



ECOLE CENTRALE DES ARTS ET
MANUFACTURES

« ECOLE CENTRALE PARIS »

THESE
présentée par

Imad ARFAOUI

pour l'obtention du
GRADE DE DOCTEUR

Spécialités : *Physique des Surfaces et Sciences des Matériaux*

Laboratoire d'accueil : *CEA*

SUJET :

**STOËCHIOMÉTRIE, STRUCTURE ET
TENUE EN CHAMP ÉLECTRIQUE
D'UN FILM ULTRA MINCE DE NbO_x SUR Nb(110)**

soutenue le : **jeudi 01 mars 2001**

devant un jury composé de :

MM. P. BECKER

Président

R. PARODI

Rapporteur

L. PORTE

Rapporteur

J. COUSTY

H. SAFA

G. BLAISE

A mes parents.

***STÆCHIMÉTRIE, STRUCTURE ET TENUE
EN CHAMP ÉLECTRIQUE d'un FILM ULTRA
MINCE de NbO_{x»1} sur Nb(110)***

Imad ARFAOUI

CEA Saclay

SPCSI (Service de Physique et de Chimie des Surfaces et Interfaces)

SEA (Service d'Étude des Accélérateurs)

2001

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier **Jacques Cousty** pour sa précieuse aide durant ces 3 années de thèse. Sa patience, sa pédagogie, ses compétences scientifiques et ses qualités humaines m'ont permis de mener à bien mon travail. C'est pourquoi je tiens à lui manifester ici toute ma reconnaissance.

Mes très vifs remerciements à **Guy Blaise** pour son bon sens et le temps qu'il a su me consacrer.

Claire Antoine et **Henri Safa** m'ont permis de découvrir un domaine de la physique dont j'ignorais tout et d'en acquérir des compétences. Merci à **Claire** pour sa disponibilité et son amitié. Merci à **Henri** de m'avoir permis de présenter mon travail à un niveau national et international et pour son ouverture d'esprit.

Mes remerciements vont aussi à **Claude Guyot** pour son aide au LURE et sa gentillesse.

Que mes « Mamans du CEA », **Marie-Jo Guittet**, **Michèle Henriot** et **Danièle Sévin** reçoivent ici mes chaleureux et sincères remerciements pour m'avoir supporter, pour leur aide et leur amitié.

Je veux aussi remercier **Martine Gauthier** et **Luc Barbier** pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens à témoigner ma gratitude à **Jean Lapujolade** et **Bernard Salanon** qui m'ont fait découvrir le CEA et à **Georges Lozes**, **Guillaume Petite**, **Bernard Aune**, **Michel Julliard** et **Elisabeth Bouchaud** qui m'ont accueilli dans leur laboratoire.

Bien entendu rien n'a été possible sans la participation des techniciens : **Pascal Lavie**, **Frédéric Merlet**, **François Thoyer**, **Aldo Vittiglio**, **Salem Loued** et **Christophe Lubin**, ainsi que **Bruno** au LURE.

De façon générale, je tiens à remercier le personnel du SEA et du SPCSI (ex-SRSIM) pour leur accueil. Je pense particulièrement à **Loued**, **Mme Perrachon**, **Yolande** et **Elliane**.

Enfin, j'ai une pensée chaleureuse pour tous les thésards et les postdocs, passés et présents, que j'ai côtoyé : **Caroline**, **Isabelle**, **Antoine**, **Eric**, Ainsi que **Caroline**, **Isabelle**, **Eric**, **Frédéric**, **David**, **Laurent**, **Oleg**, **Sacha**, Merci à mes amis tunisiens **Fayçal** et **Sami**. Merci à tous pour les bons moments passés ensemble.

Merci . . .

Sincèrement, I mad.

SOMMAIRE

CHAPITRE I**INTRODUCTION** 1**CHAPITRE II****CAVITÉS HF SUPRACONDUCTRICES, NIOBIUM****ET OXYDES DE NIOBIUM** 9**INTRODUCTION** 11

I. LES CAVITÉS HF SUPRACONDUCTRICES	11
<u>I-A. Généralités</u>	11
<u>I-B. Principe de fonctionnement</u>	12
<u>I-C. Limitations du champ accélérateur</u>	14
<u>I-C.1. L'émission de champ</u>	14
I-C.1. (a) <u>Modèle de Fowler-Nordheim</u>	15
I-C.1. (b) <u>Origines physiques de β et A_e</u>	17
<u>I-C.2. Optimisation des performances des cavités</u>	18
<u>I-C.3. Conclusion</u>	20

II-. LE NIOBIUM ET LES OXYDES DE NIOBIUM	21
<u>II-.A. Le niobium</u>	21
<u>II-.A.1. Propriétés physiques et cristallographie</u>	21
<u>II-.A.2. Impuretés interstitielles</u>	21
II-.A.2. (a) <u>Mesure macroscopique de la pureté du niobium</u>	23
II-.A.2. (b) <u>Diffusion et ségrégation de l'oxygène dans le niobium</u>	24
<u>II-.B. Les oxydes de niobium</u>	28
<u>I-.B.1. Propriétés physiques et cristallographie des oxydes massiques</u>	28
I-.B.1. (a) NbO	28
I-.B.1. (b) <u>NbO₂</u>	32
I-.B.1. (c) <u>Nb₂O₅</u>	32
I-.B.1. (d) <u>Energies de liaison des électrons 3d du niobium par ESCA</u>	33
<u>I-.B.2. Couche mince d'oxydes de niobium sur niobium</u>	33
<u>I-.B.3. Structures superficielles des oxydes de niobium</u>	36
<u>I-.B.4. Conclusions</u>	41
III-. SUJET DE THÈSE	41
<u>RÉFÉRENCES</u>	45

CHAPITRE III**CARACTÉRISATION D'UNE COUCHE MINCE****D'OXYDE DE NIOBIUM SUR Nb(110) 49****INTRODUCTION 51****I. LES ÉCHANTILLONS ET LEURS PRÉPARATIONS 51****I.-A. Préparation ex situ 51****I.-B. Préparation sous ultravide 52****I.-B.1. Bombardement ionique et recuit 52****I.-B.2. Exposition à l'oxygène 54****II. STœCHIOMÉTRIE DE L'EXTRÊME SURFACE PAR SNC 54****II.-A. Analyse qualitative des spectres de photoémission 55****II.-A.1. Conditions d'obtention des spectres 55****II.-A.2. Observations et résultats 55****I.-A.2. (a) Généralités 55****I.-A.2. (b) Stratigraphie 58****II.-A.3. Conclusions partielles 60**

<u>II-B. Détermination des différentes contributions aux déplacements du niveau de cœur Nb3d^{5/2}</u>	60
<u>I-B.1. Choix de la décomposition</u>	61
I-B.1. (a) <u>Pic PM</u>	64
I-B.1. (b) <u>Pic PO</u>	65
<u>I-B.2. Résultat de la décomposition et discussion</u>	65
I-B.2. (a) <u>Identification chimique des pics</u>	65
I-B.2. (b) <u>Pic de surface / Pic de volume</u>	69
<u>I-B.3. Etudes exploratoires de l'influence de l'oxygène</u>	70
I-B.3. (a) <u>Généralités</u>	70
I-B.3. (b) <u>Décomposition des spectres et discussion</u>	74
<u>I-B.4. Conclusions partielles</u>	75
<u>II-C. Valences du niobium dans la couche mince</u>	75
<u>II-C.1. Région 1</u>	77
<u>II-C.2. Région 2</u>	78
<u>II-D. Conclusions</u>	80
<u>RÉFÉRENCES</u>	81

CHAPITRE IV**STRUCTURE D'UNE COUCHE MINCE****D'OXYDE DE NIOBIUM SUR Nb(110) 83****INTRODUCTION 85****I. DEL 85****I.-A. Résultats et interprétation 85****I.-A.1. Existence de deux domaines pour la surstructure 86****I.-A.2. Le réseau Nb(110) 86****I.-A.3. Etudes des clichés DEL d'un domaine de la surstructure 90****I.-A.3. (a) Nb(110) et maille de coïncidence de la surstructure 90****I.-A.3. (b) Maille atomique de la surstructure 91****I.-B. Discussion 91****I.-C. Conclusions 96****II-. STM 97****II-.A. Observations et résultats 98****II-.A.1. Arrangements quasi-périodiques de bâtonnets en lamelles 98****II-.A.2. Surfaces à marches 103**

II-.A.3. <u>Résolution atomique</u>	104
II-.A.4. <u>Diffraction des rayons X</u>	104
II-.B. <u>Relation d'épitaxie</u>	109
I-.B.1. <u>Quantification de la distance séparant deux bâtonnets proéminents contigus</u>	109
I-.B.1. (a) <u>Bâtonnets appartenant à la même lamelle</u>	109
I-.B.1. (b) <u>Bâtonnets appartenant à deux lamelles contiguës</u>	110
I-.B.2. <u>Relation d'épitaxie partielle</u>	110
II-.C. <u>Influence de différents paramètres sur les images STM</u>	116
II-.C.1. <u>Influence de V_t</u>	117
II-.C.2. <u>Influence de PO_2</u>	121
III-. DISCUSSION	122
III-.A. <u>Comparaison des résultats de STM et de DEL</u>	127
I-.B.1. <u>Structure complexe imparfaitement cristallisée</u>	127
I-.B.2. <u>Existence de deux domaines</u>	127
I-.B.3. <u>Aire de la maille élémentaire et périodicité</u>	127
III-.B. <u>Pavage de NbO(110) par des nanocristaux de NbO(111)</u>	128
III-.C. <u>Conclusions</u>	131
<u>RÉFÉRENCES</u>	134

CHAPITRE V

<u>EFFETS DU CHAMP ÉLECTRIQUE</u>	135
<u>INTRODUCTION</u>	137
I. MODIFICATIONS D'UNE SURFACE PAR STM	137
I-.A. <u>Interactions pointe-surface</u>	137
I-.B. <u>Transferts de matière entre la pointe et la surface</u>	138
I-.C. <u>Evaporation de champ</u>	138
I-.D. <u>Les oxydes</u>	140
II-. LE NIOBIUM ET LES OXYDES DE NIOBIUM	141
II-.A. <u>Mode opératoire</u>	141
II-.B. <u>Paramètres influençant l'apparition des modifications</u>	146
II-.B.1. <u>Le courant tunnel I_t, le balayage et les pointes</u>	146
II-.B.2. <u>La polarité V_m</u>	147
II-.B.3. <u>La valeur de V_m</u>	147
III-. ORIGINES ET NATURE DES MODIFICATIONS	150

IV-. CONCLUSION	151
------------------------	------------

<u>RÉFÉRENCES</u>	153
--------------------------	------------

CHAPITRE VI

<u>DISCUSSION</u>	155
--------------------------	------------

<u>INTRODUCTION</u>	157
----------------------------	------------

I-. MODÉLISATION ATOMIQUE TRIDIMENSIONNELLE DE LA COUCHE D'OXYDE SUPERFICIELLE NbO_{x»1}	157
---	------------

I-.A. <u>Evaluation de l'épaisseur de la couche d'oxyde</u>	157
--	------------

I-.A.1. <u>Décomposition du spectre de photoémission d'une surface abrasée pour $h\nu = 260$ eV et $\theta = 90^\circ$</u>	158
---	------------

I-.A.2. <u>Calcul de l'épaisseur du film d'oxyde</u>	161
---	------------

I-.B. <u>Modélisation atomique rigide du nanocristal NbO(111)</u>	162
--	------------

I-.B.1. <u>Modèle à une couche</u>	165
---	------------

I-B.2. <u>Modèle à deux couches</u>	165
I-B.3. <u>Modèle atomique tridimensionnelle</u>	171
I-B.4. <u>Comparaison avec les images STM à haute résolution et limites du modèle</u>	172
I-C. <u>Origine de la morphologie du nanocristal</u>	177
I-C.1. <u>Limitation longitudinale</u>	177
I-C.2. <u>Formation des bâtonnets</u>	177
I-D. <u>Comparaison avec la littérature</u>	178
II- CONSÉQUENCES SUR LES PERFORMANCES DES CAVITÉS	180
I-A. <u>Stratigraphie et profil de concentration en oxygène</u>	180
I-B. <u>Approche microscopique de l'émission de champ</u>	182
I-C. <u>Conductivité électrique et interface réelle</u>	183
<u>RÉFÉRENCES</u>	186

CHAPITRE VII

CONCLUSION GÉNÉRALE

187

ANNEXES

ANNEXE I

Techniques expérimentales

195

ANNEXE II

Composition chimique superficielle en SEA et en ESCA

235

Chapitre I

INTRODUCTION

Les oxydes constituent une classe de matériaux aux développements multiples et aux applications variées. Ils sont en général présents, souvent de manière incontrôlée, chaque fois qu'un matériau est en contact avec l'air ambiant. Ils jouent un rôle important dans les phénomènes de corrosion et déterminent les propriétés macroscopiques des surfaces réelles (rugosité, lubrification,...). Ils jouent un rôle clé dans un large éventail de domaines technologiques. Certains sont de bons catalyseurs. On utilise par exemple des agrégats de métaux de transition lors de catalyse hétérogène [1]. Dans l'industrie moderne, particulièrement en optique, les oxydes servent de supports à des couches minces métalliques. En électronique, on les utilise comme couches intermédiaires dans les dispositifs électroniques (transistors MOS) ou de supports de couches de polymères greffés. D'autres applications dans la détection de gaz et l'étude de la corrosion sont à signaler [2].

Les oxydes peuvent être isolants, semi-conducteurs, métalliques ou avoir un comportement hybride suivant les conditions dans lesquelles on les utilise. MgO, SiO₂, Cr₂O₃ et Al₂O₃ sont isolants. Par contre, les oxydes MnO, FeO, CoO, NiO, TiO₂ sont semi-conducteurs. TiO, VO, NbO, CrO₂, WO₂ et RhO₂ sont quant à eux conducteurs, voire supraconducteurs. Enfin, Ti₂O₃ et V₂O₃, ainsi que NbO₂ et VO₂ ont à la fois des comportements semi-conducteurs et métalliques [2, 3].

Les oxydes des éléments de transition (TiO₂, WO₃, V₂O₃, FeO, NbO,...) occupent une position de choix, dans la mesure où de nombreuses propriétés physiques, comme les mécanismes de conduction ou d'interactions magnétiques, sont le plus souvent liées à l'existence de couches partiellement remplies (Tableau 1). C'est pourquoi, la recherche sur les surfaces oxydées connaît un formidable développement depuis 10 ans [3, 4]. Des progrès importants ont été réalisés, expérimentalement et par la modélisation, malgré la spécificité de ce domaine encore peu exploré. On peut citer, par exemple, l'étude des surfaces MgO [5, 6], α -Al₂O₃ [7] et TiO₂ [8, 9]. Mais aussi, la synthèse et l'étude de films minces d'oxydes FeO [10, 11], Fe₂O₃ [12], et Fe₃O₄ [12]. Ces travaux ont conduit les théoriciens à modéliser des surfaces défectives et/ou polaires, ainsi que des interfaces métal/oxyde et oxyde/métal. L'analyse de telles surfaces est d'abord réalisée par les techniques classiques d'analyse de surfaces : la **Spectroscopie d'Electrons Auger (SEA)**^(*), la **spectroscopie de photoélectrons à l'aide de la raie K_a de l'aluminium ou du magnésium (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ou ESCA)**^(*) ou à l'aide du **rayonnement synchrotron (Spectroscopie de Niveau de Cœur ou SNC)**^(*) et la **Diffraction d'Electrons Lents (DEL)**^(*). Notons que les Microscopies Electroniques à Balayage et à Transmission (MEB et MET) sont souvent utilisées [13]. D'autres techniques, plus rarement

utilisées parce que nouvelles, permettent une investigation plus détaillée de ces surfaces oxydées : la **microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy ou STM)^(*)** et la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM). En effet, en STM et en AFM, outre les problèmes inhérents à ces techniques, la présence de défauts et/ou de surfaces polaires, ainsi que le caractère isolant d'un grand nombre d'oxydes rendent leurs résultats difficiles à interpréter. On peut illustrer cela avec les premières investigations concernant l'étude en STM de surfaces de niobium sous ultravide, recouvertes d'une couche naturelle d'oxydes. Pourquoi alors étudier des surfaces de niobium ?

Des cavités hyperfréquences (HF) [14] supraconductrices en niobium, recouvertes d'une couche naturelle d'oxydes, sont utilisées pour accélérer des particules. Elles sont utilisées en physique des particules (CERN, TESLA, ...) et en physique nucléaire (CEBAF, transmutation des déchets nucléaires et sources de spallation). Ces cavités dont les parois supportent des champs électromagnétiques très intenses voient en particulier leurs performances limitées par l'émission spontanée d'électrons à partir de défauts superficiels (émission de champ) dont la taille est inférieure ou égale au micron. L'obtention de gradients accélérateurs supérieurs au champ limite actuel ($\approx 70 \text{ MV.m}^{-1}$ au niveau de la surface) nécessite donc une connaissance de la structure superficielle de ces cavités à des échelles allant jusqu'au nanomètre [15]. Les surfaces que nous avons étudiées dans un premier temps, proviennent d'une tôle de cavité HF supraconductrice utilisée dans les accélérateurs de particules. Après avoir introduit un échantillon dans l'enceinte ultravide, sur l'image de cette surface brute obtenue en STM (Figure1(a)), on observe une structure désordonnée (le codage des couleurs s'interprète de la façon suivante : Les zones blanches se situent au-dessus du plan moyen de la surface imagée et les zones noires en dessous). Mais, en préparant cette surface sous ultravide, on voit apparaître une structure cristalline pseudo-périodique dont les éléments constitutifs principaux sont des bâtonnets (objets allongés blancs et proéminents) d'une trentaine d'angströms de longueur (Figure1(b)). A quoi correspond cette structure en bâtonnets ?

La chimie et l'orientation cristallographique de cette surface étant inconnues, il est impossible de l'identifier. Cela serait rendu possible si l'on travaillait avec une surface de référence dont l'orientation est connue. Par exemple, la face dense d'un monocristal de niobium qui correspond à l'orientation la plus fréquente des grains des polycristaux de niobium.

Sc²¹	Ti²²	V²³	Cr²⁴	Mn²⁵	Fe²⁶	Co²⁷	Ni²⁸
$3d$ $4s^2$	$3d^2$ $4s^2$	$3d^3$ $4s^2$	$3d^5$ $4s$	$3d^5$ $4s^2$	$3d^6$ $4s^2$	$3d^7$ $4s^2$	$3d^8$ $4s^2$
Y³⁹	Zr⁴⁰	Nb⁴¹	Mo⁴²	Tc⁴³	Ru⁴⁴	Rh⁴⁵	Pd⁴⁶
$4d$ $5s^2$	$4d^2$ $5s^2$	$4d^4$ $5s$	$4d^5$ $5s$	$4d^6$ $5s$	$4d^7$ $5s$	$4d^8$ $5s$	$4d^{10}$ –
La⁵⁷	Hf⁷²	Ta⁷³	W⁷⁴	Re⁷⁵	Os⁷⁶	Ir⁷⁷	Pt⁷⁸
$5d$ $6s^2$	$4f^{14}$ $5d^2$ $6s^2$	$5d^3$ $6s^2$	$5d^4$ $6s^2$	$5d^5$ $6s^2$	$5d^6$ $6s^2$	$5d^9$ –	$5d^9$ $6s$

Tableau 1

Métaux de transition et leur structure électronique.

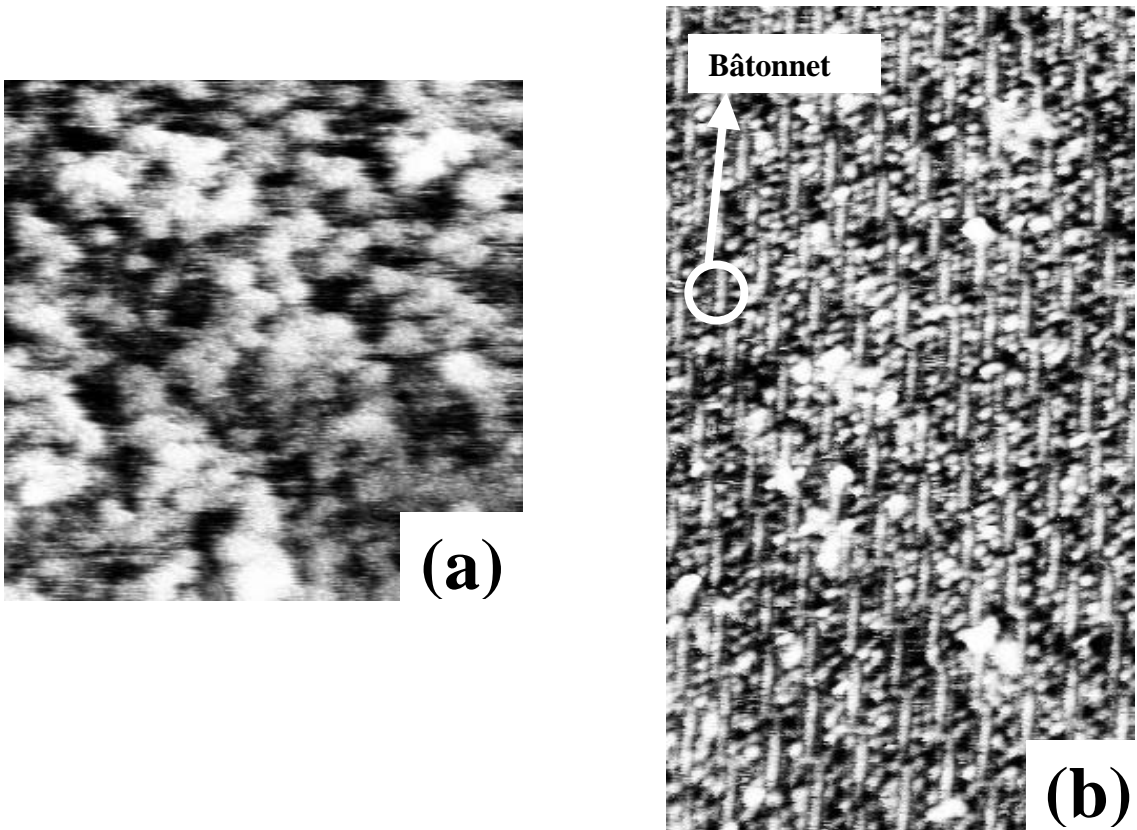


Figure1

Images STM d'une surface de niobium provenant d'une tôle de cavité supraconductrice utilisée dans les accélérateurs de particules.

- (a) Surface brute d'oxyde(s) de niobium (205 nm x 205 nm).
- (b) Surface d'oxyde(s) de niobium préparée sous ultravide (18 nm x 38 nm).

Après de brefs rappels sur les cavités HF supraconductrices et les oxydes de niobium, permettant d'introduire précisément les enjeux et le but de cette thèse (Chapitre II), on présentera les investigations concernant respectivement la chimie et la structure des surfaces de niobium étudiées principalement par SNC et STM dans les chapitres III et IV. Dans le cadre de l'étude de l'émission de champ, le Chapitre V traitera des premiers résultats concernant l'étude STM de l'influence d'un fort champ électrique sur ces surfaces de niobium. Avant de conclure (Chapitre VII), on discutera l'ensemble des résultats dans le Chapitre VI.

^(*) *Ces techniques sont décrites dans l'Annexe I.*

- [1] N. Ichikuni et al., *Catalysis Today*, **28**, 49 (1996).
- [2] J.B. Goodenough, *Les Oxydes des Métaux de Transition*, Ed. Gauthier-Villard (1973).
- [3] H.J. Freund et al., *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 283 (1996).
- [4] C. Noguera, *Physique et Chimie des Surfaces d'Oxydes.*, Ed. Eyrolles-CEA (1995).
- [5] M. Prutton et al., *Surf. Sci.*, **89**, 95 (1979).
- [6] T. Gustafsson et al., *Surf. Rev. Lett.*, **3(4)**, 1561 (1996).
- [7] R.M. Jaeger et al., *Surf. Sci.*, **259**, 235 (1991).
- [8] H. Nörenberg et al., *Surf. Sci.*, **446**, L83 (2000).
- [9] A. Howard et al., *Surf. Sci.*, **448**, 131 (2000).
- [10] H. Ritter et H. J. Grabke., *Surf. Sci.*, **109**, 1 (1981).
- [11] A. Wight et al., *Surf. Sci.*, **331-333**, 133 (1995).
- [12] M. Ritter et al., *Phys. Rev. B.*, **57(12)**, 7240 (1998).
- [13] E.S. Crawford et J.S. Anderson, *Phil. R. Soc. Lond.*, **A304**, 327 (1982).
- [14] H. Padamsee et al., *RF Superconductivity for Accelerators*, J. Wiley & Sons Inc., New York, (1998).
- [15] M. Luong, *Thèse* Université Paris VI (1997).

Chapitre II

**CAVITÉS HF SUPRACONDUCTRICES,
NIOBIUM ET OXYDES DE NIOBIUM**

INTRODUCTION

Après un bref état des connaissances sur les cavités HF et l'émission de champ, on présentera les principales propriétés du niobium et de ses oxydes. En particulier, au travers des différentes contributions à l'étude de la croissance des oxydes de niobium sur le niobium, on fera une étude bibliographique de l'oxydation du niobium. On introduira enfin le sujet de cette thèse.

I-. LES CAVITÉS HF SUPRACONDUCTRICES

I-.A. Généralités

L'obtention de faisceaux de particules chargées (électrons, ions,...) de très haute énergie (plusieurs centaines de GeV) nécessite de très hauts champs accélérateurs (plusieurs dizaines de MV.m^{-1}) [1]. La supraconductivité HF [2-5] a rendu possibles certaines réalisations qui étaient impensables avec la technologie classique des cavités HF en cuivre. En effet, aujourd'hui, les accélérateurs de particules sont équipés de cavités supraconductrices fonctionnant avec fiabilité à des champs électriques compris entre 5 et 10 MV.m^{-1} . Ces cavités ne dissipent dans leurs parois que quelques watts par mètre, alors que les pertes en continu, dans les cavités classiques en cuivre, avoisinent 10^5 à 10^6 W.m^{-1} [6]. Le niobium est le matériau le plus couramment utilisé pour fabriquer ces cavités HF supraconductrices. Outre sa facilité d'usinage [7, 8], il a la plus haute température critique de tous les métaux purs ($T_c = 9.25 \text{ K}$) et le champ magnétique critique de première espèce le plus élevé ($B_{c1} = 170 \text{ mT}$). Les cavités, plongées dans un bain d'hélium liquide, fonctionnent à des températures comprises entre 1.8 K à 4.2 K . Les nouvelles céramiques «haute - T_c », a priori plus séduisantes, posent encore d'importants problèmes technologiques (usinage, tenue en fort champ électrique,...) et leurs performances intrinsèques interdisent encore leur utilisation en champ magnétique élevé.

I-B. Principe de fonctionnement

Les principales caractéristiques d'une cavité accélératrice sont le champ accélérateur E_{acc} (valeur du champ électrique servant effectivement à accélérer les particules chargées), le champ maximal de surface E_{pic} (valeur maximum du champ électrique à la surface de la cavité) et le facteur de qualité (intrinsèque) Q_0 de la cavité (rapport entre l'énergie emmagasinée et la puissance dissipée dans les parois de la cavité).

La puissance HF injectée établit une distribution de champ électromagnétique dépendant du mode de résonance de la cavité qui est excité. Pour le mode fondamental (correspondant à la fréquence la plus basse), un champ électrique axial permet l'accélération de particules chargées traversant longitudinalement la cavité qui a une symétrie axiale (axe du faisceau de particules) (Figure1). L'énergie des particules accélérées impose la géométrie de la cavité. Par exemple, pour des particules relativistes, les cavités supraconductrices présentent une section axiale de forme elliptique (Figure1) [6]. Pour cette géométrie, la fréquence de résonance varie alors entre 350 MHz et 3GHz. Afin d'obtenir des performances accélératrices suffisantes, les cavités comportent plusieurs cellules (Figure2). Sur le mode de résonance π , la longueur d'une cellule (distance d'accélération ou distance séparant deux cellules contiguës) est alors égale à $\frac{v}{2f}$, où v est la vitesse des particules et f la fréquence de l'onde accélératrice. A un instant donné, les champs électriques de deux cellules contiguës sont déphasés de π (Figure2). Si le déplacement d'une particule est synchrone avec le champ électrique alternatif, ce déphasage permet d'accélérer successivement cette particule à chaque passage d'une cellule à l'autre. Le champ accélérateur a alors pour expression :

$$E_{acc} = \frac{2}{T_{RF}} \int_0^{T_{RF}/2} E(z, t) dt \text{ (MV.m}^{-1}\text{)},$$

avec T_{RF} , la période de l'onde HF et $E(z, t)$, le champ électrique longitudinal vu par la particule pendant son trajet dans la cellule. La distribution des champs électromagnétiques dans une cavité de forme donnée est calculée à l'aide de codes de calculs spécialisés [9-11] afin d'optimiser les formes des cavités et par conséquent d'augmenter Q_0 . On distingue alors deux régions critiques : les équateurs et les iris, où respectivement, le champ magnétique et le champ électrique sont maximales (Figure1). Ces calculs montrent que E_{pic} , au niveau de l'iris,

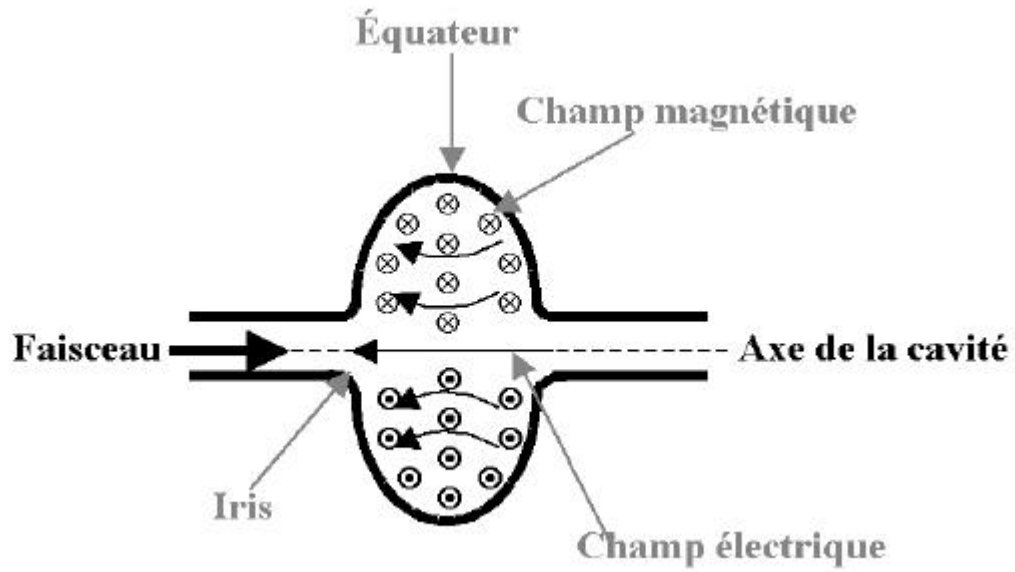


Figure1

Schéma de la coupe diamétrale (symétrie cylindrique le long de l'axe de la cavité) d'une cavité HF monocellule (cavité résonante) de géométrie elliptique.

Représentation des directions et sens des champs électrique et magnétique régnant à l'intérieur de la cavité.

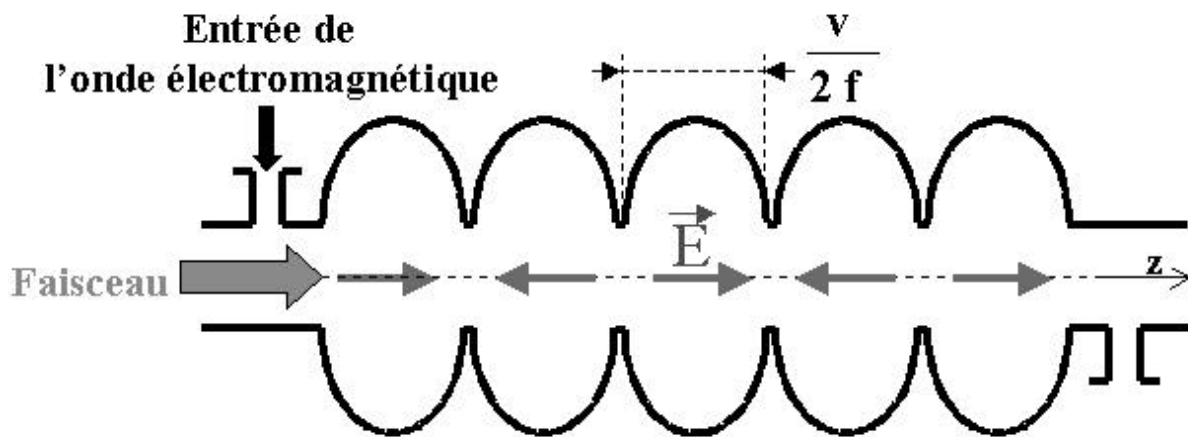


Figure2

Fonctionnement d'une cavité supraconductrice.

Dans chacune des cellules règne un champ électrique en opposition de phase avec la cellule précédente et la cellule suivante.

dépend à la fois de E_{acc} et de la géométrie de la cavité. Par exemple, $E_{pic} = 2 E_{acc}$ pour la cavité présentée Figure3 [1] et $E_{pic} = 2.6 E_{acc}$ pour celle de la Figure5 [12].

I.C. Limitations du champ accélérateur

La courbe $Q_0 = f(E_{acc})$ [12-14] décrit les comportements de la cavité (Figure4). Différents phénomènes limitent l'utilisation de champs accélérateurs élevés. La seule limite théorique est liée à la supraconductivité. Il est en effet connu, que même à $T = 0$ K, un champ magnétique suffisamment élevé peut détruire la supraconductivité. Pour le niobium, on estime la valeur théorique de ce champ à 200 – 240 mT [15, 16]. Cette valeur de champ magnétique correspond, dans le cas des cavités décrites précédemment, à un champ accélérateur E_{acc} de 50 à 60 $MV.m^{-1}$. Aujourd'hui, la plupart des cavités en niobium fonctionnent avec des champs accélérateurs allant jusqu'à 25 $MV.m^{-1}$, on est donc encore loin de la limite théorique. Or, des cavités fonctionnant avec fiabilité à $E_{acc} = 20 - 30$ $MV.m^{-1}$ seraient économiquement intéressantes [1]. Quelles limitations empêchent d'atteindre cet objectif ?

Deux types de limitations sont clairement établis : les instabilités thermiques, liées à un refroidissement insuffisant de la cavité et/ou à la présence de défauts ponctuels (créant un échauffement superficiel de la cavité), et l'émission électronique, dans les zones à champ électrique de surface élevé. Les problèmes liés aux instabilités thermiques sont détaillés ailleurs [17]. Dans la suite, nous nous intéresserons à l'émission électronique ou émission de champ [14], qui constitue aujourd'hui l'un des principaux obstacles à l'obtention de hauts gradients accélérateurs dans les cavités supraconductrices HF en niobium massif.

I.C.1. L'émission de champ

Dans un régime normal (non supraconducteur) en mode pulsé, des champs électriques $E_{pic} = 220$ $MV.m^{-1}$ ont déjà été atteints dans des cavités HF [18, 19]. Or, en régime supraconducteur et en mode continu, pour la plupart des cavités, quand le champ électrique de surface, E_{pic} , devient supérieur à 10 – 20 $MV.m^{-1}$, le facteur de qualité Q_0 décroît avec E_{acc} (Figure4). Alors des électrons sont émis localement par la surface de la cavité et sont détectés par la présence de rayons X accompagnant cette émission d'électrons. C'est le phénomène d'émission de champ, localisé au niveau d'un site émetteur. La Figure5 présente les trajectoires des électrons émis calculées à partir d'un point de la surface d'une cavité formée de 5 cellules et fonctionnant à 1.5 GHz. Le champ électrique E_{pic} , au niveau du site émetteur,

vaut 45 MV.m^{-1} [12]. Les surfaces proches des iris sont donc des régions critiques pour cette émission car ce sont des régions de la cavité où le champ électrique est le plus élevé. Les électrons alors émis sont accélérés, puis heurtent les parois de la cavité, provoquant localement une dissipation supplémentaire (Figure5).

Pour décrire cette émission d'électrons, on utilise le modèle classique de Fowler-Nordheim. Ce modèle décrit l'émission d'électrons par une surface métallique soumise à un champ électrique (statique).

I-C.1.(a) Modèle de Fowler-Nordheim

Dès 1928, Fowler et Nordheim [20] ont montré qu'en présence d'un champ électrique E (en MV.m^{-1}), la barrière de potentiel qui confine les électrons à l'intérieur d'un métal peut être suffisamment abaissée pour permettre aux électrons de quitter la surface par effet tunnel. La densité de ce courant tunnel à 0 K s'écrit alors pour un métal avec un travail de sortie ϕ (en eV) :

$$J_{0K}(E) \cong \frac{1.54 \times 10^{-6} E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6.83 \times 10^9 \phi^{1.5}}{E}\right)$$

Cette relation dépend faiblement de la température jusqu'à 1000 K et est vérifiée empiriquement pour des pointes fines (diamètre $< 1 \mu\text{m}$). Dans ce cas, pour le niobium, cette expression donne des valeurs de courant significatives (quelques μA) à partir de valeurs de champ électrique supérieures à 1 GV.m^{-1} . Or dans les cavités, c'est-à-dire sur une surface large, on observe expérimentalement un seuil d'émission significatif pour des valeurs de champ 100 fois plus faibles. Néanmoins, cette émission a toujours un comportement qui suit la loi de Fowler-Nordheim lorsqu'on introduit deux constantes, β et A_e [21], telles que :

$$J(E) = \frac{I(E)}{A_e} \cong \frac{1.54 \times 10^{-6} \mathbf{b}^2 E^2}{\mathbf{f}} \exp\left(-\frac{6.83 \times 10^9 \mathbf{f}^{1.5}}{\mathbf{b} E}\right) \quad \text{avec } \mathbf{b} > 1$$

Les constantes β et A_e apparaissent respectivement comme un facteur de renforcement du champ électrique et la surface effective du site d'émission. Des valeurs expérimentales courantes de β sont de quelques centaines et pour A_e , de l'ordre de 10^{-15} m^2 . Dans le régime HF, le courant moyen d'électrons suit encore une loi modifiée du type Fowler-Nordheim [22] :

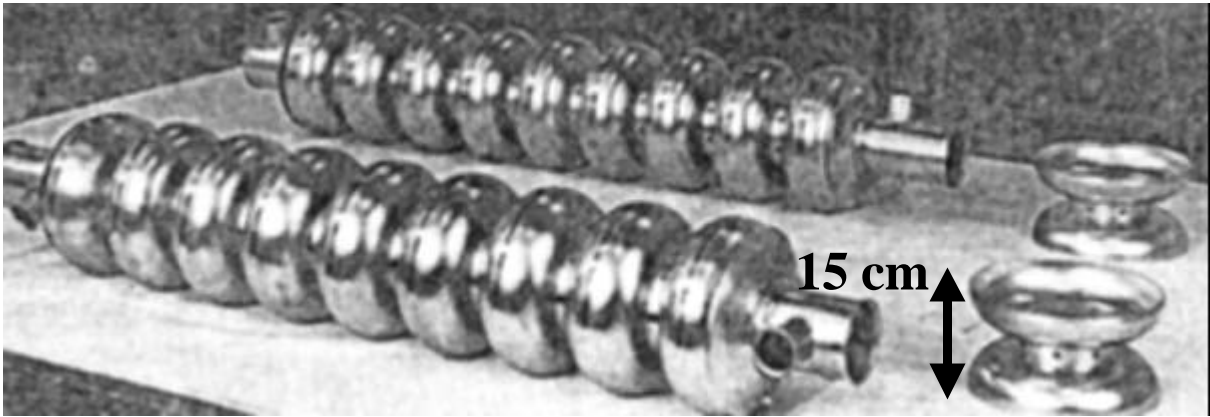


Figure3

Cavité supraconductrice TESLA [1] comprenant 9 cellules et fonctionnant à la fréquence de 1.3 GHz. Fabriquées à partir de tôles de niobium de 2.5 mm d'épaisseur, les demi-cellules sont soudées au canon à électrons. La longueur totale est de 1.38 m et le diamètre maximum vaut 20 cm.

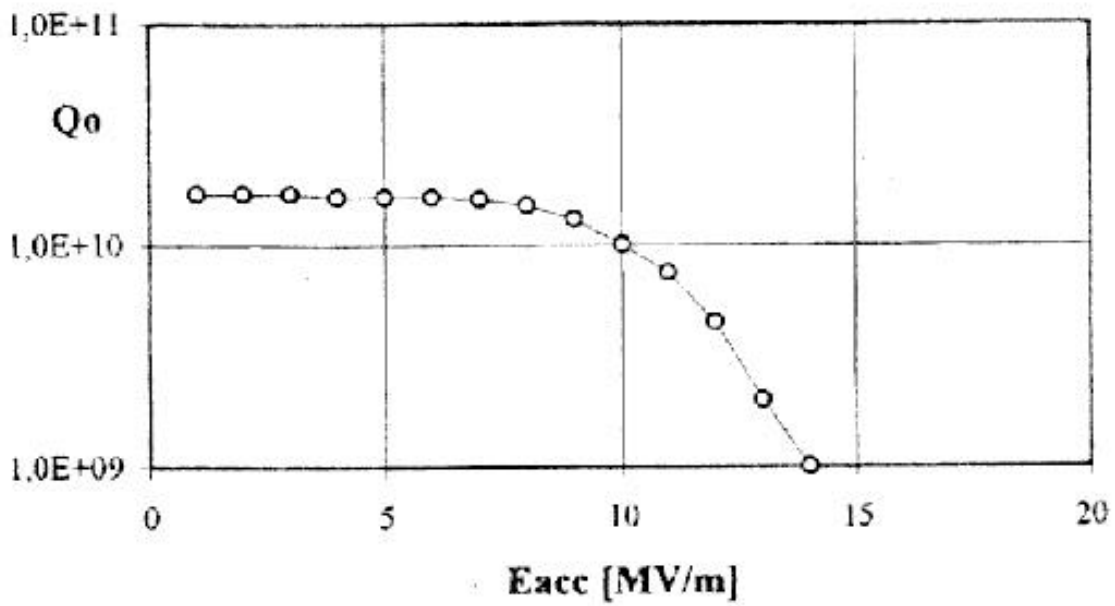


Figure4

Courbe typique $Q_0 = f(E_{acc})$ obtenue pour une cavité supraconductrice. Les pertes augmentent fortement avec le champ à partir d'un certain seuil. L'apparition d'électrons par émission de champ a lieu à partir de $8 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ avec une forte émission de rayons X.

$$\langle J(E) \rangle = \frac{\langle I(E) \rangle}{A_e} \propto \frac{\beta^{2.5} E^{2.5}}{\phi^{1.75}} \exp\left(-\frac{6.62 \times 10^9 \phi^{1.5}}{\beta E}\right)$$

L'étude de l'émission de champ repose alors sur la détermination des origines physiques de β et A_e . De plus, les expressions empiriques de $J(E)$ en continu et en HF sont suffisamment proches pour étudier l'émission de champ exclusivement en régime continu. Il a été en effet montré que les paramètres β et A_e sont identiques en DC et en HF [22, 23]. De nombreux modèles théoriques ont été élaborés à partir d'observations sur l'émission renforcée en régime statique [24].

I-C.1.(b) Origines physiques de β et A_e

L'émission de champ est un phénomène qui est toujours localisé sur des petites régions appelées sites émetteurs. Les techniques expérimentales permettant la localisation des sites émetteurs, la détermination de leur nature et le tracé de leurs caractéristiques courant émis - champ électrique appliqué, ont été passées en revue par Noer [14]. Des études à l'échelle de quelques micromètres montrent que les sites émetteurs sont des défauts de surfaces microscopiques ou des particules de contamination. L'étude systématique du comportement de ces sites sur des surfaces de niobium a permis de les classer en deux catégories : les sites conducteurs (rayures ou particules métalliques) et les sites isolants (oxydes ou particules isolantes). Dans sa thèse, M. Luong rapporte trois résultats importants [22] :

- Les sites conducteurs émettent fortement en régime DC et HF.
- Les sites isolants émettent très peu en régime DC, un peu plus en régime HF, mais moins que les sites conducteurs.
- Les particules métalliques, d'aspect rugueux à l'échelle du micromètre, émettent beaucoup plus que celles dont l'aspect est lisse à la même échelle.

C'est cette dernière constatation expérimentale qui, à partir d'un modèle géométrique simple, fournit les explications les plus raisonnables pour le facteur β . En effet, l'explication classique est qu'en raison d'un effet de pointe, le champ électrique est multiplié par un facteur β au niveau d'une protubérance de la surface. Afin de préciser cet effet et en résolvant

l'équation de Laplace, la valeur de β a été calculée pour différentes géométries simples (cylindre coiffé d'un hémisphère, ellipsoïde,...). Cela conduit à l'expression [25] :

$$\beta \approx \frac{h}{r},$$

où h est la hauteur de la protubérance et r , le rayon de la surface émissive.

Par ailleurs, à partir de la loi de Fowler-Nordheim, des valeurs expérimentales de β et de A_e sont présentées sur la Figure6 [26-28]. Ces valeurs, caractérisant des sites émetteurs présents sur les surfaces de différentes cavités, sont très dispersées expérimentalement. Les facteurs de renforcement β obtenus varient entre 100 et 700 (Figure6(a)). Or, le modèle géométrique simple, que l'on vient de décrire, ne permet pas d'atteindre de telles valeurs. D'autre part, quelques valeurs empiriques de A_e correspondent à des objets de taille nanométrique (10^{-17} m^2) (Figure6(b)). C'est pourquoi un modèle géométrique plus affiné a été introduit : le modèle des protubérances superposées [24, 29]. Ce modèle rend compatible des valeurs de β de l'ordre de 100 avec la morphologie de sites émetteurs de taille micrométrique. En effet, soit une microprotubérance avec un facteur de renforcement β_1 de l'ordre de 10, s'il existe sur cette microprotubérance une nanoprotubérance avec un facteur de renforcement β_2 de l'ordre de 10, alors le facteur de renforcement global β vaut $\beta_1 \times \beta_2$ est de l'ordre de 100. Ainsi, l'accroissement local du champ généré par un défaut micrométrique serait lié à une terminaison très fine, de l'ordre du nanomètre (aspérités de surface). Néanmoins, l'observation et la caractérisation de ces nanoprotubérances restent à faire.

Notons que d'autres modèles, dits modèles diélectriques [23] (« filaments électroformés », « électrons chauds ») suggèrent que la couche naturelle d'oxyde de niobium pourrait jouer un rôle dans l'émission de champ. Cependant, les propriétés de cette couche d'oxyde restent encore assez mal connues.

I.-C.2. Optimisation des performances des cavités

Les études expérimentales systématiques, menées jusqu'ici à des échelles supérieures au micromètre, ont permis de mettre en place un certain nombre de traitements des cavités qui ont considérablement amélioré leur performance accélératrice. En particulier, une grande pureté du matériau (élimination de O, C, N, H...) et une surface la moins « perturbée » possible (absence de rayures, de particules contaminatrices) sont des facteurs essentiels à l'obtention de hauts gradients accélérateurs. En effet, plusieurs techniques de

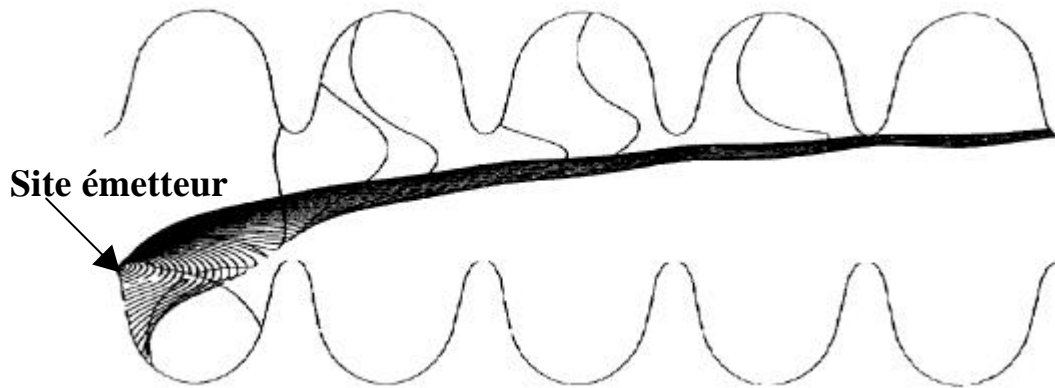


Figure5

Trajectoires d'électrons calculées dans une cavité 5-cellules fonctionnant à 1.5 GHz avec $E_{acc} = 20 \text{ MV.m}^{-1}$. Le site d'émission est placé près d'un iris. Le champ électrique de surface, E_{pic} , vaut 45 MV.m^{-1} [12].

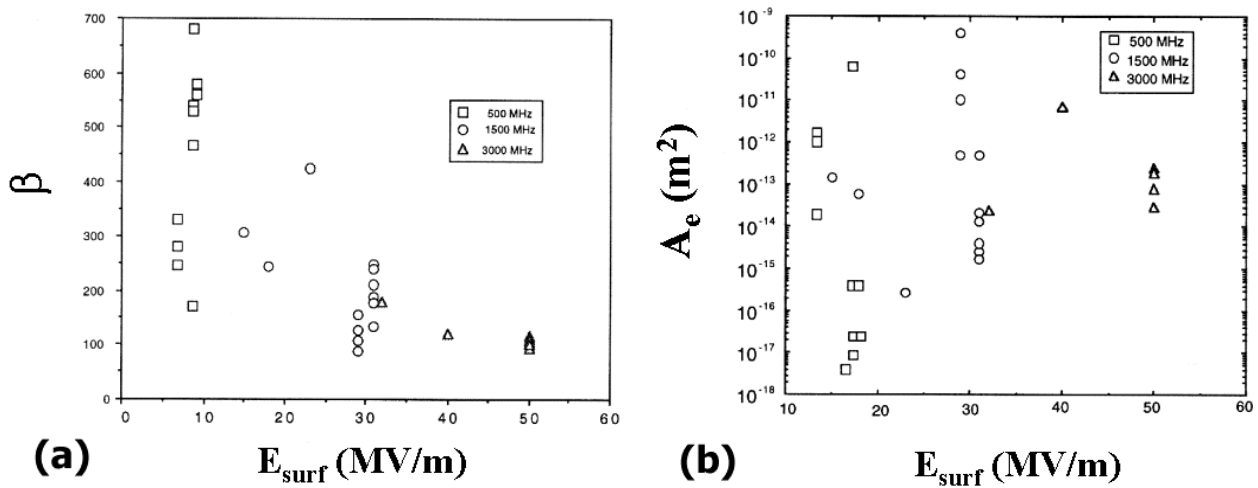


Figure6

Caractéristiques de Fowler-Nordheim des sites émetteurs présents sur les surfaces de trois cavités monocellules fonctionnant à 500 MHz , 1.5 GHz et 3 GHz [26-28].

- (a) Facteur de renforcement β .
- (b) Aire de la zone émissive A_e .

conditionnement des cavités supraconductrices ont repoussé les seuils d'émission à des valeurs oscillants autour de 20 MV.m^{-1} , avec une grande fiabilité. Cela correspond à des champs électriques à la surface des cavités de l'ordre de 50 MV.m^{-1} .

Aujourd'hui, le protocole expérimental de fabrication et de conditionnement des cavités est globalement le suivant [22-30] : une cavité est formée à partir de tôles de niobium dont la qualité et l'origine sont contrôlées. Une fois fabriquée, la cavité subit une attaque chimique sur 80 à 100 μm de profondeur, afin d'éliminer la couche écrouie due au formage. Après évaporation d'une fine couche de titane pendant plusieurs heures, elle est ensuite recuite sous vide à 1400 °C. Ce traitement permet de purifier le niobium en drainant l'oxygène (impureté majoritaire ségrégeante du niobium) dans le titane. Un nouveau polissage chimique est alors effectué pour se débarrasser de la couche de titane. Puis, les parois de la cavité sont rincées avec de l'eau ultra pure sous haute pression (8 à 11 Mpa) en salle blanche. En plus d'un effet de dépoussiérage, le jet haute pression exerce des contraintes mécaniques sur les excroissances et autres défauts géométriques de la surface. Cela permet d'éliminer, ou le cas échéant, de « lisser » des aspérités superficielles éventuelles. Enfin, la cavité est montée en salle blanche. On y assemble les différentes pièces qui ferment la cavité (coupleurs, antennes, brides, ...). La cavité est ensuite transportée et testée sous vide.

Mais cette démarche qui a abouti à ces différents traitements reste empirique [23]. L'émission de champ reste une limitation fondamentale. Si on sait que l'émission de champ à la surface des cavités en niobium, recouverte d'une couche d'oxydes de quelques nanomètres d'épaisseur, est en particulier liée à un renforcement du champ local par effet géométrique (rayure,...), pourquoi des zones qui ne sont pas protubérantes, à l'échelle du micromètre, émettent-elles [23] ? Le modèle des protubérances superposées est-il vérifiable expérimentalement ?

I.C.3. Conclusion

Cette courte présentation des cavités HF supraconductrices en niobium et de la principale limitation dans leur utilisation que constitue l'émission de champ montre qu'il est difficile de corréler les observations expérimentales (valeurs des constantes β et A_e) avec un modèle comme celui des protubérances superposées.

Peut-on alors caractériser physiquement ces hypothétiques nanoprotubérances ? Et existe-t-il un lien entre les caractéristiques physiques de la couche superficielle d'oxyde et les valeurs des champs électriques d'émission ?

II-. LE NIOBIUM ET LES OXYDES DE NIOBIUM

Le niobium et le tantale sont issus du même minéral, c'est pourquoi ils ont des propriétés chimiques assez proches. Les propriétés physico-chimiques du niobium dépendent énormément de l'histoire de l'échantillon considéré, en particulier, de sa pureté vis à vis de l'oxygène [31]. En effet, le niobium est un excellent «getter» et l'étude des propriétés intrinsèques du métal nécessite une purification très poussée du matériau et des conditions de manipulation le mettant à l'abri de toute pollution éventuelle. Enfin, la grande réactivité chimique du niobium et de ses oxydes explique leur utilisation dans de nombreuses réactions catalytiques [32, 33].

Dans la suite, on présentera aussi les principaux résultats concernant les oxydes massifs et les couches minces des oxydes obtenues sous ultraviolette à partir de $O_{2-(gazeux)}$, de H_2O ou de O-bulk (oxygène dissous dans le volume de l'échantillon) sur des échantillons de niobium polycristallins et monocristallins. Les oxydes massifs NbO , NbO_2 et Nb_2O_5 ont principalement été étudiés par diffraction de rayons X, MET, ESCA et SEA. Quant aux structures de surface de ces oxydes de niobium, elles ont uniquement été étudiées en DEL.

II-.A. Le niobium

II-.A.1. Propriétés physiques et cristallographie

Les principales propriétés physiques du niobium sont présentées dans le Tableau 1 [31]. Sa température de fusion, son module élastique, sa conductivité thermique et sa densité sont parmi les plus faibles des métaux réfractaires. C'est en outre un matériau ductile et facile à usiner [7, 8]. Il cristallise dans le système cubique centré (*cc*), comme le tantale ou le tungstène. Le niobium appartient à la famille des métaux de transition caractérisée par une couche 4d incomplète. Pour l'atome de niobium dans l'état fondamental, les couches externes ont pour configuration électronique $4d^4 5s^1$.

II-.A.2. Impuretés interstitielles

L'utilisation pratique du niobium est limitée par la grande facilité avec laquelle il est pollué par l'oxygène, l'azote, le carbone et l'hydrogène, qui s'y dissolvent sous forme d'interstitiels (sites octaédriques et/ou sites tétraédriques) et/ou forment des composés définis (oxydes, nitrures, carbures,...) [34]. Les différents traitements que subissent les cavités visent,

Propriétés physiques du niobium

Numéro atomique	41
Masse atomique	92.9064 g.mol⁻¹
Densité	8.57 g.cm⁻³
Température de fusion	2468 °C
Structure cristallographique	Cubique centré
Paramètre de maille	3.30 Å
Module élastique	105 GPa
Conductivité thermique	54 W m⁻¹ K⁻¹
Structure électronique	[Kr] 5s¹ 4d⁴

Tableau 1

Principales propriétés physiques du niobium.

en particulier, à éliminer ces impuretés [35, 36]. Mais, afin d'évaluer l'efficacité de ces traitements, il faut pouvoir déterminer quantitativement la pureté du niobium.

II-A.2.(a) Mesure macroscopique de la pureté du niobium

Pour évaluer la pureté du niobium, surtout quand la concentration des impuretés est faible (quelques dizaines de ppm), on mesure sa résistivité électrique à différentes températures [35]. On peut exprimer la résistivité électrique d'un métal à une température T , ρ_T , selon la loi de Matthiessen :

$$\rho_T = \rho_T^i + \rho_{\text{res}} \quad (1) \quad \text{avec} \quad \rho_{\text{res}} \approx \rho_{4.2 \text{ K}},$$

où ρ_T^i et ρ_{res} sont respectivement les résistivités électriques idéale et résiduelle. Les valeurs de ρ_T^i sont tabulées en fonction du matériau et de la température. On définit alors le rapport des résistivités électriques, RRR (Residual Resistivity Ratio), par [37] :

$$\text{RRR} = \frac{\rho_{295 \text{ K}}}{\rho_{4.2 \text{ K}}},$$

où $\rho_{295 \text{ K}}$ et $\rho_{4.2 \text{ K}}$ sont respectivement les résistivités électriques à température ambiante et à 4.2 K.

Comment relie-t-on alors la valeur du RRR à la concentration C_i d'une impureté i dans le niobium ?

La résistivité ρ d'un métal peut s'écrire [37] :

$$\rho = \rho_{\text{Impuretés}} + \rho_{\text{Dislocations}} + \rho_{\text{Joints de grains}} + \rho_{\text{Phonons}}(T),$$

où les différentes contributions sont dues respectivement aux impuretés, aux dislocations, aux joints de grains et aux phonons. Les contributions $\rho_{\text{Dislocations}}$ et $\rho_{\text{Joints de grains}}$ à ρ sont négligeables devant $\rho_{\text{Impuretés}}$. L'expression de $\rho_{\text{Phonons}}(T)$ est par ailleurs connue. On peut exprimer $\rho_{\text{Impuretés}}$ selon :

$$\rho_{\text{Impuretés}} = \sum_i C_i \frac{\partial \rho}{\partial C_i},$$

où $\frac{\partial r}{\partial C_i}$ est le coefficient de résistivité électrique de l'espèce i . Les valeurs de ces coefficients constants sont tabulées.

A partir des valeurs de RRR, on peut alors calculer les concentrations C_i [37].

L'obtention de grandes valeurs de RRR garantit alors un taux en impuretés dans le niobium relativement bas (< 50 ppm atomique). La limite théorique du RRR est évaluée à 35000 (à cause de phonons) [38]. De plus, ce sont les éléments N, O et C qui ont les contributions majoritaires à la résistivité électrique [37, 38]. Dans le commerce, le niobium a en général un RRR d'environ 30 [37]. Cette valeur correspond à un taux d'impuretés (C, O, N, H) estimé 500 ppm [39]. Aujourd'hui, la plupart des cavités utilisées ont des valeurs de RRR supérieures à 300.

II-A.2.(b) Diffusion et ségrégation de l'oxygène dans le niobium

Parmi les impuretés interstitielles, c'est l'oxygène qui est l'espèce prédominante en terme d'affinité avec le niobium. Après un traitement thermique, une très importante quantité d'oxygène migre à la surface du niobium. En 1963, Elliott [40] a étudié le diagramme de phase du système {Nb, O}. Il a montré que la limite de solubilité de l'oxygène dans le niobium varie entre 1 % (pourcentage atomique) à 500 °C et 4% à 1915 °C. Dix ans avant, Seybolt [41] avait estimé cette même solubilité à 1% à 780 °C et 6% à 1100 °C. Blackburn [42] a mesuré, par diffraction de rayons X, la variation du paramètre de maille de la matrice de niobium saturée en oxygène dissous. Il en a déduit que les limites de solubilité de l'oxygène sont sous estimées par rapport aux travaux de Seybolt [41]. Cette expansion du paramètre de maille indique aussi que l'oxygène se dissout interstitiellement dans le niobium. Dans un réseau cubique centré (cc), on sait que deux types de sites interstitiels octaédriques existent : les sites de type I et les sites de type II (Figure7). Giabala et Wert [43] considèrent que les atomes d'oxygène dissous dans le niobium se trouvent préférentiellement en sites de type I. Par contre, Beshers [44] a proposé une occupation préférentielle de sites tétraédriques qui existent aussi dans la matrice cc (Figure7). Notons qu'il y a 6 sites interstitiels octaédriques de type I, 8 de type II et 12 sites tétraédriques par maille cc .

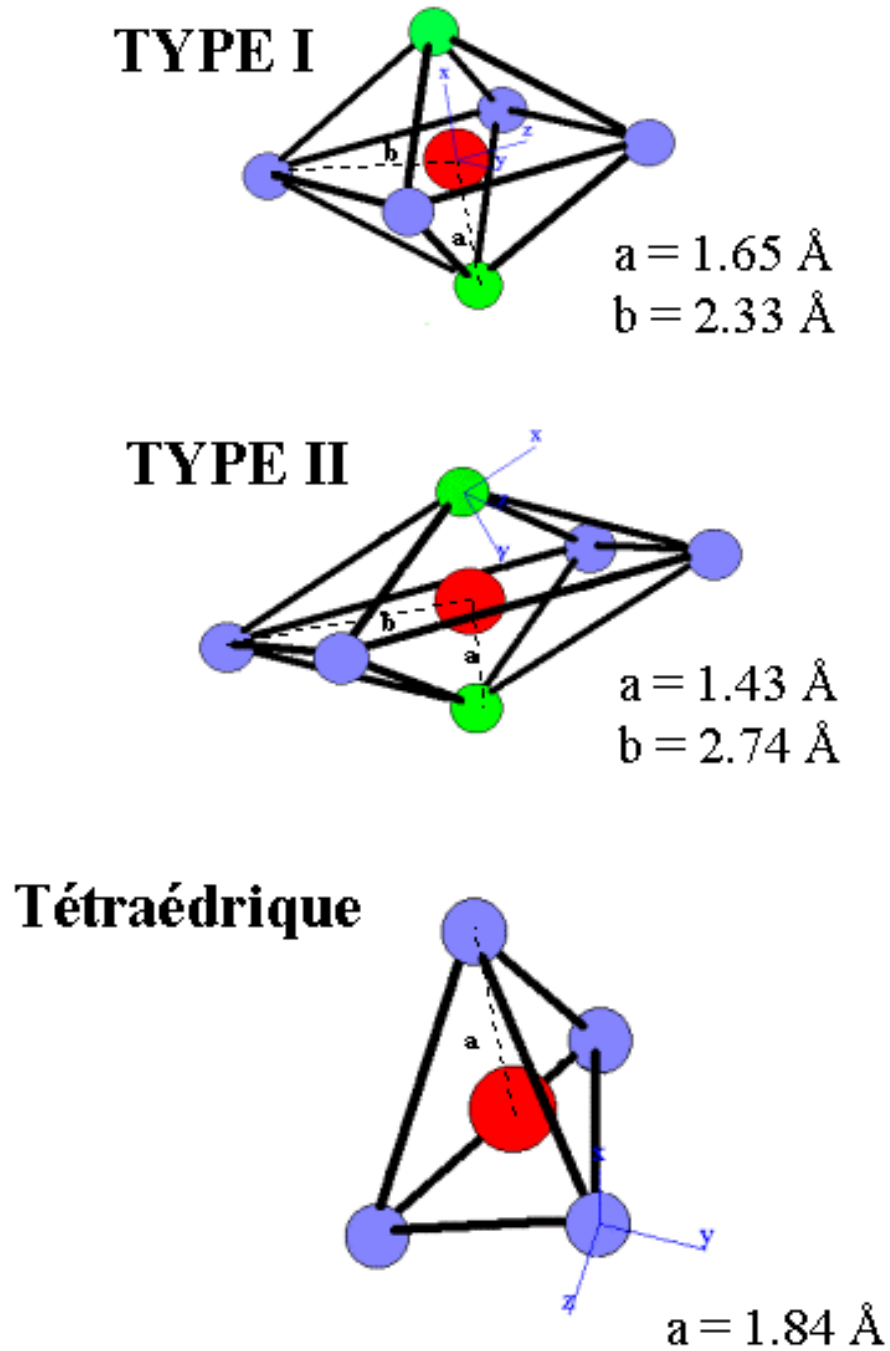


Figure7

Sites interstitiels d'un atome d'oxygène (atome rouge) dans une structure cubique centrée (autres atomes). Les atomes en vert correspondent aux atomes de la structure cubique centrée les plus proches de l'atome interstitiel. Ces sites interstitiels sont soit des octaédres déformés à base carrée (type I) ou rectangulaire (type II), soit des tétraèdres.

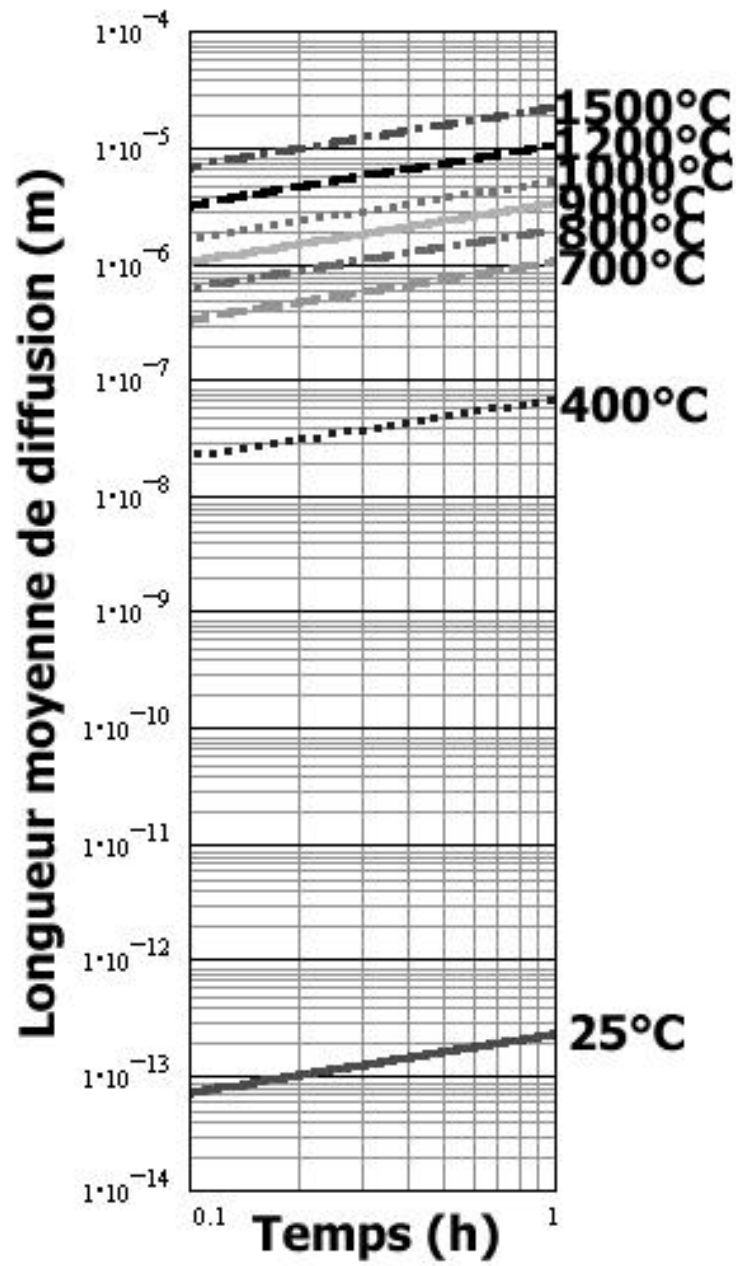


Figure8

\sqrt{Dt} Longueur moyenne de diffusion de l'oxygène dans le niobium en fonction du temps pour différentes températures.

La diffusion de l'oxygène dans le niobium a aussi fait l'objet de plusieurs études [43]. La première étude rigoureuse est celle de Pasternak et al. [45] en 1966. Par des mesures de résistivité électrique, ces auteurs proposent l'expression du coefficient de diffusion suivante :

$$D = 0.0212 \exp\left(-\frac{112750}{RT}\right) \text{ en cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

L'énergie d'activation a une valeur proche de $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenues par d'autres auteurs [46]. De plus, elle est inférieure à celles du carbone et de l'azote [37]. Les épaisseurs sondées avec les techniques classiques d'analyse de surface (SEA, ESCA, SNC et DEL) sont typiquement inférieures à 30 \AA . Pour de telles épaisseurs et pour des temps de l'ordre de l'heure, l'expression de D montre que la longueur moyenne de diffusion, $\sqrt{D t}$, devient significative à des températures supérieures à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 8). En effet, à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ par exemple, c'est-à-dire à une température de $0.15 T_{\text{fus}}$, et en 10 minutes, la longueur moyenne de diffusion de l'oxygène dans le niobium vaut déjà plus de 100 \AA .

Plusieurs études sous ultravide mettent en évidence la ségrégation d'oxygène volumique à la surface d'échantillons de niobium chauffés au-dessus d'une température de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ [47]. Un équilibre entre diffusion et ségrégation de l'oxygène s'établirait autour de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [48]. Ainsi, pendant le refroidissement de l'échantillon, l'oxygène ségrège très rapidement et une couche enrichie en oxygène se forme à la surface. Par bombardement ionique et SEA, Joshi et al. [48] évaluent l'épaisseur de cette couche à environ $5-10 \text{ \AA}$. Cette ségrégation a lieu même pour une concentration atomique d'oxygène dans le volume, C_v , de l'ordre de 0.1% (c'est-à-dire très inférieure à la limite de solubilité de l'oxygène dans le niobium). En effet, si C_v vaut 0.1% , la concentration d'oxygène en surface, C_s , après un refroidissement depuis $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, passe de 2% à 90% (une valeur de 100% pour C_s correspond à une monocouche). Par contre si C_v vaut 0.001% , C_s passe de 0.02% à $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ à 10% à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [35]. Grâce à une étude cinétique (modélisation de la ségrégation de l'oxygène dans le niobium), Farrell et al. [49] ont mis en évidence que l'oxygène volumique préfère en effet ségréger à la surface en grande quantité, même quand la limite de solubilité de l'oxygène dans le niobium n'est pas atteinte. Cela est confirmé par Jupille et al. [50] qui, par spectroscopie de masse et SEA, ont étudié l'interaction de l'oxygène gazeux à basse pression, avec une solution solide Nb-(O) à haute température. Une modélisation de la ségrégation et de l'adsorption de l'oxygène est proposée. Ces auteurs ont mis en évidence des processus

complexes où la pression partielle et le taux de couverture en oxygène, la quantité d'oxygène dissout dans le volume du niobium et la température jouent un rôle important.

II-B. Les oxydes de niobium

Le diagramme de phase du système Nb-(O) est présenté Figure9. Trois oxydes de niobium principaux sont : NbO avec une température de fusion de 1945°C, NbO₂ (1915°C) et Nb₂O₅ (1495°C) [37]. L'oxydation du niobium se produit tout d'abord par l'insertion des atomes d'oxygène dans la maille cubique centrée de la matrice métallique. Ensuite, il se produit un réarrangement des atomes de niobium avec insertion additive d'atomes d'oxygène pour former successivement les différentes structures d'oxydes, NbO, NbO₂ et Nb₂O₅ [51]. Mais, il existe en fait une grande diversité de structures d'oxydes (plus ou moins stables). La Figure10 illustre la complexité du système {Nb, O} en montrant une liste non exhaustive des différents oxydes de niobium répertoriés dans la littérature [52].

On s'intéressera ici à la face dense (110) [47] du monocristal de niobium et à l'oxyde NbO [53] [54]. La présence de cet oxyde conducteur à la surface des cavités le met en première ligne dans la tenue en champ électromagnétique des cavités et dans le fonctionnement des jonctions à base de niobium [55, 56].

II-B.1. Propriétés physiques et cristallographie des oxydes massiques

Les résultats présentés ici proviennent de travaux menés en diffraction de rayons X, MET, SEA et ESCA. En particulier, le Tableau 2 rassemble les résultats obtenus en ESCA par différents auteurs. Ce tableau nous servira de référence dans le Chapitre III.

II-B.1.(a) NbO

La structure cristallographique de l'oxyde massique NbO est associée à une maille de type NaCl contenant 25 % de lacunes dans chacun des sous-réseaux *cfc* (les lacunes anioniques et cationiques sont ordonnées). Cela correspond à des positions (0,0,0) et (½,½,½) de NaCl inoccupées [57] (Figure11). Les interactions entre ces lacunes sont très fortes [58], de sorte que la stœchiométrie de NbO_x ne varie que dans l'intervalle $0.98 \leq x \leq 1.02$ [59],

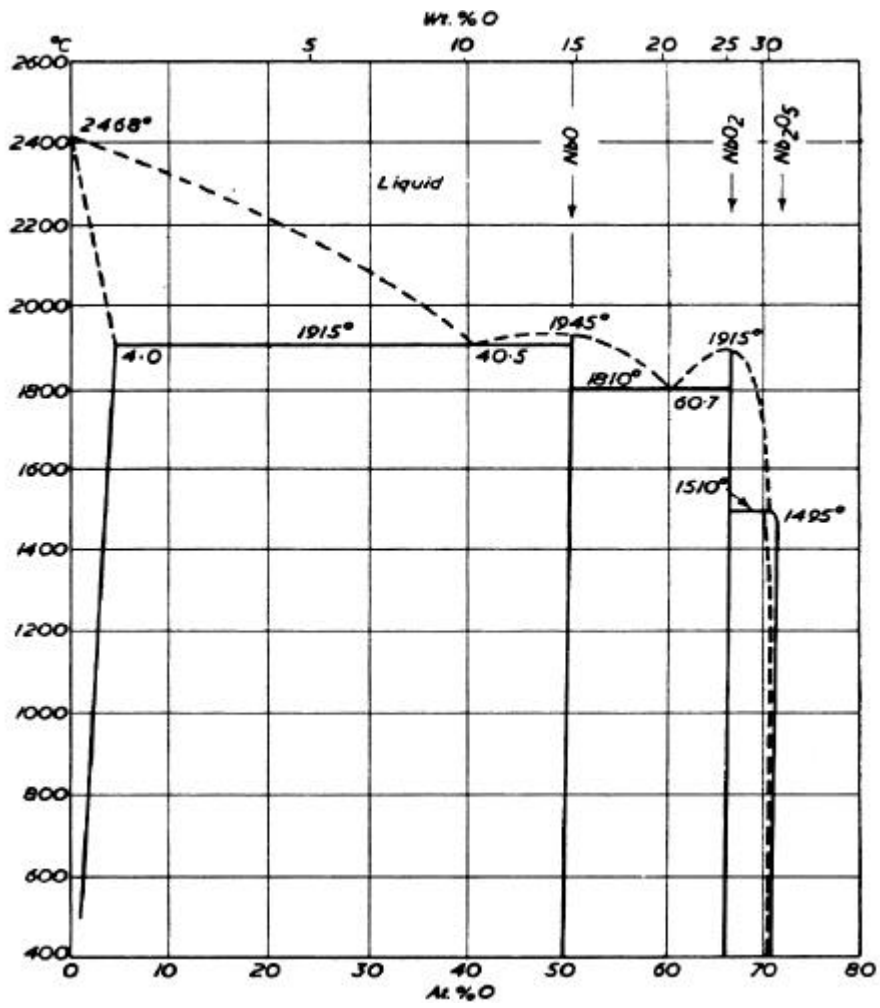


Figure9

Diagramme de phase du système Nb-(O).

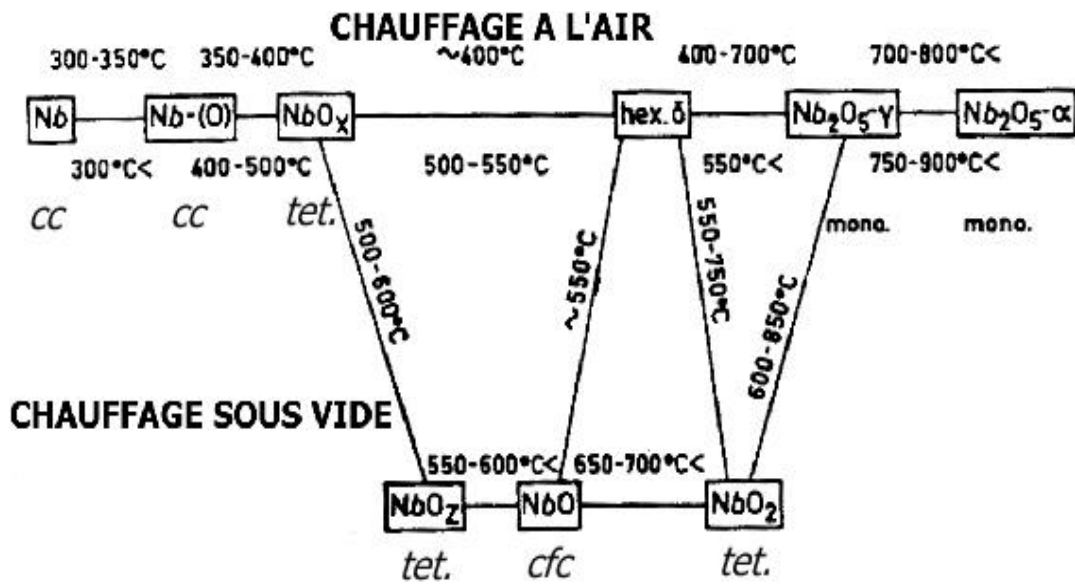


Figure10

Transformation de structure entre les oxydes de niobium massiques [51].

