

IV- Conclusions du stage

Les expériences menées au cours de ce stage sont des expériences exploratoires, tant sur le plan de la caractérisation de surfaces que sur celui de la chimie.

Le microscope à effet tunnel et le profilomètre (rugosimètre) nous ont apporté un début d'information sur la rugosité, ainsi qu'une ébauche de classement pour les différents états de surface. Cette série de manipulations a révélé que des différences importantes de rugosité (rugosité arithmétique Ra, celle-ci n'étant pas suffisante pour caractériser entièrement une surface) à grande échelle (1000 μ m) tendent à disparaître à petite échelle (0.1 μ m). Le microscope à effet tunnel semble être un des outils les plus adéquats dans le but d'étudier la rugosité du Niobium à petite échelle.

Cependant, il faut noter que le microscope à effet tunnel ne nous donne pas accès directement à d'autres paramètres que Ra, il sera donc nécessaire à l'avenir d'effectuer un traitement statistique à l'aide d'un logiciel approprié des données obtenues.

Les autres paramètres que Ra obtenus au profilomètre sont plus délicats à interpréter car les valeurs statistiques calculées peuvent être influencées par l'absence d'horizontalité de l'échantillon lors de l'expérience. On notera que la correction du manque d'horizontalité est possible mais délicate.

La caractérisation plus complète des échantillons demandera un travail complémentaire.

Les résultats obtenus en chimie se sont révélés décevants compte tenu des états de surface générés. Une bibliographie réalisée avant ces expériences n'a apporté que peu d'informations sur les bains basiques, et aucune sur les bains HF-H₂O₂. La conception de bains basiques, qui est une démarche totalement novatrice, n'est pas abandonnée pour autant, et de nouveaux bains sont à l'étude. L'étude sur les bains HF-H₂O₂ permet d'éliminer maintenant cette piste de recherche. Ce travail sera présenté au prochain « Workshop on RF superconductivity » à Santa Fe au mois de Novembre 1999.

Pour ma part, ce stage m'aura permis de faire mes premiers pas dans le monde de la recherche, et de travailler dans le cadre d'un projet aux applications multiples (retraitement des déchets nucléaires, participation aux réacteurs hybrides, étude de la matière...). C'est certainement l'aspect positif de ce stage que je garderai en mémoire.

3°- Bains basiques, oxydants, complexants

a- Bain NaOH(0,5M) – H₂O₂(0,5M)

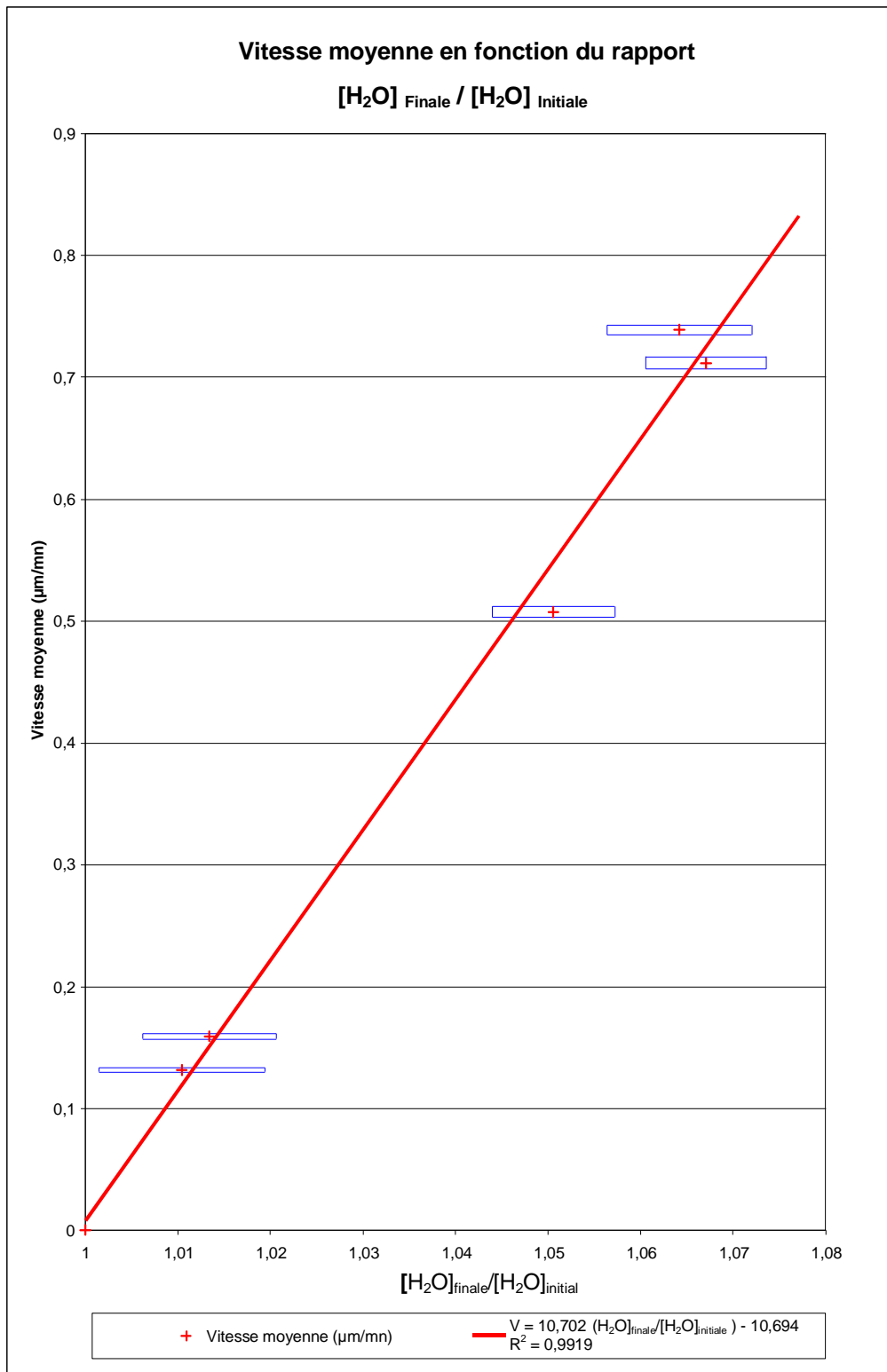
Le bain ayant généré un précipité blanc lors de sa préparation, il n'a pu être testé sur échantillon.

b- Bains NH₄F(0,5M) – H₂O₂(0,5M) et NH₄F(1M) – (NH₄)₂S₂O₈(0,5M)

Ces deux bains ont été testés respectivement durant 1175mn et 1190mn, sans qu'aucune attaque n'ait toutefois été décelée. Cependant, la balance utilisée ne peut afficher que des variations de 0.01mg, et une bibliographie menée en début de stage a révélé qu'une attaque en milieu basique était possible à une vitesse de 0,6 Å par jour : il n'est donc pas impossible qu'une attaque infime ait eut lieu sans qu'elle ait pu être détectée.

Conclusion :

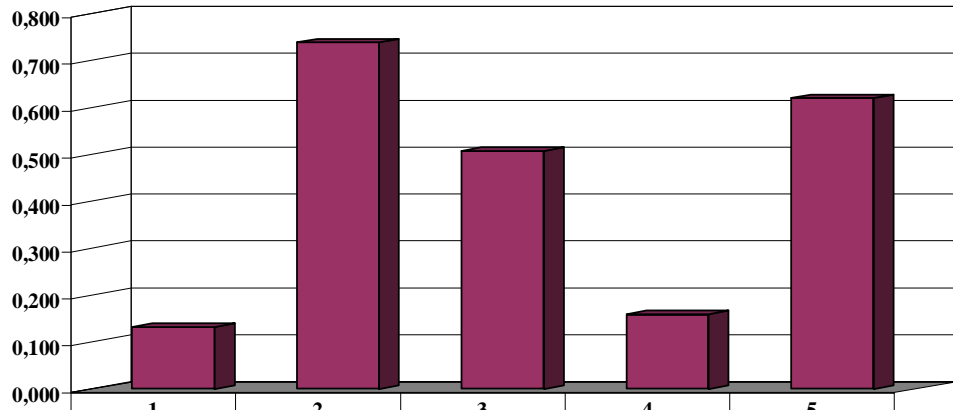
Ces bains font partie des tous premiers bains basiques réalisés. L'échec relatif n'est pas décourageant, puisqu'une attaque plus longue ou des concentrations plus fortes auraient peut-être donné des résultats satisfaisants. De nouveaux bains sont à l'étude.



Conclusion :

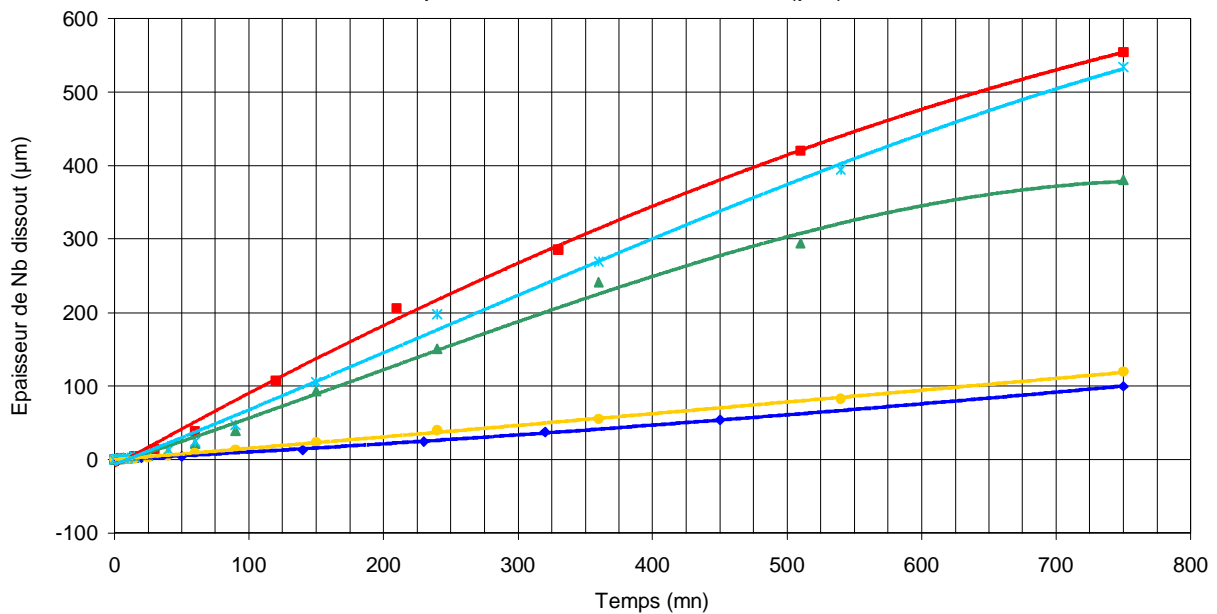
Ces expériences constituent une tentative pour polir le Niobium dans un milieu différents des mélanges acides habituels (HF, HNO₃, H₂SO₄ ou H₃PO₄). Malheureusement, les états de surfaces obtenus sur échantillon ne sont pas assez satisfaisants pour prétendre être testés sur des cavités supraconductrices.

