

l r f u



Institut de



recherche sur les lois
fondamentales de



l'Univers

saclay

Claire Antoine
DSM/IRFU/LESAR

**Mémoire présenté pour l'obtention d'une
Habilitation à Diriger des Recherches
de l'Université Paris XI- Orsay**

**Aspects matériaux et surfaces dans
le développement des cavités SRF**

le 23 Janvier 2009

Jury composé de :

Dr... Luc BARBIER

Rapporteur

Dr ... Jean-Claude VILLEGIER ...

Rapporteur

Dr... Wolfgang WEINGARTEN

Rapporteur

Pr Em. Louise PRIESER.

Pr Louis DUMOULIN

Dr Thomas JUNQUERA

Sommaire

Sommaire.....	2
Résumé exécutif	5
i) Cavités radiofréquences en niobium.....	5
ii) Emission de champ et Contamination particulaire.....	6
iii) Métallurgie du niobium haute pureté.....	7
iv) Morphologie de Surface : Comprendre le quench.....	9
v) Contamination chimique aux surface/interfaces du niobium	11
vi) Conclusion et perspectives	13
Introduction générale	15
R&D supraconductivité RF.....	19
I) Introduction : les performances des cavités RF supraconductrices.....	19
I-1) Résonateur hyperfréquence	19
I-2) Comment obtenir une bonne cavité ?	26
I-3) La fabrication d'une cavité de A à Z :.....	35
I-4) Rappel : organisation de la partie expérimentale :.....	35
II) Emission de champ et Contamination particulaire.....	37
II-1) Analyse des étapes du procédé de préparation de surface	38
II-2) Influence des incidents de montage sur le seuil d'apparition d'émission de champ ...	38
II-3) Influence de la morphologie d'une particule sur son émissivité.....	39
II-4) Naissance d'un site émetteur : interférométrie X et effet tunnel.....	40
II-5) Comment éviter la contamination particulaire	41
III) Métallurgie du Niobium Haute pureté	43
III-1) Résistance mécaniques de cavités.....	43
III-2) Mise en forme des cavités.	45
III-3) Echecs de formage	46
III-4) La recristallisation du niobium haute pureté	49
III-5) Cavités larges grains/monocristallines.....	53
IV) Morphologie de Surface : Comprendre le quench.....	55
IV-1) Morphologie de surface	55
IV-2) Cartes de température.....	56
IV-3) Prises d'empreintes au quench	58
IV-4) Modélisation du champ engendré	60
IV-5) Soudures et rugosité	62
V) Contamination chimique aux surfaces/interfaces du niobium.....	65
V-1) Composition de la surface.....	65
V-2) Hydrogène.....	67
V-3) Autres contaminations de surface.....	70
Diffraction des électrons (EBSP).....	79
Microsonde 3D (Atom-Probe Tomography).....	79
Diffraction des rayon X (diffusion diffuse, réflectométrie et Crystal Troncation Rod)...	80
V-4) Changements à l'interface oxyde-métal : vers une nouvelle approche.....	82
V-5) Contamination aux joints de grains	84
VI) Perspectives : briser le monopole du niobium	87
VI-1) Les critères de choix d'un « bon » supraconducteur RF.....	87
VI-2) Supraconducteurs nano-composites : une voie innovante pour le futur de la SRF....	89
VII) Conclusion	93
Annexe 1 : Projets et réalisations techniques.	95
Création du 1 ^{er} prototype de « chimie intégrée »	95
Hydroformage.....	95
Annexe 2 : Optimisation des traitements de surface.	99

Electropolissage du niobium.....	99
Addition de NbF ₅	103
Addition de sels fluorés.....	104
Annexe 3 : Propriété particulières du niobium	105
Annexe 4 : Electronique Moléculaire	107
I) Introduction : le contexte en 1985.....	107
II) Les films de Langmuir-Blodgett	108
III) Semi-conducteurs de dimensions réduites.....	109
IV) Composés d'insertion	112
V) Propriétés des sulfures de Cadmium et de Mercure	112
VI) Les couches de Langmuir-Blodgett 18 ans après	113
Glossaire et acronymes	115
Références.....	119

Préambule :

- Les acronymes et certains termes techniques relatifs aux cavités mais non directement en lien avec mon travail sont définis plus précisément dans le glossaire à la fin du document (en *bleu* dans le texte).
- On se réfèrera au texte détaillé qui suit le résumé (dans la version complète du mémoire) pour les références bibliographiques. Pour chaque thème nous avons extrait ici un ou deux exemples d'applications de l'ensemble du travail plus complet présenté dans le mémoire.
- Les références qui apparaissent en *bleu* dans le texte correspondent à un travail auquel j'ai directement participé.

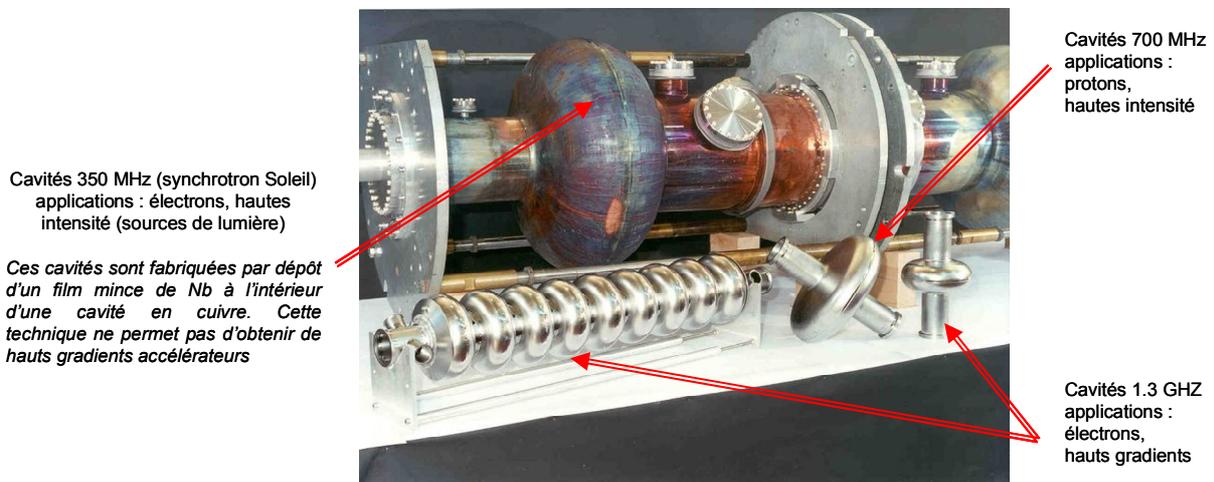


Figure 1 : Quelques exemples de cavités supraconductrices

Résumé exécutif

Après une thèse en électronique moléculaire, j'ai changé de domaine scientifique et je me suis consacrée depuis fin 1989 à des activités de R&D en supraconductivité radiofréquence (SRF) dans le but d'optimiser les performances des cavités RF supraconductrices en niobium. Cette activité vient en soutien des projets de développements pour les accélérateurs. Mais les mécanismes de dissipation des supraconducteurs en présence d'un champ radiofréquence sont mal connus, et cette activité oscille donc entre recherche fondamentale et recherche appliquée.

Depuis une dizaine d'année, je me suis attachée à l'étude des surfaces et interfaces dans le niobium, avec en particulier la mise en évidence de **ségrégations** à l'interface oxyde-métal et aux joints de grain. A l'aide de techniques fines d'analyse (**XPS, SDL, SIMS, EBSP, IR**, Diffraction d'X rasants, Sonde et Microsonde Nucléaire, Sources de rayonnement synchrotron, Microscopies optique et électronique,...) et d'études de la morphologie de surface (**STM, AFM**, profilométrie 3-D, topologie), j'ai essayé de comprendre comment la structure et la composition de la surface affectent les propriétés supraconductrices RF du niobium. En particulier j'ai étudié l'effet de l'électropolissage et des étuvages sur l'état de la surface, dans l'espoir de comprendre et pouvoir optimiser ces traitements. Ces expériences nous ont permis d'avancer également sur le plan fondamental en physique de la supraconductivité, avec la mise en évidence de phénomènes de dissipation qui n'avaient jamais été décrits auparavant, et une meilleure compréhension de la distribution et du rôle des impuretés de la surface.

Par le passé je me suis également intéressée à la métallurgie du niobium. Le niobium est un métal réfractaire, et sa métallurgie est d'autant plus difficile à maîtriser (cristallisation, mise en forme, propriétés mécaniques) que nous utilisons une forme ultrapure. Après une étude de ces propriétés j'ai proposés un nouveau mode de fabrication des cavités (l'hydroformage) que nous avons développé en commun avec le CEMEF et l'école de Mines de Sophia-Antipolis.

J'ai également étudié les phénomènes d'émission de champ, un phénomène parasite dans les accélérateurs, dont nous avons pu établir qu'il était favorisé par les contaminations particulières. Après une étude sur l'origine de la contamination, j'ai aussi proposé une méthode de traitement innovante où la contamination particulière pouvait être mieux contrôlée.

Aujourd'hui, mon activité se poursuit vers les applications SRF haut gradients accélérateurs, avec en particulier des expériences prospectives pour la réalisation de supraconducteurs composites nano-structurés qui pourraient assurer la relève du niobium massif, seul supraconducteur à ce jour capable d'obtenir de bonnes performances à haut champ en RF.

Comme il y a très peu de personnes avec un profil « matériau » en physique des accélérateurs, j'ai également une activité de soutien aux différents projets d'accélérateurs grâce à mon expertise sur les propriétés du niobium et ses traitements de surface. Je suis régulièrement invitée à donner séminaires et « tutorials » sur ces thèmes.

Après une brève description des cavités RF, j'aborderais successivement les problèmes d'émission de champ, la métallurgie particulière du niobium, les problèmes liés à la morphologie de surface ainsi que les problèmes liés à la contamination chimique des premiers nanomètres de la surface, et leurs possibles effets sur la supraconductivité.

i) Cavités radiofréquences en niobium

Une cavité radiofréquence est un résonateur qui permet de stocker et d'amplifier du champ électrique (*Figure 1*). La résistance de surface du niobium à l'état supraconducteur n'est pas nulle, mais à 2K, elle est environ 100 000 fois plus faible que celle du cuivre. Même en déduisant du bilan la puissance consacrée au refroidissement des cavités, le rendement est bien meilleur. D'autres avantages (comme par exemple une forme des cavités plus ouvertes, ce qui les rend moins sensibles aux défauts d'alignement) font que cette technologie a été adoptée pour de nombreux projets d'accélérateurs (collisionneurs pour la physique des particules, sources de lumière pour l'étude des matériaux et la biologie, faisceaux de protons haute intensité pour sources de neutrons, faisceaux radioactifs..., hadronthérapie...).

En principe, de nombreux supraconducteurs pourraient être utilisés, mais dans la pratique, seul le niobium massif présente de performances adéquates pour les applications hauts champs et hautes intensités, et règne en situation de monopole depuis plus de 30 ans. On commence tout juste à comprendre sur le plan fondamental les mécanismes responsables des mauvaises performances des autres supraconducteurs.

Dans le niobium, des courants de l'ordre de 10^{10} - 10^{11} A/m² circulent sur une épaisseur d'environ 50 nm, et des champs électriques de l'ordre de plusieurs dizaines de MV/m règnent à l'intérieur de la cavité. Lorsque le champ électromagnétique dépasse le champ magnétique critique de transition du supraconducteur¹, le métal transite à l'état normal et la cavité cesse d'être un résonateur efficace.

Les cavités RF doivent être fabriquées dans un niobium très pur pour augmenter sa conductivité thermique. En effet un supraconducteur est par essence un mauvais conducteur thermique. Si une source d'échauffement apparaît à la surface interne, une meilleure conductivité thermique permet de stabiliser le point chaud et retarde la transition du supraconducteur.

Toutes les étapes de fabrication des cavités sont délicates :

- C'est un matériau réfractaire et ultrapur : sa mise en forme est difficile.
- C'est un matériau « getter », avide d'éléments légers. On ne peut le chauffer que sous ultravide, les soudures doivent se faire par bombardement électronique.
- Sa tenue mécanique est relativement mauvaise, et mal connue à froid. On doit en tenir compte dans la conception mécanique de l'objet (e.g. anneaux de renfort)
- Les surfaces doivent être « parfaites ». Outre le fait qu'elles doivent être exemptes de contamination particulaire pour éviter l'émission de champ, elles doivent être débarrassées de la couche écrouie provenant des mises en forme (laminage, emboutissage) et de toute inclusion de matière étrangère. Les cavités sont donc traitées en salle blanche par polissage chimique ou par électropolissage², puis rincées à l'eau ultrapure haute pression pour éliminer les dernières particules.
- Il y a une dizaine d'année un traitement d'étuvage a été rajouté à ce procédé après qu'on ait montré qu'il permettait de réduire de façon importante les dissipations à haut champ. Ce procédé, qui a lieu à une température très modérée (120° C, 48h), induit de faibles modifications dans les 10 premiers nm de la surface. Le mécanisme est resté inexplicé durant les 10 dernières années, mais nous pensons avoir récemment mis en évidence une possible influence des défauts magnétiques contenus dans l'oxyde de surface.

La méthode de préparation de cavités « record » est bien connue à ce jour, mais il reste une part non négligeable de variation aléatoire dans les résultats. Seule une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu près de la surface peut nous permettre d'accéder à une meilleure reproductibilité. Or pour des grands projets type ILC, où 15 à 20 000 cavités doivent être fabriquées, la reproductibilité et la simplicité du processus de préparation auront un fort impact en termes de coûts.

ii) Emission de champ et Contamination particulaire

L'émission de champ est une émission d'électrons par une surface métallique soumise à des champs électriques élevés. L'émission de champ est responsable de l'absorption indésirable de la puissance RF et perturbe le faisceau. Le phénomène a été étudié par Fowler-Nordheim dès 1928 et est attribué au passage d'électrons par effet tunnel à travers la barrière de surface ; l'émission de champ a fait l'objet depuis des décennies de nombreuses études menées en régime de champ continu (DC), tandis que son comportement en régime radiofréquence (RF) était mal connu.

¹ On définit en RF un champ de « superheating » H_{SH} , car on observe un comportement de Meissner (expulsion du champ magnétique) à des champs plus élevés qu'en courant continu.

² Le polissage chimique est en train de céder la place à l'électropolissage, un traitement pour l'instant plus difficile à mettre en œuvre, moins reproductible et plus coûteux, mais qui permet d'atteindre les gradients les plus élevés.

L'ajustement des mesures de courant à la loi de Fowler-Nordheim fait apparaître un facteur β d'augmentation local du champ. Le rôle des poussières de la surface a très vite été envisagé mais les facteurs de forme observés ne suffisaient pas à expliquer les augmentations de champ observées, et on a exploré d'autres pistes dont le rôle de l'oxyde. Après que celui-ci ait été mis hors de cause, nous avons réexaminé le rôle des poussières. J'ai participé à ce travail à plusieurs titres différents :

- Analyse de la contamination apportée pendant la préparation des surfaces : des méthodes fines de comptage de particules sur « wafers » de silicium nous ont permis de caractériser la contamination apportées par les différentes étapes de la préparation et l'efficacité des divers traitements appliqués.
- Étude de l'influence des incidents de montage sur le seuil moyen d'apparition d'émission de champ : une analyse statistique de nombreux résultats de tests montrent bien que les incidents de montage susceptibles d'augmenter la contamination particulaire donnent lieu à un seuil d'apparition de l'émission de champ 4 à 5 MV/m plus bas que les tests sans problème apparent.
- Étude de l'influence de la morphologie d'une particule sur son émissivité : l'observation de particules de même nature mais de forme simple ou complexe montre bien que la forme des particules joue un grand rôle (Figure 2).

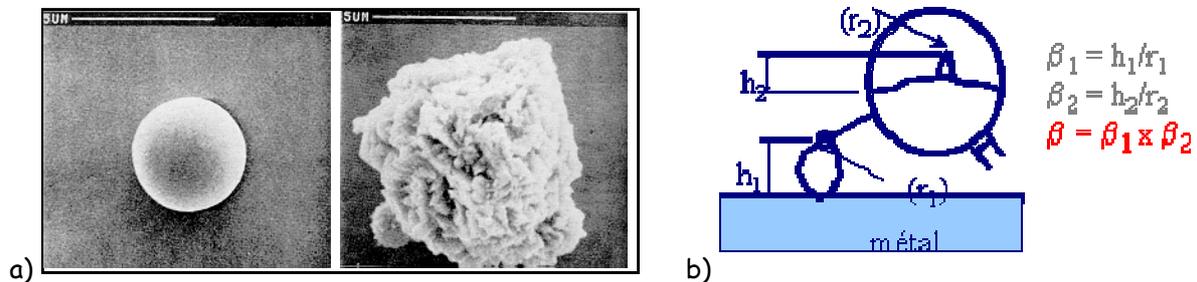


Figure 2 : a) particules de Nickel de morphologies variées ; b) modélisation du facteur d'augmentation de champ due à la superposition de protubérances. Avec ce modèle on comprend que la particule parfaitement sphérique émette beaucoup moins que l'autre.

- Etude de la naissance d'un site émetteur : interférométrie X et STM : l'influence des particules sur l'augmentation locale du champ électrique est maintenant bien établie. Mais on ne comprend toujours pas bien comment s'initie un site émetteur. J'ai participé à deux expériences qui tentaient d'observer les premiers stades de la transformation de la surface par un champ électrique, soit par interférométrie (laser RX) ce qui nous donnait une très bonne résolution en hauteur, soit à l'aide d'une pointe de microscope tunnel. On observe dans les deux cas des mouvements d'atomes à la surface qui restent encore à expliciter.
- Création du premier prototype de « chimie intégrée », aide à la conception de l'ensemble Chimie SB à Desy (voir Annexe 1).
- De plus, j'ai eu l'occasion de poursuivre un travail sur l'émission de champ dans le cadre de mon séjour à Fermilab de 2006 à 2007, avec le développement d'une nouvelle méthode de traitement in-situ par plasma ECR. Ce traitement apporte un progrès car même lorsqu'on prépare des cavités dans un environnement très propre, l'opération même d'assemblage est une source de contamination possible. L'avantage du plasma ECR par rapport aux autres techniques de nettoyage plasma est qu'on peut utiliser les antennes RF de la cavité sans les modifier, et il n'y a donc pas besoin d'introduire de pièces dans la cavité après l'assemblage final.

iii) Métallurgie du niobium haute pureté

Nous devons, pour des raisons thermiques, utiliser un Nb de haute pureté, mais ce matériau présente plusieurs inconvénients : dans son état bien recristallisé, il est très mou, ce qui présente un avantage pour sa mise en forme, mais un sérieux problème pour sa tenue mécanique. Pendant des années, la réponse à ce problème a consisté à imposer une haute limite élastique dans les spécifications,

ce qui est complètement contradictoire avec les conditions requises pour une bonne formabilité. En effet, nos spécifications pour le matériau, étaient établies par des personnes sans compétences particulières en métallurgie et présentaient des incohérences. J'ai commencé à m'intéresser à la métallurgie du niobium afin de comprendre le haut taux d'échec que nous rencontrions à l'étape de mise en forme. J'ai étudié la recristallisation et la restauration du niobium ainsi que ses propriétés à froid, car il y a très peu de données fiables dans la littérature concernant cette pureté de niobium.

Suite à cette étude, j'ai pu réviser nos spécifications et proposer une nouvelle méthode de mise en forme (projet d'hydroformage développé en commun avec le CEMEF et l'école de Mines de Sophia-Antipolis -voir annexe 1). J'ai pu intervenir sur plusieurs incidents où mon expertise sur le matériau m'a permis d'analyser la situation et de proposer des solutions de remplacement. (Problèmes de mise en forme, rupture à froid, comportement des soudures, influence de la couche écrouie...).

Recristallisation et joints de grains

Récemment des cavités entièrement monocristallines ont été fabriquées, qui présentent de bonnes performances avec un simple polissage chimique plutôt qu'un électropolissage. Comme le procédé est difficilement industrialisable, une des solutions alternatives proposée consiste à partir de feuilles de niobium à très gros grains (diamètre ~15 cm) découpées directement dans le lingot sans passer par un laminage. Après emboutissage de $\frac{1}{2}$ cellules, celles-ci sont soudées par bombardement électronique. Cependant nous avons observé l'apparition de plusieurs grains au niveau de la soudure (joints triples par exemple, cf. Figure 3).

Nous pensons que la présence de plusieurs grains de grande dimension ne permet pas d'obtenir des bons résultats dans le cas d'un polissage chimique (voir chapitre suivant) et nous pensons donc que cette méthode alternative n'apporte aucun avantage.

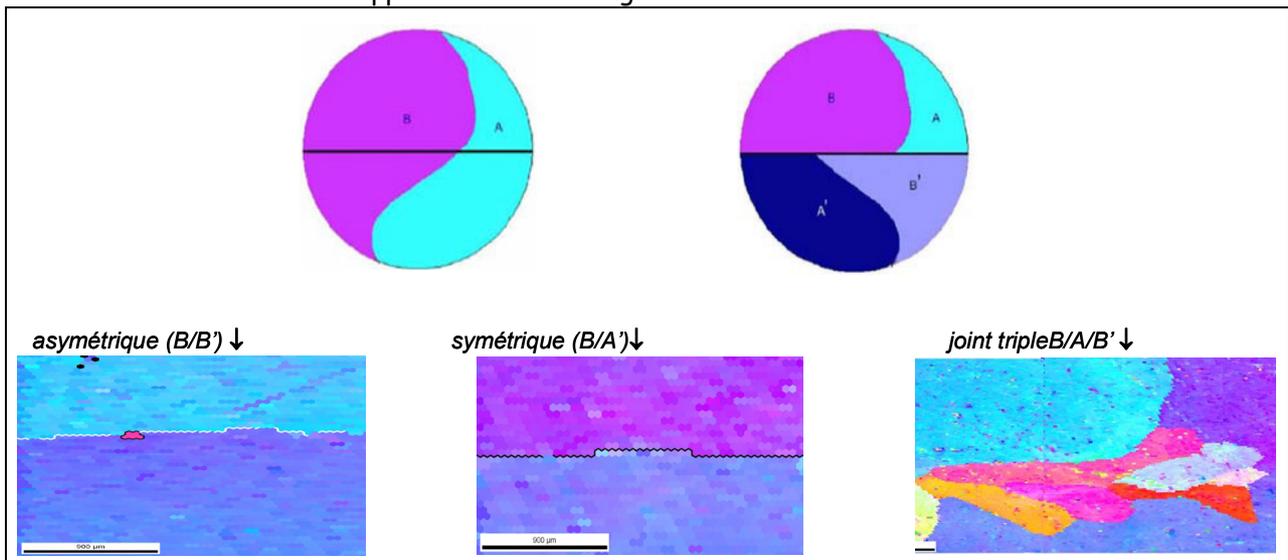


Figure 3 : Influence de l'orientation sur la recristallisation après une soudure (Orientation Imaging Microscopy). Le bi-cristal A/B a été coupé le long de la ligne médiane puis une des moitiés a été retournée et ressoudée.

Couche écrouie et traitement de surface.

Empiriquement il est nécessaire de faire une abrasion d'au moins 100 à 200 μm de la surface avant d'obtenir des performances optimum des cavités. Enlever une centaine de microns par électropolissage est coûteux et peu reproductible. Il serait plus intéressant de pouvoir terminer le traitement par un électropolissage léger (10-20 μm) et trouver une méthode plus fiable pour les premiers 100 μm . Le polissage chimique provoque une rugosité néfaste, et il est nécessaire d'électropolir une même épaisseur pour retrouver une surface adéquate. Idem pour un polissage mécanique type tonnelage. Celui-ci laisse une couche écrouie d'une centaine de micron. Récemment j'ai proposé une autre méthode susceptible de réduire drastiquement les temps d'électropolissage : le polissage mécano-chimique, développé initialement pour préparer des échantillons de microscopie en transmission avec une couche écrouie réduite. Le polissage de grandes surfaces ayant été développé pour les wafers 20" par l'industrie microélectronique, nous pourrions facilement adapter cette technique au niobium où

la faisabilité est déjà démontrée sur petits échantillons. Nous pourrions ainsi envisager de polir les disques avant emboutissage (ou les demi-cellules avant soudure) et ne garder qu'un léger traitement final.

iv) Morphologie de Surface : Comprendre le quench

Le quench (transition à l'état normal) est généralement attribuable à la présence d'un défaut localisé (de l'ordre de quelques 10 µm de diamètre) qui peut provoquer une augmentation localisée du champ magnétique et/ou de la température. On rencontre beaucoup de défauts à l'intérieur des cavités (la surface interne est de l'ordre du m²) mais seuls quelques uns influencent réellement le fonctionnement des cavités.

Un système de carte de température mesurée durant le test RF des cavités nous permet de localiser les points chauds et en particulier le site du quench sur les cavités. Dans ce chapitre nous avons exploré l'influence de défauts morphologiques de la surface, au niveau du site du quench et dans d'autres zones des cavités traitées par polissage chimique.

En effet, en cas de polissage chimique, l'état de surface varie énormément selon l'état cristallin et de la taille de grains du matériau, les grains étant attaqués différemment selon leur orientation cristalline. L'apparition de « marches » de plusieurs microns peut induire une augmentation locale du champ magnétique. Est-elle suffisante pour induire un quench ? Cet effet est moins accentué dans le cas de l'électropolissage, ce qui pourrait expliquer les performances améliorées de ce traitement de surface.

Remarque : ce n'est pas la hauteur de marche mais plutôt le rayon de courbure à son sommet qui compte sur le facteur d'augmentation du champ. Les paramètres usuels de rugosité sont mal adaptés pour caractériser cet aspect de la morphologie de surface.

Il faut donc développer des moyens de caractérisation spécifiques par des méthodes non destructrice qui permettent à la fois de localiser des défauts très petits et d'inférer leur comportement RF.

Méthode des répliques

Nous avons adapté aux cavités une méthode de réplique initialement développée à l'université de Besançon. Il s'agit de polymères reproduisant la surface avec une précision meilleure que le 1/4 de µm.

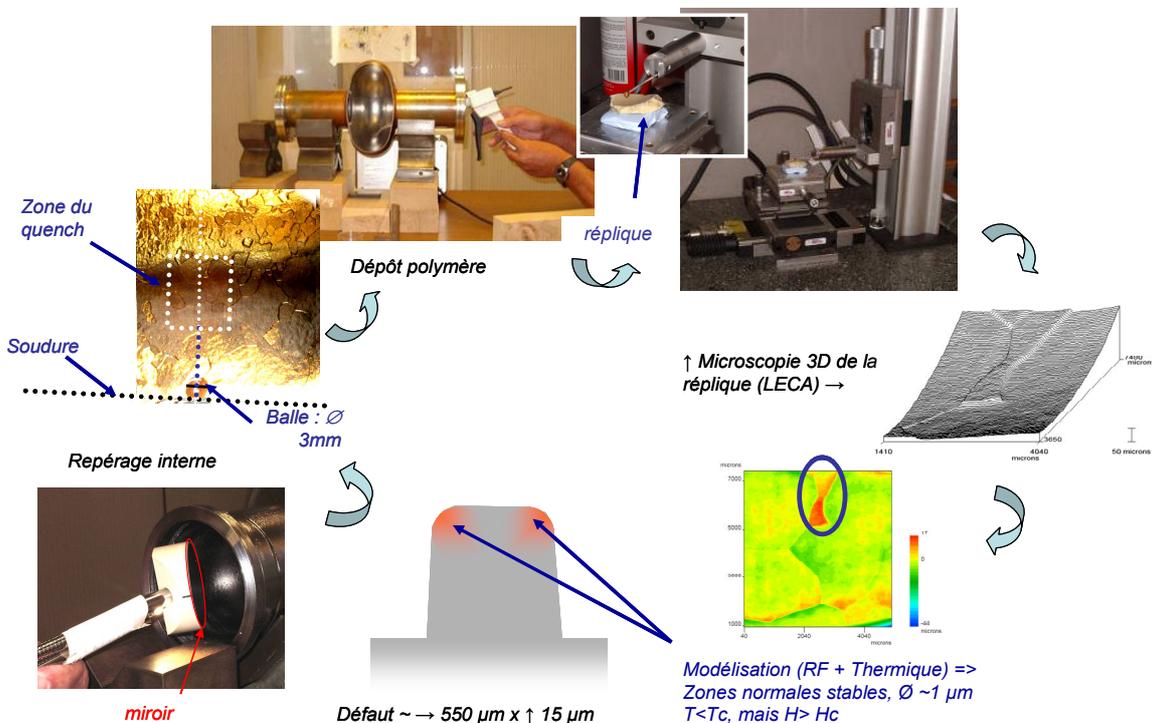


Figure 4 : Les différentes étapes de la caractérisation morphologique de la surface interne des cavités. On a repéré ici une marche importante à l'emplacement du quench. Le modèle thermique montre que les zones normales peuvent être stabilisés thermiquement jusqu'à une certaine puissance puis l'ensemble du matériau transite brutalement.

C'est une méthode peu onéreuse qui permet de reproduire la surface interne de la cavité à divers emplacements sans détruire celle-ci et suivre ainsi une série de tests RF. La réplique est ensuite mesurée par profilométrie. A partir du profil mesuré, nous pouvons évaluer l'augmentation du champ magnétique local soit directement (calcul 2 D), soit à partir de la méthode topologique décrite au paragraphe suivant. Ces calculs peuvent ensuite être introduits dans un modèle thermique qui nous décrit le comportement du défaut (Figure 4).

Pour les cavités traitées chimiquement nous avons effectivement trouvé un relief particulièrement accentué au niveau du quench. Lorsque le site du quench se déplace après un traitement chimique, le site initial ne disparaît pas nécessairement, mais la nouvelle marche a un facteur d'augmentation du champ plus élevé que la précédente. Par contre les cavités électropolies ne présentent aucun détail morphologique particulier au niveau du quench. Nous pensons donc que les résultats inférieurs du polissage chimique proviennent de la rugosité accentuée qui apparaît dans la zone affectée thermiquement par la soudure. En effet dans cette région, les grains sont beaucoup plus gros et bien recristallisés, et les différences après attaque sont beaucoup plus marquées que dans le reste du matériau. L'analyse topologique de différentes surfaces (polies/électropolies, soudure ou non) semble conforter ce point de vue (voir paragraphe suivant).

Analyse topologique « ellipsoïdes conformes équivalent »- analyse de la soudure

Nous avons retenu la méthode des ellipsoïdes conformes équivalent car elle peut nous permettre de caractériser une marche individuelle tout comme un traitement de surface (valeur moyenne du relief). Cette analyse se fait à partir de la microscopie 3-D de la surface : en ramenant l'ensemble des pentes mesurées sur la surface à la même origine on obtient un ellipsoïde qui est équivalent, du point de vue topologique, à la surface observée. Il est aisé ensuite de calculer analytiquement le facteur de démagnétisation de cet objet à partir du facteur de forme de l'ellipsoïde :

$$D_a = \frac{1}{1-m^2} \left\{ 1 - \frac{m}{\sqrt{1-m^2}} \arccos m \right\} \quad (1)$$

Où $m = a/c$

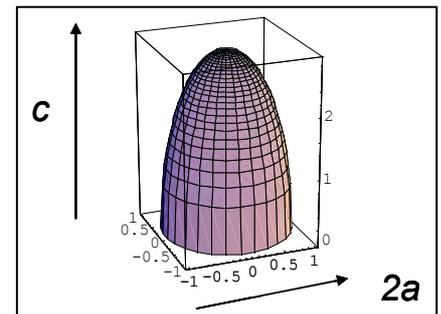


Tableau 1 : Paramètre de rugosité et démagnétisation pour les ellipsoïdes mesuré sur des surfaces type. β est le facteur d'augmentation locale du champ

Paramètre	Matériau petits grains*	Matériau recuit. Loin de la soudure	Soudure (zone thermiquement affectée)
Φ grains	70 μm	1-2 mm	0,5-1 cm
Rugosité Ra (μm)	1-2 μm	4-8 μm	40-80 μm
c/a	~ 0,085	~ 0,024	~ 0,285
$\beta=1/(D)$	1,065	1,028	1,4 **

*avant recuit de purification les grains sont d'environ 70 μm , après le recuit ils passent à 1-2 mm, sauf dans la zone affectée par la soudure où les grains sont centimétriques quelque soit le traitement.

**il s'agit ici d'une valeur moyenne, mais la mesure individuelle sur plusieurs marches donne des valeurs du même ordre de grandeur.

Alors que l'augmentation locale du champ reste inférieure à 10% hors soudure, celle-ci atteint 40% dans la zone affectée par la soudure. Ceci pourrait expliquer l'apparition prématurée du quench pour les cavités polies chimiquement. Seules les cavités sans soudure (hydroformée ou monocristallines) peuvent être traitées chimiquement à moindre frais. A moins de revoir complètement la séquence de préparation des cavités, l'électropolissage reste obligatoire pour les cavités standards et large grains.

v) Contamination chimique aux surface/interfaces du niobium

Certaines dégradations importantes de la supraconductivité sont liées de façon importante à l'existence de ségrégations d'impureté (H, C, O, P, F...) à l'interface métal-oxyde que j'ai été la première à mettre en évidence. D'autre part les interfaces (joints de grains) jouent un rôle important en supraconductivité classique, et nous avons essayé de mieux connaître cet aspect du matériau. Avec le recul il s'avère que même si les joints de grains présentent effectivement une supraconductivité dégradée, c'est très rarement le phénomène prédominant dans les mécanismes de dissipation RF.

Hydrogène :

La pureté du niobium que nous utilisons est d'environ 99,98%. Les concentrations en atomes interstitiels (C, H, N, O...) sont de l'ordre de quelques ppm pour chaque espèce, l'oxygène étant le plus abondant à cause de l'oxydation superficielle du niobium.

Difficile avec des concentrations aussi faibles d'imaginer la formation d'un hydrure de niobium. Or en mettant en évidence ces ségrégations de surface, où l'hydrogène atteint 0.5 à quelques pourcents, j'ai pu montrer que la formation d'hydrure de niobium était possible, précisément dans la région où le champ magnétique est le plus élevé. L'hydrure de niobium ne se forme que si le refroidissement est suffisamment lent, mais comme c'est un « mauvais » supraconducteur, il transite à l'état normal pour des champs très faibles. L'effet sur les cavités est drastique : nous perdons 1 à plusieurs ordres de grandeur sur le coefficient de qualité. Mais du fait du manque de reproductibilité dans la vitesse de refroidissement de nos installations de test, cet effet était aléatoire et très difficile à mettre en évidence.

Dans le cas d'un accélérateur, du fait de l'inertie thermique, le refroidissement sera toujours lent ; il est donc important de se débarrasser de l'hydrogène par un recuit adéquat, après la plus grosse étape de polissage de la surface. En effet la contamination en hydrogène est essentiellement liée au contact avec les solutions électrochimiques.

Oxydes et oxygène interstitiel :

L'étude de l'oxyde et de l'oxygène interstitiel est liée à la compréhension du mécanisme du traitement d'étuvage. Ce traitement induit des transformations en apparence très légères sur la surface mais permet de faire gagner un ou deux ordres de grandeurs dans le coefficient de qualité à haut champ des cavités, en diminuant les dissipations locales. Le mécanisme de cet effet constitue une véritable énigme et a nécessité une grande variété d'approches.

L'interface qui nous intéresse se situe sous une couche d'oxyde d'environ 5-6 nm. Il est donc très difficile de distinguer l'oxygène de l'oxyde de l'oxygène interstitiel situé sous celle-ci. Les méthodes qui permettent d'obtenir l'information chimiques sont également délicates à mettre en œuvre, soit par manque de sensibilité soit par manque de résolution. Seule la combinaison d'un grand nombre de méthode a permis de dégager une vision claire de la situation.

Méthodes classiques : XPS, SIMS, SDL...

L'XPS est la seule technique qui nous donne une information claire sur la nature chimique de l'oxygène, mais elle est principalement sensible à la couche d'oxyde Nb₂O₅. Les fractions les plus faibles (NbO, O interstitiels) peuvent être obtenue par déconvolution du signal moyennant certaines précautions (statistiques suffisantes et/ou la très bonne résolution en énergie des sources synchrotron).

A partir de ces trois techniques nous avons pu établir que l'oxyde incorpore des anions de la solution électrochimique de polissage, mais fini de croître en présence d'eau ou d'humidité. La vitesse de croissance est différente pour le polissage chimique (quelques heures) ou le polissage électrochimique (1 semaine).

La présence d'atome interstitiels -C et O- est établie pour les 10-20 premiers nanomètres sous la couche d'oxyde.

Au cours de l'étuvage, la couche d'oxyde diminue légèrement d'épaisseur, le Nb₂O₅ se transforme partiellement en NbO₂ et NbO, et les atomes interstitiels migrent vers le cœur du matériau.

Le premier scénario envisagé pour expliquer les pertes à haut champ était une dégradation du gap supraconducteur près de la surface à cause de l'oxygène interstitiel rassemblé là. En effet une diminution de 10-15% de la valeur du gap augmenterait la résistance de surface d'un facteur 10. Après

étuvage du fait de la diminution de cet oxygène par diffusion vers le cœur du matériau, le gap serait restauré à une valeur plus élevée. Mais les techniques employées ne permettent pas à ce stade d'évaluer si la concentration en oxygène interstitiel dans les 10 premiers nm de la surface diminue (par diffusion) ou au contraire augmente (injection d'oxygène depuis la couche d'oxyde). Il a fallu aller vers des techniques plus pointues pour essayer d'élucider ce problème.

Techniques de diffraction X rasants, « Point Contact Tunneling » : un nouvel angle d'approche

Nous avons utilisé des techniques de diffractions des rayons X sous incidence rasante, en particulier la diffusion diffuse, la méthode du cristal tronqué (CTR) et la réflectométrie. Le signal provient de la diffraction de l'onde évanescente qui circule sous la surface lorsqu'on est proche de l'angle critique et concerne les plans hkl perpendiculaires à la surface. Un signal très faible dû à la déformation du réseau induite par l'oxygène interstitiel apparaît au pied d'un pic de Bragg du niobium. En variant l'angle d'incidence on obtient une information sur la distribution en profondeur (Figure 5). Les signaux que nous recherchons sont très faibles par rapport aux pics de diffraction classique et il est nécessaire de mener les expériences sur rayonnement synchrotron pour obtenir des intensités du signal exploitables (expériences menées en collaboration avec le Max Planck Institut de Stuttgart dans le cadre d'une thèse co-encadrée).

L'étude de l'oxydation du niobium confirme l'existence d'une couche d'atomes interstitiels sous la couche d'oxyde, et la diffusion de ces atomes avec les traitements thermiques. Elle montre également - pour les orientations étudiées- qu'il y a bien injection d'atomes d'oxygène depuis la couche d'oxyde. La concentration d'oxygène dans les 10 premiers nm, loin de diminuer, reste stable ou augmente selon l'orientation.

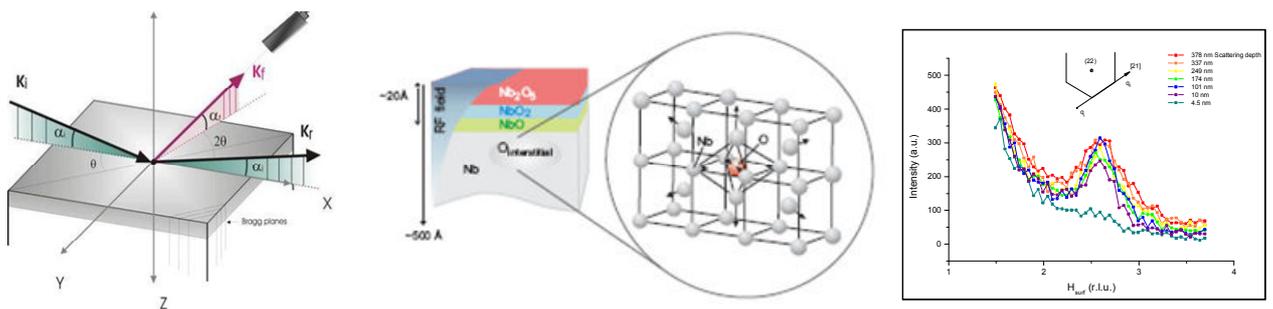


Figure 5 : Schéma du montage expérimental de diffusion diffuse. Le signal provient de la diffraction de l'onde évanescente qui circule sous la surface lorsqu'on est proche de l'angle critique et concerne les plans hkl perpendiculaires à la surface. Sous l'incidence la plus rasante, le signal reste dans la couche d'oxyde et le pic dû à l'oxygène interstitiel n'apparaît pas (courbe bleue à droite).

Ces résultats de diffraction sont cependant surprenants dans le sens où l'on s'attendait à des phénomènes de plus grande ampleur au regard des modifications spectaculaires de la résistance de surface. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des mesures plus directes des propriétés supraconductrices, avec la mesure directe du gap supraconducteur.

Après avoir vainement tenté de mesurer le gap par photoémission à l'université de Tokyo, j'ai pu nouer une collaboration avec un laboratoire commun à Argonne et IIT aux Etats-Unis où nous avons utilisé une technique plus aisée à mettre en œuvre : on effectue la spectroscopie des états de surface à l'aide d'une pointe tunnel que l'on vient mettre au contact avec la surface. La couche d'oxyde joue le rôle de barrière tunnel et suivant le degré de pénétration de la pointe on a accès aux propriétés de l'interface ou au contraire du matériau sous-jacent. Ici aussi les résultats se sont avérés surprenants : nous nous attendions à observer un gap dégradé près de la surface, et à le voir évoluer de façon importante avec l'étuvage. Or on mesure une valeur qui correspond au gap ordinaire du niobium. Mais on montre que le comportement du supraconducteur ne correspond pas au modèle classique énoncé par Bardeen Cooper et Schrieffer, mais doit intégrer une part de diffusion des quasi-particules sur des impuretés magnétiques. C'est cette part qui est modifiée par l'étuvage (Figure 6). Plus étonnant encore,

il semble que ces impuretés magnétiques soient plutôt contenues dans la couche d'oxyde (lacunes d'oxygène) et que la croissance d' NbO_2 , un semi-conducteur qui opère une [transition de Peierls](#) à basse température et « protège » l'interface de l'influence de l'oxyde externe. Ces résultats ouvrent un pan très intéressant de l'étude de la supraconductivité et vont probablement nous conduire à aborder les problèmes de dissipations en RF sous un angle très différent.

Par exemple, nous avons montré qu'il est possible de déposer une couche de 10 nm d'alumine par « Atomic Layer Deposition » (ALD) sur le niobium. L'alumine est une barrière de diffusion efficace et très stable. Après ce dépôt on peut chauffer le niobium à 450° sans qu'il ne se contamine et l'oxyde de niobium disparaît complètement par dilution dans la masse. La mesure du gap montre que les anomalies observées sur le niobium recouvert de son oxyde natif ont alors disparu.

D'autres types de couches finalisées peuvent être déposés sur le niobium. Par exemple un dépôt de TiN, en réduisant le coefficient d'émission secondaire de la surface pourrait réduire le [multipacting](#), un phénomène parasite récurrent dans les accélérateurs.

vi) Conclusion et perspectives

Le niobium est arrivé près de ses possibilités ultimes grâce à un dialogue permanent entre expériences empiriques sur les cavités et recherche sur les propriétés du matériau et des traitements qui lui sont appliqués.

J'espère avoir démontré que le dialogue entre laboratoires fondamentaux et laboratoires de développement est une voie efficace pour comprendre les limites auxquelles nous sommes confrontés et trouver des idées originales pour les surmonter, et il ne fait aucun doute que les progrès récents auront un impact positif sur les méthodes de préparation des cavités RF.

Ces mêmes progrès nous indiquent la route à suivre pour concevoir les supraconducteurs du futur pour les applications RF. En effet les phénomènes physiques mis en jeu en RF sont tellement différents de ceux observés en courant continu que les supraconducteurs « efficaces » en RF doivent être conçus spécifiquement pour cette application, à l'instar des multicouches proposées par le théoricien Alex Gurevich en 2005.

Ces multicouches nanométriques constitueraient un supraconducteur composite, où le niobium massif préviendrait la pénétration de vortex perpendiculaires à la surface tandis que des couches de supraconducteurs plus fines, découplées du niobium par l'intermédiaire d'une couche de 15 nm d'alumine viendraient « blinder » le niobium en prévenant la pénétration des vortex parallèles à la surface.

Nous espérons utiliser la technique précédemment citée (ALD) pour construire des structures telles que celles proposées et voir si l'on peut effectivement briser le monopole du niobium qui résiste depuis plus de 30 ans.

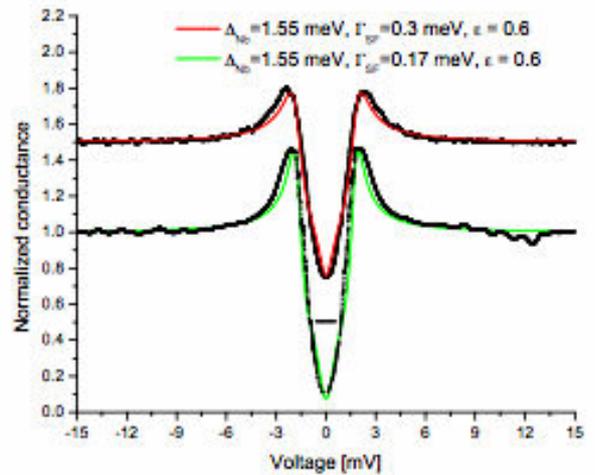


Figure 6 en noir, courbes de conductances mesurées à 1.65 K à la surface d'un échantillon monocristallin de niobium électropoli avant et après étuvage. En rouge, le fit pour l'échantillon non recuit et en vert celui après étuvage. L'ajustement se fait à l'aide d'un paramètre Γ issu de la théorie de Shiba, qui prend en compte la diffusion inélastique des paires de Cooper par des impuretés magnétiques. ε est un paramètre qui dépend du type d'impureté considéré.

Introduction générale

Ce mémoire résume les thèmes abordés lors de mes travaux de recherche depuis 1986, date à laquelle j'ai entamé une thèse en physico chimie. Cette thèse portait sur l'obtention et la caractérisation de composés semi-conducteurs d'épaisseur moléculaire, synthétisés à température ambiante, via des films de Langmuir-Blodgett. Au cours de ce travail, j'ai dû me familiariser entre autres avec de nombreux moyens de caractérisation des surfaces. Après l'obtention de mon doctorat j'ai été embauchée dans le Groupe d'Étude des Cavités Supraconductrices, avec au départ la mission d'examiner si la couche d'oxyde présente à la surface du matériau supraconducteur pouvait jouer un rôle dans « l'émission de champ », un phénomène parasite qui limite les performances de ces cavités. Assez rapidement mon travail s'est élargi à l'étude de la contamination sur et sous la surface ainsi qu'aux interfaces (métal-oxyde, joints de grains). En effet, en supraconductivité radiofréquence, l'ensemble des dissipations thermiques ont lieu dans les premiers 50 nm de la surface et la connaissance de ce volume très fin s'est avérée fondamentale pour comprendre l'origine de ces dissipations. Au cours des années suivantes, nous avons été confrontés à de nombreux problèmes liés aux propriétés mécaniques du matériau ; j'ai alors suivi une formation complémentaire en métallurgie qui s'est avérée indispensable pour comprendre aussi bien les problèmes de mise en forme ou de résistance mécanique à des températures cryogéniques, que les phénomènes liés à la diffusion d'interstitiels lors de l'histoire thermo-mécanique du matériau.

Il faut préciser que ce profil (surfaces/matériaux/métallurgie) est très peu répandu dans la communauté « supraconductivité radiofréquence » (SRF), la plupart de mes collègues étant des physiciens des accélérateurs, très pointus sur la conception des machines, mais peu habitués à être confrontés à des problèmes liés aux matériaux. Après 18 ans passés au service de ceux-ci, j'ai rassemblé une « compétence transverse » unique en son genre. C'est à ce titre que j'ai été invitée début 2006 à rejoindre Fermilab, qui est en train d'investir massivement dans cette technologie en vue du projet ILC. On m'a demandé d'y organiser le travail du « SRF materials Lab », de proposer un programme de R&D en amont, et d'animer un réseau de collaborations avec des laboratoires universitaires sur des sujets plus avancés (physique de la supraconduction, surfaces, métallurgie,...). Mon profil me permet à la fois de bien connaître les problèmes de notre communauté, et de pouvoir dialoguer efficacement avec les scientifiques avec lesquels nous collaborons sur des sujets plus fondamentaux.

Bien que mon travail soit directement relié aux performances des cavités RF supraconductrices, il ne s'agit pas uniquement de développement technologique. En effet, peu de travail théorique existe sur les conditions particulières qui existent en supraconductivité à haut champ radiofréquence et/ou à des températures cryogéniques. De même, la plupart des techniques d'analyse conventionnelles ne nous

donnent pas d'informations suffisamment fines en regard de nos problématiques. Une grande partie de ma carrière a consisté à soutenir le travail théorique effectué par des physiciens de la communauté SRF, en l'alimentant avec des données expérimentales fines. Corréler ces renseignements obtenus par des méthodes d'études fines et complémentaires avec des résultats effectifs obtenus sur cavités nous a souvent permis de mieux comprendre l'origine physique des limitations observées et d'optimiser les procédés de préparation.