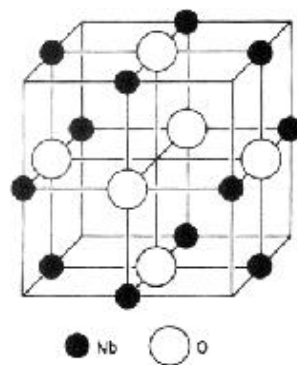


Figure11

La structure cubique de NbO. Représentation d'une maille élémentaire.

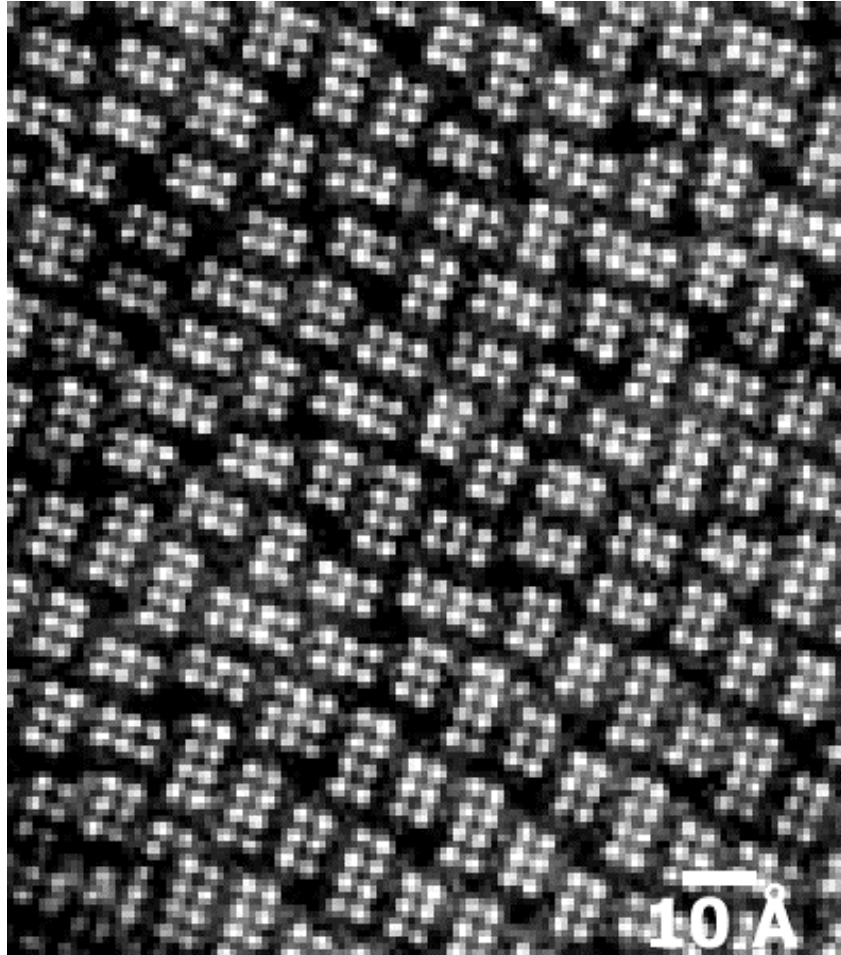


Figure12

Structure de Nb₂O₅ observée en MET [63]. Elle consiste en un arrangement d'octaèdres NbO₆ (boules blanches).

même à très haute température. Le paramètre de maille vaut 4.21 Å. L'oxyde NbO est métallique et devient supraconducteur au voisinage de 1.4 K ($< T_c$ (niobium pur) = 9.25 K) [60]. Notons à ce propos que T_c décroît de 1 °K par % atomique en oxygène dans le niobium [61].

L'oxyde massif NbO a été étudié rigoureusement en ESCA par Fontaine et al. en 1977 [60] et plus récemment par Womack [53]. Malgré la difficulté à préparer un oxyde parfaitement stoechiométrique, les énergies de liaison des électrons des niveaux de cœur (NC) $3d^{5/2}$ et $3d^{3/2}$ du niobium ont été déterminées (Tableau 2).

Par DEL, Womack [53] n'observe aucune reconstruction pour les surfaces (100), (110) et (111) de NbO.

II-B.1.(b) NbO₂

NbO₂ présente deux variétés allotropiques [62] :

- Une variété haute température ($T > 800$ °C) avec une structure rutil de paramètres, $a_r = 4.84$ Å et $c_r = 2.99$ Å. Cette variété est métallique.
- Une variété basse température ($T < 800$ °C) avec une structure quadratique de paramètres, $a = 2 \sqrt{2} a_r$ et $c = 2c_r$. Cette variété a des propriétés semi-conductrices de type n.

L'oxyde massif NbO₂ a été étudié par Fontaine et al. [60] en ESCA (Tableau 2).

II-B.1.(c) Nb₂O₅

A l'air et à température ambiante, c'est l'oxyde de niobium le plus stable thermodynamiquement [63]. C'est un isolant polymorphe et poreux [64]. Sa structure volumique est basée sur un arrangement d'octaèdres «NbO₆» [64, 65]. L'image à haute résolution en MET, présentée Figure12, montre que cet oxyde est formé par une juxtaposition quasiment cristalline de points blancs de 3 Å de diamètre. Chaque point blanc de cette image est associé à un octaèdre «NbO₆» [64]. L'oxyde Nb₂O₅ massif a aussi été étudié en ESCA (Tableau 2) [53, 60].

II-B.1.(d) Energies de liaison des électrons 3d du niobium par ESCA

Le Tableau 2 rassemble les différentes énergies de liaison des électrons 3d ($3d^{5/2}$ et $3d^{3/2}$) du niobium et de ses oxydes NbO, NbO₂ et Nb₂O₅, trouvées en ESCA par un certain nombre d'auteurs [66, 67]. Bien que toutes ces études n'aient pas bénéficié des mêmes conditions expérimentales (bâti ultravide différents, appareils d'analyse différents,...), les valeurs des déplacements du niveau de cœur 3d du niobium, associés à son oxydation, sont très peu dispersées ($\pm 100 - 200$ meV). Ces valeurs sont donc fiables et peuvent être choisies comme référence. On constate que le décalage en énergie de liaison entre les niveaux $3d^{5/2}$ et $3d^{3/2}$ pour un état d'oxydation du niobium donné (couplage spin-orbite), noté $\Delta_{3/2-5/2}$, a pour valeur 2.8 ± 0.1 eV. De la même façon, le décalage en énergie de liaison entre les NC $3d^{5/2}$ respectivement associés aux états d'oxydation du niobium 0 et 2+, et noté $\Delta_{O\ 5/2 - M\ 5/2}$, vaut 1.8 ± 0.1 eV.

II-B.2. Couche mince d'oxydes de niobium sur niobium

L'obtention d'une surface de niobium « propre » est très difficile. La méthode la plus couramment utilisée consiste à traiter un échantillon de niobium « pur », sous ultravide, avec des cycles de bombardement ionique (ions Ar⁺) et de recuit à très haute température (proche de la température de fusion) [68]. Le nombre de cycles pour obtenir une surface « propre » dépend fortement de la quantité initiale d'oxygène contenue dans le volume. La détermination du schéma des différentes étapes de l'oxydation du niobium (adsorption de l'oxygène, dissolution, formation d'une solution solide, ...) a fait l'objet de nombreuses études, que cela soit en oxydation par voie sèche ou par voie humide. Ces travaux ont cherché à déterminer la nature chimique des oxydes en présence et leur morphologie, en fonction de l'exposition à l'oxygène et/ou la température. Certains de ces travaux présentent aussi une étude cinétique de l'oxydation du niobium. Enfin, toutes ces études sont largement inspirées des travaux de Hurlen [69] et Terao [52] en diffraction de rayons X. Notons que ces études de l'oxydation du niobium sont essentiellement macroscopiques.

En utilisant la spectroscopie de photoémission en ultraviolet (UPS) et par des mesures de travail de sortie, Lindau et al [54] ont proposé un schéma de l'oxydation du niobium. A partir d'un film mince de niobium (≈ 100 Å) évaporé sur du niobium, et pour différentes expositions à l'oxygène et différentes températures de recuit, ils ont déduit que l'oxygène se

Nb ⁵⁺ (Nb ₂ O ₅)		Nb ⁴⁺ (NbO ₂)		Nb ²⁺ (NbO)		Nb ⁰ (métal)	
3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}
210.0	207.3	208.8	206.0	206.8	204.0	205.0	202.2
209.9	207.2	208.6	205.9	206.6	203.9	204.7	202.0
-	207.5	-	205.9	-	?	-	202.2
210.2	207.4	208.8	206.0	207.0	204.2	205.1	202.3
-	207.4	-	205.9	-	204.0	-	202.3
MOYENNE							
±							
ECART TYPE							
210.0	207.4	208.7	205.9	206.8	204.0	204.9	202.2
±	±	±	±	±	±	±	±
0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1

Tableau 2

Energies de liaison (en eV) du doublet Nb3d tabulées dans la littérature pour les différents oxydes de niobium et déterminées par ESCA [65].

dissout d'abord dans le niobium. L'existence de cette solution solide d'oxygène interstitiel dans la matrice métallique est mentionnée par d'autres auteurs [69]. Ensuite, une fine couche protectrice de NbO se forme. Cette couche est alors déformée par la croissance de NbO tridimensionnel et de NbO₂. Finalement, une épaisse couche poreuse de pentoxide Nb₂O₅ se forme. Ce modèle, schématisé Figure13, est indirectement déduit de l'observation des changements de densité d'états en UPS. Bean et al. [70] ont suggéré, à partir des spectres de photoémission ESCA des NC 3d du niobium en fonction de l'exposition à l'oxygène, qu'à partir de 5 L, l'oxyde NbO se forme et qu'à une exposition plus grande, Nb₂O₅ apparaît et recouvre la surface. Cependant, aucune décomposition (analyse des différentes contributions aux déplacements d'un NC) des spectres n'est proposée. De la même façon, Grundner et al. [71], ont supposé la présence d'un film de NbO_{x≈1} d'une épaisseur inférieure à 5 Å, recouvert d'une couche de Nb₂O₅ de 30 - 50 Å d'épaisseur (Figure14). Ainsi, la présence de l'oxyde NbO₂ n'est pas clairement établie. De ce point de vue, notons que la réduction de Nb₂O₅ par bombardement avec des ions Ar⁺ conduirait à un mélange de NbO et NbO₂ selon [72]. Sur le schéma de la Figure14, on remarque l'existence d'une épaisse couche pauvre en oxygène dont la stœchiométrie serait NbO_{0,02}. Cependant, l'ESCA n'apporte aucune preuve expérimentale de l'existence de cette solution solide d'oxygène résultant de la ségrégation [56]. La décomposition de spectres ESCA, associée à de la spectroscopie Auger, conduit Sanz et al. [73] à proposer la croissance d'un film mince de NbO de 6 à 8 Å d'épaisseur, sur une feuille de niobium exposée à de l'oxygène entre 10 et 10000 L. Ce résultat est identique à celui obtenu sur une surface oxydée par voie humide (Figure14) [72]. Concernant la morphologie de ces couches oxydées, Halbritter et al. [74, 75] ont déduit des spectres ESCA résolus angulairement, l'existence d'une interface rugueuse (non plane). Cela serait dû au développement de cristallites de Nb₂O₅ comme illustré sur la Figure15. Ces cristallites contraindraient les oxydes sous-jacents aboutissant à une morphologie en dents de scie [74]. Dans ce modèle, les contraintes que subit le niobium semblent jouer un rôle dans la morphologie des oxydes, mais on n'a aucune évidence directe de l'existence de ces contraintes.

L'ensemble des travaux traitant de l'oxydation du niobium révèle sur une surface de niobium oxydée, la présence possible des trois oxydes NbO, NbO₂ et Nb₂O₅. La description de ces oxydes est essentiellement macroscopique. En fait, ce sont surtout NbO et Nb₂O₅ qui sont les plus cités. Par ailleurs, leur épaisseur semble être directement liée à la quantité d'oxygène dissous en volume et/ou vue par la surface, mais aussi à la température. De plus, la

morphologie de ces couches oxydées et la présence de l'oxyde NbO_2 ne sont pas clairement établies. Cela est dû en particulier au fait que la technique ESCA ne permet pas d'analyser les premiers angströms de la surface, probablement constituée de couches minces d'oxydes, même dans le cas de l'ESCA résolue angulairement.

II-B.3. Structures superficielles des oxydes de niobium

Une autre approche de l'oxydation du niobium consiste en l'étude de la structure atomique des surfaces oxydées ainsi obtenues. Plusieurs études traitent des structures de surface obtenues sur des surfaces propres de niobium monocristallin après adsorption ou ségrégation d'oxygène. Ces structures sont déduites indirectement des clichés DEL, soit en observant les figures de diffraction obtenues, soit en analysant les courbes d'intensité des taches de diffraction en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents. Cependant, l'interprétation des clichés DEL est rendue difficile par la diversité des diagrammes de diffraction qui dépendent de l'histoire de l'échantillon, de l'exposition à l'oxygène et de la température. Par ailleurs, la présence sur ces diagrammes de nombreuses taches dédoublées, plus au moins diffuses, voire même absentes, ajoutent à la complexité et rendent les résultats obtenus encore plus difficiles à interpréter.

En 1966, Haas et al. [68] se sont intéressés les premiers à l'adsorption d'oxygène sur la face dense (110) du niobium « propre » par DEL. Ils mettent d'abord en évidence la difficulté à obtenir une surface de niobium « propre ». En particulier, ils remarquent que meilleure est l'orientation de la face étudiée ($< 1^\circ$), plus facile est l'obtention d'une surface « propre » par des cycles de chauffage à des températures supérieures à 2000°C . A partir des clichés DEL, ils aboutissent aux conclusions suivantes :

- La face (110) du niobium « propre » n'est pas reconstruite.
- Pour des températures de recuit inférieures à 600°C , des facettes orientées (210) et/ou (310) peuvent apparaître. L'apparition de ces facettes est attribuée à la présence d'oxyde(s) en surface.

Quelques années plus tard, une étude plus rigoureuse conduit les mêmes auteurs [76] à exposer une surface « propre » à plusieurs centaines de Langmuirs d'oxygène et à la chauffer à 1200°C . Ils interprètent les résultats obtenus comme :

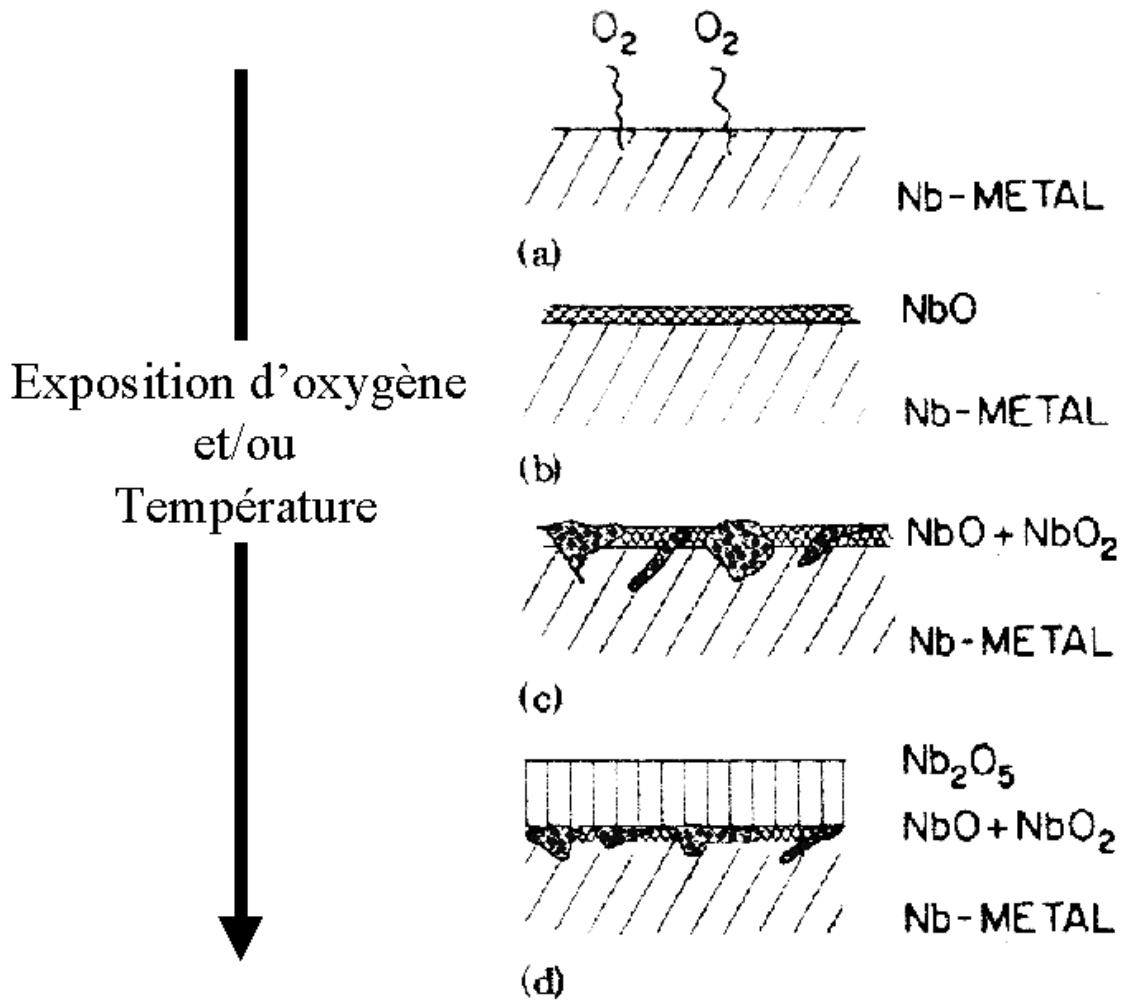


Figure13

Schéma des différentes étapes de l'oxydation du niobium [53].

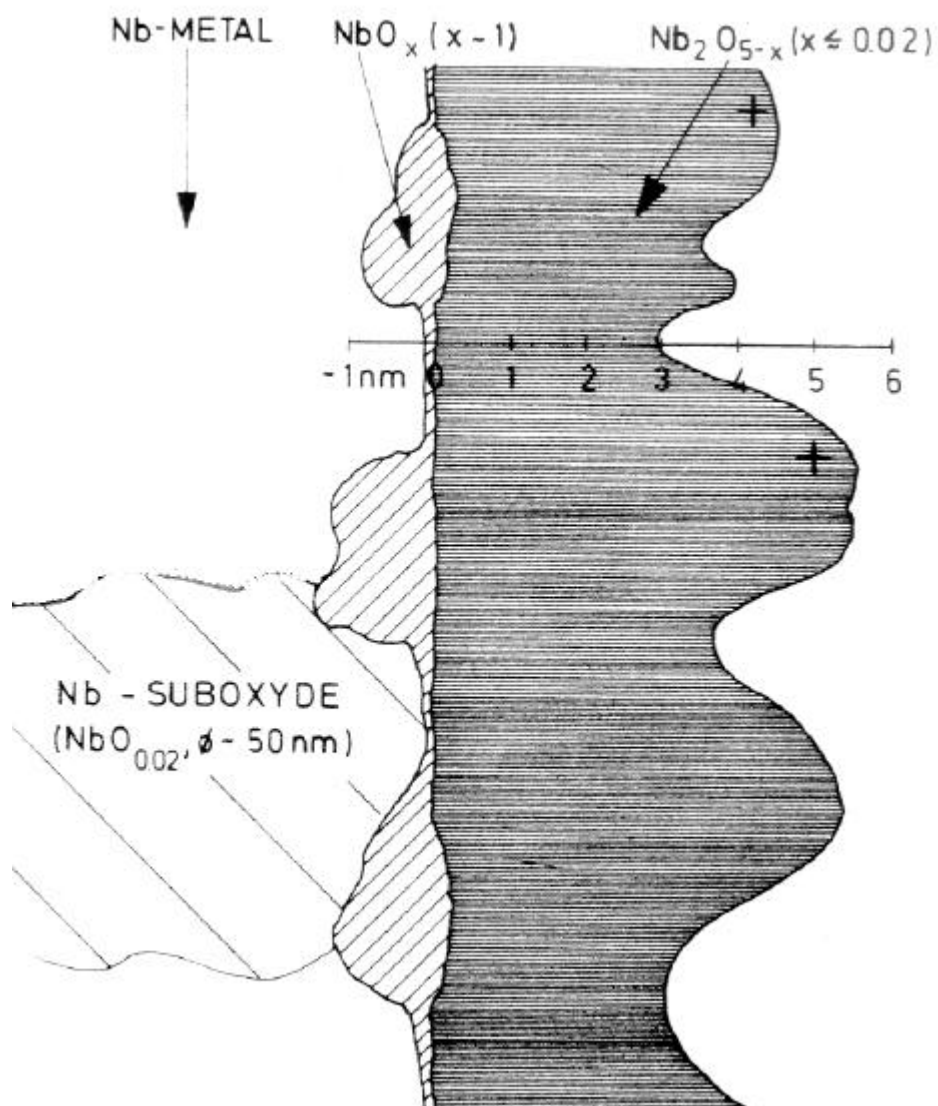


Figure14

Surface de niobium oxydé à l'air [71].

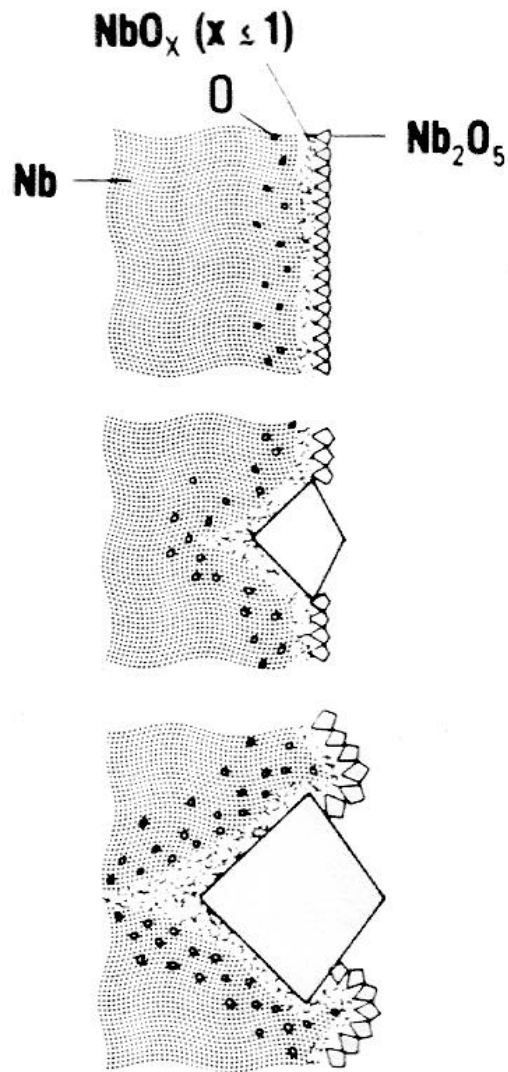


Figure15

Morphologie en dents de scie.

Schéma des différentes étapes de l'oxydation du niobium à l'air. La croissance de cristallites de Nb_2O_5 déforme la structure du métal sous jacent. Les contraintes créées sont alors relaxées par la solution solide d'oxygène dissous, NbO et $NbO_{0.02}$ [73].

- La présence d'une surstructure complexe avec deux orientations préférentielles parallèles aux directions denses [111] de la face (110).
- L'apparition de facettes le long de ces directions denses.

Ces observations pour Nb(110) s'appliquent aux surfaces V(110) et Ta(110) [78]. Cependant, l'interprétation de ces clichés DEL n'a pas été faite.

Farrell et al. [77] ont étudié par DEL la face (100) du niobium.. Pour des températures de l'ordre de 1700 °C, ils ont interprété la surstructure C(2 x 2) obtenue, comme une couche d'oxyde NbO(100) en épitaxie sur Nb(100) (Figure16(a)). De plus, pour des expositions à l'oxygène plus importantes (plusieurs milliers de Langmuirs), la surstructure complexe (3 x 10) obtenue est associée à l'oxyde NbO₂, et plus précisément, à NbO₂(010) en épitaxie sur Nb(100). C'est pourquoi, ils ont interprété la surstructure obtenue par Haas et al. [68], comme NbO(110) en épitaxie sur Nb(110) (Figure16(b)). Pour des températures de recuit inférieures à 1700 °C, ils ont de plus associé l'existence de satellites sur les clichés de diffraction à la présence de facettes dans les directions denses [111] de la face Nb(110).

Les travaux de Haas et al. [68, 76] et de Farrell et al. [77, 49] soulignent les difficultés à interpréter les surstructures obtenues par DEL sur des faces de niobium oxydées sous ultravide. Ces difficultés sont liées à la complexité des figures de diffraction (Figure17). La présence des oxydes NbO et NbO₂ est évoquée, ainsi que l'existence de facettes, en fonction de l'exposition à l'oxygène et/ou de la température.

Plus tard, les mêmes études en DEL ont été entreprises par Zykov et al. [61] et Pantel et al. [78]. Ces deux équipes obtiennent des clichés DEL mieux résolus que ceux de Haas et Farrell, qu'ils corrèlent avec des mesures de changement de travail de sortie sur la face dense, (110), d'un monocristal de niobium entre 25 °C et 2000 °C. La baisse du travail de sortie de Nb(110) au début de l'adsorption de l'oxygène est interprétée comme la formation d'un nouveau plan superficiel sur la face Nb(110) qui serait due à la diffusion/ségrégation d'oxygène dans les premières couches de surface [79]. Ce nouveau plan superficiel correspondrait à la formation de nouveaux composés en surface [61]. Sur les clichés DEL, Zykov et al. [61] et Pantel et al. [78] observent deux orientations préférentielles des taches de la surstructure qui seraient liées aux directions denses [111] de Nb(110). Pour ces deux équipes, ces résultats (Figure17) sont interprétés comme la formation d'un film déformé de

NbO(111) parallèle à Nb(110) (Figure16(c)). Mais, l'interprétation des clichés DEL ne rend pas compte des désaccords de maille entre Nb et NbO. Zykov et al. [61] ne proposent pas de modèle atomique qui rende compte de cette couche déformée, tandis Pantel et al. [78] présentent un modèle non réaliste de cristallites de NbO(111) parallèles à Nb(110). Par ailleurs, lors de l'adsorption d'oxygène à chaud (entre 150 °C et 650 °C) sur Nb(110), Zykov et al. [61] suggèrent qu'il y a formation de NbO(110) (Figure16(b)) et/ou de NbO₂(100) parallèle à Nb(110), sans toutefois proposer de modèle.

II-B.4. Conclusions

Comme le montre Hu et al. [79] en 1989, les deux oxydes de niobium importants sont NbO et Nb₂O₅. En étudiant par ESCA, l'oxydation sous ultraviolette de la face dense (110) d'un monocristal de niobium, ils suggèrent la formation de NbO et de Nb₂O₅ pour des expositions à l'oxygène supérieures à 3000 L. De plus, un chauffage autour de 500 °C conduirait à une réduction de Nb₂O₅ en NbO. A ce propos, des études cinétiques de l'oxydation du niobium semblent montrer que c'est l'interface entre ces oxydes et le métal Nb qui est importante. En effet, King et al. [65] aboutissent à la conclusion que la réduction de Nb₂O₅ en NbO et NbO₂, par dissolution d'oxygène dans le volume, est contrôlée par l'interface entre les oxydes et le métal, et non par un transport de différentes espèces dans le film d'oxyde. Tous ces résultats sont déduits indirectement des symétries et de l'existence d'orientations préférentielles dans les clichés DEL. Dans les modèles proposés (Figure16), tous les auteurs ne précisent pas comment les films d'oxydes NbO et NbO₂ seraient susceptibles d'accommoder le plan (110) du niobium. C'est sans doute l'existence de défauts dans les structures superficielles de ces oxydes qui rend en partie les clichés DEL si complexes à interpréter.

III-. SUJET DE THÈSE

L'état des connaissances concernant les cavités HF supraconductrices en niobium et les oxydes de niobium recouvrant leur paroi révèlent deux aspects importants qui se situent à des échelles différentes :

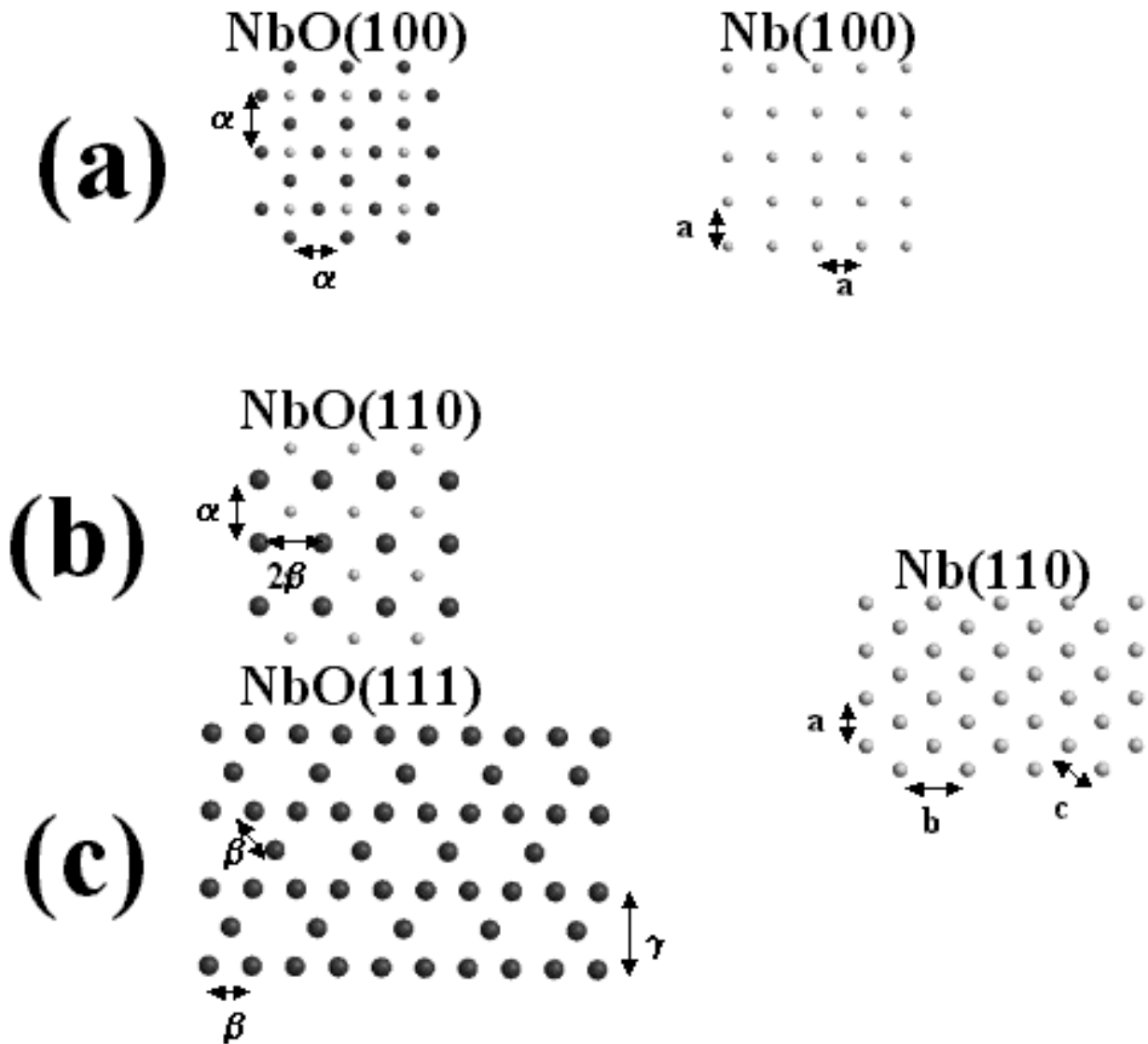


Figure16

Structures cristallographiques de quelques plans de Nb *cc* et de NbO *cf*c.
 Les boules claires correspondent aux atomes de niobium et les boules sombres aux atomes
 d'oxygène.

(a) NbO(100) ($\alpha = 4.21 \text{ \AA}$) et Nb(100) ($a = 3.30 \text{ \AA}$).

(b) NbO(110) ($\beta = 2.98 \text{ \AA}$).

(c) NbO(111) ($\gamma = 5.16 \text{ \AA}$) et Nb(110) ($b = 4.67 \text{ \AA}$ et $c = 2.86 \text{ \AA}$)

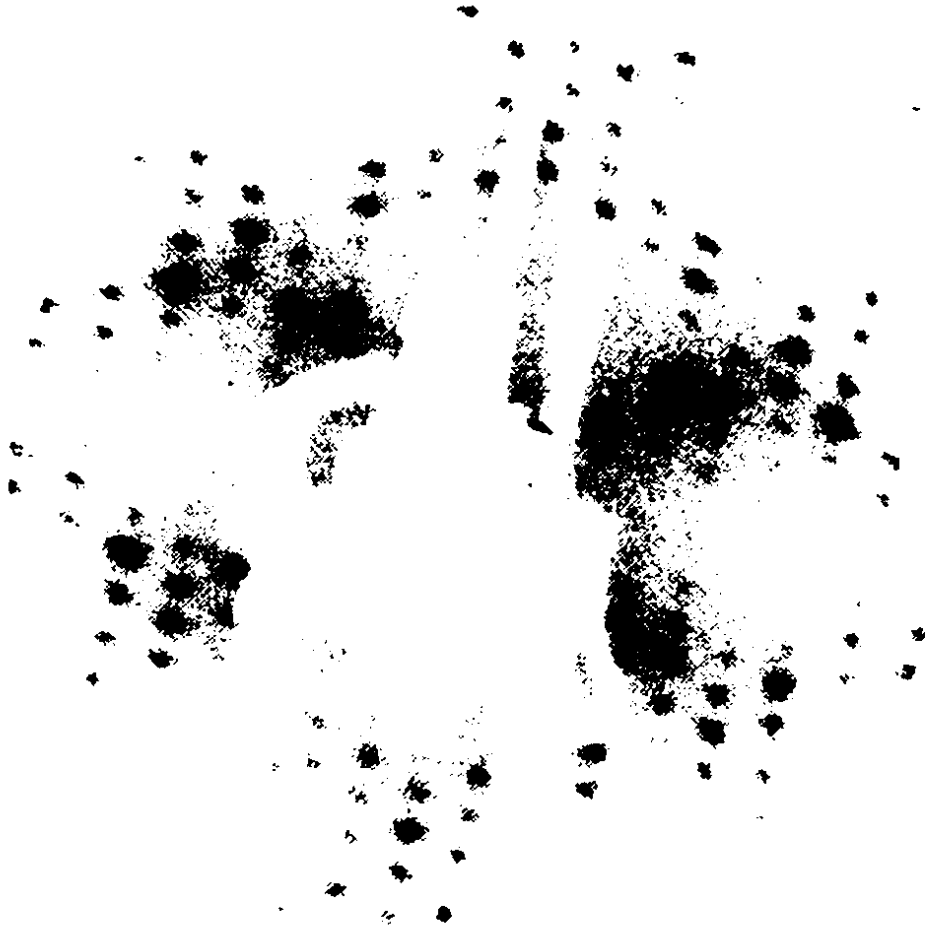


Figure17

Cliché DEL de la surstructure apparaissant après un recuit d'une face Nb(110) à 1500 °C (E= 60 V)

[79, 80].

- A une échelle macroscopique : la tenue en champ électrique des surfaces de niobium recouvertes d'une couche naturelle d'oxydes (dans le cadre de l'étude de l'émission de champ des cavités HF).
- A une échelle microscopique : la stœchiométrie, la structure et la morphologie de cette couche d'oxydes.

Mais le lien entre ces deux aspects et les connaissances à une échelle submicronique reste à établir : c'est l'enjeu de cette thèse.

On se propose donc d'étudier **à une échelle nanométrique, la stœchiométrie, la structure et la tenue sous champ électrique d'une surface de niobium oxydée**. Deux questions se posent alors : quels moyens d'investigation utiliser ? Quels systèmes choisir ?

Le microscope à effet tunnel nous est apparu l'outil le plus adéquat pour mener à bien ce travail. En effet, il permet à la fois d'accéder directement à la structure et la morphologie d'une surface métallique et de créer très localement ($\approx 10 \text{ \AA}^2$) de forts champs électriques. Quant au choix du système à étudier, on sait que la recristallisation d'un polycristal laminé de niobium entraîne l'apparition pratiquement exclusive de grains d'orientation voisine de (110) parallèle à la surface [50]. On a donc choisi la face (110) d'un monocristal de niobium. De plus, sur un tel échantillon, on est à même d'identifier les différentes directions cristallographiques.

RÉFÉRENCES

- [1] R. Brinkmann, *Status of Design for TESLA Linear Collider*, DESY (1995).
- [2] J. Bardeen et al., *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [3] D.C. Mattis et J. Bardeen, *Phys. Rev.* **111**, 412 (1958).
- [4] A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, and I.M. Khalatnikov, *Sov. Phys. JETP* **8**, 182 (1959).
- [5] H. London, *Nature* **133**, 497 (1934).
- [6] H. Padamsee et al., *RF Superconductivity for Accelerators*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 7 (1998).
- [7] J. Kirchgessner, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **30**, 2901 (1983).
- [8] V. Palmieri et al., *Proceedings of the 4th European particle Accelerator Conference*, V. Suller et al. World Scientific, 2212 (1994).
- [9] K. Halbach et R.F. Holsinger, *Part. Accel.*, **7**, 213 (1976).
- [10] T. Weiland, *Nuc. Instr. Meth.*, **216**, 329 (1983).
- [11] U. Van Rienen and T. Weiland,
- [12] H. Padamsee et al., *RF Superconductivity for Accelerators*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 229 (1998).
- [13] D. Moffat et al., *Part. Accel.*, **40**, 85 (1992).
- [14] R.J. Noer, *Appl. Phys.*, **A28**, 1 (1998).
- [15] H. Padamsee et al., *RF Superconductivity for Accelerators*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 91 (1998).
- [16] H. Piel, *Proceedings of the CERN Accelerator School 1988*, S. Turner ed., DESY, Hamburg, West Germany, 149 (1988).
- [17] H. Safa., *Proceedings of the 7th Workshop on RF Superconductivity*, CEA Saclay, Gif-Sur-Yvette, France, **Volume II**, 413 (1995).
- [18] J. Delayen et K.W. Shepard, *Appl. phys. Lett.*, 57 (5), 514 (1990).
- [19] D. Moffat, *Proceedings of the 4th Workshop on RF Superconductivity*, Y. Kojima ed., KEK, Tsukuba, Japan, (1989).
- [20] R.H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A119**, 173 (1928).
- [21] H.A. Schwettman, et al., *J. Appl. Phys.*, **45**, 914 (1974).
- [22] M. Jimenez, *Thèse Université Paris VI* (1993), J. tan, *Thèse Université Paris VI* (1995), M. Luong, *Thèse Université Paris VI* (1997).

- [23] M. Luong, *Proceedings of the 8th Workshop on RF Superconductivity*, CEA Saclay, Padova, Italie (1997).
- [24] J. Tan et al., *Part. Accel.*, **53**, 1 (1996).
- [25] Ph. Niedermann and O. Fischer, *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **EI-24**, 905 (1989).
- [26] W. Weingarten., *Proceedings of the 2th Workshop on RF Superconductivity*, CERN, Genève,Suisse, 551 (1984).
- [27] H. Padamsee, *Proceedings of the 4th Workshop on RF Superconductivity*, KEK, Tsukuba, Japon, 207 (1990).
- [28] J. Graber, *Nucl. Instrum. Methodes Phys. Res. A, Accel. Spectrom. detect. Assoc. Equip.*, **350**, 582 (1994).
- [29] J. Jimenez et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 1038 (1994).
- [30] H. Padamsee et al., *RF Superconductivity for Accelerators*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 105 (1998).
- [31] D.L. Douglas et F.W. Kunz, *Columbium Metallurgy*, Interscience, New York (1961).
- [32] H.T. Deng, et al., *J. Phys. chem.*, **100**, 13386 (1996).
- [33] N. Ichikumi et al., *Catalysis Today*, **28**, 49 (1996).
- [34] P. Kumar, *J. Less-Common Met.*, **139**, 149 (1988).
- [35] C. Antoine et al., *J. Appl. Phys.*, **81(4)**, 1677 (1997).
- [36] M. Strongin et al., *Part. Accel.*, **3**, 209 (1972).
- [37] H. Safa et al., *J. Alloys and Compounds*, **232**, 281 (1996).
- [38] K. Schulze, *Niobium, Proc. International Symp., H. Stuart*, The Metallurgical Society of AIME, San Francisco, 163 (1981).
- [39] M. Hörmann, *J. Less-Common Met.*, **139**, 1 (1988).
- [40] R.P. Elliott, *Trans. ASM*, **52**, 990 (1963).
- [41] A.U. Seybolt, *Trans. AIME*, **200**, 774 (1954).
- [42] P.E. Blackburn, *J. Elect. Soc.*, **109**, 1142 (1962).
- [43] R. Giabala et C.A. Wert, *Diffusion in Body-Centered Cubic Metals*, American Society for Metals, Gatlinburg, 135 (1961).
- [44] D.N. Beshers, *Diffusion in Body-Centered Cubic Metals*, American Society for Metals, Gatlinburg, 149 (1961).
- [45] R.A. Pasternak et al., *J. Elect. Soc.*, **113**, 731 (1966).
- [46] P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1966).

- [47] N. Shamir et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A(5)**, 1024 (1987).
- [48] A. Joshi et M. Strongin, *Scr. Met.*, **8**, 413 (1974).
- [49] H.H. Farrell et al., *Surf. Sci.*, **38**, 31 (1973).
- [50] J. Jupille et al., *Surf. Sci.*, **60**, 177 (1976).
- [51] R. Speiser et G.R.S. Pierre, *The Science and Technology of W, Ta, Mo, Nb and their Alloys*, N.E. Promisel Ed., New York, 315 (1966).
- [52] N. Terao, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2**, 156 (1963).
- [53] J.L. Womack, *Chem. Modif. Surf.*, **3**, 269 (1990).
- [54] I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3720 (1974).
- [55] P.C. Karulkar et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **17(1)**, 462 (1980).
- [56] W.W. Schulz et al., *Phys. Rev.*, **B46(21)**, 14001 (1992).
- [57] A.L. Bowman et al., *Acta Cryst.*, **21**, 843 (1966).
- [58] C. Giaconia et R. Tetot, *J. Phys. Chem. Solids*, **58(7)**, 1041 (1997).
- [59] A.M. Okaz et P.H. Keesom, *PRB*, **12(11)**, 4917 (1975).
- [60] R. Fontaine et al., *J. Electron Spectrosc.*, **10**, 349 (1977).
- [61] B.M. Zykov et al., *Sov. Phys. Solid State*, **17(12)**, 2322 (1976).
- [62] T. Sakata et al., *Phys. Stat. Sol.*, **20**, K155 (1967).
- [63] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenium, New York, 85 (1973).
- [64] E.S. Crawford et J.S. Anderson, *Phil. R. Soc. Lond.*, **A304**, 327 (1982).
- [65] R. Norin, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 871 (1966).
- [66] B. R. King et al., *Thin Solid Films*, **192**, 351 (1990).
- [67] J. Halbritter, *Appl. Phys.*, **A43**, 1 (1987).
- [68] T. W. Haas, *Surf. Sci.*, **5**, 345 (1966).
- [69] T. Hurlen, *J. Inst. Metals.*, **89**, 273 (1961).
- [70] S.J. Bean et D. Chadwick, *Société Française du Vide*, Paris, 551 (1980).
- [71] M. Grundner and J. Halbritter, *Surf. Sci.*, **136**, 144 (1984).
- [72] P.C. Karulkar, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18(2)**, 169 (1981).
- [73] J.M. Sanz et S. Hofmann, *J. Less-Common Met.*, **92**, 317 (1983).
- [74] J. Halbritter, *J. Less-Common Met.*, **139**, 133 (1988).
- [75] F.A. Darlinski and J. Halbritter, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 1235 (1987).
- [76] T.W. Haas et al., *J. Chem. Phys.*, **46**, 3025 (1967).
- [77] H.H. Farrell and M. Strongin, *Surf. Sci.*, **38**, 18 (1973).
- [78] R. Pantel et al., *Surf. Sci.*, **62**, 589 (1977).
- [79] Z. P. Hu et al., *Solid State comm.*, **71**, 849 (1989).

Chapitre III

**CARACTÉRISATION CHIMIQUE D'UNE
COUCHE MINCE D'OXYDE DE NIOBIUM SUR
Nb(110)**

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la chimie superficielle d'un monocristal de niobium orienté (110), préparé sous ultravide et contenant essentiellement de l'oxygène dissous en volume.

On présente une analyse chimique de la stœchiométrie de l'extrême surface par SNC (Spectroscopie de Niveau de Cœur) utilisant le rayonnement synchrotron. C'est une analyse macroscopique qualitative et semi-quantitative des surfaces de niobium jusqu'à environ 20 Å de profondeur (les informations obtenues proviennent de surfaces de l'ordre du cm^2 voire du mm^2).

I-. LES ÉCHANTILLONS ET LEUR PRÉPARATION

Le choix d'un monocristal de niobium orienté (110) avec un RRR de 30 a été justifié dans le Chapitre II. On a utilisé 3 échantillons (E1, E2 et E3) en forme de disque (\varnothing 6 mm x 2mm) provenant du même barreau monocristallin commercial (Goodfellows). Après découpe, l'orientation d'une face de ces disques est (110) avec une précision meilleure que 4° (vérifiée par diffraction de rayons X).

I-.A. Préparation ex situ

Les échantillons E1, E2 et E3 ont subi différentes préparations mécaniques et chimiques. Ces traitements permettent de se débarrasser des couches superficielles écrouies et/ou polluées. Des études systématiques sont actuellement en cours afin de déterminer l'influence d'un traitement chimique sur l'état de surface du niobium (morphologie et rugosité) [1]. Tous les échantillons ont subi un polissage chimique « type cavité » [2]. Il consiste à tremper les échantillons dans un bain acide thermostaté ($\text{HF} :1$, $\text{HNO}_3 :1$, $\text{H}_2\text{PO}_4 :2$) pendant plusieurs minutes. Les premières couches de surface sont alors dissoutes. L'épaisseur enlevée sur chacune des faces des échantillons est estimée à 1 μm par minute. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau désionisée avant utilisation. Certains des échantillons (E1 et E2) ont ensuite subi une attaque chimique plus « douce », c'est-à-dire un polissage électrochimique

dans un bain acide (HF :1 dans H₂SO₄ : 4). Ce traitement s'est fait dans le cadre de l'étude de l'influence des traitements chimiques des cavités HF sur leur état de surface. Quant à l'échantillon E3, il a subi un polissage mécanique (solutions diamantées) pour être orienté (110) avec une précision meilleure que le degré (contrôle par diffraction de rayons X). Le Tableau 1 présente les techniques expérimentales utilisées pour l'étude de ces différents échantillons.

I-B. Préparation sous ultravide

Afin d'obtenir un mode de préparation des surfaces reproductible (composition chimique et cristallinité de surface), on travaille sous ultravide.

I-B.1. Bombardement ionique et recuit

La préparation sous ultravide consiste en des cycles de bombardement ionique (« nettoyage » de la surface par abrasion de quelques dizaines de nm) et de recuit de l'échantillon (restauration de la cristallinité de surface). Le Tableau 1 présente les caractéristiques des bombardements ioniques et des recuits (énergie E_{Ar^+} des ions Ar^+ , température T des recuits et temps d'exposition (t_{Ar^+} et t_{recuit})) en fonction du bâti ultravide utilisé. Dans le système étudié, les paramètres E_{Ar^+} et t_{Ar^+} n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique. Au fur et à mesure de l'étude, on s'est aperçu que la variation des paramètres expérimentaux E_{Ar^+} , t_{Ar^+} , T et t_{recuit} ne jouait pas un rôle critique dans le processus de ségrégation de l'oxygène à la surface de Nb(110). En particulier, une étude systématique par STM de l'influence de T montre que la structure de surface, obtenue après recuit sous ultravide d'un échantillon Nb(110), est globalement invariante et identique pour $T \approx 300^\circ C$ pendant 16h et $1000^\circ C \leq T \leq 2000^\circ C$ pendant 1h.

En fait, c'est la cinétique de refroidissement, et non la température maximum de chauffage, qui est critique. En effet, toutes les observations sont faites à température ambiante et sous ultravide et la structure superficielle observée par STM est exclusivement due à la ségrégation de l'oxygène, ou d'autres impuretés, à la surface du niobium pendant le refroidissement. D'autre part, les cinétiques de refroidissement des différents bâtis ultravides sont comparables. On montre que cette cinétique suit une loi exponentielle telle que :

		<i>SEA</i>	<i>ESCA</i>	<i>SNC</i>	<i>DEL</i>	<i>STM</i>
<i>Bâti ultravide</i>		Bâti 1	Bâti 2	Bâti 3	Bâti 4	Bâti 1
<i>Echantillon de niobium</i>		E2	E2	E3	E3	E1, E2 et E3
<i>Bombardement avec des ions Ar⁺</i>	<i>Temps (h)</i>	1	0.2 - 1	1	1	1
	<i>E_{Ar⁺}</i> (keV)	0.9	1 - 5	0.6	3	0.9
<i>Recuit</i>	<i>Temps (h)</i>	1	1 - 20	1	0.5 - 20	0.5 - 20
	<i>T (°C)</i>	» 2000	» 600	» 1200 - 1500	» 300 - 2000	» 100 - 2400

Tableau 1

Préparation des échantillons sous ultravide.

	<i>SNC avec le RS</i>	<i>STM</i>
<i>Exposition à l'oxygène (L)</i>	50 – 1200 Dynamique A température ambiante Pendant le refroidissement de l'échantillon	50 – 50000 Statique A température ambiante A des températures £ 500 °C Pendant le refroidissement de l'échantillon

Tableau 2

Expositions des échantillons à l'oxygène.

$$T \propto \exp\left(\frac{A}{t}\right),$$

où A est une constante dépendant du bâti ultravide utilisé et t le temps.

I.B.2. Exposition à l'oxygène

Puisque que l'on s'intéresse en particulier au système Nb-(O) en surface, l'exposition des échantillons de niobium à l'oxygène, notée PO_2 , est un paramètre intéressant. Afin d'explorer les conséquences de l'influence d'une exposition contrôlée d'oxygène sur ces surfaces, une étude exploratoire a été entreprise à la fois en SNC et en STM (Tableau 2). Par ailleurs, les expositions ont été soit statiques (pas de pompage de l'enceinte ultravide pendant l'exposition), soit dynamiques (circulation d'un flux d'oxygène par pompage de l'enceinte). Enfin, les expositions ont été faites soit à température ambiante, soit pendant le refroidissement de l'échantillon ou à des températures de la surface inférieures à 500 °C.

II-. STœCHIOMÉTRIE DE L'EXTRÊME SURFACE PAR SNC

Cette étude en SNC consiste à identifier les différentes contributions associées aux déplacements du niveau $Nb3d^{5/2}$. L'objectif ici est de caractériser la couche de niobium superficielle riche en oxygène, déjà mise en évidence, et déterminer sa stœchiométrie. Ce travail constitue la première investigation par SNC de ce système. Une étude préliminaire en SEA et en ESCA a été faite et est présentée dans l'Annexe II.

Cette analyse de la stœchiométrie superficielle par SNC comprend trois étapes : les spectres obtenus seront d'abord analysés qualitativement. Ensuite, on présentera et justifiera une décomposition de ces spectres pour enfin en déduire des informations plus quantitatives sur la stœchiométrie de la couche superficielle riche en oxygène.

II-.A. Analyse qualitative des spectres de photoémission

II-.A.1. Conditions d'obtention des spectres

Toutes les énergies de liaison, mesurées à partir d'un spectre de photoémission, sont entachées d'une certaine dispersion, liée à la détermination du niveau de Fermi, qui est évaluée à ± 50 meV. Il faut d'autre part tenir compte d'une résolution expérimentale d'environ 200 meV pour l'ensemble de cette étude. On peut alors établir qu'une précision de ± 100 meV sur les valeurs mesurées des énergies de liaison est raisonnable.

Au cours de ce travail, deux paramètres expérimentaux ont été pris en compte $h\nu$ et θ . Par ailleurs, on choisira comme spectre de référence, le spectre de photoémission correspondant au niveau Nb3d d'une surface bombardée et recuite pendant 1h à 1500 °C, avec $h\nu = 260$ eV et $\theta = 90^\circ$ (Figure1).

II-.A.2. Observations et résultats

II-A.2.(a) Généralités

Sur le spectre de référence (Figure1), on distingue 4 pics intenses, notés A, B, C et D et centrés sur les énergies de liaisons 202.2 ± 0.1 eV, 203.7 ± 0.1 eV, 205.1 ± 0.1 eV et 206.5 ± 0.1 eV. Le niveau Nb3d est en fait un doublet constitué par les niveaux Nb3d^{5/2} et Nb3d^{3/2}. Le niveau Nb3d^{5/2} est constitué par les pics A et B et le niveau Nb3d^{3/2} par les pics C et D. En effet, pour chaque niveau, on trouve des décalages $\Delta_{3/2 - 5/2}$ (entre les pics A et C ou entre les pics B et D) ayant pour valeur 2.8 ± 0.1 eV, comme prévu [3] (Annexe I).

La présence de 2 pics dans chaque niveau suggère alors l'existence d'au moins 2 états d'oxydation du niobium. Le décalage $\Delta_{O 5/2 - M 5/2}$, entre les pics A et B (ou C et D) a une valeur de 1.5 ± 0.1 eV, alors que l'on attend 1.8 ± 0.1 eV entre le niobium métallique et l'oxyde NbO [3] (Annexe I). On est donc en présence d'au moins deux états d'oxydation du niobium : l'un serait associé au métal Nb⁰ (202.2 eV) et l'autre à un oxyde de stœchiométrie proche de NbO (Nb²⁺) et noté NbO_{x=1} (203.7 eV).

Ainsi, le niveau Nb3d^{5/2} de notre système est principalement constitué de deux massifs :

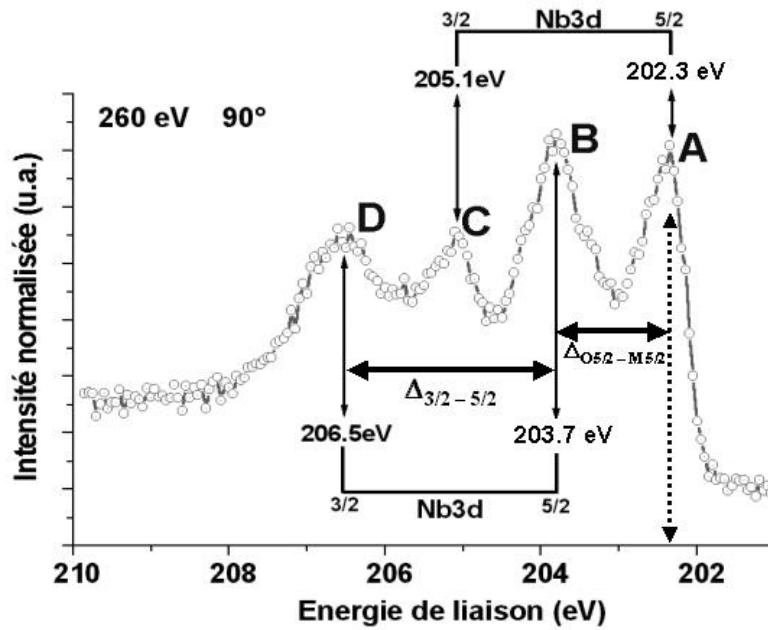


Figure1

Spectre de photoémission pour le niveau Nb3d avec $h\nu = 260$ eV et $\theta = 90^\circ$.

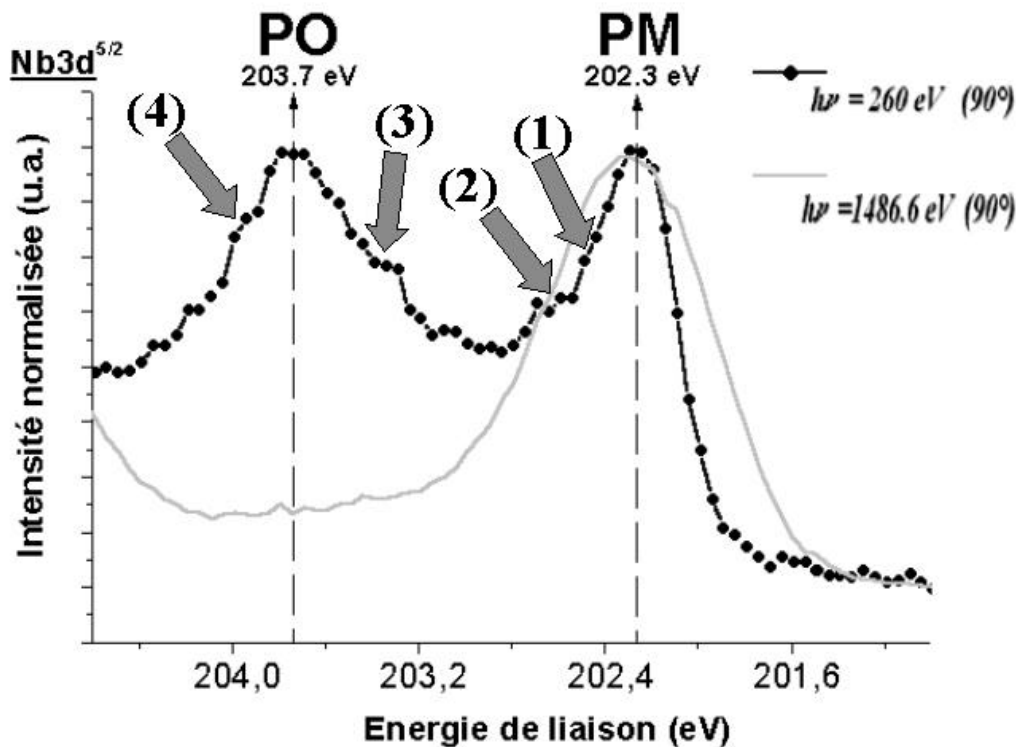


Figure2

Comparaison qualitative des massifs PM et PO associés au niveau $\text{Nb3d}^{5/2}$ obtenus en SNC ($h\nu = 260$ eV) et en ESCA ($h\nu = 1486.6$ eV) pour $\theta = 90^\circ$. La normalisation est faite arbitrairement sur l'intensité maximum à 202.3 eV. Sur tous les spectres, outre les maxima des massifs PM et PO (respectivement à 202.3 eV et 203.7 eV), on distingue 2 épaulements sur le massif PM, notés (1) et (2), et 2 épaulements sur le massif PO, notés (3) et (4).

- Le massif noté A, d'environ 900 meV de largeur et centré sur 202.2 ± 0.1 eV qui est la valeur de E_L tabulée pour Nb^0 . On appellera ce massif, «pic métal» ou PM.
- Le massif noté B, d'environ 1600 meV de largeur et centré sur 203.7 eV qui est proche de la valeur de E_L tabulée pour Nb^{2+} (204.0 ± 0.1 eV [3] (Annexe I)). On appellera ce massif, «pic oxyde» ou PO.

Quant au niveau $Nb3d^{3/2}$, il est déduit à partir du niveau $Nb3d^{5/2}$ grâce à $\Delta_{3/2-5/2}$ et au «branching ratio» (rapport de branchement), classiquement noté $\frac{3d^{3/2}}{3d^{5/2}}$ (rapport des intensités des massifs A et C ou B et D). C'est pourquoi, dans la suite, on ne s'intéressera qu'au niveau $Nb3d^{5/2}$. Par ailleurs, on remarque que la valeur de $\frac{3d^{3/2}}{3d^{5/2}}$ est supérieure à 0.6. Cette valeur est physiquement irréaliste car pour les métaux de transition, on s'attend à une valeur proche de 0.5 [4]. Une explication pourrait être l'existence d'un autre état d'oxydation du niobium, c'est-à-dire Nb^{4+} (NbO_2).

Dans la Figure2, les massifs du niveau $Nb3d^{5/2}$ mesurés par ESCA ($h\nu = 1486.6$ eV) et SNC ($h\nu = 260$ eV) sont présentés. Le massif PO, correspondant à l'oxyde NbO, est quasiment invisible en ESCA. Compte tenu des LPMI associés aux techniques ESCA et SNC, la Figure2 démontre que la couche enrichie en oxygène se situe dans les 2 à 3 premiers plans atomiques de surface. En ESCA (Annexe II), le signal de photoémission correspondant aux atomes de niobium et appartenant à cette couche est masqué par le fort signal associé aux atomes de niobium métallique, plus volumiques et plus nombreux. Notons qu'en SNC, comme prévu, la largeur des pics est plus fine qu'en ESCA (meilleure résolution expérimentale).

Par ailleurs, sur le spectre SNC de la Figure2, comme systématiquement sur tous les spectres SNC, outre les maxima des massifs PM et PO (respectivement à 202.3 eV et 203.7 eV), on distingue 2 épaulements sur le massif PM, notés (1) et (2), et 2 épaulements sur le massif PO, notés (3) et (4). Ces épaulements reproductibles expliquent les largeurs des massifs PM et PO, respectivement, 900 meV et 1600 meV.

II-A.2.(b) Stratigraphie

En faisant varier, les paramètres $h\nu$ et θ , on modifie le LPMI des photoélectrons et par conséquent la contribution de la surface au signal. Comment évoluent les pics PM et PO avec les paramètres $h\nu$ et θ ?

Pour caractériser l'influence de ces deux paramètres, on peut définir le rapport δ comme :

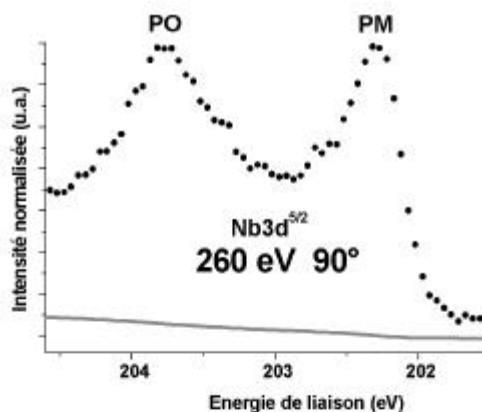
$$\delta = \frac{A_{PO}}{A_{PM}},$$

où A_{PM} et A_{PO} sont respectivement les aires des pics PM et PO mesurées après retrait du fond continu (fond de Shirley) (Figure3) calculé lors de la décomposition des raies du niveau Nb3d qui est décrite plus loin. La valeur de référence de δ associée au spectre de référence vaut 2.1 ± 0.1 (Figure3(a)). Ainsi, plus δ est grand, plus la contribution de l'oxyde au signal de photoémission est grande par rapport à celle du métal. La barre d'erreur sur la valeur de δ a été estimée à ± 0.1 compte tenu de l'imprécision sur la détermination des énergies $E_L(\text{PM})$ et $E_L(\text{PO})$ (pics asymétriques et larges) et de l'imprécision dans la détermination de la ligne de base.

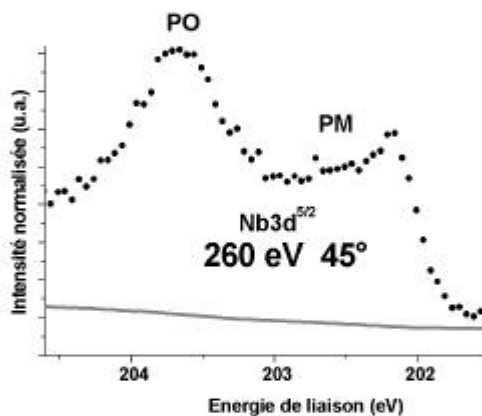
Dans cette étude SNC, dans le cas où $h\nu = 260$ eV et $\theta = 45^\circ$ (Figure3(b)), la sensibilité de l'instrument à la surface des échantillons est maximum compte tenu des LPMI. En comparant ce spectre au spectre de référence (Figure3(a)), on observe que l'importance relative du pic PO augmente par rapport au pic PM. En effet, δ passe de 2.1 ± 0.1 à 2.6 ± 0.1 , c'est-à-dire que la contribution de l'oxyde au signal de photoémission augmente de 25 % par rapport à celle du métal. L'oxyde recouvre donc le métal.

Dans le cas où $h\nu = 350$ eV et $\theta = 90^\circ$ (Figure3(c)), compte tenu des LPMI, la sensibilité de l'instrument à la surface des échantillons est minimum, donc maximum pour le volume. En comparant ce spectre avec le spectre de référence à 260 eV, l'importance relative du pic PO diminue par rapport à PM puisque δ passe de 2.1 ± 0.1 à 1.4 ± 0.1 . La contribution de l'oxyde au signal de photoémission diminue de 35 % par rapport à celle du métal.

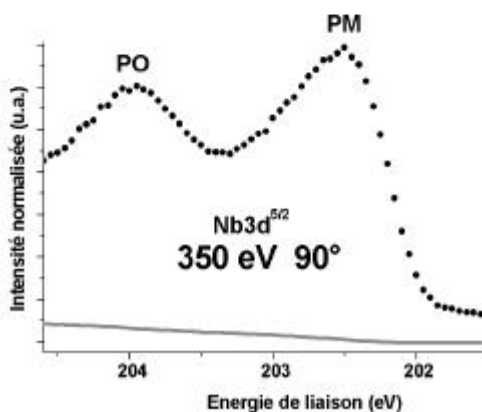
Ces deux comparaisons de δ montrent, en terme de stratigraphie, que la couche enrichie en oxygène, associée à l'oxyde $\text{NbO}_{x \approx 1}$ recouvre le métal et est localisée dans les 1 à 3 premiers plans atomiques de surface. Autrement dit, compte tenu du LPMI des photoélectrons



(a) Référence



(b) Plus grande sensibilité à la surface



(c) Plus grande sensibilité au volume

Figure3

Spectres de SNC du niveau Nb3d^{5/2}.

Evolution des pics PM et PO avec $h\nu$ et θ .

étudiés en SNC, l'épaisseur de cette couche oxydée est de l'ordre de $4 \pm 2 \text{ \AA}$. Cet aspect sera discuté dans le Chapitre VI.

II-A.3. Conclusions partielles

Cette étude qualitative des spectres de photoémission associés au niveau $\text{Nb}3d^{5/2}$, à l'aide du rayonnement synchrotron, montre :

- L'existence de 2 massifs principaux associés respectivement au métal Nb^0 et à l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$: le massif PM ($E_L \approx E_L(\text{Nb}^0)$ et $L \approx 900 \text{ meV}$) et le massif PO ($E_L \approx E_L(\text{Nb}^{2+})$ et $L \approx 1600 \text{ meV}$).
- Des massifs PM et PO fortement composites avec systématiquement deux épaulements sur chaque massif.
- Le recouvrement du métal par l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$ dont l'épaisseur est de l'ordre de $4 \pm 2 \text{ \AA}$.

La structure complexe de ces massifs, due à l'existence d'épaulements reproductibles, correspond à la superposition de différents environnements chimiques et/ou géométriques des atomes de niobium. Quelles sont alors ces contributions aux massifs PM et PO ?

II-B. Détermination des différentes contributions aux déplacements du niveau de cœur $\text{Nb}3d^{5/2}$

L'objectif de cette partie est l'identification des principales contributions aux déplacements du niveau de cœur $\text{Nb}3d^{5/2}$ correspondant à un environnement chimique et/ou géométrique particulier d'un atome de niobium. A chaque environnement est associé une raie élémentaire avec une énergie de liaison E_L , une intensité et une largeur à mi-hauteur L (résultante de la convolution d'une gaussienne de largeur Γ et d'une lorentzienne de largeur γ avec une asymétrie α). Le but est donc de déterminer le plus précisément possible le nombre de raies engendrant les massifs PM et PO en se fondant sur un profil de raie du type Doniac-Sunjic. La difficulté d'une telle tâche est encore accrue par le fait que nous disposons de peu de données relatives à ces différentes contributions.

Dans la suite, nous proposons une décomposition des massifs PM et PO du niveau Nb3d^{5/2} selon la méthode numérique décrite dans l'Annexe I. Cette décomposition est conduite avec le minimum de raies élémentaires de sorte que chaque épaulement reproductible des massifs PM et PO traduise l'existence d'une raie élémentaire (ou pic de décomposition). En fait, notre critère de validation de la décomposition est l'autocohérence de cette décomposition vis à vis d'une variation des paramètres $h\nu$ et θ , ainsi que de travaux précédents en SNC.

II-B.1. Choix de la décomposition

On a restreint la décomposition aux massifs du niveau Nb3d^{5/2} pour les raisons invoquées en II-A.2.(a). Outre le nombre de raies élémentaires nécessaires à l'ajustement des massifs PM et PO, les principaux paramètres physiques que l'on doit fixer pour entreprendre cette décomposition sont décrits dans l'Annexe I. Expérimentalement, la résolution instrumentale, décrite par la valeur de Γ , est fixée à 0.21 eV. La décomposition satisfait les deux conditions suivantes:

- Les paramètres physiques fixés pour le traitement numérique ($\Delta_{3/2-5/2}$, $\frac{3d^{3/2}}{3d^{5/2}}$, α) sont invariants quelles que soient les conditions expérimentales ($h\nu$ et θ).
- Un nombre « raisonnable » de pics de décomposition en se référant à l'étude qualitative précédente des massifs PM et PO (existence d'épaulements reproductibles) et à la littérature. Quelles que soient les conditions expérimentales ($h\nu$ et θ) et pour chaque pic de décomposition, l'obtention de faibles dispersions sur la valeur de l'énergie de liaison E_L sur laquelle est centrée le pic et la largeur de la lorentzienne γ du profil de Doniac-Sunjic légitimeront cette décomposition.

On séparera arbitrairement cette décomposition en deux parties. D'abord, la décomposition du massif PM (largeur $L \approx 900$ meV) et ensuite celle du massif PO (largeur $L \approx 1600$ meV) (Figure3). Mais le traitement numérique de la décomposition de ces deux massifs, ainsi que la soustraction du fond continu (fond de Shirley), sont réalisés simultanément par le logiciel Rainbow.

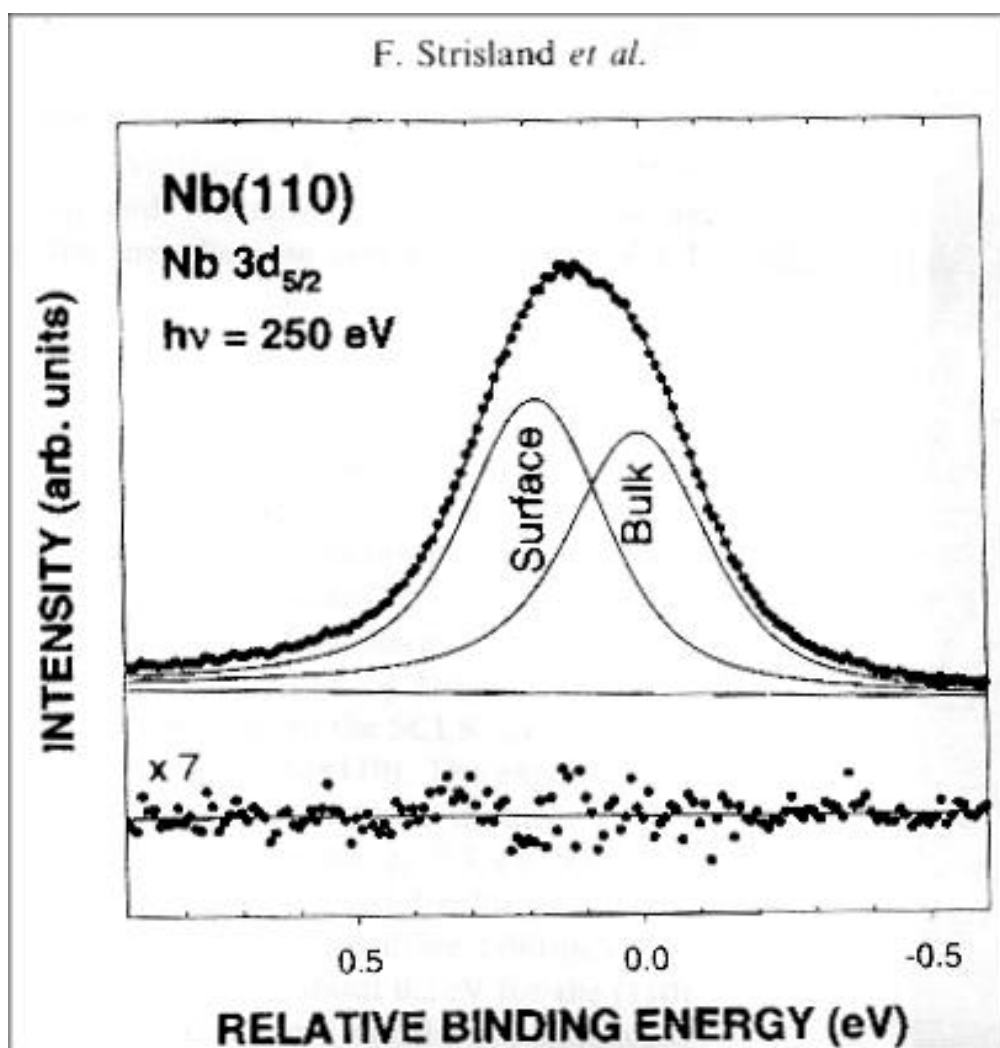


Figure4

Décomposition du pic du niveau Nb3d_{5/2} pour la face propre Nb(110) avec hν = 250 eV selon, Strisland et al. [5].

Paramètres nécessaires à l'ajustement des pics PM et PO	$\Delta_{3/2 - 5/2}$ (eV)	$\frac{3d^{3/2}}{3d^{5/2}}$	Γ (eV)	α
	2.75	0.50	0.21	0.04

Tableau 5

Paramètres fixés dans RAINBOW et utilisés pour le traitement numérique de tous les spectres de photoémission.

Avant de pouvoir séparer les différentes contributions du niveau $Nb3d^{5/2}$, il est donc nécessaire d'en connaître le nombre. Dans les travaux de Strisland et al. [5] en spectroscopie de niveaux de cœur par rayonnement synchrotron sur la face Nb(110) propre avec des photons d'énergie $h\nu = 250$ eV, la raie du niveau $Nb3d^{5/2}$ est décomposée en un pic de volume ayant pour caractéristiques $\{E_L \approx 202.2$ eV, $\gamma = 180 \pm 20$ meV $\}$ et un pic de surface avec la même valeur de γ et décalé de 180 ± 15 meV vers les hautes énergies de liaison (Figure4). Le paramètre d'asymétrie d'Anderson α est fixé à 0.04. Notre travail se fonde sur ces résultats pour commencer la décomposition des massifs PM et PO.

Outre le nombre de pics de décomposition, le Tableau 5 présente les paramètres physiques fixés pour le traitement numérique de la décomposition.

II-B.1.(a) Pic PM

On suppose donc que le pic de volume trouvé par Strisland et al. [5], et noté pic S ($E_L = 202.2$ eV et $\gamma = 180 \pm 20$ meV), contribue au massif PM. Dans un système idéal, bien ordonné, le massif PM devrait pouvoir être décomposé par un certain nombre de pics ayant la même largeur γ que le pic S, puisque γ est peu sensible aux changements d'environnement chimique et géométrique des atomes de niobium.

Pour déterminer ce nombre, on sait relier simplement la largeur expérimentale d'un pic (L) à Γ et à γ (Annexe I). Ainsi, pour un pic de largeur $\gamma = 180 \pm 20$ meV [5] et une résolution instrumentale $\Gamma = 0.21$ eV, on obtient une largeur $L \approx 0.3$ eV. Or, le massif PM a une largeur $L \approx 0.9$ eV. Si l'on suppose que les contributions aux déplacements du niveau $Nb3d^{5/2}$ associées au massif PM conduisent à des pics ayant la même forme, c'est-à-dire similaires au pic S mais décalés en énergie, on peut décomposer ce massif par 3 pics de largeur $\gamma = 180 \pm 20$ meV dont le premier (pic S) serait centré sur $E_L = 202.2$ eV. L'existence de ces trois pics de décomposition est confirmée par l'étude qualitative du massif PM en II-A.2.(a), qui révèle l'existence de 2 épaulements en plus du maximum à 202.2 eV. Cependant, la décomposition de ce même massif avec les trois pics décrits précédemment s'est avérée concluante à condition d'introduire un massif autour de 206.0 eV correspondant à l'oxyde NbO_2 . En effet, l'introduction de cet oxyde NbO_2 est nécessaire pour obtenir un rapport de branchement $\frac{3d^{3/2}}{3d^{5/2}}$ réaliste et invariant de 0.5 [4]. Ce massif, très large (> 2 eV), doit être

considéré comme une enveloppe associée à plusieurs pics de décomposition qu'on ne peut résoudre.

