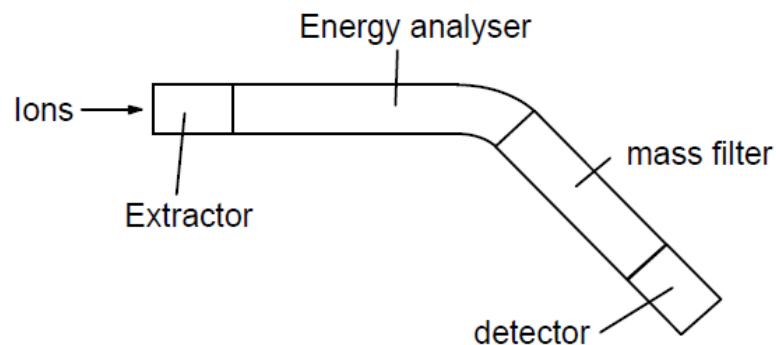


Figure 1.6 Schéma présentant les quatre parties du spectromètre de masse

Dans la suite on décrira brièvement les différentes composantes du spectromètre de masse (tableau 1) et on détaillera les parties importantes pour la compréhension des résultats obtenus lors de cette thèse.

Element	RGA	SIMS +ve ion	SIMS -ve ion
Extractor	100v	0v to -100v	0v to 360v
Lens 1	-100v	-100v to -200v	100v to 200v
Cage	3.0v	n/a	n/a
Electron energy	70v	n/a	n/a
Lens 2	-95v to -120v	-95v to -120v	95v to 120v
Quad. ,	±30%	±30%	±30%
Vert	±20%	±20%	±20%
Horiz	±20%	±20%	±20%
Plates	7.4v to 7.8v	7.4v to 7.8v	-7.4v to -7.8v
Axis	- 40v	- 40v	40v
Energy	0v to 3v	Plasma dependent	Plasma dependent
Focus	-150v to -350v	-150v to -350v	150v to 350v
Suppressor	-200v	-200v	200v
1st Dynode	-1200v	-500v to -1200v	800v
SEM	1.8kv to 2.5kv	1.8kv to 2.5kv	1.8kv to 2.5kv

Extractor: Sert à attirer les ions du plasma.

Lens1: Sert à extraire les ions rapidement de la région d'extraction et à focaliser le faisceau sur le filtre en énergie, sert également à éliminer les ions pendant les mesures des neutres.

Axis: détermine l'énergie de passage dans le filtre en énergie.

Lens2: permet de centrer et collimater le faisceau dans le filtre en énergie.

Focus: Focalise le faisceau d'ions sortant du filtre en énergie dans le quadrupole de masse.

Energy: sert à accélérer ou ralentir les ions pour l'amener à l'énergie de passage fixé par axis. Pour étudier des distributions d'ions non mono énergétiques cette tension est balayée entre une valeur minimale et une valeur maximale.

1.2.4.3 L'extraction

L'extraction du spectromètre de masse se fait par un orifice polarisable de 35 μm surmonté d'un trou de 5 mm relié à la masse. Ce système permet de limiter le courant collecté par l'extracteur. Le potentiel extracteur est manipulé simplement par le logiciel MASsoft et il est réglable entre -100 et +360 V, il permet de sélectionner suivant son signe les espèces positives ou négatives du plasma. Comme le montre la figure 1.6, l'extracteur et toutes les lentilles sont reliées à un potentiel référence qui varie entre (-1000 et +1000 V). La tension du nez du spectromètre se met à un potentiel égal à la somme de la tension appliquée à l'extracteur et de la tension appliquée au référence : $V_{\text{MS}} = V_{\text{ext}} + V_{\text{ref}}$. Pour un extracteur de 75 V et une référence de -75 V, le nez de spectromètre de masse est à 0V.

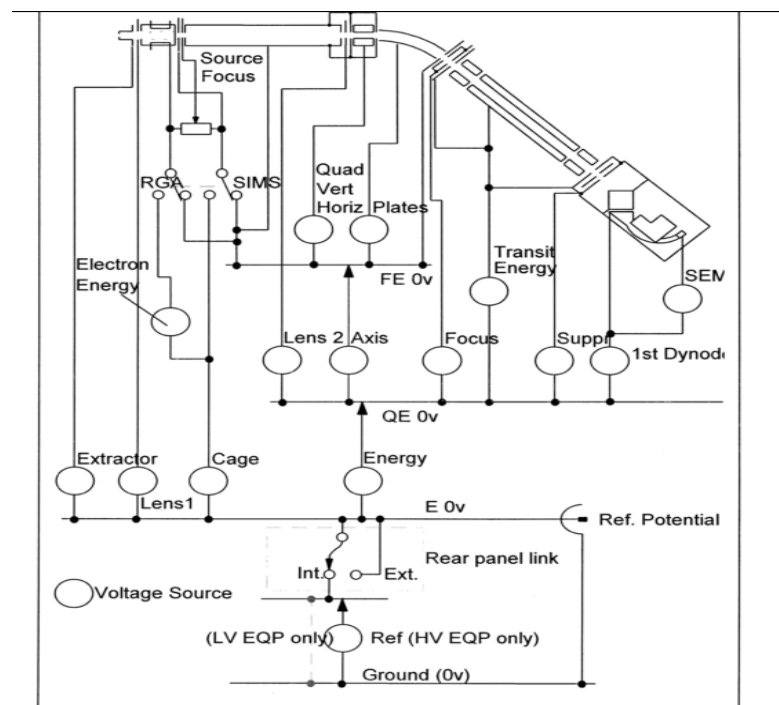


Figure 1.7 Schéma représente les potentiels des différentes lentilles dans le spectromètre de masse

Le potentiel du nez de spectromètre a une grande influence sur les trajectoires des ions négatifs que l'on mesure et sur la forme des gaines devant le spectromètre. Ce point sera détaillé dans la partie protocole expérimental.

1.2.4.4 Angle d'acceptance

L'angle d'acceptance (θ_{aa}) est défini à l'entrée du spectromètre de masse. Les ions qui arrivent sur le nez du spectromètre sous un angle inférieur ou égal à θ_{aa} ont une probabilité non nulle d'être détectés. En revanche, les ions qui arrivent avec un angle supérieur à θ_{aa} n'arrivent pas au détecteur. θ_{aa} dépend uniquement de l'énergie de l'ion. Un programme de modélisation du spectromètre de masse à l'aide de logiciel SIMION réalisé par **Thimoté Pasquet** (stagiaire) permis d'estimer cette dépendance. Ce travail sera présenté dans le chapitre 2 où nous discuterons notamment l'influence de l'angle d'acceptance sur les FDI mesurées.

1.2.4.5 Transmission du spectromètre

La transmission interne du spectromètre est la probabilité qu'un ion entrant dans le spectromètre soit détecté. Elle dépend de plusieurs paramètres : l'angle d'arrivée, l'énergie de l'ion et les réglages du spectromètre. Lors d'une expérience la transmission est optimisée par une procédure appelée « autotune ». L'autotune est un alignement automatique des lentilles géré simplement par le logiciel MASsoft, il consiste à balayer les tensions appliquées à toutes les lentilles afin de trouver les valeurs qui donnent un maximum de signal au niveau du détecteur. Lors d'une autotune le spectromètre balaye au premier l'énergie des ions et conserve la valeur donnant le maximum de signal. Ensuite il fait varier Lens1 afin d'obtenir la meilleure focalisation. De même il balaye les autres lentilles (Lens2, Vert, Horiz, DC-quad, focus2) pour assurer une transmission

maximale des ions vers le détecteur. A la fin de la procédure les réglages du spectromètre sont optimisés pour une énergie des ions entrant dans le spectromètre.

Afin de garder la transmission dans le spectromètre de masse constante, où d'autre façon de garder la même autotune pour de différentes expériences à différents potentiels surfaces, il faut maintenir l'énergie d'ions entrant dans le spectromètre de masse constante ($\Delta V = V_{MS} - V_S$ cste Figure 1.8). D'après la Figure 1.7, nous voyons que tous les lentilles de spectromètre de masse flottent sur le potentiel référence V_{Ref} . La variation de ce dernier entraine une variation des valeurs de potentiels de toutes les lentilles. Supposons que le spectromètre de masse est réglé de façon à maximiser les ions provenant d'une polarisation (V_{S1}) de la surface, qui correspond à une énergie d'entrée des ions ΔV_1 . Si on change la polarisation de la surface pour (V_{S2}), alors l'énergie des ions négatifs qui entrent dans le spectromètre, change et devient ΔV_2 . Afin de maintenir un ΔV constante pour des différentes polarisations de la surface, il suffit de varier V_{Ref} d'une valeur égale à la variation de V_S .

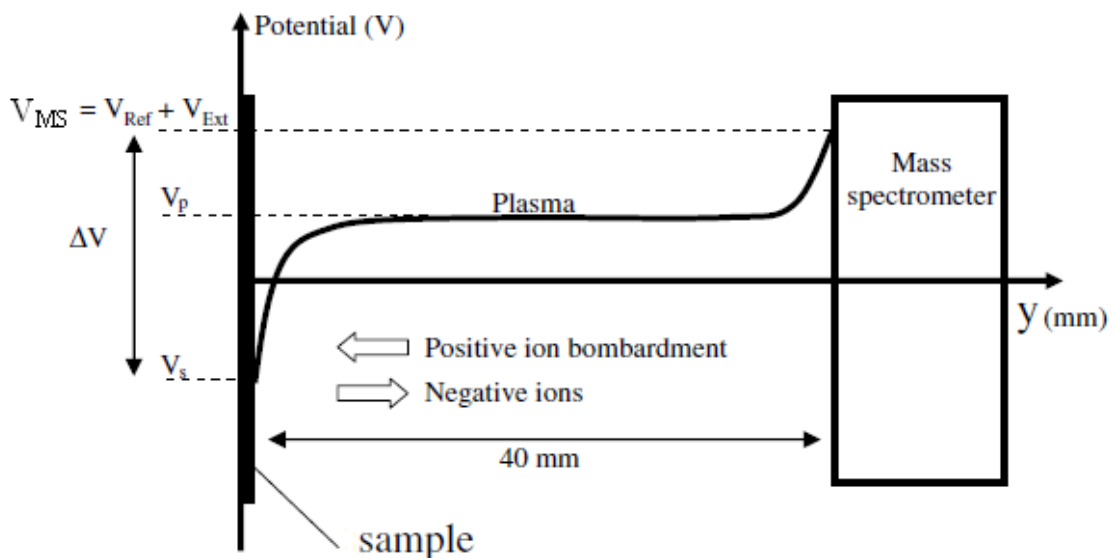


Figure 1.8 Schéma de la variation de potentiel entre l'échantillon et le spectromètre de masse.

1.2.4.6 Calcul du pourcentage des ions positifs et du potentiel plasma

Sur la Figure 1.9 nous avons mesuré les fonctions de distribution en énergie des ions positifs présents (H^+ , H_2^+ et H_3^+) dans la condition 2. Pour calculer le pourcentage de chaque ion dans le plasma, nous avons utilisé l'intégration de chaque FDI plutôt que la valeur des maximums. Nous pourrions à partir de ces courbes déterminer aussi le potentiel plasma. Un ion positif dans le plasma a une énergie totale:

$$E_{Ti} = E_c + E_p = eV_p$$

Le plasma est hors équilibre thermodynamique, les ions sont à la température ambiante et son énergie cinétique est considérée comme nulle. E_c L'énergie cinétique de l'ion positif dans le plasma et E_p son énergie potentielle.

Pour qu'un ion passe dans le filtre en énergie du spectromètre de masse, il faut que son énergie cinétique soit égale à 40eV, cette valeur est fixé par **Axis** (voir 1.2.4.2). L'énergie d'un ion ayant passé le filtre en énergie est :

$$E_{Tf} = E_{cf} + E_{pf} = e(V_{energy} + V_{axis}) + E_{cf} \text{ (Le potentiel de référence est 0V).}$$

La conservation de l'énergie implique : $E_{Tf} = E_{Ti}$

Donc
$$e(V_{energy} + V_{axis}) + E_{cf} = eV_p$$

Or
$$E_{cf} = 40eV \text{ (si non l'ion ne passe pas dans le filtre)}$$

Et finalement
$$eV_p = eV_{energy} \text{ car } V_{axis} = -40V.$$

Le logiciel permet d'afficher le signal en fonction de V_{energy} . L'intensité maximale des ions détectés est atteinte lorsque $V_{energy} = V_p$. D'après la Figure 1.9, V_p vaut ~33V dans la condition 2.

Sur la Figure 1.10 nous présentons les fonctions de distribution en énergie des ions positifs présents (H^+ , H_2^+ et H_3^+) dans la condition 1. Sur cette figure nous observons

que l'ion H_3^+ est l'ion dominant à 89.3%. Le potentiel plasma mesuré dans la condition 1 est $V_p=18V$.

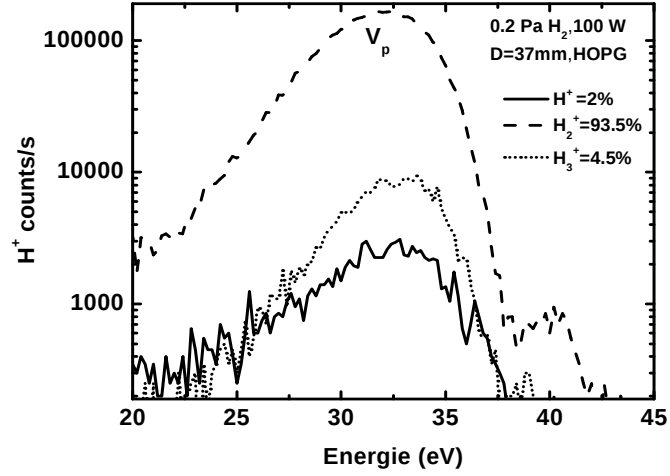


Figure 1.9 les fonctions de distribution en énergie des ions positifs H^+ , H_2^+ et H_3^+ mesurées dans la condition 2.

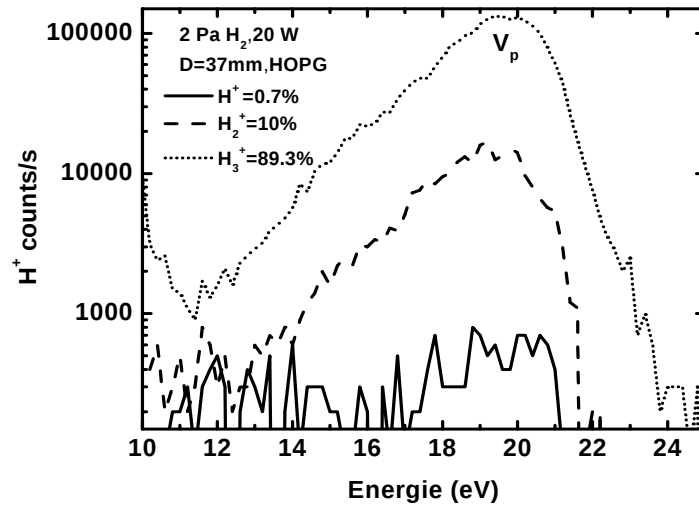


Figure 1.10 les fonctions de distribution en énergie des ions positifs H^+ , H_2^+ et H_3^+ mesurées dans la condition 1.

1.2.4.7 Représentation des spectres:

La Figure 1.11 présente une FDIN mesurée dans la condition 1 tel qu'elle est enregistrée par le spectromètre de masse. On remarque que l'échelle en énergie est complètement différente des FDINs présentées sur les différentes figures de ce manuscrit. Un ion négatif (IN) créé à la surface possède une énergie totale :

$E_{Ti} = E_{ci} + E_{pi} = -eV_s + E_{ci}$ Avec E_{ci} son énergie cinétique initiale et E_{pi} son énergie potentielle initiale à la surface. Il arrive au détecteur avec :

$$E_{Tf} = E_{cf} + E_{pf} = -e(V_{energy} + V_{axis} + V_{ref}) + E_{cf} = -e(V_{energy} + V_{ref})$$

avec $-e(V_{axis}) = E_{cf} = 40eV$ Qui correspond au potentiel appliqué par axis pour qu'un ion passe dans le filtre en énergie. La conservation de l'énergie donne :

$$E_{Tf} = E_{Ti} \text{ Donc } -e(V_{energy} + V_{ref}) = -eV_s + E_{ci} \text{ et } e(V_{energy}) = e(V_s - V_{ref}) - E_{ci}.$$

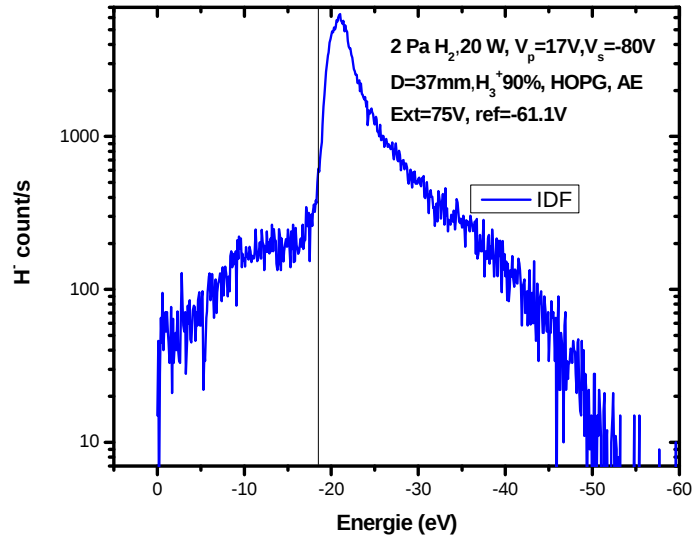


Figure 1.11 la FDIN mesurée dans la condition1 sur une surface de HOPG avec $V_{ext}=75V$, $V_p=17V$, $V_{ref}=-61.1V$, $V_s=-80V$.

Si on revient sur la Figure 1.11, on voit que pour un ion négatif créé à la surface au repos ($E_{ci} = 0eV$) on a :

$e(V_{energy}) = e(V_s - V_{ref}) = e(-80 + 61.1) = -18.9eV$, ce qui correspond au début de la FDIN sur le spectre enregistré par le spectromètre de masse. On remarque que les ions négatifs créés au repos à la surface sont très peu nombreux, alors que le maximum d'ions créés se situe à quelques eV. Pour mieux interpréter les résultats obtenus, les spectres enregistrés (comme sur la Figure 1.11) seront présentés par la suite de deux manières différentes. La première façon est de présenter la FDIN en fonction de l'énergie cinétique des ions négatifs dans le plasma. La deuxième est de présenter la FDIN en fonction de l'énergie cinétique des ions négatifs en surface. E_0 est l'énergie que gagne l'ion dans la gaine devant l'échantillon : $E_0 = e(V_p - V_s)$. L'énergie totale d'un IN dans le plasma est :

$$E_{Tp} = E_{cp} + E_{pp} = -eV_p + E_{cp} .$$

On a :

$$E_{Tp} = E_{Tf} = E_{cf} + E_{pf} = -e(V_{energy} + V_{axis} + V_{ref}) + E_{cf} = -e(V_{energy} + V_{ref})$$

Donc
$$-eV_p + E_{cp} = -e(V_{energy} + V_{ref})$$

D'où
$$E_{cp} = -e(V_{energy} + V_{ref}) + eV_p. (A)$$

Pour présenter l'DF en fonction de l'énergie cinétique des IN dans le plasma (Figure 1.12) il suffit d'appliquer la relation (A) à partir des données acquises à différents valeurs de V_{energy} .

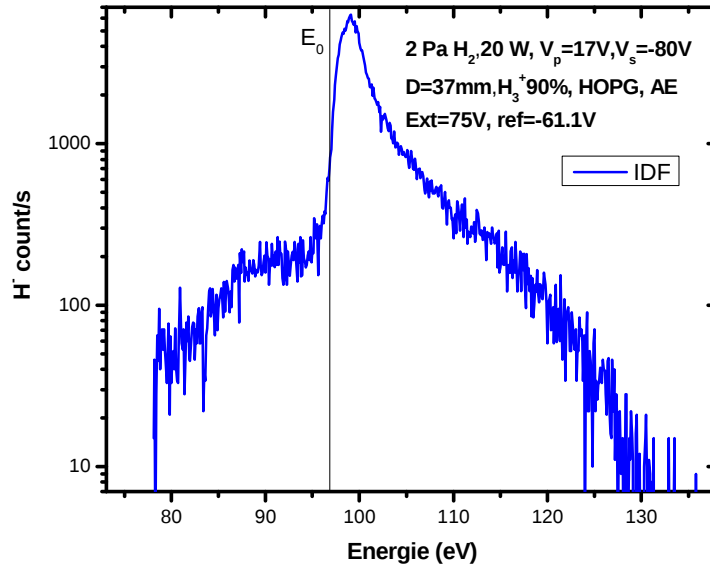


Figure 1.12 la FDIN mesurée dans la condition1 sur une surface de HOPG avec $V_{ext}=75V$, $V_p=17V$, $V_{ref}=-61.1V$, $V_s=-80V$.

Si on prend le cas d'un ion créé à la surface au repos, sur la FDIN il doit apparaitre à E_0 où E_0 est l'énergie gagnée par l'ion dans la gaine devant l'échantillon : $E_0 = e(V_p - V_s)$. Sur la Figure 1.12 on voit nettement que le signal démarre à E_0 . Bien qu' E_0 dépende du potentiel plasma une erreur sur la mesure de V_p ne change pas le graphique. Car l'erreur sur V_p décalera la position d' E_0 et le spectre de la même manière.

Pour présenter la FDIN en fonction de l'énergie cinétique de l'ion à la surface E_{ci} , il suffit de calculer E_{ci} en fonction de V_{energy} . L'énergie totale d'un IN à la surface est :

$$E_{Ti} = E_{ci} + E_{pi} = -eV_s + E_{ci}.$$

$$\text{On a : } E_{Ti} = E_{Tf} = E_{cf} + E_{pf} = -e(V_{energy} + V_{axis} + V_{ref}) + E_{cf} = -e(V_{energy} + V_{ref})$$

$$\text{Donc } -eV_s + E_{ci} = -e(V_{energy} + V_{ref})$$

D'où
$$E_{ci} = -e(V_{energy} + V_{ref}) + eV_s. (B)$$

Pour présenter l'IDF en fonction de l'énergie cinétique des IN à la surface (

Figure 1.13) il suffit d'appliquer la relation (B) à partir des données acquises à différents valeurs de V_{energy} .

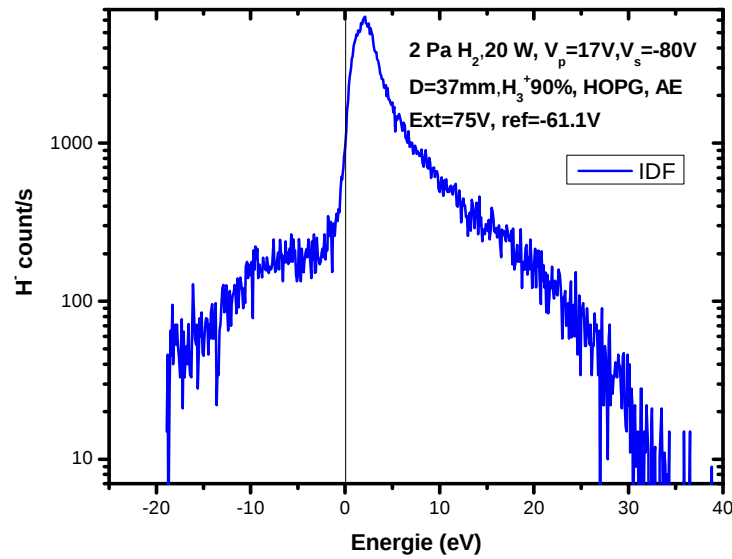


Figure 1.13 la FDIN mesurée dans la condition 1 sur une surface de HOPG avec $V_{ext}=75V$, $V_p= 17V$, $V_{ref}=-61.1V$, $V_s=-80V$.

1.2.4.8 Potentiels d'extraction choisis

La transmission dans le spectromètre de masse T_{MS} dépend de l'énergie et de l'angle de l'ion à son entrée. Lors d'une expérience la transmission T_{MS} est optimisée par un « autotune » (voir partie 1.2.4.5). si l'énergie des ions à l'entrée de spectromètre change (changement de V_s ou de V_{MS}) il faut adapter les réglages du spectromètre en lançant une nouvelle procédure autotune. Or l'autotune est lente à réaliser et il change la transmission interne du spectromètre puisqu'il change les réglages des lentilles. Dans le but de garder

la transmission constante nous avons choisi de travailler le plus souvent possible avec une énergie constante. Afin de conserver la transmission interne du spectromètre constante. L'énergie d'un ion à l'entrée de spectromètre de masse est :

$$E_{energy} = e(V_{ext} - V_s + V_{ref}) + Ei.$$

Dans la plupart de nos expériences, nous avons travaillé avec un potentiel extracteur $V_{ext}=75V$. L'autotune est effectué avec un potentiel surface $V_s=-20V$ et un potentiel de référence $V_{ref}=0V$ d'où $V_{ext} - V_s + V_{ref} = 95V$. Pour maintenir cette valeur constante avec les différents potentiels surface utilisés $V_s = (-20, -40, -60, \dots, -200V)$, nous avons fait varier V_{ref} de la même manière que V_s ($V_{MS} = -20, -40, -60, \dots, -200V$).

Pour des raisons de calcul, dans le chapitre 2 nous étions obligé de travailler avec des potentiels au nez de spectromètre (V_{MS}) égaux à zéro ($V_{MS} = V_{ext} + V_{ref}=0V$). Dans ce cas la variation de potentiel de surface ne peut pas être compensée par une variation de V_{ref} car il est maintenu constant. De surcroît dans ce chapitre nous avons absolument besoin de connaître T_{MS} . Or un calcul prend de 2 à 3 jours. Ainsi afin de gagner du temps nous nous sommes limités à deux tensions de surface différents $V_s = -60$ et $-130V$, avec respectivement $V_{ext}=40$ et $110V$ et $V_{ref} = -40$ et $-110V$. Un calcul de T_{MS} a été réalisé pour chaque cas.

1.2.5 Principe de la spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules irradiées par des photons contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible - approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) est émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode non destructive d'analyse chimique. Elle est utilisée sur différents types d'échantillons :

liquide, solide ou gazeux. C'est une technique d'analyse structurale et chimique non destructive basée sur l'étude des propriétés vibrationnelles et/ou ro-vibrationnelles des échantillons concernés. Elle est complémentaire de la spectroscopie infrarouge bien que basée sur une origine physique différente. L'utilisation de la spectrométrie Raman intervient dans de nombreux domaines: la recherche scientifique, la médecine (détection de cellules cancéreuses du sein [48]), l'analyse d'objets de notre patrimoine culturel [49], la police scientifique [50]. Il est par exemple possible dans le cas d'un échantillon solide de mettre en évidence la coexistence de plusieurs phases (amorphe/cristalline), ce qui fait l'utilité de cette méthode pour nos analyses.

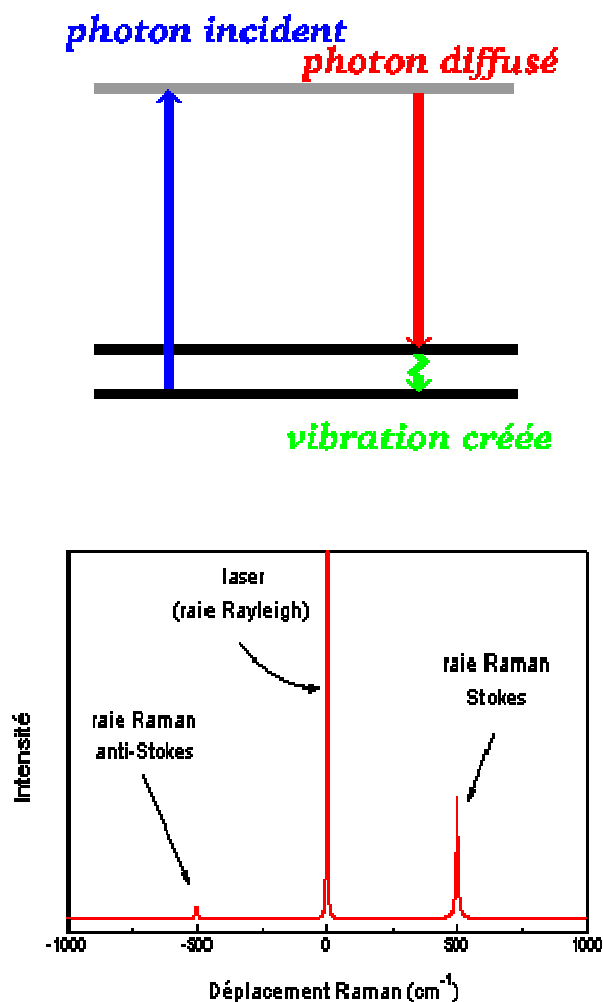


Figure 1.14 processus Raman (gauche) et un spectre Raman (droite).

Le phénomène physique qui est à la base de l'effet Raman est la diffusion inélastique de photons par le milieu étudié. (Des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes de fréquence ($\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$) ou anti-Stokes de fréquence ($\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$), où ν_0 est la fréquence de la source utilisée (LASER), et ν_{vib} est une fréquence caractéristique de vibration de l'échantillon [51]. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration du milieu étudié. (Figure 1.14)

De la même façon que la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge, la spectroscopie Raman met en jeu une interaction dipolaire électrique avec la matière. Cependant il s'agit d'un mécanisme à deux photons, combinant absorption et émission. Un rappel fondamental s'impose ici : prenons l'exemple d'une molécule animée d'un mouvement de vibration périodique (de fréquence ν_{vib}) et possédant un moment dipolaire à l'équilibre. Cette molécule peut rayonner à la même fréquence que ce mouvement. De même, une molécule ne possédant pas de moment dipolaire à l'équilibre peut en acquérir un sous l'influence d'une radiation lumineuse périodique. Cette molécule pourra alors absorber de l'énergie à cette même fréquence. En diffusion Raman le champ électrique E de la radiation monochromatique de fréquence ν_0 induit dans la molécule étudiée un moment dipolaire oscillant à la fréquence ν_0 .

1.2.5.1 Spectromètre Raman utilisé

L'instrument utilisé est un micro spectromètre Raman de la société Horiba Jobin Yvon, modèle LabRAM HR800 (Figure 1.15). Son principe est basé sur l'utilisation de la diffusion Raman. De façon synthétique une source monochromatique (laser à 514.532 nm) est focalisée à la surface d'un échantillon quelconque à l'aide d'un microscope. Les constituants de cet échantillon interagissent avec la lumière ce qui conduit entre autres à la création de photons caractérisés par une longueur d'onde différente de celle de la source LASER (c'est l'effet Raman). Le signal d'intérêt, qui se superpose au signal de diffusion Rayleigh, est récupéré grâce à l'objectif du microscope (le 100x pour collecter

le maximum de photons) pour être envoyé, après passage par le filtre Notch (qui diminue le gêne dû à la diffusion Rayleigh) sur un réseau. A la sortie du réseau le signal Raman est dispersé. Il est finalement envoyé sur une caméra CCD qui enregistre le spectre.

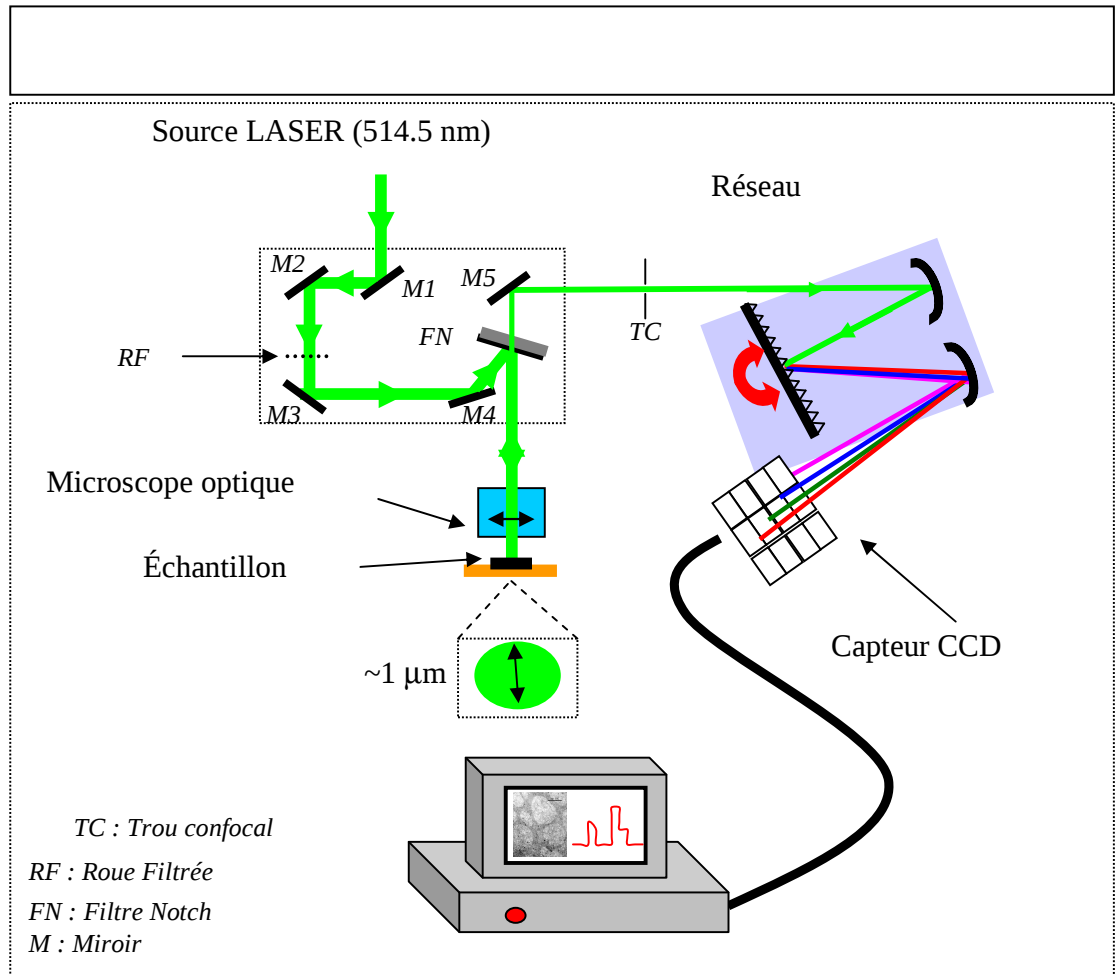


Figure 1.15. Schéma de principe du spectromètre Raman.

1.3 Protocole expérimental

Dans cette partie nous allons détailler le protocole expérimental utilisé pour effectuer l'ensemble des expériences et mesures présentées. Toutes les manipulations présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur le réacteur PHISIS (partie 1.1).

1.3.1 Introduction et préparation des échantillons

Pour réussir, un travail expérimental doit suivre une procédure bien définie. Dans la suite de ce paragraphe, je vais essayer de décrire brièvement la procédure expérimentale utilisée pour réaliser cette thèse. La plus grande partie de notre étude expérimentale sur les ions négatifs a été faite sur une surface de carbone HOPG (High oriented pyrolytic graphite). D'autres matériaux (carbone, métaux...) ont été utilisés, ils seront présentés dans la suite de cette section. La description des caractéristiques physiques de tous les matériaux utilisés est détaillée dans le chapitre 3. Pour effectuer des mesures, un échantillon de HOPG doit être clivé avant son introduction dans le réacteur. Le clivage de HOPG se fait facilement grâce à ses caractéristiques physiques spécifiques. Il suffit de coller un scotch sur l'échantillon, et en l'arrachant on enlève quelques micromètres en surface (plusieurs couches de graphène). Par cette technique on garantit une surface de HOPG bien propre. Cette méthode reste valide même après le bombardement de HOPG dans un plasma d'hydrogène, car l'implantation ionique dans la surface se fait dans nos conditions expérimentales sur quelques nanomètres (5 nm). Après la préparation, l'échantillon est disposé au milieu de la chambre de diffusion face au spectromètre de masse dans un plasma d'hydrogène. La distance entre la surface et le spectromètre de masse (d) est ajustable. Le meilleur signal d'ions négatifs est obtenu à $d=35\text{mm}$ qui correspond à (d) minimale. La surface est polarisée du potentiel plasma jusqu'à -200V par rapport à la masse. Les ions positifs du plasma sont accélérés par la gaine devant l'échantillon et ils bombardent la surface. Les électrons sont repoussés par la gaine. Le courant dans l'échantillon et dans le porte échantillon est mesuré par un voltmètre. Sous

l'effet du bombardement, des ions négatifs sont créés à la surface. Ces ions sont alors accélérés par la gaine pour traverser le plasma et arriver au spectromètre de masse. Une analyse en énergie est faite par le spectromètre de masse et une fonction de distribution d'ions négatifs (FDIN) est enregistrée.

La préparation des autres surfaces qui ont été étudiées - avec la même procédure expérimentale - est différente. Les autres matériaux carbonés qui ont été utilisés sont : le diamant dopé au bore BDD, le diamant nano cristallin NC, le diamant ultra-nano cristallin UNC, le DLC, le micro nano cristallin et les deux fullerènes C60 et C70. Ces carbones ne se clivent pas. Une fois la surface irradiée par le plasma, elle ne revient plus à son état initial et alors on change l'échantillon. Les différents métaux utilisés sont : l'inox, le tantale, le molybdène, le silicium et le tungstène. Les expériences réalisées avec ces métaux se font en deux parties. Une fois la surface introduite dans le réacteur, une étude sur les ions négatifs est fait sur l'échantillon tel qu'il est. Ensuite, il est irradié dans un plasma d'argon de 1Pa à 100W et à 500eV pendant 30 minutes. Puis le plasma d'argon est remplacé par un plasma d'hydrogène pour effectuer des études sur les ions négatifs sur la surface nettoyée. L'irradiation de la surface en argon sert à obtenir un matériau propre en pulvérisant les premières couches atomiques qui sont oxydées ou polluées.

1.3.2 Les conditions expérimentales utilisées

Pour mieux interpréter les résultats obtenus (FDINs), nous avons choisi de travailler dans des plasmas avec un type d'ion dominant.

Sur la Figure 1.16 nous avons tracé les pourcentages des ions positifs présents dans un plasma d'hydrogène (H^+ , H_2^+ et H_3^+) en fonction de la pression. Les mesures sont faites avec une puissance de 100W, une distance spectromètre-centre de la chambre de diffusion égale à 35 mm et sans écran. On appelle écran une petite surface en inox installée au-dessus de notre échantillon afin de limiter les fluctuations RF (Figure 1.17) (voir plus loin).

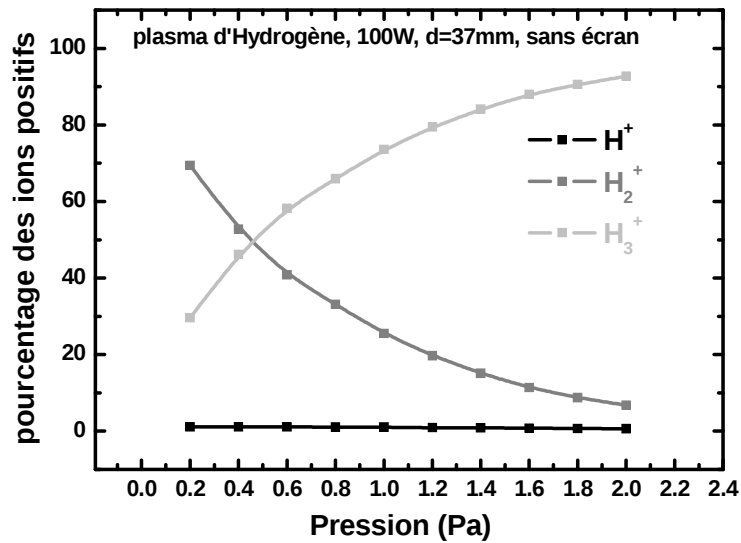
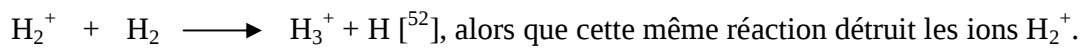


Figure 1.16 Pourcentage des ions positifs H^+ , H_2^+ et H_3^+ mesurés dans un plasma de H_2 à 100W à différentes pressions, avec $D=37\text{mm}$ et sans écran.

La Figure 1.16 montre que les meilleures pressions pour travailler avec un type d'ion dominant se situent à 0.2 et 2 Pa. Pour ces deux pressions on a respectivement les ions H_2^+ et H_3^+ dominants avec des fractions respectives de 70% et 92%. Ce résultat s'explique par le fait qu'en augmentant la pression on favorise la création des ions H_3^+ qui se fait par l'intermédiaire de cette réaction :



Comme l'ajout de l'écran était indispensable pour minimiser les fluctuations RF, une autre mesure a été faite dans les mêmes conditions mais avec un écran (Figure 1.18). Sur la Figure 1.18, on observe que les pourcentages des ions positifs sont modifiés par l'ajout de l'écran.

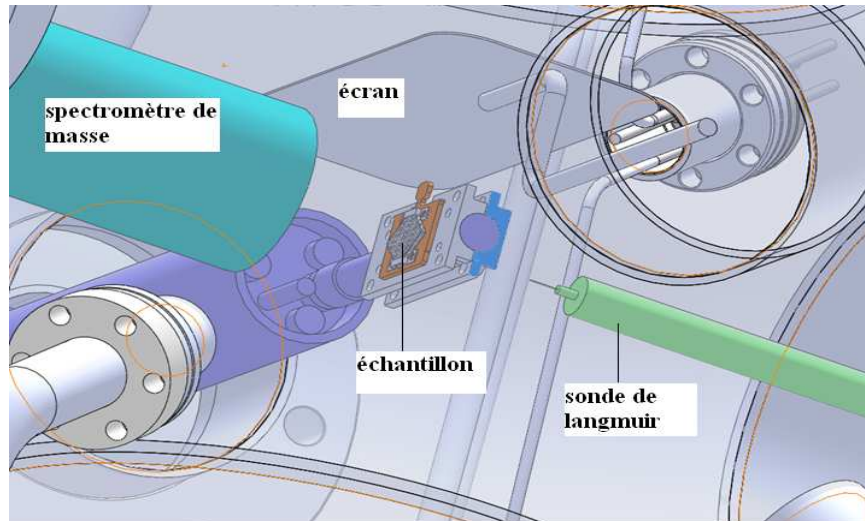


Figure 1.17 La chambre de diffusion de PHISIS : écran en haut, spectromètre en bleu à gauche, échantillon au milieu et le sonde de Langmuir en vert à droite.

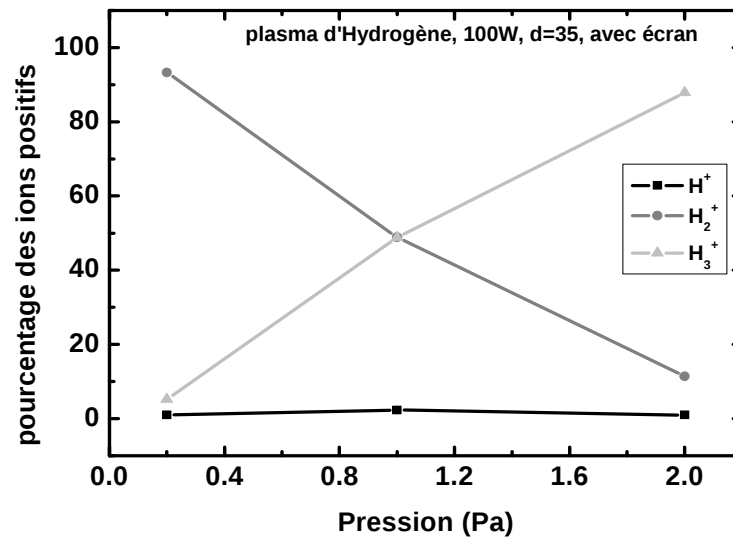


Figure 1.18 Pourcentage des ions positifs H^+ , H_2^+ et H_3^+ mesurés dans un plasma de H_2 à 100W à différentes pressions, avec $D=37\text{mm}$ et avec écran.

Le résultat obtenu montre une augmentation à 0.2Pa de l'ion H_2^+ (93%) et toujours un fort pourcentage de H_3^+ à 2Pa (88%). Au vu de ces résultats nous avons choisi de

travailler avec les deux pressions d'hydrogène 0.2 et 2Pa permettant d'obtenir respectivement H_2^+ et H_3^+ largement dominat.

Les distributions d'ions négatifs FDINs enregistrées à 0.2Pa H_2 100W et à 2Pa H_2 100W présentent une forme étonnante à 2 pics qui est d'autant plus marquée que la tension de surface est grande en valeurs absolue (voir Figure 1.19). On constate sur ce graphe que des ions négatifs apparaissent à des énergies négatives. Le même phénomène est observé lorsqu'on augmente la puissance RF à énergie des ions positifs constante et à tension de surface constante (Figure 1.20).

Dans les 2 cas (Figure 1.19 et Figure 1.20), la FDIN qui présente initialement un pic unique semble se dédoubler en 2 pics symétriques, de part et d'autre de pic initial. Les FDINs en forme de selle de cheval obtenu à fortes Vs ou puissance RF sont très similaires aux FDI des ions positifs obtenus dans les plasmas capacitifs. L'effet observé sur les ions négatifs provient d'une augmentation des fluctuations RF du potentiel plasma avec la tension de surface et la puissance RF.

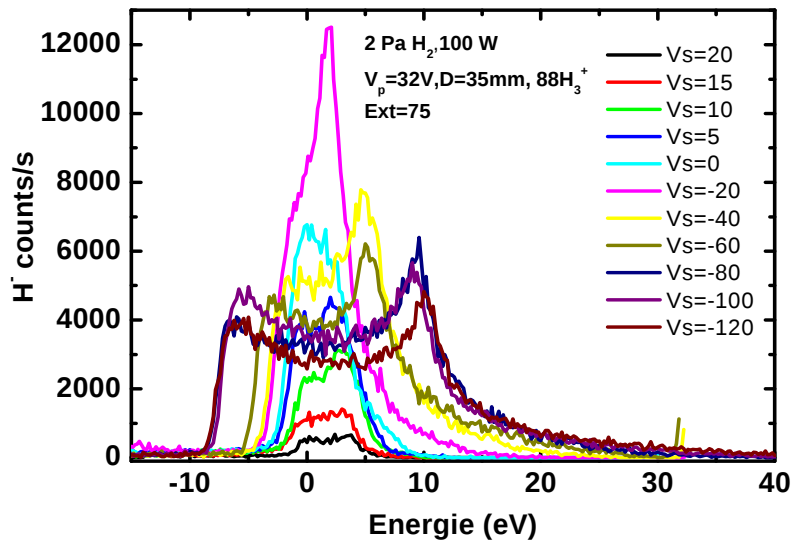


Figure 1.19 FDINs mesurées dans un plasma de 2Pa H_2 à 100W pour différentes Vs, avec D=35mm et sans écran.

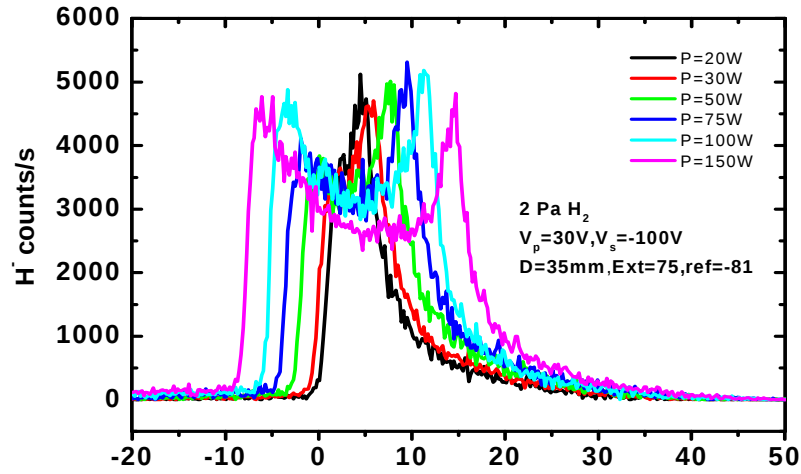


Figure 1.20 FDINs mesurées dans un plasma de 2Pa H₂ à Vs=-100V pour différentes puissances, avec D=35mm et sans écran.

D'après ce résultat, le travail à faible puissance ($P=20\text{W}$) est fortement recommandé pour limiter les fluctuations RF. L'ajout d'un écran (Figure 1.17) entre la chambre source et la chambre de diffusion sans bloquer complètement le plasma permet également de réduire les fluctuations RF comme on le constate. Sur la Figure 1.21 qui présente trois mesures effectuées avec et sans écran et à 100 et 20W à Vs=-80V et à 2Pa H₂. On constate un effet de l'écran qui réduit les fluctuations RF sans toutefois les supprimer. Pour une puissance plus faible (Figure 1.21) on constate que l'écran permet d'obtenir une FDIN ne présente qu'un seul pic et aucun signal pour des énergies négatifs.