Les méthodes de travail dans ce domaine à la frontière entre recherche fondamentale et recherche appliquée sont assez particulières. Elles n'exigent pas de spécialisation dans une technique, mais au contraire la synthèse de nombreux aspects qui demandent d'établir un lien entre différentes communautés. Il ne s'agit pas de simples développements technologiques, la compréhension des phénomènes limitatifs constitue de vrais problèmes de physique fondamentale, et les moyens standards ne permettent pas toujours d'y répondre. Faire avancer les performances est souvent synonyme de faire avancer les connaissances, ce qui fait tout l'intérêt de ce travail.

Les performances des cavités concernent simultanément de nombreux aspects liés au matériau. J'ai donc abordé plusieurs thèmes et activités très différents :

- Surfaces et interfaces dans le niobium supraconducteur

Mise en évidence des **ségrégations** à l'interface oxyde-métal, rôle dans les propriétés supraconductrices en RF, influence de la morphologie sur le champ magnétique local.

- Ségrégations d'impuretés aux interfaces et aux joints de grains, contamination en hydrogène.
- Utilisation de techniques fines d'analyse, (XPS, SDL, SIMS, EBSP, IR, Diffraction d'X rasants, Sonde et Microsonde Nucléaire, Sources de rayonnement synchrotron, Microscopies optique et électronique,...)
- Études de la morphologie de surface, topologie (STM, AFM, profilométrie 3-D)

- Métallurgie et mise en forme du niobium.

- Etude des échecs de formage des cavités : aspect technique et qualité du matériau, analyse des données existantes.
- Etude des recuits de recristallisation / restauration.
- Proposition d'une nouvelle technique de mise en forme : **hydroformage**.
- Lancement du projet « hydroformage », manips de faisabilité, sous-traitance avec la « DTA »¹, transfert vers un industriel.

¹ Direction des Technologies Avancées au CEA, aujourd'hui DRT

- **Contamination particulaire.**

- Etude des étapes contaminantes, analyses en salles blanches.
- Morphologie et nature des particules
- Proposition et suivi de réalisation du projet « chimie intégrée »
- Participation en tant qu'expert à la conception du hall de chimie et de la salle blanche pour la collaboration internationale TESLA.

- **Electronique Moléculaire :**

Semi-conducteurs d'épaisseur moléculaire (travaux DEA + Thèse)

R&D supraconductivité RF

I) Introduction : les performances des cavités RF supraconductrices

I-1) Résonateur hyperfréquence

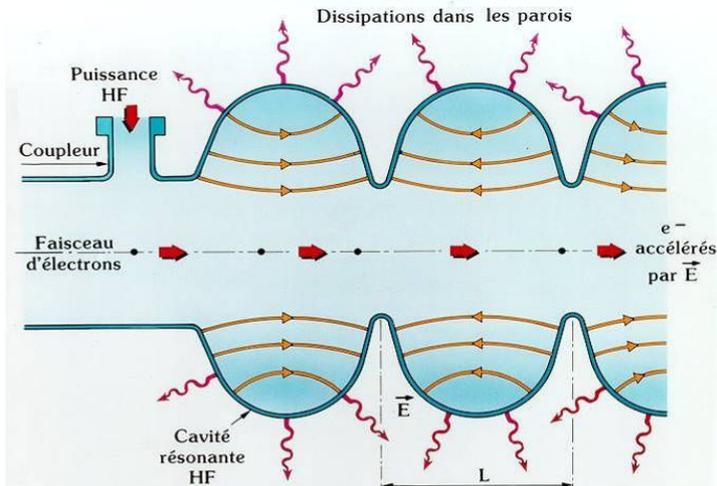


Figure 7 Schéma de la distribution du champ électrique dans une cavité résonnante

Les cavités radiofréquences sont des résonateurs qui permettent de stocker et d'amplifier le champ électrique destiné à accélérer un faisceau de particules chargées dans un accélérateur. On peut aussi, comme en électronique, considérer un circuit équivalent « RLC » (résistance, self, capacité). Plusieurs modes de résonance sont possibles mais seul l'un d'entre eux (le mode fondamental) est généralement favorable à l'accélération

(voir Figure 7). La puissance est injectée via un coupleur principal, mais on ajoute d'autres coupleurs dits « HOM » (High Order Mode) pour extraire les harmoniques les plus gênantes. Il faut généralement des simulations par éléments finis pour calculer comment le champ se répartit dans les différentes structures envisagées afin de sélectionner la plus adaptée. Les cavités sont donc dessinées de telle façon que le champ électrique que l'on y établit soit dirigé le long de l'axe du faisceau et on y injecte les électrons (/protons/ions) par paquets, uniquement lorsque le champ est dans le sens accélérateur.

Les cavités ont été mises au point dès l'apparition d'accélérateurs d'énergie supérieure à ~100 MeV, lorsqu'il n'est plus possible d'obtenir des champs électriques par des moyens électrostatiques.

Classiquement ces cavités sont faites en cuivre, un métal qui possède de bonnes propriétés électriques et thermiques, mais à cause de l'effet Joule il est impossible d'obtenir de forts champs électriques en continu, et une bonne partie du cycle utile est utilisée pour le refroidissement. Ceci a des conséquences importantes sur l'intensité intégrée du faisceau.

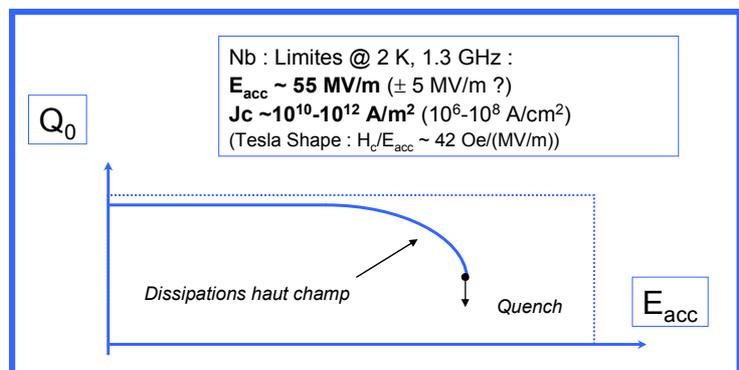


Figure 8 : Performances des cavités RF en niobium

L'introduction d'un matériau supraconducteur pour remplacer le cuivre constitue une innovation importante dont les avantages sont détaillés ci-après. Plusieurs supraconducteurs peuvent être envisagés, néanmoins le niobium, qui est le métal pur avec la plus haute température de transition T_c et le plus haut champ magnétique de transition H_{C1} ¹ donne lieu à des performances inégalées.

On caractérise les performances des cavités supraconductrices par 2 paramètres (Figure 8):

- le champ accélérateur E_{acc} , tel qu'il est vu par une particule traversant la cavité (parfois appelé « gradient »).
- le coefficient de surtension, ou facteur de qualité Q , qui mesure son aptitude à emmagasiner l'énergie électromagnétique ($Q_0 \propto \text{Énergie stockée} / \text{Énergie perdue par dissipation}$).

Il est à noter qu'en radiofréquence les dissipations dans un supraconducteur ne sont pas nulles. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la suite de ce document.

Comparaison cuivre-niobium :

Les cavités classiques (en cuivre) ou supraconductrices fonctionnent selon le même principe ; mais les dissipations thermiques et les conditions de fonctionnement sont très différentes. Dans la zone de fréquence utilisée pour les accélérateurs « courants », quelques 100 à quelques 1000 MHz, on peut grossièrement résumer la situation par le tableau suivant :

Tableau 2 : Comparaison cuivre-niobium

Supraconducteur : Niobium	Conducteur : cuivre
- le rendement est meilleur : le coefficient de surtension est 10 000 à 100 000 fois plus élevé que pour le cuivre ; moins de dissipation thermique dans les parois, pratiquement toute la puissance du klystron va au faisceau.	- dissipation par effet Joule : pour éviter de faire fondre les structures il faut modérer la puissance moyenne injectée, dont la majeure partie est perdue par échauffement des cavités.
- nécessité de refroidir à 2 K (-271 °C) ; la consommation électrique pour fournir la puissance cryogénique grève lourdement l'énorme avantage en matière de rendement.	- cycles utiles élevés impossibles avec de hauts gradients accélérateurs ; le rendement est faible, il faut donc des klystrons très puissants pour alimenter les cavités
- grande sensibilité aux phénomènes parasites tels que l'émission de champ et les états de surface.	- moins de sensibilité aux phénomènes d'émission de champ (courant d'obscurité) ; d'autres sources de pertes prédominent.
- profondeur de pénétration du champ ~40 nm	- profondeur de pénétration du champ ~ 1 μm
- Formes des cavités plus simples et plus ouvertes : moins de problèmes d'alignements	- Formes des cavités plus complexes ; difficiles à conditionner (problèmes de nettoyage)

¹ Pour les supraconducteurs de type II comme le niobium, H_{C1} correspond à la transition de l'état purement supraconducteur à l'état mixte où des zones supraconductrices coïncident avec des lignes de flux magnétique (vortex) tandis que H_{C2} correspond à la transition de mixte à l'état normal. H_c est le champ critique thermodynamique. Voir également ci-après.

Les limites du niobium :

A bas champ, le comportement du niobium est relativement bien prédit par la théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) qui décrit le comportement des supraconducteurs conventionnels. Le champ accélérateur maximum théorique est en principe atteint lorsque le champ magnétique est égal au champ de transition du supraconducteur. Dans la pratique, du fait des courants intenses circulant à la surface, la température augmente à haut champ, et la transition s'effectue à un champ légèrement inférieur.

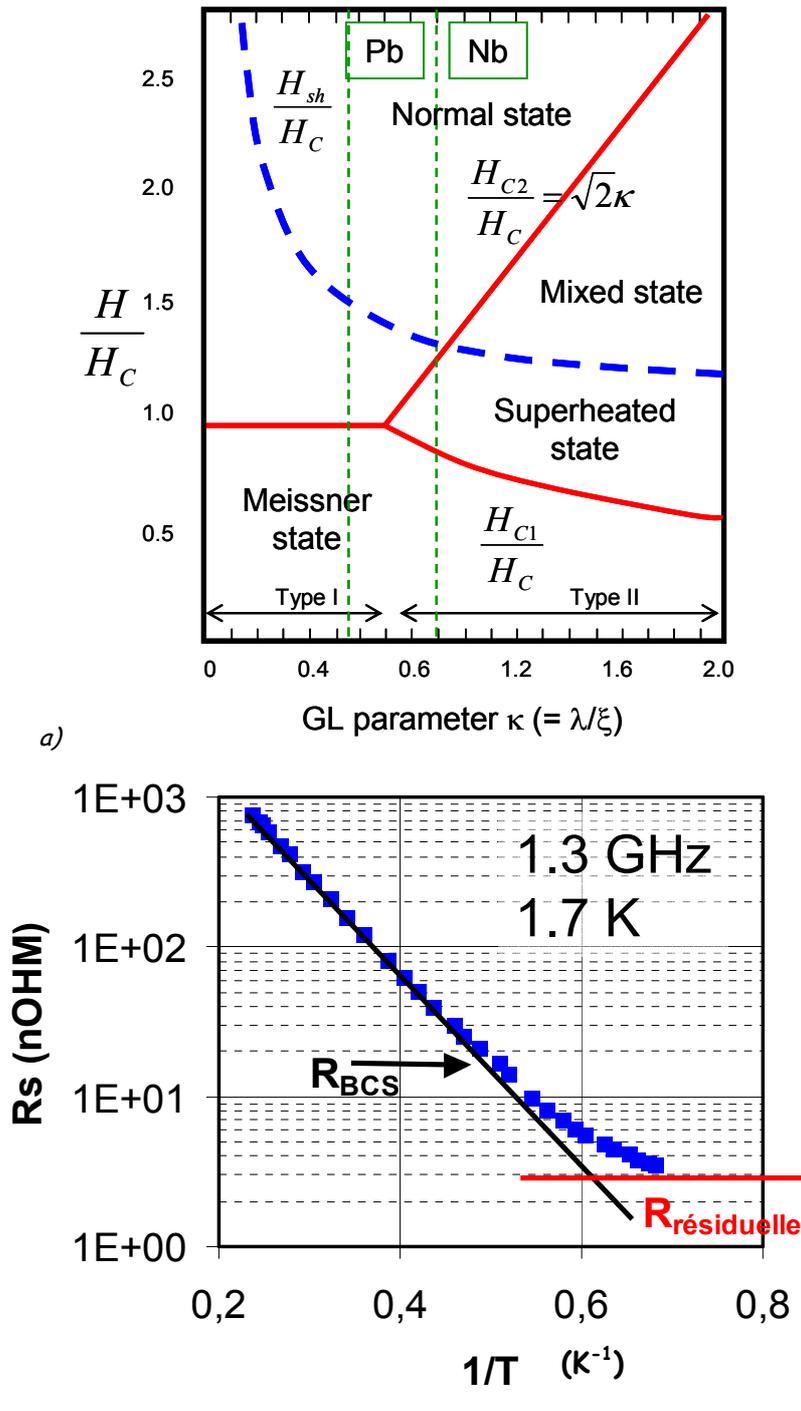


Figure 9 : Particularités de la supraconductivité RF. a) on observe en RF (courbe bleue, pointillés) un comportement supraconducteur à des champs supérieurs à la situation en courant continu (courbes rouges) On définit empiriquement le champ de « superheating » H_{sh} , mais son origine n'a pas encore été clairement établie (d'après

[1]). b) la résistance d'un supraconducteur n'est pas nulle en RF. A bas champ, le comportement de la résistance de surface suit le comportement prédit par la théorie BCS (Bardeen- Schrieffer-Cooper) jusque vers 2 K où elle devient dominée par la résistance résiduelle R_{res} . A plus haut champ il n'existe pas de modèle bien établi.

Selon la théorie BCS, on pourrait obtenir, si le niobium était "parfait", $E_{acc} > 50-60$ MV/m et $Q = 10^{11}$ (à 2K, et 1,3 GHz). En fait la limite exacte est inconnue : les mécanismes de dissipation en radiofréquence sont très différents de ceux observés en courant continu et on ne connaît pas le champ exact à prendre en compte.

En effet, on définit en RF un champ de « superheating » H_{SH} , car on observe un comportement de Meissner (expulsion du champ magnétique) à des champs plus élevés qu'en courant continu [1]. Le champ H_{SH} a été estimé dans les années 60 à partir de considérations thermodynamiques sur l'énergie de surface, et suit la courbe bleue indiquée en pointillés sur la figure 3. Plusieurs résultats expérimentaux semblent corroborer ce modèle de comportement.

Suivant les valeurs du paramètre de Ginsburg-Landau (K), on peut approximer le champ de « superheating » par les expressions suivantes [1] :

$$H_{SH} \approx \frac{0.89}{\sqrt{K_{GL}}} H_c \text{ pour } K \ll 1 \quad (2)$$

$$H_{SH} \approx 1.2 H_c \text{ pour } K \sim 1 \quad (3)$$

$$H_{SH} \approx 0.75 H_c \text{ pour } K \gg 1 \quad (4)$$

Où H_c est le champ thermodynamique critique.

L'explication acceptée pendant plusieurs décennies était que le champ s'inverse toutes les 10^{-9} secondes alors qu'il faut environ 10^{-6} s pour arriver à la nucléation d'une zone normale, et donc on n'a pas le temps de la voir germer.

Ce modèle a été remis en cause récemment [3, 4] car on envisage maintenant la pénétration de vortex individuels ce qui est beaucoup plus rapide ($\sim 10^{-13}$ s). En particulier Gurevich propose cette explication pour l'apparition de la « Q-slope » c'est à dire le début des dissipations à haut champ (voir ci-après). La persistance de l'état supraconducteur à des champs plus élevés que H_{c1} serait liée à l'existence d'une barrière de surface due à la force image d'un vortex. H_{SH} serait en fait directement lié au champ thermodynamique H_c , lequel est toujours difficile à mesurer exactement pour les supraconducteurs de type II. L'origine de la présence de quelques vortex entre H_{c1} et H_c n'est pas claire. Peut-être s'agit-il de lignes du champ magnétique résiduel¹ qui sont restées piégées au cours du refroidissement de la cavité.

¹ Nos cryostats sont blindés magnétiquement pour se protéger du champ magnétique terrestre.

Ceci ne demeure qu'une estimation, et l'origine des limitations ultimes en RF est loin d'être élucidée, en particulier à hauts champs et basse température où certaines approximations de la théorie générale (BCS) cessent d'être valides [5]. Ce domaine commence tout juste à être exploré de façon théorique, en partie parce que c'est seulement de nos jours que les cavités présentent des propriétés intrinsèques suffisamment bonnes pour tester des hypothèses émises il y a plus de 50 ans. Il est à noter que H_{SH} ne dépend pas de H_{C1} ou de H_{C2} , et donc que les matériaux qui sont de bons supraconducteurs pour des applications en courant continu sont le plus souvent « mauvais » en RF. En effet, les centres d'ancrage des vortex (dislocations, précipités, etc.) qui permettent d'obtenir des valeurs de H_{C2} élevées se révèlent souvent être des défauts très dissipatifs en RF.

La résistance de surface en RF est définie en fonction de la température selon la formule :

$$R_S = R_{BCS} + R_{Res} \quad (5)$$

Avec :

$$R_{BCS} = A(\lambda_L^4, \xi_F, \ell, \sqrt{\rho_n}) \frac{\omega^2}{T} e^{-\Delta/kT} \quad (6)$$

Où A est une constante qui dépend de λ_L est la profondeur de pénétration du champ de London, ξ la longueur de cohérence des paires de Cooper, ℓ le libre parcours moyens des quasi-particules, ρ_n la conductivité à l'état normal, ω la fréquence RF, et Δ le gap supraconducteur. Il existe une composante R_{res} indépendante de la température dont l'origine est mal connue, mais qui semble liée à la conductivité à l'état normal du matériau : ρ_n . R_{BCS} est due à la diffusion du reliquat d'électrons normaux du supraconducteur sur les défauts du réseau.

A plus haut champ, lorsque H_{RF} approche H_C , le courant d'écrantage du aux paires de Cooper entraine une réduction du gap effectif dans le spectre des quasi-particules, la densité d'électrons normaux augmente (activation thermique) et par conséquent la résistance BCS. A ce jour, cette composante non linéaire de R_{BCS} n'a été évaluée que pour les supraconducteurs type II, limite propre et à basse fréquence ($\hbar\omega \ll \Delta$). A haut champ la correction non linéaire augmente exponentiellement avec le champ (et la température) [4, 6].

Ce modèle explique bien que même si le cœur d'un vortex isolé est nanométrique, la zone affectée thermiquement peut rapidement atteindre des dimensions millimétriques, ce qui est très cohérent avec le comportement de points chauds observés sur les cavités à haut champ.

Ce modèle explique également l'échec relatif des supraconducteurs à plus haut T_c tels qu'ils ont été testés jusqu'à présent : en effet, le niobium est le supraconducteur qui présente une valeur du champ de première pénétration la plus élevée (cf. § VI).

Choix de la fréquence ω

Le choix de la fréquence résulte d'un compromis : R_{BCS} dépend de la fréquence comme ω^2 . A haute fréquence les cavités sont petites, mais la résistance de surface est très élevée, et on est généralement limité par l'échauffement généralisé de la cavité. A plus basse fréquence, au contraire, la résistance est plus faible, mais le coût de fabrication des cavités est très élevé, entre autres, à cause de leur taille. De plus le risque d'avoir un défaut localisé est aussi plus important.

Interviennent aussi dans la balance des considérations liées à la dynamique de faisceau. Une fréquence entre 350 et 500 MHz est généralement utilisée pour les cavités des anneaux de stockage électrons-positrons : la grande taille permet de réduire le **champ de sillage** et les pertes dues aux modes supérieurs. Pour un **linac** d'une longueur de plusieurs dizaines de km, une fréquence plus élevée doit être choisie : le matériau et les dépenses de cryogénie seraient prohibitifs pour ces cavités volumineuses. L'optimum se situe vers 3 GHz, mais des considérations supplémentaires nous poussent à choisir une fréquence plus basse : les champs de sillage produits par les paquets d'électrons courts dépendent du rayon comme $1/r^2$ en longitudinal et comme $1/r^3$ pour des sillages transversaux. Puisque le rayon à l'iris d'une cavité est proportionnel à $1/\omega$, les pertes par champ de sillage sont donc proportionnelles à ω^2 (longitud.) et ω^3 (transv). La croissance d'**émittance** et de pertes cryogéniques sont donc assez élevées à 3 GHz. La dépendance ω^2 de la résistance BCS rend également une cavité à 3 GHz thermiquement instable aux gradients au-dessus de 30 MV/M .

Pour les applications « très haut gradients » (e.g. collisionneur e+-e-, Laser à électron libre...) le choix de fréquence se situe donc autour de la moitié de 3 GHz. Les projets **ILC** ou **XFEL** sont à 1.3 GHz.

Les limites pratiques des cavités en niobium

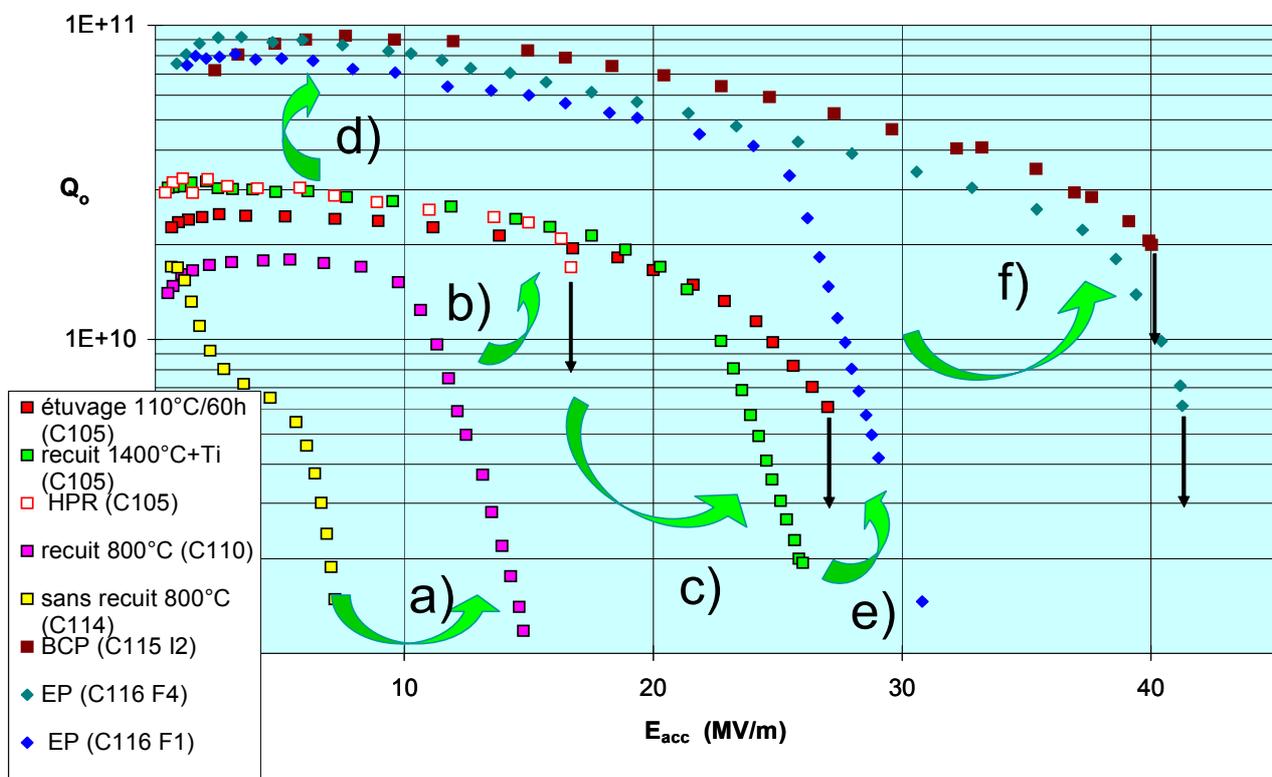
Il y a plusieurs sortes de sources de limitations : des causes extérieures à la cavité, comme l'émission de champ qui sera traitée au chapitre II, des causes technologiques, comme la maîtrise des soudures par bombardement électronique et des causes intrinsèques, liée à la physique particulière de la supraconductivité en radiofréquence comme le piégeage du champ magnétique terrestre, ou ultimement la transition du matériau à l'état normal.

Les limites à considérer ne sont pas les mêmes selon le type d'applications. Pour les anneaux (synchrotrons par exemple), il n'y a pas besoin d'avoir des gradients accélérateurs élevés. Les problèmes viennent de la haute intensité des faisceaux et de leur stabilité, en particulier des problèmes de pertes cryogéniques et d'électro-désorption des parois. Dans ce cas, c'est le choix de fréquences assez basses et de structures RF particulières qui permet d'obtenir de bonnes performances. Au contraire pour les applications à très haute énergie nous sommes le plus souvent limités par les performances intrinsèques du matériau. Les chapitres III et IV seront plus particulièrement liés à l'étude du matériau, en relation avec ses performances.

Grâce au travail de collaboration actif entre la dizaine de laboratoires qui travaillent sur cette thématique dans le monde, on a pu au cours des 15 dernières années multiplier les champs accélérateurs moyens par 5 et diminuer les dissipations thermiques d'un facteur 10. Si dans un premier temps les obstacles concernaient essentiellement la maîtrise de la technologie (par exemple maîtrise des soudures), nous avons été rapidement limités par des phénomènes physiques complexes directement liés à la physique particulière qui se déroule à la surface d'un supraconducteur soumis à des radiofréquences. Quelques exemples : piégeage du champ magnétique terrestre, défauts localisés (sources de dissipation), pureté et conductivité thermique, ségrégations aux surfaces et aux joints de grains, conductivité des joints de grains, émissions d'électrons liées à la contamination particulaire (voir Figure 9).

Notre laboratoire a joué un rôle clef dans ces progrès car nous avons toujours développé un vrai programme de recherche amont, avec en particulier plusieurs travaux fondamentaux sur l'origine physique des limitations qui ont permis de comprendre et d'optimiser des procédés développés en parallèle mais de façon plus empirique sur les cavités. J'ai participé activement à l'exploration de certaines de ces problématiques et mon apport est décrit dans la suite du document.

Cependant, les valeurs limites intrinsèques du niobium ne sont toujours pas atteintes, et l'étude de la physique de la supraconductivité RF laisse apparaître de nouvelles options, ce qui permet d'entrevoir une nouvelle marge de progression.



champ. c) augmentation de la conductivité thermique pour stabiliser les défauts thermiques. d) amélioration du blindage magnétique pour se protéger du champ magnétique terrestre. e) électropolissage de la surface interne plutôt que polissage chimique. f) étuvage modéré (120°C, 48h) qui diminue de façon drastique les pertes à haut champ. Le détail de ces traitements pourra être trouvé dans la suite de ce document.

De nos jours nous sommes toujours limités par 3 grands problèmes :

- l'émission de champ, un problème technologique essentiellement lié à la préparation des cavités,
- les dissipations à haut champ qui induisent des pertes cryogéniques considérables,
- le « **quench** » : transition du supraconducteur à l'état normal au départ localisée sur un défaut de quelques microns, mais qui s'étend brutalement à toute la cavité.

Même si nous avons pu repousser le seuil d'apparition de ces différents phénomènes, une meilleure compréhension de leur origine est toujours nécessaire.

Les traitements de surface ont une influence sur les dissipations. Si on a pu montrer dès la fin des années 90 que la combinaison d'un électropolissage avec un étuvage conduisait aux meilleures performances possibles, nous faisons face encore aujourd'hui à un manque de reproductibilité et à une difficulté à optimiser ces procédés. Le fait qu'on n'en comprenne pas l'origine physique y est pour beaucoup. Nous avons exploré plusieurs pistes qui sont susceptibles d'influencer le quench : la composition chimique de la surface, le comportement des joints de grains, et la morphologie de la surface.

Comprendre l'origine des dissipations et tenter de mettre au point des traitements faciles à mettre en œuvre reste une action d'actualité.

Nous verrons dans les chapitres suivant comment nous avons essayé de répondre à ces problématiques.

I-2) Comment obtenir une bonne cavité ?

Dans ce chapitre nous décrivons les conditions nécessaires à l'obtention d'une « bonne » cavité. Il faut mettre en forme des tôles de haute pureté (ce qui pose certains problèmes que nous évoquerons au chapitre III), les souder par bombardement électronique sous vide (une étape également difficile à maîtriser), se débarrasser de la couche écrouie et de toute impureté sur la surface interne (par un traitement chimique ou électrochimique) et abaisser les dissipations à haut champ avec un étuvage. En fin de chapitre une figure récapitule le procédé de fabrication que nous utilisons pour parvenir à ces fins.

1) Matériau haute pureté.

Le niobium est un métal supraconducteur, mais c'est aussi un métal réfractaire très avide d'éléments légers (matériau « getter »). Il est donc assez difficile à mettre en forme et à maintenir à l'état pur. En particulier tous les traitements thermiques doivent s'effectuer sous vide.

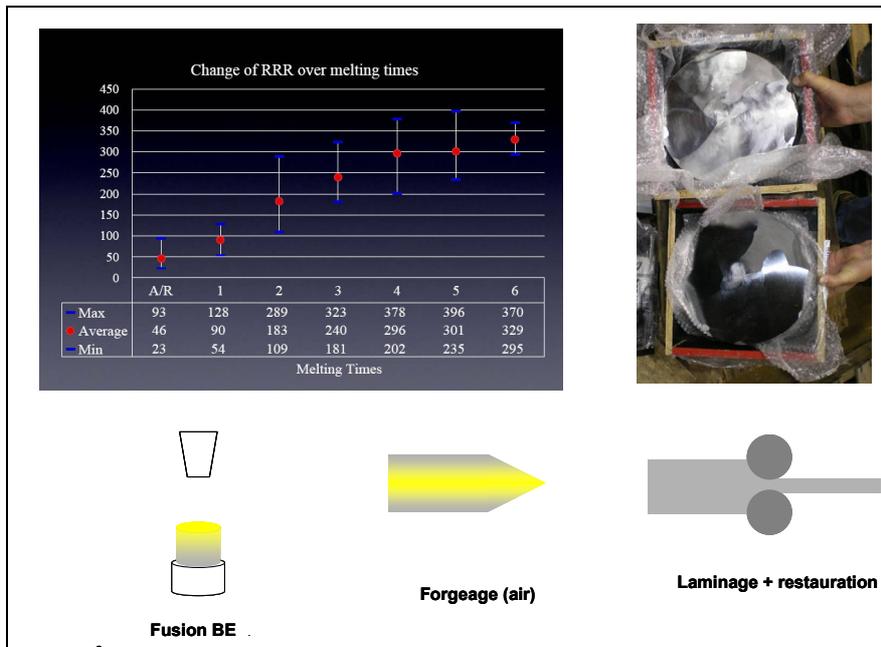
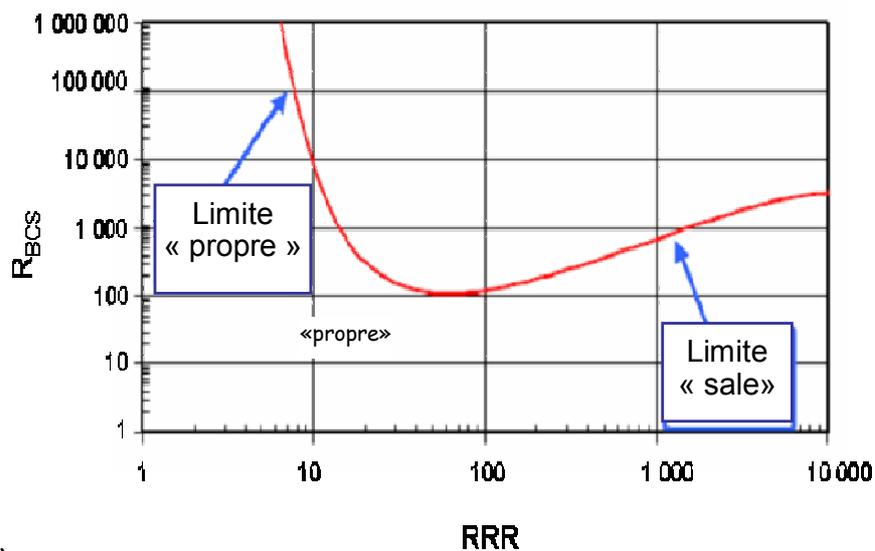


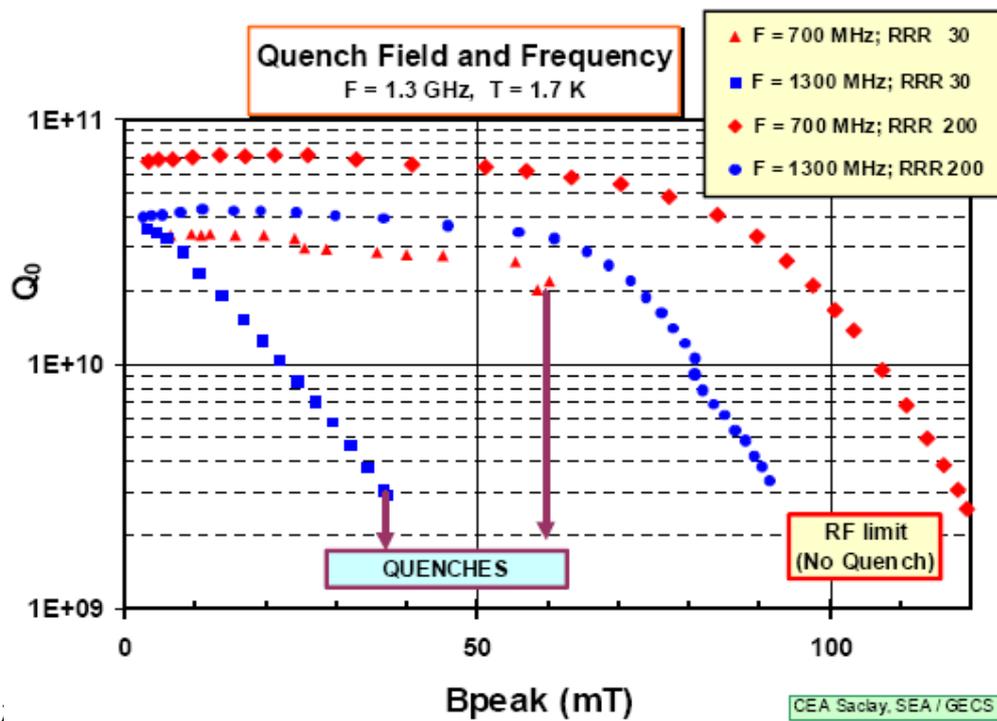
Figure 11 : En haut RRR vs le nombre de fusion (courtoisie : Tokyo Denjai) et aspect des billettes obtenues : les grains du matériau font plusieurs 10^{aines} de cm de diamètre ; En bas : schéma simplifié du mode de préparation des tôles

RRR et conductivité thermique

Ce besoin de haute pureté n'est pas lié au comportement supraconducteur. Au contraire, la théorie BCS montre que la résistance R_{BCS} est minimum pour un RRR d'environ 30. En fait nous avons besoin d'un matériau extrêmement pur pour sa bonne conductivité thermique : cela permet de stabiliser des échauffements qui apparaissent sur la surface interne de la cavité (l'Hélium superfluide se trouvant sur l'autre face) et de repousser le seuil d'apparition des quenchs (Figure 12).



a)



b)

Figure 12 : Résistance BCS du Nb à 4,2 K (a) et quelques exemples de performances de cavités de différents RRR et fréquences (b) (crédit figure : [7]).

Dans l'intervalle 3K-15K il y a un rapport direct entre les valeurs de RRR et de conductivité thermique. À 4.2 K la conductivité thermique est du même ordre que la valeur de $RRR/4$ [1]. Un supraconducteur est intrinsèquement un mauvais conducteur thermique car une partie des électrons de conduction (à la fois électrique et thermique) sont appariés dans des paires de Cooper et ne peuvent ainsi contribuer au transfert de chaleur. Pour améliorer la conductivité thermique il est essentiel de se débarrasser de la source de dispersion, c'est-à-dire des interstitiels. A plus basse température ($< 3K$) le mécanisme principal de conduction est relié non plus aux électrons mais à la propagation de phonons, et on retrouve une conduction non négligeable (le « pic » des phonons). Dans cette situation les sources de dispersion sont plutôt les défauts cristallins type dislocations et joints de grains, et on observe un pic important sur du niobium bien recristallisé alors que ce pic peut disparaître totalement après une déformation même légère [8].

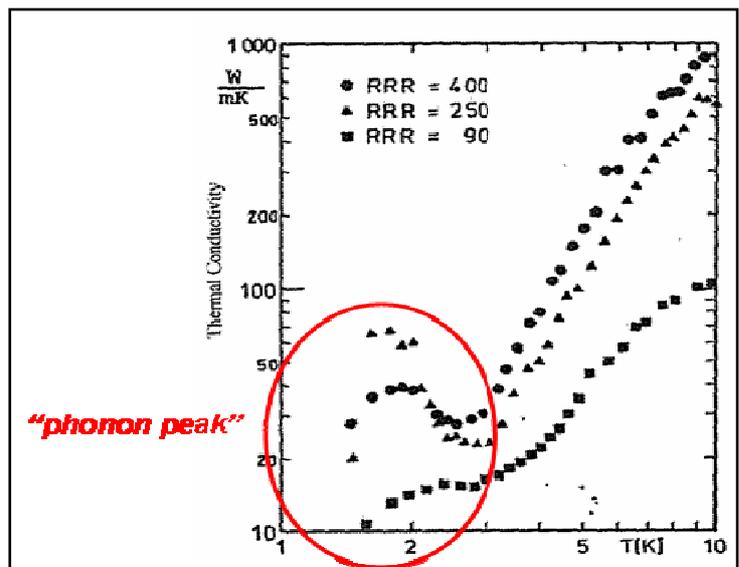


Figure 13 : conductivité thermique en fonction du RRR (d'après [1])

Remarque :

- Le pic des phonons est une bonne indication de l'état cristallin, mais lorsqu'un point chaud apparaît dans la cavité, la température peut

monter localement de plusieurs Kelvins, et dans ce cas c'est la conductivité à plus haute température qui importe pour la stabilité de la cavité.

- Avec l'évolution de la conception des cryostats, il y a de nombreuses pièces qui ne sont plus refroidies par contact direct avec l'hélium, mais par simple conduction thermique (tubes faisceaux, coupleurs par exemple). Dans ce cas c'est au contraire la conductivité à 2 K qui est le paramètre important.
- La conductivité thermique semble être affectée par la taille de grain du matériau (apparition d'une résistance de type « Kapitza » due à l'interface entre deux grain). Même si cette contribution reste faible, nous sommes actuellement en train d'explorer cet aspect qui pourrait avoir une certaine importance dans la conception des pièces refroidies par conduction [9].
- Une autre contribution au transfert thermique est la résistance de Kapitza qui apparaît à l'interface niobium-hélium. Il y a une grande dispersion dans la littérature sur les valeurs possibles de cette résistance, mais nous avons montré qu'elle dépend principalement de l'état de surface (rugosité) [10]. Ceci n'est guère étonnant dans la mesure où cette résistance traduit l'efficacité de transfert entre phonons (dans le Nb) et rotons (dans l'He) et est très certainement influencée par la surface effective à très petite échelle.
- Bien que les impuretés métalliques en positions substitutionnelles aient peu d'impact sur le comportement thermique du niobium, il est impératif de ne pas avoir d'inclusion métallique près de la surface du niobium. Celles-ci se mettraient à dissiper fortement en présence de RF et constitueraient un point chaud susceptible de déclencher un quench prématuré.

Enfin, il semblerait que le RRR ne soit pas uniforme surtout le matériau ; des cavités de RRR différents peuvent avoir le même Q_0 et nous verrons par la suite que le RRR près de la surface est probablement très différent de celui du cœur du matériau.

Post purification

Jusqu'au milieu des années 90, le niobium « haute pureté » commercialisé était encore insuffisamment pur. Plusieurs laboratoires ont développé des recuits de purification à l'aide d'un matériau « getter », le titane afin de pouvoir faire ces recuits à température et sous un vide modéré. Le niobium étant lui-même un métal très averse d'éléments légers et un réfractaire, il est assez difficile à purifier. Après cette post-purification où le RRR est amélioré d'un facteur 2 en moyenne¹, on observe systématiquement une amélioration du seuil de quench dans les cavités. Par contre les propriétés mécaniques de la cavité sont dégradées, et en l'absence de renforts, la cavité risque de s'effondrer après une simple mise sous vide.

¹ En fait, à cause des lois de la diffusion, le RRR est bien plus élevé dans le premier micron près de la surface qu'à cœur, et le RRR atteint dépend bien évidemment de l'épaisseur de la tôle. Cependant, après le recuit il est nécessaire de faire une ablation chimique de la surface, et la « pollution » due à la corrosion de l'extrême surface revient.

Ce recuit n'est plus systématique car on trouve à présent du Nb commercial de $RRR \geq 300$ qui convient parfaitement à nos applications et dont les propriétés mécaniques restent acceptables. Mais au cours de l'optimisation du procédé nous avons pu mettre en évidence certains phénomènes liés au comportement des joints de grains que nous décrivons au chapitre V-5.

2) Maîtrise des soudures

Le niobium est très avide d'éléments légers dès qu'on le chauffe et qu'il n'est plus protégé par son oxyde natif. La maîtrise des soudures a été une étape technologique clef dans la fabrication. Seules les soudures par bombardement électronique, sous un vide poussé (mieux que 10^{-6} Torr) peuvent donner des résultats satisfaisants. En effet il est facile de montrer qu'une couronne autour de l'équateur de la cavité de quelques millimètres de large a un RRR très faible, elle peut faire perdre une décade sur la valeur du Q_0 de l'ensemble de la cavité. La figure 14 donne un exemple de ce qui se passe si le nettoyage des pièces avant soudure n'est pas effectué correctement.

Pour les mêmes raisons, nous devons nous prémunir de tous traitements introduisant des atomes interstitiels dans le niobium : par exemple tous les recuits doivent être effectués sous vide poussé. Nous verrons également par la suite que nous sommes particulièrement sensibles à l'hydrogène, et que les étapes de nettoyage constituent une étape délicate.

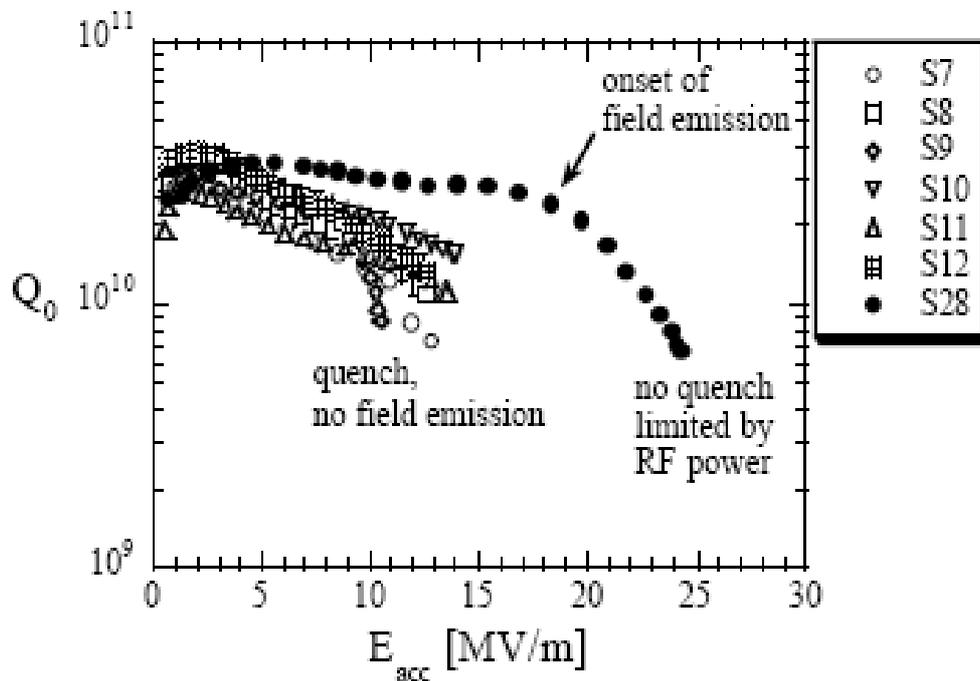


Figure 14 : Effet d'une mauvaise préparation des soudures BE : si les bords du métal sont mal nettoyés, des impuretés sont incorporées dans la masse et dégradent le RRR [2].

3) Bon état de surface

Après leur fabrication, les cavités doivent subir un nettoyage de surface poussé. Il faut retirer 100 à 200 μm de la couche écrouie de surface avant d'obtenir des performances correctes. La

principale origine de cette couche provient du laminage des tôles : en effet, pour améliorer la planéité du produit fini, il est nécessaire de procéder à un « skin-pass », un laminage superficiel qui introduit un grand nombre de contraintes sur la surface et a des conséquences sur la recristallisation. Récemment il a été montré que l'épaisseur affectée par ce laminage superficiel peut aller jusqu'à 2-300 μm [11], avec la majorité des contraintes concentrées dans les premiers 50 μm . A ceci s'ajoutent les déformations exercées lors de la mise en forme du matériau (frottement sur les outillages). Des études sont en cours pour essayer de mieux estimer cette couche écrouie, entre autres à Saclay et à FermiLab. Il paraît nécessaire de modifier prochainement les spécifications afin d'assurer un meilleur suivi de la fabrication, voire modifier celle-ci pour partir d'un meilleur matériau. Seule une abrasion chimique nous permet à l'heure actuelle d'obtenir de bons états de surface, et il y a encore des problèmes à résoudre à ce niveau :

- On peut améliorer la rugosité de la surface interne par [tonnelage](#), mais celui-ci produit également une couche écrouie d'environ 100 μm .
- On peut faire un polissage chimique dans un mélange d' HNO_3 , d' HF et de H_3PO_4 , traitement qui a été appliqué pendant très longtemps sur les cavités car relativement simple à mettre en œuvre. Mais il produit des surfaces rugueuses et nous verrons plus loin les problèmes que cela pose. Il faut enlever environ 100 μm par électropolissage pour voir disparaître cette rugosité. Ce traitement sera appelé [BCP](#) dans la suite de ce document (Buffered Chemical Polishing)
- On peut également polir la surface à l'aide d'un électropolissage (dans un mélange HF , H_2SO_4). C'est actuellement le traitement qui donne les meilleurs résultats, malheureusement beaucoup moins reproductibles que ceux obtenus par simple polissage chimique. De plus la manipulation est plus complexe, ce qui rend les coûts et les risques plus élevés que pour un polissage chimique. Ce traitement sera appelé [EP](#) par la suite.

Beaucoup de techniques alternatives peuvent être trouvées dans la littérature, mais aucune n'a été développée à grande échelle pour ce type d'application. Par exemple les différentes « recettes » d'électropolissage s'appliquent généralement très bien à de petits échantillons pour [TEM](#), avec des temps très courts. Mais lorsqu'on veut polir de grandes surfaces pendant plusieurs heures la situation est très différente. Il faut beaucoup de temps pour caractériser l'impact d'un nouveau traitement sur les cavités, et c'est pour cela qu'on a généralement préféré optimiser des traitements existants plutôt que de repartir à zéro. Avec la compréhension des différents phénomènes observés à la surface (par exemple la caractérisation des couches écrouies), nous pouvons imaginer maintenant modifier les traitements de surface de façon moins empirique, et cela va probablement relancer certaines recherches.

Nous verrons par la suite que beaucoup de problématiques tournent autour de ces différents traitements de surface et sur l'impact qu'ils peuvent avoir sur les 50 premiers nanomètres de la surface et sa supraconductivité.

4) Etuvage : très efficace mais pourquoi ? :

Le traitement final des cavités comporte un étuvage modéré : 120°C, 48 h. Ce traitement permet de diminuer les dissipations thermique et de gagner un à deux ordres de grandeur sur le coefficient de qualité à haut champ, c'est donc un effet très important du point de vue supraconductivité.

Cet effet, découvert il y a une dizaine d'année [12], n'est pas lié aux couches adsorbées mais concerne les 10 premiers nanomètres du supraconducteur (sous la surface !).

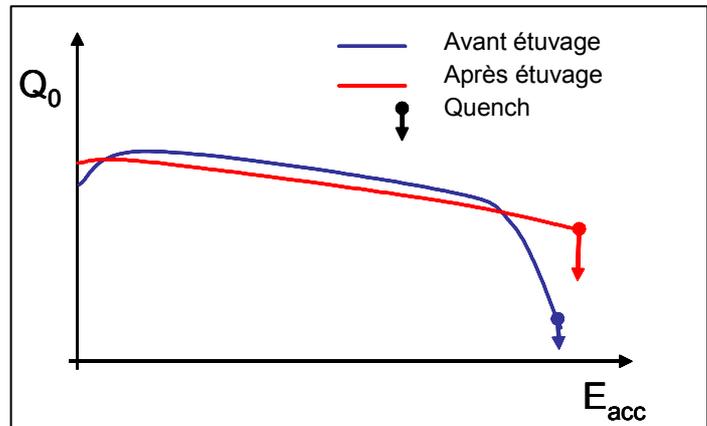


Figure 15 : Schéma de l'effet d'un étuvage modéré -120°C, 48h - sur les dissipations à haut champ (échelle des QC logarithmique).