La Figure5 présente les trois pics (pic 1, pic 2 et pic 3) issus de la décomposition du massif PM et leur évolution en fonction des paramètres $h\nu$ et θ . Les énergies de liaison E_L et les largeurs γ correspondantes sont aussi rassemblées dans la Figure5. Outre le pic S de Strisland et al. [5] à 202.2 ± 0.1 eV avec une largeur γ de 200 ± 20 meV, nous trouvons deux autres pics centrés sur 202.5 ± 0.1 eV et 202.8 ± 0.1 eV avec des largeurs respectives de 300 ± 20 meV et 400 ± 20 meV. Comme le montre la Figure5, on obtient de très faibles dispersions sur les énergies de liaison des pics 2 et 3. Ces dispersions tiennent compte de la dispersion des mesures et de la détermination du niveau de Fermi. L'existence de ces deux pics, ainsi que du pic 1, pour décrire le massif PM, apparaît donc bien établie.

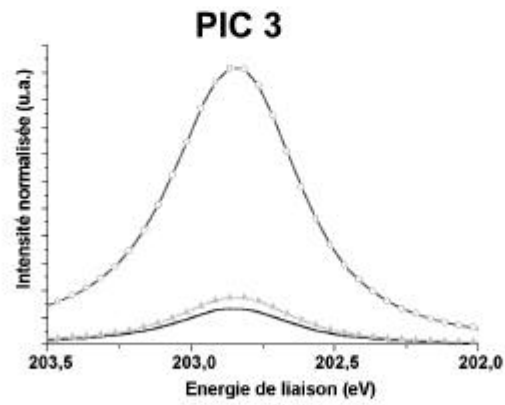
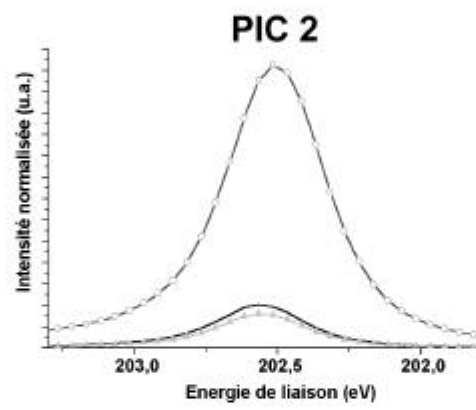
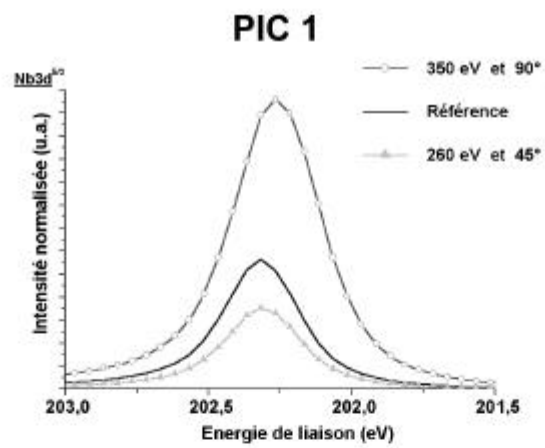
II-B.1.(b) Pic PO

A partir des 2 épaulements reproductibles, déjà signalés au II-A.2.(a), et la largeur de 1600 meV du massif PO, on a obtenu une décomposition de ce massif avec trois pics assez larges ($\gamma > 500$ meV). Cette décomposition est autocohérente vis à vis des variations de $h\nu$ et θ . La Figure6 présente l'évolution et les caractéristiques de ces trois pics (pic 4, pic 5 et pic 6) en fonction des paramètres $h\nu$ et θ . Les énergies E_L du pic 4 (203.4 ± 0.1 eV), du pic 5 (203.9 ± 0.1 eV) et du pic 6 (204.4 ± 0.1 eV) ont comme précédemment une dispersion de ± 0.1 eV. Les largeurs respectives de ces pics sont 900 ± 100 meV, 700 ± 100 meV et 800 ± 100 meV. Même si les pics de décomposition du massif PO sont plus larges que ceux du massif PM, cette décomposition en au moins trois pics apparaît bien établie.

II-B.2. Résultats de la décomposition et discussion

II-B.2.(a) Identification chimique des pics

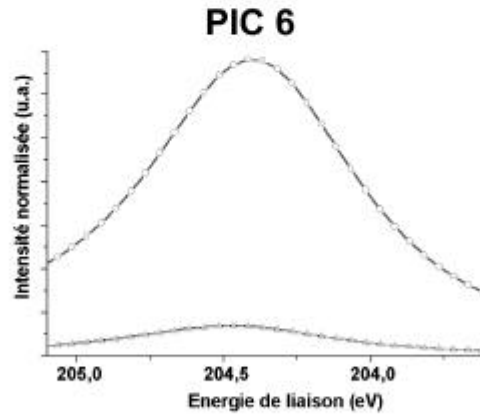
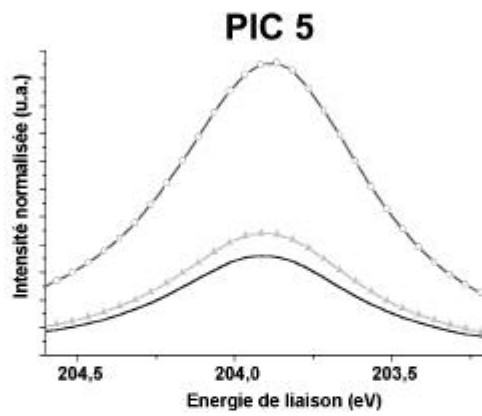
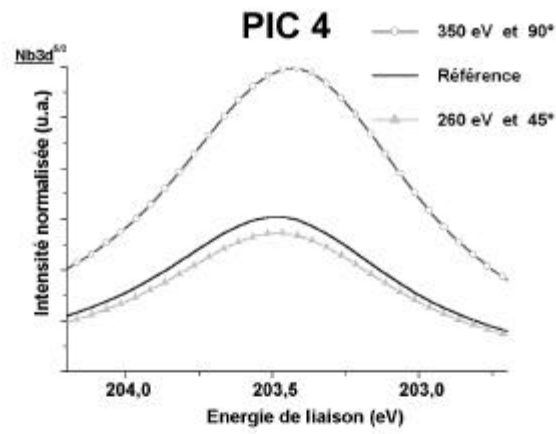
La Figure7 présente le résultat de la décomposition. On peut diviser ces spectres en trois régions chimiquement distinctes :



	Pic	E_L (eV)	γ (meV)
Massif PM	Pic1	202.3 ± 0.1	200 ± 20
	Pic2	202.5 ± 0.1	300 ± 20
	Pic3	202.8 ± 0.1	400 ± 20

Figure5

Evolution et caractéristiques des trois pics (pic 1, pic 2 et pic 3) qui composent le massif PM en fonction de $h\nu$ et θ .



	Pic	E_L (eV)	γ (meV)
Massif PO	Pic4	203.4 ± 0.1	900 ± 100
	Pic5	203.9 ± 0.1	700 ± 100
	Pic6	204.4 ± 0.1	800 ± 100

Figure6

Evolution et caractéristiques des trois pics (pic 4, pic 5 et pic 6) qui composent le massif PO en fonction de $h\nu$ et θ .

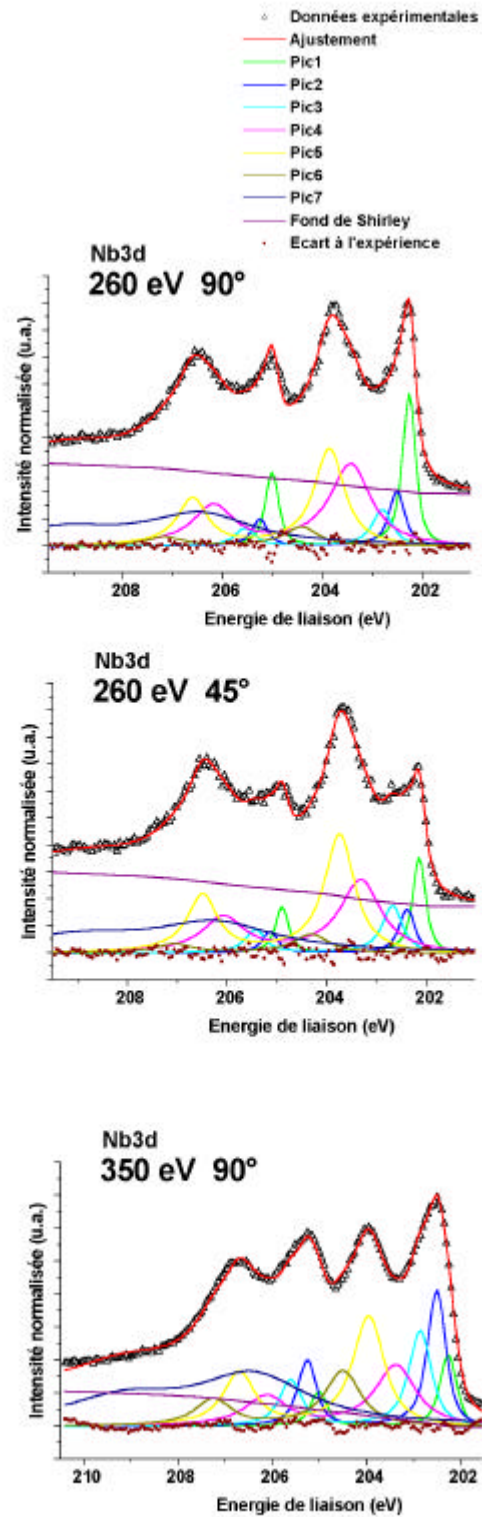


Figure7

Décomposition des spectres de photoémission en fonction de $h\nu$ et θ .

Evolution relative des différentes composantes du niveau Nb3d

- Région 1 : elle est constituée de 3 pics (pic 1, pic 2 et pic 3) dont les largeurs sont proches de 300 meV. Elle correspond à des atomes de niobium dans un environnement chimique proche du niobium métallique NbO (massif PM).
- Région 2 : elle est constituée de 3 pics (pic 4, pic 5 et pic 6) dont les largeurs sont proches de 800 meV. Elle correspond à des atomes de niobium dans un environnement chimique proche de l'oxyde NbO (Nb^{2+}) (massif PO).
- Région 3 : elle est constituée d'une enveloppe (pic 7) qui simule la présence de l'oxyde NbO₂ (Nb^{4+}).

Chacun des pics de décomposition correspond à des atomes de niobium dans un environnement chimique et/ou géométrique particulier. Les 3 pics de la région 1 ont des largeurs proches de celle correspondant à des atomes de niobium dans un environnement métallique ordonné (pic 1). Par contre, les pics de la région 2 ont des largeurs très supérieures à 300 meV. Cet élargissement des pics est dû à une large distribution des environnements chimiques (états d'oxydation différents) et/ou géométriques (dispersion des sites) des atomes de niobium de l'oxyde superficiel NbO_{x=1} auquel est associé le massif PO. En effet, on sait par exemple que l'abrasion ionique d'une surface métallique induit un élargissement des raies de photoémission [6] par la formation de défauts entraînant une dispersion dans l'environnement géométrique des atomes. Cela provoque une large distribution des déplacements d'un niveau de cœur donné. Ainsi, contrairement aux pics de la région 1, les pics de la région 2 sont probablement liés à des atomes de niobium caractérisés par un certain désordre géométrique et/ou stœchiométrique.

II-B.2.(b) Pic de surface / Pic de volume

Les différents atomes de niobium associés à chaque pic de décomposition sont situés à une certaine profondeur Z par rapport à l'extrême surface, conférant à chaque pic un caractère de surface ou de volume. Cherchons à localiser qualitativement l'origine Z des différents atomes de niobium correspondant à ces pics, en analysant l'évolution relative de l'intensité de ces composantes en fonction de $h\nu$ et θ à partir de la Figure 7, on constate alors que :

- Les pics 2 et 3 ont un caractère de volume prononcé.

- Le pic 5 a un caractère de surface prononcé.

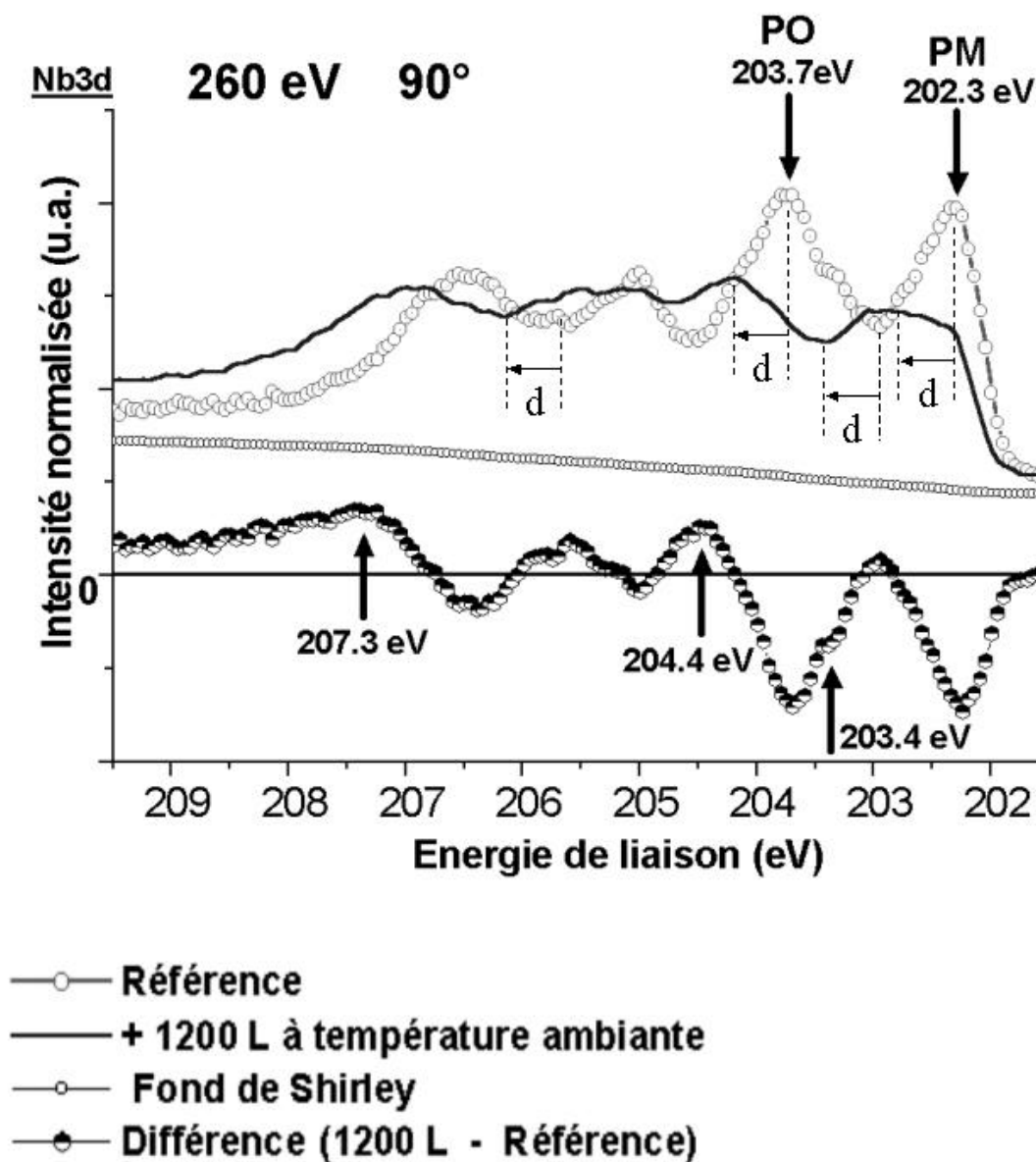
En effet, sur la Figure7, en comparant les différents spectres au spectre de référence (Figure7(a)), lorsqu'on est sensible au volume (Figure1(c)), les pics 2 et 3 augmentent de façon significative relativement aux autres pics. Par contre, lorsqu'on est sensible à la surface (Figure8(b)), c'est le pic 5 qui augmente significativement par rapport aux autres pics. Les comportements de ces pics vis à vis de la surface et du volume sont évidemment cohérents avec l'analyse qualitative des massifs PM et PO de la partie II-A.2.(a). L'analyse de la partie II-A.2.(a) permet aussi d'affirmer que le pic 1 a plutôt un caractère de volume et le pic 6 un caractère de surface, même s'il est difficile de conclure pour ces pics à partir de la Figure7. Le caractère de volume ou de surface respectif de ces pics est néanmoins moindre que celui des pics 2 et 3, d'une part, et du pic 5 d'autre part. Enfin, le pic 4 a un caractère intermédiaire entre surface et volume puisqu'il n'évolue pas significativement relativement aux autres pics quand $h\nu$ et θ varient.

II-B.3. Etude exploratoire de l'influence de l'oxygène

Ici, on a choisi de présenter en détail seulement les résultats concernant l'influence d'une exposition de 1200 L d'oxygène à froid sur les surfaces étudiées précédemment, même si d'autres types d'exposition d'oxygène ont été réalisés (Tableau 2). Ce travail sur l'influence de l'oxygène reste exploratoire et devrait offrir des perspectives pour de futures expériences en SNC.

II-B.3.(a) Généralités

L'étude en fonction de l'exposition à l'oxygène (PO_2) des surfaces de niobium révèle une structure des spectres de photoémission encore plus complexe. D'une façon générale, une exposition à l'oxygène provoque une diminution de l'intensité des pics A, B, C et D (Figure1) et un décalage de ces pics vers les hautes énergies de liaison. Comme le montre la Figure8, après une exposition de 1200 L d'oxygène à froid, le profil du niveau Nb3d est beaucoup moins bien dessiné et est décalé 0.5 eV. Ce décalage signe le caractère plus oxydé de la surface. Plus précisément, de nouveaux états d'oxydation du niobium semblent apparaître. En effet, outre la présence des massifs PM et PO décrits précédemment, la différence entre spectres avec oxygène (1200 L à froid) et sans oxygène, révèle un massif autour de 207.3 eV

**Figure8**

Evolution du doublet Nb3d après exposition de 1200 L d'oxygène. Différence entre le spectre à 1200 L d'O₂ et le spectre de référence. Le spectre à 1200 L d'O₂ est décalé vers les hautes énergies de liaison de $d = 0.5$ eV par rapport au spectre de référence.

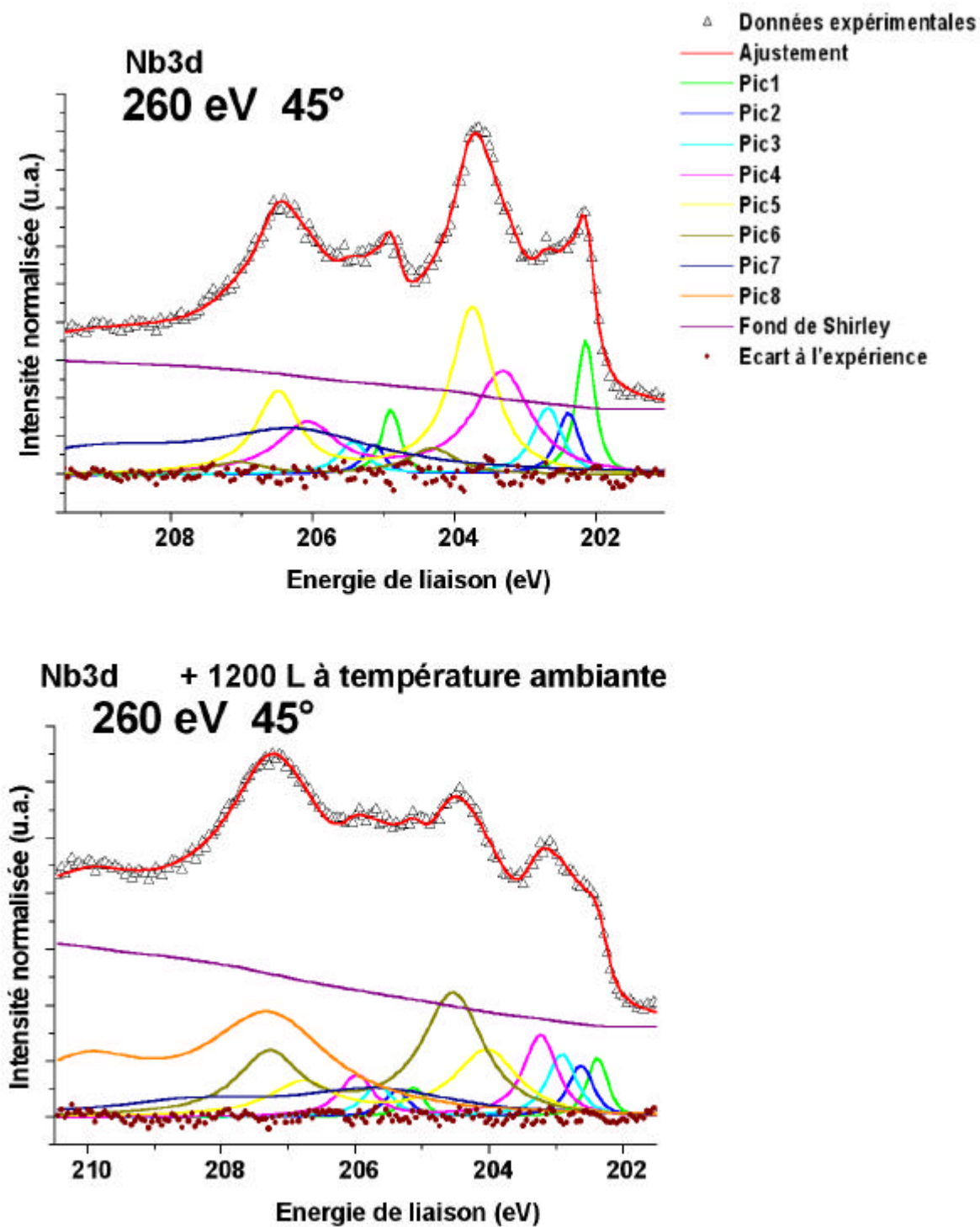
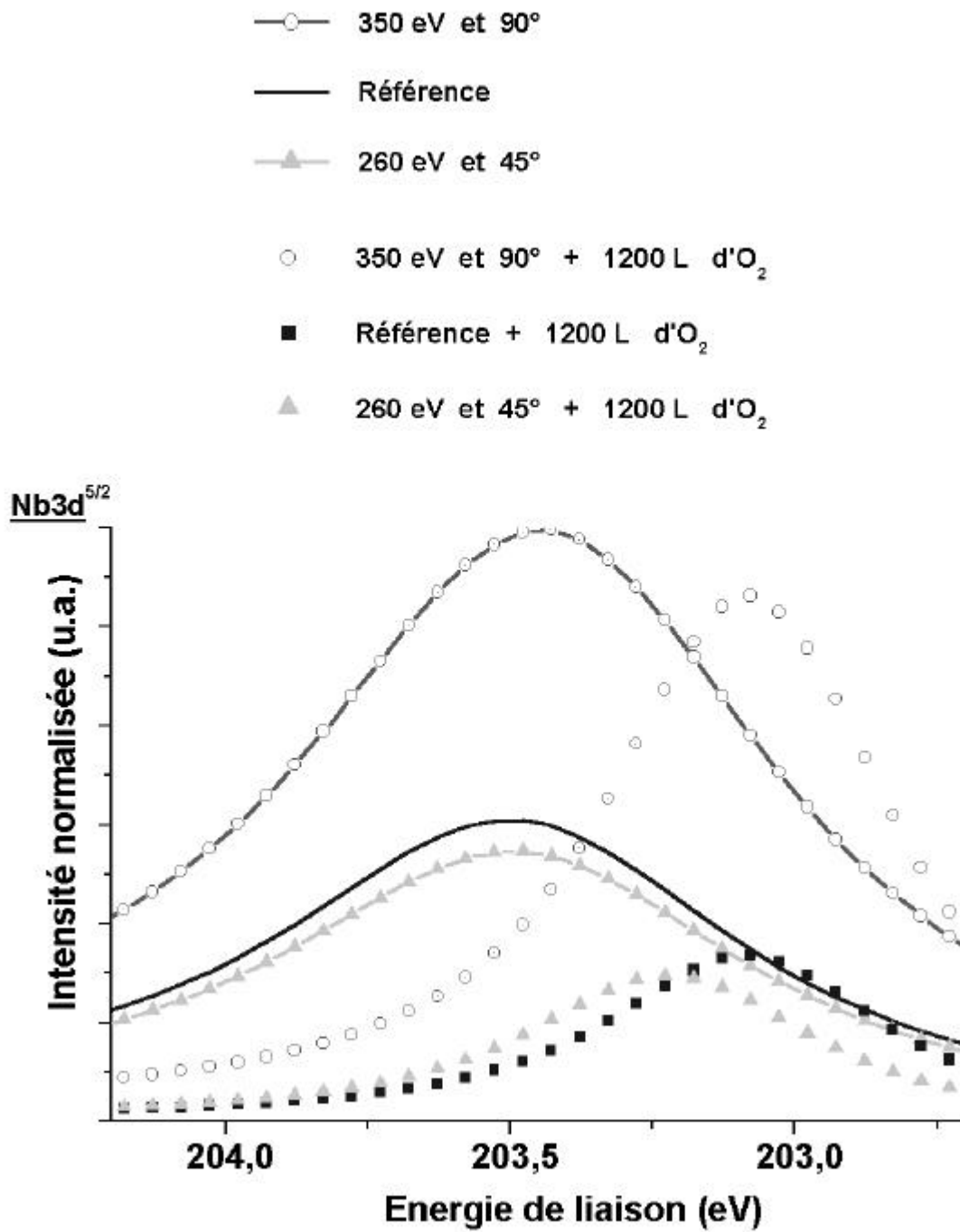


Figure9

Décomposition des spectres de photoémission avant et après exposition à de l'oxygène à température ambiante pour $h\nu = 260$ eV et $\theta = 45^\circ$.

Evolution relative des différentes composantes du niveau Nb3d.

**Figure10**

Influence d'une exposition de 1200 L à froid sur le pic 4 en fonction de $h\nu$ et θ . Après exposition, le pic 4 est décalé vers les basses énergies de liaison d'une valeur supérieure à 200 meV et sa largeur diminue 100 meV.

(Figure8), valeur proche de l'énergie de liaison du niveau $Nb3d^{5/2}$ associées dans la littérature à l'oxyde Nb_2O_5 [3] (Annexe I). Le spectre différence présente aussi systématiquement deux autres épaulements centrés autour de 203.4 eV et 204.4 eV (Figure8). Or, ces valeurs d'énergie de liaison correspondent à celles des pics de décomposition 4 et 6 déjà décrits. Ainsi, l'existence de ces composantes est confirmée.

II-B.3.(b) Décomposition des spectres et discussion

On peut chercher à décomposer les spectres de photoémission correspondant à une exposition à l'oxygène en appliquant la même démarche qu'en II-B.1. En plus de l'oxyde NbO_2 , on simule également la présence de l'oxyde Nb_2O_5 par une enveloppe. Une telle décomposition est présentée Figure9. A titre de comparaison, on a placé sur cette figure le spectre sans oxygène décomposé correspondant.

D'une façon générale, les caractéristiques $\{E_L, \gamma\}$ des pics 1, 2, 3, 5 et 6 sont invariantes avec les valeurs de PO_2 (non présentées ici) et les températures d'exposition utilisées (Tableau 2). Par contre, le pic 4 est très sensible à ces expositions à l'oxygène (Figure10). En effet, après une exposition de 1200 L d'oxygène à froid, le pic 4 apparaît se décaler vers les basses énergies de liaison d'une valeur supérieure à 200 meV et sa largeur diminue de 100 meV. Ce décalage correspondrait paradoxalement à un appauvrissement en oxygène. Cependant, dans le cas d'une exposition à l'oxygène, un spectre est très peu structuré entraînant une décomposition plus discutable. Ce pic 4 appartiendrait à une région en énergie qui est sensible à une exposition à l'oxygène. Puisque cet appauvrissement en oxygène ne concerne que des atomes de niobium associés au pic 4 qui sont localisés dans une région intermédiaire entre le volume et la surface (II-B.2.(b)), on peut considérer que ce pic 4 traduit l'existence d'une interface entre l'oxyde $NbO_{x \approx 1}$ (pics 5 et 6) et le métal (pics 1, 2 et 3), c'est-à-dire une région tampon.

Par ailleurs, comme le montre la Figure9, une adjonction d'oxygène à froid entraîne une augmentation très importante de l'intensité du pic 6 au détriment, en particulier, du pic 5, ces deux pics étant associés à l'oxyde superficiel $NbO_{x \approx 1}$. Puisque les caractéristiques $\{E_L, \gamma\}$ du pic 6 sont invariantes avec les valeurs de PO_2 et les températures d'exposition utilisées, l'augmentation de l'intensité du pic 6 correspond uniquement au développement d'une partie de la structure de l'oxyde $NbO_{x \approx 1}$, probablement désordonné car l'oxygène a été adsorbé à froid, conduisant à un pic est très large. Notons que l' adjonction d'oxygène à chaud (non

présentée ici) provoque une augmentation de l'intensité du pic 5 au détriment du pic 6. La structure fine de l'oxyde superficielle $NbO_{x \approx 1}$ obtenue est donc très sensible à l'exposition d'oxygène. Pour aller plus loin dans l'analyse de l'influence de PO_2 , une étude plus systématique est nécessaire.

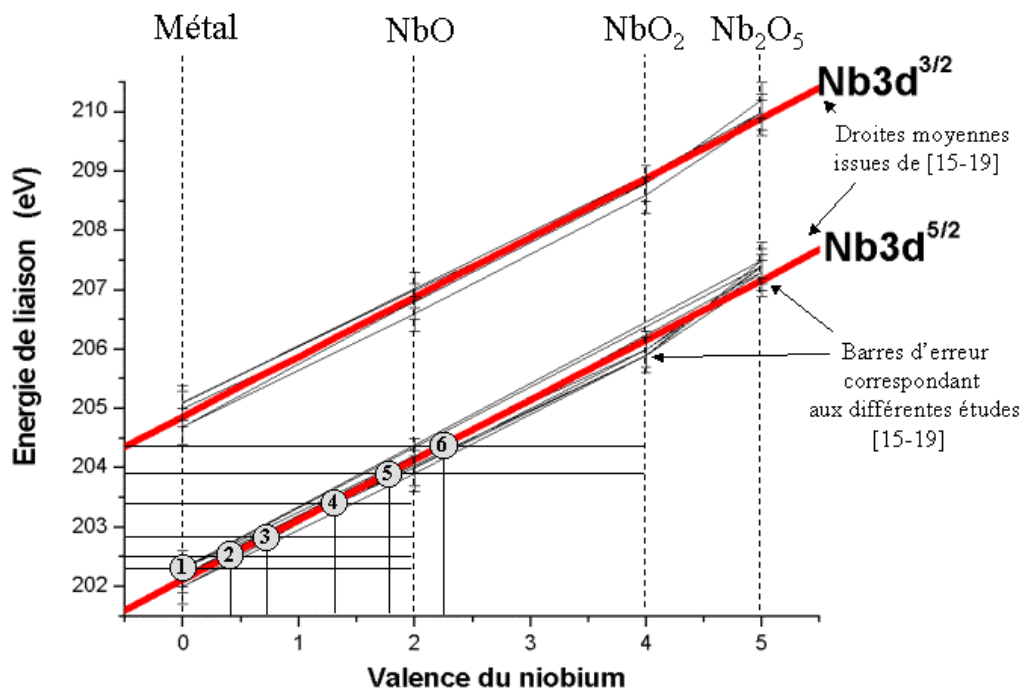
II-B.4. Conclusions partielles

Cette étude en SNC à l'aide du rayonnement synchrotron d'un échantillon Nb(110) recuit sous ultravide, montre que le niveau $Nb3d^{5/2}$ se décompose en deux massifs : le massif PM et le massif PO. Le massif PM a un caractère de volume et le massif PO un caractère de surface. Le premier est associé à des atomes de niobium dans un environnement ordonné et le second, à des atomes de niobium dans un environnement mal défini proche de l'oxyde NbO avec une large dispersion, noté $NbO_{x \approx 1}$. Si l'on suppose que la répartition de l'oxygène dans le niobium dans les 1 à 3 premiers plans atomiques de surface est homogène, c'est-à-dire une répartition couche par couche et non en îlots (cette hypothèse sera justifiée dans les chapitres suivants), les spectres de photoémission décomposés fournissent des éléments pour bâtir un modèle structurel schématique :

- Une couche d'oxyde $NbO_{x \approx 1}$ de niobium en surface (pics 5 et 6).
- Une couche métallique en volume (pics 1, 2 et 3).
- Une couche tampon entre le volume et la surface (pic 4).

II-C. Valences du niobium dans la couche mince

Il s'agit ici de déterminer l'origine des différents déplacements du niveau de cœur $Nb3d^{5/2}$ associés aux pics 1, 2 et 3 (massif PM), d'une part et aux pics 4, 5 et 6 (massif PO) d'autre part. Si ces derniers pics sont probablement dus à une variation dans la stœchiométrie de l'oxyde NbO et à la présence de cet oxyde en surface, c'est-à-dire à des changements de l'environnement chimique et géométrique des atomes de niobium, les pics 1, 2 et 3 ont pour unique origine un changement dans l'environnement chimique des atomes de niobium (stœchiométrie en oxygène). En effet, pour une surface Nb(110) propre, Strisland et al. [5] décompose le niveau $Nb3d^{5/2}$ en un pic de volume ayant pour caractéristiques $\{E_L \approx 202.2 \text{ eV}, \gamma = 180 \pm 20 \text{ meV}\}$ (pic 1 dans notre étude) et un pic de surface avec la même valeur de γ et



	Pic	E_L (eV)	n de Nb^{n+}	y de Nb_yO
Massif PM	Pic 1	202.3 ± 0.1	0.2 ± 0.2	-
	Pic 2	202.5 ± 0.1	0.4 ± 0.2	7 ± 3
	Pic 3	202.8 ± 0.1	0.7 ± 0.2	3 ± 1
Massif PO	Pic 4	203.4 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.5 ± 0.3
	Pic 5	203.9 ± 0.1	1.8 ± 0.2	1.1 ± 0.1
	Pic 6	204.4 ± 0.1	2.3 ± 0.2	0.9 ± 0.1

Figure11

Valence du niobium en fonction de l'énergie de liaison des niveaux $Nb3d^{3/2}$ et $Nb3d^{5/2}$ calculée en moyennant les droites obtenues au cours de travaux sur des oxydes de niobium massifs [7-11]. A chaque composante en énergie de liaison (pic 1, pic 2, pic 3, pic 4, pic 5 et pic 6) des spectres de photoémission correspond un degré d'oxydation n et une stœchiométrie y.

décalé de 180 ± 15 meV vers les hautes énergies de liaison (Figure4). Or, l'étude STM de notre système (Chapitre IV) montre que la surface Nb(110) n'est jamais nue. Donc, le pic 2, qui a les mêmes caractéristiques que le pic 1 et qui est décalé d'environ 200 meV par rapport à ce dernier, ne peut être associé au pic de surface des auteurs norvégiens. Le pic 2 ne peut alors avoir qu'une origine chimique liée à la présence d'atomes d'oxygène au voisinage des atomes de niobium. Cela est à fortiori vrai pour le pic 3. Dans ce cas, chacun des pics de décomposition doit être associé à un état de valence du niobium n (Nb^{n+}).

La détermination de ces états de valence est fondée sur le comportement quasiment linéaire de la valence du niobium avec les énergies de liaison des niveaux $Nb3d^{3/2}$ et $Nb3d^{5/2}$ observé dans plusieurs travaux antérieurs en ESCA sur de oxydes massiques [15-19]. Nous avons reporté sur la Figure11, les droites pour les niveaux $Nb3d^{3/2}$ et $Nb3d^{5/2}$, des valences du niobium en fonction des énergies de liaison issues chacune de la moyenne des droites provenant de ces travaux [15-19]. On constate que la dispersion sur les pentes de ces deux droites est de ± 0.1 eV/unité de valence. A partir de cette correspondance, on peut déduire la valence n associée aux différents pics de décomposition comme le montre le tableau de la Figure11. La dispersion sur les pentes de ± 0.1 eV/unité de valence entraîne alors une dispersion de ± 0.2 unité de valence sur les valeurs de n ainsi déterminées (Figure11). Le Tableau de la Figure11 présente aussi les stœchiométries y de Nb_yO correspondant aux valeurs de n .

II-C.1. Région 1

La correspondance linéaire conduit à des états de valence n du niobium de 0.2, 0.4 et 0.7 respectivement pour les pics 1, 2 et 3. Avec une dispersion de ± 0.2 unité de valence, la précision sur ces valeurs est faible, puisque supérieure à 30%. Comme le pic 1 est associé à Nb^0 par construction, les pics 2 et 3 correspondent respectivement aux composés $Nb_{7 \pm 3}O$ et $Nb_{3 \pm 1}O$. Ces stœchiométries sont très proches de celles correspondant à des atomes de niobium voisins d'atomes d'oxygène en sites interstitiels dans la matrice cc . On sait en effet, qu'il existe pour l'oxygène deux types de sites interstitiels possibles dans la matrice cc du niobium : les sites octaédriques (type I et type II) et les sites tétraédriques [20, 21] (Chapitre II). De tels sites occupés par un atome d'oxygène conduisent, pour les atomes de niobium entourant ces sites, respectivement aux stœchiométries Nb_6O et Nb_4O . Ainsi, de manière complètement originale, au travers de l'existence des pics 2 et 3, on met en évidence

la présence d'atomes d'oxygène interstitiels au voisinage immédiat de la surface du niobium. Ce sont en outre les sites interstitiels octaédriques de type I [12] ou les sites tétraédriques qui sont majoritairement occupés par l'oxygène [13]. On peut donc associer les premiers au pic 2 et les seconds au pic 3. De plus, l'existence de composés définis, Nb_6O et Nb_4O , amorçant la formation de l'oxyde massif NbO sur $Nb(110)$, a récemment été proposée par Kobayakov et al. [14] avec une microsonde et un diffractomètre à rayons X. Dans le Chapitre VI, on évaluera les concentrations de ces interstitiels dans un modèle de stratigraphie.

II-C.2. Région 2

Appliquons la même méthode de détermination de n pour les pics 4, 5 et 6 (Figure 11). La stœchiométrie en niobium associée au pic 4 est alors $Nb_{1.5 \pm 0.3}O$ et celle associée aux pics 5 et 6 est très proche de l'oxyde NbO .

Ce pic 4 est associé à la présence du composé Nb_2O légèrement sous stœchiométrique. Par ailleurs, le pic 4 est le seul à être sensible à une adjonction d'oxygène en terme d'énergie de liaison. Les atomes de niobium associés à ce pic se trouvent dans une région très active énergiquement vis à vis de l'oxygène, comme pourrait l'être une interface entre l'oxyde de niobium $NbO_{x \approx 1}$ (pics 5 et 6) et le métal (pics 1, 2 et 3). Pour le système $TaO / Ta(110)$ voisin du système $NbO / Nb(110)$, l'existence du composé Ta_2O a déjà été déduite des spectres de photoémission ESCA [15].

De façon plus précise, le tableau de la Figure 11 montre (indirectement) que les pics 5 et 6 sont respectivement associés aux composés $NbO_{1-\epsilon}$ et $NbO_{1+\epsilon}$, où ϵ est de l'ordre de 0.2. Compte tenu de l'intervalle d'homogénéité du monoxyde de niobium massif NbO_x ($0.98 < x < 1.02$ ou $0.94 < x < 1.04$ [14]), on ne peut pas considérer ces composés comme l'oxyde NbO massif, mais comme deux composés bien distincts. En effet, la formation des composés massifs NbO «sous et sur- stœchiométriques», $NbO_{0.8}$ et $NbO_{1.2}$, est observée par Kobayakov et al. [14] en microsonde. Cependant, l'oxyde superficiel que nous étudions forme vraisemblablement un film mince. Ainsi, l'intervalle d'homogénéité de NbO pourrait varier et les deux composés que nous trouvons seraient liés à l'existence d'un seul composé $NbO_{x \approx 1}$. D'ailleurs, c'est la présence du seul composé NbO qui est le plus souvent citée dans la littérature [3, 6, 16-18]. C'est pourquoi, il est raisonnable de considérer les composés $NbO_{1-\epsilon}$ et $NbO_{1+\epsilon}$, avec ϵ est de l'ordre de 0.2, comme la présence de défauts stœchiométriques du seul composé NbO .

NbO_{x≈1}	Pic 5	NbO_{0.8}
	Pic 6	NbO_{1.2}
Interface	Pic 4	Nb₂O
Nb	Pic 1	Nb
	Pic 2	Nb₄O
	Pic 3	Nb₆O

Figure12

Représentation schématique de la stratigraphie des différentes composantes des spectres de photoémission après un recuit sous ultravide d'un échantillon monocristallin Nb(110) contenant de l'oxygène en volume.

La stratigraphie qualitative de ce système est présentée Figure12. La stratigraphie quantitative de l'oxyde superficiel NbO « sous et sur- stœchiométrique » sera abordée dans le Chapitre VI.

II-D. Conclusions

Cette analyse qualitative des premiers spectres de photoémission SNC du système NbO / Nb(110) préparé sous ultravide montre la présence de :

- Plusieurs états de valence du niobium dans la couche mince superficielle enrichie en oxygène de Nb(110).
- L'oxyde $\text{NbO}_{x \approx 1}$ à l'extrême surface, correspond à de défauts stœchiométriques du seul composé NbO du type $\text{NbO}_{1 - \varepsilon}$ et $\text{NbO}_{1 + \varepsilon}$ avec $\varepsilon \approx 0.2$.
- Nombreux atomes d'oxygène interstitiels dans la matrice *cc* du niobium au voisinage immédiat de la surface et formant les composés Nb_6O et Nb_4O .
- Une interface entre l'oxyde $\text{NbO}_{x \approx 1}$ et le volume (Nb métal + composés interstitiels), formée par un composé avec une stœchiométrie proche de Nb_2O .

L'ensemble de ces résultats est résumé dans la Figure12. L'épaisseur de ces différentes couches et la présence des oxydes NbO_2 et Nb_2O_5 seront discutées dans le Chapitre VI. Notons enfin que jusqu'ici, on a implicitement supposé que les atomes de niobium (oxyde, interface et interstitiels) s'organisaient couche par couche. Dans la suite, l'étude de la structure superficielle de l'oxyde de niobium (en DEL et STM) validera cette hypothèse.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Antoine, *Part. Accel.*, **60(1-4)**, 147 (1998).
- [2] H. Padamsee et al., *RF Superconductivity for Accelerators*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1998).
- [3] B. R. King et al., *Thin Solid Films*, **192**, 351 (1990).
- [4] D. Sébilleau et al., *J. Phys.*, **49**, 227 (1988).
- [5] F. Strisland et al., *Phil. Mag. Lett.*, **78(3)**, 271 (1998).
- [6] P.C. Karulkar, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18(2)**, 169 (1981).
- [7] P.C. Karulkar et J.E. Nordman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 462 (1980).
- [8] M.K. Bahl, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 485 (1975).
- [9] F.A. Darlinski and J. Halbritter, *Surf. Interf. Anal.*, **10**, 223 (1987).
- [10] J.M. Sanz et S. Hofmann, *J. Less-Common Met.*, **92**, 317 (1983).
- [11] R. Fontaine et al., *J. Electron Spectrosc.*, **10**, 349 (1977).
- [12] R. Giabala et C.A. Wert, *Diffusion in Body-Centered Cubic Metals*, American Society for Metals, Gatlinburg, 135 (1961).
- [13] D.N. Beshers, *Diffusion in Body-Centered Cubic Metals*, American Society for Metals, Gatlinburg, 149 (1961).
- [14] V.P. Kobayakov and V.N. Taranovskaya, *Cristallography Reports.*, **44(6)**, 948 (1999).
- [15] L.A. DeLouise, *Surf. Sci.*, **324**, 233 (1995).
- [16] R. Franchy et al., *Surf. Sci.*, **366**, 60 (1996).
- [17] A. Daccà et al., *Appl. Surf. Sci.*, **126**, 219 (1998).
- [18] A. Joshi et M. Strongin, *Scr. Met.*, **8**, 413 (1974).

Chapitre IV

**STRUCTURE SUPERFICIELLE D'UNE COUCHE
MINCE D'OXYDE DE NIOBIUM SUR Nb(110)**

INTRODUCTION

L'étude de la structure de surface obtenue après préparation des échantillons de niobium sous ultravide a été réalisée à l'aide de deux techniques. On a d'abord utilisé la DEL (méthode macroscopique) afin d'obtenir des informations sur la structure superficielle d'un oxyde $NbO_{x\approx 1}$ et le réseau *cc* Nb(110) sous-jacent. Cependant, pour accéder directement à cette structure superficielle, sans passer par l'intermédiaire du réseau réciproque, une méthode microscopique (surfaces analysées de l'ordre du μm^2 voire du nm^2) a été plus systématiquement utilisée : la STM. Pour plus de détails sur ces techniques expérimentales, on se reportera à l'Annexe I.

I-. DEL

Dans la suite, on présentera une étude en DEL d'un oxyde de niobium, $NbO_{x\approx 1}$, obtenue par ségrégation d'oxygène volumique sur la face Nb(110). Ce travail sur la structure cristallographique superficielle (surstructure) de nos échantillons Nb(110) concerne :

- Le degré de cristallinité.
- La maille élémentaire de la surstructure.
- Le motif du réseau de la surstructure et sa symétrie.
- La relation d'épitaxie entre le substrat (Nb(110)) et l'adsorbat ($NbO_{x\approx 1}$).

I-A. Résultats et interprétation

L'ensemble des clichés de diffraction est obtenu après bombardement ionique et recuit de la face Nb(110). L'énergie cinétique des électrons incidents est comprise entre 50 eV et 170 eV afin d'accéder à la fois aux diagrammes de diffraction de la surstructure liée à un oxyde de niobium superficiel $NbO_{x\approx 1}$, et au plan Nb(110). Nous obtenons des diagrammes DEL complexes, très différents du cliché DEL correspondant à un réseau *cc* (110). En faisant varier la température de recuit et la durée de ces recuits, nous n'avons pas obtenu de diagramme de diffraction complet et parfaitement résolu. C'est pourquoi, dans la suite, l'indexation de nos

clichés sera toujours entachée d'une certaine imprécision (en particulier des imprécisions angulaires) liée à la qualité des diagrammes de diffraction.

La présence d'une surstructure recouvrant la face Nb(110) donne un diagramme complexe illustrée sur la Figure1 pour une énergie des électrons de 56 eV. Cette complexité concerne d'abord le nombre important de taches de diffraction. Ensuite, on remarque que beaucoup de taches sont larges et/ou diffuses et l'absence de taches dans une grande partie du diagramme. Enfin, notons que les taches présentes s'organisent suivant de nombreuses directions non équivalentes que nous allons décrire dans la suite.

I-A.1. Existence de deux domaines pour la surstructure

Sur le diagramme de la Figure1, on observe différentes directions privilégiées par les taches visibles, notées 1, 2, aa' et bb'. En fait, on peut classer ces taches de diffraction en deux ensembles de taches non équivalentes définis par les directions 1 et 2. Des doublets et des triplets de taches s'alignent suivant ces directions moyennes (Figure1). Enfin, les taches appartenant à un même doublet et orienté dans la direction 1 (direction 2) s'alignent suivant la direction aa' (direction bb').

Afin d'identifier ces directions 1 et 2, et les orientations aa' et bb' qui leur sont associées, on présente dans la Figure2 quatre diagrammes DEL à deux énergies différentes, 169 eV (figures 2(a) et 2(b)) et 62 eV (figures 2(c) et 2(d)). On constate que la valeur de l'angle entre les directions moyennes 1 et 2 est $70^\circ \pm 1^\circ$ (figures 2(a) et 2(c)). En faisant varier la position (X, Y) de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons, on peut privilégier une (figures 2(a) et 2(c)) de ces deux directions préférentielles (figures 2(b) et 2(d)). Autrement dit, les directions 1 et 2 manifestent l'existence de deux domaines pour la surstructure de la face Nb(110). Le dépouillement des diagrammes DEL est alors rendu plus facile quand on sonde une région de l'échantillon où un de ces domaines est majoritaire.

I-A.2. Le réseau Nb(110)

Néanmoins, dans les diagrammes DEL où les deux domaines de la surstructure coexistent, on peut identifier la symétrie du réseau *cc* (110) de Nb. En effet, on remarque que la valeur de l'angle entre les directions moyennes 1 et 2, $70^\circ \pm 1^\circ$, correspond à celle qui existe entre les deux directions denses du plan (110) d'un réseau *cc*. Dans la Figure3(a), on présente un diagramme DEL à 169 eV où on a repéré les directions 1 et 2, ainsi qu'une autre direction privilégiée définie par deux triplets de taches très intenses. On trouve des angles d'environ 71° et 55° entre

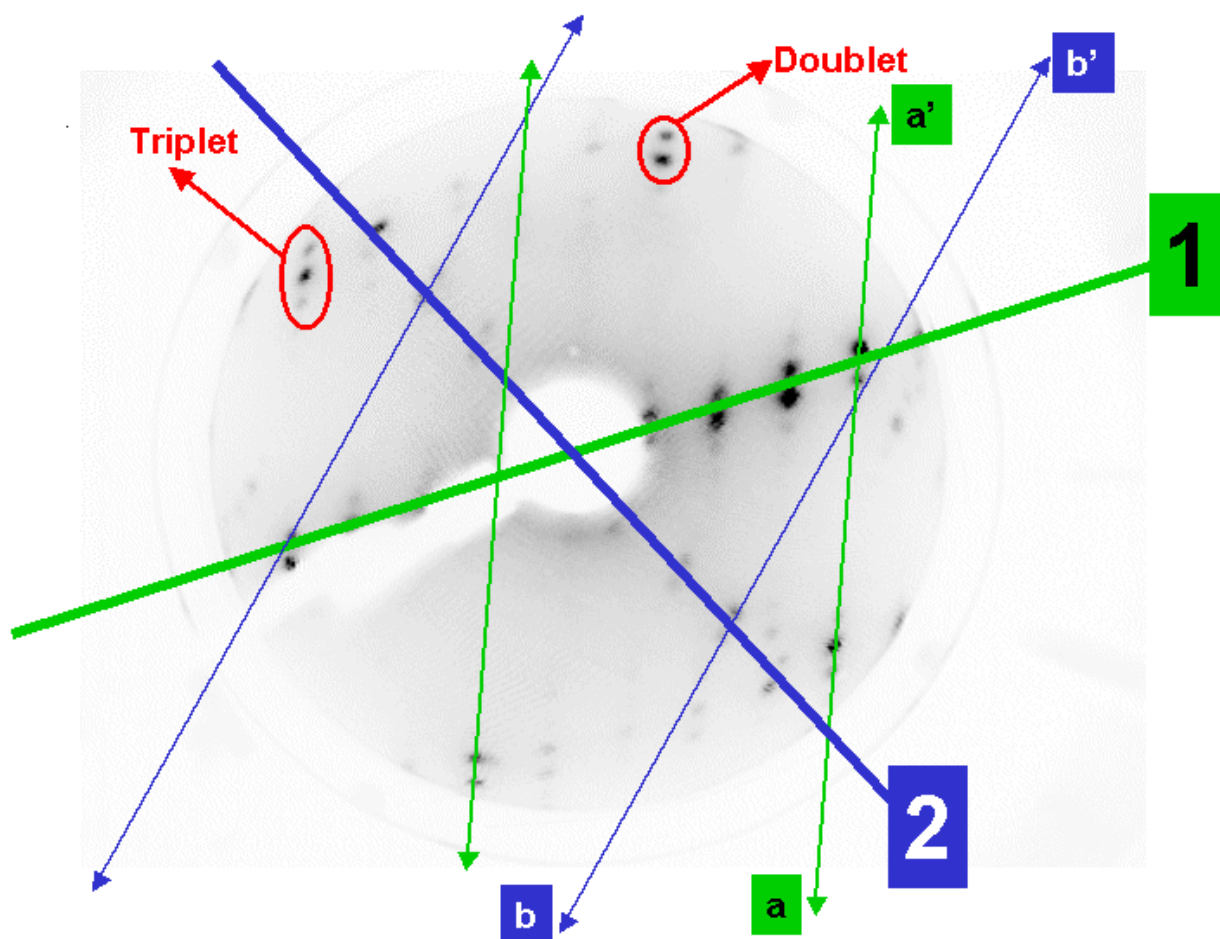
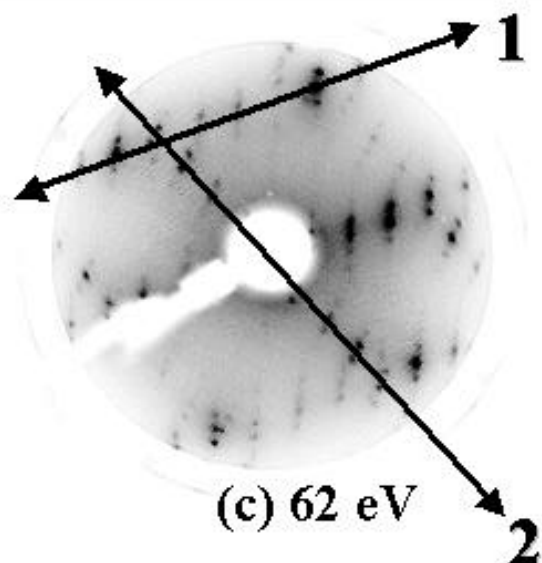


Figure1

Cliché DEL typique de la surface de niobium chauffée à 1500 °C, à 56 eV.
Il existe deux ensembles de taches équivalentes définis par les directions 1 et 2.
Chacune de ces directions correspond à un alignement de doublets et de triplets.
Pour la direction 1, ces alignements se font selon la direction aa'.
Pour la direction 2, ces alignements se font selon la direction bb'.

Coexistence
de deux directions privilégiées



Une orientation
privilégiée

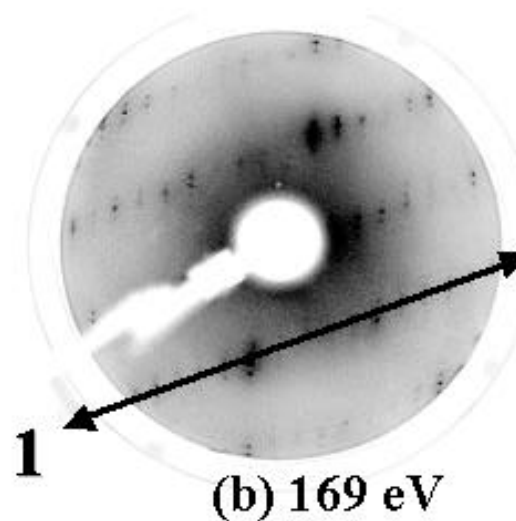
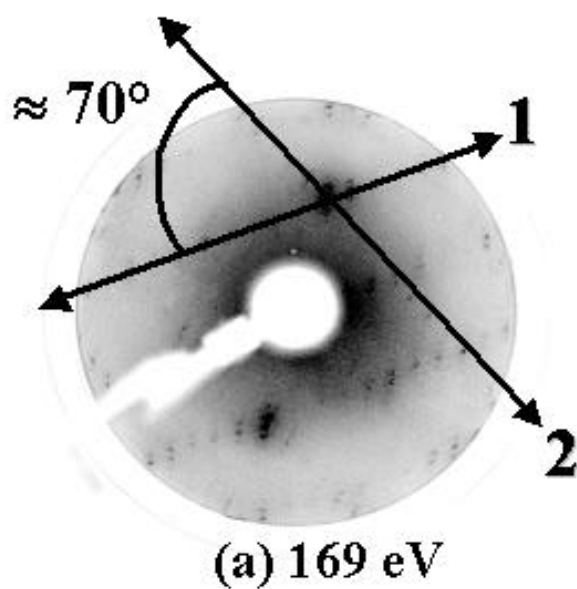
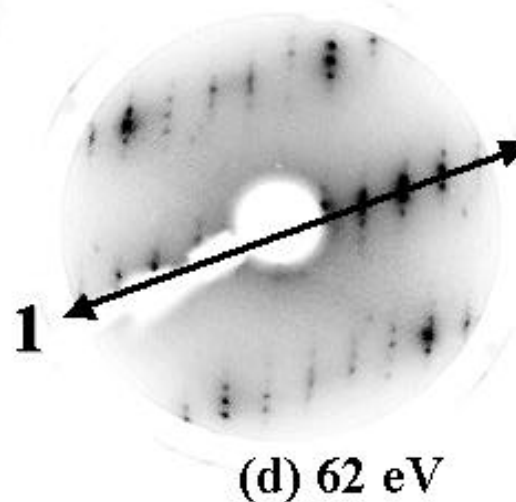


Figure2

Clichés DEL à différentes énergies et différentes positions (X, Y) de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau incident après recuit à 1500 °C. Les énergies des électrons ont pour valeurs 169 eV ((a) et (b)) et 62 eV ((c) et (d)). Les clichés (a) et (c) correspondent à une position (X, Y) et les clichés (b) et (d) à une autre position. Deux directions privilégiées sur les clichés de diffraction, notées 1 et 2 et dont l'angle entre elles vaut

$70^\circ \pm 1^\circ$.

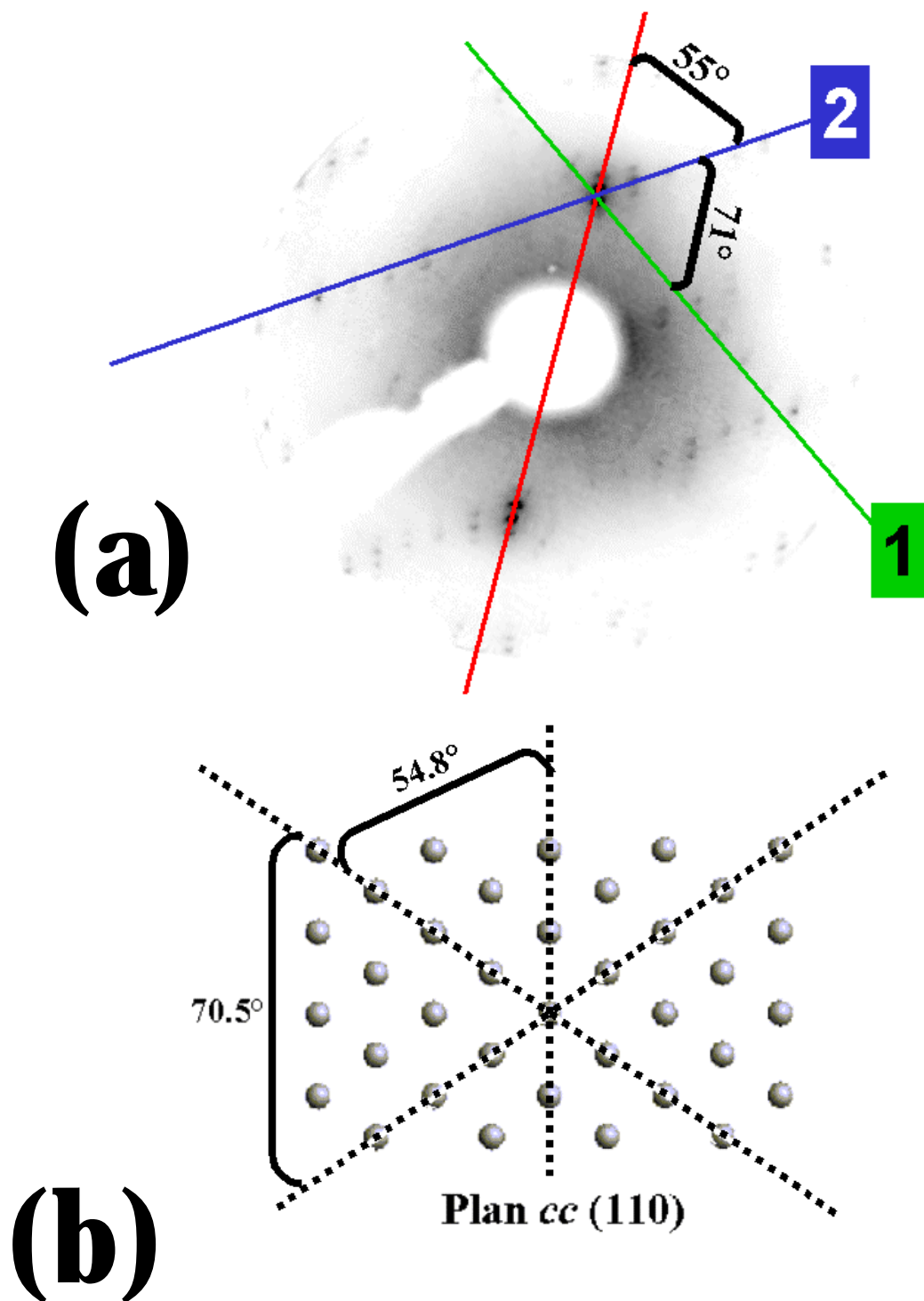


Figure3

Identification du réseau $cc(110)$ sur les clichés DEL.

- (a) Cliché DEL à 169 eV avec les directions 1 et 2, ainsi qu'une direction définie par des triplets de taches très intenses. Les angles de 70.5° et de 54.8° correspondent à ceux du plan $cc(110)$ dans l'espace réciproque.
- (b) Plan $cc(110)$ avec trois principales directions : les directions denses, repérées 1 et 2, et la direction (100).

ces différentes directions. Dans la Figure3(b), on a schématisé le plan (110) d'un réseau *cc* en marquant les trois directions les plus denses de ce plan : les deux directions équivalentes [111] (en trait vert et bleu sur la figure) et la direction [100], un peu moins dense (en trait rouge). La comparaison des angles entre les différentes directions des figures 3(a) et 3(b) montre la présence de la symétrie du plan (110) de Nb sur le cliché DEL à 169 eV. Mais ce résultat permet avant tout d'identifier avec certitude la maille élémentaire du plan (110) de Nb *cc* dans des clichés DEL à des énergies plus basses et correspondant à un seul domaine pour la surstructure, et cela malgré les imperfections des diagrammes.

I-A.3. Etude des clichés DEL d'un domaine de la surstructure

I-A.3.(a) Nb(110) et maille de coïncidence de la surstructure

Sur la Figure4, on peut indexer la maille élémentaire (\vec{a}_1^* , \vec{a}_2^*) du plan Nb(110) à partir d'un cliché DEL à 56 eV. Sur ce cliché de diffraction, on remarque l'existence d'un autre réseau défini par les directions 1 et aa' définies dans la Figure1. Ce réseau, lié à la surstructure, est défini par la maille élémentaire (\vec{b}_1^* , \vec{b}_2^*). Il existe une relation de coïncidence (aux imprécisions près) entre les deux réseaux telle que :

- La projection vectorielle de \vec{a}_1^* parallèlement à la direction a sur la droite définie par le vecteur \vec{b}_2^* vaut $4 \vec{b}_2^*$.
- La projection vectorielle de \vec{b}_1^* parallèlement à la direction b sur la droite définie par le vecteur $(\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*)$ vaut $\frac{1}{11} (\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*)$.

La relation matricielle entre les vecteurs (\vec{b}_1^* , \vec{b}_2^*) aux vecteurs (\vec{a}_1^* , \vec{a}_2^*) est la suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1^* \\ \vec{b}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.09 & 0.07 \\ 0.24 & -0.03 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \end{pmatrix}$$

A partir de cette relation matricielle dans l'espace réciproque, on peut déterminer la maille élémentaire (\vec{b}_1 , \vec{b}_2) du réseau de la surstructure dans l'espace direct en fonction de la maille élémentaire (\vec{a}_1 , \vec{a}_2) du plan (110) du réseau *cc*. La relation matricielle entre ces vecteurs est la suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.5 & 12.9 \\ 3.6 & -5.0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$$

On a alors reporté les positions des nœuds du réseau de la surstructure dans le plan cc (110) (Figure5). La taille de cette maille élémentaire est d'environ 14 Å x 38 Å. Notons que les nœuds de ce réseau ne coïncident pas exactement avec les nœuds du plan Nb(110). Cela est probablement dû à des imprécisions liées à l'indexation des taches. C'est pourquoi, on parlera de maille de pseudo-coïncidence pour le réseau de la surstructure. Par ailleurs, la taille de cette maille est très grande. Elle recouvre en effet une cinquantaine d'atomes de niobium de Nb(110).

I-A.3.(b) Maille atomique de la surstructure

A partir des clichés DEL d'une surface de niobium orientée (110), recuite sous ultravide, Pantel et al. [1] interprètent la surstructure obtenue sur Nb(110) comme un réseau cfc déformé, orienté (111), correspondant à l'oxyde NbO et parallèle au plan Nb(110). Par contre, Zykov et al. [2] ne considèrent pas ce plan (111) de NbO comme déformé puisqu'ils semblent trouver sur leurs clichés DEL une symétrie strictement d'ordre 6.

Sur nos clichés DEL, nous avons recherché, sans succès, un élément de symétrie strictement d'ordre 6 correspondant à un plan dense (111) d'un réseau cfc . Cependant, nous avons repéré une maille élémentaire, liée à la surstructure, que nous pouvons attribuer, à un réseau cfc (111) déformé (Figure6). En effet, sur la Figure6, on obtient pour la surstructure une symétrie associée à un hexagone légèrement déformé avec des valeurs d'angle de 68°, 57° et 55°.

I-B. Discussion

La mauvaise définition des diagrammes de diffraction (grosses taches, absence de taches, ...) signe la faible cristallinité de la structure superficielle, autrement dit, la présence de nombreux défauts. Néanmoins, nous avons pu déterminer une maille de pseudo-coïncidence entre le réseau de la surstructure et Nb(110) (Figure5), ainsi que la maille élémentaire de la surstructure (Figure6). Cette dernière possède la maille du plan (111) d'un réseau cfc légèrement déformée. Puisque les deux mailles ont la même tache (0, 0), le plan (111) cfc déformé est parallèle au plan Nb (110) cc . De plus, les mailles élémentaires de ces deux réseaux coïncident en un autre point qui se situe à l'extrémité du vecteur \vec{a}_1^* (Figure6). Ce vecteur définit donc une direction commune aux deux réseaux qui correspond aux directions denses

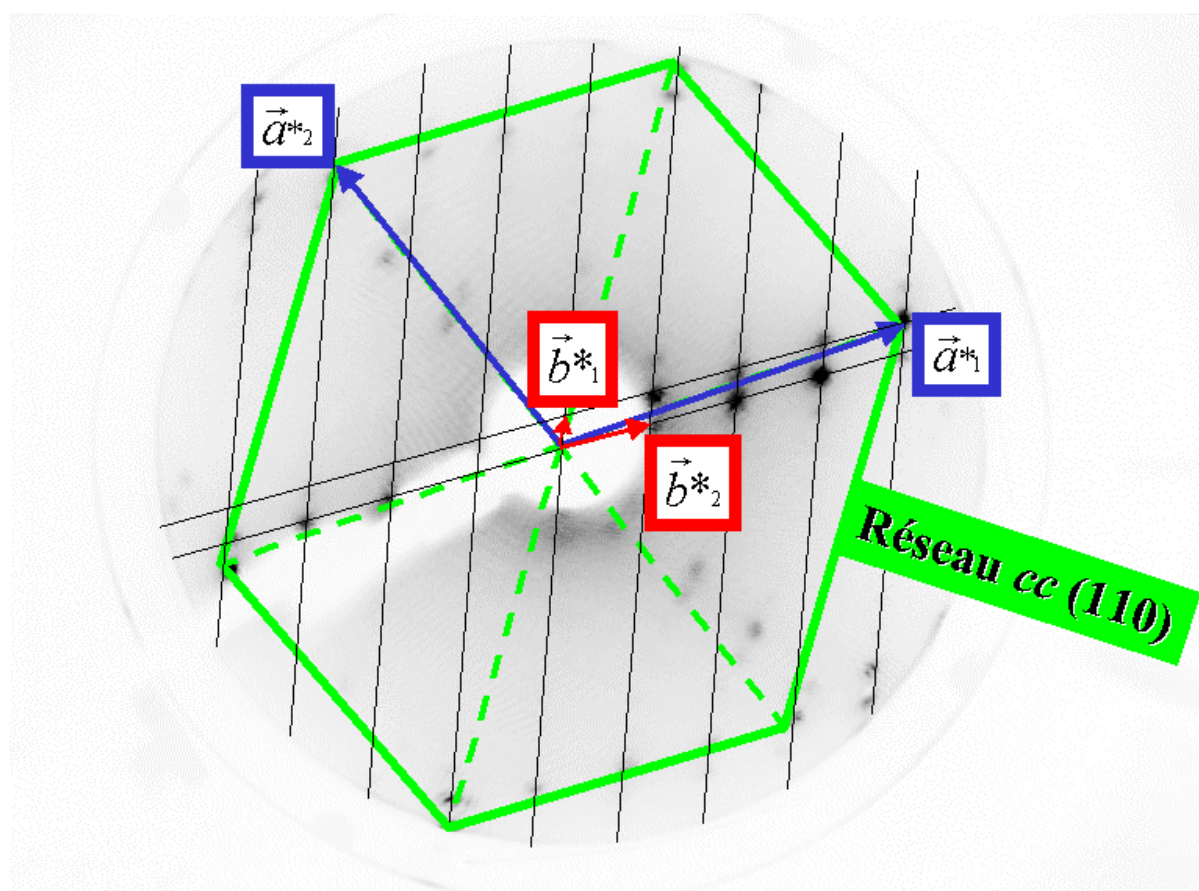


Figure4

Cliché DEL à 56 eV.

Dans l'espace réciproque, $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*)$ est la maille élémentaire du plan (110) du réseau cc de Nb et $(\vec{b}_1^*, \vec{b}_2^*)$ la maille élémentaire pseudo-coïncidente de la surstructure (traits fins).

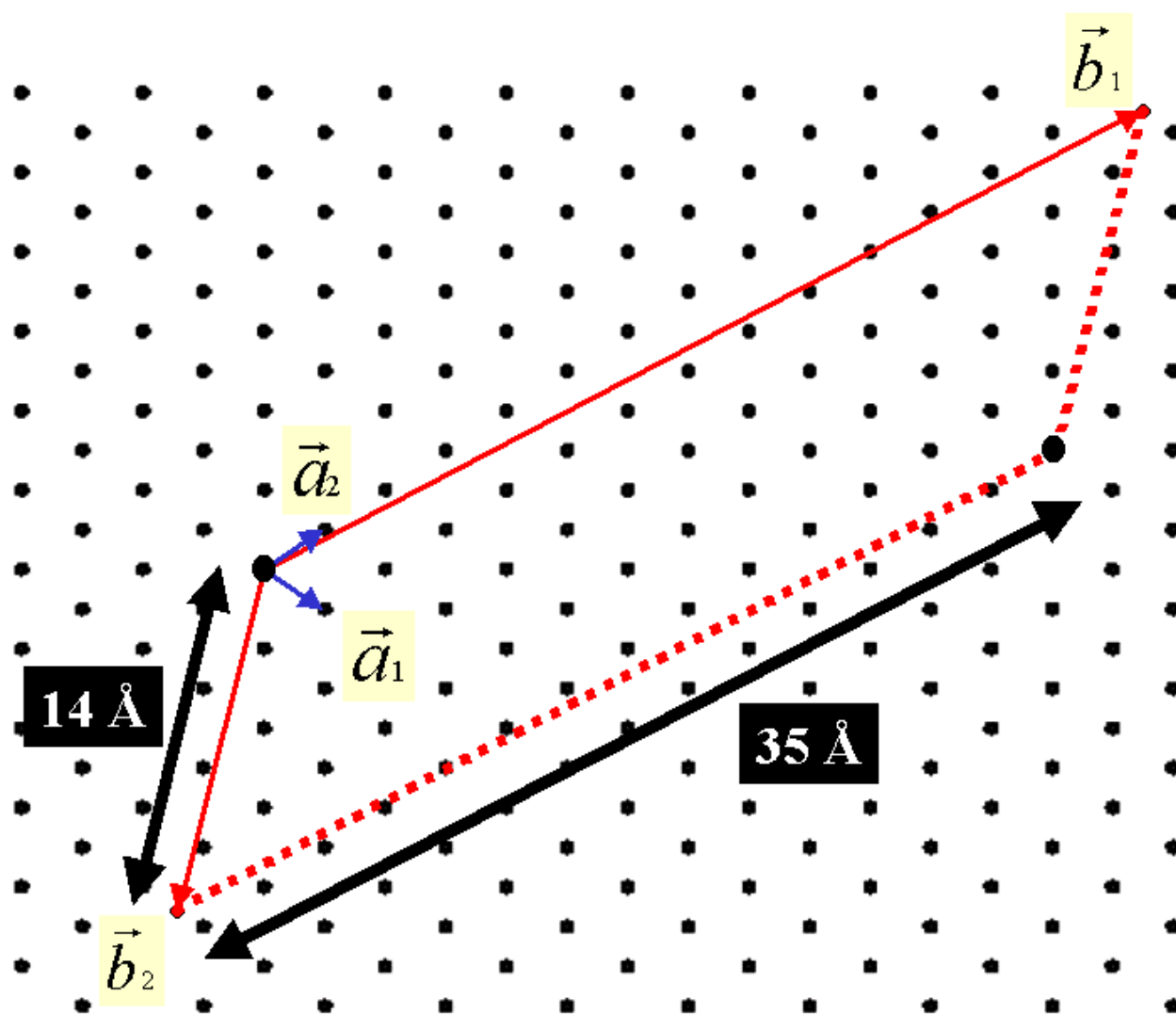


Figure5

Dans l'espace direct, (\vec{a}_1, \vec{a}_2) est la maille élémentaire du réseau cc (110) et (\vec{b}_1, \vec{b}_2) la maille élémentaire pseudo-coïncidente du réseau de la surstructure.

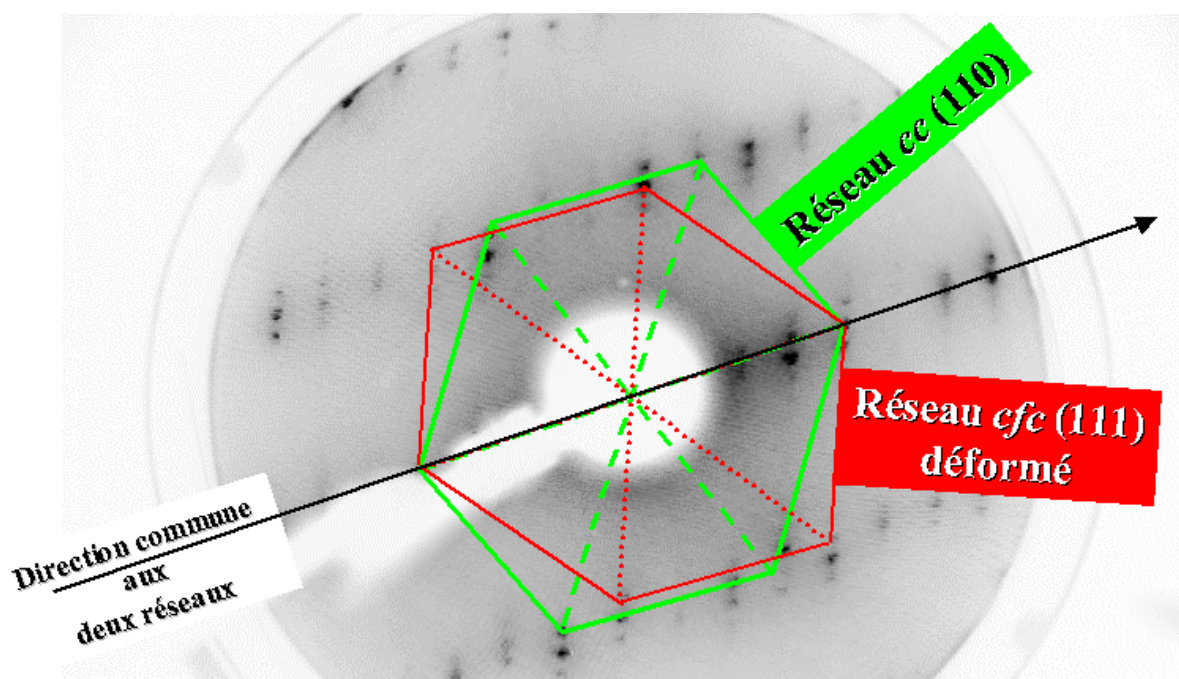


Figure6

Indexation des réseaux *cc* orienté (110) et *cfc* (111) déformé sur le même cliché DEL à 133 eV.

Les deux réseaux ont la même origine et ont une direction commune : une direction dense [110] de la face (111) du réseau *cfc* de NbO // une direction dense [111] du réseau *cc* (110) (se reporter à la Figure5 pour la représentation dans l'espace direct).

[111] du plan (110) du réseau *cc* et [110] d'un plan (111) d'un réseau *cfc* légèrement déformé. Dans ces conditions, le paramètre du réseau *cfc* (111) déformé est identique à celui du réseau *cc* (110) le long de la direction commune.

