

Modification d'un spectromètre de masse TSQ700 pour le dépôt non destructif de molécules sous Ultra Vide

Andrey BODIN, Pierre ABEILHOU, David MARTROU, Sébastien GAUTHIER

Adresse e-mail : bodin@cemes.fr

Groupe Nanosciences, CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 TOULOUSE cedex 4 (France)

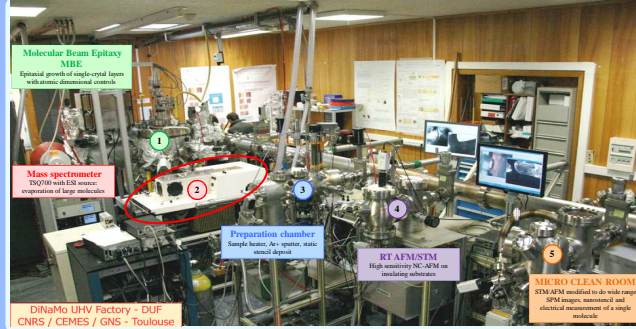


INTRODUCTION

La technique de dépôt généralement utilisée pour déposer des molécules sous vide est l'évaporation thermique. Cependant cette technique est trop énergétique pour le dépôt de molécules fragiles. L'étude des propriétés de molécules adsorbées nécessite donc la mise au point de procédés de dépôt moins destructifs.

L'ionisation par électrospray (ESI) est une méthode douce d'ionisation développée pour l'étude des protéines. L'appareil commercial utilisé pour notre étude est un spectromètre de masse Finnigan triple quadrupôle TSQ700 équipé d'une source ESI. Il doit être couplé à un équipement multi-chambres, sous ultra haut vide (UHV), appelé DUF (« Dinamo » UHV Factory).

EQUIPEMENT : L'USINE SOUS ULTRA VIDE



La DUF a été spécialement conçue pour l'élaboration, sous UHV, des cinq niveaux d'interconnexion nécessaires pour l'échange d'informations avec une molécule unique ou un nano-objet.

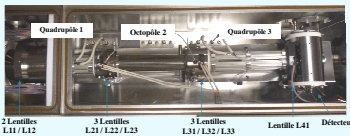
- Cet équipement permet le transfert d'échantillons dans cinq chambres différentes sous UHV:
1. Bâti d'épitaxie par jets moléculaires (MBE)
 2. Spectromètre de masse TSQ700
 3. Chambre de préparation
 4. Microscope NC-AFM/STM à température ambiante
 5. Microscope AFM/STM VT transformé en plateforme de « nano-stencil » [1]

Photographie de la DUF : Dinamo UHV Factory [1]

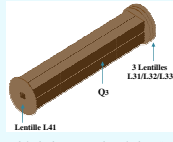
SPECTROMETRE DE MASSE TSQ700 FINNIGAN : MODELISATION

TSQ 700 : Analyseur

La partie analyseur du TSQ700 est une succession de lentilles et de quadrupôles. Leur rôle est de séparer les ions en fonction de leur rapport m/z. Nous souhaitons réaliser des dépôts non destructifs. Pour cela nous devons comprendre le comportement des ions en sortie de quadrupôle. Afin de transformer le TSQ700 en source d'ions basse énergie, nous avons simulé à l'aide du logiciel SIMION 8.0.4, le dernier quadrupôle muni de ses lentilles électrostatiques.



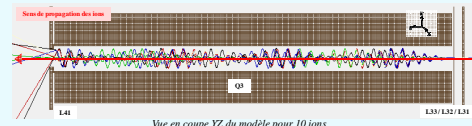
Photographie des éléments composant le spectromètre de masse TSQ700



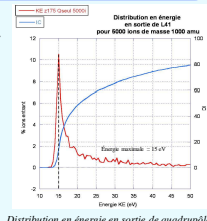
Modèle du dernier quadrupôle dans SIMION

Modélisation du quadrupôle 3

SIMION 8.0.4 est un logiciel de simulation de trajectoires d'ions dans un environnement électrostatique. La modélisation du dernier quadrupôle nous a permis d'étudier l'énergie et l'ouverture angulaire des ions traversant le quadrupôle.