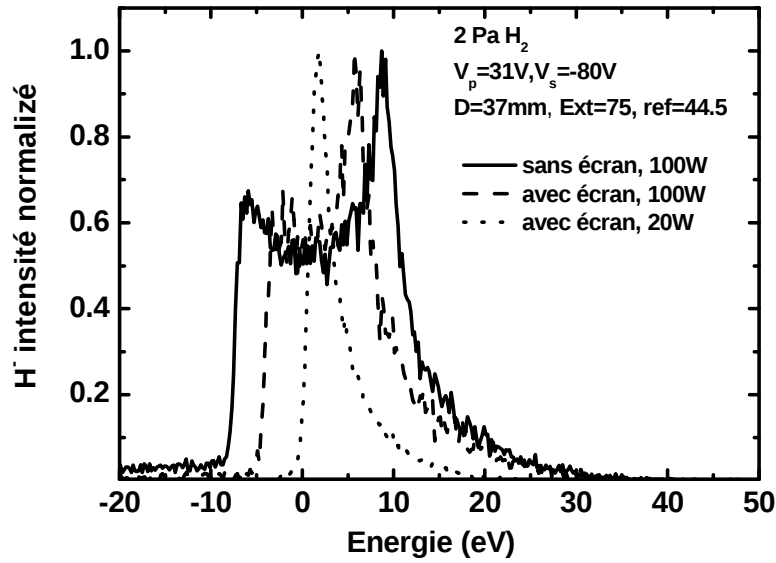


Figure 1.21 FDINs mesurées dans un plasma de 2Pa H_2 à $V_s=-80V$ pour différentes puissances, avec $D=37mm$.

Finalement nous travaillons à 0.2 et à 2 Pa pour avoir respectivement les ions H_2^+ et H_3^+ dominants, et à faible puissance et avec un écran (AE) pour minimiser les fluctuations RF du potentiel plasma. Les conditions expérimentales choisies sont résumées ci-dessous :

Condition1 : plasma RF de 2Pa d' H_2 à 20W, avec écran, $D=37mm$, % $H_3^+ \sim 90$, $n_e = 10^{14} m^{-3}$ et $T_e \sim 6 eV$.

Condition2 : les expériences faites dans un plasma RF de 0.2Pa d' H_2 à 100W, avec écran, $D=37mm$, % $H_2^+ \sim 90$, $n_e = 0.6 \cdot 10^{14} m^{-3}$ et $T_e \sim 8 eV$.

1.3.3 Comparaison des FDIN dans un plasma micro-onde et dans un plasma RF

Dans un plasma à source micro-onde, il n'y a pas de fluctuations de potentiel plasma contrairement à un plasma à source RF. Une comparaison entre deux FDINs enregistrées dans ces deux plasmas est donc un très bon test pour vérifier les conditions choisies.

Pour pouvoir effectuer une comparaison pertinente, nous avons recherché des conditions en plasma micro onde permettant d'obtenir un type d'ion dominant comme en RF. Il n'a pas été possible de rendre H_2^+ dominant, nous avons donc opté pour la condition suivante où H_3^+ est l'ion largement minoritaire (98%).

Condition3 : plasma micro onde de 1Pa d' H_2 à 60W, mesures réalisées à de l'amplificateur micro ondes, % H_3^+ =98, $n_e = 5.6 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ et $T_e = 1 \text{ eV}$.

Dans ces deux manipulations, l'ion H_3^+ domine à plus de 90%, les potentiels plasmas sont très différents mais nous avons adapté le potentiel surface pour avoir l'énergie des ions positifs qui bombarde la surface identique dans les 2 cas. Dans la condition 1, on a $V_p=17V$ et $V_s=-70V$ qui fait un $E_0=87eV$ et dans la condition 3, on a $V_p=7V$, $V_s=-80V$ qui fait un $E_0 = V_p - V_s = 87eV$. Pour pouvoir comparer la forme des FDINs dans les deux conditions nous avons maintenu la transmission interne du spectromètre constante en conservant les mêmes réglages du spectromètre en gardant l'énergie d'entrée d'ions négatifs dans le spectromètre dans les deux expériences identique $E=e(V_{MS}-V_s)=95eV$. Sur la Figure 1.22 nous présentons les deux FDINs enregistrées. Le résultat montre un bon accord entre les FDINs, ce qui signifie que les fluctuations RF sont presque annulées à 2Pa avec un écran.

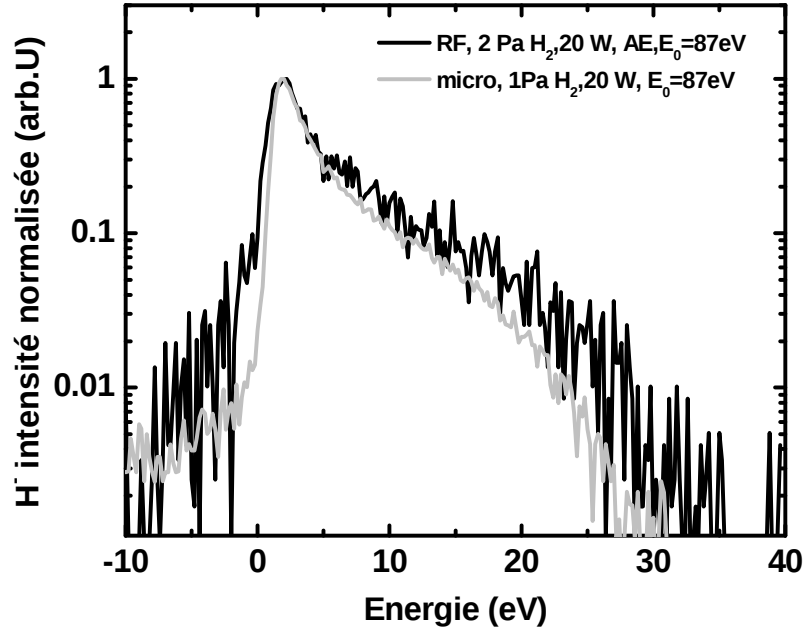


Figure 1.22 Comparaison entre la FDIN mesurée dans la condition 1 avec ($V_s = -70$, $V_p = 17V$, $E_0=87eV$, en noir) et la FDIN mesurée dans la condition 3 (micro ondes), avec ($V_s = -80$, $V_p = 7V$, $E_0=87eV$ en rouge).

1.3.4 Choix de la distance surface-spectromètre

Le libre parcours moyen de détachement d'ions négatifs par collision avec H_2 calculé à une pression de 2Pa à partir des valeurs de la section efficace tabulée dans [XX ref] est égal à 45mm pour des ions à 75 eV, et il diminue à 43mm pour 100eV. On peut donc considérer qu'il est sensiblement constant entre 75 et 100eV et il vaut $\sim 45mm$. Cette distance est du même ordre de grandeur que la distance entre le spectromètre et l'échantillon ce qui signifie que des IN sont perdus par détachement avant d'atteindre le spectromètre. La Figure 1.24 présente l'intensité (aire sous la FDIN) en fonction de la

distance entre l'échantillon et le spectromètre ainsi que le calcul de cette décroissance en utilisant une lpm de 45mm : $I(x)=I_0*\exp(-x/45)$

Nous constatons un accord assez bon montrant que le signal des IN diminue principalement avec le fait de détachement par collision avec H_2 . Le libre parcours moyen de détachement d'ions négatifs par H_2 est dix fois plus grand à 0.2Pa (~450mm). La légère différence entre les deux courbes pourrait s'expliquer par une perte supplémentaire des IN dû à un léger désalignement du spectromètre. Le spectromètre translaterait suivant un axe qui ne serait pas parfaitement perpendiculaire à l'échantillon.

Sur la Figure 1.23, nous présentons les FDINs normalisées à 1 mesurées dans la condition 1 avec $V_s = -60V$, et $V_p = 18V$ et à différentes distances (37, 50, 70, 90 mm). Le résultat obtenu montre que la forme des FDINs ne varie pas avec la distance. Ceci démontre que la forme des FDINs n'est pas affectée par la collision. Dès qu'un ion négatif fait une collision, il perd son électron et n'apparaît pas sur la FDIN. Ainsi travailler à 2Pa ne pose pas de problème d'interprétation des formes des FDINs mesurées. A 0.2Pa les libres parcours moyens sont 10 fois plus grands et les IN ne subissent pas de collision.

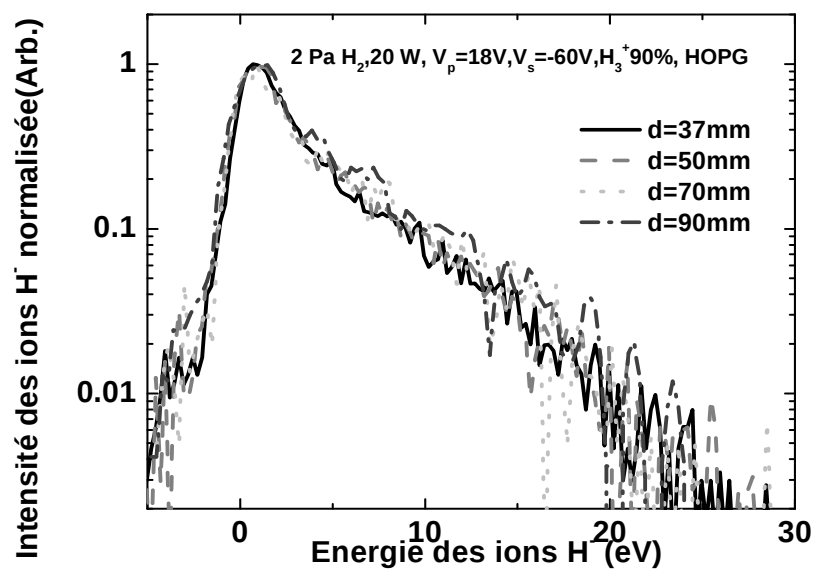


Figure 1.23 les fonctions de distribution des IN normalisées à 1, mesurées dans la condition 1 en fonction de la distance échantillon-spectromètre sur une surface de HOPG avec $V_s=-60V$ et $V_p=18V$.

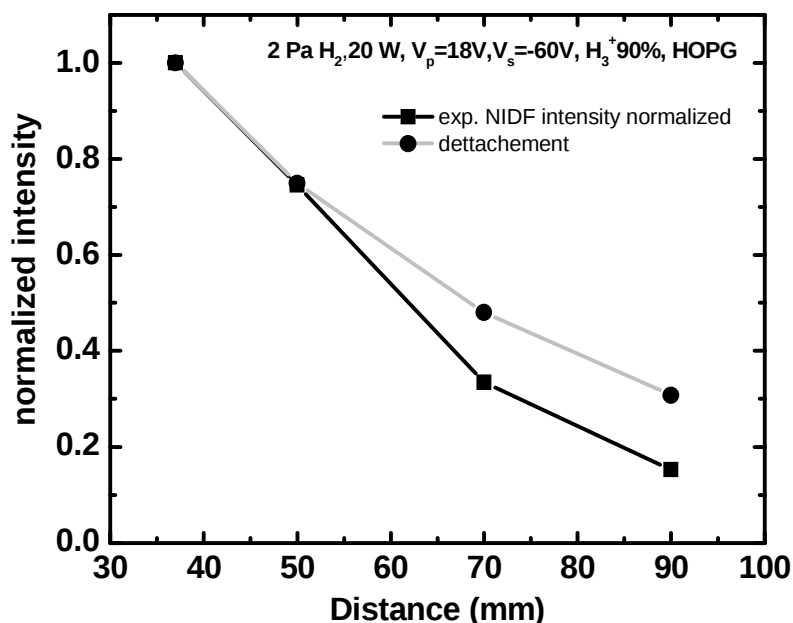


Figure 1.24 L'intensité normalisée d'ions négatifs mesurée dans la condition 1 sur une surface de HOPG (ligne noire) avec $V_s = -60V$ et $V_p = 18V$ et la diminution attendue de l'intensité d'ions négatifs en raison de détachement par collision avec les molécules H_2 calculée dans la condition 1 (ligne grise) en fonction de la distance échantillon-spectromètre.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le réacteur PHISIS sur lequel toutes les expériences de cette thèse ont été réalisées et le spectromètre de masse le principal instrument de mesure utilisé pour enregistrer les fonctions des distributions des ions négatifs. Un protocole expérimental a été détaillé afin de justifier nos choix expérimentaux. Deux pressions ont été choisies pour effectuer les manip soit 2 Pa H_2 20W avec écran (la condition1) et 0.2 Pa H_2 100W avec écran (la condition2). Dans ces deux conditions les fluctuations RF étaient minimales avec l'ajout d'un écran et, H_3^+ et H_2^+ les types d'ions

dominants à plus de 90% respectivement. Aussi la façon de présenter les spectres enregistrés par le spectromètre de masse a été présentée afin d'obtenir une meilleure lecture des résultats obtenus. Enfin le choix de la distance surface-spectromètre (37mm) a été justifié.

CHAPITRE 2

2 Chapitre 2

2.1 Introduction et motivation

Notre objectif principal est d'étudier la production des ions négatifs en surface en plasmas d'hydrogène sans césium. Dans les plasmas sans Cs, la production d'ions négatifs en surface est faible, mais elle peut s'avérer non négligeable. Nous avons observé qu'un grand nombre d'ions négatifs H^- et D^- peuvent être créés sur une surface de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) et sur une surface de diamant dopé au bore (BDD) lors du bombardement par des ions positifs dans un plasma à basse pression de H_2 et D_2 [⁴⁴, ⁴⁵, ⁵³]. Afin de comprendre la production d'ions négatifs en surface, une première étude a été réalisée par L. Schiesko [^{54,55,56}] sur les fonctions de distribution d'ions négatifs.

L'étude des fonctions de distribution d'ions négatifs créés en surface a révélé les mécanismes de production sur les matériaux carbonés. Dans ces travaux, Loïc Schiesko a prouvé que la FDIN mesurée sur une surface de graphite HOPG peut être divisée en deux parties : le pic principal et la queue énergétique. Il a démontré expérimentalement que les ions négatifs sont créés sur le carbone par le biais de deux mécanismes: i) la rétrodiffusion d'un ion positif sous forme d'un ion négatif ii) la pulvérisation d'un atome adsorbé en tant qu'ion négatif. Les ions négatifs qui forment le pic principal sur la fonction de distribution sont créés sur la surface par l'intermédiaire des deux mécanismes alors que les ions négatifs rétrodiffusés sont responsables de la queue énergétique. La mise en évidence de ces deux mécanismes a été l'objet d'une large étude expérimentale pendant sa thèse que je résume ci-dessous.

Le bombardement de l'échantillon de graphite HOPG dans nos conditions plasma entraîne une pulvérisation d'hydrogènes adsorbés sur la surface, le nombre d'atomes de carbone pulvérisés étant quasiment négligeable. Afin de mettre en évidence la pulvérisation, une mesure de la FDIN a été faite sur une surface de graphite HOPG à température ambiante. La surface a ensuite été chauffée à haute température (1000 K)

afin que tout l'hydrogène ait désorbé de la surface. Une mesure de la FDIN en surface à cette température a été faite et une importante chute du signal a été observée, mettant ainsi en évidence les ions négatifs créés par pulvérisation.

Pour mettre en évidence les ions rétrodiffusés, L. Schiesko et al se sont intéressés à l'énergie que possède un ion négatif. L'énergie maximale que peut avoir un ion négatif créé à la surface est liée à l'énergie des ions positifs qui bombardent la surface. Expérimentalement, ils ont travaillé dans deux conditions plasmas avec deux types d'ions positifs dominants (H_3^+ et H_2^+). Comme les ions positifs sont dissociés avant la collision avec la surface de l'échantillon, l'énergie est répartie uniformément entre les atomes. Ils ont prouvé que dans le cas d'un plasma avec l'ion H_3^+ dominant, l'énergie maximale des ions négatifs créés à la surface est $E_0/3$ (avec E_0 l'énergie de l'ion H_3^+ dans la gaine devant l'échantillon) et dans le cas d'un plasma avec l'ion H_2^+ dominant, l'énergie maximale des ions négatifs créés à la surface est $E_0/2$ (avec E_0 l'énergie de l'ion H_2^+ dans la gaine devant l'échantillon). Ce résultat obtenu a confirmé la contribution de la rétrodiffusion dans la FDIN mesurée. Dans cette thèse nous souhaitons aller plus loin dans la compréhension et l'utilisation des FDINs.

Les FDINs mesurées sont différentes des FDINs telles que émises par la surface du fait des modifications subites par les gaines dans le plasma et à l'intérieur du spectromètre de masse sur les trajectoires des ions négatifs. Afin de remonter aux informations de surface il est nécessaire de calculer les déviations subites par les ions négatifs dans les gaines et de connaître la transmission à l'intérieur de spectromètre de masse.

Dans ce chapitre, nous calculons la fonction de transmission des ions négatifs dans le plasma et dans le spectromètre de masse et on associe ce calcul aux résultats du logiciel SRIM pour obtenir une modélisation complète des fonctions de distribution. Cette modélisation est comparée aux expériences et permet alors une interprétation complète des fonctions de distribution mesurées.

2.2 Le modèle

2.2.1 Description du modèle

Ce chapitre concerne un modèle développé lors de cette thèse. Le but de ce modèle est d'étudier les formes des fonctions de distribution en énergie des ions négatifs (FDINs) mesurées par le spectromètre de masse et de les interpréter, afin de disposer de plus d'informations sur la production de surface. Dans ce but la première question qui se pose est : que mesure-t-on réellement lors de l'expérience ? La réponse à cette question constitue le corps de ce modèle.

Les ions négatifs sont créés à la surface avec une certaine distribution en angle et en énergie, puis traversent le plasma, arrivent au nez du spectromètre, et enfin sont transmis jusqu'au détecteur pour donner la FDIN mesurée. Ces FDINs enregistrées par le spectromètre de masse donnent la distribution des ions en fonction de leur énergie⁷. Le signal obtenu est une intégration sur tous les angles admis par le spectromètre, toutes les informations angulaires sont donc perdues. La fonction de distribution angulaire des ions négatifs à la surface ne peut être retrouvée directement à partir de la FDIN mesurée. Afin, entre autre chose, de retrouver cette fonction, nous avons décidé de simuler numériquement l'expérience. Nous supposons une fonction de distribution des ions négatifs (FDIN) émise par la surface $f(E, \theta)$. Les ions traversent le plasma, leur fonction de distribution est modifiée par l'accélération et la déflexion dans les gaines et devient au niveau du spectromètre de masse $f'(E, \theta)$. A son tour la distribution $f'(E, \theta)$ traverse le spectromètre de masse et devient au niveau du détecteur $f''(E, \theta) = f'(E, \theta) * T_{MS}(E, \theta)$ avec T_{MS} la transmission dans le spectromètre de masse. La fonction de distribution mesurée est une intégration de f'' sur tous les angles : $f''(E) = \int f''(E, \theta) d\theta$. Le but est de comparer $f''(E)$ à la fonction mesurée par le spectromètre lors de l'expérience. Dans cette

⁷ L'énergie totale étant conservée entre la surface et le spectromètre de masse (chapitre1 partie 1.2.4.7), il est aisé à partir de la mesure de connaître la distribution en énergie à la surface $E = E_{MS} - e\Delta V$.

méthode, le choix de $f(E,\theta)$ reste l'élément le plus important. Nous avons choisi dans ce modèle d'utiliser la fonction de distribution des neutres (FDN) pulvérisées et rétrodiffusées lors du bombardement d'une surface calculée par le logiciel SRIM.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrivons les différentes parties du modèle. Nous commençons par le calcul de l'accélération et la déflexion des ions dans le plasma et ses gaines puis nous décrivons les calculs SRIM et enfin la transmission dans le spectromètre de masse calculée par une modélisation SIMION.

2.3 Trajectoire des ions négatifs dans le plasma

Les gaines devant l'échantillon et le spectromètre de masse accélèrent et ralentissent les ions et modifient leur direction. Lorsque les ions atteignent le plan d'entrée du spectromètre, leur fonction de distribution en angle et en énergie est donc modifiée. Le spectromètre est capable de mesurer les ions négatifs (IN) à n'importe quelle énergie mais n'est pas capable de détecter un IN arrivant sur le spectromètre avec un angle d'incidence trop grand. De surcroît, pour qu'un ion négatif soit mesuré il faut qu'il arrive exactement sur le trou d'entrée du spectromètre. Les angles d'arrivées des ions négatifs et les déviations subies lors de leurs parcours entre la surface et le spectromètre doivent donc être calculés pour obtenir la FDIN dans le plan d'entrée du spectromètre $f'(E, \theta)$. Si l'on élimine ensuite tous les ions négatifs qui ne tombent pas sur le trou d'entrée, et qu'on l'intègre sur les angles inférieur à l'angle d'acceptance, on obtient une fonction de distribution $f'(E, \theta)$ qui ne tient pas compte de la transmission dans le spectromètre mais qui peut être déjà comparée à l'expérience :

$$f'(E) = \int_0^{\theta_a} f'(E, \theta) d\theta.$$

2.3.1 Formes des gaines

L'échantillon est fixé par un support en molybdène rectangulaire ($L = 30$ mm, $l = 16$ mm et $h = 1,2$ mm Figure 2.1) qui présente un trou circulaire de diamètre 8mm donnant la forme de la partie de l'échantillon exposée au plasma.

L'échantillon et le porte-substrat de molybdène sont polarisés au même potentiel. Les conditions expérimentales choisies pour comparer le modèle à l'expérience sont résumées dans le Tableau 1. On constate que la taille de la gaine calculée devant l'échantillon (g_1 calculée par la loi de Child Langmuir) est très grande comparé à la hauteur $h=1.2$ mm et plus petite que la dimension du porte échantillon (34×20 mm). Nous pouvons donc supposer que la gaine devant l'échantillon est quasiment plane.

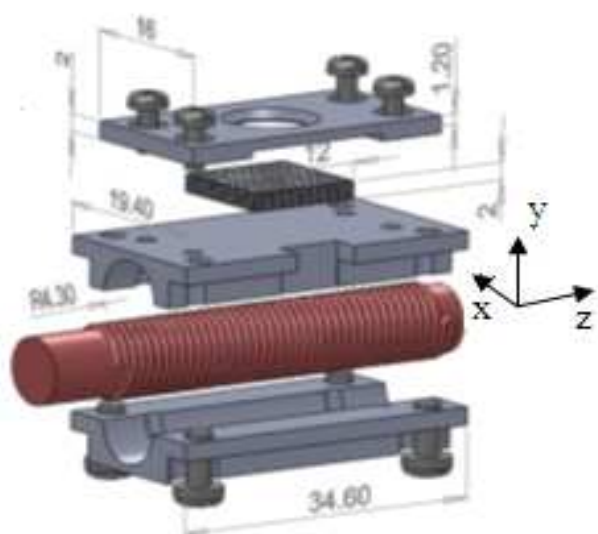


Figure 2.1. Porte-échantillon

Condition experimental	V_p (V)	T_e (eV)	n_e (m^{-3})	V_s (V)	g_1 (mm)	g_2 (mm)
2Pa, 20W, $V_{MS}=0V$ (condition 1)	~ 18	6	$1.00E+14$	-60	10	3.3
				-130	15.7	
0.2Pa, 100W, $V_{MS}=0V$ (condition2)	~ 30	8	$0.60E+14$	-60	13.3	4.4
				-130	19.5	

Tableau 1 Paramètres plasma mesurés par la sonde de Langmuir et les tailles des gaines calculées par la loi de Child Langmuir pour les conditions 1 et 2 à deux V_s différents.

Pour la gaine devant le spectromètre de masse, le problème est plus compliqué à cause de la forme du nez du spectromètre (Figure 2.2) et de la coexistence de deux surfaces voisines à des potentiels différents : la partie portant le trou d'entrée de $35\mu m$ au potentiel

que nous avons appelé V_{MS} (voir chapitre 1 partie 1.2.4.5) et la face avant du nez à la masse.

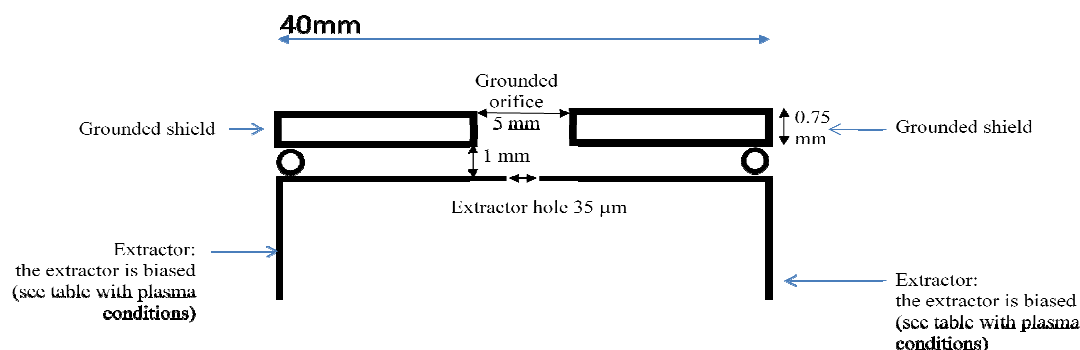


Figure 2.2. Représentation schématique du nez du spectromètre de masse utilisé.

Pour déterminer la forme de la gaine devant le spectromètre de masse, une collaboration a été entreprise avec le **LPGP** (laboratoire de physique des gaz et des plasmas) à l'université de Paris Sud avec **M. Tiberiu MINEA** et **S. Mochalskyy**. Une modélisation avec le code ONIX a été développée par le LPGP et permet d'obtenir la forme de la gaine devant le spectromètre de masse pour différents potentiels d'extraction.

Le code ONIX (Orsay Negative Ion eXtraction) a été initialement développé pour modéliser la source radiofréquence des ions négatifs de l'injecteur de neutres du projet ITER [1]. Il est en trois dimensions. C'est un code électrostatique auto-cohérent basé sur l'approche des collisions de Monte Carlo (Particule-in-Cell). Le code est capable de traiter des géométries complexes, tel que le cas du nez de spectromètre de masse. Le code ONIX a été adapté pour pouvoir étudier le transport des électrons et des ions positifs et négatifs à proximité de l'entrée du spectromètre de masse. Le code inclut le potentiel d'extraction dans les paramètres d'entrées. Suivant la simulation nécessaire, ce potentiel peut être positif ou négatif par rapport au potentiel plasma. Une simulation nécessite en

moyenne 2 semaines de calcul sur 20 processeurs afin d'obtenir l'état stationnaire de la gaine.

La première simulation a été faite dans la condition d'un plasma d'hydrogène à 0.2Pa, 100W et sans écran. Le potentiel plasma est de 55V, $T_e = 8\text{eV}$, et la température des ions positifs (H_2^+ , H_3^+) vaut 300K. Le plasma est formé de 80% de H_2^+ , 19% de H_3^+ et 1% de H^+ , cependant dans les calculs il a été pris pour valeurs 81% H_2^+ et 19% H_3^+ . Le potentiel d'extraction est de 100V avec un potentiel référence de 0V. On applique ici une tension positive (55V) pour tenter d'attirer les ions négatifs. Ce type de polarisation a notamment été utilisé lors de la thèse de L. Schiesko. Le domaine de simulation est représenté sur la Figure 2.3a, et les dimensions de la zone de simulation sont $z \times x \times y = 40 \times 40 \times 21\text{mm}$. Les dimensions du nez de spectromètre ont été respectées avec une toute petite différence concernant l'épaisseur de la plaque avant du nez du spectromètre (écran à la masse). Elle vaut 1mm dans le calcul alors que dans la réalité elle est de 0.75mm. Le résultat obtenu lors de cette simulation est présenté sur la Figure 2.3 b où l'on observe la distribution du potentiel dans le plan médian de l'entrée du spectromètre de masse. Les deux zones entourées de blanc sur la Figure 2.3 b représentent l'écran à la masse. On voit bien que pour la condition simulée, la forme de la gaine devant le spectromètre n'est pas plane. À 10 mm de l'entrée on a une gaine ionique et quasi plane. À 5 mm toujours du nez du spectromètre la gaine se déforme et le potentiel continue de décroître. À 3 mm on voit l'influence de la tension d'extraction, le potentiel augmente et le champ électrique s'inverse. Ce résultat montre :

- 1- On n'obtient pas une gaine électronique car la tension positive sur l'extracteur est écrantée par l'écran à la masse. La polarisation positive est inutile.
- 2- Les ions négatifs doivent avoir une énergie supérieure à la barrière de potentiel présente dans la gaine pour pouvoir atteindre l'entrée de spectromètre.
- 3- La gaine n'est pas plane.

Sur les Figure 2.3 c et d, nous avons modélisé la gaine devant le spectromètre dans deux conditions expérimentales différentes.

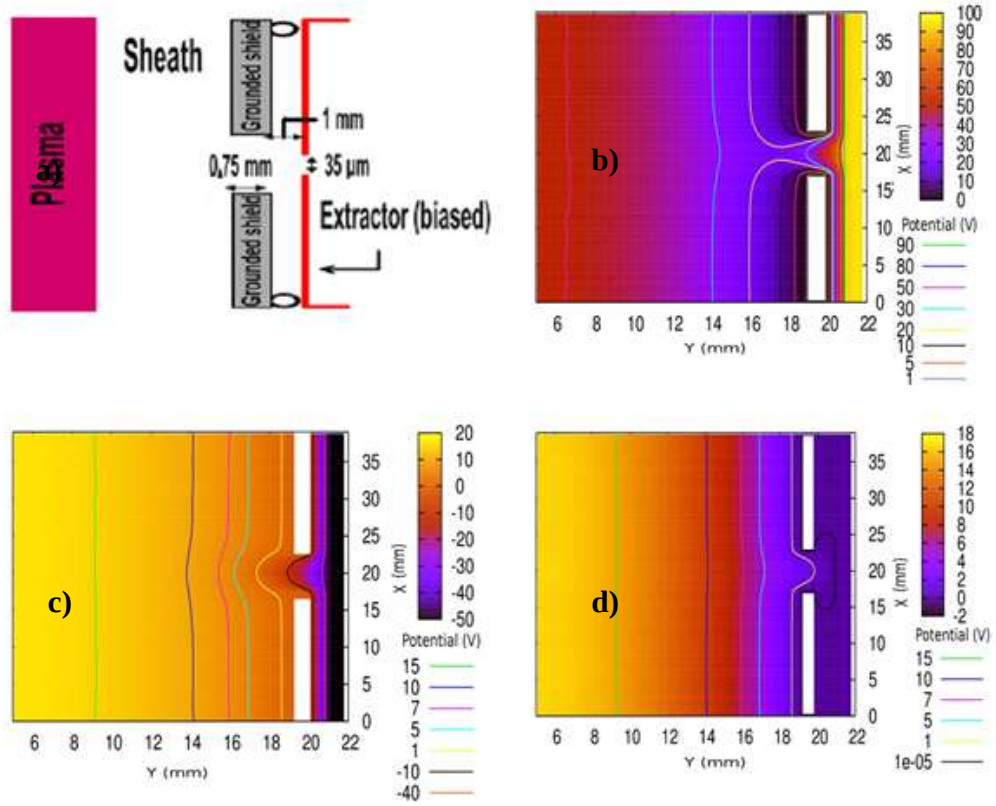


Figure 2.3 a) Représentation schématisée de nez du spectromètre de masse. La distribution de potentiel dans le plan devant le nez du spectromètre est calculée par le code ONIX dans les conditions suivantes: b) 0.2Pa, H₂ 100W, sans écran, V_p= 55V, n_e=1.5E14 m⁻³, T_e = 8eV, T (H₂⁺, H₃⁺) = 300K, %H₂⁺=80, % H₃⁺=20, V_{MS}=100V, c) la condition1 avec V_p=18V, T (H₂⁺, H₃⁺) = 300K, %H₂⁺=10, % H₃⁺=90, V_{MS}=-45V, d) la condition1 avec V_p=18V, T (H₂⁺, H₃⁺) = 300K, %H₂⁺=10, % H₃⁺=90, V_{MS}=0V.

Sur la Figure 2.3 c, nous avons représenté la distribution de potentiel à 2 Pa avec une tension d'extraction négative (V_{MS}=-45V). Le résultat obtenu montre encore une forme de gaine non plane. Sur la Figure 2.3 d, la distribution de potentiel calculée à 2 Pa avec une tension d'extraction égale à zéro (V_{MS}=0V) est représentée. Le résultat obtenu montre que la forme de la gaine est celle qui se rapproche le plus d'une gaine plane.

Même si le champ électrique a des composantes suivant x et z celles-ci sont très faibles comparées à la composante suivant y.

Les calculs des trajectoires des ions négatifs présentés par la suite restent analytiques ou semi-analytiques tant que la gaine devant le spectromètre est plane. Pour une gaine non plane les calculs deviennent compliqués numériquement et imposent de connaître la distribution exacte du potentiel pour les conditions expérimentales étudiées. Il est donc beaucoup plus confortable de travailler avec des gaines planes. Ainsi, nous avons réalisé des mesures avec une tension d'extraction $V_{MS} = 0V$ afin de comparer l'expérience au modèle. Les résultats expérimentaux présentent une légère différence entre une FDIN enregistrée avec une tension d'extraction $V_{MS} = 0V$ et une autre enregistrée avec une tension d'extraction $V_{MS} \neq 0V$ (Figure 2.4). Les résultats obtenus montrent que pour une tension d'extraction $V_{MS}=35 >0$ on favorise la collection d'ions à hautes énergies. Ceci confirme que la forme des gaines influe directement sur les trajectoires des ions négatifs et leur collection par le spectromètre.

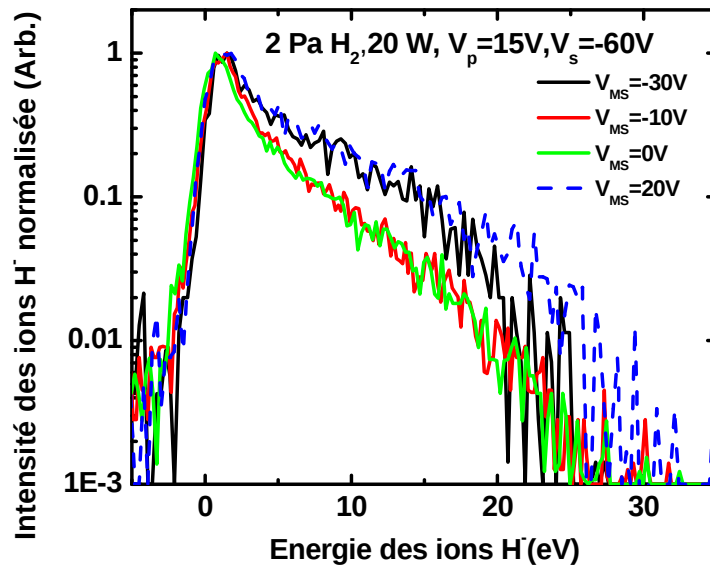


Figure 2.4 FDIN expérimentale ($V_s = -60$, $V_p = 15V$, $2Pa H_2$ $20W$, H_3^+ 90%) pour quatre potentiels d'extraction différents -30, -10, 0 et 20V.

2.3.2 Calculs des angles d'arrivées des ions au spectromètre de masse

Les ions négatifs créés en surface ont une énergie cinétique initiale E_i et un angle initial θ_0 , ils arrivent à l'entrée du spectromètre de masse avec une énergie cinétique E_{MS} et un angle θ_{MS} .

Pour les conditions expérimentales choisis (voir 1.3.2), les fluctuations RF sont minimisées. Egalement dans la partie 1.3.4, nous avons démontré que l'ion négatif est détruit lors d'une collision. Ainsi l'énergie totale est conservée entre la surface et le spectromètre de masse.

En appliquant la loi de conservation de l'énergie totale sur les ions négatifs entre la surface et le spectromètre de masse, nous pouvons calculer l'angle d'arrivée θ_{MS} de l'ion négatif en fonction de son angle de création à la surface θ_0 , de son énergie initiale E_i et de la différence de potentiel entre la surface et le spectromètre de masse $\Delta V = V_{MS} - V_s$.

On a alors :

$$E_{Ti} = E_i + E_{pi} = -eV_s + E_i \quad (1)$$

$$E_{Tf} = E_{MS} + E_{pMS} = -eV_{MS} + E_{MS}$$

$$E_{MS} = E_i + e(V_{MS} - V_s) \quad (2)$$

On considère dans ce calcul que l'angle entre la normale à l'échantillon et l'axe du spectromètre (Y) est égal à zéro : $\alpha=0$ (voir Figure 2.6)

Avec V_s le potentiel de l'échantillon, V_{MS} le potentiel de nez du spectromètre.

Nous considérons des gaines planes donc le champ électrique $\vec{E}$ est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, et sa composante suivant l'axe (X) est nulle. Le repère XY est fixe et lié au spectromètre de masse, ainsi:

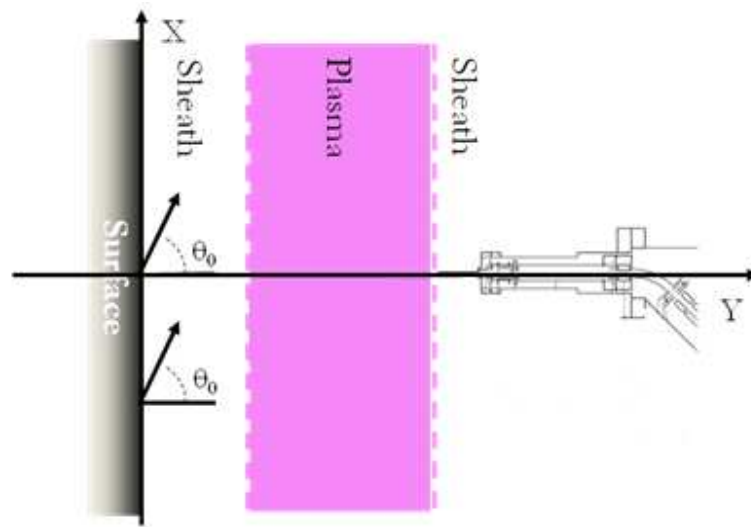


Figure 2.5 Schéma représente les deux gaines devant l'échantillon et le spectromètre de masse, et la région plasma.

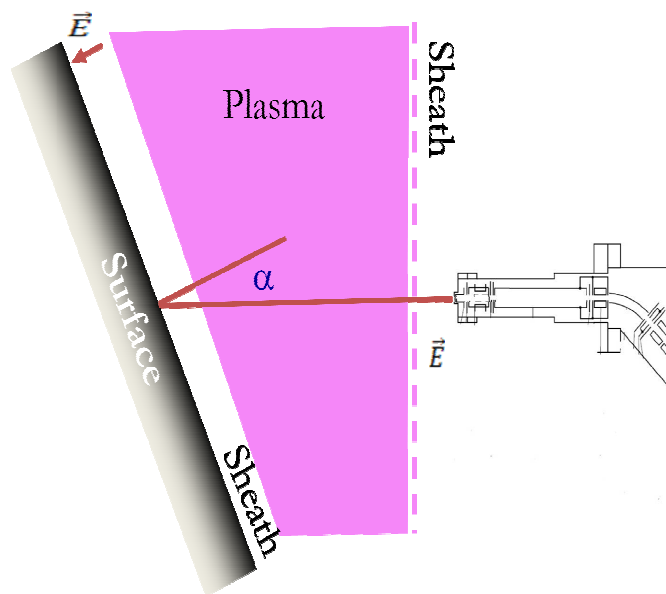


Figure 2.6 Schéma de l'échantillon tourné d'un angle α devant le spectromètre de masse.

$$E_i \cdot \sin \theta_0^2 = E_{MS} \cdot \sin \theta_{MS}^2 \quad \text{D'ou} \quad \sin \theta_{MS} = \sin \theta_0 \cdot \sqrt{\frac{E_i}{E_{MS}}}$$

D'où

$$\theta_{MS} = \sin^{-1}(\sin \theta_0 \cdot \sqrt{\frac{E_i}{E_{MS}}}) \quad (3)$$

Dans le cas où l'angle entre la normale à l'échantillon et l'axe du spectromètre (Y) est différent de zéro $\alpha \neq 0$ (Figure 2.6) la gaine devant l'échantillon tourne aussi de α :

L'énergie totale de l'ion est toujours conservée entre la surface de l'échantillon et le spectromètre de masse. Nous considérons la conservation de l'énergie entre la surface et le plasma:

$$E_{Tp} = E_1 + E_{pp} = -eV_p + E_1 \quad (4)$$

D'après (1) nous avons $E_{Ti} = E_i + E_{pi} = -eV_s + E_i$

Alors $E_1 = E_i + e(V_p - V_s)$

Avec E_1 l'énergie cinétique de l'ion à l'entrée du plasma et V_p le potentiel plasma.

Les hypothèses pour le cas $\alpha=0$ restent valable ici mais dans le repère lié à l'échantillon:

$$E_i \cdot \sin \theta_0^2 = E_1 \cdot \sin \theta_{1'}^2 \quad \text{et} \quad \sin \theta_{1'} = \sin \theta_0 \cdot \sqrt{\frac{E_i}{E_1}}$$

D'où :

$$\theta_{1'} = \sin^{-1}(\sin \theta_0 \cdot \sqrt{\frac{E_i}{E_1}}) \quad (5)$$

Avec $\theta_{1'}$ l'angle d'entrée de l'ion dans le plasma dans le repère lié à l'échantillon

Si nous considérons que l'ion est dans le plan XY (l'échantillon tourne autour de l'axe Z), θ_{MS} est déduit facilement :

$\theta_1 = \theta_{1'} + \alpha$ Avec θ_1 l'angle d'entrée de l'ion dans le plasma dans le repère XY

$$\theta_{MS} = \sin^{-1}[(\sin(\theta_1 + \alpha) * \sqrt{\frac{E_1}{E_{MS}}}] \quad (6)$$

Le calcul est plus compliqué si on sort du plan XY et nécessite un raisonnement en trois dimensions. La composante de la vitesse suivant l'axe Z n'est plus zéro et l'angle de rotation n'est plus alpha. Ce calcul en trois dimensions a été fait par Jérôme Dubois (stage M2) et il a été inclut au modèle.

2.3.3 Calculs des déviations des ions

Pour être détecté un ion partant de l'échantillon doit arriver sur le trou d'entrée du spectromètre de masse. Ce trou de très petit diamètre ($\Phi=35\mu\text{m}$) peut être considéré ponctuel.

L'échantillon faisant 8mm de diamètre et étant centré sur l'axe du spectromètre, il faut que l'ion ait une déviation entre son point de départ et son point d'arrivée inférieur à 4 mm pour avoir une chance d'être détecté. Autrement dit, si un ion en provenance de l'échantillon est détecté c'est qu'il a subi une déviation plus petit que 4mm entre son point de départ et le spectromètre de masse (Figure 2.7 et Figure 2.11).

Les ions négatifs passent par trois régions différentes avant leur arrivée au spectromètre de masse :

- La gaine devant l'échantillon (gaine ionique).
- Le plasma.
- La gaine devant le spectromètre. Généralement c'est une gaine ionique, mais elle peut être électronique suivant les conditions expérimentales.

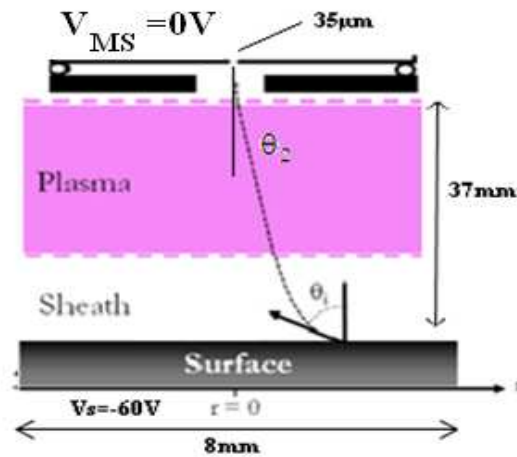


Figure 2.7 Représentation schématique de la trajectoire d'un ion collecté entre la surface de l'échantillon et le nez du spectromètre.

2.3.3.1 Gaine devant l'échantillon

Devant l'échantillon on a toujours une gaine ionique. La surface est polarisée négativement et le potentiel plasma est positif. Un champ électrique s'établit entre le plasma et l'échantillon. Il va accélérer les ions vers la surface et repousser les électrons.

Les conditions utilisées pour le calcul sont celles de la Figure 2.8. Les axes sont modifiés pour faciliter le calcul.

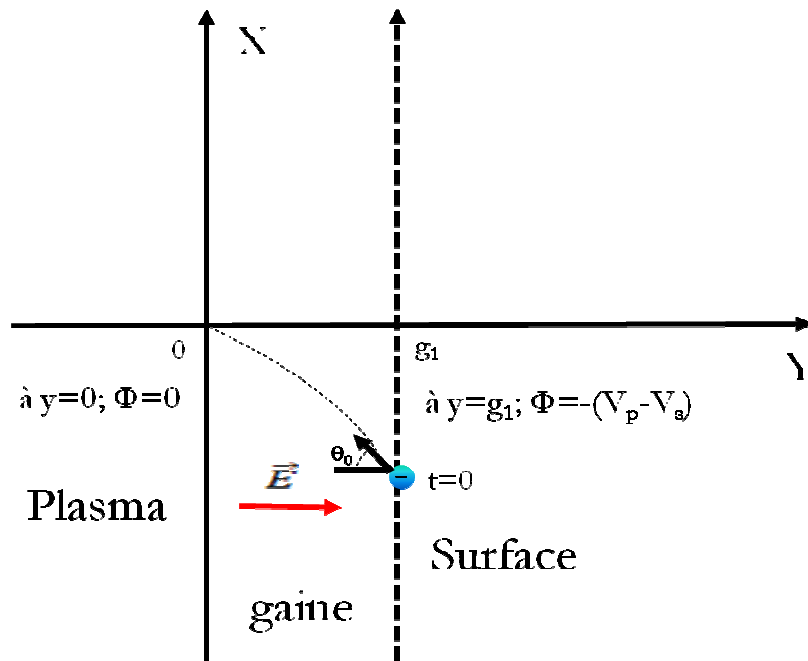


Figure 2.8 Représentation schématique de la trajectoire d'un ion négatif entre la surface de l'échantillon et le plasma. Conditions aux limites choisis.

On a : $\sum \vec{F}_{ext} = m. \vec{a}$

Alors

$$m. \frac{d\vec{v}}{dt} = -e. \vec{E} \quad (7)$$

En projetant (7) suivant X :

$$m. \frac{dv_x}{dt} = 0$$

$$\text{On obtient} \quad x = v_0 \sin \theta_0 t \quad (8)$$

$$\text{Et suivant Y :} \quad m. \frac{dv_y}{dt} = -e. E = e. \frac{d\Phi}{dy} \quad (9)$$

Avec Φ est le potentiel dans la gaine :

$$\Phi = -V_0 \left(\frac{y}{g_1}\right)^{4/3} \quad \text{Loi de Child Langmuir}$$

Et $\Phi = -V_0 = -(V_p - V_s)$ en $y=g_1$. (g_1 est la taille de la gaine devant l'échantillon. Elle est calculée par la loi de Child Langmuir et les mesures par sonde de Langmuir de n_e et T_e)

Alors

$$m. \frac{dv_y}{dt} = -e. E = e. \frac{d\Phi}{dy} = -e. V_0. \frac{d}{dy} \left(\frac{y}{g_1}\right)^{4/3}$$

$$m. \frac{dv_y}{dt} = -e. V_0. \frac{d}{dy} \left(\frac{y}{g_1}\right)^{4/3} \quad \text{alors} \quad \frac{dv_y}{dt} = -\frac{4. e. V_0}{3. m. g_1^{4/3}}. y^{1/3}$$

D'où :

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{4. e. V_0}{3. m. g_1^{4/3}}. y^{1/3} \quad (10)$$

Avec $y= g_1$ et $\frac{dy}{dt} = v_{0y}$ à $t=0$.

Multiplions l'équation (10) par $2 \cdot \frac{dy}{dt}$ on obtient alors :

$$2 \cdot \frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{4 \cdot e \cdot V_0}{3 \cdot m \cdot g_1^{4/3}} \cdot y^{1/3} \cdot 2 \cdot \frac{dy}{dt}$$

Alors

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 = -\frac{3}{2} \cdot K \cdot \frac{dy^{4/3}}{dt}$$

avec $K = \frac{4 \cdot e \cdot V_0}{3 \cdot m \cdot g_1^{4/3}}$.

Alors

$$\int \frac{d}{dt} \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 dt = -\frac{3}{2} \cdot K \cdot \int \frac{dy^{4/3}}{dt} dt$$

et

$$\left(\frac{dy}{dt} \right)^2 = -\frac{3}{2} \cdot K \cdot y^{4/3} + c_1$$

D'où

$$\frac{dy}{dt} = \sqrt{-\frac{3}{2} \cdot K \cdot y^{4/3} + c_1} \quad (11)$$

Calculons c_1 :

Dans l'équation (11) pour $t=0$ on a :

$$c_1 = v_{0y}^2 + \frac{2 \cdot e \cdot V_0}{m}$$

Donc l'équation devient :

$$\frac{dy}{dt} = \sqrt{-\frac{3}{2} \cdot K \cdot y^{4/3} + v_{0y}^2 + \frac{2 \cdot e \cdot V_0}{m}} \quad (12)$$

Calculons maintenant le temps de transit de l'ion dans la gaine devant l'échantillon, d'après (12) on a :

$$dt = \frac{dy}{\sqrt{-\frac{3}{2} \cdot K \cdot y^{4/3} + v_{0y}^2 + \frac{2 \cdot e \cdot V_0}{m}}}$$

Alors

$$t_1 = \int \frac{dy}{\sqrt{-\frac{3}{2} \cdot K \cdot y^{4/3} + v_{0y}^2 + \frac{2 \cdot e \cdot V_0}{m}}}$$

C'est une intégrale de type elliptique que l'on résout numériquement pour chaque ion connaissant v_0 et v_{0y} ($v_{0y} = \sqrt{\frac{2E_i}{m}} \cos \Theta_0$)

On obtient t_1 le temps de transit de l'ion dans la gaine ionique devant l'échantillon.