Vitesse moyenne d'attaque (µm/mn)
pour les 5 bains
HF - H₂O₂



■ Vitesse moyenne d'attaque (µm/mn)	0,132	0,739	0,508	0,159	0,62
[HF] _{initial} / [H ₂ O ₂] _{initial}	2	4	6	1	2

Epaisseur de Nb métal retirée (µm)



■ HF (5M) - H ₂ O ₂ (2.5M)	$e = 5E-05t^2 + 0,0965t - 0,7901$	$R^2 = 0,9992$
■ HF (10M) - H ₂ O ₂ (2.5M)	$e = -3E-08t^3 - 0,0003t^2 + 1,027t - 9,1472$	$R^2 = 0,9983$
■ HF (15M) - H ₂ O ₂ (2.5M)	$e = -6E-07t^3 + 0,0004t^2 + 0,5907t - 5,7764$	$R^2 = 0,9962$
■ HF (5M) - H ₂ O ₂ (5M)	$e = 6E-06t^2 + 0,1536t - 0,2773$	$R^2 = 0,9992$
■ HF (10M) - H ₂ O ₂ (5M)	$e = -3E-07t^3 + 0,0002t^2 + 0,7282t - 7,1679$	$R^2 = 0,9973$

d- Résultats

Le détail des séquences d'attaque des 5 bains ainsi que des photos prises au cours de ces attaques sont regroupés en annexe (B-2 à B-18).

Devant la faible vitesse d'attaque du bain 1 ($0,132\mu\text{m}/\text{mn}$), l'augmentation de la concentration en acide fluorhydrique dans le bain ne s'est révélé payante que jusqu'à un certain point : en effet, la vitesse d'attaque pour un bain dont la concentration en HF est 15 mol.L^{-1} est inférieure à celle d'un bain où la concentration n'est que de 10 mol.L^{-1} . Tout de suite l'hypothèse d'une influence de l'eau a été émise : celle-ci semble se vérifier puisque la vitesse moyenne d'attaque varie linéairement avec le rapport concentration de l'eau présente après 750 mn /concentration d'eau initiale ($[\text{H}_2\text{O}]_{\text{final}}=[\text{H}_2\text{O}]_{\text{initial}}+[\text{H}_2\text{O}]_{\text{formé}}$).

L'augmentation de la concentration du bain en H_2O_2 (bain 4) n'a pas apporté d'amélioration quant à la vitesse du bain 1, et n'a pas non plus généré d'états de surfaces polis.

La dernière tentative avait pour but de vérifier l'influence de la stœchiométrie tout en augmentant les concentrations de chacun des réactifs : cette attaque s'est révélée rapide sans toutefois apporter une qualité intéressante aux états de surface.

Dans tous les cas d'attaque, on peut noter que les vitesses ne sont pas excessives, comparativement au bain FNP 1/1/2, puisque le bain 2, qui est le plus rapide n'attaque que $0,739\mu\text{m}/\text{mn}$. Malheureusement, les états de surface ne sont pas concluants : l'attaque n'est pas homogène sur toute la surface, et au bout de 750 minutes d'attaque, la rugosité est importante, les joints de grains sont très creusés (pour aucun des 5 bains à un instant quelconque on n'a obtenu de résultats probants). Une comparaison par grille de Müdger à une épaisseur retirée comprise entre 100 et $200\mu\text{m}$ est effectuée : elle permet de classer qualitativement les 5 attaques à partir d'une observation subjective des photos. L'ordre des bains en qualité décroissante serait : 3, 1 et 4 à égalité, puis 2 et 5 à égalité (principe des grilles de Müdger : voir annexe B-22).

Remarques :

- la préparation de ces cinq bains s'est déroulée avec un refroidissement dans un mélange eau-glace pour éviter tout risque de projection en cas de réaction exothermique.
- on veut être le plus proche possible de l'attaque réelle d'une cavité, pour que ces tests soient éventuellement directement applicables, c'est pourquoi on prépare un bain de 500 mL pour un échantillon de 50 cm² (il existe le même rapport de 10 entre une cavité et la cuve dans laquelle se fait l'attaque : en effet, une cavité 1,3 MHz a une surface de 3350 cm², et on l'attaque par un bain d'approximativement 35 L).

c- Protocole expérimental d'une attaque

L'échantillon est une plaque qui est au préalable dégraissée par un bain fortement basique de TDF4 (tensioactif basique) à 10% en volume dans H₂O, ce bain étant porté à 60°C et sous ultrasons. Elle est ensuite rincée à l'eau ultrapure (18MΩ.cm) puis séchée à l'aide d'une soufflette alimentée en air comprimé déshuilé. Cette plaque de niobium est percée à proximité de l'une de ses arêtes ; à l'aide d'un fil en téflon (résistant au bain), il sera aisé de suspendre cette plaque dans le bain. La plaque, après avoir été dimensionnée puis pesée avec son fil (voir annexe B-1), est photographiée au microscope optique. Elle est alors prête à subir l'attaque.

Pour pouvoir comparer les différents résultats de ces attaques, il faut, autant que faire ce peut, garder constant le plus de paramètres possibles, notamment :

- mode de préparation des bains identique
- mode de dimensionnement et de pesée initial (voir B-1)
- vitesse d'agitation constante
- rinçage, séchage et pesée de la plaque
- paramètres de prise de photographies semblables (même grossissement, même luminosité...)
- temps d'attaque final fixe

Détails du protocole :

✓ L'attaque se déroule par séquences de durées variables, mais toujours croissantes. Il est intéressant de commencer par plusieurs séquences de courte durée : en effet, l'attaque commence souvent de façon rapide pour atteindre une vitesse qui tend à se stabiliser.

✓ L'immersion de la plaque s'effectue dans un bain agité à 250 tours/minute et à température non maîtrisée.

✓ Après chaque séquence, le rinçage s'effectue à l'eau ultrapure, le séchage s'effectue à l'air comprimé, et la pesée s'effectue sur une balance Mettler PM600 (dont la précision vaut 10 mg) après remise à zéro.

✓ La durée globale de l'attaque est fixée à 750 mn (12h30)

Préparation du bain 4 :

Le bain 4 est un bain de 500 mL, composé de HF à 5 mol.L⁻¹ et de H₂O₂ à 5 mol.L⁻¹. Il a été testé sur une plaque de Niobium polycristallin, référencée N14.

Pour préparer ces deux bains, on utilise à nouveau l'acide fluorhydrique à 22,589 mol.L⁻¹, ainsi que l'eau oxygénée à 9,791 mol.L⁻¹.

Dans ces conditions, il faut prélever 110,675 mL de HF et 255,34 mL de H₂O₂ (on double le volume d'eau oxygénée du bain 1, mais on garde celui d'acide constant).

Mode opératoire :

- étalonnage de la fiole plastique de 500 mL avec 2 fioles en verre 250 mL
- étalonnage à 110 mL d'une éprouvette plastique avec des fioles en verre de 100 mL (1), et 10 mL (1)
- prise de 110 mL à l'éprouvette et de 0,675 mL avec une pipette de précision de HF
- prise de 255,34 mL de H₂O₂ (fiole en verre de 250 mL, pipette de précision)
- introduction dans la fiole jaugée de 500mL de :
 - H₂O
 - HF
 - H₂O₂
- rinçage à l'eau déminéralisée
- on complète à 500 mL au *trait de jauge*

Préparation du bain 5 :

Le bain 5 est un bain de 500 mL, composé de HF à 10 mol.L⁻¹ et de H₂O₂ à 5 mol.L⁻¹. Il a été testé sur une plaque de Niobium polycristallin, référencée B.

Pour préparer ces deux bains, on utilise à nouveau l'acide fluorhydrique à 22,589 mol.L⁻¹, ainsi que l'eau oxygénée à 9,791 mol.L⁻¹.

Dans ces conditions, il faut prélever 221,35 mL de HF et 255,34 mL de H₂O₂ (on double le volume d'acide et d'eau oxygénée du bain 1).

Mode opératoire :

- étalonnage de la fiole plastique de 500 mL avec 2 fioles en verre 250 mL
- étalonnage à 200 mL d'une éprouvette plastique avec une fiole en verre de 200 mL
- prise de 221,35 mL de HF avec éprouvette et pipettes de précision (2 de 10 + 1,35mL)
- prise de 255,34 mL de H₂O₂ (fioles en verre de 250 mL, pipette de précision)
- introduction dans la fiole jaugée de 500mL de :
 - H₂O
 - HF
 - H₂O₂
- rinçage à l'eau déminéralisée
- on complète à 500 mL au *trait de jauge*

Préparation du bain 2 :

Le bain 2 est un bain de 500 mL, composé de HF à 10 mol.L⁻¹ et de H₂O₂ à 2,5 mol.L⁻¹. Il a été testé sur une plaque de Niobium polycristallin, référencée S19.