Les explications possibles ont été revues dans [13], mais aucune ne semble concorder avec l'ensemble des faits expérimentaux. Ce traitement constitue une véritable énigme du point de vue supraconductivité.

Cet effet est conservé même si on expose ensuite la cavité à l'air (plus de deux ans !), si on la rince à l'eau, si on attaque la couche d'oxyde avec de l'acide fluorhydrique, si on fait une anodisation modérée, et même si on fait le même traitement thermique sous air au lieu de sous vide. Un traitement plus court mais à plus haute température (145 °C, 3h) semble fonctionner sous vide mais pas à l'air [14].

L'effet revient, dès que l'on effectue le moindre traitement chimique (BCP, EP), même léger, et progressivement si on anodise plus de 30-50 nm [15], ou si on abruse plus de 200 nm de la surface par « oxipolishing » [16].

Les estimations des propriétés supraconductrices à partir des résultats de résistance de surface mesurés sur les cavités ne montrent pas de changements fondamentaux dans les paramètres de base : par exemple le T_c ne change pas. On observe une légère augmentation du gap supraconducteur et une diminution du libre parcours moyen. Ces estimations sont faites en ajustant la courbe $R(T)$ de la cavité à bas champ par la formule (6)¹ de la résistance BCS. Il y a donc 4 paramètres qui interviennent : la profondeur de pénétration λ_L , la longueur de cohérence des paires ξ_F , le libre parcours moyen ℓ et le gap Δ . Il y a donc toujours un doute sur la valeur de chaque paramètre individuel,

¹ Pour rappel $R_{BCS} = A(\lambda_L, \xi_F, \ell) \frac{\omega^2}{T} e^{-\Delta/kT}$

d'autant plus qu'on n'est pas sûr de pouvoir encore utiliser les paramètres λ_L et ξ_F du niobium pur après l'étuvage.

D'autre part des mesures de courbes de démagnétisation et de la susceptibilité magnétique complexe sur échantillons permettent d'avoir accès à B_{C3} (champ magnétique de transition, mesuré dans des conditions géométriques spéciales et ne portant que sur les dix premiers nm de la surface du supraconducteur). Ces mesures montrent un accroissement de $\sim 25\%$ du B_{C3} après cet étuvage¹ [17]. Dans la même référence, on discute d'un effet possible de la distribution en oxygène près de la surface, mais on aborde aussi la possibilité d'un rôle important d'impuretés magnétiques où cette fois-ci les suspects pourraient être les lacunes d'oxygène (mesures de susceptibilité paramagnétique à l'état normal). Nous verrons au chapitre V que nous avons rejoint cette piste via une autre technique.

L'étuvage produit un effet qui concerne l'extrême surface du supraconducteur, probablement moins de 10 nm, mais ne semble pas affecté par la nature, voire la présence de l'oxyde de surface.

Les soupçons se sont tournés très vite vers l'oxygène : en effet c'est l'impureté principale du niobium, et aux températures concernées par l'étuvage l'oxygène diffuse sur environ 100 nm^2 . Les autres impuretés comme le carbone ou l'azote diffusent environ 100 fois moins vite/profond, alors qu'au contraire l'hydrogène diffuse très vite et revient près de la surface après quelques semaines (cf. § V-2). Tous les efforts déployés pour caractériser l'extrême surface du niobium et en particulier le comportement de l'oxygène sont décrits au chapitre V.

¹ Accessoirement ces mesures montrent également que le H_{C3} du niobium électropoli est également de 25% supérieur à celui traité par BCP. Les deux sont ensuite augmentés de la même façon par étuvage.

² On utilise les coefficients de diffusions donnés dans la littérature pour le matériau massif en espérant qu'ils sont également valides près de la surface.

I-3) La fabrication d'une cavité de A à Z :

La figure Figure 16 résume les différentes étapes de préparation des cavités supraconductrices. Plus de détails et les explications de différents phénomènes se trouvent dans la suite du document.

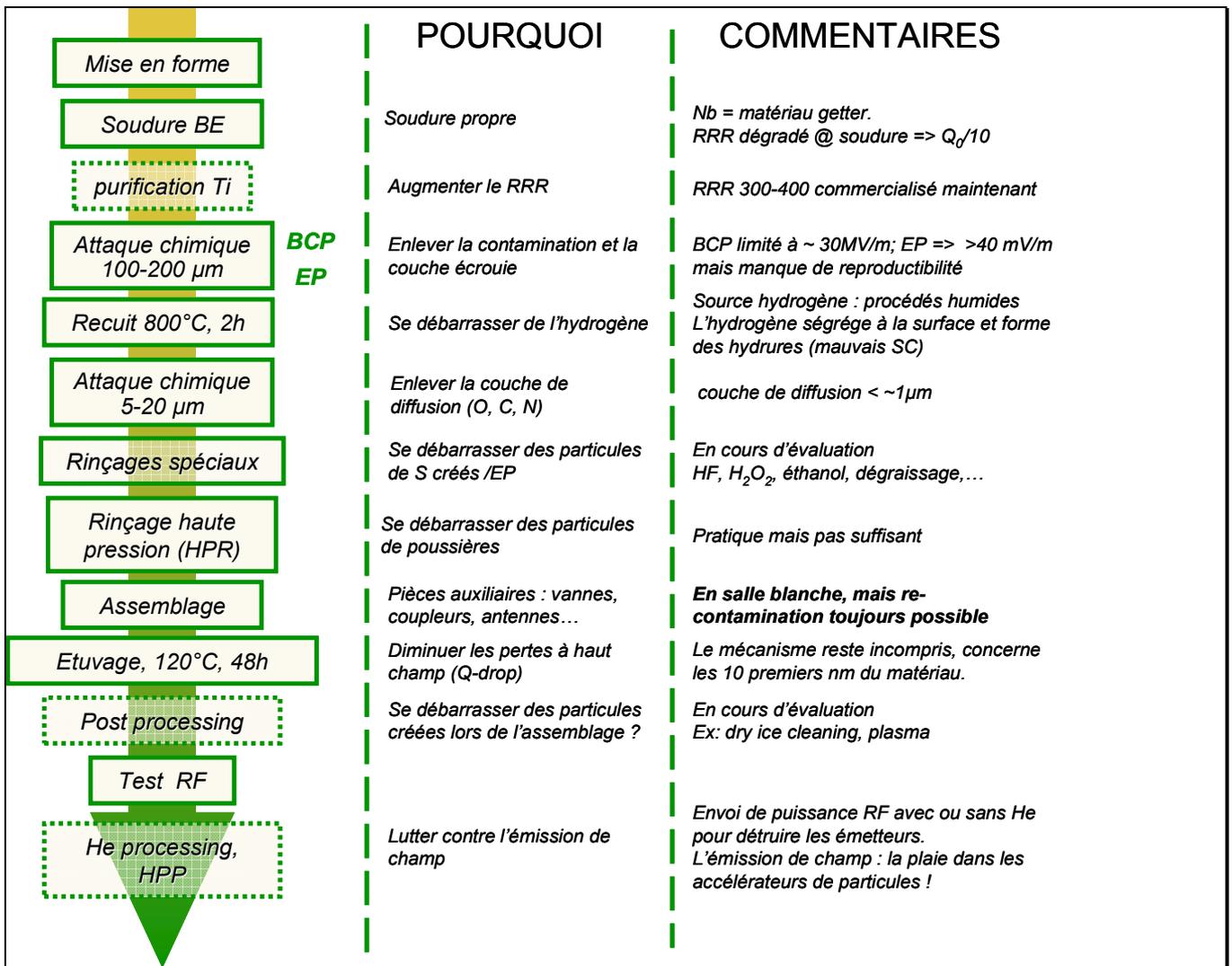


Figure 16 : différentes étapes de préparation des cavités supraconductrices. Les étapes en pointillé ne sont pas appliquées systématiquement.

I-4) Rappel : organisation de la partie expérimentale :

Le chapitre II traite de l'émission de champ, une cause extérieure aux cavités proprement dites.

Le chapitre suivant (III) est consacré à la métallurgie du niobium et à ses conséquences sur la fabrication et le comportement mécanique des cavités.

Le chapitre IV concerne la morphologie de surface et ses conséquences sur le quench.

Le chapitre V regroupe les caractérisations de surface et interface. On s'intéressera ici à leur impact sur la supraconductivité, et c'est ici qu'on trouvera les problématiques (et les techniques) les plus fines.

Le chapitre VI aborde les perspectives.

Les Annexes 1 et 2 regroupent mes activités de développement. L'annexe 3 résume de données bibliographiques importantes sur le niobium ultra pur qui peuvent aider à la compréhension du texte. Enfin, l'annexe 4 retrace mes travaux de DEA + Thèse.

II) Emission de champ et Contamination particulaire

L'émission de champ est une émission d'électrons par une surface métallique soumise à des champs électriques élevés (voir Figure 17). Le phénomène a été étudié par Fowler-Nordheim dès 1928 et est attribué au passage d'électrons par effet tunnel à travers la barrière de surface.

Identifiée comme une des causes majeures de la limitation à la tenue en tension des dispositifs électrotechniques par les claquages qu'elle initie, l'émission de champ avaient fait l'objet depuis des décennies de nombreuses études menées en régime de champ continu (DC), tandis que son comportement en régime radiofréquence (RF) était mal connu.

Dans ce dernier régime, l'émission de champ est responsable de l'absorption indésirable de la puissance RF et perturbe le faisceau. Dans les cavités, sous des champs de quelques dizaines de mégavolts par mètre, la densité de courant émis mesurée est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle prédite par la théorie de Fowler-Nordheim.

La loi de courant observée suit une loi de Fowler-Nordheim modifiée (Equation 7), avec deux paramètres ajustables, Ae analogue à une surface, et β , sans dimension, qui correspond au facteur d'augmentation du champ électrique. Les valeurs typiques sont : $Ae \sim 10^{-15} \text{ m}^2$ et $\beta \sim 50-500$.

$$I_{DC}(E) = Ae \frac{1,54 \cdot 10^{-6} \beta^2 E^2}{\Phi} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^9 \Phi^{1,5}}{\beta E}\right) \quad (7)$$

L'influence de particules de poussières très vite soupçonnée, ne permettait pas d'obtenir un accord correct avec la loi de Folher Nordheim : $Ae =$ quelques μm^2 (10^{-12} m^2) et $\beta_{\text{apparent}} \sim 1$ à 10. D'où la nécessité d'explorer d'autres influences, en particulier le rôle de la couche d'oxyde. En effet celle-ci présente une structure « microcristalline-amorphe » très particulière avec des empilements locaux de défauts qui peuvent former des canaux conducteurs ioniques et/ou électroniques pouvant éventuellement jouer un rôle actif dans l'émission de champ (voir par exemple [18-21]).

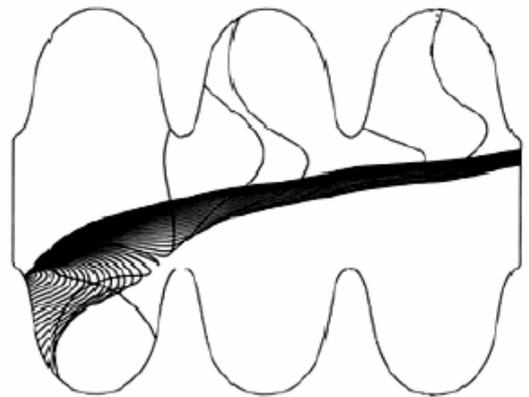


Figure 17: modélisation des trajectoires électroniques dans une cavité

Cependant il a été montré que l'augmentation d'épaisseur de la couche d'oxyde jusqu'à plusieurs centaines de nanomètre par anodisation ne change ni la nature ni l'intensité de l'émission de champs [22].

Le rôle des poussières a donc été réexaminé et j'ai participé à ce travail à plusieurs titres différents :

- Analyse de la contamination apportée pendant la préparation des surfaces [23-25]
- Influence des incidents de montage sur le seuil moyen d'apparition d'émission de champ [26]
- Influence de la morphologie d'une particule sur son émissivité [27]
- Naissance d'un site émetteur : interférométrie X et STM
- Création du premier prototype de « chimie intégrée », aide à la conception de l'ensemble Chimie SB à Desy (voir Annexe 1).
- De plus, j'ai eu l'occasion de poursuivre un travail sur l'émission de champ dans le cadre de mon séjour à Fermilab de 2006 à 2007, avec le développement d'une nouvelle méthode de traitement in-situ.

II-1) Analyse des étapes du procédé de préparation de surface

Quantifier la contamination apportée dans les différentes étapes de la préparation de surface est difficile dans les conditions de fonctionnement du laboratoire. Les seuls moyens accessibles n'existent que chez des industriels de la microélectronique, sont adaptés aux « Wafers », et ne sont utilisables qu'en **Salle Blanche** (SB). En collaboration avec IBM- Corbeil nous avons cependant pu étudier par différence la contamination apportée au cours de chaque étape et repérer certaines étapes particulièrement dangereuses (par exemple les surfaces humides se re-contaminent plus facilement même en SB, sous flux laminaire). Nous avons ainsi établi que toutes les étapes de rinçages et de séchages en SB étaient particulièrement peu contaminantes. Par contre les premières étapes de traitement, qui se déroulaient hors SB, apportaient une contamination dont il était impossible de se débarrasser ensuite. En particulier, les attaques acides enlevaient une part de la contamination, mais redéposaient d'autres types de particules.

II-2) Influence des incidents de montage sur le seuil d'apparition d'émission de champ

Au début des années 90, les poussières créées lors d'incidents de montage étaient souvent invoquées comme responsables des phénomènes d'émission de champ observés lors des tests des cavités, mais il n'y avait pas de preuves formelles. Les incidents étaient répertoriés dans les cahiers de manip : fuites, problèmes durant le montage, changement de joint, etc. J'ai effectué une étude statistique sur plusieurs centaines de tests archivés au laboratoire et montré que le seuil d'apparition des électrons était d'environ 4 à 5 MV/m plus bas en cas d'incident au montage. Cet effet ne peut être montré que statistiquement : en effet seule une petite portion de la surface peut être à l'origine de

l'émission, là où le champ électrique est le plus élevé. Les poussières se déposant aléatoirement, elles ne sont pas nécessairement localisées dans la zone « dangereuse » ; inversement, il suffit d'une seule poussière dans cette région pour que des électrons soient émis. Ce travail a permis de confirmer sur des bases sérieuses l'intuition généralement développée par les expérimentateurs. C'est ce qui nous a amené à reconsidérer le rôle des poussières.

II-3) Influence de la morphologie d'une particule sur son émissivité

Un dispositif spécifique inséré dans un microscope électronique¹ permet de repérer in-situ des sites émetteurs d'en obtenir l'image ainsi que la composition chimique par EDX sur des échantillons. L'émission de champ apparaît bien associée à la présence de particules à la surface. Cependant toutes les particules ne donnent pas lieu à ce phénomène qui dépend de leur forme et de leur taille. Une contamination volontaire de la surface avec des particules de même nature mais de forme différentes (cf Figure 18) permet de montrer que les particules sphériques, qui présentent un facteur d'augmentation du champ modeste : $\beta \sim 3$, émettent beaucoup moins que les particules aux formes plus complexes.

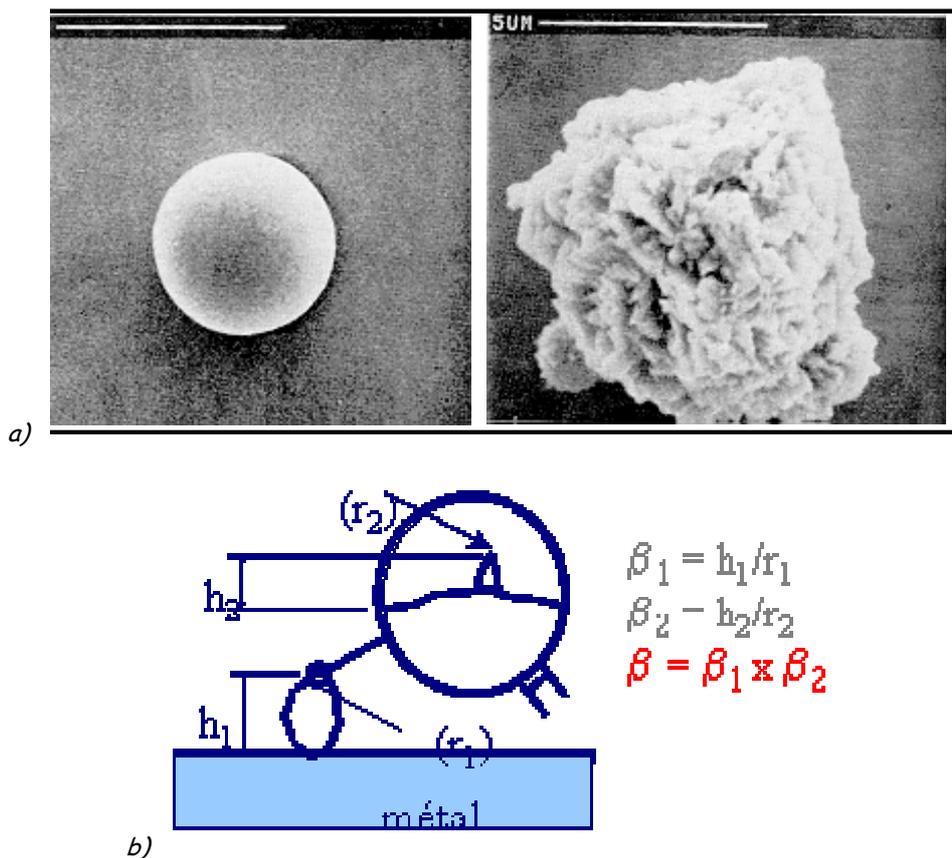


Figure 18 : a) particules de Nickel de morphologies variées ; b) modélisation du facteur d'augmentation de champ due à la superposition de protubérances. Avec ce modèle on comprend que la particule parfaitement sphérique émette beaucoup moins que l'autre.

¹ Expérience réalisée en collaboration avec l'INSTN

II-4) Naissance d'un site émetteur : interférométrie X et effet tunnel

Une des hypothèses évoquée dans la littérature est la migration d'atomes sous l'effet de champs électriques intenses [28] pour former des nano-protubérances. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse nous avons conduit deux expériences. La première a consisté à observer par interférométrie, avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre, une surface polie de niobium soumise à un champ électrique¹ (cf Figure 19). Une première protubérance se forme lorsque le champ atteint 14 MV/m. Cependant un effet purement électrostatique ne peut être exclu car quelques inclusion sont présentes à la surface du niobium après le polissage mécanique.

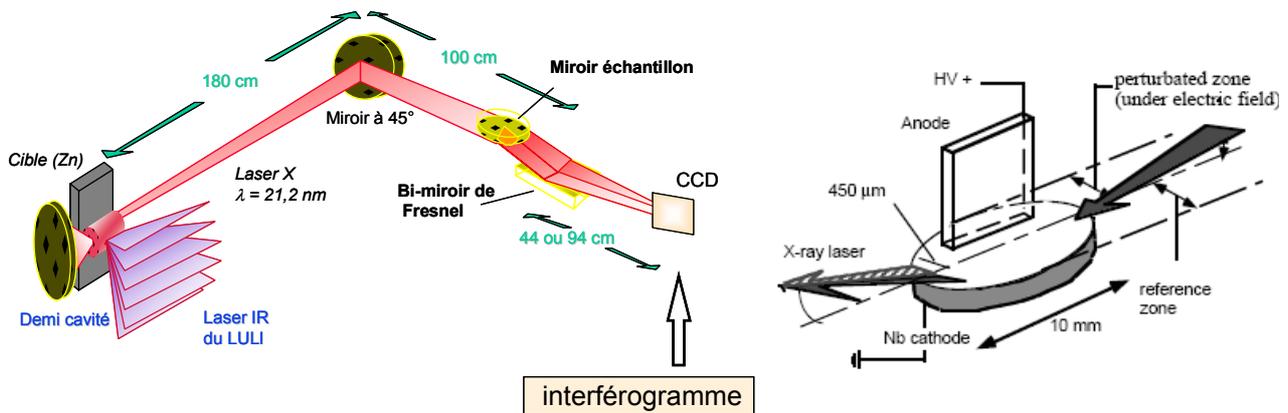


Figure 19 : schéma du montage expérimental d'interférométrie X. On forme un diagramme d'interférence entre les deux moitié de l'échantillon : celle soumise au champ électrique et celle qui ne l'est pas.

La seconde expérience a été réalisée à l'aide d'un microscope à effet tunnel². Une 1^{ère} image est prise dans une région particulière, puis via la pointe du microscope on applique un champ électrique estimé à quelques 1000 MV/m³, puis on refait une image dans les conditions habituelles. La seconde image, montre l'apparition d'atomes disposés de façon désordonnés. Si notre référence [28] proposait la migration d'atomes métalliques, le contraste observé suggère que ce sont des éléments légers. Parmi les explications possibles, le déplacement d'atomes d'oxygène, très polarisables, et présents en grande quantité près de la surface semble la plus favorable.

¹ Expérience réalisée en collaboration avec le LSAI et le IOTA d'Orsay, sur le laser à rayon X de polytechnique,

² Expérience réalisée en collaboration avec le Drecam, dans le cadre d'une thèse que j'ai co-encadrée [29],

³ Ce champ est assez difficile à estimer avec précision car on ne connaît pas la distance exacte pointe-surface. Mais il reste du même ordre de grandeur que le βE dans la formule Fowler-Nordheim modifiée.

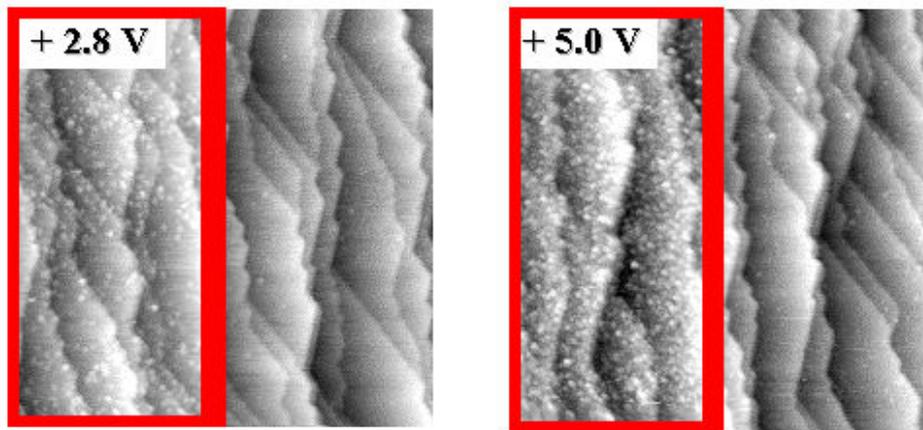


Figure 20 : modification de la surface du niobium après exposition à un champ électrique élevé. Ces images sont obtenues par microscopie tunnel avant/après exposition (c'est la pointe elle même qui sert d'électrode). L'échantillon est un monocristal de niobium recouvert d'une couche de monoxyde. (d'après [29]).

II-5) Comment éviter la contamination particulaire

L'émission de champ étant sans conteste liée aux poussières, il est donc nécessaire de réduire la contamination particulaire. Une première avancée a consisté à traiter les cavités en circuit fermé avec des fluides ultrafiltrés (voir annexe 1). Une autre avancée, le rinçage à haute pression, a été proposée par le CERN par la suite. Ces deux techniques ont permis de repousser de façon importante les seuils d'apparition des électrons.

Mais l'émission de champ reste dans la pratique la plus fréquente source de dégradation de performances dans les accélérateurs : même si on arrive à obtenir des cavités « propres », leur assemblage avec les pièces connexes (coupleurs, antennes, vannes...) est une opération complexe qui risque d'apporter à nouveau des particules. Il serait donc intéressant de pouvoir traiter les cavités une fois assemblées dans leur configuration « accélérateur ».

le « post processing », une solution d'avenir ?

Les procédés humides sont exclus -impossible de vider la cavité. Une des approches que nous avons commencé à étudier lors de mon séjour au Fermilab, est un procédé plasma. Cette technique de nettoyage est très répandue dans de nombreux domaines, mais l'originalité de notre proposition vient du fait que nous n'introduisons pas de pièce supplémentaire dans la cavité et que nous l'utilisons déjà assemblée dans sa configuration finale. Nous utilisons les antennes de la cavité et son système RF et un aimant externe pour obtenir une **résonance cyclotronique** et déclencher un plasma à l'intérieur de la cavité à température ambiante, et à des puissances RF modérées. Non seulement nous pouvons espérer détruire ou du moins « é mousser » les particules, mais nous pouvons aussi nous débarrasser d'une couche d'oxyde, avant de reconstruire -par exemple- une couche d'oxyde construite sous oxygène sec dont on peut espérer qu'il ait moins de défauts que l'oxyde d'origine généré par voie humide (voir détails au chapitre V). Cette couche « finale » devrait nous aider à lutter contre l'effet dit de « **multipacting** » très gênant dans les accélérateurs.

On sait que les couches d'hydroxydes présentes à la surface à la suite des traitements humides appliqués aux cavités ne sont guère favorables de ce point de vue, et donc un traitement plasma suivi d'une ré-oxydation sèche pourrait être bénéfique sur plusieurs plans.

III) Métallurgie du Niobium Haute pureté

Les choix de fabrication des cavités résultent de plusieurs compromis entre les exigences de fonctionnement et celles de fabrication. Comme on l'a vu au chapitre I), nous devons, pour des raisons thermiques avoir un Nb de haute pureté (typiquement RRR ~300 ou +), mais ce matériau présente plusieurs inconvénients : dans son état bien recristallisé, il est très mou, ce qui présente un avantage pour sa mise en forme, mais un sérieux problème pour sa tenue mécanique. Pendant des années, la réponse à ce problème a consisté à imposer une haute limite élastique dans les spécifications, ce qui est complètement contradictoire avec les conditions requises pour une bonne formabilité. C'est seulement après avoir suivi une formation complémentaire en métallurgie et mise en forme des matériaux que j'ai pu me rendre compte que nos spécifications pour le matériau, établies par des personnes sans compétences particulières en métallurgie, présentaient des incohérences. Nous avons également fait établir des contrôles réception, mais là aussi, en l'absence de personnel formé, nous n'étions pas capables de juger de façon pertinente de la qualité du matériau reçu.

Nous allons décrire dans le paragraphe suivant les contraintes auxquelles nous sommes soumis pour une cavité en fonctionnement, puis nous reviendrons sur la mise en forme du matériau, ainsi que sur le projet d'[hydroformage](#) que j'ai mené dans le milieu des années 90.

III-1) Résistance mécaniques de cavités.

C'est le comportement élastique qui entre en compte pour la cavité en fonctionnement. Le premier impératif est que la structure ne doit pas s'effondrer à cause de la différence de pression lorsque les cavités sont maintenues sous vide, ni à température ambiante ni durant le refroidissement.

Un autre aspect important de la résistance mécanique intervient à froid lorsque les cavités fonctionnent en mode pulsé. La limite élastique du matériau est alors bien plus élevée, mais des déformations élastiques de quelques μm qui interviennent lors du remplissage de la cavité par la RF (à cause des forces de Laplace) suffiraient à désaccorder la cavité. En effet, plus le coefficient de surtension est élevé, plus le pic de résonance est fin. A l'instar d'un instrument de musique, cette fréquence dépend étroitement des dimensions de la cavité. Pour les applications en mode pulsé, il faut donc rigidifier la cavité, et on ne peut pas augmenter trop l'épaisseur du matériau pour des raisons de transfert de chaleur. Si la solution retenue actuellement consiste à souder des anneaux de renforcement, il y a quelques années nous avons démontré qu'un dépôt plasma de cuivre pouvait assurer une rigidité correcte sans altérer le transfert thermique [30]. Cette méthode présentait l'avantage de réduire le nombre de soudure BE pour la réalisation des cavités, les soudures étant restées pendant longtemps une des étapes critiques de la fabrication.

La rigidité des structures entre aussi en ligne de compte pour déterminer les modes de vibration des cavités, ainsi que leurs réactions en fréquence à toutes les contraintes extérieures : gradient thermiques, à-coups de pompage, bruit « culturel »¹, etc...

Il reste cependant du travail à faire dans ce domaine, car les propriétés à froid du niobium sont très mal connues. Voici un exemple de problème récent auquel nous avons été confrontés.

Propriétés mécaniques et soudures.

Lors de mon séjour au Fermilab, nous avons testé un prototype de cavité 3.9 GHz et observé un important problème thermique sur les coupleurs dû à du **multipacting** (voir §1 ou glossaire). Après le test nous nous sommes rendu compte que l'antenne était cassée et nous en avons cherché la cause.

J'ai déterminé que la rupture que nous avons observée était du type fragile et donc intervenue à froid. Une simulation par éléments finis de l'échauffement dû au multipacting conduite par un de mes collègues [31] a bien montré que les contraintes étaient effectivement maximales en cet endroit, mais ces contraintes restent bien inférieures aux limites données dans la littérature ; on n'aurait donc pas dû observer de rupture. Mais il existe très peu de données fiables sur le niobium de cette pureté, surtout aux températures cryogéniques.

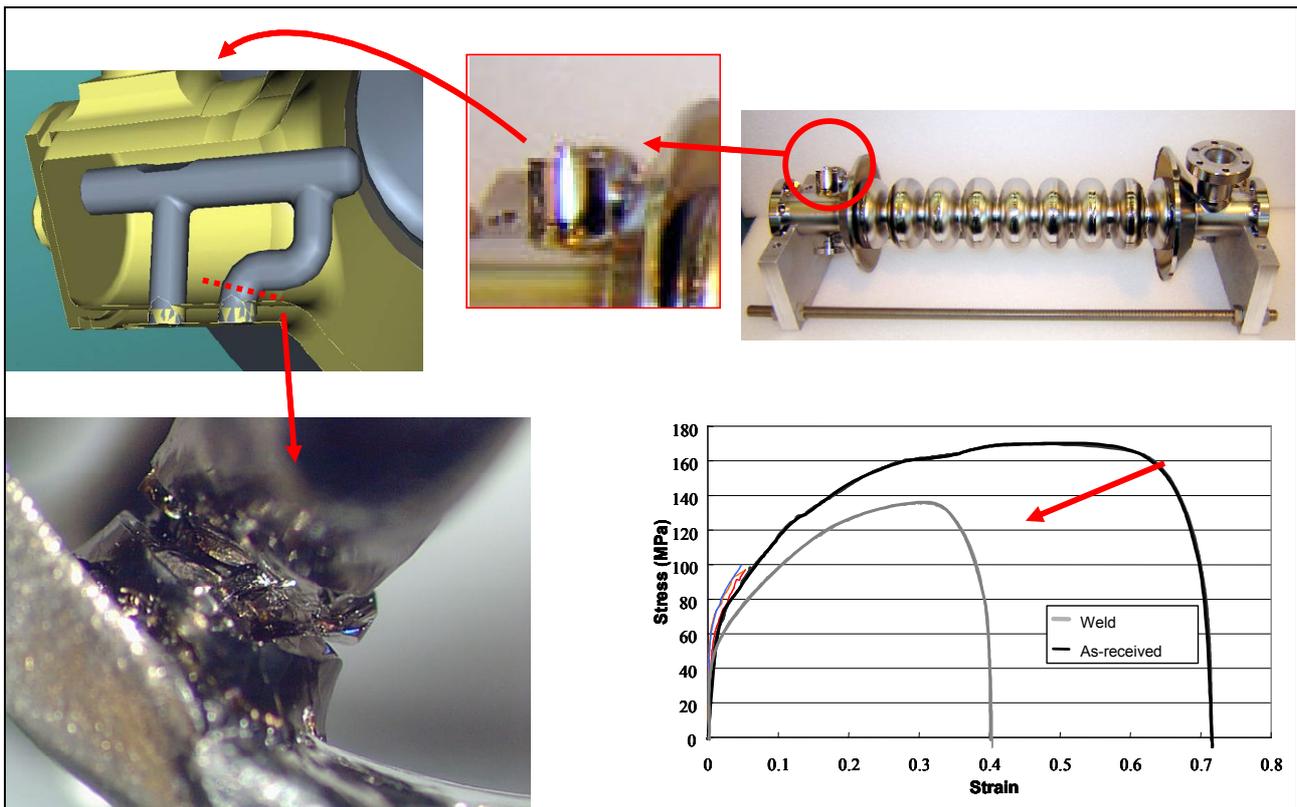


Figure 21 : Rupture observée sur le coupleur HOM après un test RF à froid. La zone de rupture correspond bien à la zone de plus forte contrainte en cas d'échauffement localisé sur l'antenne dû à du « multipacting ». Mais ces contraintes restent bien en dessous de la limite à la rupture attendue pour du Niobium. En bas à droite, une courbe de traction à température ambiante (courtoisie : H. Jiang) nous donne un premier élément de réponse : après une soudure BE la résistance mécanique est très affaiblie. Or la pièce en question a subi deux soudures. On ignore actuellement comment ces soudures se comportent à froid.

¹ Le bruit culturel regroupe toutes les vibrations générées par l'activité humaine, voir glossaire.

D'autre part, une étude menée en collaboration entre Fermilab et MSU venait de montrer que les propriétés mécaniques étaient très dégradées par la soudure BE [32] (voir Figure 21). On ignore comment se comporte le niobium soudé à froid. Mais on sait qu'il existe une transition ductile fragile vers 15 K [33].

III-2) Mise en forme des cavités.

Les cavités sont faites à partir de tôles qu'on met en forme de demi-cellules avant de les souder les unes aux autres par bombardement électronique (voir Figure 22). J'ai commencé à m'intéresser aux propriétés mécaniques du niobium au début des années 90, alors que l'industriel qui nous fabriquait les cavités rencontrait un taux d'échec important (> 20%) dans la mise en forme des tôles. Les principales difficultés viennent du fait que l'on travaille à grande échelle avec du matériau très pur : j'ai pu établir que la recristallisation se faisait à des températures bien plus basses que celles annoncées dans la littérature, et beaucoup plus rapidement, et que le matériau avait intrinsèquement des propriétés mécaniques moindres, ce qui explique que certains fournisseurs aient eu du mal à fournir le matériau tel que nous le demandions.

La maîtrise de ces soudures par les industriels concernés a pris un certain temps, et comme on trouve souvent le quench au voisinage de la soudure d'équateur, nous avons décidé d'explorer une voie alternative de fabrication des cavités : l'hydroformage de tubes (voir annexe 1).

Rappels sur la fabrication des cavités

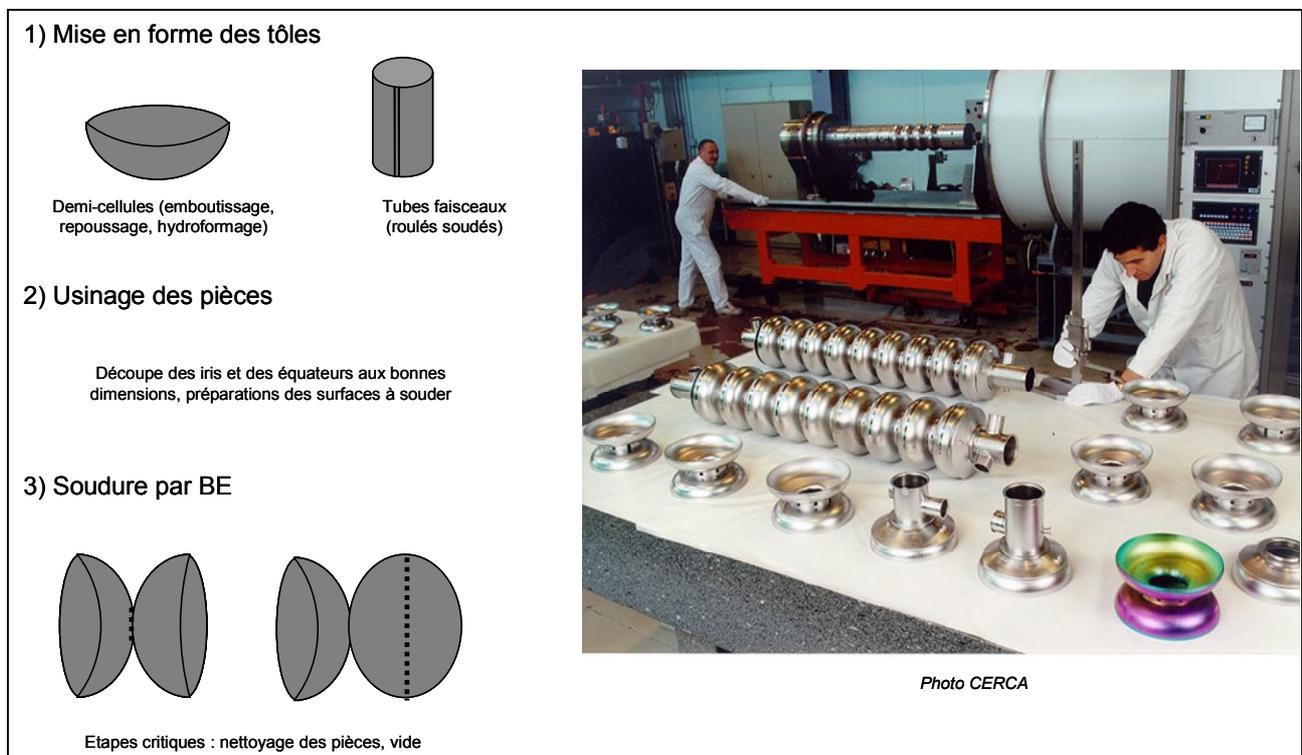


Figure 22 : Schéma simplifié de la fabrication des cavités et cavités en cours de fabrication à la CERCA

III-3) Echecs de formage

Grâce à l'analyse des micrographies et des courbes de tractions, j'ai pu mettre en évidence rapidement certains lots présentant des propriétés mécaniques très différentes (voir Figure 23 et 24). Ces résultats nous ont permis d'entrevoir quels étaient les paramètres importants pour la mise en forme et de rectifier nos spécifications en conséquences.

Micrographies et courbes de traction.

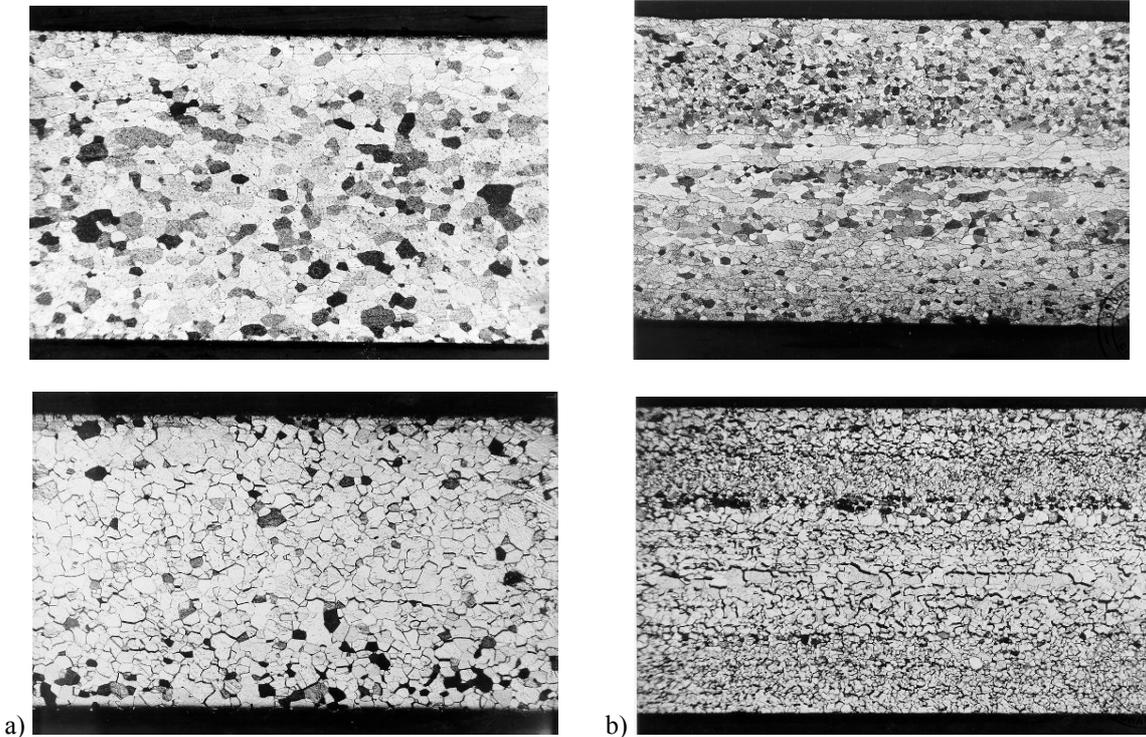


Figure 23 : micrographies de tôles de niobium ; a) lot A sans problème de formage b) lot B présentant un fort taux d'échec, -voir texte pour les commentaires.

On remarque l'existence de bandes de grains allongés et de forte disparités dans la taille des grains pour les échantillons du lot B. les grains sont légèrement plus gros et la microstructure plus **équiaxe** pour le lot A.

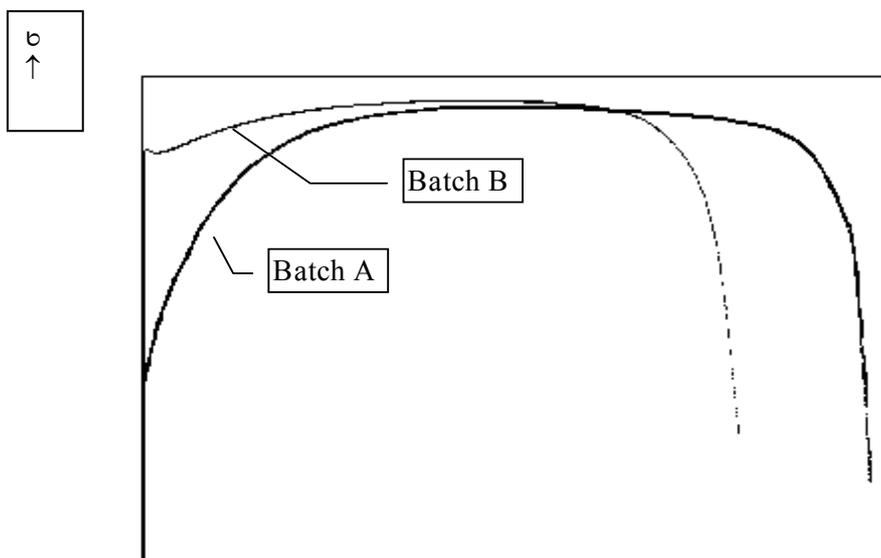


Figure 24 : Courbes de traction de deux lots de niobium : le lot A présente une bonne formabilité alors que le lot B a un fort taux d'échec. Le tableau ci-contre regroupe les données chiffrées de ces courbes.

Propriétés mécaniques ^{a)}	Lot A	Lot B
Limite élastique $\sigma_{0,2}$ (MPa)	66	150
Limite à la rupture σ_m (MPa)	180	183
Elongation A (%) ^{b)}	59	40
Coefficient d'écroûissage. $n^c)$	0.31	0.10
Dureté Vickers Hv	56	65
Taille de grain (ASTM)		
- cœur	6	5
- surface	6	6
Formabilité	Bonne	Mauvaise

Tableau 4 : propriétés mécaniques et formabilité

Formabilité

En fait nos problèmes de formage venaient essentiellement des caractéristiques du matériau imposées par nos spécifications : Si on regarde les spécifications des différents laboratoires entre 1985 et le début des années 90, on peut observer que la demande pour la limite élastique est de plus en plus élevée. En effet, pour la tenue mécanique ultime des cavités une limite élastique élevée est plus favorable, et il est facile d'augmenter celle-ci par écroûissage. Mais cette spécification ne tient pas compte des opérations de mise en forme et de recristallisation du niobium qui ont lieu pendant la fabrication des cavités. Non seulement une limite élastique élevée est très nuisible pour la mise en forme, mais elle ne pourra pas être conservée par la suite car le recuit effectué pour se débarrasser de l'hydrogène (800° C, 2h) conduit également à une [restauration](#)/recristallisation du matériau.

Lorsque le matériau est bien recristallisé, la limite élastique du niobium est relativement basse, et il y a une grande différence entre limite élastique et limite à la rupture, ce qui donne une bonne latitude de déformation. Un paramètre très utile est le coefficient d'écroûissage n . n se déduit de la courbe de traction en approximant la partie plastique de la courbe avec une formule : $\sigma \propto \varepsilon^n$ et représente en quelque sorte la « courbure » de la courbe de traction. Le coefficient d'écroûissage n traduit la résistance du matériau aux déformations localisées (striction) : quand une déformation localisée apparaît, la densité de dislocation augmente et durcit le matériau localement, et la

Notes :

- a) Les mesures expérimentales dépendent de la texture induite par le type de déformation et peuvent varier avec l'orientation des échantillons. Les données indiquées ici sont des valeurs moyennes.
- b) Il s'agit de l'élongation totale A. Cependant dans le cas de la mise en forme un paramètre plus adéquat serait l'allongement uniforme (avant striction)
- c) n est le coefficient d'écroûissage et est déduit de la courbe de traction en fittant la partie plastique avec une courbe de formule : $\sigma \propto \varepsilon^n$. Voir discussion au § suivant

déformation se poursuivra dans une zone plus « molle ». Plus n est élevé et plus les déformations seront uniformes. Au contraire si la limite élastique est élevée la courbe de traction est plus « plate » et les risques de déformation localisée (striction) sont plus élevés (voir Figure 24).

Ce coefficient est très utilisé par les emboutisseurs ; il est aisément mesuré par une courbe de traction (uniaxiale) et permet de faire des prédictions sur des déformations biaxiales : en effet il a été établi que dans le cas d'une calotte hémisphérique ϵ_u varie comme $4/11(2n+1)$ [34] -ici ϵ_u représente l'allongement uniforme.

L'augmentation du coefficient d'écroûissage favorise l'expansion biaxiale puisqu'elle retarde l'apparition de la striction.

Le tableau ci-après donne quelques valeurs typiques de ce coefficient d'écroûissage pour des métaux courants et pour du niobium dans différentes conditions.

Métal		n (ref[34])
Acier doux		0,15 - 0,25
Acier austénitique 18-10		0,4 - 0,5
Aluminium		0,07 - 0,27
Cuivre		0,3 - 0,47
Zinc		0,1
Nickel		0,6
Nb	a)	0,075 à 0,287
	b)	0,45
	c)	0,45
	d)	0,45
	e)	0,45
	f)	0,31
	g)	0,10

a) ref [34], Nb, très déformé à parfaitement recristallisé.

b) ref.[33], Nb U-pur

c) ref.[33], Nb U-pur+ 80 Wppm O

d) ref.[33], Nb U-pur+ 230 Wppm O ;

e) ref. [33] Nb U-pur+ 330 Wppm O ;

(échantillons complètement recristallisés).

f) Lot A: peu d'échecs au formage

g) Lot B: grand taux d'échecs au formage

Note: si n n'est pas trouvé explicitement dans la référence d'origine, nous l'avons calculé à partir d'une méthode trouvée dans la référence [35]: n est la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln(\sigma) = f(\ln(\epsilon))$.

On voit bien que du niobium, de différente pureté mais dans un bon état métallurgique peut avoir un n très élevé (0,45) alors que les meilleur lots de Nb que nous avons utilisés sont généralement autour de 0,3. Il y a donc de la place pour une amélioration.

Taille de grains



Figure 25 : mode de formation de la peau d'orange : Les grains de différentes orientations ne se déforment pas de la même façon

La taille de grain intervient à trois niveaux : la formabilité, la tenue mécanique (limite élastique) et la supraconductivité, les joints de grains pouvant présenter une supraconductivité affaiblie dans certains cas.

En ce qui concerne la formabilité, les joints de grains constituent une barrière où s'accumulent les dislocations lors de la déformation. Une taille de grain uniforme est essentielle pour minimiser les risques d'apparition de fissures. De plus, le taux de déformation d'un grain varie selon son orientation cristalline. Ceci conduit à l'apparition d'un relief à la surface des tôles (voir Figure 25). Lorsque la taille des grains dépasse la centaine de μm , cet effet devient visible à l'œil nu : on l'appelle « peau d'orange ». La limite élastique est d'autant plus élevée que la taille des grains est petite. (Loi de Hall-Petch $\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ où d = diamètre des grains). Plus les grains sont petits, plus il faut fournir d'effort, mais plus la déformation sera uniforme.

L'obtention d'une taille de grain uniforme, entre 30 et 50 μm , idéale pour la mise en forme, est très difficile à l'échelle industrielle pour le niobium. De plus, du point de vue supraconductivité, les cavités à très petits grains se comportent légèrement moins bien (voir chapitre V). Comme toujours le choix final résulte d'un compromis. D'expérience, les cavités qui ont des grains d'au moins 50-100 μm fonctionnent correctement, et la peau d'orange reste faible, et nous pourrions avoir une spécification moins sévère sur la taille de grain.

III-4) La recristallisation du niobium haute pureté

Dans le cas du niobium très pur, recristallisation et restauration ont lieu simultanément. On peut arriver à les dissocier en recuisant plus longtemps à plus basse température, et en trempant (avec de l'argon) pour obtenir un refroidissement rapide [36]. Dans ce cas on n'a pas de recristallisation mais seulement une restauration des propriétés mécaniques.