Calculons la déviation x_1 de l'ion par rapport à sa position initiale sur la surface de l'échantillon dans g_1 :

D'après (8) on a :

$$x = v_0 \sin \Theta_0 t$$

D'où :

$$x_1 = v_0 \sin \Theta_0 t_1 = \sqrt{\frac{2E_i}{m}} \sin \Theta_0 t_1$$

2.3.3.2 Gaine devant le spectromètre de masse

La gaine devant l'échantillon peut être ionique ou électronique suivant la valeur du potentiel V_{MS} utilisé qui peut être plus grand ou plus petit que le potentiel plasma V_p . La validation de notre modèle exige des gaines planes. Dans la partie 2.3.1 nous avons

discuté de la forme de la gaine devant le spectromètre de masse. Pour avoir une gaine plane il faut travailler avec une tension d'extraction nulle $V_{MS}=0V$. Ainsi, ici nous sommes toujours dans le cas d'une gaine ionique. Dans cette partie je présente le calcul pour une gaine ionique uniquement. (pour la gaine électronique voir annexe)

Le calcul est le même que pour la gaine devant l'échantillon. D'après la relation (12) on a donc :

$$t_2 = \int \frac{dy}{\sqrt{-\frac{3}{2} \cdot K \cdot y^{4/3} + v_{2y}^2 + \frac{2 \cdot e \cdot V_1}{m}}}$$

avec $K = \frac{4 \cdot e \cdot V_1}{3 \cdot m \cdot g_1^{4/3}}$ et $V_1 = V_p - V_{MS}$

D'où

$$x_2 = v_{2x} \cdot t_2 = v_0 \sin \theta_0 \cdot t_2 = \sqrt{\frac{2E_i}{m}} \sin \theta_0 \cdot t_2$$

Avec x_2 la déviation subie par l'ion dans la gaine devant le spectromètre de masse.

2.3.3.3 Calcul de la déviation dans le plasma :

Pour calculer la déviation dans le plasma, il faut d'abord calculer le temps de transit de l'ion dans le plasma.

La distance entre le spectromètre et la surface de l'échantillon est **D**, la région plasma a donc une longueur égale à **D-g₁-g₂** où **g₂** est la longueur de la gaine devant le spectromètre de masse.

La vitesse de l'ion à la sortie de la première gaine est $v_1 = \sqrt{\frac{2E_1}{m}}$, d'où :

$$t = \frac{D - g_1 - g_2}{v_1}$$

La déviation qu'il subi l'ion dans le plasma est :

$$d_1 = \tan \theta_1 * (D - g_1 - g_2)$$

avec θ_1 l'angle d'entrée de l'ion dans le plasma ($\theta_1 = \sin^{-1}(\sin \theta_0 \cdot \sqrt{\frac{E_i}{E_1}})$) pour ($\alpha=0$).

Enfin pour calculer la déviation de l'ion entre la surface et le spectromètre de masse, il suffit d'additionner les déviations dans chaque région, nous avons donc :

$$\text{Dev} = x_1 + d_1 + x_2 \quad (13)$$

Avec Dev la déviation subit par l'ion entre la surface de l'échantillon et le spectromètre de masse.

2.3.4 Résultat des calculs d'angles d'arrivée et de déviations des ions

Les calculs des déviations et des angles d'arrivée θ_{MS} sont effectués par un programme réalisé sous Scilab en utilisant les formules (3), (12) et (13). Dans la suite nous présentons quelques résultats calculés pour différentes conditions expérimentales. Ensuite nous discutons l'influence des différents paramètres utilisés dans ce calcul et les choix expérimentaux faits.

Sur la Figure 2.9 nous représentons la déviation subie par les ions négatifs entre la surface de l'échantillon et le nez du spectromètre de masse en fonction des angles de départ de la surface θ_0 pour différentes énergies initiales E_i . Le calcul est réalisé à 2Pa (condition 2) pour une tension de surface $V_s = -60V$ et une tension d'extraction $V_{MS} = 0V$. Pour un angle de départ donné plus l'énergie initiale est grande plus la déviation est forte, la trajectoire de l'ion étant difficilement redressée par le champ électrique. Pour une énergie E_i donnée, plus l'angle initial est grand plus la déviation latérale est importante.

Pour une déviation supérieure à 4 mm, il n'y a aucun point de la surface de l'échantillon qui ait pu servir de point de départ à l'ion. (La surface de l'échantillon est un disque de 8 mm de diamètre centré sur l'axe de spectromètre, Figure 2.11)

Sur la Figure 2.10 nous représentons les angles d'arrivées θ_{MS} des ions à l'entrée de spectromètre de masse en fonction des angles de départ de la surface θ_0 pour différentes énergies initiales E_i . Le résultat de calcul est obtenu à 2Pa (condition 2) pour $V_s=-60V$ et $V_{MS}=0V$.

Pour un angle de départ à la surface donné, plus l'énergie E_i est grande plus l'angle d'arrivée est grande car la trajectoire de l'ion est plus difficilement redressée par le champ électrique. De même pour une énergie E_i donnée, plus l'angle de départ θ_0 est grand plus l'angle d'arrivée θ_{MS} est grand.

Sur une courbe de $\theta_{MS}=f(\theta_0)$ à une énergie E_i donnée, plus l'angle de départ θ_0 est grand plus la déviation est grande (voir Figure 2.10). Sur la Figure 2.10 les courbes de $\theta_{MS}=f(\theta_0)$ sont interrompues lorsque la déviation maximale (4mm) est atteinte.

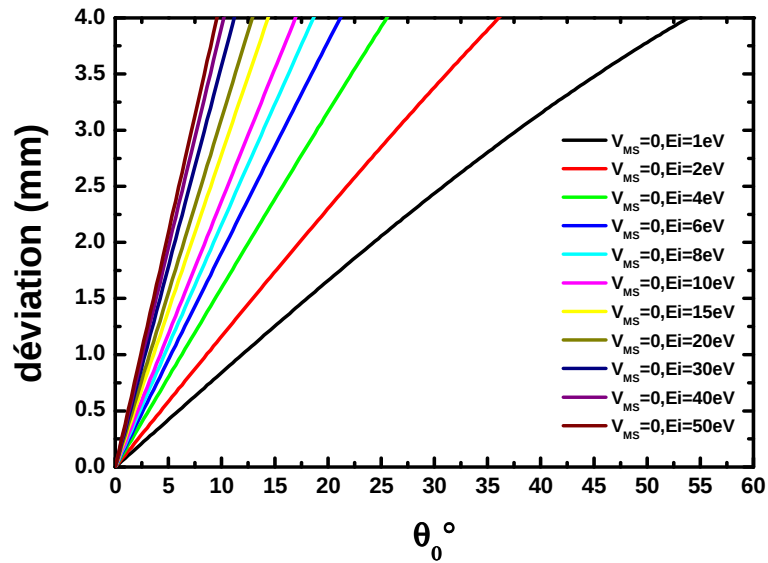


Figure 2.9 Déviations subies par les ions entre la surface de l'échantillon et le nez du spectromètre en fonction de leur angle de départ depuis la surface θ_0 pour différentes énergies initiales calculées à 2 Pa 20W (condition 2) avec $V_p=30V$, $V_s=-60V$, $V_{MS}=0V$ et $\alpha=0^\circ$ et $D=37mm$.

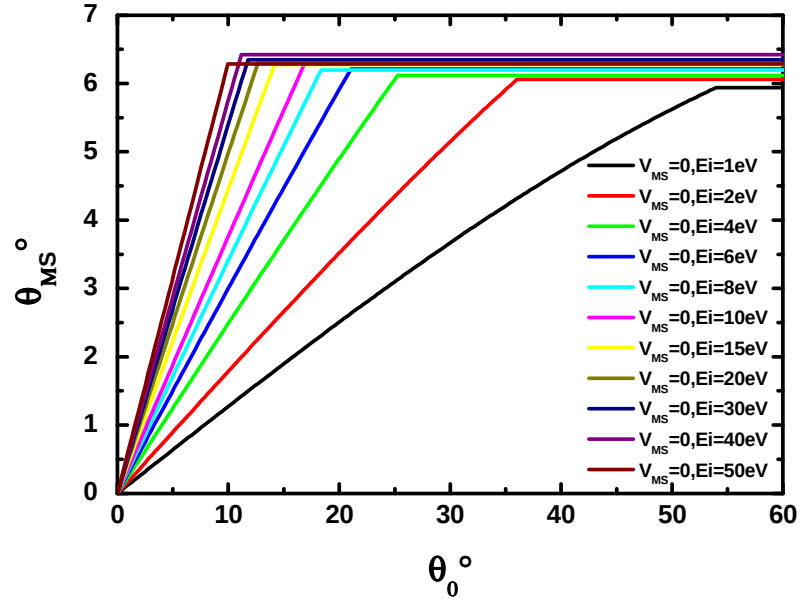


Figure 2.10 Angles d'arrivée θ_{MS} des ions au nez du spectromètre en fonction de leur angle de départ depuis la surface θ_0 pour différentes énergies initiales calculés à 2 Pa 20W (condition 2) avec $V_p=30V$, $V_s=-60V$, $V_{MS}=0V$ et $\alpha=0^{\circ}$ et $D=37mm$. Le trait horizontal correspond à l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale (4mm).

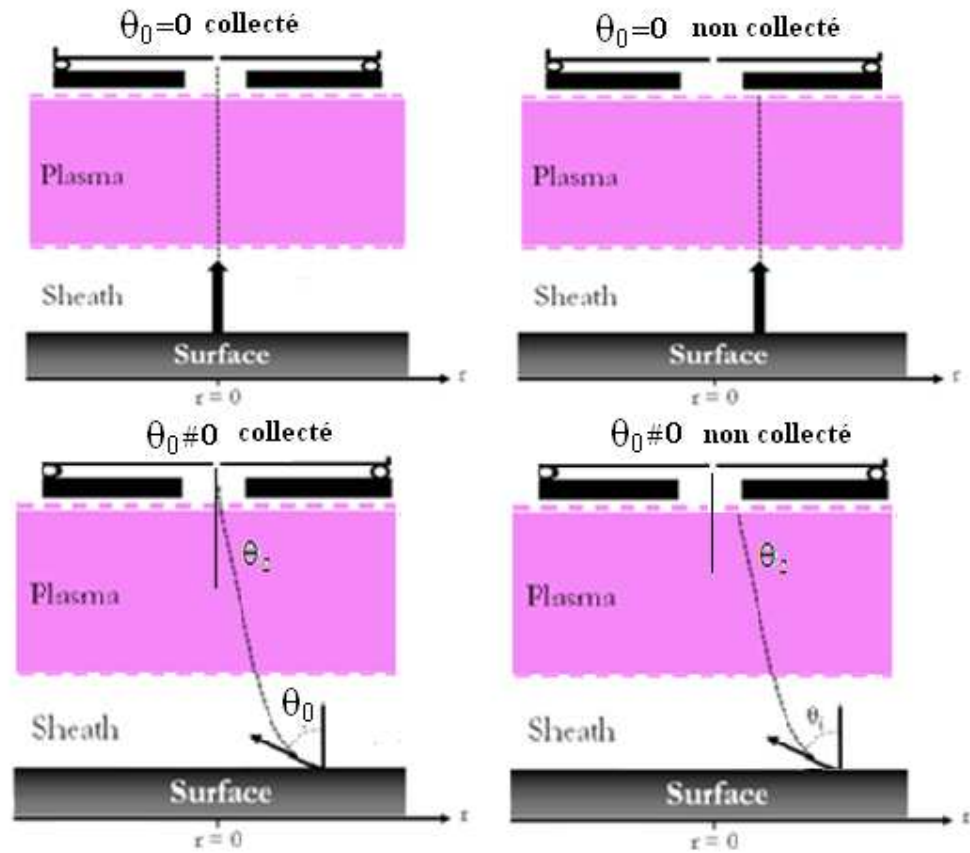


Figure 2.11 Différentes trajectoires d'ions négatifs créés à la surface. (En haut) un ion créé avec un angle initial $= 0^\circ$ à deux positions différentes de l'échantillon. (En bas) un ion créé avec un angle initial $\neq 0^\circ$ à deux positions différentes de l'échantillon.

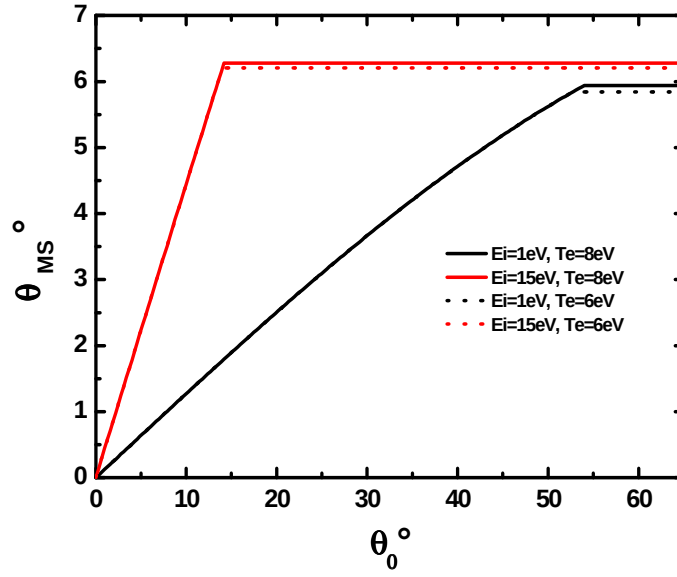


Figure 2.12. θ_{MS} en fonction de θ_0 calculé pour deux valeurs de T_e différentes (8 et 6eV, lignes solides et pointillés respectivement) à $V_p=30V$, $V_s=-60V$, $D=37mm$, $V_{MS}=0V$, $n_e=0.6 \cdot 10^{14} m^{-3}$, $\alpha=0^\circ$. Le trait horizontal correspond à l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale (4mm).

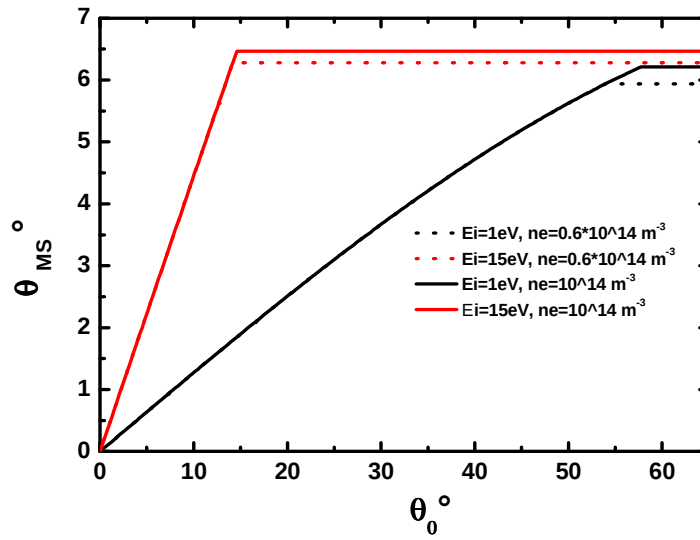


Figure 2.13. θ_{MS} en fonction de θ_0 calculé pour deux valeurs de n_e différentes ($0.6 \cdot 10^{14} \text{m}^{-3}$ et 10^{14}m^{-3} , lignes pointillés et solides respectivement) à $V_p=30\text{V}$, $V_s=-60\text{V}$, $D=37\text{mm}$, $V_{MS}=0\text{V}$, $Te=8\text{eV}$, $\alpha=0^\circ$. Le trait horizontal correspond à l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale (4mm)

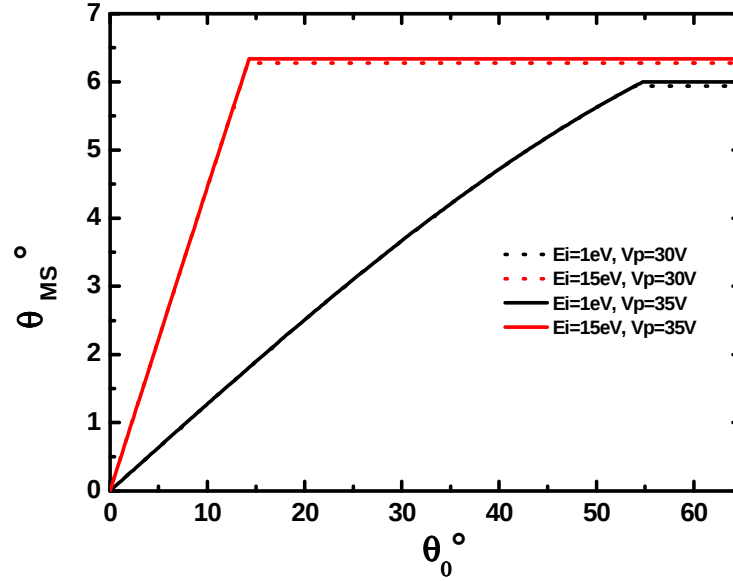


Figure 2.14. θ_{MS} en fonction de θ_0 calculé pour deux valeurs de V_p différentes (30 et 35V, lignes pointillés et solides respectivement) à $V_s=-60\text{V}$, $D=37\text{mm}$, $V_{MS}=0\text{V}$, $n_e=0.6 \cdot 10^{14} \text{m}^{-3}$, $Te=8\text{eV}$, $\alpha=0^\circ$. Le trait horizontal correspond à l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale (4mm).

La déviation de l'ion est liée directement à la taille de la gaine où l'ion subit la modification de sa trajectoire par l'intermédiaire du champ électrique présent. La taille des gaines est fixée par les paramètres du plasma et par les potentiels de surface et d'extraction. Les paramètres du plasma n_e , Te et V_p sont mesurés par la sonde de Langmuir et par le spectromètre de masse (V_p). Ces valeurs sont sujettes à des incertitudes assez importantes dans les conditions expérimentales de faible densité électronique que nous avons étudiées. Ainsi il est intéressant de tester la sensibilité du calcul de la déviation aux variations de n_e , Te et V_p . L'angle d'arrivée θ_{MS} lui est fixé

par la différence de potentiel entre la surface de l'échantillon et le spectromètre de masse et ne dépend donc pas des conditions plasmas tant que les gaines restent planes.

Nous allons étudier l'influence de chaque paramètre plasma sur la déviation pour une tension de surface $V_s = -60V$ et un nez de spectromètre à la masse $V_{MS} = 0V$. Sur les Figure 2.12, Figure 2.13 et Figure 2.14 nous faisons varier respectivement les grandeurs T_e , n_e et V_p . Sur la Figure 2.12 deux calculs différents ont été réalisés avec $T_e = 8eV$ et $T_e = 6eV$. Nous voyons qu'une variation de $2eV$ (25%) de la température électronique a entraîné une variation très légère sur la valeur maximale de θ_0 à laquelle est atteinte la déviation maximale pour des ions d'énergies initiales $E_i = 1 eV$ et $15 eV$. Sur les Figure 2.13 et Figure 2.14 nous avons effectué respectivement une variation d'un facteur ~ 2 sur la densité électronique et une variation de $5 V$ sur la valeur du potentiel plasma toujours dans les mêmes conditions. Le résultat obtenu montre encore une légère variation sur la valeur maximale de θ_0 à laquelle est atteinte la déviation maximale.

D'après ces résultats, nous déduisons qu'une erreur de 25% sur T_e , quasiment 50% sur n_e et 15% sur V_p n'influe que légèrement le calcul de la déviation et entraîne une variation faible (moins de 10%) de l'angle auquel est atteint la déviation maximale. Pour compléter cette discussion nous présentons sur la Figure 2.15 deux calculs différents effectués dans deux conditions plasma différentes, la condition1 et la condition2 avec les paramètres plasma mesurés lors de ces deux expériences et en gardant constante la différence de potentiel entre la surface de l'échantillon et le nez de spectromètre ($V_s = -60V$, $V_{MS} = 0V$). Le résultat obtenu lors de ce calcul montre à nouveau que l'influence des paramètres du plasma est très légère sur la valeur de l'angle auquel la déviation maximale est atteinte, même entre deux conditions plasma différentes.

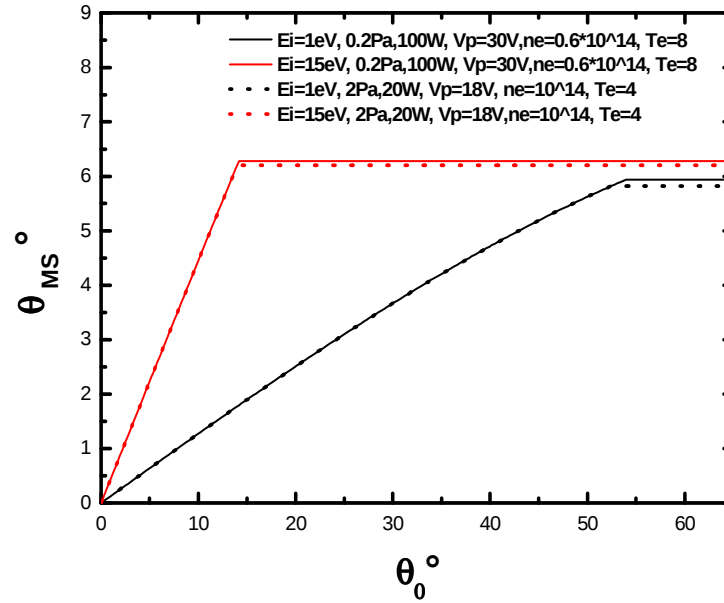


Figure 2.15. θ_{MS} en fonction de θ_0 calculé pour deux conditions plasma différentes : condition2 et condition1 (lignes solides et pointillées respectivement) à $V_s = -60V$, $V_{MS} = 0V$, $D = 37mm$ et $\alpha = 0^\circ$. Le trait horizontal correspond à l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale (4mm).

La distance échantillon-spectromètre peut également influencer sur la valeur de la déviation. En effet la déviation totale est la somme de la déviation dans les gaines, plus la déviation de l'ion dans le plasma. Nous avons vu que les tailles des gaines -avec un V_s et un V_{MS} constants- sont fixées par les paramètres du plasma. La seule variable qui reste donc est la longueur du plasma qui est fixée par la distance échantillon -spectromètre (D). Dans tous les calculs précédents nous avons choisi $D = 37mm$ qui correspond à la valeur minimale que l'on peut atteindre expérimentalement. Sur la Figure 2.16 nous avons fait le calcul avec une distance $D = 90mm$. L'angle d'arrivée θ_{MS} ne dépend évidemment pas de la distance (D) (voir équation 3) mais par contre l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale diminue beaucoup avec D . En effet la déviation augmente fortement lorsqu'on augmente la distance échantillon-spectromètre D ($Dev = x_1 + \tan \theta_1 * (D - g_1 - g_2) + x_2$). D'après la Figure 2.15 nous voyons que l'angle pour lequel on atteint la

déviations maximale décroît de 54° à 22° lorsqu'on passe respectivement de $D=37\text{mm}$ à $D=90\text{mm}$ (distance maximale échantillon-spectromètre) pour une énergie initiale E_i égale à 1eV .

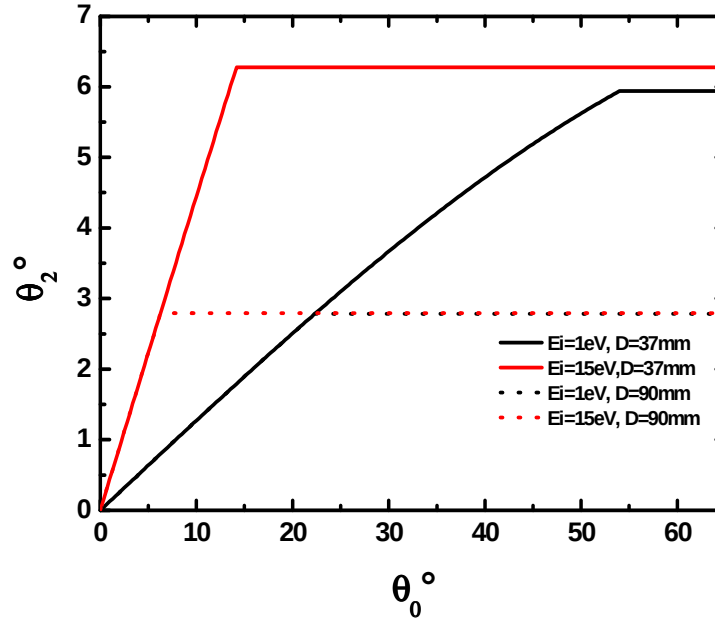


Figure 2.16 θ_{MS} en fonction de θ_0 calculé pour deux distances échantillon-spectromètre différentes 37 et 90mm (lignes solides et pointillées respectivement) dans la condition 2 (2Pa 20W), à différentes énergies initiales, avec $V_s=-60\text{V}$, $V_{MS}=0\text{V}$, $\alpha=0^\circ$. Le trait horizontal correspond à l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale (4mm).

Jusqu'à présent dans toute l'étude qui a été faite nous considérons $\alpha=0^\circ$. Pour mémoire, α désigne l'angle entre la normale à la surface et l'axe du spectromètre. (Voir Figure 2.6). Cet angle peut être modifié expérimentalement par une rotation de l'échantillon autour de l'axe Z (voir Figure 2.17). Dans la suite nous allons étudier l'influence de α sur les calculs de θ_{MS} et de la déviation.

Nous analysons le problème uniquement dans le plan XY (voir équation 6). Sur la Figure 2.18 nous montrons un résultat de calcul pour un $\alpha = 4^\circ$, que nous comparons avec un

résultat de calcul pour un $\alpha=0^\circ$ dans les mêmes conditions et pour trois énergies initiales différentes $E_i=1, 4$ et 15 eV.

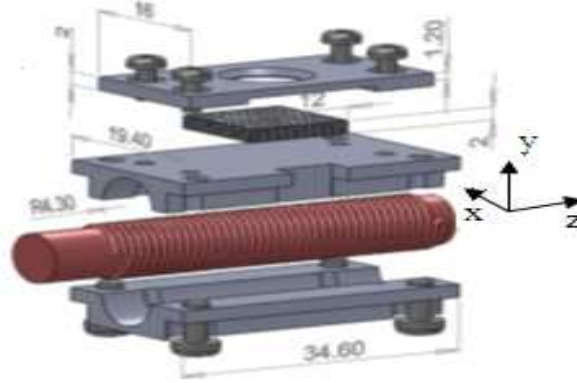


Figure 2.17 Porte échantillon avec le repère (XYZ), rotation se fait suivant l'axe de Z.

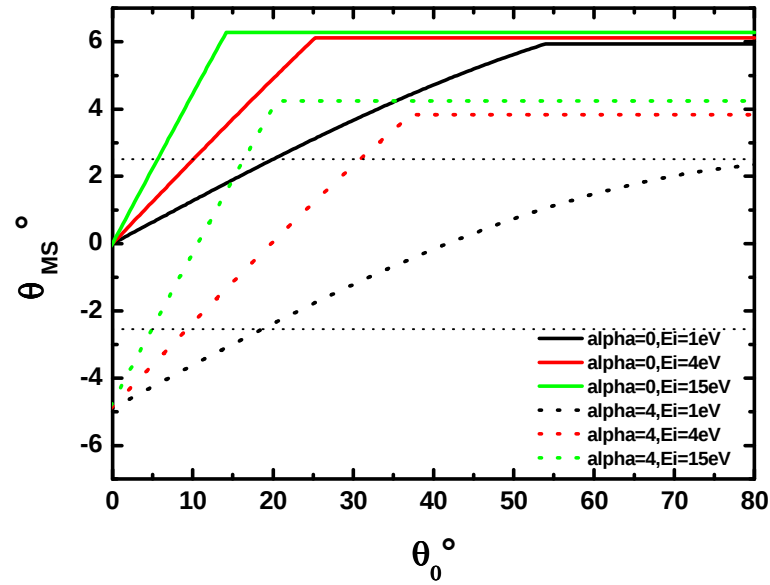


Figure 2.18 θ_{MS} En fonction de θ_0 calculé pour deux alphas différents 0 et 4° (lignes solides et pointillées respectivement) dans la condition2 (0.2Pa 100W) à différentes énergies initiales, avec $V_s=-60V$, $V_{MS}=0V$ et $D=37mm$. Le trait horizontal correspond à l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale (4mm).

Afin de comprendre les explications, nous supposons que l'angle d'acceptance du spectromètre soit de 2.5° . Les ions arrivant sur le spectromètre avec un angle $|\theta_{MS}| < 2.5^\circ$ pourront être collectés tandis que ceux arrivant avec un angle $|\theta_{MS}| > 2.5^\circ$ ne le seront pas. D'après la Figure 2.18, pour $\alpha=0^\circ$ les ions créés avec des $E_i=1, 4$ et 15eV qui atteignent le spectromètre avec un $|\theta_{MS}| < 2.5^\circ$ sont respectivement émis entre $-20^\circ < \theta_0 < 20^\circ$, $-10^\circ < \theta_0 < 10^\circ$ et $-6^\circ < \theta_0 < 6^\circ$ ce qui correspond à des fenêtres angulaires de largeurs respectivement égales à 40° , 20° et 12° . Dans le cas de $\alpha=4^\circ$ pour $E_i=1, 4$ et 15eV et $|\theta_{MS}| < 2.5^\circ$ les ions collectés sont émis respectivement avec $20^\circ < \theta_0 < 80^\circ$, $9^\circ < \theta_0 < 30^\circ$ et $5^\circ < \theta_0 < 16^\circ$ qui correspondent à des fenêtres angulaires de largeurs respectives 60° , 21° et 11° . Dans ces deux cas les largeurs des fenêtres angulaires sont similaires, sauf pour une énergie initiale $E_i=1\text{eV}$ où l'on a une différence de 20° . Cependant les ions collectés dans les deux cas ont des origines angulaires très différentes. C'est-à-dire les FDINs seront composées dans les deux cas par des ions différents. Si l'on augmente α de 4° à 10° et que l'on fait le même calcul (cf Figure 2.19), on remarque que dans la zone $|\theta_{MS}| < 2.5^\circ$ on ne voit plus les ions émis à 1eV , ni même les ions émis à 2eV (non représenté). Ainsi, en tournant l'échantillon suivant l'axe Z il est possible de mesurer les ions négatifs émis à la surface à n'importe quel angle et non pas uniquement au voisinage de la normale. De plus la disparition attendue des ions négatifs de basse énergie lorsque l'on tourne l'échantillon peut constituer un test expérimental simple permettant de valider nos calculs. Nous reviendrons sur tout ceci dans la présentation des résultats du modèle.

Pour conclure, l'étude qui a été faite dans cette partie était indispensable pour la compréhension des résultats expérimentaux. Nous sommes maintenant capables de préciser les angles et les énergies des ions qui entrent dans le spectromètre de masse et forment la fonction de distribution en énergie des ions négatifs.

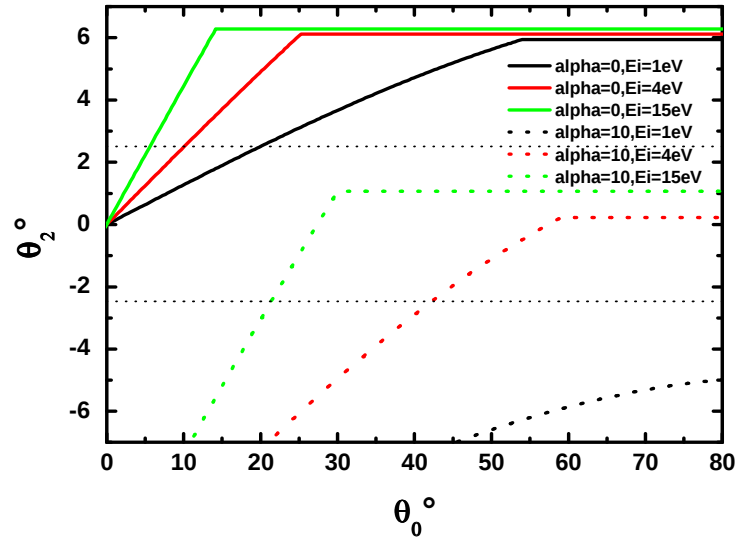


Figure 2.19 θ_{MS} En fonction de θ_0 calculé pour deux alphas différents 0 et 10° (lignes solides et pointillés respectivement) dans la condition2 à différentes énergies initiales, avec $V_s = -60\text{V}$, $V_{MS} = 0\text{V}$. le trait horizontale correspond à l'angle pour lequel on atteint la déviation maximale (4mm)

2.4 Emission des ions négatifs par la surface : calculs SRIM

Comme nous l'avons expliqué préalablement la modélisation des FDINs repose sur le choix d'une distribution test pour les ions négatifs émis à la surface : $f(E,\theta)$. Nous avons choisi comme fonction test la fonction de distribution des neutres émis par la surface calculée par le logiciel SRIM. Nous avons assimilé cette fonction à celle des ions négatifs ce qui sous-tend de nombreuses hypothèses sur lesquelles nous reviendrons par la suite.

Dans cette partie, nous détaillons le calcul de $f(E,\theta)$ qui a été effectué avec le logiciel SRIM. Nous allons tout d'abord décrire brièvement le logiciel SRIM et la physique sous-jacente. Nous présenterons ensuite les paramètres utilisés pour la réalisation de ces calculs et nous justifierons leur cohérence avec l'expérience. Enfin nous exposerons quelques résultats obtenus.

2.4.1 Le logiciel SRIM

SRIM (Stopping and Range of Ion in Matter) est un groupe de programmes qui permet de calculer l'arrêt des ions (10 eV - 2 GeV / uma) dans la matière. Toute la physique de SRIM est décrite dans [57, 58], et ce logiciel est continuellement mis à jour depuis son introduction en 1985. TRIM (Transport and Range of Ion in Matter) est un élément particulier de SRIM. C'est un code de type Monte Carlo développé par J.F. Ziegler et J.P. Biersack qui calcule les interactions des ions énergétiques avec les cibles amorphes [59, 60]. TRIM (ou SRIM) traite les collisions ion-atome selon les lois de la mécanique quantique et utilise des algorithmes statistiques pour réaliser les calculs (pour plus de détails voir chapitre 8, TRIM, setup and input [3]). SRIM réalise différents types de calcul [61]. En particulier, il est capable de calculer la distribution en énergie des particules neutres rétrodiffusées et pulvérisées sur une surface. Il peut aussi donner de nombreux autres paramètres tels que le rendement de pulvérisation, le rendement de rétrodiffusion, la distribution angulaire des deux mécanismes ...

Les calculs SRIM ne peuvent être effectués que pour des ions atomiques qui viennent bombarder une surface définie. Les particules incidentes voient leurs trajectoires modifiées par des collisions binaires (BCA) [⁶², ⁶³, ⁶⁴, ⁶⁵] avec les atomes de la matrice du matériau. SRIM suppose que les collisions entre les atomes peuvent être approchés par des collisions élastiques binaires décrites par un potentiel d'interaction. Ces potentiels sont généralement les potentiels d'écrantage coulombiens. Ce sont des potentiels purement répulsifs, et ils dépendent uniquement de la distance internucléaire. L'utilisation des potentiels est aisée car ils peuvent être appliqués à toutes les espèces atomiques et ils ne s'intéressent pas à la structure externe de l'élément atomique ni aux modifications dues aux collisions. Mais cette hypothèse sur les collisions est moins bien vérifiée pour les ions incidents dont l'énergie est inférieure à 30 eV [⁶⁶, ⁶⁷]. Aux basses énergies l'hypothèse de BCA qui considère qu'un atome incident entre en collision avec un unique atome cible est de moins en moins bien vérifiée.

SRIM accepte des surfaces très complexes faites de plusieurs couches différentes et de matériaux avec différentes composantes. On peut construire des surfaces allant jusqu'à huit couches différentes constituées chacune de 12 éléments différents. SRIM peut calculer à la fois la distribution finale en 3D des ions avec tous les phénomènes cinétiques associés à la perte d'énergie de l'ion : endommagement de la cible, pulvérisation et ionisation. Le matériau cible est considéré comme amorphe avec des atomes occupant des positions aléatoires et une distance moyenne respectant la distance interatomique du matériau considéré.

2.4.2 Paramètres d'entrée des calculs SRIM

Les calculs SRIM ne sont effectués que pour des ions atomiques incidents sur des surfaces amorphes. Dans les conditions de nos expériences, non seulement des ions atomiques bombardent la surface, mais aussi des ions moléculaires. La plupart des ions moléculaires positifs sont dissociés lors de leur impact sur la surface et l'énergie est partagée entre les fragments. Dans les calculs SRIM, l'impact d'un ion H_2^+ ou D_2^+ ayant

expérimentalement une énergie $E_0 = e(V_p - V_s)$ a été représenté par l'impact d'un ion H^+ à une énergie $E_{\text{impact}} = E_0/2$ et l'impact d'un ion H_3^+ ou D_3^+ à une énergie $E_0 = e(V_p - V_s)$ a été représenté par l'impact d'un ion H^+ ou D^+ à une énergie $E_{\text{impact}} = E_0/3$.

Expérimentalement, un plasma avec l'ion H^+ dominant est difficile à obtenir sans l'utilisation d'un champ magnétique ou sans effectuer des mélanges gazeux argon-hydrogène avec des pressions partielles de H_2 très faibles. Pour toutes nos expériences nous avons choisi des conditions expérimentales simples où l'on a une seule espèce d'ion dominante H_3^+ ou H_2^+ . Ainsi, suivant la condition expérimentale l'énergie d'impact dans le calcul sera $E_0/2$ (condition 2) ou $E_0/3$ (condition 1). Enfin, l'angle d'incidence est fixé à 0° dans les calculs, car les ions du plasma bombardent la surface en incidence normale.

Définir la surface dans les calculs est plus compliqué. D'abord il y a plusieurs paramètres à déterminer et chaque paramètre influe directement sur les calculs. Expérimentalement, des surfaces HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite) ont été utilisées [⁶⁸, ⁶⁹], c'est un graphite très bien ordonné et structuré dans les trois dimensions. Il est formé par des plans de graphène parallèles maintenus entre eux par les forces de van der Waals. La distance séparant deux atomes de carbone dans un même plan est de 0,142 nm alors que la distance séparant deux plans de graphène est de 0,335 nm, ce qui donne une valeur théorique pour la densité $\rho = 2.265 \text{ g/cm}^3$. Lors d'une expérience le HOPG devient partiellement amorphe sous le bombardement ionique, jusqu'à une profondeur qui dépend de l'énergie des ions incidents. De plus on suppose que les couches de HOPG dans un plasma d'hydrogène seaturent en hydrogène. Pour les calculs, nous avons donc utilisé une surface de carbone amorphe hydrogéné dense. Nous avons choisi une surface formée de 30% d'atomes d'hydrogène et 70% d'atomes de carbone [⁷⁰, ⁷¹, ⁷², ⁷³, ⁷⁴, ⁷⁵]. Ces pourcentages correspondent approximativement à la saturation en hydrogène des couches a-CH [⁷⁰]. La densité du matériau a été prise environ égale à celle du graphite HOPG ($2,2 \text{ g/cm}^3$). Les autres paramètres de surface devant être fixés sont :

Displacement energy (Disp): C'est l'énergie nécessaire pour déplacer un atome dans son réseau d'une distance plus grande que la distance interatomique (paramètre de maille). Pour les atomes de carbone elle a été fixée à 25 eV et pour les atomes d'hydrogène à 2.5 eV [^{14, 76, 77, 78, 79, 80}].

Surface Binding energy (Surf) : C'est l'énergie nécessaire pour arracher un atome à la surface. La chaleur de sublimation est une bonne estimation de cette énergie lorsqu'elle est connue. Comme dans nos calculs on s'intéresse à la pulvérisation, cette énergie a une forte influence sur les résultats et en particulier sur le rendement de pulvérisation. La valeur de cette énergie a été prise égale à 4.5 eV pour les atomes de carbone et à 3 eV pour les atomes d'hydrogène [^{14, 10, 5}].

Lattice Binding energy (Latt) : C'est l'énergie qu'un atome de la cible perd lorsqu'il quitte son site dans le réseau. Pour les atomes de carbones et d'hydrogènes sa valeur est de 3 eV [^{14, 5}].

Après avoir défini les paramètres de surface, le type des ions incidents et évidemment leur énergie et leur angle d'incidence, on choisit le type de calcul que l'on veut réaliser et le nombre d'ions incidents.

Dans tous nos calculs nous avons utilisé un nombre d'ions incidents de 10^6 et le type de calcul choisi est « Surface Sputtering /Monolayer Collision steps » qui est le plus adapté pour traiter des particules rétrodiffusées ou pulvérisées.

2.4.3 Les résultats des calculs SRIM

Après avoir détaillé les calculs effectués par SRIM dans la partie précédente, la méthode utilisée et les paramètres choisis, nous présentons dans la suite quelques résultats obtenus.

Pour rappel, SRIM calcule les fonctions de distribution en énergie des neutres pulvérisés et rétrodiffusés (FDN) et dans notre modèle nous supposons que cette FDN est identique à la fonction de distribution des ions négatifs (FDIN) à la surface. Ainsi par la suite nous ne parlerons plus de FDN mais uniquement de FDIN calculée par SRIM.

La Figure 2.20 représente deux FDINs calculées avec deux énergies incidentes différentes de 45 et 75 eV. Le graphe noir à $E_{\text{impact}} = 45\text{eV}$, peut être comparé à des expériences avec des conditions plasmas où H^+ domine et $E_0 = e(V_p - V_s) = 45\text{eV}$, ou bien H_2^+ domine et $E_0 = 90\text{eV}$, ou bien encore H_3^+ domine et $E_0 = 135\text{eV}$. Si on se place dans la condition2 (H_2^+ dominant à 90%) avec $V_s = -130\text{V}$ et $V_p = 20\text{V}$, on a $E_0 = 150\text{eV}$, dans ce cas le calcul SRIM sera fait avec $E_{\text{impact}} = 75\text{eV}$ (Figure 2.20).

Dans les Figure 2.21 et Figure 2.22 nous représentons les fonctions de distribution des ions pulvérisés et rétrodiffusés respectivement. Ces résultats montrent une grande différence dans la forme et la contribution des deux mécanismes de production. La pulvérisation décroît rapidement avec l'énergie dans les deux cas tandis que la rétrodiffusion est constante. On remarque encore qu'aux hautes énergies il n'y a quasiment que des ions rétrodiffusés, la contribution de la pulvérisation est quasi nulle. Enfin l'intensité d'ions rétrodiffusés est beaucoup plus grande que celle d'ions pulvérisés ce qui signifie que le mécanisme dominant est la rétrodiffusion. Pour 45eV 95.6% des particules émises par la surface le sont par le mécanisme de rétrodiffusion et ce chiffre est de 94 % à 75 eV. Ainsi lorsque l'on trace la fonction de distribution totale (pulvérisée + rétrodiffusée) on n'observe pas de différence majeure avec la distribution des particules rétrodiffusées (Figure 2.20 et Figure 2.22)

Sur la Figure 2.23 nous avons représenté une fonction de distribution des ions négatifs obtenues expérimentalement dans la condition 2 avec une énergie des ions H_2^+ égale à 90 eV ($E_0 = 90\text{eV}$). Nous constatons que cette distribution est très différente de celle calculée par SRIM pour une énergie d'impact de 45 eV. Dans ce chapitre nous verrons que ceci est du aux fortes modifications de trajectoires subies dans les gaines par les ions négatifs, et à la transmission dans le spectromètre que nous allons maintenant étudier.

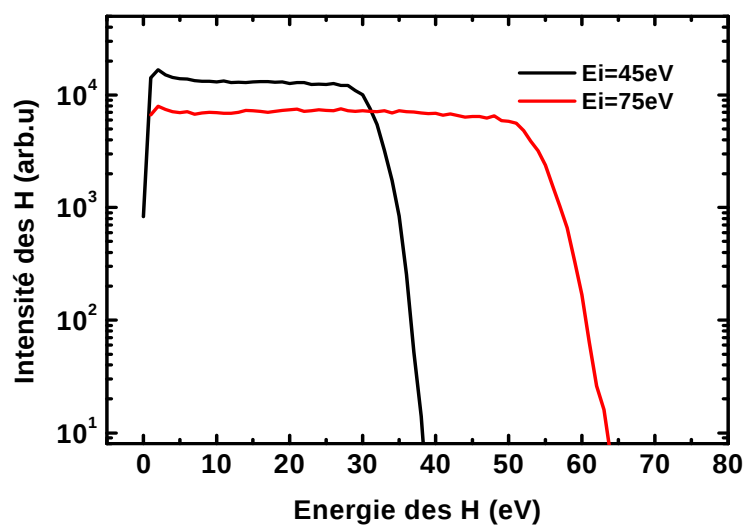


Figure 2.20 FDIN $f(E)$ calculée par SRIM avec deux énergies d'impacts différentes 45 et 75eV

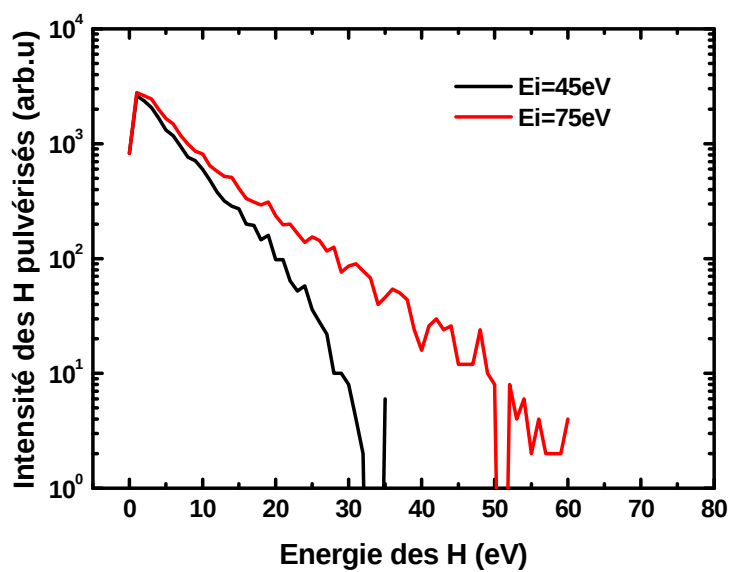


Figure 2.21 FDIN pulvérisée calculée par SRIM avec deux énergies d'impacts différentes 45 et 75eV

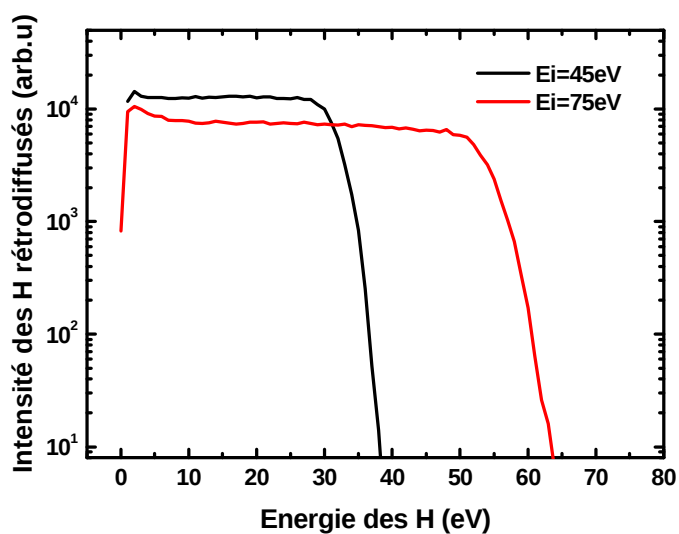


Figure 2.22 FDIN rétrodiffusée calculée par SRIM avec deux énergies d'impacts différentes 45 et 75eV

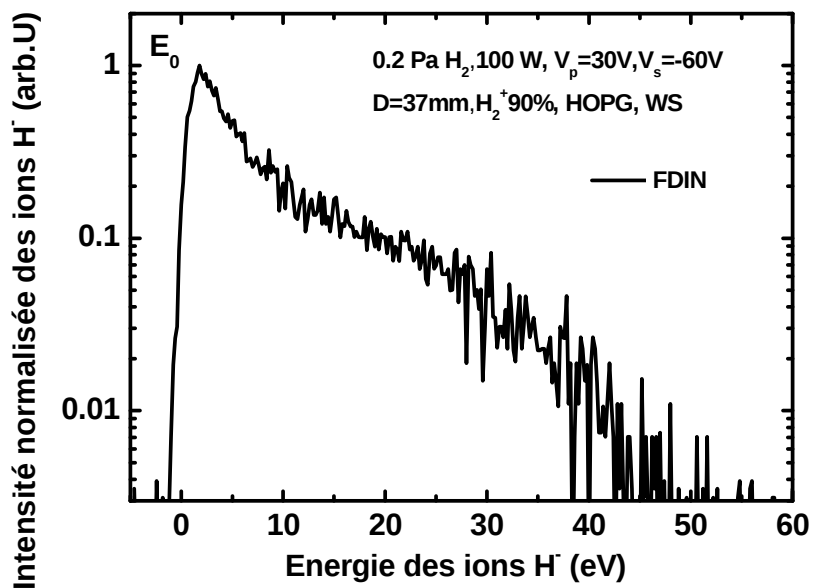


Figure 2.23 FDIN mesurée dans la condition2 avec $E_0 = e(V_p - V_s) = 45\text{eV}$

2.5 Transmission dans le spectromètre de masse

La transmission dans le spectromètre de masse comme définie dans la partie 1.3.5 est la probabilité qu'un ion entrant dans le spectromètre soit détecté. Une modélisation à l'aide du logiciel SIMION a été réalisée pour déterminer sa valeur. Dans cette partie nous décrirons brièvement le programme SIMION, la modélisation SIMION et les résultats obtenus.