Pour préparer ces deux bains, on utilise à nouveau l'acide fluorhydrique à 22,589 mol.L⁻¹, ainsi que l'eau oxygénée à 9,791 mol.L⁻¹.

Dans ces conditions, il faut prélever 221,35 mL de HF et 127,67 mL de H₂O₂ (on double le volume d'acide du bain 1, mais on garde celui d'eau oxygénée constant).

Mode opératoire :

- étalonnage de la fiole plastique de 500 mL avec 2 fioles en verre 250 mL
- étalonnage à 221,35 mL d'une éprouvette plastique avec des fioles en verre de 100 mL (2), 20 mL (1), et 1,35 mL avec une pipette de précision.
- prise de 221,35 mL de HF
- prise de 127,67 mL de H₂O₂ (fioles en verre de 100 et 25 mL, pipette de précision)
- introduction dans la fiole jaugée de 500mL de :
 - 100 mL d'eau
 - HF
 - H₂O₂
- rinçage à l'eau déminéralisée
- on complète à 500 mL au *trait de jauge*

Préparation du bain 3 :

Le bain 3 est un bain de 500 mL, composé de HF à 15 mol.L⁻¹ et de H₂O₂ à 2,5 mol.L⁻¹. Il a été testé sur une plaque de Niobium polycristallin, référencée T20.

Pour préparer ces deux bains, on utilise à nouveau l'acide fluorhydrique à 22,589 mol.L⁻¹, ainsi que l'eau oxygénée à 9,791 mol.L⁻¹.

Dans ces conditions, il faut prélever 332,02 mL de HF et 127,67 mL de H₂O₂ (on triple le volume d'acide du bain 1, mais on garde celui d'eau oxygénée constant).

Mode opératoire :

- étalonnage de la fiole plastique de 500 mL avec 2 fioles en verre 250 mL
- étalonnage à 332,02 mL d'une éprouvette plastique avec des fioles en verre de 100 mL (3), 25 mL (1), et 7,02 mL avec une pipette de précision.
- prise de 332,02 mL de HF
- prise de 127,67 mL de H₂O₂ (fioles en verre de 100 et 25 mL, pipette de précision)
- introduction dans la fiole jaugée de 500mL de :
 - HF
 - H₂O₂
- rinçage à l'eau déminéralisée
- on complète à 500 mL au *trait de jauge*

Rq : le volume de réactifs étant très proche de 500 mL, il n'a pas été possible de verser de l'eau au préalable dans la fiole plastique.

b- Préparation des bains (modes opératoires)

La présence d'acide fluorhydrique dans ces bains nécessite l'utilisation de fioles et de béchers en plastiques : un tel matériel ne bénéficie pas de la précision de la verrerie d'usage classique, notamment à cause de fortes variations de volume avec la température ambiante. On étalonnera donc chacun des contenants en plastique par son équivalent en verre (cas du bain 1), ou, mieux encore, pour limiter les erreurs systématiques qu'engendrent des prises répétées avec ce matériel, on étalonne au volume désiré une éprouvette plastique de 500 mL à l'aide de la verrerie (bains 2, 3, 4, et 5).

Préparation du bain 1 :

Le bain 1 est un bain de 500 mL, composé de HF à 5 mol.L⁻¹ et de H₂O₂ à 2,5 mol.L⁻¹. Il a été testé sur une plaque de Niobium polycristallin, référencée S18.

La concentration initiale de l'acide fluorhydrique est de 22,589 mol.L⁻¹ :

$$[\text{HF}]_{\text{init}} = \frac{d \times 1000 \times \text{pureté}}{MM} = \frac{1,13 \times 1000 \times 40\%}{20,01} = 22,589 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration initiale de l'eau oxygénée est de 9,791 mol.L⁻¹ :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{init}} = \frac{d \times 1000 \times \text{pureté}}{MM} = \frac{1,11 \times 1000 \times 30\%}{34,01} = 9,791 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans ces conditions, il faut prélever 110,67 mL de HF et 127,67 mL de H₂O₂ :

$$V_{\text{prélevé}} = \frac{C_{\text{finale du mélange}} \times V_{\text{final du mélange}}}{C_{\text{initiale du réactif}}}$$

$$V_{\text{HF prélevé}} = \frac{5 \times 500}{22,589} = 110,67 \text{ mL} \quad V_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ prélevé}} = \frac{2,5 \times 500}{9,791} = 127,67 \text{ mL}$$

Mode opératoire :

- étalonnage de la fiole plastique de 500 mL avec 2 fioles en verre 250 mL
- étalonnage d'une éprouvette plastique de 100 mL avec une fiole en verre de 100 mL
- étalonnage d'une éprouvette de 25 mL à 11 mL avec une fiole en verre de 10 mL et une pipette
- prise de 111 mL de HF
- prise de 128 mL de H₂O₂ (fioles en verre de 100 et 25 mL, pipette de précision)
- introduction dans la fiole jaugée de 500 mL de :
 - 150 mL d'eau
 - HF
 - H₂O₂
- rinçage de l'éprouvette à l'eau déminéralisée
- on complète à 500 mL au *trait de jauge*

2°- Bains acides, oxydants et complexants (HF – H₂O₂)

a- Mécanismes réactionnels

Dans le mélange acide fluorhydrique-eau oxygénée, les ions F⁻ provenant de la dissociation de HF jouent le rôle de complexant vis-à-vis de Nb₂O₅ initialement présent sur toute matrice Nb et des ions Nb⁵⁺ formés, l'eau oxygénée jouant quant à elle le rôle d'oxydant du niobium métal dans une réaction mettant en jeu le couple H₂O₂/H₂O.

Nous admettrons que les réactions chimiques entrant en jeu à l'immersion de l'éprouvette de Nb dans le bain d'attaque sont :

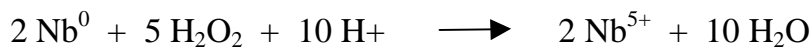
- Solubilisation préalable de la couche de pentoxyde de diniobium présente sur la surface de l'échantillon



- Attaque du niobium métal



Bilan réactionnel :



- Complexation de Nb⁵⁺ formé



La réaction globale est donc :



Remarques :

- cette réaction n'est pas unique, mais elle sera impliquée dans les calculs à venir.
- comme elle le montre par ailleurs, il existe une stœchiométrie de 2 entre l'acide fluorhydrique et l'eau oxygénée, c'est à dire que pour une mole de H₂O₂ qui réagit, il faut 2 moles de HF. C'est ce rapport molaire qui a motivé la préparation du premier bain (HF (5M) – H₂O₂ (2,5M)) avec un rapport de 2 dans les concentrations initiales.

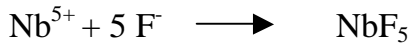
Tableau récapitulatif des différents bains conçus

Résultats finaux

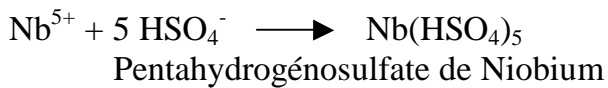
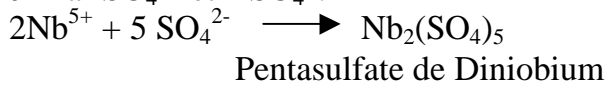
Oxydant	Concentration (mol.L ⁻¹)	Complexant	Concentration (mol.L ⁻¹)	Temps d'attaque (mn)	Résultat final
H ₂ O ₂	0,5	NaOH	0,5	0	non utilisé
H ₂ O ₂	0,5	NH ₄ F	0,5	1175	pas d'attaque
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,5	NH ₄ F	1	1190	pas d'attaque
H ₂ O ₂	2,5	HF	5	750	attaque faible, plaque légèrement brillantée
H ₂ O ₂	2,5	HF	10	750	attaque forte avec détérioration de la plaque (aspect mat)
H ₂ O ₂	2,5	HF	15	750	plaque avec "grains" brillants sur fond mat
H ₂ O ₂	5	HF	5	750	attaque faible, plaque légèrement brillantée
H ₂ O ₂	5	HF	10	750	attaque forte avec détérioration de la plaque (grains brillants)

Réactions de complexation de Nb^{5+} :

✓ Par F^- :

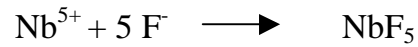


✓ Par SO_4^{2-} et HSO_4^- :

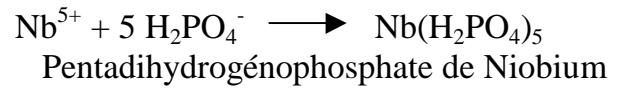
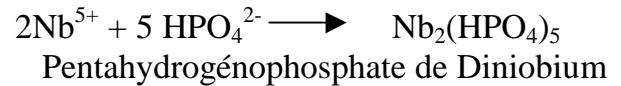
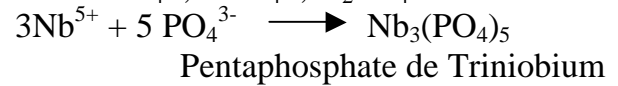


Réactions de complexation possibles de Nb^{5+} :

✓ Par F^- :



✓ Par PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- :



ou encore des sels doubles comme
 $\text{NbF}(\text{HPO}_4)_2\dots$

Conclusions :

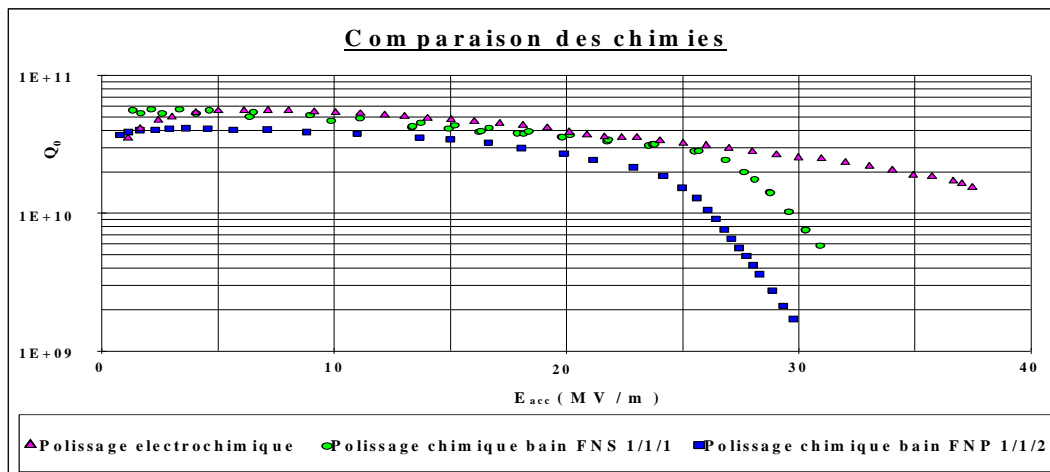
Pour attaquer le Niobium métal, il faut :

- avant tout éliminer l'oxyde
- la présence dans le mélange d'un oxydant et d'un complexant.