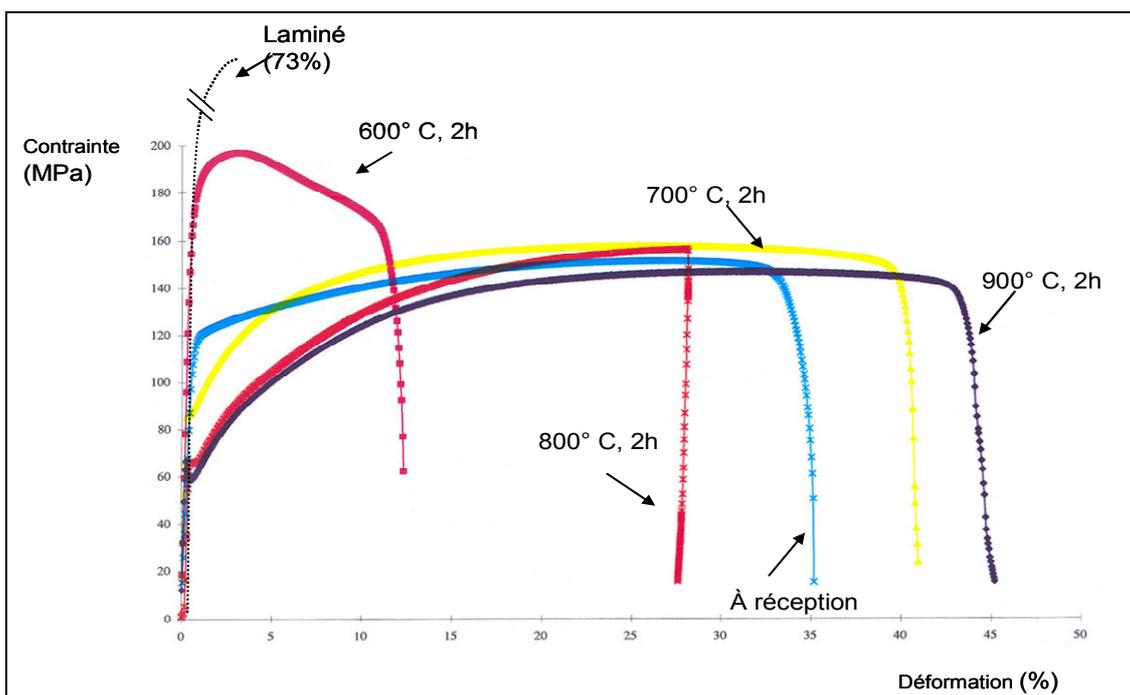


Figure 26 : courbes de recristallisation du niobium obtenues avec du niobium RRR ~ 300 et des grains de diamètre $50 \mu\text{m}$

La

Figure 26 montre des courbes de recristallisation du niobium obtenues avec du niobium RRR ~ 300 et des grains de $\varnothing 50 \mu\text{m}$. La même expérience a ensuite été reproduite deux fois avec une déformation importante (73%) et des temps de recuit de respectivement 1/2 h et 1 h. Si le temps de recuit ne semble pas jouer un grand rôle, la température est en revanche importante, et tout se déroule entre 700 et 800 °C (ce qui est du même ordre de grandeur que les fluctuations de température à l'intérieur d'un four industriel !). Les chiffres tirés de ces courbes, ainsi que les mesures de dureté indiquent une complète restauration à partir de 800°C.

Pour être sûr d'avoir une complète recristallisation, on a donc plutôt intérêt à se placer en fin de cristallisation, vers 800 °C. En deçà, l'allongement gagne encore un peu mais la contrainte maximum commence à diminuer et on commence à observer une recristallisation secondaire, probablement liée à la durée de refroidissement, car nous ne faisons pas de trempe (Ar).

Des expériences complémentaires de séquences de recuit/restaurations successives nous ont permis également de pouvoir envisager des déformations de l'ordre de 250 % (telles qu'on devra en mettre en oeuvre dans le cadre de l'hydroformage), en se ménageant plusieurs cycles déformation/restauration [37].

Déformation et taille de grain :

Le principal moyen d'obtenir des tailles de grain plus petites dans les mêmes conditions de recuit est d'augmenter le taux de déformation de la tôle : en effet pour de faibles déformations (près de l'écroissage critique), on obtient une croissance importante du diamètre des grains (voir schéma de principe, Figure 27).

L'écroissage critique, taux de déformation à partir duquel on commence à recristalliser est de quelques pourcents pour le Nb. Le diamètre des grains obtenu dans cette zone dépend fortement de la température de recuit. A plus forte déformation, on a moins de risque de variation de taille de grain en cas de fluctuation de température.

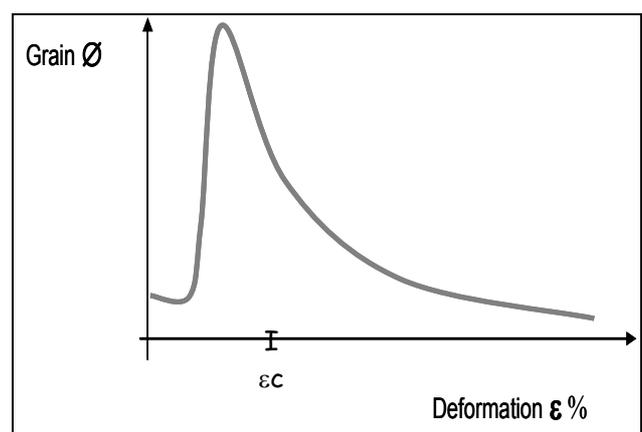


Figure 27 : diamètres de grains obtenus par déformation + recuit. Seule des déformations $\gg 75\%$ permettent d'obtenir des diamètres de grains petits et uniformes. L'écroissage critique, ε_c , est de qqs % pour le Nb.

Les difficultés de la production industrielle

Le problème est toujours d'actualité : récemment un lot de plus de 200 tôles a été commandé au Fermilab, avec une spécification restreinte qui ne prenait pas en compte la formabilité, autrement qu'en spécifiant une taille de grain de 30 μm .

On comprend bien que si l'on demande des grains plus petits pour une même pureté, le fabricant soit réticent à changer tout son mode opératoire. Il a donc répondu en abaissant la température de restauration, afin de freiner la recristallisation. Malheureusement ces tôles se sont avérées très difficiles à mettre en forme (plus de 6 passes nécessaire, grand retour élastique, ovalisation des pièces...).

Une étude métallurgique a rapidement mis en évidence ce défaut de recristallisation et il a fallu réexpédier le lot pour faire un recuit complémentaire avec le surcoût que cela entraîne ! (voir Figure 28)

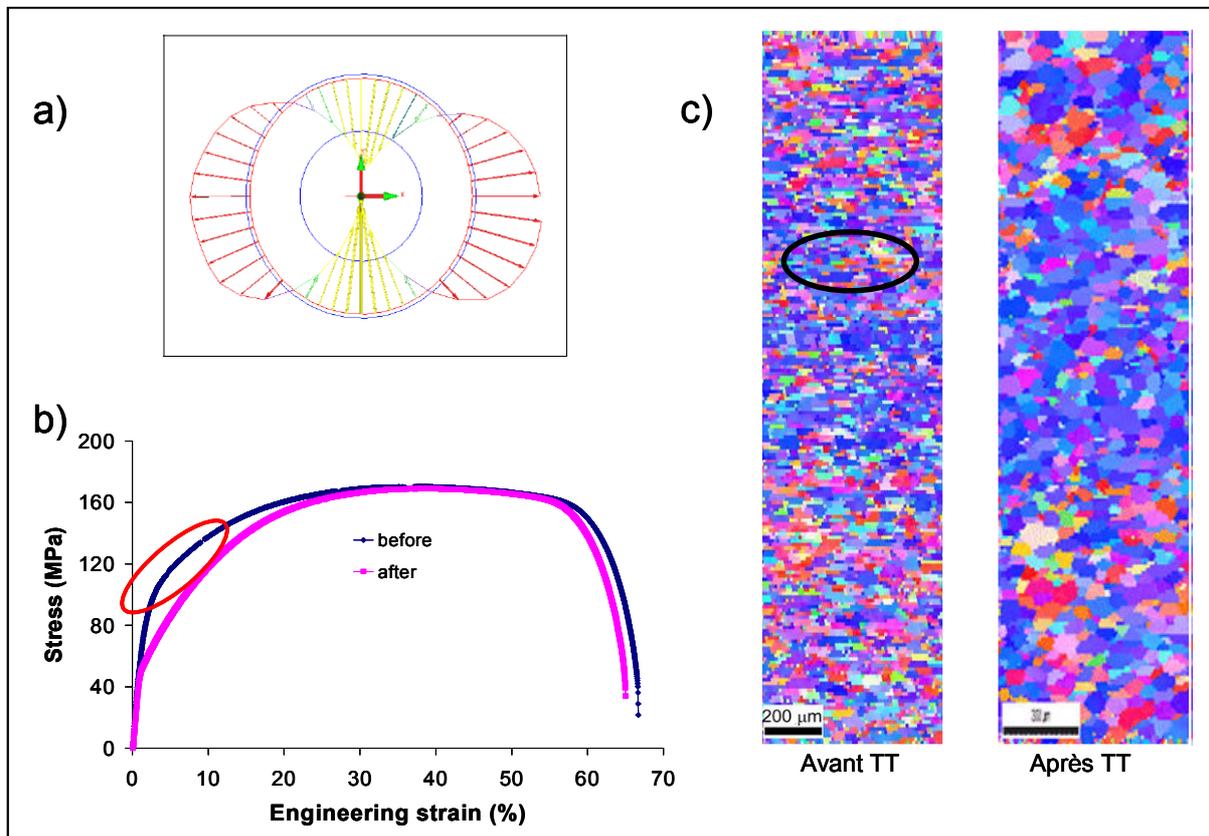


Figure 28 : Lots défectueux avant le recuit : a) ovalisation des demi-cellules b) les courbes de traction montrent une limite élastique élevée ($n \sim 0.21-0.32$) mais cela s'améliore après traitement thermique ($n \sim 0.36-0.41$); c) L'analyse de texture montre des grains encore allongés, avec une texture à cœur relativement différente de celle de la surface. Après recuit, les grains sont beaucoup plus gros mais uniaxes, et la texture est plus uniforme. La mise en forme des cellules se fait maintenant sans problème.

Il est probable que l'augmentation moyenne de la pureté ces dernières années ajoute une difficulté supplémentaire : lorsqu'on passe du niobium RRR ~ 30 au Nb RRR ~ 300 , la température de recristallisation s'abaisse d'environ 200 à 300°. Pour une variation de la pureté entre e.g. RRR 200 et

RRR 400 on peut s'attendre à des différences de l'ordre de 50 à 100 ° C sur les températures de recristallisation. Ce qui demande de faire des essais systématiques pour déterminer les bonnes conditions de recuit, ainsi qu'une bonne précision sur la mesure de température. Une condition difficile à réaliser en milieu industriel tant que nous ne l'auront pas fait entrer dans nos spécifications.

« skin-pass » et recristallisation

Un autre problème est directement relié au procédé industriel : après le laminage les tôles ne sont jamais complètement planes, elles doivent être redressées par un laminage superficiel appelé « skin-pass ». Ce laminage a également été utilisé pour augmenter artificiellement la limite élastique pour répondre à nos spécifications. Mais les conséquences lors de la recristallisation (car nous demandions aussi un matériau parfaitement recristallisé !) sont très mauvaises : le matériau est fortement déformé en surface et beaucoup moins à cœur. Ainsi que nous l'avons vu précédemment pour de faibles déformations, on est proche de l'érouissage critique, et donc on risque une croissance exagérée des grains à cœur mais pas en surface. Ce qui explique les « bandes » de gros grains observées au cœur de la tôle par exemple dans la Figure 23.

Il semblerait que cette situation soit accentuée par la [texture](#). En effet la texture à cœur du niobium bien recristallisé est plutôt du type (111) alors que la texture superficielle due au skin-pass est plutôt (100) et s'étend sur environ 2-300 μm . Cette dernière orientation ne semble pas se restaurer aussi bien que la (111) [38]. Cette couche doit entrer pour une bonne part dans la fameuse couche érouie de 100 à 200 μm que nous devons enlever par abrasion chimique à la surface des cavités. La profondeur endommagée peut avoir légèrement augmenté au cours de l'emboutissage, mais il y a également toute une série de polissages chimiques non contrôlés (« pickling » /brillantage chez le fabricant, attaques avant soudures...) qui peuvent l'avoir diminuée. Jusqu'ici aucune étude systématique n'a été faite pour minimiser cette couche, mais cela pourrait avoir des conséquences importantes sur les traitements de surface appliqués aux cavités pour une production à grande échelle.

Ces expériences montrent également que les fabricants sont loin de maîtriser la production de Nb de façon reproductible, et dans le cadre de grosses commandes type ILC, il y certainement lieu de renforcer nos spécifications et d'être très vigilants sur le matériau livré.

Couche érouie et traitement de surface.

Empiriquement il est nécessaire de faire une abrasion d'au moins 100 à 200 μm de la surface avant d'obtenir des performances optimum des cavités. Enlever une centaine de microns par électropolissage est coûteux et peu reproductible. Il serait plus intéressant de pouvoir terminer le traitement par un électropolissage léger (10-20 μm) et trouver une méthode plus fiable pour les premier 100 μm . Le polissage chimique provoque une rugosité néfaste, et il est nécessaire d'électropoler à nouveau une centaine de μm pour retrouver une surface « lisse ». Idem pour un polissage mécanique type tonnelage. Celui-ci laisse une couche érouie d'une centaine de micron. Récemment j'ai

proposé une autre méthode susceptible de réduire drastiquement les temps d'électropolissage : le polissage mécano-chimique, développé initialement pour préparer des échantillons de microscopie en transmission avec une couche écrouie réduite. Le polissage de grandes surfaces ayant été développé pour les wafers 20" par l'industrie microélectronique, nous pourrions facilement adapter cette technique au niobium où la faisabilité est déjà démontrée sur petits échantillons. Nous pourrions ainsi envisager de polir les disques avant emboutissage (ou les demi-cellules avant soudure) et ne garder qu'un léger traitement final.

III-5) Cavités larges grains/monocristallines.

Récemment une nouvelle technique de fabrication est apparue. Nous allons l'exposer brièvement car elle a des conséquences que nous aborderons au chapitre « morphologie ». Il s'agit de cavités faites directement à partir du lingot issu de la fusion BE : on découpe des « tranches » dans le lingot, qui ne contiennent que 4-5 grains. La motivation de départ était d'obtenir du matériau très haut RRR à moindre coût en évitant de nombreuses étapes dont le forgeage et le laminage qui tous deux ont un impact négatif sur la qualité du niobium. De plus les études préliminaires semblaient indiquer qu'on obtiendrait des rugosités très faibles avec un simple BCP, ce qui abaisserait aussi les coûts de production [39].

Recristallisation et joints de grains

La recristallisation du niobium au niveau d'une soudure dépend du nombre et de l'orientation des joints. On a pu montrer que si deux grains de même orientation étaient re-soudés entre eux, il n'y avait aucun joint de grain après soudure. La soudure de deux grains d'orientation proche donnera lieu à un seul joint. Par contre on peut observer l'apparition de plusieurs grains à la soudure d'un joint triple par exemple (cf Figure 29) [40, 41].

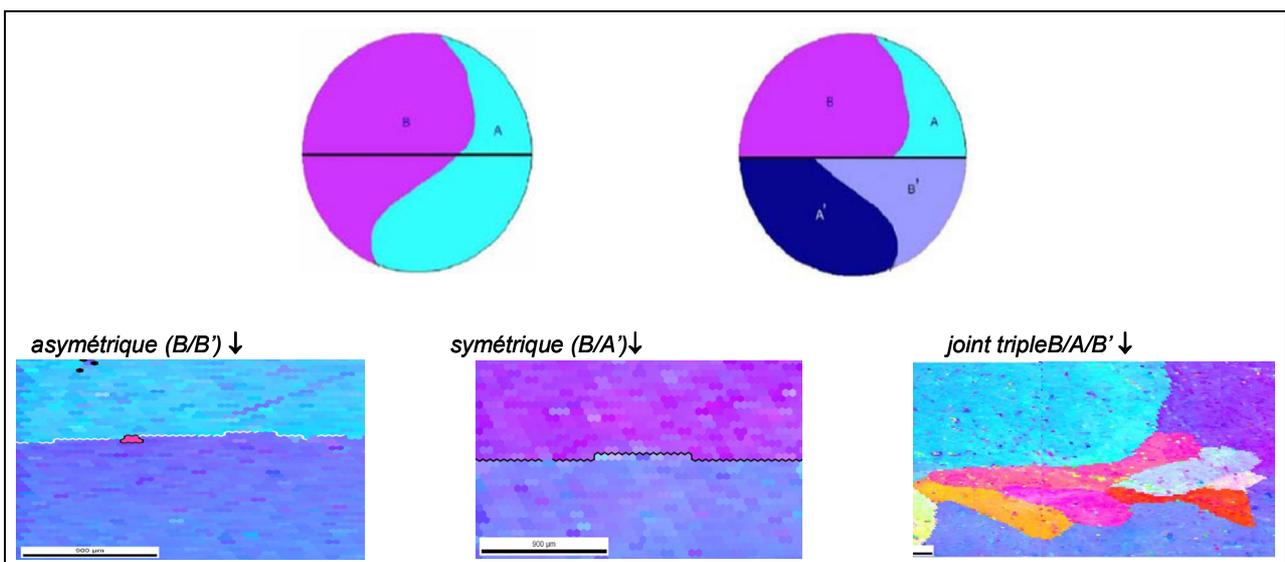


Figure 29: Influence de l'orientation sur la recristallisation après une soudure (Orientation Imaging Microscopy). Le Bi-cristal A/B a été coupé le long de la ligne médiane puis une des moitiés a été retournée et ressoudée.

Les cavités faites avec des tôles ne comportant que 3 ou 4 grains présentent donc des particularités : il y a des marches qui apparaissent au cours de la mise en forme (une sorte de peau d'orange « géante ») et de plus, lors de l'attaque chimique, les surfaces des grains sont certes très lisses, mais les marches entre grains restent importantes, voire plus élevées que dans le cas de cavités à « petits » grains. On économise certaines étapes de fabrication, mais on doit rajouter un polissage mécanique, et on ne gagne finalement pas grand chose en termes de rugosité. L'avantage en termes de coût n'est pour l'instant pas démontré. Nous discuterons dans le chapitre suivant pourquoi nous pensons que cette voie n'est pas intéressante pour la production industrielle.

Un exploit technologique : cavité monocristalline

Cette technique a cependant ouvert la voie vers la fabrication de cavités strictement monocristallines, réalisées par notre collègue W. Singer de DESY. Celui-ci a profité d'un grain particulièrement grand centré au cœur de la billette. Même ainsi le grain n'était pas assez grand pour fabriquer une cavité. Mais avec un laminage et un recuit de restauration très modéré, il a pu obtenir des flancs de la dimension requise. La soudure a été faite en conservant soigneusement l'orientation initiale des deux demi-cellules, et il a pu obtenir ainsi une cavité strictement monocristalline. Si ce mode de fabrication ne semble pas pouvoir être appliqué de façon industrielle, les résultats qu'on observe sont très intéressants du point de vue fondamental. En effet, ces cavités ont des performances tout à fait similaires à des cavités fabriquées à partir de matériau polycristallin (voir par exemple[40]).

Ceci prouve que l'influence des joints de grains, même si elle existe (on le verra plus loin) reste tout à fait négligeable en supra RF. C'est un point surprenant et très important car l'effet des joints de grains est dominant dans bien d'autres applications en supraconductivité.

IV) Morphologie de Surface : Comprendre le quench

Si les phénomènes de dissipation à haut champ sont mal compris, en revanche le quench est assez facile à établir : il s'agit de la transition généralisée du supraconducteur à l'état normal. La cavité se retrouve alors désaccordée et la majorité de la puissance incidente est réfléchi. A haute fréquence, du fait de la résistance BCS élevée, l'échauffement généralisé est souvent à l'origine du quench. Mais à 1.3 GHz, l'instabilité thermique est généralement attribuable à la présence d'un défaut localisé (de l'ordre de quelques 10 μm de diamètre) qui peut provoquer une augmentation localisée du champ magnétique et/ou de la température et par conséquent entraîner un quench. Chasser des défauts de quelques microns de coté sur des surfaces de l'ordre du mètre carré s'avère être une certaine gageure : il y a beaucoup de défauts possibles, seuls quelques uns influencent réellement le fonctionnement des cavités. Pourquoi, comment ? Tel est l'enjeu à la fois pratique et fondamental de ce chapitre.

IV-1) Morphologie de surface

Le relief de la surface peut également être invoqué pour expliquer le **quench**, car il pourrait augmenter localement le champ magnétique (« effet de pointe »), par exemple sur les marches qui apparaissent aux joints de grains (voir Figure 30). Si le champ local dépasse H_c , alors une zone du matériau peut transiter à l'état normal et se mettre à dissiper énormément. Ce phénomène a été proposé à l'origine à Cornell pour expliquer les dissipations thermiques à haut champ (Q-slope) [42], et a été rendu caduque par les travaux sur l'étuvage.

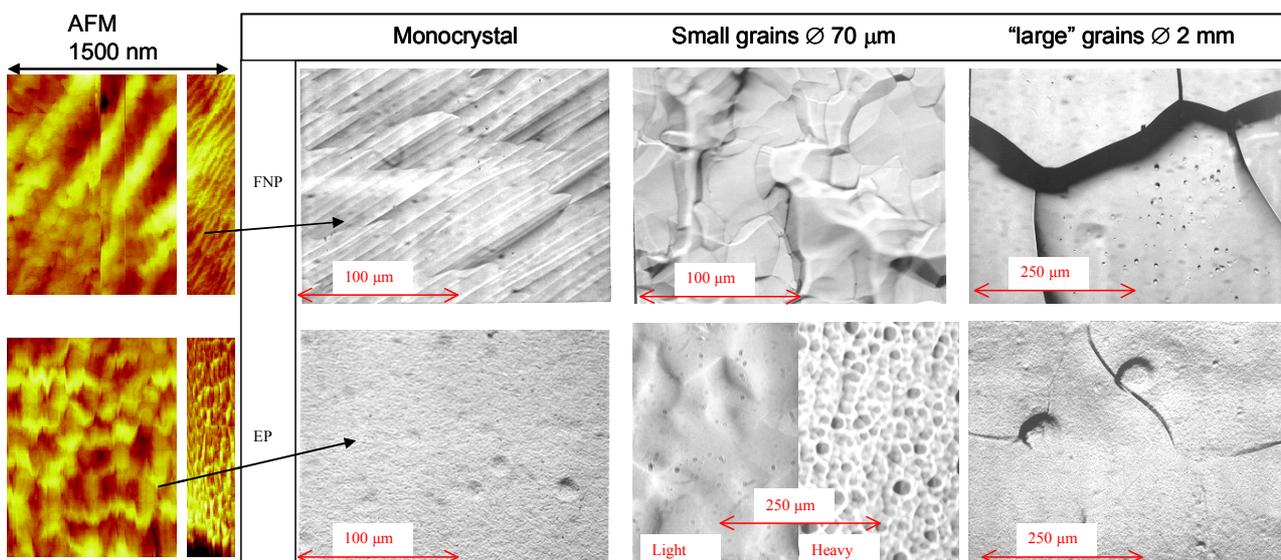


Figure 30 : La morphologie induite par les différents traitements de surface dépend éminemment de leur état cristallin initial. Le « polissage » chimique n'est pas un vrai polissage : il révèle les défauts cristallographiques tels les joints de grains ou les émergences de lignes de dislocation. Tous les grains ne s'attaquent pas à la même vitesse, il apparaît des marches qui sont de l'ordre de 20 % de la taille des grains. A l'échelle nanométrique cependant on ne peut pas distinguer l'effet d'un traitement de l'autre (cf images AFM)

Cependant cette approche demeure intéressante pour expliquer le quench, à condition de pouvoir évaluer correctement l'augmentation locale du champ. Les calculs thermiques montrent que le **quench** est dû à un défaut localisé qui ne dépasse pas quelques μm de côté, donc très difficile à localiser sur un objet macroscopique tel une cavité.

Nous avons donc décidé d'essayer de caractériser morphologiquement la surface, afin de savoir s'il y a une corrélation entre le quench et un type particulier de défaut de surface. Deux problèmes se posent :

- Comment mesurer la surface près d'un vrai quench, sachant qu'on ne peut pas mesurer directement le comportement RF de petits échantillons¹ ? Il faut donc développer une technique de mesure in situ et non destructive.

- Quel paramètre morphologique doit-on considérer ? En effet comme on le voit sur la Figure 31, les paramètres classiques de rugosité sont mal adaptés à notre problème car des profils très différents pour les propriétés électromagnétiques peuvent avoir la même mesure de R_a . Pourtant le profil (b) devrait entraîner une augmentation du champ (sur les pointes) bien plus élevée que le profil (a).



Figure 31 : deux exemples de morphologie de surface présentant les mêmes paramètres de rugosité, mais avec un comportement très différent vis-à-vis du champ EM

IV-2) Cartes de température

Un bras de mesure de température en hélium superfluide développé il y a quelques années permet de détecter la position du quench in situ par diffusion thermique à travers la paroi de la cavité (voir Figure 32). La distance entre les capteurs de l'ordre du cm et la résolution angulaire du moteur donne une précision de 2-3 $^\circ$ au niveau de l'équateur. Une fois l'emplacement du quench repéré, il est possible d'aller étudier la surface interne, mais les méthodes optiques type endoscope sont mal adaptées : à faible grossissement il est impossible de distinguer un détail de l'ordre de $\sim 10 \mu\text{m}$, à fort grossissement, on n'a pas assez de profondeur de champ. Il faut donc se tourner vers d'autres méthodes : palpeur mécanique (profilométrie), microscopie électronique... sans avoir à découper un morceau de cavité ! Des méthodes de prises d'empreintes (répliques) existent, mais dans notre cas il fallait garantir une fidélité meilleure que le micron, sur des surfaces non planes. Lors des tests RF des cavités nous faisons une carte de température pour localiser le quench, suivi d'une prise d'empreinte

¹ De nombreuses tentatives de conception de cavités qui pourraient supporter des échantillons ont été faites. En fait, la plupart de ces cavités sont à plus haute fréquences et ne donnent pas une précision assez grande pour extrapoler les résultats au comportement du niobium à 1,3 GHz.

sur le site du quench et sur deux surfaces de référence (loin du quench) pour voir s'il existe une corrélation entre le quench et un type de défaut ou de morphologie spécifique.

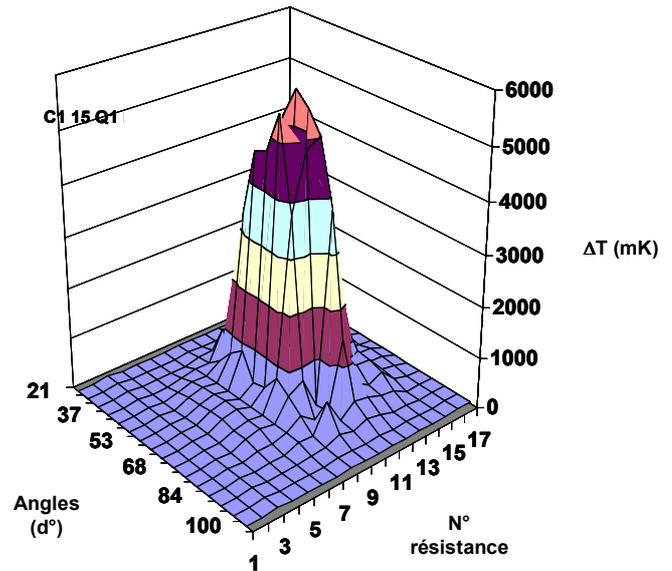
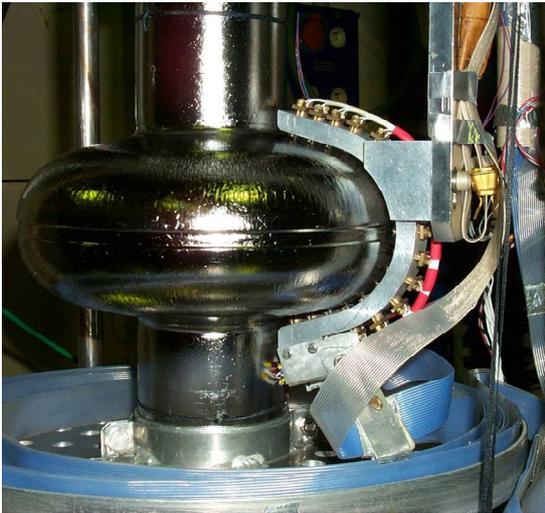


Figure 32 : bras de mesure de température mobile et cartographie obtenue durant un test RF de cavité à 2 K. Pour obtenir ce genre de cartes, on doit se situer à un champ juste avant le quench.

Comme on l'a vu précédemment, les paramètres classiques de rugosité ne sont pas adaptés. Il est important de mesurer un paramètre qui rende compte du rayon de courbure du relief observé. (L'augmentation du champ se fait par « effet de pointe » sur le relief).

Le rayon de courbure mesuré dépend de l'échelle d'observation¹. Dans un premier temps nous étudierons ce phénomène à l'échelle du 1/10ème de micron à laquelle nous pouvons accéder en profilométrie. Nous pourrions étendre l'étude s'il s'avérait que nous ayons besoin d'une plus haute résolution.

Des méthodes de topologie existent qui semblent répondre à notre problématique. Parmi celles-ci nous avons retenu l'analyse par « structure elliptique conforme équivalente » [44], où les trois axes des ellipsoïdes obtenus sont reliés à la morphologie observée. Dans notre cas l'ensemble des vecteurs « pentes » est ramené à une même origine dont l'enveloppe est approximativement un ellipsoïde. On voit bien que les marches « aigues » auront tendance à augmenter l'axe vertical de l'ellipsoïde.

¹ La dépendance des données à l'échelle de mesure est un problème généralisé mais souvent ignoré en rugosité. Une approche à l'aide des fractals permet de s'affranchir de l'échelle puisqu'on peut exprimer par exemple la rugosité quadratique sous la forme x^n où x représente l'échelle d'observation et n un nombre fractal. Cette approche a été appliquée avec succès sur des wafers de Silicium légèrement dépolis [43] mais nous n'avons pas réussi à l'appliquer jusqu'ici à du niobium polycristallin, probablement à cause de la grande variabilité de la morphologie de chaque grain.

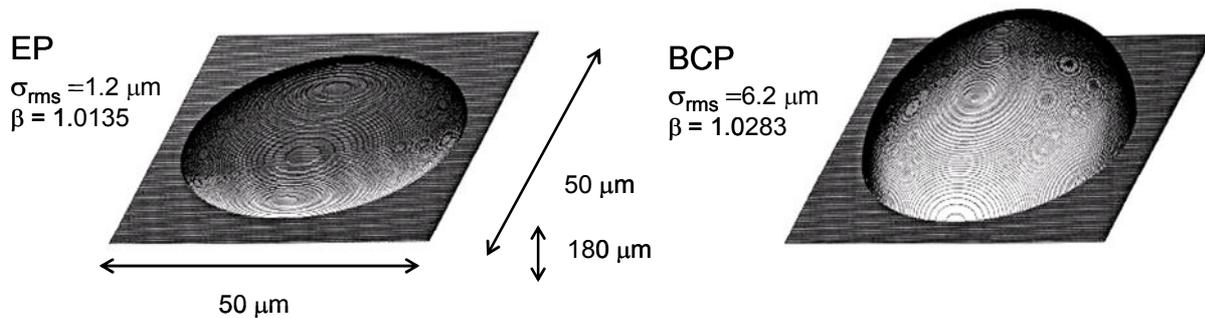


Figure 33 : Ellipsoïdes équivalents pour des surfaces électropolies (EP) et polies chimiquement (BCP). On a aussi indiqué la rugosité quadratique (σ), le facteur moyen d'augmentation du champ (β) et la valeur du demi-axe C . La surface analysée comporte ~ 1000 grains.

Dans l'exemple donné ci-dessus (Figure 33), on a analysé un matériau non recuit (\emptyset des grains $\sim 70 \mu\text{m}$) avec des pas de $9 \mu\text{m}$. Si on mesure la rugosité à une échelle beaucoup plus petite, et/ou sur du matériau avec des grains plus gros, les différences sont beaucoup moins marquées et les mesures sur le niobium attaqué chimiquement sont proches de celle du métal électropoli. Ceci montre bien que la rugosité est essentiellement due aux différences de vitesse d'attaque des grains et aux marches qui en résultent dans le cas du BCP.

Les valeurs d'augmentation du champ moyennes (quelques %) ne suffisent pas à expliquer un quench mais donnent une appréciation qualitative de la rugosité : de toute évidence, le BCP produit des reliefs plus « pointus » que l'EP. Cette approche est globale et nous permet de qualifier globalement un traitement de surface. La même approche peut être utilisée pour qualifier une marche individuelle. C'est ce qui a été fait par l'INFN- Legnaro pour évaluer l'influence d'une distribution de marches sur le champ ; chaque marche étant modélisée par un demi-ellipsoïde. [45]. Ils ont montré qu'il suffit d'une seule marche avec un facteur de forme élevé et placée perpendiculairement vis à vis du champ pour déclencher un quench.

Nous sommes arrivés aux mêmes conclusions avec une modélisation 2-D du champ à l'aide de FemLab™, mais aussi à partir des mesures effectuées directement sur une marche (voir ci-après).

IV-3) Prises d'empreintes au quench

Pour étudier l'évolution morphologique du site du quench au cours de traitements successifs, une méthode de prise de réplique s'avère la plus pratique. Nous avons choisi de prendre une technique validée à l'université de Besançon, car elle nous garantissait le niveau de fiabilité désirée. C'est une méthode très peu onéreuse et qui a déjà fait ses preuves (sur des moteurs de formule 1 !). Après un court travail de collaboration pour vérifier la validité de la méthode sur des échantillons en niobium, nous avons adapté cette technique aux cavités, en mettant au point un système de repérage adéquat à la forme convexe et fermée de la cavité.

La Figure 34 illustre les étapes de cette technique : après avoir repéré le quench à l'extérieur de la cavité, celle-ci est positionnée de façon à ce que le méridien passant par ce point soit en position

basse. On introduit une bille calibrée qui permet à la fois de repérer ce méridien et de nous donner une échelle de taille. Puis à l'aide d'un miroir, on prend une photo de la surface interne. Il ya une légère erreur due au fait que nous projetons une surface courbe sur le plan de la photo, mais ce degré de précision s'est avéré suffisant pour nos besoins. On dépose ensuite un polymère souple type « empreintes dentaires » pour faire une réplique négative de la surface que l'on transpose ensuite en positif sur un polymère dur qui sera analysé au profilomètre. La zone à étudier est repérée à l'aide des photos et des reports de coordonnées effectués sur celle-ci. Ainsi qu'on le voit sur les mesures, l'existence d'un grain proéminent par rapport aux autres est flagrante, alors que celui-ci est très difficile à distinguer sur les photos à cause des difficultés d'éclairage.

Cette technique présente un avantage considérable : elle est très peu onéreuse et assez facile à mettre en œuvre, et nous a permis d'ouvrir une nouvelle voie dans l'exploration de la surface interne des cavités qui avait été négligée jusqu'ici.

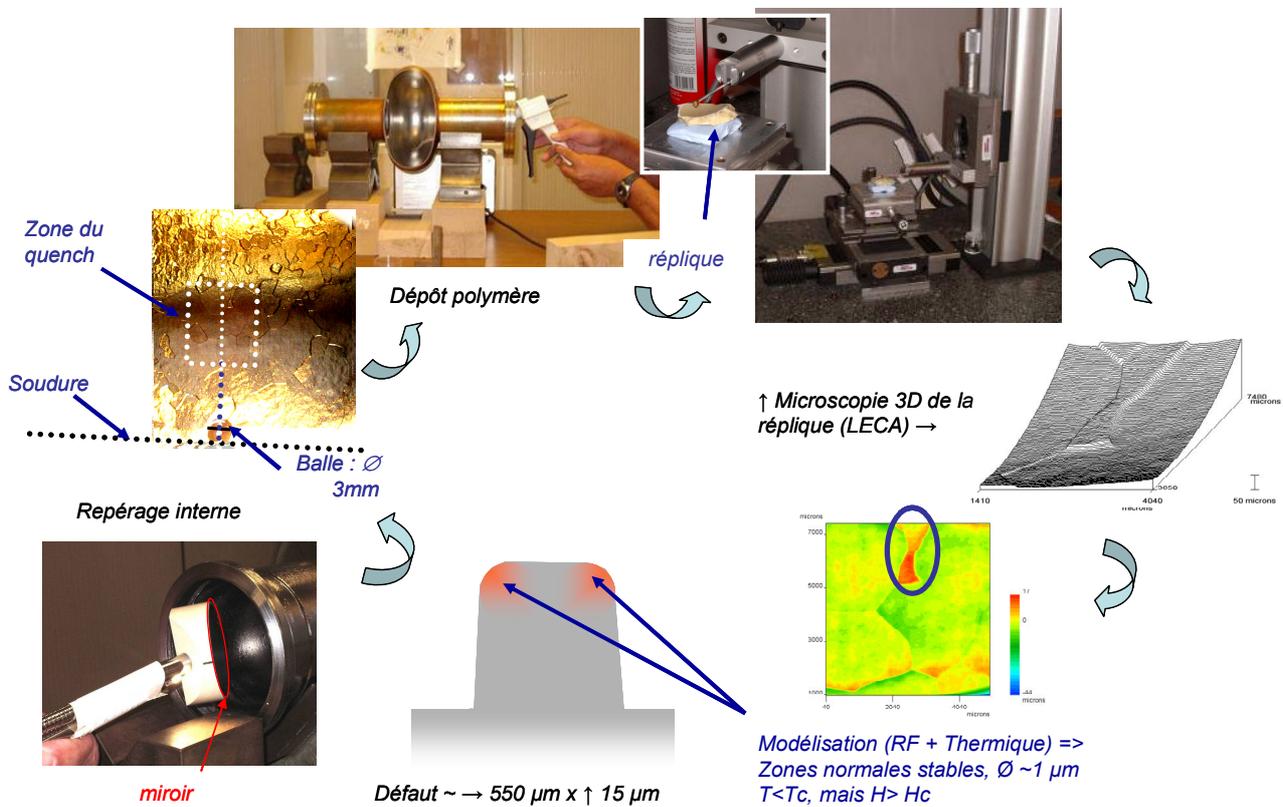


Figure 34 : Les différentes étapes de la caractérisation de la surface interne des cavités. Du fait de l'augmentation artificielle de l'axe vertical, les grains « proéminents » sont plus faciles à mettre en évidence. A l'échelle normale une marche de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ sur un grain de plusieurs centaines de μm de large est assez difficile à distinguer.

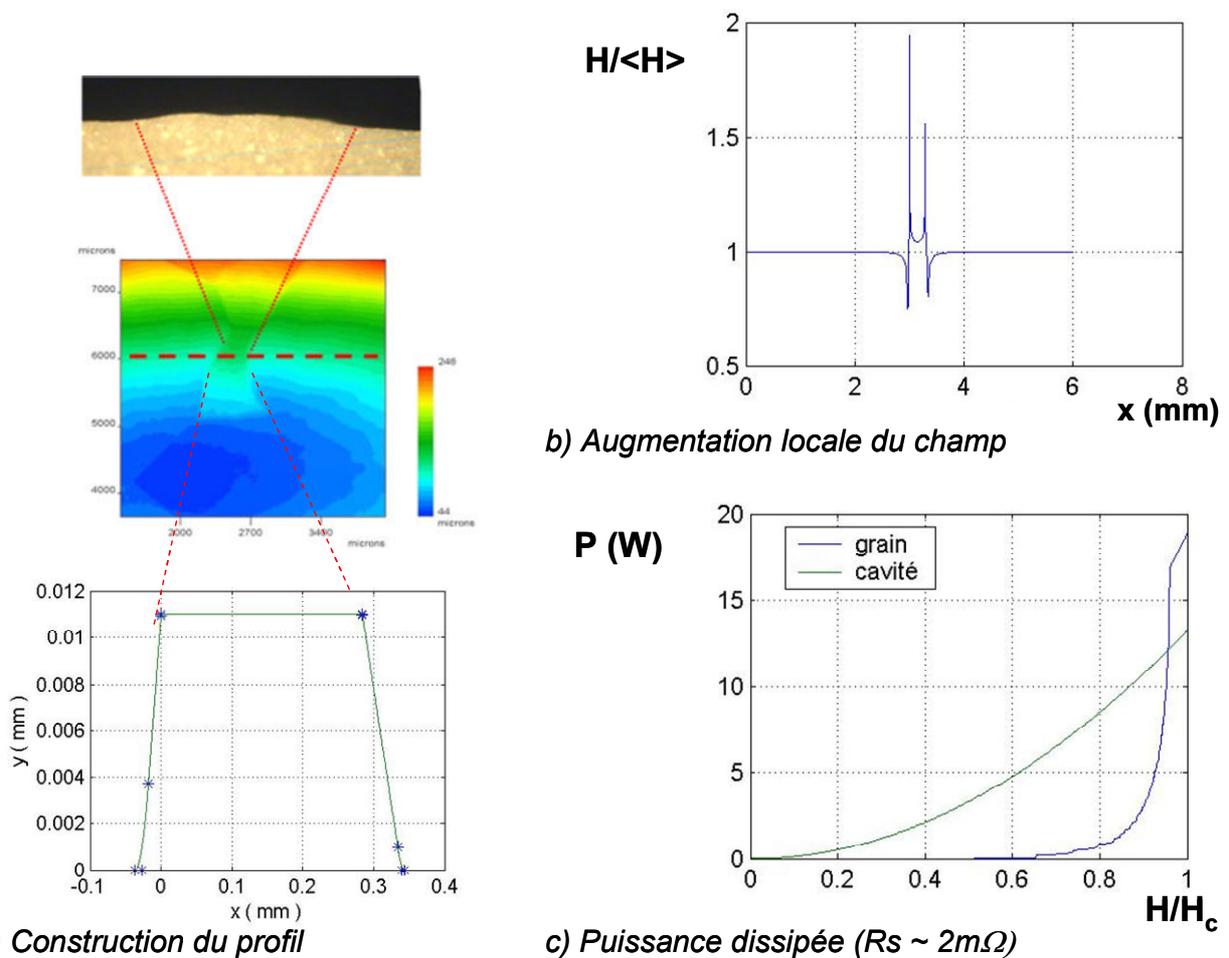


Figure 35 : Calcul de l'effet de la morphologie de surface sur l'augmentation locale du champ magnétique et sur la puissance dissipée (voir le texte). En a) : coupe de la réplique selon le trait pointillé sur la courbe de niveau (mesurée avant la découpe) et profil utilisé pour les calculs. b) calculs de l'augmentation locale du champ induite par ce défaut. c) dissipation en puissance de la cavité sans défaut en vert, et du défaut seul en bleu : on voit que le défaut devient prépondérant à haut champ et peut induire un quench

A partir du relief de la surface, nous avons introduit le profil réel des marches dans un modèle 2D qui permet de reproduire l'augmentation locale du champ due à la morphologie. Ce modèle est perfectible, car il ne tient pas compte de la taille finie du grain dans la direction perpendiculaire au champ, mais il nous permet d'évaluer l'influence générale de la morphologie.

IV-4) Modélisation du champ engendré

Les modèles sont 2D et se réfèrent à une marche posée sur un plan infini ; le champ magnétique est parallèle à la surface du plan et perpendiculaire au nez de la marche. Les calculs montrent que plus le rayon de courbure au sommet de la marche est petit plus l'augmentation du champ est grande, mais des mesures prises directement sur des coupes d'empreinte montre que le rayon reste grand ($\sim 50 \mu\text{m}$, valeur que nous conserverons dans la suite des calculs). Il semble que les paramètres les plus importants soient ensuite la pente et la hauteur du bord du grain. La Figure 35 montre les différents résultats obtenus : on entre un profil déterminé à partir de la mesure expérimentale (a). On détermine ensuite l'augmentation moyenne du champ par rapport au champ moyen établi loin de la perturbation (b).

On peut calculer ensuite la contribution de la marche à la puissance dissipée (courbe bleue en c) en comparaison de la puissance dissipée dans l'ensemble du plan de base (courbe verte).

On voit bien que l'influence de la marche se fait sentir brutalement lorsqu'on se rapproche du champ de transition. C'est un comportement qui est tout à fait similaire à ce qu'on observe dans les cavités où l'on voit apparaître un ensemble de points chauds sur la surface associés au Q-slope, mais au moment du quench, un seul point devient beaucoup plus chaud et entraîne la transition généralisée.

Un calcul thermique montre, dans le cas du grain étudié dans la figure 35 (pour une tôle de 2,8 mm d'épaisseur) que l'on peut stabiliser deux zones normales sur les « nez » de marches (une zone d' $\sim 1\mu\text{m}$ de diamètre ou $T < T_c$, mais $H < H_c$) jusqu'à ~ 142 mW. Avec seulement 1 mW de plus le matériau transite complètement.

La Figure 36 montre l'évolution de ce quench après un traitement chimique de $20\ \mu\text{m}$. Les cartes de température montrent que le site du quench s'est déplacé de plusieurs cm. Cependant cette chimie n'est pas suffisante pour modifier fondamentalement le profil du grain considéré et donc le facteur d'augmentation du champ. Mais le nouveau site montre indéniablement une nouvelle marche dont le facteur d'augmentation du champ est plus élevé que l'ancien quench. En toute rigueur nous ne pouvons pas démontrer que cette marche n'existait pas auparavant. Mais par contre il est assez facile de montrer que c'est toujours la marche présentant le β le plus élevé qui transitera en premier.

**Répliques
(courbes de niveau)**

**Profil retenu
(2D)**

**β (facteur
d'augmentation du
champ)**

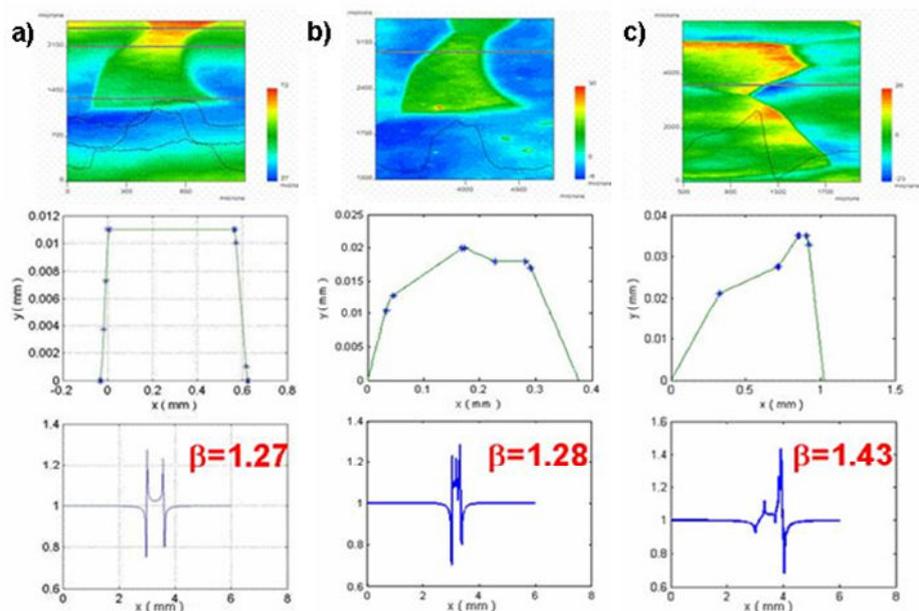


Figure 36 a) 1er site de quench, b) Même région après $20\ \mu\text{m}$ de BCP (le quench s'est déplacé ailleurs) c) Emplacement du nouveau quench.

La morphologie de la surface permettrait donc d'expliquer certains quenches prématurés observés sur les cavités traitées par BCP. D'autres expériences menées en collaboration avec le « Applied Center for Superconductivity » lors de mon séjour aux États-Unis sont venues compléter ce travail. Nous y avons étudié l'influence des joints de grains et de la morphologie sur la pénétration du champ par magnéto-optique [46] ainsi que des mesures de courant critique .

L'étude de bi-grains montre qu'il y a bien une pénétration préférentielle du champ au niveau des joints de grains, mais seulement lorsque le champ est parfaitement aligné avec le plan de joint, et pour des champs (statiques) bien plus élevés que les champs pics obtenus en RF, donc dans des conditions assez éloignées de la configuration des cavités. Ces résultats, combinés avec les résultats obtenus sur les cavités « monocristal », montrent que même si les joints de grains sont une zone de supraconductivité affaiblie, ce ne sont pas eux qui dominent les phénomènes dissipatifs en SRF. Par contre une expérience effectuée sur un monocristal dans lequel on avait volontairement creusé un sillon montre qu'il y a bien une augmentation sensible de la composante verticale du champ à l'aplomb du relief, cette fois-ci dans des conditions proches de la situation des cavités. C'est donc la preuve que notre modèle 2-D n'est pas irréaliste. Des travaux de modélisation 3-D ont été entamés pour tenter de chiffrer l'influence d'un grain avec des dimensions finies et réalistes.