2.5.1 Le logiciel SIMION

SIMION [⁸¹, ⁸²] est un logiciel qui a été initialement développé par David Dahl au sein de ce qui est maintenant l'Idaho National Labs. Ce logiciel calcule les champs électriques et magnétiques en deux et trois dimensions, et les trajectoires des particules chargées soumises à ces champs. SIMION est très utilisé pour la modélisation des analyseurs d'ions et spécialement les spectromètres de masse [⁸³, ⁸⁴, ⁸⁵]. Le logiciel SIMION permet de créer des électrodes (ou des pôles magnétiques) virtuels de toutes formes et de toutes tailles. Pour modéliser un système comme le spectromètre de masse, il suffit de le dessiner dans le logiciel en respectant les tailles des lentilles, leurs formes et leurs valeurs de potentiels. Pour dessiner une lentille ou un système il existe deux moyens : une interface graphique, ou une programmation GEM (Geometry Files) (voir Figure 2.24). L'interface graphique est utilisée pour les pièces très simples à réaliser. Le GEM est un langage de programmation simple qui se rédige sur un éditeur de texte. Les pièces sont construites soit en symétrie circulaire ou planaire (construction en 2D), soit directement en trois dimensions, ce qui provoque des calculs beaucoup plus lourds mais est indispensable pour des pièces n'ayant aucune symétrie.

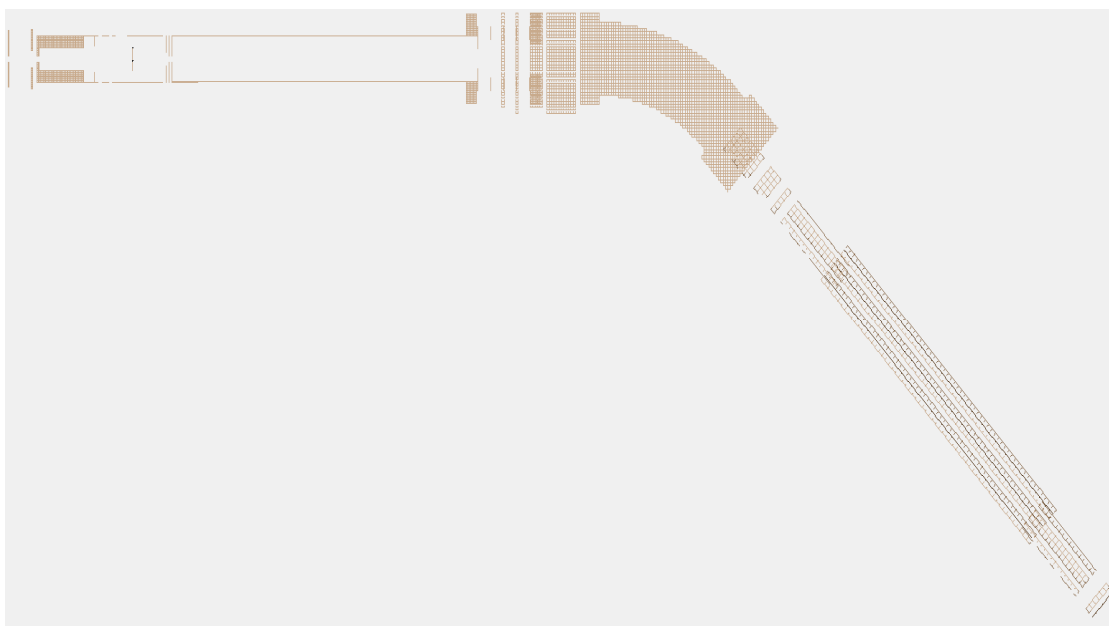


Figure 2.24 Le modèle du spectromètre de masse Hidden EQP300 réalisé par le logiciel SIMION.

2.5.2 Calculs de la transmission du spectromètre

Après avoir construit le programme de modélisation SIMION du spectromètre de masse (EQP) et l'avoir validé par les tests nécessaires (travail réalisé par **Pasquet Timothée** lors d'un stage), les calculs d'angle d'acceptance et de transmission dans le spectromètre de masse deviennent réalisables. Le but de ce travail est de donner une bonne estimation de ces deux paramètres, suffisamment proche de la réalité afin de pouvoir les utiliser lors de la modélisation des FDINs. Les ions arrivent à l'entrée du spectromètre avec un angle (θ_{MS}) et une énergie égale à $E_{MS} = E_i + e(V_{MS} - V_S)$. Les calculs donnent la probabilité de transmission des ions pour différents E_{MS} et différents θ_{MS} . L'angle pour lequel la transmission vaut zéro quelle que soit l'énergie des ions E_{MS} comprise dans la plage étudiée expérimentalement est appelé angle d'acceptance.

Pour réaliser ce calcul dans une condition donnée, il faut premièrement définir les valeurs des lentilles du spectromètre de masse dans l'interface SIMION. Les valeurs entrées dans le programme sont identiques à celles utilisées lors de l'expérience. Ces dernières ont été enregistrées dans le fichier autotune correspondant à l'expérience.

Pour calculer la transmission T_{MS} , nous allons envoyer des faisceaux mono énergétiques d'ions négatifs depuis l'entrée de spectromètre de masse avec une divergence angulaire donnée. Nous calculons le pourcentage des ions arrivant au détecteur et nous recommençons pour une autre énergie. Une fois que l'on a couvert toute la plage en énergie, on reprend le calcul avec une autre divergence angulaire.

Pour une énergie d'ions donnée E_i il est facile de prévoir théoriquement la valeur de la lentille V_{energy} qui permettra au faisceau de passer le filtre en énergie : $(V_{energy} = V_s - V_{ref} - \frac{E_i}{e}$ voir chapitre 1). Cependant lorsque le faisceau n'est pas en incidence normale cette valeur est légèrement modifiée (ce qui contribue à la définition de la résolution en énergie du spectromètre). Pour trouver cette valeur on réalise un balayage autour de la valeur théorique (de $V_{energy}-0.5$ à $V_{energy}+0.5$). Dix points sont réalisés chacun avec 1000 ions. Le maximum du signal est pris pour calculer la transmission de l'ion à l'énergie E_i .

Le spectromètre de masse n'étant pas entièrement à symétrie cylindrique il est nécessaire d'envoyer un faisceau d'ions répartis sur un cône. Ainsi on couvre tous les angles ϕ autour de l'axe du spectromètre (voir Figure 2.25). Nous avons constaté que pour obtenir une bonne statistique et des résultats reproductibles 1000 ions répartis sur ce cône sont nécessaires.

Je donne ci-dessous un exemple de calcul dans un cas particulier :

$V_s = -60V$, et $V_{MS} = V_{Ext} + V_{ref} = 40 - 41.2 = -1.2V$ ($V_{MS} \sim 0V$).

Un ion crée à la surface avec une énergie cinétique .

On a $V_{\text{energy}} = -60 + 41.2 - 5 = -23.8\text{V}$.

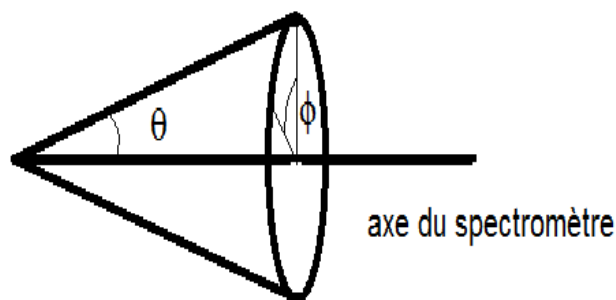


Figure 2.25 Schéma montrant le cône d'ions envoyés à l'entrée de spectromètre, l'angle θ que fait le faisceau avec l'axe du spectromètre et l'angle ϕ (voir texte).

L'énergie de l'ion à l'entrée du spectromètre est égale à $E_{\text{MS}} = E_i + e(V_{\text{MS}} - V_s) = 63.8\text{eV}$. Afin de trouver la valeur de T_{MS} pour les ions créés à 5eV à la surface pour une divergence angulaire donnée (exemple $\theta = 1.4^\circ$) dans ces conditions, un faisceau d'ions est envoyé à l'entrée de spectromètre avec $E_{\text{MS}} = 63.8\text{eV}$ sur un cône d'ouverture angulaire $\theta = 1.4^\circ$ et l'on balaye la valeur de la tension V_{energy} . Le résultat de calcul est présenté sur la Figure 2.26. Une valeur de 80% sera finalement attribuée aux ions d'énergie initiale E_i arrivant sur le spectromètre sous un angle $\theta_{\text{MS}} = 1.4^\circ$.

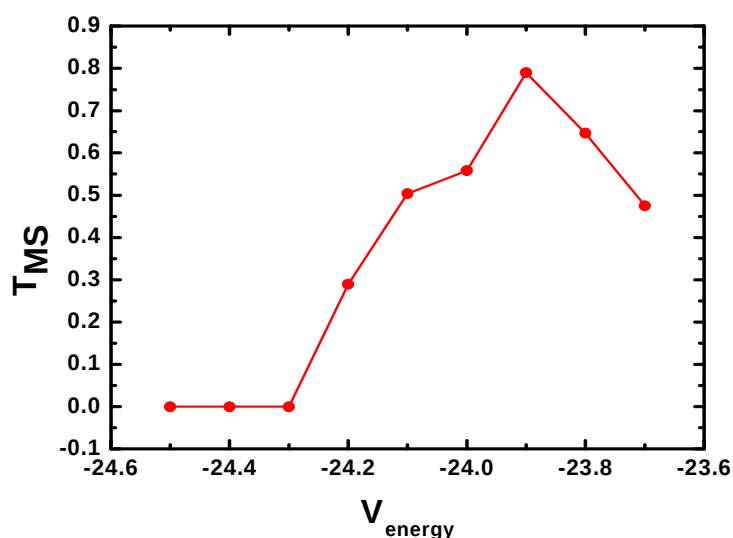


Figure 2.26 Transmission dans le spectromètre calculée pour $\theta=1.4^\circ$, $E_i=5\text{eV}$ et $E_{MS}=63.8\text{eV}$ en fonction de la valeur de potentiel V_{energy} .

Pour obtenir la transmission dans le spectromètre de masse pour une condition expérimentale donnée, il suffit de faire le même calcul pour tous les angles jusqu'à l'angle d'acceptance et tous les énergies initiales jusqu'à l'énergie initiale maximale. Cette dernière est définie par la queue de la FDIN au moment où le signal tombe à zéro. L'angle d'acceptance correspond au premier angle qui donne $T_{MS} = 0$ quelle que soit l'énergie initiale. Le calcul de la transmission dans le spectromètre de masse pour une condition expérimentale donnée, prend de trois à quatre jours sur un pc avec un processeur double cœur et 4 Go de RAM. Ainsi nous avons limité les nombres de condition expérimentale étudiées. Nous avons pour chaque pression (condition 1 et condition 2) étudié seulement deux tensions de surface $V_s=-60\text{V}$ et $V_s=-130\text{V}$. Dans les deux cas la transmission est différente car nous conservons $V_{MS}=0$ et les ions négatifs rentrent dans le spectromètre à des énergies différentes. Par contre les mêmes réglages du spectromètre sont utilisés à 0.2 Pa et à 2 Pa (condition1 et 2). Ainsi il est nécessaire de réaliser deux calculs de transmission T_{MS} pour étudier les 4 conditions expérimentales (condition 1 et 2 avec $V_s= -60$ et -130 V).

2.5.3 Les résultats de la modélisation du spectromètre

Nous allons présenter dans cette partie quelques résultats obtenus à l'aide de la modélisation SIMION.

Les Figure 2.27, Figure 2.28 et Figure 2.29 représentent la transmission dans le spectromètre de masse calculée dans les conditions suivantes :

Figure 2.27 et Figure 2.28:

Lens1=220V, Lens2=108V, Focus2=194V, $V_s = -60V$, $V_{ext} = 40V$, $V_{ref} = -41.2V$, $V_{MS}=0V$ qui correspondent à une énergie d'entrée de 58.8eV.

La Figure 2.29 représente la transmission dans le spectromètre de masse calculée dans les conditions suivantes :

Lens1=268V, Lens2=108V, Focus2=178V, $V_s = -130V$, $V_{ext} = 110V$, $V_{ref} = -110V$ qui correspondent à une énergie d'entrée de 130eV si $E_i=0eV$.

Les deux figures (Figure 2.27et Figure 2.28) représentent le même calcul présenté de deux manières différentes. La première donne T_{MS} en fonction de E_i et la deuxième donne T_{MS} en fonction de θ_{MS} pour différentes valeurs de E_i . L'énergie à l'entrée du spectromètre se déduit de l'énergie initiale en surface par : $E_{MS} = E_i + e (V_{MS}-V_s)$. Sur la Figure 2.27 nous voyons que tous les ions qui entrent dans le spectromètre avec un angle $\theta_{MS} < 0.75^\circ$ et une énergie $E_i < 30eV$ ont une transmission égale à 1. Lorsque E_i augmente la transmission pour $\theta_{MS} = 0.75$ diminue.

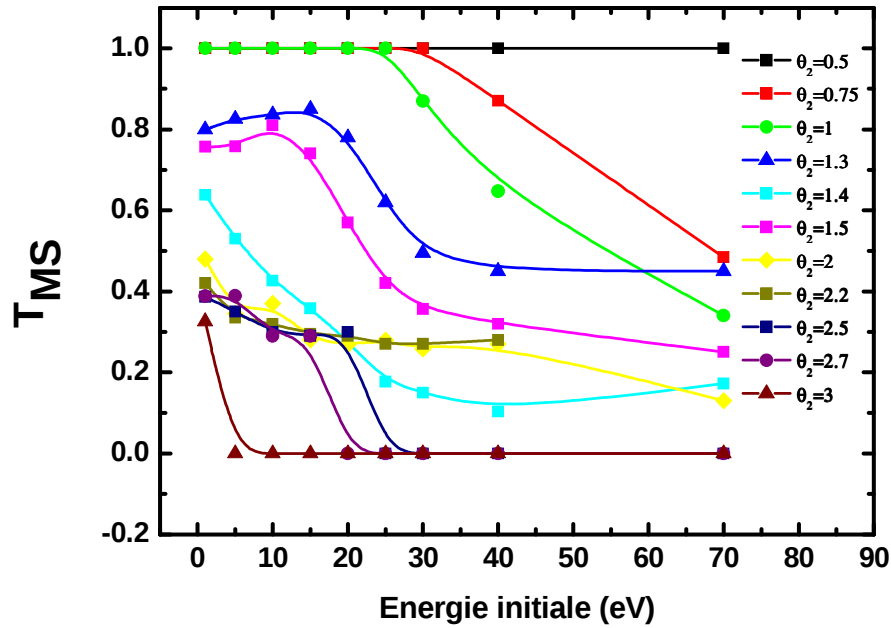


Figure 2.27 Transmission dans le spectromètre de masse en fonction de l'énergie initiale E_i pour différents angles d'arrivées sur le spectromètre Θ_{MS} dans les conditions suivantes :

Lens1=220V, Lens2=108V, Focus2=194V, $V_s = -60V$, $V_{ext} = 40V$, $V_{ref} = -41.2V$, $\Delta V \approx 60V$.

Ceci est une tendance générale, lorsque l'énergie initiale augmente à θ_{MS} fixé, la transmission diminue. Dans le cas où $T_{MS} = 1$ le spectromètre de masse réussit à redresser les trajectoires des ions qui arrivent tous au détecteur. Mais quand l'énergie augmente, les lentilles arrivent plus à focaliser le faisceau suffisamment et la transmission diminue. Ceci est très clair si l'on compare les Figure 2.27 et Figure 2.29. Les ions qui ont une énergie initiale nulle entrent dans le spectromètre avec une énergie égale à 58.8eV et 130eV respectivement. Les ions de la Figure 2.29 sont plus énergétiques que les ions de la Figure 2.27, nous voyons clairement que pour tous θ_{MS} la transmission sur la Figure 2.29 est plus petite que sur la Figure 2.27. La même chose se passe si l'on garde l'énergie constante et l'on fait varier l'angle d'arrivée des ions au spectromètre (Figure 2.28). Nous voyons encore que la transmission diminue quand θ_{MS} augmente.

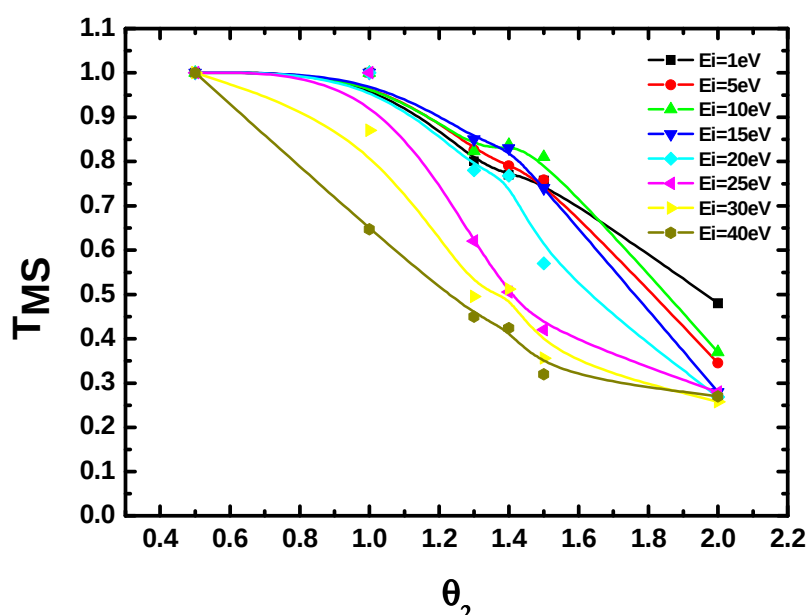


Figure 2.28 Transmission dans le spectromètre de masse en fonction de l'angle d'arrivée θ_{MS} pour différentes énergies initiales E_i dans les conditions suivantes : Lens1=220V, Lens2=108V, Focus2=194V, $V_s = -60\text{V}$, $V_{ext} = 40\text{V}$, $V_{ref} = -41.2$, $\Delta V \approx 60\text{V}$.

Les Figure 2.27 et Figure 2.29Figure 2.30 représentent les transmissions du spectromètre dans les conditions choisies pour comparer modèle et expérience ($V_{MS}=0$ et $V_s=-60\text{V}$ (Figure 2.27) et $V_s=-130\text{V}$ (Figure 2.29)).

La Figure 2.30 représente la transmission dans le spectromètre pour les réglages que nous utilisons largement dans le chapitre 3. Dans tous les cas nous constatons des accidents sur les courbes, la transmission autour de 1.4° étant inférieure à celle obtenue pour des angles supérieurs. Ceci est un effet particulier de la grille de la cage d'ionisation du spectromètre de masse qui intercepte certaines trajectoires. Dans la réalité cet effet existe mais rien ne prouve qu'il se produise au même angle. En effet, la grille est reproduite fidèlement numériquement mais la position de son maillage par rapport à l'axe du spectromètre n'est pas connue. Lors du stage **d'Antonin Baltayan** nous avons remplacé la grille par une électrode transparente (une grille de transmission 100%). Les

nouveaux résultats ne sont pas inclus dans la thèse car les transmissions calculées étaient peu différentes.

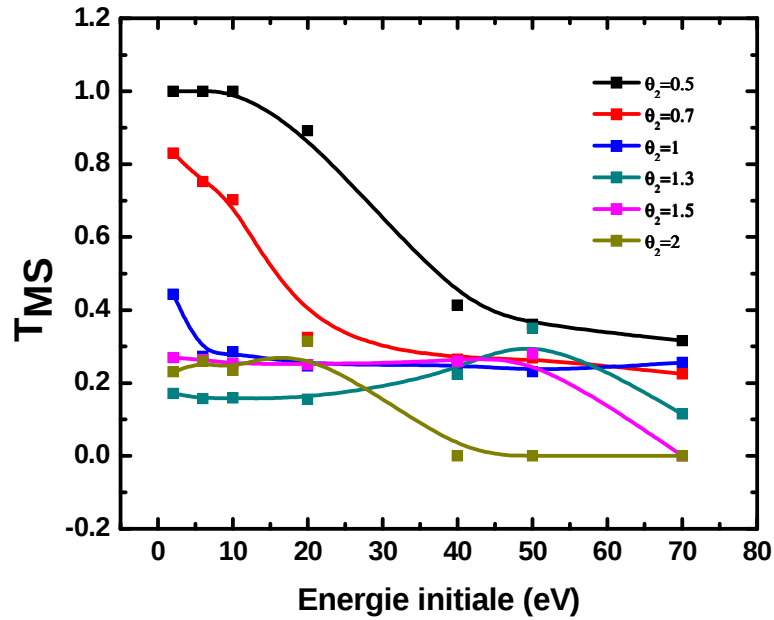


Figure 2.29 Transmission dans le spectromètre de masse en fonction de l'énergie initiale E_i pour différents angles d'arrivées sur le spectromètre Θ_{MS} dans les conditions suivantes: Lens1=268V, Lens2=108V, Focus2=178V, $V_s = -130V$, $V_{ext} = 110V$, $V_{ref} = -110.8V$, $V_{MS} = -0.8V$, $\Delta V = 129.2V$.

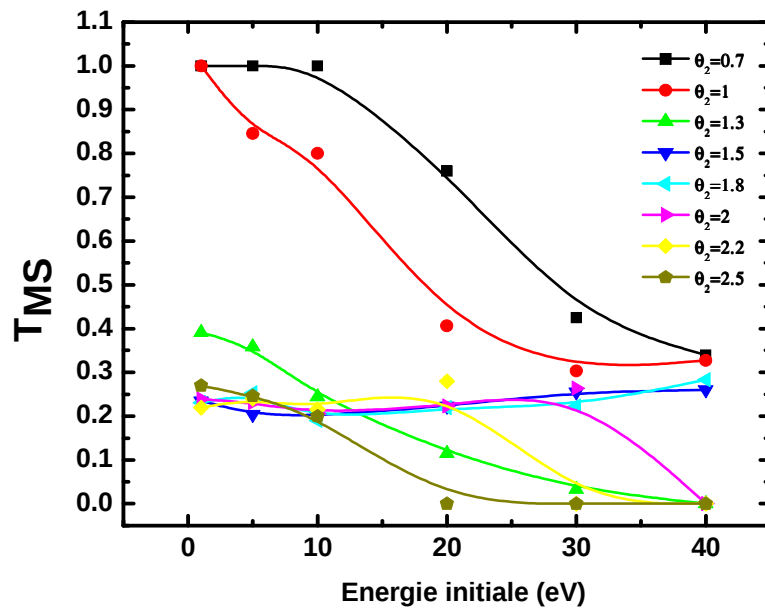


Figure 2.30 Transmission dans le spectromètre de masse en fonction de l'énergie initiale E_i pour différents angles d'arrivées sur le spectromètre Θ_{MS} dans les conditions suivantes: Lens1=260V, Lens2=100V, Focus2=154V, $V_s = -20V$, $V_{ext} = 75V$, $V_{ref} = -2.16V$, $\Delta V \approx 93V$.

2.6 Calcul des FDINs par le modèle:

Rappelons le principe de modèle. Nous supposons une fonction de distribution des ions négatifs (FDIN) émise par la surface $f(E, \theta)$. Les ions traversent le plasma, leur fonction de distribution est modifiée par l'accélération et la déflexion dans les gaines et devient au niveau du spectromètre de masse $f'(E, \theta)$. A son tour la distribution $f'(E, \theta)$ traverse le spectromètre de masse et devient au niveau du détecteur $f''(E, \theta) = f'(E, \theta) * T_{MS}(E, \theta)$ avec T_{MS} la transmission dans le spectromètre de masse. La fonction de distribution mesurée est une intégration de f'' sur tous les angles : $f''(E) = \int f''(E, \theta) d\theta$. Le but est de comparer $f''(E)$ à la fonction mesurée par le spectromètre lors de l'expérience.

Notre modèle s'applique strictement dans le cas de gaines planes devant l'échantillon et devant le spectromètre de masse. Ceci implique de travailler avec un nez du spectromètre à la masse ($V_{MS} = V_{ext} + V_{ref} = 0V$).

SRIM donne le résultat du calcul sous forme d'un fichier texte. Ce fichier contient toutes les particules émises à la surface avec leur angle d'émission θ_0 , leur énergie initiale E_i et aussi le mécanisme à l'origine de leur émission (la rétrodiffusion ou la pulvérisation). Notre modèle calcule pour chaque ion émis à la surface son angle d'arrivée θ_{MS} et son énergie E_{MS} à l'entrée du spectromètre de masse et la déviation qui subit chaque ion entre la surface de l'échantillon et l'entrée de l'EQP. Les ions arrivant avec un angle plus grand que l'angle d'acceptance de spectromètre de masse $\theta_{MS} > \theta_{aa}$ et avec une déviation plus grand que la déviation maximale ($d_{max}=4mm$, rayon de l'échantillon) sont éliminés. Nous intégrons les ions restants sur tous les angles et une première fonction de distribution en énergie des ions $f'(E)$ est définie à l'entrée de spectromètre. Elle contient tous les ions avec un angle d'arrivée $\theta_{MS} < \theta_{aa}$ et une déviation $d < d_{max}$. Ces ions entrent dans le spectromètre de masse. Le modèle calcule la fonction de distribution finale $f''(E, \theta)$ en utilisant la transmission à l'intérieur de spectromètre de masse $T_{MS}(\theta_{MS}, E_{MS})$ pour tous les ions entrants. Nous intégrons sur tous les angles et une

deuxième fonction de distribution en énergie des ions $f''(E)$ est définie. Elle correspond aux ions détectés.

Sur la Figure 2.31, nous présentons la fonction $f(E)$ des ions émis à la surface calculée par SRIM pour une énergie d'impacte $E_{\text{impact}}=26\text{eV}$ et les fonctions de distribution en énergie d'ions négatifs calculées par le modèle $f'(E)$ et $f''(E)$ dans la condition 1 (2Pa 20W) avec une tension de surface $V_s=-60$. Nous notons une grande différence entre $f(E)$ et $f'(E)$ et $f''(E)$. Par contre les deux distributions $f'(E)$ et $f''(E)$ sont très voisines.

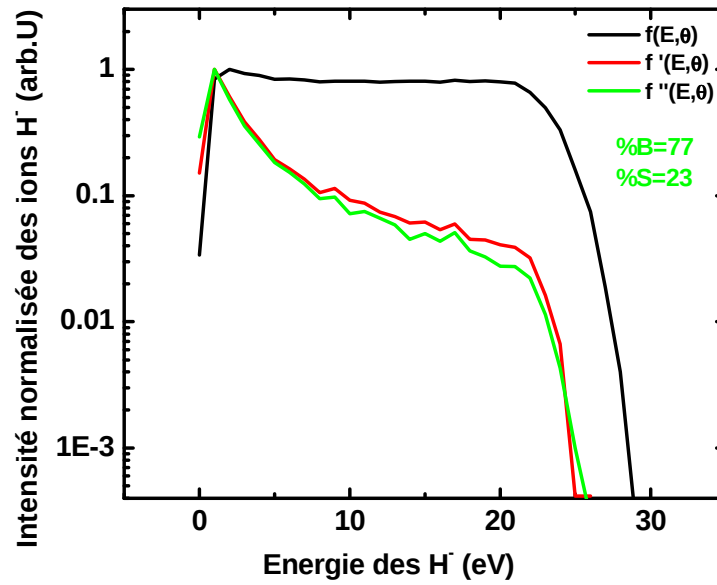


Figure 2.31 la FDIN $f(E)$ calculée par SRIM avec $E_{\text{impact}}=34\text{eV}$ (en noir), $f'(E)$ la FDIN à l'entrée du spectromètre de masse calculée par le modèle (en rouge), et $f''(E)$ la FDIN détectée par le spectromètre de masse calculée par le modèle (en vert), dans la condition 1.

2.6.1 Validation du modèle:

Le modèle ne prend pas en compte les fluctuations RF dans le plasma. Bien que nous les ayons minimisées elles sont toujours présentes. Ainsi pour valider notre modèle, des mesures ont été faites dans un plasma micro onde où il n'y'a pas de fluctuations. Ces expériences ont été rendu possibles grâce au prêt d'une source micro onde RCE par le laboratoire Laplace (Freddy Gaboriau, CNRS-université de Toulouse) et d'un générateur micro onde (Patrice Theulé, PIIM). Seuls quelques résultats permettant de valider le modèle ont été obtenus, une étude systématique en micro onde n'a pas été entreprise.

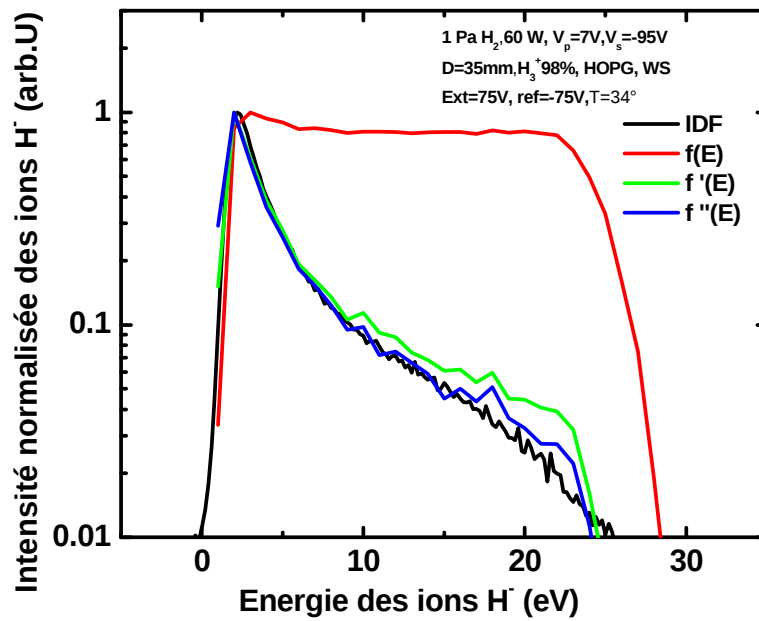


Figure 2.32 Comparaison entre la FDIN expérimentale enregistrée dans la condition3 (en noir), $f(E)$ la FDIN émis à la surface calculée par SRIM (en rouge), $f'(E)$ la FDIN collectés par le spectromètre de masse calculée par le modèle (en vert), et $f''(E)$ la FDIN détectés par le spectromètre de masse calculée par le modèle (en bleu) dans les conditions suivantes: $V_p = 7$ V, $V_s = -95$ V, $V_{MS} = 0$ V, $E_{\text{impact}} = E_0/3 = e(V_p - V_s)/3 \approx 34$ eV.

Sur la Figure 2.32 une comparaison a été faite entre les fonctions suivantes : FDIN expérimentale, $f(E)$, $f'(E)$ et $f''(E)$. La FDIN expérimentale a été enregistrée dans un plasma micro onde de 1Pa d' H_2 à 60W, avec une tension de surface $V_s = -95V$. Dans ces conditions expérimentales H_3^+ est l'ion dominant à 98%. Les calculs SRIM ont été faits avec une énergie d'impact égale à $E_{\text{impact}} = E_0/3 = e(V_p - V_s)/3 \approx 34 \text{ eV}$. La distribution des ions négatifs en surface calculée par SRIM est très différente de la fonction de distribution mesurée. La distribution des ions négatifs expérimentale (FDIN) doit être comparé à $f''(E)$ sur la Figure 2.32. Le modèle montre un très bon accord avec l'expérience et la fonction calculée ($f''(E)$) ce qui valide notre modèle et les calculs effectués.

Nous avons pu valider aussi les calculs de notre modèle par une autre expérience. Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie 2.3.4 la rotation de l'échantillon devant le spectromètre de masse permet d'éliminer les ions à basse énergie (Figure 2.19). Les calculs prédisent qu'une rotation d'un angle ($\alpha = 10^\circ$) élimine les ions créés à la surface avec une énergie inférieure à 2eV. Sur la Figure 2.33 nous présentons les FDINs enregistrées dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s = -60V$ pour deux alphas différents (0 et 10°). Les résultats montrent un décalage de 2eV entre la FDIN enregistrée avec un $\alpha = 0^\circ$ et la FDIN enregistrée avec un $\alpha = 10^\circ$ ce qui est en bon accord avec le modèle. Ce résultat valide à nouveau nos calculs.

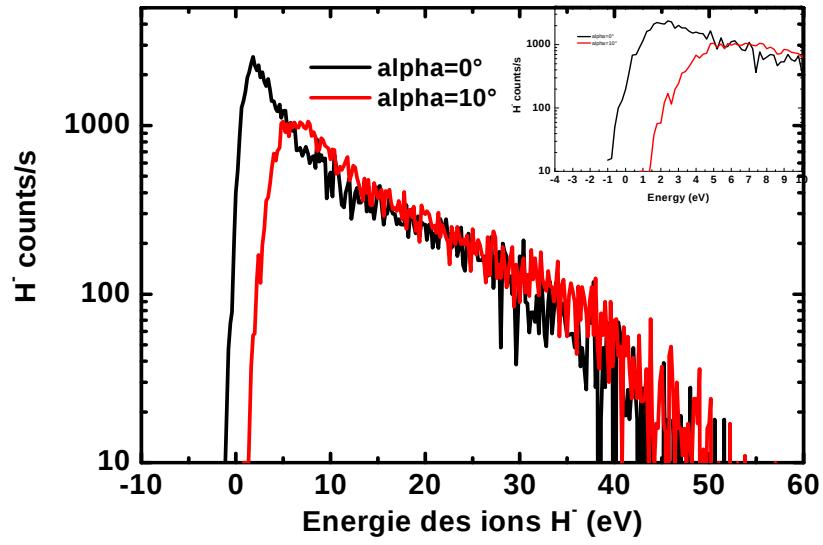


Figure 2.33 FDIN mesuré pour deux alphas différents 0 et 10° dans la condition2, avec $V_s=-60\text{V}$, $V_p=30\text{V}$, $D=37\text{mm}$, $V_{MS}=0\text{V}$.

2.6.2 Résultat du modèle

Par la suite, dans le but de simplifier et pour ne pas répéter toujours les mêmes phrases, nous utiliserons les trois fonctions suivantes que nous avons déjà introduites:

f(E) : la FDIN émis à la surface calculée par SRIM avec une énergie d'impact donnée (E_{impact}).

f'(E) : la FDIN à l'entrée du spectromètre de masse calculée par le modèle.

f''(E) : la FDIN détectée par le spectromètre de masse calculée par le modèle

2.6.2.1 Comparaison modèle et expérience dans un plasma RF de 2Pa H₂ 20W

Les Figure 2.34 et Figure 2.35 représentent deux FDINs enregistrées dans la condition1 (2Pa 20W) sur une surface de graphite HOPG pour deux potentiels de surface différents, avec les calculs du modèle correspondants. Sur la Figure 2.34, nous présentons la FDIN obtenue avec une tension de surface $V_s = -60V$, la fonction $f(E)$ calculée par SRIM avec une énergie d'impact $E_{\text{impact}} = E_0/3 = 26eV$ et les fonctions $f'(E)$ et $f''(E)$ calculées par le modèle. Le résultat obtenu montre un bon accord entre la fonction $f''(E)$ calculée et l'expérience.

Sur la Figure 2.35, nous avons changé l'énergie des ions positifs qui bombardent la surface dans la même condition plasma. Nous présentons la FDIN obtenue avec une tension de surface $V_s = -130V$, la fonction $f(E)$ calculée par SRIM avec une énergie d'impact $E_{\text{impact}} = E_0/3 = 50eV$ et les fonctions $f'(E)$ et $f''(E)$ calculées par le modèle. Le résultat du modèle montre encore un très bon accord avec l'expérience.

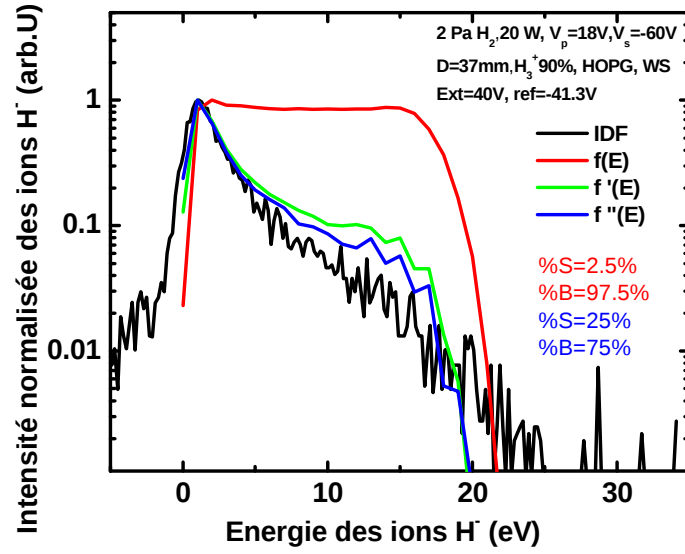


Figure 2.34 la FDIN expérimentale enregistrée dans la condition1 avec $V_s=-60V$, $V_p=18V$ et $V_{MS} = 0 V$ (en noir), $f(E)$ calculée avec $E_{\text{impact}} = 26eV$ (en rouge), $f'(E)$ (en vert), $f''(E)$ (en bleu).

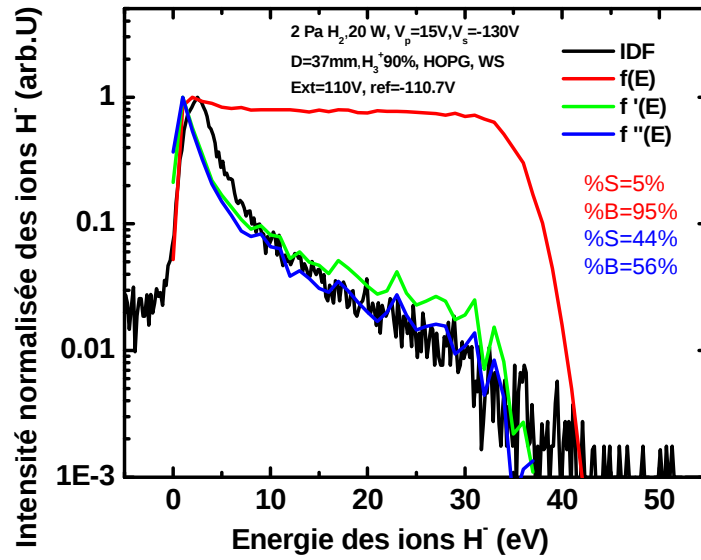


Figure 2.35 la FDIN expérimentale enregistrée dans la condition1 avec $V_s=-130V$, $V_p=15V$ et $V_{MS} = 0 V$ (en noir), $f(E)$ calculée avec $E_{\text{impact}} = 50eV$ (en rouge), $f'(E)$ (en vert), $f''(E)$ (en bleu).

Le bon accord général entre l'expérience et la modélisation confirme que SRIM peut être utilisé pour obtenir des informations sur les ions négatifs créés sur une surface de graphite HOPG, dans nos conditions expérimentales. De plus, ces résultats valident nos calculs de trajectoire des ions négatifs et de transmission dans le spectromètre de masse. Ils montrent et ils confirment que $f(E)$, la fonction des ions négatifs émis à la surface, est fortement modifiée par les gaines [⁸⁶]. Ils montrent encore que les deux fonctions calculées $f'(E)$ et $f''(E)$ sont similaires. Etant donné la durée nécessaire pour calculer la transmission dans le spectromètre de masse, la fonction $f'(E)$ peut suffire pour une analyse rapide. Le petit désaccord observé sur la Figure 2.35 au niveau de pic principale est dû aux fluctuations RF. Comme nous avons vu dans le chapitre 1, les fluctuations RF qui ont été réduites sans être supprimées sont plus remarquables à de forts potentiels de surface.

Nos calculs, comme nous l'avons expliqué, ne sont valides que lorsque nous avons des gaines planes devant l'échantillon et devant le spectromètre de masse. Pour cela la tension du nez de spectromètre de masse a été fixé à zéro ($V_{MS}=0V$) quelle que soit la tension de surface. Le désavantage est que le spectromètre de masse doit être réglé à nouveau quand on change le potentiel de surface pour prendre en compte le changement de l'énergie d'entrée des ions. Ceci entraîne un changement de la transmission à l'intérieur du spectromètre de masse. Il est plus pratique de travailler avec une différence de potentiel entre la surface de l'échantillon et le nez de spectromètre constante. Sur la Figure 2.36 nous présentons des FDINs enregistrées dans la condition 1 (2Pa 20W) avec une tension de surface $V_s=-60V$ et différentes tensions au nez de spectromètre de masse. Le résultat montre que les gaines non-planes ($V_{MS}=-30$ et $20 V$) favorisent la collection des ions énergétiques. Il confirme que la forme de la gaine affecte les trajectoires des ions négatifs et ainsi leur collection. Cependant les formes des FDINs sont globalement similaires.

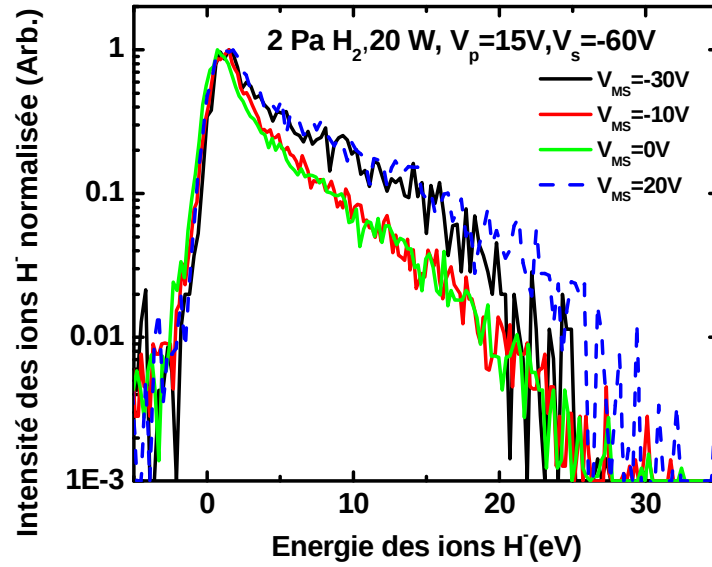


Figure 2.36 FDIN expérimentale ($V_s = -60$, $V_p = 15V$, $2Pa$ H_2 $20W$, H_3^+ 90%) pour quatre tensions d'extraction différentes -30, -10, 0 et 20V.

2.6.2.2 Provenance spatiale des ions négatifs

Les positions de départ sur l'échantillon des ions négatifs collectés par le spectromètre de masse peuvent être calculées à l'aide du modèle. Les résultats du calcul sont présentés sur la Figure 2.37. Le calcul présenté est effectué dans la condition1 ($2Pa$ $20W$) avec une tension de surface $V_s = -130$ V. le calcul SRIM est fait avec une énergie d'impact $E_{\text{impact}} = E_0/3 = e(V_p - V_s)/3 \approx 50$ eV. Le résultat obtenu montre que tous les ions négatifs collectés viennent d'un disque de rayon inférieur à 2 mm et centré sur l'échantillon. Les ions négatifs qui partent en dehors de ce disque ne sont pas collectés par le spectromètre de masse. Ce résultat donne une possibilité supplémentaire de valider notre modèle. D'après la Figure 2.37, si l'échantillon est translaté de 2mm suivant l'axe Z de sorte que le centre de l'échantillon ne soit plus sur l'axe de spectromètre, les résultats expérimentaux ne doivent pas changer puisque les ions négatifs proviennent toujours de l'échantillon de

graphite (HOPG) et pas de surfaces avoisinantes. Sur la Figure 2.38 nous comparons les FDINs mesurées avec le centre de l'échantillon sur l'axe du spectromètre de masse et avec le centre de l'échantillon décalé de 2 mm hors de l'axe. Le résultat ne montre pas de différence entre les deux FDINs mesurées. D'après la Figure 2.37, une translation du centre de l'échantillon de 4mm doit diminuer le signal des ions négatifs. Le résultat expérimental obtenu sur la Figure 2.38 qui correspond à une translation de 4mm présente une diminution de signal des ions négatifs mesurés. Ce résultat a plusieurs conséquences.

- i) Les calculs sont validés de nouveau par une comparaison avec l'expérience.
- ii) L'alignement de l'échantillon par rapport à l'axe du spectromètre de masse n'est pas critique et quelques millimètres (1 ou 2) de désalignement peuvent être tolérés dans nos conditions expérimentales.
- iii) Le porte-échantillon de molybdène entourant l'échantillon n'a pas d'influence sur les mesures et les ions négatifs collectés viennent uniquement de la surface de graphite (HOPG).

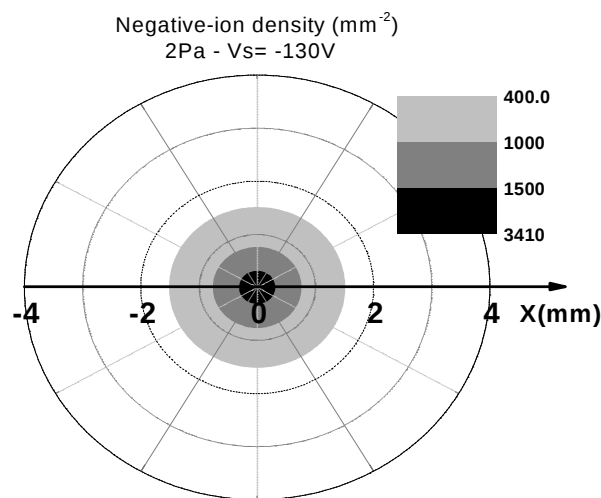


Figure 2.37 Calcul de la position originale sur la surface des ions négatifs collectés par le spectromètre de masse. Le graph donne le nombre d'ions négatifs collectés par mm^2 sur la

surface. Le calcul est effectué dans la condition1 avec $V_p = 18 \text{ V}$, $V_s = -130 \text{ V}$, $V_{MS} = 0 \text{ V}$, $E_{\text{impact}} = E_0/3 = e(V_p - V_s)/3 \approx 50 \text{ eV}$.

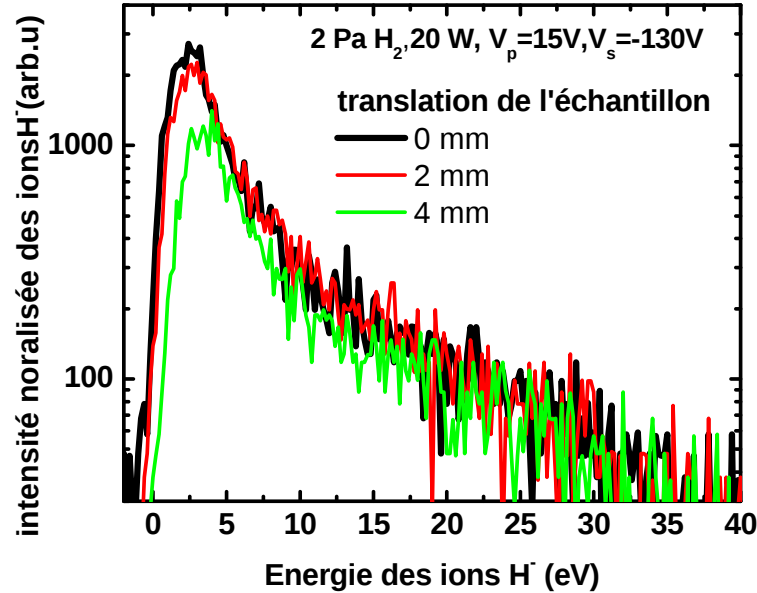


Figure 2.38 les FDINs expérimentales enregistrées dans la condition2 avec $V_s = -130 \text{ V}$, $V_p = 18 \text{ V}$ pour trois positions de l'échantillon par rapport à l'axe de spectromètre différentes (0, 2 et 4 mm).

2.6.2.3 Origine angulaire des ions négatifs

Sur la Figure 2.39 nous représentons les fonctions de distribution en angle et en énergie des ions négatifs émis par la surface $f(E, \theta)$, calculée par SRIM pour deux énergies d'impactes $E_{\text{impact}} = 26$ et 50 eV correspondants à deux tensions de surface $V_s = -60$ et -130 V . Chaque point gris de la figure représente un ion émis à la surface. La position radiale donne l'énergie de chaque ion sous forme d'une fraction de l'énergie maximale ($E_0/3$), et la position angulaire donne l'angle par rapport à la normale à la surface des particules émis.

Les ions négatifs détectés par le spectromètre de masse sont présentés en noir sur la figure. Le résultat montre que l'on ne collecte qu'une petite partie des ions émis par la

surface ((2,5% à $V_s = -60$ V et 1,6% à $V_s = -130$ V). Ceci montre que le graphite HOPG est probablement un meilleur matériau pour la production des ions négatifs meilleur que ce que l'on pensait initialement [68,42,43].

Les ions collectés ont été émis à la surface avec un angle maximum de 27° ($V_s = -60$ V et $V_s = -130$ V). La distribution angulaire de ces ions présente un maximum vers 6° pour la tension de surface $V_s = -60$ V et 4° pour la tension de surface $V_s = -130$ V (Figure 2.39). Les ions énergétiques collectés sont émis à la surface à des petits angles. Les ions émis par la surface avec un angle et une énergie faibles ont des trajectoires redressées facilement par le champ électrique présent dans les gaines, ce qui conduit à un angle d'arrivée sur le spectromètre de masse inférieur à son angle d'acceptance. Les ions émis à hautes énergies ont des trajectoires difficiles à redresser sauf s'ils sont émis à des petits angles. Ainsi, expérimentalement, nous favorisons la collection des ions négatifs émis à des petits angles (proche de la normale) et/ou avec des faibles énergies.