On sait que l'épitaxie entre deux réseaux (film et substrat) est établie lorsqu'il existe une relation géométrique (relation d'épitaxie) entre les paramètres définissant les mailles des deux réseaux [3]. Pour décrire l'hétéroépitaxie d'un matériau A (oxyde) sur un matériau B (métal), plusieurs facteurs sont à prendre en compte (paramètres de maille, énergies de surface,...) [4]. Cette étude en DEL suggère qu'il existe une relation d'épitaxie entre le réseau *cc* de Nb(110) et le réseau de la surstructure *cfc* (111) déformé. En effet, afin d'accommoder en partie le désaccord de réseau, ou « misfit », avec le plan Nb(110), le réseau de la surstructure, indexé dans la Figure 6 et attribué à la face (111) d'un réseau *cfc* déformé de l'oxyde NbO, est tel que :

- La face NbO(111) *cfc* // Plan Nb(110) *cc*.
- Une direction dense [110] de la face (111) *cfc* // Une direction dense [111] du réseau *cc* orienté (110).

Par ailleurs, dans ses travaux théoriques, Van Der Merwe (VDM) s'est particulièrement intéressé à l'épitaxie d'un film mince métallique *cfc* et orienté (111) sur des surfaces métalliques *cc* (110) [5]. Ces études s'appuient sur des résultats expérimentaux où il distingue deux types d'orientation dont l'une est l'orientation Kurdjumov-Sachs (K-S) définie par :

- Face (111) *cfc* de l'adsorbat // Face (110) *cc* du substrat.
- Une direction dense [110] de la face (111) *cfc* // Une direction dense [111] du réseau *cc* orienté (110).

Puisque ces deux réseaux ont des paramètres de maille et des angles différents, Van Der Merwe explique que la monocouche (111) *cfc* subit des accommodations (paramètres de maille, ...) qui sont alors susceptibles d'induire une déformation du réseau cristallin du film. La nature de cette déformation dépend des paramètres de maille et de la nature chimique (énergie de surface,...) des deux réseaux (cet aspect sera discuté dans le Chapitre VI). Dans notre étude, la relation d'épitaxie que nous trouvons correspond alors à une orientation K-S. Le « misfit »

(écart entre les paramètres de maille) entre les deux réseaux dans la direction commune est de + 4 % (2.86 Å pour le réseau (110) *cc* et 2.98 Å pour le réseau (111) *cfv*). Cette faible valeur implique que les imprécisions entachant ce travail, et liées à la nature des clichés, deviennent critiques. En particulier, dans une première étape, les imprécisions angulaires ne permettent pas d'établir avec certitude l'existence de la direction commune aux deux réseaux. Cependant, les travaux de Pantel et al. [1] et de Zykov et al. [2] permettent d'affirmer que c'est bien l'orientation Kurdjumov-Sachs qui caractérise notre système. En effet, par DEL, en étudiant le même système, Pantel et al. [1] mettent en évidence une relation d'épitaxie entre le réseau Nb(110) et le réseau de la surstructure observé. Ce dernier est interprété comme un réseau *cfv* déformé, orienté (111) et associé à la présence de l'oxyde NbO, parallèle à Nb(110) [2]. La relation d'épitaxie est alors définie par le fait qu'une des directions denses du premier réseau est parallèle à une des directions denses de l'autre réseau. Ces différents auteurs soulignent que le « misfit », de l'ordre de 4 %, dans la direction commune aux deux réseaux, entraîne une déformation de la maille associée à NbO sans en préciser la nature. Notons que les clichés DEL observés par Pantel et al. [1] sont légèrement différents des clichés que nous trouvons. En utilisant notre notation, ils ont constaté que :

- La projection vectorielle de \vec{a}_1^* parallèlement à la direction a sur la droite définie par le vecteur \vec{b}_2^* vaut $5 \vec{b}_2^*$.
- La projection vectorielle de \vec{b}_1^* parallèlement à la direction b sur la droite définie par le vecteur $(\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*)$ vaut $\frac{1}{10} (\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*)$.

Cette dernière remarque sera discutée à la fin de ce chapitre.

I.C. Conclusions

L'analyse des clichés DEL d'une surface de niobium orientée (110) et recuite sous ultraviolet nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- On obtient une surstructure quasi-périodique complexe avec de nombreux défauts.
- Cette surstructure forme un réseau de pseudo-coïncidence avec le plan sous-jacent Nb(110) défini par la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.5 & 12.9 \\ 3.6 & -5.0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$$

- Cette surstructure possède une maille élémentaire correspondant à la maille d'un plan (111) de NbO *cfc* déformé.
- Il existe une relation d'épitaxie entre cette surstructure et la face (110) de Nb *cc* qui est un exemple de l'orientation de Kurdjumov-Sachs :
 - Face (111) *cfc* de l'adsorbat // Face (110) *cc* du substrat.
 - Une direction dense [110] de la face (111) *cfc* // Une direction dense [111] du réseau *cc* orienté (110).

II-. STM

Avec les images STM, nous pouvons obtenir une représentation, dans l'espace direct, de la structure superficielle recouvrant les échantillons Nb(110) recuits sous ultravide. Cependant, l'interprétation de ces images peut s'avérer difficile car une image STM représente des nappes d'isodensité d'états électroniques de la surface au niveau de Fermi : on parlera alors de « topographie tunnel » [6].

Toutes les images STM présentées dans la suite, correspondent à des surfaces abrasées et recuites. Elles sont associées à un couple de valeurs du courant tunnel et de la tension de polarisation de la pointe, (I_t, V_t). Les conditions standards pour l'imagerie sont : $1 \text{ nA} \leq I_t \leq 20 \text{ nA}$ et $|V_t| \leq 1 \text{ V}$.

A cause de la calibration et de la dérive thermique des céramiques piézoélectriques, toutes nos images sont plus ou moins déformées (cisailées suivant l'axe X et dilatées ou compressées suivant l'axe Y), rendant les mesures absolues de longueurs et d'angles peu fiables. Cette déformation est difficilement quantifiable compte tenu de l'absence de surface de référence sur nos images, en l'occurrence la face Nb(110). Néanmoins, on peut estimer que la précision sur les mesures absolues de longueurs et d'angles est de l'ordre de 10% en calibrant le tripode piézoélectrique avec un échantillon de graphite pyrolytique. La calibration suivant l'axe Z a été faite avec un échantillon d'or.

Après des observations générales (partie A), on décrira de façon plus précise la structure superficielle observée (partie B). Dans la partie C, on s'intéressera à l'influence de différents paramètres sur les images STM.

II-.A. Observations et Résultats

Toutes les images STM obtenues (plusieurs centaines) montrent une structure complexe d'oxyde de niobium, stable et reproductible à différentes échelles d'observation (100-200 nm, ≈ 30 nm et < 10 nm) recouvrant la surface Nb(110). Cette structure superficielle d'oxyde de niobium forme une couche continue puisqu'elle recouvre uniformément la face Nb(110). Elle est très stable sous ultravide ($5 \cdot 10^{-11}$ mbar) car aucun changement notable n'est observé après 24 heures. Notons que la rugosité de surface conduit à une diversité dans la morphologie observée sur un même échantillon : grandes terrasses, petites terrasses, marches, La Figure7 présente typiquement l'aspect morphologique d'une surface vicinale (surface à marches avec des terrasses planes) après abrasion ionique (Figure7(a)), après recuit (Figure7(b)) et après quelques minutes d'une exposition à l'air (Figure7(a)). Cela montre en particulier l'intérêt de recuire nos surfaces afin de guérir les effets d'un bombardement ionique et la nécessité de travailler sous ultravide pour éviter une contamination rapide par l'air.

II-.A.1. Arrangements quasi-périodiques de bâtonnets en lamelles

La Figure8 présente la topographie « tunnel » de la structure d'oxyde recouvrant une grande terrasse, supérieure à 100 nm de largeur. A cette échelle, la structure est caractérisée par des alignements proéminents qui définissent deux domaines, notés A et B. Aucune étude systématique de la taille de ces domaines en fonction de la température de recuit ou de la largeur des terrasses n'a été réalisée. On peut remarquer qu'à l'intérieur d'un même domaine, la densité de ces alignements proéminents n'est pas homogène (Figure9). En effet, des zones apparaissent très denses et d'autres moins.

En fait, les alignements proéminents de la Figure7 correspondent à des bâtonnets rectilignes d'environ 30 Å de longueur, arrangés en lamelles (Figure10). La frontière séparant deux lamelles contiguës est irrégulière et mal définie. L'angle entre deux bâtonnets appartenant chacun à un des domaines A et B a pour valeur $70^\circ \pm 3^\circ$.

A une échelle plus fine, les lamelles et les bâtonnets sont mieux résolus (Figure11). Les frontières entre lamelles apparaissent comme des lignes proéminentes très irrégulières. Les bâtonnets proéminents sont, quant à eux, constitués d'une dizaine d'objets en forme de demi-

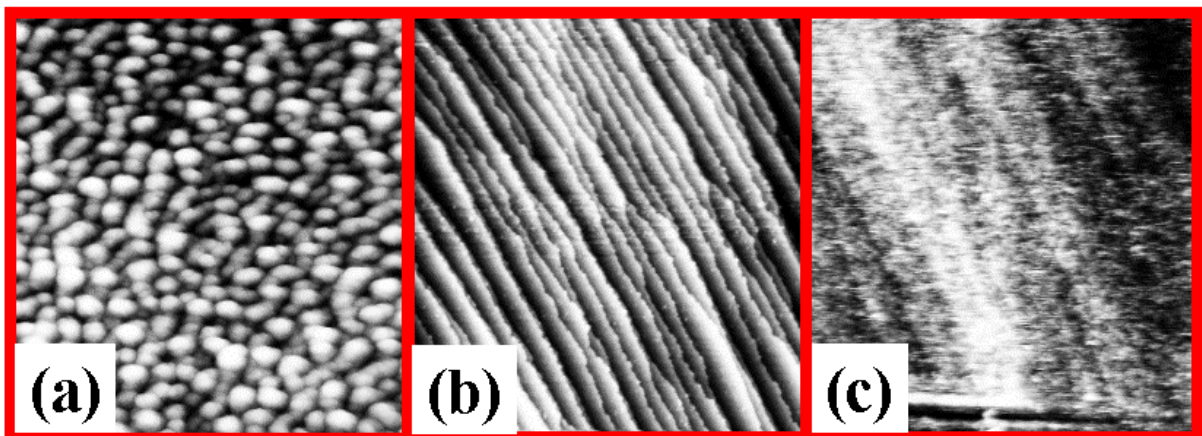


Figure7

Images STM de taille 200 nm x 200 nm montrant l'évolution de la morphologie d'une surface vicinale de Nb(110) en fonction de différents traitements, en prenant comme référence l'image (b).

(a) Après bombardement ionique.

(b) Après recuit.

(c) Après une exposition à l'air de quelques minutes.

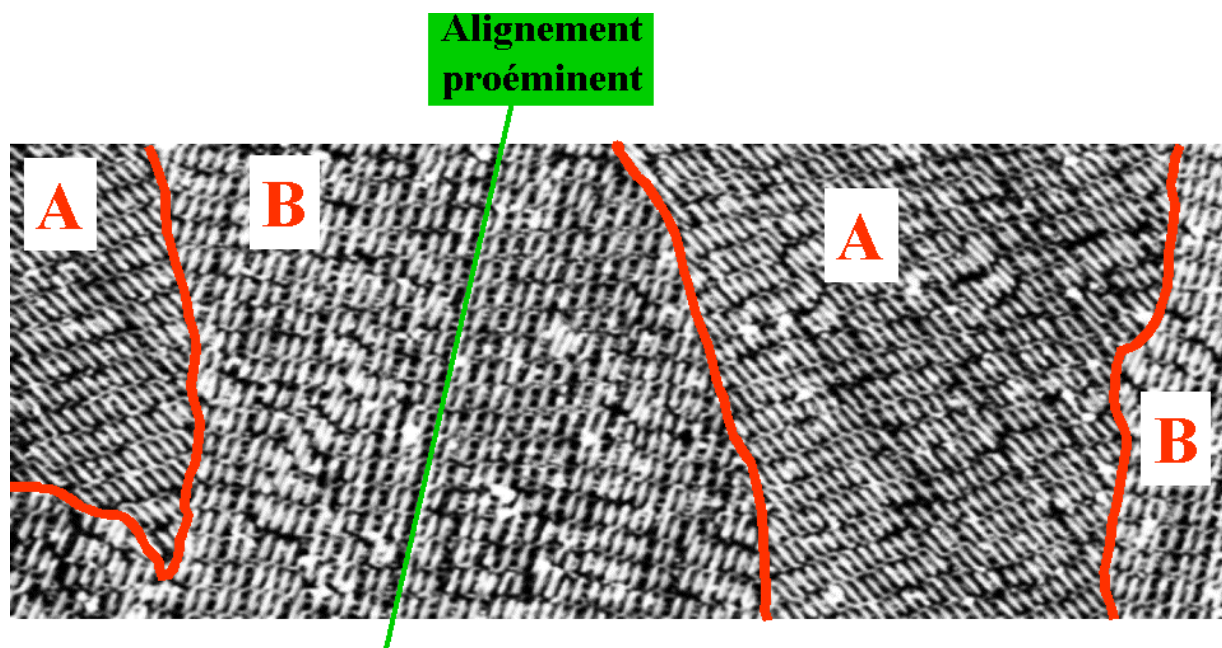


Figure8

$V_t = -1$ V, $I_t = 17$ nA, aire balayée 100 nm x 40 nm.

Topographie « tunnel » de la structure d'oxyde de niobium recouvrant une large terrasse de Nb(110). Cette structure est constituée d'alignements proéminents dont l'orientation définit deux domaines, notés A et B.

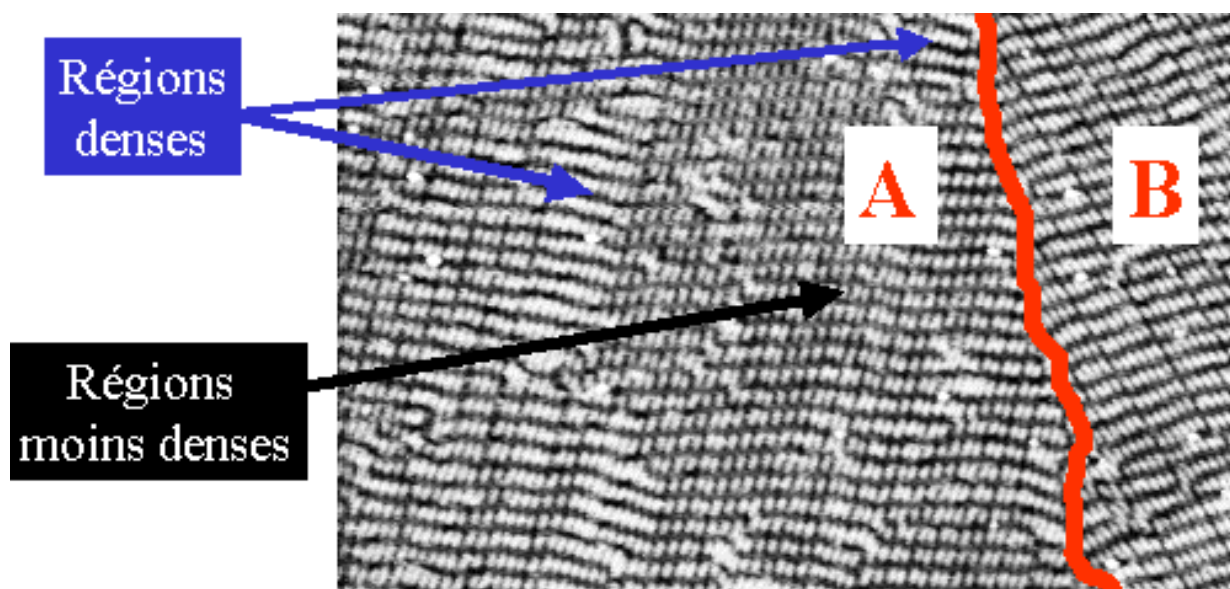
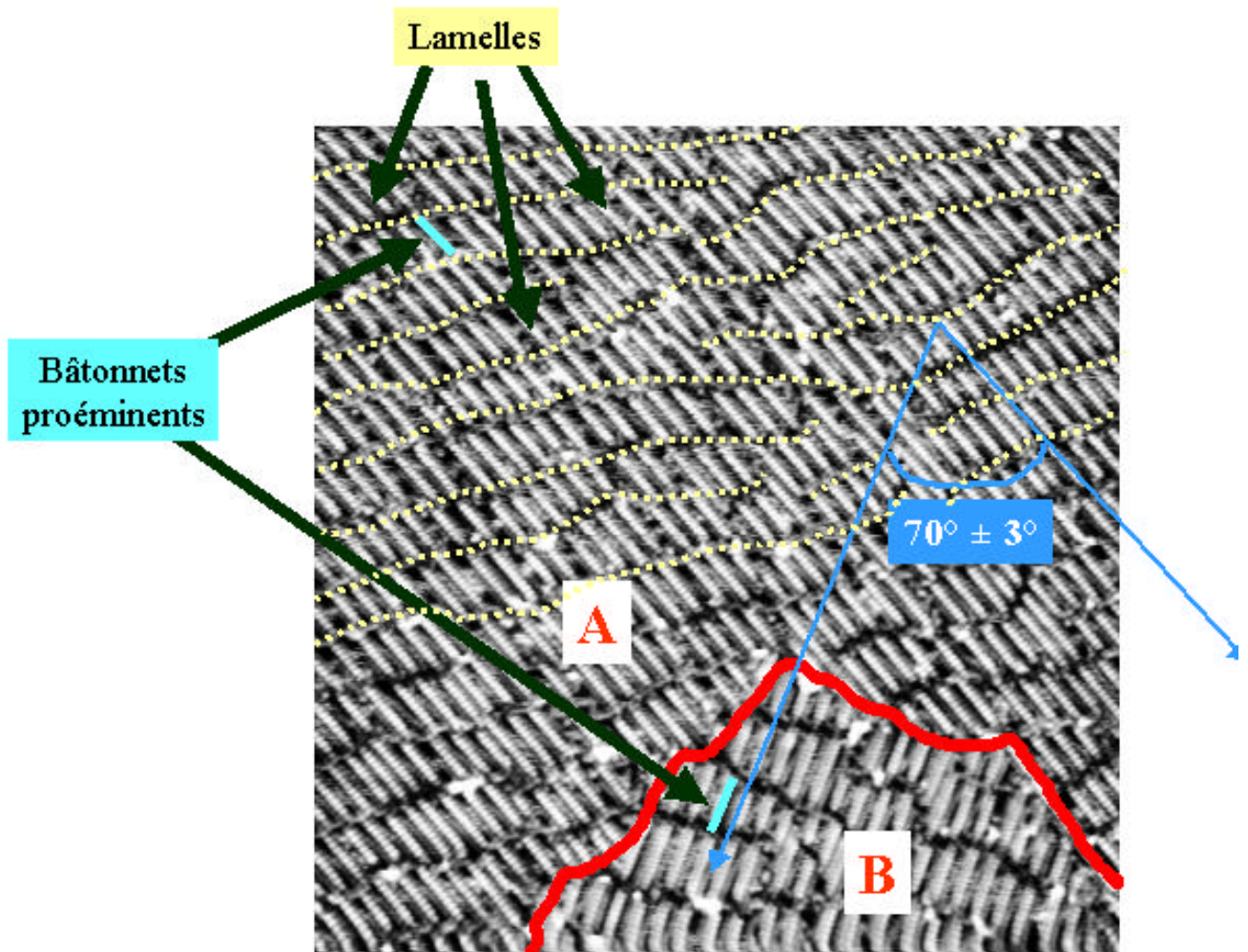


Figure9

$V_t = -1$ V, $I_t = 17$ nA, aire balayée 100 nm x 60 nm.

Image STM montrant une densité d'alignements proéminents non homogène dans le domaine A.

**Figure10**

$V_t = 0.5 \text{ V}$, $I_t = 12 \text{ nA}$, aire balayée $40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$.

Image STM montrant que les alignements proéminents correspondent à un arrangement de bâtonnets proéminents en lamelles. Les frontières entre ces lamelles forment des lignes irrégulières. L'orientation de ces bâtonnets permet aussi de définir les domaines A et B. L'angle entre 2 bâtonnets proéminents, appartenant respectivement au domaine A et au domaine B, vaut encore $70^\circ \pm 3^\circ$.

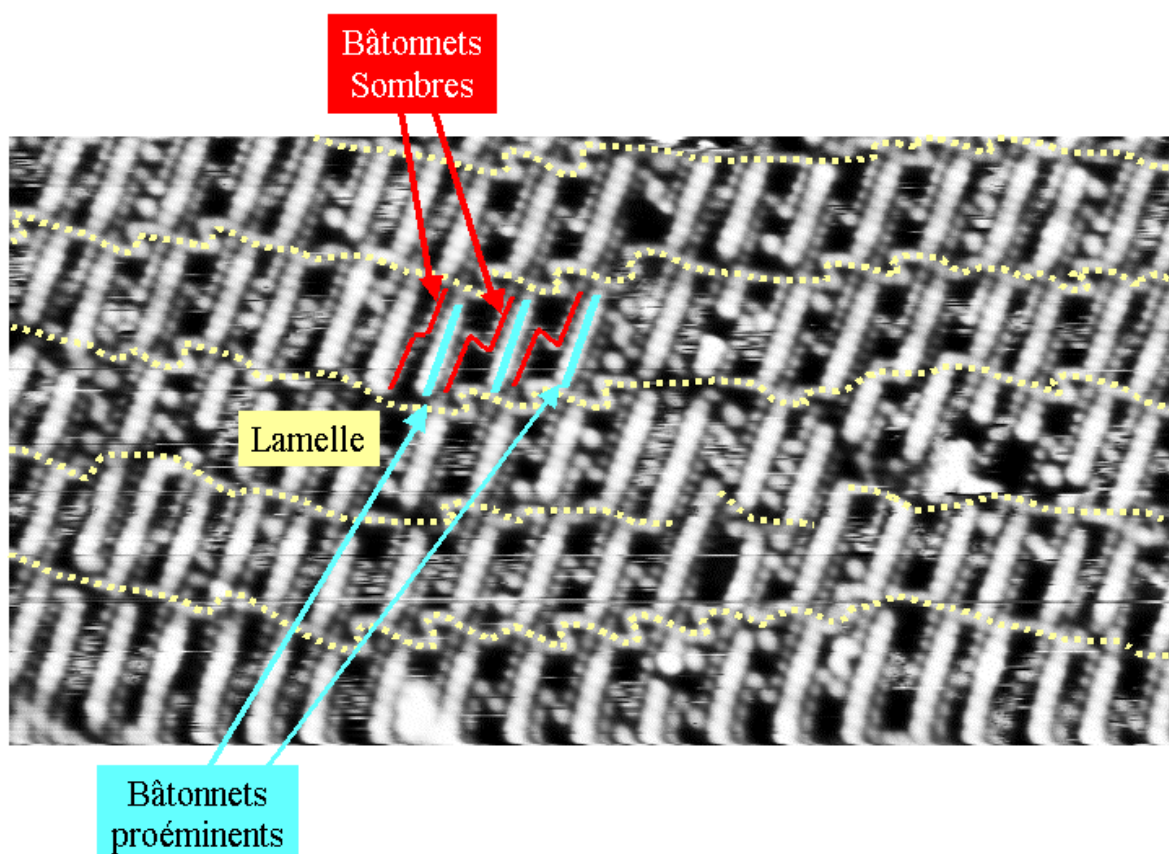


Figure11

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 17 \text{ nA}$, aire balayée $11 \text{ nm} \times 26 \text{ nm}$..

Les frontières entre lamelles apparaissent comme des lignes proéminentes très irrégulières. Les bâtonnets proéminents sont constitués d'une dizaine d'objets de forme ovoïde. Ces réseau de bâtonnets forment un arrangement quasi-périodique. Entre deux bâtonnets proéminents contigus, il apparaît un bâtonnet sombre en forme de zigzag.

ovoïdes. La Figure11 montre clairement l'existence d'irrégularités, à la fois entre deux lamelles contiguës et à l'intérieur d'une lamelle où la distance séparant deux bâtonnets proéminents n'est pas constante. Plus précisément, cet arrangement quasi-périodique est constitué à la fois de bâtonnets proéminents et de bâtonnets sombres tels qu'entre deux bâtonnets proéminents contigus, on trouve un bâtonnet sombre en forme de zigzag. La forme en zigzag des bâtonnets sombres varie en fonction de la distance entre deux bâtonnets proéminents, ajoutant à la complexité de la structure superficielle.

II-A.2. Surfaces à marches

La description de la structure que nous venons de faire s'applique aussi aux surfaces à marches. Chacune des dix terrasses, présentes sur l'image de la Figure12, est associée à un des domaines A et B. L'angle entre les alignements proéminents appartenant au domaine A et au domaine B vaut encore $70^\circ \pm 3^\circ$. Comme on le verra dans la suite, les bords de marche sont assez irréguliers, mais de façon générale, leur orientation n'est pas quelconque. Quant à la hauteur de ces marches, elle est aussi présentée sur la Figure12 sous forme d'une courbe. Cette courbe représente l'enveloppe de l'histogramme des hauteurs (en Å) correspondant à l'image STM de la Figure12. Cet histogramme est construit en retirant à l'image STM brute, un plan moyen défini par un rectangle placé sur la terrasse 4. On peut alors repérer les dix terrasses de l'image STM sur l'enveloppe de cet histogramme. Ces terrasses sont associées aux principaux pics de cette enveloppe et la distance séparant deux pics voisins correspond à la hauteur de la marche séparant les deux terrasses. Sur toutes nos images STM, la plus petite hauteur de marche a pour valeur 2.5 ± 0.1 Å (moyenne sur 7 images STM différentes). Mais, on trouve aussi beaucoup de double-marches (entre les terrasses 4 et 6), de triple-marches (entre les terrasses 6 et 9), voire de quadruple-marches.

La Figure13 est un détail de l'image STM de la Figure12. On distingue la structure en lamelles et l'arrangement quasi-périodique des bâtonnets proéminents et sombres. On observe en particulier que la longueur des bâtonnets est beaucoup plus dispersée en bord de marche qu'au centre d'une terrasse. En effet, sur des terrasses dont la largeur est de l'ordre de 100 Å, la longueur des bâtonnets proéminents (moyennée sur trois images STM) vaut 9 ± 1 objets en forme de demi-ovoïdes. Par contre, sur des terrasses dont la largeur est de l'ordre de 50 Å, la longueur des bâtonnets proéminents (moyennée sur trois images STM) vaut 9 ± 2 objets en forme de demi-ovoïdes. En particulier, on trouve en bord de marche des bâtonnets proéminents dont la longueur est supérieure ou égale à 12 objets en forme de demi-ovoïdes et des bâtonnets

dont la longueur est de 5 objets seulement. Cela est illustré sur une image STM mieux résolue (Figure21).

II-A.3. Résolution atomique

A une échelle encore plus fine, on peut résoudre atomiquement les différents bâtonnets ainsi que les frontières entre lamelles (Figure14). A cette échelle, la structure apparaît encore imparfaitement cristallisée. On peut noter la présence de défauts atomiques (lacunes, adatoms) et de fautes d'empilements à la fois au niveau des frontières entre lamelles, entre les bâtonnets ou encore le long de certains bâtonnets. En particulier, sur la Figure15, une image à très haute résolution permet d'observer la décomposition de ces bâtonnets en une dizaine d'objets de forme de demi-ovoïdes ($\approx 6 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA}$) et la décomposition des bâtonnets sombres en demi-sphères d'environ 3 \AA de diamètre aux extrémités et en demi-ovoïdes au centre du bâtonnet de dimensions environ $6 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA}$. D'ailleurs, notons ici qu'un objet de forme demi-ovoïde semble correspondre en taille à la juxtaposition de deux objets hémisphériques sombres. Malheureusement, l'imagerie STM ne permet pas de distinguer la nature chimique de ces différents objets. Nous discuterons de cet aspect dans la suite.

La structure superficielle apparaît donc complexe à toutes les échelles d'observation car imparfaitement cristallisée. On peut tout de même la décrire comme un arrangement quasi-périodique formé de bâtonnets rectilignes proéminents et de bâtonnets sombres en zigzag à l'intérieur de lamelles juxtaposées.

II-A.4. Diffraction des rayons X

Est-ce que les orientations des bâtonnets d'une part, et des bords de marche d'autre part, peuvent être corrélées au substrat Nb(110) auquel on n'accède pas en STM ?

Un premier élément de réponse est donné par la comparaison de nos images STM et des clichés Laüé de diffraction de rayons X [7]. En fait, chronologiquement, l'étude STM et la diffraction de rayons X ont été réalisées avant l'étude DEL pour des raisons pratiques. Grâce à ces clichés Laüé, nous pouvons repérer avec une précision de 15% la direction cristallographique du plan (110) *cc* sur les images STM (Figure16). Les bâtonnets semblent donc être parallèles aux directions denses du plan (110), ainsi que certains bords de marche. Les autres bords de marche sont parallèles à une direction proche de la direction peu dense [100] du plan (110) *cc*. Cependant, le manque de précision fait que cette approche n'est pas suffisante

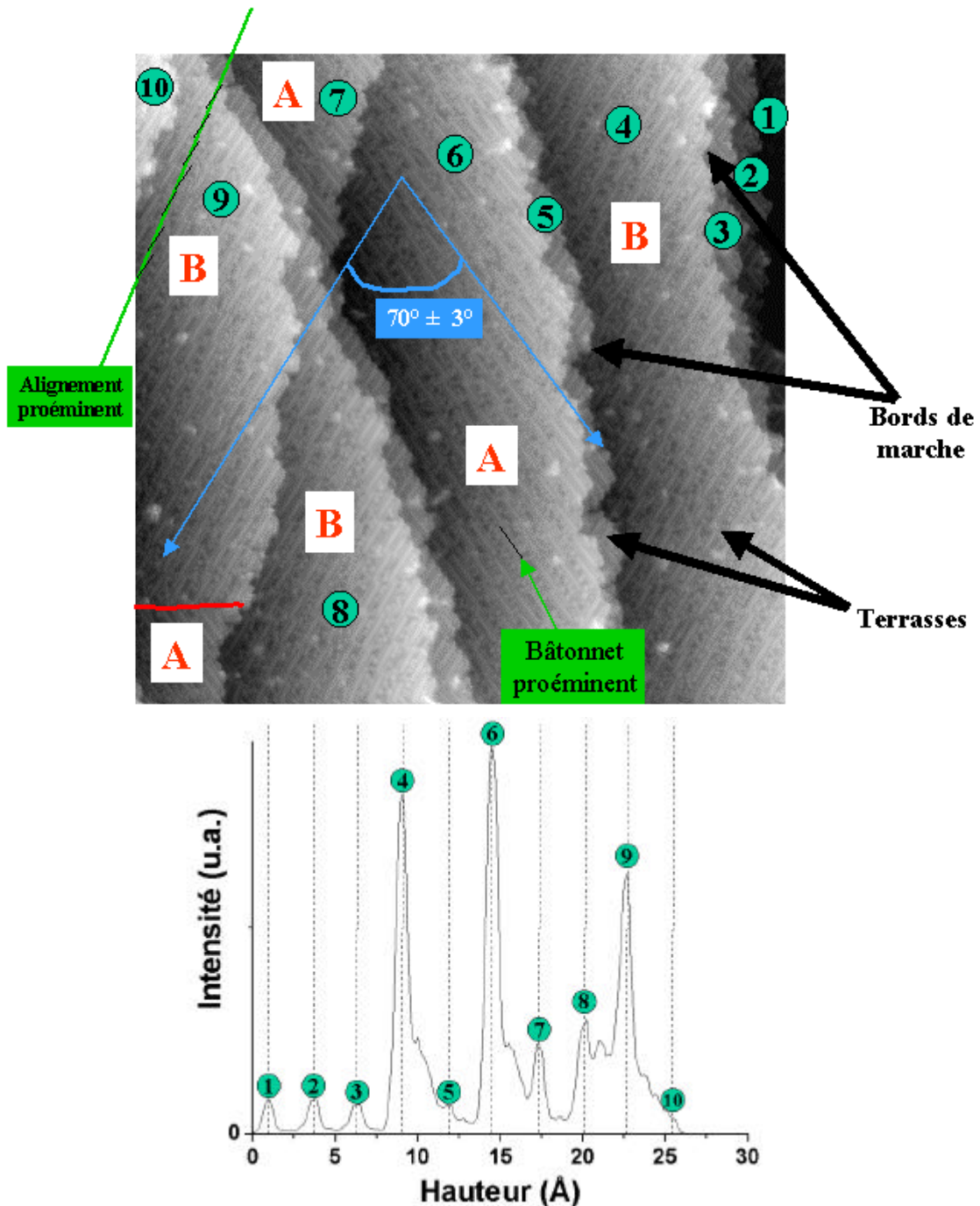


Figure12

$V_t = -1 \text{ V}$, $I_t = 4 \text{ nA}$, aire balayée $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$.

Topographie « tunnel » de la structure d'oxyde recouvrant une surface Nb(110) à marches. On dénombre 10 terrasses et on peut associer à chacune de ces terrasses le domaine A ou le domaine B. L'angle entre 2 alignements proéminents, appartenant respectivement au domaine A et au domaine B, vaut $70^\circ \pm 7^\circ$. On a aussi reporté sur cette figure l'enveloppe de l'histogramme des hauteurs (en Å) de cette image STM, en retirant à l'image brute un plan moyen défini par un rectangle placé sur la terrasse 4. Les différentes terrasses de l'image sont associées aux principaux pics de cette courbe. La distance séparant 2 pics contigus correspond à la hauteur d'une marche.

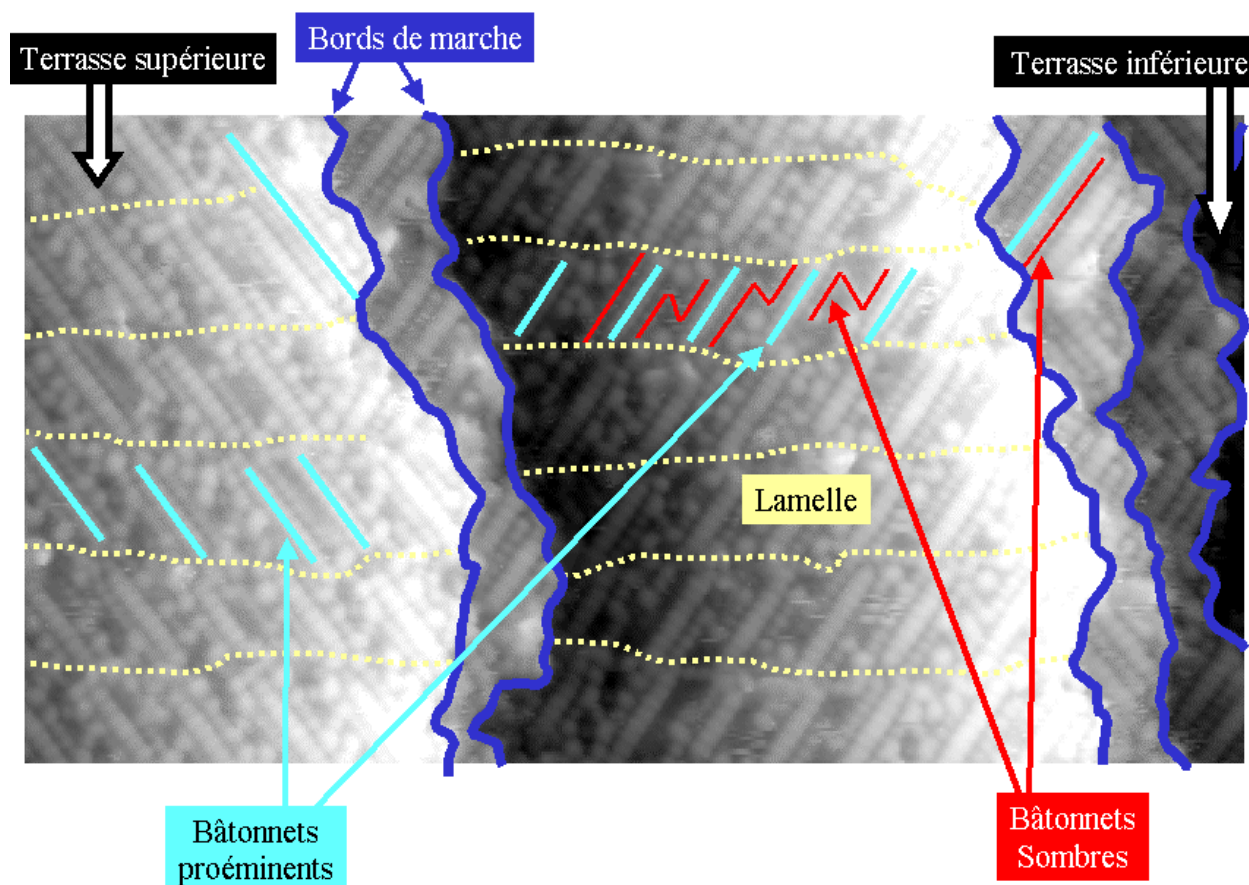
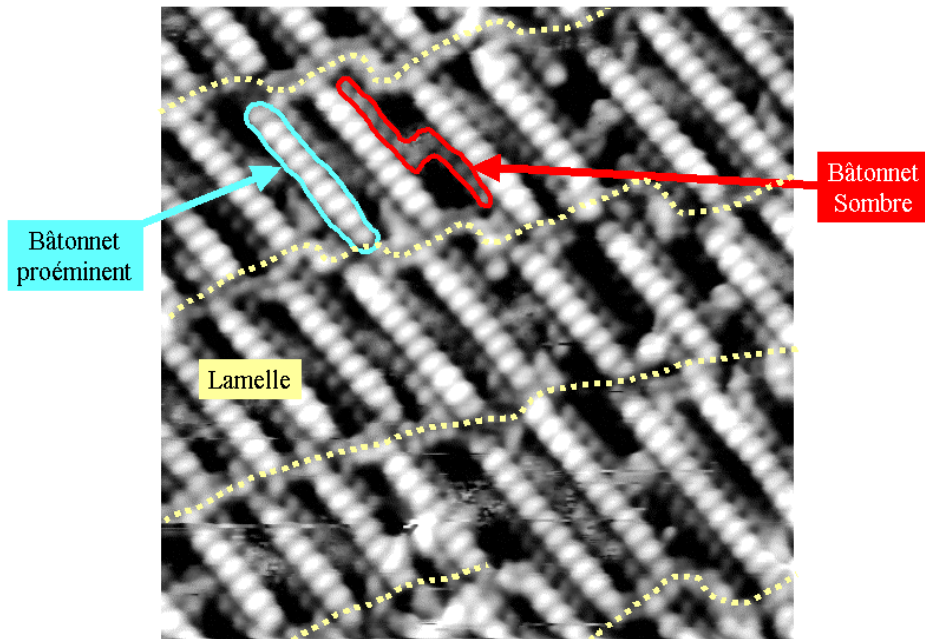


Figure13

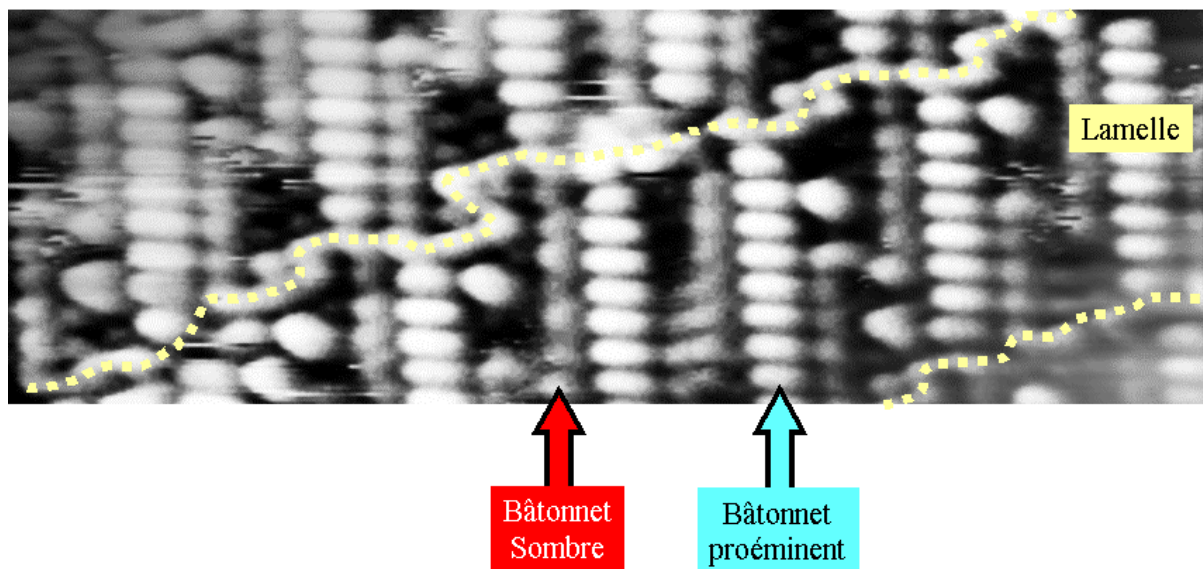
$V_t = -1 \text{ V}$, $I_t = 4 \text{ nA}$, aire balayée $26 \text{ nm} \times 26 \text{ nm}$.

Détail de l'image STM de la Figure9. Sur chaque terrasse, on peut faire les mêmes remarques que pour la Figure11. On peut noter la présence de bâtonnets très longs en bords de marches.

**Figure14**

$V_t = 0.5 \text{ V}$, $I_t = 12 \text{ nA}$, aire balayée $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$.

Image STM à haute résolution. On distingue la décomposition des bâtonnets proéminents en une dizaine d'objets de forme ovoïde. A cette échelle, la structure apparaît encore mal cristallisée avec en particulier des frontières entre lamelles et des bâtonnets sombres fautés et très mal définis.

**Figure15**

$V_t = -0.6 \text{ V}$, $I_t = 12 \text{ nA}$, aire balayée $8 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$.

Image à très haute résolution permettant d'observer la décomposition des bâtonnets sombres en objets sphériques de taille $3 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA}$. Un objet en forme de demi-ovoïde, appartenant aux bâtonnets droits proéminents, semble correspondre en taille à la juxtaposition de deux objets demi-sphériques appartenant aux bâtonnets sombres en zigzag.

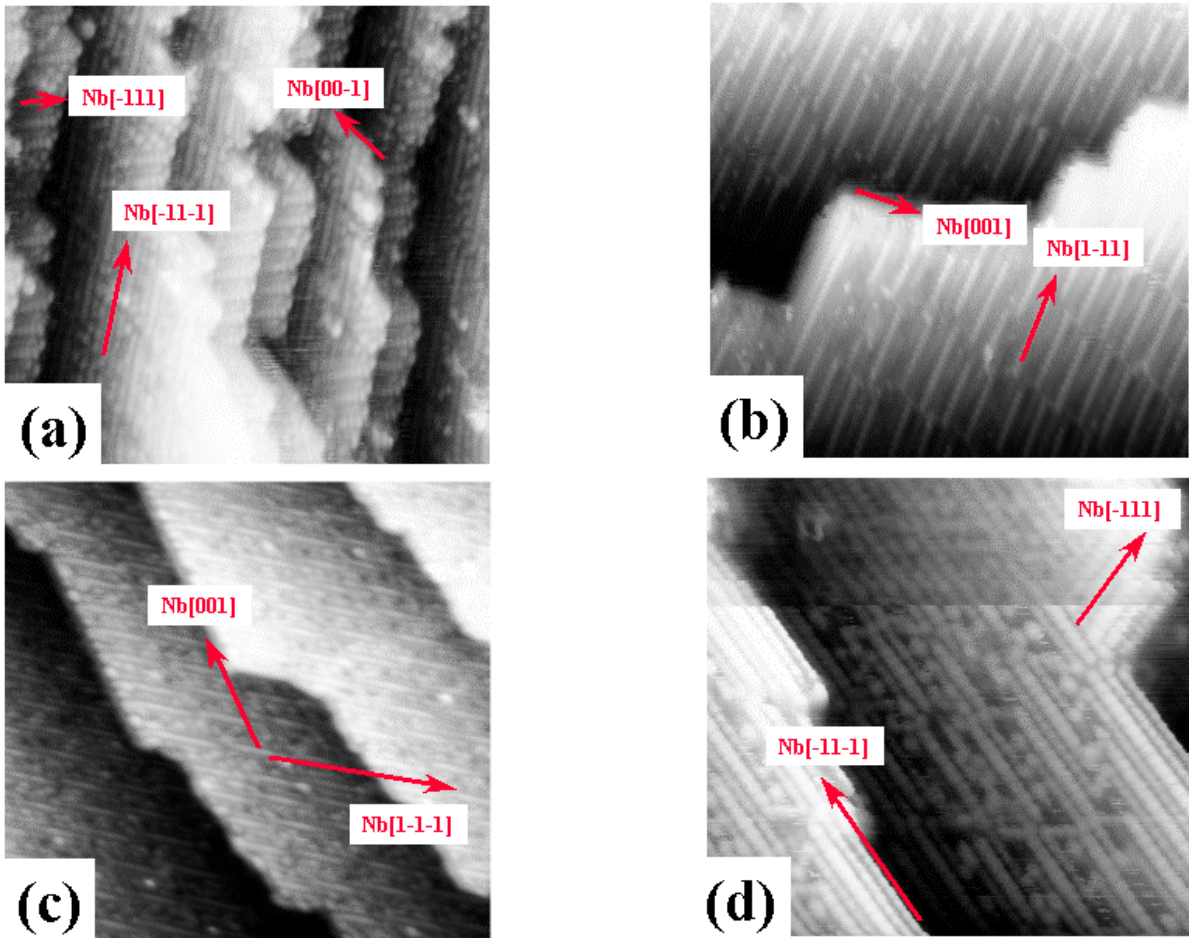


Figure16

- (a) $V_t = 0.01$ V, $I_t = 0.1$ nA, aire balayée 26 nm x 26 nm.
- (b) $V_t = 1$ V, $I_t = 15$ nA, aire balayée 26 nm x 26 nm.
- (c) $V_t = -0.1$ V, $I_t = 1$ nA, aire balayée 26 nm x 26 nm.
- (d) $V_t = 0.01$ V, $I_t = 4$ nA, aire balayée 13 nm x 13 nm.

A l'aide de clichés Laue de diffraction de rayons X, indexation des principales directions cristallographiques du plan cc de Nb(110) sur les images STM. Ces différentes directions sont déterminées avec une précision de 15%. Les bâtonnets semblent être parallèles aux directions denses du plan cc (110), ainsi que certains bords de marche. Les autres bords de marche sont parallèles à une direction proche de la direction peu dense [100] de (110).

pour affirmer que ce sont strictement les directions [111] et [100] qui sont effectivement impliquées.

II-B. Relation d'épitaxie

Comme le suggère la comparaison des images STM et des clichés Laüe de diffraction de rayons X, les bâtonnets et les bords de marche semblent être directement corrélés à la cristallographie du plan Nb(110) *cc*. D'autres mesures indiquent plus clairement l'existence d'une relation d'épitaxie entre la structure de l'oxyde observée par STM et le substrat Nb(110).

II-B.1. Quantification de la distance séparant deux bâtonnets proéminents contigus

II-B.1.(a) Bâtonnets appartenant à la même lamelle

Dans une direction parallèle aux lamelles, on observe que la distance entre deux bâtonnets proéminents contigus est quantifiée. En effet, sur toutes nos images STM, nous trouvons quatre distances différentes, notées L0, L1, L2 et L3 avec $L0 < L1 < L2 < L3$. Ceci est illustré Figure17 sur une image de 26 nm x 26 nm. L'existence de ces distances quantifiées permet de décrire les domaines A et B de la structure superficielle (Figure8) en différents sous-domaines, notés et caractérisés chacun par les distances L0, L1, L2 et L3 (Figure18). L'image STM présentée sur cette figure est la même que celle de la Figure18. On remarque que les sous-domaines L1 et L2 sont majoritaires alors que L0 et L3 sont très minoritaires et apparaissent plutôt comme des parois entre sous-domaines ou des défauts. Notons que la taille de ces sous-domaines varie beaucoup d'une image STM à l'autre sans corrélation évidente avec l'histoire de l'échantillon ou la température et le temps de recuit.

De façon plus quantitative, et afin de s'affranchir de la calibration et de la dérive des céramiques piézoélectriques dans la direction parallèle aux distances L0, L1, L2 et L3, on a mesuré les rapports $\frac{L0}{L1}$, $\frac{L1}{L2}$, $\frac{L1}{L3}$ et $\frac{L2}{L3}$ sur différentes images. Afin de disposer d'une bonne statistique, une cinquantaine de mesures pour L0 et L3 et 500 mesures pour chacune des distances L1 et L2 ont été effectuées. On a d'abord mesuré sur chaque image les distances moyennes, $\bar{L}0$, $\bar{L}1$, $\bar{L}2$ et $\bar{L}3$, et leur dispersion. Ensuite, on a calculé les rapports $\frac{\bar{L}0}{\bar{L}1}$, $\frac{\bar{L}1}{\bar{L}2}$,

$\frac{\bar{L}_1}{L_3}$ et $\frac{\bar{L}_2}{L_3}$. Enfin, on a établi les moyennes de ces rapports et leur dispersion sur toutes les images, $\langle \frac{\bar{L}_0}{L_1} \rangle$, $\langle \frac{\bar{L}_1}{L_2} \rangle$, $\langle \frac{\bar{L}_1}{L_3} \rangle$ et $\langle \frac{\bar{L}_2}{L_3} \rangle$. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le Tableau 1. Ce dernier montre donc que la distance entre deux bâtonnets proéminents contigus appartenant à la même lamelle est quantifiée. La faible dispersion sur ces valeurs prouve que l'on s'est affranchi des problèmes liés à la calibration et de la dérive des céramiques piézoélectriques (la dispersion sur les valeurs des distances est beaucoup plus grande).

II-B.1.(b) Bâtonnets appartenant à deux lamelles contiguës

De la même façon qu'à l'intérieur d'une lamelle, la distance séparant deux bâtonnets appartenant chacun à deux lamelles différentes et contiguës, est quantifiée. Cette quantification est illustrée Figure19(a). La plus petite distance non nulle est notée D1. Deux autres distances ont été trouvées, D2 et D3 telles que $D1 < D2 < D3$. Sur toutes les images STM, on remarque que si $D1 = d$ alors on mesure que $D2 = 2d$ et $D3 = 3d$ avec une précision de 10% (Tableau2). Or, la détermination de la valeur de d reste difficile pour les raisons déjà invoquées, mais une estimation de cette valeur est $3 \pm 1 \text{ \AA}$. Le Tableau2 montre donc que la distance entre deux bâtonnets proéminents appartenant chacun à deux lamelles différentes et contiguës est quantifiée. La distance $D1 = d$ est alors la distance unitaire de quantification.

II-B.2. Relation d'épitaxie partielle

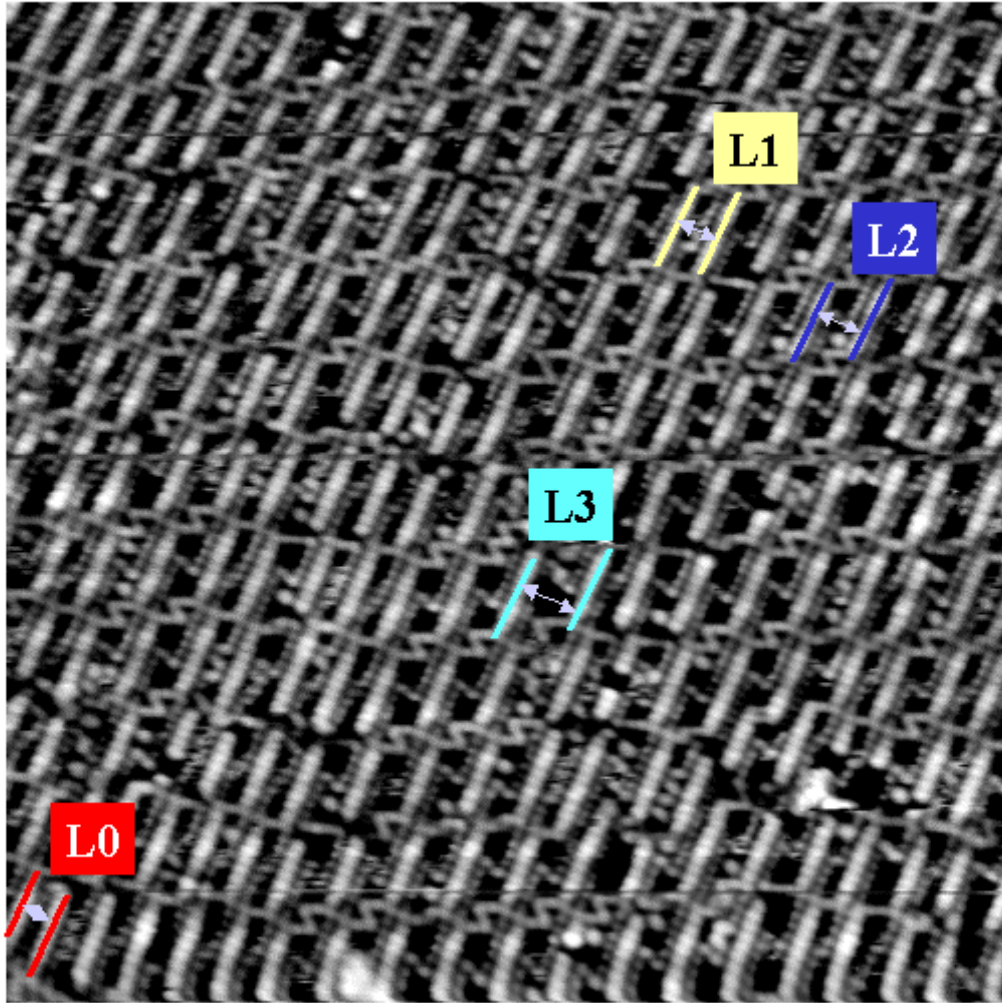
Existe-t-il une relation entre les distances de quantification L_i ($i = 0, 1, 2, 3$) et le paramètre d ?

Sur la Figure19(a), on remarque que la distance L_1 correspond en fait à $4d$. De la même façon, on établit que $L_2 = 5d$ et $L_3 = 6d$. Par ailleurs, sur la Figure19(b), on présente une image STM illustrant un événement rarissime : l'alignement de deux bâtonnets proéminents appartenant à deux lamelles différentes et contiguës. Cette situation correspond alors à une situation où la distance L_0 (lamelle en bas de l'image de la Figure19(b)) vaut $3d$. On déduit alors la relation géométrique suivante :

$$L_0 = 3d$$

$$L_1 = 4d$$

$$L_2 = 5d$$

**Figure17**

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 17 \text{ nA}$, aire balayée $26 \text{ nm} \times 26 \text{ nm}$.

Quantification de la distance entre bâtonnets appartenant à une même lamelle.

Dans nos images, il existe quatre types de distance : L0, L1, L2 et L3 telles que $L0 < L1 < L2 < L3$.

$\langle \frac{\bar{L}_0}{L_1} \rangle$	$\langle \frac{\bar{L}_1}{L_2} \rangle$	$\langle \frac{\bar{L}_1}{L_3} \rangle$	$\langle \frac{\bar{L}_2}{L_3} \rangle$
0.75 ± 0.03	0.80 ± 0.03	0.65 ± 0.03	0.81 ± 0.03

Tableau 1

Moyennes sur plusieurs images STM des rapports des quatre distances quantifiées trouvées.

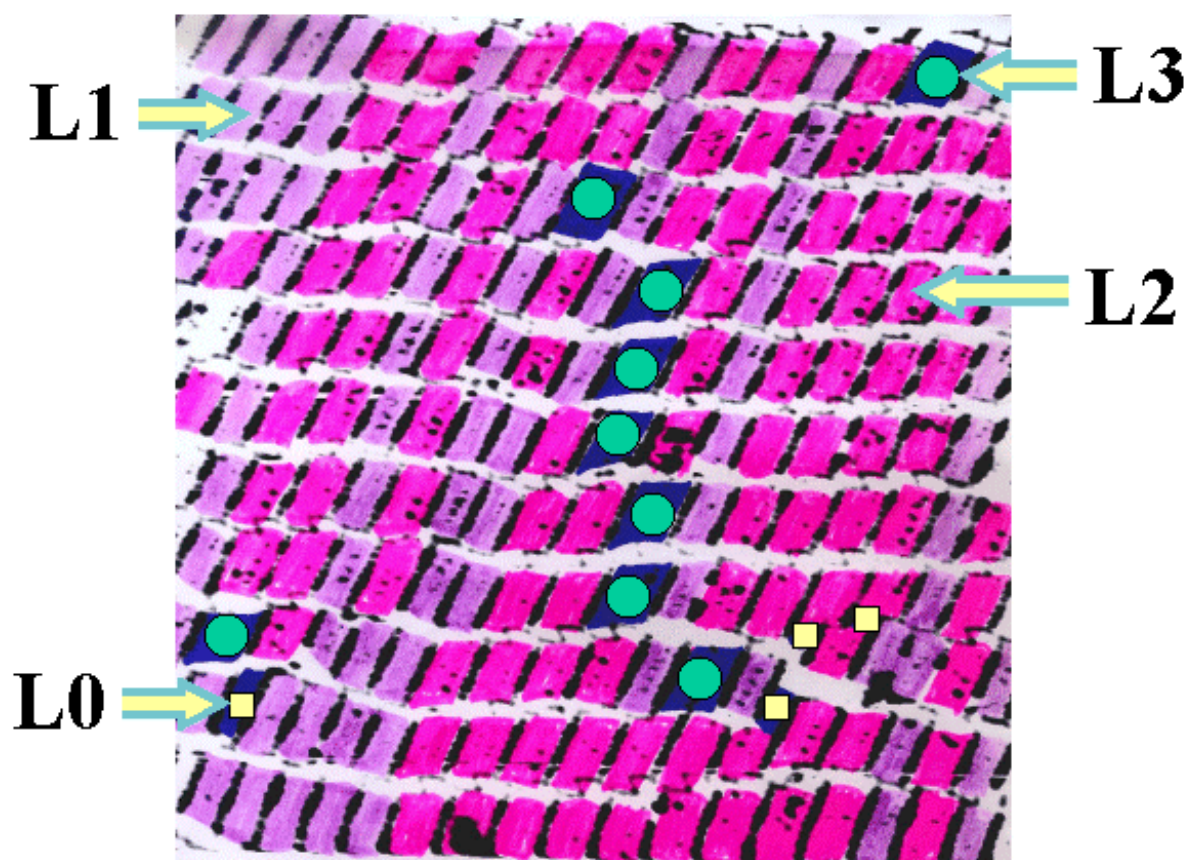


Figure18

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 17 \text{ nA}$, aire balayée $26 \text{ nm} \times 26 \text{ nm}$.

Représentation des sous-domaines L0, L1, L2 et L3 dans l'image STM de Figure17. Les sous-domaines L1 et L2 sont majoritaires.

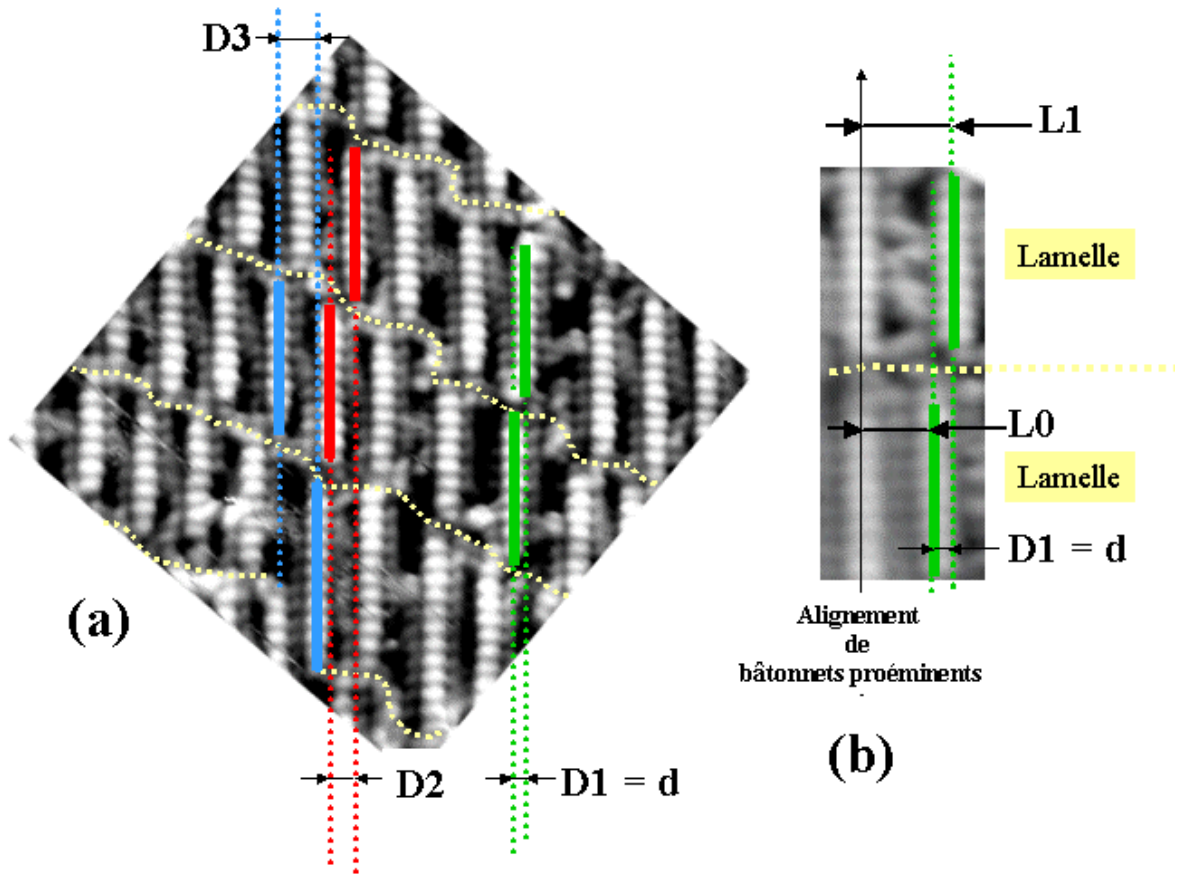


Figure 19

$V_t = 0.5 \text{ V}$, $I_t = 12 \text{ nA}$, aire balayée $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$.

Quantification de la distance entre bâtonnets appartenant chacun à des lamelles différentes et contiguës.

- (a) Dans nos images, il existe trois types de distance : $D1$, $D2$ et $D3$.
- (b) Illustration d'un événement rarement observé sur nos images STM, l'alignement de 2 bâtonnets proéminents appartenant chacun à des lamelles différentes et contiguës.

$\frac{D2}{D1}$	$\frac{D3}{D1}$
2 ± 0.3	3 ± 0.3

Tableau 2

Sur nos images STM, les distances $D1$, $D2$ et $D3$ sont telles que $D2 = 2 D1$ et $D3 = 3 D1$.

<i>MODÈLE</i>		Expérience	Théorie
L0 = 3d	$\frac{L0}{L1}$	0.75 ± 0.03	0.75
L1 = 4d	$\frac{L1}{L2}$	0.80 ± 0.03	0.80
L2 = 5d	$\frac{L1}{L3}$	0.65 ± 0.03	0.65
L3 = 6d	$\frac{L2}{L3}$	0.81 ± 0.03	0.81

Tableau 3

Relation géométrique entre les distances L_i et la distance $D1 = d$ avec $i = 0, 1, 2$ ou 3 :

$L_i = (i+3) d$. Dans le cadre de cette relation, on a mesuré différents rapports des distances L_i en les comparant avec l'expérience.

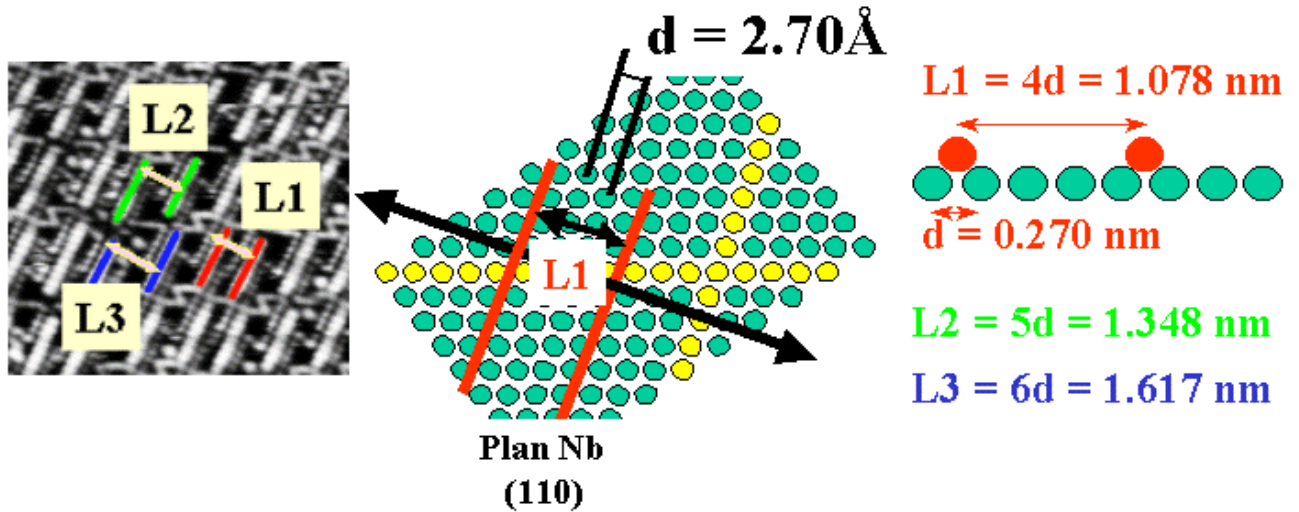


Figure20

Schéma illustrant la relation d'épitaxie entre les bâtonnets proéminents et le plan Nb(110) dans le cas où d correspondrait à la plus petite distance séparant deux directions denses du plan cc (110) et les bâtonnets sont parallèles à une direction dense du même plan.

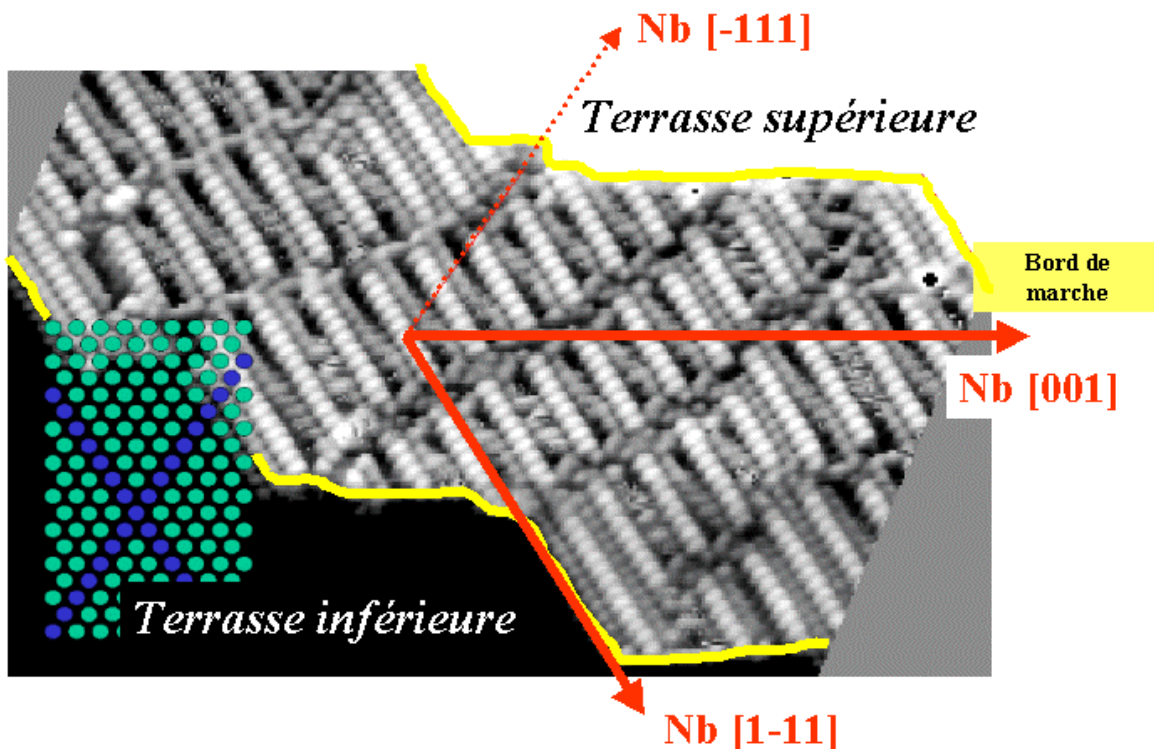


Figure21

$V_t = 0.1 \text{ V}$, $I_t = 24 \text{ nA}$, aire balayée $20 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$.

Image STM d'une surface à marches à haute résolution. Les principales directions cristallographiques du plan cc (110) sont repérées.

$$L3 = 6d$$

Dans ce cas, on a reporté dans le Tableau 3, les rapports $\frac{L0}{L1}$, $\frac{L1}{L2}$, $\frac{L1}{L3}$ et $\frac{L2}{L3}$. En les comparant avec l'expérience, on trouve un excellent accord entre ces différents rapports. Ainsi, les quantifications de la distance entre bâtonnets à l'intérieur d'une lamelle et entre les lamelles correspondent à une seule et même relation géométrique définie par $L0 = 3d$, $L1 = 4d$, $L2 = 5d$ et $L3 = 6d$. Cette relation est valable pour toute la couche d'oxyde.

On peut alors penser que le paramètre d est lié à la cristallographie du plan sous-jacent Nb(110). Dans ce cas, cette relation géométrique met en évidence une relation d'épitaxie entre l'oxyde de niobium superficiel et Nb(110). Comme le suggèrent les clichés Laue de diffraction de rayons X, on peut supposer que les bâtonnets sont strictement parallèles aux directions denses [111] du plan (110) cc . Le paramètre d correspondrait alors à la plus petite distance séparant deux rangées denses du plan (110) cc qui a pour valeur 2.70 Å, très proche de la valeur 3 Å trouvée expérimentalement. On peut alors illustrer cette relation d'épitaxie dans la Figure 20.

Un autre argument en faveur d'une telle relation d'épitaxie est présenté dans l'image STM de la Figure 21. Sur cette surface à marches (deux marches), sur la terrasse centrale (la seule résolue), on distingue l'arrangement quasi-périodique des bâtonnets avec une très bonne résolution. Les bâtonnets proéminents, qui apparaissent comme des directions denses de la structure superficielle, sont parallèles aux bords de marche ou font un angle d'environ 55° avec ceux-ci. Cet angle de 55° correspond à l'angle entre les directions [1-11] et [001] de Nb(110) (Figure 21). Sur la Figure 21, on a alors schématisé sur l'image STM, l'orientation probable du plan cc (110) avec ses principales directions cristallographiques. Les bâtonnets apparaissent alors bien parallèles aux directions denses de la face Nb(110).

Les hypothèses suivantes : d est lié au substrat et les bâtonnets sont strictement parallèles aux directions denses de Nb(110), apparaissent raisonnables et seront discutées dans la partie III.

II-C. Influence de différents paramètres sur les images STM

L'enjeu de cette partie est d'obtenir des informations sur la nature chimique des différents objets observés sur les images STM en étudiant les influences de la tension tunnel V_t et d'une exposition à l'oxygène PO_2 .

La technique STM ne permet pas d'accéder directement à la nature chimique des objets que l'on peut observer sur les images [8]. Il est en effet très difficile de séparer les informations géométriques et électroniques contenues dans les images STM. L'exemple le plus couramment cité est l'atome d'oxygène adsorbé sur une surface métallique, qui apparaît comme un creux dans une image STM, même s'il se trouve géométriquement au-dessus de la couche métallique [6]. Une autre difficulté concerne la nature chimique de la pointe avec laquelle les images sont faites [8]. Ce dernier paramètre inconnu peut influencer drastiquement l'aspect des images. Néanmoins, en faisant varier la tension tunnel, on peut accéder à différentes caractéristiques électroniques de la surface et avec une exposition des échantillons à de l'oxygène, on peut modifier les propriétés électroniques de la surface. Par conséquent, sachant que les surfaces sont essentiellement composées de niobium et d'oxygène, on est susceptible d'acquérir des informations chimiques à partir des images STM. Notons que l'influence du courant tunnel est considérée comme négligeable puisque nous n'avons pas observé de changements significatifs des images avec une variation de l'intensité du courant tunnel.

II-C.1. Influence de V_t

On s'intéressera ici à la fois à l'influence de la polarité de V_t et à sa valeur absolue $|V_t|$ sur les images STM. Toutefois, on se restreindra aux conditions standards d'imagerie, c'est-à-dire, $|V_t| \leq 1$ V. Dans ces conditions, si l'échantillon est polarisé positivement, la STM permet d'accéder aux états vides de la surface. Si au contraire, l'échantillon est polarisé négativement, la pointe sonde les états pleins de la surface. Dans les deux cas, les images STM peuvent faire apparaître des structures très différentes. On peut citer comme exemple, la résolution atomique de la reconstruction de la face (111) du silicium [9]. L'influence de V_t sur les images STM, a beaucoup été étudiée, tant au niveau expérimental que théorique. On peut citer par exemple les travaux de Heinze et al. sur l'influence de V_t sur les images STM des surfaces W(110), Ta(110) et Fe(110) [10]. De façon plus théorique, on peut se référer aux travaux de Sacks et al. [11] et de Philippe Sautet [6].