Remarque : les résultats obtenus sur les cavités monocristallines sont très récents et relativement inattendus. En effet dans de nombreuses applications de supraconductivité, les joints de grains présentent une supraconductivité affaiblie, voire supprimée et ont une influence prédominante dans les propriétés du supraconducteur. Il est donc normal que nous ayons essayé d'explorer cet aspect en détail. Nous reviendrons sur le comportement des joints de grains au chapitre « contamination chimique ».

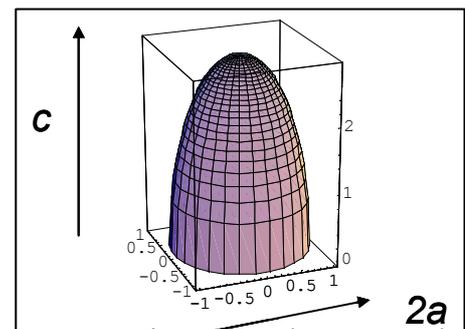
IV-5) Soudures et rugosité

En fait, la taille des grains influe énormément sur la rugosité. Près de la soudure, les grains de la zone thermiquement affectée présentent des diamètres proches du cm. Les hauteurs de marches ainsi que les paramètres de l'ellipse équivalente augmentent d'autant. L'augmentation locale du champ, de l'ordre de 40-50 %¹ commence à devenir significative.

Avec l'approche « ellipsoïde », nous pouvons néanmoins estimer le coefficient de démagnétisation d'une seule marche, ou d'une surface : en effet le calcul pour un ellipsoïde est relativement simple :

$$D_a = \frac{1}{1-m^2} \left\{ 1 - \frac{m}{\sqrt{1-m^2}} \arccos m \right\} \quad (8)$$

Où $m = a/a$



¹ Le facteur d'augmentation du champ a été calculé pour cette région par deux approches différentes [42, 47]. Cependant il s'agit d'approches 2-D qui surestiment forcément l'influence de la marche

Tableau 5 : Paramètre de rugosité et démagnétisation pour les ellipsoïdes mesuré sur des surfaces type

Paramètre	Matériau petits grains	Mat. recuit, loin de la soudure	Soudure (zone thermiquement affectée)	Valeur moyenne	Défaut soudure* C~ 50µm 2A~200µm
	Attaque chimique			Électropolissage	
Φ grains	70 µm	1-2 mm	0,5-1 cm	1 mm => 1 cm	-
Ra	1-2 µm	4-8 µm	40-80 µm	~ 1 µm	-
C	~ 300	~ 90-100	~ 350	~ 70	50
β=1/(D)	1,065	1,028	1,4	1,018	1,9 !!! *

*Défaut associé à un point chaud sur une cavité quenchant à 15 MV/m (Source Fermilab)

Les cavités traitées par un électropolissage, suivi d'un étuvage modéré, présentent systématiquement des seuils de quench plus élevés que les cavités traitées de façon classique par polissage chimique et étuvage (resp. 35-40 MV/m et 30 MV/m). Seules quelques cavités individuelles (sur des milliers de tests) ont réussi à atteindre 40 mV/m à la suite d'un polissage chimique, sans que la reproductibilité de ce résultat puisse être contrôlée. Parmi celles-ci figuraient principalement des cavités sans soudure ou sans joint (cavités préparées par hydroformage ou par repoussage, cavités monocristallines).

Nous pensons donc que toutes les techniques qui maintiennent des soudures et des joints de grains risquent de faire apparaître un quench prématuré en cas de traitement BCP. Les cavités « larges grains » ne présentent pas d'avantage particulier, si ce n'est en termes de coût d'approvisionnement du niobium. Il faut encore vérifier que les difficultés de fabrication ne font pas perdre cet avantage de coût

V) Contamination chimique aux surfaces/interfaces du niobium

Il est important de rappeler que des courants de l'ordre de quelques 10^{12} A/m² circulent dans la profondeur de pénétration du champ magnétique, λ valant 50 à 100 nm pour le Niobium. C'est dans cette partie du supraconducteur que les phénomènes dissipatifs trouvent leur origine.

Plusieurs indices mettent en avant une influence possible de la composition chimique de la surface, car les cavités traitées par un électropolissage ont des comportements légèrement différents des cavités traitées de façon classique par polissage chimique. L'élément le plus flagrant est la différence de seuil de quench, mais nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il pouvait s'agir d'un effet dû à la morphologie de surface. Il y a cependant certaines différences : résistance de surface après étuvage, champ magnétique de surface,... qui pourraient être attribuées à une différence de composition. Ce chapitre concerne donc les contaminations chimiques aux interfaces (principalement surface et joints de grains).

Les études que j'ai menées visaient à aider à la mise au point de traitements novateurs en se basant sur l'analyse de leurs effets sur la surface des échantillons et des cavités. La plupart des analyses de surface se font à l'extérieur du laboratoire, en prestation de service pour les techniques les plus courantes, et en collaboration avec des laboratoires d'étude des surfaces ou de physique du solide pour les techniques de pointe. Notre laboratoire a ainsi financé plusieurs thèses ou stages qui se déroulaient dans des laboratoires spécialisés dans certaines techniques particulières. J'assure généralement toute l'interface scientifique et administrative (négociation avec les deux hiérarchies, définition du contenu du travail, suivi de l'étudiant, rédaction d'article s'il y a lieu, etc...). Cette méthode nous permet d'avoir des résultats beaucoup plus complets que si nous nous étions focalisés sur une seule technique. Au vu de la difficulté inhérente au problème (étudier l'interface sous la couche d'oxyde natif), l'aborder sous plusieurs angles nous permet de corroborer certains résultats incertains.

V-1) Composition de la surface

Le mécanisme de polissage chimique ou électrochimique est analogue à un phénomène de corrosion, avec une compétition entre la formation d'un oxyde et sa dissolution. Au moment de la formation de la couche d'oxyde d'autres atomes (e.g. O, H,...) peuvent diffuser et aller polluer les premières couches métalliques, sur une profondeur qui semble être comparable à la profondeur de pénétration du champ magnétique. Aucun modèle théorique n'existait jusque récemment sur l'influence d'une telle couche de contamination sur le comportement supraconducteur. Mais la supraconductivité étant un phénomène lié au réseau cristallin, on devrait s'attendre à ce que tout défaut de ce réseau ait une influence. Le tout est d'arriver à la quantifier en corrélant par exemple des teneurs en impureté et un comportement particulier de la cavité.

Inaccessible interface

L'étude de cette couche à l'interface oxyde-métal est très difficile : en effet, il existe des techniques très sensibles avec une très bonne résolution en profondeur, mais qui sont surtout sensibles à la couche extérieure, l'oxyde qui ne joue pas un rôle direct en radiofréquence (c'est un bon diélectrique, il est transparent à l'onde RF). Or la couche qui nous intéresse est enfouie sous 4 à 5 nm d'oxyde natif et les couches habituelles de contamination (hydrocarbures, H₂O, ...). Seules des techniques très bien résolues en profondeur ou qui apportent une information chimique permettent de distinguer la contamination qui nous intéresse de celle plus superficielle qui ne semble jouer aucun rôle en SRF. L'étude de l'oxyde et de l'interface oxyde-métal apporte cependant un grand nombre d'informations, l'oxygène étant la principale impureté du niobium. Ces études ont montré également que notre matériau est loin d'être uniforme à l'échelle du nanomètre.

Voici les limites que nous rencontrons :

- La plupart des techniques courantes (e.g., sonde électronique, EDX, diffraction X) explorent un trop grand volume pour être sensible à des effets aussi superficiels, concentrés sur les premiers nm de la surface.
- Une difficulté supplémentaire pour les techniques de profil par abrasion vient du fait que l'oxygène est abrasé préférentiellement dans les oxydes de niobium. Seule des techniques où le taux d'abrasion est très lent et très bien contrôlé peuvent nous donner la résolution nécessaire (e.g. TOF SIMS). Les techniques résolues angulairement peuvent également nous donner des informations valides, mais nous sommes généralement limités en profondeur.
- Les techniques très locales, comme par exemple le TEM présentent également une difficulté de taille : quelle est la représentativité de ce qu'on observe à une échelle très locale ? Seul un grand nombre de mesures (pas toujours possible lorsqu'on fait appel à des techniques très lourdes) peut permettre de dégager une vision d'ensemble.

La plupart des observations présentées ci-après ont été faite sur des tôles identiques à celles utilisées pour la fabrication des cavités, car nous voulions observer des échantillons représentatifs de notre matériau. Cependant, j'ai pu remarquer que certaines variations que l'on observe à la suite des différents traitements appliqués au niobium sont généralement du même ordre de grandeur que celles qu'on observe en se déplaçant simplement à la surface d'un échantillon polycristallin. Nous avons donc pris le parti par la suite d'étudier des monocristaux de différentes orientations à chaque fois que nous le pouvions, afin de lever certaines des ambiguïtés de l'observation.

V-2) Hydrogène

Effet « 100K » ou « Q-Disease »

Au début des années 90, nous avons d'énormes fluctuations dans les résultats de cavités sans arriver à en trouver la cause. Suite à une panne de cryogénie durant les congés de fin d'année, un accélérateur à Wuppertal a vu ses performances complètement dégradées, alors que la température n'était remontée que de quelques dizaines de degrés K. A cette température, il y a peu d'espèces encore mobiles, et nous avons donc commencé à soupçonner l'hydrogène, susceptible de former des hydrures non -ou faiblement-supraconducteurs.

La présence de l'hydrogène en solution solide dans le Niobium résulte de phénomènes de corrosion dus principalement aux traitements de surface et à l'humidité ambiante, mais sa faible concentration (<< 100 At.ppm) semblait insuffisante pour expliquer les dégradations de Q_0 observées lors de certains tests de cavités. Les études de surface que j'ai menées ont montré que l'hydrogène se rassemble à l'interface oxyde-métal où la concentration locale peut devenir suffisamment élevée ($\sim 10^3$ à 10^4 At.ppm) pour qu'il y ait formation d'un ou de plusieurs hydrures (NbH , Nb_2H , Nb_4H_3 , NbH_2) à des températures comprises entre 80K et 150K. Les champs critiques de ces hydrures sont faibles comparés à celui du Niobium, et ils transitent à l'état normal (dissipatif) dès qu'on élève le champ dans la cavité. Ceci explique les dissipations observées dès les très bas champs (Figure 37, courbe jaune).

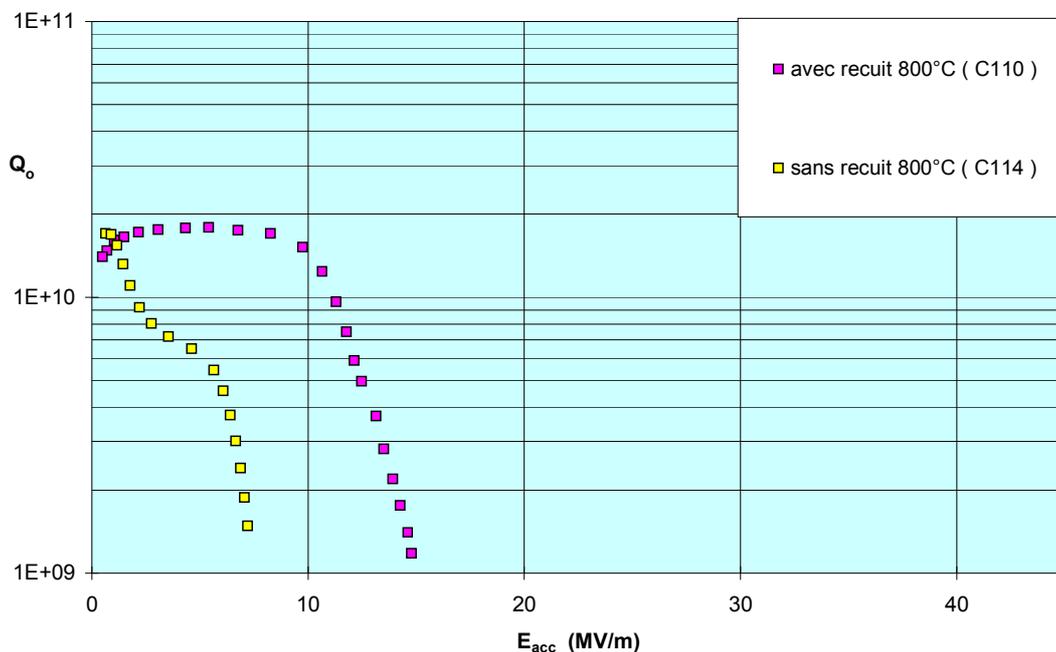


Figure 37: Effet d'un refroidissement lent sur une cavité avant (courbe jaune) et après recuit (en fushia). Dans le cas d'une cavité non petits grains,

On peut bloquer la cinétique de formation de l'hydrure grâce à une trempe autour de 100K (descente en température très rapide), ce qui arrivait couramment lors des tests en cryostats, et explique pourquoi l'effet semblait aléatoire au départ : tout dépendait de « l'urgence » de la manip ! Mais ceci n'est pas envisageable dans le cas d'un accélérateur (grande inertie thermique).

La solution retenue consiste à évacuer l'hydrogène grâce à un traitement thermique de 2h à 800°C Figure 37, courbe rose).

Ce traitement a toutefois des inconvénients. Une courte attaque chimique ($<5 \mu\text{m}$) est nécessaire pour se débarrasser des couches de diffusion (oxygène et carbone) ; il n'est que temporaire puisque le Niobium exposé à l'humidité ambiante pendant plusieurs mois se charge à nouveau en hydrogène [48-50] ; et son coût industriel est élevé. Ces raisons, ajoutées à la généralisation de l'électropolissage qui apporte, tel qu'il est pratiqué actuellement, une forte pollution en hydrogène, ont ramené ce thème d'étude au tout premier plan. Il devenait important de lister les techniques d'études applicables à ce sujet ainsi que leurs limites d'utilisation, et de se concentrer sur les étapes plus particulièrement polluantes.

Observations expérimentales [48, 51, 52]

La Figure 38 montre les résultats d'analyses de surface sur différents échantillons par HFS. Dans nos conditions expérimentales, cette technique a une résolution d'environ 30 nm, donc nous ne pouvons distinguer la contamination superficielle (hydrocarbures) de l'hydrogène interstitiel dans le pic de surface, mais les chiffres de la tranche 30-300 nm sont indéniables. Les analyses montrent qu'une quantité non négligeable d'hydrogène a regagné la surface après une exposition de 18 mois à l'air. Ce comportement a aussi été observé avec d'autres techniques [50]. Il n'est cependant pas rédhibitoire dans les cas d'un accélérateur : les cavités sont maintenues sous vide la plupart du temps. Nous voyons également sur ces spectres qu'un matériau bien recristallisé comparé au matériau ordinaire semble bien moins sensible à la contamination. Nous pensons que cet effet provient du fait que l'hydrogène a tendance à se rassembler autour des dislocations pour former des nuages de Cottrell [53]. En recuisant le matériau se débarrasse non seulement de l'hydrogène, mais on diminue aussi la densité de dislocation et on rend le matériau moins sensible. Nous avons observé un comportement similaire sur les cavités : après un traitement thermique, en cas de longs traitements chimiques, l'effet 100 K réapparaît, mais il est moins prononcé.

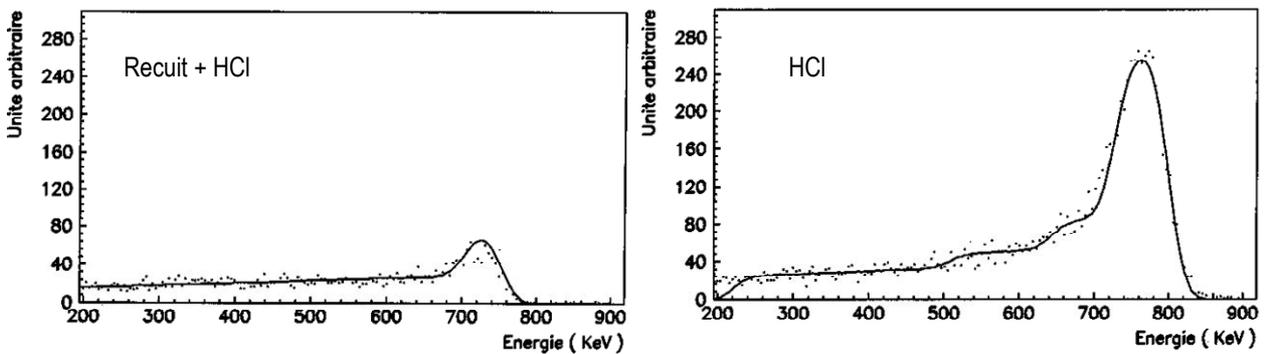
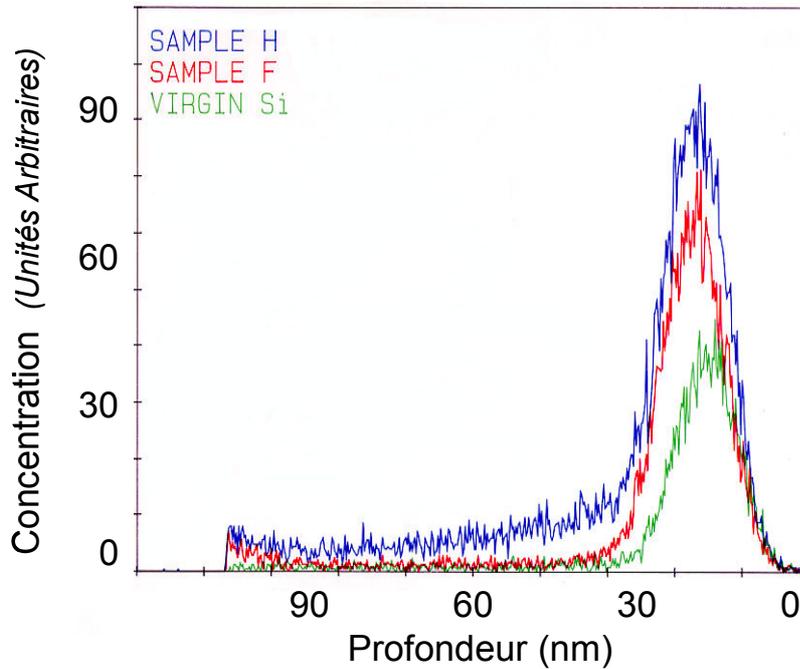


Figure 38; en haut : Spectre ERDA d'un échantillon de Nb avant (H) et juste après le traitement thermique (F) : le pic observé en surface peut être attribué partiellement à la contamination habituelle en hydrocarbures (c.f. l'échantillon de Si qui sert de référence pour la contamination superficielle). A cœur la quantité d'hydrogène est inférieure à la limite de sensibilité (0,1 % At), mais près de la surface on a environ 10 000 fois plus d'hydrogène que la quantité mesurée sur le matériau massif. En dessous : influence de l'état cristallin : à gauche, échantillon recristallisé (recuit), et à droite matériau ordinaire. Ces deux échantillons ont été trempés pendant 10 jours dans une solution d'HCl pour les charger en hydrogène.

Nous nous sommes ensuite particulièrement intéressés à la pollution apportée par le traitement d'électropolissage, qui est le traitement recommandé à présent pour les cavités.

L'étude des étapes contaminantes a bien confirmé que la pollution se faisait principalement hors tension et non au cours de l'électropolissage lui-même. Mais elle a également montré la grande sensibilité du métal fraîchement attaqué aux bulles de gaz (nécessité d'appliquer un tissu téflon pour empêcher les bulles d'atteindre la surface du niobium), ainsi que des résultats plus surprenants comme l'énorme pollution apportée par un rinçage à l'eau chaude (>80°C), ce qui nous a conduit à abandonner ce mode de rinçage.

Nous avons également tenté de mettre au point une protection anodique, telle qu'elle existe pour le tantale [54], mais cette technique (mettre un rivet en métal noble au contact du niobium) semble incompatible avec la mise sous tension des électrodes durant l'électropolissage.

Ségrégations de surface et métaux purs

Les ségrégations de surface sont paradoxalement plutôt observables dans des métaux ultrapurs. Elles ont pour origine les interactions entre les impuretés et les défauts du réseau via les déformations élastiques de celui-ci. L'énergie de ces interactions est d'intensité croissante depuis un défaut ponctuel (e.g. lacune), vers un défaut linéaire (e.g. dislocation) puis vers un défaut bidimensionnel comme une surface ou une interface. Lorsque peu de défauts subsistent dans la matrice comme c'est le cas dans des métaux purs, l'interface oxyde-métal constitue le défaut principal du métal, et il n'est pas étonnant qu'on y retrouve des ségrégations. L'hydrogène est très mobile à température ambiante, mais on peut expliquer sa présence en grande concentration près de la surface par une analogie avec l'atmosphère : bien que les molécules d'air soient totalement libres de circuler, l'atmosphère est plus dense au niveau de la mer qu'en altitude car les effets de gravitations se rajoutent aux effets de diffusion.

L'existence de ségrégations près de la surface peut laisser présager qu'on pourrait avoir des phénomènes similaires aux joints de grains. Nous avons déjà abordé cet aspect au chapitre « morphologie », nous revenons sur l'aspect contamination ci-dessous.

V-3) Autres contaminations de surface

L'étude de la contamination de surface par plusieurs techniques complémentaires a mis en évidence la ségrégation d'hydrogène, de carbone, ainsi que la présence en surface d'autres espèces originaires du bain de polissage chimique (F, P ou S selon les cas). L'oxygène et le carbone situés à l'interface oxyde-métal sont très difficiles à étudier du fait de la présence d'une couche de surface (oxyde, hydrocarbures) qui masque parfois le signal qui nous intéresse : celui qui provient de la matrice supraconductrice. Pour l'oxygène par exemple, la plupart des techniques conventionnelles ne permettent pas de distinguer la forme chimique de l'oxygène : oxyde ou interstitiel. Le cas de l'oxygène est traité plus en détail ci-dessous, mais nous pouvons d'ores et déjà annoncer qu'il se trouve également sous forme d'interstitiels à l'interface oxyde métal. Au cours d'une thèse, réalisée en collaboration avec le DRECAM, la différence entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène interstitiel dans le niobium métal a été clairement établie. La mesure montre qu'il y a environ 200 fois plus d'oxygène interstitiel près de l'interface oxyde-métal qu'au cœur du matériau. Les études effectuées par le passé ont montré des ségrégations d'autres impuretés liées aux traitements de surface (H, C, F, P, S...) à l'interface oxyde-métal [55-61]. Or c'est précisément dans cette région que circulent les plus fortes densités de courant. Comme tous les défauts du réseau cristallin, ces impuretés sont susceptibles d'affecter les propriétés supraconductrices du niobium, même s'il est difficile d'évaluer à quel point. Seule une

comparaison d'un même traitement sur cavités et sur échantillons peut nous permettre d'évaluer l'influence des différents polluants.

Contaminations à l'interface oxyde-métal

En combinant plusieurs techniques, il est possible de mettre ces ségrégations en évidence. La principale difficulté, comme on l'a signalé, est de déterminer l'emplacement de l'interface. L'étalonnage en profondeur est parfois délicat, d'autant plus que l'interface oxyde métal n'est pas uniforme (voir paragraphe suivant). La Figure 39 montre deux profils typiques de contamination de la surface obtenus par Spectroscopie de Décharge Luminescente et SIMS. Dans le cas de la SDL, on peut très nettement distinguer un signal C et H de part et d'autre du signal de l'oxygène (en bleu). Si le signal le plus superficiel peut être attribué à des hydrocarbures extérieurs au matériau, le signal plus profond apparaît nettement juste après le signal dû à l'oxygène.

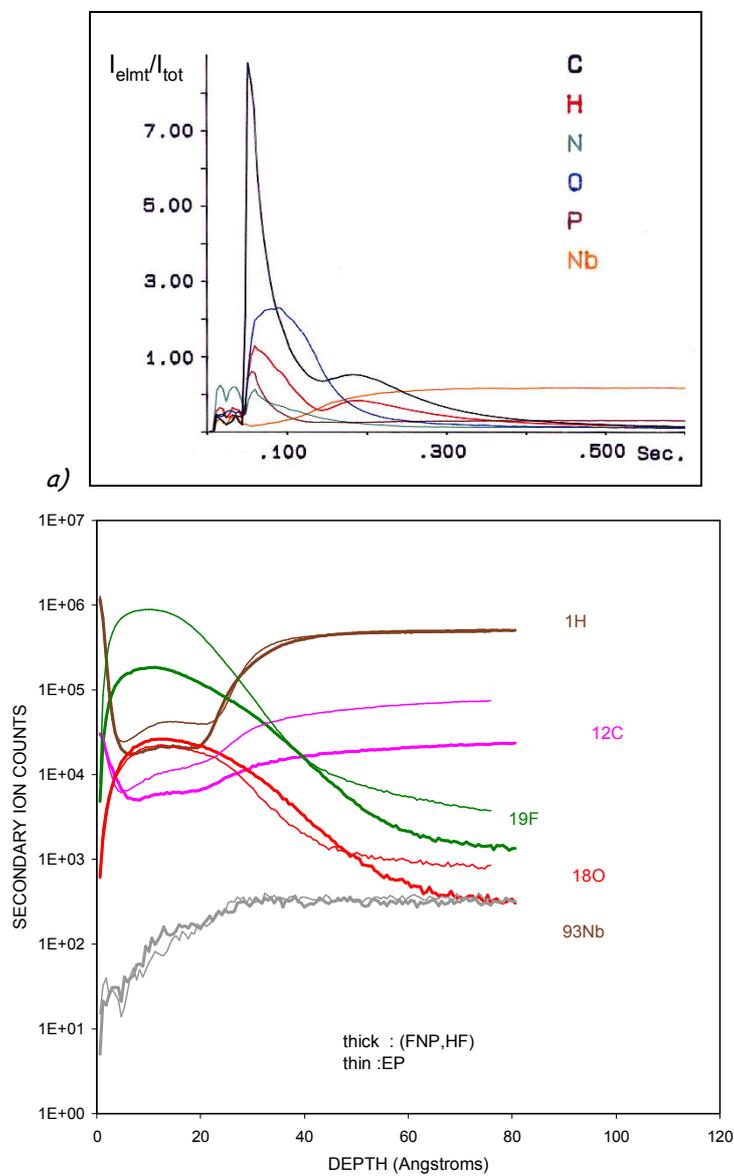


Figure 39 : Profils de contamination de la surface obtenus sur du niobium par Spectroscopie de décharge lumineuse (a) et SIMS (b). Dans le cas de la SDL, on peut très nettement distinguer un signal C et H de part et d'autre du signal de l'oxygène (en bleu). Dans le cas du SIMS la profondeur a été étalonnée grâce à un échantillon de niobium mince préparé par MBE et d'épaisseur connue. En trait fin un échantillon préparé par EP et en trait plus

épais un échantillon préparé par BCP. Dans les deux cas on voit que la contamination pénètre d'~ 10-20 nm dans le cœur du matériau. (NB.L'intensité du signal est relative pour la SDL et absolue pour le SIMS, Dans les deux cas il s'agit d'unités arbitraires. La surface est à gauche et le cœur du matériau est vers la droite).

Dans le cas du SIMS la profondeur a été étalonnée grâce à un échantillon de niobium mince préparé par MBE et d'épaisseur connue. En trait fin un échantillon préparé par EP et en trait plus épais un échantillon préparé par BCP. Ces deux techniques permettent difficilement d'évaluer les quantités absolues, car près de la surface les régimes d'abrasion sont mal établis. En revanche elles permettent de faire des comparaisons relatives entre des échantillons préparés de différentes façons. Dans la plupart des cas on voit que la contamination pénètre d'environ 10 à 20 nm dans le cœur du matériau. Pour l'oxygène, le diagnostic est plus difficile. Seule une étude parallèle avec d'autres techniques (XPS, diffusion diffuse) nous a permis de mettre en évidence de façon formelle l'existence d'oxygène interstitiel (voir § suivant).

Cette pollution n'est probablement pas uniforme : en effet comme le montre la Figure 40, si on fait une image de la surface par SIMS on s'aperçoit qu'il existe des zones de quelques μm carrés de concentration de carbone et d'oxygène. Cet effet a aussi été observé par MEB et par microsonde nucléaire [62]. Il s'agit probablement de [micro-retassures](#) ; nous n'avons pas noté d'influence directe notable de ces petits défauts, mais il se pourrait qu'ils soient à l'origine des points chauds qui apparaissent sur la surface à haut champs et dont la position semble fluctuer avec les attaques chimiques.

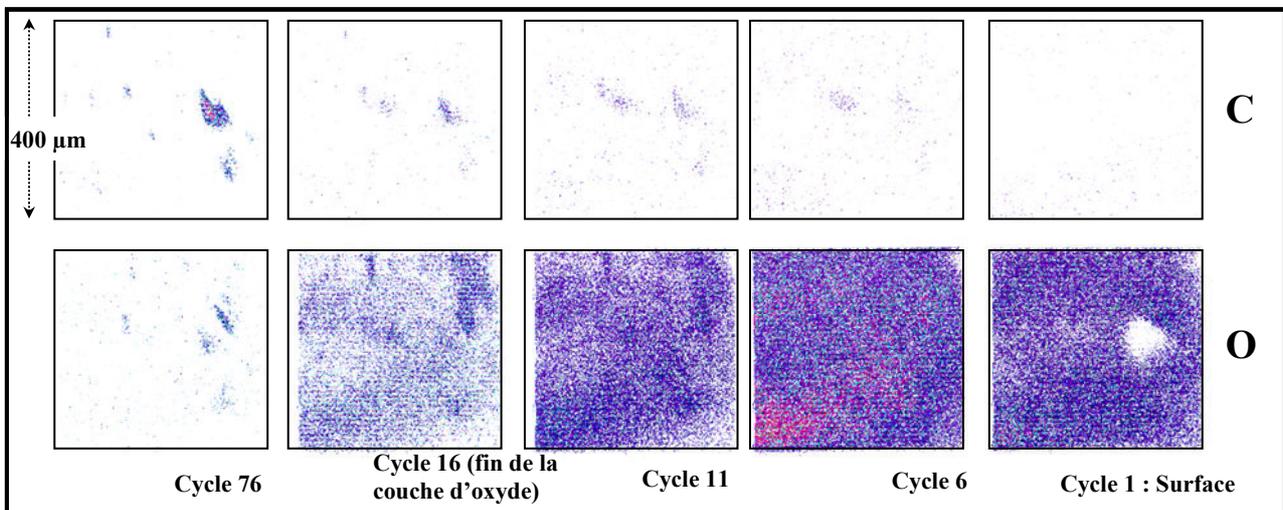


Figure 40 : Imagerie SIMS de la surface : on voit qu'il existe des inclusions riches en oxygène et en carbone qui apparaissent en dessous de la couche d'oxyde.

Oxydation du niobium

Nous avons procédé à une études de l'influence des différentes étapes de préparation des cavités sur la nature de l'oxyde dans l'espoir de mettre en évidence des phénomènes que l'on peut relier au comportement des cavités. Cette étude et des faits expérimentaux plus récents nous ont permis de montrer que l'oxyde jouait un rôle minime dans les dissipations observées. Néanmoins nous présenterons les résultats obtenus même s'ils ne sont pas directement liés à la supraconduction.

Le niobium est un **métal valve** qui se passive très vite mais très avide d'éléments légers. L'épaisseur de l'oxyde de niobium natif (à l'équilibre dans l'air) est en moyenne de $5 \pm 1,5$ nm mais dépend de l'orientation cristalline de chaque grain (ARXPS [19, 57, 63, 64] et MET [65]). Dans notre cas l'oxydation débute lors du traitement chimique (BCP ou EP), se poursuit durant les étapes de rinçage, et s'achève lors de l'exposition à l'humidité de l'air. (L'eau est plus efficace comme oxydant que l' O_2 pour le niobium). Le mécanisme de croissance est du type Mott-Cabrera [63, 64, 66].

Ces étapes ont évidemment une influence sur la nature de l'oxyde, et on peut se demander légitimement si elles ne vont pas influencer le supraconducteur sous-jacent.

Par exemple à l'aide de TOF-SIMS on a pu mettre en évidence l'incorporation d'anions SO_x dans les oxyde d'échantillons préparés par EP (avec de l'acide sulfurique dans la solution) et d'anions PO_x dans les oxyde d'échantillons préparés par BCP (avec de l'acide phosphorique dans la solution) [57, 58]. Cette pollution reste cependant faible : on ne la détecte pas par XPS, ce qui veut dire qu'elle est probablement en dessous de 0,5 % atomique. Ces incorporations d'anions sont un phénomène connu pour de nombreux métaux [66]. Pour le niobium ces ions de forme tétraédrique viennent remplacer des groupes NbO_2 de même géométrie [67].

La structure microcristalline-amorphe de l'oxyde de niobium Nb_2O_{5-x} est très particulière : il s'agit d'empilements plus ou moins réguliers d'octaèdres NbO_3^- , avec des empilements de « défauts » (niobium de coordinence 4, NbO_2) qui permettent de rattraper la stœchiométrie. En variant la taille des différents empilements on peut accommoder plus ou moins de défauts de stœchiométrie. Apparemment les oxydes préparés par voie humide semblent montrer plus de défauts que les oxydes préparés par voie sèche (Figure 41, d'après [19, 63, 64]).

Valence/Coordination	rayon ionique	
Nb(V) Td (4 voisins)	0.62 Å	
Nb(V)Oh (6 voisins)	0.78 Å	
S(VI) Td (4 voisins)	0.26 Å	
P(V) Td (4 voisins)	0.31 Å	
O(-II) Td (4 voisins)	1.24 Å	
O(-II) Oh (8 voisins)	1.28 Å	

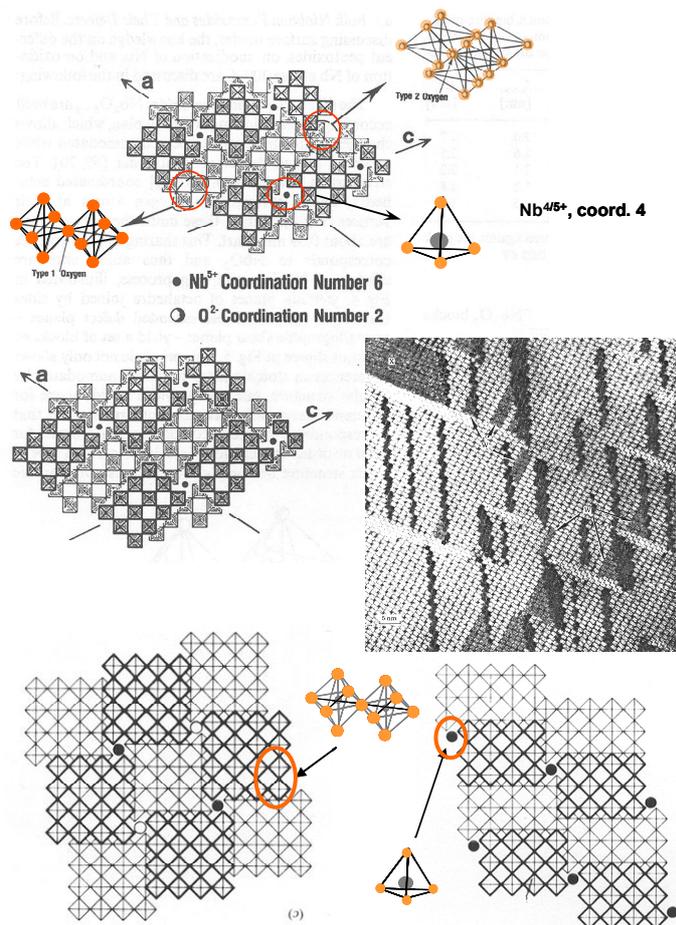
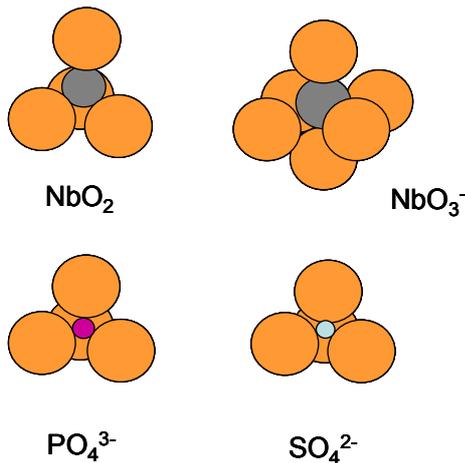


Figure 41 : structure microcristalline-amorphe de l'oxyde de niobium $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$. Il s'agit d'empilements plus ou moins réguliers d'octaèdres NbO_3^- , avec des empilements de « défauts » (niobium de coordinence 4, NbO_2) qui permettent de rattraper la stœchiométrie. En variant la taille des différents empilements on peut accommoder de nombreux défauts de stœchiométrie. Figure préparée à l'aide de [68] et [18, 19]

L'étape de HPR (rinçage haute pression) apporte également certaines modifications : elle permet d'augmenter notablement l'épaisseur de la couche d'oxyde et de diminuer la quantité de fluor près de la surface. Le fluor provient de l'HF contenu dans les deux solutions (EP et BCP) pour dépasser la surface. En effet seul le complexe NbF_5 est notablement soluble et permet de dissoudre le Nb^{5+} . L'oxyde de niobium est donc progressivement transformé en oxyfluorures jusqu'au pentafluorure qui passe en solution. Il reste vraisemblablement des oxyfluorures peu solubles à la surface du niobium lorsqu'on le retire de l'acide, et ceux-ci seront incorporés dans l'oxyde au cours de sa croissance jusqu'à son épaisseur d'équilibre. Ces résultats ont été observés aussi bien par XPS que par SIMS [56-58].

Le fait que l'oxyde ne soit pas encore arrivé à son épaisseur d'équilibre semble en contradiction avec des résultats publiés antérieurement [19, 63, 64] qui montraient qu'en présence d'eau celle-ci est atteinte en quelques minutes. Cependant nous utilisons maintenant un niobium beaucoup plus pur et mieux cristallisé. Il n'est donc pas étonnant qu'un mécanisme de croissance impliquant des sauts de lacunes soit ralenti dans un matériau qui a beaucoup moins de défauts.

La croissance de l'oxyde se poursuit ensuite dans l'air. Nous avons aussi mis en évidence un phénomène étonnant : la croissance de l'oxyde se fait beaucoup plus lentement après un

électropolissage qu'après un polissage chimique (Figure 42). L'oxyde est de même nature (pentoxyde) et la différence réside dans les impuretés (incorporation d'anions). Nous pensons qu'ici aussi la densité de défaut dans l'oxyde n'est pas la même dans les deux cas.

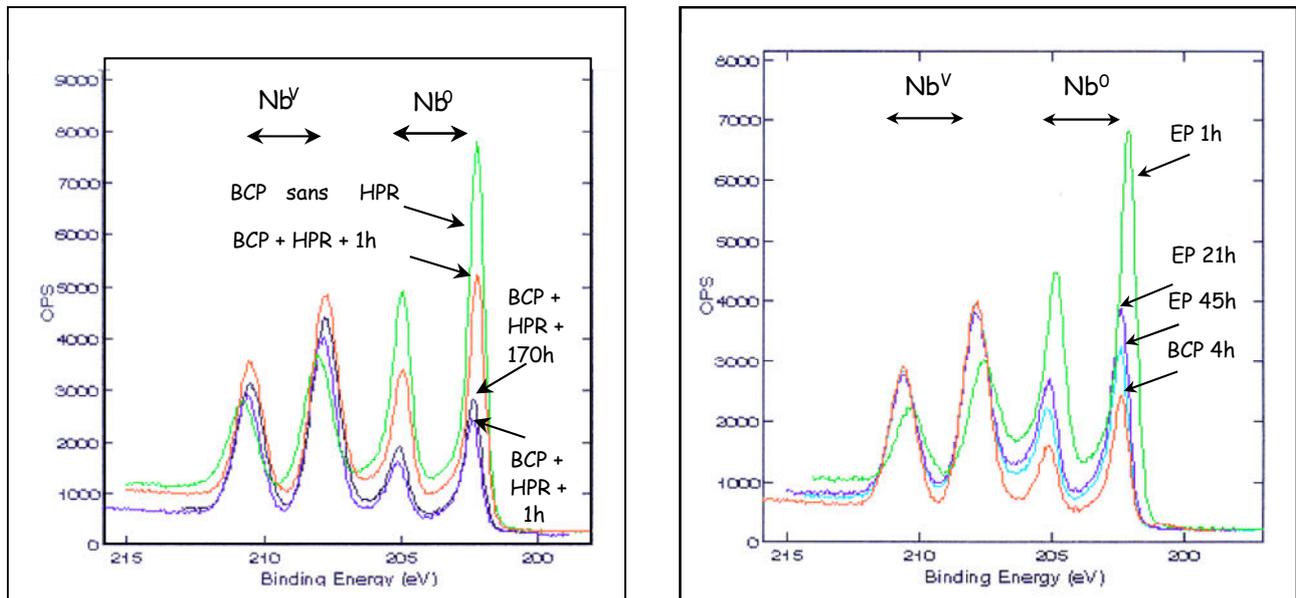


Figure 42 : Spectres XPS du doublet du niobium pour différentes étapes du traitement. Les deux pics de droite correspondent au niobium métal et tendent à disparaître lorsque l'épaisseur de l'oxyde augmente (pics de gauche). Une déconvolution soignée pourrait nous donner des informations supplémentaires sur les oxydes intermédiaires présents en très petite quantité.

Cette différence de vitesse de croissance est probablement à l'origine du léger surplus d'oxygène observé sous les surfaces électropolies (observations personnelles par SIMS, également vu par AES [69] et inféré par magnétométrie [17]), mais la résolution en profondeur de ces techniques ne permet pas de le situer exactement).

Nous avons également observé un tel retard de croissance après un simple rinçage par HF : plus de 48h après le traitement HF (puis H_2O !), l'oxyde était toujours sous la forme d'un mélange de NbO et NbO_2 [70]. Or ce type de rinçage est régulièrement appliqué aux cavités en cas d'émission de champ : il permet de dissoudre d'éventuelles poussières à la surface du niobium -ainsi que l'oxyde sous-jacent- mais n'affecte pas le métal et donc les performances de la cavité. Le temps qui s'écoule entre la préparation de la cavité et son test est généralement de 24 à 48 h. Jusqu'ici nous considérions que le rinçage à l'eau permettait de reconstituer le pentoxyde et ses bonnes propriétés diélectriques. Or apparemment, même si l'oxyde n'est pas de bonne qualité, on n'observe pas de différence notable dans le comportement de la cavité, preuve que les dissipations observées proviennent de l'interface et dominant très nettement d'éventuelles pertes diélectriques.

Il devenait donc crucial de pouvoir étudier l'interface ; on y trouve notamment une couche de NbO (métallique) et de l'oxygène interstitiel.

Beaucoup de publications de photoémission ont été faites sur ce sujet, mais nous pensons que le sujet est très délicat, car trouver un signal très faible par déconvolution dans un spectre n'est pas

suffisant pour établir l'existence de l'espèce concernée. Nous avons tenté de renforcer nos présomptions via deux techniques.

En allant sur une source de rayonnement synchrotron pour avoir une meilleure résolution en énergie. En combinant plusieurs angles de détection et plusieurs énergies incidentes, et en déconvoluant sur l'ensemble des spectres plutôt qu'un seul, on peut espérer obtenir un résultat plus fiable. Cependant, pour avoir une bonne résolution en énergie, nous devons rester à une énergie incidente relativement faible, et donc une profondeur d'échappement des électrons assez faible. Nous avons dû travailler sur des échantillons recuits à 2000°C sous UHV pour se débarrasser du pentoxyde. Ces échantillons ont encore une couche de monoxyde à leur surface, et bien que beaucoup d'oxygène se soit désorbé lors du recuit, nous avons pu établir qu'il y avait environ 10 % d'atomes d'oxygène dans les 3 premiers nm de la surface, soit environ **200 fois plus** que le contenu à cœur (Figure 43).

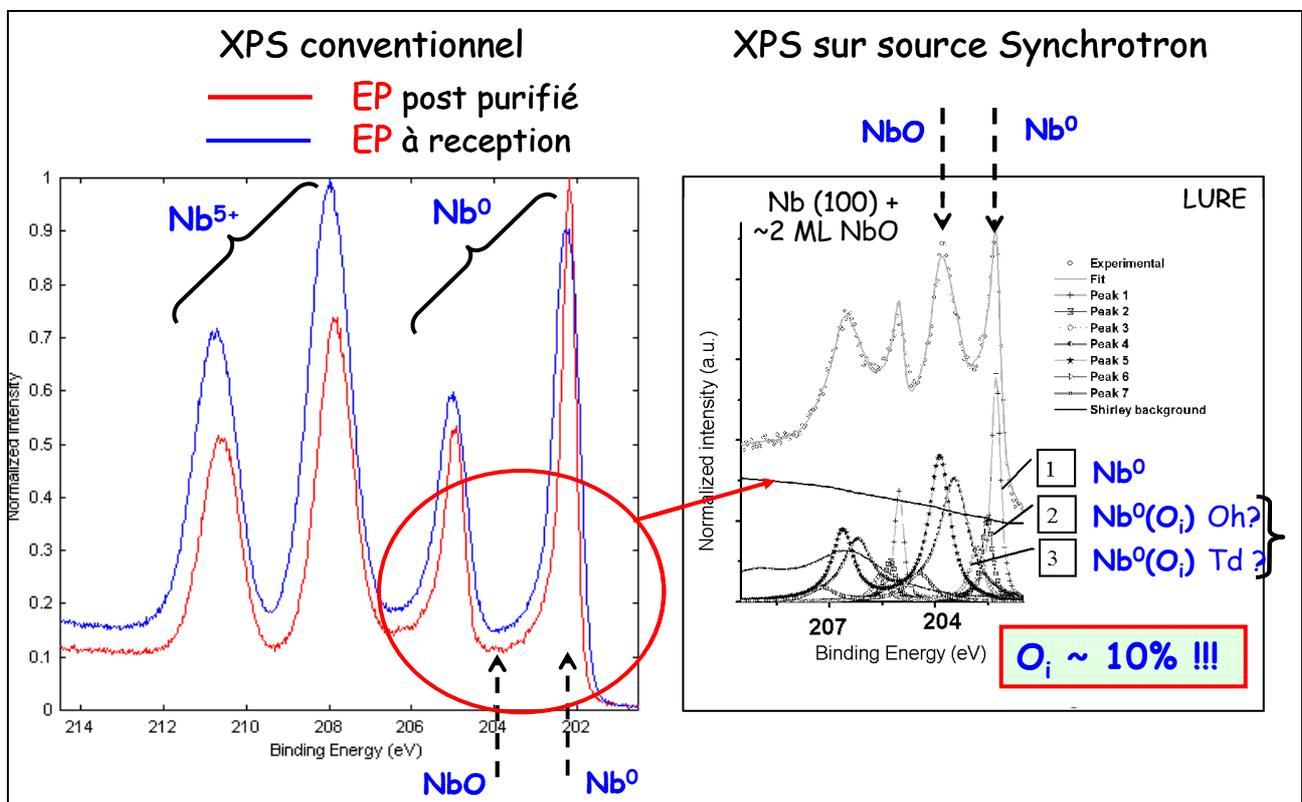


Figure 43 : Les avantages et les limites de la photoémission (XPS). Cette technique est la seule qui nous apporte une information chimique, mais étant peu sensible (typiquement 0,1 % atomique) on est très vite limité pour les espèces minoritaires qui nous intéressent. En combinant différentes énergies et différent angles de mesures on peut néanmoins obtenir une information sur la profondeur. L'abrasion ionique pour obtenir un profil n'est pas conseillée pour le niobium car il existe des phénomènes d'ablation préférentielle de l'oxygène. Travail effectué en collaboration avec le DRECAM [29, 71].

D'autre part, il a été établi que lors de l'oxydation du niobium en présence d'humidité, il y a une forte compétition entre injection d'oxygènes et oxydation. Dans certains cas on peut trouver jusqu'à environ 70 % d'interstitiels sous la couche d'oxyde (la proportion d'atomes d'oxygène dans Nb_2O_5 est de 71,42%) [72].

L'autre technique est l'analyse en composante principale : il faut réunir un grand nombre de spectres dont les points sont considérés comme autant d'éléments de matrice et on en cherche mathématiquement les vecteurs propres. Le poids statistique de chaque composante nous permet ensuite de justifier le nombre d'espèces en présence.