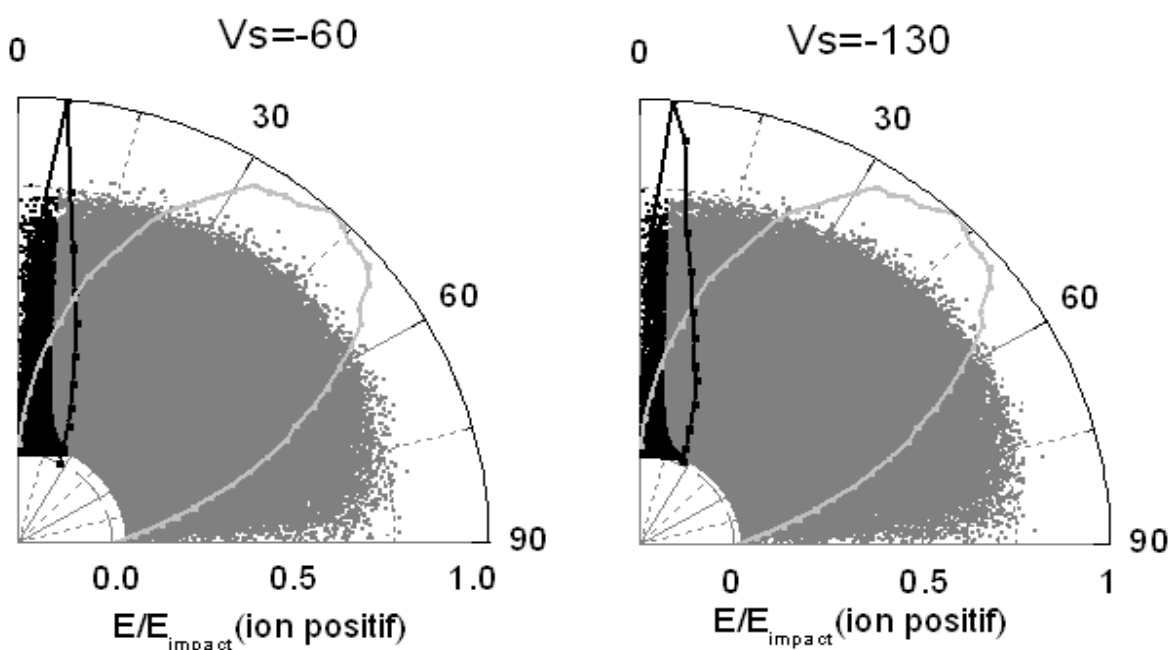


Figure 2.39 : graphe polaire de $f(E, \Theta)$ la fonction de distribution en angle et en énergie i) des ions négatifs émis par la surface (points en gris), ii) des ions négatifs collectés par le spectromètre de masse tel que calculé par le modèle dans la condition1 (points noirs) pour deux tensions de

surface $V_s = -60$ V (gauche) et -130 V (droite). La position radiale donne l'énergie des ions négatifs émis normalisée à l'énergie d'impact ($E_i/E_{\text{impact}} = E_i/(E_0/3)$). La position angulaire donne l'angle d'émission de l'ion négatif à la surface θ_i (0° est la direction normale à la surface). La ligne noire est la distribution angulaire normalisée des ions négatifs collectés. La ligne grise est la distribution angulaire normalisée des ions négatifs émis.

2.6.2.4 Contribution des mécanismes de création des ions négatifs

La fonction de distribution des ions négatifs calculée par SRIM $f(E)$ contient des informations sur les mécanismes de production. Ces données nous permettent de savoir la contribution de chaque mécanisme de production à la fonction $f(E)$ émise par la surface et également de connaître la contribution des deux mécanismes à la FDIN détectée par le spectromètre $f''(E)$.

La fonction de distribution des ions négatifs calculée par SRIM $f(E)$ peut être divisée en deux fonctions de distribution $f_B(E)$ et $f_S(E)$, dans lesquelles on tient compte uniquement des particules rétrodiffusées et pulvérisées, respectivement. De la même manière, la fonction $f''(E)$ peut être aussi divisée en deux fonctions $f_B''(E)$ et $f_S''(E)$ (Figure 2.42). L'intégration de ces fonctions donne le pourcentage relatif d'ions négatifs émis par la rétrodiffusion et par la pulvérisation à la surface, et le pourcentage relatif d'ions négatifs détectés provenant de la rétrodiffusion et de la pulvérisation. Pour les énergies d'impact : 26 et 50 eV (Figure 2.34 et Figure 2.35), nous avons respectivement 97,5 et 95% d'ions émis par la surface par rétrodiffusion, alors que juste 2,5 et 5% des ions sont pulvérisés. Si nous regardons la contribution de ces deux mécanismes à la fonction $f''(E)$ mesurée par le spectromètre de masse, nous trouvons une grande différence. Dans les deux cas, nous observons une forte augmentation de la contribution de la pulvérisation. Respectivement pour les énergies d'impact 26 et 50 eV (Figure 2.34 et Figure 2.35), les contributions des mécanismes sur le détecteur sont respectivement 80 et 64% pour les particules rétrodiffusées et 20 et 36% pour les particules pulvérisées. Ceci montre une collection préférentielle des ions négatifs pulvérisés [⁸⁷]. Ce résultat confirme notre déduction dans l'article [⁸⁶], que les particules pulvérisées sont facilement collectées

parce qu'elles sont émises avec des petites angles et des basses énergies. Ce résultat a déjà été observé sur une surface de Barium [¹³, ¹⁴]. Sur la Figure 2.40, nous représentons la fonctions de distribution en angle et en énergie $f(E, \theta)$ des ions négatifs émis par la surface, calculée par SRIM pour une énergie d'impacte $E_{\text{impact}} = 50$ eV. Les deux lignes (grise et noire) représentent la distribution angulaire normalisée des ions négatifs pulvérisés et rétrodiffusés respectivement. Le résultat montre que les ions pulvérisés sont émis à la surface avec des angles plus petits, ce qui justifie leur collection préférentielle.

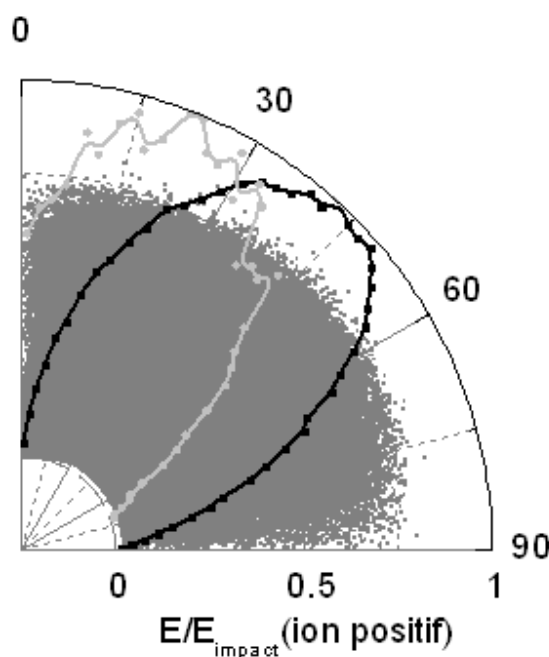


Figure 2.40 graphe polaire de $f(E, \Theta)$ la fonction de distribution en angle et en énergie des ions négatifs émis par la surface calculée avec SRIM pour une énergie d'impacte $E_{\text{impact}} = 50$ eV (points en gris). La position radiale donne l'énergie des ions négatifs émis normalisée à l'énergie d'impact (E_i/E_{impact}). La position angulaire donne les angles des ions négatifs émis à la surface θ_i (0° est la direction normale à la surface). La ligne noire est la distribution angulaire normalisée des ions négatifs rétrodiffusés. La ligne grise est la distribution angulaire normalisée des ions négatifs pulvérisés.

2.6.2.5 Forme globale des FDINs

La Figure 2.41 représente les FDINs $f''(E)$, $f_B''(E)$ et $f_S''(E)$ calculées dans la condition 1 (2Pa 20W) avec une tension de surface $V_s = -130V$. Le résultat montre que les ions négatifs pulvérisés s'étalent sur une plage énergétique plus petite que ceux rétrodiffusés. La queue de la FDIN expérimentale provient uniquement des ions rétrodiffusés, tandis que le pic principal de la FDIN expérimentale est formé à la fois par les ions rétrodiffusés et les ions pulvérisés, comme suggéré dans [87, 43] la thèse de L. Schiesko. La forme globale de la FDIN normalisée, définie par l'importance relative du pic principal par rapport à la queue énergétique, est donc déterminée par le pourcentage relatif des ions négatifs pulvérisés collectés. Ceci peut être mieux observé sur la Figure 2.43, où les FDINs sont calculées avec différentes couvertures d'hydrogène en surface. Lorsque le pourcentage d'hydrogène en surface diminue de 30% à 10%, la contribution de pulvérisation diminue largement. Elle est de 44, 28, et 11% pour une couverture d'hydrogène en surface de 30, 20, et 10% respectivement et la forme de la FDIN est fortement affectée.

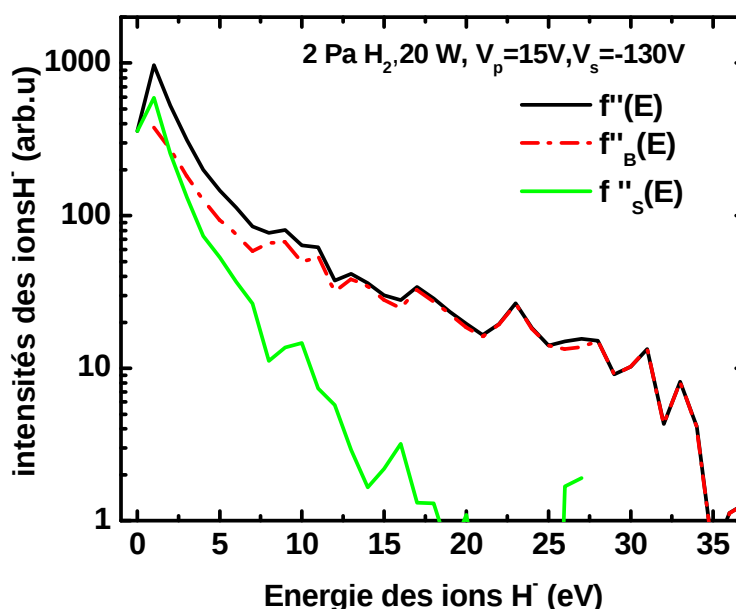


Figure 2.42: Les FDINs calculées par le modèle: $f''(E)$ (en noir), $f''_B(E)$ la FDIN collectée créée par la rétrodiffusion (en rouge), $f''_S(E)$ la FDIN collectée créée par la pulvérisation (en vert), calculées dans la condition1 avec $V_P = 15$ V, $V_S = -130$ V, $V_{MS} = 0$ V, $E_{\text{impact}} = E_0/3 = e(V_P - V_S)/3 \approx 50$ eV.

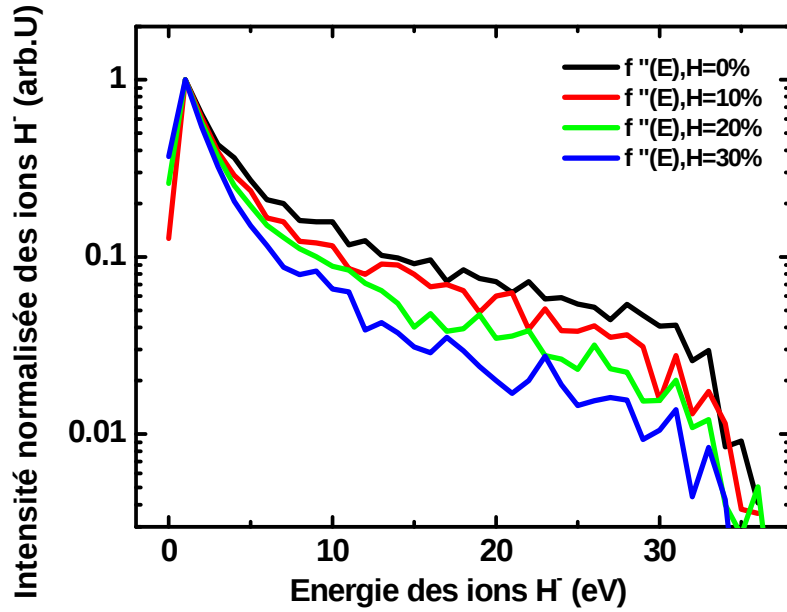


Figure 2.43 FDIN $f''(E)$ calculée dans la condition 1 avec une tension de surface $V_S = -130$ V, $V_P = 15$ V et $V_{MS} = 0$ V, $E_{\text{impact}} = 50$ eV. Pour différents pourcentages d'hydrogène en surface : 0% (noir), 10% (rouge), 20% (vert), 30% (bleu).

2.6.2.6 Comparaison modèle et expérience à 0.2Pa H₂ et 100W:

Nous comparons maintenant la modélisation et l'expérience dans la condition 2 (0.2 Pa 100 W) où l'ion H_2^+ est l'ion dominant.

Sur la Figure 2.44, nous présentons la FDIN enregistrée dans la condition 2 (0.2Pa 100W) avec une tension de surface $V_S = -60$ V. La FDIN $f(E)$ est calculée par SRIM avec une énergie d'impact $E_{\text{impact}} = 45$ eV, $f'(E)$ et $f''(E)$ sont les FDINs calculées par le modèle.

Le résultat obtenu ne montre pas un très bon accord avec l'expérience. Nous voyons que le résultat obtenu par le calcul $f''(E)$ a une forme différente de celui obtenu expérimentalement.

Sur la Figure 2.45, nous présentons la FDIN enregistrée dans la condition 2 (0.2Pa 100W) avec une tension de surface $V_s=-130V$, la FDIN $f(E)$ calculée par SRIM avec une énergie d'impact $E_{\text{impact}}=75eV$ et $f'(E)$ et $f''(E)$ les FDINs calculées par le modèle. Le résultat obtenu ne montre pas un très bon accord avec l'expérience.

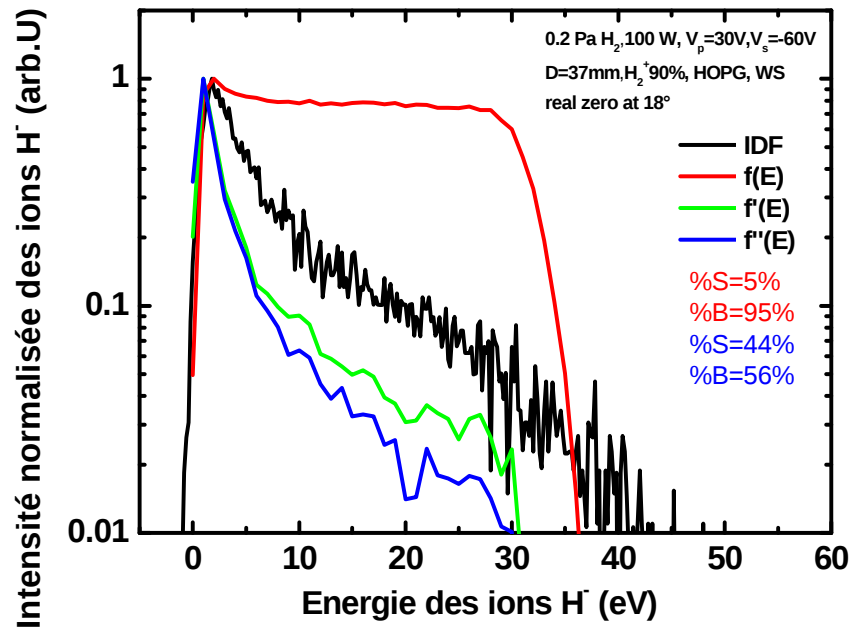


Figure 2.44 FDIN expérimentale enregistrée dans la condition2 avec $V_s=-60V$, $V_p=30V$ et $V_{MS} = 0 V$ (en noir). FDIN en surface $f(E)$ calculée par SRIM avec $E_{\text{impact}}=45eV$ (en rouge). FDINs $f'(E)$ (en vert) et $f''(E)$ (en bleu) calculées par le modèle.

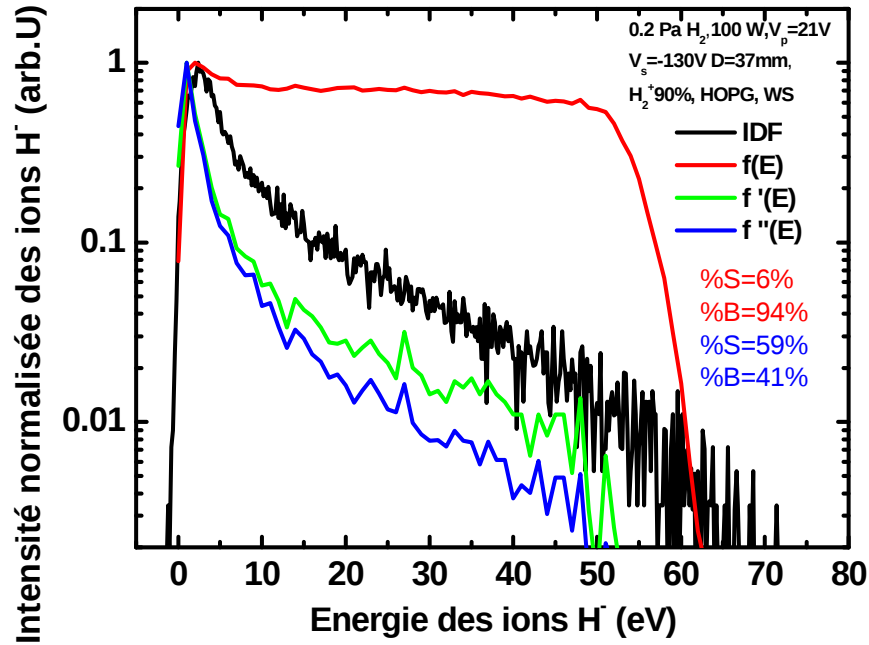


Figure 2.45 FDIN expérimentale enregistrée dans la condition2 avec $V_s=-130V$, $V_p=21V$ et $V_{MS} = 0 V$ (en noir). FDIN en surface $f(E)$ calculée par SRIM avec $E_{impact}=75eV$ (en rouge). FDINs $f'(E)$ (en vert) et $f''(E)$ (en bleu) calculées par le modèle.

Afin de comprendre le désaccord obtenu entre le modèle et l'expérience dans la condition 2 (0.2Pa 100W), nous comparons deux fonctions de distribution des ions négatifs enregistrées dans deux conditions plasma différentes (la condition1 et la condition2) en gardant l'énergie par nucléon des ions positifs qui bombardent la surface constante ($E_0/3$ dans la condition 1 et $E_0/2$ dans la condition 2). Sur la Figure 2.46 nous présentons la FDIN enregistrée dans la condition 1 avec une tension de surface $V_s=-130V$ et la FDIN enregistrée dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s=-60V$ qui donnent toutes les deux $E_{impact} \approx 45 eV$.

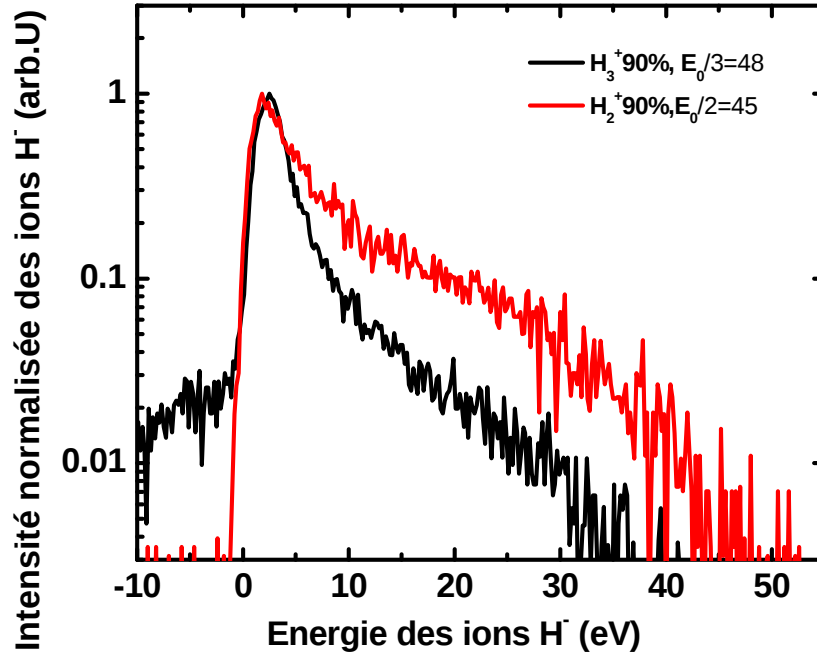


Figure 2.46 FDIN expérimentale enregistrée dans la condition1 à $V_s=-130V$, $V_p=15$ et $V_{MS} = 0 V$ (en noir), FDIN expérimentale enregistrée dans la condition2 à $V_s=-60V$, $V_p=30$ et $V_{MS} = 0 V$ (en rouge).

Le résultat obtenu montre une différence entre les formes des fonctions de distribution des ions négatifs enregistrées. Cette différence sur les formes des FDINs mesurées peut être due à la forme des gaines. Dans les deux cas (condition 1 et 2) nous avons deux potentiels plasma différents et deux tensions de surface différentes ce qui donne des gaines différentes. Comme le résultat obtenu ressemble beaucoup au résultat obtenu à des potentiels du nez de spectromètre différents (Figure 2.36) il se pourrait qu'une gaine non plane à 0.2 Pa explique ce résultat. Egalement, comme nous avons vu le taux de couverture d'hydrogène en surface influe directement la forme de la FDIN, la variation de ce taux de couverture entre la condition 1 et 2 (2Pa et 0.2Pa) pourraient expliquer la différence entre les deux FDINs enregistrées.

Enfin un effet combiné (gaines non parfaitement planes et taux de couverture différent) pourrait également expliquer ce résultat. Il faudra dans le futur être capable de doser l'hydrogène en surface en utilisant par exemple le spectromètre de Thermo désorption TDS.

2.6.2.7 Etude de l'influence des ions minoritaires sur le calcul:

Les calculs effectués avec SRIM sont faits avec un seul type d'ion. Expérimentalement, nous ne pouvons pas obtenir un plasma avec un type d'ion dominant à 100%. Dans les deux cas étudiés la condition1 et la condition2 nous avons respectivement les ions H_3^+ et H_2^+ dominants à ~90%. Les 10% restant sont des ions H^+ et des ions H_2^+ ou H_3^+ suivant le cas étudié. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de ces ions minoritaires sur la forme de la FDIN calculée. Sur la Figure 2.47, nous présentons un calcul qui simule l'impact de 90% d'ions H_3^+ et de 10% d'ions H^+ (bombardement de $9 \cdot 10^5$ ions H^+ à 50 eV et 10^5 ions H^+ à 150eV). Le calcul a été fait dans la condition1 (2Pa 20W). Le résultat obtenu montre que la fonction de distribution calculée $f''(E)$ ne change pas beaucoup. Elle présente une petite amélioration sur la queue énergétique. L'augmentation du nombre d'ions simulés par dix ou par cent de chaque type pourrait améliorer un peu la statistique et conduire à un meilleur accord entre la queue expérimentale et la fonction de distribution calculée. Cependant les ions positifs minoritaires influent peu sur le résultat final.

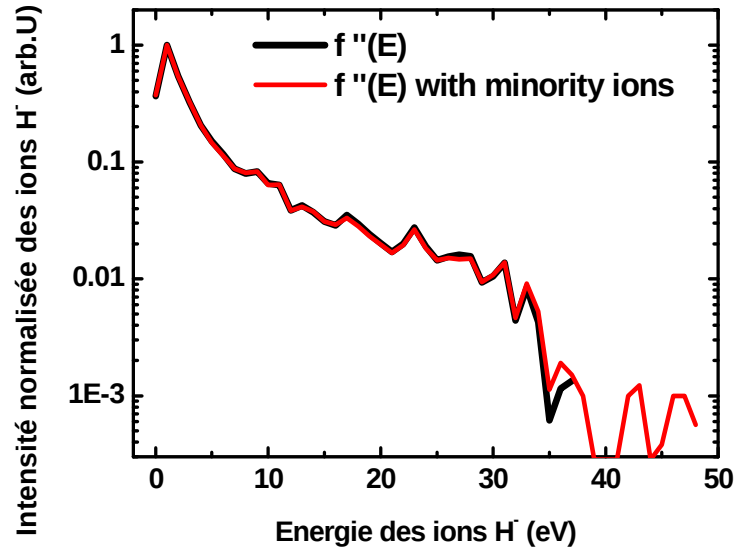


Figure 2.47 FDIN $f''(E)$ calculée par le modèle avec une FDIN en surface $f(E)$ calculée par SRIM avec $E_{\text{impact}} = 50\text{eV}$ dans la condition 1 ($V_s = -130\text{V}$, $V_p = 15\text{V}$ et $V_{MS} = 0\text{V}$) (en noir). FDIN $f''(E)$ calculée par le modèle avec une FDIN en surface $f(E)$ calculée par SRIM avec 90% d'ions à $E_{\text{impact}} = 50\text{eV}$ et 10% d'ions à $E_{\text{impact}} = 150\text{eV}$ dans la condition 1 ($V_s = -130\text{V}$, $V_p = 15\text{V}$ et $V_{MS} = 0\text{V}$) (en rouge).

2.6.2.8 Etude de l'influence de la rugosité de surface sur le calcul:

L'angle d'incidence des ions positifs à la surface influe sur le rendement de la pulvérisation. La rugosité de la surface modifie l'angle d'incidence effectif des ions positifs, ce qui conduit à une variation du rendement de pulvérisation [88,89]. Ce dernier peut augmenter avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Expérimentalement, le bombardement ionique peut générer une rugosité à la surface.

La rugosité de la surface de l'échantillon d'HOPG dans nos conditions expérimentales est inconnue. Nos calculs SRIM sont effectués avec un bombardement ionique en incidence normale. D'après [86], il est probable que la distribution réelle des angles d'incidence, tenant compte de la rugosité de la surface, possède un maximum proche de la normale, et n'influe pas beaucoup les résultats par rapport à une surface plane. Toutefois, afin de pouvoir regarder l'influence de la rugosité sur les résultats du modèle, un calcul d'un

bombardement ionique à différents incidence sur la surface a été fait par SRIM. Le calcul SRIM est fait avec 10% d'ions positifs impactant la surface à 0° , 10% d'ions positifs qui impactent la surface à 5° et 80% impactant à des angles également répartis entre 10° et 90° par pas de 10° (l'angle d'incidence moyen est 36.5°). Le résultat obtenu sur la Figure 2.49 montre que la forme globale des FDINs calculées n'a pas changé à l'exception de la queue énergétique, alors que les calculs SRIM correspondants sont très différents. Ceci peut être expliqué dans la Figure 2.48 dans laquelle les fonctions de distribution en angle et en énergie des ions négatifs émis par la surface, calculées par SRIM dans les deux cas sont représentées. D'abord, la majorité des différences entre les deux $f(E, \theta)$ apparaissent aux grands angles, tandis que les ions négatifs mesurés sont émis à des petits angles. Aux faibles angles, la principale différence entre les deux distributions est une légère augmentation de la population d'ions énergétiques auxquels la modélisation est sensible, puisque les queues énergétiques des distributions calculées sont différentes.

Pour conclure, la rugosité de surface ne joue probablement pas un rôle sur la forme de la FDIN pour deux raisons principales. Tout d'abord, la distribution des angles d'incidence réels, en tenant compte de la rugosité de surface, devrait avoir un maximum proche de la normale (voir la discussion en référence 86). Deuxièmement, les mesures sont sensibles surtout aux ions négatifs émis à des faibles angles, tandis que l'influence de la rugosité serait sur la répartition d'ions négatifs émis à des angles élevés. Toutefois, l'accord entre les queues des fonctions de distribution calculées et expérimentales est meilleur lorsque différents angles d'incidence sont utilisés. Le résultat obtenu permet de comprendre le désaccord léger observé entre la queue énergétique expérimentale et $f'(E)$ (Figure 2.34 et Figure 2.35).

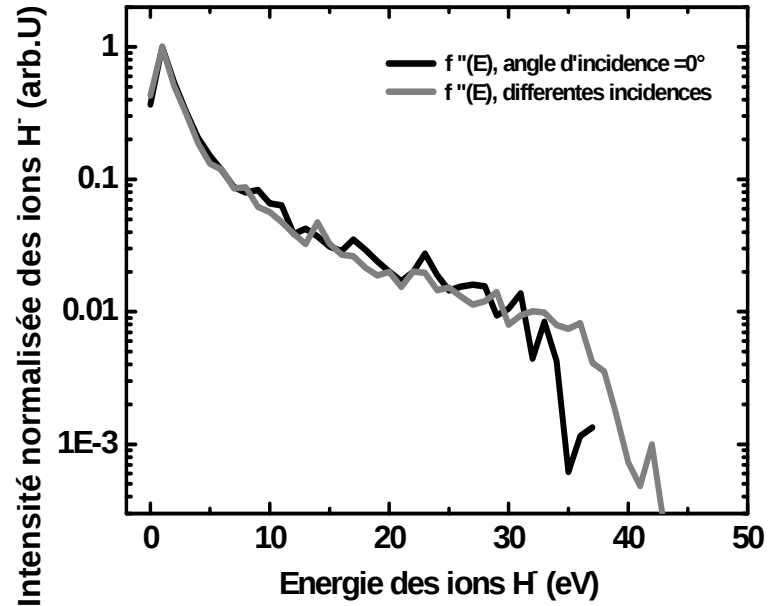


Figure 2.49: FDIN $f''(E)$ calculée par le modèle avec une FDIN en surface $f(E)$ calculée par SRIM avec $E_{\text{impact}} = 50\text{eV}$ en incidence normale dans la condition 1 ($V_s = -130\text{V}$, $V_p = 15\text{V}$ et $V_{MS} = 0\text{V}$) (en noir). FDIN $f''(E)$ calculée par le modèle avec une FDIN en surface $f(E)$ calculée par SRIM avec $E_{\text{impact}} = 50\text{eV}$ et différentes incidences (voir texte) dans la condition 1 ($V_s = -130\text{V}$, $V_p = 15\text{V}$ et $V_{MS} = 0\text{V}$) (en rouge).

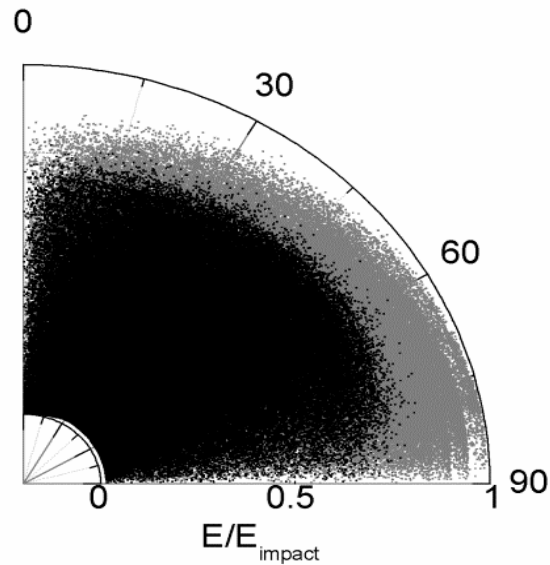


Figure 2.50: graphe polaire en angle et en énergie des fonctions de distribution des i) ions négatifs émis à la surface calculée par SRIM avec une incidence normale et $E_{\text{impact}} = 75\text{eV}$ (les points noirs) ii) ions négatifs émis à la surface calculée par SRIM avec différentes incidences et $E_{\text{impact}} = 75\text{eV}$ dans la condition1 (les points gris).

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre une modélisation complète de la fonction de distribution des ions négatifs a été réalisée. Le modèle est formé de trois grandes parties :

- 1) le calcul de la FDIN émis par la surface avec le logiciel SRIM
- 2) le calcul des trajectoires des ions dans les gaines
- 3) le calcul de la transmission dans le spectromètre de masse.

L'objectif principal de ce chapitre était d'obtenir plus d'informations sur la production d'ions négatifs en surface par le développement d'une modélisation complète de la FDIN mesurée. Dans ce but, les fonctions de distribution, en angle et en énergie des particules

émises par une surface de graphite HOPG bombardée par le plasma ont été calculées par le logiciel SRIM. Ces fonctions ont été assimilées aux fonctions de distribution en angle et en énergie des ions négatifs émis par l'échantillon. Les trajectoires des ions négatifs dans les gaines devant la surface et le spectromètre ont été calculées en tenant compte de leur angle et de leur énergie d'émission telle que calculés par SRIM. En utilisant l'angle d'arrivée et l'énergie des ions négatifs sur le spectromètre de masse, les fonctions de transmission à l'intérieur du spectromètre de masse ont été calculées par le logiciel SIMION. L'excellent accord obtenu entre la fonction de distribution des ions négatifs calculée et celle mesurée valide notre modélisation. Les calculs montrent que les ions négatifs mesurés proviennent du centre de l'échantillon, les ions négatifs provenant des surfaces environnantes ne peuvent pas être détectés. Les calculs montrent également que les FDINs mesurées sont très différentes des fonctions de distribution des particules émises par la surface. Les changements sont dus au petit angle d'acceptance du spectromètre de masse qui limite la mesure aux particules émises à faible énergie et / ou à faible angle. Pour la même raison, il est très probable que la plupart (95%) des ions négatifs émis par la surface ne sont pas mesurés. En outre, comme les ions négatifs pulvérisés sont émis à des angles et des énergies inférieurs à ceux rétrodiffusés, ils sont préférentiellement détectés. La forme des fonctions de distribution mesurées est principalement déterminée par la proportion d'ions négatifs provenant de la pulvérisation et de la rétrodiffusion. Nous avons démontré que dans les conditions expérimentales utilisées, la rugosité de la surface n'influe pas énormément sur la forme de la fonction de distribution des ions négatifs mesurée. Par conséquent, les calculs de SRIM faits avec des ions positifs impactant en incidence normale sont pertinents pour les présentes expériences. Enfin l'influence des ions minoritaires présents dans le plasma a été étudiée. Ils n'influent que très peu sur le résultat final.

CHAPITRE 3

3 Chapitre 3

3.1 Introduction et motivation

Grace au travail réalisé dans le chapitre 2 et à la modélisation complète de la fonction de distribution des ions négatifs (FDIN) mesurée sur une surface de HOPG, la forme de la FDIN est à présent bien comprise. Nous avons prouvé que le signal mesuré provient uniquement de l'échantillon étudié et qu'aucun signal provenant du porte échantillon n'est détecté. Nous avons démontré que la forme des fonctions de distribution en énergie est principalement déterminée par la proportion d'ions négatifs pulvérisés et rétrodiffusés qui sont détectés.

La forme de la FDIN étant comprise et la provenance des ions négatifs mesurés étant identifiée, nous pouvons maintenant effectuer une étude comparative entre différents matériaux. Ce travail a pour but de nous permettre de définir les paramètres clés intervenant dans la production d'ions négatifs en surface. Dans un premier temps, nous avons comparé des matériaux carbonés à des métaux, puis nous avons étudié plus en détail les matériaux carbonés suivants :

HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), BDD (Boron Doped Diamond), NCD (Nano Cristallin Diamond), uNCD (Ultra Nano Cristallin Diamond), μ CD (Micro Cristallin Diamond), DLC (Diamond-Like Carbon). Nous nous intéresserons à l'étude du rendement des ions négatifs et à l'influence des différents paramètres sur ce rendement (potentiel de surface, paramètres plasma, extraction, état de surface, température de surface...).

La méthodologie suivie dans ce chapitre consiste à comparer les formes et les intensités des FDINs mesurées sur différents matériaux afin de comparer les mécanismes et les rendements d'ions négatifs. Ces mesures sont associées à des analyses de surface pour tenter de comprendre les paramètres intervenant dans la production des ions négatifs.

3.2 Etude des FDINs sur différents métaux

Dans cette partie nous présentons quelques résultats obtenus sur différents métaux ou semi-conducteurs : Silicium(100), Tungstène, Tantale.

Sur la Figure 3.1 nous présentons les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs normalisées à 1, mesurées à température ambiante sur le graphite HOPG, le silicium, le tungstène et le tantale dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s = -40V$, afin de comparer les formes des FDINs. Le résultat montre des formes des FDINs différentes sur les différents matériaux. Ceci signifie que la contribution des mécanismes de production (la pulvérisation et la rétrodiffusion) dans les FDINs mesurées n'est pas la même sur les différentes surfaces. Une étude plus détaillée a été faite sur le silicium à différentes températures. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.3 et la Figure 3.4. Les résultats montrent des formes très similaires pour les FDINs mesurées à $T=34, 200$ et $400^\circ C$. À $T=600^\circ C$ la FDIN mesurée présente une forme différente et une intensité plus petite.

Sur la Figure 3.2 nous comparons l'intensité des FDINs mesurées sur les différentes surfaces. Nous voyons que le HOPG donne un signal plus important que celui obtenu sur silicium et bien plus important que sur les différents métaux : tungstène et tantale. Sur la Figure 3.5 nous présentons l'intensité totale des ions négatifs en fonction du matériau pour une condition expérimentale légèrement différente de celle utilisée habituellement. Nous constatons que le graphite est le matériau qui donne le plus de signal et c'est pourquoi nous ne sommes pas allés plus loin dans cette thèse sur l'étude des métaux et semi-conducteurs. Cependant il sera intéressant de réaliser ce travail par la suite afin de comparer les mécanismes avec ceux présents sur carbone et également afin d'étudier les effets d'oxydation des métaux (Figure 3.5).

Notre modèle réalisé et présenté dans le chapitre 2 pourra servir dans le futur pour comprendre les formes des FDINs obtenues sur les métaux. Pour cela un travail important

sera nécessaire afin de déterminer les paramètres de surface des métaux à utiliser pour les calculs SRIM.

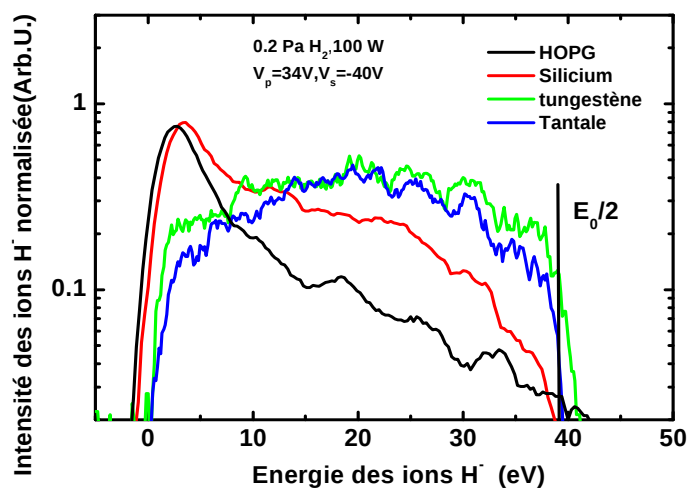


Figure 3.1 Fonctions de distribution des ions négatifs normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s = -40V$ et $V_p = 34V$ sur HOPG et différents métaux et semi-conducteurs (silicium, tungstène, tantale).

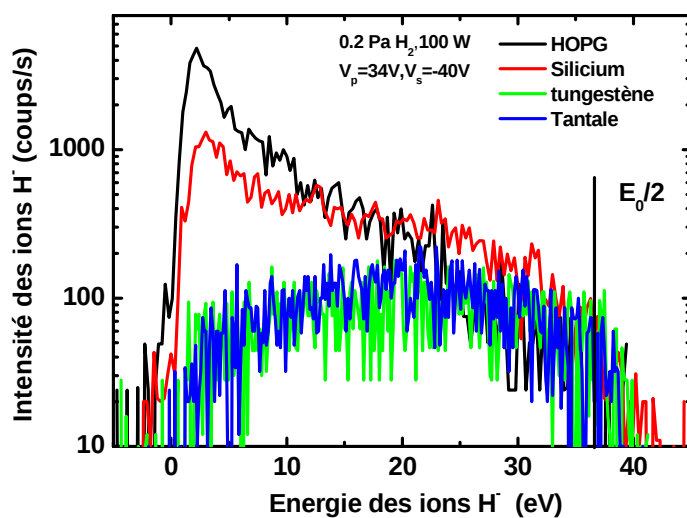


Figure 3.2 Fonctions de distribution des ions négatifs mesurées dans la condition 2 avec $V_s = -40V$ et $V_p = 34V$ sur HOPG et différents métaux et semi-conducteurs (silicium, tungstène, tantale).

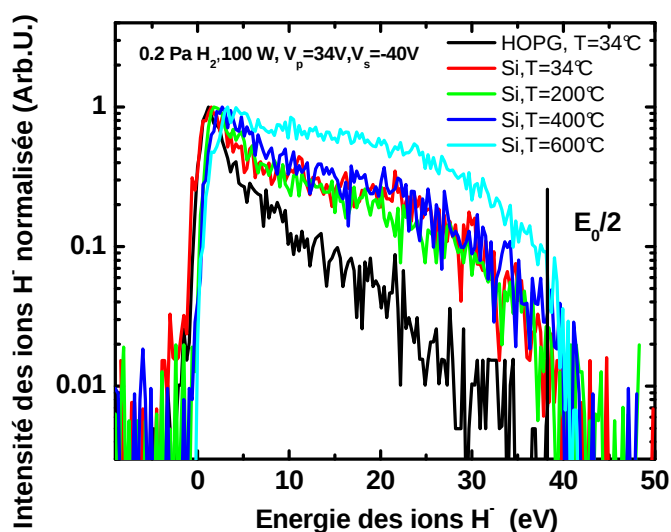


Figure 3.3 Fonctions de distribution des ions négatifs normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-40V$ et $V_p=34V$ sur HOPG à température ambiante et silicium à différentes températures.

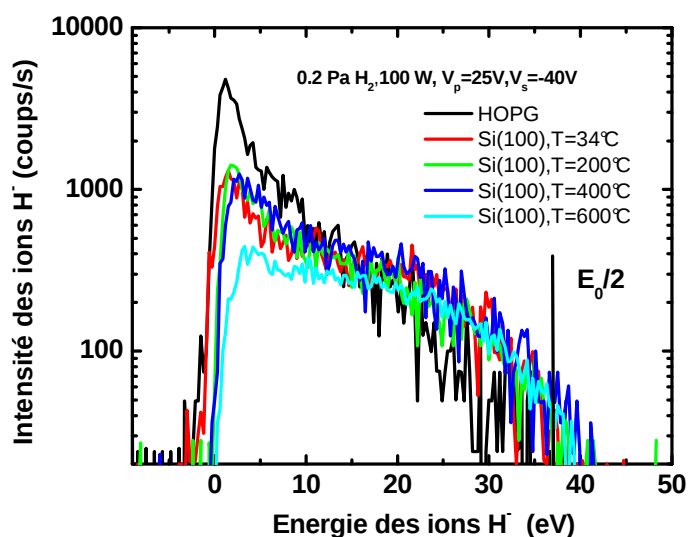


Figure 3.4 Fonctions de distribution des ions négatifs mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-40V$ et $V_p=34V$ sur HOPG à température ambiante et silicium à différentes températures.

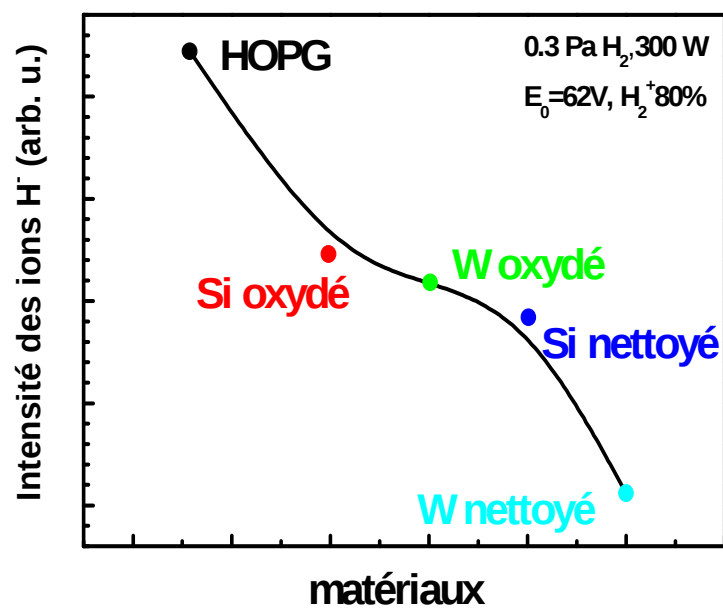


Figure 3.5 Intensité absolue des IN mesurée sur HOPG, silicium oxydé et nettoyé et tungstène oxydé et nettoyé.

3.3 Différents matériaux utilisés

Dans cette partie, nous allons définir les différents matériaux utilisés et les analyses de surface faites afin de comprendre l'influence de l'état de la surface sur la création des IN.

3.3.1 Graphite HOPG

Le graphite HOPG [³⁷,⁹⁰] (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) a été présenté dans le chapitre 2. Nous rappelons ici ses principales caractéristiques. C'est un graphite très bien ordonné et structuré dans les trois dimensions. Le HOPG utilisé est de type ZYB (12mm x 12 mm x 2 mm) fabriqué par la Société GmbH MaTeck. Il est formé par des plans de graphène parallèles maintenues entre eux par les forces de van der Waals. La distance séparant deux atomes de carbone dans un même plan est de 0,142 nm alors que la distance séparant deux plans de graphène est 0,335 nm ce qui donne une valeur théorique pour la densité $\rho = 2.265 \text{ g/cm}^3$. Sa résistivité électrique est de $3.5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$.

3.3.2 Diamant dopé au bore (BDD)

Le diamant dopé au bore a été fourni par le groupe d'**Alix Gicquel** (LSPM, CNRS-UPR 3407 Université Paris 13, France) suite à une collaboration avec eux. Les films de diamant dopé au bore poly-cristallin (Figure 3.6) ont été déposés au laboratoire LSPM dans le réacteur en cloche Plassys BJS 150. C'est un dépôt chimique en phase gazeuse réalisé dans un plasma mixte de H_2 , CH_4 et B_2H_6 . Le rapport (bore / carbone) dans la phase gazeuse (défini comme $2 \times [\text{B}_2\text{H}_6] / [\text{CH}_4]$) et la concentration en méthane ont été fixés à 1000 ppm et 4%, respectivement. L'expérience est réalisée à une pression de 200 mbar et une puissance micro-ondes injectée de 3 kW. Le film est déposé sur un substrat de silicium orienté $\langle 100 \rangle$. La couche déposée de diamant dopé est de 3 μm (déterminé par le gain de poids du substrat). La densité de porteurs de charge a été estimée à $1,5 \times$

10^{21} cm^{-3} , qui conduit à une bonne conductivité électrique et permet de polariser la couche de diamant.

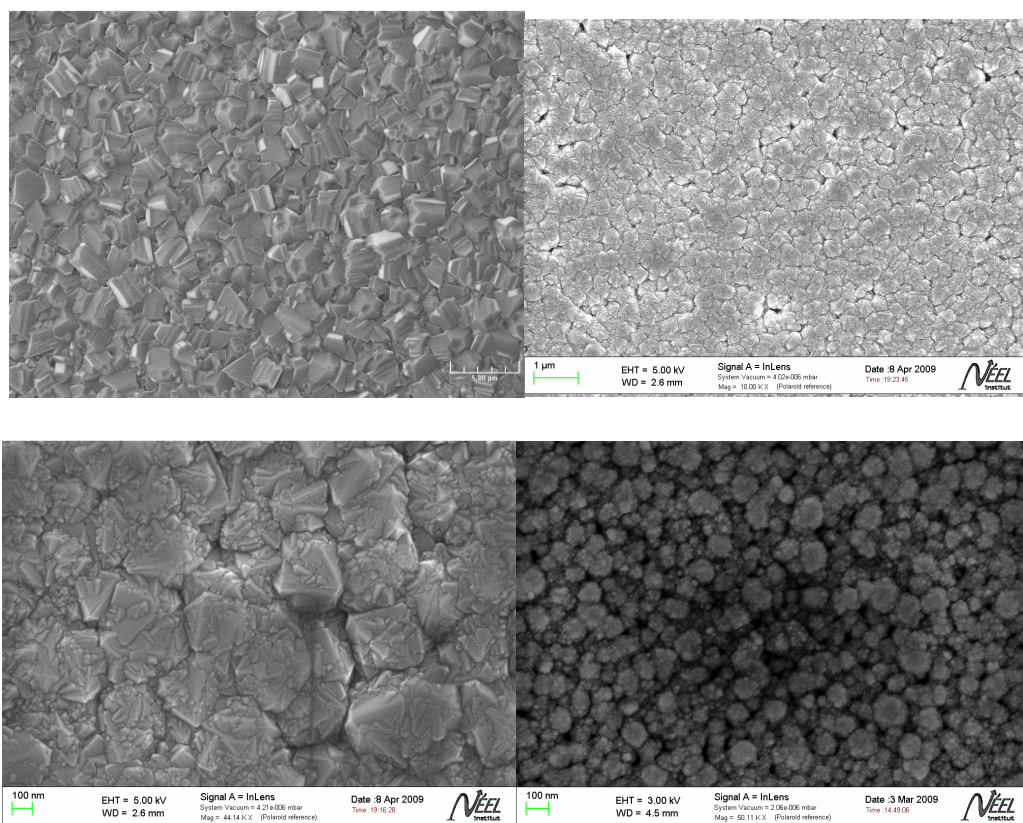


Figure 3.6. De gauche à droite, de haut en bas: diamant dopé au bore (BDD), diamant Nano cristallin (NCD), diamant Nano cristallin (NCD), diamant ultra nanocristallin (uNCD).