Dans un premier temps, l'influence de la polarité de V_t sur les images STM obtenues a été explorée. Sur la Figure 22, on présente une image STM du réseau de bâtonnets de 18 nm x 18 nm. Sur cette image, on a basculé alternativement la tension V_t de +1 V à -1 V. Lorsque la polarité est positive, les bâtonnets proéminents rectilignes sont à la fois plus larges et mieux résolus longitudinalement qu'à la polarité négative. Mais, le réseau de bâtonnets sombres apparaît plus nettement en polarité négative. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les objets

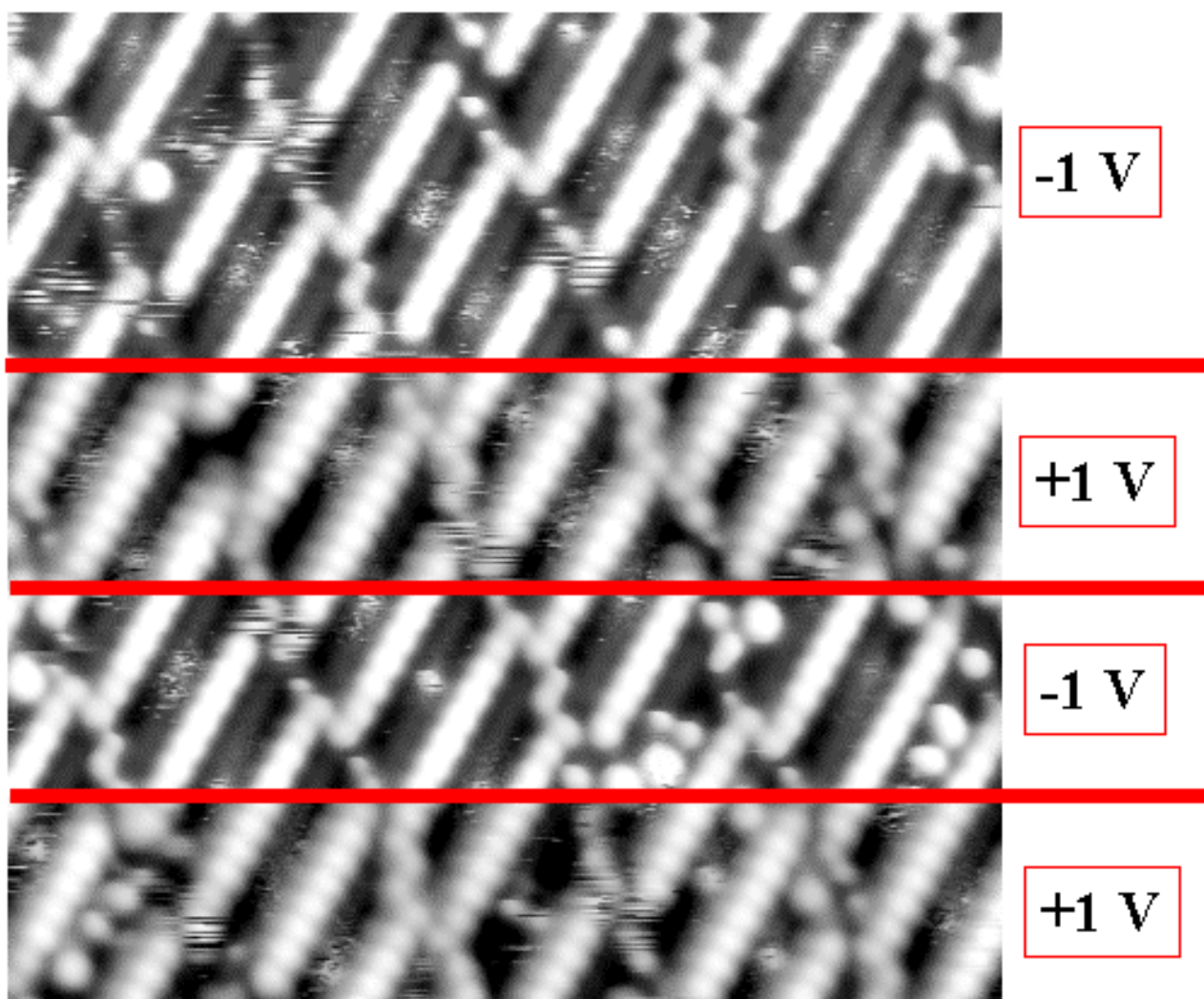
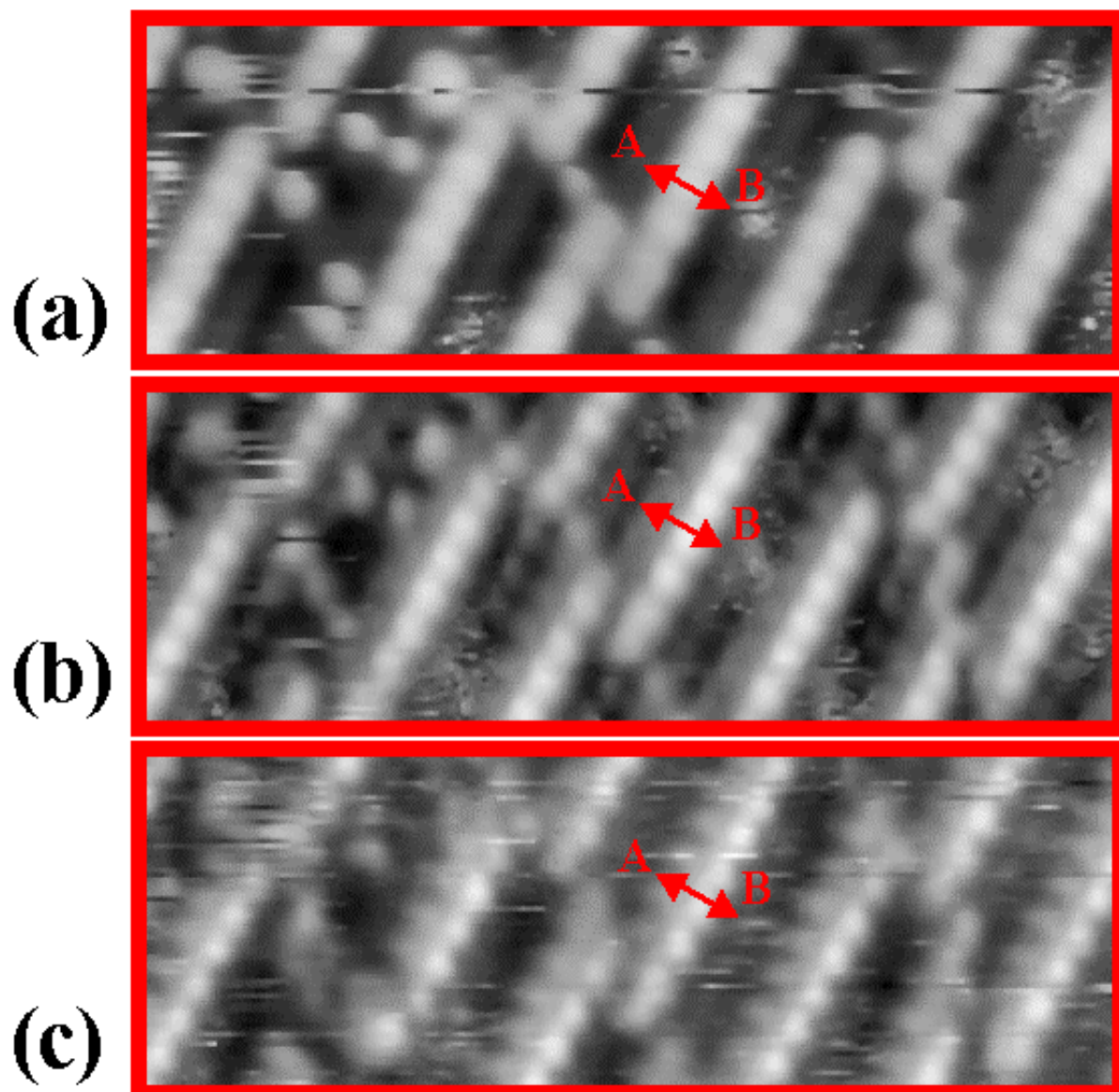


Figure22

$I_t = 2 \text{ nA}$, aire balayée $18 \text{ nm} \times 18 \text{ nm}$.

Influence de la polarité de la tension tunnel V_t sur les images STM.

**Figure23**

(a) $V_t = -1.2$ V, $I_t = 2$ nA, aire balayée 10 nm x 4 nm.

(b) $V_t = -0.3$ V, $I_t = 2$ nA, aire balayée 10 nm x 4 nm.

(c) $V_t = -0.2$ V, $I_t = 2$ nA, aire balayée 10 nm x 4 nm.

Influence de $|V_t|$ sur les images STM.

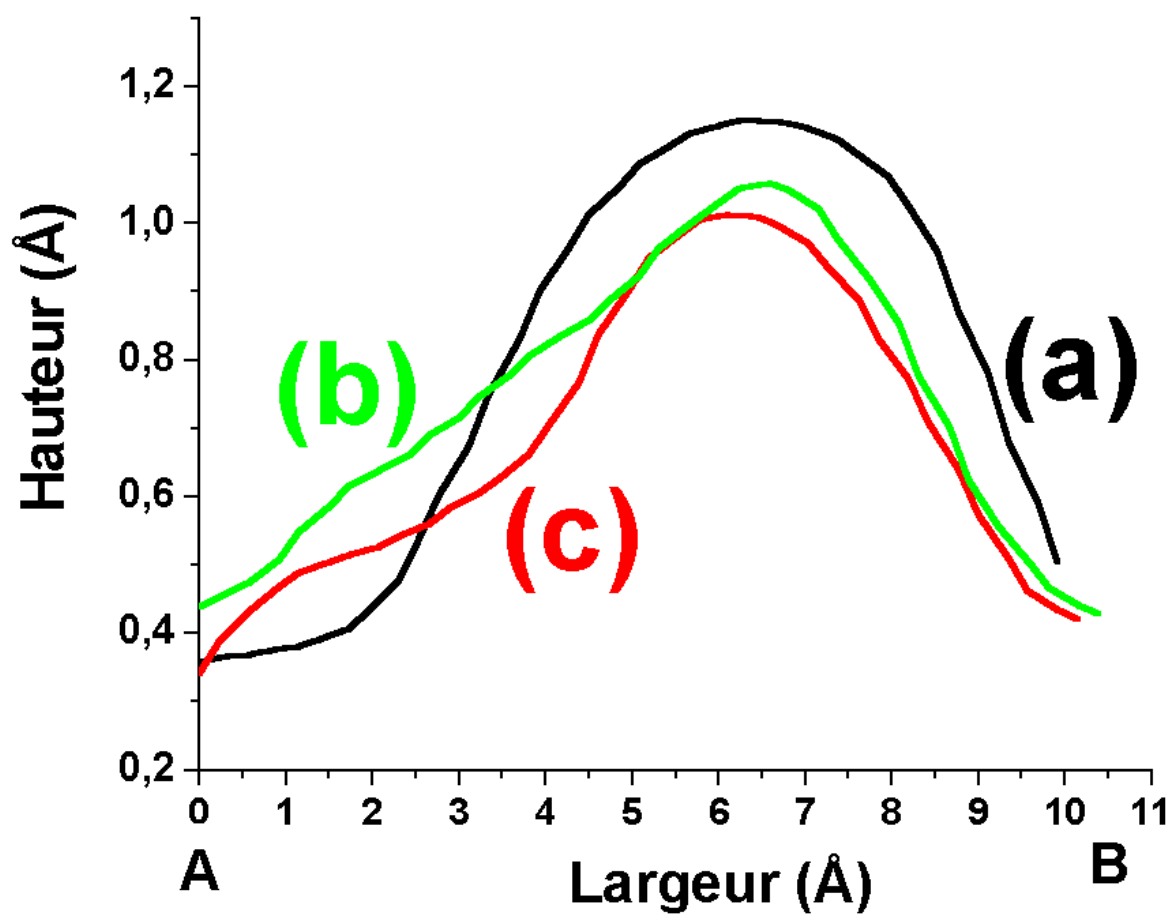


Figure24

Coupe transversale AB d'un bâtonnet proéminent présenté Figure23.

en forme de demi-ovoïde qui composent les bâtonnets proéminents sont peut-être constitués chacun de deux objets plus petits et de forme hémisphérique. En particulier, on vient de remarquer que l'on peut moduler la largeur de ces bâtonnets en changeant le signe de V_t . Que se passe-t-il quand on change seulement la valeur de $|V_t|$? La Figure 23 présente des images STM d'une même zone de la surface à différentes valeurs de $|V_t|$: -1.2 V, -0.3 V et -0.2 V. En diminuant la valeur de $|V_t|$ jusqu'à -0.2 V, un bâtonnet proéminent droit se décompose en deux bâtonnets rectilignes parallèles et de même longueur. Ces bâtonnets sont composés d'objets de forme hémisphérique ($\approx 3 \text{ \AA}$), proéminents dans le cas du bâtonnet rectiligne et sombres dans l'autre cas. De plus, longitudinalement, un objet hémisphérique proéminent est en phase avec un objet hémisphérique sombre. Cette constatation, difficile à obtenir car elle nécessite l'existence d'une « bonne » pointe, a été observée plusieurs fois avec des pointes et des échantillons différents. Les coupes transversales AB d'un bâtonnet proéminent de la Figure 23 sont présentées Figure 24. Pour -0.2 V, en plus du pic principal associé au bâtonnet proéminent, on observe bien l'apparition d'un épaulement d'intensité plus faible correspondant aux objets hémisphériques sombres. Dans le Chapitre VI, on s'intéressera à la corrugation de la surface observée par STM.

En faisant varier à la fois la polarité et la valeur absolue de V_t , on est capable de résoudre transversalement les bâtonnets proéminents. Une telle décomposition peut alors être exploitée dans le cadre d'une modélisation atomique de la structure superficielle de l'oxyde, en particulier, en ce qui concerne l'identification chimique des atomes de niobium et d'oxygène présents en surface, comme on le verra dans le Chapitre VI.

II-C.2. Influence de PO_2

Les lacunes en oxygène à la surface des oxydes de métaux de transition, comme TiO_2 , ont déjà été étudiées en STM [12]. Dans le cas de notre système, la cristallinité imparfaite de la structure superficielle d'oxyde est probablement due en partie à l'existence de lacunes d'oxygène [12]. Peut-on alors obtenir une structure mieux cristallisée en ajoutant de l'oxygène gazeux ? Et par la même occasion, identifier dans les images des sites privilégiés pour les atomes d'oxygène.

Quel que soit le type d'exposition, nos observations peuvent être séparées en deux catégories :

- Les expositions à l'oxygène concernant les grandes terrasses ($> 100 \text{ \AA}$).

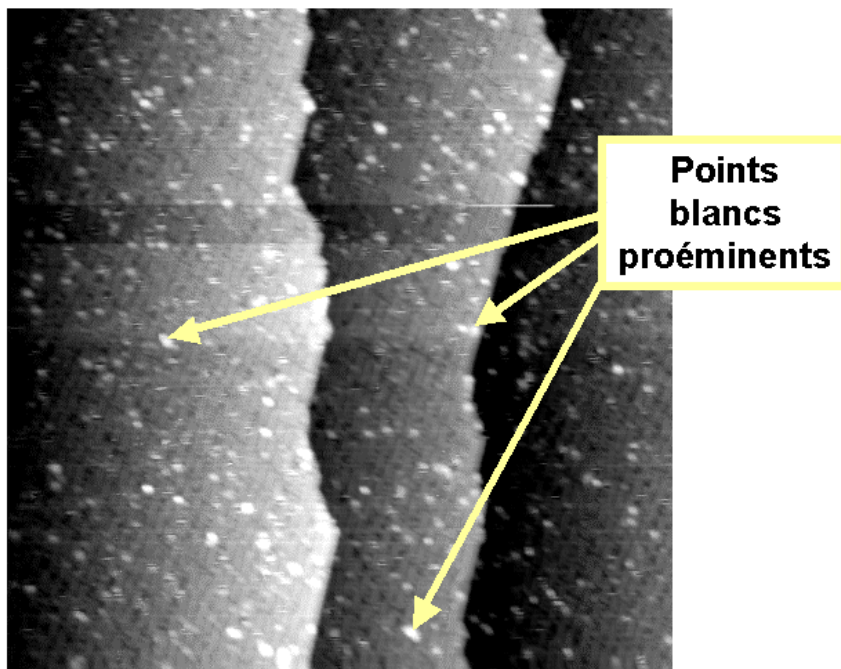
- Les expositions à l'oxygène concernant les petites terrasses ($< 50 \text{ \AA}$).

Dans le premier cas, l'exposition à l'oxygène entraîne une augmentation avec PO_2 de la densité de points blancs proéminents (figures 25-28). On peut donc associer ces points blancs à la présence en surface de régions où la concentration en oxygène est élevée. Par ailleurs, il est possible que les oxydes NbO_2 et Nb_2O_5 se forment au niveau de ces régions. Cela serait alors cohérent avec leur existence déduite de l'étude en spectroscopie de photoémission du chapitre III.

Ces points blancs, qui existent de façon endémique sans exposition à l'oxygène (Figure 12), semblent se placer aléatoirement sur la structure en bâtonnets (Figure 26). En chauffant ces surfaces à basses températures ($\approx 100^\circ\text{C}$) pendant plusieurs heures ($\approx 16\text{h}$), afin d'ordonner ces régions enrichies en oxygène sans pour autant les détruire, on n'observe pas de réels changements (figures 28 et 29). Par contre, dans le cas de surfaces $\text{Nb}(110)$ avec des petites terrasses, une exposition à l'oxygène entraîne l'apparition de facettes. Cela a déjà été déduit d'observations en DEL pour des échantillons $\text{Nb}(110)$ mal orientés [13]. Sur l'image de la Figure 30, on voit bien ces facettes après une exposition de 400 L en oxygène et un chauffage de 16h à environ 250°C . Néanmoins, il est difficile de déterminer l'orientation de ces facettes compte tenu du faible angle entre la terrasse parallèle à $\text{Nb}(110)$ et la facette ($< 10^\circ$) et des imprécisions liées à la mesure. La structure fine de ces facettes est présentée Figure 31. On y trouve les terrasses avec la structure en bâtonnets proéminents et des facettes arrangées en petites terrasses constituées d'une lamelle de bâtonnets proéminents perpendiculaires au bord de marche. Cela suggère donc que sur les images STM, les bâtonnets proéminents sont directement liés à la présence d'oxygène à la surface de la structure d'oxyde.

III-. DISCUSSION

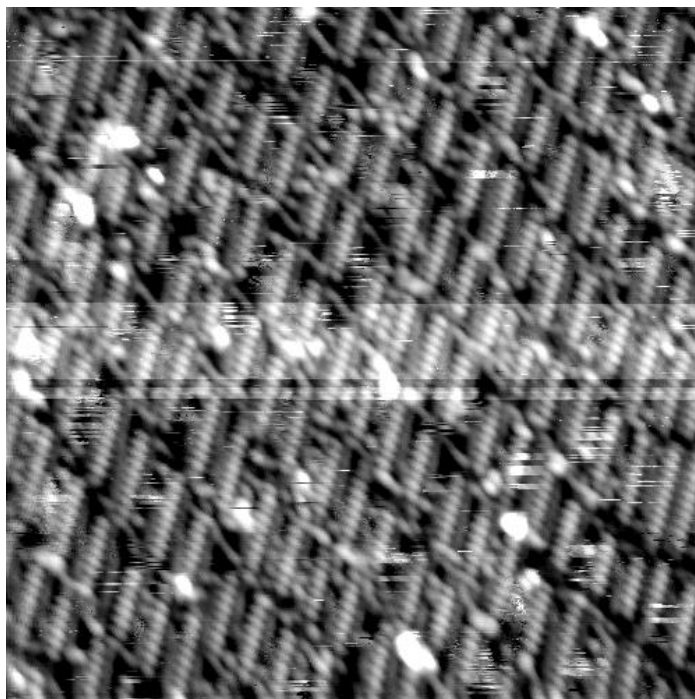
Il s'agit ici d'obtenir la description la plus précise de la structure superficielle de l'oxyde de niobium en combinant les résultats de DEL et de STM. Les questions auxquelles on cherchera à répondre sont les suivantes : peut-on identifier la structure observée en STM aux clichés DEL ? En particulier, sur les images STM, qu'en est-il du réseau $\text{NbO}(111)$ *cfc* - attribué à la surstructure observée en DEL - et de sa relation d'épitaxie avec $\text{Nb}(110)$ *cc* ?

**Figure25**

$V_t = -0.5$ V, $I_t = 0.1$ nA, aire balayée 100 nm x 100 nm.

Grandes terrasses.

$PO_2 = 1000$ L à froid.

**Figure26**

$V_t = 0.05$ V, $I_t = 1$ nA, aire balayée 30 nm x 30 nm.

Détail de l'image de la Figure25.

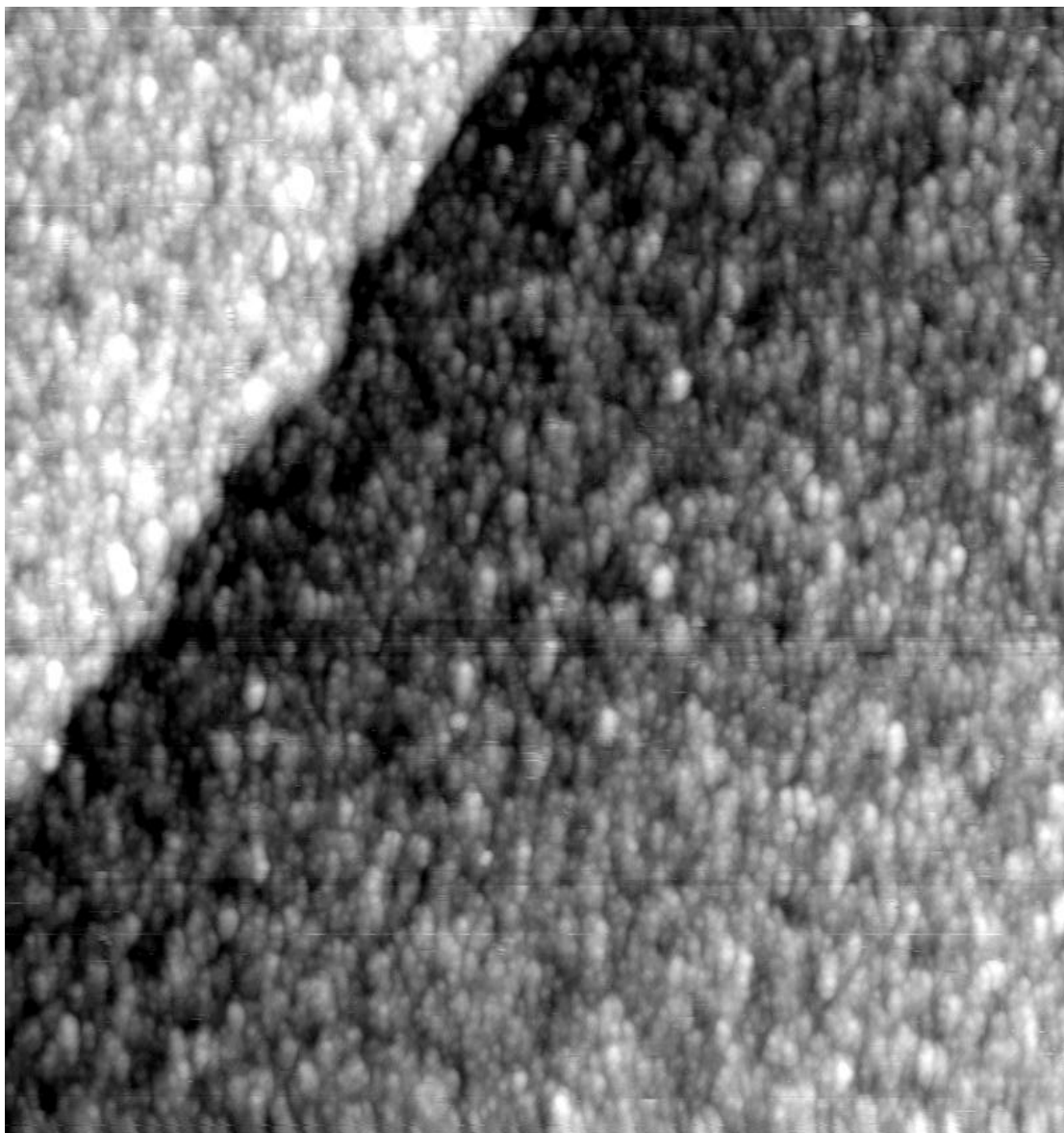
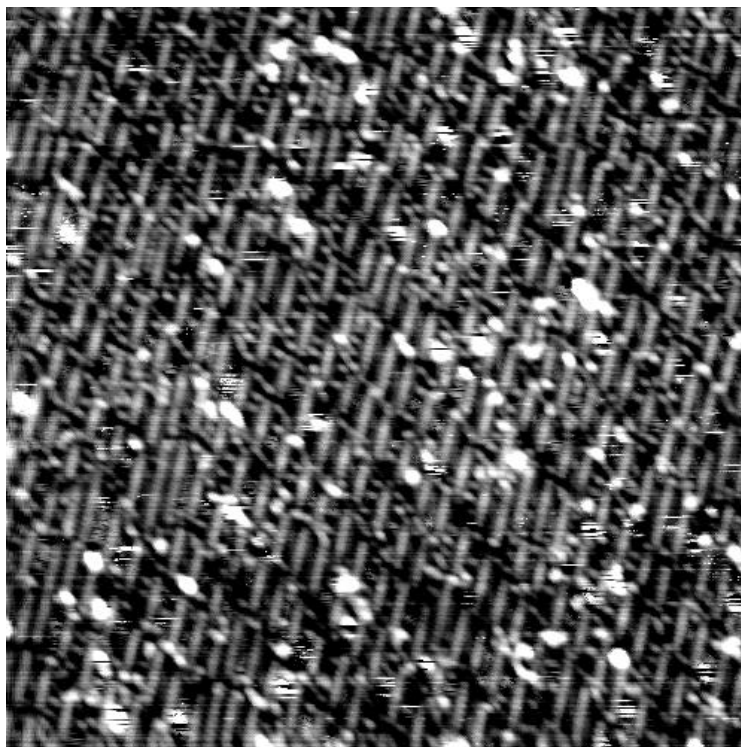


Figure27

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$, aire balayée $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$.

Grande terrasse.

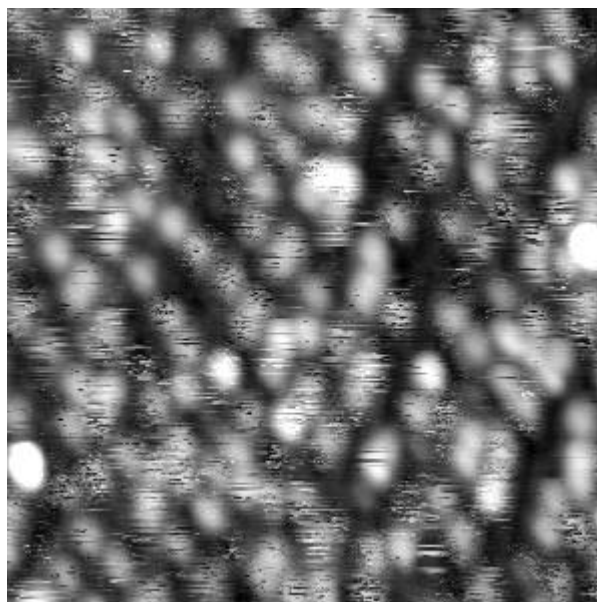
$\text{PO}_2 = 60000 \text{ L}$ à froid.

**Figure28**

$V_t = -0.3$ V, $I_t = 0.5$ nA, aire balayée 50 nm x 50 nm.

Grande terrasse.

$PO_2 = 5000$ L suivie d'un chauffage à 100°C pendant 16h.

**Figure29**

$V_t = -1$ V, $I_t = 0.1$ nA, aire balayée 30 nm x 30 nm.

Grande terrasse.

$PO_2 = 10000$ L suivie d'un chauffage à 100°C pendant 16h.

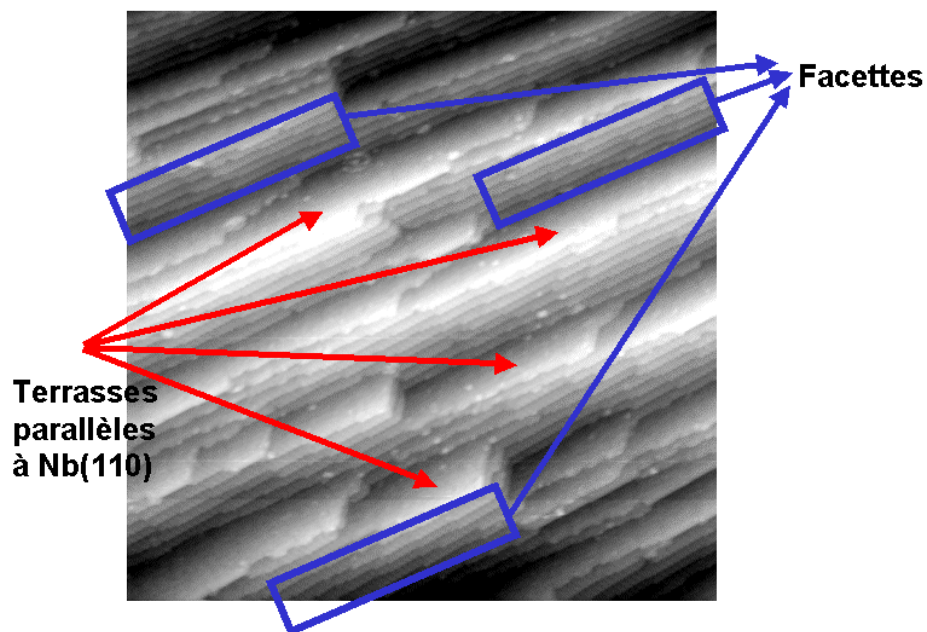


Figure30

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 2 \text{ nA}$, aire balayée $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$.

Petite terrasse.

$\text{PO}_2 = 400 \text{ L}$ suivie d'un chauffage à 250°C pendant 16h.

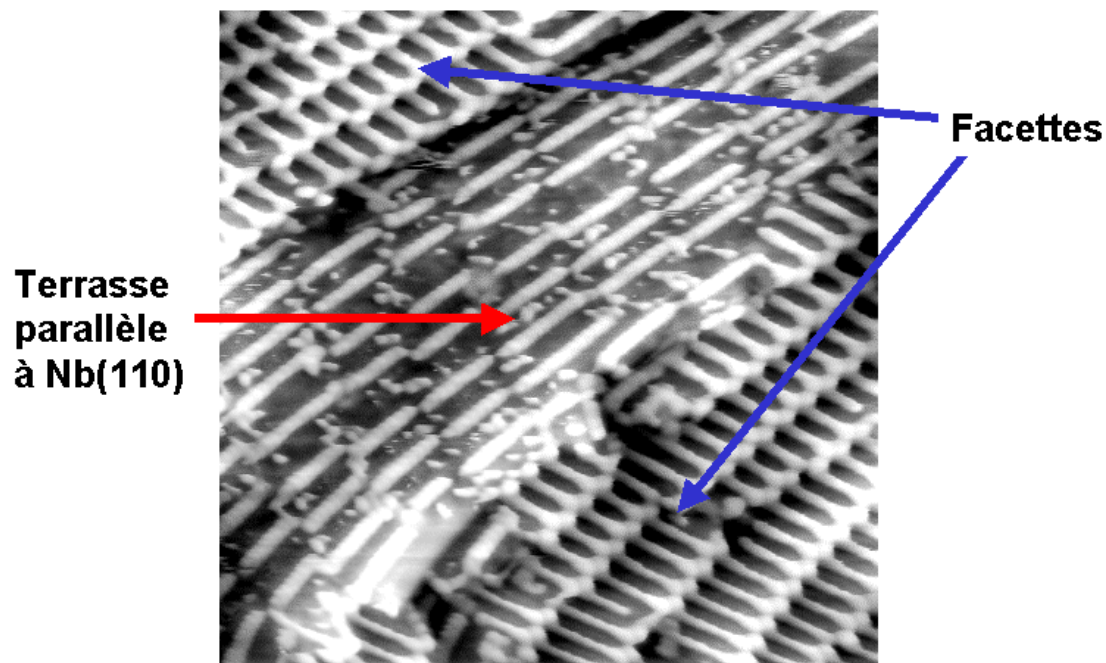


Figure31

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 2 \text{ nA}$, aire balayée $26 \text{ nm} \times 26 \text{ nm}$.

Détail de l'image de la Figure30

A priori, les réponses à ces questions ne sont pas évidentes. Une des raisons principales réside dans le fait qu'avec la STM, on a une vue très locale de la surface ($1 \mu\text{m}^2 - 1 \text{nm}^2$) alors qu'un cliché DEL fournit des informations moyennées sur des aires de l'ordre du mm^2 . Les échelles d'investigation de ces deux techniques sont donc très différentes.

III-A. Comparaison entre les résultats de STM et de DEL

Il y a une apparente contradiction entre les résultats obtenus en DEL et ceux obtenus en STM. En effet, l'arrangement (111) *cfc*, légèrement déformé, observé en DEL n'apparaît pas dans la structure des bâtonnets en lamelles vue par STM. En fait, cette situation n'a rien d'anormal car la STM permet d'accéder à la densité d'états électroniques de la surface au voisinage du niveau de Fermi alors qu'en DEL, on obtient la position des atomes du réseau de surface via le réseau réciproque. Or, ces deux informations peuvent ne pas coïncider.

III-A.1. Structure complexe imparfaitement cristallisée

Dans le cas du STM, on montre qu'à toutes les échelles d'observation, la structure superficielle observée apparaît complexe et imparfaitement ordonnée. En fait, les images STM montrent qu'il n'existe pas d'ordre à grande distance. Ceci est cohérent avec les clichés DEL puisque cette complexité et cette cristallinité imparfaite se traduisent par de nombreuses taches de diffraction mal définies, diffuses ou manquantes.

III-A.2. Existence de deux domaines

Les figures 2 et 10 sont une illustration de l'existence de deux domaines pour la structure superficielle respectivement en DEL et en STM. Dans les deux cas, l'angle entre les directions définissant ces domaines a une valeur proche de 70° (angle entre les deux directions denses du plan cc (110)). La précision sur la détermination de cette valeur est plus grande en DEL ($\pm 1^\circ$) qu'en STM ($\pm 3^\circ$).

III-A.3. Aire de la maille élémentaire et périodicité

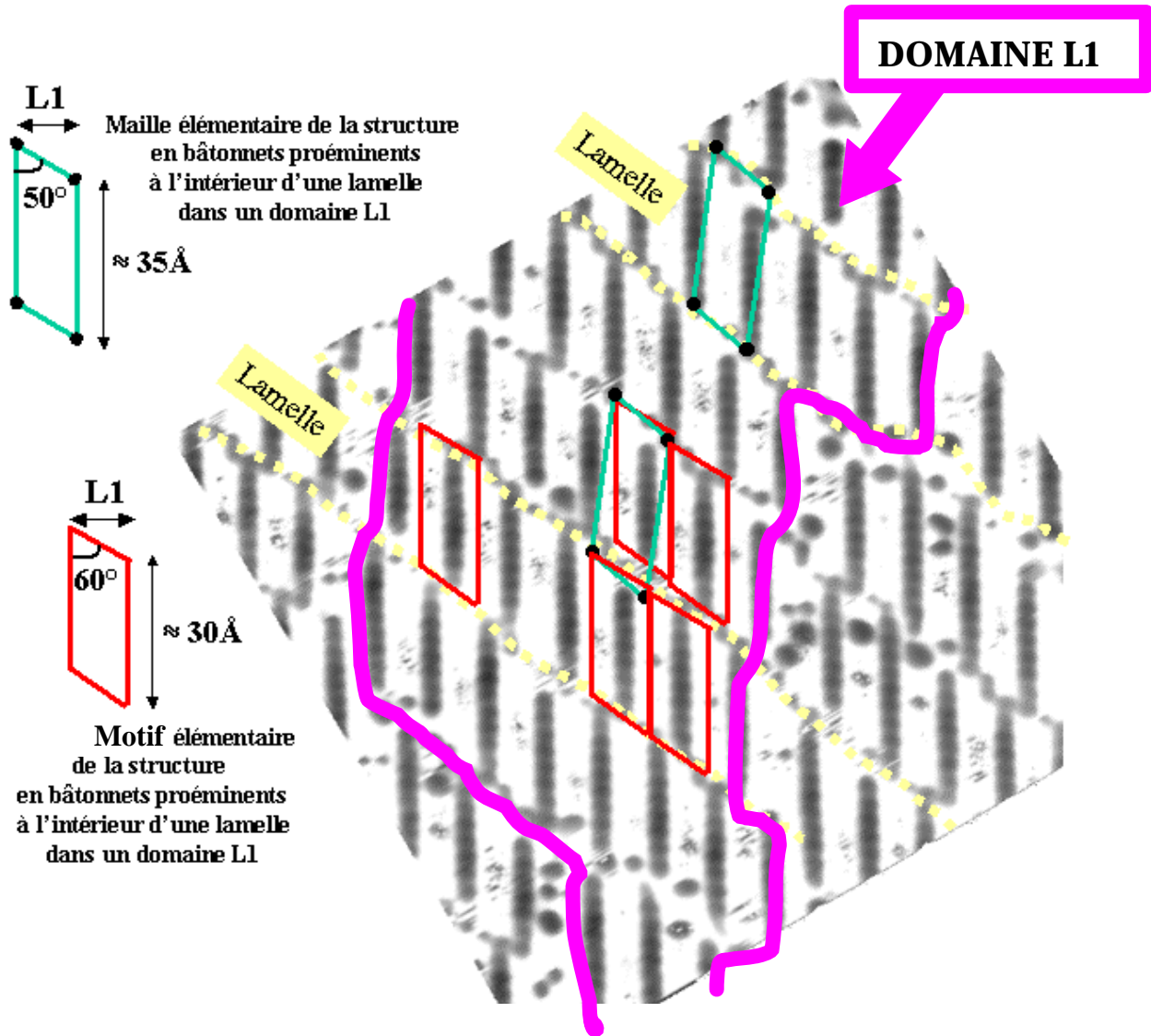
Dans un des sous-domaines majoritaires, L1 ou L2 (Figure 18), et à l'intérieur d'une lamelle, on peut définir une maille élémentaire en forme de parallélogramme qui contient un bâtonnet droit et un bâtonnet en zigzag (Figure 32 où le contraste de l'image est inversé et les bâtonnets en zigzag sont non visibles pour des raisons de lisibilité). L'aire occupée par cette maille est de l'ordre de $3.5 \text{ nm} \times 1.5 \text{ nm}$. Or, la maille de pseudo-coïncidence déterminée en DEL (Figure 5) a

une aire (3.8 nm x 1.4 nm) du même ordre de grandeur et sa forme est identique à celle trouvée en STM (angle de 50°). Par ailleurs, les bâtonnets rectilignes observés en STM, ainsi que la forme de la maille élémentaire de la surstructure obtenue en DEL, sont anisotropes. Enfin, la périodicité (moyenne dans le cas de la DEL) d'ordre 4 le long du vecteur \vec{a}_1^* (une direction dense du plan (110) *cc*) sur nos clichés DEL (Figure4) existe aussi dans les images STM, où la distance moyenne entre bâtonnets contigus (moyenne de L0, L1, L2 et L3), est de l'ordre de 4d avec d définie Figure19. De plus, la périodicité d'ordre 11 le long du vecteur $(\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*)$ (Figure4) se retrouve aussi dans les images STM où les bâtonnets sont constitués d'une dizaine d'objets en forme de demi-ovoïdes (Figure15).

Ces constatations, ainsi que celles de III-A.1.(a) et (b), permettent de reconnaître sur les images STM la maille de pseudo-coïncidence déterminée en DEL (Figure32) et fournissent des éléments en faveur d'une orientation des bâtonnets parallèle à une direction dense du plan (110) *cc*. D'ailleurs, à chaque nœud de cette maille, on peut associer un motif contenant un bâtonnet droit et un bâtonnet en zigzag comme présenté sur la Figure32. A quoi correspond ce motif et comment peut-on modéliser la structure observée en STM ?

III-B. Pavage de Nb(110) par des nanocristaux de NbO(111)

Ces points communs entre les résultats obtenus en DEL et en STM permettent de préciser la relation d'épitaxie entre l'oxyde de niobium et Nb(110). En particulier, les bâtonnets, observés en STM, sont la manifestation de l'existence de l'oxyde NbO(111) à la surface de Nb(110). En effet, on a vu que la surstructure observée en DEL est attribuée à l'oxyde NbO dont l'orientation du plan (111) est parallèle à Nb(110) et une direction dense est parallèle à une direction dense du plan (110) *cc*. Or, les bâtonnets apparaissent sur les images STM comme des rangés denses. Il apparaît alors naturel d'associer chaque bâtonnet à une rangée dense du plan NbO(111). Les bâtonnets sont en outre parallèles à une direction dense de Nb(110), d'après III-A.1.. Ainsi, le paramètre d, déterminé en II, est lié au plan Nb(110) et correspond à la distance minimum entre rangés denses, soit 2.70 Å. Le schéma grossier proposé Figure20 est alors vérifié. De façon plus précise, la Figure32 suggère qu'un bâtonnet proéminent est associé à un certain motif que nous identifions à un nanocristal formé à partir de NbO(111). C'est pourquoi, on décrira la structure observée en STM, comme le résultat du pavage de Nb(110) avec des nanocristaux de NbO(111). La représentation atomique tridimensionnelle de ce nanocristal sera proposée dans le Chapitre VI.

**Figure32**

$V_t = -1 \text{ V}$, $I_t = 2 \text{ nA}$, aire balayée $20 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$.

Image STM où le contraste est inversé de sorte que les bâtonnets proéminents apparaissent sombres. Dans un domaine L1, à l'intérieur d'une lamelle, on peut définir un motif élémentaire pour la structure en bâtonnets proéminents associé à une maille de coïncidence.

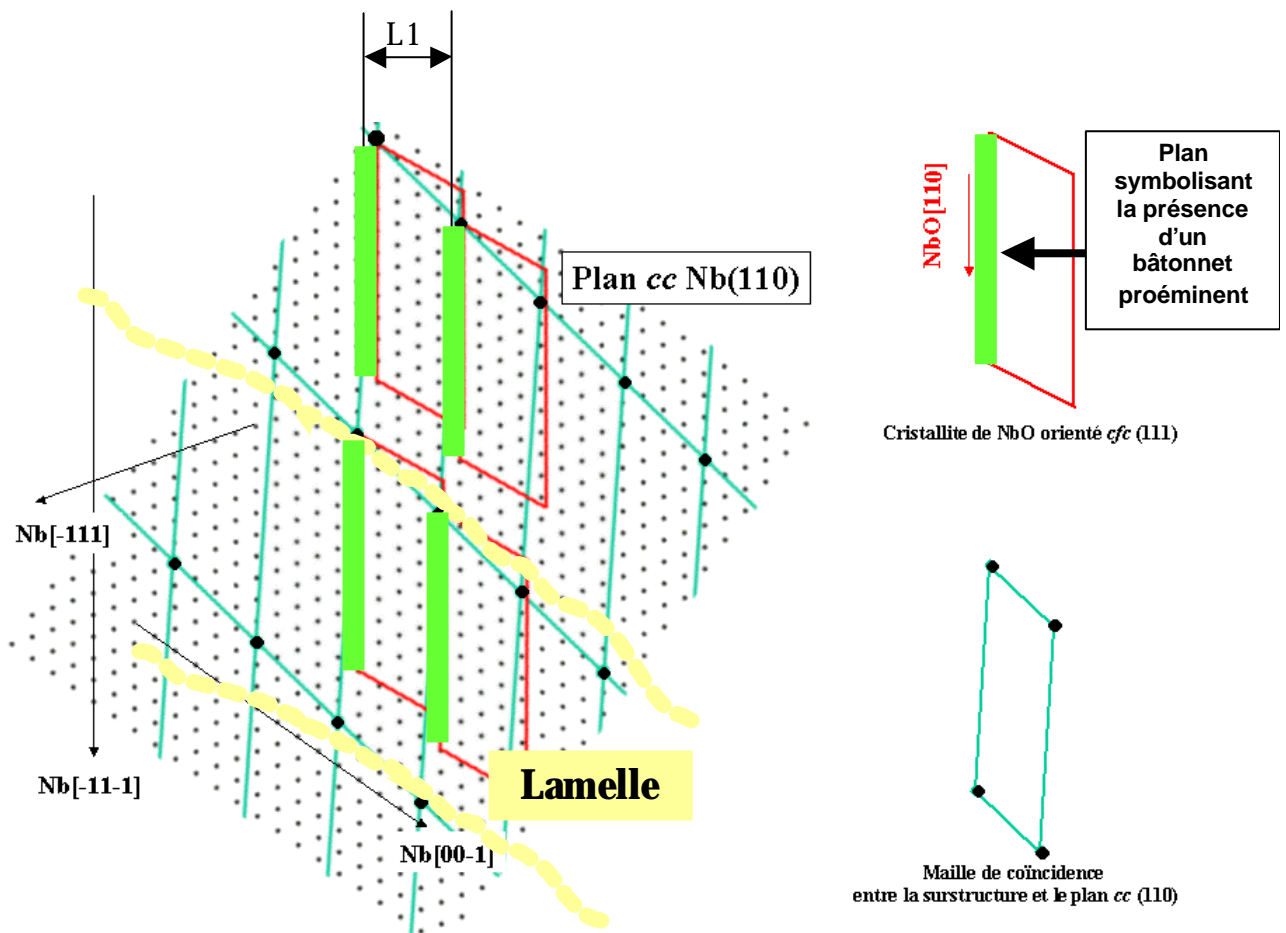


Figure33

Pavage parfait du plan Nb(110) par des nanocristaux de NbO orienté (111) *cfc* modélisant un sous-domaine

L1.

Ces nanocristaux, dont la taille et la forme sont déduites des images STM (Figure32), constituent le motif du réseau de coïncidence entre la surstructure et le plan (110) *cc*, obtenu par DEL, tel que une direction dense [110] du plan (111) *cfc* de NbO soit parallèle à une direction dense [111] du plan (110) *cc* de Nb.

Chacun de ces nanocristaux est associé à un nœud de la maille élémentaire de pseudo-coïncidence entre le substrat et l'oxyde. Dans la suite, pour des raisons de clarté, on a corrigé la pseudo-coïncidence de cette maille sur les différentes modélisations proposées. Le pavage parfait de Nb(111) avec des nanocristaux identiques, schématisé Figure 33, permet alors de modéliser le domaine L1. On a choisi L1, mais le choix de L2 serait aussi possible et conduirait aux mêmes conclusions. De plus, en pavant le plan Nb(110) avec ces nanocristaux, on peut tenir compte de l'arrangement quasi-périodique des bâtonnets rectilignes proéminents. Pour symboliser la présence d'un bâtonnet rectiligne dans un nanocristal, on a choisi un plan transversal arbitraire représenté dans les figures 33 et 34. Cet arrangement quasi-périodique peut alors être modélisé par des fautes d'empilements du réseau de coïncidence. En effet, le pavage de Nb(110) peut se faire soit en positionnant les cristallites NbO(111) en phase avec les nœuds du réseau de coïncidence, soit en les plaçant sur une des six premières positions voisines d'un nœud de la maille de coïncidence (Figure 34(a)). Ainsi, avec un tel modèle rigide et sans connaître précisément l'épaisseur de la couche d'oxyde, on peut modéliser l'existence des distances L0, L1, L2 et L3 et la relation d'épitaxie définie par le paramètre d (Figure 34(b)). Notons que ce premier modèle ne peut pas rendre compte des bâtonnets en zigzag et des frontières irrégulières entre lamelles.

III-C. Conclusions

En combinant les résultats obtenus en DEL et en STM, on peut décrire la structure superficielle de l'oxyde de niobium comme le résultat du pavage du plan Nb(110) par des nanocristaux NbO(111) identiques. En tenant compte des fautes d'empilement possibles du réseau de coïncidence, on modélise l'existence des distances L0, L1, L2 et L3 et la relation d'épitaxie définie par le paramètre d. Ainsi, cette première description nanométrique permet de rendre compte de la structure lamellaire et quasi-périodique de l'oxyde superficiel.

Les nanocristaux NbO *cfc* orienté (111) sont alors en épitaxie partielle sur Nb(110) *cc* telle que :

- Face (111) de l'oxyde NbO *cfc* // Face (110) du niobium *cc*.
- Une direction dense [110] de la face (111) // Une direction dense [111] du réseau orienté (110).

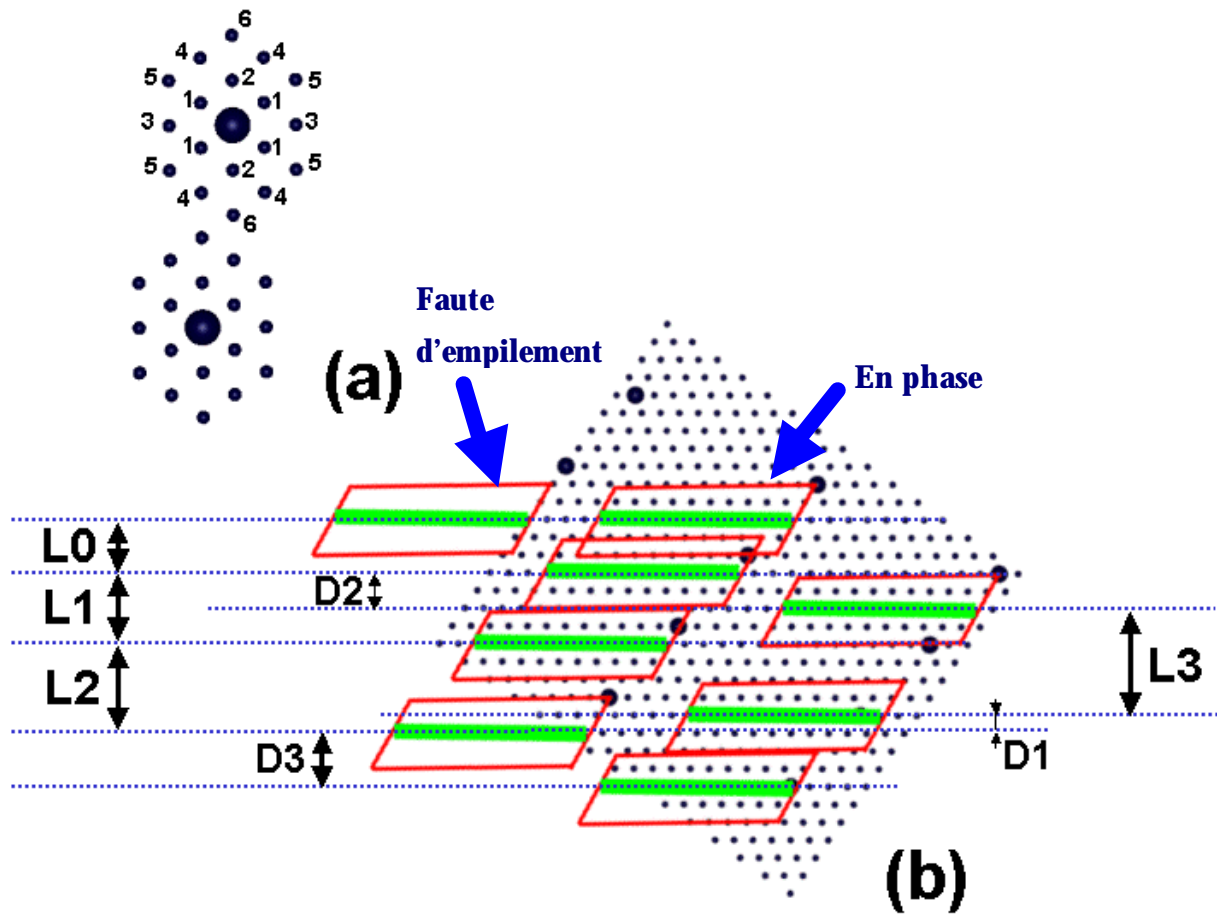


Figure34

Pavage du plan Nb(110) *cc* par des nanocristaux rigide de NbO orienté (111) *cf*c avec des fautes d'empilement.

- (a) Deux nœuds plus proches voisins du réseau de coïncidence et les six premières positions voisines de chaque nœud dans le plan Nb(110).
- (b) Les fautes d'empilement dans le pavage de Nb(110) par des nanocristaux NbO(111) correspondent à l'occupation des sites voisins (six premiers voisins) d'un nœud de la maille de coïncidence. Ces fautes d'empilement permet de rendre compte des distances L1, L2, L3, D1 = d, D2 et D3 observés dans les images STM.

Dans le Chapitre VI, en évaluant l'épaisseur de cette couche d'oxyde, on discutera un modèle atomique rigide du nanocristal ainsi que les résultats de DEL et de STM.

RÉFÉRENCES

- [1] R. Pantel et al., *Surf. Sci.*, **62**, 589 (1977).
- [2] B.M. Zykov et al., *Sov. Phys. Solid State*, **17(12)**, 2322 (1976).
- [3] E. Guillot, *Thèse Université Paris VI* (1997).
- [4] F.C. Franck et al., *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A198**, 205 (1949).
- [5] J.H. Van Der Merwe, *Surf. Sci.*, **449**, 151 (2000).
- [6] P. Sautet, *Chem. Rev.*, **97**, 1097 (1997).
- [7] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid State Physics*, W.B. Saunders, Philadelphia (1976).
- [8] M. Schmid et al., *Phys. Rev. Lett.*, **70(10)**, 1441 (1993).
- [9] R.J. Hamers et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56(18)**, 1972 (1986).
- [10] S. Heinze et al., *Phys. Rev.*, **B58(24)**, 16432 (1998).
- [11] W. Sacks et al., *Phys. Rev.*, **B57(20)**, 13118 (1998).
- [12] U. Diebold, *Surf. Sci.*, **411**, 137 (1998).
- [13] T.W. Haas, *Surf. Sci.*, **5**, 345 (1966).

Chapitre V

EFFETS DU CHAMP ÉLECTRIQUE

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on présente les premiers résultats concernant la tenue en champ électrique de la structure superficielle d'oxyde de niobium décrite dans le chapitre précédent. Pour cela, on utilise le microscope à effet tunnel pour créer très localement, sous la pointe, un très fort champ électrique de plusieurs GV.m^{-1} .

Après une brève présentation des études relatives aux modifications de surface induites par l'interaction pointe-surface du STM, on rapportera les premiers résultats concernant l'influence de forts champs électriques sur la structure atomique superficielle de l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$.

I-. MODIFICATIONS D'UNE SURFACE PAR STM

La technique STM, destinée à l'origine à l'observation de la morphologie et des propriétés électroniques à l'échelle du nanomètre, de surfaces conductrices, s'est révélée au fil des années être un outil précieux pour la modification des surfaces à l'échelle atomique (manipulation des atomes et élaboration de structures nanométriques).

I-.A. Interactions pointe-surface

Entre la pointe d'un microscope à effet tunnel et un échantillon, il existe un grand nombre d'interactions de natures différentes. La Figure 1 présente une liste des principales interactions. Parmi celles-ci, une place importante est accordée aux effets du champ électrique créé entre la pointe et la surface.

Quand il s'agit d'interpréter les images STM, ces interactions sont en général négligées. Dans un régime normal d'imagerie (« Régime Tunnel »), le courant tunnel I_t est typiquement fixé à 1 nA et la valeur absolue de la tension de polarisation $|V_t|$ est inférieure à 1V. Dans ces conditions, la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon est inférieure à 1 nm. Cependant, quand les conditions de travail sont modifiées, par exemple une augmentation brutale de la tension, les interactions pointe-surface peuvent jouer un rôle prédominant et en modifiant localement la topographie de la surface. Dans la suite, nous discuterons seulement

les modifications concernant les transferts de matière entre la pointe et la surface induits par des pulses de tension.

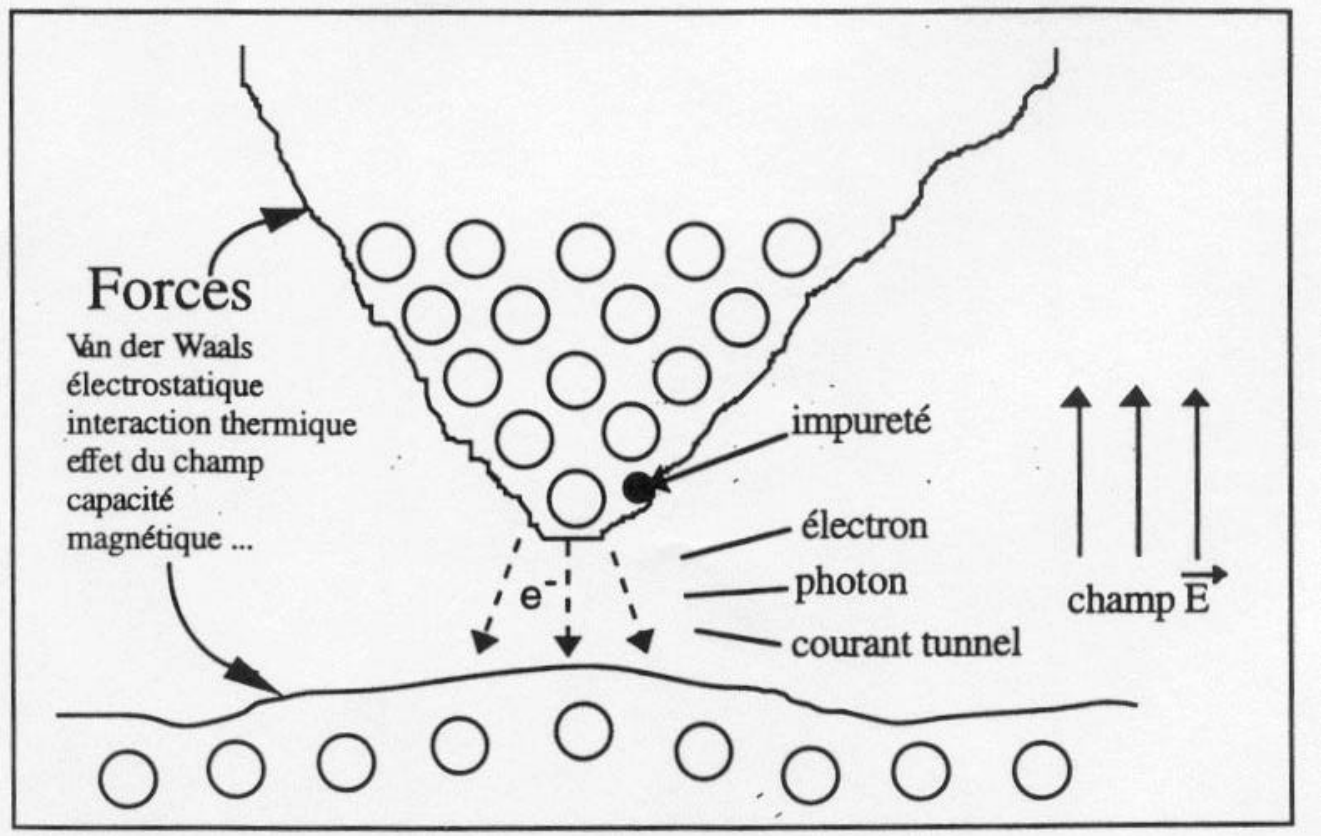
I-B. Transferts de matière entre la pointe et la surface

Albrecht et al. [1] ont démontré, en 1989, qu'en appliquant des impulsions de tensions entre la pointe d'un STM et une surface de graphite, on pouvait arracher des atomes de carbone sur plusieurs monocouches de manière contrôlée. En 1991, l'expérience de Avouris et al. [2] a consisté à arracher des atomes de silicium d'une surface avec la pointe et à redéposer le cluster d'atomes sur la surface en inversant la polarité du pulse de tension. Cette technique s'est encore affinée puisque Uchida et al. [3] sont parvenus à extraire et à redéposer de façon contrôlée un seul atome de silicium.

La pointe d'un STM peut également être utilisée comme une source de matière pour la surface. Ainsi, en appliquant des impulsions de tensions à des endroits précis de la surface, avec une pointe en or, Mamin et al. [4] ont dessiné un planisphère simplifié sur un substrat d'or Au(111). C'est donc un processus d'écriture rapide à l'échelle de l'atome puisque le temps des impulsions est typiquement de quelques 10 ns.

I-C. Evaporation de champ

La plupart des interprétations proposées pour ce transfert de matière entre la pointe et la surface, provoqué par des impulsions de tension, reposent sur le phénomène d'émission de champ. Ce terme est utilisé pour désigner l'extraction d'un atome sous sa forme ionique par application d'un fort champ électrique [5]. Par exemple, dans un champ électrique uniforme relativement fort, pour une pointe portée à un potentiel positif et loin d'une surface (> 5 nm de sorte que les ions « voient » le vide), le très fort champ électrique régnant au bout de la pointe (« effet de pointe ») provoque le départ d'ions positifs vers la surface. Les champs mis en jeu sont de l'ordre de 2 à 4 V.Å⁻¹ [5] (à titre indicatif, en première approximation, pour $I_t = 1$ nA et $V_t = 1$ V (« Régime Tunnel »), la valeur du champ électrique uniforme entre la pointe et la surface dans un STM est d'environ 0.2 V.Å⁻¹). Par contre, pour le même système, il est impossible d'expulser de la pointe des ions négatifs en portant la pointe à un potentiel négatif et en augmentant la valeur du champ électrique uniforme. En effet, on provoque en premier lieu l'émission spontanée d'électrons ou émission de champ (à opposer au « Régime

**Figure1**

Interactions entre la pointe d'un microscope à effet tunnel et un échantillon

Tunnel»). Cette émission débute pour des champs typiques de 0.3 V.Å^{-1} à 0.6 V.Å^{-1} suivant la nature chimique des atomes impliqués [6].

En STM, les conditions dans lesquelles une évaporation de champ est réalisée sont plus obscures en raison de la faible distance d séparant la pointe de la surface. Il a tout de même été observé que les valeurs nécessaires à la création de trous ou de monticules sur la surface n'excèdent jamais 1 V.Å^{-1} [6]. On estime que l'émission de champ apparaît quand la valeur de V_t devient supérieure à 3 V . Pour expliquer les trous provoqués par des impulsions de tension, on invoque la proximité pointe-surface qui entraîne un transfert de matière de la surface vers la pointe [6]. Cependant, certains chercheurs attribuent ces structures (trous ou dépôts), non pas à une évaporation de champ (en raison des valeurs trop faibles du champ), mais à des contacts suite à un étirement ou une fusion de la pointe quand le champ augmente [6]. Il existe une grande fluctuation dans les champs électriques impliqués dépendant de la forme de la pointe. De façon générale, ces différents phénomènes sont faiblement efficaces sous ultravide [6].

I-D. Les oxydes

Les études en STM concernant les oxydes, et en particulier les oxydes de métaux de transition, sont nombreuses [7, 8]. Néanmoins, peu des travaux font référence aux interactions pointe-surface et à l'influence des forts champs électriques régnant sous la pointe.

On peut tout de même citer deux travaux concernant des oxydes de métaux de transition. D'abord, dans l'étude de l'oxyde semi-conducteur V_2O_5 par STM, Goschke et al. [7] ont montré les modifications induites par les interactions pointe-surface au cours du balayage. Ils ont décrit ces modifications comme la perte d'atomes d'oxygène à la surface de V_2O_5 suivie de la ségrégation d'atomes d'oxygène à partir du volume. Par ailleurs, l'oxyde, intrinsèquement isolant, d'un métal de transition le plus largement étudié par STM est TiO_2 . Diebold et al. [8] se sont intéressés à la forte interaction entre la pointe et les lacunes d'oxygène de la surface. En particulier, ils ont montré qu'un balayage à une tension de polarisation supérieure à 3 V entraîne la disparition de ces lacunes. C'est un modèle fondé sur la diffusion d'atomes d'oxygène de la pointe vers la surface, assistée par le champ électrique, qui a été proposé pour expliquer les observations expérimentales.

Aucune étude, similaire à ces deux travaux, concernant un oxyde métallique comme NbO , n'a été réalisée en STM.

II-. MODIFICATIONS PERMANENTES ET IRREVERSIBLES

DE L'OXYDE NbO_x»1

L'étude présentée dans la suite est un travail exploratoire et en conséquence les résultats constituent les premiers pas dans l'étude à une échelle nanométrique, des relations entre l'état de surface de niobium soumises à de forts champs électriques et l'émission de champ.

II-.A. Mode opératoire

Comment peut-on créer des perturbations et les observer ?

Pour cela, on augmente la valeur absolue de la tension de polarisation, $|V_t|$, jusqu'à obtenir $|V_m|$. En première approximation, la valeur du champ électrique uniforme, E , entre la pointe et la surface augmente suivant la relation :

$$E = \frac{|V_m|}{d},$$

où d est la distance pointe-surface et varie peu avec la valeur de $|V_m|$.

Afin d'observer le comportement de l'oxyde NbO_{x≈1} sous ce fort champ électrique, nous avons procédé en trois étapes illustrées Figure2. La première consiste à prendre comme référence, une image STM d'une zone de la surface avec des conditions standards d'imagerie. Ensuite, une petite aire de cette zone est balayée continûment à V_m . Dans cette deuxième étape, la boucle de rétroaction du microscope maintient la distance d constante (en première approximation, la valeur de E est constante). Dans une troisième étape, on reprend une image identique à l'image de référence de la première étape (en tenant compte de la dérive des céramiques piézo-électriques). Ainsi, la comparaison de cette dernière image avec l'image de référence révèle les modifications subies par la petite aire de la surface balayée à $|V_m|$.

Le mode opératoire présenté Figure2 est typiquement illustré par deux images STM sur la Figure3. Sur l'image de gauche, on observe une surface avec une grande densité de marches. On a encadré par un rectangle rouge la zone de la surface balayée en faisant passer V_t de +1 V à $V_m = -4.2$ V. Sur l'image de droite, on a repéré la même zone après le processus de modifications. Ces modifications apparaissent comme une forte densité de points blancs proéminents sur les terrasses (on distingue encore les marches). La corrugation de ces points blancs ne dépasse pas 3 Å. On remarque aussi que seule l'aire de la surface balayée à V_m est

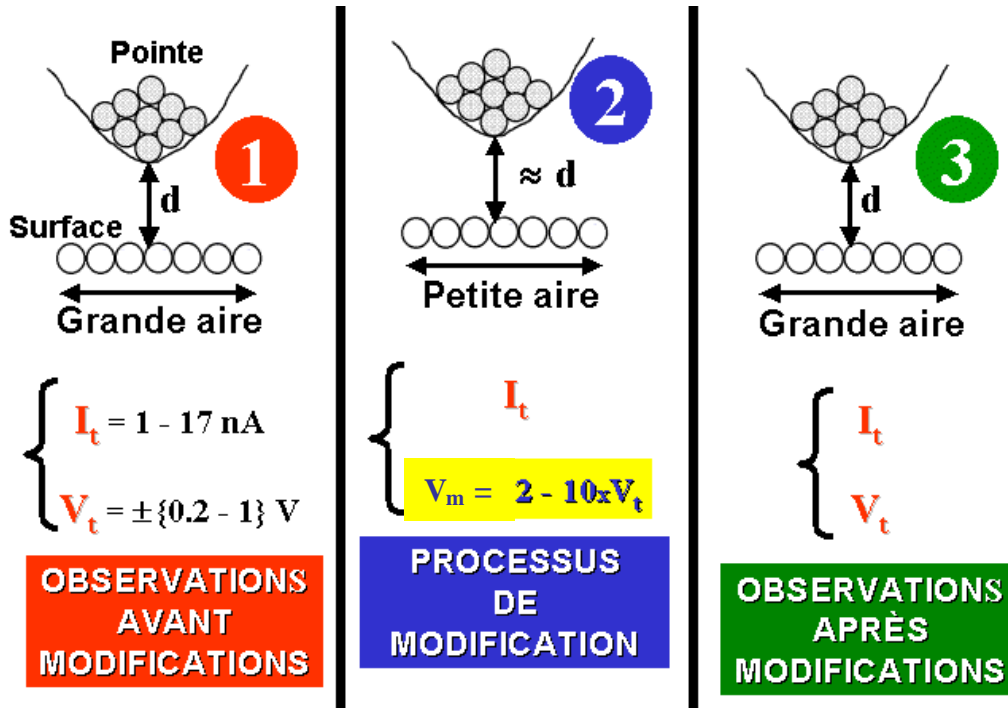


Figure2

Trois étapes pour l'observation de l'oxyde $NbO_{x=1}$ quand $|V_t|$ augmente.

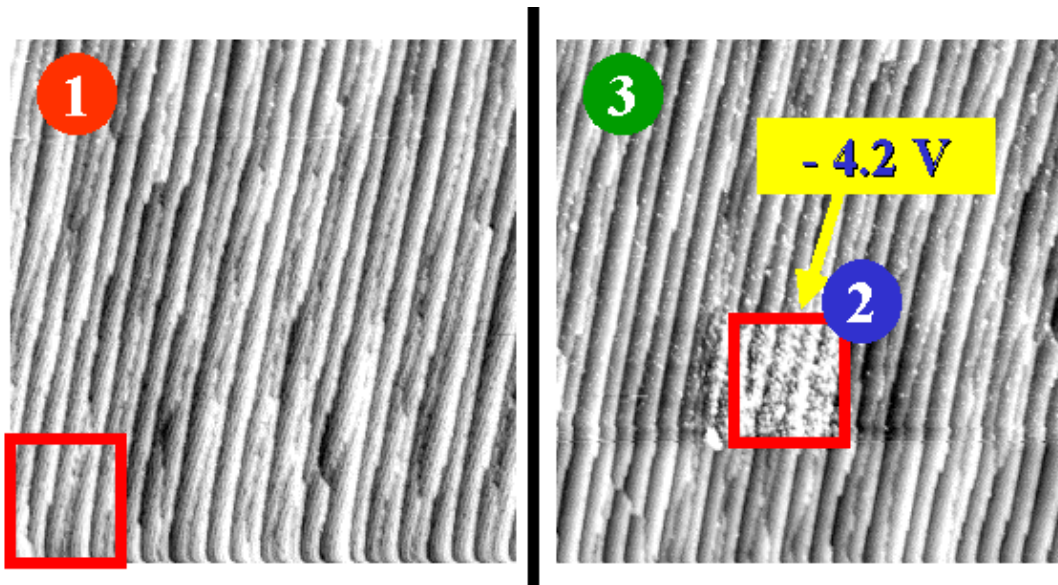
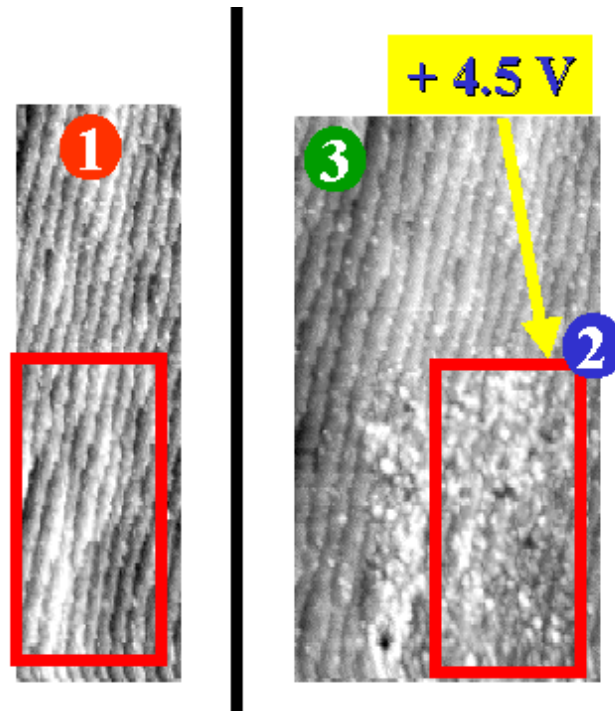


Figure3

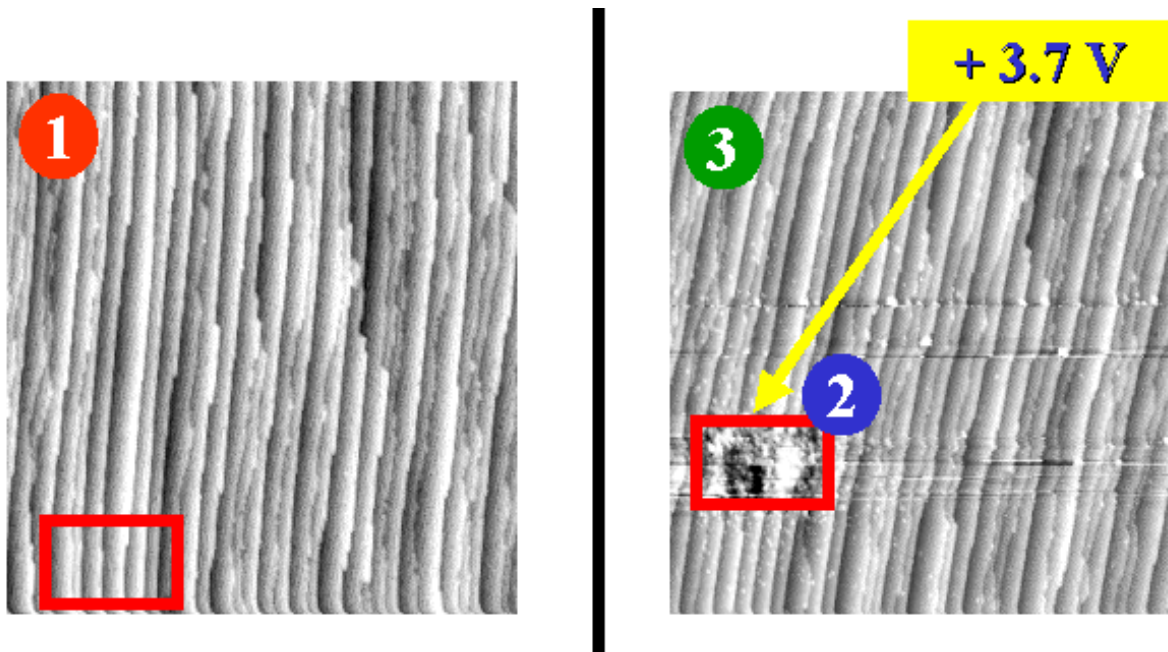
$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, aire balayée $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$.

Modifications de la surface à marches de $NbO_{x=1}$ après avoir balayé la zone de la surface encadrée en rouge à $V_m = -4.2 \text{ V}$.

**Figure4**

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, aires balayées $30 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ (image de gauche) et $60 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ (image de droite).

Modifications de la surface à marches de $\text{NbO}_{x=1}$ après avoir balayé la zone de la surface encadrée en rouge à $V_m = + 4.5 \text{ V}$.

**Figure5**

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, aire balayée $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$.

Modifications de la surface à marches de $\text{NbO}_{x=1}$ après avoir balayé la zone de la surface encadrée en rouge à $V_m = - 3.7 \text{ V}$ et $V_m = + 3.7 \text{ V}$.

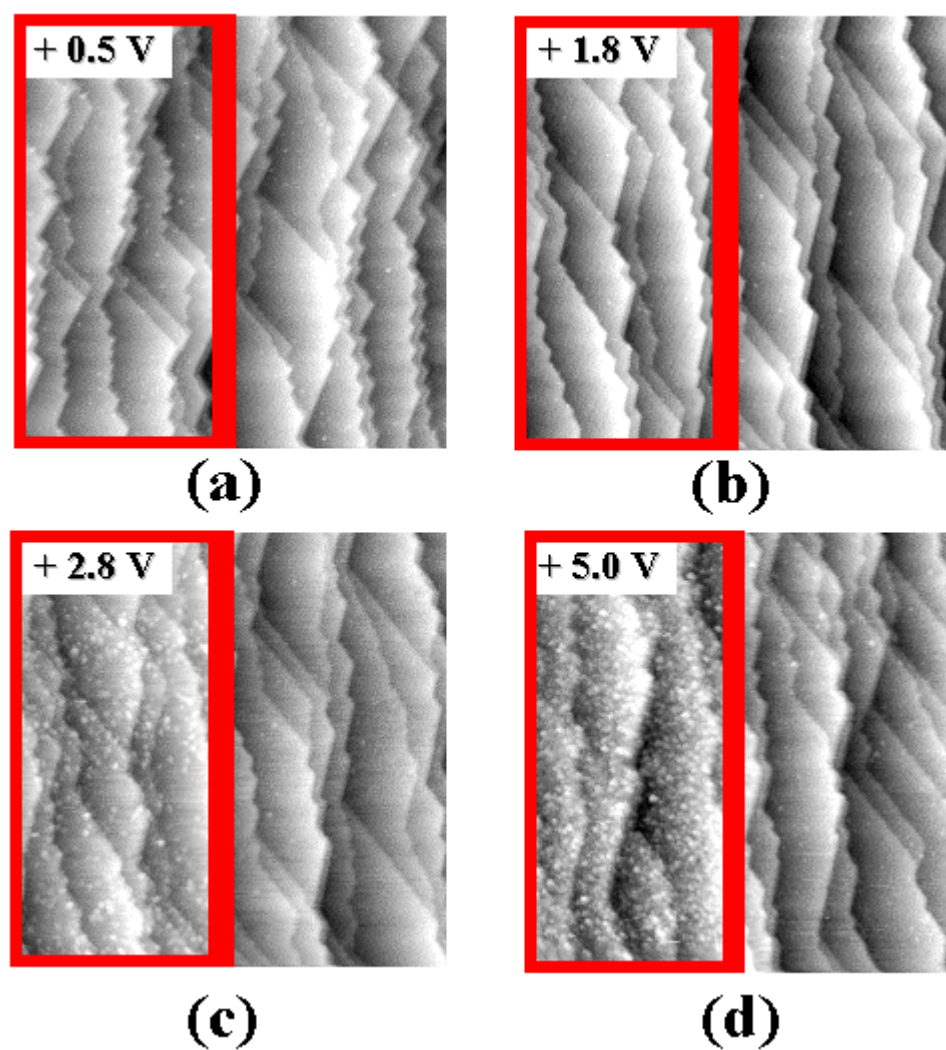
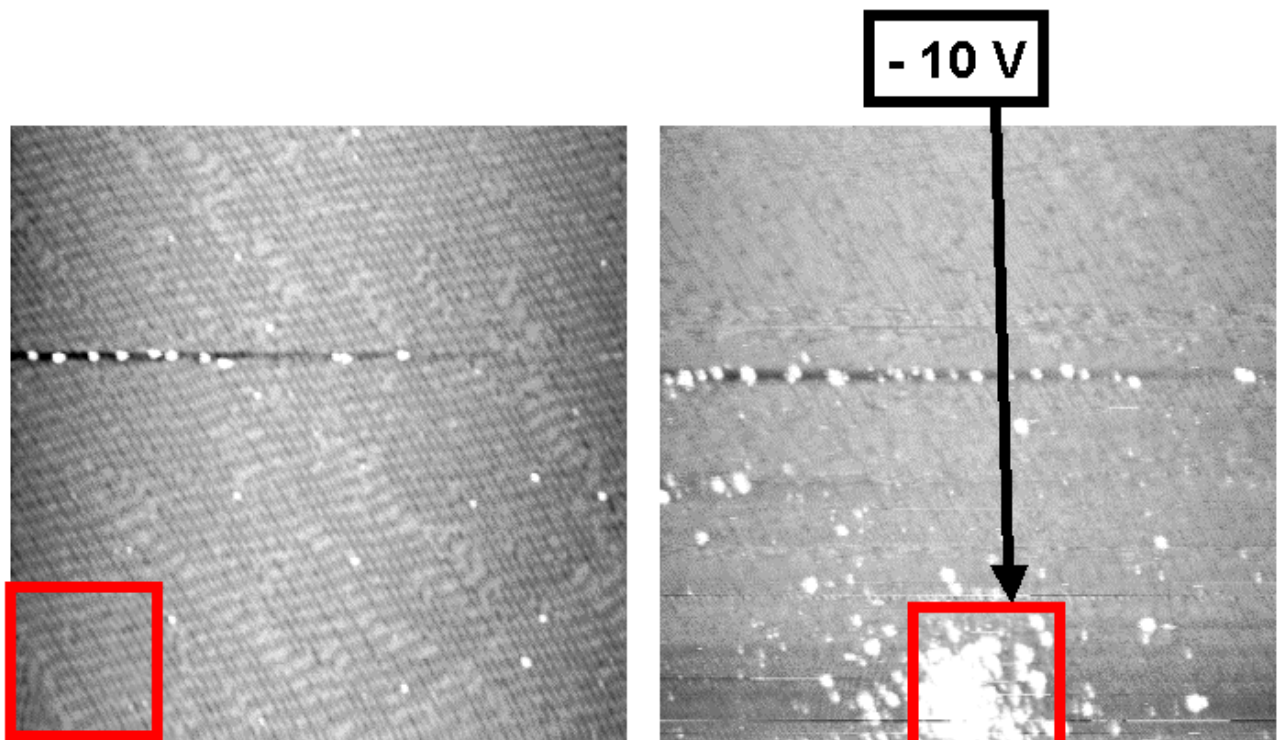


Figure6

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, aire balayée $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$.