L'attaque ne se fait pas forcément en milieu acide, d'où la mise au point de différents bains en milieu basique, qui sera en partie l'objet de ce stage.

Les différents bains conçus au cours de ce stage sont regroupés dans le tableau suivant.

L'électropolissage est la méthode qui a donné les meilleurs résultats en termes de champs accélérateur et de facteur de qualité (37 MV/m , $6,6 \cdot 10^{10}$) mais c'est une méthode lourde à mettre en œuvre. La vitesse d'attaque est inférieure à $0,5 \mu\text{m/mn}$, donc facilement contrôlable. On ignore cependant l'origine exacte de ces performances.

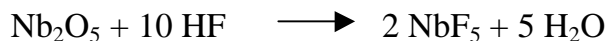


Exemples :

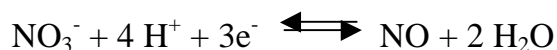
Traitement du niobium par un bain FNS

Traitement du niobium par un bain FNP

Attaque de la couche d'oxyde



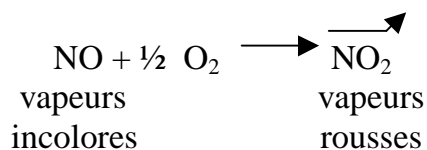
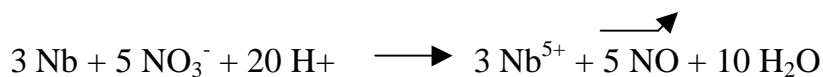
Attaque du Niobium métal



E^0



Bilan :



Cette réaction nécessite la présence de protons apportés par les trois acides.

III- Conception de nouveaux bains de polissage chimique de matrices niobium

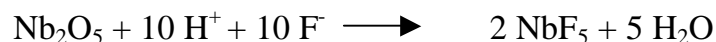
Pour les chimistes du SEA, l'enjeu primordial est la conception de bains apportant un polissage de surface efficace (rugosité faible, brillantage). De plus, il doit dans la mesure du possible obtenir une vitesse d'attaque de l'ordre du μm par minute, pour pouvoir contrôler facilement l'attaque. Enfin, la notion de danger étant toujours présente dans un laboratoire de chimie, la conception de bains sources de moindres dangers serait un plus lors du passage à l'industrie.

1°- Principe de l'attaque chimique du Niobium – Bains existants et performances en hautes fréquences (Q_0 , E_{acc})

Pour obtenir une surface bien propre (débarrassée de la couche écrouie lors de l'usinage, sans poussière ni contamination) sur une cavité de Niobium, un polissage chimique ou électrochimique est nécessaire. Les chercheurs du SEA ont choisi la voie de la chimie.

Lors d'une attaque, le chimiste est confronté à deux problèmes :

- d'une part, pour que le polissage ait effectivement lieu, il faut avant tout éliminer la couche d'oxyde inhibitrice présente sur la surface. Cet oxyde, présent sous la forme Nb_2O_5 , est éliminé par l'intervention d'un meilleur complexant de Nb^{5+} que O^{2-} , en l'occurrence les ions F^- :



- d'autre part, il a pour but d'attaquer Nb métal afin de diminuer la rugosité de la surface ; cette attaque se fait par oxydation de Nb^0 qui passe alors à l'état de valence +V selon la demi-équation redox :

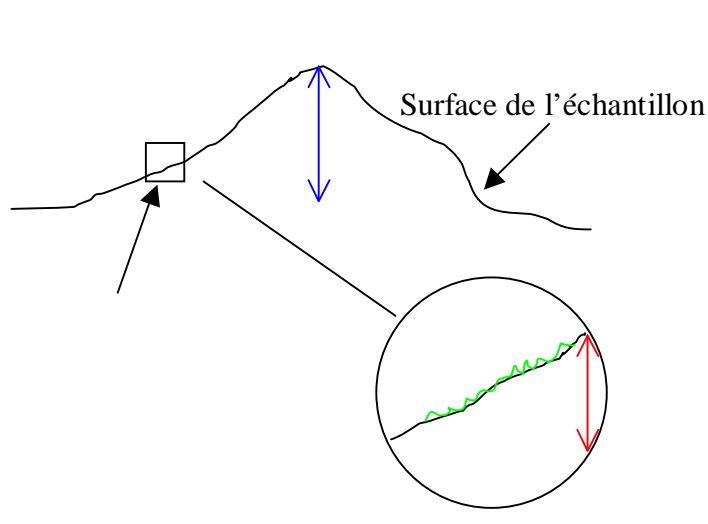


les ions Nb^{5+} étant ensuite complexés par les ions F^- .

Les différents bains ayant été conçus donnent à ce jour de bons résultats :

- $E_{\text{acc}} \cong 25\text{-}30 \text{ MV/m}$ et $Q_0 \cong 4e^{10}$ avec une cavité Niobium 1,3 MHz traitée par un mélange d'acides fluorhydrique, nitrique, et orthophosphorique dans des proportions en volume 1,1,2. L'attaque se déroule à la vitesse de $1 \mu\text{m/mn}$, et préférentiellement aux joints de grains.
- $E_{\text{acc}} \cong 30\text{-}32 \text{ MV/m}$ et $Q_0 \cong 5,5e^{10}$ avec une cavité Niobium 1,3 MHz traitée par un mélange d'acides fluorhydrique, nitrique, et sulfurique dans des proportions en volume 1,1,1. La vitesse d'attaque est proche de $16 \mu\text{m/mn}$, et la réaction est très exothermique (l'élévation de température nécessite l'arrêt de l'attaque).

D'après la courbe, on voit qu'on ne peut considérer les valeurs à $0.1\mu\text{m}$ comme pertinentes : en effet, l'incertitude sur la rugosité à cette échelle est de l'ordre de la taille de la photo. Le schéma suivant montre la rugosité dont tient compte le microscope, et explique la barre d'erreur :



implique que le microscope ne prend pas en compte la rugosité réelle (flèche bleue), mais celle *présente* sur la photo (flèche rouge). De plus à cette échelle, c'est une rugosité encore plus petite qui nous intéresse (en vert), et que le STM ne peut atteindre, vu la planéité de l'échantillon.

De plus, il reste à savoir si les photos sont représentatives de l'échantillon : lorsque nous avons utilisé cette méthode, nous avons pris une, tout au plus deux photos. A la plus grande échelle ($0,1\mu\text{m}$) nous obtenons une photo de $0.01\mu\text{m}^2$. Pour couvrir toute la surface de l'échantillon (approximativement 1cm^2), il faudrait faire 10 milliards de photos.

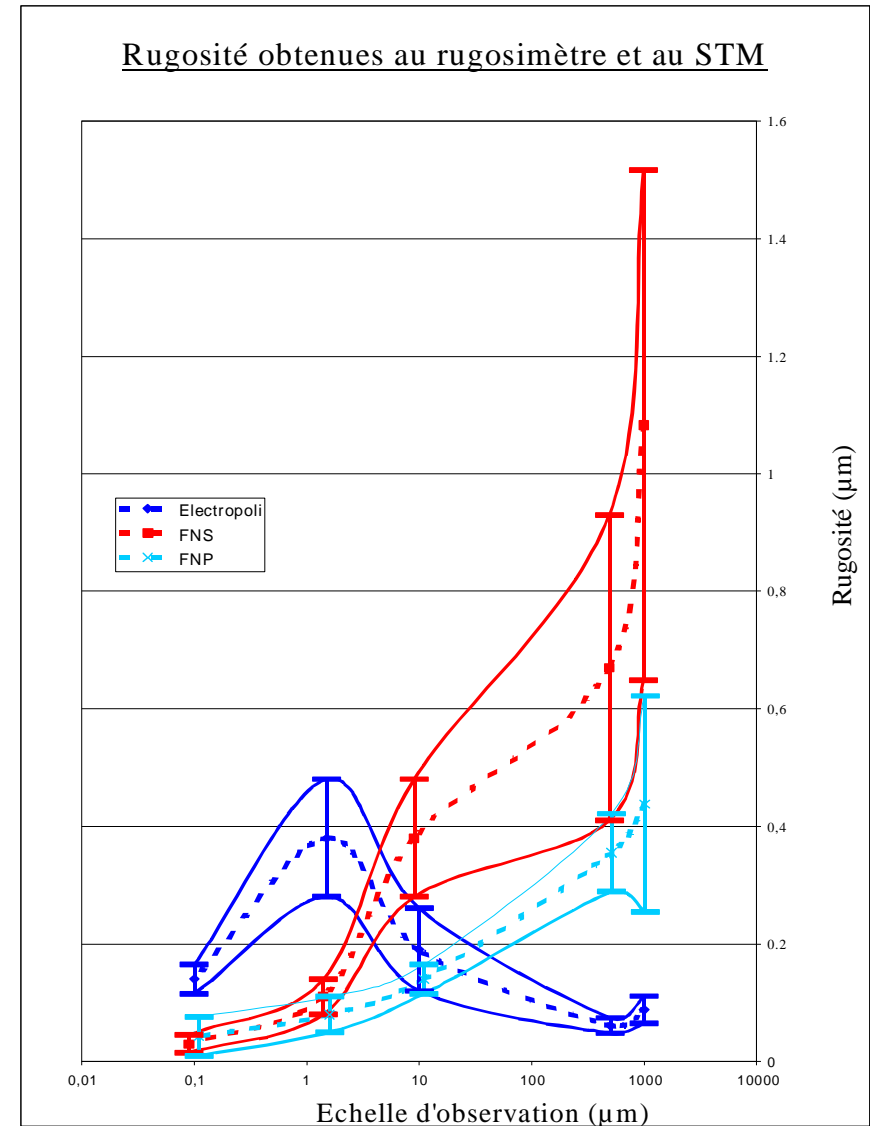
A grande échelle (rugosité obtenue au rugosimètre), les barres d'erreurs sont aussi importantes, cependant ces incertitudes ne proviennent pas du dispositif expérimental, mais plutôt du manque d'homogénéité de la surface.