3.3.3 Diamant nano cristalline (NCD), diamant ultra nano cristalline (uNCD) et diamant micro cristallin (μ CD)

Le diamant nano cristallin (NCD), le diamant ultra nano cristallin (uNCD) et le diamant micro cristallin (μ CD) ont été fournis par David Eon de l'institut Néel (Figure 3.6). Les couches diamants ont été déposées sur un substrat de silicium en phase plasma.

3.3.4 Diamond-like carbon (DLC)

Le carbone amorphe (a-C), parfois appelé DLC (pour Diamond Like Carbon) est un matériau qui peut être obtenu en couches minces par les techniques de dépôt sous vide. Il se compose de carbone et éventuellement d'hydrogène en proportion variable. Le carbone peut se trouver sous forme d'hybridation sp^2 , sp^3 ou en proportion variable, donnant lieu à différentes propriétés mécaniques et optiques. L'éventail des différentes formes de DLC est représenté sur la Figure 3.7, extraite de [91] où les ta-C sont majoritairement sp^3 , et les a-C sont majoritairement sp^2 . Dans nos études nous avons utilisé deux échantillons de carbone amorphe DLC (que l'on appelle par la suite DLCa et DLCb). Ceux-ci diffèrent par leur densité : respectivement 1.6 g/cm^3 et 2.2 g/cm^3 . Les échantillons de DLCa et de DLCb ont été fournis par Cédric Jaoul de l'école nationale supérieure d'ingénieurs de Limoges (ensil) [92, 93]. Les couches de diamants ont été déposées sur un substrat de silicium par PECVD.

3.3.5 Fullerènes

Les fullerènes ont été découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley, ce qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. Les fullerènes (Figure 3.8) sont des structures proches du graphite, qui se présentent sous la forme de sphères. Le premier fullerène découvert est le C_{60} , il est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones, chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Le C_{60} est particulièrement stable [94]. Chaque atome est lié à trois autres atomes de carbone selon une configuration proche de la configuration sp^2 . Toutefois, la courbure des liaisons trigonales du C_{60} admet une partie d'hybridation sp^3 . On parle dans la littérature d'hybridation sp^n , avec $2 < n < 3$. Les autres fullerènes stables sont le C_{70} , le C_{78} , et le C_{80} . Les fullerènes purs ne sont pas conducteurs mais quand ils sont dopés avec des métaux alcalins leur conductivité atteint celle des métaux [95]. Dans nos expériences nous avons utilisé le C_{60} et le C_{70} . Ces derniers ont été déposés à l'IUAC (Inter University Accelerator Centre (IUAC), New Delhi 110067, India) sous

formes de films sur une surface de silicium (110) par un chauffage résistif d'une poudre de C70 et C60 [96]. Les échantillons de C60 et C70 sont non conducteurs. En conséquence, Les mesures réalisées ont été faites au potentiel flottant.

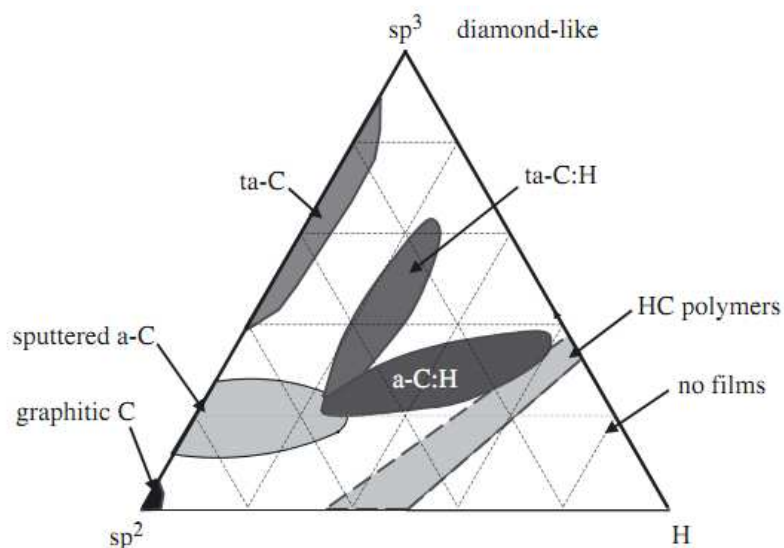


Figure 3.7 Diagramme ternaire des matériaux carbonés et hydrocarbonés.

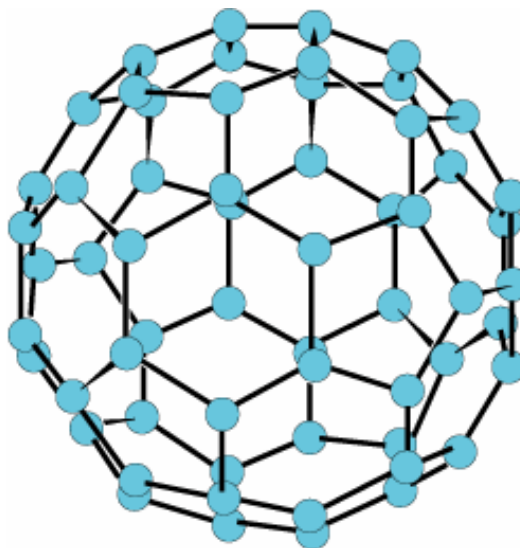


Figure 3.8 Structure du fullerène C60

3.4 Evolution des états de surface sous exposition plasma

Dans cette partie nous nous intéressons aux modifications de l'état de surface résultantes de l'exposition au plasma.

3.4.1 Evolution temporelle du rendement d'ions négatifs

L'évolution temporelle de l'intensité totale des ions négatifs (IN) créés sur des surfaces de HOPG, BDD, NCD, uNCD, μ CD, DLCb, C70 et C60 est présentée sur les figures suivantes : Figure 3.9, Figure 3.10 et Figure 3.11. Sur la Figure 3.9, nous présentons l'évolution temporelle de l'intensité totale des ions négatifs sur les surfaces HOPG et BDD dans un plasma de 2Pa d' H_2 , 20W (condition 1). Sur les Figure 3.10 et Figure 3.11 nous présentons l'évolution temporelle de l'intensité totale des ions négatifs sur les surfaces HOPG, BDD, NCD, uNCD, μ CD, DLCb, C70 et C60 dans un plasma de 0.2Pa d' H_2 , 100W (condition 2).

Les matériaux vierges sont introduits dans le réacteur, ils sont polarisés à une tension de surface de $V_s = -40V$, et l'acquisition du signal des ions négatifs démarre lorsque le plasma est lancé à $t=0s$. Le résultat obtenu sur la Figure 3.9 montre que l'intensité des ions négatifs sur une surface de HOPG augmente sur les premières 200s avant d'atteindre un état stationnaire. Cette augmentation est due très probablement à l'évolution du taux de couverture d'hydrogène en surface mais peut être aussi influencée par la modification des propriétés électroniques des matériaux lors du bombardement ionique. Sur une surface de BDD, nous observons une augmentation du signal qui atteint un maximum vers $t=50s$. Le signal décroît ensuite pour atteindre l'état stationnaire au bout de 200s. La variation du rendement non-monotone sur le BDD est peut être due à un état de surface transitoire pour lequel la production d'ions négatifs est optimisée. L'intensité mesurée sur le BDD à l'état stationnaire est très proche de celle mesurée sur le HOPG. Les résultats

obtenus sur les Figure 3.10 et Figure 3.11 présentent des tendances différentes. Ils montrent que les surfaces NCD et BDD se comportent de la même façon après introduction dans le plasma alors que tous les autres matériaux présentent une diminution de signal en fonction du temps avant d'atteindre l'état stationnaire. Cette diminution peut être due aux modifications des propriétés électroniques des surfaces lors de l'exposition au plasma. Néanmoins, tous ces résultats montrent qu'au bout de 200s après introduction dans le plasma, l'état stationnaire est atteint sur tous les matériaux.

Les variations observées sur les surfaces lors de leur exposition au plasma nous ont poussé à étudier de près l'état de la surface après exposition plasma. Dans ce but des mesures Raman ont été faites sur les surfaces vierges et exposées afin de pouvoir mettre en évidence les changements apportés à la surface.

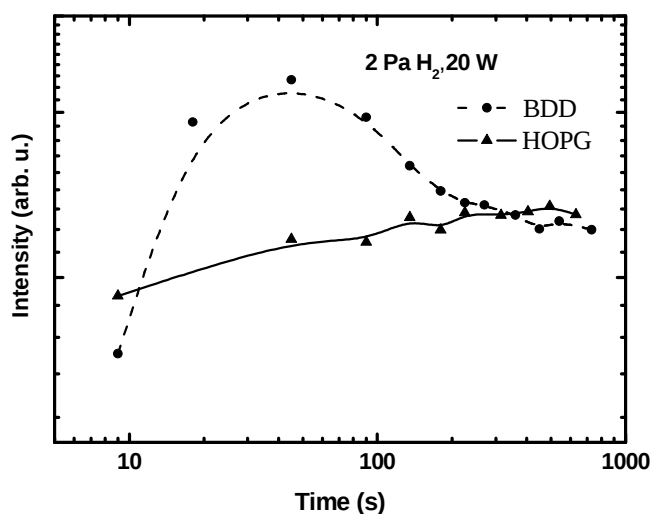


Figure 3.9 Evolution temporelle de l'intensité des IN mesurée des surfaces HOPG et BDD lors de l'exposition à un plasma dans les conditions suivantes : ($V_s = -40$, $V_{ext} = 75V$, $2Pa H_2$ 20W, H_3^+ 90% (condition 1)).

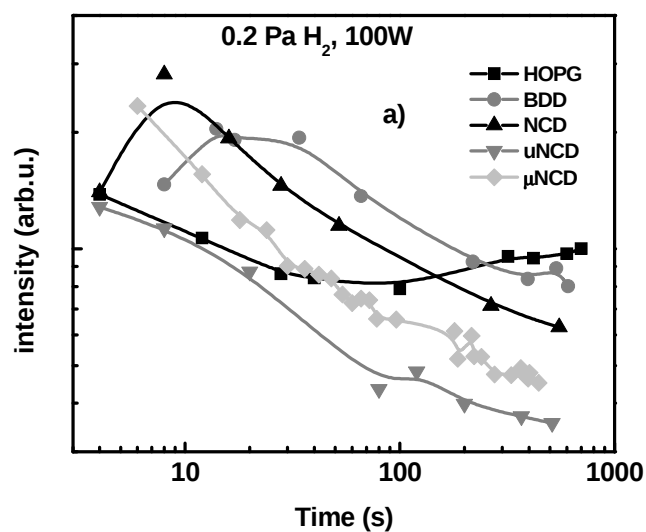


Figure 3.10 Evolution temporelle de l'intensité des IN mesurée des surfaces HOPG, BDD, NCD, uNCD et μCD lors de l'exposition à un plasma dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s = -40V$.

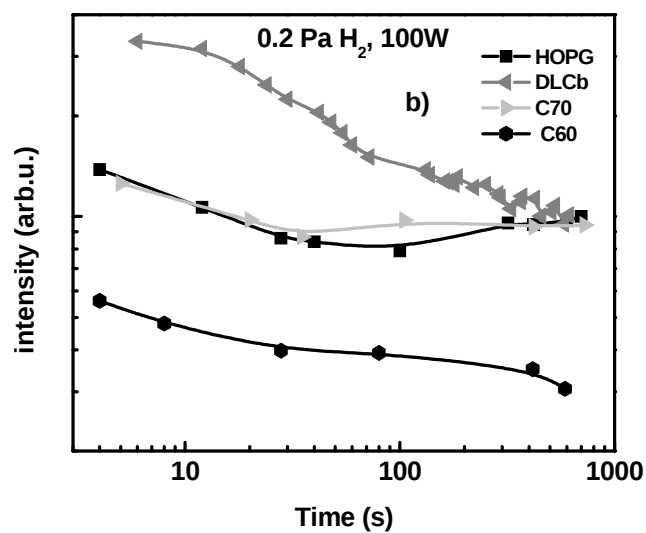


Figure 3.11 Evolution temporelle de l'intensité des IN mesurée des surfaces HOPG, DLCb, C70 et C60 lors de l'exposition à un plasma dans la condition 2 : HOPG et DLb avec une tension de surface $V_s = -40V$ et C60 et C70 au potentiel flottant $V_f = 7V$.

3.4.2 Mesures Raman

3.4.2.1 Spectroscopie Raman des matériaux carbonés

La spectroscopie Raman est couramment utilisée pour caractériser les matériaux à base de carbone (graphite, graphite nanocristallin (nc-G), carbone amorphe (a-C, a-C:H, ta-C:H, ta-C)...). Dans le cas du graphite plusieurs modes de vibration des atomes de carbone existent, mais seuls deux modes sont actifs en Raman :

1) Vibration des atomes perpendiculairement aux plans graphène. La diffusion Raman due à ce mode ($\nu=50\text{cm}^{-1}$) est très proche de la diffusion Rayleigh et nous ne nous y intéressons pas dans nos analyses.

2) Etirements des cycles aromatique et aliphatiques de paires C-C parallèlement aux plans de graphène (appelé stretching mode).

Sur la Figure 3.12, nous présentons les spectres Raman typiques d'une surface de graphite, de graphite nanocristallin et de carbone amorphe (a-C). La bande G située vers 1600 cm^{-1} (Figure 3.12) est la bande principale du spectre Raman pour le graphite, elle est due au mode de vibration 2. Pour un carbone moins ordonné (graphite nanocristallin (nc-G)) d'autres bandes apparaissent sur le spectre. La bande D située vers 1350 cm^{-1} est reliée aux défauts créés dans les domaines aromatiques [97]. On appelle ce mode le mode de respiration des cycles aromatiques (breathing mode, Figure 3.12). Il est parfois associé à une bande D' située vers 1620 cm^{-1} proche de la bande G. Les deux bandes G et D sont causées par les liaisons carbonées sp^2 . La bande D disparaît pour les matériaux amorphes (ta-C) qui sont majoritairement composés du carbone sp^3 [98]. Les spectres Raman du carbone amorphe et des matériaux cristallins (nc-G) sont clairement distincts [99]: les bandes G et D sont beaucoup plus large pour les matériaux amorphes a-C.

La longueur de cohérence des domaines aromatiques appelée aussi L_a est la longueur moyenne entre deux défauts dans le plan aromatique. Elle donne une indication de l'état

de cristallinité du matériau et est liée au rapport des intensités des bandes D et G, qui sont à leur tour liées à la présence de défauts dans les plans aromatiques :

$$C(\lambda)/L_a = I_D/I_G$$

Avec $C(\lambda)$ un paramètre dépend de la longueur d'onde d'excitation ($C=4.4$ pour $\lambda=514\text{nm}$). Pour une surface de HOPG vierge L_a tend vers l'infini (pas de défaut dans le matériau) alors que pour un nc-G L_a est compris entre 2nm et 1 μm et elle devient $<2\text{nm}$ pour les carbones amorphes a-C.

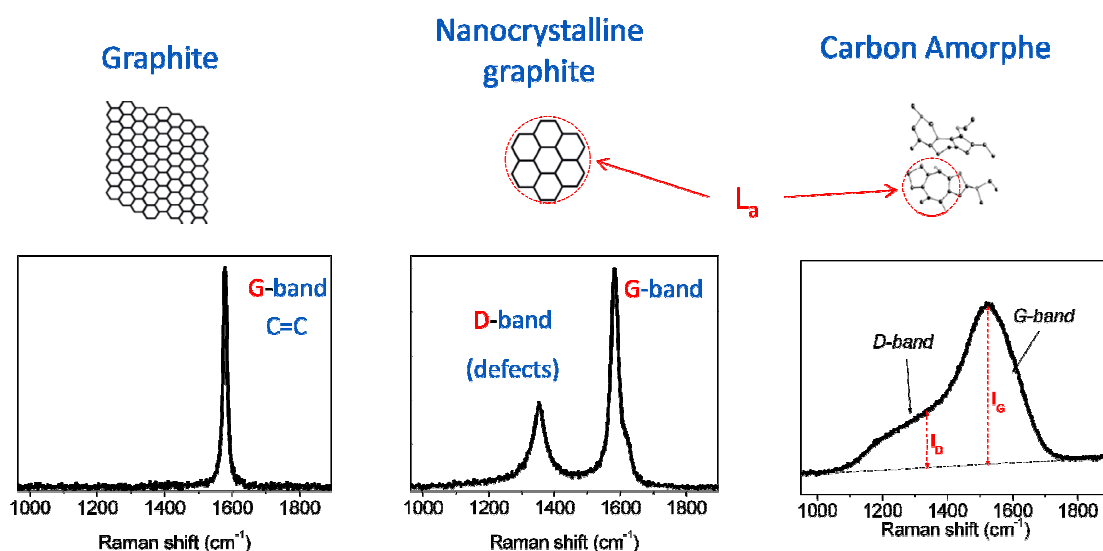


Figure 3.12 les spectres Raman typiques pour: Graphite, Graphite nanocristallin et carbone amorphe (a-C).

3.4.2.2 Spectroscopie Raman sur les matériaux carbonés étudiés

Sur les Figure 3.13 et Figure 3.14, nous présentons les mesures Raman faites sur les surfaces HOPG et BDD vierges et exposées au plasma dans la condition 1 avec une tension de surface $V_s=-120\text{V}$ à la température ambiante (RT). Contrairement au HOPG vierge, qui montre une étroite bande G situé à 1600 cm^{-1} , le HOPG bombardé présente

une large bande G et une bande D à 1350 cm^{-1} et un fond non nul entre la bande D et la bande G. La bande D est attribuée à une diminution de la longueur de cohérence des domaines aromatiques qui est due à la création de défauts $[^{100}, ^{101}]$ sous l'effet du bombardement ionique. Le signal non nul observé entre la bande D et la bande G est lié à l'amorphisation de la surface de HOPG, et aux défauts créés sous l'effet du bombardement.

Le spectre Raman d'une couche mince de BDD vierge (Figure 3.14) est le même que celui présenté par Pruvost et al $[^{102}]$. Sur la Figure 3.14, nous observons vers 1320 cm^{-1} le pic correspondant aux liaisons sp^3 du diamant. Dans le cas d'un diamant non dopé, ce pic apparaît sous la forme d'une lorentzienne symétrique et il correspond au phonon optique de la zone centrale de diamant. Cette symétrie a été cassée sur la Figure 3.14 par la présence du bore. Après le bombardement du diamant, une large bande à 1600 cm^{-1} (similaire au HOPG bombardé) apparaît, due à la présence de liaisons sp^2 C-C $[^{103}]$. En outre, la disparition du profil asymétrique (profil de Fano de la zone centrale des phonons optiques) à 1332 cm^{-1} après le bombardement suggère la présence d'une bande D. Les résultats Raman obtenus sur ces deux échantillons sont intéressants et montrent deux bandes G similaires et l'existence probable d'une bande D sur les deux échantillons bombardés. Ainsi, après bombardement les surfaces présentent les mêmes modifications d'un point de vue Raman : les deux surfaces contiennent du carbone sp^2 (bande G), désordonné et composé par des domaines aromatiques (bande D) de longueur de cohérence réduite. La production d'ions négatifs en surface dépend de nombreux paramètres tels que la couverture en hydrogène, la densité du matériau, l'énergie de liaison de l'hydrogène à la surface, le travail de sortie du matériau, etc. Ces paramètres sont différents sur les surfaces vierges de HOPG et BDD, mais ils pourraient être proches sur les couches modifiées par le plasma, ce qui résulte en des rendements d'ions négatifs très proches à la température ambiante (Figure 3.9).

La Figure 3.15 présente les spectres Raman mesurés sur une surface de diamant nano cristallin (NCD) vierge et exposée au plasma dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s = -120\text{V}$ à la température ambiante (RT). Sur le NCD vierge, nous voyons vers

1330 cm^{-1} le pic correspondant aux liaisons sp^3 du diamant, une bande G situé à 1600 cm^{-1} et un fond non nul entre les deux pics. Le spectre Raman mesuré sur le NCD bombardé présente une diminution sur le pic de diamant à 1330 cm^{-1} et l'augmentation de la large bande située à 1450 cm^{-1} entre la bande G et la bande D. Ces modifications observées sur le NCD sont très proches de celles observées sur le BDD bombardé et indiquent la perte de cristallinité du matériau et la création des défauts accompagnée de la conversion de liaisons sp^3 en sp^2 . Le rendement d'ions négatifs mesuré sur cette surface est légèrement plus petit que celui mesuré sur le BDD et le HOPG.

Les spectres Raman mesurés sur une surface de diamant ultra nano cristallin (uNCD) et sur une surface de diamant micro cristallin (μCD), vierges et exposées au plasma dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s = -120\text{V}$ à la température ambiante (RT) sont présentés sur la Figure 3.16 et la Figure 3.17. Les spectres mesurés ne montrent aucune différence avant et après plasma. Sur le diamant ultra nano cristallin (uNCD), cela est dû probablement à l'épaisseur importante de film de diamant déposé (l'intensité de pic de silicium observé est plus petit que sur les autres matériaux). Ainsi le signal provenant du volume de l'échantillon est beaucoup plus intense que celui provenant de la surface et nous ne sommes pas sensibles aux variations de l'état de surface (la spectrométrie Raman sonde quelques dizaines de nm alors que le plasma modifie au maximum quelques nm. La surface de diamant micro cristallin (μCD) est très inhomogène (Figure 3.31) et les variations de signal d'un point à l'autre du matériau masquent les variations dues à l'exposition au plasma.

Sur la Figure 3.18, nous présentons les spectres Raman mesurés sur une surface de diamond-like carbon (DLCb) vierge et exposée au plasma dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s = -140\text{V}$ à la température ambiante (RT). Le spectre Raman du DLCb vierge présente une large bande G situé à 1540 cm^{-1} et une bande D typique des carbones amorphes (Figure 3.12). Le spectre mesuré sur la surface bombardé ne montre aucun changement. Ceci n'est pas surprenant car la surface (DLCb) est déjà amorphisée et hydrogénée avant l'exposition au plasma.

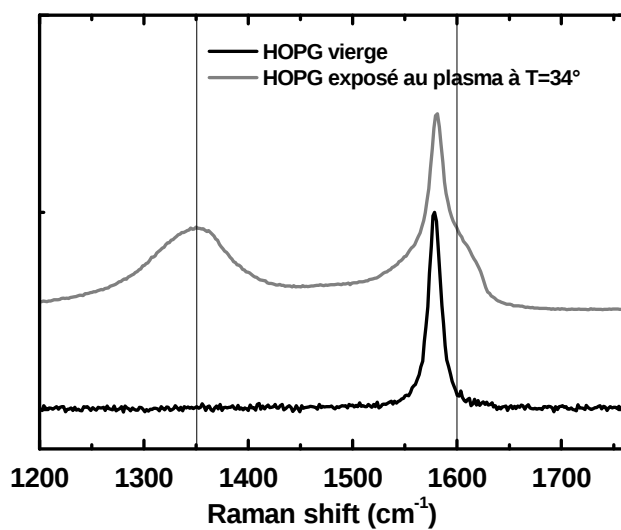


Figure 3.13 Spectre Raman du HOPG vierge et du HOPG exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à température ambiante dans la condition 1 (2Pa 20W).

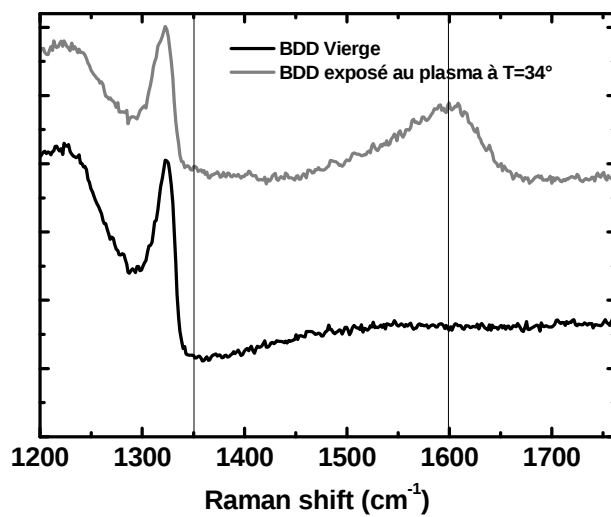


Figure 3.14 Spectre Raman du BDD vierge et exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à température ambiante dans la condition 1 (2Pa 20W).

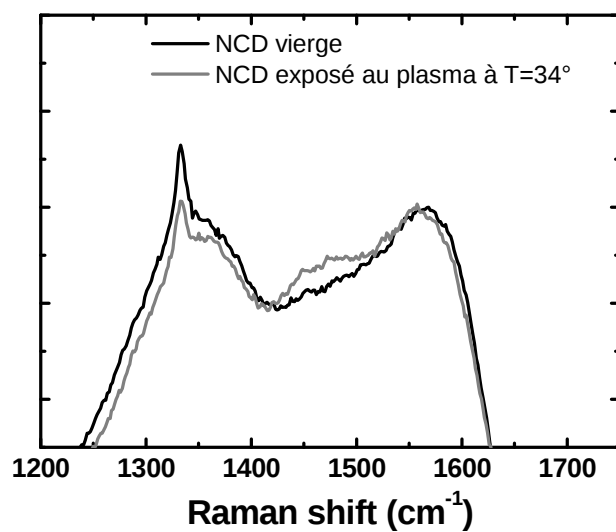


Figure 3.15 Spectre Raman du NCD vierge et exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à température ambiante dans la condition 2 (0.2Pa 100W).

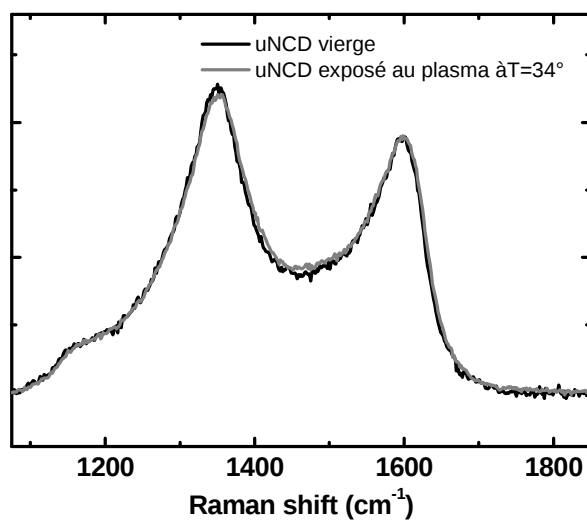


Figure 3.16 Spectre Raman du uNCD vierge et exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à température ambiante dans la condition 2 (0.2Pa 100W).

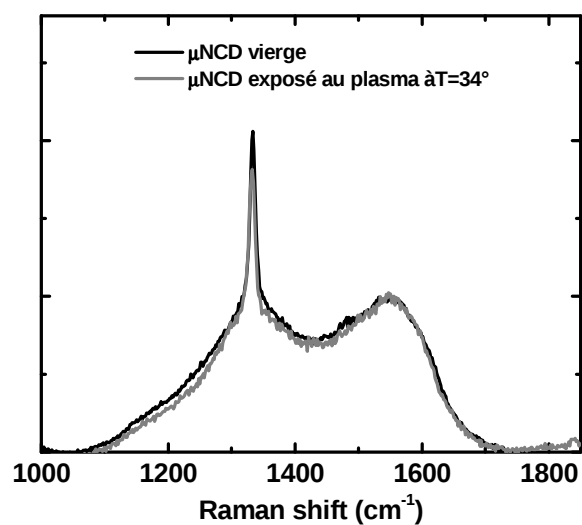


Figure 3.17 Spectre Raman du μNCD vierge et exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à température ambiante dans la condition 2 (0.2Pa 100W).

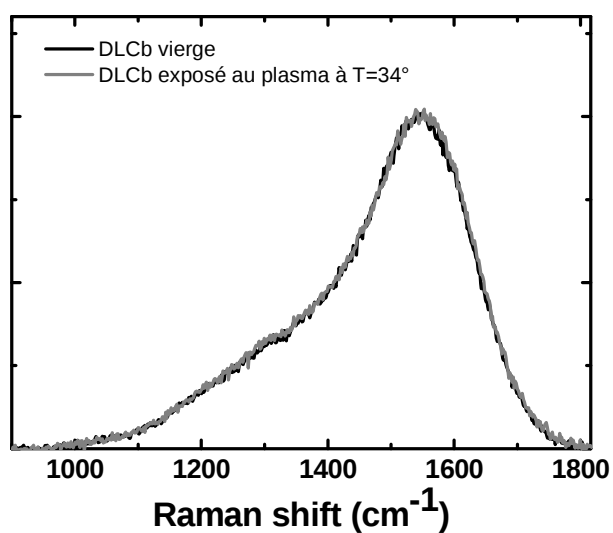


Figure 3.18 Spectre Raman du DLCb vierge et exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à température ambiante dans la condition 2 (0.2Pa 100W).

3.5 Etude des FDINs sur les différents matériaux carbonés à basse température

L'étude des fonctions de distribution d'ions négatifs sur HOPG a révélé deux mécanismes de production en surface : i) la rétrodiffusion d'un ion positif sous forme d'un ion négatif ii) la pulvérisation d'un atome adsorbé en tant qu'ion négatif. La mise en évidence de ces deux mécanismes a été faite par L. Schiesko et confirmé par notre modèle (chapitre 2) qui de plus a montré que la proportion relative de ces deux mécanismes fixait la forme des FDINs.

Pour vérifier l'existence du mécanisme de rétrodiffusion sans effectuer une modélisation, L. Schiesko et al se sont intéressés à l'énergie maximale que possède un d'un ion négatif. L'énergie maximale que peut avoir un ion négatif créé par rétrodiffusion d'un ion positif est égale à l'énergie de l'ion positif qui bombarde la surface. Sur la Figure 3.19 la FDIN est mesurée sur une surface de HOPG dans la condition 1 avec une tension de surface $V_s = -120V$. L'ion H_3^+ est l'ion dominant dans le plasma. Comme les ions positifs sont dissociés avant la collision avec la surface de l'échantillon, l'énergie est répartie uniformément entre les fragments. L'énergie maximale des ions négatifs créés à la surface est donc $E_0/3$ (avec E_0 l'énergie de l'ion H_3^+ dans la gaine devant l'échantillon). Le résultat obtenu confirme la contribution du mécanisme de la rétrodiffusion dans la FDIN mesurée.

Ainsi une étude comparative de l'énergie maximale des ions négatifs et de la forme des fonctions de distribution constitue une bonne première étape pour comparer différents matériaux. C'est ce qui est réalisé dans ce chapitre.

Sur les Figure 3.20 (Figure 3.21) et Figure 3.22, nous présentons les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs normalisés à 1 dans le but de comparer leur forme. Ces mesures ont été réalisées sur différentes surfaces (HOPG, BDD, NCD, uNCD) à température ambiante $T=34^\circ$. Les résultats présentés sur les deux figures sont

obtenus dans les conditions 1 et 2 avec un potentiel plasma $V_p=18V$ et $V_p=34V$ respectivement et pour la même polarisation de surface $V_s=-40V$. Les résultats montrent que les formes des FDIN sont à peu près les mêmes sur toutes les surfaces carbonées à température ambiante $T=34^\circ$. Comme mentionné préalablement [chapitre 2] ces formes sont fixées par la contribution des deux mécanismes de production des IN. Ainsi nous pouvons conclure que la contribution de la rétrodiffusion et de la pulvérisation à la création des ions négatifs est sensiblement la même quel que soit le matériau.

Sur la Figure 3.23 nous présentons les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs normalisées à 1, mesurées HOPG, DLCb, DLCa, et μ CD à température ambiante $T=34^\circ$, dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s=-80V$. La Figure 3.24 présente les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs normalisées à 1, mesurées sur HOPG, C60 et C70 à température ambiante $T=34^\circ$, dans la condition 2. Le HOPG est polarisé à une tension de surface nulle $V_s=0V$ et les surfaces de fullerènes C60 et C70 sont au potentiel flottant $V_f=7V$. Les résultats obtenus montrent aussi une seule forme sur tous les matériaux carbonés étudiés à température ambiante.

De plus, l'énergie maximale des ions négatifs présentée sur les figures par ($E_0/3$ ou $E_0/2$ selon la condition plasma) est conforme avec celle attendue pour un mécanisme de création par rétrodiffusion.

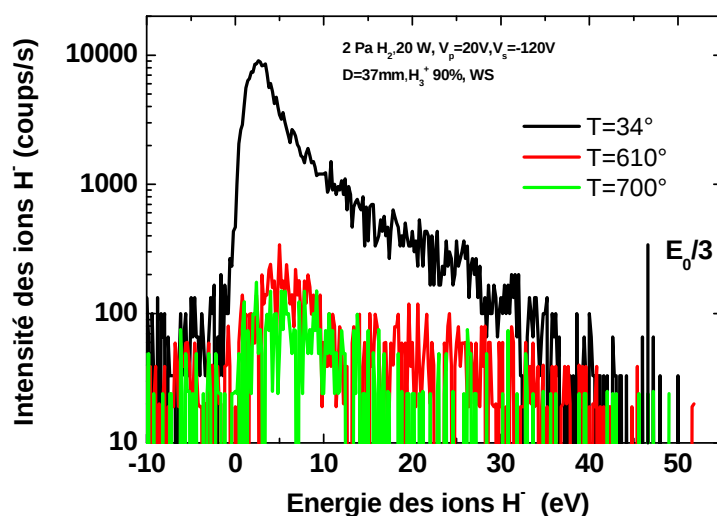


Figure 3.19 Fonctions de distributions de ions négatifs mesurées dans la condition 1 avec $V_s = -120V$ et $V_p = 20V$ sur HOPG à différentes températures.

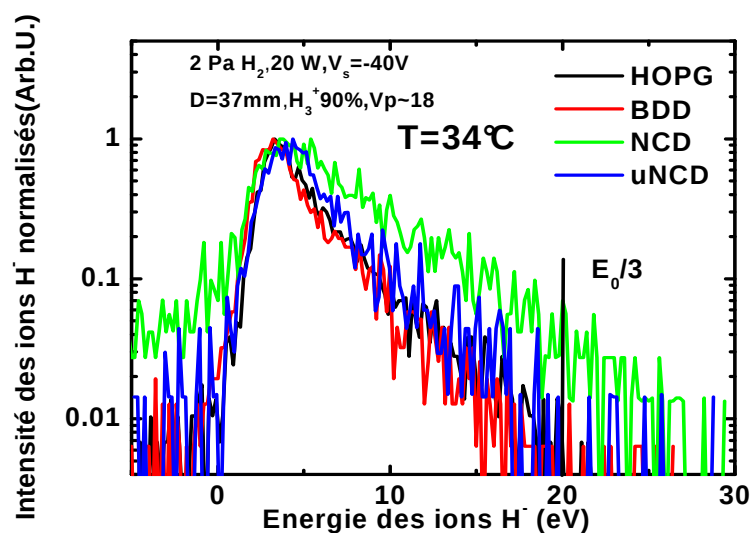


Figure 3.20 Fonctions des distributions des IN normalisées à 1, mesurées dans la condition 1 avec $V_s = -40V$ et $V_p = 18V$, sur les différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD).

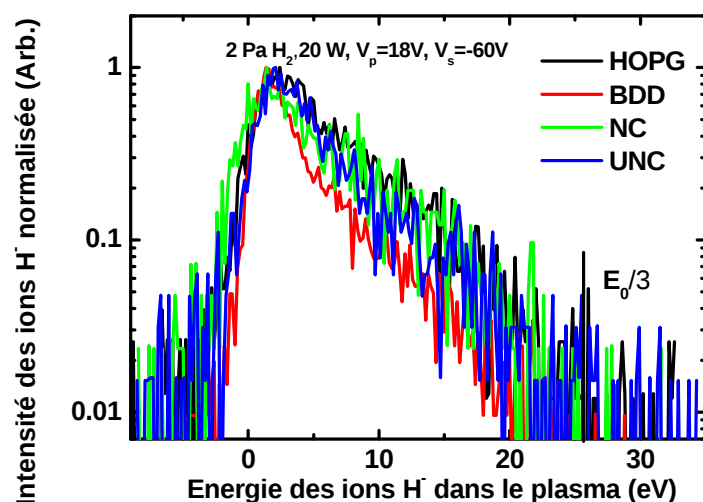


Figure 3.21 Fonctions des distributions des IN normalisées à 1, mesurées dans la condition1 avec $V_s = -60 \text{ V}$ et $V_p = 18 \text{ V}$, sur les différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD).

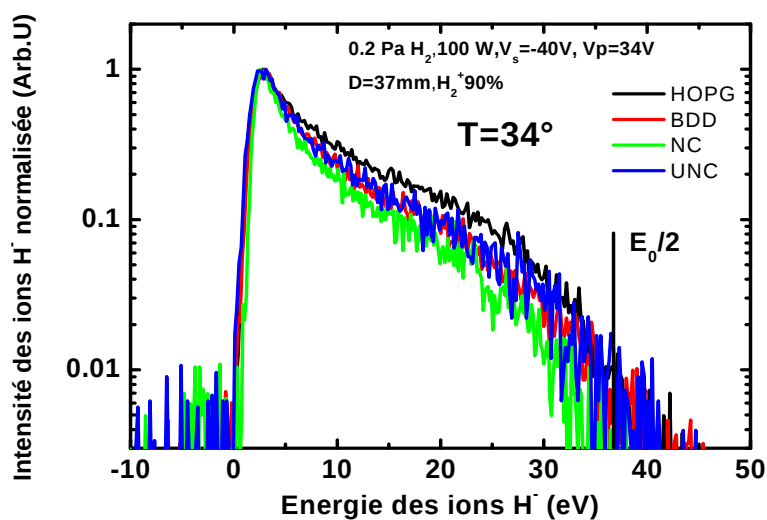


Figure 3.22 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s = -40 \text{ V}$ et $V_p = 34 \text{ V}$, sur les différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD).

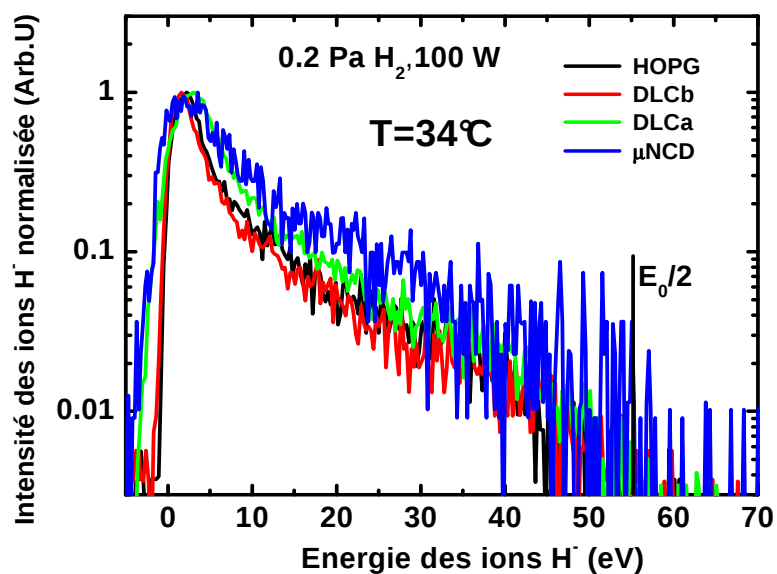


Figure 3.23 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1, mesurées dans la condition2 avec $V_s=-80V$ et $V_p=25V$, sur les différents matériaux (HOPG, DLCb, DLCa, μ CD).

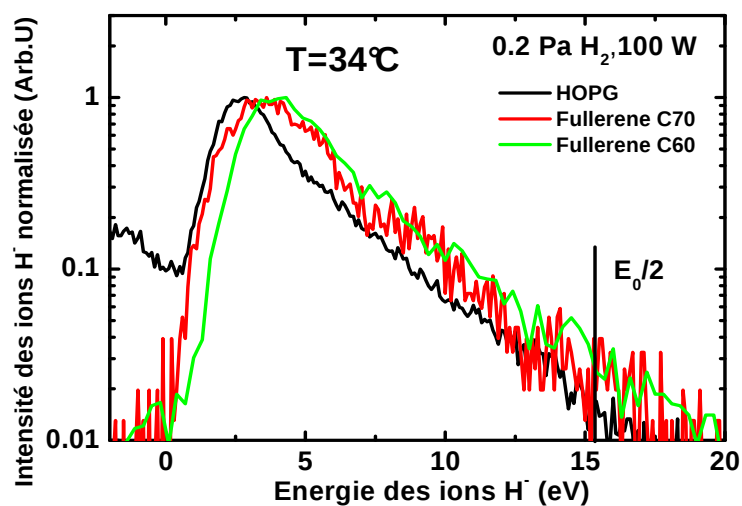


Figure 3.24 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2, avec $V_p=33V$, pour une tension de surface $V_s=0V$ sur HOPG et au potentiel flottant $V_f=7V$ pour C70 et C60.

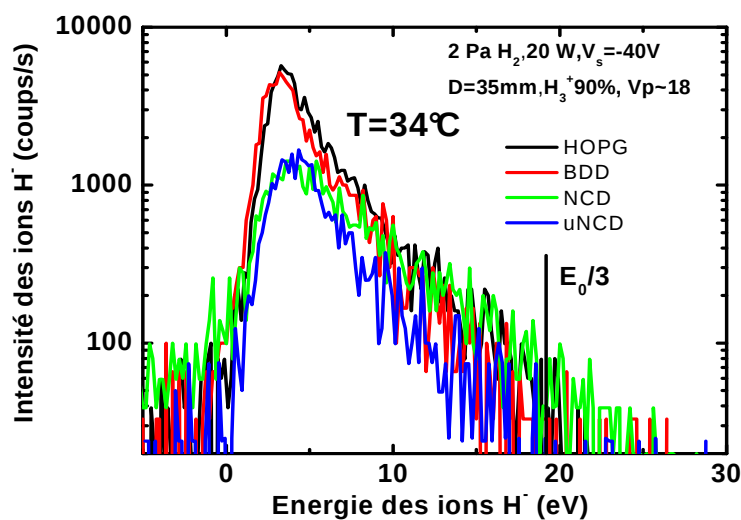


Figure 3.25 Fonctions de distribution des IN, mesurées dans la condition1 avec $V_s = -40V$ et $V_p = 18V$, sur différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD).

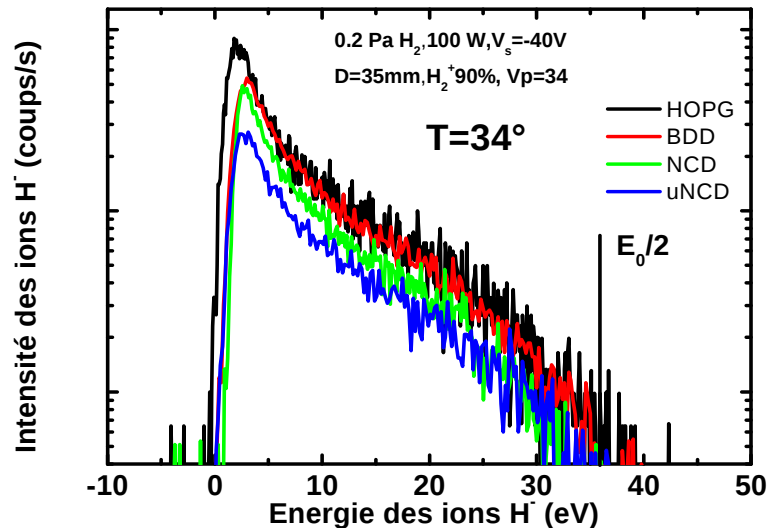


Figure 3.26 Fonctions de distribution des IN, mesurées dans la condition2 avec $V_s = -40V$ et $V_p = 34V$, sur différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD).

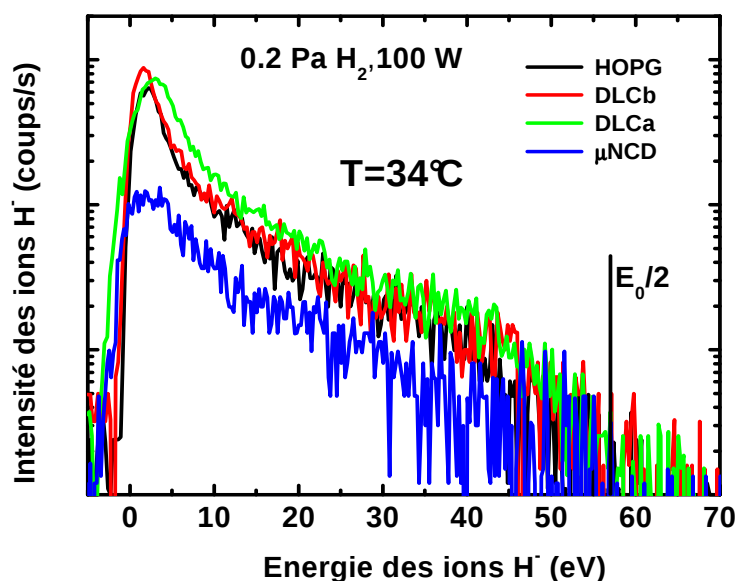


Figure 3.27 Fonctions de distribution des IN, mesurées dans la condition 2 avec $V_s = -80V$ et $V_p = 34V$, sur différents matériaux (HOPG, DLCb, DLCa, μ CD).

Sur les Figure 3.25 et Figure 3.26, nous présentons les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs, mesurées sur les différentes surfaces (HOPG, BDD, NCD, μ NCD) à température ambiante $T = 34^\circ$. Les résultats présentés sur les deux figures sont obtenus dans les conditions 1 et 2 avec un potentiel plasma $V_p = 18V$ et $V_p = 34V$ respectivement et pour la même polarisation de surface $V_s = -40V$. Sur les Figure 3.27 et Figure 3.28, nous présentons les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs, mesurées sur les différentes surfaces (HOPG, DLCb, DLCa, μ CD) et (HOPG, C60 et C70) respectivement à température ambiante $T = 34^\circ$ dans la condition 2. Les résultats obtenus montrent que l'intensité maximale à $T = 34^\circ$ est mesurée sur une surface de DLC, ce qui le place comme meilleur candidat pour la production des ions négatifs. Le DLCa et le DLCb donne un rendement d'ions négatifs très proche. Pour valider ce résultat, des mesures ont été faites à différents potentiels de surface. La variation du potentiel de surface entraîne une variation de l'énergie des ions positifs incidents ce qui influe la production des ions négatifs en surface.

Les Figure 3.29 et Figure 3.30 présentent l'intensité absolue (l'aire sous la FDIN) en fonction de l'énergie des ions positifs incidents dans les conditions 1 et 2 respectivement. En ce qui concerne les fullerènes (C60 et C70) comme ils sont des isolants nous ne pouvons réaliser les mesures qu'à une seule énergie. Parmi les quatre matériaux HOPG, BDD, NCD, uNCD, le HOPG donne le meilleur rendement d'ions négatifs à température ambiante (Figure 3.29). Si nous comparons tous les matériaux nous trouvons que le DLC est le meilleur à cette température. Nous voyons également que l'intensité mesurée sur le DLCa est très proche de celle mesurée sur le DLCb (Figure 3.30).

Nous avons vu précédemment que les rendements des ions négatifs mesurés sur HOPG et BDD sont similaires (partie 3.4.1). Ceci a été attribué aux modifications similaires subites par les deux surfaces après l'exposition au plasma (mesures Raman). Cette hypothèse n'est pas valable pour tous les matériaux puisque le diamant nano cristallin (NCD) présente les mêmes signatures Raman que le BDD alors que l'intensité des ions négatifs mesurée est plus faible. Il est probablement nécessaire de prendre en compte d'autres paramètres comme la rugosité de la surface et l'émission secondaire d'électrons, afin d'interpréter correctement les différents rendements mesurés sur les différents matériaux. Le diamant ultra nano cristallin (uNCD) et le diamant micro cristallin (μ CD) présentent le rendement d'ions négatifs le plus faible. Dans le cas de μ CD, ce résultat peut être expliqué par l'inhomogénéité de la surface de diamant (voir Figure 3.31). Sur le fullerène C70, nous mesurons une intensité très proche de celle mesurée sur une surface de graphite HOPG contrairement au C60 qui donne une intensité deux fois plus faible.