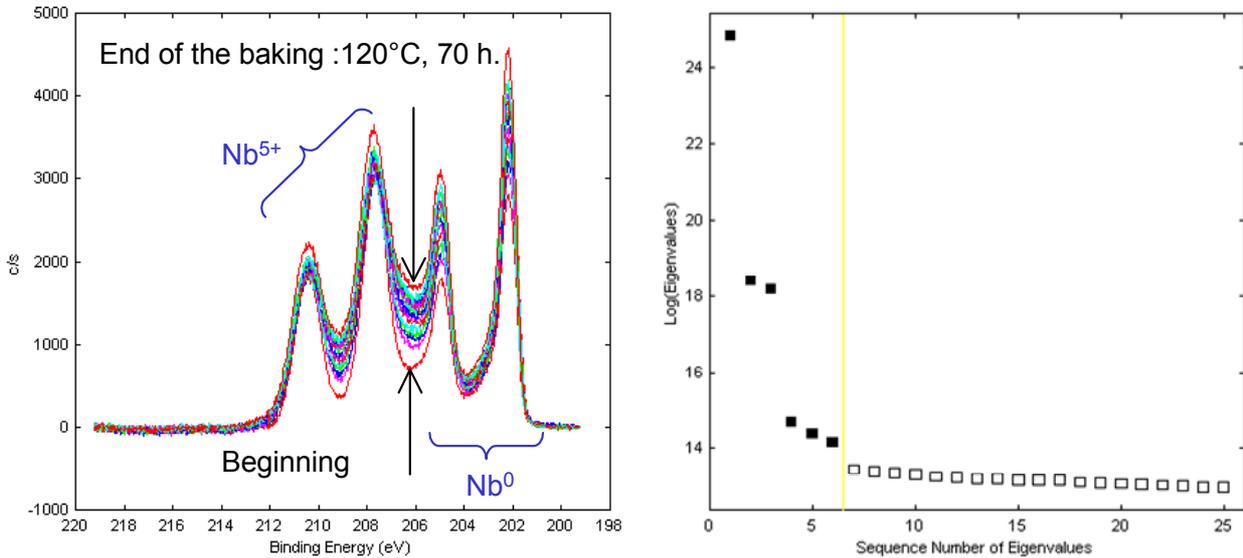


Figure 44 : à gauche : série de 40 spectres obtenus in situ durant l'étuvage sous vide d'un échantillon et à droite : analyse en composantes principales de cette série. On voit très nettement qu'il n'existe pas plus de 6 composantes avec un poids statistiquement significatif. Travail effectué en collaboration avec l'INFN-Genova [59, 73].

La Figure 44 montre une série de 40 spectres obtenus in situ durant l'étuvage d'un échantillon et l'analyse en composantes principales de cette série. On voit très nettement qu'il n'existe pas plus de 6 composantes avec un poids statistiquement significatif.

Chacune des composantes est une combinaison linéaire des différentes espèces en présence. Les quatre signaux les plus intenses sont probablement attribuables aux espèces déjà répertoriées dans le niobium : Nb^0 , NbO , NbO_2 et Nb_2O_5 . En revanche les deux signaux plus faibles sont probablement liés à la présence d'atomes du métal ayant un interstitiel à proximité. (En toute rigueur il est difficile de savoir si c'est bien d'oxygène dont on parle, mais c'est néanmoins le plus probable). Cette technique est à ma connaissance la seule méthode fiable pour mettre en évidence l'existence d'espèces en très faible quantité avec de l'XPS conventionnel.

On peut également observer l'effet de l'étuvage sur la couche d'oxyde : celle-ci diminue en épaisseur (le pic correspondant aux atomes métalliques devient plus intense) et des oxydes intermédiaires apparaissent (NbO , et NbO_2). Malheureusement l'XPS n'est pas assez précis quantitativement pour qu'on puisse évaluer si on réinjecte de l'oxygène dans la matrice métallique sous-jacente.

L'ensemble des résultats obtenus viennent s'ajouter à ceux évoqués dans le paragraphe sur l'étuvage (e.g. magnétométrie) et nous permettent d'établir qu'il y a bel et bien une couche

d'interstitiels de quelques nm juste sous l'interface avec l'oxyde avec des concentrations de quelques dizaines de pourcents atomiques.

Étuvage : la chasse à l'oxygène interstitiel

L'existence de cet oxygène interstitiel a, dans un premier temps, été considérée comme une explication possible de l'effet de l'étuvage : en effet on peut considérer un scénario où nous avons du niobium pur recouvert d'une fine couche (quelques nm) très polluée. Le gap supraconducteur serait affecté en surface, là où le champ est le plus fort ce qui pourrait expliquer les dissipations à haut champ, une dégradation de 10-15 % du gap entraînant un facteur 10 d'augmentation de R_{BCS} . De plus, dès que l'on monte en champ cette couche transite et se met à dissiper encore plus. Après l'étuvage, l'oxygène aurait diffusé de façon plus uniforme et nous aurions en présence uniquement du niobium légèrement dégradé (voir schéma sur la Figure 45). Ceci serait cohérent avec les observations expérimentales de modification du libre parcours moyen et du gap¹.

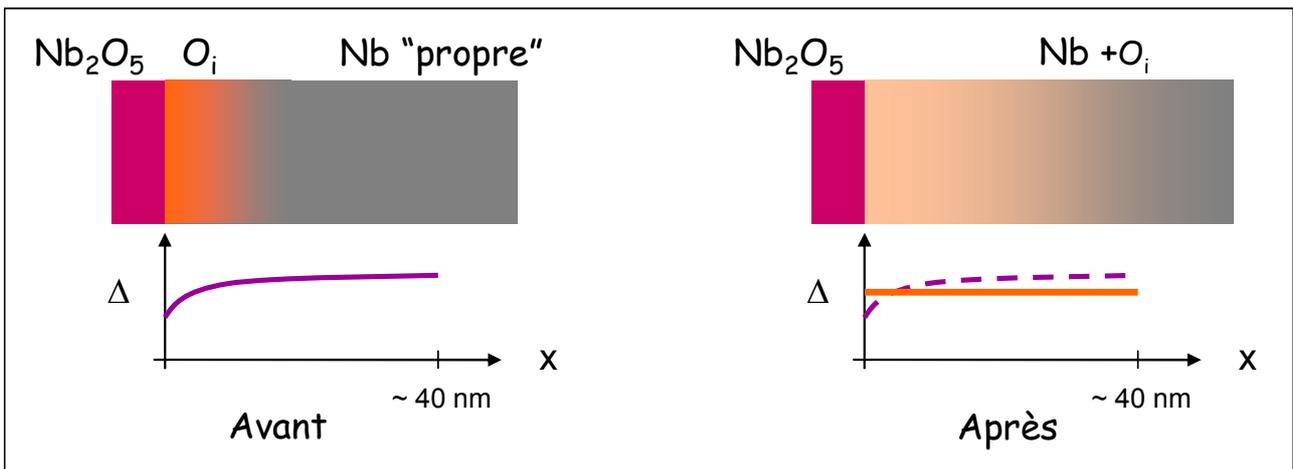


Figure 45 : Scénario possible pour expliquer l'effet de l'étuvage.

L'étude de spectres SIMS avant et après étuvage montre effectivement de légères modifications des distributions d'oxygène près de la surface, mais également pour le carbone, le fluor et l'hydrogène. Cependant plusieurs problèmes nous empêchent de tirer des conclusions claires de ces résultats :

- Lorsque ces spectres sont effectués sur des échantillons polycristallins, les fluctuations observées sont du même ordre que celles observées en bougeant sur un même échantillon.
- Il est impossible de localiser précisément l'emplacement de l'interface, et nous avons un problème de résolution en profondeur et d'indentification des espèces chimiques en présence.

¹ Rappel : Le gap est calculé à partir de la résistance de surface de la cavité en l'ajustant avec la théorie BCS. Or nous verrons par la suite que le comportement du supraconducteur n'est pas purement BCS et semble suivre une loi plus complexe. Ceci peut expliquer des variations apparentes du gap.

Nous nous sommes donc tournés vers des techniques complémentaires avec l'espoir de résoudre cette énigme.

Diffraction des électrons (EBSP)

A ce stade la diffraction des électrons (ou diagrammes de Kikuchi) nous a paru une technique intéressante pour essayer de détecter d'éventuelles distorsions cristallines dues à l'oxygène. L'oxyde étant amorphe, il ne diffracte pas, et les électrons pénétrant moins que les rayons X, nous pouvons donc étudier ainsi uniquement la surface du niobium (~100 nm de profondeur). La Figure 46 montre la comparaison d'un même échantillon avant/après étuvage. Les niveaux de gris traduisent l'indice de qualité des diagrammes de diffraction et donc la qualité cristalline du matériau : les joints de grains où le nombre de défauts est le plus élevé apparaissent en noir alors que les grains les plus clairs exhibent des diagrammes de diffraction très nets. On observe bien quelques changements (coté droit de l'échantillon), mais seuls environ 12-13 % des grains semblent affectés, et nous n'avons pas réussi à corrélérer ces grains avec une orientation particulière [59]. Nous avons abandonné cette voie, mais il est intéressant de noter qu'un de nos collègues de Cornell a repris cette étude très récemment, en l'appliquant cette fois-ci à des échantillons découpés sur des points chauds de véritables cavités. Il semble avoir mis en évidence que la région des points chauds présentent une densité de défauts cristallins (« local misorientation ») plus grande que les autres points voisins [74]. Il y a peut-être une corrélation à trouver avec les vestiges de la couche écrouie dont nous avons parlé au chapitre III.

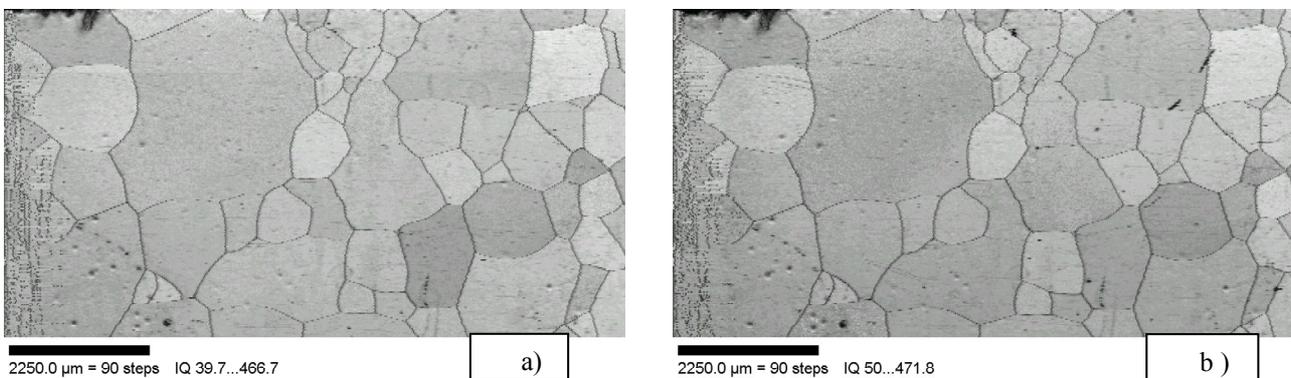


Figure 46 : cartographie des indices de qualité des diagrammes de diffraction pour un échantillon électropoli avant/après étuvage. Notez les différences relatives de niveaux de gris, notamment sur la droite de l'échantillon.

Microsonde 3D (Atom-Probe Tomography)

Cette technique, utilisée à l'université Northwestern de Chicago, est issue de la microscopie ionique (FIM), et permet en principe d'observer des atomes ou groupes d'atomes individuels. Un échantillon en forme de pointe est soumis à un champ électrique intense pulsé. Les atomes quittent la pointe un par un sous forme d'ions (électro-évaporation). Un détecteur de position et une analyse par temps de vol permettent de reconstituer la distribution d'atomes dans la pointe initiale. Une technique appelée « proxigramme » permet de reconstituer un profil moyen à partir de la distribution 3D (voir Figure 47, [70, 75, 76] et références incluses).

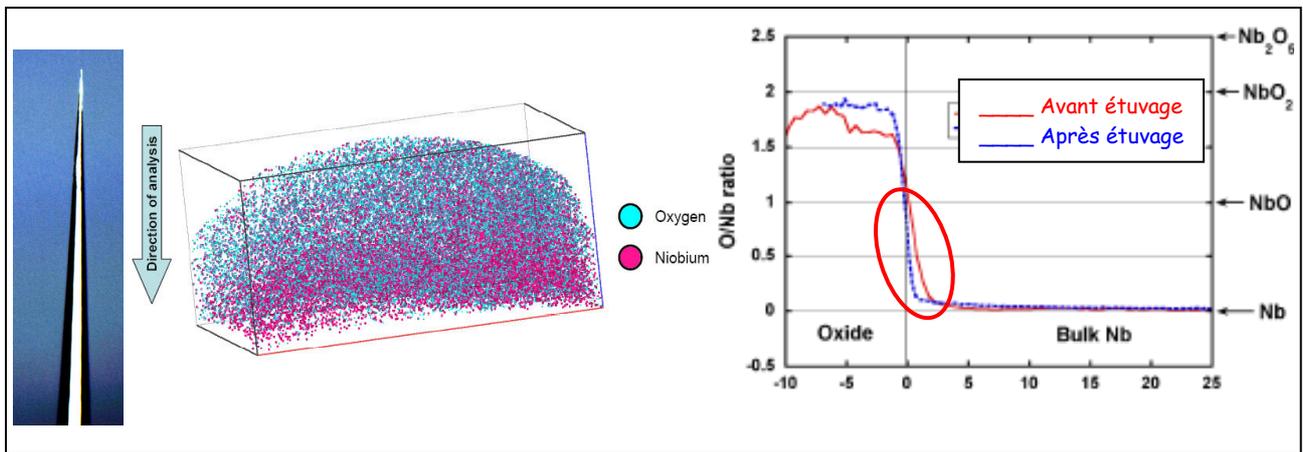


Figure 47 : reconstruction d'une pointe de niobium et proxigramme d'un échantillon avant (rouge) et après baking (bleu). Dans ce cas, les échantillons ont été rincés avec du HF puis de l'eau. 1 à 2 jours après ce traitement, l'oxyde ne s'est toujours pas reconstitué et nous avons à la surface un mélange de NbO_2 et NbO . Travail effectué en collaboration avec NU, Chicago [70].

Cette technique est d'une grande précision et nous a permis d'observer des échantillons électropolisés et préparés par BCP. Elle reste cependant très délicate à mettre en œuvre : la préparation des pointes est très difficile et seule une infime partie d'entre elles permettent des acquisitions exploitables. Et comme avec toutes les techniques très locales, se pose la question de la représentativité de la région observée par rapport au reste du matériau. Les résultats sur l'étuvage sont encore très partiels mais ce qui est marquant c'est le peu de différences observées sur la distribution d'oxygène. Un résultat relativement inattendu.

Diffraction des rayons X (diffusion diffuse, réflectométrie et Crystal Truncation Rod)

Malgré un grand nombre de techniques utilisées, la distribution d'oxygène avant/après étuvage nous restait toujours mystérieuse. Nous nous sommes tournés vers l'institut Max Planck de Stuttgart qui travaillait déjà sur l'oxydation du niobium pour mettre en place une collaboration via une thèse que j'ai co-encadrée [77].

La diffraction des rayons X est une technique conventionnelle, mais nous l'avons utilisée sous incidence rasante. La diffraction de l'onde évanescente qui circule sous la surface nous permet de sonder uniquement la surface. En variant l'angle d'incidence on peut même avoir une information sur la profondeur affectée avec une très grande précision. Les signaux que nous voulons observer sont évidemment très faibles et requièrent l'utilisation de sources de rayonnement synchrotron pour avoir un signal appréciable (voir Figure 48).

Avec le signal de [diffusion diffuse](#), on peut observer un signal très faible lié à la distorsion du réseau par des atomes d'oxygènes isolés. Cette distorsion avait déjà été étudiée par diffusion de neutron dans le matériau massif [78], mais dans notre cas, c'est la première fois qu'on l'étudie en profilométrie près de la surface, avec une résolution de l'ordre du nm. Outre la difficulté à travailler sur des signaux très faibles, il a fallu un travail théorique pour déterminer le facteur de structure

correct car celui-ci varie de façon importante près de l'angle critique [79], et trouver un formalisme correct qui permette de remonter de l'intensité mesurée au profil de concentration, en tenant compte de fait que l'intensité est une fonction complexe des coefficients de transmission et du facteur de structure dans chaque configuration du faisceau. Il a fallu déterminer les contributions des oxydes et du fond thermal au signal et développer un programme qui permette d'ajuster tous les spectres simultanément [77]. Cette technique peut désormais être utilisée pour étudier d'autres problèmes d'interfaces du même type.

Parallèlement nous avons suivi les modifications de la couche d'oxyde par réflectométrie ainsi que CTR^1 qui donne des informations sur d'éventuelles distorsions dues à la surface (facettage, déplacements d'atomes...). Ces expériences ont été complétées d'une étude en photoémission (HRCLS). L'ensemble de ces techniques combinées permet d'avoir une vue complète et précise sur la structure de l'oxyde et de son interface avec le métal sous-jacent, avec un niveau de résolution jusqu'alors inégalé.

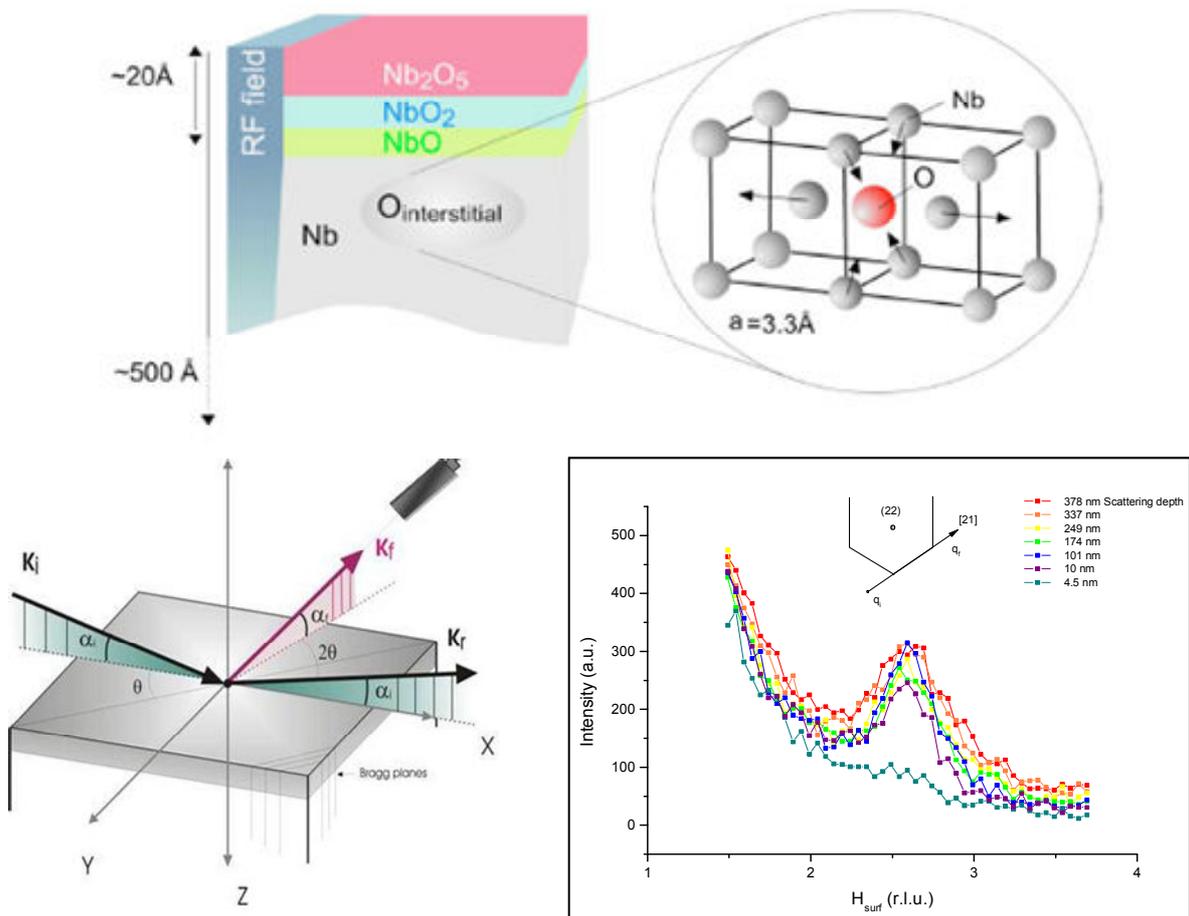


Figure 48 : Schéma du montage expérimental de diffusion diffuse. Le signal de diffusion diffuse se mesure sous incidence rasante et provient de la diffraction de l'onde évanescente qui circule sous la surface lorsqu'on est proche de l'angle critique et concerne les plans hkl perpendiculaires à la surface. Un signal très faible dû à la déformation du réseau induite par l'oxygène interstitiel apparaît au pied d'un pic de Bragg du niobium. En variant l'angle d'incidence on obtient une information sur la distribution en profondeur. Sous l'incidence la plus rasante, le signal reste dans la couche d'oxyde et le pic dû à l'oxygène interstitiel n'apparaît pas (courbe bleue à droite) [80].

¹ Crystal Truncation Rod. Le fait qu'un cristal ne soit pas infini mais présente une surface (troncature !) influe sur la morphologie des pics observés

Nous avons travaillé sur des échantillons monocristallins de deux orientations différentes, et nous avons commencé à regarder l'oxydation par voie humide et les recuits basse température, deux situations proches des traitements appliqués aux cavités mais encore assez peu explorées du point de vue fondamental. Ici aussi les résultats montrent une très faible modification de la distribution d'oxygène près de la surface.

Les résultats de diffusion diffuse montrent qu'il y a seulement une légère modification de la distribution de l'oxygène interstitiel avant/après étuvage. Aucun appauvrissement en oxygène n'est observé dans les 10 premiers nm de la surface. Dans le cas de l'orientation (110) on observe même un net enrichissement. Les résultats de réflectométrie montrent qu'il existe une monocouche de NbO à l'interface oxyde-métal (ce qui vient enfin confirmer les mesures d'XPS !). Après étuvage, le pentoxyde se dégrade en un mélange de Nb₂O₅, NbO₂ et NbO dont l'épaisseur à l'interface augmente. NbO₂ est isolant à basse température, mais NbO est métallique¹.

La diffusion/ appauvrissement de l'oxygène dans les dix premiers nm de la surface, notre hypothèse de départ, semble donc expliquer difficilement des modifications aussi drastiques que celles observées lors de l'étuvage. Le travail accompli pendant la thèse, en nous donnant accès à des données fiables et précises, nous a permis d'éliminer complètement ce scénario. Nous nous sommes donc tournés vers une autre hypothèse : des modifications de la qualité de l'interface pourraient devenir un meilleur suspect (voir paragraphe suivant).

V-4) Changements à l'interface oxyde-métal : vers une nouvelle approche.

La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'étuvage n'est pas acquise. En particulier nous ne savons toujours pas ce qui prédomine entre les modifications de l'interface et la diffusion des éléments légers. Il est important de déterminer ce qui se passe au niveau de la supraconductivité. Nous nous sommes adressés à des spécialistes de [l'effet de proximité](#) de l'Institut de Technologie de l'Illinois (IIT). Ce laboratoire a travaillé sur du niobium en couche mince et a observé l'effet de couches métalliques plus ou moins épaisses déposées sur celui-ci et comment les propriétés supra en étaient dégradées [81, 82]. Comme nous l'avons mentionné il existe bien une couche métallique à la surface du supraconducteur le monoxyde de niobium. Le fait que la situation s'améliore alors que cette couche augmente d'épaisseur est pour le moins paradoxal et devrait pouvoir trouver une explication dans des modifications de la qualité de l'interface oxyde métal.

Interface métal -supraconducteur et états liés.

Si l'épaisseur de la couche métallique est plus faible que la longueur de cohérence des paires de Cooper (ξ), on peut observer une supraconductivité affaiblie dans le métal, avec un gap apparent qui

¹ On comprend d'autant moins l'amélioration de performances des cavités que la présence d'une couche métallique au contact d'un supraconducteur est en général défavorable. Il faut donc trouver un autre mécanisme qui compense à la fois la couche métallique et l'augmentation de la quantité d'oxygène interstitiel !

dépend énormément de la nature de l'interface. Si celle-ci n'est pas « nette » (diffusion des quasi-particules) alors le gap apparent est très bas comparé à celui du supra. Si au contraire on a une interface très propre, il se met en place des réflexions multiples et il apparaît un niveau d'énergie qu'on nomme « état lié » et qui est très proche du gap supraconducteur : le métal se comporte alors comme un « bon supraconducteur ».

C'est un tel effet que nous avons cherché à mettre en évidence par mesure du gap et de la densité de quasi particule près de la surface par microscopie tunnel.

Spectroscopie Tunnel (point contact spectroscopie)

Les premières mesures effectuées sur des monocristaux de niobium de même RRR que le matériau des cavités ne montrent pas de différences drastiques de gap avant/après étuvage. Contrairement à ce qu'on attendait, le gap observé près de la surface n'est pas dégradé, c'est le même que celui du niobium massif : 1,55 meV. Un autre point extrêmement intéressant est qu'il n'y a pas de différence à l'interface entre un étuvage sous vide et sous air, à l'instar de ce que nous observons pour les cavités.

Par contre, on observe une différence très nette selon que le contact se fait sur la couche d'oxyde (impédance élevée) ou au travers (en appuyant sur la pointe, on peut passer à travers l'oxyde, comme en témoigne la faible impédance mesurée). Dans le deuxième cas, la courbe est très similaire à celle connue pour le niobium, avec un comportement aisément modélisable. Par contre dans le premier cas (mesure avec l'oxyde), la densité d'états des quasi-particules dans le gap montre une augmentation (smearing) qui ne peut pas être expliquée seulement par l'effet de la température de mesure. De plus le signal est élargi par rapport à un comportement purement BCS, ce qui signifie que le mécanisme mis en jeu n'est pas de l'effet de proximité mais provient d'une brisure des paires de Cooper [83]. Il faut introduire une correction supplémentaire. A ce stade le seul mécanisme qui peut rendre compte correctement ces résultats est la diffusion inélastique des quasi-particules sur des impuretés magnétiques (théorie de Shiba) [84] : on ajuste la courbe à l'aide d'un paramètre Γ qui traduit l'existence de centres de diffusions. Après l'étuvage, le paramètre Γ diminue fortement (figure 49).

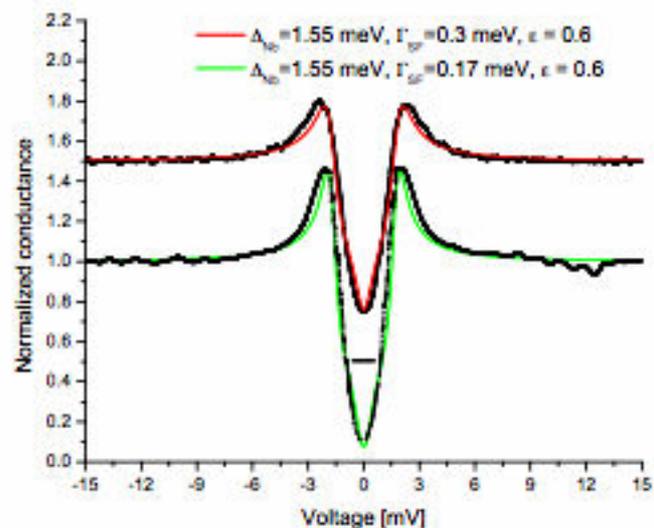


Figure 49 : en noir, courbes de conductances mesurées à 1.65 K à la surface d'un échantillon monocristallin de niobium électropoli avant et après étuvage. En rouge, le fit pour l'échantillon non recuit et en vert celui après étuvage. L'ajustement se fait à l'aide d'un paramètre Γ issu de la théorie de Shiba, qui prend en compte la diffusion inélastique des quasiparticules par des impuretés magnétiques. ε est un paramètre qui dépend du type d'impureté considéré.

Ces résultats sont à mettre en regard des mesures magnétique déjà mentionnées [17], qui faisaient état de l'existence d'impuretés magnétiques type lacunes d'oxygène. Il est en effet connu que les oxydes de niobium sont sous-stœchiométriques et présentent une densité variable de lacunes en oxygène. Or au cours de l'étuvage l'interface oxyde-métal est profondément modifiée : l'épaisseur de NbO augmente et une couche de NbO₂ apparaît ainsi que nous l'avons déterminé par d'autres voies [77]. NbO₂ est un isolant à très basse température, et nous pouvons imaginer que l'apparition de cette couche sert d'écrantage entre le supraconducteur et la source d'impuretés magnétique : le pentoxyde. Nous pensons qu'il y a là une voie intéressante à explorer, non seulement du point de vue pratique (optimisation du procédé), mais aussi pour la compréhension fondamentale de cet aspect de la supraconductivité [83, 85-88].

V-5) Contamination aux joints de grains

Ce travail s'est fait en parallèle avec le développement d'un modèle théorique de supraconductivité « granulaire » [89] et d'un montage expérimental en vue de mesurer le comportement électrique (RRR) de joints de grains individuels [59, 60, 90]. En effet dans les supraconducteurs haut T_c un énorme travail a été accompli sur le rôle des joints de grains, ceux-ci étant modélisés comme des jonctions Josephson où une fine couche de matériau non supra est intercalée entre deux phases supra. Nous nous posons la question de savoir si un tel phénomène s'appliquait dans notre cas. Deux de mes collègues avaient développé un modèle similaire pour le niobium [89], mais où plutôt qu'une phase totalement normale, ils avaient considéré une région de supraconductivité affaiblie, modèle plus réaliste au vu des résistances de surface observées dans le niobium. Ce modèle montrait parfaitement qu'en cas de ségrégation aux joints de grains, nous pourrions attendre des dissipations supplémentaires. Or les ségrégations détectées à l'interface oxyde-métal étaient une indication d'un risque élevé de ségrégation aux joints de grains. Restait à mettre en évidence une telle ségrégation de façon expérimentale, un problème non trivial pour le niobium.

En effet la plupart des techniques existantes consistent à fracturer à froid le matériau à étudier, puis à étudier in situ la surface ainsi révélée par des méthodes classiques d'analyse de surface (XPS, Auger, SIMS, etc.). Malheureusement le niobium est l'un des rares métaux à se fracturer intra-granulairement plutôt qu'aux joints de grains et les techniques classiques ne pouvaient pas être envisagées.

Nous nous sommes donc adressés au laboratoire Pierre Süe qui venait de développer une microsonde nucléaire dont la taille de spot pouvait être réduite à 1 μm . Même ainsi, il nous fallait être particulièrement sensible car les ségrégations s'étendent en principe sur des distances de l'ordre du nm autour du joint de grain.

Dans un premier temps nous avons décidé d'étudier la présence de titane aux joints de grains par PIXE. Il ne s'agit pas à proprement parler d'une ségrégation, mais plutôt d'une diffusion préférentielle.

Nous utilisons le titane comme matériau « getter » pour pouvoir purifier le niobium à des températures et niveau de vide raisonnables. Mais alors qu'on déposait environ $1 \mu\text{m}$ de titane sur le niobium, nous étions obligés de retirer plusieurs dizaines de μm de niobium à la surface des cavités avant qu'elles ne présentent de bonnes caractéristiques. (On se reportera à l'annexe 1 pour ce qui est de la relation entre pureté, RRR et propriété thermale du Nb.)

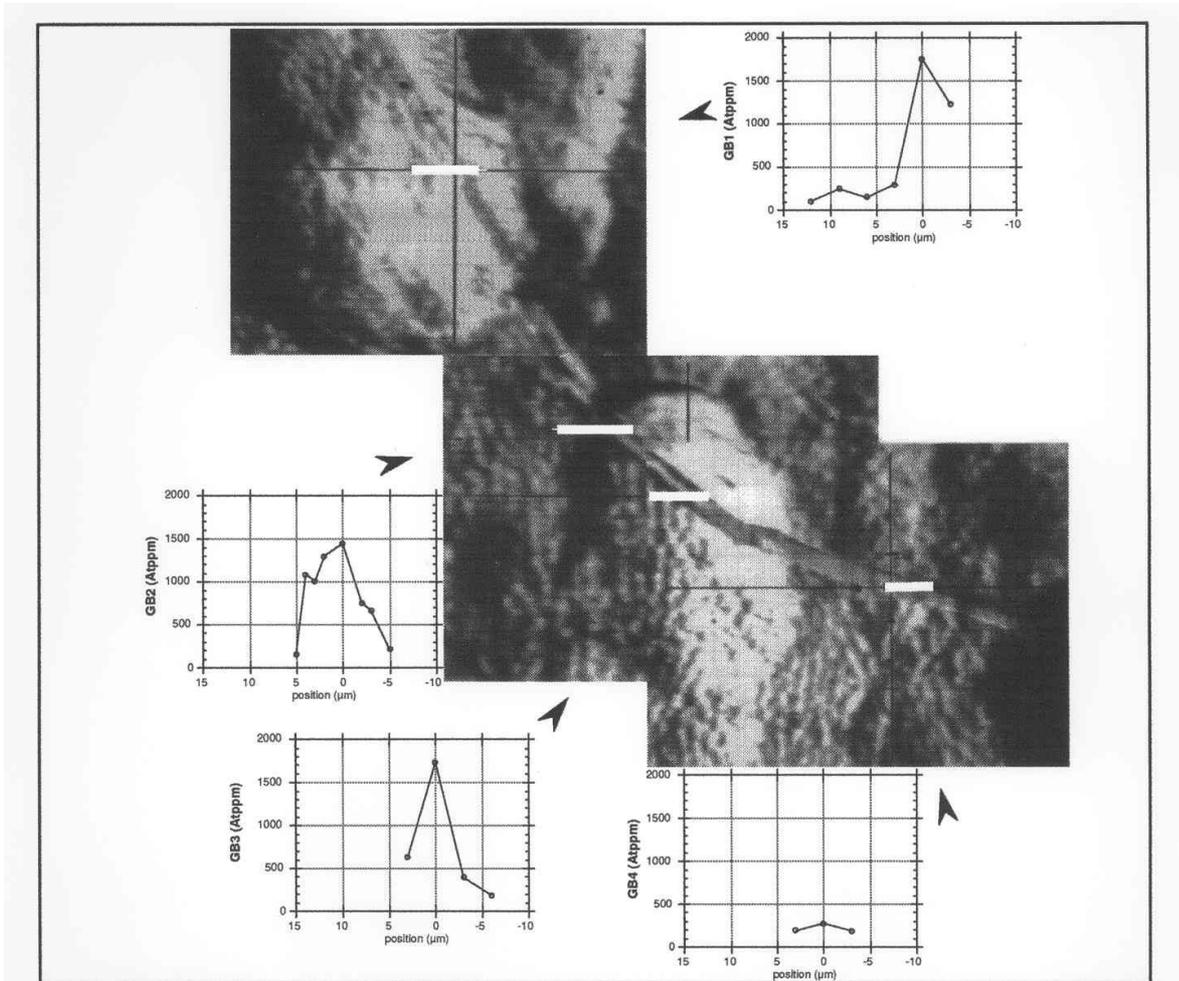


Figure 50 : Détermination de la concentration de Titane aux joints de grains par PIXE. Montage photographique d'un joint de grain exploré en détail : noter le changement de concentration lorsque l'orientation du joint change. Les rectangles blancs figurent la région explorée pour chaque spectre. La taille du spot faisceau est : $1 \times 5 \mu\text{m}^2$.

L'analyse montre que certains joints contiennent une grande quantité de Titane. L'analyse d'un morceau de cavité traitée par le titane uniquement à l'extérieur nous a permis d'évaluer la vitesse de diffusion aux joints de grains : elle est environ 1 million de fois plus élevée que la diffusion dans le « bulk » [55].

Ces résultats nous ont permis d'optimiser les recuits de purification : Il y a à chaque température un optimum de temps à ne pas dépasser si on ne veut pas être affecté par la diffusion aux joints de grains. De plus, suite à des considérations thermodynamiques, il semble plus favorable de conduire les recuits à plus basse température, pour une durée plus longue. En effet, autour de 800°C , l'enthalpie de formation de l'oxyde de titane est plus faible, ce qui permet un piégeage plus efficace, et la diffusion du titane aux joints est plus faible.

Aujourd'hui, les fournisseurs de Niobium proposant du niobium de meilleure qualité, avec des RRR d'environ 300 à 400, et la post purification n'est plus appliquée systématiquement.

La microsonde nucléaire, a également été utilisée pour suivre le contenu en carbone et en oxygène des joints de grains [55], mais les résultats sont très variables, et il a été difficile de tirer des conclusions claires à ce sujet : certains grains semblent contenir plus d'impuretés que le cœur du grain voisin et d'autres moins ! Cependant ces observations sont peu étonnantes. Nous savons que l'énergie superficielle d'un joint de grain, et donc sa tendance à rassembler des impuretés, dépend fortement des relations d'orientation réciproques des deux grains. Comme nous les avons choisis de façon aléatoire, il avait de grandes chances d'obtenir des résultats différents à chaque fois. Seule une étude systématique sur des bi-cristaux d'orientations connues pourrait nous apporter une conclusion claire.

Récemment une étude par MET a mis en évidence une déplétion en oxygène dans un joint comparé au grain. Cependant la difficulté de préparation des échantillons nous laisse pressentir qu'il sera difficile d'observer suffisamment de grains pour obtenir une vision complète de la situation [49].

VI) Perspectives : briser le monopole du niobium

Depuis près de 30 ans, malgré de nombreuses tentatives pour utiliser d'autres supraconducteurs, le niobium massif reste inégalé pour les applications hauts gradients. Cependant des résultats récents semblent prouver que nous sommes arrivés aux limites ultimes du matériau, avec notamment, en 2008, l'observation de plusieurs sites de quenches fluctuant aléatoirement pour un champ donné. Ceci montre que l'on n'est plus limité par un défaut ponctuel qui transiterait prématurément, mais que plusieurs endroits de la surface ont la même probabilité de transition. Ce champ se situe autour de 43 ± 1 MV/m, un champ plus faible que ce que les théories les plus anciennes prédisent.

Pendant longtemps on a relié l'échec de ces tentatives soit à des difficultés de préparation des supraconducteurs eux-mêmes. En effet, les supraconducteurs à plus haut T_c sont généralement des composés présentant plusieurs phases possibles, et la phase supraconductrice correspond souvent à une région de concentration assez étroite. Dès que l'on aura une région riche en défaut (par exemple les joints de grains), la régularité du réseau n'est plus assurée et risque de présenter une supraconductivité dégradée. Cependant les propositions récentes d'A. Gurevich, comme on l'a vu en introduction semblent plutôt pointer vers des problèmes de pénétration du champ magnétique.

VI-1) Les critères de choix d'un « bon » supraconducteur RF

A priori, deux aspects partiellement contradictoires rentrent en ligne de compte : la résistance de surface (pour avoir un coefficient de qualité Q_0 le plus élevé possible) et le champ de « superheating » H_{SH} qui influe sur le champ accélérateur maximum atteignable.

Nous rappelons ici l'équation (6) : $R_{BCS} = A(\lambda_L^4, \xi_F, \ell, \sqrt{\rho_n}) \frac{\omega^2}{T} e^{-\Delta/kT}$ (page 21)

On voit que pour diminuer R_{BCS} , il faut obtenir un gap Δ maximum (ce qui va de pair avec un T_c élevé, car $T_c \sim 1,87\Delta/k_B$), une profondeur de pénétration λ_L minimum et une bonne conductivité électrique à l'état normal ρ_n . Cette condition est nécessaire mais non suffisante, car il faut de plus s'assurer d'avoir une résistance résiduelle très faible. Par exemple, les céramiques supraconductrices à haut T_c , avec leur joints de grains à l'état normal présentent des résistances résiduelles en RF qui sont ~100 fois plus élevées que la résistance du cuivre, leur ôtant tout intérêt pour les applications RF, malgré leur T_c élevé.

Nous chercherons donc à obtenir des composés métalliques à haut T_c . Malheureusement, les composés à haut T_c connus ont souvent un λ_L très élevé (voir Tableau 6 : Propriétés de divers supraconducteurs). Obtenir un fort gradient accélérateur résulte automatiquement d'un compromis.

Tableau 6 : Propriétés de divers supraconducteurs

Matériau	T_c (K)	ρ_n ($\mu\Omega\text{cm}$)	H_c (Tesla)*	H_{c1} (Tesla)*	H_{c2} (Tesla)*	λ_L (nm)*	Type
Pb	7,1		0,08	n.a.	n.a.	48	I
Nb	9,22	2	0,2	0,17	0,4	40	II
NbN	17,1	70	0,23	0,02	15	200	II
NbTiN	16,5	35		0,03		151	II
Nb ₃ Sn	18,3	20	0,54	0,05	30	85	II
V ₃ Si	17						II
Mo ₃ Re	15		0,43	0,03	3,5	140	II
Mg ₂ B ₂	40		0,43	0,03	3,5	140	II- 2gaps
YBCO	93		1,4	0,01	100	150	d-wave

* à 0K

Des composés comme NbN ou Nb₃Sn semblent très séduisants, mais les tentatives qui ont été effectuées pour en préparer soit par voie thermique (à partir de cavités en niobium massif) n'ont pas donné les résultats escomptés : on reste loin derrière le niobium massif. (Pour une revue récente sur ces essais, voir [91] et figure 51)

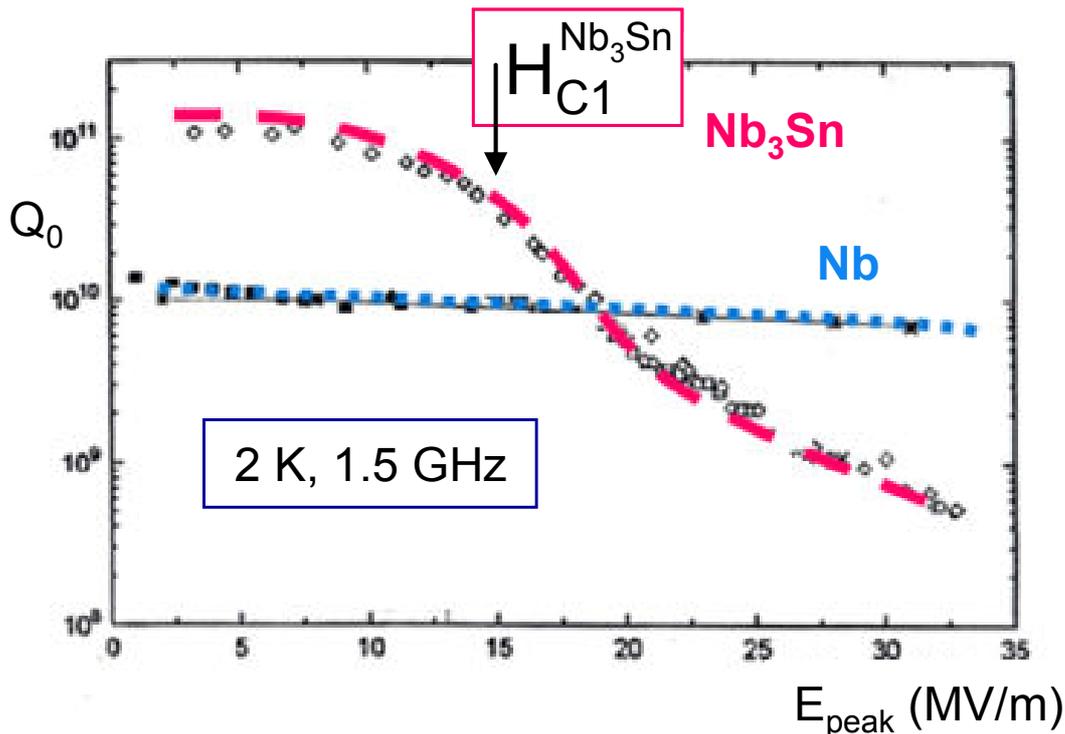


Figure 51 : Comparaison entre les résultats d'une cavité Nb_3Sn obtenue par diffusion de Sn_{vap} à Wuppertal, et d'une cavité Nb massif testée à JLab. L'apparition d'une pente sur la cavité Nb_3Sn vers 16-17 MV/m pourrait être liée au H_{c1} du Nb_3Sn (0,05 T), plus faible que celui du Nb (0,17 T). Un champ pic de 30 MV/m correspond à peu près à un champ accélérateur de 15 MV/m. D'après [7].

L'autre voie explorée consiste à déposer un film mince (quelques microns) sur une cavité en cuivre (par pulvérisation magnétron, plasma,...), ce qui est beaucoup plus économique et beaucoup plus favorable du point de vue thermique. Ces techniques sont bien adaptées aux surfaces planes, mais dans

les cavités les couches présentent généralement une structure colonnaire, des défauts de porosité, des grains très petits (100 nm), des contraintes résiduelles élevées et une valeur de H_{C1} plus faible que le matériau massif équivalent. On a montré sur des films de niobium ($\sim 1-5 \mu\text{m}$) que la porosité augmente avec la rugosité du substrat, et cela semble entraîner une augmentation des dissipations avec le champ (voir e.g. [92] et références incluses). Dans cette configuration le matériau est donc entièrement à l'état mixte. Pendant longtemps on a considéré que ces vortex étaient bien ancrés sur les défauts du matériau et donc qu'ils dissipaient peu. Mais comme nous l'avons déjà évoqué, des travaux récents d'A. Gurevich ont montré le caractère très non linéaire de la résistance BCS à haut champ, et son origine magnétique [4, 6]. Ceci pourrait maintenant expliquer pourquoi la technologie des films sur cuivre n'a jamais permis d'obtenir des gradients de champ très élevés.

Ces travaux expliquent également bien pourquoi les cavités Nb_3Sn n'ont pas donné les résultats escomptés, comme nous pouvons le voir sur la figure 51 : le Q_0 à bas champ est très bon ce qui signifie que la résistance résiduelle et la résistance BCS sont faibles et que nous avons bien obtenu la phase désirée. Mais après à peine quelques MV/m niobium le Q_0 s'effondre et devient beaucoup moins bon que celui du Nb.

H_{C1} , un critère jusqu'ici négligé.

Jusqu'à présent, seul le champ de superheating avait été considéré pour le choix du supraconducteur, car on supposait l'effet Meisner maintenu au dessus de H_{C1} . L'apparition des dissipations haut champ à haut champ dans le niobium nous a amené à reconsidérer ce modèle et à revoir les résultats -déjà anciens observés sur le Nb_3Sn . Si l'apparition des dissipations est liée à la pénétration de vortex, et donc au H_{C1} du matériau, il n'est pas étonnant que seul le niobium donne de bonnes performances : c'est lui qui présente la valeur la plus élevée parmi tous les supraconducteurs connus !.

Il semble donc peu probable qu'on obtienne une rupture de performance en continuant les techniques conventionnelles essayées jusqu'ici.

Seule des structures spécifiques telles que celles proposées par Gurevich [93] sont susceptibles de dépasser les performances du niobium.

VI-2) Supraconducteurs nano-composites : une voie innovante pour le futur de la SRF

On doit à Alex Gurevich et ses travaux récents sur la SRF une toute nouvelle approche qui pourrait bien nous permettre d'enfin briser le monopole du niobium massif [93].

Il s'agit d'améliorer les performances du niobium massif en le « blindant » à l'aide de films très minces. Ici l'ordre de grandeur n'est plus le micron mais le nanomètre. On montre qu'il serait non seulement possible d'obtenir des gradients accélérateurs plus élevés, mais aussi de diminuer les pertes cryogéniques, en déposant 30-50 nm d'un supraconducteur haut T_C comme le Nb_3Sn ou le MgB_2 . Une

couche d'isolant d'environ 15 nm est nécessaire pour découpler les deux supraconducteurs (au sens d'une jonction Josephson).

La présence du niobium massif est toujours requise, car il faut prévenir la pénétration des vortex perpendiculaires à la surface. L'augmentation du champ de transition résulte d'une propriété des films très minces : dans ce cas le champ autour d'un éventuel vortex décroît comme d/π au lieu de λ , (interaction multiples avec des antivortex images); d est l'épaisseur du film, λ , la profondeur de pénétration du champ. Le champ critique inférieur devient beaucoup plus élevé :

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \left(\ln \frac{\lambda}{\xi} + 0.5 \right)$$

Devient :

$$H'_{c1} = \frac{2\Phi_0}{\pi d^2} \left(\ln \frac{d}{\xi} - 0.07 \right)$$

La barrière de surface existe toujours, mais elle est également plus élevée :

$$H_s \approx H_c = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\lambda\xi}$$

Devient :

$$H'_s \approx H'_c = \frac{\Phi_0}{2\pi d\xi}$$

A titre d'exemple :

- pour le NbN où $\xi = 5$ nm, $H_{c1} = 0,02$ T et $H_c = 0,23$ T, une couche de 20 nm donnerait $H'_{c1} = 4,2$ T et $H_s = 6,37$ T ;
- pour le N_3Sn où $\xi = 3$ nm, $H_{c1} = 0,05$ T et $H_c = 0,54$ T, une couche de 50 nm donnerait $H'_{c1} = 1,4$ T.
- Rappel : pour le Nb, $\xi = 38$ nm, $H_{c1} = 0,17$ T et $H_c = 0,18$ T [4, 93].

La résistance de surface pourrait également diminuer car une part de celle-ci provient du supraconducteur à haut T_c de surface. Or les supraconducteurs à haut T_c ont une résistance BCS beaucoup plus faible que celle du niobium. Le tout est de trouver des conditions de fabrication assez douces qui n'introduisent pas trop de défauts : couches extrêmement uniformes, interfaces nettes, peu de joints de grains, peu de contraintes résiduelles, peu d'atomes étrangers ou déplacés.

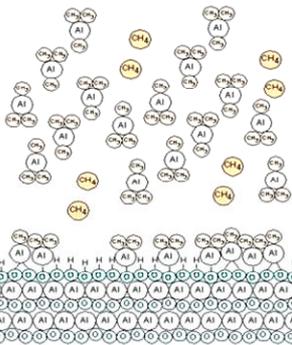
Si les techniques comme le MBE¹ ou la pulvérisation magnétron peuvent parfaitement préparer ce type de couches sur des surfaces planes et relativement restreintes, elles ne sont pas du tout adaptées à la surface interne d'une cavité (concaves et plusieurs m² !).