On peut néanmoins tenter de dégager une tendance à partir de cette courbe : les différences de rugosité des trois échantillons sont plus marquées à grande échelle, et semblent s'inverser à petite échelle.

Conclusion :

Cette expérience, malgré sa simplicité, demande beaucoup de temps, et n'a pas apporté tous les résultats escomptés ; il aurait fallu pour le STM un système capable de balayer la surface et de prendre les photos de manière automatique (ce projet est à l'étude en collaboration avec le SRSIM (Service de Recherche sur les Surfaces et l'Irradiation de la Matière). Cette étude a cependant révélé que le microscope à effet tunnel pourrait être l'un des outils adéquat à la caractérisation des surfaces de Niobium.

Méthode	Echelle	Statistique	Electropoli	FNS	FNP
RUGOSIMÈTRE	1000 μm	Rugosité moyenne	880	10830	4380
		Ecart-type	230	4340	1840
		Rugosité min	650	6490	2540
		Rugosité max	1110	15170	6220
	500 μm	Rugosité moyenne	610	6700	3550
		Ecart-type	130	2600	660
		Rugosité min	480	4100	2890
		Rugosité max	740	9300	4210
	50 μm	Rugosité moyenne	630	710	550
		Ecart-type	400	210	430
		Rugosité min	230	500	120
		Rugosité max	1030	920	980
MICROSCOPÉ À TUNNEL	10 μm	Rugosité moyenne	1900	3800	1400
		Ecart-type	700	1000	250
		Rugosité min	1200	2800	1150
		Rugosité max	2600	4800	1650
	1,5 μm	Rugosité moyenne	3800	1100	800
		Ecart-type	1000	300	300
		Rugosité min	2800	800	500
		Rugosité max	4800	1400	1100
	0,1 μm	Rugosité moyenne	1400	300	430
		Ecart-type	250	150	330
		Rugosité min	1150	150	100
		Rugosité max	1650	450	760



2^{ème} partie : caractérisation de la surface de l'échantillon

5^{ème} manip :

On lance maintenant la mesure avec l'échantillon de niobium électropoli, qui est semble-t-il l'échantillon le moins rugueux (idem manip 2, le détecteur est à des angles θ fixés, l'échantillon tourne). A ce stade de l'expérience, on ne retrouve pas les pics aux endroits attendus : on relance la manipulation en accumulant plus longtemps (pour les statistiques).

Le signal est très élargi, et s'atténue rapidement en fonction de l'angle : il semblerait que l'échantillon diffuse les rayons X sur un angle très large ; l'échantillon n'est pas assez plan pour une expérience en réflectivité X.

On note toutefois l'existence d'un signal diffusé, dont l'analyse demandera une étude détaillée qui ne sera pas l'objet de ce stage.

Conclusion :

La méthode de réflectivité X est bien adaptée aux mesures de films minces métalliques déposés (par exemple) sur de la silice polie optiquement. Dans le cas du Niobium poli mécaniquement, on ne peut obtenir des degrés de planéité aussi bons. La méthode de réflectivité X n'est donc pas bien adaptée pour notre problème de caractérisation de surface.

b- Microscopie à effet tunnel et rugosimètre

La manipulation du microscope est simple. Il faut tout d'abord préparer une pointe en coupant au ciseau un fil en Platine/Irridium ; cette pointe est enfilée dans le porte-pointe de la tête du microscope. L'expérimentateur n'a plus qu'à effectuer une approche grossière de la pointe vers l'échantillon à l'aide d'une lunette, puis il lance le programme, celui-ci se chargeant de l'approche finale (0.3 à 1nm). Dès qu'un courant tunnel est enregistré, il est comparé au courant de consigne, et l'imagerie peut commencer.

Les résultats de ces expériences sont donnés en annexe (A-5 à A-21). Un profane, à la vue de ces photos, pourra douter de l'efficacité du microscope ; il est en effet difficile de faire la part du bruit et de l'image réelle, et il faut souvent à l'expérimentateur un grand optimisme pour voir le profil réel d'une surface dans la photo qu'il a obtenu. Ces photos sont ensuite analysées par un programme qui va permettre d'obtenir le profil sur une section donnée, ainsi qu'un diagramme de distribution des altitudes sur toute la surface enregistrée. C'est à partir de cet histogramme que l'on définira la rugosité moyenne ainsi que l'écart-type de cette rugosité (représentés respectivement par le pic maximal et la largeur à mi-hauteur). Ces différents résultats sont consignés dans un tableau et sont l'objet d'une courbe (voir p.14), où figureront également les résultats obtenus au rugosimètre.

La manipulation du rugosimètre est plus simple puisqu'il suffit de programmer les paramètres déjà cités ainsi que les résultats statistiques désirés, et de lancer le programme : l'enregistrement s'effectue tout seul (les résultats sont donnés en annexe A-22 à A-38).

2°- Expérimentation et résultats

a- Rayons X

1^{ère} partie : vérification du centrage à l'aide d'un échantillon connu (miroir)

1^{ère} manip :

On commence par chercher les pics de réflexion spéculaire (réflexion miroir) pour des angles d'incidence déterminés sur l'échantillon (il s'agit pour le moment d'un miroir plan) en faisant tourner le détecteur. On vérifie grâce au logiciel que le rayon réfléchi se trouve bien à l'angle θ (ou 2θ) cherché ; en d'autres termes, *l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion* (voir courbe en annexe A-1 à A-4)

Remarque : l'épaulements à gauche provient de la fonction de réponse du détecteur.

2^{ème} manip :

On réalise le montage inverse : le détecteur étant placé à des angles déterminés, on cherche les angles d'incidence sur l'échantillon en faisant tourner celui-ci. On retrouve encore cette relation fondamentale de l'optique de Descartes. Cette manipulation permet également de déterminer le niveau de bruit de fond en fonction de l'angle

3^{ème} manip :

On effectue maintenant une mesure en continu : cette fois-ci, le détecteur ainsi que l'échantillon tournent. On voit bien apparaître les pics d'interférences attendus, dus au revêtement déposé sur le miroir (couches Ni/Ti).

Ces trois expériences nous permettent d'une part de nous familiariser avec l'appareil de mesure et le logiciel, d'autre part de savoir ce qu'il est possible de chercher sur l'échantillon de Nb, et surtout de vérifier que l'appareil est adapté au minimum de performances recherchées.

4^{ème} manip :

Avant de lancer la mesure sur l'échantillon de Nb, il est nécessaire de vérifier si le faisceau de rayons X est correctement centré et diaphragmé (rappelons que l'échantillon ne mesure que 1 cm de diamètre) ; en effet, si le faisceau est trop large (ce qui est d'autant plus probable que les angles sont petits), ce faisceau va se réfléchir sur l'échantillon mais aussi sur le porte-échantillon. Pour centrer les rayons et les focaliser, on utilise un écran fluorescent mis à la place de l'échantillon pour visualiser l'impact des rayons sur l'échantillon.

c- Principe de l'analyse par rugosimétrie

La rugosimétrie est une méthode mécanique d'analyse de surface, d'une grande simplicité d'utilisation. Son principe est le suivant : on fait parcourir sur l'échantillon une pointe en diamant dont le rayon de courbure est proche de 50 Å. Cette pointe va suivre le relief de l'échantillon ; le déplacement vertical de la pointe, qui est traité informatiquement, est le reflet de la rugosité de l'échantillon.

Comme tout appareil d'analyse, le rugosimètre possède des paramètres réglables :

- taille de la pointe
- force exercée par la pointe sur l'échantillon
- sensibilité verticale
- longueur de balayage

Lorsque la prise d'essai est effectuée, l'utilisateur peut avoir accès à différentes fonctions statistiques programmées :

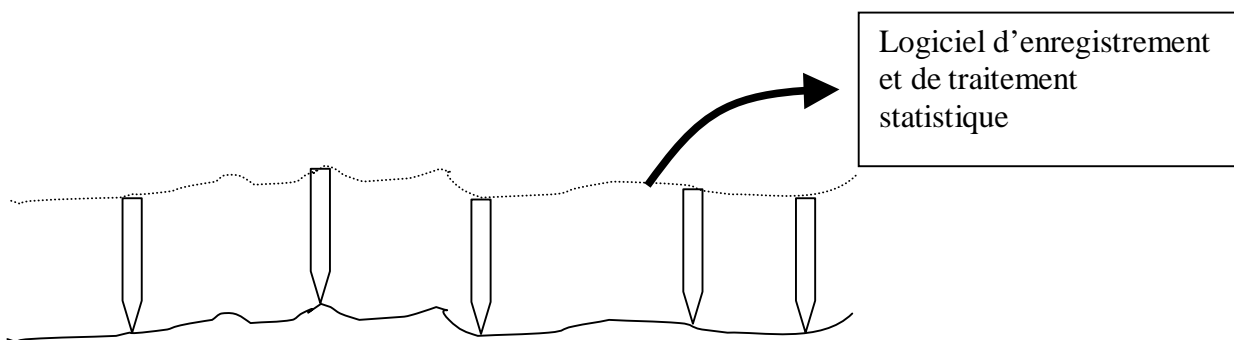
- R_a : moyenne arithmétique de la rugosité
- R_q : moyenne quadratique de la rugosité (RMS de la rugosité)
- R_z : moyenne des 5 plus haut pics et des 5 plus basses vallées (par rapport au plan moyen)
- R_{3z} : moyenne des distances entre les " troisièmes plus hauts pics et les troisièmes plus basses vallées "

Ces différentes valeurs statistiques nous permettent de les comparer entre elles, afin de vérifier leur pertinence, ou le cas échéant, d'exclure une valeur qui semble aberrante. C'est la valeur R_a que nous utiliserons dans notre étude.