Vue en coupe YZ du modèle pour 10 ions



Distribution en énergie en sortie de quadrupôle

La distribution en énergie en sortie de quadrupôle présente une traînée haute énergie. Cette dispersion haute énergie est incompatible avec un dépôt non destructif, car l'énergie des ions doit être inférieure à 5eV pour garantir l'intégrité des ions. Les ions doivent donc être triés en énergie. Pour cela nous allons insérer, entre la sortie du quadrupôle et la palette, un secteur électrostatique.

Physique du secteur électrostatique

Le secteur électrostatique est constitué de deux électrodes déflectrices. La polarisation appliquée sur les électrodes dépend de l'énergie des ions en entrée de secteur telle que $V(V_{01}) = kE(eV)$ avec $k = 2 \log(R_1/R_2)$

La résolution en énergie du dispositif est donnée par la relation suivante :

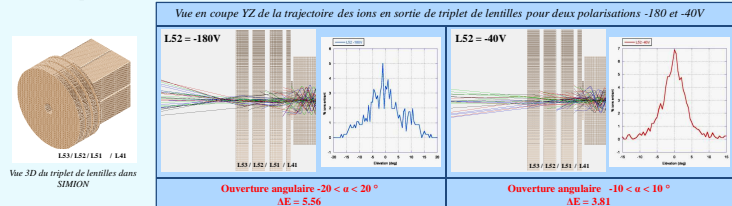
$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{4}{3} \alpha^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{h_e + h_s}{\pi R} \right)^2 + \frac{w_e + w_s}{R}$$

Cette relation fait intervenir l'ouverture angulaire α du faisceau. Nous souhaitons atteindre une résolution en énergie $\Delta E/E$ faible.

L'angle α doit donc être petit, ce qui peut être réalisé avec des lentilles de type Einzel.

Modélisation des lentilles Einzel

Les trois lentilles électrostatiques sont placées en sortie de quadrupôle dans l'axe de propagation des ions après la lentille L41.



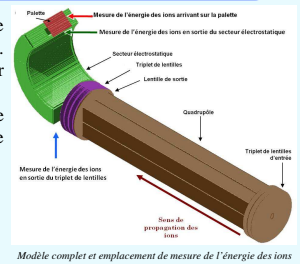
Ouverture angulaire $-20 < \alpha < 20^\circ$
AE = 5.56

Ouverture angulaire $-10 < \alpha < 10^\circ$
AE = 3.81

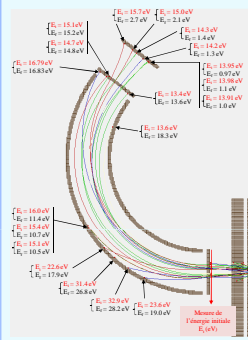
La modélisation permet de déterminer la polarisation optimale de la lentille centrale pour que l'ouverture angulaire soit la plus faible. Le triplet de lentille a un rôle de collimation du faisceau d'ions en sortie de quadrupôle.

Modélisation du secteur électrostatique

Le secteur électrostatique présente un angle optimal de 127° et est équipé de deux diaphragmes en entrée et sortie. Deux écrans polarisables sont placés sur les côtés pour concentrer le faisceau au centre de la trajectoire. L'énergie des ions a été mesurée en sortie du triplet de lentille, en sortie de secteur électrostatique et sur la palette porte-substrat.