Evolution des modifications de la surface à marches de $\text{NbO}_{x=1}$ après avoir balayé la zone de la surface encadrée en rouge avec des valeurs croissantes de $|V_m|$.

**Figure7**

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, aire balayée $205 \text{ nm} \times 205 \text{ nm}$.

Grande terrasse.

Modifications de la terrasse après avoir balayé la zone de la surface encadrée en rouge à $V_m = -10 \text{ V}$.

perturbée. Dans la suite, on montrera comment la structure superficielle de l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$ est modifiée de façon permanente et irréversible par une augmentation de la valeur de $|V_t|$.

II-B. Paramètres influençant l'apparition de modifications

Au cours de l'observation (étapes 1 et 3 de Figure2), on a utilisé différentes valeurs du courant tunnel, allant jusqu'à 17 nA, et de la tension de polarisation comprise entre 0.1 V et 1 V dans les deux polarités. Ces conditions fixent la distance d entre la pointe et la surface. Au cours du balayage de modification (étape 2), la valeur de I_t est maintenue constante et le nombre et la durée des balayages à une tension V_m , (dont la valeur absolue peut atteindre jusqu'à dix fois la valeur de $|V_t|$) ont été variés. Cependant, le seul paramètre qui a été étudié systématiquement est la tension de polarisation. Le balayage d'une petite aire de la surface à une tension V_m et une distance d constantes assure un balayage continu en évitant le contact entre la pointe et la surface. Le fait que l'aire perturbée corresponde exactement à l'aire balayée à $|V_m|$ démontre alors l'influence du champ électrique sur la surface de $\text{NbO}_{x=1}$. Cependant, lors du basculement de la tension V_t à la tension V_m , un régime transitoire s'établit susceptible d'entraîner des singularités sur la surface et/ou la pointe. Parfois, on a en effet observé des gros amas très proéminents ou des trous de la dimension de la pointe à l'endroit de la surface où le basculement de la tension est réalisé (non présenté ici).

II-B.1. Le courant tunnel I_t , le balayage et les pointes

Par souci de clarté, on ne présente que des images STM correspondant aux conditions d'imagerie suivantes : $I_t = 1 \text{ nA}$ et $V_t = +1 \text{ V}$. De plus, on n'illustrera pas l'influence de I_t et des paramètres du balayage (nombre, durée et vitesse). En effet, nos observations montrent que les influences du courant tunnel et du nombre de balayage de la pointe à V_m n'influencent pas significativement les modifications observées quand la valeur de $|V_t|$ augmente. Enfin, soulignons que l'observation de ces modifications pendant plus de 48 heures permet d'affirmer que celles-ci sont permanentes puisque aucun changement n'a été détecté.

Les pointes utilisées sont au nombre de cinq avec des formes et des natures chimiques de l'apex a priori différentes. Or, l'aspect des modifications observées semble être comparable, ce qui suggère que les modifications sont indépendantes de la pointe utilisée. Le seul paramètre critique est donc la tension de polarisation.

Notons que la pointe, utilisée à la fois comme sonde d'observation et comme instrument de perturbation de la surface, est susceptible d'être modifiée quand la valeur de $|V_t|$

augmente. C'est pourquoi, il a été difficile de garder une bonne stabilité de la pointe après le processus de modification. Néanmoins, les images que nous présentons résultent de l'utilisation d'une pointe stable.

II-B.2. La polarité de V_m

En comparant les images des figures 3 et 4, on observe le même type de points blancs sur la zone de la surface balayée à $V_m = -4.2$ V et $V_m = +4.5$ V. Cette constatation est parfaitement reproductible quelle que soit la pointe utilisée. C'est donc la structure intrinsèque de la surface de l'échantillon qui est modifiée et l'origine des modifications ne peut pas être uniquement attribuée à un transfert de matière de la pointe vers la surface. D'autre part, si au cours du processus de modification, on balaye une même zone de la surface avec au premier balayage une tension négative ($V_m = -3.7$ V) et au deuxième balayage une tension positive ($V_m = +3.7$ V (Figure5)), on observe toujours la présence des points blancs. La zone balayée n'a subi aucun changement significatif. Notons que sur l'image de la Figure5, en plus des points blancs, on observe des zones sombres. Mais, la présence de ces zones sombres est loin d'être systématique.

Ainsi, au cours du processus de modification, on peut affirmer que le changement de polarité de V_t n'influence pas les modifications observées. Ces modifications, en plus d'être permanentes sont donc irréversibles en touchant la structure de la surface d'oxyde de niobium.

II-B.3. La valeur de $|V_m|$

On montre que l'intensité des modifications de surface décrites précédemment augmente avec $|V_m|$. En fait, il existe un seuil pour $|V_m|$ à partir duquel les modifications commencent à apparaître.

La Figure6 présente l'augmentation de la densité des points blancs quand $|V_m|$ varie de 0.5 V à 5.0 V. Ces modifications sont strictement localisées dans la zone de la surface balayée à V_m . La pointe utilisée est différente de celle dont on s'est servi pour les images des figures 3 et 4. D'ailleurs, sur la Figure7, avec encore une fois une pointe différente, un balayage à -10 V d'une grande terrasse entraîne une densité de points blancs beaucoup plus importante qu'à 5 V. Ces modifications touchent directement la structure de la terrasse. Les modifications apparaissent donc entre 1.8 V et 2.8 V. Ces observations sont complètement reproductibles.

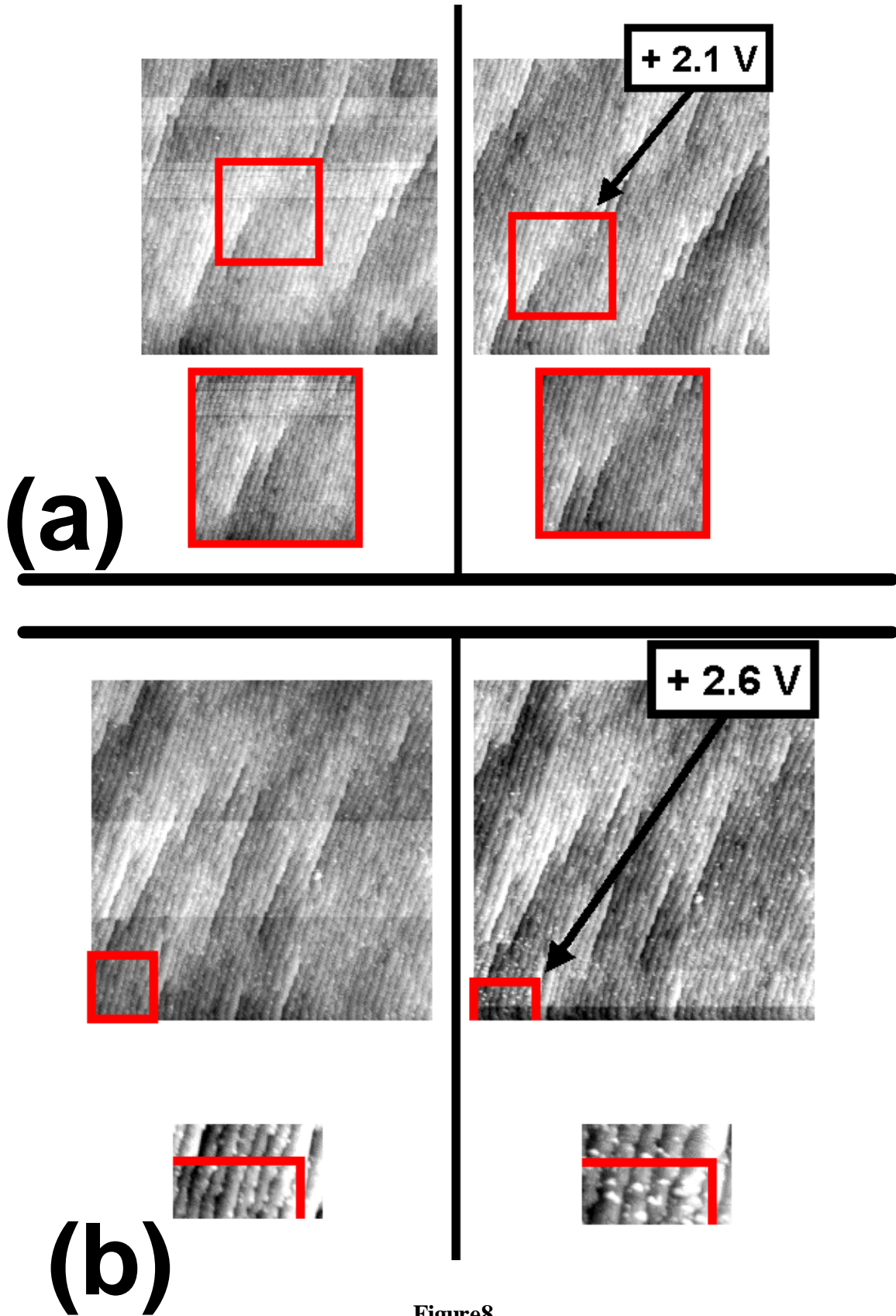


Figure 8

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, aire balayée $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$.

Modifications de la surface à marches de NbO_{x-1} après avoir balayé la zone de la surface encadrée en rouge à $V_m = 2.1 \text{ V}$ ((a)) et $V_m = 2.6 \text{ V}$ ((b)) Un zoom de la zone encadrée est systématiquement présenté.

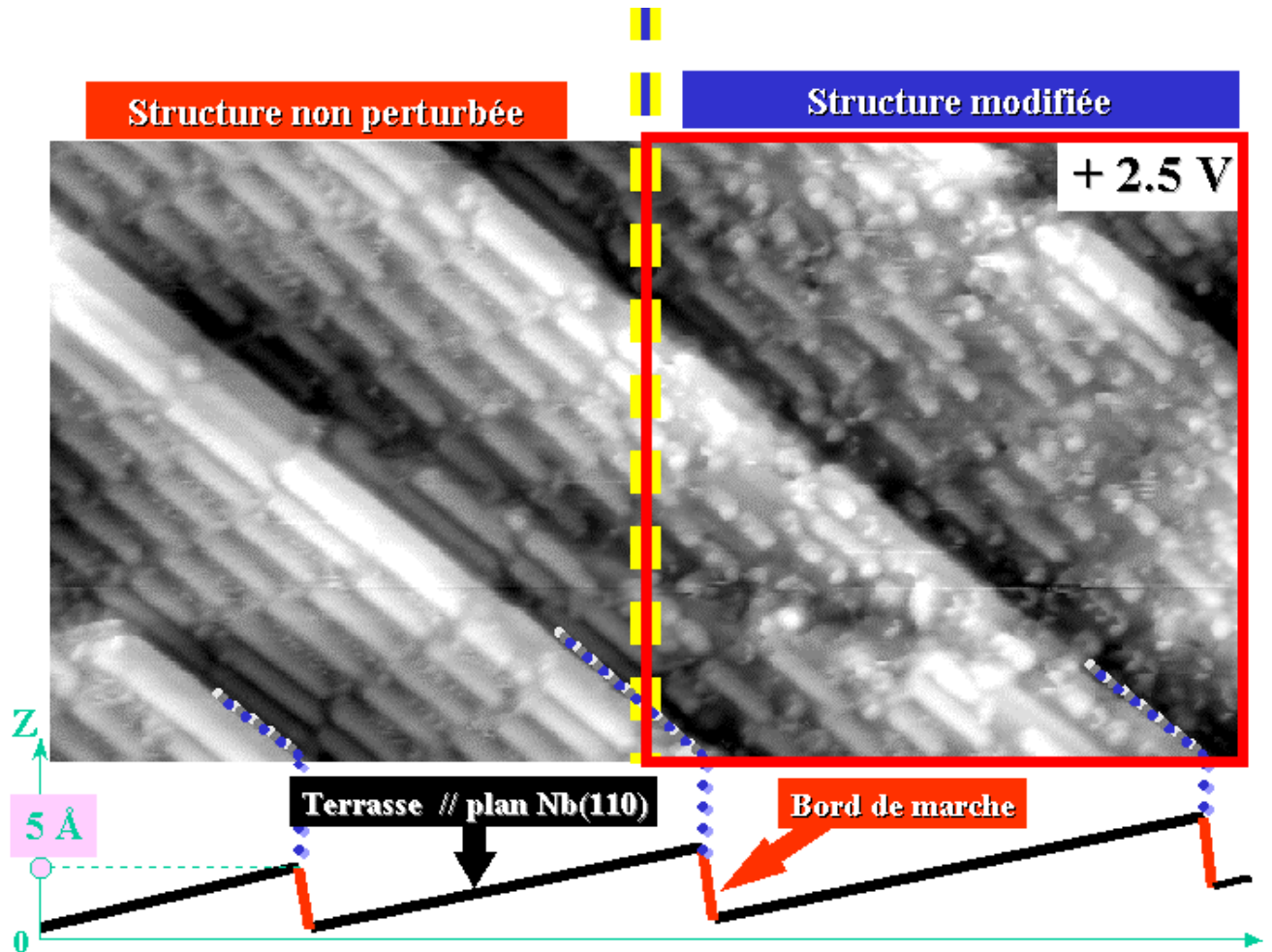


Figure9

$V_t = 1 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, aire balayée $50 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$.

Image à haute résolution.

Nature des modifications de la surface à marches de $\text{NbO}_{x=1}$ après avoir balayé la zone de la surface encadrée en rouge à la valeur du champ seuil de $V_m = 2.5 \text{ V}$.

Sur la Figure 8(a), le balayage à 2.1 V n'entraîne pas de changements notables de la surface à marches. On ne décèle aucun point blanc sur les terrasses. On présente systématiquement un zoom de la zone balayée avant et après l'augmentation de $|V_m|$. Par contre, à 2.6 V, on commence à voir apparaître des points blancs sur les terrasses (Figure 8(b)). Quand on augmente encore $|V_m|$, la densité de points blancs devient plus importante. Ainsi, indépendamment de la pointe et de polarité de la tension, il existe un seuil pour $|V_m|$ à partir duquel les modifications de la surface apparaissent et s'amplifient avec $|V_m|$. On a estimé la valeur seuil de $|V_m|$ à 2.5 ± 0.2 V et cela, quelles que soient la pointe et la polarité de la tension. Comme la distance d pointe-surface varie avec la forme et le travail de sortie de la pointe, ainsi qu'avec le courant tunnel I_t , il est difficile d'évaluer précisément la valeur de d . Néanmoins, une estimation raisonnable de d est 5 ± 2 Å [9]. Ainsi, la valeur seuil de $|V_m|$ correspond à une valeur seuil du champ électrique uniforme entre la pointe et la surface valant 0.5 ± 0.2 V.Å⁻¹.

III-. ORIGINE ET NATURE DES MODIFICATIONS

Cette valeur du champ électrique seuil est proche de celles que l'on peut trouver dans la littérature lors de transferts de matière entre la pointe et la surface dans un STM [6]. Ainsi, l'origine des points blancs serait due à l'évaporation de champ et la nature de ces modifications résulterait d'un transfert de matière de la pointe vers la surface et/ou de la surface vers la pointe. Le fait original est que nous obtenons le même type de modification aux deux polarités de V_m . Même si dans nos expériences, nous ne pouvons pas complètement exclure qu'il y ait transfert de matière de la pointe vers la surface, le fait qu'à priori, les modifications observées ne dépendent ni de la polarité et ni de la pointe utilisée, semble indiqué en effet que c'est la structure superficielle des terrasses, c'est-à-dire l'oxyde NbO_{x≈1}, qui change sous l'influence du champ électrique. Les mécanismes possibles peuvent être la diffusion et/ou la désorption d'atomes de niobium et d'oxygène.

Pour avoir une idée encore plus précise de la nature de ces modifications, il faudrait les observer en STM à une échelle la plus fine possible. Cette tâche a été très difficile pour des raisons déjà invoquées de stabilité de la pointe. Néanmoins, on a réussi à obtenir trois images à haute résolution après modification de la surface avec $V_m = 2.5$ V, c'est-à-dire près du seuil. On présente une de ces images dans la Figure 9. La surface à marches (5 terrasses) a pour dimensions 50 nm x 25 nm. La moitié droite de cette surface a été balayée à 2.5 V, la moitié

gauche étant choisie comme référence (arrangement quasi-périodique de bâtonnets rectilignes). La haute résolution permet de voir que les modifications consistent essentiellement en des bâtonnets tronqués, très perturbés, voire leur disparition totale (désorption à partir de la surface). Ainsi, un champ électrique de $0.5 \pm 0.2 \text{ V.Å}^{-1}$ est à l'origine de la destruction partielle, voire totale, de la structure superficielle de l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$ recouvrant Nb(110). La nature de ces points blancs peut être une combinaison d'effets topographiques et électroniques. Les points blancs que l'on observe en STM peuvent alors correspondre soit à des aspérités de matière (formation de monts), soit à un changement local du travail de sortie de la surface conduisant à une émission intense d'électrons (effets purement électroniques). Ainsi, on peut penser que du niobium métallique est mis à nu précisément à l'endroit de cette forte émission où l'oxyde est détruit. Cette explication est cohérente avec la description de la couche d'oxyde que nous allons présenter dans le chapitre suivant. Enfin, le fait que nos observations diffèrent de celles qui sont faites pour TiO_2 et V_2O_5 (oxydes isolants) tient probablement en grande partie à la nature métallique de l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$.

IV-. CONCLUSION

Ce travail sur l'influence du champ électrique sur une surface d'oxyde de niobium métallique à l'aide d'un STM est exploratoire. C'est la première fois que l'on observe les modifications de la structure atomique de l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$ induites par un fort champ électrique.

En effet, la structure atomique de l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$ décrite dans le Chapitre IV est intrinsèquement modifiée lorsque le champ électrique vu par cette surface devient supérieur à $0.5 \pm 0.2 \text{ V.Å}^{-1}$. Ces modifications sont permanentes et irréversibles. Lorsque la valeur du champ augmente, l'intensité des modifications augmente. L'origine de ces modifications est liée à de la diffusion et/ou désorption d'atomes assistée par champ électrique. Ces modifications sont caractérisées par :

- Des points blancs proéminents dont la corrugation n'excède pas 3 Å.
- Une localisation dans la zone balayée à une tension V_m supérieure à V_t (conditions standards d'imagerie) en valeur absolue.

- Une indépendance vis à vis de la polarité de V_m et de la pointe utilisée.

Comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, ces résultats peuvent avoir une incidence dans la compréhension de l'émission de champ dans les cavités HF supraconductrices.

RÉFÉRENCES

- [1] T.R. Albrecht et al., *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1727 (1989).
- [2] P. Avouris et al., *Science*, 173 (1991).
- [3] H. Uchida et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1901 (1994).
- [4] H.J. Mamin et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1398 (1991).
- [5] T.T. Tsong, *Phys. Rev.*, **B44**, 13703 (1991).
- [6] C. Lebreton, *Thèse* Université Paris VI (1996).
- [7] R.A. Goschke et al., *Surf. Sci.*, **348**, 305 (1996).
- [8] U. Diebold et al., *Surf. Sci.*, **411**, 137 (1998).
- [9] G. Seine, *Thèse* Université Paul Sabatier Toulouse (1999).

Chapitre V I

DISCUSSION

INTRODUCTION

Il s'agit ici de proposer un modèle atomique tridimensionnel de la structure complexe d'oxyde de niobium $NbO_{x \approx 1}$ sur Nb(110), à partir des résultats obtenus en spectroscopie de photoélectrons (Chapitre III) et en microscopie à effet tunnel (Chapitre IV). De plus, l'étude microscopique de la tenue en champ électrique de cet oxyde (Chapitre V), permettra d'aborder sous un nouveau jour l'origine physique des limitations des cavités HF supraconductrices.

I-. MODÉLISATION ATOMIQUE TRIDIMENSIONNELLE DE LA COUCHE D'OXYDE SUPERFICIELLE $NbO_{x \gg 1}$

Cette partie a pour but ultime de comprendre l'origine des bâtonnets proéminents rectilignes et d'expliquer l'existence de bâtonnets sombres en zigzag et des lignes irrégulières entre lamelles observés en STM (Chapitre IV). Afin de construire un modèle atomique, on a commencé par évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde.

I-.A. Evaluation de l'épaisseur de la couche d'oxyde

En considérant un modèle de couche homogène, pour le système constitué d'un substrat Nb(110) recouvert d'une couche d'oxyde $NbO_{x \approx 1}$, l'intensité du signal de photoémission associé à un atome de niobium de la surface Nb(110) est de la forme [1] :

$$I_{Nb} = I_{Nb}^0 \exp\left(-\frac{d}{l \sin \theta}\right) \quad (1),$$

où - I_{Nb} est l'intensité du signal de photoémission du niveau $Nb3d^{5/2}$ due à l'atténuation de la couche d'oxyde $NbO_{x \approx 1}$.

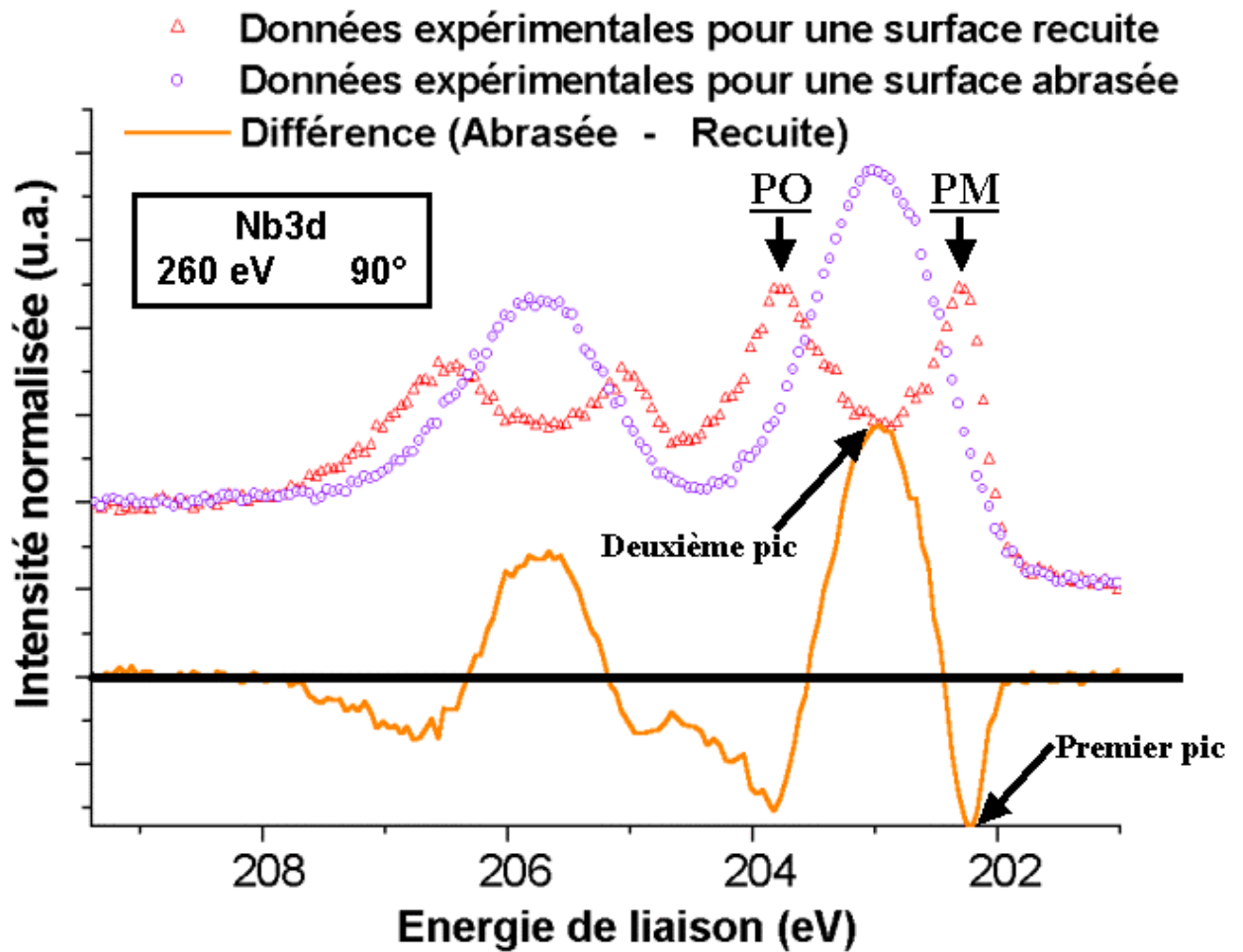
- I_{Nb}^0 est l'intensité du signal de photoémission du niveau $\text{Nb}3d^{5/2}$ pour une surface de référence à partir de laquelle on estime l'épaisseur de l'oxyde (idéalement le plan $\text{Nb}(110)$ nu et cristallisé).
- d est l'épaisseur de la couche d'oxyde.
- λ est le libre parcours moyen des photoélectrons dans l'échantillon oxydé ou la longueur d'atténuation due à la présence d'une couche d'oxyde d'épaisseur d .
- θ est l'angle de collecte des photoélectrons.

En fait, sur les spectres expérimentaux décomposés, on assimilera l'intensité d'un pic de décomposition à l'aire sous ce pic puisqu'il existe une relation de proportionnalité. Cette aire est calculée en tenant compte de la soustraction du fond continu (Chapitre III).

L'hypothèse selon laquelle la couche d'oxyde est homogène est raisonnable puisque les images STM montrent une couche superficielle continue. Faute d'avoir obtenu une surface $\text{Nb}(110)$ nue parfaitement cristallisée (chapitres III et IV), on a choisi comme surface de référence, la surface de niobium après abrasion ionique. Dans ce cas, la spectroscopie de niveaux de cœur, à l'aide du rayonnement synchrotron, montre que la quantité d'oxygène au voisinage de la surface est loin d'être négligeable. Quelle valeur précise de I_{Nb}^0 doit-on alors choisir ? Pour cela, étudions le spectre de photoémission d'une surface abrasée.

I.A.1. Décomposition du spectre de photoémission d'une surface abrasée pour $h\nu = 260 \text{ eV}$ et $\theta = 90^\circ$

Le spectre de photoémission d'une surface abrasée, pour $h\nu = 260 \text{ eV}$ et $\theta = 90^\circ$, est présenté Figure 1. Ce spectre est comparé à celui de référence d'une surface recuite et recouverte de l'oxyde (Chapitre III). Comme prévu, après abrasion ionique, le doublet de pics (PM, PO) associé au niveau $\text{Nb}3d^{5/2}$ a disparu au détriment d'un pic très large (1300 meV) centré entre les pics PM et PO. Cet élargissement correspond en particulier à une dispersion des sites du niobium due à la présence de la surface et à l'abrasion ionique, mais la position en énergie de ce massif d'abrasion est avant tout liée à la présence d'oxygène au voisinage de la surface (décalage de 0.7 eV du massif d'abrasion par rapport au pic de volume à 202.3 eV). En effet, la soustraction du spectre de référence, présentée Figure 1, montre l'existence d'un premier pic (négatif) correspondant (en largeur et en position) au pic 1 de décomposition,

**Figure1**

Comparaison des spectres de photoémission d'une surface abrasée et d'une surface recuite pour le niveau Nb3d avec $h\nu = 260$ eV et $\theta = 90^\circ$.

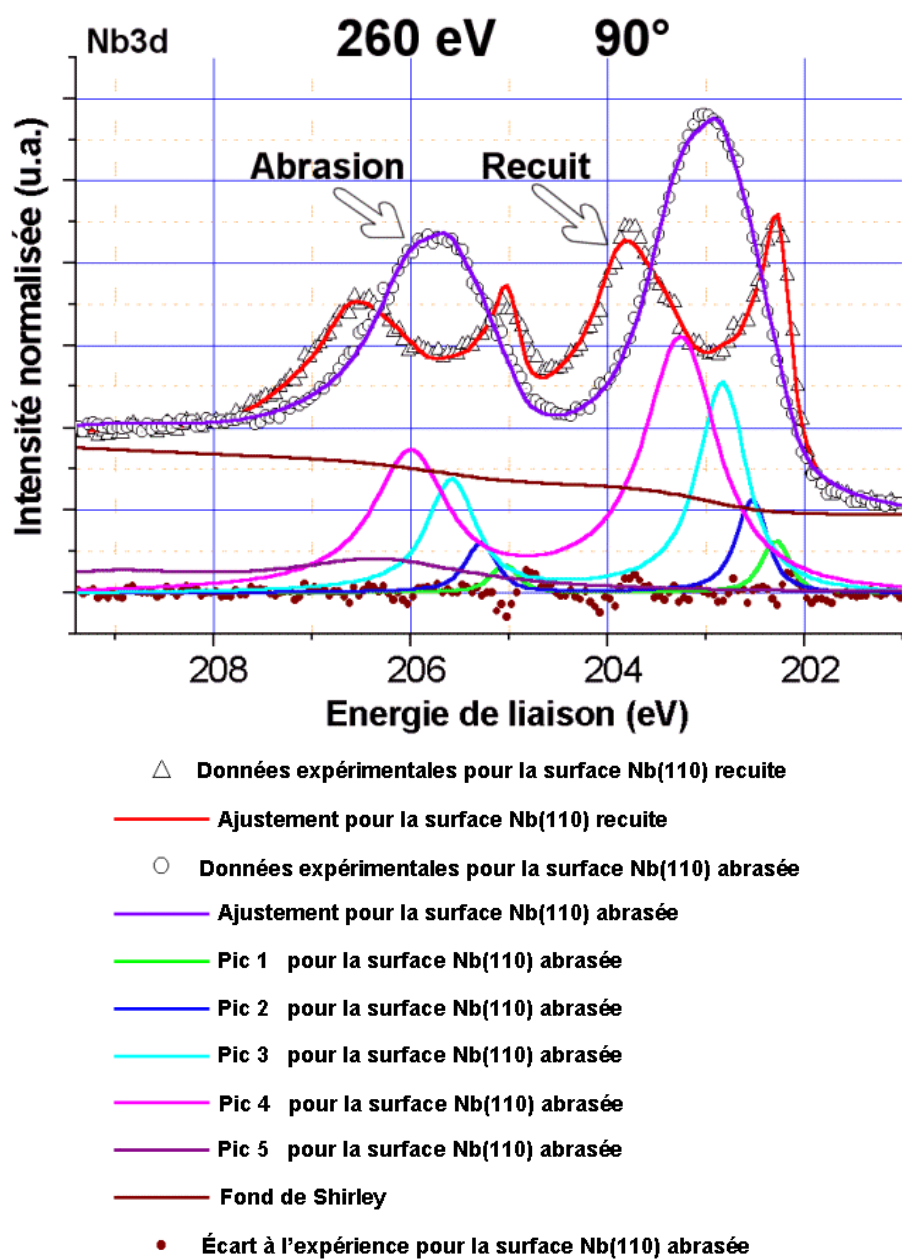


Figure2

Idem que la Figure1 avec la décomposition du spectre d'une surface abrasée.

déterminé Chapitre III, ou au pic S de volume trouvé par Strisland et al. pour une surface Nb(110) [2]. Le deuxième pic (positif) a une largeur de 1000 meV et est centré sur 203.0 eV.

A partir de ces constatations, on a cherché à décomposer le spectre correspondant à une surface abrasée en utilisant les résultats du Chapitre III sur la décomposition des spectres des surfaces recuites. On montre alors qu'en décomposant ce spectre avec les pics 1, 2, 3, 4 et 7 du Chapitre III (mêmes largeurs et mêmes positions en énergie de liaison), on obtient un très bon ajustement (Figure2). Les trois premiers pics sont toujours associés au volume et le pic 4, que l'on a considéré dans le Chapitre III comme une manifestation de la présence de l'interface métal-oxyde, est associé ici à la surface abrasée. Autrement dit, pour la valeur de I_{Nb}^0 , on a choisi l'intensité du pic 4 dans les spectres des surfaces abrasées. Dans ce cas, la valeur de I_{Nb} est calculée à partir du pic de décomposition n°4 pour une surface Nb(110) recuite (Chapitre III). En effet, ce pic a été associé à l'interface entre l'oxyde $NbO_{x\approx 1}$ et le substrat Nb(110).

I-A.2. Calcul de l'épaisseur du film d'oxyde

On traitera en détail les spectres correspondant à une énergie de photon $h\nu = 260$ eV et un angle $\theta = 90$. Les conclusions de la spectroscopie de photoélectrons et l'étude en diffraction d'électrons lents établissent que cette couche d'oxyde est associée à l'oxyde de niobium NbO *cfc* orienté (111) (Chapitre IV). On identifiera donc l'oxyde $NbO_{x\approx 1}$ à l'oxyde NbO(111). L'oxyde massif NbO(111) est formé par une succession de plans alternés pur niobium, pur oxygène où la distance entre deux plans de niobium (ou deux plans d'oxygène) est un multiple de $l = 2.43$ Å (Figure3). Sur cette figure, on présente la surface de référence (un plan de Nb(110) avec une couche d'oxygène non définie) et la couche d'oxyde (ici, deux monocouches de NbO(111)) la recouvrant.

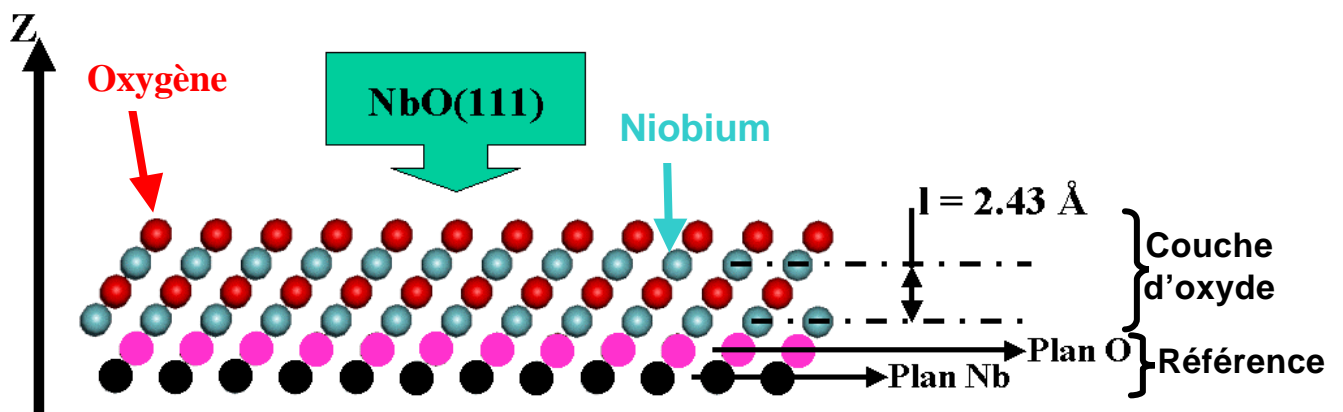
Le principe du calcul d'atténuation est schématisé Figure4. En première approximation, dans ce calcul, on suppose une répartition en couches homogènes où on néglige l'atténuation due aux plans d'oxygène et toute relaxation des distances entre les différents plans en surface de NbO(111). Dans ce cas, pour une énergie de photon $h\nu = 260$ eV, la longueur d'atténuation pour un plan de niobium dans cet oxyde est donnée par l'expression de Ballard et al. [3] (Annexe I). Celle-ci conduit à une valeur de 4 Å pour λ . En utilisant l'expression de Brundle et al. [4], on trouve aussi $\lambda = 4$ Å. On calcule ainsi la valeur de I_{Nb} pour une épaisseur d'oxyde (ou nombre de niobium dans NbO(111)) proportionnelle à $l = 2.43$ Å. Les résultats

sont présentés dans le Tableau 1. La dispersion sur la valeur expérimentale de I_{Nb} (expression (1)) est estimée à ± 0.3 . On constate qu'un plan de niobium dans NbO(111) ($d = 1$) sur Nb(110) conduit à une valeur de l'intensité supérieure de 17% à la valeur expérimentale de I_{Nb} , alors que deux plans ($d = 2$), conduisent à une valeur de l'intensité inférieure de 34% à la valeur expérimentale de I_{Nb} (Tableau 1). Par ailleurs, en utilisant une interpolation linéaire, la valeur 2.9 ± 0.3 pour I_{Nb} conduit à une épaisseur du film de $\text{NbO}_{x=1}$ de 1.3 ± 0.2 plans de niobium dans NbO(111). L'approximation qui consiste à négliger l'atténuation due aux plans d'oxygène est raisonnable puisque d'une part, on surestime la valeur calculée de I_{Nb} et d'autre part, on surestime l'épaisseur réelle de l'oxyde. Ces deux effets sont antagonistes, de sorte que l'on peut penser qu'ils se compensent, au moins partiellement.

I-B. Modélisation atomique rigide du nanocristal NbO(111)

Au-delà du modèle de pavage du plan Nb(110) par des nanocristaux NbO(111) décrit dans le Chapitre IV, on donnera une description atomique tridimensionnelle d'un nanocristal. La forme du nanocristal est déterminée par les directions denses du plan NbO(111). Le choix de la face (111) pour l'oxyde NbO est intrinsèquement imposé par sa nature. En effet, cette face est constituée de plans denses alternés pur niobium et pur oxygène assurant ainsi un raccordement naturel avec la face (110) du niobium. Chaque plan a une symétrie hexagonale avec des atomes manquants une rangée dense sur deux (Figure 5). La Figure 5 rappelle d'ailleurs le faible désaccord de maille entre les réseaux Nb(110) et NbO(111) dans la direction commune d'épitaxie, c'est-à-dire une direction dense [111] de Nb(110) parallèle à une direction dense [110] de NbO(111) (+ 4%).

A partir de l'oxyde NbO massif orienté (111), une modélisation couche par couche sans relaxation des distances entre plans conduit à une épaisseur de l'oxyde de 1.3 ± 0.2 plans de niobium dans NbO(111). Compte tenu de l'estimation de cette épaisseur, on peut d'abord penser que la couche de NbO(111) contient un seul plan de niobium : c'est le modèle à une couche. Un autre modèle, plus raffiné, consiste à considérer un deuxième plan de niobium incomplet : c'est le modèle à deux couches.

**Figure3**

Schématisme de la couche d'oxyde NbO(111) recouvrant la surface de référence utilisée dans le calcul de l'épaisseur.

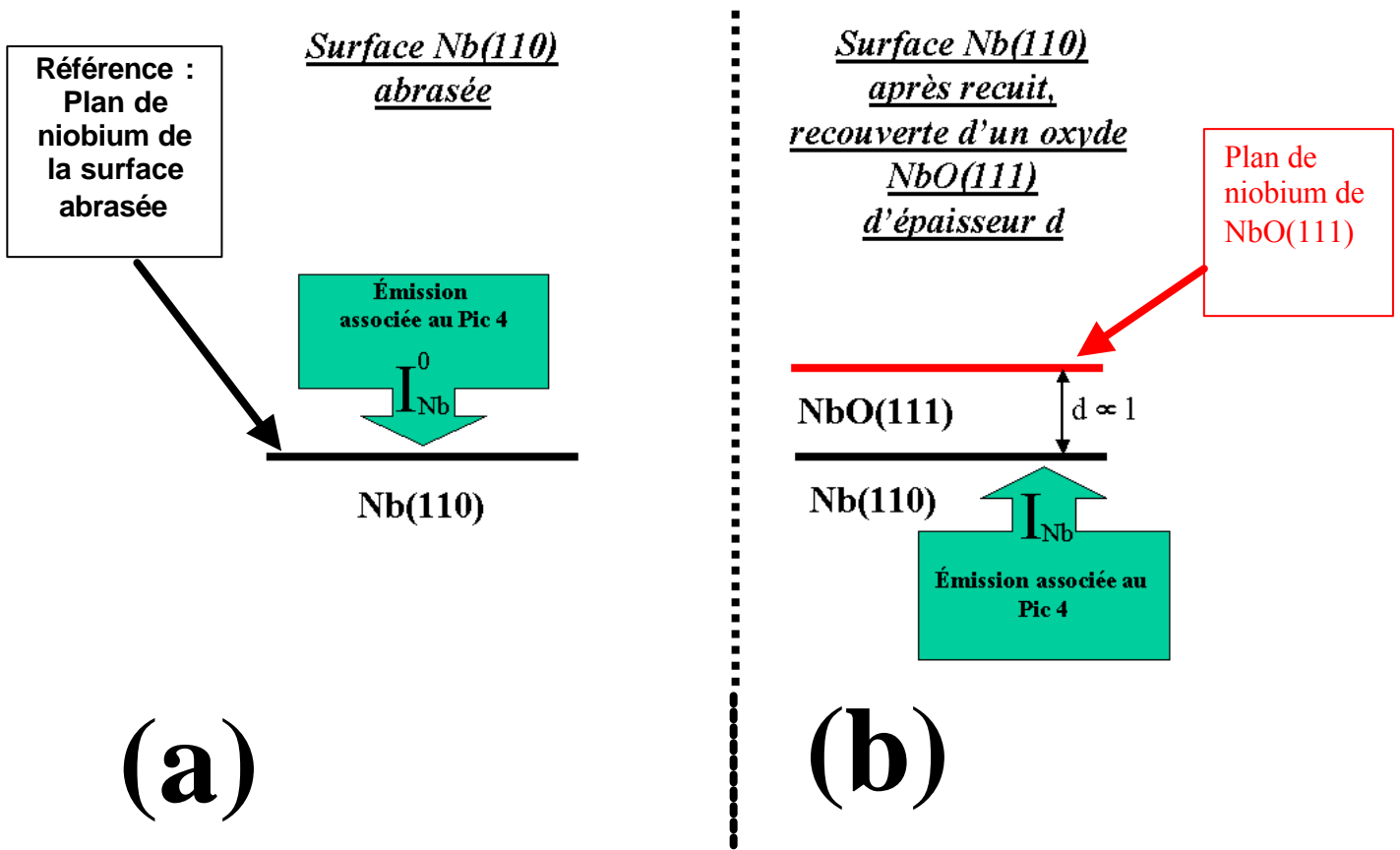


Figure4

Principe du calcul de l'épaisseur fondée sur l'atténuation des plans de niobium.

- (a) Surface abrasée choisie comme référence (émission associée au pic 4 d'une surface recuite (Chapitre III)).
- (b) Surface recouverte de l'oxyde NbO(111) contenant un plan de niobium (émission associée au pic 4 d'une surface abrasée).

	260 eV	90°
	I_{Nb} expérimentale	I_{Nb} calculée
$d = 1$	2.9 ± 0.3	3.4
$d = 2$	2.9 ± 0.3	1.9
$d = 3$	2.9 ± 0.3	1.0

Tableau 1

Comparaison des valeurs de I_{Nb} expérimentales et calculées pour une épaisseur d d'oxyde (ou nombre de plan de niobium dans NbO(111)).

I.B.1. Modèle à une couche

La Figure6 présente ce modèle constitué d'un plan de niobium recouvert d'un plan d'oxygène complet de NbO(111). Cette géométrie assure ainsi aux atomes de niobium de ce plan complet un environnement en oxygène correspondant à l'oxyde NbO. Les spectres de photoémission montrent l'existence d'un pic PO bien défini où la stœchiométrie est proche de NbO (Chapitre III). Cependant, un tel modèle ne permet pas de rendre compte de l'existence des bâtonnets proéminents au sens géométrique dans une image STM. Une origine possible à cette proéminence pourrait alors être due à la localisation d'un maximum de densité d'états électroniques au niveau de liaisons niobium-oxygène, par exemple. Compte tenu de la géométrie du nanocristal de la Figure6(b), on peut situer ces liaisons entre les atomes des deux rangées denses centrales de niobium et d'oxygène. Or, sur l'image STM de la Figure24 du Chapitre IV, le relief d'un bâtonnet rectiligne proéminent par rapport à un bâtonnet sombre en zigzag est de l'ordre de 1 Å. Cette valeur paraît trop importante pour être due à un effet purement électronique. D'ailleurs, le modèle à deux couches correspond mieux aux résultats expérimentaux.

I.B.2. Modèle à deux couches

Une modélisation atomique avec deux plans de niobium dans NbO(111) peut expliquer une épaisseur de 1.3 ± 0.2 plans de niobium dans NbO(111). Le schéma du nanocristal de NbO(111) que nous proposons et sur lequel est fondée l'argumentation qui va suivre est présenté Figure7. A partir du nanocristal de la Figure6, on considère le deuxième plan de niobium en ne gardant qu'une seule rangée dense d'atomes de niobium (Figure7) comme le suggèrent les images STM. Ce deuxième plan partiellement rempli peut expliquer la proéminence des bâtonnets rectilignes. Plusieurs arguments confortent ce modèle et sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus à la fois en spectroscopie de niveau de cœur et en STM :

- A partir de plusieurs image STM (par exemple, dans la Figure14 du Chapitre IV), on a calculé l'aire occupée par les bâtonnets proéminents. En supposant que chaque bâtonnet proéminent contient la rangée dense d'atomes de niobium du deuxième plan dans le nanocristal (Figure7), on trouve un taux de couverture de 0.2 – 0.3 plans de niobium dans NbO(111). Une épaisseur moyenne de (1.3 ± 0.2) plans de niobium dans NbO(111) pour l'ensemble du film mince est alors tout fait en accord avec une telle modélisation (Figure7).

- Un autre argument en faveur d'un deuxième plan de niobium incomplet est le résultat de spectroscopie de photoémission du Chapitre III qui montre que, dans un modèle de couches homogènes, la couche d'oxyde la plus externe est sous stœchiométrique ($\text{NbO}_{0.8}$).
- Le troisième argument est basé sur la proportion d'atomes de niobium dans chaque plan du nanocristal. Dans un tel nanocristal (Figure7), 30 atomes de niobium forment la première couche de niobium dans NbO(111) (Figure6). La rangée dense du deuxième plan contient 10 atomes de niobium, soit au total pour l'ensemble du nanocristal, 40 atomes de niobium. Ainsi, en termes de plans de niobium dans NbO(111), le nanocristal correspond à 40/30 de plans, soit 1.3 plans. Cette valeur est tout à fait en accord avec notre évaluation de l'épaisseur déterminée par spectroscopie de photoémission.
- De façon encore plus précise, la proportion des atomes de niobium contenus dans le monocristal de la Figure7 est cohérente avec la décomposition des spectres de photoémission du Chapitre III. En effet, ce nanocristal recouvre 44 atomes de niobium du substrat (pic rose dans le Chapitre III) avec 30 atomes dans un environnement proche de NbO (pics jaune et marron dans le Chapitre III). En comparant les valeurs des intensités I_{Nb} expérimentales (I_{Substrat} et I_{Oxyde}) pour différentes valeurs de $h\nu$ et θ avec celles correspondant à de telles proportions d'atomes, on trouve un bon accord avec une précision de 5%. Ces résultats sont présentés dans le Tableau2 uniquement pour $h\nu = 260 \text{ eV}$ et $\theta = 90$.

Ces différents arguments valident donc un modèle à deux couches (Figure7) pour les nanocristaux de NbO(111) introduit dans le Chapitre IV.

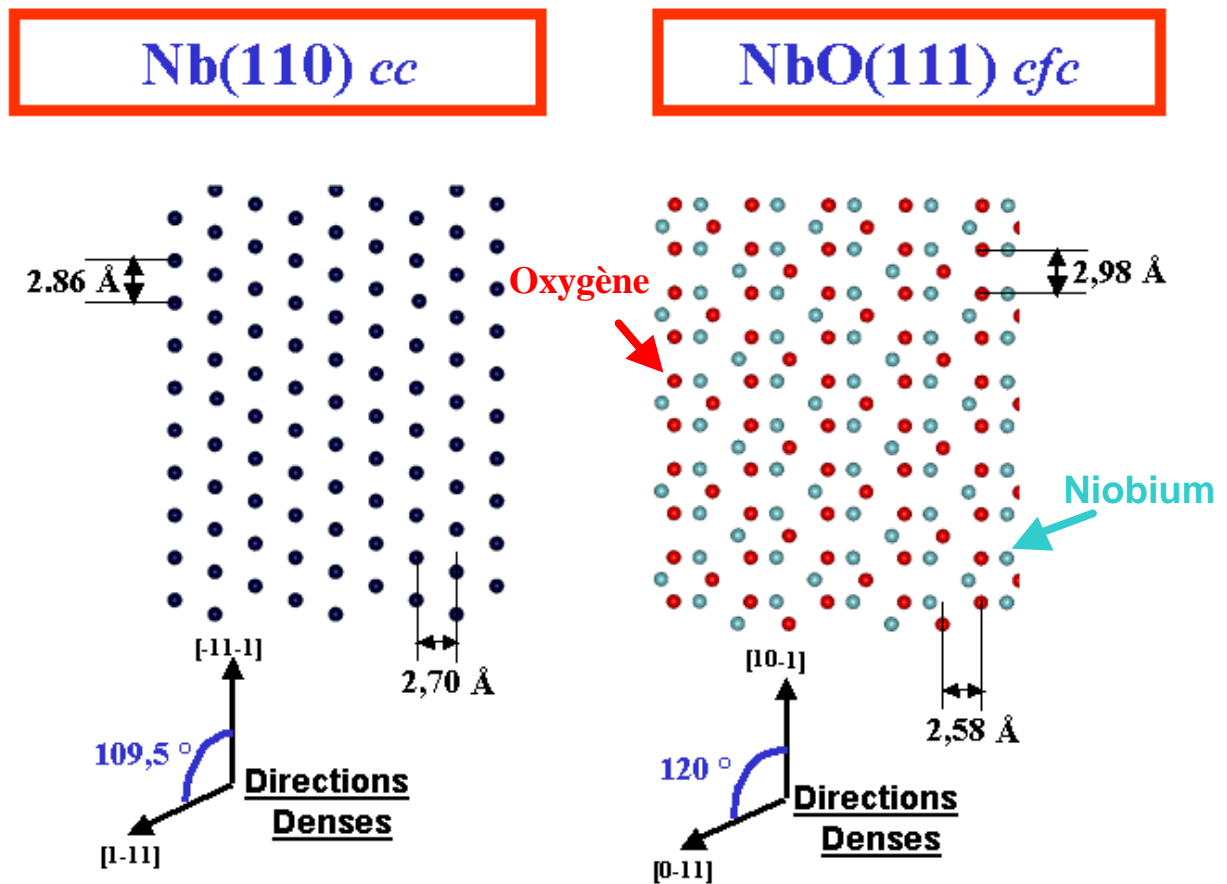


Figure5

Caractéristiques et comparaison des plans Nb(110) *cc* et NbO(111) *cfc* (un plan de niobium supérieur et un plan d'oxygène inférieur).

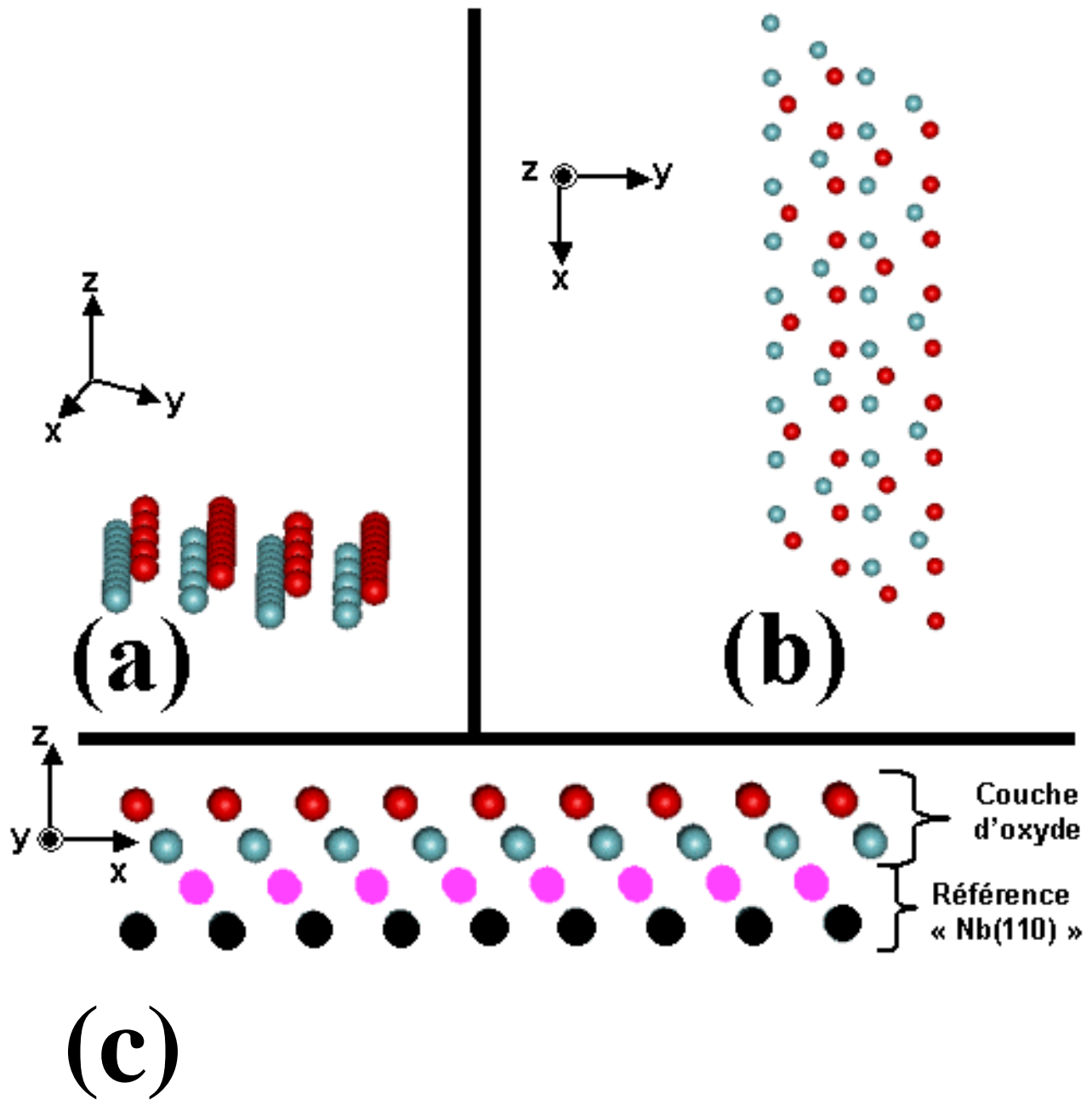
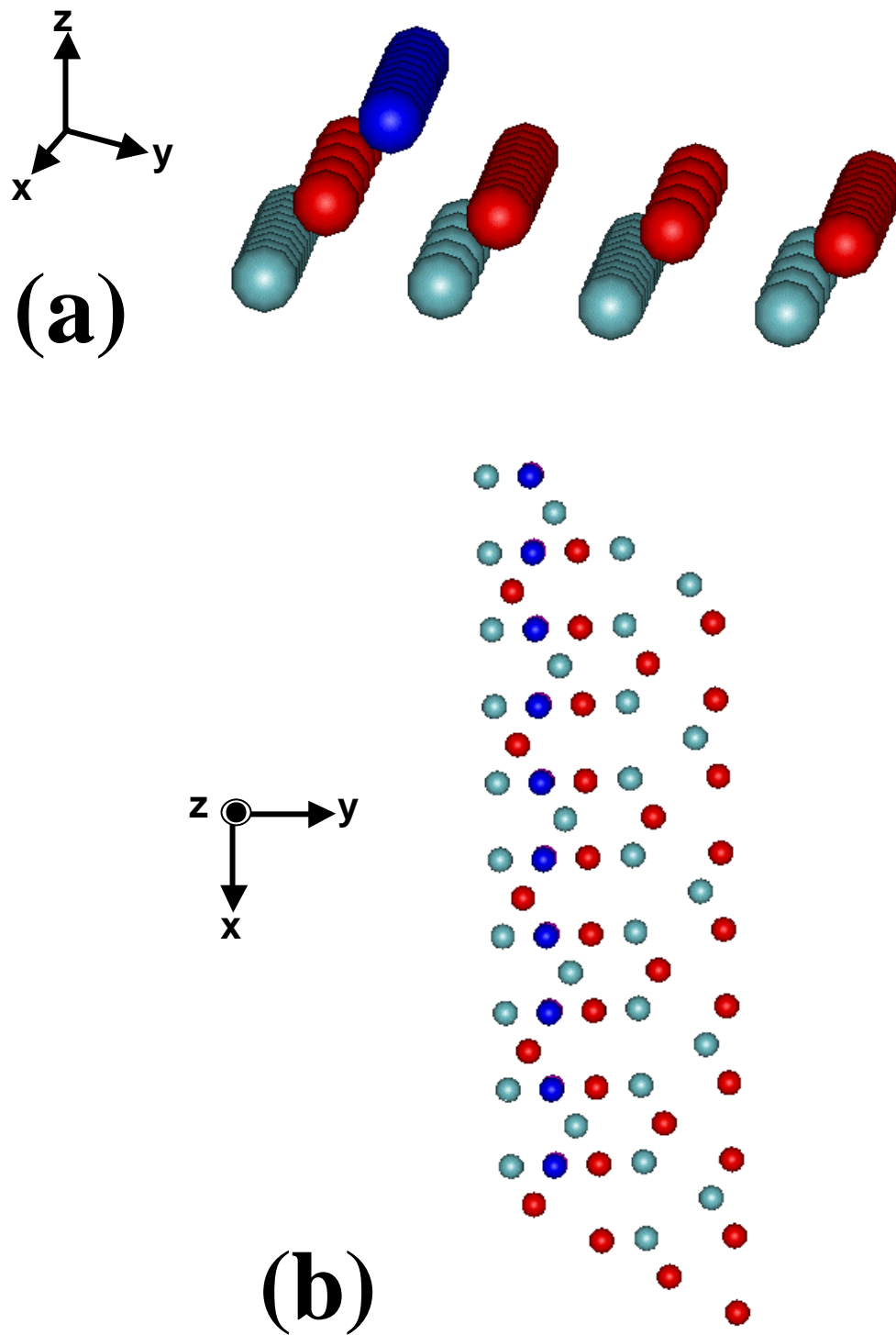


Figure6

Modélisation à une couche du nanocrystal de NbO(111).

(a) et (b) Deux vues différentes du nanocrystal.

(c) Nanocrystal recouvrant Nb(110).

**Figure7**

Modélisation à deux couches du nanocristal NbO(111).

(a) et (b) Deux vues différentes du nanocristal.

	260 eV	90°
	Expérience	Modèle
I_{Substrat}	6.0 ± 0.3	5.5
I_{Oxyde}	3.8 ± 0.3	3.7

Tableau 2

Comparaison des valeurs de I_{Nb} du substrat (I_{Substrat} correspondant au pic rose dans le Chapitre III) et de l'oxyde NbO (I_{Oxyde} correspondant aux pics jaune et marron dans le Chapitre III) expérimentales et calculées.

I.B.3. Modèle atomique tridimensionnel

On peut discuter la position de la rangée dense du deuxième plan de niobium du nanocristal. En fait, on peut construire quatre nanocristaux stœchiométriquement équivalents en variant cette position (Figure8). Sur la Figure8, les liaisons en pointillés roses représentent les atomes d'oxygène les plus proches de chaque atome de niobium jusqu'aux seconds voisins. En fait, pour les atomes de niobium de la rangée dense du deuxième plan, ces quatre nanocristaux ne sont pas équivalents en terme de liaison niobium-oxygène (Figure8) : on peut les classer en deux catégories, le nanocristal de type 1 et les nanocristaux de types 2, 3 et 4. Dans ces derniers, les atomes de niobium de la rangée dense du deuxième plan sont entourés de chaque côté par une rangée d'atomes d'oxygène dans le plan atomique inférieur. Pour le nanocristal de type 1, il manque une de ces rangées. C'est pourquoi, on l'écartera de la modélisation.

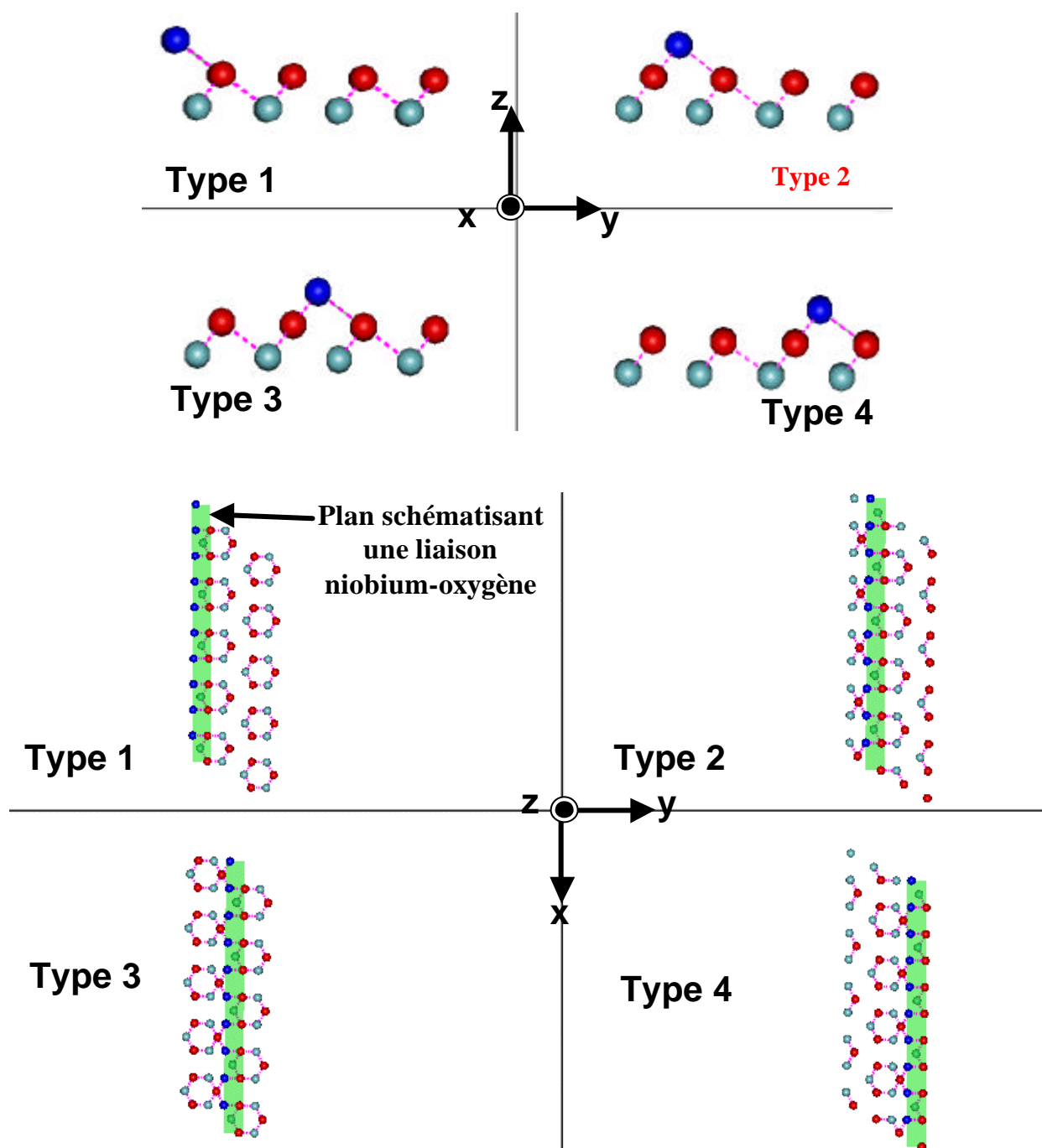
Les figures 9 et 10 montrent que l'on peut rendre compte de l'existence des différentes distances (L0, L1, L2 et L3) observées en STM en pavant le plan Nb(110) avec les trois types de nanocristaux de la Figure8. La différence fondamentale avec le pavage proposé dans le Chapitre IV est qu'il n'est pas nécessaire ici d'invoquer des fautes d'empilements. En effet, en utilisant ces différents nanocristaux, on peut rendre compte approximativement de L0 (Figure9), de L1 (Figure10(a)), de L2 (Figure10(b)) et de L3 (Figure10(c)). La question est de savoir si l'existence des différentes distances quantifiées (Chapitre IV) résulte des fautes d'empilements des nanocristaux et/ou des divers nanocristaux possibles ?

Dans ces différentes situations, les zones de raccordement entre nanocristaux, ainsi que les interactions entre les rangées denses de niobium les plus externes, pourraient conduire à la forme cisailée des bâtonnets sombres en zigzag et aux lignes irrégulières entre lamelles (Chapitre IV). Notons que pour cette modélisation, nous aurions pu utiliser le fait que le nanocristal est un objet chiral. Mais, nous n'avons pas détecté la présence de cette chiralité sur les images STM, en particulier sur l'image de la Figure23 du Chapitre IV concernant la résolution des bâtonnets rectilignes proéminents, bâtonnets rectilignes proéminents et sombres sont toujours situés du même côté.

I.B.4. Comparaison avec les images STM à haute résolution et limites du modèle

La comparaison directe du nanocristal, ainsi modélisé, avec les images STM à une échelle atomique est rendue difficile pour une raison principale : les images STM sont systématiquement déformées (Annexe I). C'est pourquoi nous n'avons pas pu superposer rigoureusement le nanocristal de la Figure 7 sur une image STM afin de reproduire le pavage réalisé Figure 34 du Chapitre IV. Néanmoins, la Figure 23 du Chapitre IV montre l'influence de la tension tunnel sur l'aspect des bâtonnets rectilignes. Ces profils suggèrent que chaque demi-ovoïde recouvre deux atomes (deux demi-sphères). En effet, un bâtonnet proéminent rectiligne se décompose en deux bâtonnets rectilignes parallèles et de même longueur, l'un clair et l'autre sombre. On peut attribuer cette différence de contraste à un contraste chimique. Ainsi, le bâtonnet clair (formé d'objets de forme hémisphérique ($\approx 3 \text{ \AA}$)) pourrait correspondre aux atomes de niobium et le bâtonnet sombre (formé lui aussi d'objets de forme hémisphérique ($\approx 3 \text{ \AA}$)) aux atomes d'oxygène. Mais la situation inverse n'est pas à exclure comme le montre les interprétations des images STM relatives au système TiO_2 [5]. En effet, pour des images STM à haute résolution, des objets proéminents peuvent avoir un caractère géométrique dominant ou caractère électronique dominant. Une illustration de cet effet est donnée par les travaux sur la structure superficielle de $\text{TiO}_2(110)$ en haute résolution par STM [5]. Dans le cas de ce système, pour l'interprétation des rangées proéminentes observées, deux thèses s'affrontent : soit, elles sont attribuées aux atomes d'oxygène et c'est l'aspect géométrique qui domine, soit aux atomes de titane et c'est l'aspect électronique qui domine. Jusqu'à aujourd'hui, la question reste ouverte. Ainsi, dans nos images STM, ces demi-ovoïdes pourraient alors correspondre dans le modèle du nanocristal à une liaison niobium-oxygène. Dans la Figure 8, on propose de localiser le bâtonnet rectiligne au niveau du plan contenant les liaisons niobium oxygène entre la rangée dense d'atomes de niobium du deuxième plan et la rangée dense d'atomes d'oxygène du plan atomique inférieur.

Ce modèle atomique rigide ne permet pas de décrire l'ensemble des défauts de la structure superficielle d'oxyde (bâtonnets en zigzag, frontières irrégulières entre lamelles). Néanmoins, on peut apporter certains éléments de réponse concernant la nanostructuration de l'oxyde de niobium observée en STM puisque, jusqu'ici, on n'a pas tenu compte des différents « misfits » entre les deux réseaux.

**Figure8**

Différentes vues des quatre nanocristaux possibles dans un modèle à deux couches. Ils sont équivalents stoechiométriquement, mais seul le nanocristal de type 1 contient une rangée dense d'atomes de niobium de la deuxième couche avec une unique rangée (dense) d'atomes d'oxygène du plan inférieur. Pour les trois autres, la rangée dense d'atomes de niobium de la deuxième couche est à droite est entouré de chaque côté par une rangée d'atomes d'oxygène du plan inférieur.

Les liaisons en pointillés roses représentent les atomes d'oxygène les plus proches de chaque atome de niobium jusqu'aux seconds voisins.

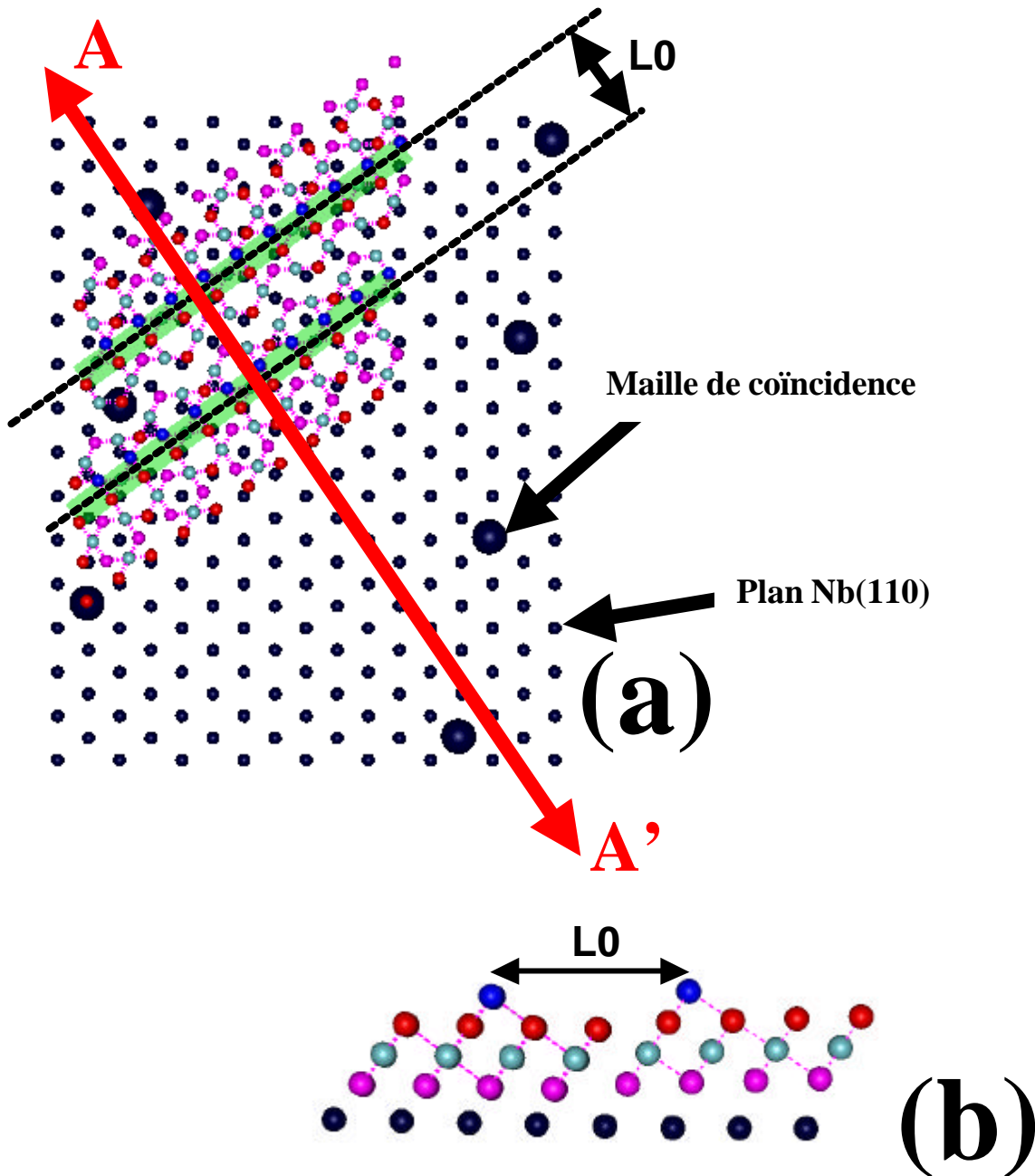
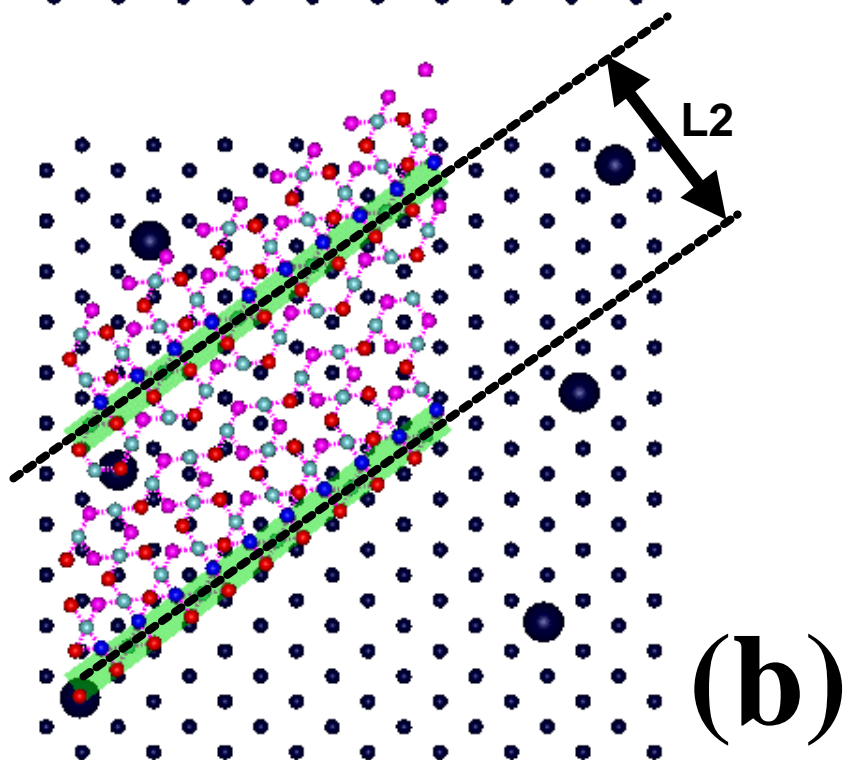
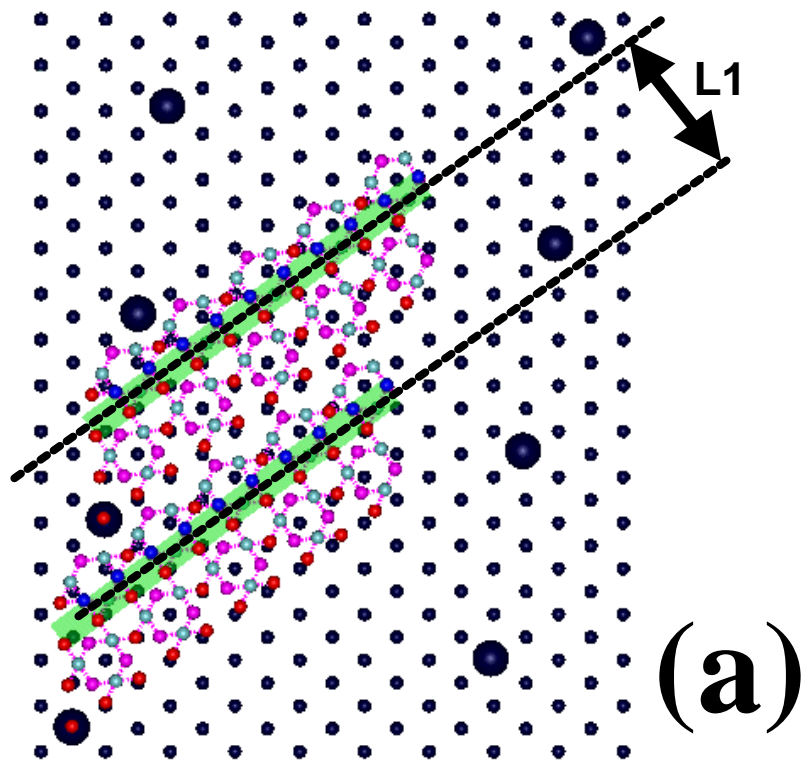


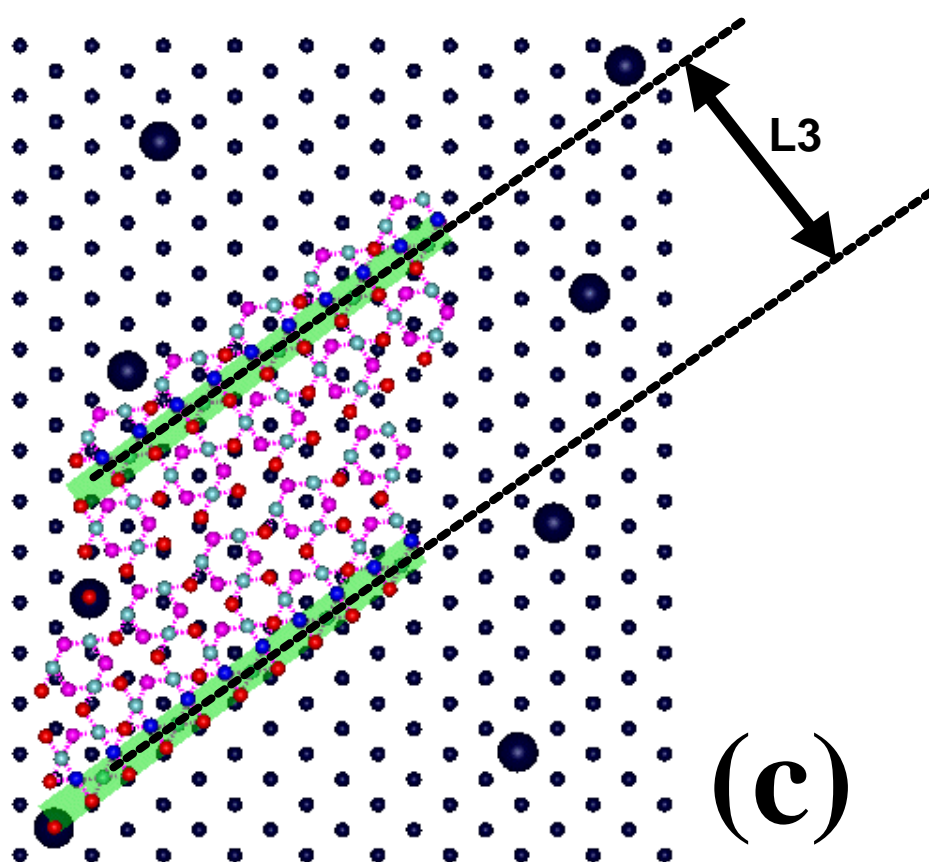
Figure9

(a) Exemple de modélisation d'une distance voisine de L_0 observée par STM en pavant Nb(110) avec des nanocristaux de types 2 et 3.