Il est à noter que, dans un premier temps, le rugosimètre affiche sur écran une rugosité qui témoigne du manque d'horizontalité de l'échantillon. L'appareil peut le corriger, et on imprime alors sur l'imprimante l'écran du rugosimètre (voir annexe).

Remarque :

Le contact entre la pointe et l'échantillon pouvant entraîner des rayures, cette méthode d'analyse est la dernière qui sera utilisée.



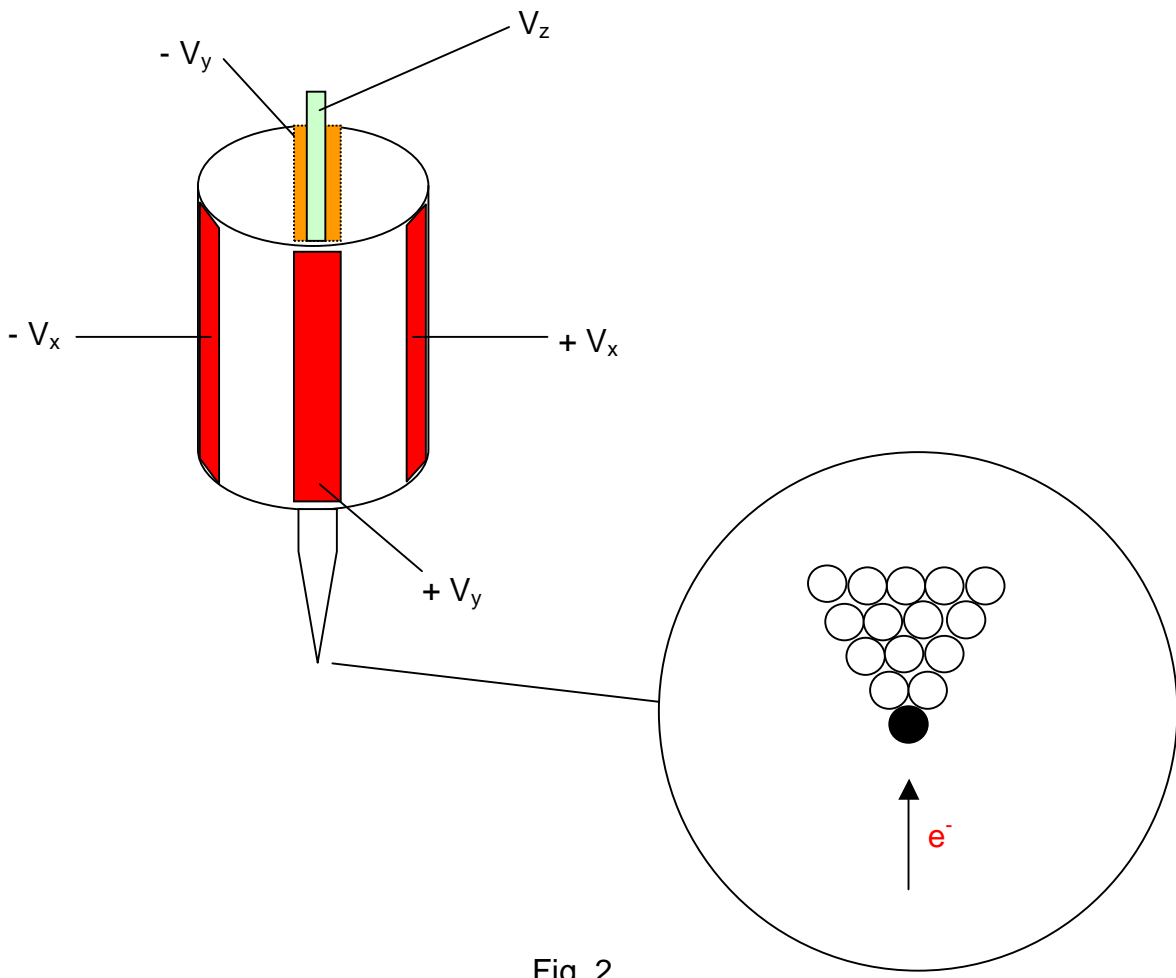


Fig. 2

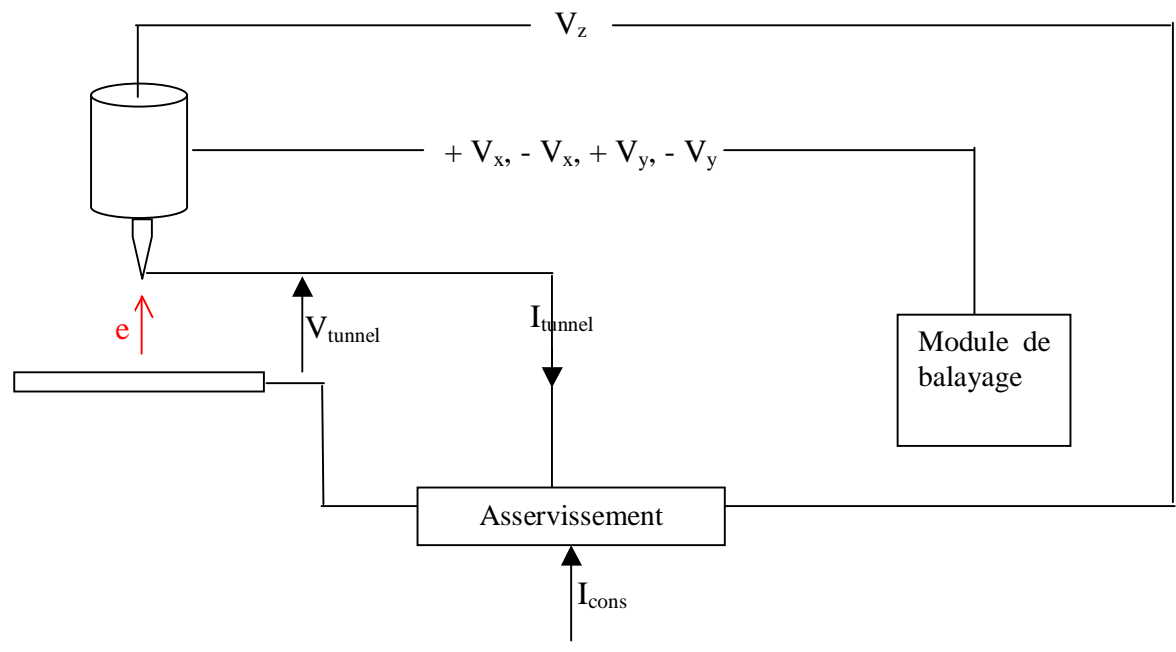
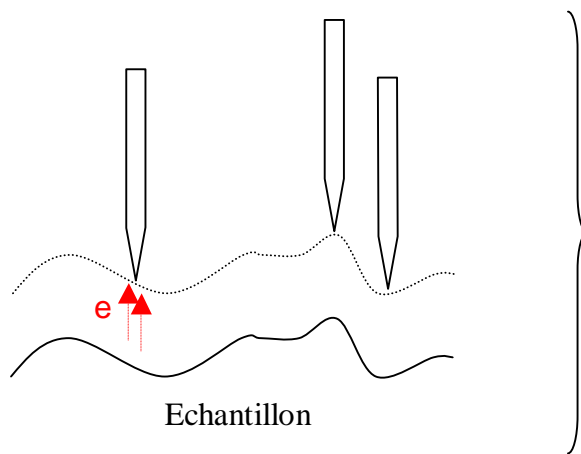


Fig. 3

Fonctionnement – Paramètres réglables

Le microscope est composé d'un tube, solidaire de la pointe, en céramique *piezo-électrique* : sur ce tube sont disposées 4 électrodes de façon symétrique, ainsi qu'une électrode centrale. L'application à ces différentes électrodes de tensions va permettre le balayage de la surface, ainsi que le déplacement en hauteur de la pointe par rapport à la surface (le tube se déforme selon 3 axes) (Fig. 2).

Le premier paramètre à régler est le *courant de consigne*. Le *courant tunnel* est comparé au courant de consigne, et une boucle d'asservissement permet de le garder constamment égal à celui-ci (~1 nA). L'efficacité de cette boucle d'asservissement peut être réglée par le biais du *gain intégral* (ce réglage optimise la vitesse de réaction du microscope). Cependant, si le gain est "trop fort", on voit apparaître un phénomène d'oscillations (Fig. 3).