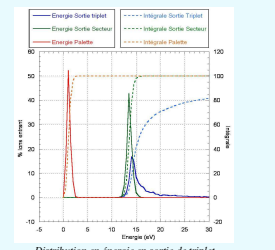


Modèle complet et emplacement de mesure de l'énergie des ions



Vue en coupe YZ du secteur électrostatique et de la palette, modélisés dans SIMION

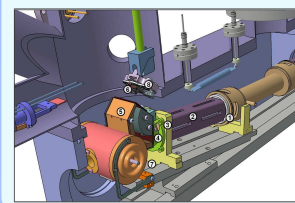
La vue en coupe de la trajectoire des ions dans le secteur électrostatique ci-contre, présente un vol de 50 ions à travers le secteur électrostatique ainsi que l'énergie initiale et finale de chaque ion. La palette porte-substrat est polarisée à 13V



Distribution en énergie en sortie de triplet, en sortie de secteur et sur la palette porte-substrat

La palette porte-substrat est polarisée afin de faire ralentir les ions pour qu'ils atteignent une énergie proche de 1eV avec un écart en énergie de 0,68 eV.

Le secteur électrostatique permet de supprimer la traînée en énergie et de ne garder que les ions arrivant avec une énergie inférieure à 5eV sur la palette polarisée.



Le triplet de lentilles et le secteur électrostatique ont été ensuite conçus par le bureau d'étude à l'aide du logiciel CATIA pour réaliser un modèle taille réelle.

Vue intérieure du spectromètre de masse TSQ700 réalisée avec le logiciel CATIA :

1. Triplet de lentilles d'entrée, 2. Quadrupôle, 3. Lentille de sortie, 4. Triplet de lentilles, 5. Secteur électrostatique, 6. Palette porte-substrat, 7. Grilles du détecteur, 8. Four.



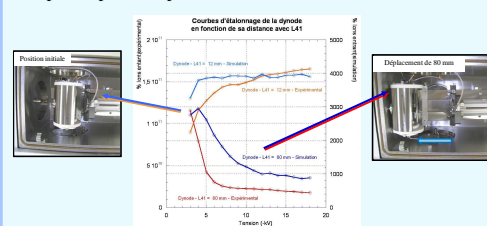
Modèle taille réelle du secteur électrostatique réalisé à l'aide d'une imprimante 3D

MODIFICATION DU SPECTROMETRE DE MASSE TSQ700

Déplacement du détecteur sur le TSQ700

Le détecteur, constitué d'une dynode et d'un multiplicateur d'électrons, doit être déplacé pour placer le triplet de lentilles et le secteur électrostatique.

Nous avons déplacé cet ensemble expérimentalement afin de tracer les courbes d'étalement de la dynode en fonction de la polarisation appliquée. Ces courbes ont été réalisées en positions initiale et déplacée pour des polarisations allant de -3kV à -18kV.



Courbes d'étalement expérimentales et théoriques de la dynode pour la position initiale (12mm) et pour la position déplacée (80mm)

Les courbes d'étalement expérimentales montrent qu'il faut appliquer une polarisation plus faible, de l'ordre de -4kV sur la dynode en position déplacée pour capter un maximum d'ions.

En simulation, les courbes d'étalement ont la même allure que les courbes d'étalement expérimentales.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La simulation du dernier quadrupôle du spectromètre de masse TSQ700 nous a permis de déterminer l'énergie des ions en sortie du quadrupôle et de constater que les ions présentaient une traînée haute énergie ainsi qu'une ouverture angulaire conséquente. La modélisation et l'optimisation d'un triplet de lentilles et d'un secteur électrostatique en sortie du dernier quadrupôle a permis de supprimer la traînée en énergie et de ne garder que les ions arrivant avec une énergie inférieure à 5 eV sur la palette.

La modélisation d'un détecteur à grille est en cours d'étude afin de pouvoir déterminer expérimentalement la tension à appliquer sur les électrodes du secteur électrostatique. La réalisation du triplet de lentilles et du secteur électrostatique est en cours et sera prochainement validée expérimentalement.

[1] www.duf.cemes.fr

[2] Un spectromètre à haute résolution pour la détermination des sections efficaces différentielles en angle et énergie de chocs d'ions lents (0.5 à 3 keV) sur des gaz. A. Pernot, M. Abignoli, M. Barat, J. Baudon et A. Septier, *Revue de Physique Appliquée*, (1967), tome 2, pp 203-212.