On va donc utiliser ces techniques uniquement pour préparer des composés modèles et mettre en évidence l'effet de blindage à l'aide de mesures magnétiques spécifiques. Mais dans un deuxième temps, il faudra développer une technique spécifiquement adaptée aux cavités.

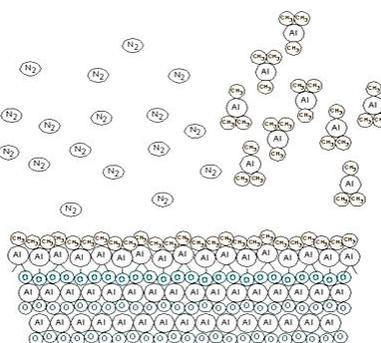
Lors de mon détachement à Fermilab, je suis entrée en contact avec Mike Pellin à Argonne National Lab, qui dirige un laboratoire équipé entre autres d'un système de dépôts de couches atomiques (Atomic Layer Deposition, ALD par la suite). Cette technique, qui se déroule à des températures relativement basses, devrait permettre de préparer des couches avec peu de défauts, à condition de trouver les précurseurs chimiques adéquats. Le principe de cette technique est basé sur la chimisorption d'espèces précurseurs (une seule couche atomique est adsorbée à la fois), puis de réactions séquentielles avec un ou plusieurs réactifs jusqu'à l'obtention du composé souhaitée (voir Figure 52).

Fabrication de Al₂O₃ par ALD...

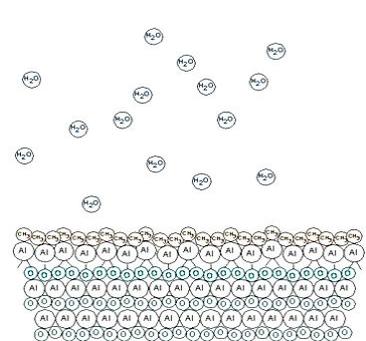
1) Introduire un composé (peu stable et gazeux) de l'aluminium dans la chambre de réaction (par ex: la cavité)



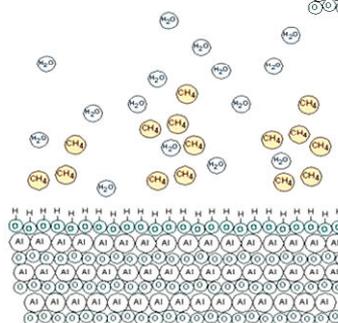
2) Composé gazeux => chimisorption sur la surface : 1 seule couche atomique



3) Purger avec N₂ puis. H₂O T~ 50-150°C



4) Al(Me)₃ se décompose => hydroxyde d'Al



5) Purger avec N₂, et recommencer tout le cycle

Figure 52 : Exemple du schéma de synthèse de l'alumine par ALD

¹« Molecular Beam Epitaxy »

Les expériences préliminaires que nous avons effectuées à Argonne montrent que déposer de l'alumine sur le Nb ne pose aucun problème, et une fois cette couche établie, on peut faire beaucoup d'autres dépôts à la surface [88].

Les voies de synthèses de NbN et MgB₂ ont été reportées dans la littérature [94]. Il semble donc que ce procédé soit bien adapté à notre problème. La grande inconnue qui reste à ce jour est la quantité d'impuretés générées par le procédé -il faut obtenir 100% de réaction- et si on arrive à obtenir des couches uniformes sur une grande surface.

Je suis donc actuellement en train de monter une collaboration pour lancer ce sujet en Europe et obtenir rapidement des résultats permettant d'infirmer ou de confirmer ce modèle.

VII) Conclusion

L'évolution de la technologie SRF est maintenant directement dépendante de problématiques liées à la physique des matériaux. Les avancées de la technologie sont étroitement liées à la compréhension de phénomènes complexes de supraconductivité, et de physique du solide et des surfaces. Grâce à ma culture de physico-chimie, de métallurgie et de physique des surfaces j'ai pu servir de trait d'union entre plusieurs communautés très spécialisées et celle de la physique des accélérateurs. J'ai pu rassembler un ensemble de connaissances transverses qui m'ont donné une vision d'ensemble, que je me suis efforcée ensuite de transmettre à mes collègues plus proches de la conception des machines.

Je crois que cette démarche a été profitable à l'ensemble de la communauté SRF, où je jouis à présent d'un statut reconnu.

Il me semble qu'elle est tout à fait applicable à d'autres domaines : si l'on regarde bien tous les grands défis technologiques de demain, comme par exemple les réacteurs à neutrons rapides, la fusion, les énergies renouvelables,... toutes dépendent étroitement d'innovations et de la maîtrise de nouveaux matériaux. J'espère avoir démontré que le dialogue entre laboratoires fondamentaux et laboratoires de développement est une voie efficace pour comprendre les limites auxquelles nous sommes confrontés et trouver des idées originales pour les surmonter. Cette exploration commune est bénéfique aux deux communautés, car les problèmes à résoudre relèvent souvent d'une physique innovante et peu explorée.

Annexe 1 : Projets et réalisations techniques.

Création du 1^{er} prototype de « chimie intégrée »

Suite au travail sur la contamination particulaire, il devenait évident qu'il fallait modifier notre procédé afin de réduire au maximum la contamination particulaire. En m'inspirant des techniques développées dans l'industrie microélectronique, j'ai proposé un système automatique fonctionnant en circuit fermé, où tous les fluides sont ultrafiltrés, et permettant d'obtenir un environnement bien plus propre qu'en salle blanche (plus d'influence des manipulateurs, voir Figure 53). La cavité arrive en salle blanche propre, sèche et fermée ce qui minimise les risques de re-contamination.



Figure 53 : 1^{er} système de chimie « intégrée » développé à Saclay

Cette idée sera ensuite reprise et appliquée par l'ensemble de la communauté « SRF ». J'ai d'ailleurs participé à la conception du module chimie + Salle blanche de plusieurs projets par la suite, en particulier celui de TTF à DESY dans le cadre de la collaboration internationale TESLA. De nos jours pratiquement tous les traitements de cavité se font dans des systèmes fermés.

Note : A la suite de ces travaux, d'autres « recettes » pour se débarrasser de la contamination particulaire sont venues compléter les procédés existants. La plus efficace est le rinçage haute pression appliqué maintenant systématiquement après le traitement chimique.

Hydroformage

Comme nous l'avons déjà évoqué plusieurs fois, la maîtrise des soudures constituent une étape délicate dans la production des cavités à l'échelle industrielle. Si les principaux fabricants ont réussi à passer le cap de nos jours, nous avons entretemps exploré une autre voie de fabrication qui visait à éviter les soudures les plus délicates au niveau de l'équateur. Il s'agissait de l'hydroformage de tubes en niobium. C'est une technique qui s'utilise à température ambiante car il faut à tout prix éviter de chauffer le niobium même en atmosphère contrôlée. Le choix est de partir d'un tube de diamètre intermédiaire entre l'iris et l'équateur, de l'hydroformer au niveau des équateurs et de le repousser au niveau des iris. Il y avait eu quelques tentatives très sporadiques d'hydroformer du niobium auparavant, mais c'est l'approvisionnement en métal qui posait problème.

Même ainsi, pour passer d'un tube à la cavité finie, il faut des allongements supérieurs à 200% alors que les allongements (uniformes !) courants pour le niobium sont de l'ordre de 30-40 %. Il faut donc envisager plusieurs cycle de déformation/restauration, d'où l'intérêt des études de recristallisations menées précédemment. On voit bien aussi que la qualité métallurgique du tube de départ est essentielle à la réussite d'un tel projet. C'est pourquoi je suis allée chercher l'aide de spécialistes dans la mise en forme de métaux réfractaires pour assurer le développement d'une gamme de fabrication pour ce niobium de qualité RRR (CEREM au CEA, Ecole des mines de Sophia Antipolis et Forges de Bologne).

Le cycle de déformation doit également être étudié très soigneusement afin d'optimiser le trajet de déformation et rester loin de la rupture. Il a été modélisé par éléments finis pour le niobium et le cuivre, les cavités en cuivre étant utilisées dans certaines applications où le niobium est déposé en couches minces.

Enfin dans le cadre d'un transfert industriel nous avons réalisé une presse d'hydroformage chez un industriel (Bourgogne Hydro) qui nous a permis de mener tous nos essais et de fabriquer avec succès plusieurs cavités en cuivre et en niobium.

Fabrication des tubes

Après l'échec de tentatives à partir de tôles roulées, soudées et martelées, nous devons fabriquer un tube par extrusion d'une billette puis fluotournage du tronçon de tube obtenu.

Si sur le papier la mission était assez simple : produire un tube avec un taux de déformation assez grand pour que la recristallisation donne lieu à de tous petits grains équiaxes, à nouveau la mise au point pour du matériau très pur s'est avérée très difficile. (A la première tentative d'extrusion, le niobium -RRR ~ 200- s'est entièrement collé aux outillages et a bloqué la presse : il a fallu re-fabriquer les outillages en bronze pour obtenir de meilleures qualités tribologiques)

Les premiers tubes obtenus avaient une taille de grain relativement uniforme (80-120 μm) mais présentaient encore une texture « cordée » qui s'est avérée néfaste. Les ruptures étaient suffisamment proches de la forme finale pour nous donner espoir (Figure 54).

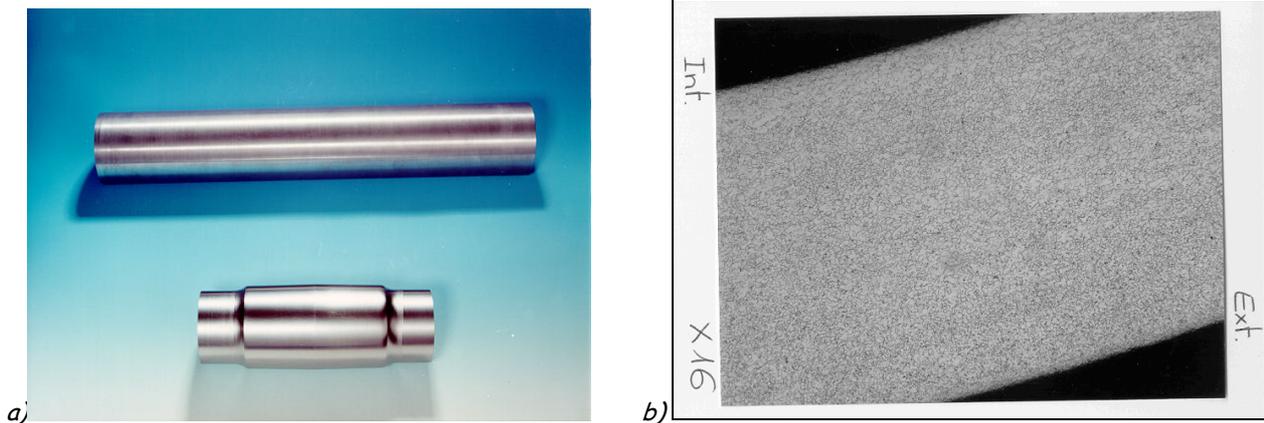


Figure 54 : a) Premiers tubes de niobium obtenus après le développement d'une gamme de fabrication spécialement adaptée au niobium haute pureté ; le tube est repoussé et légèrement usiné pour assurer une épaisseur constante sur la pièce finale. b) Micrographie du tube montrant une taille de grain uniforme (80-120 μm).

A cause de problèmes budgétaires nous avons poursuivi avec du niobium de qualité moindre que nous avons post purifié par la suite.

Le tubes de cuivre OHFC sont disponibles commercialement.

Modélisation

Les modélisations ont été faites à l'aide d'un logiciel par éléments finis (Forge 2, développé par l'Ecole des mines). La rhéologie du matériau est estimée à partir des courbes de tractions, et est ajustée par une loi simple : loi de Hollomon : $\sigma = K \varepsilon^n$ où K est un terme de « consistance » et n le fameux coefficient d'écroissage déjà évoqué.

On suppose que le métal est isotrope et suit un critère simple de Von-Mises qui s'exprime sur les axes principaux selon la formule (9)

$$(9) \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \bar{\sigma}$$

où $\bar{\sigma}$ est la contrainte équivalente. La courbe $\bar{\sigma} = H.(\bar{\varepsilon}_p)$ est extrapolée d'après la courbe de traction réelle où $\bar{\varepsilon}_p = \int d\varepsilon_p$. Le calcul est également couplé avec une loi de friction type Coulomb dans le cas du niobium

Si l'on tient compte de toutes ces hypothèses la limite de formage suit la loi (10) :

$$(10) \quad \sigma_{\theta} = \frac{K(2n)^n (1 - \alpha + \alpha^2)^{\frac{n-1}{2}}}{(1 + \alpha)^n} \quad \text{Où :}$$

K est la consistance, n le coefficient d'érouissage, α le rapport entre les contraintes principales $\alpha = \frac{\sigma_z}{\sigma_{\theta}}$ (θ, z coordonnées semi-polaires).

Au regard de ce critère nous pouvons extrapoler un chemin dans l'espace des contraintes qui permette d'hydroformer le tube sans déchirure ni plis. Le rapport initial entre la pression interne et le déplacement des outils s'est avéré fondamental pour arriver à obtenir une forme quasi-sphérique. Cependant ce critère ne tient compte que de la rhéologie du matériau, il permet de bonnes prédictions de la déformation mais ne prévoit pas l'apparition de la striction. Il faut ajouter un critère qui permette de prédire la rupture. On a pu montrer que le critère de von Mises (couramment employé en mise en forme) est applicable dans notre cas [95].

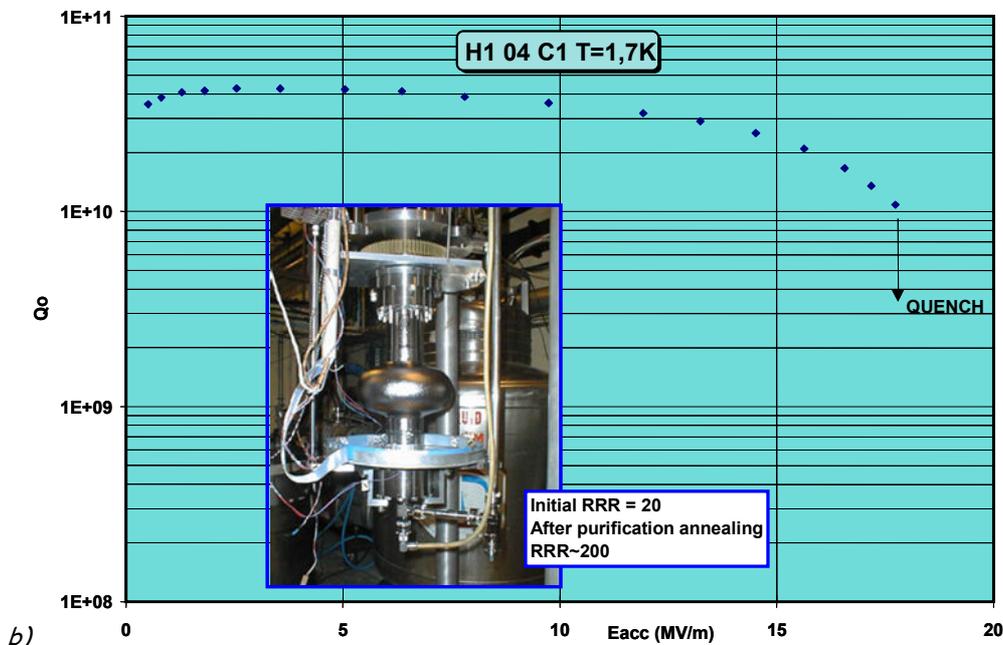
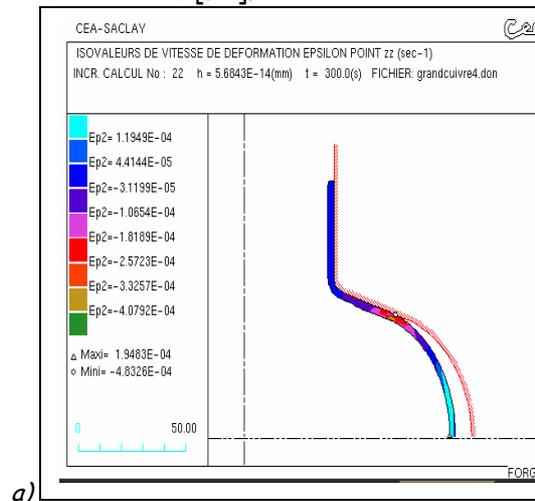


Figure 55 : a) Exemple de modélisation par Forge 2, b) Résultats de la première cavité hydroformée. Les 18 MV/m sont tout à fait honorables pour du niobium de qualité commerciale, comparé aux performances de l'époque.

A la suite de ces travaux, nous avons réalisé un outillage d'hydroformage qui nous a permis de former plusieurs mono-cellules en niobium et en cuivre (Figure 55).

Annexe 2 : Optimisation des traitements de surface.

Depuis très longtemps nous avons essayé d'optimiser les traitements chimiques et électrochimiques de la surface des cavités. Cependant ces tentatives se sont faites de façon empirique car nous ne connaissons pas le lien exact entre états de surface et propriétés SRF. Par exemple, ce n'est que récemment que nous avons mis en évidence l'effet de la rugosité. Une grande partie des études de surface présentées précédemment visait à essayer de comprendre les différences d'états de surface produit par les différents traitements.

Pour l'optimisation, de nombreux critères parfois contradictoires sont à prendre en considération : coût et temps de traitement, facilité d'industrialisation, dangerosité, facilité de rinçage, contamination à l'hydrogène ... et reproductibilité.

Le polissage chimique a été utilisé pendant des années, mais le terme « polissage » est incorrect : il s'agit plutôt d'une « gravure » (etching), car les grains sont attaqués à des vitesses différentes et les défauts cristallins comme les joints de grains ou les émergences de dislocations ont tendance à être révélés par le traitement (voir Figure 30, p. 37). C'est néanmoins un traitement assez facile à mettre en œuvre. Dans sa composition la plus courante, la vitesse d'attaque est d'environ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ ce qui permet d'enlever de grandes épaisseurs assez rapidement tout en n'étant pas trop gêné par le temps de remplissage et de vidange : l'épaisseur enlevée reste contrôlée. Ce traitement est très reproductible mais produit des surfaces rugueuses.

A contrario, l'électropolissage produit des surfaces beaucoup plus lisses, et a donné lieu à des records de champs accélérateurs. Malheureusement les résultats sont beaucoup plus dispersés, et pour un projet grand accélérateur (15 à 20 000 cavités pour l'ILC !) il devient essentiel de comprendre l'origine de ces dispersions et d'améliorer le procédé, d'autant plus qu'il est relativement coûteux et dangereux.

Nous nous concentrerons ici surtout sur le travail effectué autour de l'électropolissage qui a à présent supplanté les traitements chimiques. Pour plus de détail sur ces derniers, voir [57, 58, 96, 97].

Electropolissage du niobium

Cette étude a été faite principalement dans le cadre du projet Européen « CARE-SRF » où j'avais la responsabilité du workpackage 5-1 « électropolissage sur mono-cellules ». Dans le cadre de ce travail j'ai encadré un étudiant de DRT [98, 99] et un élève ingénieur de 3^{ème} année INPG [52].

L'étude de l'électropolissage est compliquée par le fait que notre mélange d'acides est très concentré et attaque -entre autres- le verre (1 vol HF(40-48%)- 9 vol H₂SO₄ (95%)) ce qui nous prive d'un bon nombre de techniques d'études conventionnelles.

Corrosion de l'électrode et particules de soufre

Nous avons étudié l'origine de la production de particules de soufre dans le système d'électropolissage. Celle-ci résulte d'un phénomène de corrosion de notre cathode en Aluminium. Celle-ci est passive dans notre mélange car il se forme un fluorure d'ammonium insoluble dans l'acide sulfurique. On ne peut prévenir cette réduction de l'acide sulfurique, mais celle-ci reste à un niveau très faible tant qu'il subsiste suffisamment de fluorures dans le mélange. Lors du vieillissement du bain, la quantité d'HF tend à diminuer (consommation par la réaction avec le niobium, évaporation) et les particules de soufre apparaissent au voisinage de la cathode. Ces particules au départ en suspension dans la solution vont se déposer sur toutes les parois du système, y compris la cavité. On ne connaît pas bien la forme exacte de ce soufre, mais contrairement aux particules de poussières classiques, ces particules adhèrent à la surface et sont mal nettoyées par le rinçage à haute pression. On soupçonne ces particules d'être à l'origine de l'émission de champ accrue observée sur les cavités électropolies. Ces particules, insolubles dans l'eau, le sont en revanche dans les solvants chlorés et l'éthanol [100]. Sur notre proposition le rinçage à l'éthanol est maintenant systématiquement appliqué pour la production des cavités du projet FLASH à DESY et semble faire ses preuves. D'autres traitements

alternatifs sont également à l'étude : dégraissage par ultrasons, léger polissage chimique, rinçage eau oxygénée.

Vieillessement du bain et études des mécanismes

L'électropolissage est un mécanisme de polissage où la cinétique est limitée par la diffusion des espèces ioniques à travers une couche visqueuse très résistive qui apparaît à la surface du métal [101, 102]. La courbe $I(V)$ présente alors un plateau caractéristique où le courant reste limité sur une large plage de potentiel. Dans notre cas un phénomène d'oscillations de courant se superpose à la courbe classique (voir Figure 56).

D'ordinaire, l'électropolissage est utilisé pendant des temps relativement courts pour effectuer du brillantage, avec de grandes surfaces de cathodes et souvent de petits échantillons. Dans notre cas nous l'utilisons pour de très longues durées (des 100^{aines} de μm à enlever), dans une configuration qui n'est pas optimale puisque la cathode est placée au centre de la cavité et a donc une surface beaucoup plus petite que l'anode. De plus la cavité est semi immergée pour permettre aux bulles d'hydrogène de s'évacuer et tourne lentement afin que toute la surface soit traitée, ce qui entraîne des perturbations de la couche visqueuse. Il est donc nécessaire de comprendre au mieux les mécanismes pour optimiser le procédé malgré ces contraintes serrées.

Grace à un dispositif permettant de disposer des échantillons à différentes distances de la cathode, nous avons montré que l'établissement de la couche visqueuse est absolument nécessaire pour obtenir un polissage relativement uniforme de la cavité quelque soit la distance de la paroi à la cathode centrale. En effet si la principale chute de potentiel se fait à travers cette couche, on reste peu sensible à

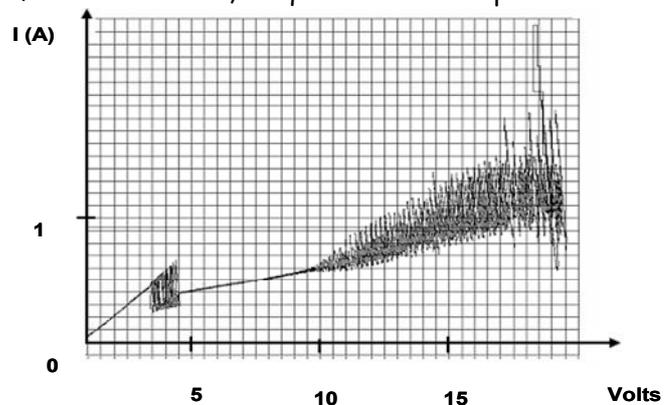
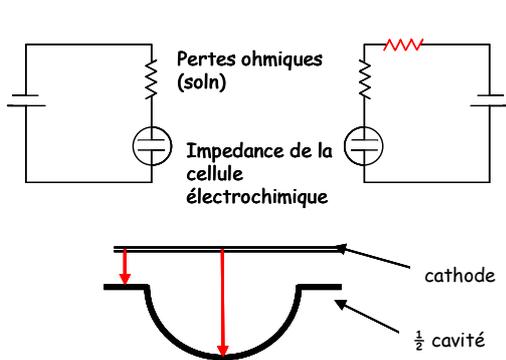


Figure 56 : courbe $I(V)$ du niobium dans la solution EP (1 vol. HF-9 vol H_2SO_4)

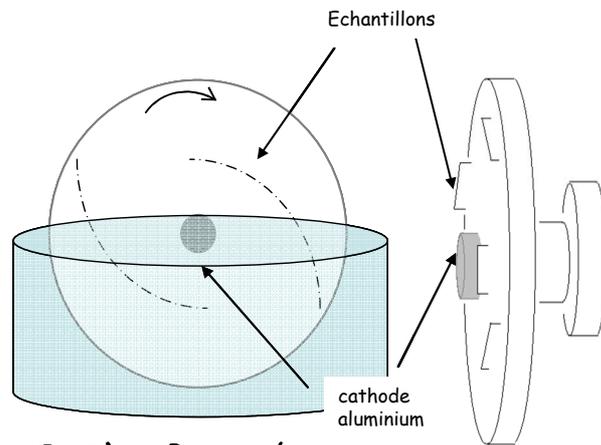
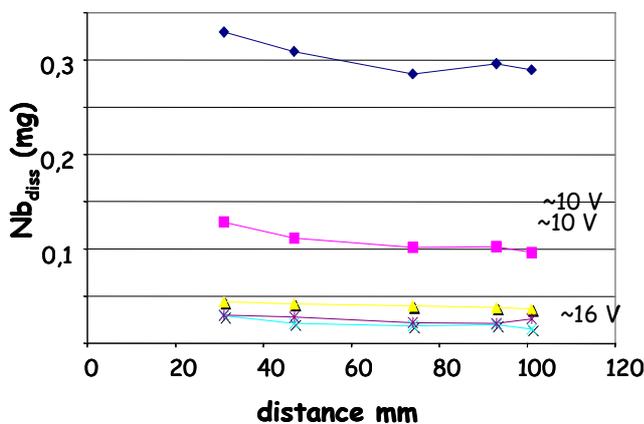
la chute ohmique qui s'établit dans la solution. Certaines compositions de bain peuvent donner de très bons résultats sur échantillons en terme de rugosité (« etching propre ») mais sont à rejeter car la vitesse d'attaque serait trop différente en divers points de la cavité (voir Figure 57).

Le vieillissement du bain semble être l'une des clefs de l'efficacité du traitement. Avec le temps, la vitesse d'attaque diminue, et le bain est généralement changé lorsque la concentration de niobium dissout atteint ~ 10 g par litres.



Circuits électriques équivalents

$V = \text{plateau}$



Système Rotanode

$V = \text{hors plateau}$

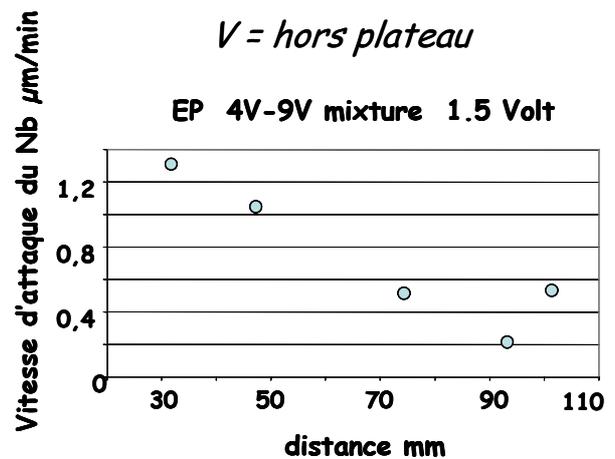


Figure 57 : Circuits électrique équivalent pour deux points de la cavité : si la chute de tension se fait principalement dans la couche visqueuse, les différences de chutes ohmiques dues à la distance restent négligeables. Nous avons développé le système « rotanode » pour pouvoir attaquer des échantillons dans des conditions proches de celles appliquées aux cavités, y compris à différentes distances. Les 2 graphes du bas montrent bien que si l'on n'a plus de couche visqueuse (potentiel imposé hors du plateau de courant) la vitesse d'attaque dépend fortement de la distance anode-cathode.

Nous avons montré que sous certaines conditions le brillantage cesse d'être efficace pour des quantités de niobium dissoutes moindres. Le temps nécessaire pour atteindre le maximum de brillance et la quantité de niobium dissoute dépendent de façon importante de la quantité d'HF dans la solution. Cependant il est difficile de tirer des conclusions claires : soit nous sommes limités par la diffusion de l'accepteur (« F⁻ ») vers la surface, soit la quantité d'HF en solution modifie la solubilité du NbF₅ dans la solution. Comme cela a également une influence sur la viscosité et la conductivité de la solution, l'addition d'HF doit rester limitée, car celui-ci contient 50 à 60 % d'eau, et lorsqu'on augmente trop la quantité d'HF nous ne sommes plus dans des conditions de polissage.

Les solutions très diluées n'améliorent pas la rugosité [103], mais pourraient être un moyen d'enlever de fortes épaisseurs avant un électropolissage final plus léger.

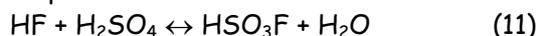
Nous avons également montré que l'addition d'eau en petite quantité n'améliorait pas le processus, probablement car cela privilégie la formation de l'oxyde insoluble. Cet aspect intervient probablement dans le vieillissement, car les solutions sulfuriques concentrées étant très hygroscopiques, elles ont tendance à absorber l'humidité de l'air au cours du temps.

Suivi du fluor

La production de particules de soufre et la solubilité du niobium étant dépendante de la quantité de fluor présente en solution, il est nécessaire de suivre la quantité de fluor au cours de l'utilisation du bain. En effet, non seulement celui-ci est consommé par la réaction, mais une partie s'évapore car la

réaction a lieu autour de 30°C. De nombreuses méthodes sont possibles mais certaines soulèvent quelques difficultés pratiques, ou bien sont trop onéreuses. J'ai fait un travail de recherche de la technique la plus adaptée et commencé à évaluer certaines d'entre elles.

Dans un premier temps nous avons essayé de suivre l'évolution du fluor par chromatographie ionique. Cependant les facteurs de dilutions (x10 000) introduisent une grande marge d'erreur sur les résultats. Cette technique nous a permis de mettre en évidence l'existence de l'équilibre



Des résultats similaires ont été obtenus par nos collègues de KeK par électrophorèse [104], également sur des échantillons très dilués, donc on peut se poser légitimement la question de savoir ce qui se passe réellement dans les solutions concentrées.

Chromatographie et électrophorèse sont des techniques courantes de labo d'analyse, mais trop onéreuses pour assurer un suivi sur une installation de R&D d'électropolissage. Nous nous sommes concentrés sur les électrodes sélectives car ceci constituait un moyen très bon marché. A priori, une dilution d'un facteur 500-1000 aurait dû suffire et par l'adjonction d'un tampon adéquat on pouvait espérer mesurer la totalité du fluor. Malheureusement, ici aussi la réaction avec l'acide sulfurique prédomine, et seul 1/3 du fluor présent en solution peut être mesuré [105].

Il faut donc maintenant se tourner vers les appareils de mesure utilisés en microélectronique (absorption ou résistivité). Si ces appareils ont un coût intermédiaire, et ont fait leur preuve dans l'industrie de la microélectronique avec des mélanges d'acides similaires, en revanche il n'est pas dit qu'ils s'adaptent facilement à notre problème : l'électropolissage génère des microbulles d'hydrogène qui restent très longtemps en suspension et risquent de modifier considérablement les propriétés de la solution (absorption, résistivité). Des essais sont nécessaires pour déterminer des conditions de mesures correctes.

Enfin, nous avons exploré la faisabilité de mesures par RMN (voir Figure 58). Ici aussi, nous avons pu bénéficier d'un appareil en libre service à Saclay, mais cette technique serait trop onéreuse pour un suivi « industriel ». Cependant, à condition d'utiliser des tubes en polypropylène, il est possible de mesurer directement les solutions concentrées. C'est à notre avis une méthode de choix pendant la phase R&D pour étudier les mécanismes. On y voit que la solution neuve ne contient qu'une seule espèce de fluor et que celle-ci est différente de l'HF de référence. On peut raisonnablement supposer qu'il s'agit de HSO₃F. D'autre part, la mesure d'une solution usée montre qu'il existe alors deux espèces de fluor, toutes deux différentes de l'espèce initiale comme de l'HF de référence. Pour l'instant nous n'avons pas encore pu identifier ces espèces, mais nous pensons que cette technique va nous permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le vieillissement des solutions.

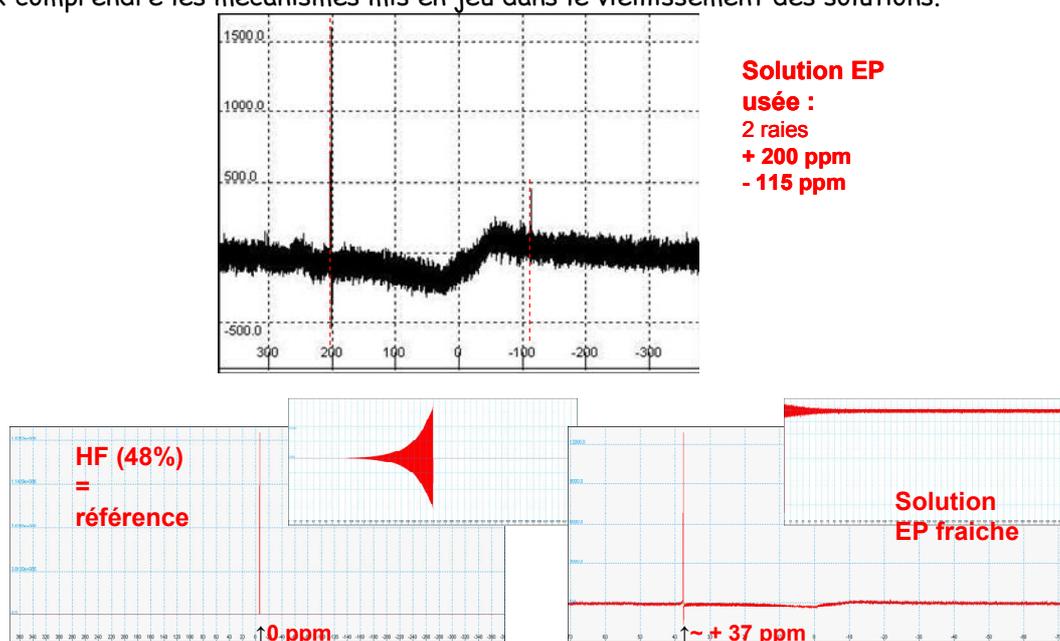


Figure 58 : spectres RMN du ¹⁹F de différentes solutions EP. HF (48%) sert de référence pour les déplacements chimiques.

Le tableau ci-dessous résume la situation, les lignes en bleu correspondent aux techniques que nous avons directement évaluées.

Tableau 7 : ensemble des techniques pouvant évaluer la quantité de fluorures en solution

Technique	Ce qu'on mesure + comment	Echan-tillons	On line ?	Matériel spécial ?	Interaction avec H ₂ SO ₄ ?	Avantages	Inconvénients
Abs Spectroscopie UV/Vis Ou IR ?	Absorption de la solution Utilisé / industrie semicond	O ?	O	Marche avec des solutions similaires	N ?	On line, marche avec HF + H ₂ SO ₄	microbulles : AQ pour les solution fraiches, mais peut-être pas online Coût moyen (qqs 10 k€)
Résistivité	Utilisé / industrie semicond	O ?	O ?	idem	N ?	On line, marche avec HF + H ₂ SO ₄	microbulles : AQ pour les solution fraiches, mais peut-être pas online Coût moyen (qqs 10 k€)
NMR F H	F H	O	N	O, cellules en PP	N	F : signal très net (1 a 3 pics), pas de dilution Pas cher !!!!	H : spectre compliqué ? Matériel spécial Coût : plusieurs 100 k€
Ion Selective Electrode	F-	O	N	Electrode corps polymère	Oui		Dilution, marche seulement avec les F-libres Réaction avec H ₂ SO ₄
Chromatographie ionique	Tous les ions, concentration	O	N	Non, si dilution	Oui	Tous les ions mais HFSO ₃ tous les ions détectable	Solutions doivent être très diluées, est-ce ce qui se passe en solution concentrée ? réaction avec H ₂ SO ₄ Coût : plusieurs 100 k€
Electrophorèse	Tous les ions, testé à KeK	O	N	Non, si dilution	Oui	Similaire à chromatographie ionique	Dilution Coût : plusieurs 100 k€

Modification de composition

Plusieurs tentatives de modification de composition ont été tentées, dans l'espoir de mieux comprendre les mécanismes mis en jeux.

Addition de NbF₅

Nous voulions savoir si nous étions limités par la saturation du niobium dans la solution. En effet, si le mécanisme est limité par celle-ci, l'ajout de NbF₅ diminue le gradient de concentration entre la surface et le cœur de la solution, et on devrait observer une diminution du courant. Or le seul effet que l'on observe est une disparition des oscillations à potentiel élevé. Nous devons donc rechercher un autre mécanisme pour expliquer la baisse de courant observée au cours du temps dès les bas potentiels.

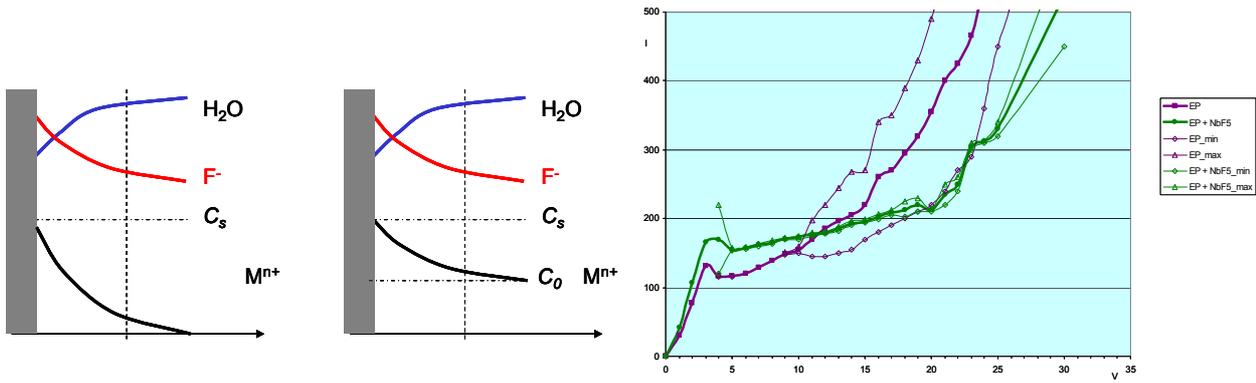


Figure 59 : l'ajout de C_0 de $[M^{n+}]$ dans une solution fait diminuer le gradient de diffusion à l'origine du courant durant l'électropolissage lorsque celui-ci est limité par la saturation de l'ion métallique près de la surface. Nos observations expérimentales montrent que ce mécanisme ne semble pas en jeu dans notre cas.

Addition de sels fluorés

Nous avons également essayé de remplacer tout ou partie du HF par des sels fluorés (NaF et NH_4F) afin de modifier les conditions de viscosité et d'acidité du mélange. L'idée sous jacente était soit de se débarrasser du dangereux HF, soit de constituer un réservoir de F^- dans une solution saturée. Les résultats se sont avérés décevants : toutes les solutions se sont avérées plus passivantes que le mélange EP initial. Cependant, dans la mesure où elles ont été couplées avec des mesures de viscosité, ces expériences peuvent constituer un test pour les modélisations de couche visqueuse par éléments finis : nous disposons ainsi d'une large palette de compositions, viscosités, acidités qui devraient nous permettre d'affiner et de vérifier la validité des modèles utilisés (voir Figure 59).

Annexe 3 : Propriété particulières du niobium

3-1 Mesure du RRR et pureté du matériau.

La pureté d'un métal peut être caractérisée par son rapport résiduel de résistivité (RRR), qui est défini comme rapport de la résistivité électrique à 295 K sur la résistivité à 0 K (ρ_{295K}/ρ_{0K}). La résistivité à une température donnée (ρ_T) est proportionnelle à la somme de résistivités dues aux impuretés ρ_{imp} , à l'état cristallin (densités de dislocations et de joints de grains...) ρ_{crist} , à la surface ρ_{surf} , et aux interactions de phonons $\rho_{ph}(T)$, qui est fonction de la température.

$$\rho_T \sim \rho_{imp} + \rho_{crist} + \rho_{surf} + \rho_{ph}(T) \quad (12)$$

Si les mesures de résistance sont effectuées sur des échantillons suffisamment grands, bien recristallisés, et à températures suffisamment basses, alors ρ_{surf} , ρ_{crist} et $\rho_{ph}(T)$ sont négligeables, et la résistivité résiduelle dépend principalement de la teneur en impureté de l'échantillon (12) :

$$\rho_{\approx 0K} \approx \sum_i C_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_i \quad (13)$$

Dans le cas du niobium, le RRR doit être mesuré à l'état normal. ($T_c = 9.25$ K). Pour des raisons pratiques il est plus commode de mesurer le rapport de résistance, R_{295K}/R_{10K} ou $R_{295K}/R_{4.2K}$. À 4.2 K, il faut effectuer une transition magnétique de l'état supraconducteur à l'état normal à l'aide d'un bobinage.

La résistance résiduelle R_0 peut également être commodément évaluée à partir des mesures conduites au-dessus de la température critique et extrapolées à $T = 0$ K en utilisant la loi simplifiée (13) :

$$R_0 = R - \alpha R_{295} T^3 \quad (14)$$

Cette formule est valide pour beaucoup de métaux de transition[106], et pour le niobium α est égal à 5.10^{-7} K^{-3} [90]. La mesure est faite en utilisant la méthode 4-fils classique et peut être effectuée dans un simple Dewar à l'hélium liquide. Des valeurs typiques de RRR pour différents types de niobium sont indiquées dans le tableau 7. Jusqu'à vers RRR 800, on est principalement sensibles aux interstitiels, qui jouent également un grand rôle aussi bien pour la conductivité électronique que pour la conductivité thermique.

Du niobium RRR 300 correspond à une pureté d'environ 99,98% et ne comporte plus que quelques ppm atomiques pour chaque élément léger (H, O, C, N...).

Tableau 8 : valeurs du RRR pour différentes qualités de niobium.

Type de Nb	Commercial	Applications RF	Post purification (cavités)*	Post purification (échantillons)	Autres préparations *	Théorique
RRR	30-50	200-300	600-800	600-1800	5-6000	33000
	← interstitiels			Impuretés métalliques, défauts cristallins →		

3-2 Propriétés Mécaniques du niobium haute pureté en fonction de la température

(d'après [33]).

Il y a très peu d'information sur le niobium à très basse température dans la littérature. Un travail relativement complet et sérieux a été fait dans les années 70 à l'Université d'Orsay avec l'étude de plusieurs degrés de puretés, sur des échantillons très bien caractérisés du point de vue métallurgique. Le niobium haute pureté de ce travail a une composition chimique analogue à celle du

niobium utilisé dans les cavités, mais des tailles de grains plus fines (environ $30 \mu\text{m}$). Voir par exemple Figure 60 et Figure 61.

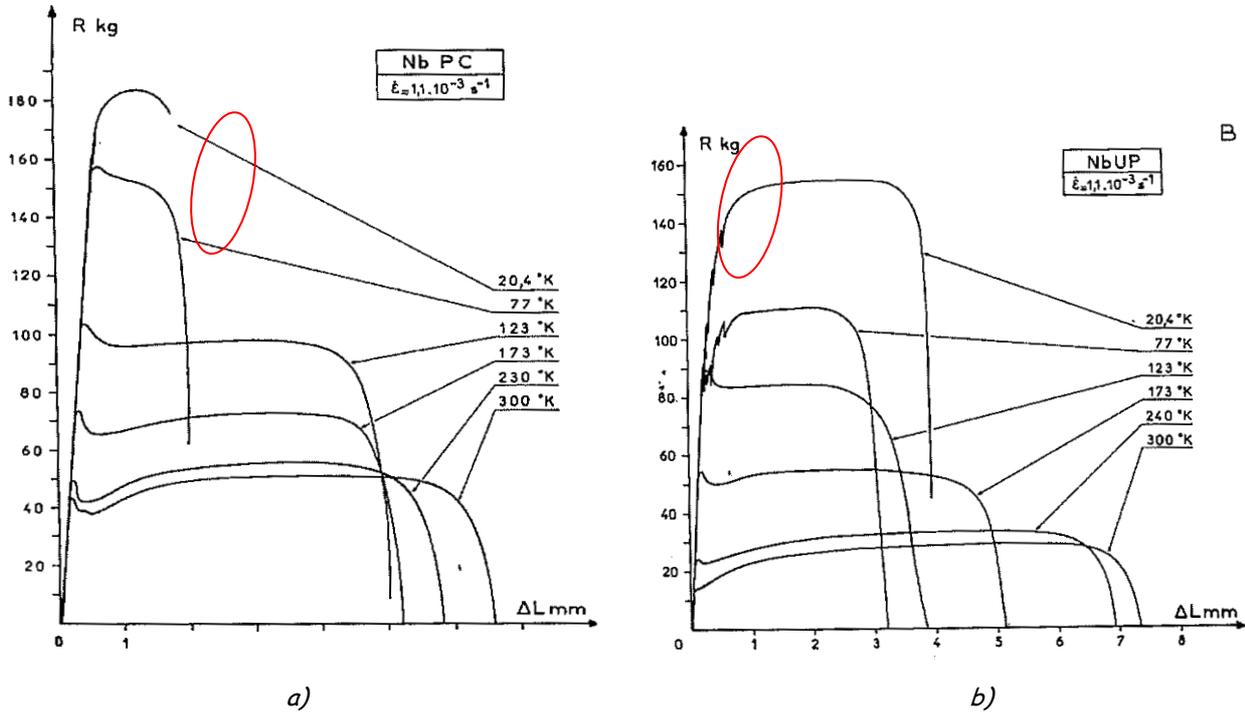


Figure 60 : courbes de tractions a) commercial et b) niobium ultrapur. Les cercles rouges indiquent le début du maillage (déformation irréversible, mais le matériau reste encore rigide). Le niobium UP de ce travail a une composition chimique proche de notre Nb RRR 300. La taille de grain de ces échantillons est légèrement plus faible que le niobium que nous utilisons ($30 \mu\text{m}$ au lieu de $70 \mu\text{m}$ en moyenne).

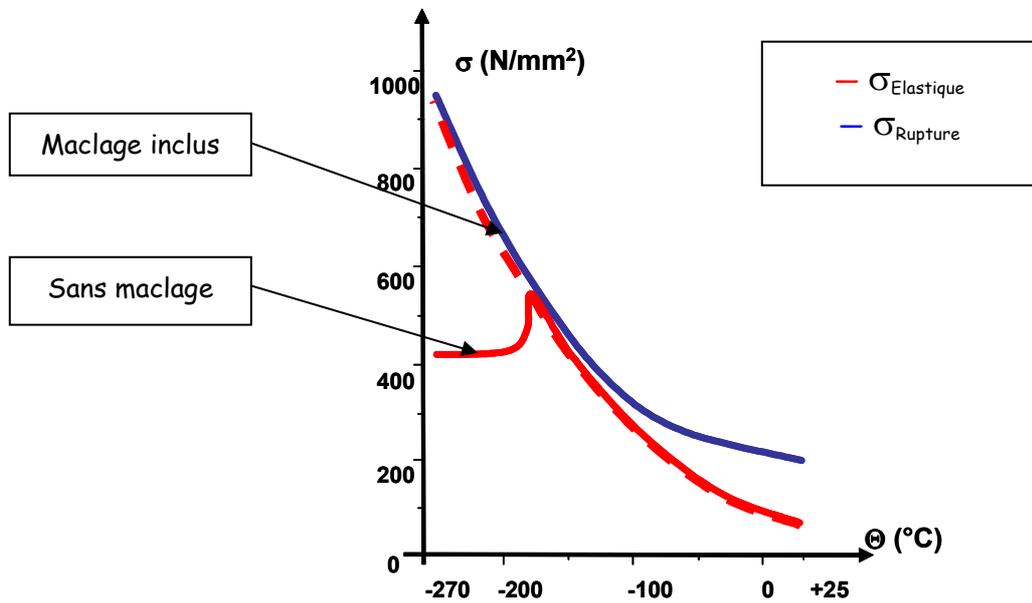


Figure 61 : Variations de la limite élastique et de la limite à la rupture du niobium en fonction de la température (d'après [33]). A froid la résistance du matériau est beaucoup plus élevée, mais la rupture intervient dès que l'on dépasse la limite élastique. De plus, si l'on veut être prudent et ne pas initier de maillage qui provoque des instabilités dans le comportement mécanique, il convient de rester en dessous d'un certain niveau de contraintes. Il est nécessaire de faire une étude plus poussée pour connaître la gamme de variation de ces valeurs en fonction de l'état métallurgique du Niobium afin d'affiner les modélisations du comportement mécanique des cavités (vibration, réactions aux variations de pression, forces de Laplace...) et de se prémunir de ruptures intempestives.

Annexe 4 : Electronique Moléculaire

Note : les références supportant ce qui est présenté ci-après peuvent être trouvées dans [107-110]

I) Introduction : le contexte en 1985

L'électronique moléculaire, discipline dont est issue l'explosion des nanotechnologies aujourd'hui, a émergé dans les années 80, afin de faire face à l'arrivée prévisible de limitations dans le domaine de l'électronique classique. Dans ce domaine, il faut faire sans cesse « plus petit » et plus rapide. Des progrès considérables avaient été accomplis dans la fabrication de circuits complexes par microlithographie à la surface de monocristaux de Silicium ou d'Arséniure de Gallium, mais il n'en demeurerait pas moins qu'on ne pourrait pas dépasser un certain stade de miniaturisation, celui où les circuits seraient tellement proches que les électrons pourraient passer d'un composant à l'autre par effet tunnel.