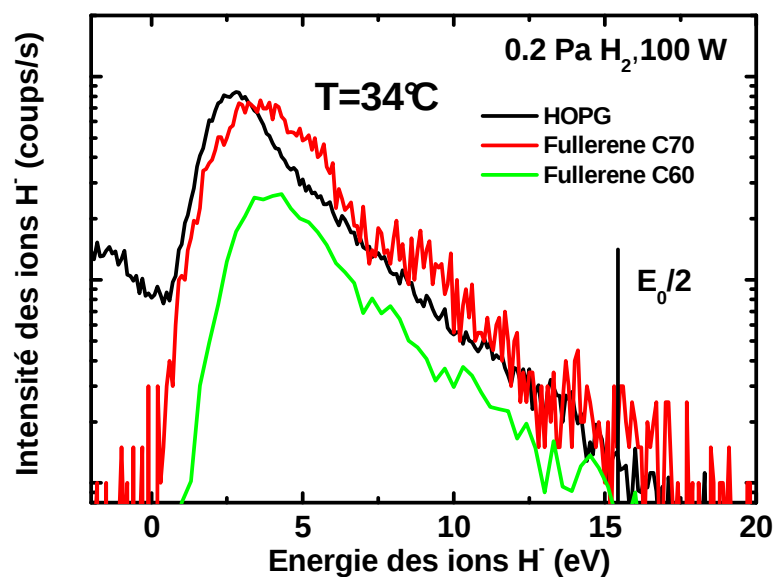


Figure 3.28 Fonctions de distribution des IN, mesurées dans la condition 2, avec $V_p=33V$, pour une tension de surface $V_s=0V$ sur HOPG et au potentiel flottante $V_f=7V$ pour C70 et C60.

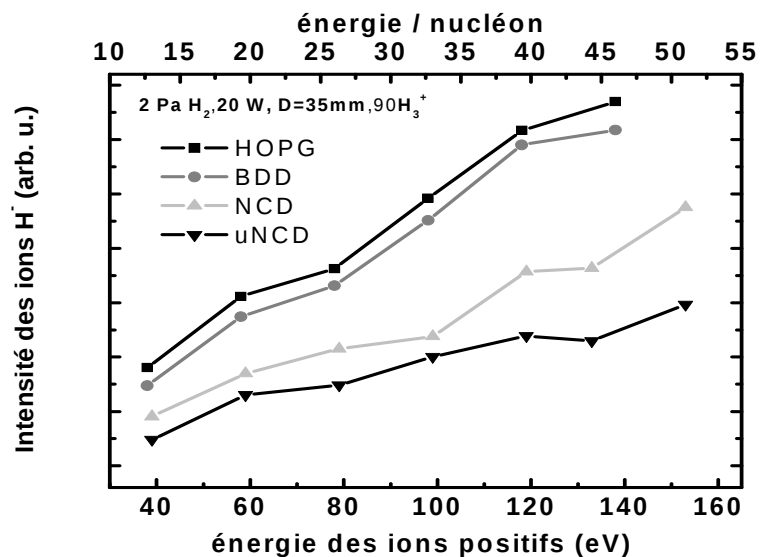


Figure 3.29 Intensité absolue des IN en fonction de l'énergie des ions positifs incidents (en bas) et de l'énergie par nucléon des ions positifs incidents (en haut) mesurée dans la condition1 sur les différents matériaux (HOPG, BDD, NC, uNCD).

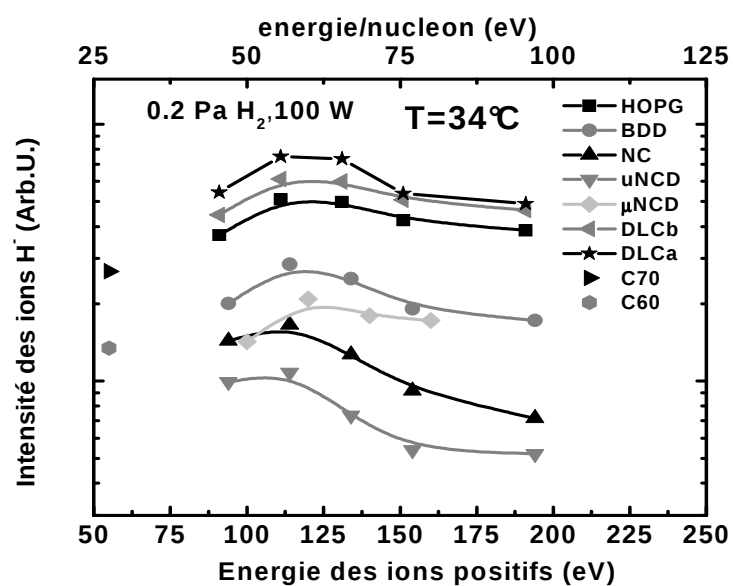


Figure 3.30 Intensité absolue des IN en fonction de l'énergie des ions positifs incidents (en bas) et l'énergie par nucléon des ions positifs incidents (en haut) mesurée dans la condition 2 sur les différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD, μ CD, DLCb, C70 et C60).

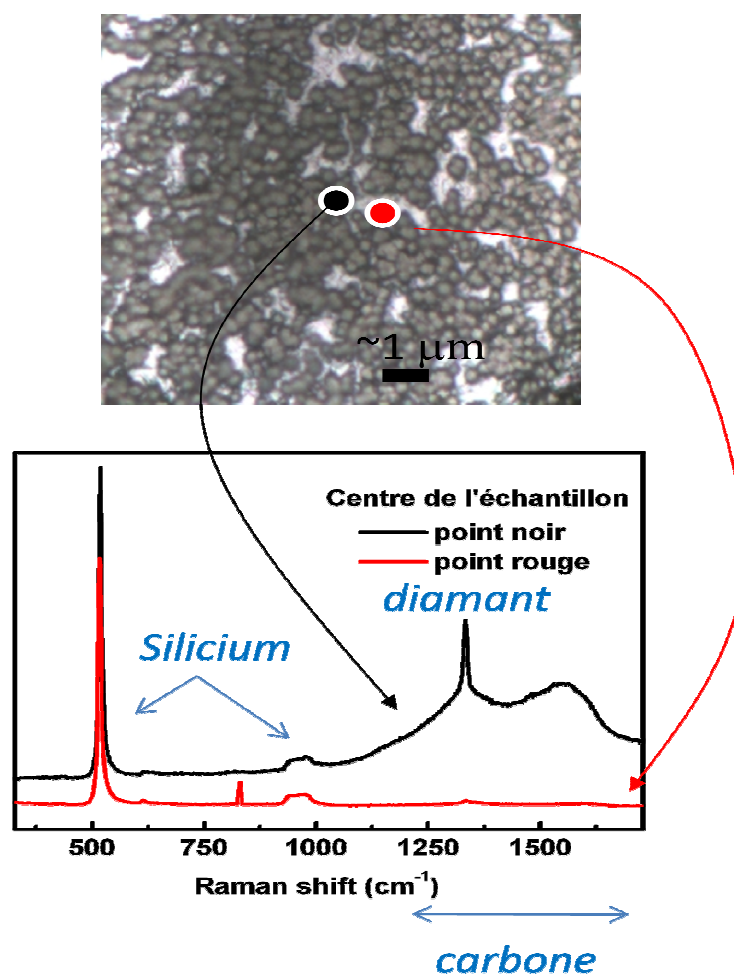


Figure 3.31 Spectres Raman mesurés sur deux points différents sur une surface de diamant micro cristallin (μCD)

3.6 Etude des FDINs sur les différents matériaux carbonés à haute température

L. Schiesko dans sa thèse a montré que pour mettre en évidence le mécanisme de pulvérisation, il suffit de chauffer la surface de graphite HOPG jusqu'à une température où il y'en a plus d'hydrogène piégé en surface ($\sim 700^\circ$). Une mesure de la FDIN à cette température a été faite et une importante chute du signal a été observée, mettant ainsi en évidence les ions négatifs créés par pulvérisation (Figure 3.19). L'étude en fonction de la température est donc particulièrement intéressante pour mettre en évidence les mécanismes à l'œuvre. Dans ce paragraphe nous reprenons ces études réalisées par L. Schiesko sur HOPG et nous les étendons aux autres matériaux carbonés. Avant d'en venir aux résultats à proprement parler, nous donnons quelques rappels utiles sur l'interaction hydrogène graphite et hydrogène diamant.

3.6.1 Interaction hydrogène graphite et hydrogène diamant

L'interaction entre les atomes et les molécules d'hydrogène et une surface de graphite est largement étudié pour son grand intérêt dans des différents domaines de la physique allant de l'astrophysique à la fusion. L'adsorption de H sur le plan de base du graphite peut être considérée comme l'exemple le plus simple de la liaison covalente de H sur un substrat. Zecho et al. [¹⁰⁴, ¹⁰⁵, ¹⁰⁶] sont les premiers à avoir démontré expérimentalement cette liaison H/graphite, alors que Jeloica & Sidis¹⁰⁷ et Sidis et al¹⁰⁸ ont été les premiers à étudier ce problème théoriquement. Les calculs ont d'abord montré que l'atome H n'est pas chimisorbé sur une surface plane de graphite. La surface plane permet seulement une faible adsorption à de grandes distances atome-surface ($2,8\text{\AA}$, $4,18\text{\AA}$) [¹⁰⁹]. Les caractéristiques d'adsorption au sommet des trois sites étudiés: atome de carbone au milieu d'une liaison C-C et au centre d'un cycle du carbone, indique que la liaison est du type physisorption. Ces calculs ont également montré que la chimisorption d'un atome H

sur le graphite peut se produire seulement au sommet d'un atome C avec une énergie de liaison de 0.7 eV si le C peut sortir hors du plan de la surface à une distance d'environ $0.35 \text{ \AA}$ [^{110, 111}]. Ce mouvement provoque une barrière d'activation pour la chimisorption de H de 0,2 eV. Ce mouvement en dehors du plan est relié inévitablement à une diminution du caractère sp^2 des orbitales 2sp de cet atome particulier, mais leur caractère sp^3 croissant facilite la chimisorption de H. Cette conclusion a été confirmée par des calculs faits par Jacobson et al (2002) et Sha & Jackson (2002) et aussi des nombreux calculs ultérieurs. La confirmation définitive a été apportée par l'expérience de Zecho et al. (2002) qui a montré que cette barrière peut être surmontée en utilisant une source d'atomes relativement chauds, de quelques 2200 K, permettant ainsi de chimisorber des atomes H sur une surface de graphite. Des expériences ultérieures utilisant aussi bien des atomes chaud (0.2eV) que froids (<0.2eV) ont prouvé définitivement l'existence d'une barrière [¹¹²]. Dans nos expériences l'adsorption de l'hydrogène sur toutes les surfaces étudiées se fait par implantation des ions d'hydrogène dans la surface et par collage des atomes sur des liaisons pendantes résultantes du bombardement ionique.

Evidement, la désorption de l'hydrogène sur une surface de graphite a été aussi très étudiée. Théoriquement, la désorption recombinative de H_2 (D_2) sur une terrasse de graphite est déclenchée par la rupture de la liaison du groupe C-H (D), suivi par l'arrachement d'un H (D) adsorbé sur un C du site adjacent par le H (D) initialement libéré. La désorption recombinative de H adsorbé sur du graphite a été observée entre 400 et 600K avec un maximum vers 500K [¹⁰⁵]. L'analyse des spectres de thermo désorption sur différentes surfaces de graphite a montré l'existence de trois groupes intrinsèques d'adsorbat : monomère, dimère, et cluster [¹¹³]. Ces différents groupes désorbent du graphite avec différentes températures qui varient entre 700-900K [^{104, 105, 106}]. Des études réalisées par Zecho et al ont montré que l'hydrogène en contact avec un film d'a-C:H induit des érosions chimiques. Les produits principaux de ces érosions sont des C_1 (méthane), C_2 (éthène, éthane) et C_3 (propène, propane). La désorption d'hydrogène favorise l'érosion chimique qui atteint un maximum vers 750K. Ce phénomène a été observé dans nos expériences ce qui a exigé des nettoyages fréquents de notre réacteur. Il

était plus marqué à haute température où une couche de carbone pouvait finir par apparaître sur la tête de spectromètre de masse.

La désorption de l'hydrogène sur le diamant se diffère de celle sur le carbone. Sur le diamant la désorption de l'hydrogène se fait à des températures relativement élevées. Plusieurs études [¹¹⁴, ¹¹⁵, ¹¹⁶, ¹¹⁷, ¹¹⁸, ¹¹⁹, ¹²⁰] sur l'interaction hydrogène diamant se sont intéressées à l'adsorption et la désorption. L'hydrogène est chimisorbé sur une surface de diamant [¹²¹, ¹²²]. La désorption de l'hydrogène sur une surface de diamant est observée entre 1000 et 1300K.

Dans nos expériences, Les surfaces sont bombardées avec les neutres H et les ions positifs H_x^+ ce qui entraîne le collage de l'hydrogène (H) en surface et la modification de surface. Les surfaces sont également chauffées à des températures proches ou plus grandes que le seuil de désorption d'hydrogène sur le graphite ou sur le diamant. Ceci active la désorption de l'hydrogène en surface et l'érosion. Les températures de désorption et d'érosion sous exposition plasma dans nos conditions expérimentales peuvent différer des valeurs mesurées sous vide ou sous faisceaux d'hydrogène. La désorption de l'hydrogène entraîne un changement de couverture d'hydrogène en surface. Ce changement influe directement sur la pulvérisation qui est due à l'hydrogène piégé dans le matériau, il influe également sur les caractéristiques électroniques des surfaces étudiées.

3.6.2 Etudes sur graphite HOPG

La Figure 3.32 présente les fonctions de distribution des ions négatifs, mesurées dans la condition1 avec une tension de surface $V_s = -120V$, sur une surface de HOPG à différentes températures. Le résultat obtenu montre une décroissance de l'intensité avec l'augmentation de la température au-delà de 200°C. Les FDINs mesurées à $T = 34^\circ$, 100° et 200° montrent des intensités égales. Nous avons vu que la désorption de l'hydrogène sur le graphite se fait entre 400 et 600K ($\sim 150^\circ$ et 350°). Dans nos expériences ces chiffres changent un peu car de l'hydrogène s'implante de manière continue à la surface

ce qui entraîne sans doute une augmentation du seuil de désorption. D'après la Figure 3.32 nous voyons une diminution de l'intensité de la FDIN mesurée à 300°, cela est dû évidemment à la diminution de la quantité d'hydrogène sur la surface. Cette dernière continue à diminuer avec la température et cela se traduit par la chute d'intensité des IN à 400 600 et 700°. Les FDINs mesurées à 600° et 700° présentent des intensités similaires, ce qui signifie qu'à 600° l'hydrogène est complètement désorbé de la surface, et le signal mesuré est dû seulement aux ions négatifs créés par rétrodiffusion.

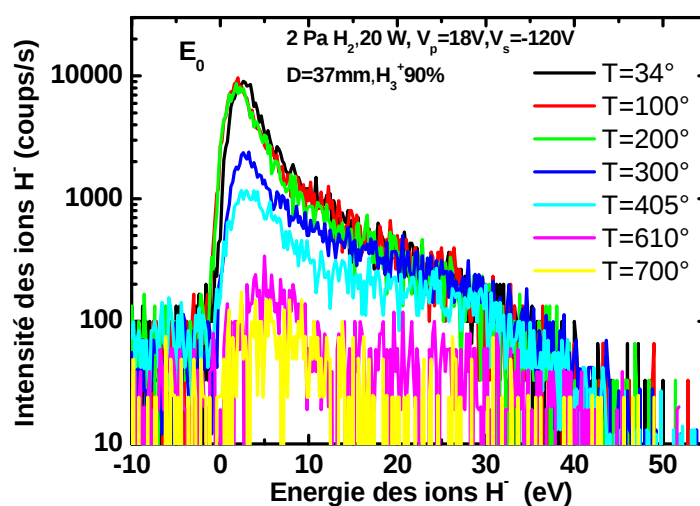


Figure 3.32 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition1 avec $V_s = -120V$ et $V_p = 18V$, sur HOPG à différentes températures.

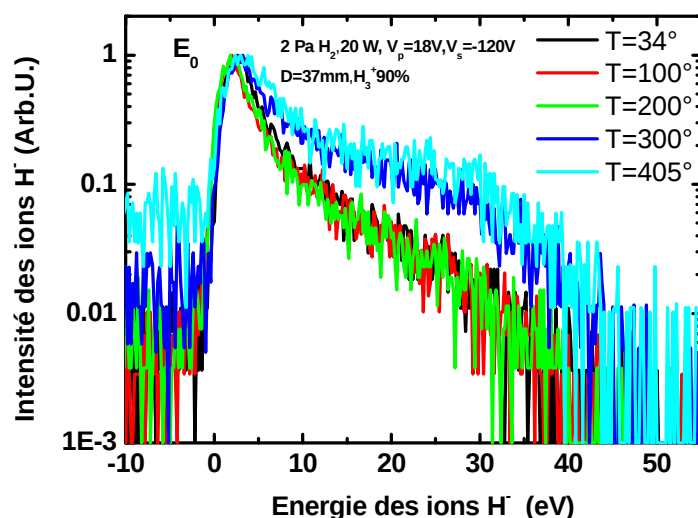


Figure 3.33 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition1 avec $V_s=-120V$ et $V_p=18V$, sur HOPG à différentes températures.

Sur Figure 3.33, nous présentons les FDINs de la Figure 3.32 normalisées à 1 dans le but de comparer les formes à différentes températures. Nous remarquons que pour les FDINs à 34, 100 et 200° la forme est identique alors qu'elle change pour 300 et 400°. Les formes à 600 et 700° ne sont pas présentées car le signal est très bruité. Le changement dans les formes est dû au changement des contributions des deux mécanismes de production des ions négatifs. D'après les formes des FDINs calculées à différents pourcentages d'hydrogène en surface (Figure 2.43) nous pouvons dire qu'à 300 et 400° la contribution de la pulvérisation diminue. Ceci est en accord avec la diminution du taux de couverture d'hydrogène en surface.

Les Figure 3.34 et Figure 3.35 présentent les fonctions de distribution des ions négatifs, mesurées dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s=-60V$, sur une surface de graphite HOPG à différentes températures. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus dans la condition 1 (Figure 3.32 et Figure 3.33).

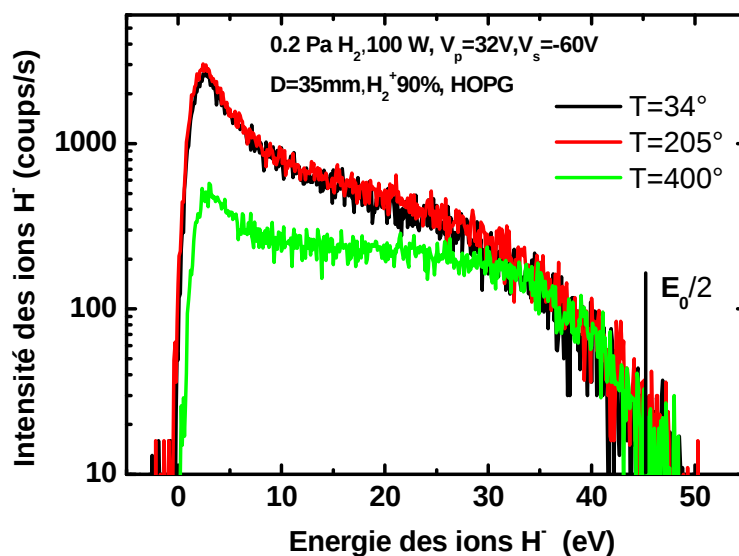


Figure 3.34 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-60\text{V}$ et $V_p=32\text{V}$, sur HOPG à différentes températures.

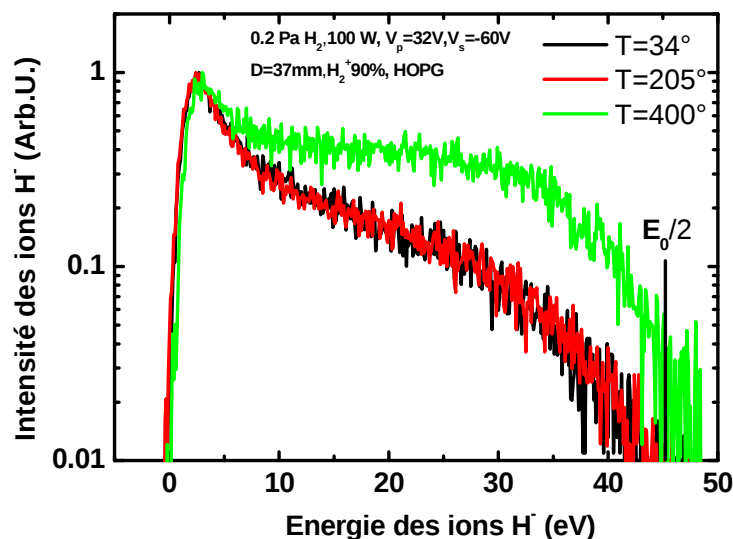


Figure 3.35 Fonctions de distribution de IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-60\text{V}$ et $V_p=32\text{V}$, sur HOPG à différentes températures.

3.6.3 Etude sur BDD

La Figure 3.36 présente les fonctions de distribution des ions négatifs mesurées dans la condition 1 avec une tension de surface $V_s = -120V$, sur une surface de BDD à différentes températures. Le résultat obtenu montre que l'intensité des ions négatifs sur le BDD croît avec la température pour atteindre un maximum à 400° . A 500 et 600° il présente une intensité très proche du maximum qui diminue à 700° pour atteindre l'intensité mesurée à température ambiante $T = 34^\circ$. Le diamant dopé au bore ne se comporte donc pas du tout comme le HOPG à haute température. Comme mentionné préalablement la désorption de l'hydrogène sur le diamant se fait à des températures relativement élevées, elle ne commence que vers $800, 900^\circ$. Ainsi nous pouvons considérer qu'à 400° la couverture de la surface en hydrogène est la même qu'à température ambiante. L'augmentation de l'intensité des ions négatifs est donc probablement due au changement des propriétés électroniques de la surface. Il a déjà été montré que le diamant est un excellent émetteur d'électron et que sa probabilité d'émission augmente avec la température. Il est raisonnable de penser que les propriétés de diamant favorisant l'émission d'un électron dans le vide favorisent également la capture d'un électron par une espèce incidente.

Pour expliquer les variations du rendement des ions négatifs sur le BDD avec la température il faut prendre en considération trois choses :

- 1- Le mécanisme dominant de production qui est la pulvérisation.
- 2- Le changement du taux de couverture d'hydrogène.
- 3- Le changement des propriétés électroniques.

Lorsque la température augmente la couverture en hydrogène diminue, alors que l'émission secondaire d'électrons et de l'ionisation de surface augmente. Comme l'activation de la désorption des atomes d'hydrogène dans le diamant commence vers 900° , nous pouvons supposer qu'à 400° nous avons un état de surface qui présente à la fois un taux de couverture d'hydrogène élevé et une probabilité de capture d'électron

forte. Cet état conduit à un maximum de rendement d'ions négatifs. Pour corroborer cette explication des mesures Raman ont été réalisées et seront présentées par la suite.

Sur la Figure 3.37, nous présentons les FDINs de la Figure 3.36 normalisés à 1 dans le but de comparer les formes obtenues pour différentes températures. Nous remarquons que la forme des FDINs est identique quelque soit la température contrairement à ce qu'on a vu sur le HOPG. Malgré les changements de rendement d'ions négatifs la forme ne change pas. Ceci signifie que la contribution des deux mécanismes de production des ions négatifs la rétrodiffusion et la pulvérisation, reste constante. Une de fois de plus ceci tend à prouver que le taux de couverture en hydrogène ne varie pas.

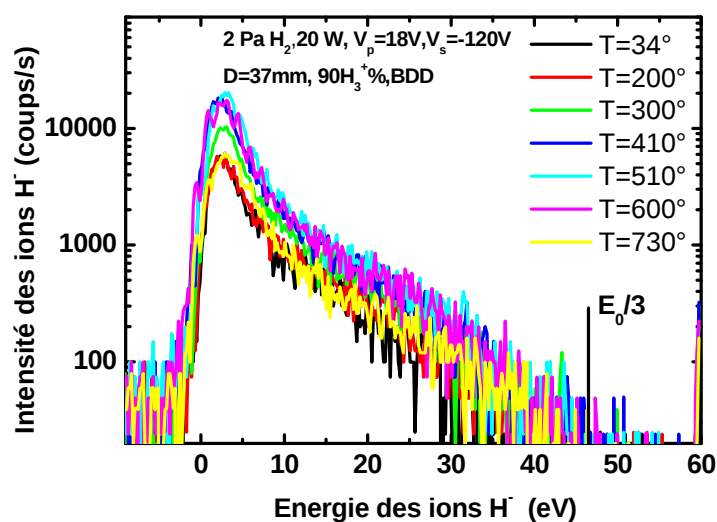


Figure 3.36 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition 1 avec $V_s=-120V$ et $V_p=18V$, sur BDD à différentes températures.

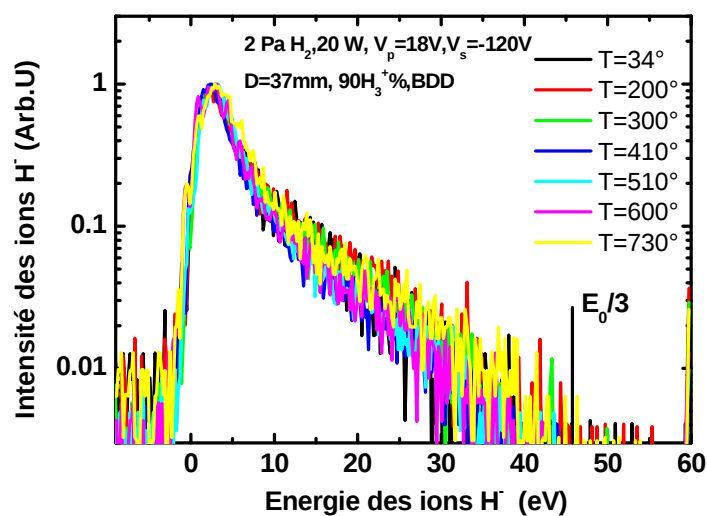


Figure 3.37 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 1 avec $V_s=-120V$ et $V_p=18V$, sur BDD à différentes températures.

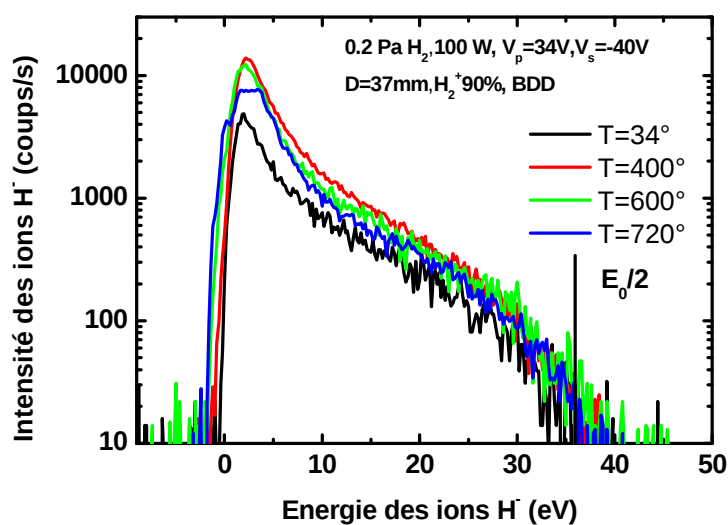


Figure 3.38 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-40V$ et $V_p=34V$, sur BDD à différentes températures.

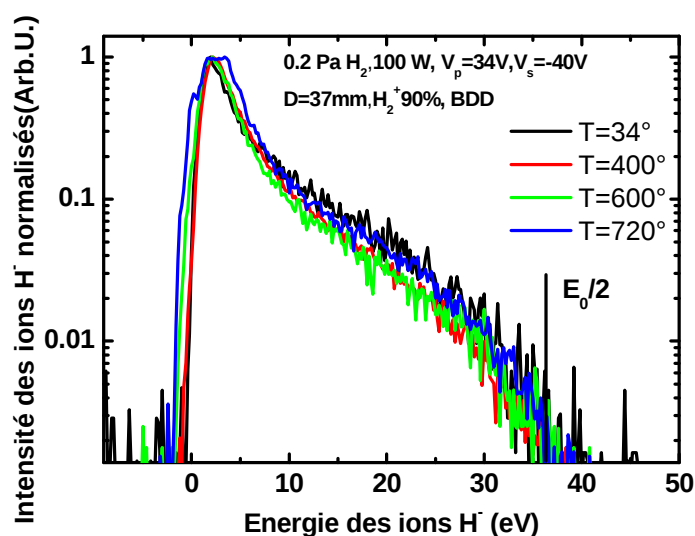


Figure 3.39 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-40V$ et $V_p=34V$, sur BDD à différentes températures.

Les Figure 3.38 et Figure 3.39 présentent les fonctions de distribution des ions négatifs mesurées dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s=-40V$, sur une surface de BDD à différentes températures. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus dans la condition 1.

3.6.4 Comparaison HOPG/BDD

Les Figure 3.40 et Figure 3.41 présentent l'intensité absolue (l'aire en dessous de la FDIN) en fonction de l'énergie des ions positifs incidents (différents V_s) sur deux surfaces différentes HOPG et BDD à deux températures différentes 34° et 400° . Les expériences sont réalisées dans les conditions 1 et 2 respectivement. Les résultats obtenus montrent, comme déjà mentionné, des intensités très similaires sur les deux surfaces à température ambiante. Par contre à 400° le BDD donne un rendement des ions négatifs jusqu'à 5 fois plus grand que celui obtenu sur une surface de HOPG à température ambiante. Le rendement d'ions négatifs augmente avec l'énergie des ions positifs (Figure 3.40) et cela est dû à l'augmentation du taux de pulvérisation avec l'énergie. Sur la même

gamme d'énergie par nucléon on voit les mêmes tendances sur les deux figures. La décroissance de signal observé sur la Figure 3.41 est due à un problème de collection des ions négatifs par le spectromètre de masse.

Ce résultat montre une production efficace des ions négatifs H^- sur le diamant dopé au bore à $400^\circ C$, ce qui est très encourageant pour le développement de sources d'ions négatifs sans Cs. Le rendement obtenu sur le BDD à 400° est jusqu'à 5 fois plus grand que celui obtenu sur le HOPG à température ambiante. Nous avons vu que les propriétés de surface jouent un rôle critique sur la production des ions négatifs. Afin d'essayer de comprendre quelles sont les propriétés mises en jeu nous avons réalisé une étude sur d'autres matériaux carbonés, en particulier sur d'autres types de diamant.

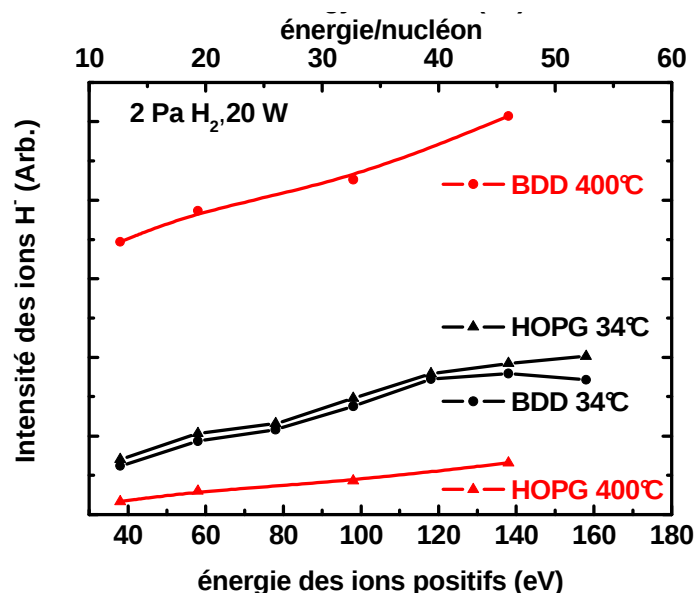


Figure 3.40 Intensité absolue des IN en fonction de l'énergie des ions positifs incidents (en bas) et l'énergie par nucléon des ions positifs incidents (en haut) mesurée dans la condition 1 sur HOPG et BDD à 34 et 400° .

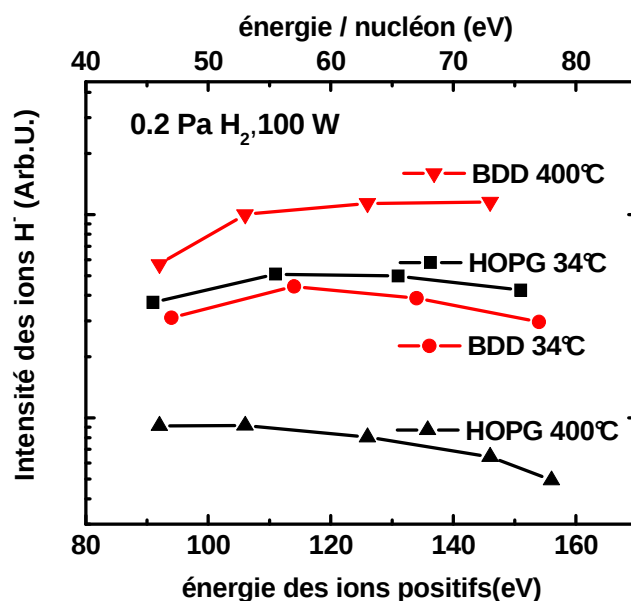


Figure 3.41 Intensité absolue des IN en fonction de l'énergie des ions positifs incidents (en bas) et l'énergie par nucléon des ions positifs incidents (en haut) mesurée dans la condition 2 sur HOPG et BDD à 34 et 400°.

3.6.5 Comparaison HOPG avec différents diamants:

Après avoir présenté les résultats obtenus sur le HOPG et BDD en détail, nous présentons les expériences faites sur d'autres surfaces de diamant (diamant nano cristallin NCD et diamant ultra nano cristallin uNCD, diamant micro cristallin μ CD) et sur des surfaces de carbone amorphe diamond-like carbon DLC. (Figure 3.42, Figure 3.43, Figure 3.44, Figure 3.45, Figure 3.46, Figure 3.47, Figure 3.48, Figure 3.49 et Figure 3.50) Les fonctions de distribution en énergie des ions négatifs présentées sur ces figures, ont été mesurées dans la condition 2 à des tensions de surface différentes et à différentes températures ($T=34, 200, 400, 500, 600, 700, 800^{\circ}\text{C}$). Les résultats obtenus sur les diamants (NCD et uNCD) montrent une cohérence avec les résultats obtenus sur le diamant dopé au bore. Le signal monte lorsqu'on augmente la température pour atteindre un maximum autour de 400°C puis il descend (voir Figure 3.42 et Figure 3.43). La forme de la FDIN est conservée quelle que soit la température ce qui signifie que nous avons les

mêmes mécanismes de production des ions négatifs, la rétrodiffusion et la pulvérisation, et que la contribution de ces deux mécanismes de production reste constante avec la température (voir Figure 3.46, Figure 3.47 et Figure 3.48). Ceci est en accord avec des calculs de dynamique moléculaire [¹²³] montrant qu'une température comprise entre 300 et 1400K a peu d'effet sur la rétention d'hydrogène sur une surface de diamant exposée à un flux d'hydrogène.

Les résultats obtenus sur le diamant micro cristallin μ CD et sur le carbone amorphe DLCb sont plutôt proches de ceux obtenus sur une surface de graphite HOPG. Ces matériaux présentent une légère augmentation des intensités des ions négatifs à 200°C puis une diminution à 400°C (voir Figure 3.44 et Figure 3.45). A 400°C les formes des FDINs sont différentes (voir Figure 3.49 et Figure 3.50). Ceci est dû probablement à l'augmentation de la contribution de la rétrodiffusion.

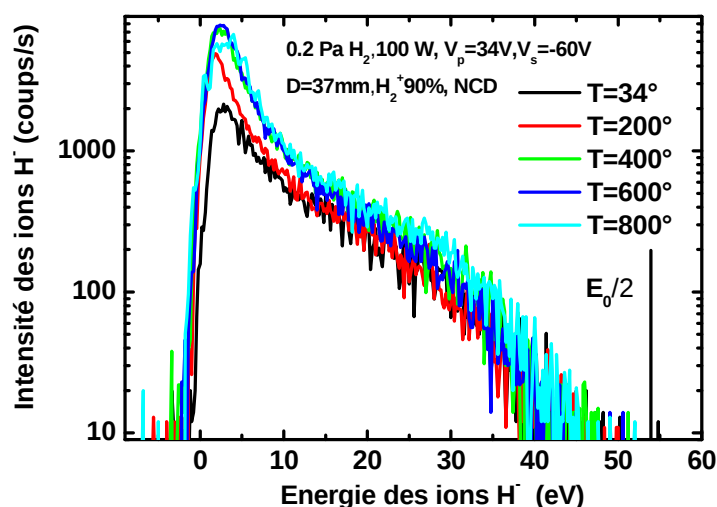


Figure 3.42 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition 2 avec Vs=-60V et Vp=34V, sur NCD à différentes températures.

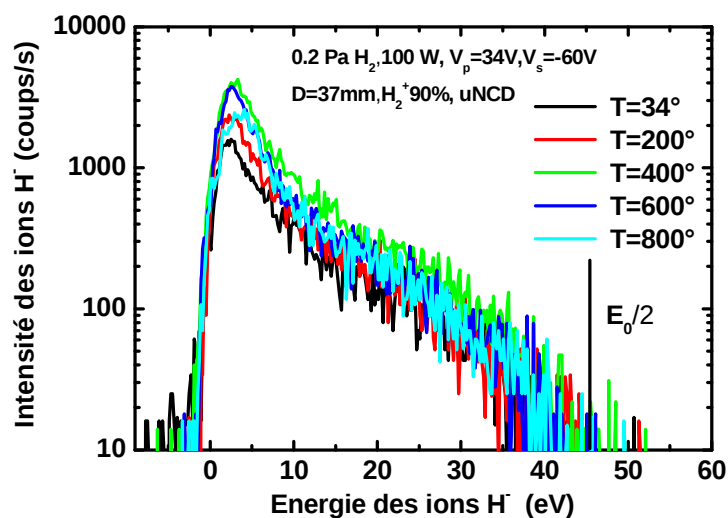


Figure 3.43 Fonctions des distributions des IN mesurées dans la condition2 avec $V_s=-60V$ et $V_p=34V$, sur uNCD à différentes températures.

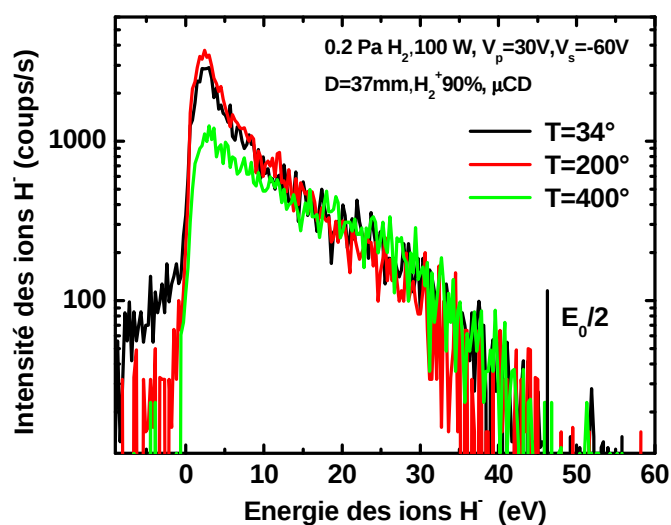


Figure 3.44 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-60V$ et $V_p=30V$, sur μCD à différentes températures.

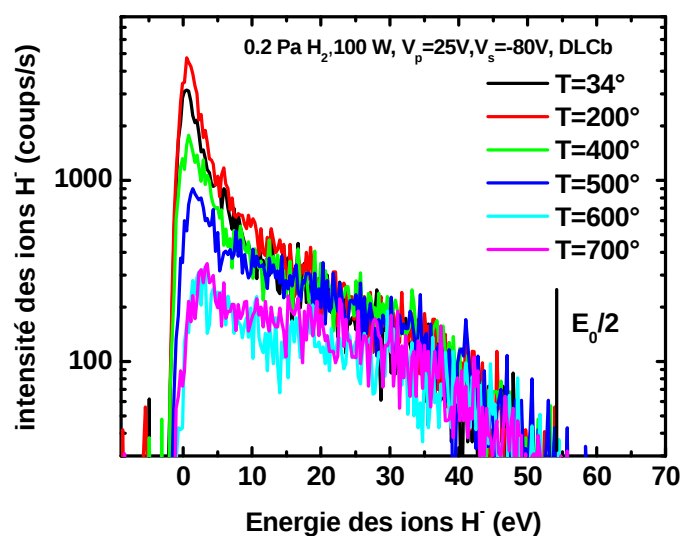


Figure 3.45 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition 2 avec V_s=-80V et V_p=25V, sur DLCb à différentes températures.

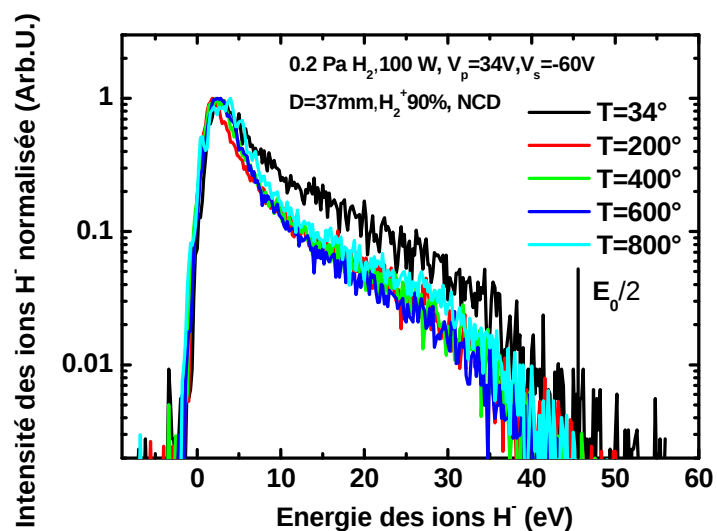


Figure 3.46 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec V_s=-60V et V_p=34V, sur NCD à différentes températures.

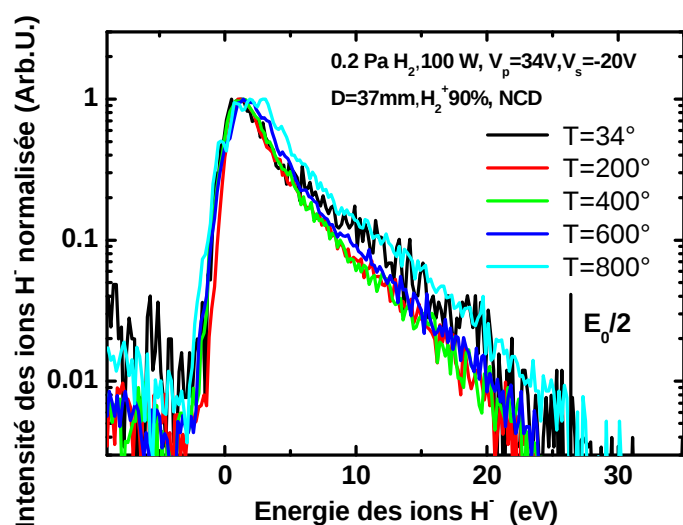


Figure 3.47 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s = -20V$ et $V_p = 34V$, sur NCD à différentes températures.

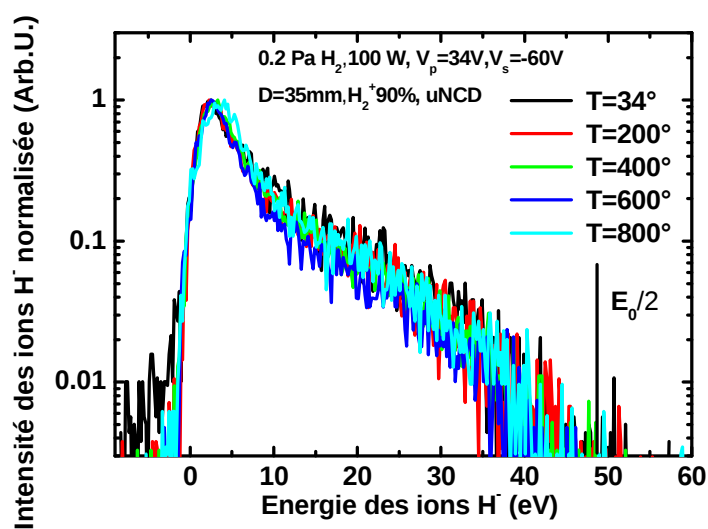


Figure 3.48 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s = -60V$ et $V_p = 34V$, sur uNCD à différentes températures.

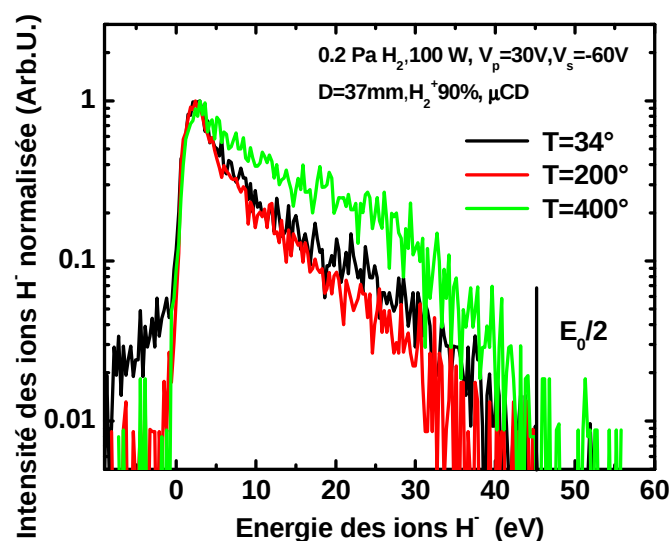


Figure 3.49 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-60V$ et $V_p=30V$, sur μCD à différentes températures.

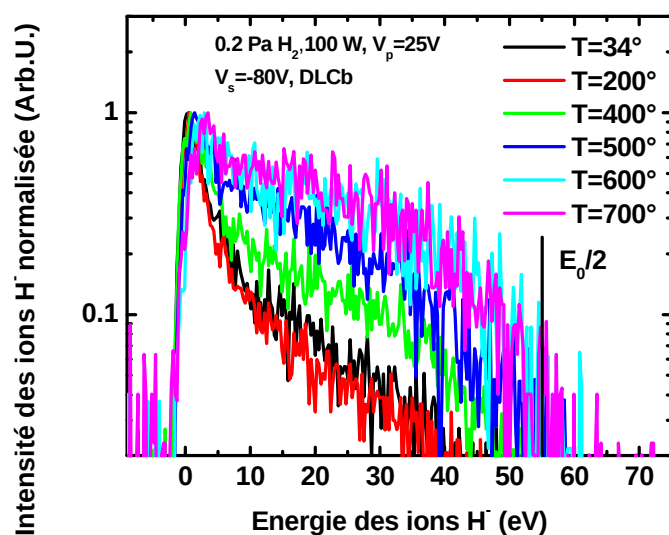


Figure 3.50 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-100V$ et $V_p=25V$, sur DLCb à différentes températures.

Sur les Figure 3.51, Figure 3.52, Figure 3.53 et Figure 3.54, des comparaisons des FDINS ont été faites à 400°C entre les différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD, μ CD et DLCb). Les FDINS non normalisées (Figure 3.51 et Figure 3.52) permettent de comparer les intensités alors que les FDINS normalisées (Figure 3.53 et Figure 3.54) permettent de comparer les formes. Les Figure 3.51 et Figure 3.52 montrent que le BDD et le NCD produisent le plus d'ions négatifs à 400°C suivi de l'uNCD puis de DLCb puis de μ CD puis de HOPG. Ceci se voit clairement sur la Figure 3.55 où l'on compare les intensités absolues des ions négatifs. Sur la Figure 3.53 nous constatons que la forme des FDINS est la même sur le BDD, le NCD et l'uNCD à $T=400^\circ$ et qu'elle est différente pour le HOPG. Comme cela a déjà été observé pour le BDD il n'y a pas de changement de contribution des deux mécanismes de création des ions négatifs lorsque l'on augmente la température jusqu'à 400°C. Sur la Figure 3.54 nous voyons que la forme des FDINS est la même sur le μ CD et le DLCb à 400°C et qu'elle est différente pour le HOPG à 34°C et à 400°C. Ceci est dû probablement au changement de contribution des deux mécanismes de création des ions négatifs sur ces matériaux (HOPG, μ CD et le DLCb) en fonction de la température. Le changement de forme est plus marqué dans le cas du HOPG (Figure 3.54). Par conséquent, nous pouvons supposer que la diminution du taux de couverture d'hydrogène sur le DLCb est limitée. Ceci est aussi en accord avec des calculs de dynamique moléculaire [123] montrant qu'une température de 400°C a peu d'effet sur la couverture d'hydrogène en surface d'un matériau a-CH exposé à un flux d'hydrogène.

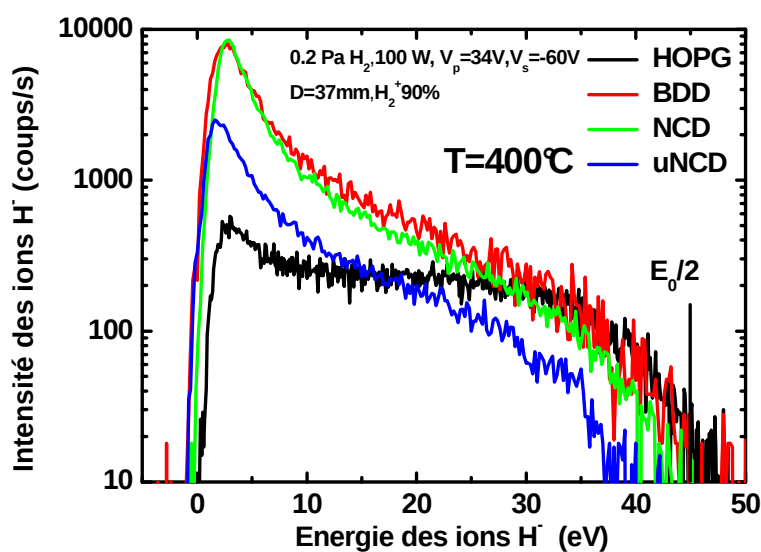


Figure 3.51 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-60\text{V}$ et $V_p=34\text{V}$, sur les différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD).