(b) Coupe transversale suivant l'axe AA'.

La zone de raccordement des nanocristaux apparaît comme une zone de cisaillement.



**Figure10**

Exemple de modélisation de distances voisines de L1 (a), L2 (b) et L3 (c) observées par STM en pavant Nb(110) avec des nanocristaux de même type (a), de types 3 et 4 (b) et de types 2 et 4 (c).

I.C. Origine de la morphologie du nanocristal

La morphologie d'un nanocristal est régie par les désaccords (ou « misfit ») de réseaux entre Nb(110) et NbO(111).

I.C.1. Limitation longitudinale

Le principal facteur limitant la longueur des bâtonnets est l'existence d'un « misfit » de + 4% le long d'un bâtonnet, parallèles à une rangée dense [110] de NbO(111) (2.98 Å) et une rangée dense [111] de Nb(110) (2.86 Å) (Figure5). La période de coïncidence est donc d'environ 74 Å. Or, la longueur des bâtonnets rectilignes proéminents parallèles à ces directions denses n'excède pas 30 Å. Cela peut être expliqué par une forte interaction entre les deux réseaux. En effet, le fait que la maille du plan (111) de NbO *cfc* soit légèrement déformée dans les clichés DEL, indique que cette couche d'oxyde subit des contraintes de la part du substrat Nb(110). Une manifestation de ces contraintes peut s'observer sur les images STM. En effet, nous avons remarqué qu'en bords de marche, la longueur des bâtonnets fluctue plus librement qu'au centre d'une grande terrasse (figures 13 et 21 du Chapitre IV). Cela peut être expliqué par une relaxation des contraintes plus facile en bords de marche. Ainsi, au travers de ce travail, on met en évidence les fortes interactions qui existent entre les deux réseaux. L'aspect énergétique des relaxations a en particulier été étudié par Salanon et al. [6] pour des surfaces vicinales de cuivre.

I.C.2. Formation des bâtonnets

Afin d'accommoder le réseau Nb(110) *cc*, le cristallite (111) de NbO *cfc* doit à la fois se contracter parallèlement aux rangées [110] parallèles à [111] de Nb(110), mais aussi, se dilater perpendiculairement à ces rangées (on néglige les défauts du plan NbO(111)). En effet, il existe aussi un « misfit » de - 4% le long d'une lamelle, perpendiculairement à une rangée [110] d'un plan (111) *cfc* et une rangée [111] de Nb(110). Les distances minimums entre rangés pour un plan (111) *cfc* et Nb(110) sont respectivement 2.58 Å et 2.70 Å (Figure5). Ce « misfit » détermine alors l'extension latérale des nanocristaux. En particulier, l'existence d'une rangée dense d'atomes de niobium dans la deuxième couche du nanocristal peut favoriser la dilation (par relaxation) du nanocristal (afin d'accommoder le « misfit » de - 4%) latéralement dans le plan (Figure11). Une compréhension complète nécessiterait des calculs théoriques, complexe à formaliser. Il faut en effet tenir compte des défauts géométriques et stœchiométriques.

I-D. Comparaison avec la littérature

Très peu d'articles traitent de la croissance d'un oxyde *cfc* sur le métal *cc*, que ce soit en STM ou en SNC. Seul le système FeO(111) sur Fe(110) se rapproche du système NbO(111) sur Nb(110), qui reste un système relativement exceptionnel tant au point de vue de la chimie que de la structure.

Par SEA et DEL, Viehhaus et al. [7] ont étudié l'équilibre de ségrégation de l'oxygène sur des surfaces monocristallines de Fe(110) à 800 °C. Après refroidissement, les atomes d'oxygène forment une structure ordonnée en surface, attribuée à des plans purs (111) d'oxygène de FeO *cfc*. Mais, ils ont aussi observé des régions où le métal n'est pas recouvert par l'oxyde. A ce propos, Wight et al. [8], ont comparé des images STM et des données obtenues en DEL à partir de surfaces de Fe(110) exposées à de l'oxygène à température ambiante. Pour des taux de couverture supérieurs 0.4, des îlots de FeO(111) (taille de 10 à 30 Å) se forment. Ainsi, dans le cas fer, on obtient une structure plus « lâche » que dans le cas du niobium, où la couche de monoxyde est continue et contrainte. Cela peu en fait s'expliquer par une faible interaction entre la surface Fe(110) et la surface FeO(111) en termes d'énergie de surface, mais aussi par une ségrégation d'oxygène plus faible que dans le cas du niobium. Par analogie avec la relation d'épitaxie entre NbO(111) et Nb(110), on peut citer le travail de Ritter et al. [9]. Ils ont étudié la structure de films de FeO en épitaxie sur Pt(111) *cfc* en STM et DEL haute résolution. Suivant une croissance couche par couche, il semble que FeO(111) d'une épaisseur de 2.2 monocouches se forme et que le plan terminal est un plan d'oxygène de FeO(111) non reconstruit. Mais surtout, ce film est caractérisé par un paramètre de maille dilaté par rapport au volume et un plan FeO(111) légèrement tourné par rapport à Pt(111) (épitaxie rotationnelle). D'ailleurs, on ne peut pas exclure que dans le cas du niobium, compte tenu de la précision des clichés DEL, la croissance de NbO(111) se fasse non pas avec une direction dense strictement parallèle à une direction dense de Nb(110), mais avec une légère rotation ($< 3^\circ$) dans le plan entre ces deux directions.

Dans tous les cas, aucun système à priori connu ne peut être assimilé au système NbO(111) sur Nb(110).

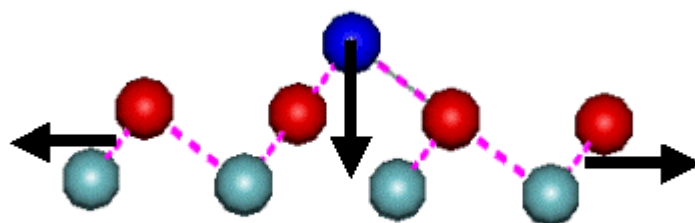


Figure11

Nanocrystal de NbO(111).

La relaxation de la rangée dense du deuxième plan de niobium dans NbO(111) peut conduire à une dilatation latérale du nanocrystal.

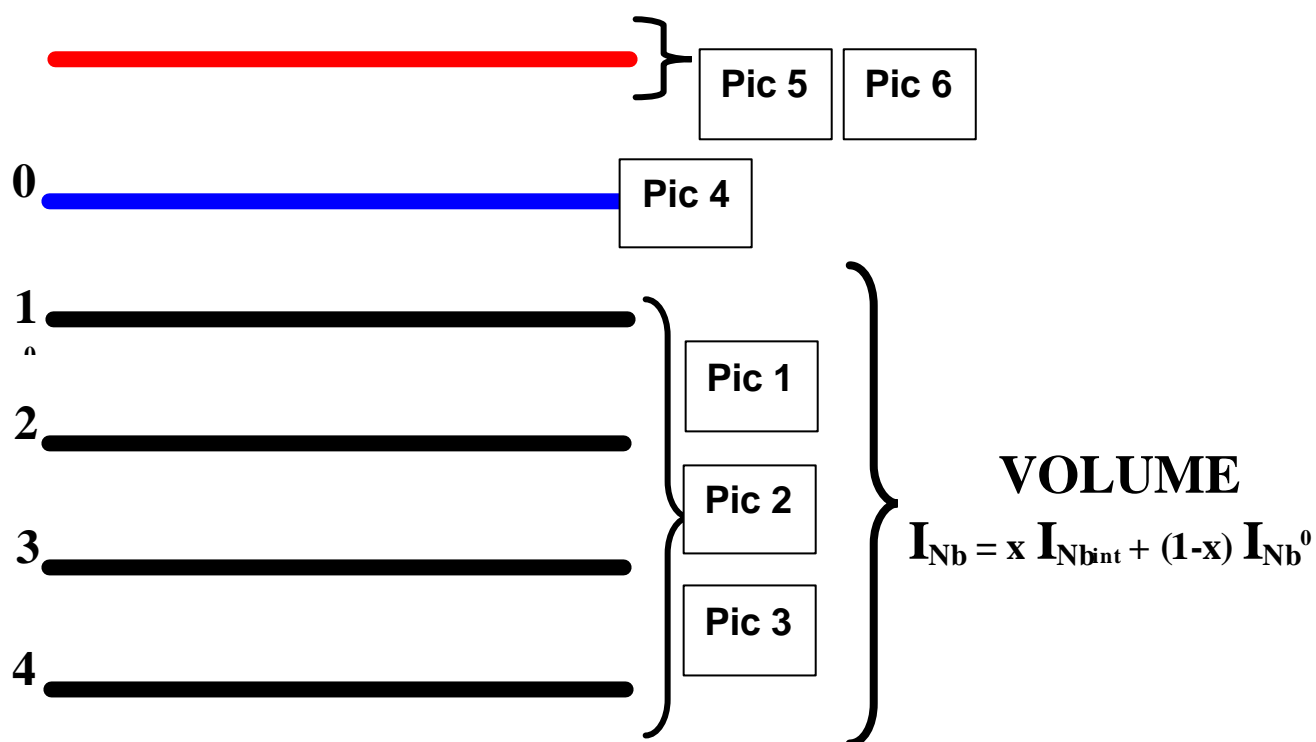


Figure12

Stratigraphie du système NbO(111) / Nb(110) établie à partir de la Figure12 du Chapitre III.

En volume, on trouve des atomes de niobium métallique (non influencés par l'oxygène interstitiel), notés Nb^0 et des atomes de niobium influencés par la présence d'atomes d'oxygène interstitiel, notés Nb_{int} . Ces atomes sont supposés répartis de façon homogène dans chaque plan du volume.

L'intensité du signal de photoémission provenant du volume a alors pour expression :

$I_{Nb} = x I_{Nb_{int}} + (1-x) I_{Nb^0}$, x est la proportion d'atomes Nb_{int} et I_{Nb^0} et $I_{Nb_{int}}$ sont les intensités du signal de photoémission du niveau $Nb3d^{5/2}$ dues respectivement aux atomes de niobium métallique et aux atomes de niobium influencés par la présence d'atomes d'oxygène interstitiel.

II-. CONSÉQUENCES SUR LES PERFORMANCES DES CAVITÉS

A partir des résultats obtenus à l'échelle nanométrique pour le système $\text{NbO}_{x \approx 1} / \text{Nb}(110)$, à la fois sur la stœchiométrie et l'influence d'un fort champ électrique, on peut aborder la problématique des cavités HF supraconductrices sous un nouveau jour.

Avant d'établir une relation entre nos observations nanométriques et les constatations macroscopiques faites sur les cavités, la concentration de l'oxygène dans le volume sous-jacent à l'oxyde $\text{NbO}_{x \approx 1}$ est évaluée.

II-.A. Stratigraphie et profil de concentration en oxygène

Au Chapitre III, on a montré qu'il existait des atomes d'oxygène interstitiels dans la matrice du niobium métallique. Grâce à la stratigraphie établie dans ce même chapitre, dans le volume sous-jacent à l'oxyde, il existe en fait deux types d'atomes de niobium :

- Des atomes de niobium métallique (non influencés par l'oxygène interstitiel), notés Nb^0 .
- Des atomes de niobium influencés par la présence d'atomes d'oxygène interstitiel, notés Nb_{int} .

Grâce aux spectres de photoémission et à l'atténuation du signal de photoémission I_{Nb} , on se propose donc de déterminer la proportion d'atomes Nb_{int} . A ce propos, notons que le signal de photoémission des atomes Nb^0 est associé au pic 1 de décomposition (Chapitre III) et celui des atomes Nb_{int} aux pics de décomposition 2 et 3 (Chapitre III). Un modèle couche par couche conduit à une stratigraphie schématique décrite dans la Figure12. Soit x la proportion d'atomes Nb_{int} . On suppose que la répartition de ces atomes de niobium, ainsi que celle des atomes Nb^0 , est homogène dans les quatre premiers plans du volume (au-delà l'atténuation devient trop grande) (Figure12). Cette approximation est tout fait raisonnable dans un modèle couche par couche. L'intensité du signal de photoémission I_{Nb}^i du niveau $\text{Nb}3d^{5/2}$ de chaque plan i du volume ($i = 1, 2, 3$ ou 4) a pour expression :

$$I_{\text{Nb}}^i = x I_{\text{Nbint}} + (1-x) I_{\text{Nb}}^0,$$

- où - I_{Nb}^0 est l'intensité du signal de photoémission du niveau Nb3d^{5/2} due aux atomes de niobium métallique.
- I_{Nbint} est l'intensité du signal de photoémission du niveau Nb3d^{5/2} due aux atomes de niobium influencés par la présence d'atomes d'oxygène interstitiel.

En considérant le même calcul d'atténuation que précédemment pour différentes valeurs de $h\nu$ (260 eV et 350 eV) et de θ (90° et 45°), on trouve une valeur de x de 0.5 ± 0.1 . Puisqu'en moyenne un atome d'oxygène interstitiel influence cinq atomes de niobium (Nb₄O et Nb₆O), à partir de cette valeur de x , on déduit une concentration en atomes d'oxygène interstitiel de $10\% \pm 2\%$. Notons que cette valeur ne doit être considérée que comme un ordre de grandeur.

Ce résultat inattendu contraste très significativement avec la concentration volumique de l'oxygène interstitiel que l'on trouve dans la littérature (Chapitre II). En effet, Elliott [10] a montré que la limite de solubilité de l'oxygène dans le niobium varie entre 1 % (pourcentage atomique) à 500 °C et 4 % à 1915 °C. Ces valeurs sont donc un ordre de grandeur inférieur à la valeur de $10\% \pm 2\%$ que l'on trouve pour un intervalle de température $200^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$. Nous proposons deux explications à cet écart :

- D'une part, on a une très forte ségrégation d'oxygène à l'extrême surface après un refroidissement lent de l'échantillon alors que les mesures faites par Elliot [10] concerne le volume.
- D'autre part, les contraintes subies par le métal de la part de l'oxyde et les nombreux défauts en résultant favorisent une incorporation supplémentaire d'oxygène.

Compte tenu des hypothèses faites (répartition homogène) et des techniques utilisées (SNC), nous n'avons accès à la concentration en oxygène interstitiel qu'à l'extrême surface (sur une ou deux couches atomiques sous la surface de référence). Cette concentration est de l'ordre de $10\% \pm 2\%$. D'autre part, il est possible d'évaluer par d'autres techniques la concentration moyenne en volume dans le matériau (qui est, rappelons-le, de quelques centaines de ppm). Cependant, la distribution de la concentration en allant de la surface vers

le volume n'est pas connue. Or, c'est précisément cette distribution qui est importante, notamment sur une distance de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration de London (50 nm pour le Nb). Il a été montré qu'elle pouvait avoir une influence sur les performances des cavités supraconductrices à fort champ accélérateur [Réf. H. Safa, SCRF Workshop Santa Fe 1999].

II-.B. Approche microscopique de l'émission de champ

Dans le Chapitre V, on a conclu que la structure atomique de l'oxyde $\text{NbO}_{x \approx 1}$ décrite dans le Chapitre IV est intrinsèquement modifiée lorsque le champ électrique vu par cette surface devient supérieur à $0.5 \pm 0.2 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ou $5000 \pm 2000 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$. Peut-on alors relier cette valeur du champ électrique à celle correspondant à l'émission de champ qui peut dégrader irrémédiablement les performances des cavités ?

Dans les cavités, le champ électrique maximum à la surface, E_{pic} , avant apparition du phénomène d'émission de champ, a typiquement une valeur de 30 à 70 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ (champ dit « macroscopique »). Or, sur ces surfaces, on sait qu'il existe des facteurs de renforcement du champ électrique (β) avec des valeurs caractéristiques de l'ordre de 100 (Chapitre II). Ces facteurs de renforcement ont pour origine la présence de défauts (poussières ou excroissances) en surface et conduiraient pour les valeurs typiques de E_{pic} à des champs électriques de 3000 à 7000 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$. On constate donc que ces valeurs de champs « microscopiques » sont du même ordre de grandeur que les champs estimés dans les expériences utilisant le STM (champs « STM »). Cependant, cette relation entre le champ « microscopique » et le champ « STM » résulte d'un certain nombre d'approximations résumées dans le schéma de la Figure 13. On néglige d'abord, le renforcement du champ électrique au niveau de la pointe STM car c'est une valeur à laquelle on accède difficilement compte tenu de la distance d pointe-surface. L'autre approximation concerne justement la distance d dont la valeur reste inaccessible. Une troisième inconnue est la forme réelle de la pointe à une échelle nanométrique. Enfin, le système que nous avons étudié n'est qu'un système modèle ne décrivant que partiellement les surfaces des cavités qui sont polycristallines et recouvertes de l'oxyde isolant Nb_2O_5 sur une épaisseur de typiquement 5 - 6 nm. Le système $\text{NbO}(111)$ sur $\text{Nb}(110)$ que nous avons étudié pourrait cependant constituer une bonne modélisation du comportement de la surface des cavités en émission de champ, à condition de négliger l'influence de l'oxyde Nb_2O_5 , ce qui n'est pas encore établi à l'heure actuelle.

Malgré cette approche grossière, l'étude microscopique fournit une nouvelle image du processus d'émission de champ. Jusqu'ici, l'image de l'émission de champ dans les cavités était une émission par effet tunnel assistée par un renforcement local de champ, phénomène physique entièrement réversible. Les irréversibilités expérimentales constatées étaient généralement mises sur le compte de phénomènes *extrinsèques* à la cavité (ionisation du vide résiduel, explosion de site émetteur, création de plasma local par vaporisation d'atomes de la surface, bombardement ionique, etc ...). Or, l'étude microscopique à l'aide du STM montre que cette réversibilité n'existe que lorsque la valeur du champ électrique est inférieure à une valeur seuil. Au-delà de cette valeur seuil, des modifications irréversibles et permanentes de la surface apparaissent. C'est donc une modification *intrinsèque* de la surface de niobium. On peut alors considérer que ces dégradations sont à la fois des sources potentielles d'électrons (modification locale du travail de sortie) pour l'émission de champ observée à une échelle macroscopique et le siège d'un changement local de la morphologie de surface et par conséquent des valeurs de β et A_e (Chapitre II), en particulier en présence de l'oxyde Nb_2O_5 . Il n'est alors pas nécessaire d'invoquer la présence de contaminations à la surface des cavités pour expliquer l'émission de champ.

II-C. Conductivité électrique et interface réelle

Dans un métal, on a vu qu'il existe une relation entre la résistivité électrique et la concentration en impuretés, illustrée par la grandeur RRR au Chapitre III. Si on considère que dans les échantillons de niobium, l'impureté majoritaire est l'oxygène, un RRR de 30 conduit à une concentration atomique d'oxygène en volume de plusieurs centaines de ppm [11]. Or, à l'extrême surface, une concentration en oxygène de 10% correspond à 10^5 ppm. Dans ce cas, en surface, la concentration en oxygène est mille fois supérieure à celle du volume. Localement, en présence de joints de grains (sièges privilégiés pour la ségrégation), cette forte concentration d'impuretés peut dégrader les performances supraconductrices des cavités si elle reste importante en profondeur (à 50 nm). Mais, l'information à laquelle on n'accède pas est le profil de concentration en oxygène dans les premiers 100 nm du niobium métallique n'a pas pu être mesuré.

Les performances des cavités peuvent varier avec le processus de préparation (attaque chimique, température, vide, ...) [12]. L'état de surface obtenu après traitement chimique semble jouer un rôle. Cette constatation permet d'aborder les problèmes des cavités (émission

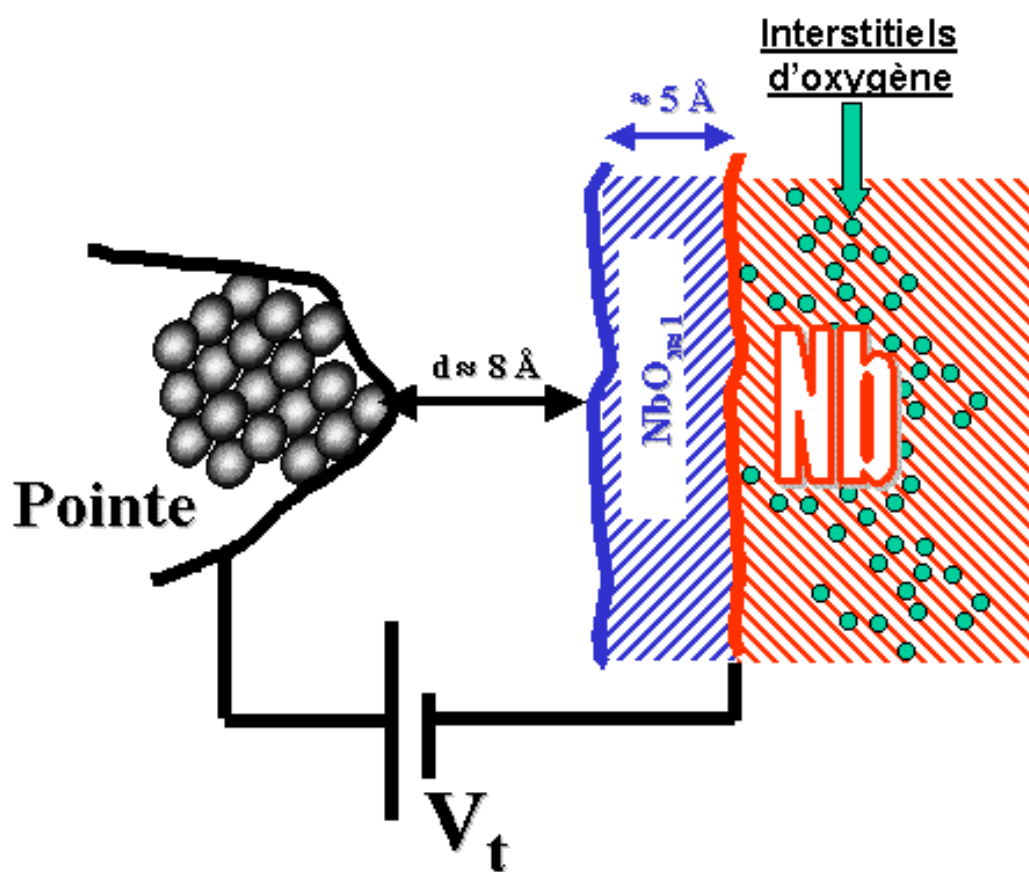


Figure13

Schéma de la jonction « tunnel ».

de champ et supraconductivité) avec un nouvel éclairage. En particulier, il serait extrêmement intéressant de pouvoir mesurer les caractéristiques « tunnel » d'une zone modifiée après application d'un champ électrique intense (supérieur au champ seuil) et de la comparer à une zone "normale" de niobium.

RÉFÉRENCES

- [1] *Techniques d'analyse des surfaces, interfaces et couches minces*, CPSMI, Université de Marseille, Luminy (1984).
- [2] F. Strisland et al., *Phil. Mag. Lett.*, **78(3)**, 271 (1998).
- [3] C.R. Brundle, *Surf. Sci.*, **48**, 99 (1975).
- [4] R.E. Ballard, *J. Electron Spectrosc.*, **25**, 75 (1982).
- [5] U. Diebold, *Surf. Sci.*, **411**, 137 (1998).
- [6] E. Legoff, *Thèse* Université Paris VI (1999).
- [7] H. Viehhaus et al., *Surf. Sci.*, **109**, 1 (1981).
- [8] A. Wight et al., *Surf. Sci.*, **331-333**, 133 (1995).
- [9] M. Ritter et al., *Phys. Rev.*, **B57(12)**, 7240 (1998).
- [10] R.P. Elliott, *Trans. ASM*, **52**, 990 (1963).
- [11] C. Antoine et al., *J. Appl. Phys.*, **81(4)**, 1677 (1997).
- [12] C. Antoine, *Part. Accel.*, **60(1-4)**, 147 (1998).

Chapitre VII

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans cette thèse concerne la stœchiométrie, la structure et la tenue en champ électrique d'un film mince d'oxyde $\text{NbO}_{x \approx 1}$ obtenu par ségrégation d'oxygène à partir du volume d'un échantillon de Nb(110). Pour la première fois, l'étude de ce système a été menée en microscopie à effet tunnel (détermination de la structure et de l'influence du champ électrique) et en spectroscopie de photoémission à l'aide du rayonnement synchrotron (détermination de la stœchiométrie). Ce travail s'inscrit dans l'étude des cavités HF supraconductrices utilisées dans certains accélérateurs de particules. Il permet d'aborder sous un nouveau jour les principales limitations dans les performances des cavités : l'émission de champ et la supraconductivité.

Dans la première partie, des investigations qualitatives et quantitatives concernant la chimie et la stratigraphie ont été réalisées. Cette étude par spectroscopie de photoémission de niveau de cœur Nb3d montre la présence de plusieurs états de valence du niobium dans la couche constituée par la couche d'oxyde et les premiers plans atomiques du métal. La stœchiométrie de l'oxyde correspond à un mélange de $\text{NbO}_{1-\varepsilon}$ et $\text{NbO}_{1+\varepsilon}$, avec $\varepsilon \approx 0.2$ avec une épaisseur de 1.3 ± 0.2 plans de niobium dans NbO(111). L'interface entre $\text{NbO}_{x \approx 1}$ et le volume du métal Nb est formée par un composé avec une stœchiométrie proche de Nb_2O et des composés interstitiels. En fait, pour la première fois, une analyse détaillée des spectres de photoémission montre la présence de nombreux atomes d'oxygène interstitiels dans la matrice *cc* du niobium au voisinage immédiat de la surface, avec une concentration atomique de $10\% \pm 2\%$.

Dans la deuxième partie, la structure atomique de ces surfaces oxydées est explorée avec un microscope à effet tunnel (STM) associé à une étude en diffraction d'électrons lents (DEL). Par le biais de ces deux techniques, la structure superficielle de l'oxyde $\text{NbO}_{x \approx 1}$ apparaît complexe à toutes les échelles d'observation (défauts ponctuels, linéaires, fautes d'empilement, ...). Par STM, cette structure dévoile un arrangement quasi-périodique de bâtonnets rectilignes proéminents séparés par des bâtonnets sombres en zigzag, le tout formant des lamelles juxtaposées. En tenant compte de ces bâtonnets et de leur arrangement pseudo-périodique, cette structure peut être décrite de manière originale comme le pavage de Nb(110) par des nanocristaux de NbO(111) vérifiant la relation d'épitaxie de Kurdjumov-Sachs. Dans cette relation d'épitaxie, la face (111) de l'oxyde NbO *cfc* est parallèle à la face (110) du métal *cc* et une direction dense [110] de la face (111) est parallèle à une direction

dense [111] du réseau orienté (110). Enfin, l'origine de cette nanostructuration a été attribuée aux contraintes mécaniques subies par la couche d'oxyde et liées aux désaccords (« misfit ») entre les deux réseaux. Afin d'élucider cette structure superficielle d'oxyde, un modèle atomique rigide tridimensionnel du nanocristal est proposé dans la troisième partie, en combinant les résultats de STM et SNC. Deux type de pavage de Nb(110) par des nanocristaux de NbO(111) sont alors proposés : le premier consiste en des nanocristaux identiques pavant Nb(110) avec beaucoup de fautes d'empilements et le deuxième est bâti à partir de trois nanocristaux différents mais stœchiométriquement équivalents pavant Nb(110) sans fautes d'empilement ou presque. Ces pavages permettent de rendre compte des principales observations faites en STM et en DEL. Cependant, la rigidité de ce modèle constitue sa principale limitation (contraintes et relaxations).

D'autre part, à l'aide du STM, l'influence d'un fort champ électrique sur la structure d'oxyde se traduit par une modification permanente et irréversible de la structure d'oxyde lorsque la valeur du champ électrique devient supérieure à $5000 \pm 2000 \text{ MV.m}^{-1}$. Cette valeur du champ « microscopique » est du même ordre de grandeur que celle correspondant au démarrage de l'émission de champ dans les cavités lorsqu'il existe un renforcement local du champ électrique. L'ensemble de ces résultats au niveau nanométrique permet de mieux cerner les difficultés rencontrées à l'échelle macroscopique dans les cavités, en particulier, il fournit une nouvelle image de l'interaction entre un champ électrique et une surface métallique.

Enfin, le travail présenté ici constitue une première étape dans l'étude nanométrique de surfaces de niobium. Les deux grands axes de recherche envisageables dans un avenir proche sont d'ordre fondamental et appliqué :

- Différentes études à caractère fondamental peuvent être envisagées : la mise en place de calculs de structure atomique fondée sur des nanocristaux de NbO(111), l'application de la même démarche expérimentale (par STM et SNC) à la face Nb(100) peu dense, l'étude de l'influence de la quantité d'oxygène dissout dans le volume (grande pureté) ou de la vitesse de refroidissement de l'échantillon (trempe). Le dernier point concerne une étude rigoureuse en spectroscopie « tunnel » (courbes I/V).

- Une nouvelle technique basée sur l'interférométrie permet d'étudier en direct et à une échelle nanométrique, les relations entre l'état de surface d'électrodes de niobium soumises à de forts champs électriques et l'émission de champ. On utilise la cohérence spatiale d'un faisceau laser à 21.2 nm (Laser X) et un interféromètre à division de front d'onde avec un bi-miroir de Fresnel sous incidence rasante. L'ensemble de la figure d'interférence est un véritable hologramme de la surface de la cible et des premières expériences ont déjà mis en évidence des défauts de l'ordre de 4 nm de hauteur (Thèse de F. Albert, Université Paris-Sud, 1998).

A N N E X E S

A n n e x e I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on présentera les principales caractéristiques des techniques utilisées lors de cette étude. Suivant la taille de l'aire explorée, nous distinguons i) les techniques macroscopiques, qui sondent des aires de l'ordre du cm^2 voire du mm^2 , que sont la spectroscopie d'électrons Auger (SEA), la spectroscopie de photoélectrons (ESCA (raie $K\alpha$ de l'aluminium) et SNC (rayonnement synchrotron)) et la diffraction d'électrons lents (DEL) et ii) une technique microscopique sondant des surfaces de l'ordre du μm^2 voire du nm^2 , la microscopie à effet tunnel (STM).

Ce chapitre se divisera en deux parties :

- Les techniques d'analyse chimique de surface : SEA et ESCA et SNC (Partie I).
- Les techniques liées à la détermination de structure superficielle : DEL et STM (Partie II).

I-. ANALYSE CHIMIQUE DE SURFACE

La notion de libre parcours moyen intervient dans toutes les techniques mettant en jeu des électrons. Elle traduit le fait qu'un électron, issu d'un processus d'excitation à l'intérieur d'un solide, interagit avec les atomes constituant ce solide lors de son éjection dans le vide. L'électron subit deux types d'interaction, élastique et inélastique, avec les autres électrons ou les phonons. On définit alors le libre parcours moyen inélastique λ (LPMI) comme étant la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs inélastiques. On peut aussi considérer le LPMI comme une longueur d'atténuation qui traduit l'opacité du matériau vis-à-vis des électrons. Cette longueur d'atténuation dépend de l'énergie des électrons, de la densité du matériau, de l'orientation cristallographique du réseau de surface et de la nature chimique des atomes constituant ce dernier. La Figure1 présente la courbe "universelle" des variations du libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique pour un grand nombre d'éléments rassemblés par Brundle [1] et par Seah et al [2]. Ils en déduisent alors une expression empirique de λ (en Å) :

$$\lambda = \frac{14.3}{E_{cin}} + 0.54 \sqrt{E_{cin}},$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique des électrons en eV. Cette relation ne dépend que de l'énergie cinétique des électrons et ne fait pas directement apparaître la cristallographie du système étudié. Elle permet cependant d'obtenir un ordre de grandeur de λ . Ballard [3] a lui aussi défini une courbe "universelle" des variations du LPMI des électrons en fonction de leur énergie cinétique. L'expression de λ (en Å) fait intervenir la distance réticulaire, d (distance en Å entre plans d'une même famille), de la face cristallographique du matériau étudié selon :

$$\lambda = \frac{538d}{E_{cin}^2} + 0.13 \sqrt{d^3 E_{cin}}$$

A partir de la courbe présentée Figure1, on peut obtenir des informations issues des deux ou trois premiers plans atomiques de surface avec des électrons ayant un LPMI inférieur à 5 Å, c'est-à-dire une énergie cinétique comprise entre 35 eV et 75 eV. Notons que le LPMI intervient aussi bien dans les techniques de spectroscopie d'électrons (SEA, ESCA et SNC) que dans la technique de DEL décrite plus loin.

I-A. La Spectroscopie d'Électrons Auger (SEA)

La SEA est une technique très répandue pour l'analyse chimique de surface, de film mince et d'interface. Dans la suite, on rappellera les principes de base de la SEA, ainsi que la nature des informations obtenues par cette technique.

I-A.1. Processus Auger

Après une excitation électronique de la matière, la création d'une lacune interne (trou dans un niveau de cœur K par exemple) conduit à un réarrangement électronique. Cette recombinaison se fait par le comblement de cette lacune par un électron provenant du même niveau électronique ou d'un niveau plus externe. L'énergie ainsi libérée peut être évacuée de

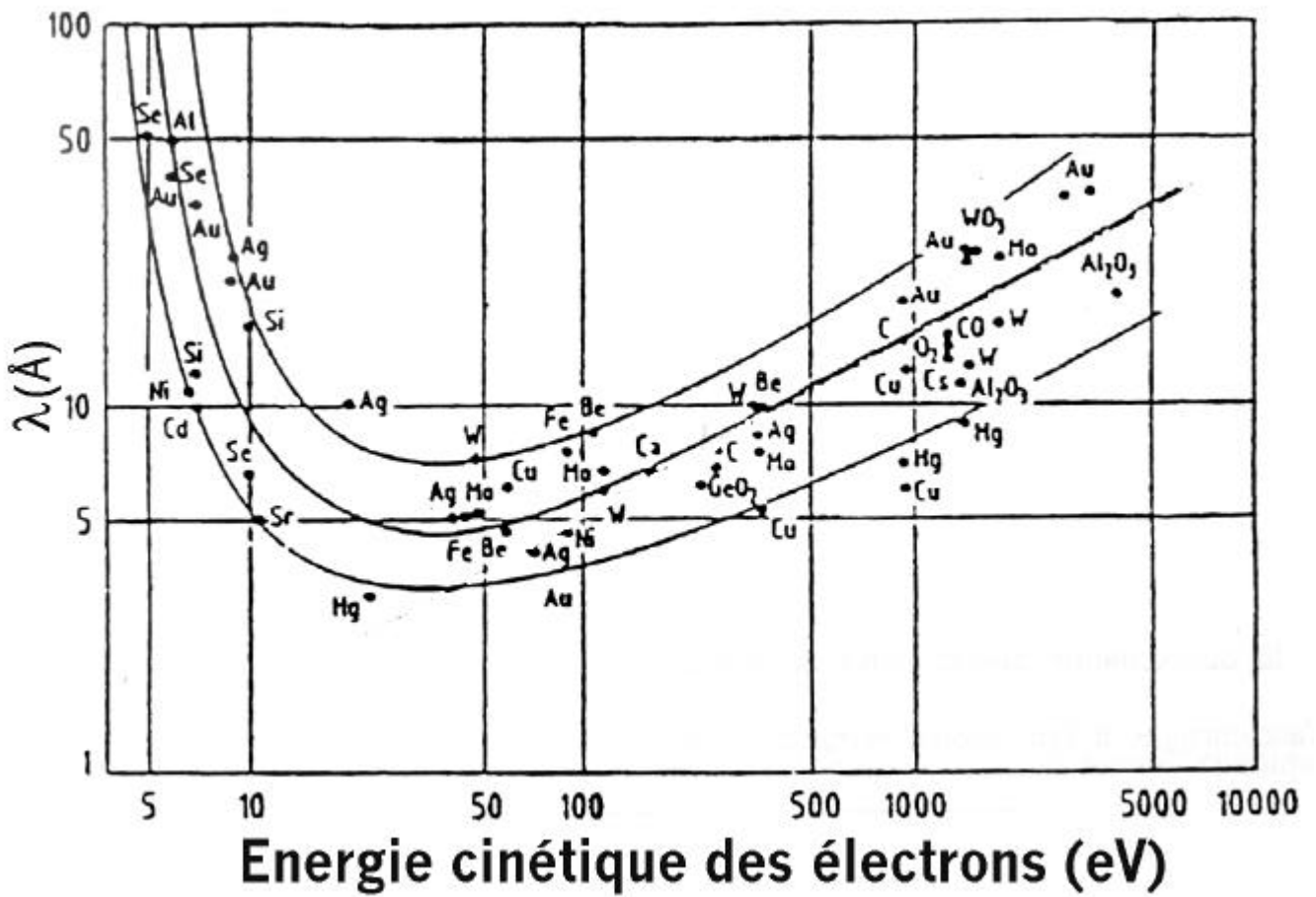


Figure1

Variation du libre parcours moyen inélastique des électrons dans la matière en fonction de leur énergie cinétique

[1-3].

deux manières : l'émission d'un troisième électron (électron Auger) ou l'émission d'un photon X (fluorescence). Ces schémas de désexcitation sont illustrés sur la Figure 2. Dans le processus Auger, trois niveaux électroniques interviennent (en définissant les énergies à partir du niveau de Fermi). Pour une transition Auger KL_1L_2 (Figure 2), l'énergie cinétique E_{cin} de l'électron éjecté a pour expression :

$$E_{cin} = E_K - E_{L1} - E_{L2} - \phi_A \quad (1),$$

où ϕ_A est le travail de sortie de l'analyseur (on tient compte de cette constante lors de la calibration du spectromètre). La probabilité de ces deux processus de désexcitation dépend de plusieurs paramètres : le numéro atomique de l'élément considéré, l'énergie des électrons primaires et le type de transition Auger mis en jeu. Par exemple, pour les éléments légers et pour les transitions KLL, la probabilité de désexcitation non radiative est supérieure à celle du processus radiatif [5]. Cela s'applique aux éléments O, C et N. En particulier, pour un atome donné, on aura un maximum de signal de désexcitation non radiative quand l'énergie des électrons primaires est d'environ trois fois l'énergie du seuil à exciter [5].

I-A.2. Nature des informations obtenues

L'expression (1) montre que la valeur de E_{cin} est caractéristique de la nature chimique de l'atome émetteur et indépendante de l'énergie primaire d'excitation. Pratiquement, les électrons Auger émis sont filtrés en énergie par un analyseur cylindrique (Cylindrical Mirror Analyser ou CMA) et amplifiés par un channeltron. Cela fournit un signal proportionnel à $EN(E)$ où E désigne l'énergie et $N(E)$ le nombre d'électrons émis. L'analyse de ces données se fait en dérivant numériquement ce signal. On accède alors à $dN(E)/dE$. Ceci permet d'augmenter la sensibilité de la technique en accentuant les variations de pentes. La plupart des transitions Auger ont une énergie cinétique inférieure à 2 keV. Les électrons Auger ont donc un libre parcours moyen de 4 à 20 Å (Figure 1). Ainsi, les informations chimiques fournies par la SEA proviennent d'une couche superficielle de quelques nm^2 de surface et de quelques Å d'épaisseur.

Dans ce travail, on a utilisé la SEA afin de contrôler la présence ou non des principales impuretés présentes (O, C et N) sur des surfaces métalliques de niobium préparées sous ultravide. En ce qui concerne l'accès à la stœchiométrie superficielle, l'ESCA et la SNC, techniques fondées,

comme nous allons le voir, sur un processus à un électron, fournissent des informations plus faciles à exploiter quantitativement que la SEA.

I-B. La spectroscopie de photoélectrons

Dans une expérience de photoémission, un échantillon est bombardé avec un flux de photons monocinétiques. Des électrons du solide sont alors éjectés de la cible. Ils sont ensuite analysés en énergie dans une direction donnée. Le spectre de photoémission donne le nombre d'électrons en fonction de leur énergie cinétique. Sans entrer dans les détails, on décrira dans ce paragraphe le principe général de la photoémission grâce au modèle à trois étapes. En première approximation, ce modèle utilisé rend compte des grands traits de la photoémission, surtout pour les excitations de basse énergie. L'approche théorique de la photoémission, qui ne sera pas traitée ici, est décrite ailleurs [7-9].

I-B.1. Processus de photoémission dans le solide

La surface joue un rôle important dans le processus de photoémission. Cette sensibilité à la surface est liée à la possibilité de minimiser le LPMI λ des photoélectrons en variant l'énergie des photons et/ou l'angle de collecte des photoélectrons. La spectroscopie de photoélectrons fait intervenir des photoélectrons d'énergie comprise entre 10 et 1300 eV. λ reste donc inférieur à 20 Å. Ainsi, indépendamment de la géométrie de l'expérience, la technique n'est au plus sensible qu'aux vingt premiers plans atomiques de surface. En jouant sur l'énergie d'excitation $h\nu$, notamment avec le rayonnement synchrotron, on peut étudier des électrons d'énergie cinétique variant de 30 à 70 eV et ayant un LPMI λ compris entre 3 et 4 Å. La technique devient alors sensible à l'extrême surface.

Lorsque l'on envoie un faisceau de photons d'énergie $h\nu$ donnée sur un échantillon, une partie du faisceau est réfléchi et l'autre pénètre plus ou moins profondément dans le solide. Des électrons se trouvant à différents niveaux d'énergie, en particulier les niveaux de cœur, sont alors excités. Ces photoélectrons [6] sont alors éjectés de leur niveau et ceux qui ont une énergie cinétique suffisante pour vaincre la barrière de potentiel de la surface parviennent à s'échapper et constituent le spectre expérimental recueilli.

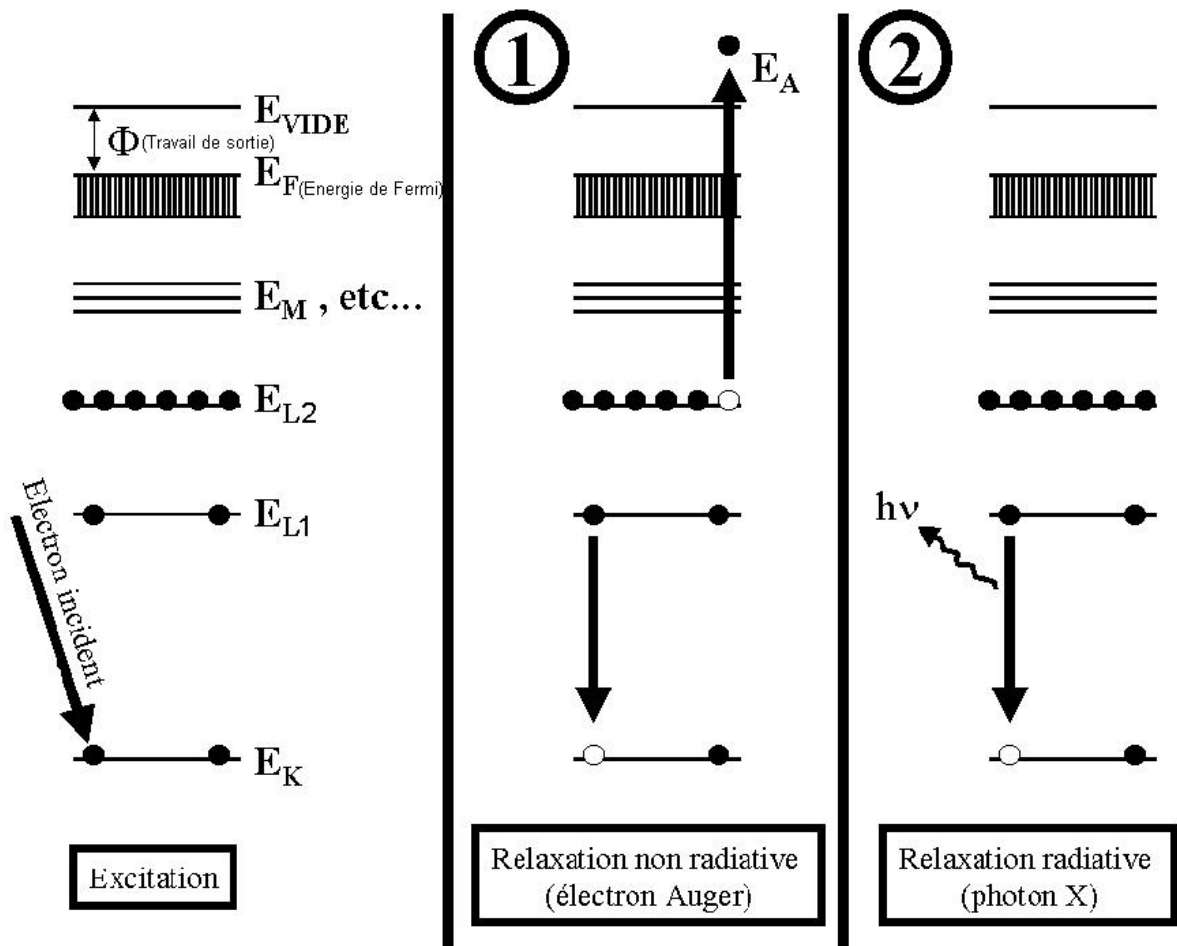


Figure2

Processus de désexcitation d'un trou du niveau K engendré par un faisceau d'électrons. Le processus Auger ① et le processus de fluorescence ②

I-B.1.(a) Concept de base

Au cours de leur propagation dans le solide, les photoélectrons peuvent subir plusieurs types d'événements :

- Importantes collisions inélastiques qui génèrent des électrons, dits électrons « secondaires ». L'ensemble de la distribution en énergie de ces photoélectrons se concentre essentiellement vers les basses énergies cinétiques (hautes énergies de liaison). Ils constituent le fond continu dans les spectres expérimentaux.

- Faibles collisions inélastiques. Les photoélectron perdent peu d'énergie, de l'ordre de quelques meV, au travers d'interactions avec des phonons ou des paires électron-trou.

- Chocs élastiques. Dans ce cas, ces électrons, dits « primaires », ne perdent pas d'énergie durant leur trajet, mais subissent une forte diffusion angulaire. Les informations délivrées par ces photoélectrons permettent un accès direct aux propriétés électroniques du solide considéré : niveau de cœur et bande de valence (Figure3).

Dans ce dernier cas, le principe de conservation de l'énergie conduit alors au bilan énergétique suivant (Figure4) :

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_L - \phi_A,$$

où E_{cin} et E_L sont respectivement l'énergie cinétique du photoélectron (référéncée par rapport au niveau du vide du spectromètre) et l'énergie de liaison de l'électron excité (référéncée par rapport au niveau de Fermi) et ϕ_A est la fonction d'extraction du spectromètre (travail de sortie de l'analyseur qui est une constante dont on tient compte expérimentalement lors de la calibration de l'appareil).

I-B.1.(b) Modèle à trois étapes

On peut décomposer schématiquement le processus de photoémission en trois étapes. D'abord, la photoexcitation : la partie non réfléchiée du faisceau de lumière pénètre le solide et excite des électrons à l'intérieur de celui-ci. Ensuite la propagation : Les électrons photoexcités sont éjectés de leur niveau énergétique et se propagent de façon élastique dans le solide. Enfin, l'échappement : les électrons les plus énergétiques franchissent la surface et sortent du solide. Une partie de ces photoélectrons sera analysée en énergie. Néanmoins, ce modèle simple souffre de certaines déficiences conceptuelles [47] que l'on ne discutera pas ici. C'est pourquoi d'autres modèles plus compliqués ont été proposés [16].

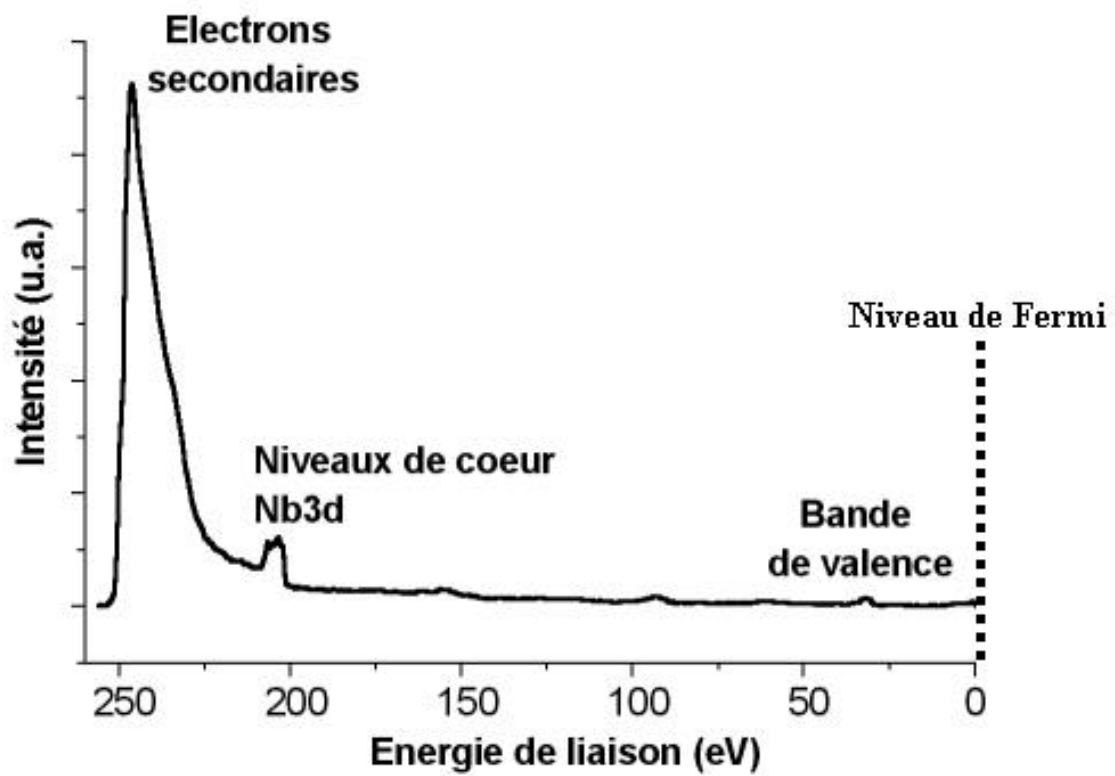
I-B.2. Profil des raies des niveaux de cœur

Reproduire les spectres expérimentaux obtenus en photoémission de niveau de cœur nécessite de déterminer les principales contributions caractérisant l'interaction d'un photon avec l'ensemble du solide transitant d'un état à N électrons à un état à $(N-1)$ électrons. La forme expérimentale d'un pic de photoémission est due à un ensemble de phénomènes multielectroniques et d'interactions avec le solide que subit l'électron en le quittant. Un pic expérimental de photoémission n'est pas un pic de Dirac centré sur l'énergie cinétique de l'électron émis, mais une lorentzienne. Celle-ci se convolue à une gaussienne au cours du processus de transport des photoélectrons. La description de l'ensemble des interactions introduit le modèle des profils de raies de type Doniac-Sunjic [13]. Les principaux facteurs d'élargissement des raies de niveau de cœur sont :

- La durée de vie τ du trou créé lors de l'émission d'un électron d'un niveau profond. Elle introduit un élargissement en énergie de la raie qui est une fonction lorentzienne [14] :

$$I(E) = I(E_0) \frac{\gamma^2}{(E-E_0)^2 + \gamma^2} \text{ où } I(E), \gamma \text{ et } E_0 \text{ sont respectivement l'intensité de la}$$

raie à l'énergie E , la largeur naturelle de la raie ($\gamma = \frac{1}{\tau}$) à mi-hauteur et le centre de gravité de la lorentzienne.

**Figure3**

Spctre typique de photoémission en énergie de liaison (référéncée par au niveau de Fermi) pour Nb(110) avec $h\nu = 260$ eV.

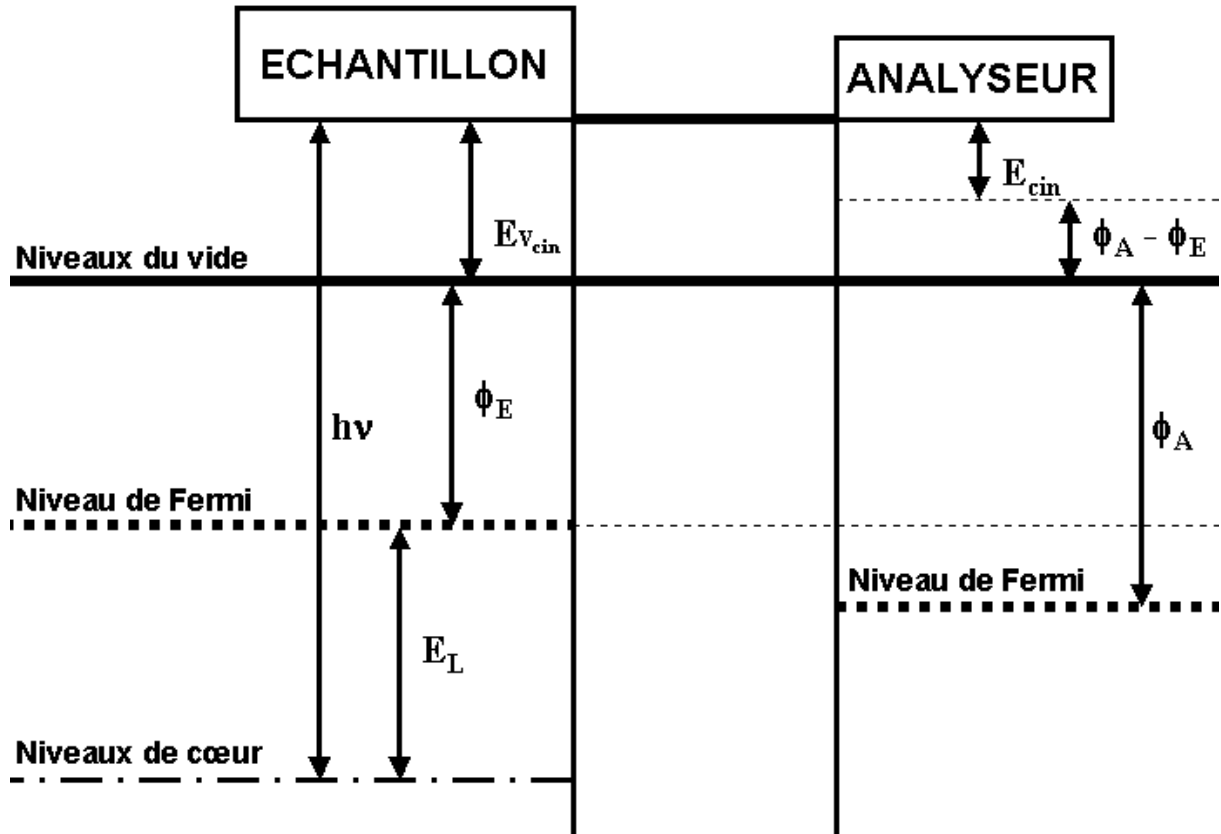


Figure4

Diagramme énergétique relatif à une expérience de photoémission dans le cas d'un échantillon conducteur.

Dans l'échantillon, si les niveaux de cœur sont définis à partir du niveau de Fermi, on a :

$$h\nu = E_L + E_{V_{cin}} + \phi_E$$

Lorsque l'échantillon est en contact électrique avec le spectromètre, les niveaux de Fermi respectifs s'alignent :

$$E_{V_{cin}} + \phi_E = E_{cin} + \phi_A$$

$$\text{Ainsi, } h\nu = E_L + E_{cin} + \phi_A.$$

E_{cin} est l'énergie cinétique des photoélectrons référencée par rapport au niveau du vide de l'analyseur.

$E_{V_{cin}}$ est l'énergie cinétique des photoélectrons référencée par rapport au niveau du vide de l'échantillon.

E_L est l'énergie liaison des photoélectrons référencée par rapport au niveau de Fermi.

ϕ_A est le travail de sortie de l'analyseur.

- La création de paires photoélectron-trou. Elle entraîne une asymétrie des pics du côté des basses énergies cinétiques. Cette asymétrie est caractérisée par le paramètre d'Anderson α [15]. Anderson a montré que les pertes dues au dipôle électron-trou sont liées à une fonction de perte proportionnelle à : $\frac{1}{E^{1-\alpha}}$.

A partir de ces deux effets, Doniac et Sunjic [13] ont élaboré un modèle décrivant le profil des raies de niveau de cœur. En convoluant l'expression du profil de raies de niveau de cœur de Doniac-Sunjic avec une gaussienne, de largeur totale Γ à mi-hauteur, associée à la résolution expérimentale et aux interactions entre photoélectrons et phonons, ce modèle donne une excellente approximation pour l'analyse des données de photoémission. Ce modèle, le plus couramment utilisé [16, 17], permet alors de traiter les spectres expérimentaux. La largeur L d'une raie à mi-hauteur résultant de la convolution d'une lorentzienne (largeur γ) avec une asymétrie α et d'une gaussienne (largeur Γ) peut alors s'exprimer par :

$$2L \approx \sqrt{(2\Gamma)^2 + (2\gamma)^2}$$

I.B.3. Déplacements de niveau de cœur

La photoémission des niveaux de cœur consiste à étudier les niveaux électroniques profonds d'un type d'atome du solide et à suivre leur déplacement en énergie dû à l'environnement chimique et/ou géométrique de l'atome considéré. En fait, les électrons étant fortement localisés (états fins) et ne participant pas à la liaison chimique, chaque atome constitue un émetteur indépendant vis à vis du processus de photoémission. Tout changement de l'environnement chimique et/ou géométrique (oxydation ou présence de défauts) d'un atome donné modifie sa configuration électronique et perturbe le potentiel des électrons de cœur [10]. Ainsi, la variation de l'énergie de liaison d'un photoélectron donné dans deux environnements différents est appelée déplacement chimique. Les modèles théoriques permettant de comprendre et de prédire les déplacements des niveaux de cœur d'un atome sont décrits ailleurs [11, 12].

Les informations principales que l'on peut extraire d'un spectre de photoémission sont donc :

- *Une analyse qualitative élémentaire de la surface.* La comparaison d'un spectre expérimental avec des spectres tabulés permet d'identifier les raies (ou pics) de photoélectrons d'un niveau de cœur donné et d'en déduire les espèces présentes en surface.
- *Une analyse chimique de la surface.* Le déplacement en énergie d'une raie d'un niveau donné correspond à une modification chimique (et/ou géométrique) de la surface.
- *Une analyse quantitative de la composition de surface,* à partir des mesures des intensités des différentes raies.

I-B.4. Dispositifs expérimentaux

Les photoélectrons sont détectés suivant leur énergie cinétique et l'angle θ sous lequel ils sont émis par rapport à la surface. Les expériences ont été réalisées sur deux types d'installation. D'une part, un appareillage classique d'ESCA au C.E.A. de Saclay et d'autre part, un appareillage monté sur l'une des lignes de lumière de l'anneau de collision d'Orsay SuperACO au L.U.R.E.. On se contentera de rappeler ici les principales caractéristiques de ces appareillages. Ceux-ci sont largement décrits ailleurs [16, 17, 22].

I-B.4.(a) Installation ESCA au CEA

C'est un bâti ultravide (10^{-10} mbar) classique de chez Vacuum Generators (ESCALAB MARK II), comprenant une chambre d'analyse (source d'excitation, analyseur et détecteur) et une chambre de préparation avec la possibilité de traiter l'échantillon (bombardement ionique et recuit). La source d'excitation est le rayonnement $K\alpha_{12}$ de l'aluminium ($h\nu = 1486.6$ eV.). La largeur ΔE de la raie $K\alpha_{12}$ monochromatisée est de l'ordre de 300 meV. L'analyseur est un analyseur de type condensateur hémisphérique couplé à cinq channeltrons.

Pour augmenter la sensibilité de la technique à la surface (par rapport au volume), on peut chercher à obtenir un angle de collecte des photoélectrons θ le plus rasant possible (minimisation de

λ). Deux angles de collecte ont été utilisés : 90° et 50° . L'épaisseur de surface maximum analysée dépend du LPMI λ , mais elle ne dépasse jamais $3 \lambda \sin \theta$. Dans ce travail, l'appareillage ESCA a été utilisé en complément de la SEA dans l'analyse qualitative élémentaire de la surface des échantillons de niobium préparée sous ultravide.

I-B.4.(b) Installation de spectroscopie de niveau de cœur (SNC) au LURE

Comment être le plus sensible à l'extrême surface ? C'est la principale motivation dans l'utilisation de cette installation du L.U.R.E. En effet, l'emploi du rayonnement synchrotron permet, entre autres, de sonder seulement une épaisseur effective de l'ordre de $5-10 \text{ \AA}$ au lieu de 25 \AA avec l'appareil ESCA. Mais surtout, il fournit un faisceau de photons trois fois moins dispersé en énergie (typiquement 100 meV) que celui de l'appareil ESCA.

Le rayonnement synchrotron est produit à l'intérieur de l'anneau de stockage (SuperACO) du L.U.R.E. en accélérant des positrons. Les photons sont émis dans une large gamme d'énergie et le spectre d'émission est continu (lumière blanche). Des détails concernant le RS et l'anneau de stockage sont décrits ailleurs [16, 17]. La ligne de lumière permet de diriger la lumière blanche vers le poste expérimental et d'obtenir une lumière monochromatique et focalisée dans l'enceinte expérimentale. On a utilisé la ligne SA73 du L.U.R.E.. Cette ligne est maintenue sous ultravide ($\approx 10^{-10}$ Torr), comme l'anneau de stockage et l'enceinte expérimentale [16, 17]. On peut aussi préciser que cette ligne de lumière dispose d'un monochromateur composé de quatre réseaux plans (1200 , 5000 , 200 , 80 traits/mm), interchangeables sous vide et équipé d'optiques sphériques. Il couvre une large gamme d'énergie de 10 à 400 eV avec un pouvoir résolvant ($E / \Delta E$) de 2000 à 3000 sur toute la gamme.

L'enceinte ultravide expérimentale est principalement équipée d'un dispositif de préparation des échantillons (canons à ions Ar^+ et four à bombardement électronique) et d'un analyseur fixe pour les photoélectrons. C'est un analyseur de type condensateur hémisphérique couplé à cinq channeltrons pour augmenter le nombre de coups efficaces des spectres (amélioration du rapport signal sur bruit). En tournant l'échantillon par rapport à cette analyseur, on définit l'angle de collecte des photoélectrons θ par ce dernier. On a travaillé avec deux valeurs différentes d'angle : 90° et 45° .

A l'aide de la SNC, on a entrepris une analyse chimique quantitative de l'extrême surface des échantillons de niobium (stœchiométrie superficielle). C'est pourquoi, on présentera dans la suite, la méthode d'analyse des données des spectres expérimentaux de SNC obtenue au L.U.R.E..

I-B.5. Méthode d'analyse quantitative des spectres de photoémission

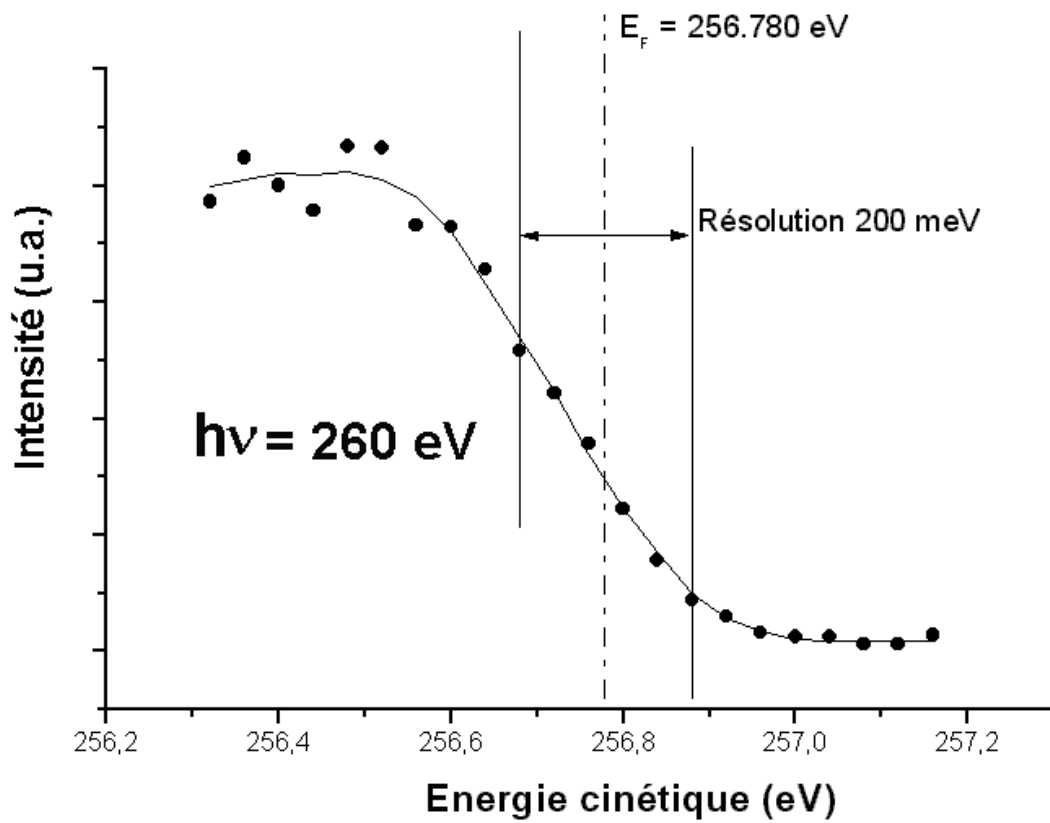
L'étude des déplacements des niveaux de cœur exige une bonne connaissance des profils de raies décrits précédemment et des divers paramètres mis en jeu (asymétrie, largeur,...). Il est en général très difficile de quantifier ces déplacements directement sur les spectres bruts, sauf dans le cas où ces déplacements sont très grands par rapport à la largeur naturelle des raies.

A l'occasion de l'étude par photoémission du système oxydes du niobium / Nb(110), on s'intéresse au niveau de cœur 3d du niobium qui se dédouble (couplage spin-orbite) en deux niveaux : $Nb3d^{5/2}$ et $Nb3d^{3/2}$. Notons qu'une telle étude en spectroscopie de photoélectrons au L.U.R.E. est complètement originale puisque jusqu'ici seuls des travaux avec l'appareil ESCA ont été réalisés [18]. Il est alors difficile d'exploiter directement les différents déplacements de niveau de cœur contribuant aux différents massifs (pics larges) obtenus expérimentalement. Pour cela, il faut procéder à une méthode de décomposition spectrale que nous allons décrire. Mais avant, un spectre brut doit subir un certain nombre de traitements.

Dans le cadre particulier de cette étude, on a travaillé avec des énergies de photons de 260 eV et 350 eV. A 260 eV, on est plus sensible à la surface qu'à 350 eV. En effet, ces deux énergies correspondent, respectivement, à des LPMI de photoélectrons d'environ 4 Å et 6 Å. On est vraiment sensible à l'extrême surface. Cette sensibilité peut encore être augmentée en analysant les photoélectrons émis sous un angle le plus rasant possible par rapport au plan de surface (ici cet angle a pour valeur 45°). Pour de telles énergies de photons, les niveaux de cœur $Nb3d^{5/2}$ et $Nb3d^{3/2}$ ont une très grande section efficace (Figure3) [19].

I-B.5.(a) Le niveau de Fermi et la résolution expérimentale

Quand on parle de déplacements de niveau de cœur, il est nécessaire d'introduire un niveau de référence fixe en énergie. Le niveau de Fermi E_F du niobium est alors choisi comme le niveau zéro en énergie de liaison.

**Figure5**

Détermination du niveau de Fermi E_F .
Détermination approximative de la résolution expérimentale.

Le niveau de Fermi est alors défini par l'énergie cinétique à laquelle le dernier point d'inflexion de la descente de la bande de valence apparaît (vers les hautes énergies cinétiques) (Figure5). Il est également possible de le déterminer en effectuant la dérivée numérique du spectre, le dernier minimum de cette courbe vers les hautes énergies cinétiques définit alors sa position.

Le temps de faisceau accordé au L.U.R.E. a été de huit jours ce qui a limité la durée de l'acquisition des données. Le rapport signal sur bruit diminue quand $h\nu$ passe de 260 eV à 350 eV, car le flux de photons diminue (la réponse du monochromateur diminue à haute énergie pour une résolution constante). Par ailleurs, la détermination du niveau de Fermi est entachée d'une erreur estimée à ± 100 meV. Cette imprécision expérimentale est plus accentuée à 350 eV qu'à 260 eV, car une autre imprécision expérimentale concerne le changement des caractéristiques physiques du faisceau de photons (flux et section efficace) quand $h\nu$ varie. Sur la Figure3, On remarque que le massif Nb3d se situe dans la partie descendante du pic secondaire. Ainsi, le niveau Nb3d va être relativement sensible au fond continu, en particulier deux spectres pris à deux énergies de photons différentes (fonds continus différents), ne seront pas comparables directement (de façon absolue). Par contre, on a vérifié que des spectres pris à la même énergie de photons ont le même fond continu.

Une approximation raisonnable de la résolution expérimentale peut être déterminée par la largeur du niveau de Fermi [16, 17] (Figure5). On estime donc la résolution expérimentale (Γ) dans ce travail à environ 200 meV.

I-B.5.(b) La normalisation des spectres et le fond continu

A une énergie de photon $h\nu$ donnée, pour pouvoir comparer quantitativement les spectres de photoémission (influences de θ et/ou des différents traitements de surface subis par les échantillons), il est nécessaire de les normaliser. Cette normalisation se fait par rapport au fond continu. Cette procédure consiste à normaliser tous les spectres à une énergie de photon donnée par rapport à la valeur du fond continu en un point fixe en énergie cinétique (en supposant que celui-ci est directement proportionnel au flux de photons). Ce point du fond continu doit être suffisamment éloigné du pic de photoémission (pour ne pas être influencé par celui-ci) et préférentiellement du côté des hautes énergies cinétiques (afin d'éviter les queues des pics, du côté des basses énergies

cinétiques, dues aux pertes inélastiques). Cette méthode prend en compte tous les effets de réglages géométriques et les phénomènes aléatoires (changements d'orbite des positions, stabilisation thermique des miroirs,...). Après cette normalisation, à une énergie de photon donnée, les spectres de photoémission sont alors comparables entre eux.

Quant à la contribution du fond continu, elle doit être retirée des spectres afin d'isoler la contribution des électrons secondaires aux niveaux de cœur. On peut retirer un fond calculé selon le modèle empirique de Shirley [20] en supposant que le fond continu est proportionnel, à une énergie donnée, à l'aire sous-tendant un pic vers les hautes énergies cinétiques avec, comme conditions aux limites, le raccordement de ce fond au spectre expérimental de part et d'autre du pic. Le « fond de Shirley » a systématiquement été utilisé pour l'analyse quantitative des données. Lors de la décomposition d'un spectre, la soustraction du fond continu et les diverses contributions au niveau de cœur sont calculées simultanément. Ceci est expliqué dans le paragraphe suivant.

I-B.5.(c) La décomposition des spectres

Une fois les données référencées et normalisées, on peut entreprendre une analyse quantitative des spectres où il s'agit d'ajuster un ensemble de paramètres variables définissant le profil de raies par des méthodes de minimisation de l'écart quadratique moyen entre les données expérimentales et le profil calculé. Ce traitement est effectué par le programme d'ajustement RAINBOW [21] fondé sur le profil de raies des niveaux de cœur de type Doniac-Sunjic [13]. Ce programme ajuste les profils de raies et le fond continu en même temps pour accéder aux différents déplacements de niveau de cœur.

Les principaux paramètres que l'on doit fixer pour entreprendre une décomposition sont la soustraction du fond continu selon Shirley, $\Delta_{3/2-5/2}$ (décalage en énergie des niveaux $\text{Nb}3d^{3/2}$ et $\text{Nb}3d^{5/2}$), $\frac{3d^{3/2}}{3d^{5/2}}$ (rapport de branchement 3/2 - 5/2), Γ (largeur de la gaussienne prenant en compte la fonction expérimentale et les phonons) et α (le paramètre d'asymétrie d'Anderson), pour tous les spectres obtenus et quelles que soient les conditions expérimentales ($h\nu$, θ , et PO_2). Les paramètres ajustables des différentes raies de la décomposition d'un massif dépendent de l'atome émetteur : la position en énergie de liaison des raies E_L et la largeur γ de la lorentzienne à mi-hauteur (liée à la durée de vie du trou). Le

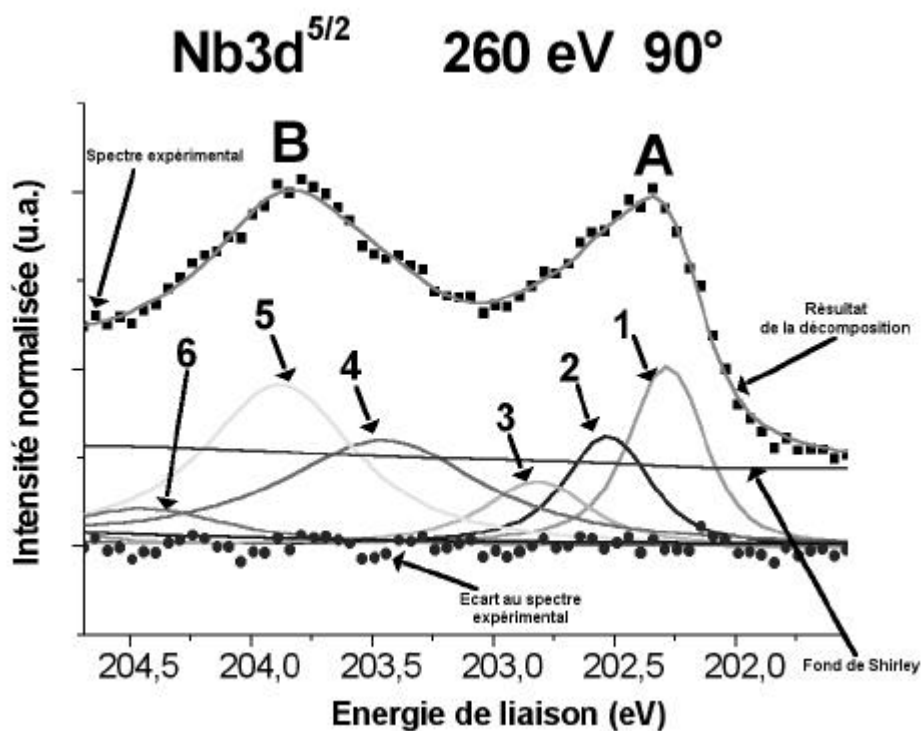


Figure6

Décomposition des massifs A et B du niveau Nb3d^{5/2} d'une couche mince d'oxyde de niobium NbO_{x=1} obtenue par recuit d'un monocristal Nb(110). Ce spectre est à hν =260 eV et avec un angle de collecte des photoélectrons de 90°.

Ce niveau Nb3d^{5/2} est en fait constitué de 2 massifs : l'un associé à Nb métal (A) et l'autre associé à l'oxyde NbO_{x=1} (B).

La décomposition de ces massifs nous a conduit à 6 pics (notés 1, 2, 3, 4, 5 et 6) plus ou moins larges (la décomposition est détaillée dans le Chapitre IV).

nombre de raies (nombre de contributions au massif à décomposer) et Γ doivent quant à eux être fixés par l'utilisateur de RAINBOW. Ce programme a été utilisé pour décomposer les spectres expérimentaux en raies distinctes afin de mesurer les déplacements des niveaux de cœur. A titre d'exemple, la Figure 6 présente le résultat d'une telle décomposition pour un spectre de photoémission du niveau $Nb3d^{5/2}$ associé à un film mince d'oxyde de niobium $NbO_{x=1}$ obtenue après recuit sous ultraviolette d'un échantillon Nb(110) (cette décomposition est détaillée dans le Chapitre IV). Ce spectre est pris à une énergie de photons de 260 eV et à un angle θ de 90° .