Aujourd'hui, ces limites ont été repoussées plus loin qu'on ne l'imaginait alors, mais il est toujours important d'imaginer d'autres matériaux, voire d'autres types d'architectures et de traitement de l'information capables d'obtenir une intégration plus grande.

Pour trouver des solutions neuves, pour assurer la relève des technologies désormais classiques, plusieurs voies se dessinaient déjà pour arriver à ce but, par exemple :

- Le remplacement progressif des matériaux minéraux actuels par des matériaux « moléculaires » intrinsèquement plus performants, sans modification radicale de l'architecture logique.
- L'élaboration d'un réel traitement moléculaire de l'information dont les règles restent encore à définir, mais qui par le biais d'une gestion en parallèle de l'information au sein d'unités supramoléculaires spécifiques, assurerait un gain de temps considérable en comparaison des circuits logiques actuels, notamment dans des situations où ceux-ci sont mal adaptés (traitement des images par exemple).

Parallèlement à ce besoin, l'évolution des techniques d'élaboration des matériaux et la mise en commun de cultures issues de plusieurs disciplines (électronique, chimie, biologie) ont fourni un terrain propice à l'imagination de chercheurs. Si 20 ans après il s'avère que seules certaines de ces voies ont réellement été exploitées, il y avait alors un foisonnement d'idées, et une communauté d'une dizaine de laboratoires regroupés en GDR tentait de les faire aboutir, autour de personnalités aussi fortes que Jean-Marie Lehn, Olivier Kahn, ou Yves Jeannin.

Cet aspect de la science des matériaux n'était plus uniquement consacré à l'étude de différents produits bruts et de leurs transformations, mais était devenue l'art d'assembler des matériaux différents, voire des molécules différentes, pour en obtenir des propriétés tout à fait nouvelles. Celles-ci ne seront plus seulement des propriétés mécaniques, mais aussi des propriétés dynamiques, « intelligentes », et peut-être même évolutives à l'exemple de ce qui se passe dans la nature.

En effet, la biologie fournit bien des exemples d'assemblages de molécules spécifiques qui exécutent les tâches les plus diverses avec une remarquable efficacité, et nous donne des indications sur la démarche à suivre : rechercher des molécules aux propriétés spécifiques, et les assembler en jouant sur les forces intermoléculaires pour obtenir des effets coopératifs.

Dans cette chimie « supramoléculaire » -inspirée de la biologie- on espère faire interagir et coopérer des molécules différentes pour fabriquer de véritables « machines » à l'échelle moléculaire. Etudier, dans un premier temps, des matériaux ayant des propriétés intéressantes à l'échelle moléculaire représente une étape importante, aussi bien dans la maîtrise de la mise en forme que dans le choix des molécules.

Dans ce travail nous avons donc choisi d'essayer de synthétiser un semi-conducteur inorganique (sulfate de mercure ou de cadmium) d'épaisseur moléculaire, premier pas -nous l'espérons- vers des composants électroniques de dimension submicroscopique Intégrer ceux-ci dans une architecture particulière, constituait une étape ultérieure qui n'a pas été étudiée lors de ce travail.

Par contre nous avons étudié la possibilité d'une application plus immédiate de ce type de matériau : en effet, un semi-conducteur d'épaisseur moléculaire présente un très grand rapport

surface/volume, ce qui laisse présumer une grande sensibilité à l'environnement via des mécanismes de dopage/dé-dopage. Dès le départ nous avons cherché à mettre en évidence une utilisation possible de ces matériaux pour la détection de gaz, qui a d'ailleurs débouché sur une prise de brevet en 1989. D'autres matériaux s'étant avérés plus propices à cette utilisation, cette voie n'a cependant pas été poursuivie ultérieurement.

Enfin, ce travail présentait également un intérêt fondamental, dans la mesure où la physique quantique prévoyait un comportement original pour des matériaux dont une ou plusieurs dimensions se rapprochaient de la taille de quelques atomes. Ce fut donc l'occasion de tester l'aspect « bidimensionnel » de ces matériaux (quasi-infinis dans un plan, quantifiés dans l'autre direction de l'espace). Ces effets sont aujourd'hui plutôt étudiés dans des systèmes compacts de couches épitaxiées, mais ces techniques étaient beaucoup moins répandues dans les années 80, et la technique de Langmuir-Blodgett (voir ci-après) aurait pu constituer une alternative intéressante.

II) Les films de Langmuir-Blodgett

Les films de Langmuir-Blodgett sont des films monomoléculaires que l'on peut transférer séquentiellement sur un substrat solide. La technique qui permet de les préparer est basée sur les propriétés particulières de molécules organiques amphiphiles ou de composés hétéro-amphiphiles. On retrouve ce type de molécules dans des systèmes aussi divers que les membranes cellulaires, les micelles, les savons et détergents ou certains gels. Les molécules amphiphiles comportent généralement une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées non ramifiées greffées sur un groupement polaire. Dans le cas des hétéro-amphiphiles le groupement polaire est constitué par un sel ou un complexe, dont seule une des parties est amphiphile. Le groupement polaire constitue une partie hydrophile, alors que les chaînes sont rigoureusement hydrophobes. La longueur de la chaîne carbonée a une grande importance quant au comportement de la molécule vis-à-vis de l'eau :

- Si la chaîne est courte, c'est l'affinité de la tête polaire pour l'eau qui l'emporte, les molécules sont encore solubles dans l'eau, mais elles peuvent déjà avoir des propriétés particulières : on peut obtenir des cristaux liquides ou bien des micelles en choisissant le groupement "tête" approprié.

- Lorsqu'on dépasse 16 carbones, les molécules amphiphiles deviennent en général insolubles dans l'eau, bien que la "tête" polaire conserve encore une certaine affinité pour celle-ci. On peut alors former un film monomoléculaire à la surface de l'eau. Le nombre de carbones nécessaires pour obtenir un film monomoléculaire bien organisé dépend fortement de l'interaction du groupement polaire avec l'eau, qu'il faut "contrebalancer" par les interactions de type Van der Waals entre chaînes. On peut diminuer la longueur de la chaîne en y insérant un cycle par exemple.

Le film peut ensuite être transféré sur un substrat parfaitement plan, pourvu que sa surface ait un caractère nettement hydrophile (fonction polaire au contact du substrat) ou hydrophobe (chaîne hydrocarbonée au contact du substrat)

La figure I-6 schématise la structure générale d'un film transféré sur un substrat. On peut y observer les trois zones "stratégiques" que l'on retrouve dans tous les films LB :

1°) Les plans hydrophobes. Les interactions de type Van der Waals entre chaînes aliphatiques assurent la cohésion et la structure en feuillets des films, et donc sa cristallinité.

2°) Les plans polaires. Ces plans, constitués par les têtes polaires et hydrophiles des molécules amphiphiles sont le siège de la réactivité chimique (par contraste avec la partie hydrophobe, inerte chimiquement). Dans certains cas, (macrocycles par exemple), le plan est rigide et impose son système cristallin (2D).

3°) L'interface substrat-première couche. La qualité de l'interaction entre cette première couche et son support va influencer la qualité et le comportement de toutes les couches ultérieures (par exemple pour l'épitaxie).

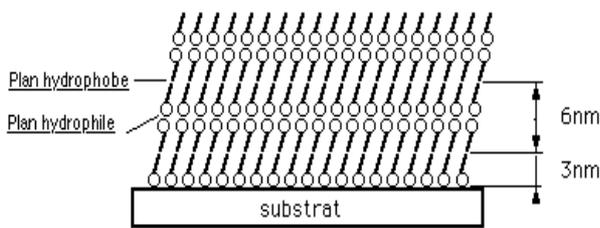


Fig. 2 : Films LB transférés sur un substrat

Remarques :

- Dans la pratique, et en fonction de la sensibilité de certains moyens de caractérisation, on transfère quelques

dizaines à quelques centaines de couches. Dans le cas de films cristallins on observe souvent un dépôt épitaxial des couches (relation structurale entre couches successives).

- Un film monomoléculaire n'est pas monocristallin ; c'est une juxtaposition de monocristaux d'épaisseur moléculaire, mais dont la surface peut atteindre $10^4 \mu\text{m}^2$. Aux joints de grains, il existe des défauts, mais leur densité est très faible : de l'ordre d'un millionième de la surface.

Le choix de la fonction polaire est dicté par les applications envisagées. Voici quelques exemples d'applications qui ont été testées :

- Chimie du solide (Réf. : 4), chimie biomimétique (Réf. : 5, 6). Cette chimie offre à la fois la sélectivité de la chimie du solide, grâce à une géométrie imposée, et une très grande variété de possibilités qui découle à la fois du large choix de molécules susceptibles de former des films, mais aussi de la minceur de ces films qui permet la diffusion aisée de petites molécules depuis l'extérieur. A titre d'exemple, citons la réalisation d'un modèle du fonctionnement de l'hémoglobine à l'aide d'un film LB artificiel, qui permet de complexer l'oxygène avec un mécanisme voisin du mécanisme naturel.

- Matériaux ultraminces conducteurs. Les films LB permettent de construire des matériaux conducteurs dans un plan, et isolants dans la direction perpendiculaire. Les premières familles étudiées ont été celles des sels amphiphiles d'ions radicaux à valence mixte. Une nouvelle voie s'ouvre maintenant vers des conducteurs macrocycliques (composés sandwich de phtalocyanines) ou bien des polymères conducteurs comme le polythiophène.

- Matériaux pour l'optique non-linéaire. Le doublement de la fréquence de la lumière nécessite des matériaux non centro-symétriques, aisément réalisables en films LB par la technique des couches alternées.

- Capteurs, détecteurs sélectifs de gaz. L'interaction d'une espèce donnée avec un film LB peut entraîner des modifications aisément détectables et rapides de ses propriétés physiques (conduction par exemple). Ces films ultraminces présentent l'avantage d'un grand rapport surface/volume.

- Polymères conducteurs, polymères hautement organisés. Beaucoup de travaux ont été faits dans ce domaine, où l'on utilise la technique LB pour orienter les molécules selon une géométrie préférentielle.

- Photorésists à haute résolution. La très faible épaisseur des films LB permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de $0,05 \mu\text{m}$.

- Cette technique a même été appliquée à l'étude de revêtements furtifs. Cependant la relative fragilité de ces films organiques ne permet probablement pas d'aller vers des applications pratiques de grande étendue.

III) Semi-conducteurs de dimensions réduites

Au cours de ces dernières années, un intérêt croissant s'est développé pour les semi-conducteurs de tailles réduites, car ceux-ci présentent des propriétés originales par rapport aux cristaux massifs. Deux voies principales se sont dessinées : d'une part les matériaux sous forme de microparticules, d'autre part les films ultraminces.

Microparticules

En ce qui concerne les "petites" particules (15 à 100 \AA de diamètre), c'est la recherche de matériaux ayant des propriétés photoélectriques ou photovoltaïques qui est à l'origine du fort développement dans ce domaine. Par la suite, on a cherché à développer soit leurs propriétés optiques,

soit leurs propriétés photocatalytiques. Les principaux sulfures métalliques étudiés sont : CdS, ZnS, PbS, CuS, HgS et In₂S₃.

D'après la Référence 29, les semi-conducteurs sous forme de "microclusters" dispersés présentent plusieurs avantages :

- ils ont de larges spectres d'absorption
- ils ont un grand rapport surface/volume
- on peut les doper facilement
- plus les particules sont petites, plus une charge a de chance de pouvoir s'échapper de

la particule, avant qu'il n'y ait recombinaison électron-trou (utilisation de leurs propriétés rédox particulières).

Leur principal défaut vient de la difficulté d'obtenir une répartition uniforme de la taille lorsqu'on réduit la taille des agrégats.

Tous ces types de particules présentent en particulier une propriété commune : leur spectre d'absorption est déplacé vers les ultra-violets, et l'on voit apparaître des bandes juste avant le seuil d'absorption, que les auteurs attribuent à l'apparition de niveaux localisés en bord de bandes, et/ou à une transition entre la bande de valence et un niveau d'exciton (électron et trou couplés). Ce déplacement intervient lorsque la taille des particules descend en-dessous d'une centaine d'Å de diamètre; il peut parfois être très important, mais on n'a pas toujours la certitude que la structure de masse des composés soit conservée lorsqu'on les prépare sous cette forme.

De nombreux calculs théoriques ont été menés, qui indiquent qu'un confinement des porteurs (électrons, trous, excitons) peut induire un déplacement d'énergie de liaison des paires excitoniques vers les énergies plus élevées, ainsi que l'apparition d'états localisés en bord de bande, et un élargissement de la bande interdite.

Films minces (situation en 1985)

Pour la préparation de films "monomoléculaires" organométalliques, il existe une méthode de croissance par "auto-organisation" qui est assez proche de la méthode LB, puisqu'elle utilise également des molécules amphiphiles. Citons par exemple J. SAGIV qui a réussi à faire croître des films de silanes amphiphiles et fonctionnalisés, ou bien H. L. LEE et al. (Réf. 45) qui ont préparé des films de cations Zirconium VI complexés et séparés par des entités (PO₃-R-PO₃)⁴⁻ où R est une longue chaîne hydrocarbonée qui favorise l'organisation de la structure en films (comme la partie hydrophobe des films LB). Cependant il existe encore des problèmes pour obtenir des taux de recouvrement corrects avec ces méthodes.

Les procédés de clivages, bien que délicats, ont permis d'atteindre de façon plus fiable des épaisseurs assez faibles avec des composés lamellaires.

Mais jusqu'à présent, il existait peu de techniques permettant de préparer de "véritables" films minces, stables dans des conditions autres que l'ultravide. En effet, la plupart des procédés de croissance cristalline conduisent à la formation d'agrégats, lorsqu'on cherche à produire des films d'épaisseur inférieure à quelques centaines d'Å.

Y. F. NICOLAU a mis au point une technique originale de préparation du CdS par adsorptions successives de couches monoatomiques de chaque élément en solution aqueuse.

Une amélioration importante a été définitivement apportée à la technologie des couches minces avec les techniques de croissance épitaxiale par jet moléculaire (MBE) ou les techniques s'en rapprochant. Le développement par cette voie de dispositifs aux propriétés optiques particulières est à l'origine de pratiquement tous les modèles théoriques sur les matériaux bidimensionnels. En effet, on peut obtenir des effets optiques non linéaires importants au voisinage des bandes excitoniques. Ces bandes ne sont visibles qu'à très basse température dans les matériaux massifs, mais on a pu montrer que dans les matériaux ultrafins les bandes excitoniques sont beaucoup plus fines et intenses, même à température ambiante. De plus, plusieurs modèles théoriques ont été proposés, qui montrent que le confinement augmente l'énergie nécessaire à la recombinaison des couples électron - trous, d'où le décalage, observé expérimentalement, pour les bandes d'excitons sur les spectres d'absorption.

En principe, lorsque l'on réduit l'épaisseur d'un film en-dessous du libre parcours moyen des porteurs de charge (dans le cas de semi-conducteurs, quelques 10 \AA), on peut séparer l'énergie des niveaux autorisés en deux composantes : une qui correspond au plan parallèle au plan du film, où l'on observe toujours une structure de bande (le spectre d'énergie est donc continu), et une composante "perpendiculaire" au film, où apparaissent des niveaux discrets E_n . Pour chaque valeur de E_n , une bande d'énergie à deux dimensions se forme dans le plan k_{xy} . L'épaisseur réduite des films le long de l'axe z , conjuguée au principe d'incertitude d'Heisenberg impose que l'énergie de ces niveaux discrets doit être inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur L des films ($E_n = f(n, 1/L^2)$) et donc l'énergie du premier niveau accessible augmente lorsque l'épaisseur diminue. Pour la plupart des semi-conducteurs, le calcul conduit à un décalage en énergie assez faible devant la largeur de bande interdite.

Expérimentalement, il a été effectivement observé des déplacements des absorptions (exciton et seuil) vers les UV avec des épaisseurs décroissantes de films, principalement sur des super-réseaux construits par MBE, mais aussi sur des cristaux clivés, ou des films minces évaporés. Ces déplacements sont parfois importants (cristaux clivés ou évaporés), et un effet purement quantique rend mal compte de l'importance du décalage. Il ne faut pas oublier que les "effets de bord" (effets de surface, liaisons coupées, angles de liaisons modifiés) deviennent prépondérants, et que les mailles cristallines élémentaires sont plus ou moins modifiées par rapport à celles des cristaux massifs, et ceci peut également moduler considérablement la structure de bandes, indépendamment de toute considération quantique dimensionnelle

IV) Composés d'insertion

Les films de Langmuir-Blodgett sont des solides ultraminces qui permettent la diffusion aisée des espèces chimiques de petites tailles. Ceci ouvre la voie à une chimie spécifique de ces films, qui n'est pas sans rappeler la chimie d'intercalation.

Il existe de nombreuses similitudes entre la chimie d'intercalation et la chimie en films monomoléculaires ; cependant il existe également des différences fondamentales entre ces deux disciplines, car les phénomènes physiques qui régissent les réactions sont différents. Les effets qui dominent la chimie d'intercalation sont les suivants :

1) Existence de sites d'intercalation, encombrement stérique.

2) Taux de transfert électronique (oxydoréduction partielle).

Ces deux effets sont en compétition, et déterminent généralement la stœchiométrie finale des composés.

Dans les films L.B., l'encombrement stérique est certes important puisqu'il gouverne la diffusion des réactifs, mais les réactions chimiques, d'une part, ne sont pas limitées aux échanges électroniques, et d'autre part peuvent entraîner des modifications structurales de la matrice (tout en conservant sa structure feuilletée) qui rendent inutile la notion de site d'intercalation. Rappelons enfin que les matériaux lamellaires classiques doivent presque toujours être préparés dans des conditions sévères de pression et/ou de température, alors que les films LB sont fabriqués et réagissent à température ambiante. De plus l'épaisseur des films L.B. est modulable à volonté. Mais le grand avantage est la diversité des molécules utilisables, et donc les vastes possibilités de réactivités et de synthèses.

En fait, il existe probablement un compromis entre la nécessité d'avoir un réseau parfaitement bien organisé, pour obtenir des plans polaires continus, et la nécessité d'avoir des zones de désordre, donc une certaine souplesse pour que les transformations du réseau puissent se faire aisément.

Les films monomoléculaires sont de bons candidats pour la détection de gaz :

-1 Leur extrême minceur permet des diffusions du gaz dans tout le matériau, et le rapport surface/volume est maximum, ce qui permet l'obtention d'un signal maximum. Cette extrême minceur permet aussi un temps de réponse court.

-2 Ce sont des films bien organisés ; des phénomènes comme la conductivité sont donc des phénomènes coopératifs, ce qui nous laisse espérer une bonne sensibilité.

-3 Ce sont des composés préparés dans des conditions ambiantes de température et de pression, donc leur prix de revient est modéré.

V) Propriétés des sulfures de Cadmium et de Mercure

Les sulfures de Cadmium et de Mercure appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-VI. Le choix de ces composés est relié à deux de leurs propriétés principales :

1- Leurs propriétés semi-conductrices sont bien connues. Si elles sont modifiées par la nouvelle géométrie imposée, cela peut éventuellement conduire à des applications intéressantes.

2- Les surfaces des semi-conducteurs sont des surfaces de plus basse énergie que celles des métaux. Par conséquent, ils peuvent occuper une plus grande surface pour un volume donné. On peut penser que ceci favorisera la formation d'un plan moléculaire unique lors de la synthèse en insertion dans les films LB. (NB des travaux préliminaires avaient montré qu'il était possible d'obtenir la précipitation d'un métal dans les plan hydrophiles, mais on avait pu montrer qu'il ne s'agissait pas d'un film continu, mais d'agrégats formant ou non un réseau de percolation).

Les composés de la famille des II-VI peuvent se présenter sous deux formes cristallines : soit une forme cubique analogue à celle de la blende, soit une forme hexagonale de type wurtzite.

Deux formes allotropiques du sulfure de mercure (HgS) massif sont connues : le cinabre, forme rouge stable à température ambiante, et le métacinabre, forme noire, stable au-dessus de 344°C, mais que l'on trouve également dans la nature à l'état métastable.

Le sulfure de Cadmium se présente également sous deux formes : soit un composé hexagonal de type wurtzite avec quatre molécules CdS par maille, et dont les paramètres sont : $a = 4,12 \text{ \AA}$ et $c =$

6,72 Å; soit une forme cubique (blende) de paramètre $a = 5,82 \text{ \AA}$. Cette dernière forme est métastable à température ambiante, et c'est la forme hexagonale qui est généralement étudiée.

VI) Les couches de Langmuir-Blodgett 18 ans après

Ce travail a donc montré qu'il était possible de synthétiser un semi-conducteur d'épaisseur moléculaire, et dont la structure particulière est stabilisée par la matrice organique dont laquelle il a été synthétisé. La très grande sensibilité de ce corps à son environnement avait laissé présager à l'époque, son éventuelle utilisation sous forme de détecteur de gaz et un brevet de principe avait été pris. Par la suite ce type d'applications a été étudié plus systématiquement dans une petite structure spécialement créée à cet effet, et malheureusement il s'est avéré difficile de produire des composant stables qui pourraient avoir une réelle application industrielle ou pratique.

D'une façon générale, les films de Langmuir-Blodgett restent un moyen de fabriquer des objets d'études, des composés bidimensionnels modèles, mais à cause de la fragilité de ces matériaux organiques et faiblement liés, les applications envisagées dans les années 80 n'ont pas débouché. La communauté concernée s'est progressivement tournée vers d'autres types d'auto assemblages : nano particules, structures pseudo-lamellaires comme par exemple les poly-électrolytes à base de polymères chargés, qui permettent de fabriquer des « cages » pour le transport de médicaments.

Glossaire et acronymes

ALD : Atomic Layer Deposition, technique permettant de déposer des films, couches atomiques par couches atomiques à l'aide de divers précurseurs chimiques. Ces films sont homogènes et épousent parfaitement les surfaces, même les plus complexes.

AFM : Atomic Force microscopy

BCP : « buffered chemical polishing »

Bruit culturel : Le bruit culturel regroupe toutes les vibrations générées par l'activité humaine : pompage, circulation routière, bruits en général, même si les sources sont éloignées. Les accélérateurs sont des moyens très sensibles pour mesurer ce genre de choses : par exemple, le LEP au CERN était sensible aux effets de marée terrestre ou au passage du TGV Paris Genève...

Champ de sillage : Champ induit par une particule qui traverse une chambre à vide, du à l'interaction avec les parois. Il produit des effets parasites à courte portée (interaction avec les particules du même « paquet »), et à longue portée (paquets suivants).

Couche écrouie : couche très déformée par le contact avec un outillage lors d'un procédé de mise en forme. Cet écrouissage se traduit par des grains déformés et texturés, et par l'augmentation importante de la densité de dislocation (contraintes résiduelles) à l'intérieur du matériau. Un recuit de restauration ou une recristallisation peuvent faire disparaître ces contraintes résiduelles.

CTR (Crystal Truncation Rod): ou "méthode du cristal tronqué". Le fait qu'un cristal ne soit pas infini mais possède une surface a des conséquence sur la forme des pics de diffraction. Si de plus des déplacements d'atomes ou bien la surface est reconstruite, cela induit des structures particulières entre les pics de Bragg. Ces phénomènes sont de très faible intensité et ne peuvent être observés que sur des sources de lumières suffisamment intenses (synchrotron).

Diffusion diffuse (diffuse scattering): Technique de diffraction X où l'on place le détecteur décalé par rapport au faisceau principal. On peut ainsi détecter les très faibles signaux dus à la distorsion du réseau.

EBSP : Electron BackScattering Pattern ou diagrammes de Kikuchi, diagramme de diffraction dépendant de l'orientation cristalline, qui permettent également de quantifier le degré de désorientation du aux défauts cristallins.

EDX (Energy Dispersive Xray analysis): méthode d'analyse élémentaire par fluorescence X des atomes, couramment installée sur les microscopes électroniques.

Effet de proximité : En raison de leur longueur de cohérence (quelques dizaines de nm), les paires de Cooper d'un supraconducteur peuvent subsister dans un métal directement en contact avec celui-ci, induisant un comportement type « supraconducteur » dans le métal. Cet effet est bien sûr très influencé par l'épaisseur et la qualité de l'interface entre métal et supraconducteur.

Émittance : paramètre spécifique dans les accélérateurs qui décrit à la fois la section transverse d'un faisceau et la tendance à diverger de celui-ci. L'émittance doit être la plus faible possible pour éviter les pertes.

EP : « électropolissage »

Equiaxe (grains, structure cristalline): structure cristalline où les grains ont une forme axisymétrique, les grains ne sont ni aplatis ni allongés.

ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis, également appelé HFS (Hydrogène Forward Scattering).

« getter »: matériaux très avides d'éléments légers, qui sont utilisés pour faire des purifications dans des conditions de températures et vide modérées. L'exemple le plus connu est le Titane, utilisé dans les pompes à sublimations. Dans notre cas on l'utilise en couche mince sur le niobium où il réagit préférentiellement avec l'oxygène qui diffuse vers la surface lors du traitement thermique.

HOM : « high order modes », harmoniques supérieures des mode de résonance d'une cavité

HPR : Ringage Haute Pression

HRCLS : High Resolution Core Level Spectroscopy. Variante de l'XPS. Spectroscopie de niveaux de cœurs. Le fait d'utiliser une source de rayonnement synchrotron, avec plusieurs angles de détection et/ou plusieurs énergies de rayonnement incident permet d'obtenir une meilleure résolution en énergie

et une plus grande précision sur les résultats. En effet ceux-ci sont plus fiables car les fits doivent « marcher » pour plusieurs spectres en même temps.

Hydroformage : méthode de mise en forme des matériaux particulièrement bien adaptés à la mise en forme de tubes. Cette méthode utilise conjointement la pression d'un fluide et le déplacement d'outillages.

ILC : « International Linear Collider » : projet international de futur collisionneur e⁺/e⁻ pour la physique des particules, visant 0.5 TeV dans le centre de masse, et appelé à succéder au LHC.

IR : Spectrométrie Infra Rouge

Jonction Josephson : Jonction composée de deux supraconducteurs espacés par une couche isolante de quelques nm. Si la couche isolante est suffisamment fine, il existe un couplage entre les deux couches supraconductrices : les paires de Cooper peuvent passer de l'un à l'autre de façon quantifiée.

Kapitza (résistance de-) : résistance thermique qui apparaît à l'interface entre deux milieux différents et qui traduit l'efficacité du transfert thermique. Cette résistance, qui doit être la plus faible possible joue un grand rôle dans la stabilité thermique d'une cavité.

Klystron : Source d'alimentation en puissance RF

Linac : accélérateur de type linéaire

MBE (Molecular beam Epitaxy) : L'épitaxie par jets moléculaires est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale, c'est-à-dire en conservant un certain nombre d'éléments de symétrie communs entre les deux réseaux cristallins.

Métal passif : Métal qui forme un oxyde très isolant et très inerte chimiquement

Métal valve : Métal qui forme un oxyde très isolant (**passif**) quand il est polarisé anodiquement et facilement corrodable lorsqu'il est polarisé cathodiquement. Ce sont généralement des métaux à degrés d'oxydation élevé (Al, W, Ti, Ta, Hf, Nb, Zr).

Micro-retassure : terme de métallurgie désignant les microbulles qui se forment par diffusion d'éléments légers dans les parties encore liquides lors de la solidification du niobium. Ces bulles sont ensuite « tassées » lors des opérations de forgeage et de laminage, et apparaissent sous forme de petits cratères irréguliers révélés par le traitement chimique.

Multipacting : phénomène d'émission électronique en avalanche. Si le coefficient d'émission secondaire de la surface est très élevé, il peut arriver que l'impact d'un électron sur la paroi génère une cascade d'électrons secondaires, et si les conditions de résonances sont remplies, cela s'auto-amplifie. Ce phénomène est généralement surmontable via un conditionnement de quelques heures à quelques jours, mais il serait plus économique de pouvoir l'éviter.

Oxipolishing : méthode de polissage qui consiste à faire croître un oxyde de niobium par anodisation puis de le dissoudre dans une solution d'acide fluorhydrique. L'opération, qui doit être renouvelée plusieurs fois pour enlever de grosses épaisseurs, est bien adaptée pour enlever de faibles épaisseurs.

Passif, passivité : voir métal passif.

PIXE : Proton Induced X-ray Emission

Quench : phénomène de transition généralisée de la cavité de l'état supraconducteur à l'état normal. Les conditions de résonance de la cavité changent et pratiquement toute la puissance est alors réfléchi.

Résonance cyclotronique : condition dans laquelle la conjonction d'un champ RF et d'un champ magnétique confère aux électrons des trajectoires très particulières. Cette résonance est utilisée en particulier pour déclencher des plasmas dans des milieux gazeux avec un faible apport d'énergie.

Restauration : recuit qui permet de faire disparaître les contraintes résiduelles (écrouissage) dans un matériau.

RF : « radiofréquences », fréquences comprises entre quelques dizaines de MHz et quelques GHz.

RRR : « Residual Resistivity Ratio », ou rapport de résistivité résiduelle.

Salle Blanche : salle à environnement particulière contrôlé, à l'instar de celles utilisées en microélectronique.

SDL : Spectroscopie de Décharge Luminescente. Méthode d'analyse élémentaire.

Ségrégations : concentration locale d'impuretés (généralement atomes interstitiels) dans un réseau cristallin.

SIMS : Secondary Ions Mass Spectroscopy. . Méthode d'analyse élémentaire.

SRF : « supraconductivité radiofréquence », domaine des applications radiofréquences de la supraconductivité, principalement les cavités et les systèmes pour accélérateurs.

STM : Scanning Tunneling Microscopy.

Synchrotron : accélérateur de type circulaire.

TEM : « Transmission Electron Microscope », microscope électronique en transmission.

Texture : Orientation préférentielle des grains (microcristallites) du matériau, souvent spécifique d'un type de réseau cristallin et du mode de déformation employé.

Tonnelage : opération de polissage mécanique qui consiste à introduire des « granulés » de diverses tailles et nature à l'intérieur des cavités. L'abrasion se fait grâce à des mouvements de rotation plus ou moins complexes.

Transition de Peierls : modification de structure qui apparaît à basse température et qui fait passer un métal ou un semi-conducteur à l'état isolant.

Valve : voir métal valve

XFEL : « X Free Electron Laser », projet européen de laser à électrons libres décidé fin 2007, et qui va nécessiter ~800 cavités 9-cellules 1.3 GHz.

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy, également appelée ESCA. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

Références

- [1] H. Padamsee, J. Knobloch, and T. Hays, "RF superconductivity for accelerators". 1998: J. Willey & son.
- [2] A. Brinkmann, et al. "Performance degradation in several TESLA 9-cell cavities due to weld imperfections.". in 8th workshop on RF superconductivity. 1997. Abano Terme (Padova), Italy.
- [3] E.H. Brandt. "Electrodynamics of superconductors exposed to high frequency fields". in International workshop on thin films and new ideas for pushing the limit of RF superconductivity. 2006. Legnaro National Laboratories (Padua) ITALY.
- [4] Gurevich, "Multiscale mechanisms of SRF breakdown". *Physica C*, 2006.
- [5] Voir http://tdserver1.fnal.gov/project/workshops/RF_Materials/talks/Hasan_Sethna_superheating%20field.ppt par exemple :
- [6] P. Bauer, et al., "Evidence for non-linear BCS resistance in SRF cavities ". *Physica C*, 2006. **441**: p. 51-56.
- [7] H. Safa, communication personnelle
- [8] A. Aizaz, et al., "Measurements of Thermal Conductivity and Kapitza Conductance of Niobium for SRF Cavities for Various Treatments". *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 2006. **17**(2): p. 1310-1313.
- [9] J. Amrit, C.Z. Antoine, TBP
- [10] J. Amrit, et al., "On intrinsic thermal limitations of superconducting cavities : Kapitza resistance". *Advances in Cryogenic Engineering*, 2002. **47**(A): p. 499-506.
- [11] R. Crooks, http://tdserver1.fnal.gov/project/workshops/RF_Materials/agenda.htm
- [12] B. Visentin, J.P. Charrier, and B. Coadou. "Improvement of superconducting cavity performances at high accelerating gradients". in EPAC'98. 1998. Stockholm.
- [13] B. Visentin. "Q-Slope at high gradient : review of experiments and theories". in 11th Workshop on RF superconductivity. 2003. Travenmünde.
- [14] B. Visentin. "Low, medium and high field Q-slopes change with surface treatments". in Pushing the limits of RF superconductivity workshop. 2004. ANL, USA.
- [15] G. Ciovati. "Review of high field Q slope, cavity measurements". in SRF 2007. 2007. Beijing, China.
- [16] P. Kneisel. "Preliminary experience with "in-situ" baking of niobium cavities.". in 9th Workshop on RF Superconductivity. 1999. Santa Fe , NM, USA.
- [17] S. Casalbuoni, et al., "Surface superconductivity in Nb for superconducting RF cavities". *Nuclear Instrumentation and Methods in Physical Research A*, 2005. **538**: p. 45-64.
- [18] E.S. Crawford and J.S. Anderson, "Homogeneous solid state transformations in niobium oxides". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A (Mathematical-and-Physical-Sciences)*, 1982. **304**(1485): p. 327-64.
- [19] J. Halbritter, "On the oxidation and on the superconductivity of niobium". *Applied Physics A*, 1987. **43**: p. 1-28.
- [20] M.L.A. Robinson and H. Roetschi, "AC polarisation in B-modification Nb₂O₅ single crystals". *J. Phys. Chem. Solids*, 1968. **29**: p. 1503-1510.
- [21] J.S. Sheasby and B. Cox, "Oxygen diffusion in Alpha-Niobium pentoxide". *J. Less-Common Metals*, 1968. **15**: p. 129-35.
- [22] C. Chianelli, et al. "Very low current field electron emission from anodized niobium". in 5Th workshop on RF superconductivity. 1991.
- [23] C.Z. Antoine, et al. "Dust contamination during chemical treatment of RF cavities : symptoms and cures". in 5th Workshop on RF superconductivity. 1991. DESY, Hambourg, Germany.
- [24] C.Z. Antoine, et al. "Avoiding dust contamination during chemical treatment of RF cavities ?". in 3rd EPAC. 1992. Berlin.

- [25] C.Z. Antoine, et al. "Rôle de la contamination dans les cavités pour accélérateurs de particules". in CONTAMINEXPERT. 1993. PARIS.
- [26] C.Z. Antoine. "Statistical analysis of the risk of dust contamination during assembling of RF cavities". in 6th Workshop on RF superconductivity. 1993. CEBAF, USA.
- [27] M. Jimenez, et al., "Electron field emission from selectively contaminated cathodes". *Journal-of-Physics-D-(Applied-Physics)*, 1992. **26**(9): p. 1503-9.
- [28] A. Zeitoun-Fakiris and B. Juttner, "On the dose of bombarding residual gas ions for influencing pre-breakdown field emission in a vacuum,". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1991. **24**: p. 750-756.
- [29] I. Arfaoui, "Stoéchiométrie, structure et tenue en champ électrique d'un film ultramince de NbO_{x-1} sur Nb(110)", in *Physique des surfaces et Science des matériaux*. 2001, Ecole Centrale Paris: Sceaux.
- [30] S. Bousson, et al. "SRF Cavity Stiffening by Thermal Spraying ". in EUPAC 2000. 1999. Vienna, Au.
- [31] E. Harms, et al. "Status of 3.9-GHz Superconducting RF Cavity technology at Fermilab". in LINAC 2006. 2006. Knoxville, Tennessee USA.
- [32] H. Jiang, et al. "Mechanical properties, microstructure, and texture of electron beam butt welds in high purity Niobium.". in PAC 2003. 2003. Portland, Oregon, USA.
- [33] J.F. Fries, "Influence des éléments interstitiels(O, C, N) sur le comportement plastique en traction du niobium polycristallin entre -253 C et 850 C.". 1972, Paris XI: Orsay.
- [34] E. Massoni, "Approche scientifique des procédés de mise en forme-Vol 3 : Emboutissage "(scientific approach to forming processes- Vol 3 : deep drawing), courses from the " Ecole des mines de Paris """. 1994.
- [35] P. Mazot, "Etude du durcissement du aux interstitiels dans le niobium par variation de la concentration d'oxygène et du taux de déformation. (Study of the interstitially related hardening zones of niobium by variation of the oxygen concentration and in the tensile deformation rate)", in *Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique*. 1970: Poitiers, France.
- [36] W. Singer, DESY, communication personnelle
- [37] C.Z. Antoine and D. Cochet. "Hydroforming of niobium RF cavities : mechanical properties of Nb in relation to its forming ability". in 7th SRF International Workshop. 1995. Gif-sur-Yvette, France.
- [38] T. Bieler (MSU), K.T. Hartwig (Texas AM), R. Crooks (Black Lab) ; personal communications
- [39] Kneisel. "Performance of large grain and single crystal Nb cavities". 2005.
- [40] W. Singer, X. Singer, and P. Kneisel, "A Single Crystal Niobium RF Cavity of the TESLA Shape". *AIP Conference Proceedings*, 2007. **927**: p. 133-140.
- [41] C. Compton, et al., "Single Crystal and Large Grain Niobium Research at Michigan State University". *AIP Conference Proceedings*, 2007. **927**: p. 98-105.
- [42] J. Knobloch, et al. "High-Field Q Slope in superconducting cavities du to magnetic field enhancement at grain boundaries". in 9th Workshop on RF Superconductivity. 1999. Santa Fe , NM, USA.
- [43] Amrit, "Nanoscale heat conduction at a silicon-superfluid helium boundary". *Superlattices and Microstructures*, 2004. **35**: p. 187-194.
- [44] C. Roques-Carmes, et al., "Geometrical description of surface topography by means of an equivalent conformal profile model.". *Int. J. Mach. Tools Manufact.*, 1998. **38**(5-6): p. 573-579.
- [45] V. Palmieri, C. Roncolato, personal communication
- [46] A.A. Polyanskii, et al. "Review of magneto-optical result on high purity Nb for superconducting RF application.". in *International workshop on thin films and new ideas for pushing the limit of RF superconductivity*. 2006. Legnaro National Laboratories (Padua) ITALY.
- [47] S. Berry, C. Antoine, and M. Desmons. "Surface morphology at the quench site". in EPAC 2004. 2004. Lucern, Switzerland.

- [48] C.Z. Antoine, et al. "The role of atomic hydrogen in Q-degradation of niobium superconducting cavities: the analytical point of view". in 5th Workshop on RF superconductivity. 1991. DESY, Hambourg, Germany.
- [49] Z.H. Sung, et al. "An investigation of the influence of grain boundaries on flux penetration in high purity large grain niobium for particule accelerators". in SRF 2007. 2007. Beijing.
- [50] Isagawa. "Additional RF resistance due to H motion in NbH". in SRF 1991. 1991. Hamburg.
- [51] C. Antoine and S. Berry. "H in Niobium : origin and method of detection". in 1st International Workshop on hydrogen in material and vacuum systems. 2002. Newport News, USA.
- [52] C.Z. Antoine, S. Berry, and H. Shou. "Hydrogen surface analysis of niobium in function of various electrochemical conditions". in 11th workshop on RF SUpErconductivity. 2003. Lübeck, Germany.
- [53] J.A. Rodriguez and R. Kircheim, "More evidence for the formation of a dense Cottrell cloud of hydrogen (hydride) at dislocation in niobium and palladium". Scripta Metallurgica, 1983. 17: p. 159-164.
- [54] M. Stern and C.R. Bishop, "8 : Corrosion and electrochemical behavior", in Colomium and Tantalum, F.T. Sisco and E. Epreman, Editors. 1963, John Wiley and Sons: New York. p. 304-346.
- [55] C.Z. Antoine, et al. "Nuclear microprobe studies of impurities segregation in niobium used for radiofrequency cavities". in 8th workshop on RF superconductivity. 1997. Abano Terme (Padova), Italy.
- [56] C.Z. Antoine, "RF material investigation by sample analysis". Particle accelerators, 1997. 60(1-4).
- [57] C.Z. Antoine, et al. "Alternative Approaches for Nb Superconducting Cavities Surface Treatment (Invited paper)". in 9th Workshop on RF Superconductivity. 1999. Santa Fe , NM, USA.
- [58] C.Z. Antoine, et al. "Morphological and Chemical studies of Nb Samples after Various Surface Treatment". in 9th Workshop on RF Superconductivity. 1999. Santa Fe , NM, USA.
- [59] C. Antoine, et al. "Surface studies : methods of analysis and results (Invited paper)". in 10th Workshop on RF Superconductivity. 2001. Tsukuba, Japan.
- [60] C.Z. Antoine, "Analysis of Impurities in High Purity Niobium: surface vs bulk ". MATÉRIAUX & TECHNIQUES 2003. 91(7-9): p. 45-50
- [61] C.Z. Antoine. "Overview of Surface Measurements: What Do Surface Studies Tell Us about Q-Slope?". in Pushing the limits of RFsuperconductivity workshop. 2004. ANL, IL, USA.
- [62] Résultats non publiés
- [63] M. Grundner and J. Halbritter, "XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium". J. Appl. Phys., 1980. 51(1): p. 397-405.
- [64] M. Grundner and J. Halbritter, "On the natural Nb₂O₅ growth on Nb at room temperature". Surface Science, 1984. 136: p. 144-154.
- [65] A.D. Batchelor, et al. "TEM and SIMS Analysis of (100), (110), and (111) Single Crystal Niobium". in Single crystal and large grain niobium technology: International Niobium Workshop. 2006. Araxa (Brazil), 30 October-1 November AIP Conf. Proc 927.
- [66] M.J. Dignam, "Mechanisms of ionic transport through oxide films", in Oxides & oxide films, J. Diggled, Editor. 1973: New York.
- [67] H.M. Sammour, "Anodic polarisation of Nb in various acids media and in NaOH". Indian journal of chemistry, 1979. 17(A): p. 237-241.
- [68] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Nb/key.html>
- [69] K. Asano, et al., "XPS and AES studies of thin oxide layers on Nb for superconducting RF cavities". 1988, KEK.KEK 88-2
- [70] K.E. Yoon, et al., "Atomic-Scale Chemical-Analyses of Niobium for Superconducting Radio-Frequency Cavities". Applied Superconductivity, IEEE Transactions on, 2007. 17(2): p. 1314-1317.

- [71] I. Arfaoui, et al., "Evidence for a large enrichment of interstitial oxygen atoms in the nanometer-thick metal layer at the NbO/Nb (110) interface". *Journal of Applied Physics*, 2002. **91**(11): p. 9319-9323.
- [72] O. Hellwig, "Oxidation of Epitaxial Nb(110) Films: Oxygen Dissolution and Oxide Formation", in Fakultät für Physik und Astronomie. 2000, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.
- [73] A. Chincarini, et al. "Statistical approach to XPS analysis: Application to niobium surface treatment". in 10th Workshop on RF Superconductivity. 2001. Tsukuba, Japan.
- [74] A. Romanenko. "Review of High Field Q-slope, Surface Measurements". in SRF 2007. 2007. Beijing, China.
- [75] K. Yoon, E., et al., "Atomic-scale chemical analyses of niobium oxide/niobium interfaces via atom-probe tomography". *Applied Physics Letters*, 2008. **93**(13): p. 132502.
- [76] J. Sebastian, et al. "Atom-probe tomographic analyses of Nb SRF cavity materials". in SRF 2005. 2005. Cornell, USA.
- [77] M. Delheusy, "X-Ray investigation of Nb/Oxide interfaces". 2008, Orsay/Stuttgart: Orsay/Stuttgart.
- [78] H. Dosch, A.V. Schwerin, and J. Peisl, "Point-defect induced nucleation of the ω -phase". *Physical Review B*, 1986. **34**(3): p. 1654-1660.
- [79] Travail effectué au max planck Institut par R. Kurta en collaboration avec Méliissa Delheusy
- [80] M. Delheusy, et al., "Interstitial oxygen at Nb/Oxide interface observed by X-rays.". *APL*, 2008. **92**(101911).
- [81] E.L. Wolf, et al., "Proximity Electron Tunneling Spectroscopy I. Experiments on Nb". *Journal of Low Temperature Physics*, 1980. **40**(1/2): p. 19-50.
- [82] G.B. Arnold, et al., "Proximity Electron Tunneling Spectroscopy. II. Effects of the Induced N-Metal Pair Potential on Calculated S-Metal Properties". *Journal of Low Temperature Physics, Vol. , Nos. , 1980.* **40**(3/4): p. 225-246.
- [83] T. Proslie, et al., "Tunneling study of SRF cavity grade Nb: evidence of possible magnetic scattering at the surface.". *APL*, 2008. **92**: p. 212505.
- [84] H. Shiba, *Prog. Theor. Phys.* 40, 435 (1968) et *Prog. Theor. Phys.* 50, 50 (1973).
- [85] T. Proslie, et al., "Tunneling study of SRF cavity-grade niobium". *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 2008. **93**
- [86] T. Proslie, et al. "Results from atomic layer deposition and tunneling deposition for superconducting RF cavities.". in EPAC 08. 2008. Genoa, Italy.
- [87] T. Proslie, et al., "Improvement and protection of niobium surface superconductivity by Atomic Layer Deposition and heat treatment". *APL*, 2008. **93**: p. 192504.
- [88] M.J. Pellin, et al. "Initial tests of atomic layer deposition (ALD) coatings for superconducting RF systems.". in SRF 2007. 2007. Beijing, China.
- [89] B. Bonin and H. Safa, "Power dissipation at high fields in granular RF superconductivity". *Superconducting Science and Technology*, 1991. **4**: p. 257-261.
- [90] H. Safa, et al. "Specific Resistance Measurement of a Single Grain Boundary in Pure Niobium". in 9th Workshop on RF Superconductivity. 1999. Santa Fe, NM, USA.
- [91] http://tdserver1.fnal.gov/project/workshops/RF_Materials/talks/A-M_Valente-Feliciano_NewMaterialsOverview.ppt
- [92] M. Fouaidy, et al. "New results on RF properties of superconducting niobium films using a thermometric system". 2002: European Physical Society.
- [93] Gurevich, "Enhancement of RF breakdown field of SC by multilayer coating". *Appl. Phys.Lett.*, 2006. **88**: p. 12511.
- [94] N.V. Hoornick, et al., "Evaluation of Atomic Layer Deposited NbN and NbSiN as Metal Gate Materials". *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. **153**(5): p. G437-G442.
- [95] C.Z. Antoine, et al. "Hydroforming at Saclay : first issues". in 8th workshop on RF superconductivity. 1997. Abano Terme (Padova), Italy.

- [96] C. Antoine, S. Berry, and A. Aspart, "Comparative characterization of surface states after chemical and electrochemical treatments.". 2005, CEA.DAPNIA-84-215/CARE-Note-2004-032-SRF. p. 1-5
- [97] A. Aspart and C.Z. Antoine, "Study of the chemical behavior of hydrofluoric, nitric and sulfuric acids mixtures applied to niobium polishing". *Applied Surface Science*, 2004. **227**(1-4): p. 17-29.
- [98] F. Eozénu, "Electropolissage du niobium. Application aux cavités Supraconductrices Radiofréquence", in Institut National Polytechnique de Grenoble- CEA Saclay. 2006: Grenoble.
- [99] F. Eozenou, et al., "Electropolishing of Niobium : best EP Parameters", in CARE-Report-06-010-SRF. 2003. p. 1-52
- [100] A. Aspart, F. Eozenou, and C. Antoine, "Aluminum and sulfur impurities in electropolishing baths". *Physica C: Superconductivity*, 2006. **441**(1-2): p. 249-253.
- [101] D. Landolt, "Fundamental aspects of electropolishing". *Electrochimica Acta*, 1987. **32**(1): p. 1-11.
- [102] W.J.M. Tegart, et al., "Polissage électrolytique et chimique des métaux au laboratoire et dans l'industrie [The Electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry]". 1960: Dunod.
- [103] F. Éozénu, et al. "Single Cell Electro-polishing at CEA Saclay: first results.". in SRF 2007. 2007. Beijing, China.
- [104] J. Taguchi, <https://indico.desy.de/conferenceDisplay.py?confId=92>
- [105] à paraître dans les notes de la Technical Division, Fermilab, <http://tdserver1.fnal.gov/tplibry/TD-Notes/>
- [106] G.T. Meaden, "Electrical resistance of metals". 1965, Heywood books: London.
- [107] C. Zylberajch, "Composés d'insertion inorganiques en film de Langmuir-Blodgett". 1989, Université de ParisXI-Orsay: Orsay.
- [108] C. Zylberajch, A. Ruaudel-Textier, and A. Barraud, "Two-D monomolecular inorganic semiconductors inserted in a Langmuir-Blodgett matrix". *SYNTHETIC METALS*, 1988. **17**(B609).
- [109] C. Zylberajch, A. Ruaudel-Textier, and A. Barraud, "Properties of inserted mercury sulfide single layers in a Langmuir-Blodgett matrix". *THIN SOLID FILMS*, 1990. **179**: p. 9-14.
- [110] C. Zylberajch-Antoine, et al., " XPS characterization of inserted mercury sulfide single layers in a Langmuir-Blodgett matrix". *Applied Surface Science*, 1991. **52**(4): p. 323-7.