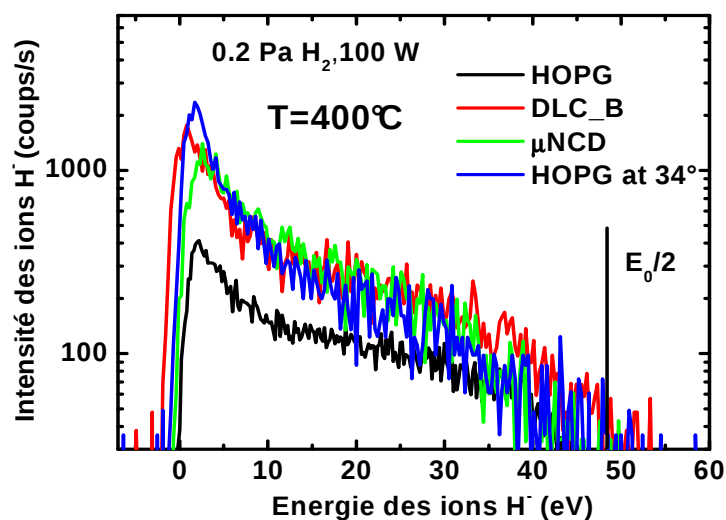


Figure 3.52 Fonctions de distribution des IN mesurées dans la condition 2 avec $V_s=-80\text{V}$ et $V_p=25\text{V}$, sur les différents matériaux (HOPG, μCD et DLCb) à $T=400^\circ\text{C}$.

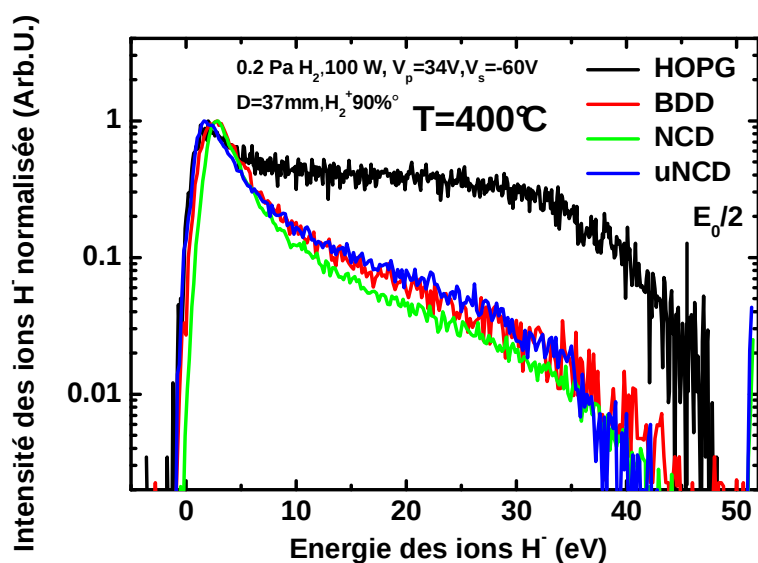


Figure 3.53 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s = -60 \text{ V}$ et $V_p = 32 \text{ V}$, sur les différents matériaux (HOPG, BDD, NCD, uNCD) à $T = 400^\circ\text{C}$.

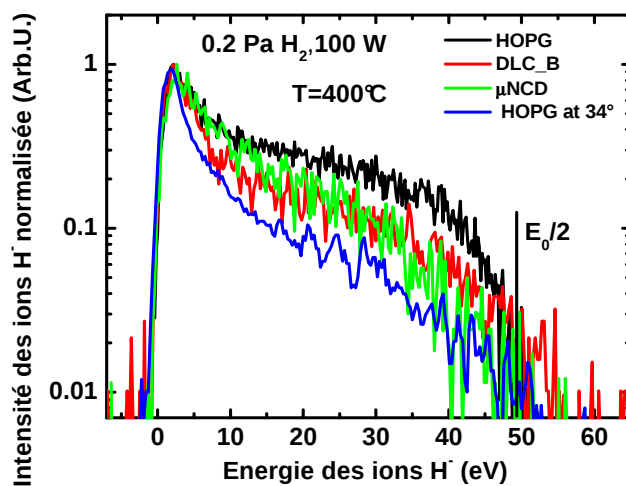


Figure 3.54 Fonctions de distribution des IN normalisées à 1 mesurées dans la condition 2 avec $V_s = -80 \text{ V}$ et $V_p = 25 \text{ V}$, sur les différents matériaux (HOPG, μCD et DLCb) à $T = 400^\circ\text{C}$.

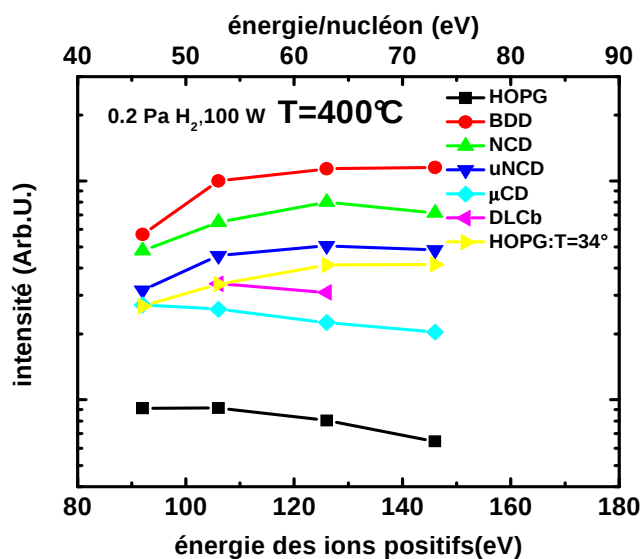


Figure 3.55 Intensité absolue des IN en fonction de l'énergie des ions positifs incidents (en bas) et l'énergie par nucléon des ions positifs incidents (en haut) mesurée dans la condition 2 sur (HOPG, BDD, NCD, uNCD, μCD et DLCb) à 400°C et HOPG à 34°C.

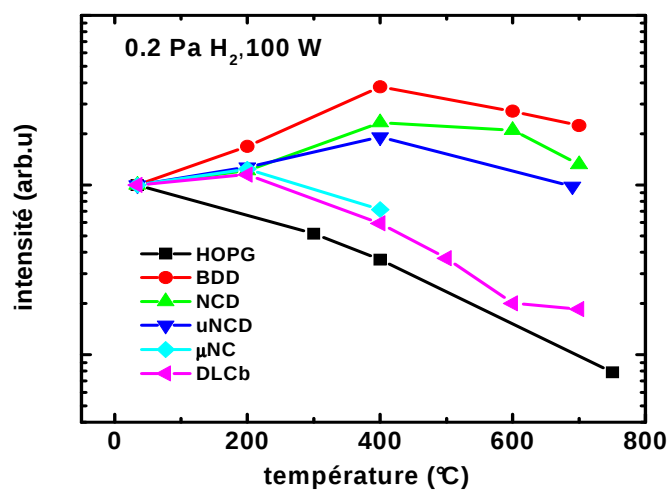


Figure 3.56 Intensités absolues des IN normalisée en fonction de la température mesurées dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s = -80$ V sur différents matériaux HOPG, BDD, NCD, uNCD, μCD et DLCb. Les intensités à température ambiante ont toutes été normalisées à 1.

La Figure 3.56 représente la variation de l'intensité absolue des ions négatifs mesurés sur les différents matériaux en fonction de la température. Elle présente les intensités absolues des ions négatifs mesurées dans la condition 2 avec une tension de surface $V_s = -80V$ à différentes températures sur les différents matériaux HOPG, BDD, NCD, uNCD, μCD et DLCb, normalisées à l'intensité absolue des ions négatifs mesurée à température ambiante. Le résultat montre une diminution de l'intensité des ions négatifs mesurée sur le HOPG, le DLCb et le μCD avec la température à l'exception d'une petite montée remarquée sur le μCD et le DLCb à 200°C. Il montre une augmentation de cette intensité avec la température pour atteindre un maximum à 400°C puis une diminution sur les différents diamants BDD, NCD et uNCD. Afin de comprendre ces variations nous avons réalisé des analyses de surface après exposition au plasma à différentes températures. Ces analyses sont présentées dans la partie suivante.

3.6.6 Mesures Raman à haute température :

Sur les Figure 3.57, Figure 3.58, Figure 3.59, Figure 3.60, Figure 3.61 et Figure 3.62, nous présentons respectivement les spectres Raman faits sur les surfaces vierges et exposées au plasma dans les conditions 1 et 2 à différentes températures pour les différents matériaux HOPG, BDD, NCD, uNCD, μCD et DLCb.

Les spectres Raman mesurés sur le BDD et le NCD (Figure 3.58 et Figure 3.59) montrent que la surface de diamant est partiellement reconstruite lors du bombardement de l'échantillon à haute température. En effet pour le BDD nous observons que la bande D disparaît lorsque la température augmente et que le spectre obtenu après exposition à haute température est très similaire au spectre du BDD vierge. Pour le diamant NCD nous constatons qu'en augmentant la température le pic du diamant à 1330 cm^{-1} augmente et le signal entre la bande G et le pic du diamant diminue. A 600°C le spectre obtenu est très proche du spectre du diamant NCD vierge. Ce comportement observé sur les surfaces de diamant dopé au bore (BDD) et du diamant nano cristallin (NCD) avec la température

peut expliquer l'augmentation du rendement d'ions négatifs mesurés. En effet le diamant est connu comme un excellent émetteur d'électron. Les propriétés favorisant l'émission d'électrons favorisent sans doute aussi la création d'ions négatifs.

Le diamant dopé au bore (BDD) est un polycristallin, présente fréquemment la face (111) en surface. Les diamants ayant cette orientation ont généralement une affinité électronique négative ce qui est très favorable à la capture d'un électron par une particule incidente [124]. Le diamant nano cristallin (NCD) présente d'excellentes propriétés d'émission de champs, ce qui peut être corrélé avec une affinité électronique négative [125]. Malheureusement les spectres Raman mesurés en fonction de la température ne présentent que peu de différence et ne sont pas utiles (Figure 3.60 et Figure 3.61). De point de vue de la production d'ions négatifs, l'uNCD se comporte comme le BDD et le NCD avec la température mais l'intensité des ions négatifs mesurée sur cette surface est inférieure. La taille des cristaux fixent le seuil d'émission des électrons [125]. L'uNCD a donc sans doute de moins bonnes propriétés d'émission de champ et d'émission d'ions négatifs.

Le diamant micro cristallin (μ CD) est le seul diamant dont l'intensité des ions négatifs diminue avec la température (Figure 3.44). Il est un polycristallin mais il présente fréquemment la face (100). Cette orientation n'est pas censée conduire à une affinité électronique négative. Ceci et la grande inhomogénéité de la surface peut expliquer la diminution de l'intensité des ions négatifs sur ce matériau. Les spectres Raman ne présente pas des variations notables avec la température et ne sont pas exploitables pour l'interprétation des résultats sur le μ CD.

Contrairement à ce que nous avons vu sur les diamants, le rendement d'ions négatifs sur le DLCb et le HOPG diminue en fonction de la température. Les spectres Raman mesurés sur le graphite HOPG montrent une reconstruction de la surface avec la température [56] (Figure 3.57). Ceci est lié à la diminution des défauts en surface. Les spectres Raman mesurés sur le DLCb (Figure 3.62) montrent une modification de la structure du matériau avec la température. La bande D augmente et la bande G situé à 1540 cm^{-1} dérive vers des valeurs plus grandes quand la température monte. Ces modifications sont attribuées à

l'augmentation de la taille des domaines aromatiques en surface et par conséquent à la diminution du nombre des liaisons sp^3 présentes dans le matériau [126]. Comme la plupart des ions négatifs mesurés est créé par la pulvérisation (chapitre 2), la diminution de l'intensité des ions négatifs sur le HOPG et le DLCb est probablement due à la diminution du taux de couverture d'hydrogène en surface en lien avec la réduction des liaisons sp^3 en surface. De plus, le graphite est connu comme un mauvais émetteur d'électron, l'augmentation du rapport sp^2/sp^3 diminue probablement la probabilité de capture et ne permet pas de contre balancer la diminution du taux de couverture en hydrogène.

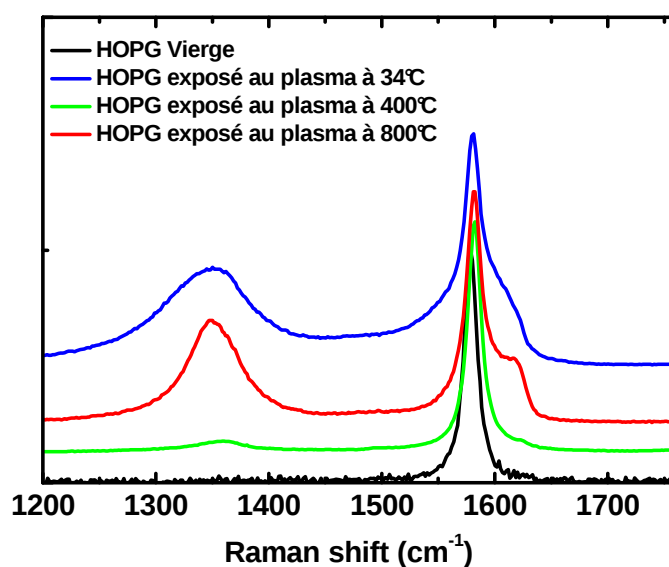


Figure 3.57 Spectres Raman du HOPG vierge et du HOPG exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à différentes températures : $T=34, 400$ et 800°C dans la condition 1 (2Pa 20W).

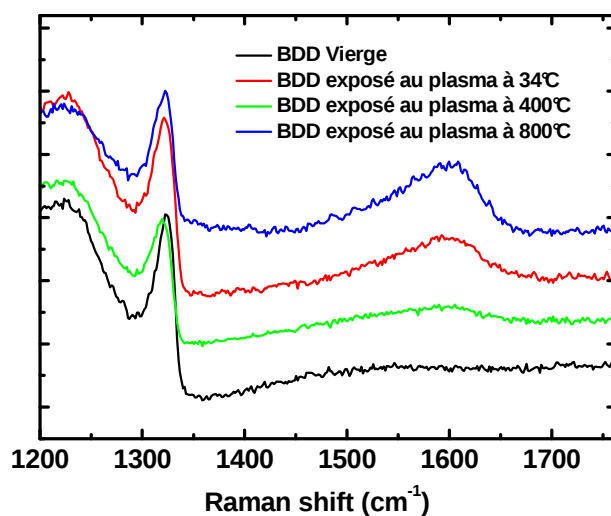


Figure 3.58 Spectres Raman du BDD vierge et du BDD exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à différentes températures : $T=34, 400$ et 800°C dans la condition 1 (2Pa 20W).

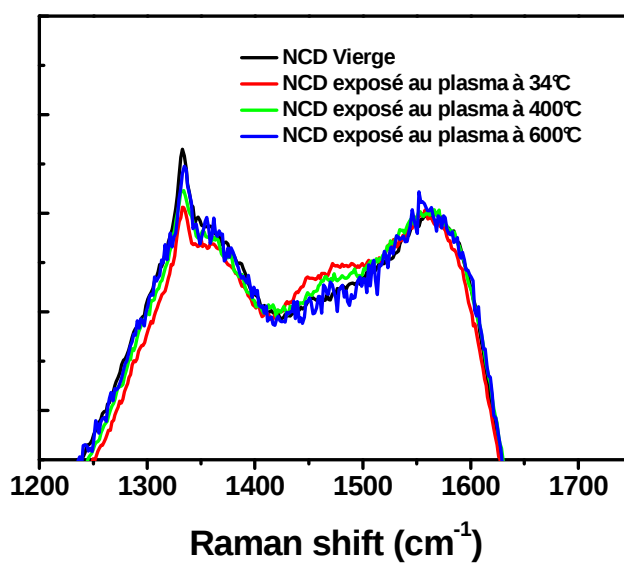


Figure 3.59 Spectres Raman du NCD vierge et du NCD exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à différentes températures : $T=34, 400$ et 600°C dans la condition 2 (0.2Pa 100W).

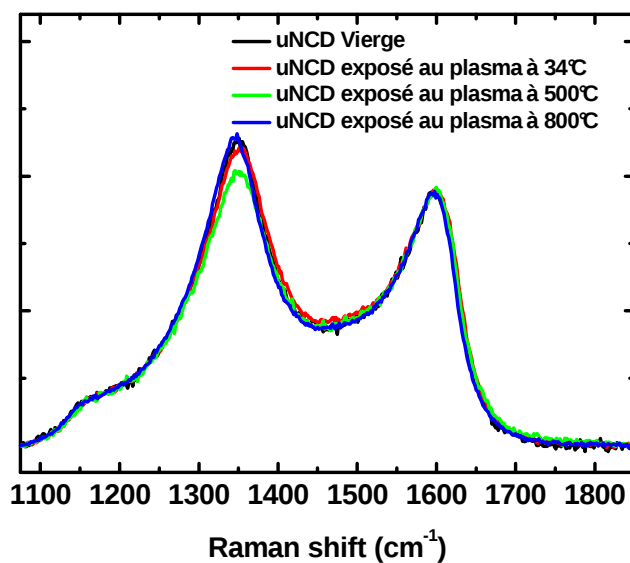


Figure 3.60 Spectres Raman du uNCD vierge et du uNCD exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à différentes températures : $T=34, 500$ et 800°C dans la condition 2 (0.2Pa 100W).

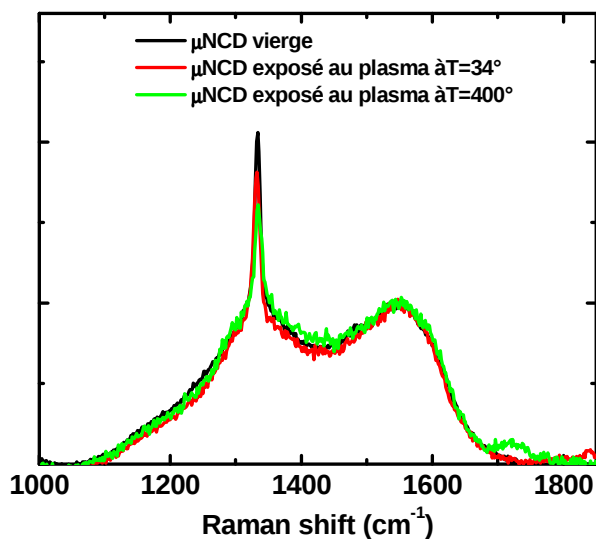


Figure 3.61 Spectres Raman du μNCD vierge et du μNCD exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à différentes températures : $T=34$ et 400°C dans la condition 2 (0.2Pa 100W).

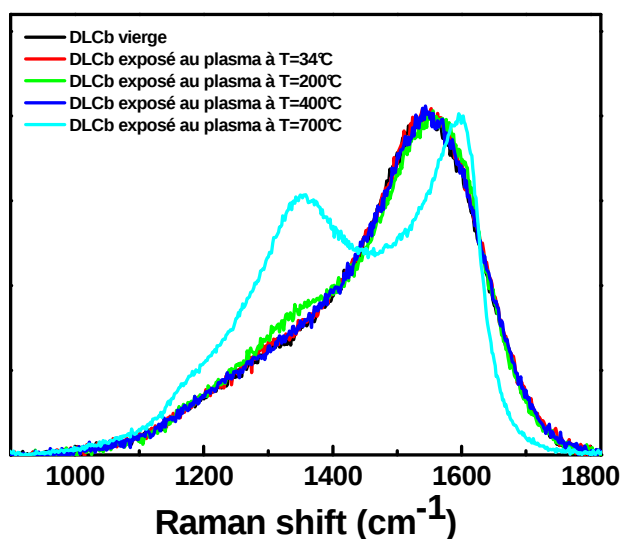


Figure 3.62 Spectres Raman du DLCb vierge et du DLCb exposé au plasma à une énergie $E_0=140\text{eV}$ à différentes températures : $T=34, 200, 400$ et 700°C dans la condition 2 (0.2Pa 100W).

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les formes et les intensités des fonctions de distribution des ions négatifs sur les différents matériaux (carbones et métaux) dans le but de comparer les mécanismes de production et les rendements des ions négatifs.

Les formes des FDINs mesurées sur les métaux sont différentes de celles mesurées sur les surfaces carbonées. Comme les rendements des ions négatifs sont plus importants sur les surfaces carbonées, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre aux matériaux carbonés.

Les fonctions de distribution des ions négatifs mesurées sur les différents matériaux carbonés (HOPG, BDD, NCD, uNCD, μCD , DLCb, C60 et C70) présentent la même forme à la température ambiante. Ceci montre que les mécanismes impliqués dans la production des ions négatifs sont les mêmes sur toutes les matériaux (la pulvérisation et

la rétrodiffusion) et que la contribution de ces deux mécanismes dans la FDIN est la même sur toutes les surfaces carbonées. Le meilleur rendement d'ions négatif à basse température a été observé sur le DLC. Des mesures Raman ont été faites sur les surfaces vierges et exposées au plasma afin de caractériser l'état de chaque surface. Le bombardement ionique des matériaux dans le plasma modifie la structure en surface. Les spectres Raman mesurés montrent la création des défauts en surface sur le HOPG, le BDD et le NCD.

Les fonctions de distribution des ions négatifs mesurées sur les différents matériaux carbonés (HOPG, BDD, NCD, uNCD, μ CD et DLCb) à différentes températures présentent des formes différentes. Les formes de la FDIN mesurées sur le BDD, le NCD et l'uNCD ne changent pas avec la température. Ceci montre que la contribution des deux mécanismes de production dans la FDIN sur ces matériaux ne change pas avec la température. Le rendement d'ions négatifs mesuré sur ces matériaux (BDD, NCD et uNCD) augmente avec la température pour atteindre un maximum à 400°C puis il diminue. Le meilleur rendement d'ions négatifs à toutes températures est mesuré sur le diamant dopé au bore (BDD) à 400°C. Sur le HOPG, le μ CD et le DLCb la forme de la FDIN change avec la température ce qui implique un changement de la contribution des mécanismes de production avec la température. Le rendement d'ions négatifs mesuré sur ces matériaux (HOPG, μ CD et DLCb) diminue globalement avec la température. Les mesures Raman faites à haute température montrent que nous reconstruisons la plupart des surfaces ce qui est favorable à l'ionisation de surface dans le cas des matériaux diamants et défavorables dans le cas des matériaux à forte proportion de carbone sp^2 .

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail de cette thèse peut se diviser en deux grandes parties :

- 1- L'étude de la forme de la fonction de distribution des ions négatifs mesurée sur une surface de graphite HOPG. Ce travail de modélisation a été réalisé dans le chapitre 2.
- 2- L'étude des formes et des intensités des fonctions de distribution des ions négatifs sur différents matériaux (carbones et métaux).

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, un important travail technique a été effectué pour définir un protocole expérimental correct. Lors de cette thèse deux conditions expérimentales ont été utilisées : 2Pa H₂ 20W (la condition 1) et 0.2 Pa H₂ 100W (la condition 2). Les fonctions de distribution des ions négatifs ont été obtenues en polarisant dans un plasma un échantillon disposé en face d'un spectromètre de masse.

La première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de la forme de la FDIN. Dans ce but une modélisation complète de la fonction de distribution des ions négatifs a été réalisée. L'objet de cette étude était d'obtenir plus d'informations sur la production d'ions négatifs en surface. Les fonctions de distribution, en angle et en énergie des particules émises par une surface de graphite HOPG bombardée par le plasma ont été calculées par le logiciel SRIM. Ces fonctions ont été assimilées aux fonctions de distribution en angle et en énergie des ions négatifs émis par l'échantillon. Les trajectoires des ions négatifs dans les gaines devant la surface et le spectromètre ont été calculées en tenant compte de leur angle et de leur énergie d'émission tels que calculés par SRIM. En utilisant l'angle d'arrivée et l'énergie des ions négatifs sur le spectromètre de masse, la probabilité de transmission à l'intérieur du spectromètre de masse des ions négatifs a été calculée par le logiciel SIMION. L'excellent accord obtenu entre la fonction de distribution des ions négatifs calculée et celle mesurée valide notre modélisation. Nous avons montré que la FDIN émise par la surface est très différente de celle mesurée par le spectromètre de

masse et que les gaines dans le plasma et l'angle d'acceptance du spectromètre de masse influent beaucoup sur la collection des ions négatifs. Ainsi, la forme des FDINs mesurées est principalement déterminée par la proportion d'ions négatifs provenant des deux mécanismes de production (la pulvérisation et la rétrodiffusion).

La deuxième partie de cette thèse a été consacrée à l'étude des formes et des intensités des fonctions de distribution des ions négatifs sur les différents matériaux (carbones et métaux). Les rendements d'ions négatifs mesurés sur les surfaces carbonées sont plus importants que ceux mesurés sur les métaux.

Les fonctions de distribution des ions négatifs mesurées sur les différents matériaux carbonés (HOPG, BDD, NCD, uNCD, μ CD, DLCa, DLCb, C60 et C70) présentent la même forme à la température ambiante. Ceci montre que les mécanismes de production des ions négatifs sur ces différentes surfaces sont les mêmes et que la contribution des ces mécanismes de production à la FDIN est constante. Le meilleur rendement d'ions négatif à basse température a été observé sur le DLC. Les mesures Raman faites sur les surfaces vierges et exposées au plasma de ces matériaux ont montré la création de défauts en surface sur le HOPG, le BDD et le NCD lors du bombardement ionique. Une étude a été réalisée sur ces différents matériaux carbonés à différentes températures. Les fonctions de distribution des ions négatifs mesurées présentent des formes différentes. Les formes de la FDIN mesurées sur le BDD, le NCD et l'uNCD ne changent pas avec la température. Le rendement d'ions négatifs mesuré sur ces matériaux (BDD, NCD et uNCD) augmente avec la température présente un maximum à 400°C, puis diminue. Le meilleur rendement d'ions négatifs à toutes températures est mesuré sur le diamant dopé au bore (BDD) à 400°C. Sur le HOPG, le μ CD et le DLCb la forme de la FDIN change avec la température et le rendement d'ions négatifs mesuré sur ces matériaux diminue globalement avec la température. Les mesures Raman faites à haute température montrent que nous reconstruisons la plupart des surfaces ce qui est favorable à l'ionisation de surface dans le cas des matériaux diamants et défavorables dans le cas des matériaux à forte proportion de carbone sp^2 .

Dans le futur, il faudra aller plus loin dans les études de la production des ions négatifs sur les diamants et étudier plus en détail les métaux et les semi-conducteurs. D'autres diagnostics de surface seront utiles afin de bien caractériser l'état de la surface et révéler les propriétés physiques en surface qui conduisent à un rendement d'ion négatif élevé.

Annexe :

Pour :

Dans ce cas nous avons une gaine électronique.

Ce calcul a déjà été fait par Loïc Schiesko, pour plus de détails voir la référence [1¹²⁷]. Pour calculer le profil de potentiel dans la gaine, nous considérons un plasma dont les libres parcours moyens ion-ion, ion-électron et ion-neutre sont très grands devant la taille de la gaine. Nous sommes dans le cas d'une gaine non collisionnelle. Les distributions des électrons et des ions du plasma sont considérées maxwelliennes. Nous considérons que la densité ionique est négligeable devant la densité électronique. Le profil de potentiel dans la gaine est établi par les électrons. Pour simplifier le calcul, on néglige les électrons secondaires émis, nous supposons que les électrons entrent dans la gaine avec une vitesse moyenne $\mathbf{u}_0$ et une densité $\mathbf{n}$.

Nous choisissons un potentiel nul au bord de la gaine ($y=0$). Figure 0.1.

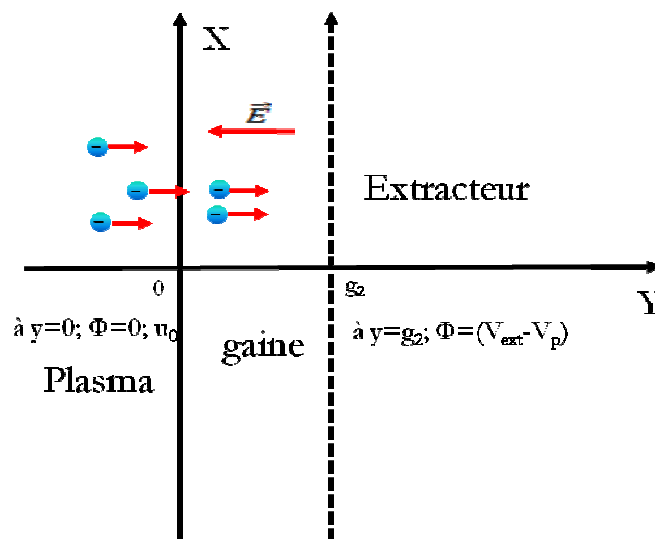


Figure 0.1

D'après la loi de conservation de l'énergie on a :

$$\frac{1}{2}m_e \cdot \overrightarrow{v_0}^2 = -e\Phi_y + \frac{1}{2}m_e \cdot \overrightarrow{v_y}^2$$

Alors

$$v_y = \sqrt{v_0^2 + \frac{2 \cdot e \cdot \Phi_y}{m_e}}$$

avec m_e masse de l'électron, v_y vitesse de l'électron et Φ_y le potentiel dans la gaine.

La conservation de la densité de courant donne :

$$n \cdot v_0 = n_y v_y$$

$$n_y = n \left(1 + \frac{2 \cdot e \cdot \Phi_y}{v_0^2 \cdot m_e}\right)^{-1/2}$$

L'équation de Poisson s'écrit : $\Delta\Phi_y = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$

où ρ est la densité de charge.

On a alors :

$$\Delta\Phi_y = \frac{d^2\Phi_y}{dy^2} = \frac{n_y \cdot e}{\varepsilon_0} = \frac{n \cdot e}{\varepsilon_0} \left(1 + \frac{2 \cdot e \cdot \Phi_y}{v_0^2 \cdot m_e}\right)^{-1/2}$$

Le même calcul déjà fait pour obtenir (10) donne :

$$\frac{d\Phi_y}{dy} = \sqrt{\frac{2 \cdot n \cdot m \cdot v_0^2}{\varepsilon_0}} \left[\left(1 + \frac{2 \cdot e \cdot \Phi_y}{v_0^2 \cdot m_e}\right)^{1/2} - 1\right]^{1/2}$$

Le potentiel dans la gaine est calculé numériquement.

D'après la loi fondamentale de la dynamique on a :

$$m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \cdot \vec{E}$$

On projette suivant X :

$$m \cdot \frac{dv_x}{dt} = 0$$

alors :

$$x_2 = v_1 \sin \theta_1 \cdot t_3$$

Et suivant Y :

$$m \cdot \frac{dv_y}{dt} = -e \cdot E = e \cdot \frac{d\Phi_y}{dy}$$

D'après l'équation (10) on a :

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = \frac{2 \cdot e}{m_e} \Phi_y + c_1$$

D'où

$$\frac{dy}{dt} = \sqrt{\frac{2 \cdot e}{m_e} \Phi_y + c_1}$$

Avec $c_1 = v_{1y}^2$

D'où

$$t_2 = \int \frac{dy}{\sqrt{\frac{2 \cdot e}{m_e} \Phi_y + v_{1y}^2}}$$

Intégrale résolue numériquement par la méthode des trapèzes.

La déviation subie par l'ion dans la gaine est :

$$x_2 = v_1 \sin \theta_1 \cdot \int \frac{dy}{\sqrt{\frac{2 \cdot e}{m_e} \Phi_y + v_{1y}^2}}$$

Pour calculer la déviation de l'ion entre la surface et le spectromètre de masse, il suffit d'additionner les déviations dans chaque région, on a donc :

$$\mathbf{Dev} = \mathbf{x}_1 + \mathbf{d}_1 + \mathbf{x}_2$$

Bibliographie:

- ¹ M. Hanada, M. Kashiwagi, T. Morishita, M. Taniguchi, Y. Okumura, T. Takayanagi, K. atanabe, *Fusion Engineering and Design* 56–57 (2001).
- ² K. Watanabe, T. Amemiya, M. Hanada, T. Iga, T. Imai, T. Inoue, M. Kashiwagi, M. Kuriyama, T. Morishita, Y. Okumura, T. Takayanagi, and T. Yamamoto, review of scientific instruments, 73, 2002.
- ³ Chutjian A, Garscadden A and Wadehra J M 1996 *Phys. Rep.***264** 393
- ⁴ Chistophorou L G and Olthoff J K 2002 *Appl. Surf. Sci.***192** 309
- ⁵ R Middleton, *Nuclear Instruments and Methods*, **144** (1977) 373
- ⁶ R Middleton, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **214** (1983) 139
- ⁷ T. Inoue *et al.*, in Ref. 8, p. 316.
- ⁸ Y. Takeiri, O. Kaneko, K. Tsumori, Y. Oka, M. Osakabe, K. Ikeda, E. Asano, T. awamoto, and R. Akiyama. *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1225 (2000).
- ⁹ Belchenko Yu.I., Dimov G.I. and Dudnikov V.G. 1974 *Nucl. Fusion* **14** 113
- ¹⁰ Van os C. F. A., Heeren R. M. A., Vanamersfoort P. W., *Applied Physics Letters* 51 (1987) 1495-1497
- ¹¹ R.M.A. Heeren, D. Ciric, S . Yagura, H.J . Hopman and A.W. Kleyn, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 69 (1992) 389-402
- ¹² C. F. A. van Os, P. W. van Amersfoort, and J. Los, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 3863
- ¹³ R. M. A. Heeren, M. J. de Graaf, D. Ciric, H. J. Hopman, and A. W. Kleyn, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 4340
- ¹⁴ R.M.A. Heeren, M.J. de Graaf, D. Ćirić, H.J. Hopman, A.W. Kleyn, *Applied Surface Science* 70-71 (1993) 332-336
- ¹⁵ K. F. Wojciechowski, *Surf. Sci.* 55, 246 (1976).
- ¹⁶ K. N. Leung, S. R. Walther, and W. B. Kunkel, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 764

-
- ¹⁷ P. G. Steen and W. G. Graham, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2738
- ¹⁸ Douglas P. Moehs, Jens Peters, and Joseph Sherman, IEEE Trans. Plas. Sci., **33** (2005) 1786
- ¹⁹ U. Fantz, P. Franzen, W. Kraus, et al, Nucl. Fusion **49** (2009) 125007
- ²⁰ Dudnikov V, Johnson RP, Phys. Rev. special topics Acc. and Beams **14** (2011) 054801
- ²¹ A. Ueno, H. Oguri, K. Ikegami, Y. Namekawa, and K. Ohkoshi, Rev. Sci. Instrum. **81**, 02A720 (2010)
- ²² Mujawar MA, Karkari SK, Turner MM, Plasma Sources Sci. and Technol. **20** (2011) 015024
- ²³ Y. Shimomura, R. Aymar, V. Chuyanov, M. Huguet, R. Parker and ITER Joint Central Team, Nucl. Fusion **39** (1999) 1295
- ²⁴ R. Aymar. *Fusion Engineering and Design*, **55** (2001) 107
- ²⁵ R. Aymar, P. Barabaschi and Y. Shimomura. *Plasma Phys. Control Fusion* **44** (2002) 519
- ²⁶ Minea, T; Lifschitz, A; Maynard, G; Katsonis, K; Bretagne, J; Simonin, A , JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, **10** (2008) 1899
- ²⁷ Dudnikov, V; Chapovsky, P; Dudnikov, A ; REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS **81**, 02A714(2010)
- ²⁸ L. Schiesko, P. McNeely, U. Fantz, P. Franzen and NNBI Team, Plasma Phys. Control. Fusion **53** (2011) 085029
- ²⁹ Wunderlich D, Gutser R and Fantz U 2009 Plasma Sources Sci. Technol. **18** 045031
- ³⁰ Boeuf, J. P.; Hagelaar, G. J. M.; Sarrailh, P.; Fubiani, G.; Kohen, N., Plasma Sources Sci. Technol. **20** (2011) 015002
- ³¹ Hagelaar G. J. M.; Fubiani G.; Boeuf J-P, Source: Plasma Sources Sci. Technol. **20** (2011) 015001

-
- ³² P. Franzen, L. Schiesko, M. Fröschle, D. Wunderlich, U. Fantz and the NNBI Team, *Plasma Phys. Control. Fusion* **53** (2011) 115006
- ³³ P Svarnas, B M Annaratone, S Béchu, J Pelletier and M Bacal, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** (2009) 045010
- ³⁴ Mochalskyy S.; Lifschitz A. F.; Minea T; *Nucl. Fusion* **50** (2010) 105011
- ³⁵ Taccogna, F; Minelli, P; Longo, S; Capitelli, M; Schneider, R ; *Physics of plasmas*, **17**, 063502 (2010)
- ³⁶ Belchenko Yu.I., Dimov G.I. and Dudnikov V.G. 1974 *Nucl. Fusion* **14** 113
- ³⁷ Hemsworth R.S., Inoue, T., *IEEE transactions on plasma science*, **33** (2005) 1799
- ³⁸ H Bolt,V Barabash,W Krauss,J Linke,R Neu,S Suzuki,N Yoshida, ASDEX Upgrade Team, *Journal of Nuclear materials*, **329-333 Part1** (2004) 66
- ³⁹ S Pestchanyi,V Safronov,I Landman, *Journal of Nuclear materials*, **329-333 Part1** (2004) 697
- ⁴⁰ S.I. Krasheninnikov,A.Yu. Pigarov,T.K. Soboleva,D.J. Sigmar, *Journal of Nuclear materials*, **241-243** (1997) 283
- ⁴¹ M. A Gleeson and A.W Kleyn, *Nucl. Instrum. Phys. Res. B* **157** (1999) 48-54
- ⁴² L. Schiesko, M. Carr`ere, J-M. Layet, and G. Cartry, *App. Phy. Lett.* **95** (2009) 191502
- ⁴³ L. Schiesko, M. Carr`ere, G. Cartry and J-M. Layet, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** (2008) 035023
- ⁴⁴ L Schiesko, M. Carrère, G. Cartry and J-M. Layet, *APL* **95**, 191502, 2009
- ⁴⁵ L Schiesko, M. Carrère, G. Cartry and J-M. Layet, *PSST* **19** (2010) 045016
- ⁴⁶ P Kumar, A Ahmad, C Pardanaud, M Carrère, J M Layet,G Cartry, F Silva, A Gicquel and R Engeln, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 372002 (4pp)
- ⁴⁷ H. MOTT-SMITH AND IRVING LANGMUIR. *Physics reports*, **28**:727, 1926.
- ⁴⁸ A.S. Haka et col. *PNAS* **102** (2005), 1237

-
- ⁴⁹ Site du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France : <http://WWW.c2rmf.fr/>
- ⁵⁰ http://tierra.rediris.es/publipapers/Raman_spectroscopy_Europe.pdf
- ⁵¹ R. Poilblanc, F. Crasnier, Spectroscopie infrarouge et Raman, Collection Grenoble Sciences, EDP sciences.
- ⁵² A. V. Phelps. Journal of Physical and chemical Reference Data, 20:557, 1991.
- ⁵³ P Kumar, A Ahmad, C Pardanaud, M Carrère, J M Layet, G Cartry, F Silva, A Gicquel and R Engeln, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 372002 (4pp)
- ⁵⁴ L Schiesko, Carrère M, Cartry G and Layet J-M 2008 Plasma Sources Sci. Technol. 17 035023
- ⁵⁵ Schiesko L, Carrère M, Layet J M and Cartry G 2010 Plasma Sources Sci. Technol. 19 045016
- ⁵⁶ P Kumar, A Ahmad, C Pardanaud, M Carrère, J M Layet, G Cartry, F Silva, A Gicquel and R Engeln, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 372002
- ⁵⁷ J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, Pergamon, New York, 1985.
- ⁵⁸ James F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 1818–1823.
- ⁵⁹ J. P. Biersack, L. G. Haggmark: Nucl. Instrum. Methods **174**, 257 (1980)
- ⁶⁰ J. P. Biersack, W. Eckstein: Appl. Phys. A **34**, 73 (1984)
- ⁶¹ <http://www.srim.org/SRIM/SRIM%2008.pdf>
- ⁶² M. M. Bredov, I. G. Lang, N. M. Okuneva: Zh. Tekh. Fiz. **28**, 252 (1958) Sov.Phys.-Tech. Phys. **3**, 228 1958)
- ⁶³ H. Goldstein: *Classical Mechanics*, 2nd ed. (Addison-Wesley, Reading 1980) Chap. 3
- ⁶⁴ W. Eckstein: *Computer Simulation of Ion Solid Interaction*, Springer Ser.
- ⁶⁵ H. Goldstein: *Classical Mechanics*, 2nd ed. (Addison-Wesley, Reading 1980) Chap. 3

-
- ⁶⁶ Eckstein W, H M Urbassek, Sputtering by particle bombardment, Topics in applied physics **110**, springer 2007, p24
- ⁶⁷ W. Eckstein, Computer Simulation of Ion Solid Interactions, Springer Series in Materials Science, Vol. 10, Springer, Berlin/ Heidelberg, 1991.
- ⁶⁸ P Kumar, A Ahmad, C Pardanaud, M Carrère, J M Layet, G Cartry, F Silva, A Gicquel and R Engeln, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 372002 (4pp).
- ⁶⁹ <http://nanoprobes.aist-nt.com/apps/HOPG%20info.htm>
- ⁷⁰ Jacob W, Thin Solid Films 326 (1998) 1–42
- ⁷¹ A. von Keudell, W. Möller, R. Hytry, Diamond Rel. Mater. 2 (1993) 251.
- ⁷² [40] A. von Keudell, W. Möller, R. Hytry, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 937.
- ⁷³ W. Jacob, M. Unger, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 475.
- ⁷⁴ A. von Keudell, W. Jacob, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 402.
- ⁷⁵ A. Annen, W. Jacob, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1326.
- ⁷⁶ B.T. Kelly, Physics of Graphite, Applied Science Publishers, London, 1981.
- ⁷⁷ W. Moller, in: R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl (Eds.), Diamond and diamond-Like Films and Coatings, NATOASI Series B: Physics, Vol. 266, Plenum Press, New York, 1991, p.229.
- ⁷⁸ W. Möller, Thin Solid Films 228 (1993) 319.
- ⁷⁹ P. Reinke, W. Jacob, W. Möller, J. Appl. Phys. 74 (1993) 1354.
- ⁸⁰ D.R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- ⁸¹ D.A. Dahl, Int. J. Mass Spectrom. 200 (2000) 3–25.
- ⁸² D.A. Dahl, SIMION 3D v.7 User's Manual, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, ID, 2000.
- ⁸³ American Mass Spectrometry Society, <http://www.asms.org/default.aspx?tabid=220> , accessed February 04, 2008.

-
- ⁸⁴ I.V. Veryovkin, W.F. Calaway, M.J. Pellin, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip. 519 (2004) 363.
- ⁸⁵ Modélisation d'un analyseur en masse et en énergie, Pasquet Timothée, rapport du stage, licence physique Appliquée et Instrumentation, 2010.
- ⁸⁶ G Cartry, L. Schiesko, C. Hopf, A Ahmad, P Kumar, M Carrere, J M Layet, R. Engeln. PHYSICS OF PLASMAS 19, 063503 (2012)
- ⁸⁷ L Schiesko, M. Carrère, G. Cartry and J-M. Layet, APL 95, 191502, 2009
- ⁸⁸ M. Kustner, W. Eckstein, V. Dose, J. Roth, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 145 (1998) 320
- ⁸⁹ M. Mayer, W. Eckstein, and B. M. U. Scherzer, J. Appl. Phys. 77, 6609 (1995)
- ⁹⁰ <http://nanoprobes.aist-nt.com/apps/HOPG%20info.htm>
- ⁹¹ A. C. Ferrari and J. Robertson Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004)
- ⁹² C. Jaoul, O. Jarry, P. Tristant, T. Merle-Méjean, M. Colas, C. Dublanche-Tixier, J.-M. Jacquet, *Raman analysis of DLC coated engine components with complex shape: Understanding of wear mechanisms*, Thin Solid Films 518, Issue 5, 1475-1479 (2009)
- ⁹³ C. Jaoul, J.P. Lavoute, P. Tristant, M. Colas, C. Dublanche-Tixier, O. Jarry *Structural properties and tribological behaviour of a-C:H:Si and a-C:H:W thin films*, to be submitted in Surface Coating Technologies (2012)
- ⁹⁴ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature 318, 162 (1985).
- ⁹⁵ R. E. Douthwaite, M. H. L. Green, M. J. Rosseinsky, Chem. Mater. 8, 394 (1996).
- ⁹⁶ R. Singhal et al. / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 266 (2008) 3257–3262*
- ⁹⁷ Kappel M, Küppers J. Ripening of subsurface amorphous C clusters formed by low energy He ion bombardment of graphite. *Surf Sci.* 1999; **440**: 387-97
- ⁹⁸ Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B.* 2000;61: 14095.

-
- ⁹⁹ Ferrari AC, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys Rev B*. 2001; 64: 075414.
- ¹⁰⁰ Lucchese, M. M., F. Stavale, et al. (2010) *Carbon* 48(5): 1592-1597
- ¹⁰¹ Tuinstra, F. and J. L. Koenig (1970). "Raman spectrum of graphite." *J. Chem. Phys.* 53(3): 1126.
- ¹⁰² Pruvost F, Bustarret E and Deneuville A 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 295–9
- ¹⁰³ Jiang X, Zhang W J, Paul M, Klages C-P, Briand J P, B'échu N, Gicquel A and Achard J 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1927
- ¹⁰⁴ Zecho, T., Brandner, B. D., Biener, J., & K"uppers, J. 2001, *J. Phys. Chem*, 105, 6194
- ¹⁰⁵ Zecho, T., G"uttler, A., & K"uppers, J. 2004, *Carbon*, 42, 609
- ¹⁰⁶ Zecho, T., G"uttler, A., Sha, X., Jackson, B., & K"uppers, J. 2002, *J.Chem.Phys*, 117, 8486
- ¹⁰⁷ Jeloica, L. & Sidis, V. 1999, *Chem. Phys. Lett.* 300, 157
- ¹⁰⁸ Sidis, V., Jeloica, L., , et al. 2000, *The interaction of H atoms with interstellar dust particles : Models* (F. Combes, and G.P. des Forêts, Editors, *Proc. Conf. Molecular Hydrogen in Space*, Cambridge University Press), 89–97
- ¹⁰⁹ V. Sidis, F. Aguillon, M. Sizun, N. Rougeau, D. Teillet-Billy, L. Jeloica, S. Morisset and D. Bachelierie *Molecules in Space & Laboratory, Paris, 2007*
- ¹¹⁰ L. Jeloica and V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 157 (1999).
- ¹¹¹ X. Sha and B. Jackson, *Surf. Sci.* **496**, 318 (2002).
- ¹¹² G. Cartry, E. Aréou, J.M.Layet, T. Angot, and P. Roubin. *Gaseous Electronic Conference*, 2008.
- ¹¹³ Thomas Zecho, Andreas Guttler, Jurgen Kupperts, *Carbon* 42 (2004) 609–617
- ¹¹⁴ B.B. Pate, *Surf. Sci.* 165 (1986) 83; PhD Dissertation, Stanford University (1986).
- ¹¹⁵ A.V. Hamza, G.D. Kubiak and R.H. St&n, *Surf. Sci.* 206 (1988) L833.
- ¹¹⁶ E.C. Sowa, G.D. Kubiak, R.H. Stulen and M.A. Van Hove, *J. Vat. Sci. Technol. A* 6 (1988) 832.

- ¹¹⁷ P.G. Lurie and J.M. Wilson, Surf. Sci. 65 (1977) 453.
- ¹¹⁸ J.J. Lander and J. Morrison, Surf. Sci. 4 (1966) 241.
- ¹¹⁹ B.J. Waclawski, D.T. Pierce, N. Swanson and R.J. Celotta, J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 368.
- ¹²⁰ C. Su, J.-C. Lin, Surface Science 406 (1998) 149–166.
- ¹²¹ T.E. Derry, C.C.P. Madiba and J.P.F. Sellschop, Nucl. Instrum. Methods 218 (1983) 559.
- ¹²² Alex V. Hamza, Glenn D. Kubiak and Richard H. Stulen Surface Science 237 (1990) 35-52
- ¹²³ E D de Rooij, “Molecular Dynamics Simulations of Interactions Between Hydrogen and Fusion-relevant Materials” (PhD thesis, Utrecht University, 2010).
- ¹²⁴ AG Borisov and V. Sidis, “Theory of Negative-ion Conversion of Neutral Atoms in Grazing Scattering from Alkali Halide Surfaces,” *Physical Review B* 56, no. 16 (1997): 10628.
- ¹²⁵ N. Jiang, K. Eguchi, S. Noguchi, T. Inaoka, Y. Shintani, Journal of Crystal Growth, 236 (2002) 577
- ¹²⁶ Ferrari, A. C. and J. Robertson (2000). "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon." Phys. Rev. B **61**(20): 14095.
- ¹²⁷ L. Schiesko, M. Carrère, G. Cartry, and J.-M. Layet, PHYSICS OF PLASMAS **15**, 073507 (2008).