Pour un tel système, le niveau $Nb3d^{5/2}$ est constitué de 2 massifs : un massif associé à Nb métal (Pic A avec $E_L(\text{Pic A}) = 202.3$ eV) et un massif associé à l'oxyde de niobium $NbO_{x=1}$ (Pic B avec $E_L(\text{Pic B}) = 203.8$ eV). La décomposition d'un tel massif nous a conduit à 6 pics (pic 1, ..., pic 6) plus ou moins larges. Cette décomposition sera discutée dans le Chapitre IV.

I-B.5.(d) Conclusion

La SNC permet d'accéder à l'énergie de liaison des niveaux de cœur d'un atome donné. Cette énergie est en outre très sensible à l'environnement chimique et/ou géométrique de cet atome. De plus, si l'énergie des photons est suffisamment bien adaptée (RS), alors la SNC permet d'étudier les deux à cinq premiers plans atomiques de surface. C'est pourquoi cette technique est adaptée à l'étude de films minces. Dans les chapitres suivants, on discutera des limitations de cette technique.

II-. STRUCTURE DE SURFACE

II-.A. La diffraction d'électrons lents (DEL)

La DEL permet d'obtenir des informations sur la structure des surfaces [23]. En fait, c'est une technique de caractérisation macroscopique de la structure cristallographique de surface fournissant une image du réseau réciproque de surface. Ces informations sont le résultat d'une moyenne effectuée sur une aire de l'ordre du mm^2 .

II-A.1. Principe

La DEL est fondée sur la diffusion élastique d'électrons, de longueur d'onde λ_i (en Å) et d'énergie E_i (en eV), par le réseau périodique d'atomes formant tout cristal. λ_i a pour expression :

$$\lambda_i = \sqrt{\frac{150.4}{E_i}} \text{ \AA}$$

Si E_i est de l'ordre de 150 eV alors λ_i est de l'ordre d'une distance interatomique. De plus, pour des électrons d'énergie E_i comprise entre 40 et 200 eV, le LPMI λ varie entre 5 et 10 Å. Ainsi avec la DEL, on n'est sensible qu'aux premiers plans atomiques de surface. Plus précisément, on accède au réseau réciproque de surface. Cette technique permet de déterminer la relation qui existe entre un réseau de surstructure et le réseau de surface du substrat.

L'incidence du faisceau primaire d'électrons est normale à la surface de l'échantillon. Sur la Figure7, à partir de la construction d'Ewald, on a représenté la géométrie du système ainsi que les conditions de diffraction superficielle [24] :

$$(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{b}_1 = 2\pi m \quad \text{et} \quad (\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{b}_2 = 2\pi n,$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_f sont respectivement les vecteurs d'onde incident et diffracté, \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont les vecteurs primitifs du réseau direct de surface et m et n des entiers.

En général, dans le réseau direct, les vecteurs primitifs de la surstructure, \vec{b}_1 et \vec{b}_2 , diffèrent de ceux du substrat, \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . On peut néanmoins établir entre ces vecteurs la relation matricielle suivante :

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= m_{11} \vec{a}_1 + m_{21} \vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 &= m_{12} \vec{a}_1 + m_{22} \vec{a}_2, \end{aligned}$$

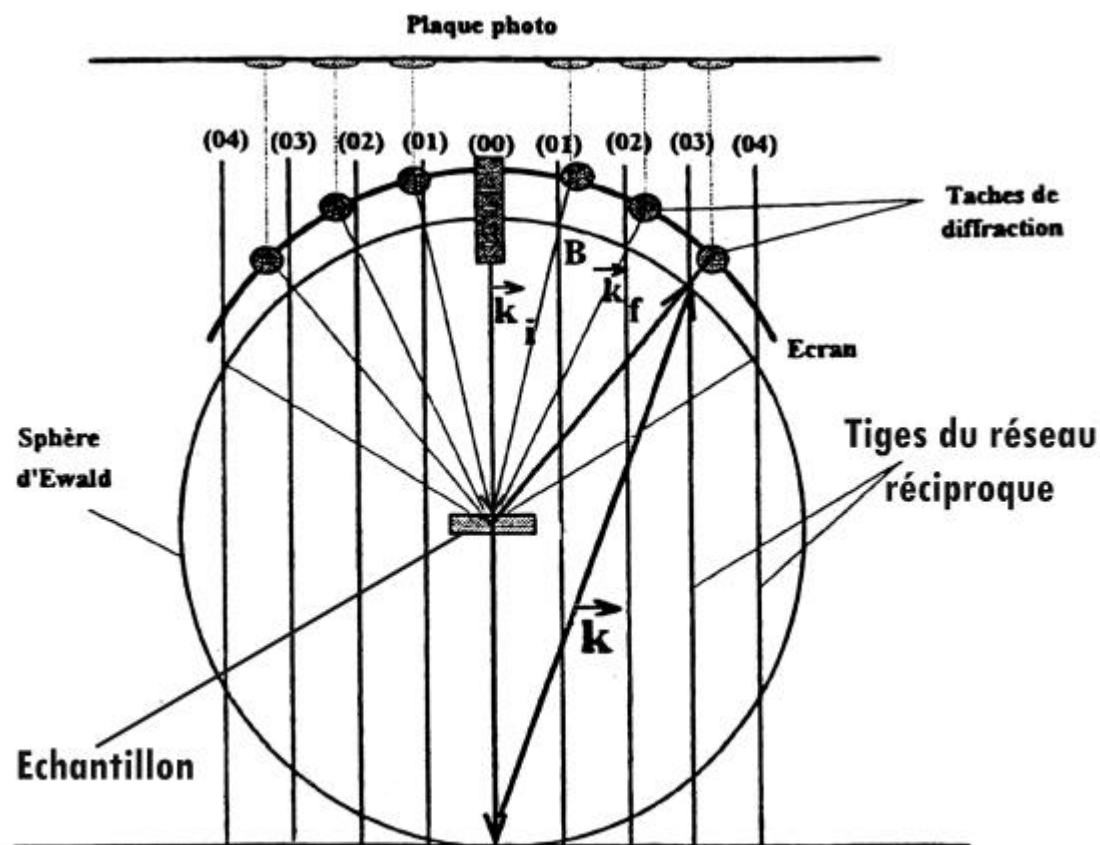


Figure 7

Principe de la DEL dans la géométrie de notre montage où \vec{k}_i et \vec{k}_f sont respectivement les vecteurs d'onde incident et diffracté. On a $\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$

Dans le réseau réciproque, la même relation matricielle existe entre les vecteurs primitifs de la surstructure et du substrat :

$$\begin{aligned}\vec{b}_1^* &= m_{11}^* \vec{a}_1^* + m_{22}^* \vec{a}_2^* \\ \vec{b}_2^* &= m_{21}^* \vec{a}_1^* + m_{12}^* \vec{a}_2^*,\end{aligned}$$

On peut alors déduire des clichés de diffraction (réseau réciproque), la relation entre la surstructure et le substrat dans le réseau direct selon l'expression suivante :

$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{m_{11}^* m_{22}^* - m_{21}^* m_{12}^*} \begin{pmatrix} m_{22}^* & -m_{21}^* \\ -m_{12}^* & m_{11}^* \end{pmatrix}$$

II-A.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental provient de chez OMICRON©. Il est constitué d'un canon coaxial à électrons et d'un système de visualisation de l'image diffractée. Le canon émet un faisceau d'électrons monocinétiques à incidence normale, avec des énergies de 5 à 1000 eV. Le système d'analyse en énergie des électrons comprend 4 grilles filtrantes en énergie et un écran fluorescent de forme hémisphérique sur lequel se forment les images de diffraction. Une caméra CCD permet d'enregistrer ces clichés. Le faisceau primaire d'électrons a une longueur de cohérence de 100 à 300 Å, c'est-à-dire que la diffraction en surface n'aura lieu que si les zones ordonnées ont au moins une taille de 100 à 300 Å. Les parties désordonnées ne contribuent qu'à augmenter l'intensité du fond continu. Quant aux défauts dans la structure de surface, ils élargissent les taches de diffraction.

II-B. La microscopie à effet tunnel (STM)

II-B.1. Introduction

Le passage d'électrons à travers une barrière de potentiel a été prédit par la mécanique quantique. Connue depuis la fin des années vingt, il faut attendre 1960 pour que Giaver [25] mette en évidence expérimentalement ce phénomène : la mesure d'un courant à travers une couche mince d'isolant séparant deux électrodes métalliques planes. Il faut attendre encore vingt ans et la mise au point d'un système stable permettant d'approcher deux électrodes métalliques à une distance de l'ordre du nanomètre pour que Binnig et Rohrer [26, 27], deux chercheurs des laboratoires I.B.M.

de Zürich, observent une manifestation directe de l'effet tunnel : l'apparition, sous vide, d'un courant d'électrons (quelques nanoampères) entre deux électrodes métalliques (une pointe et une surface) séparées de quelques angströms. En 1983, la reconstruction 7×7 du Si(111) a été imagée pour la première fois [28] : c'est le début du développement de la microscopie en champ proche. En 1986, le prix Nobel a été attribué à G. Binning et H. Roher pour leur invention.

L'apparition de cette technique a permis de faire d'énormes progrès dans les domaines de l'industrie des semi-conducteurs, la science des matériaux, et plus récemment, la biologie. La microscopie par effet tunnel occupe aujourd'hui une place importante dans le domaine de la physique des surfaces. Son succès réside dans l'originalité de l'information qu'elle fournit : elle donne accès, dans l'espace réel, à la topographie, ainsi qu'à la densité électronique (près du niveau de Fermi) de surfaces conductrices ou semi-conductrices, à l'échelle du nanomètre voire atomique, dans des environnements allant de l'ultravide au milieu liquide.

II-B.2. L'effet tunnel

Les électrons d'un métal sont confinés du fait de leurs interactions avec le réseau cristallin. Il existe donc une barrière de potentiel à la surface (travail de sortie ϕ). La Figure 8 schématise deux métaux séparés par un isolant (le vide). Cet isolant crée une barrière de potentiel entre ces deux métaux. Si d (épaisseur de la couche isolant) est grande (> 10 nm), l'isolant constitue une barrière de potentiel infranchissable pour les électrons de conduction des métaux. Par contre, si d est de l'ordre de quelques angströms, les fonctions d'onde électroniques de surface du métal 1 (Ψ_1) et celles du métal 2 (Ψ_2) se recouvrent partiellement, impliquant l'existence d'une probabilité non nulle pour que les électrons de conduction des métaux traversent la couche isolante (Figure 8).

Ainsi, en appliquant une différence de potentiel V_t entre les deux métaux, un courant I_t circule, bien qu'il n'y ait pas contact au sens classique. Pour des électrodes planes, dans le modèle dit d'électrons libres, I_t a pour expression [29] :

$$I_t \propto V_t \exp(-k d) \quad (1),$$

où k est une constante proportionnelle à $\sqrt{\phi}$. L'expression (1) est valable pour les faibles différences de potentiel et à basse température. D'autre part, elle montre que si ϕ est de l'ordre

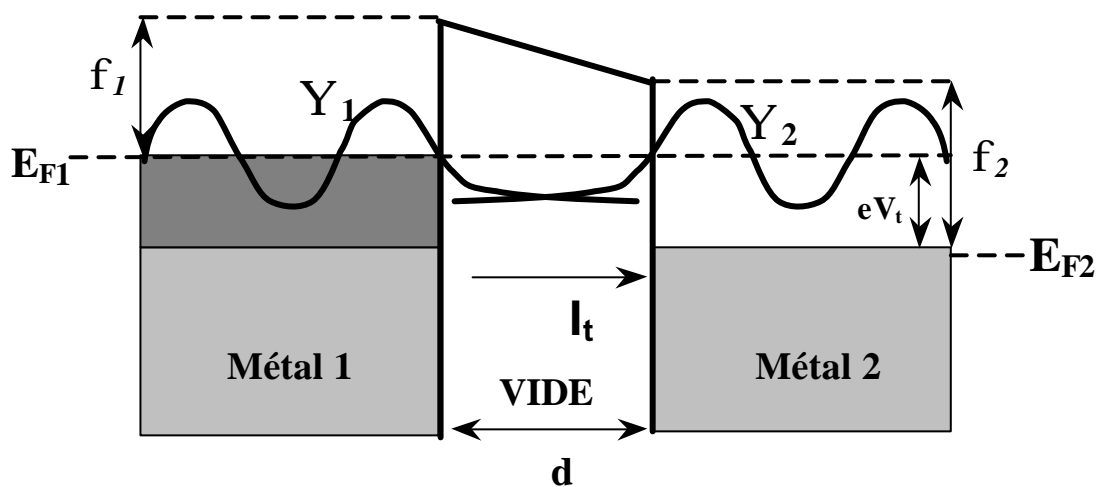


Figure8

Principe de l'effet tunnel dans une jonction métal-vide-métal : allure des fonctions d'onde des états électroniques. Les électrons qui contribuent au courant tunnel I_t sont sélectionnés dans l'intervalle d'énergie $[E_{F1}-eV_t, E_{F1}]$. Ils se déplacent des états occupés du métal 1 vers les états vacants du métal 2. ϕ_1, ϕ_2 et Ψ_1, Ψ_2 sont respectivement les travaux de sortie et les fonctions d'onde électroniques dans les métaux 1 et 2.

de 4 eV (métaux), une variation de d d'un seul angström correspond à une variation de I_t d'un facteur 10. Cette dépendance exponentielle de I_t avec d est à l'origine de la résolution atomique en STM. Dans ce cas, les deux électrodes sont constituées d'une pointe métallique et d'une surface conductrice. L'extrémité de la pointe, formée des atomes les plus externes, contribue majoritairement au courant I_t sur une distance latérale de dimension atomique. En se plaçant dans des conditions telles qu'un courant tunnel circule entre la surface et la pointe et en balayant la surface avec cette pointe, la mesure de la position en Z de la pointe lors du balayage fournira des informations sur la topographie de la surface, si l'on maintient le courant constant lors du balayage. On a alors une remarquable résolution perpendiculairement à la surface, inférieure au dixième d'angström, car une régulation du courant avec une précision de 10% permet de détecter des variations de distance de 0.05 Å. Quant à la résolution latérale, elle est directement liée au rayon de courbure de la pointe. Les ordres de grandeur du courant I_t et de la tension V_t (fixés par l'expérimentateur) sont respectivement 1 nA et ± 1 V. Pour exploiter les images STM, il faut connaître les caractéristiques du courant tunnel I_t .

II-B.3. Expression du courant tunnel I_t et interprétation des images STM

On présentera ici un certain nombre de modèles plus raffinés que le modèle simple de Simmons [29]. La plupart des études menées sur le processus tunnel s'appuient sur le formalisme de Bardeen [30]. Ce modèle n'est valide que si l'interaction pointe-surface est suffisamment faible pour que les fonctions d'onde non perturbées de l'échantillon (Ψ_s) et de la pointe (Ψ_p) puissent être utilisées dans le calcul du courant tunnel. Le courant tunnel est alors donné au premier ordre par [30, 31] :

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{s,p} f(E_p) [1 - f(E_s + eV_t)] |M_{sp}|^2 \delta(E_p - E_s) \quad (2),$$

où $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac qui donne la probabilité qu'un état d'énergie E soit occupé. Alors $f(E_p)$ donne la probabilité qu'un état de la pointe, d'énergie E_p , soit occupé, tandis que $[1 - f(E_s + eV_t)]$ donne la probabilité qu'un état de la surface d'énergie $E_s + eV_t$ soit vide, avec V_t le

potentiel appliqué à la surface. L'élément de matrice tunnel M_{sp} entre un état de la surface et de la pointe s'écrit [30, 31] :

$$M_{sp} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dA (\Psi_s^* \vec{\nabla} \Psi_p - \Psi_p \vec{\nabla} \Psi_s^*) \quad (3),$$

avec m la masse de l'électron, l'intégrale étant étendue à toute surface A entièrement contenue dans la région séparant la pointe de la surface.

Les équations (2) et (3) montrent les principales caractéristiques de I_t . En effet, supposons que l'effet tunnel se produise entre deux métaux de même travail de sortie ϕ . Si on se limite, de plus, à un système à une dimension, les fonctions d'onde de la pointe et de la surface, qui décroissent de manière exponentielle dans la zone séparant la pointe de la surface (Figure 5), s'écrivent respectivement :

$$\Psi_p(z) = \Psi_p^0 \exp[-k(d-z)] \quad \text{et} \quad \Psi_s(z) = \Psi_s^0(\vec{r}) \exp[-kz] \quad (4),$$

où d est la distance surface-pointe et l'expression de k est donnée par

$$k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} = 0.51 \sqrt{\phi[\text{eV}]} \text{ \AA}^{-1}.$$

En combinant les équations (2), (3) et (4), on obtient [32] :

$$I_t \propto \sum_{s,p} |\Psi_s^0(\vec{r})|^2 |\Psi_p^0|^2 \exp[-2kd] \quad (5),$$

L'expression (5) montre encore une fois la dépendance exponentielle du courant tunnel avec d . Pour un travail de sortie typique de 4 eV, on a $k = 1 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui implique qu'une variation de d de seulement 1 \AA modifie I_t d'un facteur e^2 . Cette forte dépendance du courant tunnel avec d montre que le STM est un instrument de choix pour l'étude de la topographie des surfaces. Néanmoins, ce

modèle souligne que la valeur du courant tunnel est liée à la structure électronique de la surface $|\Psi_s^0(\vec{r})|^2$. Cela rend alors l'interprétation des images STM moins évidente qu'il n'y paraît.

Jusqu'ici aucune hypothèse n'a été faite sur la forme de la pointe. C'est le sujet d'un certain nombre de modèles.

II-B.3.(a) Modèle de Tersoff et Hamann

Tersoff et Hamann [31, 33] aboutissent, comme Bardeen [30], à l'expression (6) ci-dessous, en décrivant l'extrémité de la pointe par une sphère de rayon R (potentiel sphérique et symétrie d'une orbitale s). La position \vec{r} peut alors être interprétée comme le centre de courbure de la pointe, c'est-à-dire comme l'origine des fonctions propres de la pointe qui, dans ce modèle, sont représentées par des ondes sphériques.

$$I_t \propto \sum_s |\Psi_s^0(\vec{r})|^2 \delta(E_s - E_F) \quad (6).$$

Les images STM représentent les nappes d'isodensité d'états électroniques au niveau de Fermi $\rho(\vec{r}, E_F)$, car :

$$\rho(\vec{r}, E_F) = \sum_s |\Psi_s^0(\vec{r})|^2 \delta(E_s - E_F) \quad (7).$$

L'expression (6) s'appuie sur l'hypothèse des faibles tensions V_t . Pour une tension non négligeable (en général $V_t \approx 1$ V), le courant tunnel ne dépend plus seulement de la fonction d'onde associée au niveau de Fermi, mais dépend également de l'ensemble des fonctions d'onde associées aux niveaux situés entre E_{F1} et $(E_{F1} - eV_t)$ de l'échantillon (Figure 8).

Ainsi, (6) et (7) montrent simplement que le courant est directement proportionnel à la densité d'état $\rho(\vec{r}, E_F)$ de l'échantillon au niveau de Fermi pour une pointe décrite comme une sphère avec un rayon de courbure \vec{r} .

II-B.3.(b) Autres modèles

Les images STM dépendent donc de la structure de la pointe qui elle, n'est pas connue. La théorie de Tersoff et Hamman [31, 33] reste simpliste dans la description de la structure de la pointe. Chen [34] et Tsukada et al. [35] élaborent des modèles qui tiennent compte de la structure atomique de la pointe (orbitales d). De la même façon, Lang [36, 37] propose un modèle fondé sur la structure atomique détaillée et autocohérente d'une pointe terminée par un atome. D'autre part, jusqu'ici les interactions pointe-surface ont été négligées en supposant une distance d de l'ordre du nanomètre. Pour modéliser le couplage fort entre la pointe et la surface, il existe des approches non-perturbatives notamment développées par Noguera et Sacks [38].

II-B.3.(c) Conclusion

La théorie de Tersoff et Hamman [31, 33] demeure la plus utilisée dans l'interprétation des images à l'occasion d'une expérience standard de STM. Elle donne de bons résultats dans la limite de faibles valeurs de $|V_t|$ (< 1 V) et de valeurs de d de l'ordre du nanomètre. Dans ce cadre, les images STM obtenues à courant constant représentent des surfaces d'isodensité électronique au niveau de Fermi, ces dernières ne se confondent pas nécessairement avec la topographie de la surface.

II-B.4. Acquisition des images STM

Pratiquement, le microscope à effet tunnel est constitué d'une pointe métallique très fine (généralement en tungstène) qui se déplace à environ 1 nm de la surface que l'on veut étudier. Le déplacement de la pointe (X, Y, Z) se fait à l'aide d'un tripode piézo-électrique solidaire de la pointe, permettant des mouvements de grande précision (< 1 Å) dans les trois directions de l'espace (Figure9). La position verticale Z de la pointe est ajustée à l'aide d'une boucle de rétroaction en fonction de la valeur du courant tunnel mesurée. Au cours du balayage, on enregistre alors en chaque point (X, Y), la valeur de la position verticale Z de la pointe. Il existe plusieurs modes d'utilisation [41, 42]. C'est le mode courant constant qui est le plus couramment utilisé (Figure10). Toutes les images STM présentées ont été obtenues ainsi. En chaque point de l'image (X, Y), le courant mesuré est amplifié et comparé à une référence choisie par l'utilisateur (≈ 1 nA). Le signal d'erreur

est ensuite utilisé pour asservir la position en Z de la pointe. L'image finale obtenue, $Z = f(X, Y)$, représente les déplacements de la pointe nécessaires pour conserver le courant I_t constant en fonction de sa position sur la surface (Figure10). Elle se présente sous la forme d'une carte topographique retraduite en niveaux de gris allant du blanc au noir et correspondant à l'orientation moyenne de la surface par rapport à la pointe.

II-B.5. Dispositif expérimental

II-B.5.(a) L'enceinte ultravide

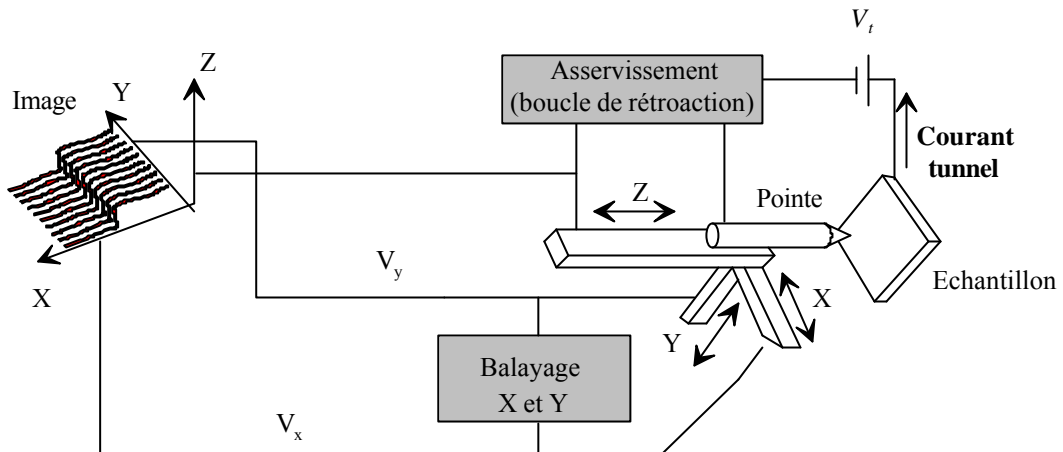
Le contrôle de la composition chimique d'une surface, en particulier métallique, durant une échelle de temps suffisante pour faire des observations en STM, nécessite de travailler sous ultravide (10^{-10} mBar). Le système de pompage de l'enceinte principale du microscope est constitué d'une pompe turbomoléculaire, d'une pompe ionique et d'un sublimateur de titane. Un sas pompé par une pompe turbomoléculaire permet d'introduire les échantillons et les pointes dans l'enceinte principale. La pression après étuvage de l'enceinte est de l'ordre de ($10^{-10} - 10^{-11}$ mBar).

II-B.5.(b) Le microscope OMICRON®

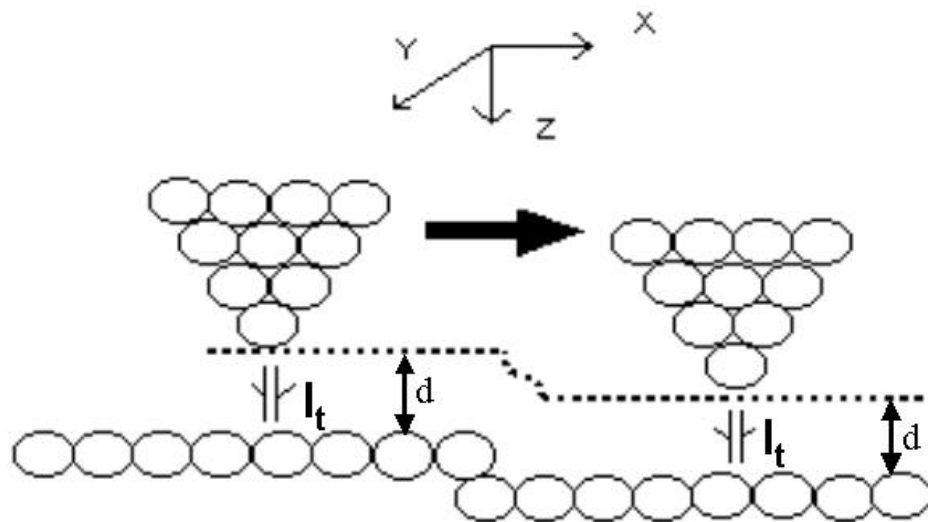
La Figure11 présente une photographie du microscope à la température ambiante. La géométrie de ce microscope est schématisée Figure9. La résolution ultime d'un microscope à effet tunnel dépend très fortement de la stabilité de la pointe par rapport à l'échantillon, donc de son isolation vis-à-vis des vibrations internes et externes. Pour pouvoir mesurer des amplitudes inférieures au dixième d'angströms, cette distance doit être stabilisée à quelques centièmes d'angströms près. Les vibrations mécaniques externes sont des vibrations de basses fréquences (10 à 100 Hz) provenant de l'environnement. C'est pourquoi ce microscope est équipé du système anti-vibration suivant : la plate-forme support du microscope est suspendue par quatre ressorts fixés par l'intermédiaire de joints élastomères. L'amortissement du déplacement de la plate-forme est assuré par des courants de Foucault créés dans des plaques de cuivre, fixées autour de la plate-forme support circulaire (visibles sur le haut de la Figure11) et plongées dans le champ magnétique induit par des aimants disposés entre chacune d'elles et solidaires de l'enceinte.

Les céramiques piézo-électriques sont sensibles à des variations de température et de tension qui se traduisent par des phénomènes de dilatation et de relaxation, provoquant une dérive de la

position de la pointe au cours du balayage. Il faut donc, après un chauffage ou une brutale variation de tension, attendre un certain temps la stabilisation des céramiques avant l'acquisition d'images. Néanmoins, cette dérive ne sera jamais totalement négligeable au cours des expériences, en particulier pour les images de petite taille. En effet, la dérive sera d'autant plus gênante que l'aire balayée par la pointe sera petite (plus fort grossissement). Les tensions maximales que l'on peut appliquer aux céramiques piézo-électriques sont de ± 140 V, ce qui correspond à une fenêtre de positionnement de la pointe de $1.4 \mu\text{m} \times 1.4 \mu\text{m}$. La taille maximale des images est limitée à $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$. L'échantillon est monté sur deux moteurs inertiels piézo-électriques qui assurent son déplacement "macroscopique" dans la direction Z pour l'approche de la pointe et dans la direction X afin d'explorer différentes zones de la surface. En conséquence, seule une bande horizontale de $1.4 \mu\text{m} \times 10 \text{ mm}$ peut être explorée sur la surface de l'échantillon. Ces moteurs inertiels piézo-électriques possèdent un pas de déplacement variant entre 50 nm et 250 nm avec une fréquence ajustable (50-700 Hz). La procédure d'approche de la pointe à quelques angstroms de la surface se fait en deux étapes. On commence à approcher de façon grossière la surface de la pointe à une distance de quelques dizaines de micromètres sous contrôle d'une binoculaire. La surface de l'échantillon étant macroscopiquement plane, elle joue le rôle d'un miroir grâce auquel on observe l'avancée de la pointe en regard de son image. L'approche fine automatique est alors lancée. Elle consiste à avancer la surface d'un pas moteur d'environ 200 \AA tandis que la céramique Z de la pointe est complètement rétractée. Une rampe de descente linéaire, appliquée à la céramique Z, approche ensuite la pointe de la surface. Si un courant tunnel égal à un courant de consigne est détecté, l'approche est arrêtée. Dans le cas contraire, toute la séquence précédente est réitérée jusqu'à mesurer le courant tunnel demandé (courant de consigne). La visualisation des images peut se faire selon les modes standards de représentation : soit en lignes de balayage (représentation en 2D par niveaux de gris), soit en lignes de niveau (projection 3D).

**Figure9**

Principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel.

**Figure10**

Le mode courant constant.

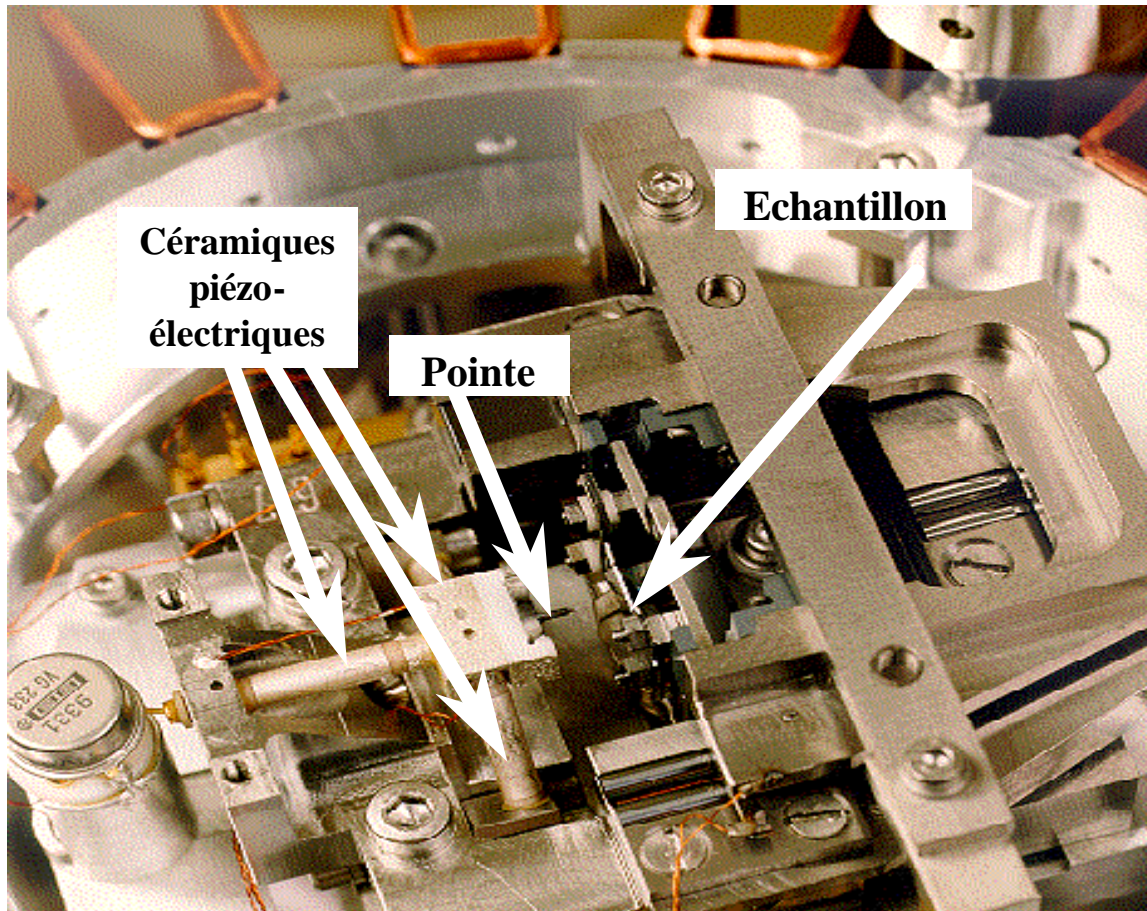


Figure11

STM OMICRON® fonctionnant à la température ambiante.

II-B.5.(c) Autres dispositifs

L'aménagement de l'enceinte comporte outre un système de transfert des pointes et des échantillons (sas de transfert, cannes de translation, pince et carrousel rotatif de stockage) les dispositifs suivants :

- Un canon à ions argon Ar^+ permettant le nettoyage de la surface des échantillons et des pointes. Typiquement, l'énergie des ions vaut 800 eV.
- Sur une canne de translation, un filament de chauffage, situé sous l'échantillon, permet par bombardement électronique de le chauffer. Les températures de recuit T peuvent varier de 100 °C à 2500 °C. L'étalonnage en température (conversion Puissance de chauffage – Température de la surface) a été fait à posteriori en soudant un thermocouple sur la surface d'un échantillon de niobium témoin. La précision des mesures de T est estimée à ± 100 °C quand $T > 1500$ °C.
- Un filament de chauffage, placé sur un translateur, permet un bombardement électronique des pointes.

II-B.6. Les pointes STM

La résolution latérale et la résolution atomique dépendent en grande partie de la forme de la pointe, mais également du type des orbitales électroniques des atomes extrêmes de la pointe [39, 40]. L'expérience montre qu'il existe toujours, en extrémité de pointe, une protubérance formée de quelques atomes. La pointe fonctionnelle est alors définie comme l'atome de cette protubérance le plus proche de la surface. En effet, du fait de la dépendance exponentielle du courant avec la distance pointe-surface, c'est cet atome extrême qui aura la contribution majeure à I_t . C'est cela qui permet d'atteindre la résolution atomique sur des surfaces planes (on peut atteindre une résolution de l'ordre de 1 Å en (X, Y) et de 0.02 Å en Z. La résolution en STM dépend également énormément de «la qualité» de la pointe : la pointe idéale serait chimiquement propre et aurait un rayon de courbure égal à celui d'un atome.

Dès 1984, Baratoff [43] émet l'idée que la résolution atomique en STM serait due à une orbitale pendante, p_z ou d_z^2 , en extrémité de pointe. En effet, pour une surface donnée, le rayon apparent de type p_z ou d_z^2 sera inférieur à celui de la pointe s . Le fait que l'orbitale d conduise à une plus grande résolution latérale que l'orbitale s est illustré expérimentalement sur des couches d'or [44]. En fait, la résolution atomique peut être observée avec des pointes de tungstène ou platine-iridium (caractère dominant, orbitale d), mais pas avec des pointes en or ou en argent (caractère dominant, orbitale s). D'autre part, les pointes de tungstène ou platine-iridium sont beaucoup plus résistantes du point de vue de l'émission de champ (elles peuvent supporter des champs électriques intenses) que les pointes en or ou en argent. Elles sont aussi plus stables mécaniquement (diffusion superficielle des atomes plus faible à température ambiante).

Il existe plusieurs méthodes de fabrication des pointes [45, 46]. La préparation des pointes reste, dans la plupart des cas, empirique, et le seul critère de qualité est souvent l'obtention d'une image avec une résolution satisfaisante. La méthode que nous utilisons pour former des pointes consiste en une attaque électrochimique d'un fil de tungstène de 0.250 mm de diamètre dans une solution à 1 M de KOH ou NaOH. Cette technique, simple à mettre en oeuvre, est la plus répandue avec une concentration variant de 1 M à 5 M : la pointe ainsi obtenue doit présenter un rayon de courbure "macroscopique" de l'ordre de 100 nm. En fait, ce n'est pas cette pointe qui est réellement utilisée lors de l'imagerie, mais plutôt des micro-aspérités à la surface (cristallites de l'ordre du nanomètre), qui offrent le très faible rayon de courbure recherché. Avant utilisation, les pointes sont régulièrement bombardées par des ions Ar^+ (de la même façon que l'échantillon). Cela permet d'éliminer la couche superficielle d'oxyde(s) de tungstène qui se forme lors de la fabrication des pointes. Un autre moyen de « nettoyer » la pointe consiste à la chauffer par bombardement électronique. On peut aussi améliorer la qualité de la pointe par des impulsions de tension de ± 10 V appliquées entre la pointe et l'échantillon ou par un contact pointe-surface. Ceci induit un transport de matière depuis la surface vers l'extrémité la pointe qui permet d'obtenir la résolution atomique. Cependant, le problème de l'élaboration de pointes stables, reproductibles et bien caractérisées reste entier à ce jour.

II-B.7. Imagerie STM

Les images STM sont donc réalisées par un déplacement d'une pointe en tungstène solidaire d'un tripode de céramiques piézo-électriques (X, Y, Z), sur une surface fixe. Une image STM est élaborée ligne par ligne par des aller-retours de la pointe dans une direction définie par les céramiques X et Y, et par déplacement progressif dans une direction perpendiculaire à la précédente. Les dimensions numériques des images peuvent aller jusqu'à 1000 x 1000 points. La vitesse d'acquisition de ces images est définie par le nombre de lignes balayées par seconde. Typiquement, pour une image de taille 1000 x 1000 points, le temps d'acquisition d'un point est de 200 μ s. Dans ces conditions, une ligne aller-retour est balayée en 400 ms et l'image élaborée en 6-7 minutes.

Les images STM brutes sont souvent inexploitable car les variations verticales de Z pendant le balayage sont transposées en niveaux de gris selon une échelle qui dépend de l'inclinaison de la surface par rapport au plan de déplacement de la pointe. Pour faire apparaître les détails de la surface (marches, défauts, atomes,...), un logiciel de traitement d'images STM a été élaboré au laboratoire par D. Sévin. Celui-ci permet entre autres de soustraire un plan moyen dans les images STM brutes.

RÉFÉRENCES

- [1] C.R. Brundle, *Surf. Sci.*, **48**, 99 (1975).
- [2] M.P. Seah et W.A. Deuch, *Surf. Sci. Anal.*, **1**, 2 (1978).
- [3] R.E. Ballard, *J. Electron Spectrosc.*, **25**, 75 (1982).
- [4] D. Briggs et M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Ed. Wiley, New York, (1993).
- [5] S. Valeri, *Surf. Sci. Rep.*, **17(2)**, (1993).
- [6] H. Hertz, *Ann. Physik.*, **31**, 938 (1887).
- [7] W.E. Spicer, *Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, Ed. L. Fiermans and al., New York Plenum, (1978).
- [8] J.B. Pendry, *Photoemission and Electronic Properties of Surfaces*, Ed. B. Fenerbacher and al., New-York Wiley, (1978).
- [9] M. Cardona et L. Ley, *Photoemission in Solid*, Springer-Verlag, Berlin, **vol.1**, (1978).
- [10] Tran Minh Duc et al., *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 789 (1979).
- [11] A.R. Williams et N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 954 (1978).
- [12] B. Johansson et N. Martenson, *Phys. Rev.*, **B21**, 4427 (1986).
- [13] W.N. Assad, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **71**, 369 (1958).
- [14] E.J. McGuire, *Phys. Rev.*, **A9**, 1840 (1974).
- [15] P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **18**, 1049 (1967).
- [16] R. Belhou, *Thèse Université Paris XI* (1993).
- [17] M. Marsot, *Thèse Université Paris XI* (1999).
- [18] B. R. King et al., *Thin Solid Films*, **192**, 351 (1990).
- [19] J.J. Yeh, et I. Lindau, *Atomic and Nuclear Data Tables*, **32**, (1985).
- [20] D. Shirley, *Phys. Rev.*, **B5**, 4709 (1972).
- [21] P.H. Mohawlad, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, 1282 (1986).
- [22] O. Hablot et M.J. Guittet, rapport de stage, CEA Saclay (1996).

- [23] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London and New York, (1974).
- [24] A. Zangwill, *Physics at Surface*, Cambridge university Press, 45 (1988).
- [25] L. Esaki, *Tunneling in solids*, McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology McGraw-Hill Book Co., New York, 166 (1982).
- [26] G. Binning et al., *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
- [27] G. Binning et H. Rohrer, *Hev. Phys. Acta.*, **55**, 726 (1982).
- [28] G. Binning et al., *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1983).
- [29] J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1793 (1963).
- [30] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 57 (1961).
- [31] J. Tersoff et D.R. Hamann, *Phys. Rev.*, **B31**, 805 (1985).
- [32] P. Avouris, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2246 (1990).
- [33] J. Tersoff et D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 805 (1983).
- [34] C.J. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 448 (1990).
- [35] M. Tsukada, *Surf. Sci.*, **242**, 12 (1991).
- [36] N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 230 (1985).
- [37] N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 45 (1987).
- [38] C. Noguera et W. Sacks, *Phys. Rev.*, **B43**, 11612 (1991).
- [39] Sang-il Park et al., *Phys. Rev.*, **B36**, 2863 (1987).
- [40] Y. Kuk et P.J. Silverman, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1597 (1986).
- [41] E. Legoff, *Thèse Université Paris VI* (1999).
- [42] M. Fournel, *Thèse Université Paris VII* (1997).
- [43] A. Baratoff, *Physica*, **127B**, 143 (1984).
- [44] C. Lebreton, *Thèse Université Paris VI* (1996).
- [45] A.I. Oliva et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 1917 (1996).
- [46] P.J. Bryant et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, 1115 (1987).
- [47] C. Caroli et al., *Phys. Rev.*, **B8**, 4552 (1973).

Annexe II

**COMPOSITION CHIMIQUE SUPERFICIELLE
EN SEA ET EN ESCA**

Dans cette partie, la composition chimique de surface est étudiée qualitativement en utilisant la SEA (Spectroscopie d'Electrons Auger) et l'ESCA (spectroscopie de niveau de cœur à l'aide de la raie $K\alpha$ de l'aluminium) pour lesquelles l'épaisseur sondée des échantillons est supérieure à 20 Å.

I-. SEA

On montrera comment l'analyse qualitative par SEA de la composition chimique superficielle de Nb(110), préparé sous ultravide, permet de mettre en évidence la ségrégation d'oxygène volumique vers la surface après recuit. On n'a pas fait d'étude cinétique de cette ségrégation qui a déjà été traitée [1]. Par ailleurs, la présence à la surface des impuretés C et N sera discutée.

I-A.1. Conditions d'obtention des spectres

Le spectromètre est installé dans le même bâti ultravide que le microscope à effet tunnel. L'énergie des électrons excitateurs est fixée à 3 keV afin de maximiser les rendements des transitions Auger étudiées au cours de ce travail [2]. Nous avons considéré les transitions Auger suivantes :

- Transition Nb MNN à 167 eV (en énergie cinétique) avec un facteur de sensibilité S_{Nb} (section efficace Auger) estimé à 1.33.
- Transition O KLL à 510 eV avec $S_O = 1.26$.
- Transition C KLL à 272 eV avec $S_C = 0.61$.
- Transition N KLL à 381 eV avec $S_N = 1.22$.

I-A.2. Description des spectres

Ces spectres sont présentés Figure1. La dispersion de nos données est faible. Le spectre (a) (surface abrasée) est le résultat de la moyenne de deux spectres expérimentaux et le spectre (b)

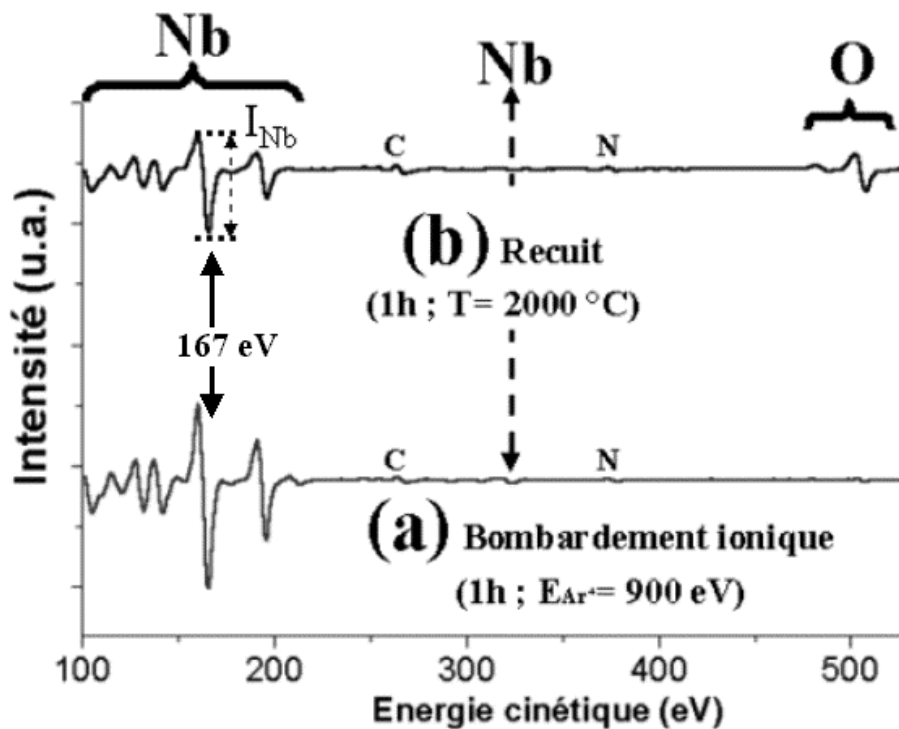


Figure1

Spectres de SEA correspondant à une surface Nb(110).

- (a) Après bombardement ionique. (b) Après bombardement et recuit à 2000 °C sous ultravide. L'oxygène a ségrégré à la surface. On observe la présence d'oxygène, de carbone et d'azote en plus ou moins grande quantité.

	$\frac{I_O}{I_{Nb}}$	$\frac{I_C}{I_{Nb}}$	$\frac{I_N}{I_{Nb}}$
Après bombardement ionique	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Après recuit à 2000 °C	0.38 ± 0.1	0.07 ± 0.01	0.03 ± 0.01

Tableau 1

Evolution des rapports des intensités des pics Auger de l'oxygène (I_O), du carbone (I_C) et de l'azote (I_N) par rapport à l'intensité du pic Auger du niobium (I_{Nb}) pour différents traitements de surface.

(surface recuite) celui de la moyenne de quatre spectres expérimentaux. Les principaux pics associés aux transitions Auger du niobium, de l'oxygène, du carbone et de l'azote citées plus haut sont notés sur ces spectres. Ce sont principalement les intensités (amplitudes pic à pic) de ces transitions qui varient. En effet, après bombardement ionique, on observe un pic très intense pour la transition principale Nb MNN à 167 eV et des pics de beaucoup plus faible intensité pour les transitions concernant O, C et N (Figure1(a)). Après recuit de ces surfaces, les pics restent quasiment inchangés pour les transitions CKLL à 272 eV et NKLL à 381 eV tandis que le pic associé à l'oxygène devient très intense (Figure1(b)). Cela suggère que seul l'oxygène dissous dans le volume ségrège vers la surface après recuit des monocristaux Nb(110). L'intensité du pic associé à la transition Nb MNN à 167 eV diminue légèrement (Figure1(b)). Puisque les observations sont faites à température ambiante et que la ségrégation de l'oxygène s'effectue lors du refroidissement des échantillons, cette étude en SEA a été conduite à une seule température de recuit. Cela a été en partie montré par Franchy et al. en SEA [3].

I.A.3. Etude semi-quantitative

Pour être plus quantitatif, comparons les rapports des intensités des pics (I_O , I_C et I_N) des transitions associées à O, C et N sur l'intensité du pic pour Nb MNN à 167 eV (I_{Nb}) pris comme référence (Figure1). La ségrégation de l'oxygène à la surface du niobium est mise en évidence dans le Tableau 3 : le rapport $\frac{I_O}{I_{Nb}}$, qui est, en première approximation, proportionnel à la concentration d'oxygène dans le niobium, C_O (en pourcentage atomique), augmente de 2000 % après recuit de l'échantillon par rapport à un échantillon bombardé. En ce qui concerne le carbone et l'azote, après le recuit de l'échantillon, le rapport $\frac{I_N}{I_{Nb}}$ ne varie pas du tout et $\frac{I_C}{I_{Nb}}$ est doublé (augmentation de 100 %), mais ces deux rapports restent faibles comparés à la valeur 0.4 de $\frac{I_O}{I_{Nb}}$. D'ailleurs, cette valeur est exactement celle trouvée par Franchy et al. [3] sur un monocristal Nb(110) après recuit à 2000 C sous ultravide. Notons que les barres d'erreurs sur ces rapports tiennent compte du rapport signal sur bruit et de la statistique des mesures.

Dans un deuxième temps, si on suppose que le système est strictement limité aux impuretés O, C et N et que celles-ci forment une solution solide homogène dans le niobium, la concentration atomique C_x (en %) d'une espèce x peut s'écrire [2] :

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \left(\sum_i \frac{I_i}{S_i} \right) \quad \text{avec } i = \text{Nb, O, C ou N.}$$

Le Tableau 4 présente les valeurs calculées de C_{Nb} , C_{O} , C_{C} et C_{N} pour différents traitements des surfaces de niobium. Les barres d'erreur sur ces valeurs sont difficiles à estimer compte tenu du faible échantillonnage des mesures des intensités. Après recuit, dans le volume analysé, c'est la concentration en oxygène qui augmente le plus significativement et ceci au détriment de celle du niobium. L'évolution des concentrations en carbone et en azote est modérée, surtout pour l'azote. Dans cette approche grossière, on met principalement en évidence la ségrégation de l'oxygène volumique après recuit des échantillons Nb(110) [4].

Si on peut penser que la répartition de l'oxygène dans le niobium de la couche ségrégée est homogène (présence d'une couche oxydée), les répartitions réelles de C et N restent difficiles à déterminer : contamination de l'extrême surface, répartition homogène sous la couche riche en oxygène,.... La présence du carbone a déjà été soulignée par Dacca et al. en ESCA [4]. Ces auteurs l'ont attribué à la présence de carbure NbC et de graphite, mais sans préciser la répartition tridimensionnelle du carbone. Deux hypothèses semblent alors raisonnables quant à la configuration du carbone dans le système après recuit : soit, le carbone forme une couche homogène et continue (NbC et/ou graphite) sous la couche riche en oxygène (puisque l'espèce la plus ségrégeante est l'oxygène), soit, il est réparti de façon très hétérogène (îlots, clusters,...) à la surface du niobium. Les images STM apporteront des éléments de réponse dans le Chapitre IV.

II-. ESCA

L'étude en ESCA a été conduite dans un bâti ultravide différent de celui de la SEA et du STM. Les objectifs de ce travail sont la détermination de la nature, de la stœchiométrie et de l'épaisseur de la couche riche en oxygène obtenue par ségrégation. Le processus de photoémission ne faisant intervenir qu'un seul électron (trois électrons dans le processus

	Après bombardement ionique	Après recuit à 2000 °C
C_{Nb} (% at.)	90	63
C_O (% at.)	2	25
C_C (% at.)	6	10
C_N (% at.)	2	2

Tableau 2

Evolution des concentrations (en % atomique) de Nb, O, C et N.

Auger), l'analyse quantitative en ESCA permet d'accéder plus facilement à la stoechiométrie des couches étudiées. D'autre part, la possibilité de faire varier l'angle de collecte des photoélectrons, θ , permet d'établir à un profil de concentration. L'ESCA pourrait donc nous fournir des informations sur la répartition des impuretés O, C et N suivant la profondeur analysée.

II-A.1. Conditions d'obtention des spectres

Nous avons principalement étudié les niveaux électroniques 3d du niobium dont les énergies de liaison sont comprises entre 200 et 210 eV, ainsi que les niveaux 1s de l'oxygène (531 eV) et 1s du carbone (284 eV) [5]. Les raies associées à ces différents niveaux présentent des sections efficaces de photoémission ESCA relativement grandes [5]. Les énergies sont données en énergie de liaison et toutes les largeurs des raies, citées dans la suite, sont prises à mi-hauteur.

II-A.2. Observations et résultats

II-A.2.(a) Généralités

La Figure2 présente les spectres globaux d'une surface bombardée et d'une surface recuite. On a indiqué les différentes raies des niveaux de valence et des niveaux de cœur du niobium, ainsi que les positions attendues des raies des niveaux 1s de l'oxygène et du carbone. Notons qu'il existe aussi sur ces spectres des pics associés aux transitions Auger O KLL et C KLL. Cependant, indépendamment du traitement de surface, ce sont les pics associés au niveau Nb3d qui sont les plus intenses. Quant aux pics associés à O1s et C1s, ils sont quasiment noyés dans le bruit lié aux mesures, voire inexistant. En effet, on a $\frac{I_O}{I_{Nb}} < 0.1$, où I_x est la hauteur (en unité arbitraire et par rapport à une ligne de base linéaire [6]) du pic associé à l'élément x pour un niveau électronique donné. Quelle que soit la valeur de θ , le pic du carbone est quasiment indétectable ($\frac{I_C}{I_{Nb}} < 0.05$) et le pic de l'azote n'apparaît pas (Figure2). La Figure3 présente les spectres ESCA associés spécifiquement à O1s et C1s en fonction des traitements de surface. Les signaux sont en effet faibles et très bruités. $\frac{I_O}{I_{Nb}}$ et $\frac{I_C}{I_{Nb}}$ restent inférieurs à 0.05, que la surface soit bombardée et/ou recuite. Notons tout de même que si la quantité d'oxygène n'évolue pas (Figure3(a)), il y a moins de carbone après recuit (Figure3(b)).

II-A.2.(b) Le doublet Nb3d

La Figure4 présente l'évolution du doublet Nb3d du niobium ($Nb3d^{5/2}$ et $Nb3d^{3/2}$) en fonction des différents traitements subis pour la face Nb(110). Les pics associés aux niveaux $Nb3d^{5/2}$ et $Nb3d^{3/2}$ sont séparés par une énergie $\Delta_{3/2-5/2}$ ayant pour valeur 2.7 ± 0.1 eV. Cette valeur correspond bien à la valeur tabulée du couplage spin-orbite [7] (Annexe I).

Après une exposition à l'air, la surface Nb(110) doit être recouverte de l'oxyde isolant Nb_2O_5 [8]. Or, cette surface exhibe une raie du niveau $Nb3d^{5/2}$ centrée sur la valeur 206.6 eV et d'environ 1600 meV de largeur (Figure4(a)). Cette énergie de liaison est à comparer à la valeur tabulée de l'énergie de liaison de ce même niveau dans l'oxyde Nb_2O_5 , c'est-à-dire 207.4 ± 0.1 eV. L'écart entre ces deux valeurs (0.8 eV) peut s'expliquer en partie par les effets de charge dus à la présence de cet oxyde isolant. En effet, à partir du pic C1s correspondant à un échantillon exposé à l'air (non présenté ici), on a estimé ce décalage dû aux effets de charge à 1.3 eV vers les hautes énergies de liaison puisque ces effets de charges décalent les niveaux de cœur vers les hautes énergies de liaison [9]. Mais un autre effet, tout aussi important contribue à ce décalage, c'est la couche de contamination.

Après abrasion ionique et recuit, le pic du niveau $Nb3d^{5/2}$ est maintenant centré sur la valeur 202.2 eV (Figure4(b)). Cette valeur correspond à la valeur tabulée pour Nb^0 métal [10]. La largeur de cette raie s'est réduite par rapport au spectre de la surface abrasée, elle a pour valeur 950 meV.

Sur le spectre de la Figure4(a), on ne détecte pas à première vue la présence des sous oxydes NbO et NbO_2 . Cependant, on devine deux légers renflements (épaulements) aux environs de 202.1 eV et 204.2 eV, après correction de l'énergie de liaison de 0.8 eV. Ces valeurs sont à rapprocher des valeurs tabulées pour le niveau $Nb3d^{5/2}$ respectivement de Nb^0 (métal) et Nb^{2+} (NbO). Cependant, la présence de l'oxyde NbO est loin d'être évidente.

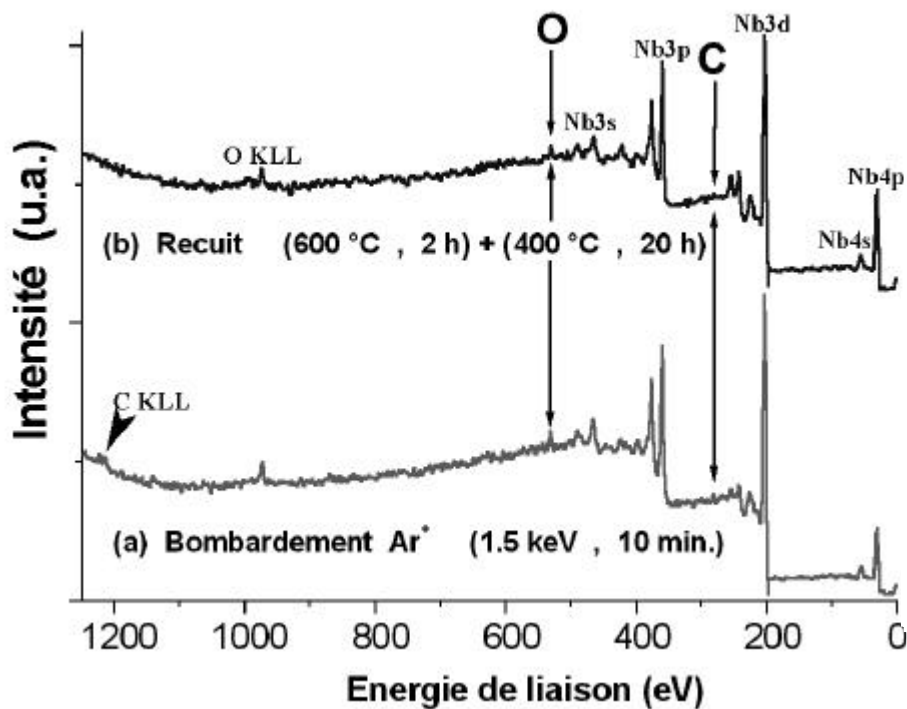


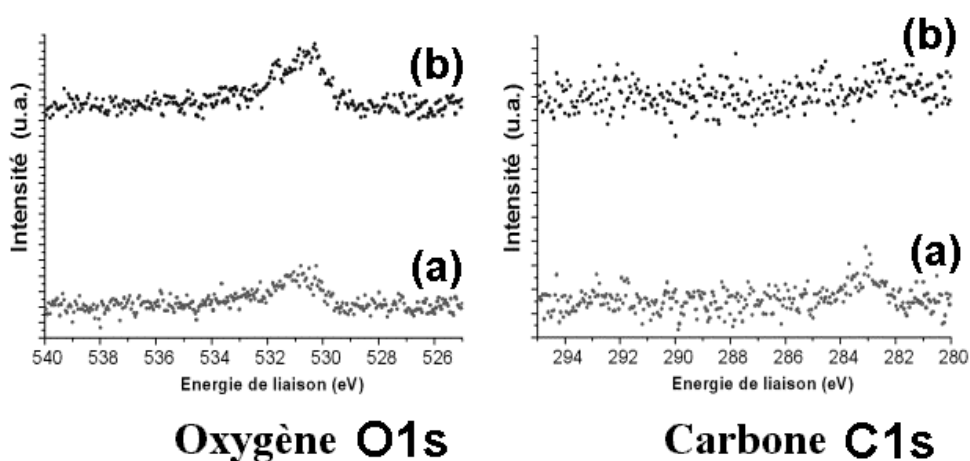
Figure2

Spectre de photoémission ESCA global pour $\theta = 50^\circ$. Les pics les plus intenses correspondent aux niveaux électroniques de cœur 3d du niobium.

On distingue les pics correspondants aux transitions Auger KLL pour O et C.

(a) Après bombardement Ar^+ (1.5 keV pendant 10 minutes).

(b) Après des recuits à 600 °C pendant 2h et 400 °C pendant 20h.



Oxygène O1s

Carbone C1s

Figure3

Pics 1s de l'oxygène et du carbone pour $\theta = 50^\circ$

(a) Après bombardement Ar^+ (1.5 keV pendant 10 minutes).

Après des recuits à 600 °C pendant 2h et 400 °C pendant 20h.

II-A.2.(c) Influence de q sur le doublet $Nb3d$

Peut-on mettre en évidence de façon significative un degré d'oxydation supérieur à zéro pour le niobium? Pour cela, nous pouvons faire varier l'angle de collecte des photoélectrons θ afin d'augmenter la sensibilité de la technique à la surface et faire des différences entre spectres. Cela permet de privilégier le signal provenant de la couche superficielle, la contribution provenant du volume étant atténuée. Pour des massifs à composantes multiples (ou constitués de plusieurs pics « fins ») proches en énergie, la différence entre spectres de photoémission devrait permettre de révéler certaines de ces composantes. Pour faire des soustractions correctes, il faut au moins s'assurer que la plage d'acquisition des données est à la même énergie et que la normalisation des spectres est faite par rapport au fond continu aux basses énergies de liaison. Cependant, ces soustractions peuvent conduire à des résultats plus ou moins significatifs. En effet, les erreurs expérimentales provoquent des décalages des massifs de plusieurs dizaines de meV.

La différence entre spectres prise à des angles différents ($\theta = 50^\circ$ et $\theta = 90^\circ$) est présentée sur la Figure5(a). Pour le niveau $Nb3d^{5/2}$, deux massifs semblent apparaître : un pic fin (différence positive) avec une largeur d'environ 700 meV, associé à Nb^0 car centré sur $E_L = 202.2$ eV (précisée sur la Figure5(b)), avec une asymétrie prononcée du côté des hautes énergies de liaison et un massif très mal défini (différence négative) beaucoup plus large (≈ 1200 meV). A titre indicatif, sur la Figure5(b), on a précisé la position de l'énergie du niveau $Nb3d^{5/2}$ classiquement associé à l'oxyde NbO (Nb^{2+}). On n'a donc pas de pic bien défini autour de 204.0 eV, même en travaillant dans des conditions où l'on privilégie la surface. Ainsi, si cette couche d'oxyde existe et recouvre $Nb(110)$, elle est sans doute très mince (< 10 Å) de sorte que le signal du niobium oxydé est masqué par la forte contribution du niobium métallique Nb^0 .

III-. Discussion sur les études en SEA et en ESCA

Ces analyses, essentiellement qualitatives, en SEA et en ESCA montrent qu'après :

- Abrasion ionique, on obtient des surfaces de niobium propres mais non cristallisées.

- Recuit d'une surface de niobium Nb(110), on a une ségrégation importante d'oxygène conduisant très probablement à une couche très mince d'oxyde de niobium NbO.

En effet, l'analyse des spectres Auger met en évidence la ségrégation très importante et quasiment exclusive de l'oxygène volumique vers les premières couches de surface après recuit des échantillons Nb(110). Cela est cohérent avec les travaux de Joshi et al. [10] et de Franchy et al. [3] en SEA.

En utilisant l'ESCA, d'autres auteurs [6, 10, 12] attribuent cette couche à un film mince d'oxyde de niobium NbO. Si on suppose que la couche enrichie en oxygène que l'on a obtenu correspond à un ou des oxydes de niobium, les états d'oxydation correspondant à cet ou ces oxydes n'apparaissent pas sur les spectres de photoémission ESCA. En particulier, comment peut-on interpréter l'absence d'un pic correspondant à un degré d'oxydation de l'ordre de 2+, en l'occurrence l'oxyde NbO ($E_L = 204.0$ eV) ? La variation de l'angle de collecte des photoélectrons n'apporte pas de preuve de la présence de l'oxyde NbO en ESCA. Les caractéristiques (stœchiométrie, épaisseur de la couche enrichie en oxygène,...) d'un tel système restent mal connues.

Par ailleurs, la répartition des impuretés C et N dans le système Nb-(O) demeure mal définie [4]. Si en SEA, on détecte de très faibles signaux liés à la présence de carbone et d'azote, en ESCA, ces signaux sont quasiment indétectables. En fait, pour ces atomes, la comparaison des libres parcours moyens inélastiques (LPMI) implique que la SEA est une technique plus sensible à la surface que l'ESCA. Ainsi, en ESCA, la forte contribution du niobium métallique ne permet pas de révéler nettement les contributions au signal des impuretés C et N, concentrées en surface. D'autre part, les sections efficaces Auger et de photoémission ne sont pas exactement les mêmes pour les éléments C et N [5]. Les répartitions des impuretés O, C et N restent à déterminer.

Nous n'avons pas atteint les objectifs fixés au début de l'étude en ESCA : l'analyse qualitative des spectres bruts montre que cette technique n'est pas assez sensible à l'extrême surface. Les informations concernant la couche riche en oxygène sont insuffisantes pour que l'on puisse accéder à la stœchiométrie de cette couche et à son épaisseur. Pour aller plus loin, il est nécessaire d'étudier exclusivement l'extrême surface. Pour cela, on peut diminuer le

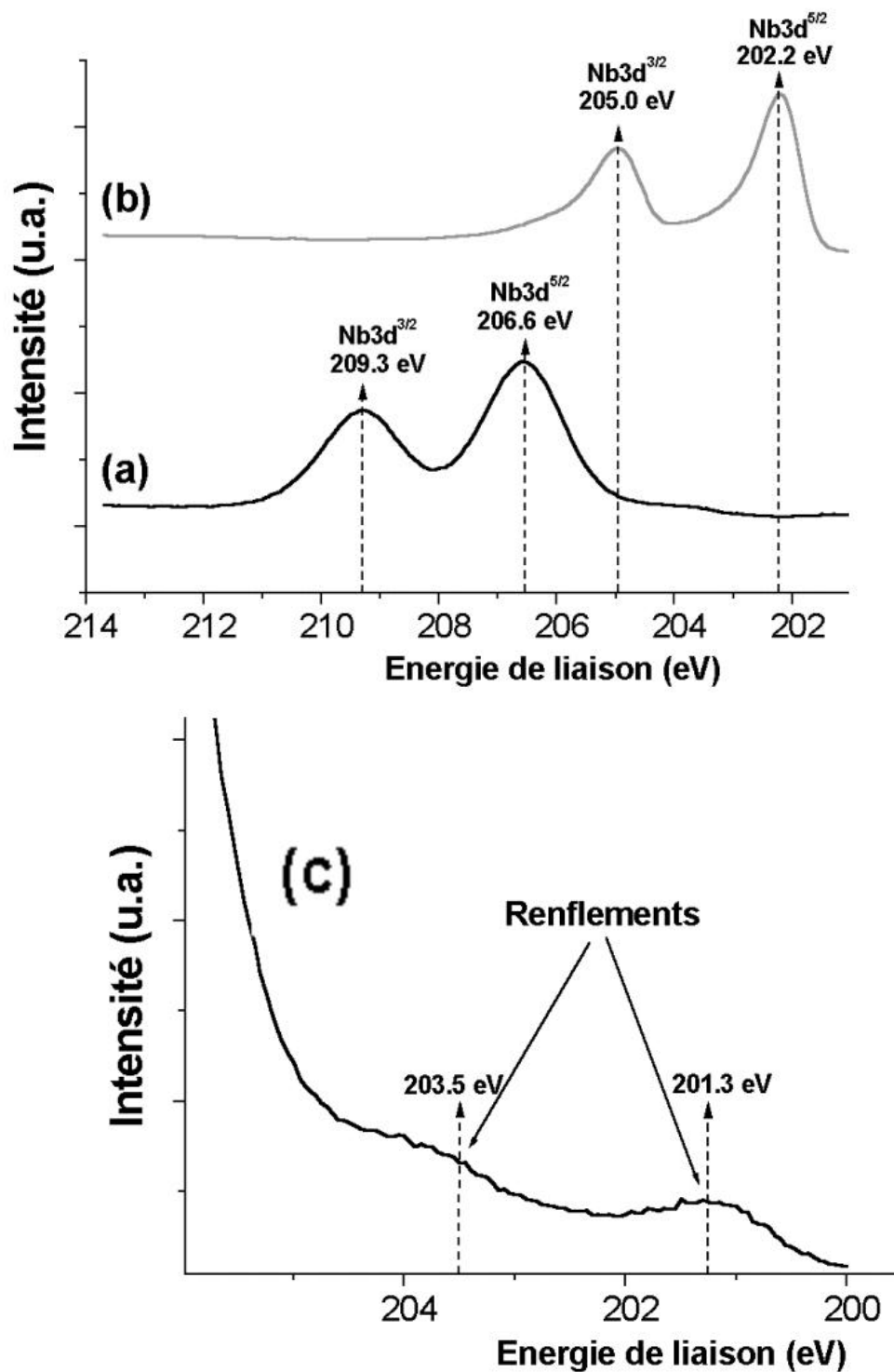


Figure4

Evolution du doublet Nb3d en fonction des différents traitements pour $\theta = 50^\circ$.

(a) Surface Nb(110) exposée à l'air.

(b) Surface Nb(110) bombardée et recuite (600 °C pendant 2h).

(c) Détail du spectre présenté en (a).

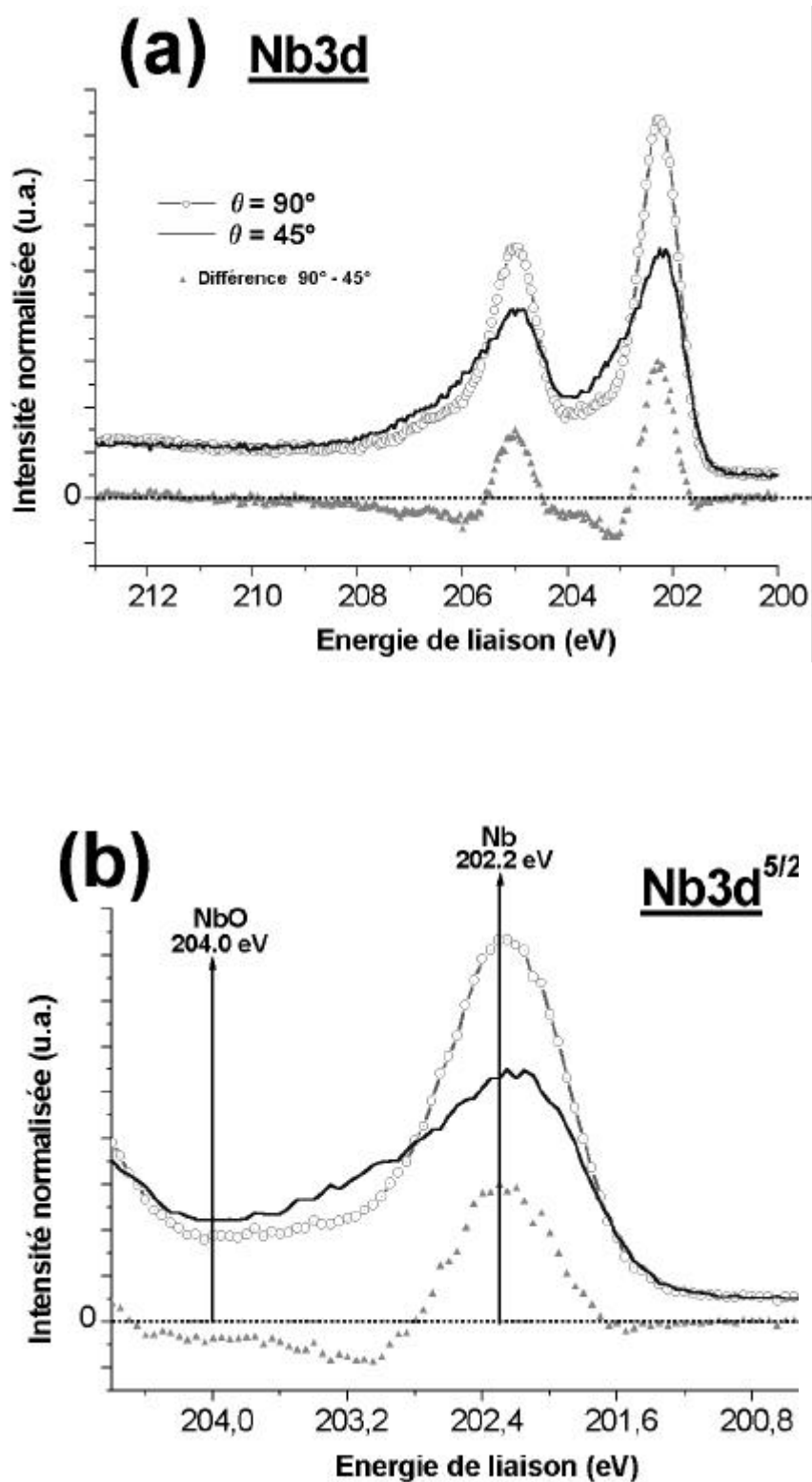


Figure5

- (a) Evolution de doublet Nb3d entre $\theta = 90^\circ$ et $\theta = 45^\circ$. Différence entre les spectres.
- (b) Evolution du pic Nb3d^{5/2} en fonction de ϕ après un recuit à 600 °C pendant 2h. Les valeurs tabulées de $E_L(\text{Nb})$ et $E_L(\text{NbO})$ pour le niveau Nb3d^{5/2} sont indiquées.

LPMI λ des photoélectrons en utilisant le rayonnement synchrotron (RS) en SNC (Chapitre III).

RÉFÉRENCES

- [1] J. Jupille et al., *Surf. Sci.*, **60**, 177 (1976).
- [2] L.E. Davis et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy (2nd edition)*, Physical Electronics Division (1998).
- [3] R. Franchy et al., *Surf. Sci.*, **366**, 60 (1996).
- [4] A. Daccà et al., *Appl. Surf. Sci.*, **126**, 219 (1998).
- [5] J.H. Bloch et al., *Methods of Surface Analysis*, vol. 1, Ed. A. W. Czanderna, New York (1975).
- [6] R. Belkou, *Thèse Université Paris XI* (1993).
- [7] B. R. King et al., *Thin Solid Films*, **192**, 351 (1990).
- [8] P.C. Karulkar, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18(2)**, 169 (1981).
- [9] B.V. Crist, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, J. Wiley & Sons Inc., Vol. 1 (2000).
- [10] A. Joshi et M. Strongin, *Scr. Met.*, **8**, 413 (1974).

RÉSUMÉ

Ce travail, à une échelle nanométrique, s'inscrit dans l'étude des surfaces de niobium des cavités HF supraconductrices utilisées dans certains accélérateurs de particules. Il permet d'aborder sous un nouveau jour les principales limitations dans les performances des cavités : l'émission de champ et les pertes HF. Ce travail concerne la stœchiométrie, la structure et la tenue en champ électrique d'un film mince d'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$ obtenu par ségrégation d'oxygène à partir du volume d'un échantillon de Nb(110). L'étude par spectroscopie de photoémission du niveau de cœur Nb3d (SNC) montre la présence de plusieurs états de valence du niobium dans la couche constituée par la couche d'oxyde et les premiers plans atomiques du métal. La stœchiométrie de l'oxyde correspond à un mélange de $\text{NbO}_{1-\varepsilon}$ et $\text{NbO}_{1+\varepsilon}$ ($\varepsilon \approx 0.2$) avec une épaisseur de 1.3 ± 0.2 plans de niobium dans NbO(111). L'interface entre $\text{NbO}_{x=1}$ et le volume du métal Nb est formée par un composé avec une stœchiométrie proche de Nb_2O et d'oxygène interstitiel au voisinage immédiat de la surface, avec une concentration atomique de $10\% \pm 2\%$. La structure atomique de ces surfaces oxydées est explorée avec un microscope à effet tunnel (STM) associé à une étude en diffraction d'électrons lents (DEL). Par le biais de ces deux techniques, la structure superficielle de l'oxyde $\text{NbO}_{x=1}$ apparaît complexe à toutes les échelles d'observation (défauts ponctuels et linéaires, fautes d'empilement, ...). Par STM, cette structure dévoile un arrangement quasi-périodique de bâtonnets rectilignes proéminents séparés par des bâtonnets sombres en zigzag, le tout formant des lamelles juxtaposées. En tenant compte de ces bâtonnets et de leur arrangement pseudo-périodique, cette structure peut être décrite de manière originale comme le pavage de Nb(110) par des nanocristaux de NbO(111) vérifiant la relation d'épitaxie de Kurdjumov-Sachs. Dans cette relation d'épitaxie, la face (111) de l'oxyde NbO *cfc* est parallèle à la face (110) du métal *cc* et une direction dense [110] de la face (111) est parallèle à une direction dense [111] du réseau orienté (110). Enfin, l'origine de cette nanostructuration a été attribuée aux contraintes mécaniques subies par la couche d'oxyde et liées aux désaccords (« misfit ») entre les deux réseaux. Un modèle atomique rigide tridimensionnel du nanocristal est proposé en combinant les résultats de STM et de SNC. D'autre part, à l'aide du STM, l'influence d'un fort champ électrique sur la structure d'oxyde se traduit par une modification permanente et irréversible de la structure d'oxyde lorsque la valeur du champ électrique devient supérieure à $5000 \pm 2000 \text{ MV.m}^{-1}$. Cette valeur du champ « microscopique » est du même ordre de grandeur que celle correspondant à l'amorçage de l'émission de champ dans les cavités lorsqu'il existe un renforcement local du champ électrique.