En maintenant un courant constant, la distance entre la pointe et l'échantillon reste constante : les électrons franchissent cette distance par *effet tunnel*

Fig.1

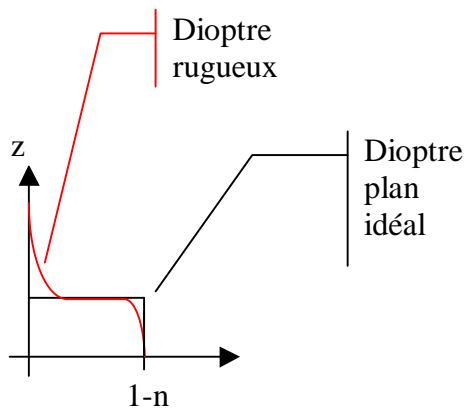


Fig.3

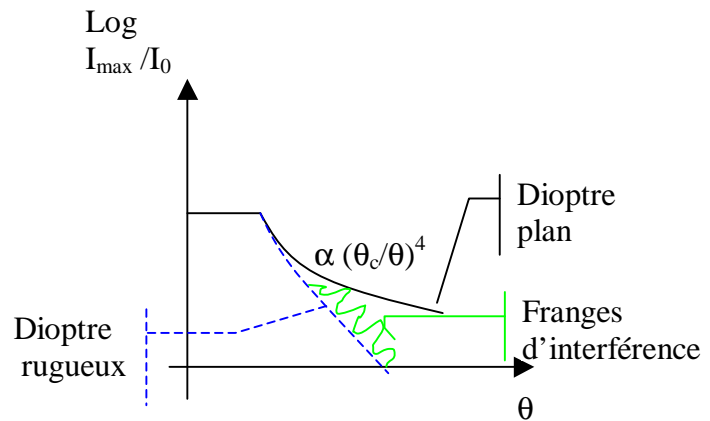


Fig.4

Pour obtenir la courbe de la fig.4, on place le détecteur à des positions fixes (θ_D donnés) et on obtient I_{\max} (maximum de réflexion spéculaire) en faisant tourner l'échantillon sur 2θ (cf. Fig.5). Puis on rassemble les $I_{\max} = f(\theta_D)$ \Rightarrow courbe 4

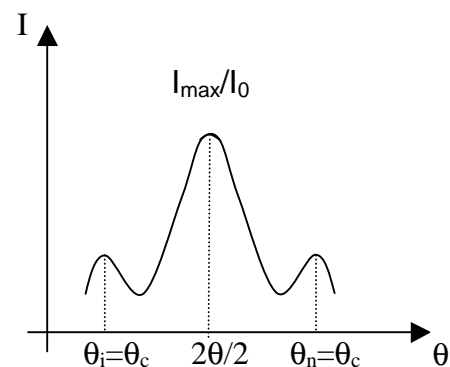


Fig.5

b- Principe de l'analyse par microscopie à effet tunnel

Le microscope à effet tunnel (appelé aussi STM pour Scanning Tunneling Microscope) est un outil d'observation permettant au chercheur d'atteindre l'échelle atomique ; son principe et son utilisation sont simples, et son prix modique. De ce fait, il a acquis depuis son invention en 1981 une grande popularité et a valu à ses deux inventeurs (H.ROHRER et G.BINNIG) le Prix Nobel en 1986.

Principe de la méthode :

Si on approche très près d'un métal conducteur ($\sim 5 \text{ \AA}$) une pointe elle-même conductrice sous tension, des électrons peuvent alors circuler entre les atomes du métal et un atome de la pointe sans qu'il y ait *contact mécanique* : c'est l'effet tunnel (effet quantique observé à l'échelle atomique). Ce courant circulant entre l'échantillon métallique et la pointe est bien sûr fonction de l'écart entre eux. En gardant le courant constant, donc en gardant l'écart pointe-métal constant, et en balayant la surface, on peut obtenir une image du relief d'un échantillon (Fig.1).

Le microscope à effet tunnel est un outil puissant puisqu'il permet en théorie une résolution à l'échelle atomique. Le courant varie exponentiellement avec la variation de hauteur de la pointe ($I \propto e^{-Kd}$: en d'autres termes, quand d varie de 1 \AA , I varie d'un facteur 10).

II- Analyse de la rugosité d'échantillons de Niobium monocristallins après traitement chimique ou électrochimique

Le but de cette étude était de caractériser l'état de surface à différentes échelles de plusieurs échantillons ayant subi des attaques chimiques différentes, afin de tenter d'établir une ébauche de lien entre les résultats obtenus sur cavité en HF et la rugosité de celles-ci après chimie.

Cette étude a été réalisée sur quatre échantillons de niobium monocristallin. Ces quatre échantillons ont tous subi divers polissages, notamment un polissage mécanique, puis trois d'entre eux ont été attaqués soit par voie chimique (FNS 1/1/1, FNP 1/1/2), soit par voie électrochimique.

1°- Les différentes méthodes d'analyse

a- Principe de l'analyse par rayons X

On envoie sur l'échantillon un faisceau de rayons X d'intensité I_0 qui est réfléchi avec une intensité I . Etant donné que l'indice du matériau est <1 , la réflexion est quasi-totale (à l'absorption près) jusqu'à un angle critique θ_c , puis elle chute brutalement (en première approximation, cette chute est proportionnelle, pour des angles $\theta \gg \theta_c$, à θ^{-4}) (Fig. 1&2).

La rugosité de la surface de l'échantillon entraîne une diffusion du faisceau réfléchi. L'intensité de la réflexion diminue, on observe alors pour la courbe $\text{Log } I_0/I$ en fonction de θ une chute plus rapide que dans le cas idéal : le rapport entre ces deux courbes est de l'ordre de $e^{-q^2 \sigma^2}$ (coefficient de Debye-Waller), où σ est le RMS de la rugosité et q vaut $4\pi \sin\theta/\lambda$.

De plus, des rayons peuvent être réfléchis par l'interface Niobium-Oxyde, et interférer avec ceux réfléchis en surface (Fig.4), ce qui ajoute des franges d'interférence au signal.

L'interfrange est fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'écart entre les deux courbes de la fig.4 est lui fonction de la rugosité de la surface de l'échantillon.

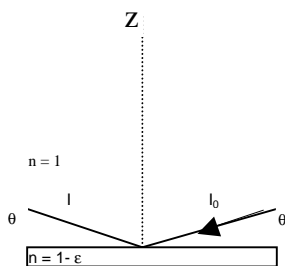


Fig. 1

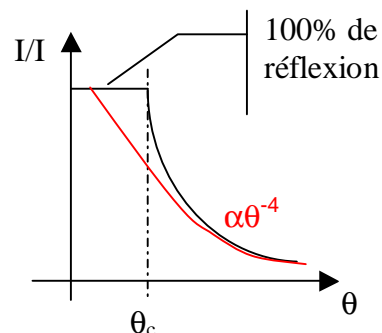


Fig. 2

Les cavités actuelles ont des performances qui sont encore loin d'atteindre celles prévues par la théorie : le champ accélérateur moyen est de l'ordre de 30 MV/m au lieu des 50 espérés. De plus on observe une décroissance de Q_0 à partir d'approximativement 25MV/m. On a pu montrer que cette décroissance était due à un échauffement généralisé de la cavité de l'ordre de 5 à 10 mK. On a également montré que les traitements chimiques de surface peuvent influencer l'aspect de cette décroissance. Mais on ne connaît pas encore l'origine physique de ce phénomène.

Plusieurs hypothèses sont possibles, parmi elles :

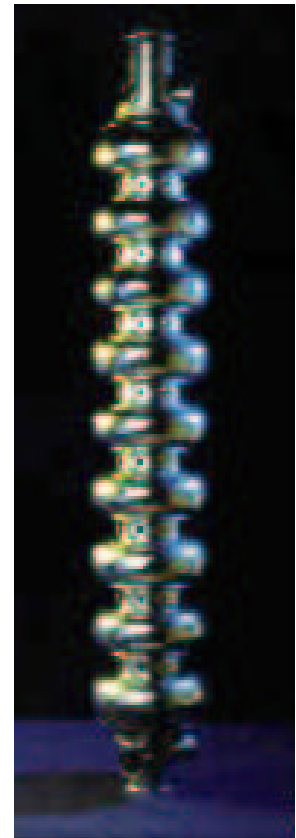
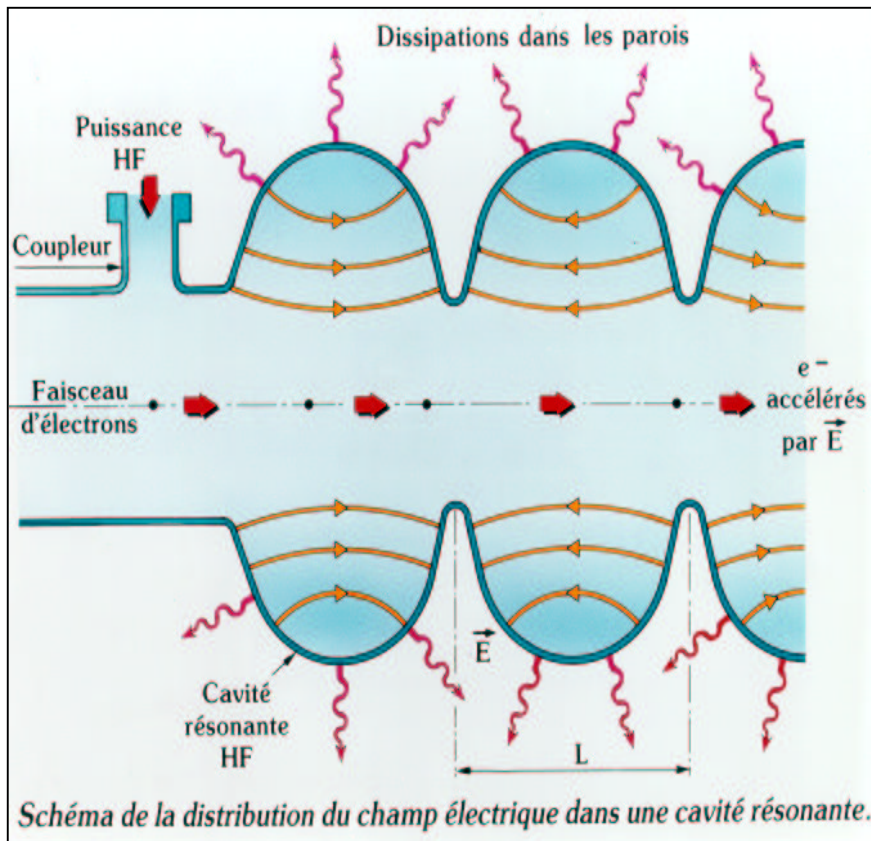
- rugosité de la surface à l'échelle du μm : en effet les différents traitements déjà essayés ne produisent visiblement pas les mêmes états de surface
- rugosité de la surface à l'échelle du nm : ce domaine n'a pas encore été exploré, de plus la morphologie de la surface à cette échelle peut jouer un autre rôle qui sera détaillé dans le paragraphe correspondant
- composition chimique de la surface (les phénomènes de dissipation en supra HF ont lieu dans une couche d'environ 500 Å près de la surface).

Les performances des accélérateurs ont longtemps été limitées par des problèmes technologiques (pureté du matériau, technique de mise en forme et de soudure, ultrapropreté...). Aujourd'hui, il semble que les limites de ces performances pourraient provenir de l'état de surface des cavités supraconductrices. Le but de ce stage est d'explorer cette hypothèse.

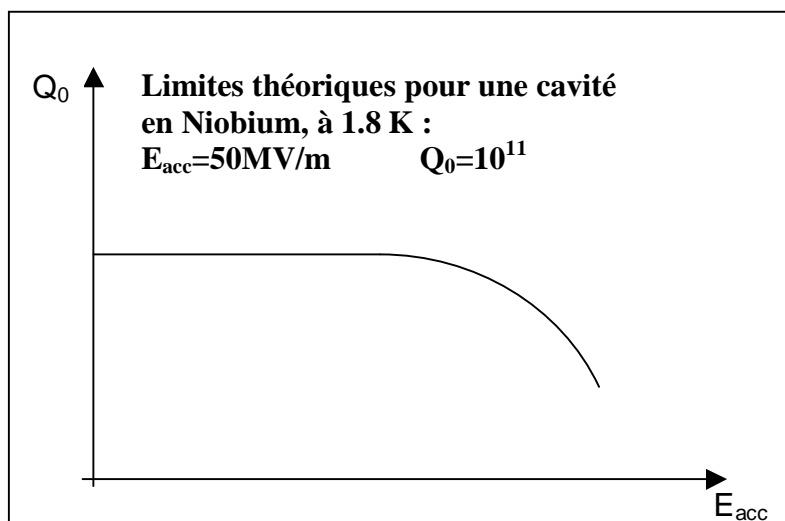
Les performances des cavités supraconductrices :

✓ principe de fonctionnement

Une cavité HF est un objet qui permet de stocker du champ électrique très intense (analogie avec la caisse de résonance d'une guitare pour le son). On envoie ensuite des particules chargées le long de l'axe où le champ électrique est maximum pour qu'elles soient accélérées.



✓ mesure des performances



2°- Le Service d'Etude des Accélérateurs

Le Service d'Etude des Accélérateurs (SEA) est spécialisé dans l'étude, la réalisation et l'utilisation d'accélérateurs de particules pour la physique (le premier accélérateur de particules conçu au CEA date de 1952, un an après l'ouverture du site de Saclay). Le SEA s'organise autour de 4 pôles de recherche : la dynamique des faisceaux, la conception de systèmes accélérateurs, la R & D en supraconductivité hyperfréquence, et la R & D en systèmes hyperfréquences.

Objectifs :

- Participer aux efforts de R&D sur les nouveaux concepts d'accélérateurs
- Recherche fondamentale en supraconductivité HF (hyperfréquences)
- Concevoir et qualifier des composants d'accélérateurs
- Maîtriser les problèmes de dynamique de faisceaux
- Participer à la réalisation d'accélérateurs

Au début 1999, le SEA était composé de 45 ingénieurs, 44 techniciens, 6 doctorants, 6 collaborateurs extérieurs. On y trouve des spécialités variées comme la physique et la chimie des surfaces, l'ultra-vide, l'électronique, les hyperfréquences.

Groupe R&D Supra HF

Objectifs :

- Augmenter les performances des cavités supraconductrices
- Développer de nouvelles techniques de fabrication à coûts réduits
- Concevoir des accélérateurs plus courts (coût de fabrication moindre)
- Diminuer la consommation cryogénique (coût de fonctionnement plus faible)

Une des voies de développement étudiée au SEA est l'utilisation de supraconducteur à la place d'un conducteur classique comme le cuivre pour fabriquer les cavités hyperfréquences accélératrices. Les supraconducteurs sont des matériaux dont la résistance s'annule en dessous d'une certaine température T_c , du moins en courant continu. En hyperfréquence, il subsiste des dissipations thermiques mais elles sont beaucoup plus faibles que pour du cuivre. Parmi tous les supraconducteurs, le niobium est le métal pur qui présente la plus haute température de transition ($T_c = 9,2$ K) et qui a les meilleures propriétés en hyperfréquence : il dissipe approximativement 100 000 fois moins que du Cuivre ; mais pour cela il faut le maintenir à 2 K, dans un bain d'Hélium superfluide. Aussi le moindre échauffement du matériau (de l'ordre de 5 à 10 mK) devient très coûteux en puissance cryogénique (globalement, le rendement n'est amélioré que d'un facteur compris entre 20 et 100 à cause de cette dépense cryogénique). C'est pourquoi il est très important de bien comprendre l'origine des pertes pour pouvoir améliorer les performances des cavités.

Activités du groupe :

- Physique des supraconducteurs en HF
- Recherche des hauts gradients accélérateurs
- Minimisation des pertes, études d'émission de champ
- Supraconducteurs en couches minces
- Nouvelles techniques de fabrication des cavités (hydroformage, dépôts plasma)
- Cavités pour protons (applications dans le retraitement des déchets nucléaires).

I- Présentation du stage (cadre, enjeux, but)

1°- Le Commissariat à l'Energie Atomique

Le Commissariat à l'Energie Atomique, plus connu du public sous le nom de CEA, est un organisme public de recherche créé en 1945, dont la vocation est de donner à la France la maîtrise de l'atome dans différents domaines comme l'énergie, l'industrie, la santé et la défense. On y exerce aussi des développements technologiques non nucléaires (circuits intégrés, microsystemes, optronique, instrumentation, etc.).

Depuis sa création en 1945, 13 sites ont vu le jour, dont 5 en Ile-de-France. Le centre de Saclay, qui est le plus important par son effectif (≈ 6000 sur les 16200 personnes travaillant pour le CEA) est construit en 1951. Il regroupe 7 directions opérationnelles dont la Direction des Sciences de la Matière (DSM). Au sein de cette Direction, le DAPNIA (Département d'Astrophysique, de physique des Particules, de physique Nucléaire, et d'Instrumentation Associée) a été créé pour unir les efforts des physiciens, des ingénieurs et des techniciens. Le DAPNIA est unique par sa pluridisciplinarité. C'est dans un des services du DAPNIA, le Service d'Etude des Accélérateurs (SEA), que s'est déroulé ce stage.

Le CEA en quelques chiffres :

- création en 1945
- 16221 agents au 31/12/98
- budget de 18271 MF dont 7376 destinés à la Direction des Applications Militaires
- 715 embauches en 1998
- 1353 contrats avec l'industrie au 31/12/98
- 1549 brevets au 01/01/99, dont 208 déposés en 1998

SOMMAIRE

Remerciements.....	p.1
Sommaire.....	p.2
I- Présentation du stage (cadre, enjeux, but...)	p.3
1°- Le Commissariat à l’Energie Atomique.....	p.3
2°- Le Service d’Etude des Accélérateurs.....	p.4
II- Analyse de la rugosité d’échantillons de Niobium monocristallin après traitement chimique ou électrochimique	p.7
1°- Les différentes méthodes d’analyse.....	p.7
a) Analyse par rayons X.....	p.7
b) Analyse par microscopie à effet tunnel.....	p.8
c) Analyse par rugosimétrie.....	p.11
2°- Expérimentation et résultats.....	p.12
a) Rayons X.....	p.12
b) STM et rugosimètre.....	p.13
III- Conception de nouveaux bains de polissage chimique de matrices Niobium.....	p.16
1°- Principe de l’attaque chimique du Niobium – Bains existants et performances en hautes fréquences (Q_0 , E_{acc}).....	p.16
2°- Bains acides, oxydants et complexants ($HF - H_2O_2$).....	p.20
a) Mécanismes réactionnels.....	p.20
b) Préparation des bains (modes opératoires)	p.21
c) Protocole expérimental d’une attaque	p.24
d) Résultats	p.25
3°- Bains basiques, oxydants et complexants.....	p.28
a) Bain $NaOH - H_2O_2$	p.28
b) Bains $NH_4F - H_2O_2$ et $NH_4F - (NH_4)_2S_2O_8$	p.28
IV- Conclusions du stage.....	p.29
Annexes A	A-1 à A-38
Annexes B.....	B-1 à B-22

REMERCIEMENTS

Merci à tous ceux qui ont de près ou de loin participé au bon déroulement de ce stage, et particulièrement à :

- M. AUNE, pour m'avoir permis d'effectuer ce stage dans son service
- Mme. Claire ANTOINE, pour son accueil chaleureux, son aide et ses explications
- M. Alain ASPART, pour l'autonomie qu'il m'a laissée, et les conseils qu'il m'a prodigués
- M. Pierre BOSLAND, pour les moments sympas partagés
- M. Alan BRASLAU (DRECAM/SPEC), pour son accueil et son aide pour l'expérience de réflectivité des rayons X
- M. Jacques COUSTY (DRECAM/SRSIM), pour son accueil dans son laboratoire, et pour son cours magistral sur le STM
- M. Imad ARFAOUI et M. Nicolas ALEXANDRE (DRECAM/SRSIM)
- M. Alexandre GONZALEZ, sans qui ce stage n'aurait pas eu lieu



**Rapport de stage
du 21 Juin au 18 Septembre 1999**

Caractérisation et traitements chimiques



de surfaces de Niobium

**BERTHELOT Mickaël
Matériaux et Contrôles Physico-Chimiques
IUT d'ORSAY**

